

(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
2018年1月18日 (18.01.2018)

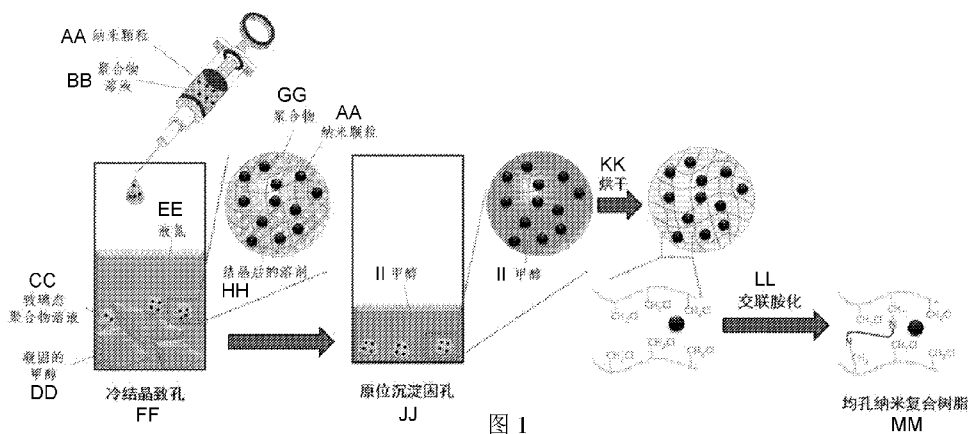


(10) 国际公布号
WO 2018/010417 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 20/26 (2006.01) C02F 1/28 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2017/071884
- (22) 国际申请日: 2017年1月20日 (20.01.2017)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201610555717.1 2016年7月15日 (15.07.2016) CN
- (71) 申请人: 南京大学(NANJING UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路22号, Jiangsu 210093 (CN)。
- (72) 发明人: 潘丙才(PAN, Bingcai); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路22号, Jiangsu 210093 (CN)。张孝林(ZHANG, Xiaolin); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路22号, Jiangsu 210093 (CN)。潘思远(PAN, Siyuan); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路22号, Jiangsu 210093 (CN)。程成(CHENG, Cheng); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路22号, Jiangsu 210093 (CN)。陈泽芳(CHEN, Zefang); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路22号, Jiangsu 210093 (CN)。
- (74) 代理人: 长沙市融智专利事务所(CHANGSHA RONG ZHI PATENT AGENCY); 中国湖南省长沙市雨花区人民中路308号, Hunan 410011 (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,

(54) Title: MESOPOROUS NANOCOMPOSITE RESIN MATRIX, AND MANUFACTURING METHOD AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种树脂基介孔纳米复合材料及其制备方法和应用



- | | |
|--|---|
| AA Nanoparticle | HH Crystallized solvent |
| BB Polymer solution | II Methanol |
| CC Vitreous polymer solution | JJ In-situ precipitation and pore-binding |
| DD Solidified methanol | KK Baking |
| EE Liquid nitrogen | LL Cross-linked amination |
| FF Cold crystallization and pore formation | MM Uniform-pore nanoscale composite resin |
| GG Polymer | |

(57) Abstract: Mesoporous nanocomposite resin matrix, and manufacturing method thereof and application of same in water treatment. The nanocomposite resin matrix has a scaffold with a specific surface area of 50-300 m²/g and a pore diameter of 5-40 nm. The resin matrix scaffold is an aminated polystyrene, and comprises a nanoparticle. A composite is prepared by using the steps of: mixing and melting a linear macromolecular polymer with specified quantities of a (chloromethyl)polystyrene or polyvinyl chloride, then adding a nanoparticle; and performing

WO 2018/010417 A1

BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

— 关于发明人身份(细则4.17(i))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

pre-mixing cold crystallization and pore formation-cross amination. The composite material has the features of an extensive porous structure, structural stability, easily controllable synthesis process, and the like.

(57) 摘要: 一种树脂基介孔纳米复合材料及其制备方法和在水处理中的应用。纳米复合材料具有树脂基的骨架结构, 比表面积为 $50-300\text{m}^2/\text{g}$, 孔径为 $5-40\text{nm}$, 其树脂基的骨架结构为氨基化聚苯乙烯, 树脂基骨架中含有纳米颗粒。复合材料是将线型高分子聚合物与一定量的氯甲基聚苯乙烯或聚氯乙烯混合溶解后掺入纳米颗粒、通过"预混合-冷结晶致孔-交联胺化"等步骤制得。复合材料具有孔结构丰富、结构稳定、合成过程易控制等特点。

一种树脂基介孔纳米复合材料及其制备方法和应用

- [1] 技术领域
- [2] 本发明涉及一种树脂基介孔纳米复合材料及其制备方法和在污废水处理中的应用。
- [3] 背景技术
- [4] 树脂基纳米复合材料在污废水深度处理领域取得了较为理想的效果，具有独特优势。
- [5] 目前，树脂基纳米复合材料一般通过'前驱体导入 - 纳米孔成核'技术制备，即首先将纳米颗粒前驱体离子（或分子）通过浸渍、离子交换、吸附或浓缩等方法进入多孔载体孔道内，再改变条件使前驱体离子（或分子）沉积、生长为纳米颗粒。但是制备过程中难以调节纳米颗粒的含量与形貌；且随着纳米颗粒负载量的上升，树脂孔堵塞严重，极大地限制了污染物在树脂孔内的扩散。
- [6] 聚合物基纳米复合材料还可通过'预混合 - 相分离'技术制备，即首先将纳米颗粒与聚合物溶液混合均匀，再通过温度转变或溶剂转变等方式使聚合物固化成型，从而获得纳米复合材料。然而，该技术所得复合材料孔结构较少，比表面积较小，复合材料的聚合物载体一般不含荷电基团，疏水性较强，不利于极性物质在树脂相中的扩散，难以应用于水相体系。
- [7] 此外，现有的树脂基纳米复合材料普遍存在孔分布较宽、孔结构无序、孔道易堵塞的特点，不利于目标污染物在树脂相中的扩散。
- [8] 发明内容
- [9] 针对现有技术中的树脂基纳米复合材料制备过程中孔道易堵塞、孔结构无序、纳米颗粒含量不易调控，以及基于相分离技术的树脂载体难以功能基化等问题，本发明提供了树脂基介孔纳米复合材料及其制备方法，它通过'预混合 - 冷结晶致孔 - 交联胺化'过程方便制备一种树脂基介孔纳米复合材料，可方便调控树脂孔结构、离子交换容量与纳米颗粒含量等。
- [10] 为了解决上述问题，本发明所采用的技术方案如下：

- [11] 一种树脂基介孔纳米复合材料，其树脂基的骨架结构为氨基化聚苯乙烯，树脂基骨架中含有纳米颗粒。
- [12] 进一步地，所述的复合材料的比表面积为 $50\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ ，孔直径为 $5\sim 40\text{nm}$ 。
- [13] 进一步地，所述的复合材料的阴离子交换容量为 $0.5\sim 3.0\text{mmol/g}$ ，纳米颗粒的质量分数为 $1\sim 30\%$ 。
- [14] 进一步地，所述的树脂基介孔纳米复合材料的红外光谱图中，在 $1650\sim 1630\text{cm}^{-1}$ 、 $1230\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 与 $<1000\text{cm}^{-1}$ 处有特征吸收峰，分别对应 N-H 弯曲振动、C-N 伸缩振动以及纳米颗粒的特征吸收峰。
- [15] 上述的树脂基介孔纳米复合材料的制备方法，其步骤为：
- [16] (1) 将线型聚苯乙烯与氯甲基聚苯乙烯或聚氯乙烯混合后溶解于有机溶剂中，然后加入纳米颗粒配制成混合溶液；
- [17] (2) 向液氮中加入醇溶液，待其完全凝固后向液氮中滴加步骤 (1) 中的混合溶液；放置 $5\sim 48$ 小时使液氮挥发完毕且醇溶液完全熔化，取出其中的树脂小球，用乙醇清洗 $3\sim 5$ 次后烘干即得复合材料；
- [18] (3) 将步骤 (2) 中的复合材料加入胺溶液中反应， $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 24 小时后用乙醇溶液清洗 $3\sim 5$ 次后烘干即得所述的树脂基介孔纳米复合材料。
- [19] 进一步地，步骤 (1) 中的线型聚苯乙烯分子量为 $19\sim 100$ 万；氯甲基聚苯乙烯或聚氯乙烯质量为线型聚苯乙烯的 $0.15\sim 0.8$ 倍；所述的混合溶液中线型聚苯乙烯与氯甲基聚苯乙烯或线型聚苯乙烯与聚氯乙烯的总质量浓度为 $10\sim 70\%$ 。
- [20] 进一步地，步骤 (1) 中所述的有机溶剂为间二甲苯或 N,N- 二甲基甲酰胺。
- [21] 进一步地，步骤 (1) 中所述的纳米颗粒为纳米氧化铁、纳米氧化锰、纳米零价铁以及纳米贵金属颗粒（金、银、铂、钯等），纳米颗粒的直径为 $1\sim 40\text{nm}$ ，纳米颗粒的质量为线型聚苯乙烯与氯甲基聚苯乙烯或线型聚苯乙烯与聚氯乙烯总质量的 $0.01\sim 0.3$ 倍。
- [22] 进一步地，步骤 (2) 中所述的醇溶液为甲醇，醇溶液与混合溶液的体积比为 $(5\sim 20) : 1$ 。
- [23] 进一步地，步骤 (3) 中所述的胺溶液为乙二胺、1,4- 丁二胺、1,5- 戊二胺或 1,6- 己二胺的乙醇溶液，质量浓度为 $2\sim 15\%$ 。

- [24] 进一步地，步骤（3）中胺溶液的体积与聚合物溶液体积相等。
- [25] 上述的一种树脂基介孔纳米复合材料在水处理领域中的应用。
- [26] 相比于现有技术，本发明的有益效果为：
- [27] （1）本发明以微相分离为核心，发明了一种“预混合 - 冷结晶致孔 - 交联胺化”的树脂基介孔纳米复合材料制备方法，该方法简便易行、易于调控，有利于材料的工业化量产；
- [28] （2）本发明的树脂基介孔纳米复合材料孔结构丰富（比表面积 50~300m²/g）且均匀有序，主要为介孔结构，孔直径可在 5~40nm 范围内调控；均匀有序的孔结构有利于提高复合树脂在水处理领域的工作性能；也有利于提高纳米复合树脂的结构均匀性，进而有助于揭示纳米复合树脂的构效关系、提升整体工作性能；
- [29] （3）本发明的树脂基介孔纳米复合材料具有荷电功能基，亲水性强，有利于极性物质在树脂相的扩散，可应用于水相体系；
- [30] （4）本发明的树脂基介孔纳米复合材料的离子交换容量可在较大范围内调控，离子交换容量调控范围为 0.5~3.0mmol/g，且只需调整聚合物溶液中氯甲基聚苯乙烯或聚氯乙烯的比例即可方便实现；复合材料中纳米颗粒的含量易于调控，可在 1~30wt% 范围调控，且只需调节混合溶液中纳米颗粒的质量分数即可。
- [31] 附图说明
- [32] 图 1 为本发明的树脂基介孔纳米复合材料的制备流程示意图；
- [33] 图 2 为本发明实施例 1 中制得的树脂基介孔纳米复合材料（5nmFe₂O₃@PS）的红外光谱（FT-IR）图；
- [34] 图 3 为本发明实施例 1 中制得的树脂基介孔纳米复合材料孔径分布图（5nm Fe₂O₃@PS）；
- [35] 图 4 为本发明实施例 1 中制得的树脂基介孔纳米复合材料 TEM 图（5nmFe₂O₃@PS）；
- [36] 图 5 为本发明实施例 2 中制得的树脂基介孔纳米复合材料孔径分布图（10nm Fe₂O₃@PS）；
- [37] 图 6 为本发明实施例 2 中制得的树脂基介孔纳米复合材料 TEM 图（10nm Fe₂

O₃@PS) ;

[38] 图 7 为本发明实施例 3 中制得的树脂基介孔纳米复合材料孔径分布图 (30nm Fe₂O₃@PS) ;

[39] 图 8 为本发明实施例 3 中制得的树脂基介孔纳米复合材料 TEM 图 (30nm Fe₂O₃@PS) ;

[40] 图 9 为本发明实施例 13 中利用实施例 1 制得的介孔纳米复合材料 (5nm Fe₂O₃@PS) 与其他材料除砷效果图。

[41] 具体实施方式

[42] 下面结合具体实施例对本发明进一步进行描述。

[43] 实施例 1

[44] 树脂基介孔纳米复合材料制备步骤如下 (如图 1 所示) :

[45] (1) 取 30g 分子量为 19 万的聚苯乙烯 (PS) , 与 10g 氯甲基聚苯乙烯 (CMPS) 混合后溶解于 200mL N,N- 二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 加入 6g 平均直径为 5nm 的纳米氧化铁颗粒 (自制) , 搅拌使其充分溶解制得混合溶液;

[46] (2) 向液氮中分批次加入 1000mL 甲醇, 使其完全凝固后向液氮中逐滴滴加混合溶液; 放置 16h 使液氮挥发完毕且甲醇完全融化, 取出容器中已呈固体形态的树脂小球, 用乙醇清洗数次后 50 °C 烘干即得固态小球;

[47] (3) 将固态小球加入质量浓度为 10% 的 1,6- 己二胺乙醇溶液中, 50 °C 下处理 24 小时后用乙醇清洗数次后 50 °C 烘干即得树脂基介孔纳米复合材料。

[48] 本实施例制得的树脂基介孔纳米复合材料呈球形, 红棕色, 直径为 1.7mm 左右。所得树脂基介孔复合材料的红外谱图 (FT-IR) 如图 2 所示, 其中绝大部分吸收峰与聚苯乙烯 (PS) 相同; 但在 1633 、 1221cm⁻¹ 与 825cm⁻¹ 处有新峰出现, 分别对应 -N-H 弯曲振动、 C-N 伸缩振动以及 Fe-O 的特征吸收峰, 表明该复合材料的树脂基骨架为氨基化聚苯乙烯, 复合材料中含有纳米氧化铁。通过 N₂- 吸附脱附仪测定孔结构, 表明其比表面积为 193m²/g , 孔径约为 20nm , 复合材料孔分布如图 3 所示; 通过电子透射电镜 (TEM) 可观察到复合材料中分布有大量直径约为 5nm 的纳米氧化铁颗粒, 如图 4 所示。通过滴定法测定总离子交换容量为 1.1mmol/g , 对复合材料酸化消解后通过原子吸收法 (AAS)

测得含铁量为 10wt%。

[49] **实施例 2**

[50] 树脂基介孔纳米复合材料制备步骤与实施例 1 类似，但将实施例 1 中的 5nm 的氧化铁颗粒（自制）替换为 10nm 的氧化铁颗粒（自制）。

[51] 本实施例制得的树脂基介孔纳米复合材料呈球形，红棕色，直径为 1.7mm 左右，红外图谱中绝大部分吸收峰与聚苯乙烯（PS）相同；但在 1635cm^{-1} 、 1223cm^{-1} 与 820cm^{-1} 处有新峰出现，分别对应 -N-H 弯曲振动、C-N 伸缩振动以及 Fe-O 的特征吸收峰，表明该复合材料的树脂基骨架为氨基化聚苯乙烯，复合材料中含有纳米氧化铁。通过 N_2 - 吸附脱附仪测定孔结构，表明其比表面积为 $200\text{m}^2/\text{g}$ ，孔径约为 21nm，复合材料孔分布如图 5 所示；通过 TEM 可观察到复合材料中分布有大量直径约为 10nm 的纳米氧化铁颗粒，如图 6 所示。通过滴定法测定总离子交换容量为 $1.1\text{mmol}/\text{g}$ ，对复合材料酸化消解后通过原子吸收法（AAS）测得含铁量为 10wt%。

[52] **实施例 3**

[53] 树脂基介孔纳米复合材料制备步骤与实施例 1 类似，但将实施例 1 中的 5nm 的氧化铁颗粒（自制）替换为 30nm 的纳米氧化铁颗粒（自制）。

[54] 本实施例制得的树脂基介孔纳米复合材料呈球形，红棕色，直径为 2.7mm 左右，红外图谱中绝大部分吸收峰与聚苯乙烯（PS）相同；但在 1643cm^{-1} 、 1230cm^{-1} 与 828cm^{-1} 处有新峰出现，分别对应 -N-H 弯曲振动、C-N 伸缩振动以及 Fe-O 的特征吸收峰，表明该复合材料的树脂基骨架为氨基化聚苯乙烯，复合材料中含有纳米氧化铁。通过 N_2 - 吸附脱附仪测定孔结构，表明其比表面积为 $50\text{m}^2/\text{g}$ ，孔径约为 11nm，复合材料孔分布如图 7 所示；通过 TEM 可观察到复合材料中分布有大量直径约为 30nm 的纳米氧化铁颗粒，如图 8 所示。通过滴定法测定总离子交换容量为 $1.1\text{mmol}/\text{g}$ ，对复合材料酸化消解后通过原子吸收法（AAS）测得含铁量为 10wt%。

[55] **实施例 4**

[56] 树脂基介孔纳米复合材料制备步骤与实施例 1 类似，但将实施例 1 中的 5nm 的氧化铁颗粒（自制）替换为 40nm 的氧化锰颗粒（自制）。

[57] 本实施例制得的树脂基介孔纳米复合材料呈球形，黑色，直径为 1.5mm 左右，红外图谱中绝大部分吸收峰与聚苯乙烯（PS）相同；但在 1630、1200 cm^{-1} 与 560 cm^{-1} 处有新峰出现，分别对应 -N-H 弯曲振动、C-N 伸缩振动以及 Mn-O 的特征吸收峰，表明该复合材料的树脂基骨架为氨基化聚苯乙烯，复合材料中含有纳米氧化锰。通过 N_2 - 吸附脱附仪测定孔结构，表明其比表面积为 300 m^2/g ，孔径约为 25 nm；通过滴定法测定总离子交换容量为 1.1 mmol/g ，对复合材料酸化消解后通过原子吸收法（AAS）测得含锰量为 12wt%。

[58] 实施例 5

[59] 树脂基介孔纳米复合材料制备步骤与实施例 1 类似，但将实施例 1 中的 30g 分子量为 19 万的聚苯乙烯（PS）替换为 40g 分子量为 19 万的 PS。

[60] 本实施例制得的树脂基介孔纳米复合材料呈球形，红棕色，直径为 1.7mm 左右，红外图谱中绝大部分吸收峰与聚苯乙烯（PS）相同；但在 1633、1221 cm^{-1} 与 825 cm^{-1} 处有新峰出现，分别对应 -N-H 弯曲振动、C-N 伸缩振动以及 Fe-O 的特征吸收峰，表明该复合材料的树脂基骨架为氨基化聚苯乙烯，复合材料中含有纳米氧化铁。通过 N_2 - 吸附脱附仪测定孔结构，表明其比表面积为 150 m^2/g ，孔径约为 10nm；通过滴定法测定总离子交换容量为 0.75 mmol/g ，对复合材料酸化消解后通过原子吸收法（AAS）测得含铁量为 8wt%。

[61] 实施例 6

[62] 树脂基介孔纳米复合材料制备步骤与实施例 1 类似，但将实施例 1 中的 10g 氯甲基聚苯乙烯（CMPS）替换为 20gCMPS。

[63] 本实施例制得的树脂基介孔纳米复合材料呈球形，红棕色，直径为 0.5mm 左右，红外图谱中绝大部分吸收峰与聚苯乙烯（PS）相同；但在 1638、1223 cm^{-1} 与 825 cm^{-1} 处有新峰出现，分别对应 -N-H 弯曲振动、C-N 伸缩振动以及 Fe-O 的特征吸收峰，表明该复合材料的树脂基骨架为氨基化聚苯乙烯，复合材料中含有纳米氧化铁。通过 N_2 - 吸附脱附仪测定孔结构，表明其比表面积为 170 m^2/g ，孔径约为 10nm；通过滴定法测定总离子交换容量为 3.0 mmol/g ，对复合材料酸化消解后通过原子吸收法（AAS）测得含铁量为 9wt%。

[64] 实施例 7

[65] 树脂基介孔纳米复合材料制备步骤与实施例 1 类似，但将实施例 1 中的 5nm 的氧化铁颗粒（自制）替换为 1nm 的银颗粒（自制）。

[66] 本实施例制得的树脂基介孔纳米复合材料呈球形，黑色，直径为 2.1mm 左右，红外图谱中绝大部分吸收峰与聚苯乙烯（PS）相同；但在 1633 、 1221cm^{-1} 与 625cm^{-1} 处有新峰出现，分别对应 -N-H 弯曲振动、C-N 伸缩振动以及 Ag 的特征吸收峰，表明该复合材料的树脂基骨架为氨基化聚苯乙烯，复合材料中含有纳米银。通过 N_2 - 吸附脱附仪测定孔结构，表明其比表面积为 $270\text{m}^2/\text{g}$ ，孔径约为 35nm ；通过滴定法测定总离子交换容量为 $1.1\text{mmol}/\text{g}$ ，对复合材料酸化消解后通过电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-AES）测得含银量为 16wt%。

[67] 实施例 8

[68] 树脂基介孔纳米复合材料制备步骤与实施例 1 类似，但将实施例 1 中的分子量为 19 万的聚苯乙烯（PS）替换为分子量为 50 万的 PS。

[69] 本实施例制得的树脂基介孔纳米复合材料呈球形，红棕色，直径为 2.7mm 左右，红外图谱中绝大部分吸收峰与聚苯乙烯（PS）相同；但在 1633 、 1221cm^{-1} 与 825cm^{-1} 处有新峰出现，分别对应 -N-H 弯曲振动、C-N 伸缩振动以及 Fe-O 的特征吸收峰，表明该复合材料的树脂基骨架为氨基化聚苯乙烯，复合材料中含有纳米氧化铁。通过 N_2 - 吸附脱附仪测定孔结构，表明其比表面积为 $290\text{m}^2/\text{g}$ ，孔径约为 40nm ；通过滴定法测定总离子交换容量为 $1.2\text{mmol}/\text{g}$ ，对复合材料酸化消解后通过原子吸收法（AAS）测得含铁量为 11wt%。

[70] 实施例 9

[71] 树脂基介孔纳米复合材料制备步骤与实施例 1 类似，但将实施例 1 中的分子量为 19 万的聚苯乙烯（PS）替换为分子量为 100 万的 PS。

[72] 本实施例制得的树脂基介孔纳米复合材料呈球形，红棕色，直径为 2.1mm 左右，红外图谱中绝大部分吸收峰与聚苯乙烯（PS）相同；但在 1633 、 1221cm^{-1} 与 825cm^{-1} 处有新峰出现，分别对应 -N-H 弯曲振动、C-N 伸缩振动以及 Fe-O 的特征吸收峰，表明该复合材料的树脂基骨架为氨基化聚苯乙烯，复合材料中含有纳米氧化铁。通过 N_2 - 吸附脱附仪测定孔结构，表明其比表面积为 $240\text{m}^2/\text{g}$ ，孔径约为 23nm ；通过滴定法测定总离子交换容量为 $1.1\text{mmol}/\text{g}$ ，对复合材料

酸化消解后通过原子吸收法（AAS）测得含铁量为 10wt%。

[73] 实施例 10

[74] 树脂基介孔纳米复合材料制备步骤与实施例 1 类似，但将实施例 1 中的 1,6- 己二胺 1 替换为乙二胺。

[75] 本实施例制得的树脂基介孔纳米复合材料呈球形，红棕色，直径为 1.5mm 左右，红外图谱中绝大部分吸收峰与聚苯乙烯（PS）相同；但在 1630、1230 cm^{-1} 与 830 cm^{-1} 处有新峰出现，分别对应 -N-H 弯曲振动、C-N 伸缩振动以及 Fe-O 的特征吸收峰，表明该复合材料的树脂基骨架为氨基化聚苯乙烯，复合材料中含有纳米氧化铁。通过 N_2 - 吸附脱附仪测定孔结构，表明其比表面积为 300 m^2/g ，孔径约为 5nm；通过滴定法测定总离子交换容量为 1.1 mmol/g ，对复合材料酸化消解后通过原子吸收法（AAS）测得含铁量为 11wt%。

[76] 实施例 11

[77] 树脂基介孔纳米复合材料制备步骤与实施例 1 类似，但将实施例 1 中的 1,6- 己二胺替换为 1,4- 丁二胺。

[78] 本实施例制得的树脂基介孔纳米复合材料呈球形，红棕色，直径为 2.3mm 左右，红外图谱中绝大部分吸收峰与聚苯乙烯（PS）相同；但在 1645、1225 cm^{-1} 与 820 cm^{-1} 处有新峰出现，分别对应 -N-H 弯曲振动、C-N 伸缩振动以及 Fe-O 的特征吸收峰，表明该复合材料的树脂基骨架为氨基化聚苯乙烯，复合材料中含有纳米氧化铁。通过 N_2 - 吸附脱附仪测定孔结构，表明其比表面积为 185 m^2/g ，孔径约为 26nm；通过滴定法测定总离子交换容量为 1.2 mmol/g ，对复合材料酸化消解后通过原子吸收法（AAS）测得含铁量为 10wt%。

[79] 实施例 12

[80] 树脂基介孔纳米复合材料制备步骤与实施例 1 类似，但将实施例 1 中的 1,6- 己二胺替换为 1,5- 戊二胺。

[81] 本实施例制得的树脂基介孔纳米复合材料呈球形，红棕色，直径为 2.3mm 左右，红外图谱中绝大部分吸收峰与聚苯乙烯（PS）相同；但在 1640、1230 cm^{-1} 与 825 cm^{-1} 处有新峰出现，分别对应 -N-H 弯曲振动、C-N 伸缩振动以及 Fe-O 的特征吸收峰，表明该复合材料的树脂基骨架为氨基化聚苯乙烯，复合材料中

含有纳米氧化铁。通过 N_2 - 吸附脱附仪测定孔结构，表明其比表面积为 $215\text{m}^2/\text{g}$ ，孔径约为 16nm ；通过滴定法测定总离子交换容量为 $1.2\text{mmol}/\text{g}$ ，对复合材料酸化消解后通过原子吸收法（AAS）测得含铁量为 $10\text{wt}\%$ 。

[82] 实施例 13

[83] 为论证树脂基介孔纳米复合材料的优越性，可考察其吸附水体中的五价砷（ As(V) ）的表现。选用的树脂基介孔纳米复合材料为本发明实施例 1 制得的 $5\text{nm Fe}_2\text{O}_3@PS$ ；并按照与实施例类似的方法，分别制备介孔未胺化的纳米复合材料 $5\text{nm Fe}_2\text{O}_3@PS-2$ （制备步骤与实施例 1 类似，但将步骤 3 省去）与无孔、未胺化的纳米复合材料 $5\text{nm Fe}_2\text{O}_3@PS-3$ （制备步骤与实施例 1 类似，但将步骤 3 省去、且步骤 2 中不使用液氮），作为对照。具体试验步骤如下：

[84] 利用砷酸钠配置 1000mL As(V) 含量为 $1\text{mg}/\text{L}$ 的溶液，用 0.1M 的 NaOH 和 HCl 溶液调节 pH 在 6.0 附近。分别向溶液中加入三种复合材料，固液比为 $0.5\text{g}/\text{L}$ 。 25°C 下恒温震荡，每隔一段时间取出 0.5mL 溶液测定溶液中残余的 As(V) 含量，以评价材料对 As(V) 的去除性能。

[85] 试验结果如图 9 所示。由图可见，证树脂基介孔纳米复合材料（ $5\text{nm Fe}_2\text{O}_3@PS$ ）无论是在吸附量、还是吸附速率上均较其他材料有显著提升。其中， $5\text{nm Fe}_2\text{O}_3@PS-2$ 相比于 $5\text{nm Fe}_2\text{O}_3@PS-3$ 在吸附量上有显著提高，这是因为丰富的介孔结构使得复合材料中的纳米氧化铁的有效利用位点大大增加。 $5\text{nm Fe}_2\text{O}_3@PS$ 相比于 $5\text{nm Fe}_2\text{O}_3@PS-2$ 在吸附量上的提高是因为修饰上的氨基也可通过离子交换作用吸附一部分 As(V) ；吸附速率明显变快，平衡时间由 200 多小时缩短到 20 小时左右，这是因为氨基化使得复合材料的亲水性大大提高，有利于 As(V) 在复合材料孔道内的扩散。

权利要求书

- [权利要求 1] 1. 一种树脂基介孔纳米复合材料，其特征在于：其树脂基的骨架结构为氨基化聚苯乙烯，树脂基骨架中含有纳米颗粒；所述的复合材料比表面积为 $50\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ ，孔直径为 $5\sim 40\text{nm}$ 。
- [权利要求 2] 2. 根据权利要求 1 所述的一种树脂基介孔纳米复合材料，其特征在于：所述复合材料的阴离子交换容量为 $0.5\sim 3.0\text{mmol/g}$ ，其纳米颗粒的质量分数为 $1\sim 30\%$ 。
- [权利要求 3] 3. 根据权利要求 1 所述的一种树脂基介孔纳米复合材料，其特征在于：所述的树脂基介孔纳米复合材料的红外光谱图中，在 $1650\sim 1630\text{cm}^{-1}$ 、 $1230\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 与 $<1000\text{cm}^{-1}$ 处有特征吸收峰，分别对应 N-H 弯曲振动、C-N 伸缩振动以及纳米颗粒的特征吸收峰。
- [权利要求 4] 4. 根据权利要求 2 所述的一种树脂基介孔纳米复合材料，其特征在于：所述的树脂基介孔纳米复合材料的红外光谱图中，在 $1650\sim 1630\text{cm}^{-1}$ 、 $1230\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 与 $<1000\text{cm}^{-1}$ 处有特征吸收峰，分别对应 N-H 弯曲振动、C-N 伸缩振动以及纳米颗粒的特征吸收峰。
- [权利要求 5] 5. 根据权利要求 1 所述的一种树脂基介孔纳米复合材料，其特征在于：所述的纳米颗粒为纳米氧化铁、纳米氧化锰、纳米零价铁以及纳米贵金属颗粒。
- [权利要求 6] 6. 根据权利要求 5 所述的一种树脂基介孔纳米复合材料，其特征在于：所述的纳米颗粒的直径为 $1\sim 40\text{nm}$ 。
- [权利要求 7] 7. 根据权利要求 5 所述的一种树脂基介孔纳米复合材料，其特征在于：所述贵金属为金、银、铂、钯。
- [权利要求 8] 8. 权利要求 1 中所述的树脂基介孔纳米复合材料的制备方法，其步骤为：
(1) 将线型聚苯乙烯与氯甲基聚苯乙烯或聚氯乙烯混合后溶解于有机溶剂中，然后加入纳米颗粒配制成混合溶液；

(2) 向液氮中加入醇溶液，待其完全凝固后向液氮中滴加步骤(1)中的混合溶液；放置5~48小时使液氮挥发完毕且醇溶液完全熔化，取出其中的树脂小球，用醇清洗3~5次后烘干即得复合材料；

(3) 将步骤(2)中的复合材料加入胺溶液中反应，反应结束后用醇溶液清洗3~5次后烘干即得所述的树脂基介孔纳米复合材料。

[权利要求 9] 9. 根据权利要求 8 所述的一种树脂基介孔纳米复合材料的制备方法，其特征在于：步骤(1)中的线型聚苯乙烯分子量为19~100万；氯甲基聚苯乙烯或聚氯乙烯质量为线型聚苯乙烯的0.15~0.8倍；所述的混合溶液中线型聚苯乙烯与氯甲基聚苯乙烯或聚氯乙烯的总质量浓度为10~70%。

[权利要求 10] 10. 根据权利要求 8 所述的一种树脂基介孔纳米复合材料的制备方法，其特征在于：步骤(1)中所述的有机溶剂为间二甲苯或N,N-二甲基甲酰胺。

[权利要求 11] 11. 根据权利要求 9 所述的一种树脂基介孔纳米复合材料的制备方法，其特征在于：步骤(1)中所述的有机溶剂为间二甲苯或N,N-二甲基甲酰胺。

[权利要求 12] 12. 根据权利要求 8 所述的一种树脂基介孔纳米复合材料的制备方法，其特征在于：步骤(1)中所述的纳米颗粒为纳米氧化铁、纳米氧化锰、纳米零价铁以及纳米贵金属颗粒，纳米颗粒的直径为1~40 nm，纳米颗粒的质量为线型聚苯乙烯与氯甲基聚苯乙烯或聚氯乙烯总质量的0.01~0.3倍。

[权利要求 13] 13. 根据权利要求 12 所述的一种树脂基介孔纳米复合材料的制备方法，其特征在于：所述贵金属为金、银、铂、钯。

[权利要求 14] 14. 根据权利要求 8 所述的一种树脂基介孔纳米复合材料的制备方法，其特征在于：步骤(2)中所述的醇溶液为甲醇，醇溶液与步骤(1)中所述混合溶液的体积比为(5~20):1。

[权利要求 15] 15. 根据权利要求 8 所述的一种树脂基介孔纳米复合材料的制备方法，其特征在于：步骤(3)中所述的胺溶液为乙二胺、

1,4- 丁二胺、 1,5- 戊二胺或 1,6- 己二胺的乙醇溶液，质量浓度为 2~15%；胺溶液的体积与步骤（1）中所述混合溶液的体积相等。

[权利要求 16]

16. 权利要求 1 中所述的一种树脂基介孔纳米复合材料在污废水处理中的应用。

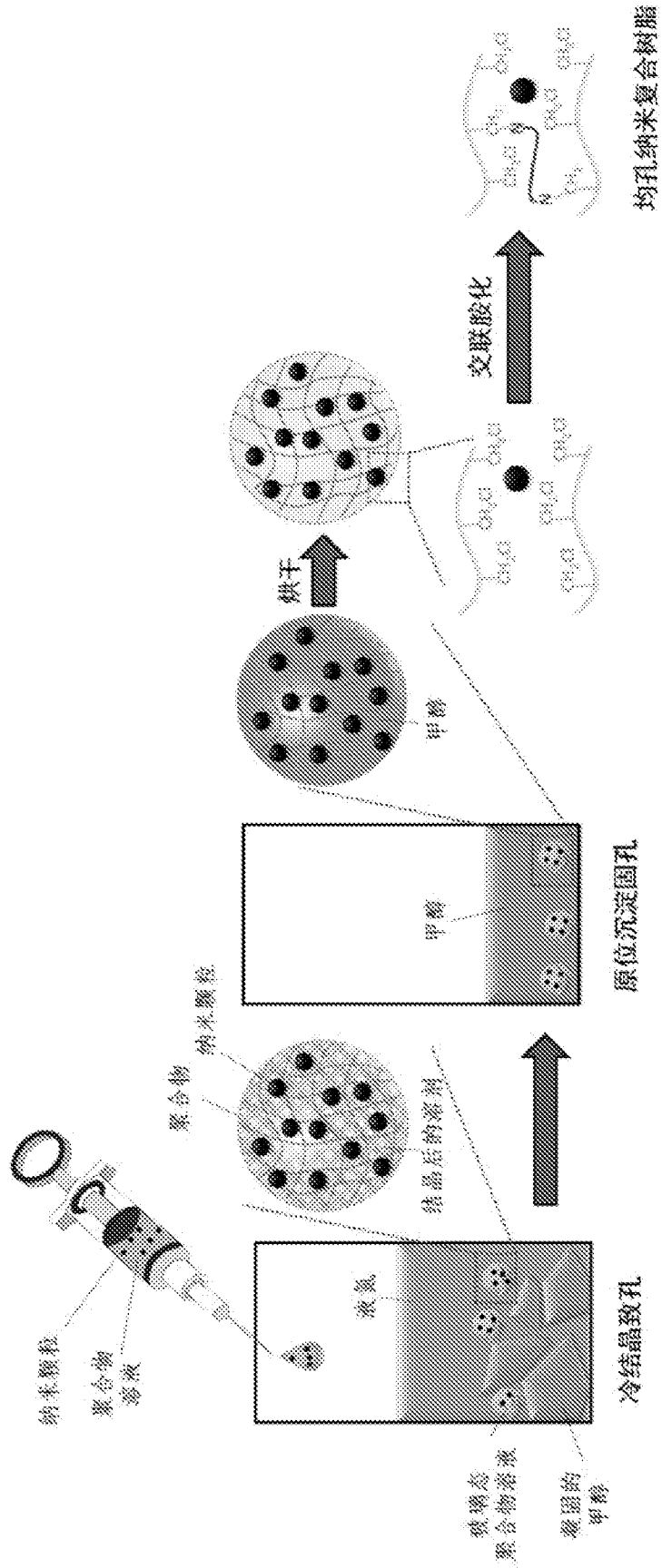


图 1

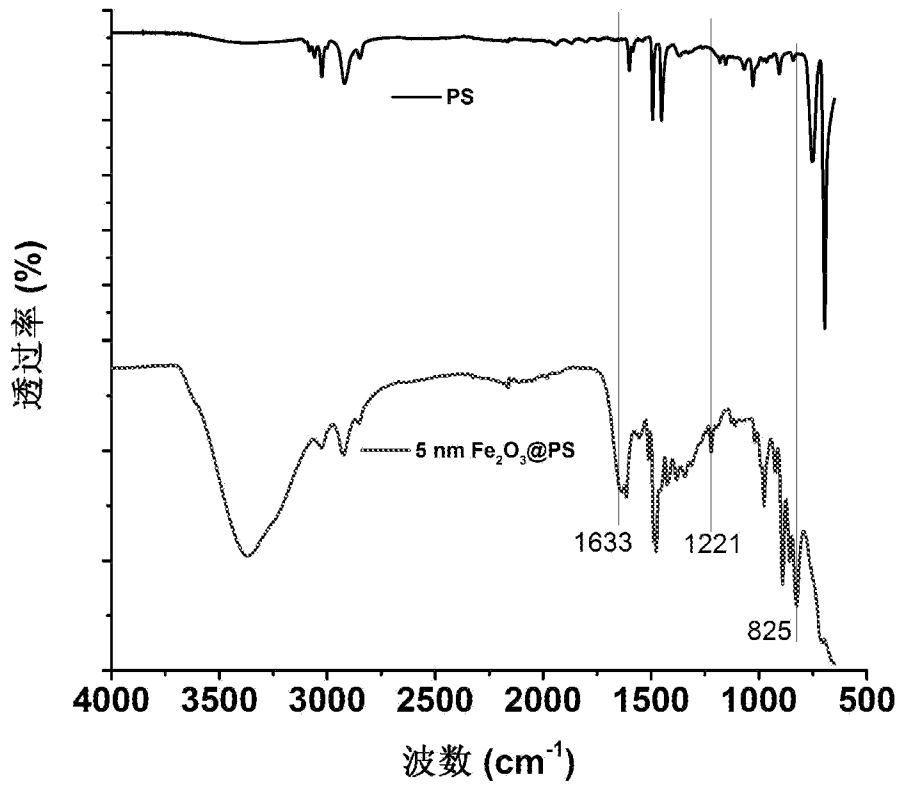


图 2

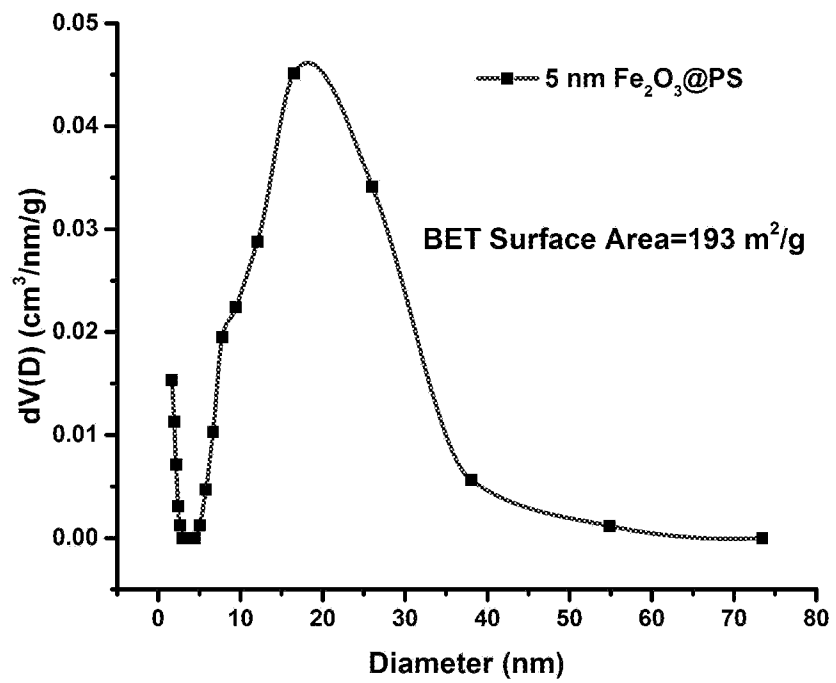


图 3

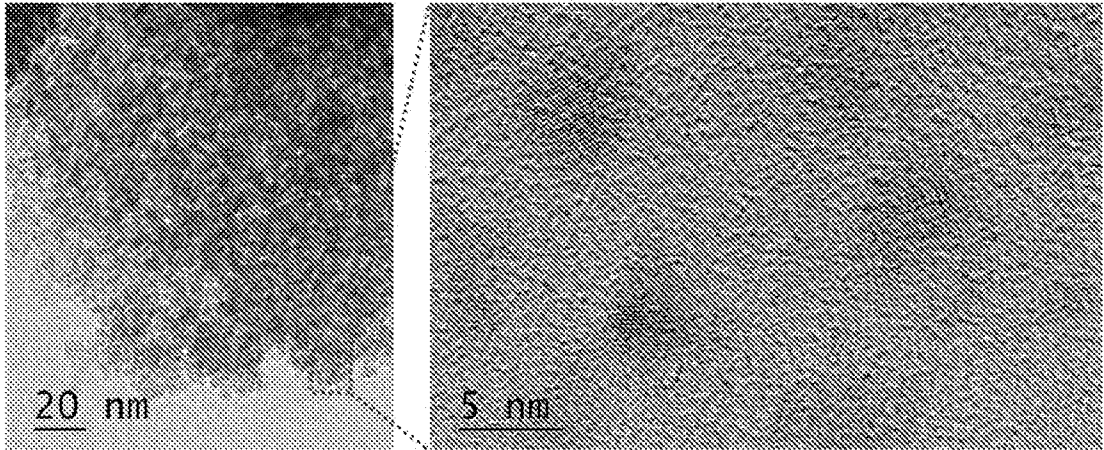


图 4

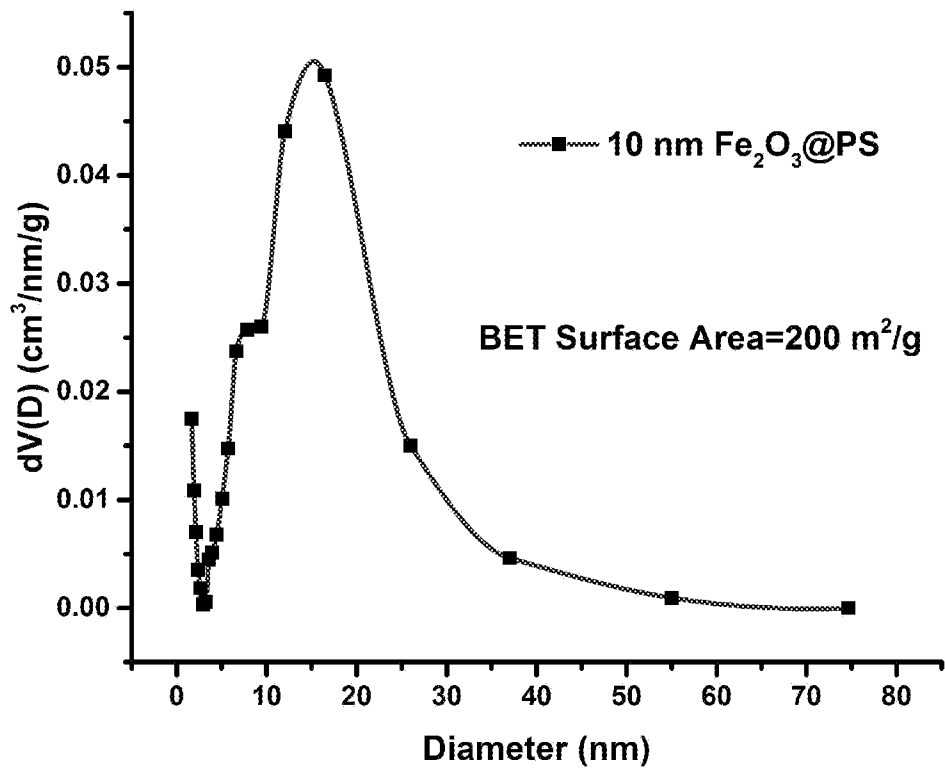


图 5

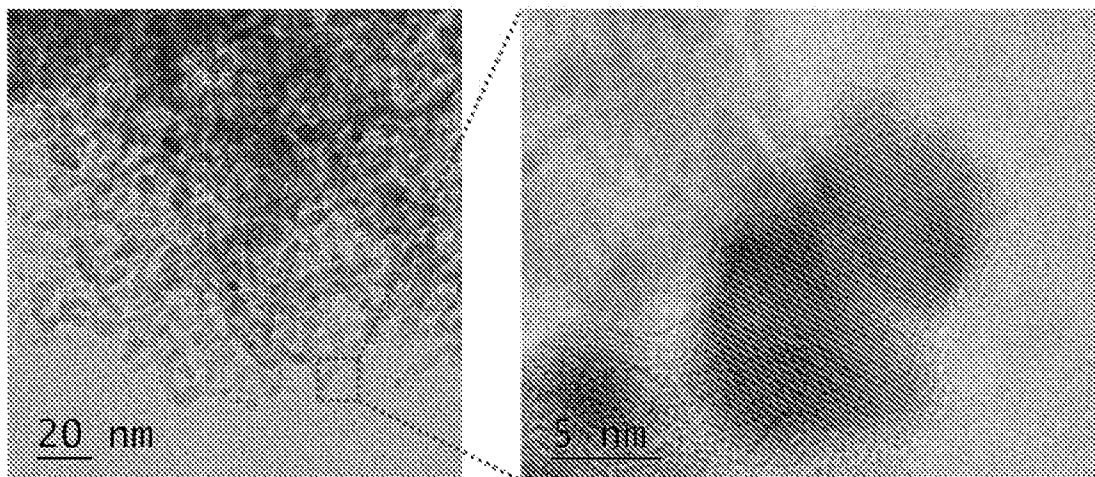


图 6

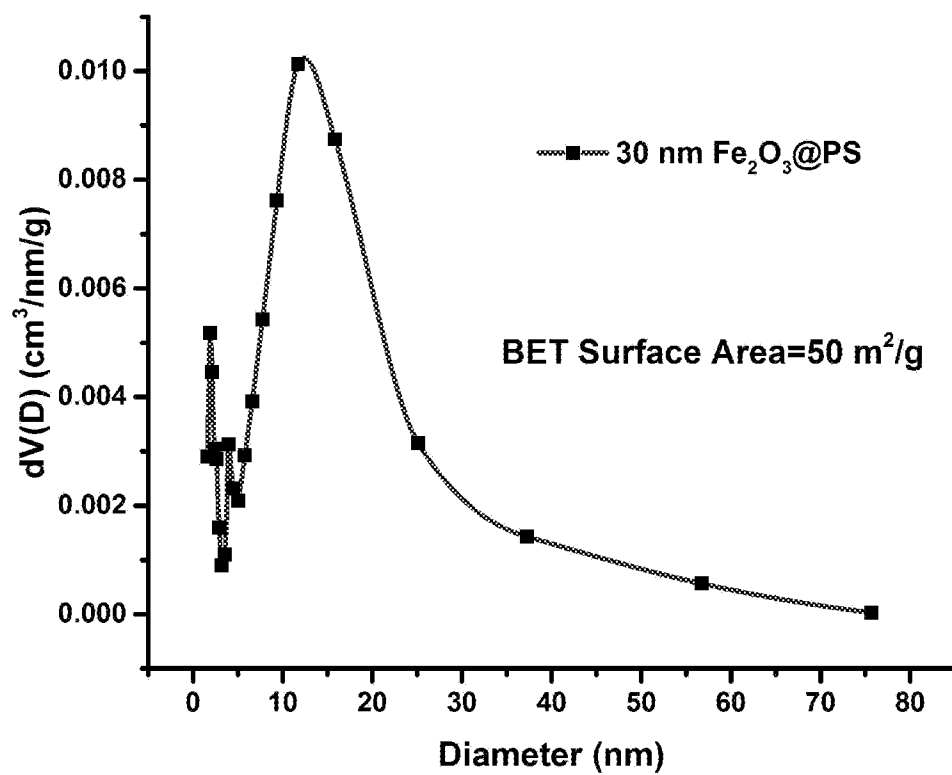


图 7

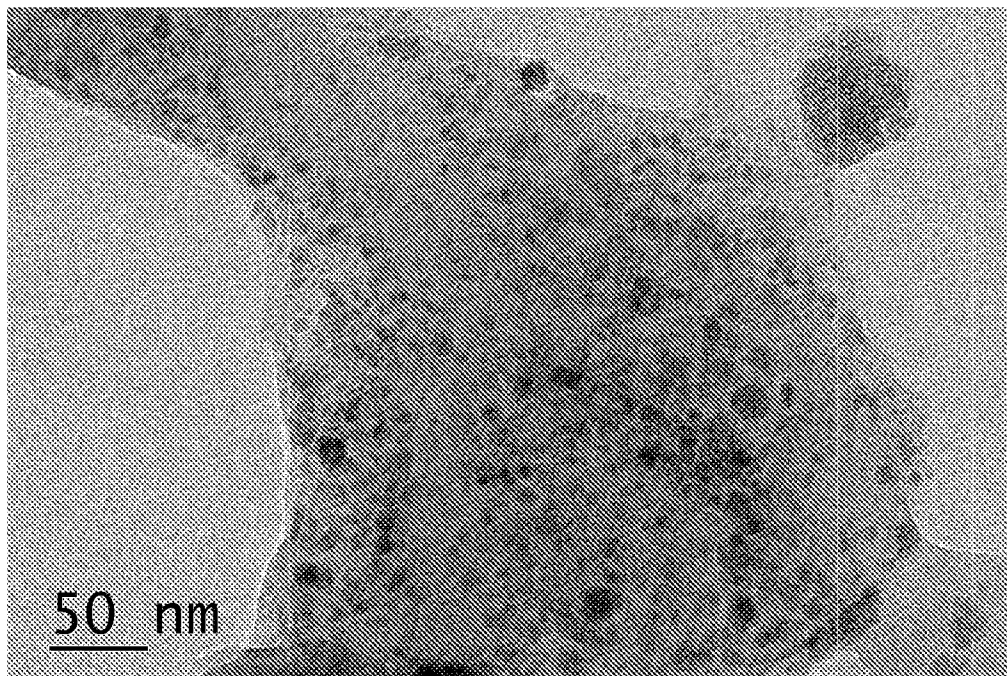


图 8

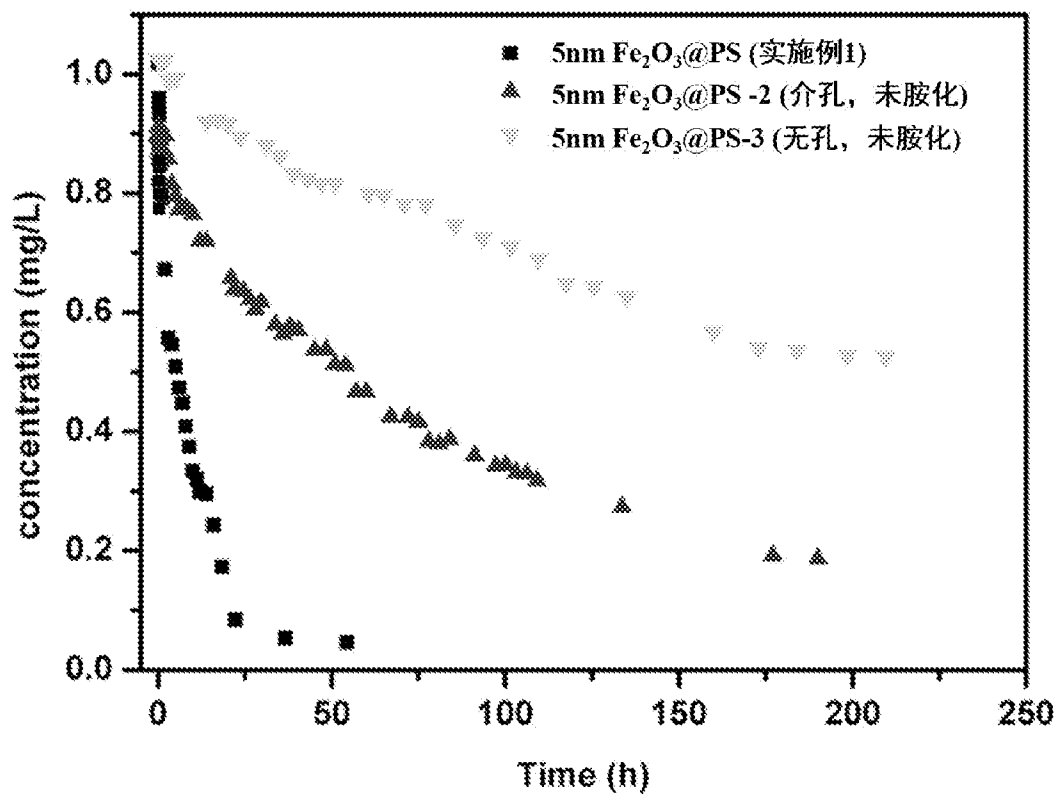


图 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/071884

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 20/26 (2006.01) i; B01J 20/30 (2006.01) i; C02F 1/28 (2006.01) i

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)

B01J 20/-; C02F 1/-

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)

CNABS; CNTXT; CNKI ; WPI ; EPODOC: resin, nano, nm, composite, cool+, liquid nitrogen, ultralow temperature, cold crystal+,
a?sorb, styrene

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 106179264 A (NANJING UNIVERSITY) 07 December 2016 (07.12.2016) claims 1-10, and description, paragraph [0019]	1-16
X	CN 102102198 A (NANJING UNIVERSITY) 22 June 2011 (22.06.2011) description, paragraphs [0006]-[0014], and embodiments 5 and 8	1-7, 16
A	WO 2012025943 A1 (TATA CONSULTANCY SERVICES LTD. et al.) 01 March 2012 (01.03.2012) the whole document	1-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“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)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“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

“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

“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

“&”document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 April 2017

Date of mailing of the international search report
25 April 2017

Name and mailing address of the ISA
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No. (86-10) 62019451

Authorized officer
PAN, Hui
Telephone No. (86-10) 62084769

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/071884

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 106179264 A	07 December 2016	None	
CN 102102198 A	22 June 2011	US 2013310243 A1	21 November 2013
		US 9138737 B2	22 September 2015
		WO 2012106854 A1	16 August 2012
		CN 102102198 B	07 August 2013
WO 2012025943 A1	01 March 2012	WO 2012025943 A4	29 March 2012
		INMUM 201002397	06 September 2013

<p>A. 主题的分类</p> <p>B01J 20/26(2006.01)i; B01J 20/30(2006.01)i; C02F 1/28(2006.01)i</p> <p>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</p>														
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>B01J 20/-; C02F 1/-</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>CNABS;CNTXT; CNKI;WPI;EPODOC:树脂, 纳米, 复合, 冷却, 液氮, 超低温, 冷结晶, 吸附, 苯乙烯, resin,nano, nm, composite, cool+, liquid nitrogen, ultralow temperature, cold crystal+, a?sorb, styrene</p>														
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 106179264 A (南京大学) 2016年 12月 7日 (2016 - 12 - 07) 权利要求1-10, 说明书第19段</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 102102198 A (南京大学) 2011年 6月 22日 (2011 - 06 - 22) 说明书第6-14段, 实施例5, 8</td> <td>1-7, 16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2012025943 A1 (TATA CONSULTANCY SERVICES LTD等) 2012年 3月 1日 (2012 - 03 - 01) 全文</td> <td>1-16</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 106179264 A (南京大学) 2016年 12月 7日 (2016 - 12 - 07) 权利要求1-10, 说明书第19段	1-16	X	CN 102102198 A (南京大学) 2011年 6月 22日 (2011 - 06 - 22) 说明书第6-14段, 实施例5, 8	1-7, 16	A	WO 2012025943 A1 (TATA CONSULTANCY SERVICES LTD等) 2012年 3月 1日 (2012 - 03 - 01) 全文	1-16
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求												
PX	CN 106179264 A (南京大学) 2016年 12月 7日 (2016 - 12 - 07) 权利要求1-10, 说明书第19段	1-16												
X	CN 102102198 A (南京大学) 2011年 6月 22日 (2011 - 06 - 22) 说明书第6-14段, 实施例5, 8	1-7, 16												
A	WO 2012025943 A1 (TATA CONSULTANCY SERVICES LTD等) 2012年 3月 1日 (2012 - 03 - 01) 全文	1-16												
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>														
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“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)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>														
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2017年 4月 18日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2017年 4月 25日</p>												
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>潘慧</p> <p>电话号码 (86-10)62084769</p>												

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/071884

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	106179264	A	2016年 12月 7日	无			
CN	102102198	A	2011年 6月 22日	US	2013310243	A1	2013年 11月 21日
				US	9138737	B2	2015年 9月 22日
				WO	2012106854	A1	2012年 8月 16日
				CN	102102198	B	2013年 8月 7日
WO	2012025943	A1	2012年 3月 1日	WO	2012025943	A4	2012年 3月 29日
				INMUM	201002397		2013年 9月 6日