



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112023714 B

(45) 授权公告日 2021.06.18

(21) 申请号 202010705373.4

C02F 1/461 (2006.01)

(22) 申请日 2020.07.21

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112023714 A

CN 106948085 A, 2017.07.14

CN 111321487 A, 2020.06.23

CN 107022899 A, 2017.08.08

(43) 申请公布日 2020.12.04

CN 109019559 A, 2018.12.18

(73) 专利权人 东华大学

CN 106492879 A, 2017.03.15

地址 201620 上海市松江区人民北路2999号

CN 109317214 A, 2019.02.12

CN 105568423 A, 2016.05.11

(72) 发明人 杨建平 陈俊良 王华平 乌婧

AU 2010288716 A1, 2012.03.22

CN 106423096 A, 2017.02.22

(74) 专利代理机构 上海统摄知识产权代理事务所(普通合伙) 31303

CN 110376179 A, 2019.10.25

CN 111383846 A, 2020.07.07

代理人 杜亚

CN 103551195 A, 2014.02.05

CN 106480710 A, 2017.03.08

(51) Int. Cl.

B01D 67/00 (2006.01)

B01D 69/12 (2006.01)

B01D 71/02 (2006.01)

B01D 71/42 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

B01J 20/26 (2006.01)

B01J 20/28 (2006.01)

B01J 23/889 (2006.01)

B01J 35/02 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

CN 106139933 A, 2016.11.23

CN 102441385 A, 2012.05.09

CN 105862174 A, 2016.08.17

CN 105903358 A, 2016.08.31

US 2012318729 A1, 2012.12.20

李甫等. 改性聚丙烯腈纤维与金属离子的配位反应及其应用进展. 《纺织学报》. 2017, 第38卷(第6期),

审查员 金康丽

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

一种可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜的制备方法, 将质量比为1:0.01~0.5的胺脒修饰的聚丙烯腈纤维膜(胺脒基团含量为0.5~15wt%)与金属盐(MnCl₂·4H₂O、MnSO₄·4H₂O、FeCl₃·6H₂O、Fe(NO₃)₃·9H₂O、CoCl₂·6H₂O、Co(NO₃)₂·6H₂O、Co(Ac)₂·4H₂O、NiCl₂·6H₂O、Ni(NO₃)₂·6H₂O和Ni(Ac)₂·4H₂O中一种以上)在水热条件下进行自组装反应后煅烧

制得由PAN基碳纤维膜、碳纳米管和表面包覆石墨层的金属纳米颗粒组成的功能化碳纤维膜; 以该膜为阴极, 以BDD电极为阳极, 通过电芬顿氧化法降解微塑料。

CN 112023714 B

1. 一种可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜的制备方法,其特征在于,将胺脞修饰的聚丙烯腈纤维膜与金属盐在水热条件下进行自组装反应后,在还原气氛下煅烧,得到可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜;

胺脞修饰的聚丙烯腈纤维膜中的胺脞基团的含量为0.5~15wt%,胺脞修饰的聚丙烯腈纤维膜与金属盐的质量比为1:0.01~0.5,金属盐为 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中的一种以上;

制得的可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜,由PAN基碳纤维膜、碳纳米管和表面包覆石墨层的金属纳米颗粒组成;碳纳米管分散在PAN基碳纤维膜的表面,且碳纳米管之间相互交错形成纳米介观尺寸的孔结构;表面包覆石墨层的金属纳米颗粒限域在碳纳米管端部,金属纳米颗粒呈单分散状态,且分散均匀,尺寸均一,平均粒径为5~20nm。

2. 根据权利要求1所述的一种可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜的制备方法,其特征在于,具体步骤如下:

(1) 向水中加入盐酸羟胺并调节pH值后,将聚丙烯腈纤维膜浸入其中,加热进行反应,反应后将纤维膜洗涤并真空干燥,得到胺脞修饰的聚丙烯腈纤维膜;

(2) 将胺脞修饰的聚丙烯腈纤维膜与金属盐在水热条件下进行自组装反应,反应结束后将纤维膜洗涤并干燥;

(3) 将步骤(2)所得的纤维膜在还原气氛下煅烧,得到可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜。

3. 根据权利要求2所述的一种可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,聚丙烯腈纤维膜中的纤维的直径为50~500nm;

聚丙烯腈纤维膜与盐酸羟胺的质量比为1:0.01~5;

加热进行反应是指加热至30~80℃反应30~180min。

4. 根据权利要求2所述的一种可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,调节pH值采用的pH值调节剂为碳酸钠、氢氧化钠、碳酸钾、氢氧化钾或氨水,调节后的pH值为6~10;

聚丙烯腈纤维膜由静电纺丝或湿法纺丝制得;

聚丙烯腈纤维膜与水的质量比1:100~1000;

真空干燥的温度为50~80℃。

5. 根据权利要求2所述的一种可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,胺脞修饰的聚丙烯腈纤维膜与水的质量比1:100~1000;

自组装反应在不锈钢作外衬、聚四氟乙烯作内胆的反应釜内进行,温度为100~220℃,时间为30~180min。

6. 根据权利要求2所述的一种可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,还原气氛为 H_2/Ar 的混合气体或 H_2/N_2 混合气体, H_2 在还原气氛中的质量分数为1~50%;

煅烧是指以1~10℃/min的升温速率升温至600~1000℃后保温60~300min。

7. 根据权利要求1所述的一种可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜的制备方法,其特征在于,碳纳米管交错形成的纳米介观尺寸的孔结构的平均孔径为2~50nm。

8. 如权利要求1所述的一种可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜的制备方法制得的可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜的应用,其特征在于,以可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜为阴极,以BDD电极为阳极,通过电芬顿氧化法降解微塑料。

一种可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于电催化环境修复技术领域,涉及一种可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 微塑料被定义为直径小于5微米的合成聚合物颗粒。通常情况下,微塑料的按来源可以分为初级微塑料和次级微塑料:初级微塑料包括纤维、药物、化妆品以及工业合成中作为原料而合成的塑料微米球;而次级微塑料主要是大块塑料,如轮胎、薄膜、塑料容器等在自然环境中由于风浪侵蚀或紫外光、水解、热解、微生物导致的老化过程中的破裂。近年来,由于不同来源塑料垃圾的不断输入,次级微塑料被认为是水体中微塑料污染的最大来源。最近研究已经证明微塑料对于生物生长、发育、繁殖具有毒性效应。微塑料具有尺寸小、比表面积大的特点,易于被水生生物广泛摄入,潜在毒性风险可能扩散到整个食物链。此外,微塑料通常具有较高表面能及较高疏水性,易吸附水体中有机污染物和重金属,并随水体流动而在环境中迁移,严重危害生态健康。因此,开发水体微塑料去除技术,实现水体净化及修复具有重要意义。

[0003] 目前,国内外对微塑料的研究处于起步状态,微塑料污染治理领域存在较大空白,也还未找到切实可行的方法技术。现有技术主要采用吸附、气浮和絮凝等方法,实现微塑料从水体中分离。专利(CN110559995A)公开了一种采用三维石墨烯吸附水中聚苯乙烯微塑料的方法。该专利中所制备的三维石墨烯可以用将水中的聚苯乙烯微塑料吸附,但是没有实现微塑料的降解和无害化,无法彻底的解决微塑料污染问题。专利(CN110015727A)报道了一种电解气浮除去水体中微塑料的方法。专利中采用长链烷基胺与铜离子的络合物可以与微塑料结合并将微塑料带到阴极,阴极产生的氢气气泡可以使微塑料随之上浮,达到去除水体微塑料的效果。但是此方法只是实现了水中微塑料的分离,而没有将微塑料彻底降解。现有的专利所公开的技术较为单一化,大多采用吸附、气浮、絮凝等方法,只是将微塑料从水体中分离,无法实现微塑料的彻底去除。

[0004] 高级氧化技术(AOPs)是基于强氧化性自由基($\cdot\text{OH}$ 或 $\text{SO}_4^{\cdot-}$)的产生将水体中有机污染物氧化,逐步降解成毒性较小的生物可降解的小分子甚至趋于完全矿化的过程。此方法是一种快速、反应性强、无选择性的降解水体中普通氧化技术难以降解的有机污染物的方法,因其矿化效率高、环境友好、应用广泛而受到关注。其主要原理为,氧化剂(双氧水或过硫酸盐)与金属催化剂进行反应产生具有较高氧化还原电位的自由基($\cdot\text{OH}$, $E^0=1.8-2.8$ 或 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $E^0=2.8-3.1$);该自由基与水体中有机污染物发生自由基链式反应,将其氧化降解为低毒或无毒小分子,甚至完全矿化产生 H_2O 和 CO_2 ,并伴随其它无机离子的释放(如 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})。文献(Photocatalyzing Waste Plastics into C2 Fuels under Simulated Natural Environments, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59, 1-6)制备了一种超薄 Nb_2O_5 纳米片用于光催化产生并活化双氧水实现了对废塑料的降解,并证明了 $\cdot\text{OH}$ 具有氧化降解微塑料的能力。文献(Degradation of Cosmetic Microplastics via Functionalized Carbon

Nanosprings, Matter 2019 1 745-758) 制备了 $Mn_3C@$ 螺旋状CNT用于热催化活化过硫酸盐降解水体中微塑料,并证明了 $SO_4^{\cdot-}$ 具有氧化降解微塑料的能力。然而上述催化剂都不具有吸附能力,随着催化和降解过程的进行,当催化降解体系中微塑料的浓度较低时,自由基和微塑料的扩散会导致降解效率的下降。

发明内容

[0005] 本发明提供一种可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜及其制备方法,目的是克服现有微塑料的去除技术较为单一的问题。

[0006] 为达到上述目的,本发明采用的方案如下:

[0007] 一种可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜的制备方法,将胺脒修饰的聚丙烯腈纤维膜与金属盐在水热条件下进行自组装反应后,在还原气氛下煅烧,得到可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜。

[0008] 胺脒修饰的聚丙烯腈纤维膜中的胺脒基团的含量为0.5~15wt%,胺脒修饰的聚丙烯腈纤维膜与金属盐的质量比为1:0.01~0.5,金属盐为 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 、 $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ 、 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Co(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 $Ni(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ 中的一种以上。

[0009] 为了控制功能化碳纤维膜上的金属纳米颗粒具有超细尺寸,一方面自身尺寸不能太大,另一方面要避免团聚,胺脒基团的含量设置于此保证了成核位点分散稀疏,为避免团聚打下了基础,修饰后的聚丙烯腈纤维与金属盐的质量比决定了成核位点金属盐的过量情况,最终决定了不会发生团聚,这两个参数共同决定了金属的尺寸。上述的金属盐的种类及其与胺脒修饰的聚丙烯腈纤维的质量比不限于此,只要制得的功能化碳纤维膜上的金属纳米颗粒的尺寸是超细尺寸且满足本发明的,也适用于本发明。

[0010] 当金属盐为一种以上的金属盐的混合物时,多种金属盐的添加最终可以在PAN基碳纤维上引入多种金属纳米颗粒(可以作为多元功能活性位点),多元功能活性位点的引入,合适的功能位点组合的协同作用对于后续降解性能是有利的。

[0011] 作为优选的技术方案:

[0012] 如上所述的一种可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜的制备方法,具体步骤如下:

[0013] (1) 向水中加入盐酸羟胺并调节pH值后,将聚丙烯腈纤维膜浸入其中,加热进行反应,反应后将纤维膜洗涤并真空干燥,得到胺脒修饰的聚丙烯腈纤维膜;

[0014] 在胺脒接枝过程中,胺脒基团的修饰量主要是通过调控前驱物(即盐酸羟胺和PAN)的投料比和反应时间共同决定的;

[0015] 提高盐酸羟胺/PAN的投料比、反应时间可以提高PAN的氰基转化率,即提高表面胺脒基团的修饰量(表面修饰密集度提高),反之则会降低表面胺脒基团的修饰量(表面修饰密集度降低)。同时,PAN纤维的比表面积(纤维粗细)也会影响盐酸羟胺的修饰过程,当投料比、温度、反应时长相同时,PAN纤维的比表面积越大,越容易发生反应,从而胺脒基团的修饰量(氰基转化率)就越高。

[0016] 其中氰基转化率的计算公式为:

$$[0017] \quad \eta = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \frac{M_0}{M_1} \times 100\%$$

[0018] 其中 W_1 为修饰后的质量, W_0 为修饰前的质量, M_1 为羟胺的摩尔质量(33), M_0 为聚丙烯腈(C_3H_3N) $_n$ 结构单元的摩尔质量(53)。

[0019] 最终通过对表面胺基团修饰量(密集度)的调控,实现了对后续水热自组装过程中金属氧化物颗粒成核位点的密集度的调控,有助于在碳材料表面上修饰单分散的超细纳米颗粒。

[0020] (2)将胺基修饰的聚丙烯腈纤维膜与金属盐在水热条件下进行自组装反应,反应结束后将纤维膜洗涤并干燥;

[0021] 在基于胺基团的自组装过程中,金属盐作为重要前驱体,为反应体系提供金属离子,因此,金属盐种类的选择决定了最终产物中金属纳米颗粒的种类。

[0022] 在环境修复领域,为了提高金属离子的吸附量,往往在制备过程中投放过量的盐酸羟胺以至于在碳材料表面上尽可能多的枝接胺基团,来增加金属离子的吸附位点,因而金属离子分布较为密集,因此在后续的煅烧过程中,这些分布较为密集的小颗粒为了降低自身的表面能会趋向于团聚,最终得到的纳米颗粒的尺寸会因团聚而增大。此外,对被吸附的金属离子进行再利用的常规手段,往往是条件控制较为粗放的电还原或热还原方法,所得到的金属颗粒尺寸大多是微米级的,或是明显的发生了团聚,分散度也较差,极大影响了其应用范围。

[0023] 本发明的制备过程中,在自组装的初期,胺基团作为双齿配体,其中氨基(N)和羟基(O)上的孤对电子与金属离子螯合后可以形成稳定的五元环结构,对于金属离子具有较强的配位能力(与普通的基于羧基、羟基的配位吸附方式不同,胺基团作为双齿配体与金属离子螯合后可以形成稳定的五元环结构,因此胺基团对于金属离子具有更强的配位能力和抗剥离能力)。相邻的胺基团的邻位效应可以共同与金属离子形成配位,进一步将金属离子锚定在PAN纤维的表面上。随后的过程中,被胺基团通过配位螯合锚定于PAN纤维表面上的金属离子被转化为氧化物或金属氧化物纳米颗粒,并作为后续纳米颗粒生长的成核位点。当金属盐浓度越高时,溶液中的金属离子就越多,因而大量的金属离子可以基于成核位点持续转化、沉积和生长,导致金属氧化物纳米颗粒的尺寸增大。

[0024] 利用胺基团的强配位作用和修饰量(密集程度)的可控性,在自组装过程中实现了金属离子的吸附和原位转化为金属氧化物纳米颗粒,均匀分布的胺基团对于金属离子的高选择性螯合保证了金属离子吸附和后续的结晶成核的均匀分散,最终使得表面修饰的金属氧化物颗粒均匀分散。

[0025] 由于溶液中的金属离子会在成核位点上转化、沉积和结晶,因此金属盐的浓度决定了金属前驱体的数量。

[0026] 总的来说,胺基团的修饰量主要决定了金属氧化物纳米颗粒的分散程度,金属盐的浓度主要决定了金属氧化物纳米颗粒的尺寸。但是,金属盐的浓度和胺基团的修饰量的比值决定了溶液中金属盐相对成核位点的过量情况,调控效果与金属盐浓度类似,金属盐的浓度和胺基团的修饰量的比值越高,溶液中金属离子越多,在成核位点上的晶粒持续生长导致金属氧化物纳米颗粒尺寸越大;可调控PAN纤维表面的胺基团的修饰密集程度,实现对后续水热过程中的金属氧化物纳米颗粒的成核位点的调控;

[0027] 因此,胺肟基团的修饰(温度、反应时长、投料比等参数所决定的胺肟基团修饰量,即密集程度)主要决定纳米颗粒的分散程度;金属盐的投放(投料比、种类、自组装温度、时长)主要决定了纳米颗粒的尺寸。

[0028] (3)将步骤(2)所得的纤维膜在还原气氛下煅烧,得到可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜。

[0029] 表面负载金属氧化物纳米颗粒的PAN纤维在氩氢混合气中热解时,金属氧化物纳米颗粒被氢气还原为具有还原性的零价金属纳米颗粒,这些零价金属纳米颗粒作为碳纳米管的催化生长位点,PAN纤维(碳源)发生热解、扩散并在零价金属纳米颗粒的催化下石墨化,由催化剂的后表面长出碳纳米管,同时推动着催化剂颗粒(零价金属纳米颗粒)前移,直至催化剂颗粒完全被石墨层包覆而失活,碳纳米管停止生长。催化剂即本专利中的零价金属纳米颗粒被限域在碳纳米管的端部,最终得到碳纳米管限域的金属纳米颗粒修饰的PAN基碳纤维。

[0030] 如上所述的一种可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜的制备方法,步骤(1)中,聚丙烯腈纤维膜中的纤维的直径为50~500nm;

[0031] 聚丙烯腈纤维膜与盐酸羟胺的质量比为1:0.01~5;

[0032] 加热进行反应是指加热至30~80℃反应30~180min;

[0033] 如上所述的一种可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜的制备方法,步骤(1)中,调节pH值采用的pH值调节剂为碳酸钠、氢氧化钠、碳酸钾、氢氧化钾或氨水,调节后的pH值为6~10;

[0034] 聚丙烯腈纤维膜由静电纺丝或湿法纺丝制得;

[0035] 聚丙烯腈纤维膜与水的质量比1:100~1000;

[0036] 真空干燥的温度为50~80℃。

[0037] 如上所述的一种可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜的制备方法,步骤(2)中,胺肟修饰的聚丙烯腈纤维膜与水的质量比1:100~1000;

[0038] 自组装反应在不锈钢作外衬、聚四氟乙烯作内胆的反应釜内进行,温度为100~220℃,时间为30~180min。

[0039] 在自组装过程中,当金属盐的物质的量浓度提高时,溶液中过量的金属盐会基于成核位点持续生长,使得金属氧化物纳米颗粒尺寸增大;金属盐的物质的量浓度相同时,胺肟修饰量越高(密集程度越高),成核位点就越多,一定量的金属盐在更多的成核位点上持续生长,使得每个成核位点上得到的金属氧化物纳米颗粒尺寸降低,即可得到尺寸更小的金属氧化物纳米颗粒。

[0040] 基于胺肟基团的自组装路线,避免了常规自组装过程中预处理(氧化、酸化)载体时用到的浓硫酸、浓硝酸等强氧化性、强腐蚀性酸类,具有绿色可持续、可商业化扩大的功效。

[0041] 如上所述的一种可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜的制备方法,步骤(3)中,还原气氛为H₂/Ar的混合气体或H₂/N₂混合气体,H₂在还原气氛中的质量分数为1~50%;

[0042] 煅烧是指以1~10℃/min的升温速率升温至600~1000℃后保温60~300min。

[0043] 本发明还提供采用如上所述的一种可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜的制备方法制得的可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜,由PAN基碳纤维膜、碳纳米管和表面

包覆石墨层的金属纳米颗粒组成；碳纳米管分散在PAN基碳纤维膜的表面，且碳纳米管之间相互交错形成纳米介观尺寸的孔结构；表面包覆石墨层的金属纳米颗粒限域在碳纳米管端部，金属纳米颗粒呈单分散状态，且分散均匀，尺寸均一，平均粒径为5~20nm(不包括石墨层)。粒径的调控是由胺基基团的修饰量和金属盐的浓度共同决定的。只要颗粒之间不发生团聚即为分散均匀或是分散度良好。

[0044] 作为优选的技术方案：

[0045] 如上所述的可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜，碳纳米管交错形成的纳米介观尺寸的孔结构的平均孔径为2~50nm。

[0046] 如上所述的可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜的应用，以可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜为阴极，以BDD电极为阳极，通过电芬顿氧化法降解微塑料。

[0047] 通过本发明所述方法获得的可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜通过电芬顿氧化法降解有机污染物的步骤为：

[0048] (1) 电芬顿氧化过程在装有两个电极的250ml的圆柱形玻璃槽中进行，并用PTFE磁力搅拌棒进行持续搅拌。以1cm²的所制备的功能化碳纤维膜阴极，质量约为50mg，1cm²的BDD电极(NeoCoat)作为阳极。在电芬顿氧化过程中，压缩的空气以1L/min的速率持续通入电解液中保证电解液中氧气的饱和。电解液为150ml的0.05M Na₂SO₄，其中pH为4~8，聚乙烯(PE)微塑料浓度为11.7~58.5mg/ml(总有机碳量为10~50mg/ml)。

[0049] (2) 电化学工作站为CHI660E型号(上海辰华)，工作电流为30~200mA。

[0050] 用于活化双氧水或过硫酸盐产生氧化性自由基并原位降解被薄膜吸附的微塑料；一般认为，材料所表现出的降解性能越好，催化剂和自由基的利用率就越高，而对于本专利中降解水体中微塑料的体系，一定时间内水体中微塑料的去除率和矿化率就可以反映出催化剂和自由基的利用率。

[0051] 本发明的原理是：

[0052] 由于胺基基团对于金属离子具有较强的化学吸附能力，因而胺基修饰的碳材料目前较多的应用在环境修复领域，用于水体中重金属离子的吸附；而常规的利用静电力进行自组装时，成核位点较为随机，有可能会发生团聚或是晶粒在随机成核位点上持续的生长。

[0053] 本发明将胺基修饰的聚丙烯腈纤维膜中的胺基基团作为结构导向基团，由于胺基基团对于金属离子的较强的化学吸附(配位)能力，在水热自组装过程中可以作为金属氧化物纳米颗粒的成核位点。一方面，使金属氧化物颗粒在胺基基团修饰处定点成核，胺基的分散程度决定了金属氧化物颗粒的分散程度，从而可以有效避免热还原过程中颗粒的团聚；另一方面，金属氧化物纳米颗粒在胺基集团修饰的位点上均匀的结晶成核，避免了静电自组装过程中结晶成核的随机性，避免了金属氧化物纳米颗粒的在随机位点上持续的生长，保证了金属氧化物纳米颗粒的尺寸小且均一的特性；

[0054] 在自组装过程中，尺寸的调控是由胺基基团的修饰量和金属盐的浓度共同决定的：胺基基团作为金属氧化物纳米颗粒的成核位点，金属盐提供了金属源；通过调节聚丙烯腈纤维膜上胺基基团修饰量、水热自组装过程中金属盐的种类和浓度，实现在聚丙烯腈纤维膜上锚定超细尺寸、分散均匀的金属氧化物颗粒，再经过随后的热还原，即可得到表面修饰碳纳米管限域的超细金属纳米颗粒的碳纤维膜。具体地，对于胺基基团修饰量相同的聚丙烯腈纤维膜，提高金属盐的摩尔质量，即可提高功能化聚丙烯腈纤维膜上金属纳米颗粒

的尺寸；对于加入相同摩尔质量的金属盐的胺脒基团修饰量的聚丙烯腈纤维膜，若聚丙烯腈纤维膜上胺脒基团修饰量越高的，则最终得到的功能化碳纤维膜上金属纳米颗粒尺寸就越小，分散度就越高、表面上生长的碳纳米管的密集程度越高。

[0055] 而且，本发明将自组装反应后的聚丙烯腈纤维膜在高温煅烧过程中，金属氧化物纳米颗粒被 H_2 还原得到的金属纳米颗粒可以作为催化位点，聚丙烯腈的热解产生的小分子为碳源，在纤维表面上生长出相互交错的限域金属纳米颗粒的碳纳米管。

[0056] 本发明的可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜表面存在着交错的碳纳米管，碳纳米管相互交错得到的孔道结构对微塑料，尤其是纳米尺寸的微塑料具有吸附作用，可以将微塑料捕获在功能化纳米纤维膜上，将微塑料吸附并原位降解，使微塑料处于高自由基浓度的环境，降低了自由基的传质路径，有利于实现较高的微塑料降解率。碳纳米管对金属纳米颗粒的限域作用避免了金属离子的泄露，从而避免了活性物质的不可逆流失，使材料具有稳定的催化降解性能。

[0057] 此外，本发明中的基于电芬顿氧化法的微塑料降解方法是利用纳米催化剂可以促进强氧化性自由基($\cdot OH$ 和 $SO_4^{\cdot -}$ 等)的产生并与水体中微塑料颗粒发生加成、脱氢、电子转移、断键等反应，在短时间内将有机污染物的氧化分解成生物可降解的小分子，甚至矿化为 CO_2 、 H_2O 以及相应的 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等无机离子。但是电催化高级氧化技术可以分别通过电极反应和电子转移实现 H_2O_2 的制备和加速催化剂的再生，与基于光催化、热催化的微塑料降解相比，具有更高的降解效果。

[0058] 有益效果：

[0059] (1) 本发明的可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维，采用胺脒作为结构导向基团，避免了自组装过程中的纳米颗粒尺寸的不可控性，制备了碳纳米管限域的小尺寸金属纳米颗粒功能化的碳纤维膜；

[0060] (2) 本发明的可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜，自组装反应后的聚丙烯腈纤维膜在高温煅烧过程，金属氧化物纳米颗粒被 H_2 还原得到的金属纳米颗粒可以作为催化位点，聚丙烯腈的热解产生的小分子为碳源，在纤维表面上生长出相互交错的限域金属纳米颗粒的碳纳米管。

[0061] (3) 本发明的可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜，本发明的功能化碳纤维表面存在着交错的碳纳米管，碳纳米管相互交错得到的孔道结构对微塑料，尤其是纳米尺寸的微塑料具有吸附作用，可以将微塑料捕获在功能化纳米纤维膜上，使微塑料处于高自由基浓度的环境，有利于实现较高的微塑料降解率；

具体实施方式

[0062] 下面结合具体实施方式，进一步阐述本发明。应理解，这些实施例仅用于说明本发明而并不用于限制本发明的范围。此外应理解，在阅读了本发明讲授的内容之后，本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改，这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0063] 实施例1

[0064] 一种可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜，包括如下步骤：

[0065] (1) 将直径为100nm的聚丙烯腈纤维膜浸泡在水中，加入盐酸羟胺，用碳酸钠调节

pH值为7后加热进行反应(温度为80℃,时间为60min)再,反应后将纤维膜冲洗和真空干燥(温度为60℃),得到胺脒修饰的聚丙烯腈纤维膜;其中,聚丙烯腈纤维膜与水的质量比为1:750;聚丙烯腈纤维膜与盐酸羟胺的质量比为1:0.03。

[0066] (2) 将制得的胺脒修饰的聚丙烯腈纤维膜浸入持续搅拌(磁力搅拌的转速为220rpm)的含有铁盐($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)的水溶液中,随后在水热釜中进行自组装反应(温度为180℃,时间为30min),反应结束后将聚丙烯腈纤维膜洗涤并干燥,其中,胺脒修饰的聚丙烯腈纤维膜与水的质量比为1:333;胺脒修饰的聚丙烯腈纤维膜与锰盐的质量比为1:0.05;

[0067] (3) 将洗涤后的产物在还原气氛下煅烧,煅烧的升温速率为5℃/min,热解温度为950℃,保温时间为300min;还原气氛为 H_2/Ar 的混合气体; H_2 在还原气氛中的质量分数为25%;得到可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜。

[0068] 制备的可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜中,锰纳米颗粒的平均粒径为8nm。

[0069] 将制备的可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜用于吸附和降解微塑料:

[0070] (1) 电芬顿氧化过程在装有两个电极的250ml的圆柱形玻璃槽中进行,并用PTFE磁力搅拌棒进行持续搅拌。以 1cm^2 的所制备的功能化碳纤维膜阴极,质量为50mg, 1cm^2 的BDD电极(NeoCoat)作为阳极。在电芬顿氧化过程中,压缩空气以1L/min的速率持续通入电解液中保证电解液中氧气的饱和。电解液为150ml的0.05M Na_2SO_4 ,其中pH为4,聚乙烯(PE)微塑料浓度为11.7mg/ml(总有机碳量为10mg/ml)。

[0071] (2) 电化学工作站为CHI660E型号(上海辰华),工作电流为30mA。

[0072] 降解聚乙烯(PE)微塑料的降解效率为:在30h内达到94%的降解率和85%的矿化率。并且,在稳定性测试中,前8次降解循环中性能没有明显的衰退。

[0073] 对比例1

[0074] 一种可降解微塑料的功能化碳纤维膜,包括如下步骤:

[0075] 步骤(2)中,将高温煅烧过程中的气氛从“还原气氛 H_2/Ar 的混合气体, H_2 在还原气氛中的质量分数为25%”改为“先在惰性气氛Ar下保持200min,再将气氛转换为还原气氛 H_2/Ar 的混合气体(H_2 在还原气氛中的质量分数为25%)保持100min”;其他条件与实施例1相同。

[0076] 制备的可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜中,纤维表面无碳纳米管,只有锰纳米颗粒且纳米颗粒的平均粒径为8nm。

[0077] 将制备的可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜用于实施例1中的吸附和降解微塑料,其降解效果为:在30h内达到75%的降解率和55%的矿化率。并且,在稳定性测试中,前8次降解循环中性能没有明显的衰退。

[0078] 对比例2

[0079] 一种可吸附微塑料的功能化碳纤维膜,包括如下步骤:

[0080] 在步骤(3)中,将高温煅烧后的样品先用酸浸泡,除去锰纳米颗粒,再用洗涤、干燥;其他条件与实施例1相同。

[0081] 制备的可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜中,纤维表面存在碳纳米管。

[0082] 将制备的可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜用于实施例1中的吸附和降解微塑料,其降解效果为:在30h内达到37%的降解率和14%的矿化率。并且,在稳定性测试中,前8次降解循环中性能没有明显的衰退。

[0083] 实施例2

[0084] 一种可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜,包括如下步骤:

[0085] (1) 将直径为50nm的聚丙烯腈纤维膜浸泡在水中,加入盐酸羟胺,用氢氧化钾调节pH值为8后加热进行反应(温度为30℃,时间为180min)再,反应后将聚丙烯腈纤维膜洗涤和真空干燥(温度为70℃),得到胺基修饰的聚丙烯腈纤维膜;其中,聚丙烯腈纤维膜与水的质量比为1:1000;聚丙烯腈纤维膜与盐酸羟胺的质量比为1:0.05。

[0086] (2) 将制得的胺基修饰的聚丙烯腈纤维膜浸入持续搅拌(磁力搅拌的转速为320rpm)的含有铁盐($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)的水溶液中,随后在水热釜中进行自组装反应(温度为160℃,时间为50min),反应结束后将产物聚丙烯腈纤维膜洗涤,其中,胺基修饰的聚丙烯腈纤维膜与水的质量比为1:100;胺基修饰的聚丙烯腈纤维膜与铁盐的质量比为1:0.05;

[0087] (3) 将洗涤后的聚丙烯腈纤维膜在还原气氛下煅烧,煅烧的升温速率为1℃/min,热解温度为800℃,保温时间为100min;还原气氛为 H_2/Ar 混合气体; H_2 在还原气氛中的质量分数为12%;得到可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜。

[0088] 制备的可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜中,铁纳米颗粒的平均粒径为10nm。

[0089] 将制备的可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜用于吸附和降解微塑料:

[0090] (1) 电芬顿氧化过程在装有两个电极的250ml的圆柱形玻璃槽中进行,并用PTFE磁力搅拌棒进行持续搅拌。以1cm²的所制备的功能化碳纤维膜阴极,质量为50mg,1cm²的BDD电极(NeoCoat)作为阳极。在电芬顿氧化过程中,压缩的空气以1L/min的速率持续通入电解液中保证电解液中氧气的饱和。电解液为150ml的0.05M Na_2SO_4 ,其中pH为8,聚乙烯(PE)微塑料浓度为58.5mg/ml(总有机碳量为50mg/ml)。

[0091] (2) 电化学工作站为CHI660E型号(上海辰华),工作电流为200mA。

[0092] 降解聚乙烯(PE)微塑料的降解效率为:在30h内达到95%的降解率和88%的矿化率。并且,在稳定性测试中,前8次降解循环中性能没有明显的衰退。

[0093] 实施例3

[0094] 一种可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜,包括如下步骤:

[0095] (1) 将直径为500nm的聚丙烯腈纤维膜浸泡在水中,加入盐酸羟胺,用氢氧化钠调节pH值为9后加热进行反应(温度为80℃,时间为70min)再,反应后将产物进行分离、洗涤和真空干燥(温度为80℃),得到胺基修饰的聚丙烯腈纤维膜;其中,聚丙烯腈纤维膜与水的质量比为1:250;碳质材料与盐酸羟胺的质量比为1:0.05。

[0096] (2) 将制得的胺基修饰的聚丙烯腈纤维膜浸入持续搅拌(磁力搅拌的转速为420rpm)的含有铁盐($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)的水溶液中,随后在水热釜中进行自组装反应(温度为120℃,时间为30min),反应结束后将产物进行分离和洗涤,其中,胺基修饰的聚丙烯腈纤维膜与水的质量比为1:1000;胺基修饰的聚丙烯腈纤维膜与钴盐的质量比为1:0.1;

[0097] (3) 将洗涤后的产物在还原气氛下煅烧,煅烧的升温速率为10℃/min,热解温度为1000℃,保温时间为110min;还原气氛为 H_2/N_2 的混合气体; H_2 在还原气氛中的质量分数为10%;得到可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜。

[0098] 制备的可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜中,钴纳米颗粒的平均粒径为16nm。

[0099] 将制备的可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜用于吸附和降解微塑料:

[0100] (1) 电芬顿氧化过程在装有两个电极的250ml的圆柱形玻璃槽中进行,并用PTFE磁力搅拌棒进行持续搅拌。以 1cm^2 的所制备的功能化碳纤维膜阴极,质量为50mg, 1cm^2 的BDD电极(NeoCoat)作为阳极。在电芬顿氧化过程中,压缩的空气以 $1\text{L}/\text{min}$ 的速率持续通入电解液中保证电解液中氧气的饱和。电解液为150ml的 $0.05\text{M Na}_2\text{SO}_4$,其中pH为6,聚乙烯(PE)微塑料浓度为 $11.7\text{mg}/\text{ml}$ (总有机碳量为 $10\text{mg}/\text{ml}$)。

[0101] (2) 电化学工作站为CHI660E型号(上海辰华),工作电流为50mA。

[0102] 降解聚乙烯(PE)微塑料的降解效率为:在30h内达到84%的降解率和77%的矿化率。并且,在稳定性测试中,前8次降解循环中性能没有明显的衰退。

[0103] 实施例4

[0104] 一种可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜,包括如下步骤:

[0105] (1) 将直径为400nm的聚丙烯腈纤维膜浸泡在水中,加入盐酸羟胺,用氨水调节pH值为6后加热进行反应(温度为 60°C ,时间为80min)再,反应后将产物进行分离、洗涤和真空干燥(温度为 50°C),得到胺脲修饰的聚丙烯腈纤维膜;其中,聚丙烯腈纤维膜与水的质量比为1:333;聚丙烯腈纤维膜与盐酸羟胺的质量比为1:0.05。

[0106] (2) 将制得的胺脲修饰的聚丙烯腈纤维膜浸入持续搅拌(磁力搅拌的转速为520rpm)的含有镍盐($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)的水溶液中,随后在水热釜中进行自组装反应(温度为 220°C ,时间为180min,反应结束后将产物进行分离和洗涤,其中,胺脲修饰的聚丙烯腈纤维膜与水的质量比为1:100;胺脲修饰的聚丙烯腈纤维膜与镍盐的质量比为1:0.5;

[0107] (3) 将洗涤后的产物在还原气氛下煅烧,煅烧的升温速率为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$,热解温度为 600°C ,保温时间为60min;还原气氛为 H_2/Ar 的混合气体; H_2 在还原气氛中的质量分数为50%;得到可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜。

[0108] 制备的可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜中,钴纳米颗粒的平均粒径为20nm。

[0109] 将制备的可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜用于吸附和降解微塑料:

[0110] (1) 电芬顿氧化过程在装有两个电极的250ml的圆柱形玻璃槽中进行,并用PTFE磁力搅拌棒进行持续搅拌。以 1cm^2 的所制备的功能化碳纤维膜阴极,质量为50mg, 1cm^2 的BDD电极(NeoCoat)作为阳极。在电芬顿氧化过程中,压缩的空气以 $1\text{L}/\text{min}$ 的速率持续通入电解液中保证电解液中氧气的饱和。电解液为150ml的 $0.05\text{M Na}_2\text{SO}_4$,其中pH为5,聚乙烯(PE)微塑料浓度为 $35.1\text{mg}/\text{ml}$ (总有机碳量为 $30\text{mg}/\text{ml}$)。

[0111] (2) 电化学工作站为CHI660E型号(上海辰华),工作电流为80mA。

[0112] 降解聚乙烯(PE)微塑料的降解效率为:在30h内达到86%的降解率和73%的矿化率。并且,在稳定性测试中,前8次降解循环中性能没有明显的衰退。

[0113] 实施例5

[0114] 一种可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜,包括如下步骤:

[0115] (1) 将直径为400nm的聚丙烯腈纤维膜浸泡在水中,加入盐酸羟胺,用碳酸钾调节pH值为9后加热进行反应(温度为 60°C ,时间为90min)再,反应后将产物进行分离、洗涤和真空干燥(温度为 70°C),得到胺脲修饰的聚丙烯腈纤维膜;其中,聚丙烯腈纤维膜与水的质量比为1:333;聚丙烯腈纤维膜与盐酸羟胺的质量比为1:0.02。

[0116] (2) 将制得的胺脲修饰的聚丙烯腈纤维膜浸入持续搅拌(磁力搅拌的转速为520rpm)的含有镍盐($\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)的水溶液中,随后在水热釜中进行自组装反应(温度为 120°C ,时间为180min),反应结束后将产物进行分离和洗涤,其中,胺脲修饰的聚丙烯腈纤维膜与水的质量比为1:100;胺脲修饰的聚丙烯腈纤维膜与钴盐的质量比为1:0.01;

[0117] (3) 将洗涤后的产物在还原气氛下煅烧,煅烧的升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,热解温度为 600°C ,保温时间为60min;还原气氛为 H_2/Ar 的混合气体; H_2 在还原气氛中的质量分数为1%;得到可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜。

[0118] 制备的可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜中,铜纳米颗粒的平均粒径为5nm。

[0119] 将制备的可吸附和降解微塑料的功能化碳纤维膜用于吸附和降解微塑料:

[0120] (1) 电芬顿氧化过程在装有两个电极的250ml的圆柱形玻璃槽中进行,并用PTFE磁力搅拌棒进行持续搅拌。以 1cm^2 的所制备的功能化碳纤维膜阴极,质量为50mg, 1cm^2 的BDD电极(NeoCoat)作为阳极。在电芬顿氧化过程中,压缩的空气以 $1\text{L}/\text{min}$ 的速率持续通入电解液中保证电解液中氧气的饱和。电解液为150ml的 $0.05\text{M Na}_2\text{SO}_4$,其中pH为5,聚乙烯(PE)微塑料浓度为 $11.7\text{mg}/\text{ml}$ (总有机碳量为 $10\text{mg}/\text{ml}$)。

[0121] (2) 电化学工作站为CHI660E型号(上海辰华),工作电流为80mA。

[0122] 降解聚乙烯(PE)微塑料的降解效率为:在30h内达到93%的降解率和85%的矿化率。并且,在稳定性测试中,前8次降解循环中性能没有明显的衰退。