



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102179182 A

(43) 申请公布日 2011.09.14

(21) 申请号 201110077604.2

(22) 申请日 2011.03.29

(71) 申请人 中国科学技术大学

地址 230026 安徽省合肥市金寨路 96 号

(72) 发明人 俞书宏 梁海伟

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 逯长明

(51) Int. Cl.

B01D 69/10 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

D01F 9/12 (2006.01)

C01B 19/02 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

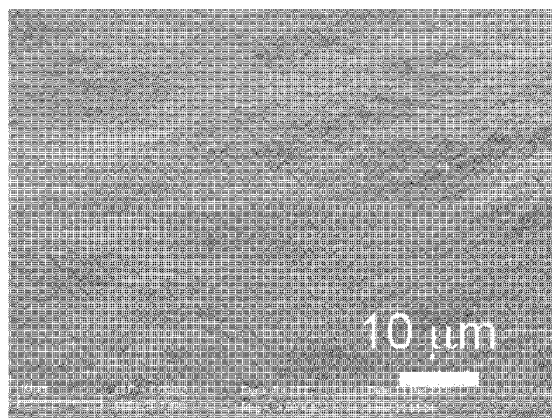
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 5 页

(54) 发明名称

碳纳米纤维膜的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种碳纳米纤维膜的制备方法,包括以下步骤:a)将碲纳米线与葡萄糖在水溶液中混合,进行碳化反应后得到碳包覆碲纳米电缆;b)向所述碳包覆碲纳米电缆中加入盐酸和双氧水,进行氧化反应后得到碳纳米纤维;c)将所述碳纳米纤维分散于溶剂中得到浆料,将所述浆料涂抹于支撑材料上,干燥后得到碳纳米纤维膜。本发明制备的碳纳米纤维直径较为均一,使得到的碳纳米纤维膜的孔径分布较窄;通过控制碳纳米纤维的合成条件,可得到直径不同的碳纳米纤维,从而使得碳纳米纤维膜的孔径可控,更有利于其应用于膜分离技术中。另外,所述碳纳米纤维膜表面富含亲水基团,膜的水流通量很大,用于膜分离时效率较高。



1. 一种碳纳米纤维膜的制备方法,包括以下步骤:
 - a) 将碲纳米线与葡萄糖在水溶液中混合,进行碳化反应后得到碳包覆碲纳米电缆;
 - b) 向所述碳包覆碲纳米电缆中加入盐酸和双氧水,进行氧化反应后得到碳纳米纤维;
 - c) 将所述碳纳米纤维分散于溶剂中得到浆料,将所述浆料涂抹于支撑材料上,干燥后得到碳纳米纤维膜。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤a)中,所述碲纳米线与所述葡萄糖的质量比为(0.10~0.20):(60~70)。
3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤a)中,所述碳化反应的温度为160℃~220℃。
4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤a)中,所述碳化反应的时间为15h~80h。
5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤b)中,所述碳包覆碲纳米电缆的质量、所述盐酸的物质的量和所述双氧水的物质的量的比例为(3g~8g):(0.2mol~0.8mol):(0.2mol~0.8mol)。
6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤c)中,所述溶剂为水或乙醇。
7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤c)中,所述碳纳米纤维的质量与所述溶剂的体积的比例为(5g~10g):1L。
8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤c)中,所述支撑材料为聚四氟乙烯。
9. 根据权利要求1~8任意一项所述的制备方法,其特征在于,所述步骤a)中,所述碲纳米线按照以下方法制备:

将聚乙烯吡咯烷酮、亚碲酸钠、水合肼和氨水在水溶液中混合,反应后得到碲纳米线。
10. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于,所述反应的温度为160℃~200℃,所述反应的时间为3h~5h。

碳纳米纤维膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料技术领域,尤其涉及一种碳纳米纤维膜的制备方法。

背景技术

[0002] 膜分离技术是一项利用膜的选择性分离实现料液的不同组分的分离、纯化和浓缩等过程的技术,具有高效、节能、环保、分子级过滤、过滤过程简单、易于控制等优点,广泛应用于食品、医药、生物、环保、化工、冶金、能源、石油、水处理、电子、仿生等领域。

[0003] 膜分离的效能,取决于膜本身的属性,其中,由一维纳米材料,如纳米线、纳米管、纳米纤维等形成的薄膜由于具有较大的比表面积,具有较好的过滤和分离效果。现有技术公开了多种用于过滤和分离的一维纳米薄膜,如荷兰《膜科学》(Journal of Membrane Science, 2006 年 281 期 581 页)报道了一种用静电纺丝法制备的聚偏氟乙烯纳米纤维薄膜,该薄膜可用于过滤去除水溶液中的微粒,但是,静电纺丝法制得的聚偏氟乙烯纳米纤维的直径较粗,而且分布不均匀,得到的薄膜孔径较大,只能用于过滤微米尺寸的颗粒。德国《先进材料》(Advanced Materials, 2007 年 19 期 785 页)公开了一种由陶瓷纳米纤维组成的高效过滤薄膜,首先在多孔氧化铝基底上铺一层直径为几十纳米的二氧化钛纳米线,然后再铺一层直径为几纳米的 Al_{100H} 超细纳米纤维,组装得到具有三层结构的复合过滤薄膜,该薄膜具有很高的水通量,但是该薄膜的直径不可控,只能得到临界尺寸的薄膜,降低了其过滤和分离效果。英国《自然材料》(Nature Materials, 2004 年 3 期 610 页)通过改进生长碳纳米管所用的化学气相沉积设备,制备得到了一种由竖直的碳纳米管组成的管状薄膜,该管状薄膜的直径和长度可达厘米级,用于过滤除去水体中的细菌、病毒等微生物污染物时具有较好的效果,但是,该薄膜的孔径不可调节,而且制备成本较高。

[0004] 直径在 10nm ~ 500nm 之间的碳纳米纤维是一种新的纳米材料,其除了具备一般碳纤维的特性,如低密度、高比强度、高比模量、高导电和导热等性能外,还具有缺陷数量少、比表面积大、结构致密等优点。碳纳米纤维在催化剂、电极材料、吸附材料、分离材料、复合材料、储氢材料、吸波材料等领域具有良好的应用前景。但是,目前并无将碳纳米纤维组装成碳纳米纤维膜的报道,也没有将碳纳米纤维膜用于膜分离技术的报道。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种碳纳米纤维膜的制备方法,本发明制备的碳纳米纤维膜的孔径可调,且孔径分布较窄,用于膜分离时具有较大的流通量,分离效果较好。

[0006] 本发明提供了一种碳纳米纤维膜的制备方法,包括以下步骤:

[0007] a) 将碲纳米线与葡萄糖在水溶液中混合,进行碳化反应后得到碳包覆碲纳米电缆;

[0008] b) 向所述碳包覆碲纳米电缆中加入盐酸和双氧水,进行氧化反应后得到碳纳米纤维;

[0009] c) 将所述碳纳米纤维分散于溶剂中得到浆料,将所述浆料涂抹于支撑材料上,干燥后得到碳纳米纤维膜。

[0010] 优选的,所述步骤 a) 中,所述碲纳米线与所述葡萄糖的质量比为 (0.10 ~ 0.20) : (60 ~ 70)。

[0011] 优选的,所述步骤 a) 中,所述碳化反应的温度为 160℃ ~ 220℃。

[0012] 优选的,所述步骤 a) 中,所述碳化反应的时间为 15h ~ 80h。

[0013] 优选的,所述步骤 b) 中,所述碳包覆碲纳米电缆的质量、所述盐酸的物质的量和所述双氧水的物质的量的比例为 (3g ~ 8g) : (0.2mol ~ 0.8mol) : (0.2mol ~ 0.8mol)。

[0014] 优选的,所述步骤 c) 中,所述溶剂为水或乙醇。

[0015] 优选的,所述步骤 c) 中,所述碳纳米纤维的质量与所述溶剂的体积的比例为 (5g ~ 10g) : 1L。

[0016] 优选的,所述步骤 c) 中,所述支撑材料为聚四氟乙烯。

[0017] 优选的,所述步骤 a) 中,所述碲纳米线按照以下方法制备:

[0018] 将聚乙烯吡咯烷酮、亚碲酸钠、水合肼和氨水在水溶液中混合,反应后得到碲纳米线。

[0019] 优选的,所述反应的温度为 160℃ ~ 200℃,所述反应的时间为 3h ~ 5h。

[0020] 与现有技术相比,本发明首先将碲纳米线与葡萄糖在水溶液中混合,进行碳化反应后得到碳包覆碲纳米线;然后向所述碳包覆碲纳米电缆中加入盐酸和双氧水,将其中的碲氧化后得到直径较为均一的碳纳米纤维;将所述碳纳米纤维分散于溶剂中得到浆料,将所述浆料涂抹于支撑材料上,干燥后得到自支持的碳纳米纤维膜。本发明制备的碳纳米纤维直径较为均一,使得到的碳纳米纤维膜的孔径分布较窄;通过控制碳纳米纤维的合成条件,可得到直径不同的碳纳米纤维,从而使得碳纳米纤维膜的孔径可控,更有利于其应用于膜分离技术中。另外,所述碳纳米纤维膜表面富含亲水基团,膜的水流通量很大,用于膜分离时效率较高。

[0021] 实验表明,本发明制备的、由直径为 50nm 的碳纳米纤维形成的碳纳米纤维膜具有良好的柔韧性、机械稳定性和亲水性,在 80kPa 压力下过滤尺寸为 25nm 的金颗粒时的流速为 900L/(hm²),可用于不同尺寸纳米颗粒的分离。

附图说明

[0022] 图 1 为本发明实施例 1 提供的碳纳米纤维的扫描电镜照片;

[0023] 图 2 为本发明实施例 1 提供的碳纳米纤维膜的扫描电镜照片;

[0024] 图 3 为本发明实施例 1 提供的碳纳米纤维膜过滤 5nm 金颗粒的紫外可见光吸收谱图;

[0025] 图 4 为本发明实施例 1 提供的碳纳米纤维膜过滤 25nm 金颗粒的紫外可见光吸收谱图;

[0026] 图 5 为本发明实施例 2 提供的碳纳米纤维的扫描电镜照片;

[0027] 图 6 为本发明实施例 3 提供的碳纳米纤维的扫描电镜照片;

[0028] 图 7 为本发明实施例 4 提供的碳纳米纤维的扫描电镜照片;

[0029] 图 8 为本发明实施例 5 提供的碳纳米纤维的扫描电镜照片;

[0030] 图 9 为本发明实施例 6 提供的碳纳米纤维的扫描电镜照片。

具体实施方式

[0031] 本发明提供了一种碳纳米纤维膜的制备方法,包括以下步骤:

[0032] a) 将碲纳米线与葡萄糖在水溶液中混合,进行碳化反应后得到碳包覆碲纳米电缆;

[0033] b) 向所述碳包覆碲纳米电缆中加入盐酸和双氧水,进行氧化反应后得到碳纳米纤维;

[0034] c) 将所述碳纳米纤维分散于溶剂中得到浆料,将所述浆料涂抹于支撑材料上,干燥后得到碳纳米纤维膜。

[0035] 本发明以碲纳米线为模板,以葡萄糖为原料得到了碳包覆碲纳米电缆;然后以双氧水为氧化剂,在盐酸存在的条件下将碳包覆碲纳米电缆中的碲芯除去,获得碳纳米纤维;再将碳纳米纤维制膜,得到自支持的碳纳米纤维膜。

[0036] 本发明首先将碲纳米线与葡萄糖在水溶液中混合,进行碳化反应后得到碳包覆碲纳米电缆。在该过程中,葡萄糖进行碳化反应生成碳,碳将碲纳米线包裹后形成碳包裹碲纳米电缆。与淀粉、麦芽糖、蔗糖等多糖和果糖相比,以葡萄糖为原料进行碳化反应能够避免碳球的形成,使得到的碳包覆碲纳米电缆尺寸较为均匀,从而得到直径较为均一的碳纳米纤维。

[0037] 按照本发明,所述碲纳米线与所述葡萄糖的质量比优选为 $(0.10 \sim 0.20) : (60 \sim 70)$,更优选为 $(0.12 \sim 0.18) : (63 \sim 68)$;所述碲纳米线在水溶液中的质量浓度优选为 $0.10\text{g/L} \sim 0.20\text{g/L}$,更优选为 $0.12\text{g/L} \sim 0.18\text{g/L}$;所述葡萄糖在所述水溶液中的质量浓度优选为 $60\text{g/L} \sim 70\text{g/L}$,更优选为 $63\text{g/L} \sim 68\text{g/L}$ 。所述碳化反应的温度优选为 $160^\circ\text{C} \sim 220^\circ\text{C}$,更优选为 $160^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$,最优选为 $160^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$;所述碳化反应的时间优选为 $15\text{h} \sim 80\text{h}$,更优选为 $18\text{h} \sim 72\text{h}$ 。碳化反应的时间和温度是影响碳纳米纤维膜孔径的重要因素,本领域技术人员可以根据使用需要进行碳化时间和温度的调整,从而获得孔径可调的碳纳米纤维膜。

[0038] 在本发明中,所述碲纳米线优选按照以下方法制备:

[0039] 将聚乙烯吡咯烷酮、亚碲酸钠、水合肼和氨水在水溶液中混合,反应后得到碲纳米线。

[0040] 将聚乙烯吡咯烷酮与亚碲酸钠溶于水中,搅拌均匀后加入水合肼和氨水,搅拌均匀后进行反应,在反应过程中,亚碲酸钠在表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮和氨水的作用下被水合肼还原,得到具有高比表面积的半导体碲的纳米线。所述聚乙烯吡咯烷酮和所述亚碲酸钠的质量比优选为 $(8 \sim 48) : (2.2 \sim 6.6)$,更优选为 $(10 \sim 40) : (2.5 \sim 6)$;所述聚乙烯吡咯烷酮在水溶液中的质量浓度优选为 $8\text{g/L} \sim 48\text{g/L}$,更优选为 $10\text{g/L} \sim 40\text{g/L}$;所述亚碲酸钠在水溶液中的质量浓度优选为 $2.2\text{g/L} \sim 6.6\text{g/L}$,更优选为 $2.5\text{g/L} \sim 6\text{g/L}$ 。所述水合肼的质量优选为聚乙烯吡咯烷酮、亚碲酸钠、水、水合肼和氨水的总质量的 $2\% \sim 4\%$,更优选为 $2.5\% \sim 3.5\%$;所述氨水的质量优选为聚乙烯吡咯烷酮、亚碲酸钠、水、水合肼和氨水的总质量的 $1\% \sim 4\%$,更优选为 $2\% \sim 3\%$ 。

[0041] 得到碳包裹碲纳米电缆后,向其中加入盐酸和双氧水,双氧水将所述碲芯氧化后,

得到碳纳米纤维。碳包裹碲纳米电缆中的碲芯较易与双氧水发生氧化反应,从而得到碳纳米纤维。盐酸的作用在于使氧化反应更为彻底,使得到的碳纳米纤维直径更为均一。与溴酸钾、高锰酸钾、氯酸钾和硼氢化钠等盐类氧化剂相比,双氧水不含无机盐离子,对碳纳米纤维的影响较小。在本发明中,所述碲包裹纳米电缆的质量、所述盐酸的物质的量和所述双氧水的物质的量的比例优选为(3g~8g):(0.2mol~0.8mol):(0.2mol~0.8mol),更优选为(4g~7g):(0.5mol~0.7mol):(0.5mol~0.7mol)。

[0042] 碳包覆碲纳米电缆与双氧水反应完毕后,将得到的反应混合溶液离心分离,将固体产物用蒸馏水洗涤、干燥后得到碳纳米纤维。以碲纳米线为模板,以葡萄糖为原料、以双氧水为氧化剂制备得到的碳纳米纤维直径较为均一,长度较长。

[0043] 将所述碳纳米纤维分散于溶剂中,得到浆料,将所述浆料涂抹于支撑材料上,干燥后即可得到自支持且孔径较为均一的碳纳米纤维膜。按照本发明,所述溶剂优选为水或乙醇,更优选为水。所述碳纳米纤维的质量与所述溶剂的体积的比例优选为(5g~10g):1L,更优选为(6g~8g):1L。

[0044] 所述支撑材料的作用在于为浆料提供支撑,便于浆料干燥后形成膜。在本发明中,所述支撑材料优选为聚四氟乙烯,更优选为聚四氟乙烯圆形槽。将所述浆料均匀涂抹于所述支撑材料上,干燥后即可得到自支持的碳纳米纤维膜。本发明对所述干燥方法没有特殊限制,优选为在室温下自然干燥 8h~36h。

[0045] 得到的碳纳米纤维膜为自支持薄膜,可以从支撑材料上剥离并以薄膜形式存在,其具有柔韧性和机械稳定性,可在压力存在的情况下使用。

[0046] 由于本发明制备的碳纳米纤维直径较为均一,得到的碳纳米纤维膜的孔径分布较窄;通过控制碳纳米纤维的合成条件,可得到直径不同的碳纳米纤维,从而使得碳纳米纤维膜的孔径可控,更有利于其应用于膜分离技术中。另外,所述碳纳米纤维膜表面富含亲水基团,膜的水流通量很大,用于膜分离时效率较高。实验表明,本发明制备的、由直径为 50nm 的碳纳米纤维形成的碳纳米纤维膜具有良好的柔韧性、机械稳定性和亲水性,在 80kPa 压力下过滤 25 纳米金颗粒的流速为 900L/(h^{m2}),可用于不同尺寸纳米颗粒的分离。

[0047] 由于本发明提供的碳纳米纤维膜的孔径可调且孔径分布较窄,本发明提供的碳纳米纤维膜可用于水的纯化,过滤除去水中的固体颗粒和细菌、病毒等微生物,也可以用于基于尺寸的纳米颗粒的纯化和分离,还可以用于基于尺寸的生物大分子的纯化和分离。另外,由于本发明以葡萄糖为原料经过碳化反应得到碳纳米纤维膜,膜表面富含羧基,可负载功能性纳米颗粒,如金、银、铂等制成复合纳米纤维膜,用于连续流催化、杀菌等。

[0048] 为了进一步说明本发明,以下结合实施例对本发明提供的碳纳米纤维膜的制备方法进行详细描述。

[0049] 以下各实施例中各原料均为从市场上购得。

[0050] 实施例 1

[0051] 将 1g 聚乙烯吡咯烷酮和 92mg Na₂TeO₃ 加入到 32mL 水中,搅拌均匀后,再加入 1.67mL 水合肼和 3.33mL 氨水,搅拌至分相均匀后置于密封容器中,升温至 180℃ 反应 3h,得到 Te 纳米线,调节 Te 纳米线的浓度,得到 0.18g/L 的 Te 纳米线水溶液;

[0052] 将 100mL 所述 Te 纳米线水溶液与 100mL 67g/L 的葡萄糖水溶液混合,搅拌均匀后置于密闭容器中,160℃ 下进行水热碳化反应,反应 18h 后,冷却至室温,得到 C 包覆的 Te 纳

米电缆,调节所述 C 包覆的 Te 纳米电缆的浓度,得到 5g/L 的 Te 纳米电缆水溶液;

[0053] 向 100mL Te 纳米电缆水溶液中加入 100mL 0.5mol/L 的盐酸和 100mL 0.5mol/L 的双氧水,搅拌反应后,将反应混合物离心分离、洗涤、干燥后得到碳纳米纤维。

[0054] 对所述碳纳米纤维进行场发射扫描电子显微镜观察,结果参见图 1,图 1 为本发明实施例 1 提供的碳纳米纤维的扫描电镜照片,由图 1 可知,本发明得到碳纳米纤维的直径较为均匀,为 50nm 左右,其长度较长,可达几十微米。

[0055] 将所述碳纳米纤维剧烈搅拌分散于水中,得到 8g/L 的浆料;将 6mL 所述浆料均匀涂抹于内径为 5cm 的聚四氟乙烯圆形槽中,在室温下自然干燥 24h,将所述碳纳米纤维从所述聚四氟乙烯表面剥离,得到碳纳米纤维膜。

[0056] 所述碳纳米纤维膜可从聚四氟乙烯圆形槽表面剥离,并可稳定存在,其具有良好的柔韧性和机械稳定性,具有一定的自支持功能。

[0057] 对所述碳纳米纤维膜进行场发射扫描电子显微镜观察,结果参见图 2,图 2 为本发明实施例 1 提供的碳纳米纤维膜的扫描电镜照片,由图 2 可知,本发明得到碳纳米纤维膜表面较为均匀,无小孔、裂痕或其他缺陷存在。

[0058] 对所述碳纳米纤维膜进行接触角测试,其接触角为 37° ,接触角较低,亲水性较高,可以作为过滤膜使用。

[0059] 以所述碳纳米纤维膜为过滤膜,以含有尺寸为 25nm 金颗粒的水溶液为原液进行过滤实验,结果表明,在 80kPa 压力下,过滤 25nm 金颗粒的流速为 $900\text{L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ 。

[0060] 以所述碳纳米纤维膜为过滤膜,分别以含有尺寸为 5nm 和尺寸为 25nm 金颗粒的水溶液为原液进行过滤实验,结果参见图 3 和图 4,图 3 为本发明实施例 1 提供的碳纳米纤维膜过滤 5nm 金颗粒的紫外可见光吸收谱图,其中,曲线 31 为含有 5nm 金颗粒的原液的紫外可见光吸收谱图,曲线 32 为含有 5nm 金颗粒的原液过滤后的透过液的紫外可见光吸收谱图;图 4 为本发明实施例 1 提供的碳纳米纤维膜过滤 25nm 金颗粒的紫外可见光吸收谱图,其中,曲线 41 为含有 25nm 金颗粒的原液的紫外可见光吸收谱图,曲线 42 为含有 25nm 金颗粒的原液过滤后的透过液的紫外可见光吸收谱图。由图 3 可知,95% 的 5nm 金颗粒均可透过所述碳纳米纤维膜,由图 4 可知,全部 25nm 金颗粒均无法透过所述碳纳米纤维膜,因此,所述碳纳米纤维膜可用于分离纳米颗粒。

[0061] 以所述碳纳米纤维膜作为过滤膜,以含有尺寸为 5nm 和尺寸为 25nm 的金颗粒溶液为原液进行纳米颗粒分离实验,其中,5nm 金颗粒与 25nm 金颗粒的质量比为 93.6 : 6.4;结果表明,浓缩液中的 25nm 金颗粒的质量百分数由 6.4% 增至 34.5%。将浓缩液分散于 20mL 水中继续进行过滤,得到的浓缩液中 25nm 金颗粒的质量百分数增至 91.4%。由上述实验可知,本发明提供的碳纳米纤维膜能够实现纳米颗粒的分离。

[0062] 实施例 2

[0063] 将 1g 聚乙烯吡咯烷酮和 92mg Na_2TeO_3 加入到 32mL 水中,搅拌均匀后,再加入 1.67mL 水合肼和 3.33mL 氨水,搅拌至分相均匀后置于密封容器中,升温至 180°C 反应 3h,得到 Te 纳米线,调节 Te 纳米线的浓度,得到 0.18g/L 的 Te 纳米线水溶液;

[0064] 将 100mL 所述 Te 纳米线水溶液与 100mL 67g/L 的葡萄糖水溶液混合,搅拌均匀后置于密闭容器中, 160°C 下进行水热碳化反应,反应 24h 后,冷却至室温,得到 C 包覆的 Te 纳米电缆,调节所述 C 包覆的 Te 纳米电缆,得到 5g/L 的 Te 纳米电缆水溶液;

[0065] 向 100mL Te 纳米电缆水溶液中加入 100mL 0.5mol/L 的盐酸和 100mL 0.5mol/L 的双氧水, 搅拌反应后, 将反应混合物离心分离、洗涤、干燥后得到碳纳米纤维。

[0066] 对所述碳纳米纤维进行场发射扫描电子显微镜观察, 结果参见图 5, 图 5 为本发明实施例 2 提供的碳纳米纤维的扫描电镜照片, 由图 5 可知, 本发明得到碳纳米纤维的直径较为均匀, 为 71nm 左右, 其长度较长, 可达几十微米。

[0067] 将所述碳纳米纤维剧烈搅拌分散于水中, 得到 8g/L 的浆料; 将 6mL 所述浆料均匀涂抹于内径为 5cm 的聚四氟乙烯圆形槽中, 在室温下自然干燥 24h, 将所述碳纳米纤维从所述聚四氟乙烯表面剥离, 得到碳纳米纤维膜。

[0068] 所述碳纳米纤维膜可从聚四氟乙烯表面剥离, 并可稳定存在, 其具有良好的柔韧性和机械稳定性, 具有一定的自支持功能。

[0069] 对所述碳纳米纤维膜进行场发射扫描电子显微镜观察, 结果表明, 本发明得到碳纳米纤维膜表面较为均匀, 无小孔、裂痕或其他缺陷存在。

[0070] 对所述碳纳米纤维膜进行接触角测试, 其接触角为 37° , 接触角较低, 亲水性较高, 可以作为过滤膜使用。

[0071] 以所述碳纳米纤维膜为过滤膜, 以含有尺寸为 25nm 金颗粒的水溶液为原液进行过滤实验, 结果表明, 在 80kPa 压力下, 过滤 25nm 金颗粒的流速为 $5500\text{L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ 。

[0072] 以所述碳纳米纤维膜为过滤膜, 分别以含有尺寸为 25nm 和尺寸为 60nm 金颗粒的水溶液为原液进行过滤实验, 结果表明, 95% 的 25nm 金颗粒均可透过所述碳纳米纤维膜, 全部 60nm 金颗粒均无法透过所述碳纳米纤维膜, 因此, 所述碳纳米纤维膜可用于分离纳米颗粒。

[0073] 以所述碳纳米纤维膜作为过滤膜, 以含有尺寸为 25nm 和尺寸为 60nm 的金颗粒溶液为原液进行纳米颗粒分离实验, 其中, 25nm 金颗粒与 60nm 金颗粒的质量比为 77.4 : 22.6; 结果表明, 浓缩液中的 60nm 金颗粒的质量百分数由 22.6% 增至 90.2%。由上述实验可知, 本发明提供的碳纳米纤维膜能够实现纳米颗粒的分离。

[0074] 实施例 3

[0075] 将 1g 聚乙烯吡咯烷酮和 92mg Na_2TeO_3 加入到 32mL 水中, 搅拌均匀后, 再加入 1.67mL 水合肼和 3.33mL 氨水, 搅拌至分相均匀后置于密封容器中, 升温至 180°C 反应 3h, 得到 Te 纳米线, 调节 Te 纳米线的浓度, 得到 0.18g/L 的 Te 纳米线水溶液;

[0076] 将 100mL 所述 Te 纳米线水溶液与 100mL 67g/L 的葡萄糖水溶液混合, 搅拌均匀后置于密闭容器中, 160°C 下进行水热碳化反应, 反应 36h 后, 冷却至室温, 得到 C 包覆的 Te 纳米电缆, 调节所述 C 包覆的 Te 纳米电缆, 得到 5g/L 的 Te 纳米电缆水溶液;

[0077] 向 100mL Te 纳米电缆水溶液中加入 100mL 0.5mol/L 的盐酸和 100mL 0.5mol/L 的双氧水, 搅拌反应后, 将反应混合物离心分离、洗涤、干燥后得到碳纳米纤维。

[0078] 对所述碳纳米纤维进行场发射扫描电子显微镜观察, 结果参见图 6, 图 6 为本发明实施例 3 提供的碳纳米纤维的扫描电镜照片, 由图 6 可知, 本发明得到碳纳米纤维的直径较为均匀, 为 98nm 左右, 其长度较长, 可达几十微米。

[0079] 将所述碳纳米纤维剧烈搅拌分散于水中, 得到 8g/L 的浆料; 将 6mL 所述浆料均匀涂抹于内径为 5cm 的聚四氟乙烯圆形槽中, 在室温下自然干燥 24h, 将所述碳纳米纤维从所述聚四氟乙烯表面剥离, 得到碳纳米纤维膜。

[0080] 所述碳纳米纤维膜可从聚四氟乙烯表面剥离,并可稳定存在,其具有良好的柔韧性和机械稳定性,具有一定的自支持功能。

[0081] 对所述碳纳米纤维膜进行场发射扫描电子显微镜观察,结果表明,本发明得到碳纳米纤维膜表面较为均匀,无小孔、裂痕或其他缺陷存在。

[0082] 对所述碳纳米纤维膜进行接触角测试,其接触角为 15° ,接触角较低,亲水性较高,可以作为过滤膜使用。

[0083] 以所述碳纳米纤维膜过滤膜,以含有尺寸为 150nm 二氧化硅颗粒的水溶液为原液进行过滤实验,结果表明,在 80kPa 压力下,过滤 150nm 二氧化硅颗粒的流速为 $9800\text{L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ 。

[0084] 以所述碳纳米纤维膜为过滤膜,分别以含有尺寸为 60nm 金颗粒和尺寸为 150nm 二氧化硅颗粒的水溶液为原液进行过滤实验,结果表明,95% 的 60nm 金颗粒均可透过所述碳纳米纤维膜,全部 150nm 二氧化硅颗粒均无法透过所述碳纳米纤维膜,因此,所述碳纳米纤维膜可用于分离纳米颗粒。

[0085] 实施例 4

[0086] 将 1g 聚乙烯吡咯烷酮和 92mg Na_2TeO_3 加入到 32mL 水中,搅拌均匀后,再加入 1.67mL 水合肼和 3.33mL 氨水,搅拌至分相均匀后置于密封容器中,升温至 180°C 反应 3h,得到 Te 纳米线,调节 Te 纳米线的浓度,得到 0.18g/L 的 Te 纳米线水溶液;

[0087] 将 100mL 所述 Te 纳米线水溶液与 100mL67g/L 的葡萄糖水溶液混合,搅拌均匀后置于密闭容器中, 160°C 下进行水热碳化反应,反应 48h 后,冷却至室温,得到 C 包覆的 Te 纳米电缆,调节所述 C 包覆的 Te 纳米电缆,得到 5g/L 的 Te 纳米电缆水溶液;

[0088] 向 100mL Te 纳米电缆水溶液中加入 100mL0.5mol/L 的盐酸和 100mL0.5mol/L 的双氧水,搅拌反应后,将反应混合物离心分离、洗涤、干燥后得到碳纳米纤维。

[0089] 对所述碳纳米纤维进行场发射扫描电子显微镜观察,结果参见图 7,图 7 为本发明实施例 4 提供的碳纳米纤维的扫描电镜照片,由图 7 可知,本发明得到碳纳米纤维的直径较为均匀,为 132nm 左右,其长度较长,可达几十微米。

[0090] 将所述碳纳米纤维剧烈搅拌分散于水中,得到 8g/L 的浆料;将 6mL 所述浆料均匀涂抹于内径为 5cm 的聚四氟乙烯圆形槽中,在室温下自然干燥 24h,将所述碳纳米纤维从所述聚四氟乙烯表面剥离,得到碳纳米纤维膜。

[0091] 所述碳纳米纤维膜可从聚四氟乙烯表面剥离,并可稳定存在,其具有良好的柔韧性和机械稳定性,具有一定的自支持功能。

[0092] 对所述碳纳米纤维膜进行场发射扫描电子显微镜观察,结果表明,本发明得到碳纳米纤维膜表面较为均匀,无小孔、裂痕或其他缺陷存在。

[0093] 对所述碳纳米纤维膜进行接触角测试,其接触角为 0° ,接触角较低,具有超亲水性,可以作为过滤膜使用。

[0094] 实施例 5

[0095] 将 1g 聚乙烯吡咯烷酮和 92mg Na_2TeO_3 加入到 32mL 水中,搅拌均匀后,再加入 1.67mL 水合肼和 3.33mL 氨水,搅拌至分相均匀后置于密封容器中,升温至 180°C 反应 3h,得到 Te 纳米线,调节 Te 纳米线的浓度,得到 0.18g/L 的 Te 纳米线水溶液;

[0096] 将 100mL 所述 Te 纳米线水溶液与 100mL67g/L 的葡萄糖水溶液混合,搅拌均匀后

置于密闭容器中,160℃下进行水热碳化反应,反应60h后,冷却至室温,得到C包覆的Te纳米电缆,调节所述C包覆的Te纳米电缆,得到5g/L的Te纳米电缆水溶液;

[0097] 向100mLTe纳米电缆水溶液中加入100mL0.5mol/L的盐酸和100mL0.5mol/L的双氧水,搅拌反应后,将反应混合物离心分离、洗涤、干燥后得到碳纳米纤维。

[0098] 对所述碳纳米纤维进行场发射扫描电子显微镜观察,结果参见图8,图8为本发明实施例5提供的碳纳米纤维的扫描电镜照片,由图8可知,本发明得到碳纳米纤维的直径较为均匀,为195nm左右,其长度较长,可达几十微米。

[0099] 将所述碳纳米纤维剧烈搅拌分散于水中,得到8g/L的浆料;将6mL所述浆料均匀涂抹于内径为5cm的聚四氟乙烯圆形槽中,在室温下自然干燥24h,将所述碳纳米纤维从所述聚四氟乙烯表面剥离,得到碳纳米纤维膜。

[0100] 所述碳纳米纤维膜可从聚四氟乙烯表面剥离,并可稳定存在,其具有良好的柔韧性和机械稳定性,具有一定的自支持功能。

[0101] 对所述碳纳米纤维膜进行场发射扫描电子显微镜观察,结果表明,本发明得到碳纳米纤维膜表面较为均匀,无小孔、裂痕或其他缺陷存在。

[0102] 对所述碳纳米纤维膜进行接触角测试,其接触角为0°,接触角较低,具有超亲水性,可以作为过滤膜使用。

[0103] 实施例6

[0104] 将1g聚乙烯吡咯烷酮和92mg Na_2TeO_3 加入到32mL水中,搅拌均匀后,再加入1.67mL水合肼和3.33mL氨水,搅拌至分相均匀后置于密封容器中,升温至180℃反应3h,得到Te纳米线,调节Te纳米线的浓度,得到0.18g/L的Te纳米线水溶液;

[0105] 将100mL所述Te纳米线水溶液与100mL67g/L的葡萄糖水溶液混合,搅拌均匀后置于密闭容器中,160℃下进行水热碳化反应,反应72h后,冷却至室温,得到C包覆的Te纳米电缆,调节所述C包覆的Te纳米电缆,得到5g/L的Te纳米电缆水溶液;

[0106] 向100mLTe纳米电缆水溶液中加入100mL0.5mol/L的盐酸和100mL0.5mol/L的双氧水,搅拌反应后,将反应混合物离心分离、洗涤、干燥后得到碳纳米纤维。

[0107] 对所述碳纳米纤维进行场发射扫描电子显微镜观察,结果参见图9,图9为本发明实施例6提供的碳纳米纤维的扫描电镜照片,由图9可知,本发明得到碳纳米纤维的直径较为均匀,为280nm左右,其长度较长,可达几十微米。

[0108] 将所述碳纳米纤维剧烈搅拌分散于水中,得到8g/L的浆料;将6mL所述浆料均匀涂抹于内径为5cm的聚四氟乙烯圆形槽中,在室温下自然干燥24h,将所述碳纳米纤维从所述聚四氟乙烯表面剥离,得到碳纳米纤维膜。

[0109] 所述碳纳米纤维膜可从聚四氟乙烯表面剥离,并可稳定存在,其具有良好的柔韧性和机械稳定性,具有一定的自支持功能。

[0110] 对所述碳纳米纤维膜进行场发射扫描电子显微镜观察,结果表明,本发明得到碳纳米纤维膜表面较为均匀,无小孔、裂痕或其他缺陷存在。

[0111] 对所述碳纳米纤维膜进行接触角测试,其接触角为0°,接触角较低,具有超亲水性,可以作为过滤膜使用。

[0112] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应

视为本发明的保护范围。

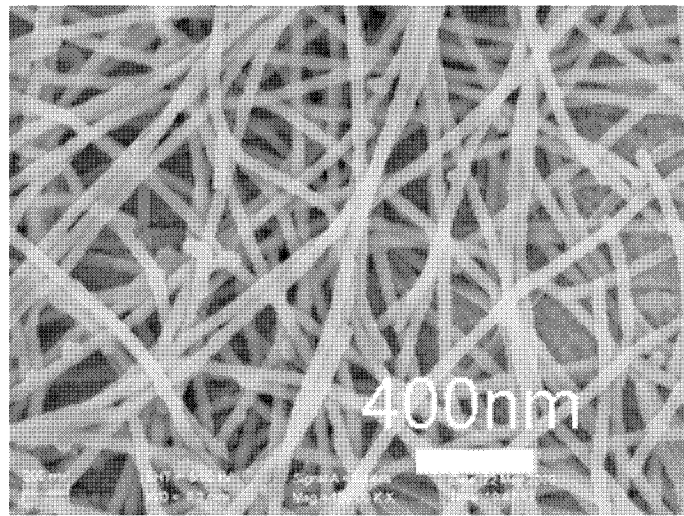


图 1

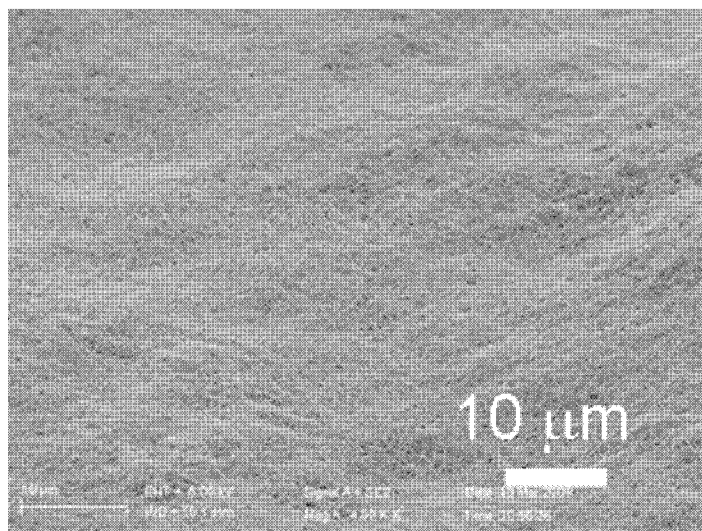


图 2

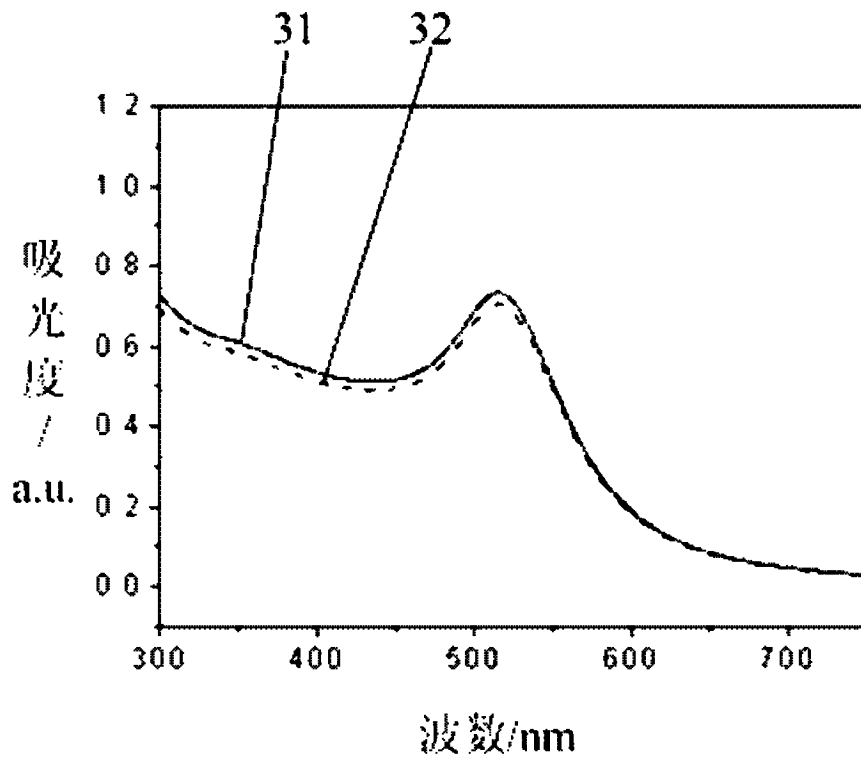


图 3

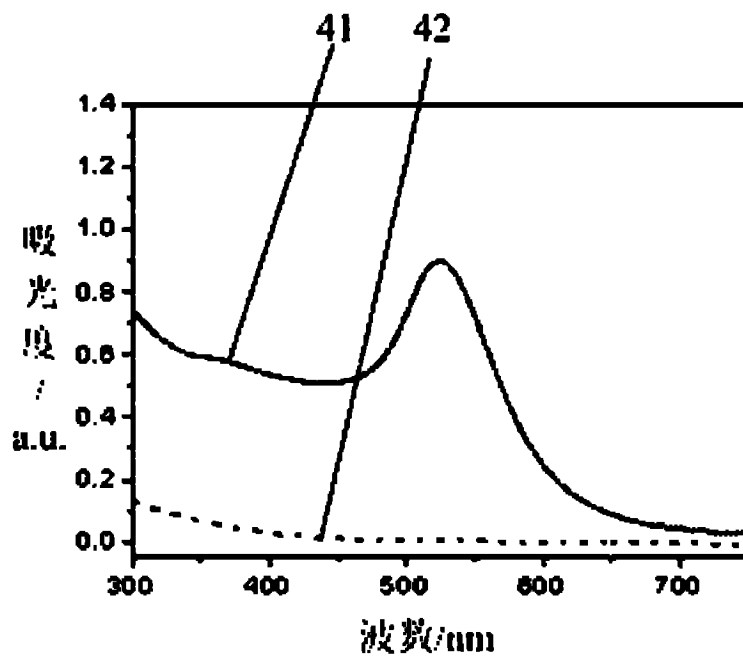


图 4

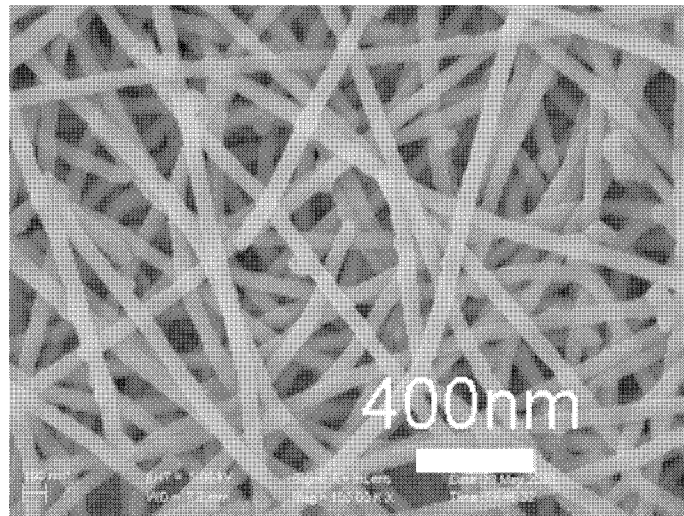


图 5

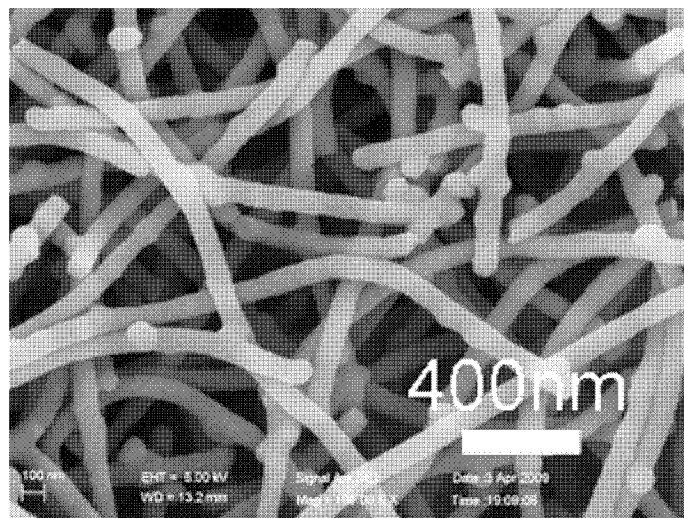


图 6

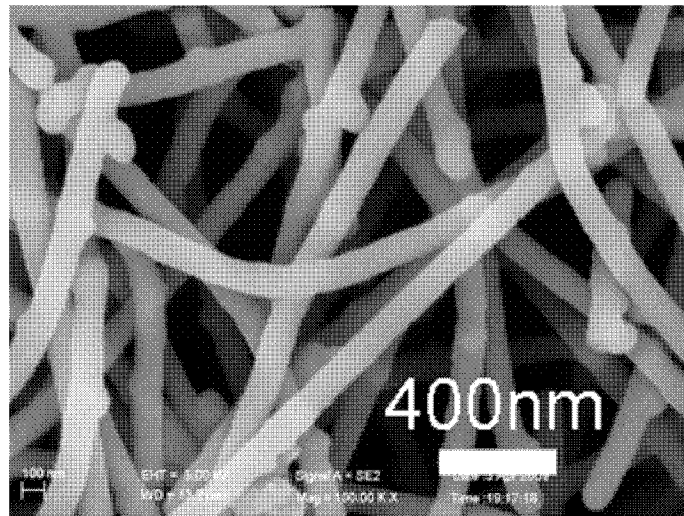


图 7

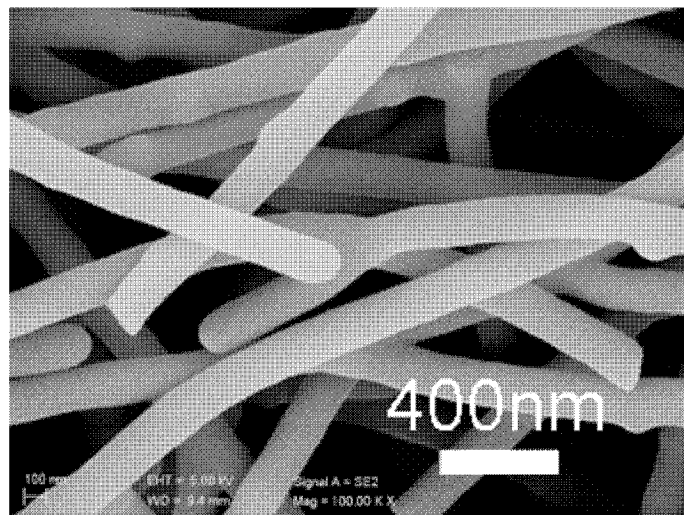


图 8

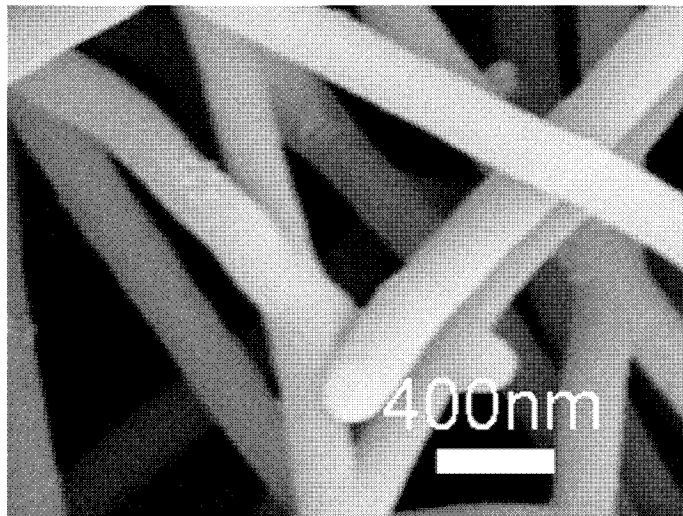


图 9