

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2012年8月16日 (16.08.2012)



(10) 国际公布号
WO 2012/106854 A1

- (51) 国际专利分类号:
C23C 18/31 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)
B01J 41/12 (2006.01) B01J 37/16 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2011/073595
- (22) 国际申请日: 2011年5月3日 (03.05.2011)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201110036805.8 2011年2月12日 (12.02.2011) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 南京大学 (NANJING UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路22号, Jiangsu 210093 (CN)。
- (72) 发明人; 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 潘丙才 (PAN, Bingcai) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路22号, Jiangsu 210093 (CN)。 蒋珍茂 (JIANG, Zhenmao) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路22号, Jiangsu 210093 (CN)。 张炜铭 (ZHANG, Weiming) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路22号, Jiangsu 210093 (CN)。 吕路 (LV, Lu) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路22号, Jiangsu 210093 (CN)。 谢英梅 (XIE, Yingmei) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路22号, Jiangsu 210093 (CN)。 张全兴 (ZHANG, Quanxing) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路22号, Jiangsu 210093 (CN)。
- (74) 代理人: 南京知识律师事务所 (ZHISHI LAW FIRM OF INTELLECTUAL PROPERTY); 中国江苏省南京市新模范马路5号南京科技广场B座9楼, Jiangsu 210009 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。
- 根据细则 4.17 的声明:
— 发明人资格(细则 4.17(iv))
- 本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: METHOD FOR REGULATING DISTRIBUTION OF METAL NANO-PARTICLES IN RESIN CARRIER

(54) 发明名称: 一种调控金属纳米颗粒在树脂载体内分布的方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for regulating distribution of metal nano-particles in a resin carrier, which comprises using an ion exchange resin or adsorption resin with an alkali functional group as carrier; loading the resin carrier with the metal, in form of complex anion, via ion exchange; then regulating the distribution of the metal and the compound thereof on the resin carrier by changing the concentration, reaction time and the like of a settling agent or reducing agent in the aqueous solution, wherein the metal nano-particles regulated by the method shows annular distributions of different thicknesses and densities on the resin carrier.

(57) 摘要:

公开了一种调控金属纳米颗粒在树脂载体内分布的方法, 包括: 以具有碱性功能基团的离子交换树脂或吸附树脂为载体, 先将金属以络合阴离子的形式通过离子交换作用导入到树脂载体上, 然后通过改变水溶液中沉降剂或还原剂的浓度、反应时间等调控金属及其化合物在树脂载体上的分布状态, 其中该方法调控出的金属纳米颗粒在树脂载体上可呈现不同厚度和密度的环状分布。

WO 2012/106854 A1

说明书

一种调控金属纳米颗粒在树脂载体内分布的方法

技术领域

本发明涉及一种调控金属纳米颗粒在树脂载体内分布的方法，更具体的说是一种通过改变还原剂或沉淀剂的扩散性能来调控金属纳米颗粒在树脂载体内分布的方法。

背景技术

金属有机-无机复合材料已广泛应用于环境保护、化工催化等领域。目前相关研究主要侧重于这类新型复合材料的制备方法、结构表征与工作性能，而对其结构调控及与性能之间的关系研究报道较少。国外有学者在研究阴离子交换树脂和 γ - Al_2O_3 固载 Pd-Cu 双金属复合催化剂还原硝酸根时发现，较低分压 H_2 还原的金属催化剂主要分布于载体外围，而用 NaBH_4 还原的金属则均匀分布于整个载体。分布在外围的金属催化剂具有较高反应活性，对产物 N_2 的选择性高，金属流失少；而均匀分布的材料活性较低，对 N_2 的选择性低，金属流失较多(Gašparovičová, D., Králik, M., Hronec, M., et al., Reduction of nitrates dissolved in water over palladium-copper catalysts supported on a strong cationic resin. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2006, 244, 258-266; Gašparovičová, D., Králik, M., Hronec, M., et al., Supported Pd-Cu catalysts in the water phase reduction of nitrates: Functional resin versus alumina. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2007, 264, 93-102)。另有研究者用蒙脱石作为模板和载体制备亚纳米级的 ZVI 时也发现，随着 $\text{NaBH}_4/\text{Fe(III)}$ 摩尔比的增加，ZVI 的含量增加，且硝基苯被还原为苯胺的效率升高(Gu, C., Jia, H. Z., Li, H., et al., Synthesis of highly reactive subnano-sized zero-valent iron using smectite clay templates. Environmental Science & Technology 2010, 44, 4258-4263)。

2005 年南京大学申请了《一种树脂基除砷吸附剂的制备方法》专利（ZL 200510095177.5），该专利是将水合氧化铁颗粒固载于阴离子交换树脂内表面。2009 年南京大学申请了《一种催化降解污染物的载零价铁纳米复合树脂及其制备方法》（申请号：200910028413.X；公开号：CN101474560），该专利是将零价铁纳米颗粒固载到具有阴离子交换基团的树脂载体上。2009 年南京大学申请了《一种阴离子树脂基负载 CdS 复合材料及其制备方法》（申请号：

说明书

200910232275.7; 公开号: CN101716525A), 该专利是将 CdS 纳米颗粒固载到具有阴离子交换基团的树脂载体上。这些成果均未阐述对无机金属颗粒分布的调控方法及其对性能的影响。

发明内容

1、发明要解决的技术问题

本发明的目的是提供一种调控金属纳米颗粒在树脂载体内分布的方法, 亦即通过改变金属在树脂相内的还原或沉积速度来调控金属纳米颗粒在树脂载体内分布。

2、技术方案

本发明的原理: 以碱性阴离子交换树脂为载体, 通过离子交换作用导入 FeCl_4^- 、 CdCl_4^{2-} 、 PdCl_4^{2-} 等金属无机络合阴离子, 并用沉积剂或还原剂将纳米金属颗粒固定于其中。这一固定化过程中有两种作用同时进行。一是 FeCl_4^- 、 CdCl_4^{2-} 、 PdCl_4^{2-} 等金属无机络合阴离子遇水水解, 金属易以阳离子的形式从载体上流失; 二是沉积或还原作用, 这种作用可将金属及其化合物固定在载体上。本发明拟通过调控沉积剂或还原剂的扩散性能来改变上述两种作用的强弱对比, 从而实现金属纳米颗粒在树脂相内的分布调控。沉积或还原作用的速度越快, 强度越高, 金属及其化合物越能在载体树脂上获得较均匀的分布, 也即环状分布的厚度较大。

一种调控金属纳米颗粒在树脂载体内分布的方法, 其步骤为:

(A) 以具有碱性功能基团和树脂骨架为苯乙烯系或丙烯酸系的离子交换树脂或吸附树脂为载体, 将水溶液中的 FeCl_4^- 、 CdCl_4^{2-} 或 PdCl_4^{2-} 络合阴离子通过离子交换作用导入树脂内;

(B) 用沉积剂或者还原剂通过沉积或者还原反应将金属固定在树脂载体上, 随着沉积剂或还原剂浓度的增加和反应时间的延长, 金属及其化合物纳米颗粒在树脂载体上呈现由外到内的不同厚度与密度的环状分布。

步骤(A)中的载体树脂为具有碱性功能基团的离子交换与吸附树脂, 树脂骨架为苯乙烯系或丙烯酸系, 树脂骨架上含有叔氨基、季氨基或碱性杂环基团, 树脂的平均孔径在 1-100nm 之间。

步骤(A)中的载体树脂为 D-201、D-301、NDA-900、Amberlite IRA-900、Amberlite IRA-958、Amberlite IRA-96、Purolite C-100、Purolite A500、WBR109、

说明书

NDA-88 或 NDA-99 树脂。

步骤(A)中的 FeCl_4^- 、 CdCl_4^{2-} 、 PdCl_4^{2-} 等金属无机络合阴离子在水溶液中的浓度为 0.1~2mol/L, 树脂载体与金属络合阴离子溶液的固液比为 0.1~20g/L。

步骤(B)中的沉积剂包括 NaOH、 Na_2S 等, 还原剂包括 NaBH_4 、 KBH_4 等, 沉积剂和还原剂的浓度(质量百分比)范围为 0.5%~10%, 树脂载体与含有沉积剂或还原剂的溶液的固液比为 0.1~20g/L。

步骤(B)中的反应时间为 0.5~30min, 沉积或者还原过程需在超声振荡或者搅拌的条件下进行。

步骤(B)中的金属及其化合物包括水合氧化铁、CdS、零价铁、零价钯等。

步骤(B)中的金属及其化合物纳米颗粒在树脂载体上呈现的环状分布的厚度与载体树脂半径的比值为 5%~100%。

3、有益效果

本发明提供的一种调控金属纳米颗粒在树脂载体内分布的方法所制得复合材料中, 金属及其化合物纳米颗粒在树脂载体上呈现的环状分布厚度可以实现人为调控, 这一厚度与载体树脂半径的比值可为 5%~100%。这种不同厚度的金属分布对于无机-有机复合材料的性能(如反应活性、反应选择性、金属稳定性等)具有重要影响。具有较薄分布厚度的金属复合材料对于制备高性能复合光催化剂具有重要意义; 具有较厚分布厚度的金属复合材料在氧化还原反应及吸附分离等过程中往往可表现出化学活性高、反应速率快、金属流失少等优点。

附图说明

图 1 为实施例 1 制备得到的材料的扫描电子显微图;

图 2 为实施例 2 制备得到的材料的扫描电子显微图;

图 3 为实施例 3 制备得到的材料的扫描电子显微图;

图 4 为实施例 4 制备得到的材料的扫描电子显微图;

图 5 为实施例 5 制备得到的材料的扫描电子显微图;

图 6 为实施例 6 制备得到的材料的扫描电子显微图;

图 7 为实施例 7 制备得到的材料的扫描电子显微图;

图 8 为实施例 8 制备得到的材料的扫描电子显微图;

图 9 为实施例 9 制备得到的材料的扫描电子显微图。

说明书

具体实施方式

以下通过实施例进一步说明本发明

实施例 1:

将 5gD-201 树脂加入 2mol/L 的 FeCl_4^- 溶液中, 固液比为 10g/L。振荡, 使 FeCl_4^- 和树脂发生离子交换反应 4h, 过滤。将浓度(重量百分比)为 0.9%的 NaBH_4 或 KBH_4 溶液与之混合, 超声振荡下反应 15min, 然后用无氧水洗涤。40°C下真空干燥 24h。制得的纳米零价铁分布在树脂载体外围, 其厚度占载体剖面半径的 25%左右。此材料的扫描电子显微图片如图 1 所示。

此复合材料在溶液初始 pH=2 时还原 50mg/L NO_3^- -N 的转化率为 40%, Fe 的流失率为 90%; pH=6 时产物 NH_4^+ 生成速率为 0.010min^{-1} 。

实施例 2:

将 5gD-201 树脂加入 2mol/L 的 FeCl_4^- 溶液中, 固液比为 10g/L。振荡, 使 FeCl_4^- 和树脂发生离子交换反应 4h, 过滤。将浓度为 1.8%的 NaBH_4 或 KBH_4 溶液与之混合, 超声振荡下反应 15min, 然后用无氧水洗涤。40°C下真空干燥 24h。制得的纳米零价铁分布在树脂载体外围, 其厚度占载体剖面半径的 50%左右。此材料的扫描电子显微图片如图 2 所示。

此复合材料在溶液初始 pH=2 时还原 50mg/L NO_3^- -N 的转化率为 44%, Fe 的流失率为 76%; pH=6 时产物 NH_4^+ 生成速率为 0.018min^{-1} 。

实施例 3:

将 5gD-201 树脂加入 2mol/L 的 FeCl_4^- 溶液中, 固液比为 10g/L。振荡, 使 FeCl_4^- 和树脂发生离子交换反应 4h, 过滤。将浓度为 3.6%的 NaBH_4 或 KBH_4 溶液与之混合, 超声振荡下反应 15min, 然后用无氧水洗涤。40°C下真空干燥 24h。制得的纳米零价铁分布在树脂载体外围, 其厚度占载体剖面半径的 80%左右。此材料的扫描电子显微图片如图 3 所示。

此复合材料在溶液初始 pH=2 时还原 50mg/L NO_3^- -N 的转化率为 45%, Fe 的流失率为 73%; pH=6 时产物 NH_4^+ 生成速率为 0.021min^{-1} 。

实施例 4:

将 5g D-201 树脂加入 2mol/L 的 FeCl_4^- 溶液中, 固液比为 10g/L。振荡, 使 FeCl_4^- 和树脂发生离子交换反应 4h, 过滤。将浓度为 7.2%的 NaBH_4 或 KBH_4 溶

说明书

液与之混合，超声振荡下反应 15min，然后用无氧水洗涤。40℃下真空干燥 24h。制得的纳米零价铁均匀分布在树脂载体整个剖面，其厚度占载体剖面半径的 100%。此材料的扫描电子显微图片如图 4 所示。

此复合材料在溶液初始 pH=2 时还原 50mg/LNO₃⁻-N 的转化率为 49%，Fe 的流失率为 70%；pH=6 时产物 NH₄⁺生成速率为 0.024min⁻¹。

实施例 5:

将 5g D201 树脂树脂加入 0.1mol/L 的 CdCl₄²⁻溶液中，固液比为 0.1g/L。振荡，使 CdCl₄²⁻和树脂发生离子交换反应 24h，过滤。将浓度为 1.0%的 Na₂S 溶液与之混合，超声振荡下反应 0.5min，然后用蒸馏水洗涤。40℃下真空干燥 24h。制得的纳米 CdS 分布在树脂载体外围，其厚度占载体剖面半径的约 10%。此材料的扫描电子显微图片如图 5 所示。

此复合材料能在 5 小时内将 50mL 浓度为 20mg/L 的罗丹明 B 染料溶液降解 95%。

实施例 6:

将 5g D201 树脂树脂加入 0.1mol/L 的 CdCl₄²⁻溶液中，固液比为 0.1g/L。振荡，使 CdCl₄²⁻和树脂发生离子交换反应 24h，过滤。将浓度为 1.0%的 Na₂S 溶液与之混合，超声振荡下反应 1min，然后用蒸馏水洗涤。40℃下真空干燥 24h。制得的纳米 CdS 分布在树脂载体外围，其厚度占载体剖面半径的约 40%。此材料的扫描电子显微图片如图 6 所示。

此复合材料能在 6 小时内将 50mL 浓度为 20mg/L 的罗丹明 B 染料溶液降解 95%。

实施例 7:

将 5g D-201 树脂树脂加入 0.1mol/L 的 CdCl₄²⁻溶液中，固液比为 0.1g/L。振荡，使 CdCl₄²⁻和树脂发生离子交换反应 24h，过滤。将浓度为 1%的 Na₂S 溶液与之混合，超声振荡下反应 1.5min，然后用蒸馏水洗涤。40℃下真空干燥 24h。制得的纳米 CdS 分布在树脂载体外围，其厚度占载体剖面半径的约 80%。此材料的扫描电子显微图片如图 7 所示。

此复合材料能在 6 小时内将 50mL 浓度为 20mg/L 的罗丹明 B 染料溶液降解 95%。

说明书

实施例 8:

将 5g D-201 树脂加入 2mol/L 的 FeCl_4^- 溶液中, 固液比为 10g/L。振荡, 使 FeCl_4^- 和树脂发生离子交换反应 4h, 过滤。将浓度为 4% 的 NaOH 溶液与之混合, 搅拌下反应 30min, 然后用蒸馏水洗涤。40°C 下真空干燥 24h。制得的纳米水合氧化铁分布在树脂载体外围, 其厚度占载体剖面半径的 30% 左右。此材料的扫描电子显微图片如图 8 所示。

此复合材料对浓度为 60mg/L 的 As(V) 的溶液的吸附动力学在 100min 内即可达到平衡, 准二级速率常数为 0.00293g/mg · min。

实施例 9:

将 5g D-201 树脂加入 2mol/L 的 FeCl_4^- 溶液中, 固液比为 10g/L。振荡, 使 FeCl_4^- 和树脂发生离子交换反应 4h, 过滤。将浓度为 8% 的 NaOH 溶液与之混合, 搅拌下反应 30min, 然后用蒸馏水洗涤。40°C 下真空干燥 24h。制得的纳米水合氧化铁分布在树脂载体外围, 其厚度占载体剖面半径的 70% 左右。此材料的扫描电子显微图片如图 9 所示:

此复合材料对浓度为 60mg/L 的 As(V) 的溶液的吸附动力学在 80min 内即可达到平衡, 准二级速率常数为 0.00189g/mg · min。

实施例 10:

将实施例 1-9 中的 D-201 树脂换成 D-301 或 NDA-900 或 Amberlite IRA-900 或 Amberlite IRA-958 或 Amberlite IRA-96 或 Purolite C-100 或 Purolite A500 或 WBR109 或 NDA-88 或 NDA-99 树脂; FeCl_4^- 、 CdCl_4^{2-} 、 PdCl_4^{2-} 等金属无机络合阴离子在水溶液中的浓度在 0.1~2mol/L, 固液比为 0.1~20g/L; 沉积剂包括 NaOH、 Na_2S 等, 还原剂包括 NaBH_4 、 KBH_4 等, 其固液比为 0.1~20g/L, 浓度(质量百分比)范围为 0.5%~10%; 反应时间为 0.5~30min, 沉积或者还原过程需在超声振荡或者搅拌的条件下进行; 金属及其化合物包括水合氧化铁、CdS、零价铁、零价钡等; 随着沉积剂或还原剂浓度的增加、反应时间的延长, 金属及其化合物纳米颗粒在树脂载体上呈现的环状分布的厚度与载体树脂半径的比值为 5%~100%。

权利要求书

1. 一种调控金属纳米颗粒在树脂载体内分布的方法，其步骤为：

(A) 以具有碱性功能基团和树脂骨架为苯乙烯系或丙烯酸系的离子交换树脂或吸附树脂为载体，将水溶液中的 FeCl_4^- 、 CdCl_4^{2-} 或 PdCl_4^{2-} 络合阴离子通过离子交换作用导入树脂内；

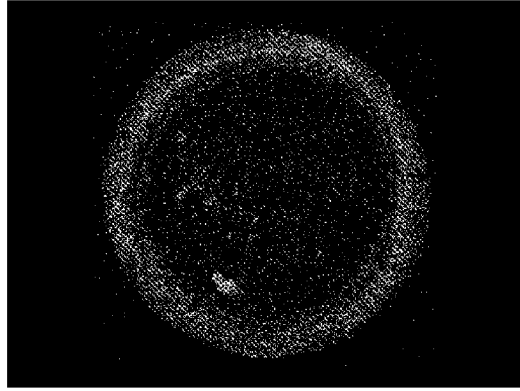
(B) 用沉积剂或者还原剂通过沉积或者还原反应将金属固定在树脂载体上，随着沉积剂或还原剂浓度的增加和反应时间的延长，金属及其化合物纳米颗粒在树脂载体上呈现由外到内的不同厚度与密度的环状分布。
2. 根据权利要求 1 所述的一种调控金属纳米颗粒在树脂载体内分布的方法，其特征在于步骤 (A) 中的载体树脂骨架上含有叔氨基、季氨基或碱性杂环基团，载体树脂的平均孔径在 1-100nm 之间。
3. 根据权利要求 2 所述的一种调控金属纳米颗粒在树脂载体内分布的方法，其特征在于步骤 (A) 中的载体树脂为 D-201、D-301、NDA-900、Amberlite IRA-900、Amberlite IRA-958、Amberlite IRA-96、Purolite C-100、Purolite A500、WBR109、NDA-88 或 NDA-99 树脂。
4. 根据权利要求 3 所述的一种调控金属纳米颗粒在树脂载体内分布的方法，其特征在于步骤 (A) 中的 FeCl_4^- 、 CdCl_4^{2-} 或 PdCl_4^{2-} 金属络合阴离子在水溶液中的浓度为 0.1~2 mol/L，树脂载体与金属络合阴离子溶液的固液比为 0.1~20 g/L。
5. 根据权利要求 1~4 中任一项所述的一种调控金属纳米颗粒在树脂载体内分布的方法，其特征在于步骤 (B) 中的沉积剂为 NaOH 或 Na_2S ，还原剂为 NaBH_4 或 KBH_4 。
6. 根据权利要求 5 所述的一种调控金属纳米颗粒在树脂载体内分布的方法，其特征在于步骤 (B) 中的沉积剂或还原剂的质量百分比浓度为 0.5%~10%，树脂载体与含有沉积剂或还原剂的溶液的固液比为 0.1~20g/L。
7. 根据权利要求 6 所述的一种调控金属纳米颗粒在树脂载体内分布的方法，其特征在于步骤 (B) 中的反应时间为 0.5~30 min。
8. 根据权利要求 6 所述的一种调控金属纳米颗粒在树脂载体内分布的方法，其特征在于步骤 (B) 中的金属及其化合物为水合氧化铁、CdS、零价铁、零价钯或复合金属。
9. 根据权利要求 6 所述的一种调控金属纳米颗粒在树脂载体内分布的方法，其

权 利 要 求 书

特征在于步骤(B)中的金属及其化合物纳米颗粒在树脂载体上呈现的环状分布的厚度为载体树脂半径的5%~100%。

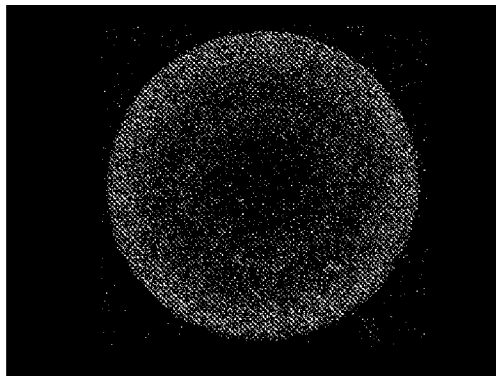
10. 根据权利要求6所述的一种调控金属纳米颗粒在树脂载体内分布的方法,其特征在于步骤(B)中的沉积或者还原过程需在超声振荡或者搅拌下进行。

说明书附图



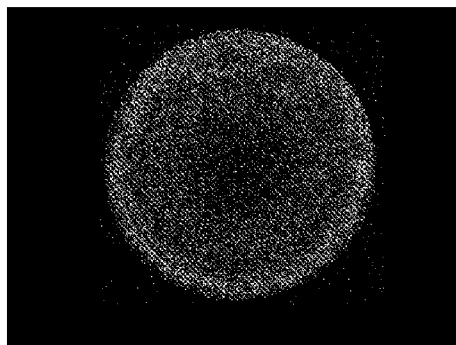
Fe Ka1

图 1



Fe Ka1

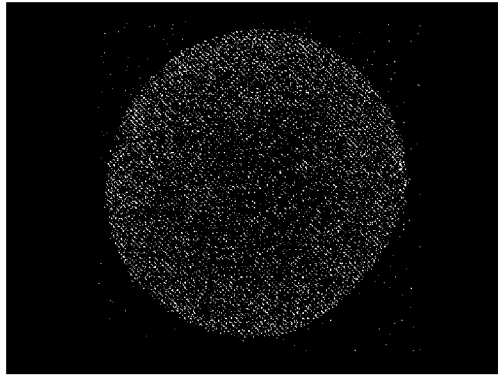
图 2



Fe Ka1

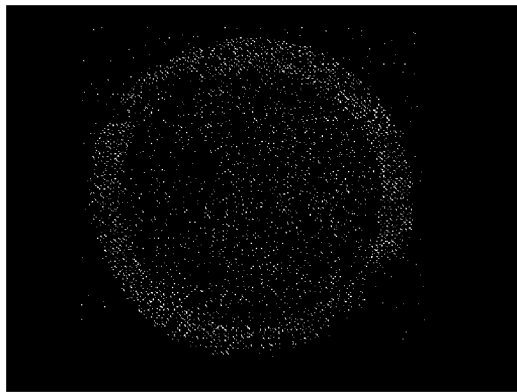
图 3

说明书附图



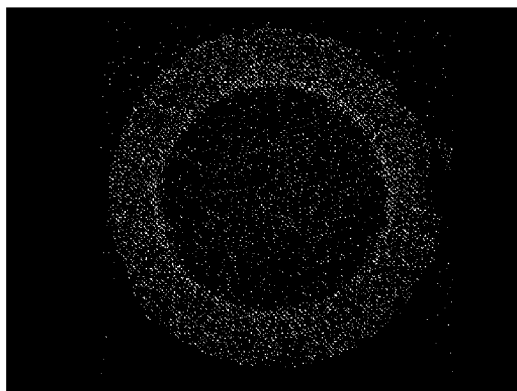
Fe Ka1

图 4



Cd La1

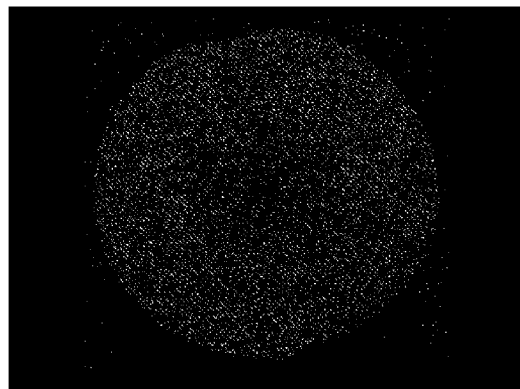
图 5



Cd La1

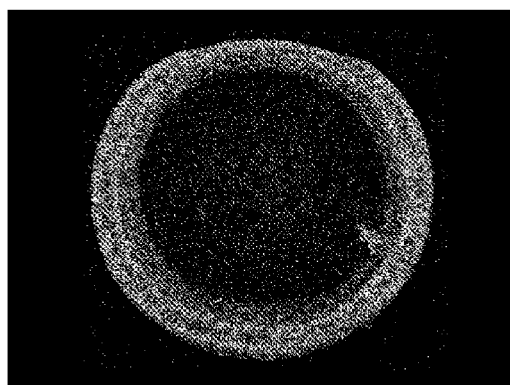
图 6

说明书附图



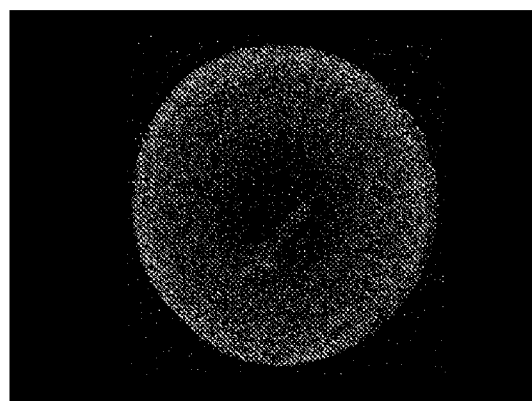
Cd La1

图 7



Fe Ka1

图 8



Fe Ka1

图 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2011/073595

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C23C, B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, resin, metal, nano?particle?, particle?, complex, carrier, settl???, reduc???, FeCl₄⁻, CdCl₄⁻, PdCl₄⁻

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN101716525A (UNIV NANJING) 02 Jun.2010 (02.06.2010) paras. 0012-0017, examples 10-11 of the description	1-10
X	CN101708464A (UNIV NANJING) 19 May 2010 (19.05.2010) paras. 0013-0022, examples 9-11 of the description	1-10
A	JP2000170078A (NIPPON SODA CO et al.) 20 Jun. 2000 (20.06.2000) whole document	1-10
A	US6228480B1 (NIPPON SODA CO) 08 May 2001 (08.05.2001) whole document	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&”document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search 01 Nov. 2011 (01.11.2011)	Date of mailing of the international search report 24 Nov. 2011 (24.11.2011)
--	--

Name and mailing address of the ISA/CN
The State Intellectual Property Office, the P.R.China
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China
100088
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer
XU, Xuefeng
Telephone No. (86-10)62084843

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2011/073595

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN101716525A	02.06.2010	NONE	
CN101708464A	19.05.2010	NONE	
JP2000170078A	20.06.2000	JP4233654B2	04.03.2009
US6228480B1	08.05.2001	WO9700134A1	03.01.1997
		JP9310039A	02.12.1997
		JP9502929T2	25.08.1998
		EP0923988A1	23.06.1999
		JP3038599B2	08.05.2000
		KR19990028236A	15.04.1999
		KR100280910B	01.02.2001
		CN1188428A	22.07.1998
		CN1081490C	27.03.2002
		EP0923988B1	09.04.2008
		DE69637493E	21.05.2008
		EP1955768A1	13.08.2008
		DE69637493T2	02.01.2009
		AT391553T	15.04.2008

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/073595

CONTINUATION OF A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 18/31 (2006.01)i

B01J 41/12 (2006.01)i

B01J 37/02 (2006.01)i

B01J 37/16 (2006.01)i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2011/073595

A. 主题的分类		
见附加页		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
IPC: C23C, B01J		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, 树脂, 金属, 纳米, 颗粒, 沉积, 还原, 负载, 载体, 络合, resin, metal, nano?particle?, particle?, complex, carrier, settl???, reduc???, FeCl ₄ ⁻ , CdCl ₄ ⁻ , PdCl ₄ ⁻		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN101716525A(南京大学)02.6月2010(02.06.2010)说明书第0012-0017段, 实施例10-11	1-10
X	CN101708464A(南京大学)19.5月2010(19.05.2010)说明书第0013-0022段, 实施例9-11	1-10
A	JP2000170078A(NIPPON SODA CO等)20.6月2000(20.06.2000)全文	1-10
A	US6228480B1(NIPPON SODA CO)08.5月2001(08.05.2001)全文	1-10
<input type="checkbox"/> 其余文件在 C 栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 01.11月2011(01.11.2011)		国际检索报告邮寄日期 24.11月2011(24.11.2011)
ISA/CN 的名称和邮寄地址: 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号100088 传真号: (86-10)62019451		受权官员 徐雪锋 电话号码: (86-10) 62084843

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2011/073595

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101716525A	02.06.2010	无	
CN101708464A	19.05.2010	无	
JP2000170078A	20.06.2000	JP4233654B2	04.03.2009
US6228480B1	08.05.2001	WO9700134A1	03.01.1997
		JP9310039A	02.12.1997
		JP9502929T2	25.08.1998
		EP0923988A1	23.06.1999
		JP3038599B2	08.05.2000
		KR19990028236A	15.04.1999
		KR100280910B	01.02.2001
		CN1188428A	22.07.1998
		CN1081490C	27.03.2002
		EP0923988B1	09.04.2008
		DE69637493E	21.05.2008
		EP1955768A1	13.08.2008
		DE69637493T2	02.01.2009
		AT391553T	15.04.2008

续 A. 主题的分类

C23C 18/31 (2006.01)i

B01J 41/12 (2006.01)i

B01J 37/02 (2006.01)i

B01J 37/16 (2006.01)i