



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103946181 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 23

(21) 申请号 201280056993. 3

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所  
11105

(22) 申请日 2012. 09. 21

代理人 孙梵

(30) 优先权数据

61/537, 378 2011. 09. 21 US

61/650, 338 2012. 05. 22 US

(51) Int. Cl.

C04B 28/24 (2006. 01)

C04B 24/08 (2006. 01)

C04B 24/04 (2006. 01)

C04B 38/00 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 05. 20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/056552 2012. 09. 21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/044016 EN 2013. 03. 28

(71) 申请人 亚利桑那州立大学董事会 (代理及  
代表亚利桑那州立大学的法人团  
体)

地址 美国亚利桑那州

(72) 发明人 D-K. 西奥 D. 梅德佩利 D. 拉德  
M. 梅斯加

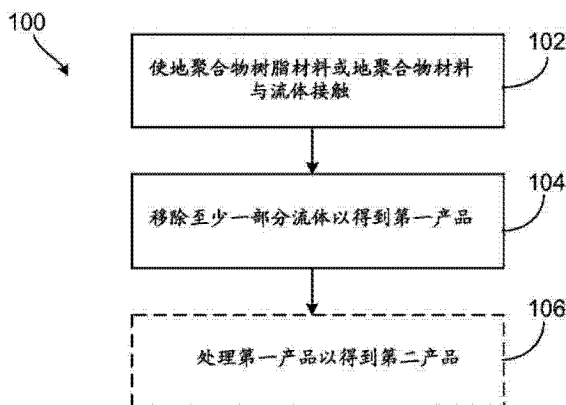
权利要求书2页 说明书33页 附图34页

(54) 发明名称

地聚合物树脂材料、地聚合物材料及由其制备的材料

(57) 摘要

通过使第一材料与流体接触、和移除至少一部分流体以得到产品, 来由第一材料形成制品, 所述第一材料包括地聚合物树脂材料、地聚合物树脂或其组合。在使第一材料与流体接触之前, 可以通过加热和 / 或老化初始的地聚合物树脂材料以得到第一材料, 来形成第一材料。在一些情况中, 第一材料与流体的接触粉碎或分裂第一材料 (例如, 作为对与流体接触的反应和在没有外部机械应力的情况下), 从而形成外部尺寸为 1nm 至 2cm 的颗粒。



1. 方法,其包括:

使第一材料与流体接触,其中所述第一材料包含地聚合物树脂材料、地聚合物材料、或其组合;和

移除至少一部分所述流体,得到产品。

2. 权利要求1的方法,其还包括在使所述第一材料与所述流体接触之前,加热和/或老化初始的地聚合物树脂材料以得到所述第一材料,其中所述初始的地聚合物树脂材料不同于所述第一材料。

3. 权利要求1或2的方法,其中所述第一材料与所述流体的接触粉碎或分裂所述第一材料,从而形成颗粒。

4. 权利要求3的方法,其中作为与所述流体接触的响应和在外部机械应力的情况下所述第一材料发生粉碎或分裂。

5. 权利要求3的方法,其中所述颗粒的外部尺寸为1nm至2cm。

6. 权利要求1的方法,其中所述第一材料包含一种或多种有机化合物,各自的分子量小于1000g/mol。

7. 权利要求1的方法,其中所述第一材料包含蔬菜油、植物油、动物油、废弃蔬菜油、废弃动物油、脂肪、生物柴油、脂肪酸、脂质、酯、羧酸、或其组合。

8. 权利要求1的方法,其中所述第一材料包含地聚合物树脂材料,所述地聚合物树脂材料包含与碱溶液反应从而产生一种或多种分子量小于400g/mol的羧酸根离子的有机化合物。

9. 权利要求1的方法,其中所述第一材料包含地聚合物树脂材料,所述地聚合物树脂材料包含分子量小于400g/mol的羧酸根离子。

10. 权利要求9的方法,其中所述第一材料与所述流体的接触包括将羧酸根离子从所述第一材料转移至所述流体,从而增加在所述流体中的羧酸根离子浓度。

11. 权利要求1的方法,其中所述产品是呈颗粒、颗粒团聚体和/或颗粒聚集体形式的纳米结构沸石,至少50%的所述颗粒的外部尺寸为1nm至100nm。

12. 权利要求1的方法,其中所述产品是具有在一个或多个尺寸上为1nm至100nm的内部或表面结构的纳米结构沸石。

13. 权利要求1的方法,其中所述产品是基于体积的外部比表面积大于 $60\text{m}^2/\text{cm}^3$ 的纳米结构沸石。

14. 权利要求1的方法,其中所述第一材料是整体料。

15. 权利要求1的方法,其中所述第一材料包含地聚合物树脂材料,所述流体与所述第一材料可混溶,所述产品是均匀混合物。

16. 权利要求1的方法,其中所述第一材料包含地聚合物树脂材料,所述产品包含不同的地聚合物树脂材料。

17. 权利要求1的方法,其中所述第一材料包含地聚合物树脂材料,所述流体与所述第一材料不混溶,所述产品包含不同的地聚合物树脂材料。

18. 权利要求1的方法,其中所述第一材料包含地聚合物树脂材料,所述产品包含地聚合物材料。

19. 权利要求1的方法,其中所述产品是多孔的,过半数的孔是微孔。

20. 权利要求 1 的方法,其中所述产品是多孔的,过半数的孔是介孔。
21. 权利要求 1 的方法,其中所述产品是多孔的,过半数的孔是大孔。
22. 权利要求 1 的方法,其中所述产品是多级孔结构的。
23. 权利要求 1 的方法,其中所述流体是水或水溶液。
24. 权利要求 1 的方法,其中所述流体包含有机溶剂或有机溶液。
25. 权利要求 1 的方法,其中所述流体包含溶解的、分散的、或悬浮的物种。
26. 权利要求 1 的方法,其中所述流体包含蒸汽。
27. 前述权利要求的任一项的产品。

## 地聚合物树脂材料、地聚合物材料及由其制备的材料

[0001] 政府权益的说明

[0002] 本研究工作是由 Bio-Inspired Solar Fuel Production 中心支持的, Bio-Inspired Solar Fuel Production 中心是由 U. S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences 以基金号 DE-SC0001016 资助的 Energy Frontier Research Center。政府对本发明享有一定权利。

[0003] 相关申请的交叉引用

[0004] 本申请要求 2011 年 9 月 21 日提交的美国申请 61/537, 378 和 2012 年 5 月 22 日提交的美国申请 61/650, 338 的优先权, 将这两个申请通过参考全部并入本申请。

### 技术领域

[0005] 本发明涉及地聚合物 (geopolymer) 树脂材料、地聚合物材料、以及由它们形成的材料。

[0006] 发明背景

[0007] 本申请所使用的地聚合物树脂是通过使所选择的金属前体溶解于碱溶液中来形成的含水混合物。通过将铝硅酸盐在含水介质中的碱介导的溶解和缩聚反应联结起来, 来形成某些地聚合物树脂。其它地聚合物树脂通过例如在酸性磷酸盐前体溶液和碱性金属氧化物前体之间的酸-碱反应来形成。通过固化地聚合物树脂来形成地聚合物。地聚合物通常涉及多个术语, 包括低温铝硅酸盐玻璃、碱活化的水泥、地水泥 (geocement)、碱键合的陶瓷 (alkali-bonded ceramic)、无机聚合物混凝土和渗水陶瓷。

[0008] 发明概述

[0009] 在一方面, 使第一材料与流体接触, 除去至少一部分流体, 得到产品。第一材料包括地聚合物树脂材料、地聚合物材料、或其组合。

[0010] 实施可以包括下列特征中的一个或多个。例如, 可以加热和 / 或老化初始的地聚合物树脂材料, 得到第一材料, 之后使第一材料与流体接触。第一材料与流体的接触可以粉碎 (break up) 或分裂 (disintegrate) 第一材料, 从而形成颗粒。即, 作为与流体接触的响应且在没有外部机械应力的情况下, 第一材料可发生粉碎或分裂。

[0011] 在一些情况中, 第一材料包括一种或多种有机化合物, 各自的分子量小于 1000g/mol (例如, 第一材料不包括分子量为 1000g/mol 或更多的有机化合物, 如有机聚合物)。第一材料可以包括蔬菜油、植物油 (plant oil)、动物油、废弃蔬菜油、废弃动物油、脂肪、生物柴油、脂肪酸、脂质、酯、羧酸、或其组合。第一材料可以是整体料。在一个实例中, 第一材料包括地聚合物树脂材料, 流体与第一材料可混溶, 产品是均匀的混合物。在另一实例中, 第一材料包括地聚合物树脂材料, 产品包括不同的地聚合物树脂材料。在又一实例中, 第一材料包括地聚合物树脂材料, 流体与第一材料不可混溶, 产品包括不同的地聚合物树脂材料。在某些情况中, 第一材料包括地聚合物树脂材料, 产品包括地聚合物材料。

[0012] 在一个实例中, 第一材料包括地聚合物树脂材料, 地聚合物树脂材料包括与碱溶液反应的有机化合物, 来制备一种或多种分子量小于 400g/mol 的羧酸根离子。在另一实例

中,第一材料包括地聚合物树脂材料,地聚合物树脂材料包括分子量小于 400g/mol 的羧酸根离子。第一材料与流体的接触可以包括将羧酸根离子从第一材料转移到流体中,从而增加在流体中的羧酸根离子浓度。

[0013] 产品可以是呈颗粒、颗粒团聚体和 / 或颗粒聚集体的形式的纳米结构沸石。在某些情况中,至少 50% 的颗粒的外部尺寸为 1nm 至 100nm。纳米结构的沸石可以具有在一个或多个尺寸中为 1nm 至 100nm 的内部结构或表面结构,或大于  $60\text{m}^2/\text{cm}^3$  的基于体积的外部比表面积。产品可以是多孔的,其中过半数的孔是微孔、介孔或大孔。在一些情况中,产品是多级孔结构的。

[0014] 流体可以是水或水溶液。在某些情况中,流体包括有机溶剂,溶解的、分散的或悬浮的物种,或二者。在一些情况中,流体包括蒸汽。

[0015] 因此,已描述了具体的实施方式。可以基于所描述和说明的内容进行所述实施方式的变化、变型和增进以及其它实施方式。此外,可以结合一种或多种实施方式的一个或多个特征。在以下附图、说明书和权利要求中阐明了一种或多种实施以及多个特征和方面的细节。

#### 附图说明

[0016] 图 1A-1E 是显示由地聚合物树脂材料和地聚合物材料形成材料的方法的流程图。

[0017] 图 2A 和 2B 分别显示了在实施例 2 中的产品的透射电子显微镜 (TEM) 图像和扫描电子显微镜 (SEM) 图像。

[0018] 图 3A、3B 和 3C 显示了在实施例 6 中样品的粉末 X 射线衍射图样。图 3D 是具有八面沸石型 (FAU) 结构的 NaX 沸石的模拟图样。

[0019] 图 4 显示了在实施例 7 中样品的粉末 X 射线衍射图样与方钠石 (SOD) 的模拟图样。

[0020] 图 5A、5B、5C 和 5D 分别显示了在实施例 8 中样品的氮气吸附等温线、Barret-Joyner-Halenda (BJH) 孔尺寸分布、扫描电子显微图片 (SEM) 和粉末 X 射线衍射图样 (连同 NaX 沸石 (FAU) 和锐钛矿的模拟图样一起)。

[0021] 图 6 显示了在实施例 9 中样品的粉末 X 射线衍射图样与具有八面沸石型 (FAU) 结构的 NaX 沸石的模拟图样。

[0022] 图 7 显示了在实施例 10 中样品的粉末 X 射线衍射图样与具有八面沸石型 (FAU) 结构的 NaX 沸石的模拟图样。

[0023] 图 8A、8B、8C、8D 和 8E 分别显示了在实施例 11 中样品的 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 孔尺寸分布、氮气吸附等温线、粉末 X 射线衍射图样 (连同 NaX 沸石 (FAU) 的模拟图样一起)、扫描电子显微图片 (SEM) 和透射电子显微图片 (TEM)。

[0024] 图 9 显示了在实施例 12 中样品的粉末 X 射线衍射图样与具有八面沸石型 (FAU) 结构的 NaX 沸石的模拟图样。

[0025] 图 10 显示了在实施例 14 中于 85°C 干燥的产品的粉末 X 射线衍射图样。

[0026] 图 11 显示了在实施例 17 中于 85°C 干燥的产品的粉末 X 射线衍射图样。

[0027] 图 12A 和 12B 分别显示了在实施例 20 中产品的透射电子显微镜 (TEM) 图像和扫描电子显微镜 (SEM) 图像。

[0028] 图 13 显示了在实施例 22 中产品的热重分析 (TGA) 曲线 (实线) 与未进行乙醇处

理而制备的地聚合物的热重分析 (TGA) 曲线 (虚线)。

[0029] 图 14A 显示了在实施例 23 中产品的热重分析 (TGA) 曲线。图 14B 显示了在实施例 23 中产品的傅立叶变换红外 (FT-IR) 光谱 (下部) 与不采用甘油制备的地聚合物材料的傅立叶变换红外 (FT-IR) 光谱 (上部)。

[0030] 图 15 是在实施例 24 中第一样品的 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 脱吸附孔尺寸分布。

[0031] 图 16 是在实施例 24 中第一样品的氮气吸附等温线。

[0032] 图 17 是在实施例 24 中第二样品的 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 脱吸附孔尺寸分布。

[0033] 图 18 是在实施例 24 中第二样品的氮气吸附等温线。

[0034] 图 19 是在实施例 25 中样品的扫描电子显微图片 (SEM)。

[0035] 图 20 是在实施例 25 中第二样品的 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 脱吸附孔尺寸分布。

[0036] 图 21 是在实施例 25 中第二样品的氮气吸附等温线。

[0037] 图 22 是在实施例 25 中样品的粉末 X 射线衍射图样与 NaX 沸石 (FAU) 的模拟的衍射图样。

[0038] 图 23 是在实施例 27 中样品的粉末 X 射线衍射图样与 NaX 沸石 (FAU) 的模拟的衍射图样。

[0039] 图 24 是在实施例 39 中样品的扫描电子显微图片 (SEM)。

[0040] 图 25 是在实施例 39 中第二样品的 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 脱吸附孔尺寸分布。

[0041] 图 26 是在实施例 39 中第二样品的氮气吸附等温线。

[0042] 图 27 是在实施例 40 中第二样品的 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 脱吸附孔尺寸分布。

[0043] 图 28 是在实施例 40 中第二样品的氮气吸附等温线。

[0044] 图 29 是在实施例 41 中第二样品的 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 脱吸附孔尺寸分布。

[0045] 图 30 是在实施例 41 中第二样品的氮气吸附等温线。

[0046] 详细说明

[0047] 可以以多种方式制备地聚合物树脂。在一个实例中,通过金属氧化物前体经酸-碱反应的溶解和随后的磷酸盐或硅磷酸盐的沉淀,来制备地聚合物树脂。在另一实例中,通过将硅酸盐或铝硅酸盐前体在含水介质中的碱介导的溶解和沉淀反应联结起来,来制备地聚合物树脂。可以通过使偏高岭土 (metakaolin) 或变高岭石 (metakaolinite) 与磷酸反应,来制备包括硅铝磷酸盐的地聚合物树脂。可以通过使粘土材料与碱性溶液或酸性溶液反应,来形成又一种地聚合物树脂。在其它实例中,使偏高岭土和变高岭石与碱溶液反应形成地聚合物树脂。地聚合物树脂通常包括水和溶解的、分散的或悬浮的无机物种,在目测检查时所述地聚合物树脂可看上去是均相的。地聚合物树脂描述于 2012 年 6 月 1 日提交的美国专利申请 13/513,220,将其通过参考全部并入本申请中。

[0048] 固化地聚合物树脂可以产生地聚合物凝胶或地聚合物。固化方法可以发生的温度

包括例如环境温度（如，15°C -35°C）和高温（如，40°C -90°C）。依照 IUPAC 建议 2007 (J. Alemán 等“Definitions of Terms Relating to the Structure and Processing of Sols, Gels, Networks, and Inorganic - Organic Hybrid Materials,” Pure and Applied Chemistry, 2007, 79, 1801), “固化”是将预聚物或聚合物转化成高摩尔质量的聚合物、然后转化进入网络的化学过程。通过引入可能需要或可能不需要与化学固化剂混合的化学反应,来实现固化。依照 IUPAC 建议 2007, “凝胶”是在其整个体积中由流体使其膨胀的非流体胶体网络或聚合物网络。地聚合物凝胶含有无机胶体或聚合物网络,如通过无机前体的缩聚形成的网络。在一些情况中,地聚合物是从凝胶中已损失了至少一部分液体（如,水）的地聚合物凝胶。在一些情况中,固化可以伴随着液体的至少一部分损失（如,通过蒸发）。本申请所使用的“地聚合物材料”通常指地聚合物凝胶、地聚合物、地聚合物凝胶复合材料、地聚合物复合材料或它们的组合。

[0049] 在某些条件下、在采用某些组合物的情况下或在二者都存在的情况下,地聚合物树脂可以不完全固化（如,部分固化）或完全不固化（如未固化）。未固化或部分固化的地聚合物树脂不含在其整个体积中由流体使其膨胀的无机胶体或聚合物网络。在未固化或部分固化的地聚合物树脂中的无机网络结构可以是分离的,或在流体中可以是部分膨胀的。地聚合物树脂材料可以含有分离的颗粒、团聚体、聚集体、或它们的组合。本申请所使用的“地聚合物树脂材料”通常指地聚合物树脂、部分固化的地聚合物树脂、地聚合物树脂复合材料、部分固化的地聚合物树脂复合材料、或它们的组合。地聚合物树脂材料可以是液体、半液体、半固体或固体,在目测检查时可看上去是非均相的。当在不进行凝胶形成的情况下移除（如,通过蒸发）地聚合物树脂材料中的流体（如,水）时,可以获得固体地聚合物树脂材料。水从地聚合物树脂材料中的部分移除可以产生糊剂。当搅拌或摇混地聚合物树脂材料时,地聚合物树脂材料可以变为流体的。

[0050] 可以在短固化时间（数小时或一天,例如）和 / 或低固化温度（例如,在室温）发生地聚合物树脂或地聚合物树脂复合材料的部分固化。在一些情况中,当大量的水和 / 或碱存在于地聚合物树脂或地聚合物树脂复合材料中时,或当有机组分存在于地聚合物树脂或地聚合物树脂复合材料中时,发生部分固化。在一些情况中,部分固化可以伴随着液体从地聚合物树脂或地聚合物树脂复合材料中的至少部分损失（如,通过蒸发）。高温通常加速固化。在一些情况中,在固化或部分固化期间变化温度。在一些情况中,在固化或部分固化之前地聚合物树脂或地聚合物树脂复合材料保持在特定的温度（例如,室温）一段时间（即,老化）。在一些情况中,地聚合物树脂或地聚合物树脂复合材料在固化或部分固化之后老化。

[0051] 可以通过将多个组分添加到地聚合物树脂中,来制备地聚合物树脂复合材料。地聚合物树脂复合材料的固化可以产生地聚合物复合材料（多组分地聚合物）。多组分地聚合物描述于美国专利 5, 244, 726 和美国专利 7, 771, 686 中,将这两个专利通过参考并入本申请中。多组分地聚合物或地聚合物复合材料的组分的实例包括纳米颗粒、纳米材料、无机颗粒、有机颗粒、生物材料、分子、阳离子、阴离子等。其它组分包括,例如,结构导向剂或孔模板剂,如季铵离子、环糊精、表面活性剂、葡萄糖、淀粉、纤维素纤维等。其它组分包括,例如,与水可混溶的有机单体、低聚物、大分子单体、聚合物;可以水解和与地聚合物树脂缩合的化合物,如有机硅烷、有机硅氧烷、有机铝氧烷和有机金属氧化物;无机化合物,如水溶性

有机金属络合物和无机金属化合物；与水可混溶的流体，如甘油、乙二醇、多元醇、醇、丙酮、四氢呋喃、二甲基亚砷、和N-甲基吡咯烷酮；当与地聚合物树脂接触时产生气体的物质（例如，过氧化氢、铝金属或硅灰）。在一些情况中，另外的组分包括蔬菜油、植物油、动物油、废弃蔬菜油、废弃动物油、脂肪、生物柴油、脂肪酸、脂质、酯、羧酸、基于石油的油、或其组合。蔬菜油、植物油、动物油、废弃蔬菜油、废弃动物油、脂肪、生物柴油、脂肪酸、脂质、酯或羧酸可以与地聚合物树脂反应制备羧酸阴离子。

[0052] 在地聚合物材料和地聚合物树脂材料中的硅的来源包括，例如，蒸汽沉积二氧化硅、稻壳 (rice husk)、稻壳灰、硅灰、硅酸盐、铝硅酸盐、有机硅烷、粘土、矿物、偏高岭土、煅烧粘土、活化粘土、飞灰、炉渣、火山灰、焚烧的多用废料 (incinerated utility waste)、工业副产物、玻璃粉、赤泥等。在地聚合物和地聚合物树脂中铝的来源可以包括，例如，氧化铝、铝酸盐、铝盐、有机铝氧烷、粘土、矿物、偏高岭土、煅烧粘土、活化粘土、飞灰、炉渣、火山灰、焚烧的多用废料、工业副产物、玻璃粉、赤泥等。在地聚合物和地聚合物树脂中磷的来源可以包括磷酸、磷酸盐、磷酸氢盐、有机氧化磷等。一些地聚合物或地聚合物树脂包括一种或多种呈离子或单质形式的金属，如 Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Sc、Y、Lu、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Th、U、Pu、或它们的任意组合。地聚合物和地聚合物复合材料的制备描述于例如 W. M. Kriven, "Inorganic Polysialates or 'Geopolymers'," American Ceramic Society Bulletin, 2010, 89, 31 ; A. S. Wagh, "Chemically Bonded Phosphate Ceramics - A Novel Class of Geopolymers," Ceramic Transactions 2005, 165, 101 ; J. Davidovits 所著的 Geopolymer: Chemistry and Applications" 的第一章 ; D. S. Perera 等, "Relative Strengths of Phosphoric Acid-Reacted and Alkali-Reacted Metakaolin Materials" Journal of Material Science 2008, 43, 6562, 将所有文献通过参考并入本申请。

[0053] 参考图 1A, 制备材料的方法 100 包括在 102 中的使地聚合物树脂材料或地聚合物材料与流体接触（例如，液体、液体的混合物、气体、气体的混合物、或它们的组合）。可以压缩该流体或使该流体在压力下。在一些情况中，流体包括蒸汽。地聚合物树脂材料可以包括地聚合物或地聚合物复合材料的颗粒。地聚合物树脂材料可以是液体、半液体、糊剂、半固体或固体（包括软质固体或半硬质固体）。

[0054] 在一些情况中，地聚合物材料在其实体中具有裂缝和 / 或微裂纹。在地聚合物材料形成期间可形成裂缝和 / 或微裂纹。在不同的形成条件（包括湿度水平、固化时间和温度）下，裂缝和 / 或微裂纹的程度和形状可变化。通过地聚合物材料的浸出或腐蚀、酸或碱的化学侵蚀、热冲击、流体的处理等，可形成裂缝和 / 或微裂纹。施加在地聚合物材料实体中的孔壁上的毛细管压力可以促进裂缝和 / 或微裂纹的形成。

[0055] 在 102 中的流体可以包括水或水溶液（例如，酸性溶液、碱性溶液或缓冲溶液）或有机溶剂（例如，醇，如甲醇和乙醇）或有机溶液（例如氯化铁 ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 在甲醇中的溶液）。当流体包括有机溶剂时，有机溶剂可以是挥发性的，且当流体与地聚合物树脂材料或地聚合物材料接触时可以进行蒸发。有机溶剂可以比水更为粘性。在一些情况中，流体与地聚合物树脂材料不混溶，流体与水混溶，或二者均发生。在某些情况中，流体是含水或



有机的溶液或混合物,包括溶解的、分散的或悬浮的物种,所述物种包括分子、金属前体、金属、半导体、绝缘体、单体、低聚物、聚合物、大分子单体、离子、盐、生物材料、表面活性剂、簇(clusters)、纳米颗粒、纳米材料、颗粒、纤维、填料、无机颗粒、有机颗粒、无机化合物、有机化合物、溶剂化分子、阳离子、阴离子、有机溶剂、乳液、纤维、泡沫体、多孔材料、量子点、磁性材料和其它(包括结构导向剂或孔模板剂如季铵离子、环糊精、葡萄糖、淀粉、纤维素纤维、表面活性剂等或它们的组合)。合适的表面活性剂包括例如聚合的或可聚合的表面活性剂;阳离子型、阴离子型或非离子型表面活性剂等。一种或多种在流体中的组分可以与地聚合物树脂材料或地聚合物材料的无机或有机组分中的一种或多种反应(例如,离子键合或共价键合)。在一些实施中,可以在流体与地聚合物树脂材料或地聚合物材料接触之后将这些物种添加到流体中。

[0056] 地聚合物树脂材料或地聚合物材料与流体的接触可以包括混合、共混、摇混、剪切、均质化、搅动、搅拌、超声和/或振荡含有流体的地聚合物树脂材料或地聚合物材料,或者压碎(crushing)、碾碎(pounding)、研磨(grinding)、研碎(pulverizing)、磨碎(milling)、破碎(crumbling)、粉碎(smashing)、捣碎(mashing)、压制或研制在流体中的地聚合物树脂材料或地聚合物材料。在某些情况中,地聚合物树脂材料或地聚合物材料与流体的接触包括将地聚合物树脂材料或地聚合物材料浸在流体中或采用流体冲洗地聚合物树脂材料或地聚合物材料。

[0057] 地聚合物树脂材料或地聚合物材料与流体的接触可以增加或降低地聚合物树脂材料或地聚合物材料的温度。地聚合物树脂材料或地聚合物材料和流体在接触之前可以在不同的温度。在一些情况中,可以在室温、高于室温或低于室温,或当对流体、地聚合物树脂材料或地聚合物材料、或二者加热或冷却时,进行地聚合物树脂材料或地聚合物材料与流体的接触。在某些情况中,通过使流体冷凝到地聚合物树脂材料或地聚合物材料之上和/或之中或在压力下来进行地聚合物树脂材料或地聚合物材料与流体的接触。

[0058] 在一些情况中,地聚合物树脂材料或地聚合物材料与流体的接触使得流体组分中的一种或多种转移到地聚合物树脂材料或地聚合物材料中,和/或使得地聚合物树脂材料或地聚合物材料的组分中的一种或多种(如,水)转移到流体中。流体组分中的一种或多种可以与地聚合物树脂材料或地聚合物材料的组分中的一种或多种反应。反应可以包括,例如,酸碱中和或共价连接(例如,交联)。在一些情况中,流体组分中的一种或多种与地聚合物树脂材料或地聚合物材料组分中的一种或多种共价地连接。地聚合物树脂材料或地聚合物材料与流体的接触可以引起地聚合物树脂材料或地聚合物材料的 pH、粘度、或离子强度的变化。在一些情况中,地聚合物树脂材料与流体的接触加速或减速地聚合物树脂材料的固化。

[0059] 地聚合物树脂材料与流体的接触可以产生均匀的混合物。均匀的混合物的组成可以不同于地聚合物树脂材料的组成(例如,至少一部分归咎于溶解的、分散的或悬浮的物种)。在一些情况中,相对于地聚合物树脂材料的 pH,溶解的、分散的或悬浮的物种可以改变均匀混合物的 pH,使得均匀的混合物的 pH 不同于地聚合物树脂材料的 pH。

[0060] 地聚合物树脂材料或地聚合物材料与流体的接触可以产生地聚合物树脂材料或地聚合物材料和流体的非均相混合物。在一个实例中,地聚合物树脂材料与流体的接触产生地聚合物树脂材料分散在流体中的液滴。在一些情况中,地聚合物树脂材料或地聚合物

材料与流体的接触使得地聚合物树脂材料或地聚合物材料粉碎或分裂成颗粒。例如,地聚合物树脂材料或地聚合物材料在它和流体(如水)接触时可以分裂形成颗粒、颗粒的团聚体和/或颗粒的聚集体。在一些情况中,颗粒的尺寸为1nm至2cm。分裂可以产生分散体或悬浮体。在一些情况中,颗粒通过重力或通过絮凝进行相分离。可以在有或没有外部机械应力的情况下(例如,在没有机械辅助如压制、混合、共混、摇混、剪切、均质化、搅动、搅拌、超声、振荡等的情况下)形成颗粒。

[0061] 在104中,移除至少一部分流体形成第一产品。移除至少一部分流体可以包括溶解的物种的移除和/或该流体与另一流体的交换。第一产品可以(例如,在组成、pH等上)不同于地聚合物树脂材料或地聚合物材料。移除流体可以包括倾析、过滤、离心、干燥、超临界干燥、冷冻干燥、蒸发、脱水、加热、热解、煅烧等。在一些情况中,移除流体包括通过添加澄清剂、絮凝剂或混凝剂进行絮凝、团聚、聚集、凝聚或聚结。可以控制流体含量来改进第一产品的机械性能(例如,压缩强度)。在一个实例中,当第一产品是整体料时,选择性地控制流体含量来降低或避免所得材料中的裂缝。

[0062] 在方法100中,可以采用相同或不同的流体进行102中的地聚合物树脂材料或地聚合物材料与流体的接触和/或在104中的随后的移除至少一部分流体超过一次。

[0063] 在一些情况中,第一产品呈分散体或悬浮体的形式。在其它情况中,移除过半量的流体,得到颗粒或粉末的第一产品。大多数第一产品颗粒可以小于2cm、5mm、10微米、1微米或100nm。颗粒材料基本上可以由下列物质组成或可以包括下列物质:纳米材料或纳米结构材料(即,由颗粒、颗粒的团聚体、和/或颗粒的聚集体组成的材料,对于该材料,颗粒具有一个或多个外部尺寸(超过它们数目的约50%的尺寸范围为1-100nm);和/或具有在一个或多个尺寸中尺寸范围为1-100nm的内部结构或表面结构;和/或具有大于60m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>的基于体积的外部比表面积)。可以由例如气体吸附实验将材料的外部比表面积估定为Brunauer-Emmett-Teller(BET)表面积和得自材料中微孔的比表面积之间的差。可以由例如t-图方法估定得自微孔的比表面积。纳米结构材料的实例包括纳米颗粒、纳米棒、纳米带、纳米板、纳米片、纳米线、纳米纤维和纳米多孔材料。

[0064] 第一产品可以显示出大孔、介孔、微孔、或它们的组合(即,例如,多级孔结构)。第一产品可以具有例如在Bragg反射峰存在于材料的X射线、电子和/或中子衍射图样中所认识的一定的结晶度。在一些情况中,第一产品是(或包括)沸石,如纳米结构沸石、介观结构沸石或多级孔沸石。在一些情况中,地聚合物树脂材料或地聚合物材料包括沸石组分。

[0065] 通常将沸石描述为结晶铝硅酸盐,其具有规则的通道和/或笼结构,且含有优选小于约0.9nm的微孔。该沸石的网络结构由共用氧桥的SiO<sub>4</sub>和AlO<sub>4</sub>四面体组成。实例是具有五硅环沸石结构的沸石,尤其是通过X射线分析归属为ABW、AGO、AEI、AEL、AEN、AET、AFG、AFI、AFN、AFO、AFR、AFS、AFT、AFX、AFY、AHT、ANA、APC、APD、AST、ATN、ATO、ATS、ATT、ATY、AWO、AWW、BEA、BIK、BOG、BPH、BRE、CAN、CAS、CFI、CGF、CGS、CHA、CHI、CLO、CON、CZP、DAC、DDR、DFO、DFT、DOH、DON、EAB、EDI、EMT、EPI、ERI、ESY、EUO、FAU、FER、GIS、GME、GOO、HEU、IFR、ISY、ITE、JBW、KFI、LAU、LEV、LIO、LOS、LOY、LTA、LTL、LTN、MAZ、MEI、MEL、MEP、MER、MFI、MFS、MON、MOR、MSO、MTF、MTN、MTT、MTW、MWW、NAT、NES、NON、OFF、OSI、PAR、PAU、PHI、RHO、RON、RSN、RTE、RTH、RUT、SAO、SAT、SBE、SBS、SBT、SFF、SGT、SOD、STF、STI、STT、

TER、THO、TON、TSC、VET、VFI、VNI、VSY、WIE、WEN、YUG 和 ZON 结构和它们中的两种或更多种的混合结构的类型。已知其中不存在铝的沸石，还已知其硅酸盐晶格中的 Si (IV) 的一部分被作为 Ti (IV) 的钛代替的一些沸石，如钛沸石。一些沸石材料还可以包括其它的元素，如铝、锆、锡、铁、钴、镍、镓、锗、硼或少量氟。沸石的钛的一部分或全部可以由钒、锆、铬或铌或它们中的两种或更多种的混合物代替。沸石的一些实例是网络结构由共用氧桥的  $AlO_4$  和  $PO_4$  四面体组成的铝磷酸盐。

[0066] 在 106 中，任选地处理得自 104 的第一产品，得到第二产品。处理第一产品可以包括提取、浸渍、蚀刻、熔融、升华、溶解、分解、蒸发、加热、水处理、溶剂热处理、离子热处理、燃烧、煅烧、蚀刻等。加热第一产品可以引起材料的脱水、分解、热解、碳热反应、燃烧或结晶。在一些情况中，加热材料可使得至少一部分孔（当存在时）封闭和无法进入。在一些情况中，加热材料可使得至少一部分孔（当存在时）坍塌。处理第一产品可导致组分的移除、替换、加入（例如，在第一产品的一些孔中使组分沉淀或沉积，将添加剂注入第一产品，形成地聚合物复合材料等），或改变结晶度或孔隙率以形成第二产品。处理第一产品的其它实例包括离子交换法、复分解等。

[0067] 可以以相同或不同的处理方法进行任选的处理 106 超过一次，改变第二产品。在一个实例中，可以加工第二产品，得到复合材料（例如，通过使第一产品与添加剂（包括气体、液体、固体或它们的组合）接触；将无机颗粒、有机颗粒、无机化合物、有机化合物、生物材料、聚合物、碳、金属等、或它们的组合注入第二产品）。处理第二产品可以包括改变第二产品的化学组成、化学结构、微结构形态或孔形态。

[0068] 示于图 1B 中的方法 200 是方法 100 的实例。在 202 中，地聚合物树脂材料与液体的接触产生分散体或悬浮体。在一些情况中，液体包括溶解的、分散的或悬浮的物种。液体可以是水或有机溶剂，如甲醇。液体可以是水溶液（例如，十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 水溶液）或有机溶液（例如，在乙醇中的 CTAB 溶液）。在 204 中，移除至少一部分（例如，至少一半或过半量）的液体产生颗粒态第一产品。在一些情况中，第一产品呈粉末的形式。颗粒或粉末可以呈分散体或悬浮体的形式。过半数颗粒可以小于 1000 微米、小于 1 微米、或小于 100nm。在任选的 206 中，处理第一产品，得到第二产品。

[0069] 示于图 1C 中的方法 300 是方法 100 的实例。在步骤 302 中，地聚合物树脂材料与液体的接触产生均匀的混合物，所述混合物的组成和 / 或 pH 不同于地聚合物树脂材料的组成和 / 或 pH。液体可以包括溶解的、分散的或悬浮的物种。液体可以是水、酸性溶液（例如，磷酸）、或碱性（或碱）溶液（氢氧化钠）。在一些情况中，液体是 pH 缓冲剂，其含有生物材料。在某些情况中，液体是粘性液体，如甘油或乙二醇，且可以包括添加剂，如炭黑。在 304 中，从均匀的混合物中移除至少一部分（例如，至少一半或过半量）的液体会产生第一产品。移除至少一部分液体可以包括热解或煅烧。在实例中，在氧有限的环境中加热时，在含有地聚合物树脂材料的均匀混合物中的甘油丧失了过半量的氢、碳和氧，从而成为石墨材料。在另一实例中，将含有碳颗粒的甘油的混合物混合到地聚合物树脂材料中，加热该混合物从而热解甘油。方法 300 可以包括 306，其中处理第一产品以得到第二产品。

[0070] 示于图 1D 中的方法 400 是方法 100 的实例。在 402 中，第一地聚合物树脂材料与液体的接触改变第一地聚合物树脂材料的组成和 / 或 pH。液体或溶剂可以是有机液体，如乙醇或四氢呋喃。在一些情况中，液体与第一地聚合物树脂材料不混溶，或与第一地聚合物

树脂材料不混溶,但是与水混溶。第一地聚合物树脂材料与液体的接触可以改变第一聚合物树脂材料的粘度。在实例中,第一地聚合物树脂材料与液体(例如,乙醇)的接触从第一地聚合物树脂材料中提取了水,且得到了非均相的混合物。可以使地聚合物树脂材料与液体(包括溶解的、分散的或悬浮的物种)接触,从而改变第一地聚合物树脂材料的组成和/或 pH。在一些情况中,第一地聚合物树脂材料与液体的接触引起了地聚合物树脂材料和/或液体的离子强度上的变化,或引起了地聚合物树脂材料固化的加速或减速。

[0071] 在 404 中,移除一些(例如,一部分、一半、过半量)的液体,形成第二地聚合物树脂材料。第二地聚合物树脂材料的组成和/或 pH 不同于第一地聚合物树脂材料的组成和/或 pH。可以通过倾析、过滤、干燥、冷冻干燥、蒸发、脱水、加热、热解或煅烧来移除液体。在 406 中可以固化第二地聚合物树脂材料,形成第一地聚合物材料。在 408 中可以处理第一地聚合物材料,形成第二地聚合物材料。

[0072] 示于图 1E 中的方法 500 是方法 100 的实例。在 502 中,使包括地聚合物材料的第一材料与流体接触。第一材料与流体的接触可以粉碎或分裂第一材料。当第一材料与流体接触时,第一材料可以通过在第一材料实体中的孔、裂缝或微裂纹一定程度上吸附流体。在一些情况中,吸附的流体或其弯月面可以在第一材料实体中的孔壁、裂缝壁和/或微裂纹壁上施加毛细管压力,因而可以导致第一材料的粉碎或分裂。在一些情况中,吸附的流体可以通过水合作用、蚀刻、溶解等来弱化孔壁、裂缝壁和/或微裂纹壁,因而可以导致第一材料的粉碎或分裂。可以通过流体的温度、压力、含量和/或组成和/或通过第一材料的形状、尺寸、形态、组成和/或制备条件来影响粉碎或分裂的程度。可以通过流体的温度、压力、含量和/或组成和/或通过第一材料的形状、尺寸、形态、组成和/或制备条件来影响由粉碎或分裂产生的颗粒的数目、形态和尺寸。在 504 中,移除至少一部分流体来得到第一产品。在任选的 506 中,处理第一产品来得到第二产品。

[0073] 尽管以具体的顺序进行描述,但是可以以不同的顺序进行上述操作。此外,可以省略操作中的一个或多个,或可以加入另外的操作。关于方法的细节描述在图中。1B-1E 应理解为对于图 1A 进行描述。

[0074] 本申请中所述的颗粒、复合物和材料可以对化学物质、生物材料、电场、磁场、温度、压力、电磁波、机械力、或它们的组合作出响应。可以以多种方式使用颗粒、复合物和材料,所述方式包括但不限于作为吸附剂、吸附剂、纳米反应器、纳米胶、纳米容器、纳米复合物、催化剂、催化剂载体、氧化剂、还原剂、过滤介质、色谱介质、离子交换材料、分离材料、磁分离材料、膜、气体/液体/燃料储存材料、电极、传感器、电学材料、电子材料、磁性材料、微波吸收剂、微波辅助的加热材料、生物植入体、结构增强材料、建筑材料、太阳能收集器、超级电容器、太阳能电池组件、绝缘材料、隔热材料、隔声材料、阻燃剂、涂料增稠剂、消光剂、包装材料、耐火材料、添加剂、喷墨涂料、多孔粘合剂、多孔填料、离子导体、生物反应器、培养基、培养载体(culture supports)、骨替代材料、活性电池组件、电池隔板(battery separators)、热学复合材料(例如注入有热能储存材料、相变化合物、热化学能储存材料或磁热材料的多孔地聚合物)、毒素去除材料、化学物去除材料、废料去除材料、有害物去除材料、化学去污剂、生物活性去污剂、除味材料、浮油清浄材料、除砷材料、重金属去除材料、核废料去除材料、高能材料、蒸发冷冻器/加热器、香味释放材料(aroma delivery materials)、气味释放材料(flavor delivery materials)、药物释放材料、消

毒杀菌剂释放材料 (sanitizer delivery materials)、除草剂释放材料、杀真菌剂释放材料、农药释放材料、杀虫剂释放材料、植物营养素释放材料、肥料、植物生长介质、绿化屋顶材料 (green roof materials)、水培载体介质 (hydroponics support media)、灌封材料、动物营养素释放材料、人体营养素释放材料、水纯化材料、土壤固化材料、润湿剂、吸水材料 (water absorption materials)、水吸附材料 (water adsorption materials)、集水材料 (water collection materials)、保水材料、湿度控制材料、宠物砂吸收材料 (pet litter absorption materials)、蒸汽吸附材料、气体吸附材料、油吸附材料、油提取材料、海藻油超微型培植材料 (algae oil nanofarming materials)、选择性固相提取材料、干燥剂、支持物材料 (proppant materials)、止血剂等。本申请中所述的颗粒、复合物和材料也可用作制备多孔材料 (包括多孔聚合物和多孔陶瓷) 的模板或掩模。

[0075] 提供下列实施例以进行说明。本领域技术人员应认识到, 下列实施例中披露的技术被认为是示例性的。然而, 根据本申请, 本领域技术人员应认识到在所披露的具体实施方式中可以进行多种变化, 而不脱离本申请的实质和范围。

## 实施例

[0076] 实施例 1 说明了方法 200 的实施, 其中通过混合地聚合物树脂和水、随后通过移除水来制备颗粒。实施例 2 说明了方法 200 的另一种实施, 其中通过使用包含十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、阳离子表面活性剂的水溶液来制备颗粒。实施例 3 类似于实施例 2, 但是使用偏高岭土 (PowerPozz®) 代替变高岭石, 以不同的速率采用不同类型的搅拌器搅拌混合物溶液。实施例 4 说明了方法 200 的另一种实施, 其中通过使用包含十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、阳离子表面活性剂的水溶液, 随后通过纯化和浓缩在水中的颗粒分散体, 来制备粘性的颗粒分散体。实施例 5 说明了方法 200 的另一种实施, 其中通过使用  $H_3PO_4$  水溶液来制备颗粒。在 206 中, 处理颗粒或粉末材料来形成新材料。

[0077] 实施例 6 说明了方法 200 的另一种实施, 其中将软质或半硬质的地聚合物树脂材料浸在水中, 且伴随温和摇混, 它分裂成分散在水中的颗粒。该颗粒具有八面沸石型 (FAU) 结构 (沸石)。实施例 7 类似于实施例 6, 但是地聚合物树脂材料是固体, 之后当浸在水中时发生部分分裂。该颗粒具有方钠石型 (SOD) 结构 (沸石)。

[0078] 实施例 8 类似于实施例 6, 但是通过在室温将糊状地聚合物树脂材料浸在水中、随后通过洗涤糊剂数次 (使得颗粒分散体的 pH 变得接近于 7), 来制备颗粒。所得颗粒显示出八面沸石型 (FAU) 结构, 且在颗粒实体中含有另外的纳米孔。

[0079] 实施例 9 说明了方法 200 的另一种实施, 其中通过混合地聚合物树脂与芥花油 (canola oil), 随后通过不完全地或部分地固化树脂, 来制备呈软质固体形式的地聚合物树脂材料。该固体易于用手折碎。将地聚合物树脂材料浸在热水中, 其中它随时间分裂成颗粒。该颗粒显示出八面沸石型 (FAU) 结构, 且在颗粒实体中含有另外的纳米孔。实施例 10 和 11 类似于实施例 9, 但是地聚合物树脂具有不同的化学组成。实施例 12 类似于实施例 9-11, 但是使用废弃蔬菜油代替芥花油。实施例 24 说明了方法 200 的一种实施, 其中通过处理在水中的标称 Na:Al:Si 原子比为 3:1:2 的地聚合物树脂、随后通过移除水来制备颗粒。实施例 25 类似于实施例 24, 但是地聚合物树脂包括芥花油作为另外的前体。在实施例 42 和 43 中, 将飞灰用作铝硅酸盐的来源。

[0080] 实施例 14 说明了方法 300 的实施,其中将铝硅酸盐地聚合物树脂与浓磷酸混合,制备 pH 为约 7 的均匀混合物。在烘箱中干燥混合物,移除大部分水,从而得到整体料。实施例 15 类似于实施例 14,但是使用硫酸代替磷酸。实施例 16 类似于实施例 14,但是使用乙酸代替磷酸。实施例 17 类似于实施例 14,但是包括与 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒预混合的浓磷酸溶液。实施例 18 说明了方法 300 的另一种实施,其中使用了粘性液体。通过混合炭黑颗粒与甘油,首先制备粘性的碳-甘油混合物。随后将该混合物与地聚合物树脂混合,将该混合物作为薄涂层施用在载玻片上。在烘箱中预处理涂料,最终在氩气流下于 500℃ 加热,得到导电涂料。实施例 19 说明了地聚合物树脂材料与液体的接触可以采用不同液体多次进行。将铝硅酸盐地聚合物树脂与浓磷酸混合,得到 pH 为约 7 的均匀混合物。将缓冲溶液 (pH7) 加入到混合物中,得到另一均匀的混合物。实施例 20 还说明了多种液体的使用。首先将铝硅酸盐地聚合物树脂与浓磷酸混合,制备 pH 为约 7 的均匀混合物。随后将均匀的混合物与含 CTAB 的水溶液混合,从而最终得到颗粒。实施例 21 说明了方法 300 的另一种实施,其中通过使用磷酸,随后使用包含十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、阳离子表面活性剂的水溶液,随后纯化和浓缩颗粒分散体,来制备粘性的颗粒分散体。

[0081] 实施例 13 说明了方法 300 的一种实施,但是多次进行该方法,形成新材料。在搅拌下,将在甲醇中的氯化铁 (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) 溶液混合到地聚合物树脂中。在搅拌期间大部分甲醇蒸发,从而得到地聚合物树脂材料,其为红褐色粉末糊剂。将芥花油混合到地聚合物树脂材料中,提供类似糊剂的新的地聚合物树脂材料。在烘箱中加热新的地聚合物树脂材料,移除存在的大部分甲醇和一些水,从而得到干燥的另一新的地聚合物树脂材料。在氩气流下于 600℃ 进一步加热地聚合物树脂材料,从而得到黑色粉末。

[0082] 实施例 22 说明了方法 400 的实施。在封闭的容器中与乙醇一起摇混地聚合物树脂,并且静置。在通过重力分离树脂和乙醇之后,倾析乙醇上清液。在重复该步骤四次之后,树脂变得比初始树脂更为粘稠。然后在 110℃ 加热新的树脂材料,制备地聚合物材料。实施例 23 类似于实施例 22,不同之处在于使用含有甘油的地聚合物树脂代替仅含有无机组分的地聚合物树脂。

[0083] 实施例 26 至 34 说明了方法 500 的实施,其中地聚合物树脂材料可以具有多种组成,其可以在多种条件下在多种模具中固化,这影响了所得地聚合物材料颗粒的尺寸和形状。实施例 35 至 41 说明了方法 500 的实施,其中地聚合物树脂材料含有钾离子而非钠离子。在这些实施例当中,实施例 40 和 41 说明了方法 500 的实施,其中处理流体的温度影响了产品的形态。

[0084] 实施例 1. 将 0.73g NaOH 溶解在 0.95g 去离子水中,随后向其中加入 12.22g 硅酸钠 (~ 10.6% Na<sub>2</sub>O, ~ 26.5% SiO<sub>2</sub>)。搅拌该溶液,直至用目测观察它变成均匀的。在该溶液中,加入 6.10g 变高岭石,搅拌,直至目测溶液变成均匀的,制备地聚合物树脂。将 140ml 去离子水倒入地聚合物树脂中,搅拌约 1 分钟。然后采用均质器 (IKA T25 数字 ULTRA-TURRAX®) 以 10000rpm 均质化该混合物约 10 分钟。一旦停止搅拌,通过加入甲醇使所得颗粒沉淀,过滤干燥,从而得到粉末产品。该产品显示出的在水中的分散性优于在氯仿中的分散性。该产品显示出约 18.1m<sup>2</sup>/g 的氮气吸附 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 表面积。

[0085] 实施例 2. 将 0.73g NaOH 溶解在 0.95g 去离子水中,随后向其中加入 12.22g 硅酸

钠 ( $\sim 10.6\% \text{Na}_2\text{O}$ ,  $\sim 26.5\% \text{SiO}_2$ )。搅拌该溶液,直至用目测观察它变成均匀的。在该溶液中,加入 6.10g 变高岭石,搅拌,直至目测溶液变成均匀的,制备地聚合物树脂。在单独的容器中,使 0.240g 十六烷基三甲基溴化铵 ( $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ , CTAB) 溶解在 140ml 去离子水中。将 CTAB 水溶液倒入地聚合物树脂中,搅拌约 1 分钟。然后采用均质器 (IKA T25 数字 **ULTRA-TURRAX®**) 以 10000rpm 均质化该混合物约 10 分钟。一旦停止搅拌,使所得颗粒沉淀,过滤干燥,从而得到粉末产品。该产品显示出的在氯仿中的分散性优于在水中的分散性,这表明该颗粒在一定程度上是疏水的。CHN 分析表明该材料含有 2.475wt% 碳和 0.132wt% 氮。该产品显示出约  $22\text{m}^2/\text{g}$  的氮气吸附 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 表面积。在  $750^\circ\text{C}$  煅烧 10h 之后,重量损失为 9.3%。根据 ICP 结果,煅烧产品的 Na:Al:Si 比例为 1:4.8:6.2。图 2A 和 2B 示出了产品的透射电子显微镜 (TEM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 图像。

[0086] 实施例 3. 将 0.73g NaOH 溶解在 0.95g 水中,随后向其中加入 12.22g 硅酸钠 ( $\sim 10.6\% \text{Na}_2\text{O}$ ,  $\sim 26.5\% \text{SiO}_2$ )。搅拌该溶液,直至用目测观察它变成均匀的。在该溶液中,加入 6.10g 变高岭石 (PowerPozz™),搅拌,直至目测溶液变成均匀的,制备地聚合物树脂。在单独的容器中,使 0.240g 十六烷基三甲基溴化铵 ( $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ , CTAB) 溶解在 140ml 去离子水中。将 CTAB 水溶液倒入地聚合物树脂中,采用机械搅拌器 (STIR-PAK 型号 4554-10, Cole Parmer) 搅拌约 30 分钟。一旦停止搅拌,使所得颗粒沉淀,过滤干燥,从而得到粉末产品。该产品显示出的在氯仿中的分散性优于在水中的分散性,这表明该颗粒在一定程度上是疏水的。

[0087] 实施例 4. 将 7.3g NaOH 溶解在 9.5g 水中,随后向其中加入 122.2g 硅酸钠 ( $\sim 10.6\% \text{Na}_2\text{O}$ ,  $\sim 26.5\% \text{SiO}_2$ )。搅拌该溶液,直至用目测观察它变成均匀的。在该溶液中,加入 61.0g 变高岭石,搅拌,直至目测溶液变成均匀的,制备地聚合物树脂。在单独的容器中,使 2.4g 十六烷基三甲基溴化铵 ( $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ , CTAB) 溶解在 1400ml 去离子水中。将 100ml CTAB 水溶液倒入地聚合物树脂中,搅拌约 1 分钟。然后采用均质器 (IKA T25 数字 **ULTRA-TURRAX®**) 以 10000rpm 均质化该混合物约 10 分钟。然后,将其余 CTAB 溶液倒入混合物中,采用机械搅拌器 (STIR-PAK 型号 4554-10, Cole Parmer) 搅拌该混合物约 30 分钟。在停止搅拌之后,将所得悬浮体离心,用去离子水洗涤超过三次。在以 2000rpm 进行最后的离心不到 10 分钟之后,倾倒上清液,得到含有 62wt% 水的粘性的颗粒分散体。

[0088] 实施例 5. 将 25.0g NaOH 溶解在 71.5g 水中。搅拌该溶液,直至用目测观察它变成均匀的。在该溶液中,加入 60.0g 变高岭石,搅拌,直至目测溶液变成均匀的,得到地聚合物树脂。当溶液在冰浴中冷却时,逐渐加入 35.5g 浓  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%)。搅拌该溶液约 15 分钟,从而得到均匀的混合物。一旦停止搅拌,使所得颗粒沉淀,过滤干燥,得到粉末产品。该产品显示出的在水中的分散性优于在氯仿中的分散性,这表明该颗粒在一定程度上是亲水的。

[0089] 实施例 6. 将 6.85g NaOH 溶解在 12.32g 水中,随后向其中加入 17.61g 硅酸钠 ( $\sim 10.6\% \text{Na}_2\text{O}$ ,  $\sim 26.5\% \text{SiO}_2$ )。采用实验室混合器 (IKA RW60 数字混合器) 以 800rpm 搅拌该溶液,直至用目测观察它变成均匀的。向该溶液中加入 6.17g 偏高岭土 (**MetaMax®**), 800rpm 继续搅拌 35 分钟,这产生大致的标称 Na:Al:Si 原子比为 3:1:2 的地聚合物树脂。将该树脂材料转移到密封的聚丙烯容器中,在实验室烘箱 (Yamato DKN400) 中于  $60^\circ\text{C}$  对其

进行加热,提供地聚合物树脂材料。在 24h、48h 和 72h 之后取出少量的材料。该树脂材料样品是软质的,甚至在 72h 的加热之后可以用手使其变形。当在温和摇混下放置在水中时,它们分裂成精细颗粒。图 3A 和 3B 分别显示出在 24h 和 72h 之后所取出的样品的粉末 X 射线衍射图样,其中大多数 Bragg 峰可以归属为八面沸石型 (FAU) 结构。然后在大量水中于 90℃ 加热由 48h 之后所取出的样品树脂材料制备的颗粒分散体 24h。在加热之后,通过离心、随后的倾析和在实验室烘箱中的干燥,来从分散的颗粒中除去水。它的粉末 X 射线衍射图样示于图 3C 中。图 3D (示出以供比较) 是具有八面沸石型 (FAU) 结构的 NaX 沸石的模拟图样。

[0090] 实施例 7. 将 6.85g NaOH 溶解在 12.32ml 水中,随后向其中加入 17.61g 硅酸钠 (~10.6% Na<sub>2</sub>O, ~26.5% SiO<sub>2</sub>)。采用实验室混合器 (IKA RW60 数字混合器) 以 800rpm 搅拌该溶液,直至用目测观察它变成均匀的。向该溶液中加入 6.17g 偏高岭土 (MetaMax<sup>®</sup>),以 800rpm 继续搅拌 35 分钟,这产生大致的标称 Na:Al:Si 原子比为 3:1:2 的地聚合物树脂。将该树脂材料转移到敞开的丙烯烧杯中,在实验室烘箱 (Yamato DKN400) 中于 60℃ 对其加热 7 天,得到地聚合物树脂材料,所述地聚合物树脂材料是均匀且坚硬的固体。然后将约 5g 树脂材料放置在 100ml 去离子水中,在 90℃ 加热 24h。在水中加热期间观察到树脂材料部分分裂成颗粒。首先通过倾析从颗粒中除去水。进一步地轻轻研磨该颗粒,在实验室烘箱中于 110℃ 将其干燥过夜。最终产品显示出 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 累积体积 (孔尺寸为 2nm 至 300nm) 为 0.3cm<sup>3</sup>/g、平均孔尺寸为 17nm 的孔。氮气 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 表面积为 115m<sup>2</sup>/g。图 4 中示出了产品的粉末 X 射线衍射图样,其中大部分 Bragg 峰可以归属为通过线图谱 (stick spectrum) 显示的方钠石型 (SOD) 结构。

[0091] 实施例 8. 将 6.8g NaOH 溶解在 12.3ml 水和 17.6g 硅酸钠溶液 (59% H<sub>2</sub>O、27% SiO<sub>2</sub> 和 14% NaOH) 的混合物中。在该溶液中,加入 8.6g 偏高岭土 (MetaMax<sup>®</sup>),采用实验室混合器 (IKA RW60 数字混合器) 以 800rpm 搅拌 40 分钟,这产生大致的标称 Na:Al:Si 原子比为 3:1:2 的地聚合物树脂。将该液体转移到密封的聚丙烯容器中,在实验室烘箱 (Yamato DKN400) 中于 60℃ 对其进行加热 24h,得到糊状的地聚合物树脂材料。将树脂材料于室温放置在大量去离子水中,轻轻研磨,从而在水中得到颗粒。反复洗涤颗粒,以使颗粒分散体的 pH 降至约 7。通过在 6000rpm 离心 10 分钟并且在 85℃ 干燥过夜,来收集所得颗粒。这些颗粒显示出的氮气 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 表面积为 497m<sup>2</sup>/g,其中 279m<sup>2</sup>/g 来自微孔。这些颗粒的 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 脱吸附累积孔体积为 0.82cm<sup>3</sup>/g,微孔体积为 0.13cm<sup>3</sup>/g。观察到 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 脱吸附孔宽度为 12nm。图 5A、5B 和 5C 分别显示了该产品的氮气吸附等温线、孔尺寸分布和扫描电子显微镜图像。图 5D 是产品的 X 射线衍射图样,在它的 X 射线图样中显示了 Bragg 峰,所述 Bragg 峰可以归属为通过线图谱显示的八面沸石型 (FAU) 结构。

[0092] 实施例 9. 将 4.19g NaOH 溶解在 8.64ml 水中,随后向其中加入 1.85g 硅酸钠 (~10.6% Na<sub>2</sub>O, ~26.5% SiO<sub>2</sub>)。采用实验室混合器 (IKA RW60 数字混合器) 以 800rpm 搅拌该溶液,直至用目测观察它变成均匀的。向该溶液中加入 6.17g 偏高岭土 (MetaMax<sup>®</sup>),以 800rpm 继续搅拌 35 分钟,这产生大致的标称 Na:Al:Si 原子比为 2:1:1.15 的地聚合物树脂。向该混合物中加入 9.7ml 芥花油,以 800rpm 继续搅拌 10 分钟,这产生粘性的均匀地



聚合物树脂材料。将该液体倒入密封的聚丙烯容器中,在实验室烘箱(Yamato DKN400)中于60℃加热2天,从而得到固体的地聚合物树脂材料,所述地聚合物树脂材料是软质的,且易于用手折碎。然后将约5g固体放置在100ml去离子水中,在90℃加热24h,在此期间固体分裂成在水中的颗粒。通过倾析,然后用新鲜去离子水替换,且在90℃加热24h,重复两次,来从颗粒中除去水。随后从颗粒中倾倒掉水,用去离子水冲洗颗粒2分钟,在实验室烘箱中于110℃干燥过夜。最终产品显示出Barret-Joyner-Halenda(BJH)累积体积(孔尺寸为2nm至300nm)为0.15cm<sup>3</sup>/g、平均孔尺寸为8nm的孔。微孔体积为0.10cm<sup>3</sup>/g。氮气Brunauer-Emmett-Teller(BET)表面积为283m<sup>2</sup>/g,其中207m<sup>2</sup>/g来自微孔。图6中示出了产品的粉末X射线衍射图样,其中大部分Bragg峰可以归属为通过线图谱显示的八面沸石型(FAU)结构。

[0093] 实施例10. 将3.99g NaOH溶解在8.11ml水中,随后向其中加入3.09g硅酸钠(~10.6% Na<sub>2</sub>O, ~26.5% SiO<sub>2</sub>)。采用实验室混合器(IKA RW60 数字混合器)以800rpm搅拌该溶液,直至用目测观察它变成均匀的。向该溶液中加入6.17g偏高岭土(MetaMax<sup>®</sup>),以800rpm继续搅拌35分钟,这产生大致的标称Na:Al:Si原子比为2:1:1.25的地聚合物树脂。向该混合物中加入9.7ml芥花油,以800rpm继续搅拌10分钟,这产生粘性的均匀地聚合物树脂材料。将该液体倒入密封的聚丙烯容器中,在实验室烘箱(Yamato DKN400)中于60℃加热2天,从而得到固体的地聚合物树脂材料,所述地聚合物树脂材料是软质的,且易于用手折碎。然后将约5g固体放置在100ml去离子水中,在90℃加热24h,在此期间固体分裂成在水中的颗粒。通过倾析,然后用新鲜去离子水替换,且在90℃加热24h,重复两次,来从颗粒中除去水。随后从颗粒中倾倒掉水,最后用去离子水冲洗颗粒2分钟,在实验室烘箱中于110℃干燥过夜。最终产品显示出Barret-Joyner-Halenda(BJH)累积体积(孔尺寸为2nm至300nm)为0.17cm<sup>3</sup>/g、平均孔尺寸为7nm的孔。微孔体积为0.07cm<sup>3</sup>/g。氮气Brunauer-Emmett-Teller(BET)表面积为254m<sup>2</sup>/g,其中144m<sup>2</sup>/g来自微孔。图7中示出了产品的粉末X射线衍射图样,其中大部分Bragg峰可以归属为通过线图谱显示的八面沸石型(FAU)结构。

[0094] 实施例11. 将3.04g NaOH溶解在3.35ml水中,随后向其中加入7.75g硅酸钠(~10.6% Na<sub>2</sub>O, ~26.5% SiO<sub>2</sub>)。采用实验室混合器(IKA RW60 数字混合器)以800rpm搅拌该溶液,直至用目测观察它变成均匀的。向该溶液中加入3.80g偏高岭土(MetaMax<sup>®</sup>),以800rpm继续搅拌35分钟,这产生大致的标称Na:Al:Si原子比为3:1:2的地聚合物树脂。向该混合物中加入8.0ml芥花油,以800rpm继续搅拌10分钟,这产生粘性的均匀地聚合物树脂材料。将该液体倒入密封的聚丙烯容器中,在实验室烘箱(Yamato DKN400)中于60℃加热2天,从而得到固体的地聚合物树脂材料,所述地聚合物树脂材料是软质的,且易于用手折碎。然后将约5g固体放置在100ml去离子水中,在90℃加热24h,在此期间固体分裂成在水中的颗粒。通过倾析,然后用新鲜去离子水替换,且在90℃加热24h,重复两次,来从颗粒中除去水。随后从颗粒中倾倒掉水,最后用去离子水冲洗颗粒2分钟,在实验室烘箱中于110℃干燥过夜。最终产品显示出Barret-Joyner-Halenda(BJH)累积体积(孔尺寸为2nm至300nm)为0.54cm<sup>3</sup>/g、平均孔尺寸为11nm的孔。微孔体积为0.13cm<sup>3</sup>/g。图8A中示出了Barret-Joyner-Halenda(BJH)孔分布。氮气Brunauer-Emmett-Teller(BET)表面

积为  $467\text{m}^2/\text{g}$ , 其中  $289\text{m}^2/\text{g}$  来自微孔。图 8B 中示出了氮气吸附等温线。图 8C 中示出了产品的粉末 X 射线衍射图样, 其中大部分 Bragg 峰可以归属为通过线图谱显示的八面沸石型 (FAU) 结构。图 8D 和 8E 分别示出了产品的扫描电子显微图片 (SEM) 和透射电子显微图片 (TEM)。

[0095] 实施例 12. 将 4.93g NaOH 溶解在 5.42ml 水中, 随后向其中加入 12.56g 硅酸钠 ( $\sim 10.6\% \text{Na}_2\text{O}$ ,  $\sim 26.5\% \text{SiO}_2$ )。采用实验室混合器 (IKA RW60 数字混合器) 以 800rpm 搅拌该溶液, 直至用目测观察它变成均匀的。向该溶液中加入 6.15g 偏高岭土 (MetaMax<sup>®</sup>), 以 800rpm 继续搅拌 35 分钟, 这产生大致的标称 Na:Al:Si 原子比为 3:1:2 的地聚合物树脂。向该混合物中加入 12.96ml 废弃蔬菜油, 以 800rpm 继续搅拌 10 分钟, 这产生粘性的均匀地聚合物树脂材料。将该液体倒入密封的聚丙烯容器中, 在实验室烘箱 (Yamato DKN400) 中于  $60^\circ\text{C}$  加热 2 天, 从而得到固体的地聚合物树脂材料, 所述地聚合物树脂材料是软质的, 且易于用手折碎。然后将约 5g 固体放置在 100ml 去离子水中, 在  $90^\circ\text{C}$  加热 24h, 在此期间固体分裂成在水中的颗粒。通过倾析, 然后用新鲜去离子水替换, 且在  $90^\circ\text{C}$  加热 24h, 重复两次, 来从颗粒中除去水。随后从颗粒中倾倒掉水, 用去离子水冲洗颗粒 2 分钟, 在实验室烘箱中于  $110^\circ\text{C}$  干燥过夜。最终产品显示出 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 累积体积 (孔尺寸为 2nm 至 300nm) 为  $0.33\text{cm}^3/\text{g}$ 、平均孔尺寸为 12nm 的孔。微孔体积为  $0.18\text{cm}^3/\text{g}$ 。氮气 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 表面积为  $549\text{m}^2/\text{g}$ , 其中  $392\text{m}^2/\text{g}$  来自微孔。图 9 中示出了产品的粉末 X 射线衍射图样, 其中大部分 Bragg 峰可以归属为通过线图谱显示的八面沸石型 (FAU) 结构。

[0096] 实施例 13. 将 5.28g NaOH 溶解在 8.1g 去离子水中, 随后向其中加入 8.82g 硅酸钠 ( $\sim 10.6\% \text{Na}_2\text{O}$ ,  $\sim 26.5\% \text{SiO}_2$ )。采用实验室混合器 (Stir-Pak 实验室混合器, 4554-10, 得自 Cole-Parmer Instrument Company) 搅拌该溶液, 直至用目测观察它变成均匀的。在该溶液中, 加入 4.40g 变高岭石, 搅拌, 直至目测溶液变成均匀的, 制备地聚合物树脂。在单独的容器中, 使 12.49g 氯化铁 ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 溶解在 10ml 甲醇中。将  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶液逐滴加入到地聚合物树脂中, 同时搅拌树脂。由树脂材料体积的微小增加可推断出, 在搅拌期间大部分的甲醇蒸发了。将 14ml 芥花油加入到所得的淡红褐色糊状地聚合物树脂材料中, 搅拌该材料约 10 分钟, 在实验室烘箱 (Yamato DKN400) 中于  $60^\circ\text{C}$  加热 24h, 从而得到淡红褐色的另一地聚合物树脂材料。对于铁的碳热还原, 将 2.0g 的这种上述淡红褐色固体研磨成精细粉末, 在管式炉 (Thermo Scientific TF55030A-1) 中在氩气流下于  $600^\circ\text{C}$  对其进行加热 3h, 从而得到 1.29g 黑色粉末。该黑色粉末显示出约  $28\text{m}^2/\text{g}$  的氮气吸附 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 表面积。将一部分黑色粉末浸在稀释的盐酸中, 该材料产生气泡超过 4h。

[0097] 实施例 14. 将 2.5g NaOH 溶解在 3.6g 水中。搅拌该溶液, 直至用目测观察它变成均匀的。在溶液中, 加入 6.0g 变高岭石, 搅拌, 直至目测溶液变成均匀的, 得到地聚合物树脂。当树脂在冰浴中冷却时, 逐渐加入 3.6g 浓  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%), 搅拌约 5 分钟, 得到均匀的混合物。该混合物的 pH 为约 7。在不同的条件下对在相同条件下制备的均匀混合物的三个不同样品进行干燥。在通风橱中于室温干燥的样品甚至在 18h 之后 (水损失率低于 5%) 都没有固化。在 18h 之后, 在  $60^\circ\text{C}$  和  $85^\circ\text{C}$  干燥的样品 (各自的水损失率为 38% 和 48%) 发

生固化。图 10 示出了在 85°C 干燥的产品的粉末 X 射线衍射图样。

[0098] 实施例 15. 将 5.0g NaOH 溶解在 7.2g 水中。搅拌该溶液,直至用目测观察它变成均匀的。在溶液中,加入 12.0g 变高岭石,搅拌,直至目测溶液变成均匀的,得到地聚合物树脂。当树脂在冰浴中冷却时,逐渐加入 4ml 浓  $H_2SO_4$  (95% - 98%) 和 16ml 水的溶液,搅拌约 5 分钟,得到均匀的混合物。该混合物的 pH 为约 7。将样品在室温、60°C 或 85°C 干燥,使其变得固化。

[0099] 实施例 16. 将 5.0g NaOH 溶解在 7.2g 水中。搅拌该溶液,直至用目测观察它变成均匀的。在溶液中,加入 12.0g 变高岭石,搅拌,直至目测溶液变成均匀的,得到地聚合物树脂。当树脂在冰浴中冷却时,逐渐加入 3.5g 冰醋酸,搅拌约 5 分钟,得到均匀的混合物。该混合物的 pH 为约 7。将样品在 60°C 干燥,该样品变得固化。

[0100] 实施例 17. 将 0.160g  $TiO_2$  纳米颗粒(锐钛矿)分散在 8.245g 浓  $H_3PO_4$  (85%) 中。在单独的容器中,将 5.0g NaOH 溶解在 14.4g 水中。搅拌该溶液,直至用目测观察它变成均匀的。在溶液中,加入 12.0g 变高岭石,搅拌,直至目测溶液变成均匀的,得到地聚合物树脂。向树脂中逐渐加入  $TiO_2$  分散体,同时进行搅拌,得到地聚合物树脂材料。将树脂材料分成三部分,在不同条件下(室温、60°C 和 85°C)对各部分进行干燥和固化。图 11 示出了在 85°C 干燥的产品的粉末 X 射线衍射图样。

[0101] 实施例 18. 将 2.0g 乙炔炭黑均匀地混合到 12.5g 甘油中。在单独的容器中,将 0.73g NaOH 溶解在 0.95g 水中,随后向其中加入 12.22g 硅酸钠( $\sim 10.6\% Na_2O$ ,  $\sim 26.5\% SiO_2$ )。搅拌该溶液,直至用目测观察它变成均匀的。向溶液中加入 6.10g 变高岭石,搅拌,直至目测溶液变成均匀的,得到地聚合物树脂。进一步搅拌所得的地聚合物树脂约 20 分钟。以 3:1 的重量比将炭黑和甘油的混合物加入地聚合物树脂中,搅拌该混合物,直至它们变得均匀,从而得到炭黑/甘油-地聚合物树脂材料。通过使用刮匀涂装法,将一部分树脂材料施加在显微镜载玻片上。随后为了热解甘油,在管式炉(Thermo Scientific)中在氩气流下于 500°C 加热该载玻片 10h。在载玻片上的最终的黑色膜在伏特-欧姆计上显示出约 700  $\Omega$  的电阻。

[0102] 实施例 19. 将 2.5g NaOH 溶解在 3.6g 水中。搅拌该溶液,直至用目测观察它变成均匀的。在溶液中,加入 6.0g 变高岭石,搅拌,直至目测溶液变成均匀的,得到地聚合物树脂。当树脂在冰浴中冷却时,逐渐加入 3.6g 浓  $H_3PO_4$  (85%),搅拌约 5 分钟,得到均匀的混合物。将 2ml 磷酸盐缓冲液(pH = 7)加入到混合物中,同时进行搅拌。将最终的均匀混合物分成三部分,在不同条件下对三个样品进行干燥。对于在通风橱中于室温干燥的样品,混合物的固化进行了约 1 小时。在密闭的实验室烘箱中于 60°C 和 85°C 干燥的样品在 3h 之后变得固化。

[0103] 实施例 20. 将 5.0g NaOH 溶解在 14.3g 水中。搅拌该溶液,直至用目测观察它变成均匀的。在溶液中,加入 12.0g 变高岭石,搅拌,直至目测溶液变成均匀的,得到地聚合物树脂。当树脂在冰浴中冷却时,逐渐加入 7.1g 浓  $H_3PO_4$  (85%),搅拌约 5 分钟,得到均匀的混合物。在单独的容器中,使 0.482g 十六烷基三甲基溴化铵( $(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$ , CTAB)溶解在 200ml 去离子水中。将 CTAB 水溶液倒入均匀的混合物中,搅拌约 1 分钟。然后采用均质器(IKA T25 数字 **ULTRA-TURRAX®**)以 10000rpm 对混合物溶液进行均质化约 10 分钟。一旦停止搅拌,使所得颗粒沉淀,过滤干燥,从而得到粉末产品。该产品显

示出的在氯仿中的分散性优于在水中的分散性,这表明该颗粒在一定程度上是疏水的。CHN 分析表明该材料含有 2.46wt% 碳和 0.14wt% 氮。产品显示出约  $22\text{m}^2/\text{g}$  的氮气吸附 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 表面积。图 12A 和 12B 分别示出了产品的透射电子显微镜 (TEM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 图像。根据 ICP 结果,产品的 Na:Al:P 比例为 1.0:11.7:1.0。由于硅酸盐在所使用的样品分析条件下溶解性差,所以未估算 Si 的量。

[0104] 实施例 21. 将 25.0g NaOH 溶解在 71.5g 水中。搅拌该溶液,直至用目测观察它变成均匀的。在溶液中,加入 60.0g 变高岭石,搅拌,直至目测溶液变成均匀的,得到地聚合物树脂。当树脂在冰浴中冷却时,逐渐加入 35.5g 浓  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%),搅拌约 15 分钟,得到均匀的混合物。在单独的容器中,使 2.410g 十六烷基三甲基溴化铵 ( $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ , CTAB) 溶解在 1000ml 去离子水中。将 100ml 的 CTAB 水溶液倒入均匀的混合物中,搅拌约 1 分钟。然后采用均质器 (IKA T25 数字 **ULTRA-TURRAX®**) 以 10000rpm 对混合物溶液进行均质化约 10 分钟。在均质化之后,将其余 CTAB 溶液倒入混合物溶液中,采用机械搅拌器 (STIR-PAK 型号 4554-10, Cole Parmer) 搅拌约 30 分钟。在停止搅拌后,对悬浮体进行离心,采用去离子水进行洗涤超过三次。在最后以 2000rpm 离心不到 10 分钟之后,倾倒上清液,得到含有 60wt% 水的粘性的颗粒分散体。

[0105] 实施例 22. 将 0.73g NaOH 溶解在 0.95g 水中,随后向其中加入 12.22g 硅酸钠 ( $\sim 10.6\% \text{Na}_2\text{O}$ ,  $\sim 26.5\% \text{SiO}_2$ )。搅拌该溶液,直至用目测观察它变成均匀的。在溶液中,加入 6.10g 变高岭石,搅拌,直至目测溶液变成均匀的,得到地聚合物树脂。进一步搅拌树脂约 20 分钟。将 5ml 树脂转移到离心管中,向其中加入 5ml 乙醇。随后用盖封住该管,剧烈摇混。在静置约 1 分钟之后,该混合物分成两层,在下层的地聚合物树脂材料和在上层的上清液乙醇。通过倾析从树脂材料中除去上清液。再重复这种树脂的乙醇处理四次。在  $110^\circ\text{C}$  加热所得的粘性树脂材料 18h,得到地聚合物材料。CHN 分析表明该材料含有 0.21wt% 碳。图 13 比较了地聚合物材料的热重分析 (TGA) 曲线 (实线) 与按相同的标称组成制备但未经乙醇处理的地聚合物的热重分析 (TGA) 曲线 (虚线)。结果表明,由于脱水而造成的重量损失,前者材料比后者含有较少的水。

[0106] 实施例 23. 将 0.73g NaOH 溶解在 0.95g 水中,随后向其中加入 12.22g 硅酸钠 ( $\sim 10.6\% \text{Na}_2\text{O}$ ,  $\sim 26.5\% \text{SiO}_2$ )。搅拌该溶液,直至用目测观察它变成均匀的。向溶液中加入 6.10g 变高岭石,搅拌,直至目测溶液变成均匀的,得到地聚合物树脂。进一步搅拌地聚合物树脂约 20 分钟。树脂的总体积为 11ml。将 5.0ml 甘油加入 5.0ml 地聚合物树脂中,搅拌该混合物约 10 分钟,得到均匀的地聚合物树脂材料。将 5.0ml 树脂材料转移到离心管中,向其中加入 5.0ml 乙醇。随后用盖封住该管,剧烈摇混。在静置约 1 分钟之后,该混合物分成两层,在下层的地聚合物树脂材料和在上层的上清液乙醇。通过倾析从树脂材料中除去上清液乙醇。约 25wt% 的上清液是甘油,这表明地聚合物树脂材料的乙醇处理从树脂材料中提取了一定量的甘油。再重复这种地聚合物树脂材料的乙醇处理四次,直至上清液不含任何显著量的甘油。在  $110^\circ\text{C}$  加热所得的粘性树脂材料 18h,得到地聚合物材料。CHN 分析表明该材料含有 11.9wt% 的碳。图 14A 示出了材料的 TGA 曲线,其直至约  $400^\circ\text{C}$  未显示出显著的重量损失,在  $400^\circ\text{C}$  重量突然减少约 18%。在图 14B 中,将地聚合物材料的 FT-IR 图谱 (底部) 与未采用甘油制备的地聚合物的 FT-IR 图谱 (上部) 进行比较。前者显示出  $2900\text{cm}^{-1}$  (CH 拉伸) 附近和  $1450\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  弯曲) 附近的强吸收峰,这表明了在产品材料中的

甘油部分的存在,而后者没有。

[0107] 实施例 24. 在冰浴中保持在水下的密封聚丙烯管中使 6.04g NaOH 溶解在 10.85ml 水中。随后将 15.51g 硅酸钠 ( $\sim 10.6\% \text{Na}_2\text{O}$ ,  $\sim 26.5\% \text{SiO}_2$ ) 加入以上溶液中,采用实验室混合器以 800rpm 在水浴中进行水下搅拌,直至用目测观察溶液变成均匀的。向溶液中加入 7.6g 偏高岭土(**MetaMax®**),以 800rpm 继续搅拌 40 分钟,这产生大致的标称 Na:Al:Si 原子比为 3:1:2 的地聚合物树脂。将该地聚合物树脂倒入聚丙烯管中,将其气密密封,在实验室烘箱中于 60°C 加热一天,得到 pH 值为约 14 的糊状地聚合物树脂材料。将约一半的糊剂从容器中取出,用大量水冲洗,使该糊剂在 5000rpm 经受离心 10 分钟。倾倒所得的上清液 (pH 为约 14),获得精细粉末状固体。采用较为新鲜的水冲洗精细粉末状固体,使其在 5000rpm 经受离心 10 分钟,倾倒所得的上清液,从而获得精细粉末状固体。重复冲洗、离心和倾析步骤,直至上清液达到接近中性 pH。在实验室烘箱中于 110°C 将中性的精细粉末状固体干燥过夜。最终的产品显示出 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 累积体积 (孔尺寸为 2nm 至 300nm) 为  $0.71\text{cm}^3/\text{g}$  的介孔以及 t- 图微孔体积为  $0.13\text{cm}^3/\text{g}$  的微孔。BJH 脱吸附平均孔宽度为 12nm, BJH 脱吸附孔尺寸分布示于图 15 中。氮气 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 表面积为  $497\text{m}^2/\text{g}$ , 氮气吸附等温线示于图 16 中。

[0108] 进一步在 60°C 加热其余糊状地聚合物树脂材料总共 18 天。随后采用大量在水中的 0.1M HCl 冲洗该糊,使其在 5000rpm 经受离心 10 分钟,倾倒所得到的上清液 (pH = 13),从而获得精细粉末状固体。采用更多的在水中的 0.1M HCl 冲洗精细粉末状固体,使其在 5000rpm 经受离心 10 分钟。倾倒所得的上清液,获得精细粉末状固体。重复冲洗、离心和上清液的倾析步骤,直至上清液达到中性 pH。在实验室烘箱中于 110°C 将中性的精细粉末状固体干燥过夜。最终的产品显示出 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 累积体积 (孔尺寸为 2nm 至 300nm) 为  $0.85\text{cm}^3/\text{g}$  的介孔以及 t- 图微孔体积为  $0.22\text{cm}^3/\text{g}$  的微孔。BJH 脱吸附平均孔宽度为 16nm, BJH 脱吸附孔尺寸分布示于图 17 中。氮气 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 表面积为  $688\text{m}^2/\text{g}$ , 氮气吸附等温线示于图 18 中。

[0109] 实施例 25. 在水浴中保持在水下的密封聚丙烯管中使 6.85g NaOH 溶解在 12.32ml 水中。随后将 17.61g 硅酸钠 ( $\sim 10.6\% \text{Na}_2\text{O}$ ,  $\sim 26.5\% \text{SiO}_2$ ) 加入以上溶液中,采用实验室混合器以 800rpm 在水浴中进行水下搅拌,直至用目测观察溶液变成均匀的。向溶液中加入 8.62g 偏高岭土(**MetaMax®**),以 800rpm 继续搅拌 40 分钟,这产生大致的标称 Na:Al:Si 原子比为 3:1:2 的目测均匀的地聚合物树脂。向混合物中加入  $\sim 23\text{ml}$  芥花油,得到大致为 1:1 的油:水体积比,以 800rpm 继续搅拌 10 分钟,这产生粘性的、均匀的地聚合物树脂材料。将该树脂材料倒入 250ml 聚丙烯开口烧杯中。随后在实验室烘箱中于 60°C 加热聚丙烯烧杯 5 天,从而得到均匀且硬质的地聚合物树脂材料。然后将固体树脂材料折碎成约  $2\text{cm} \times 2\text{cm} \times 2\text{cm}$  的块,并且将其放置在 500ml 去离子水中,于 90°C 加热 24h。在水中加热期间观察到固体块分裂成精细粉末。然后从颗粒中倾倒掉水,用去离子水洗涤颗粒 2 分钟。在实验室烘箱中于 110°C 将颗粒干燥过夜。产品的扫描电子显微图片 (SEM) 示于图 19 中。最终的产品显示出 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 累积体积 (孔尺寸为 2nm 至 300nm) 为  $0.29\text{cm}^3/\text{g}$  的介孔以及 t- 图微孔体积为  $0.18\text{cm}^3/\text{g}$  的微孔。BJH 脱吸附平均孔宽度为 16nm, BJH 脱吸附孔尺寸分布示于图 20 中。氮气 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 表面积为

511m<sup>2</sup>/g, 氮气吸附等温线示于图 21 中。图 22 示出了样品的粉末 X 射线衍射图样, 且沸石 NaX (FAU) 的模拟衍射图样通过线图显示。

[0110] 实施例 26. 将 248.87g NaOH 溶解在 258.89ml 水中, 随后向其中加入 1172.75g 硅酸钠 (~ 10.6% Na<sub>2</sub>O, ~ 26.5% SiO<sub>2</sub>)。采用实验室混合器以 400rpm 搅拌该溶液, 直至用目测观察它变成均匀的。向溶液中加入 586.16g 偏高岭土 (MetaMax®), 以 800rpm 继续搅拌 35 分钟, 这产生大致的标称 Na:Al:Si 原子比为 2:1:2 的地聚合物树脂。向混合物中加入 950ml 芥花油, 得到大致为 1:1 的油:水体积比, 以 800rpm 继续搅拌 10 分钟, 这产生地聚合物树脂材料。将该树脂材料倒入尺寸为约 10 英寸 × 14 英寸 × 0.5cm 的片材模具中。将片材模具转移到密封的聚丙烯容器中, 在实验室烘箱中于 60°C 加热 2 天。在 2 天之后, 树脂材料已成形为地聚合物材料, 将所述地聚合物材料折碎成约 2.5cm × 2.5cm × 0.5cm 的块, 且将其分成三批。将各批放置在约 3L 的去离子水中, 并且在 90°C 加热 24h。在水中加热期间, 观察到地聚合物材料部分分裂成约 1cm × 1cm × 0.5cm 的颗粒。通过倾析从颗粒中除去水, 然后采用新鲜的去离子水替换, 且在 90°C 加热 24h。倾倒掉水, 采用新鲜的去离子水再次替换, 再加热 24h。随后从颗粒中倾倒掉水, 用去离子水洗涤颗粒 2 分钟。在实验室烘箱中于 110°C 将颗粒干燥过夜。最终产品显示出 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 累积体积 (孔尺寸为 2nm 至 300nm) 为 0.28cm<sup>3</sup>/g、平均孔尺寸为 24nm 的孔。氮气 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 表面积为 160m<sup>2</sup>/g。

[0111] 实施例 27. 将 289.03g NaOH 溶解在 317.78ml 水中, 随后向其中加入 736.60g 硅酸钠 (~ 10.6% Na<sub>2</sub>O, ~ 26.5% SiO<sub>2</sub>)。采用实验室混合器以 400rpm 搅拌该溶液, 直至用目测观察它变成均匀的。向溶液中加入 360.81g 偏高岭土 (MetaMax®), 以 800rpm 继续搅拌 40 分钟, 这产生大致的标称 Na:Al:Si 原子比为 3:1:2 的地聚合物树脂。向混合物中加入 760.0ml 芥花油, 得到大致为 1:1 的油:水体积比, 以 800rpm 继续搅拌 10 分钟, 这产生地聚合物树脂材料。将该树脂材料倒入尺寸为约 10 英寸 × 14 英寸 × 0.5cm 的片材模具中。将片材模具转移到密封的聚丙烯容器中, 在实验室烘箱中于 60°C 加热 4 天, 从而得到均匀的、半硬质的整体料固体。随后在开放的空气中使固体老化 3 天, 从而得到地聚合物材料。将地聚合物材料折碎成约 2.5cm × 2.5cm × 0.5cm 的块, 且将其分成三个单独的批次。将各批放置在约 3L 的去离子水中, 并且在 90°C 加热 24h。在水中加热期间, 观察到地聚合物材料部分分裂成尺寸为约 2cm × 2cm × 0.25cm 至约 0.3cm × 0.3cm × 0.3cm 的较小颗粒。通过倾析从颗粒中除去水, 然后采用新鲜的去离子水替换, 且在 90°C 加热 24h。倾倒掉水, 采用新鲜的去离子水再次替换, 再加热 24h。随后从颗粒中倾倒掉水, 用去离子水洗涤颗粒 2 分钟。在实验室烘箱中于 110°C 将颗粒干燥过夜。最终产品显示出 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 累积体积 (孔尺寸为 2nm 至 300nm) 为 0.54cm<sup>3</sup>/g、平均孔尺寸为 11nm 的孔。微孔体积为 0.13cm<sup>3</sup>/g。氮气 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 表面积为 467m<sup>2</sup>/g, 其中 289m<sup>2</sup>/g 来自微孔。图 23 示出了样品的粉末 X 射线衍射图样, 其中沸石 NaX (FAU) 的模拟衍射图样通过线图显示。

[0112] 实施例 28. 将 2.62g NaOH 溶解在 6.15ml 水中, 随后向其中加入 12.34g 硅酸钠 (~ 10.6% Na<sub>2</sub>O, ~ 26.5% SiO<sub>2</sub>)。采用实验室混合器以 400rpm 搅拌该溶液, 直至用目测观察它变成均匀的。向溶液中加入 6.17g 变高岭石 (Alfa Aesar), 以 800rpm 继续搅拌 40 分钟,

这产生大致的标称 Na:Al:Si 原子比为 2:1:2 的地聚合物树脂。向混合物中加入 13.4ml 芥花油,得到大致为 1:1 的油:水体积比,以 800rpm 继续搅拌 10 分钟,这产生地聚合物树脂材料。将该树脂材料倒入圆形模具中。将该模具转移到密封的聚丙烯容器中,在实验室烘箱中于 60℃ 加热 2 天,从而得到呈盘状的整体地聚合物材料,其直径为约 7.6cm,厚度为约 1cm。然后将该地聚合物材料折碎成约 1cm×1cm×1cm 的块,并将其放置在 100ml 去离子水中,在 90℃ 加热 24h。在水中加热期间,观察到地聚合物材料部分分裂成约 1cm×1cm×0.25cm 的较小颗粒。通过倾析从颗粒中除去水,然后采用新鲜的去离子水替换,且在 90℃ 加热 24h。倾倒掉水,采用新鲜的去离子水再次替换,再加热 24h。随后从颗粒中倾倒掉水,用去离子水洗涤颗粒 2 分钟。在实验室烘箱中于 110℃ 将颗粒干燥过夜。

[0113] 实施例 29. 将 2.62g NaOH 溶解在 6.15ml 水中,随后向其中加入 12.34g 硅酸钠 (~ 10.6% Na<sub>2</sub>O, ~ 26.5% SiO<sub>2</sub>)。采用实验室混合器以 400rpm 搅拌该溶液,直至用目测观察它变成均匀的。向溶液中加入 6.17g 偏高岭土 (PowerPozz<sup>®</sup>),以 800rpm 继续搅拌 40 分钟,这产生大致的标称 Na:Al:Si 原子比为 2:1:2 的地聚合物树脂。向混合物中加入 13.4ml 芥花油,得到大致为 1:1 的油:水体积比,以 800rpm 继续搅拌 10 分钟,这产生地聚合物树脂材料。将该树脂材料倒入圆形模具中。将该模具转移到密封的聚丙烯容器中,在实验室烘箱中于 60℃ 加热 2 天,从而得到呈盘状的整体地聚合物材料,其直径为约 7.6cm,厚度为约 1cm。然后将该地聚合物材料折碎成约 1cm×1cm×1cm 的块,并将其放置在 100ml 去离子水中,在 90℃ 加热 24h。在水中加热期间,观察到地聚合物材料部分分裂成尺寸为约 1cm×1cm×0.2cm 至 0.5cm×0.5cm×0.05cm 的较小颗粒。通过倾析从颗粒中除去水,然后采用新鲜的去离子水替换,且在 90℃ 加热 24h。倾倒掉水,采用新鲜的去离子水再次替换,再加热 24h。随后从颗粒中倾倒掉水,用去离子水洗涤颗粒 2 分钟。在实验室烘箱中于 110℃ 将颗粒干燥过夜。

[0114] 实施例 30. 将 3.04g NaOH 溶解在 4.44ml 水中,随后向其中加入 7.75g 硅酸钠 (~ 10.6% Na<sub>2</sub>O, ~ 26.5% SiO<sub>2</sub>)。采用实验室混合器以 400rpm 搅拌该溶液,直至用目测观察它变成均匀的。向溶液中加入 3.80g 偏高岭土 (MetaMax<sup>®</sup>),以 800rpm 继续搅拌 30 分钟,这产生大致的标称 Na:Al:Si 原子比为 3:1:2 的地聚合物树脂。向混合物中加入 10.0ml 芥花油,得到大致为 1:1 的油:水体积比,以 800rpm 继续搅拌 10 分钟,这产生地聚合物树脂材料。将该树脂材料倒入圆形模具中。将该模具转移到密封的聚丙烯容器中,在实验室烘箱中于 60℃ 加热 2 天,从而得到呈盘状的整体地聚合物材料,其直径为约 7.6cm,厚度为约 0.5cm。然后将该地聚合物材料折碎成约 2cm×2cm×0.5cm 的块,并将其放置在 100ml 去离子水中,在 90℃ 加热 24h。在水中加热期间,观察到地聚合物材料部分分裂成尺寸为约 0.2cm×0.2cm×0.05cm 至 1cm×1cm×0.2cm 的较小颗粒。通过倾析从颗粒中除去水,然后采用新鲜的去离子水替换,且在 90℃ 加热 24h。倾倒掉水,采用新鲜的去离子水再次替换,再加热 24h。随后从颗粒中倾倒掉水,用去离子水洗涤颗粒 2 分钟。在实验室烘箱中于 110℃ 将颗粒干燥过夜。最终产品显示出 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 累积体积 (孔尺寸为 2nm 至 300nm) 为 0.19cm<sup>3</sup>/g、平均孔尺寸为 18nm 的孔。微孔体积为 0.05cm<sup>3</sup>/g。氮气 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 表面积为 159m<sup>2</sup>/g,其中 104.2m<sup>2</sup>/g 来自微孔。

[0115] 实施例 31. 将 4.1g NaOH 溶解在 6.55ml 水中。采用实验室混合器以 400rpm 搅拌

该溶液,直至用目测观察它变成均匀的。向溶液中加入 3.80g 偏高岭土(**MetaMax<sup>®</sup>**),以 800rpm 继续搅拌 40 分钟,这产生大致的标称 Na:Al:Si 原子比为 3:1:1 的地聚合物树脂。向混合物中加入 6.6ml 芥花油,得到大致为 1:1 的油:水体积比,以 800rpm 继续搅拌 10 分钟,这产生地聚合物树脂材料。将该树脂材料倒入圆形模具中。将该模具转移到密封的聚丙烯容器中,在实验室烘箱中于 60°C 加热 2 天,从而得到呈盘状的整体地聚合物材料,其直径为约 7.6cm,厚度为约 0.5cm。随后在开放的空气中使地聚合物材料老化 1 天。然后将该固体折碎成约 1cm×1cm×1cm 的块,并将其放置在 100ml 去离子水中,在 90°C 加热 24h。在水中加热期间,观察到地聚合物材料部分分裂成较小颗粒,其中大部分变成精细粉末,但是存在一些约 1cm×0.5cm×0.05cm 的大片状颗粒。通过倾析从颗粒中除去水,然后采用新鲜的去离子水替换,且在 90°C 加热 24h。倾倒掉水,采用新鲜的去离子水再次替换,再加热 24h。随后从颗粒中倾倒掉水,用去离子水洗涤颗粒 2 分钟。在实验室烘箱中于 110°C 将颗粒干燥过夜。最终产品显示出 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 累积体积(孔尺寸为 2nm 至 300nm)为 0.06cm<sup>3</sup>/g、平均孔尺寸为 11nm 的孔。氮气 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 表面积为 16m<sup>2</sup>/g。

[0116] 实施例 32. 将 3.95g NaOH 溶解在 8.12ml 水中,随后向其中加入 3.09g 硅酸钠(~10.6% Na<sub>2</sub>O, ~26.5% SiO<sub>2</sub>)。采用实验室混合器以 400rpm 搅拌该溶液,直至用目测观察它变成均匀的。向溶液中加入 6.17g 偏高岭土(**MetaMax<sup>®</sup>**),以 800rpm 继续搅拌 40 分钟,这产生大致的标称 Na:Al:Si 原子比为 2:1:1.25 的地聚合物树脂。向混合物中加入 9.9ml 芥花油,得到大致为 1:1 的油:水体积比,以 800rpm 继续搅拌 10 分钟,这产生地聚合物树脂材料。将该树脂材料倒入立方体模具中。将该模具转移到密封的聚丙烯容器中,在实验室烘箱中于 60°C 加热 2 天,从而得到呈 3cm×3cm×3cm 立方体形状的整体地聚合物材料。随后将该固体的立方体折碎成约 1cm×1cm×1cm 的块,且使其在开放的空气中于 60°C 固化 2 天。然后将地聚合物材料块放置在 100ml 去离子水中,且在 90°C 加热 24h。在水中加热期间,观察到地聚合物材料部分分裂成尺寸为约 0.25cm×0.25cm×0.05cm 至 1cm×1cm×0.25cm 的较小颗粒。通过倾析从颗粒中除去水,然后采用新鲜的去离子水替换,且在 90°C 加热 24h。倾倒掉水,采用新鲜的去离子水再次替换,再加热 24h。随后从颗粒中倾倒掉水,用去离子水洗涤颗粒 2 分钟。在实验室烘箱中于 110°C 将颗粒干燥过夜。最终产品显示出 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 累积体积(孔尺寸为 2nm 至 300nm)为 0.17cm<sup>3</sup>/g、平均孔尺寸为 7nm 的孔。氮气 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 表面积为 254m<sup>2</sup>/g。

[0117] 实施例 33. 将 3.60g NaOH 溶解在 6.88ml 水中,随后向其中加入 6.17g 硅酸钠(~10.6% Na<sub>2</sub>O, ~26.5% SiO<sub>2</sub>)。采用实验室混合器以 400rpm 搅拌该溶液,直至用目测观察它变成均匀的。向溶液中加入 6.17g 偏高岭土(**MetaMax<sup>®</sup>**),以 800rpm 继续搅拌 40 分钟,这产生大致的标称 Na:Al:Si 原子比为 2:1:1.5 的地聚合物树脂。向混合物中加入 10.5ml 芥花油,得到大致为 1:1 的油:水体积比,以 800rpm 继续搅拌 10 分钟,这产生地聚合物树脂材料。将该树脂材料倒入立方体模具中。将该模具转移到密封的聚丙烯容器中,在实验室烘箱中于 60°C 加热 2 天,从而得到呈 3cm×3cm×3cm 立方体形状的整体地聚合物材料。随后将该固体的立方体折碎成约 1cm×1cm×1cm 的块,且使其在开放的空气中于 60°C 固化 2 天。然后将地聚合物材料块放置在 100ml 去离子水中,且在 90°C 加热



24h。在水中加热期间,观察到地聚合物材料部分分裂成尺寸为约 0.2cm×0.2cm×0.1cm 至 1cm×0.5cm×0.2cm 的较小颗粒。通过倾析从颗粒中除去水,然后采用新鲜的去离子水替换,且在 90℃加热 24h。倾倒掉水,采用新鲜的去离子水再次替换,再加热 24h。随后从颗粒中倾倒掉水,用去离子水洗涤颗粒 2 分钟。在实验室烘箱中于 110℃将颗粒干燥过夜。最终产品显示出 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 累积体积(孔尺寸为 2nm 至 300nm)为 0.1cm<sup>3</sup>/g、平均孔尺寸为 17nm 的孔。氮气 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 表面积为 18m<sup>2</sup>/g。

[0118] 实施例 34. 将 4.19g NaOH 溶解在 8.64ml 水中,随后向其中加入 1.85g 硅酸钠 (~ 10.6% Na<sub>2</sub>O, ~ 26.5% SiO<sub>2</sub>)。采用实验室混合器以 400rpm 搅拌该溶液,直至用目测观察它变成均匀的。向溶液中加入 6.17g 偏高岭土 (MetaMax<sup>®</sup>),以 800rpm 继续搅拌 40 分钟,这产生大致的标称 Na:Al:Si 原子比为 2:1:1.25 的地聚合物树脂。向混合物中加入 9.7ml 芥花油,得到大致为 1:1 的油:水体积比,以 800rpm 继续搅拌 10 分钟,这产生地聚合物树脂材料。将该树脂材料倒入圆形模具中。将该模具转移到密封的聚丙烯容器中,在实验室烘箱中于 60℃加热 2 天,从而得到呈盘状的整体地聚合物材料,其直径为约 7.6cm,厚度为约 0.5cm。然后将该地聚合物材料折碎成约四分之一,将各块放置在 100ml 去离子水中,在 90℃加热 24h。在水中加热期间,观察到地聚合物材料部分分裂成尺寸为约 0.1cm×0.1cm×0.05cm 至 1.5cm×1.5cm×0.25cm 的较小颗粒。通过倾析从颗粒中除去水,然后采用新鲜的去离子水替换,且在 90℃加热 24h。倾倒掉水,采用新鲜的去离子水再次替换,再加热 24h。随后从颗粒中倾倒掉水,用去离子水洗涤颗粒 2 分钟。在实验室烘箱中于 110℃将颗粒干燥过夜。最终产品显示出 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 累积体积(孔尺寸为 2nm 至 300nm)为 0.15cm<sup>3</sup>/g、平均孔尺寸为 8nm 的孔。氮气 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 表面积为 283m<sup>2</sup>/g。

[0119] 实施例 35. 将 17.3g KOH 溶解在 30ml 水中,随后向其中加入 6.2g 蒸汽沉积二氧化硅。然后搅拌该溶液,直至用目测观察它变成均匀的。在溶液中,加入 11.4g 变高岭石,使用实验室混合器以 800rpm 搅拌 40 分钟,得到目测均匀的地聚合物树脂。该树脂的粘度类似于蜂蜜的粘度。随后将 30ml 芥花油加入到地聚合物树脂中,以 800rpm 再搅拌 10 分钟,从而得到目测均匀的地聚合物树脂材料。将该树脂材料倒入具有 1 英寸的立方井 (cubic wells) 的有机硅橡胶模具中,且在实验室烘箱中于 60℃加热 72h,从而获得了呈立方体形状的整体地聚合物材料。将地聚合物材料浸在热水中 (90℃) 24h,在此期间初始的立方体分裂。然后在实验室烘箱中于 120℃干燥在液体中的颗粒。这些颗粒显示出约 133m<sup>2</sup>/g 的氮气 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 表面积、约 0.62cm<sup>3</sup>/g 的 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 脱吸附累积孔体积和 18nm 的 BJH 脱吸附孔宽度。

[0120] 实施例 36. 将 15.7g KOH 溶解在 30ml 水中,随后向其中加入 6.7g 蒸汽沉积二氧化硅。然后搅拌该溶液,直至用目测观察它变成均匀的。在溶液中,加入 12.4g 变高岭石,使用实验室混合器以 800rpm 搅拌 40 分钟,得到目测均匀的地聚合物树脂。该树脂的粘度类似于蜂蜜的粘度。随后将 30ml 芥花油加入到地聚合物树脂中,以 800rpm 再搅拌 10 分钟,从而得到地聚合物树脂材料。将该树脂材料倒入具有 1 英寸的立方井的有机硅橡胶模具中,且在实验室烘箱中于 60℃加热 72h,从而获得了呈立方体形状的地聚合物材料。将地聚合物材料浸在热水中 (90℃) 24h,在此期间初始的立方体分裂。然后在实验室烘箱中于 120℃干燥在液体中的颗粒。这些颗粒显示出约 130m<sup>2</sup>/g 的氮气 Brunauer-Emmett-Teller (BET)

表面积、约  $0.83\text{cm}^3/\text{g}$  的 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 脱吸附累积孔体积和 25nm 的 BJH 脱吸附孔宽度。

[0121] 实施例 37. 将 17.3g KOH 溶解在 30ml 水中, 随后向其中加入 6.2g 蒸汽沉积二氧化硅。然后搅拌该溶液, 直至用目测观察它变成均匀的。在溶液中, 加入 11.4g 偏高岭土 (MetaMax<sup>®</sup>), 使用实验室混合器以 800rpm 搅拌 40 分钟, 得到目测均匀的地聚合物树脂。该树脂的粘度类似于蜂蜜的粘度。随后将 30ml 芥花油加入到地聚合物树脂中, 以 800rpm 再搅拌 10 分钟, 从而得到地聚合物树脂材料。将该树脂材料倒入具有 1 英寸的立方井的有机硅橡胶模具中, 且在实验室烘箱中于  $60^\circ\text{C}$  加热 72h, 从而获得了呈立方体形状的地聚合物材料。将地聚合物材料浸在热水中 ( $90^\circ\text{C}$ ) 24h, 在此期间初始的立方体分裂。然后在实验室烘箱中于  $120^\circ\text{C}$  干燥在液体中的颗粒。这些颗粒显示出约  $130\text{m}^2/\text{g}$  的氮气 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 表面积、约  $0.72\text{cm}^3/\text{g}$  的 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 脱吸附累积孔体积和 22nm 的 BJH 脱吸附孔宽度。

[0122] 实施例 38. 将 15.7g KOH 溶解在 30ml 水中, 随后向其中加入 6.7g 蒸汽沉积二氧化硅。然后搅拌该溶液, 直至用目测观察它变成均匀的。在溶液中, 加入 12.4g 偏高岭土 (MetaMax<sup>®</sup>), 使用实验室混合器以 800rpm 搅拌 40 分钟, 得到目测均匀的地聚合物树脂。该树脂的粘度类似于蜂蜜的粘度。随后将 30ml 芥花油加入到地聚合物树脂中, 以 800rpm 再搅拌 10 分钟, 从而得到地聚合物树脂材料。将该树脂材料倒入具有 1 英寸的立方井的有机硅橡胶模具中, 且在实验室烘箱中于  $60^\circ\text{C}$  加热 72h, 从而获得了呈立方体形状的地聚合物材料。将地聚合物材料浸在热水中 ( $90^\circ\text{C}$ ) 24h, 在此期间初始的立方体分裂。然后在实验室烘箱中于  $120^\circ\text{C}$  干燥在液体中的颗粒。这些颗粒显示出约  $124\text{m}^2/\text{g}$  的氮气 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 表面积、约  $0.76\text{cm}^3/\text{g}$  的 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 脱吸附累积孔体积和 25nm 的 BJH 脱吸附孔宽度。

[0123] 实施例 39. 将 11.5g KOH 溶解在 13.7ml 水和 19.3g 得自 PQ 公司的 KASIL-6 (12.58%  $\text{K}_2\text{O}$ ; 26.62%  $\text{SiO}_2$ ; 60.80% 水) 的混合物中。然后搅拌该溶液, 直至用目测观察它变成均匀的。在溶液中, 加入 10.0g 偏高岭土 (MetaMax<sup>®</sup>), 使用实验室混合器以 800rpm 搅拌 40 分钟, 得到目测均匀的地聚合物树脂。该树脂的粘度类似于蜂蜜的粘度。随后将 25ml 芥花油加入到地聚合物树脂中, 以 800rpm 再搅拌 10 分钟, 从而得到地聚合物树脂材料。将该树脂材料倒入具有 1 英寸的立方井的有机硅模具中, 且在实验室烘箱中于  $60^\circ\text{C}$  加热 72h, 从而获得了呈立方体形状的地聚合物材料。将地聚合物材料浸在热水中 ( $90^\circ\text{C}$ ) 24h, 在此期间初始的立方体分裂成小颗粒。然后在实验室烘箱中于  $120^\circ\text{C}$  干燥所得的颗粒。产品的扫描电子显微图片 (SEM) 示于图 24 中。这些颗粒显示出约  $99\text{m}^2/\text{g}$  的氮气 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 表面积、约  $0.63\text{cm}^3/\text{g}$  的 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 脱吸附累积孔体积和 26nm 的 BJH 脱吸附孔宽度。图 25 和图 26 分别显示了产品的 BJH 孔分布和氮气吸附等温线。

[0124] 实施例 40. 将 12.0g KOH 溶解在 15.3ml 水和 25.2g 得自 PQ 公司的 KASIL-6 (12.58%  $\text{K}_2\text{O}$ ; 26.62%  $\text{SiO}_2$ ; 60.80% 水) 的混合物中。然后搅拌该溶液, 直至用目测观察它变成均匀的。在溶液中, 加入 12.3g 偏高岭土 (MetaMax<sup>®</sup>), 使用实验室混合

器以 800rpm 搅拌 40 分钟,得到目测均匀的地聚合物树脂。该树脂的粘度类似于蜂蜜的粘度。随后将 30ml 芥花油加入到地聚合物树脂中,以 800rpm 再搅拌 10 分钟,从而得到地聚合物树脂材料。将该树脂材料倒入具有 1 英寸的立方井的有机硅模具中,且在实验室烘箱中于 60°C 加热 72h,从而获得了呈立方体形状的地聚合物材料。将地聚合物材料浸在水中 (23°C) 24h,在此期间初始的立方体分裂成精细的片状颗粒。随后从颗粒中倾倒掉水,用去离子水洗涤颗粒 2 分钟。然后在实验室烘箱中于 120°C 干燥所得的颗粒。这些颗粒显示出约 93m<sup>2</sup>/g 的氮气 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 表面积、约 0.76cm<sup>3</sup>/g 的 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 脱吸附累积孔体积和 40nm 的 BJH 脱吸附平均孔宽度 (孔尺寸为 2nm 至 300nm)。图 27 和图 28 分别显示了产品的 BJH 孔分布和氮气吸附等温线。

[0125] 实施例 41. 将 12.0g KOH 溶解在 15.3ml 水和 25.2g 得自 PQ 公司的 KASIL-6 (12.58% K<sub>2</sub>O ;26.62% SiO<sub>2</sub> ;60.80% 水) 的混合物中。然后搅拌该溶液,直至用目测观察它变成均匀的。在溶液中,加入 12.3g 偏高岭土 (MetaMax®),使用实验室混合器以 800rpm 搅拌 40 分钟,得到目测均匀的地聚合物树脂。该树脂的粘度类似于蜂蜜的粘度。随后将 30ml 芥花油加入到地聚合物树脂中,以 800rpm 再搅拌 10 分钟,从而得到地聚合物树脂材料。将该树脂材料倒入具有 1 英寸的立方井的有机硅模具中,且在实验室烘箱中于 60°C 加热 72h,从而获得了呈立方体形状的地聚合物材料。将地聚合物材料浸在热水中 (90°C) 24h,在此期间初始的立方体分裂成具有不规则形状的颗粒。然后在实验室烘箱中于 120°C 干燥所得的颗粒。这些颗粒显示出约 84m<sup>2</sup>/g 的氮气 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 表面积、约 0.75cm<sup>3</sup>/g 的 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 脱吸附累积孔体积和 31nm 的 BJH 脱吸附平均孔宽度 (孔尺寸为 2nm 至 300nm)。图 29 和图 30 分别显示了产品的 BJH 孔分布和氮气吸附等温线。

[0126] 实施例 42. 在水浴中保持在水下的密封聚丙烯管中使 11.26g NaOH 溶解在 28.25ml 水中。向溶液中加入 20.0g Cholla 飞灰 (Salt River Materials Group),以 800rpm 搅拌该混合物 40 分钟,这产生大致的标称 Na:Al:Si 原子比为 3:1:2.18 的地聚合物树脂。将地聚合物树脂倒入 50ml 聚丙烯管中,对其进行气密性密封,之后将它放置在烘箱中,在 60°C 加热样品 72h。采用大量的在水中的 0.1M HCl 冲洗所得的地聚合物树脂材料,使其在 5000rpm 经受离心 10 分钟,倾倒所得的上清液 (pH = 13),获得精细粉末状固体。采用更多的在水中的 0.1M HCl 冲洗精细粉末状固体,使其在 5000rpm 经受离心 10 分钟。倾倒所得的上清液,获得精细粉末状固体。重复冲洗、离心和上清液的倾析步骤,直至上清液达到中性 pH。在实验室烘箱中于 110°C 将中性的精细粉末状固体干燥过夜。

[0127] 实施例 43. 在保持在水浴之下的密封聚丙烯管中使 11.26g NaOH 溶解在 28.25ml 水中。向溶液中加入 20.0g Cholla 飞灰 (Salt River Materials Group),以 800rpm 搅拌该混合物 40 分钟,这产生大致的标称 Na:Al:Si 原子比为 3:1:2.18 的地聚合物树脂。向混合物中加入 ~ 23ml 芥花油,得到大致为 1:1 的油:水体积比,以 800rpm 继续搅拌 10 分钟,这产生地聚合物树脂材料。将该树脂材料倒入 50ml 聚丙烯管中,对其进行气密性密封,之后将它放置在烘箱中,在 60°C 加热样品 72h。将所得的树脂材料放置在 500ml 热水中 (90°C) 中,在 90°C 加热 24h。然后从颗粒中倾倒掉水,采用新鲜的热水洗涤颗粒 2 分钟。在实验室烘箱中于 110°C 将颗粒干燥过夜。

[0128] 尽管以上说明和所附权利要求披露了多种实施方式,但是在下列进一步的实施方

式中披露了本发明的其它可替换方面。

[0129] 实施方式 1. 一种方法,其包括:

[0130] 使第一地聚合物树脂材料与液体接触;和

[0131] 移除至少一部分液体,得到材料。

[0132] 实施方式 2. 实施方式 1 的方法,其中第一地聚合物树脂材料包括硅酸盐、铝酸盐、铝硅酸盐、有机硅酸盐、有机铝硅酸盐、磷酸盐、硅磷酸盐、硅铝磷酸盐 (silicoaluminophosphates)、或它们的组合。

[0133] 实施方式 3. 实施方式 1 或 2 的方法,其还包括通过合并一种或多种选自下列物质的无机材料与碱或碱性溶液来形成第一地聚合物树脂材料:蒸汽沉积二氧化硅、稻壳灰、硅灰、硅酸盐、铝酸盐、铝硅酸盐、有机硅烷、粘土、矿物、偏高岭土、煅烧粘土、活化粘土、飞灰、炉渣、火山灰、焚烧的多用废料、玻璃粉、和赤泥。

[0134] 实施方式 4. 实施方式 1-3 的任一项的方法,其中第一地聚合物树脂材料是酸性或碱性溶液,其包括溶解的或部分溶解的粘土材料、活化粘土材料或煅烧粘土材料。

[0135] 实施方式 5. 实施方式 1-4 的任一项的方法,其中第一地聚合物树脂材料包括碱活化或碱性物质活化的偏高岭土或变高岭石。

[0136] 实施方式 6. 实施方式 1-5 的任一项的方法,其中第一地聚合物树脂材料包括铝硅酸盐的碱溶液,其水含量不大于 60wt% 或 70wt%。

[0137] 实施方式 7. 实施方式 1-6 的任一项的方法,其中第一地聚合物树脂材料包括原子比 A:A1 高于 1 的铝硅酸盐的碱溶液,其中 A 是碱金属或碱金属的任意组合,所述碱溶液的含水量不大于 60wt% 或 70wt%。

[0138] 实施方式 8. 实施方式 1-7 的任一项的方法,其中第一地聚合物树脂材料包括一种或多种磷、硅、碱金属、碱土金属的氧化物或氢氧化物、或其水合物。

[0139] 实施方式 9. 实施方式 1-8 的任一项的方法,其中第一地聚合物树脂材料包括有机硅烷、磷酸、磷酸盐、磷酸氢盐、磷酸氢盐、有机氧化磷、磷酸盐、硅磷酸盐、硅铝磷酸盐、或它们的组合。

[0140] 实施方式 10. 实施方式 1-9 的任一项的方法,其中第一地聚合物树脂材料包括一种或多种其它组分,所述组分独立地选自分子、单体、低聚物、聚合物、离子、盐、生物材料、结构导向剂、孔模板剂、表面活性剂、簇、纳米颗粒、颗粒、纤维、填料、或它们的组合。

[0141] 实施方式 11. 实施方式 1-9 的任一项的方法,其中第一地聚合物树脂材料包括一种或多种其它组分,所述组分独立地选自蔬菜油、植物油、动物油、废弃蔬菜油、废弃动物油、脂肪、生物柴油、脂肪酸、脂质、酯、羧酸、基于石油的油、或它们的组合。

[0142] 实施方式 12. 实施方式 1-11 的任一项的方法,其中不完全固化或部分固化和 / 或老化第一地聚合物树脂材料。

[0143] 实施方式 13. 实施方式 1-12 的任一项的方法,其中第一地聚合物树脂材料呈液体或半液体态,其粘性高于水的粘性。

[0144] 实施方式 14. 实施方式 1-13 的任一项的方法,其中第一地聚合物树脂材料是软质的或半硬质的。

[0145] 实施方式 15. 实施方式 1-14 的任一项的方法,其中第一地聚合物树脂材料是固体。

[0146] 实施方式 16. 实施方式 1-15 的任一项的方法,其中液体和第一地聚合物树脂材料是不混溶的。

[0147] 实施方式 17. 实施方式 1-16 的任一项的方法,其中液体包括水。

[0148] 实施方式 18. 实施方式 1-17 的任一项的方法,其中液体包括有机溶剂、或有机溶剂与水的混合物。

[0149] 实施方式 19. 实施方式 1-18 的任一项的方法,其中液体是酸性溶液、碱性溶液或 pH 缓冲剂。

[0150] 实施方式 20. 实施方式 1-19 的任一项的方法,其中液体是包括生物材料的 pH 缓冲剂。

[0151] 实施方式 21. 实施方式 1-20 的任一项的方法,其中液体包括溶剂和溶解的、分散的、凝聚的、絮凝的、或悬浮的物种,所述物种选自分子、金属前体、单体、低聚体、聚合物、离子、盐、生物材料、结构导向剂、孔模板剂、表面活性剂、簇、纳米颗粒、颗粒、纤维、填料、或它们的组合。

[0152] 实施方式 22. 实施方式 13 的方法,其中所述有机溶剂的粘性高于水的粘性。

[0153] 实施方式 23. 实施方式 13 的方法,其中所述有机溶剂是挥发性的。

[0154] 实施方式 24. 实施方式 1-23 的任一项的方法,其中第一地聚合物树脂材料与液体的接触产生颗粒分散体或悬浮体。

[0155] 实施方式 25. 实施方式 1-24 的任一项的方法,其中第一地聚合物树脂材料与液体的接触产生均匀的或非均匀的混合物。

[0156] 实施方式 26. 实施方式 1-25 的任一项的方法,其中第一地聚合物树脂材料与液体的接触改变第一地聚合物树脂材料的组成和 / 或 pH。

[0157] 实施方式 27. 实施方式 1-26 的任一项的方法,其中在受控的温度、气氛、压力、湿度水平或其组合进行第一地聚合物树脂材料与液体的接触。

[0158] 实施方式 28. 实施方式 1-27 的任一项的方法,其中在高温或低温进行第一地聚合物树脂材料与液体的接触。

[0159] 实施方式 29. 实施方式 1-28 的任一项的方法,其中通过使液体冷凝到第一地聚合物树脂材料之上和 / 或之中来进行第一地聚合物树脂材料与液体的接触。

[0160] 实施方式 30. 实施方式 1-29 的任一项的方法,其中第一地聚合物树脂材料与液体的接触包括混合、共混、摇混、剪切、均质化、搅动、搅拌、超声或振荡第一地聚合物树脂材料和液体。

[0161] 实施方式 31. 实施方式 1-30 的任一项的方法,其中第一地聚合物树脂材料与液体的接触包括压碎、碾碎、研磨、研碎、磨碎、破碎、粉碎、捣碎、压制或研制在液体中的第一地聚合物树脂材料。

[0162] 实施方式 32. 实施方式 1-31 的任一项的方法,其中第一地聚合物树脂材料与液体的接触包括将第一地聚合物树脂材料浸在液体中,或用液体冲洗第一地聚合物树脂材料。

[0163] 实施方式 33. 实施方式 1-32 的任一项的方法,其中第一地聚合物树脂材料与液体的接触使得第一地聚合物树脂材料分裂形成液体中的颗粒。

[0164] 实施方式 34. 实施方式 1-33 的任一项的方法,其中第一地聚合物树脂材料与液体的接触改变液体的组成。

[0165] 实施方式 35. 实施方式 1-34 的任一项的方法, 其中第一地聚合物树脂材料与液体的接触将在液体中的一个或多个组分转移到第一地聚合物树脂材料中。

[0166] 实施方式 36. 实施方式 1-35 的任一项的方法, 其中第一地聚合物树脂材料与液体的接触将第一地聚合物树脂材料的一个或多个组分转移到液体中。

[0167] 实施方式 37. 实施方式 1-36 的任一项的方法, 其中第一地聚合物树脂材料包含水, 第一地聚合物树脂材料与液体的接触将在第一地聚合物树脂材料中的至少一部分水转移到液体中。

[0168] 实施方式 38. 实施方式 1-37 的任一项的方法, 其中第一地聚合物树脂材料与液体的接触使得液体的一个或多个组分与第一地聚合物树脂材料的一个或多个组分反应。

[0169] 实施方式 39. 实施方式 1-38 的任一项的方法, 其中第一地聚合物树脂材料与液体的接触改变第一地聚合物树脂材料的粘度。

[0170] 实施方式 40. 实施方式 1-39 的任一项的方法, 其中第一地聚合物树脂材料与液体的接触改变液体和 / 或第一地聚合物树脂材料的离子强度。

[0171] 实施方式 41. 实施方式 1-40 的任一项的方法, 其还包括固化或部分固化第一地聚合物树脂材料, 其中第一地聚合物树脂材料与液体的接触加速或减速了第一地聚合物树脂材料的固化。

[0172] 实施方式 42. 实施方式 1-41 的任一项的方法, 其中所述材料包括多种颗粒。

[0173] 实施方式 43. 实施方式 1-42 的任一项的方法, 其中所述材料是粉末。

[0174] 实施方式 44. 实施方式 1-43 的任一项的方法, 其中所述材料是包括多种颗粒的分散体或悬浮体。

[0175] 实施方式 45. 实施方式 42-44 的任一项的方法, 其中过半数颗粒的尺寸小于  $1\ \mu\text{m}$  或小于  $1000\ \mu\text{m}$ 。

[0176] 实施方式 46. 实施方式 42-45 的任一项的方法, 其中颗粒的组成不同于地聚合物树脂材料的组成。

[0177] 实施方式 47. 实施方式 42-46 的任一项的方法, 其中液体包括表面活性剂, 将表面活性剂偶联到颗粒的表面上。

[0178] 实施方式 48. 实施方式 1-41 的任一项的方法, 其中所述材料是整体料。

[0179] 实施方式 49. 实施方式 48 的方法, 其中所述整体料的形式为块体、板材、膜、薄膜、涂层、线、球、珠、粒料、棒材、或它们的组合。

[0180] 实施方式 50. 实施方式 48 或 49 的方法, 其中所述整体料包括生物材料。

[0181] 实施方式 51. 实施方式 1-41 的任一项的方法, 其中所述材料是第二地聚合物树脂材料。

[0182] 实施方式 52. 实施方式 51 的方法, 其中所述第二地聚合物树脂材料的组成和 / 或 pH 不同于第一地聚合物树脂材料的组成和 / 或 pH。

[0183] 实施方式 53. 实施方式 51 或 52 的方法, 其还包括固化第二地聚合物树脂材料, 形成固体。

[0184] 实施方式 54. 实施方式 53 的方法, 其中固化包括在环境温度或在加热时固化或部分固化。

[0185] 实施方式 55. 实施方式 53 或 54 的方法, 其中固化包括在受控的湿度加热。

[0186] 实施方式 56. 实施方式 53-55 的任一项的方法,其中固化包括搅拌、摇混、剪切、搅动、超声或振荡。

[0187] 实施方式 57. 实施方式 53-56 的任一项的方法,其中固化包括旋涂 (spinning)、铺展 (spreading)、抹平 (screeding)、喷雾、分配 (dispensing)、注射、发泡、成形、模塑、撕碎 (ribboning)、挤出或挤拉。

[0188] 实施方式 58. 实施方式 53-57 的任一项的方法,其中固体的形式为整体料、板材、膜、薄膜、涂层、线、球、珠、粒料、棒材、或它们的组合。

[0189] 实施方式 59. 实施方式 53-58 的任一项的方法,其中所述固体是复合材料,其包括有机材料、聚合物材料、无机材料、生物材料、或它们的组合。

[0190] 实施方式 60. 实施方式 1-59 的任一项的方法,其中移除至少一部分液体包括移除过半量的液体。

[0191] 实施方式 61. 实施方式 1-60 的任一项的方法,其中移除至少一部分液体包括沉淀、倾析、过滤或离心。

[0192] 实施方式 62. 实施方式 1-61 的任一项的方法,其中移除至少一部分液体包括通过添加澄清剂、絮凝剂或混凝剂进行的颗粒的絮凝、团聚、聚集、凝聚或聚结。

[0193] 实施方式 63. 实施方式 1-62 的任一项的方法,其中移除至少一部分液体包括干燥、喷雾干燥、冷冻干燥、蒸发或脱水。

[0194] 实施方式 64. 实施方式 1-63 的任一项的方法,其中移除至少一部分液体包括加热、热解或煅烧。

[0195] 实施方式 65. 实施方式 1-64 的任一项的方法,其中移除至少一部分液体包括所述液体与另一液体的交换。

[0196] 实施方式 66. 实施方式 1-65 的任一项的方法,其中移除至少一部分液体包括液体的提取。

[0197] 实施方式 67. 实施方式 1-66 的任一项的方法,其还包括处理所述材料,形成第二材料。

[0198] 实施方式 68. 实施方式 67 的方法,其中处理所述材料改变材料的疏水性或亲水性。

[0199] 实施方式 69. 实施方式 67 或 68 的方法,其中处理所述材料使得有机物或无机物在材料表面上或在材料内进行涂覆或沉积。

[0200] 实施方式 70. 实施方式 67-69 的任一项的方法,其中处理所述材料改变材料的至少一个组分的组成。

[0201] 实施方式 71. 实施方式 67-70 的任一项的方法,其中处理所述材料使得材料的至少一个组分发生化学还原或氧化。

[0202] 实施方式 72. 实施方式 67-71 的任一项的方法,其中处理所述材料使得材料的至少一个组分发生离子交换。

[0203] 实施方式 73. 实施方式 67-72 的任一项的方法,其中处理所述材料改变材料的至少一个组分的化学结构。

[0204] 实施方式 74. 实施方式 67-73 的任一项的方法,其中处理所述材料改变材料的表面区域。

- [0205] 实施方式 75. 实施方式 67-74 的任一项的方法,其中处理所述材料包括加热、蒸发、脱水、水热处理、溶剂热处理、离子热处理、结晶、热解、碳热反应、煅烧、或它们的组合。
- [0206] 实施方式 76. 实施方式 1-75 的任一项的方法,其中所述材料可对化学物质、生物材料、电场、磁场、温度、压力、电磁波、机械力、或它们的组合作出响应。
- [0207] 实施方式 77. 实施方式 1-76 的任一项的方法,其中所述材料是多孔的。
- [0208] 实施方式 78. 实施方式 1-77 的任一项的方法,其中所述材料包括沸石。
- [0209] 实施方式 79. 实施方式 1-78 的任一项的方法,其中所述材料具有微孔、介孔、大孔、或它们的组合。
- [0210] 实施方式 80. 通过实施方式 1-79 的任一项的方法形成的材料。
- [0211] 实施方式 81. 第二材料,其包括实施方式 80 的材料。
- [0212] 实施方式 82. 方法,其包括:
- [0213] 加热和 / 或老化地聚合物树脂材料,产生第一材料;
- [0214] 使第一材料与流体接触;和
- [0215] 移除至少一部分流体,产生第二材料。
- [0216] 实施方式 83. 实施方式 82 的方法,其中第一材料与流体的接触粉碎或分裂第一材料。
- [0217] 实施方式 84. 实施方式 82 或 83 的方法,其中加热和 / 或老化地聚合物树脂材料包括在低于 100°C 的温度加热和 / 或老化地聚合物树脂材料。
- [0218] 实施方式 85. 实施方式 82-84 的任一项的方法,其中加热和 / 或老化地聚合物树脂材料包括加热和 / 或老化地聚合物树脂材料,而同时变化加热和 / 或老化温度。
- [0219] 实施方式 86. 实施方式 82-85 的任一项的方法,其中加热和 / 或老化地聚合物树脂材料包括在受控的湿度加热和 / 或老化地聚合物树脂材料。
- [0220] 实施方式 87. 实施方式 82-86 的任一项的方法,其中加热和 / 或老化地聚合物树脂材料包括在环境压力加热和 / 或老化地聚合物树脂材料。
- [0221] 实施方式 88. 实施方式 82-87 的任一项的方法,其中加热和 / 或老化地聚合物树脂材料包括在不大于 2atm 的压力于密闭的容器中加热和 / 或老化地聚合物树脂材料。
- [0222] 实施方式 89. 实施方式 82-88 的任一项的方法,其中加热和 / 或老化地聚合物树脂材料包括加热和 / 或老化地聚合物树脂材料,而不搅拌树脂。
- [0223] 实施方式 90. 实施方式 82-89 的任一项的方法,其中第一材料是脆性的。
- [0224] 实施方式 91. 实施方式 82-90 的任一项的方法,其中第一材料是整体料。
- [0225] 实施方式 92. 实施方式 82-91 的任一项的方法,其中第一材料包括颗粒。
- [0226] 实施方式 93. 实施方式 82-92 的任一项的方法,其中第一材料是糊剂或料泥 (sludge)。
- [0227] 实施方式 94. 实施方式 82-93 的任一项的方法,其中第一材料是比水更为粘性的液体。
- [0228] 实施方式 95. 实施方式 82-94 的任一项的方法,其中第一材料是地聚合物材料。
- [0229] 实施方式 96. 实施方式 82-95 的任一项的方法,其中第一材料具有显著的结晶度。
- [0230] 实施方式 97. 实施方式 82-96 的任一项的方法,其中加热和 / 或老化地聚合物树脂材料提供了在第一材料中的显著的结晶度。



[0231] 实施方式 98. 实施方式 82-97 的任一项的方法,其中第一材料包括沸石或沸石复合材料。

[0232] 实施方式 99. 实施方式 82-98 的任一项的方法,其中第一材料包括分子量不大于约 1000g/mol 的水溶性有机物和沸石。

[0233] 实施方式 100. 实施方式 82-99 的任一项的方法,其中第二材料包括颗粒。

[0234] 实施方式 101. 实施方式 82-100 的任一项的方法,其中第二材料包括含有颗粒的分散体、悬浮体、淤浆或糊剂。

[0235] 实施方式 102. 实施方式 100 或 101 的方法,其中大多数或绝大多数的颗粒基本上由如下所述的材料组成或包括如下所述的材料:所述材料由颗粒、颗粒的团聚体和 / 或颗粒的聚集体组成,对于所述材料,所述颗粒具有一个或多个外部尺寸(超过它们数目的约 50% 的尺寸范围为 1-100nm);和 / 或具有在一个或多个尺寸中尺寸范围为 1-100nm 的内部结构或表面结构;和 / 或具有大于  $60\text{m}^2/\text{cm}^3$  的基于体积的外部比表面积。

[0236] 实施方式 103. 实施方式 100-102 的任一项的方法,其中大多数或绝大多数的颗粒显示出孔直径不大于 2nm 的微孔。

[0237] 实施方式 104. 实施方式 100-103 的任一项的方法,其中大多数或绝大多数的颗粒具有一个或多个外部尺寸,其尺寸范围为约  $0.1\ \mu\text{m}$  至约  $100\ \mu\text{m}$ 。

[0238] 实施方式 105. 实施方式 100-104 的任一项的方法,其中大多数或绝大多数的颗粒具有一个或多个外部尺寸,其尺寸范围为约  $100\ \mu\text{m}$  至约  $5000\ \mu\text{m}$ 。

[0239] 实施方式 106. 实施方式 100-105 的任一项的方法,其中大多数或绝大多数的颗粒具有一个或多个外部尺寸,其尺寸范围为约 5mm 至约 2cm。

[0240] 实施方式 107. 实施方式 82-106 的任一项的方法,其中所述聚合物树脂材料包括硅酸盐、铝酸盐、铝硅酸盐、有机硅酸盐、有机铝硅酸盐、磷酸盐、硅磷酸盐、硅铝磷酸盐、或它们的组合。

[0241] 实施方式 108. 实施方式 82-107 的任一项的方法,其中通过使包含溶解的或部分溶解的粘土材料、活化粘土材料、或煅烧粘土材料的酸性或碱性溶液溶解,和硬化该溶液,来形成地聚合物树脂材料。

[0242] 实施方式 109. 实施方式 82-108 的任一项的方法,其中地聚合物树脂材料是一种或多种无机材料的碱溶液,所述无机材料选自蒸汽沉积二氧化硅、稻壳灰、硅灰、硅酸盐、铝酸盐、铝硅酸盐、有机硅烷、粘土、矿物、变高岭石、偏高岭土、活化粘土、煅烧粘土、飞灰、炉渣、火山灰、焚烧的多用废料、玻璃粉、和赤泥。

[0243] 实施方式 110. 实施方式 82-109 的任一项的方法,其中地聚合物树脂材料包括碱性物质活化或碱活化的偏高岭土或变高岭石。

[0244] 实施方式 111. 实施方式 82-110 的任一项的方法,其中地聚合物材料包括碱性物质活化或碱活化的飞灰。

[0245] 实施方式 112. 实施方式 82-111 的任一项的方法,其中地聚合物树脂材料的 A 与铝的原子比不小于 1,其中 A 是碱金属或碱金属的任意组合,在溶液中,碱金属离子的总量不低于 5 摩尔每 1kg 的水。

[0246] 实施方式 113. 实施方式 82-112 的任一项的方法,其中地聚合物树脂材料包括磷、硅、碱金属、碱土金属的一种或多种氧化物或氢氧化物,或其水合物。

[0247] 实施方式 114. 实施方式 82-113 的任一项的方法,其中地聚合物树脂材料包括有机硅烷、磷酸、磷酸盐、磷酸氢盐、有机氧化膦、磷酸盐、硅磷酸盐、硅铝磷酸盐、或它们的组合。

[0248] 实施方式 115. 实施方式 82-114 的任一项的方法,其中使地聚合物树脂材料老化。

[0249] 实施方式 116. 实施方式 82-115 的任一项的方法,其中地聚合物树脂材料包括一种或多种其它组分,所述组分独立地选自分子、单体、低聚物、聚合物、离子、盐、生物材料、结构导向剂、孔模板剂、表面活性剂、簇、纳米颗粒、颗粒、纤维、填料、或它们的组合。

[0250] 实施方式 117. 实施方式 116 的方法,其中地聚合物树脂材料的一种或多种其它组分包括与水不混溶的有机物。

[0251] 实施方式 118. 实施方式 116 或 117 的方法,其中地聚合物树脂材料的一种或多种其它组分包括与碱溶液反应的有机物,制备分子量不大于约 400g/mol 的一种或多种羧酸根离子。

[0252] 实施方式 119. 实施方式 116-118 的任一项的方法,其中地聚合物树脂材料的一种或多种其它组分包括分子量不大于约 400g/mol 的羧酸根离子。

[0253] 实施方式 120. 实施方式 116-119 的任一项的方法,其中地聚合物树脂材料的一种或多种其它组分独立地选自蔬菜油、植物油、动物油、废弃蔬菜油、废弃动物油、脂肪、生物柴油、脂肪酸、脂质、酯、羧酸、或它们的组合。

[0254] 实施方式 121. 实施方式 116-120 的任一项的方法,其中地聚合物树脂材料的一种或多种其它组分是分子量不大于约 400g/mol 的羧酸根离子。

[0255] 实施方式 122. 实施方式 82-121 的任一项的方法,其中所述地聚合物树脂材料的水含量不大于 60wt%。

[0256] 实施方式 123. 实施方式 82-122 的任一项的方法,其中所述地聚合物树脂材料的水含量不大于 50wt%。

[0257] 实施方式 124. 实施方式 82-123 的任一项的方法,其中所述地聚合物树脂材料的水含量不大于 40wt%。

[0258] 实施方式 125. 实施方式 82-124 的任一项的方法,其中第一材料与流体的接触包括在受控温度第一材料与流体的接触。

[0259] 实施方式 126. 实施方式 82-125 的任一项的方法,其中第一材料与流体的接触包括在受控温度采用流体洗涤第一材料。

[0260] 实施方式 127. 实施方式 82-126 的任一项的方法,其中第一材料与流体的接触包括在低于 100°C 的温度加热在流体中的第一材料。

[0261] 实施方式 128. 实施方式 82-127 的任一项的方法,其中第一材料与流体的接触包括在受控的湿度和 / 或气氛加热在流体中的第一材料。

[0262] 实施方式 129. 实施方式 82-128 的任一项的方法,其中第一材料与流体的接触使第一材料粉碎成较小块。

[0263] 实施方式 130. 实施方式 82-129 的任一项的方法,其中第一材料与流体的接触使第一材料分裂成颗粒。

[0264] 实施方式 131. 实施方式 82-130 的任一项的方法,其中第一材料与流体的接触包括轧碎 (breaking)、压裂 (fracturing)、破裂 (cracking)、压碎、碾碎、研磨、研碎、磨碎、造

粒、破碎、粉碎、捣碎、压制或研制在流体中的第一材料。

[0265] 实施方式 132. 实施方式 82-131 的任一项的方法,其中第一材料与流体的接触包括搅拌、摇混、剪切、搅动、超声、或振荡流体中的第一材料。

[0266] 实施方式 133. 实施方式 82-132 的任一项的方法,其中第一材料与流体的接触改变流体的组成和 / 或第一材料的组成。

[0267] 实施方式 134. 实施方式 82-133 的任一项的方法,其中第一材料与流体的接触移除了第一材料的一个或多个组分。

[0268] 实施方式 135. 实施方式 82-134 的任一项的方法,其中第一材料与流体的接触使第一材料的一个或多个组分溶解在流体中。

[0269] 实施方式 136. 实施方式 82-135 的任一项的方法,其中第一材料包括羧酸根离子,第一材料与流体的接触使在第一材料中的羧酸根离子溶解在流体中。

[0270] 实施方式 137. 实施方式 82-136 的任一项的方法,其中加热或冷却流体。

[0271] 实施方式 138. 实施方式 82-137 的任一项的方法,其中流体连续流动。

[0272] 实施方式 139. 实施方式 82-138 的任一项的方法,其中使流体循环和 / 或对流体加压。

[0273] 实施方式 140. 实施方式 82-139 的任一项的方法,其中流体包括水。

[0274] 实施方式 141. 实施方式 82-140 的任一项的方法,其中流体包括蒸汽。

[0275] 实施方式 142. 实施方式 82-141 的任一项的方法,其中移除至少一部分流体包括移除过半量的流体。

[0276] 实施方式 143. 实施方式 82-142 的任一项的方法,其中移除至少一部分流体包括沉淀、倾析、过滤、离心或它们的组合。

[0277] 实施方式 144. 实施方式 82-143 的任一项的方法,其中移除至少一部分流体包括干燥、喷雾干燥、冷冻干燥、蒸发、脱水、或它们的组合。

[0278] 实施方式 145. 实施方式 82-144 的任一项的方法,其中移除至少一部分流体包括加热、热解、煅烧、或它们的组合。

[0279] 实施方式 146. 实施方式 82-145 的任一项的方法,其中移除至少一部分流体包括所述流体与另一流体的交换。

[0280] 实施方式 147. 实施方式 82-146 的任一项的方法,其中移除至少一部分流体包括流体的提取。

[0281] 实施方式 148. 实施方式 82-147 的任一项的方法,其中第二材料是粉末或粉饼。

[0282] 实施方式 149. 实施方式 82-148 的任一项的方法,其中第二材料是悬浮体、淤浆、料泥或糊剂。

[0283] 实施方式 150. 实施方式 82-149 的任一项的方法,其中第二材料包括干燥的颗粒。

[0284] 实施方式 151. 实施方式 82-150 的任一项的方法,其还包括处理第二材料,制备第三材料。

[0285] 实施方式 152. 实施方式 151 的方法,其中处理第二材料改变第二材料的至少一个组分的化学组成。

[0286] 实施方式 153. 实施方式 151 或 152 的方法,其中处理第二材料改变第二材料的至少一个组分的化学结构。

[0287] 实施方式 154. 实施方式 151-153 的任一项的方法, 其中处理第二材料改变第二材料的形态。

[0288] 实施方式 155. 实施方式 151-154 的任一项的方法, 其中处理第二材料包括将添加剂添加到第二材料中以形成混合物, 接着旋涂、铺展、抹平、喷雾、分配、注射、发泡、成形、模塑、造粒、撕碎、挤出或挤拉混合物。

[0289] 实施方式 156. 实施方式 151-155 的任一项的方法, 其中处理第二材料包括将添加剂添加到第二材料中, 接着旋涂、铺展、抹平、喷雾、分配、注射、发泡、成形、模塑、撕碎、挤出或挤拉混合物和在旋涂、铺展、抹平、喷雾、分配、注射、发泡、成形、模塑、造粒、撕碎、挤出或挤拉期间的至少一部分时间中加热混合物。

[0290] 实施方式 157. 实施方式 151-156 的任一项的方法, 其中第三材料的形式为整体料、板材、膜、薄膜、涂层、线、球、珠、粒料、棒材、或它们的组合。

[0291] 实施方式 158. 实施方式 151-157 的任一项的方法, 其中第三材料是包括有机材料、聚合物材料、无机材料、生物材料或其组合的复合材料。

[0292] 实施方式 159. 实施方式 151-158 的任一项的方法, 其中第三材料是包括第二材料的复合材料, 对于第二材料, 其至少一定比例的孔注入有有机材料、聚合物材料、无机材料、生物材料或它们的组合。

[0293] 实施方式 160. 实施方式 151-159 的任一项的方法, 其中第三材料是包括第二材料的复合材料, 对于第二材料, 其至少一定比例的内表面和 / 或外表面包覆有有机材料、聚合物材料、无机材料、生物材料或它们的组合。

[0294] 实施方式 161. 实施方式 82-160 的任一项的方法, 其中第一材料、第二材料、第三材料或它们的组合包含沸石。

[0295] 实施方式 162. 实施方式 82-161 的任一项的方法, 其中第一材料、第二材料、第三材料或它们的任意组合具有微孔、介孔、大孔、或它们的组合。

[0296] 实施方式 163. 通过实施方式 82-162 的任一项的方法形成的材料。

[0297] 实施方式 164. 包括实施方式 82-163 的任一项的第一材料、第二材料或第三材料的材料。

[0298] 实施方式 165. 实施方式 1-79 和 82-162 的任一项的方法, 其中该材料、第一材料、第二材料或第三材料基本上由如下所述的材料组成或包括如下所述的材料: 所述材料由颗粒、颗粒的团聚体、和 / 或颗粒的聚集体组成, 对于所述材料, 颗粒具有一个或多个外部尺寸 (超过它们数目的约 50% 的尺寸范围为 1-100nm); 和 / 或具有在一个或多个尺寸中尺寸范围为 1-100nm 的内部结构或表面结构; 和 / 或具有大于  $60\text{m}^2/\text{cm}^3$  的基于体积的外部比表面积。

[0299] 实施方式 166. 实施方式 80、81、163 和 164 的任一项的材料, 其中该材料、第一材料、第二材料或第三材料基本上由如下所述的材料组成或包括如下所述的材料: 所述材料由颗粒、颗粒的团聚体、和 / 或颗粒的聚集体组成, 对于所述材料, 颗粒具有一个或多个外部尺寸 (超过它们数目的约 50% 的尺寸范围为 1-100nm); 和 / 或具有在一个或多个尺寸中尺寸范围为 1-100nm 的内部结构或表面结构; 和 / 或具有大于  $60\text{m}^2/\text{cm}^3$  的基于体积的外部比表面积。

[0300] 已描述多种本发明的实施方式。然而, 应理解的是, 可以进行多种变型, 且不脱离本发明的实质和范围。因此, 其它实施方式在所附权利要求的范围之内。

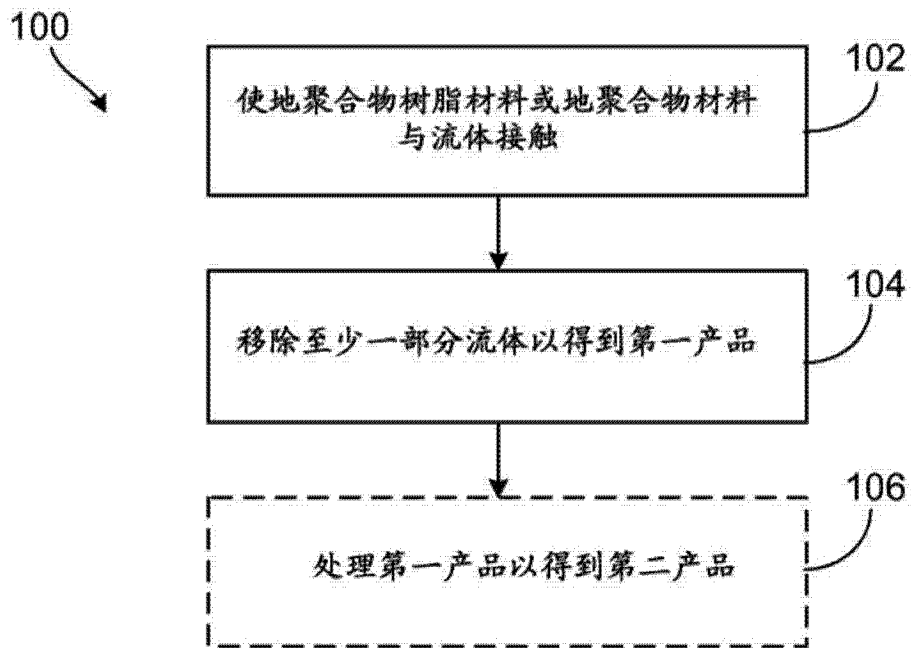


图 1A

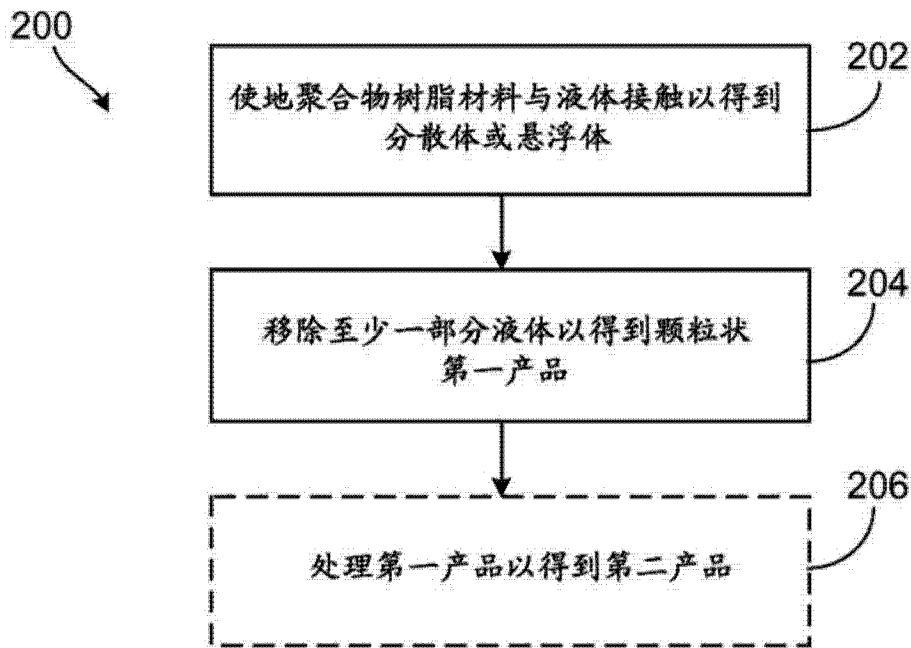


图 1B

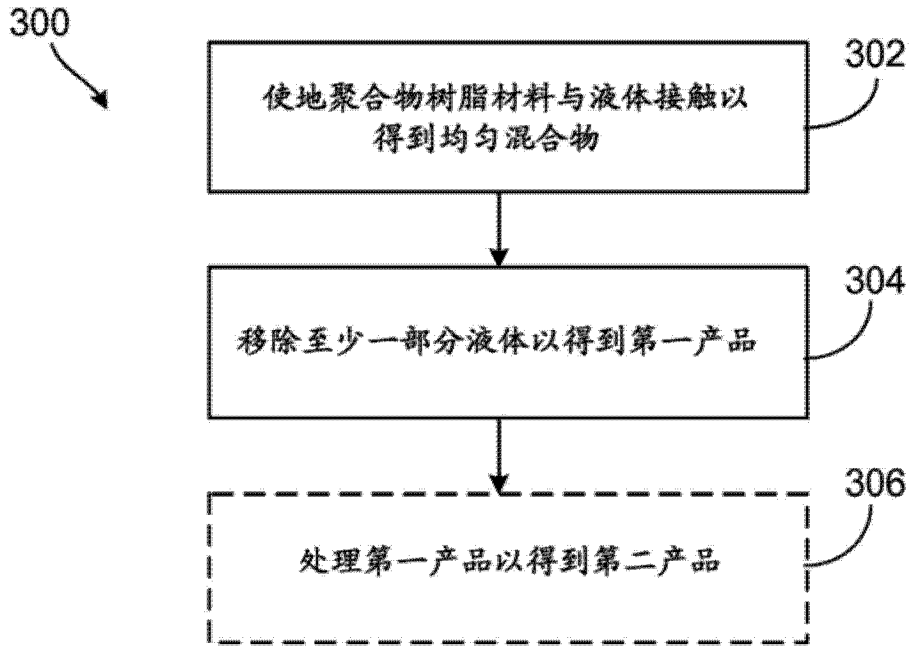


图 1C

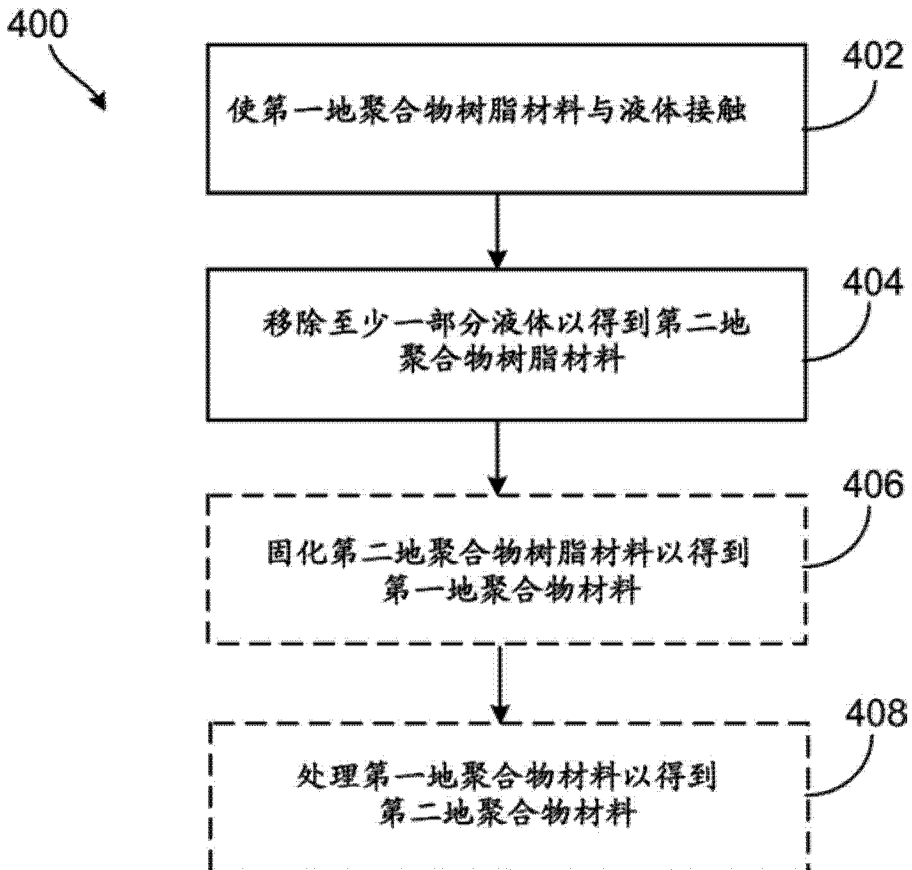


图 1D

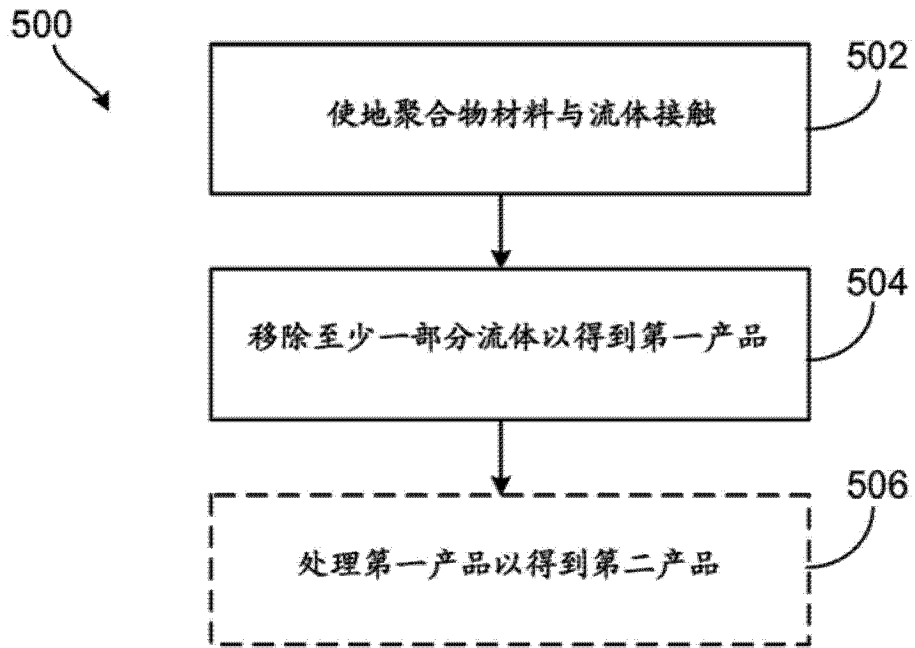


图 1E

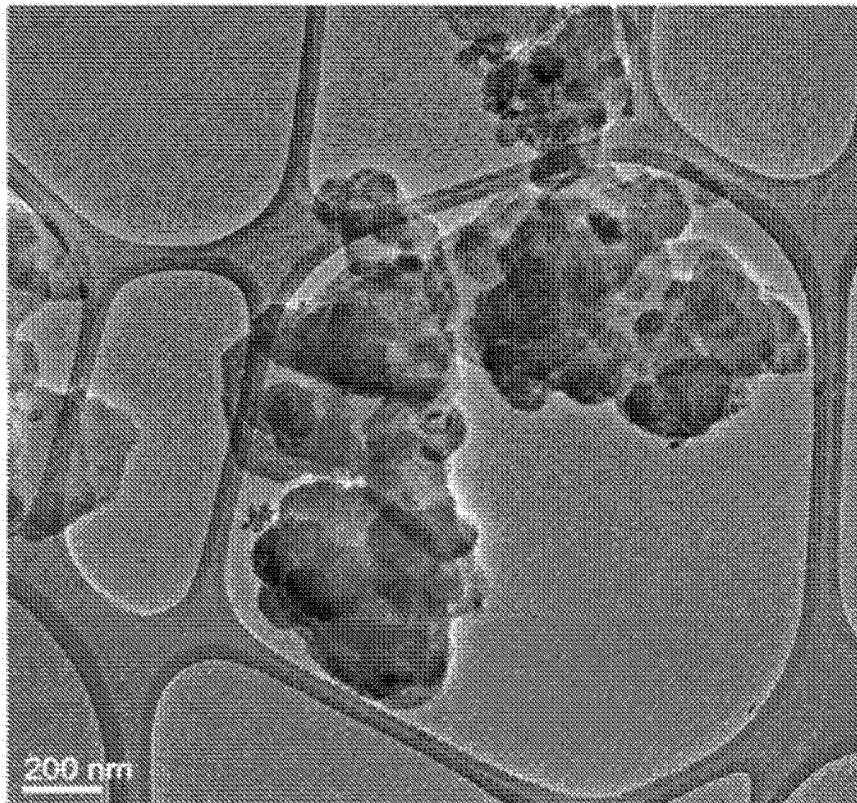


图 2A

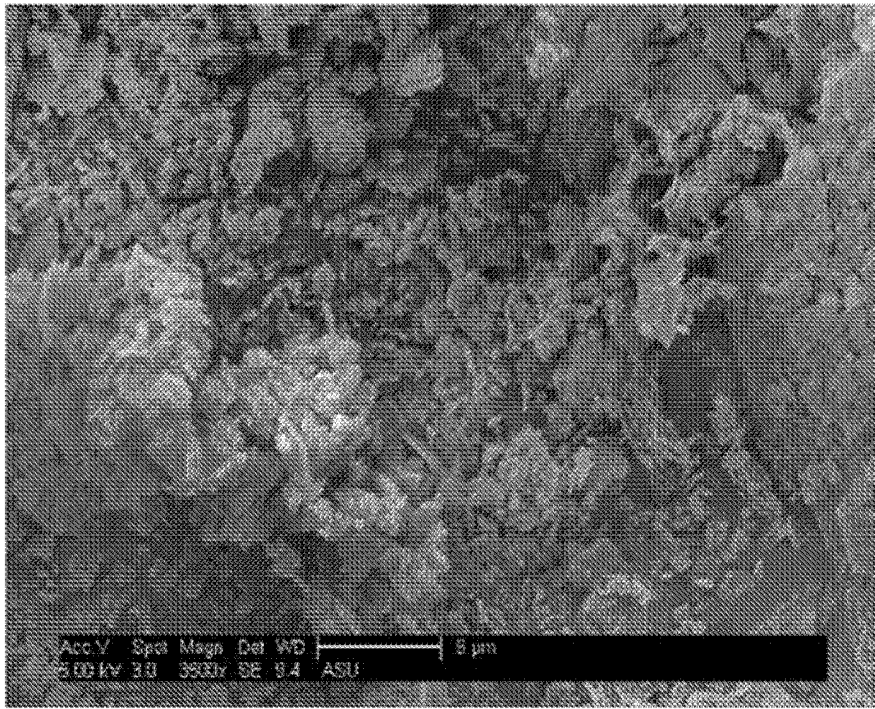
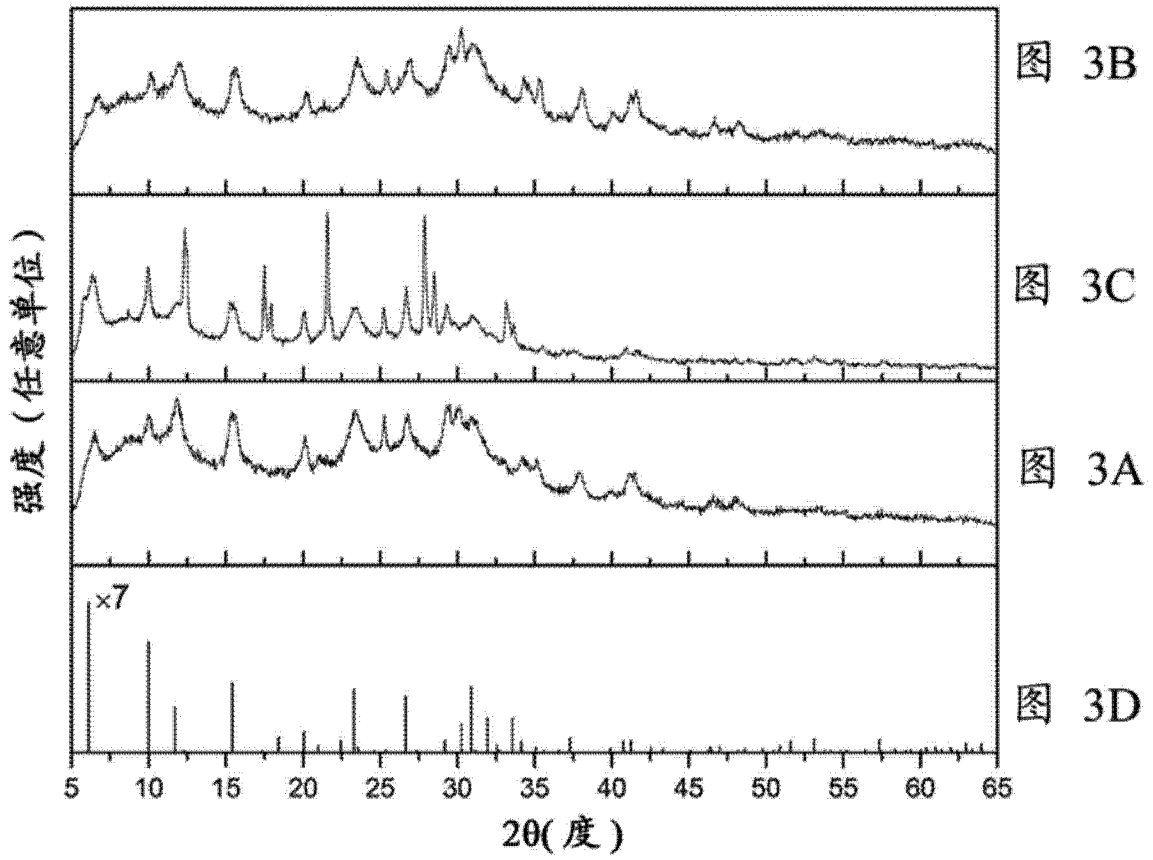


图 2B





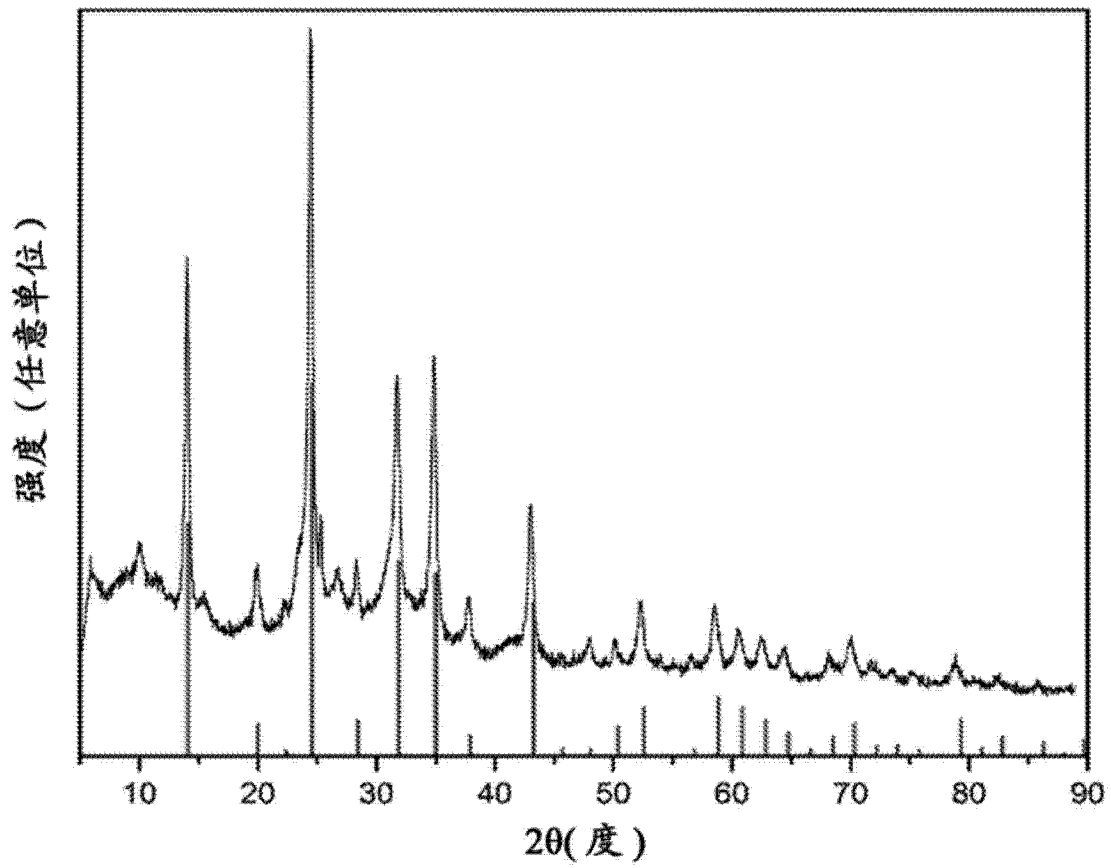


图 4

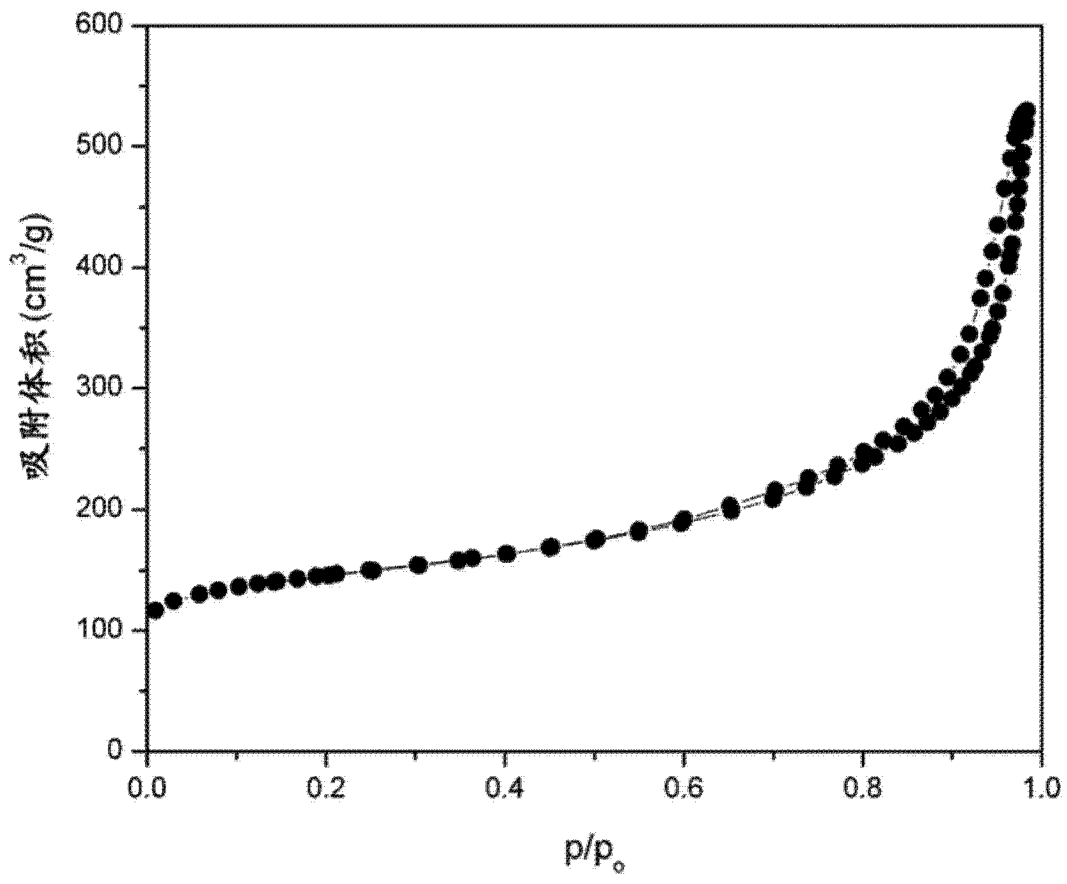


图 5A

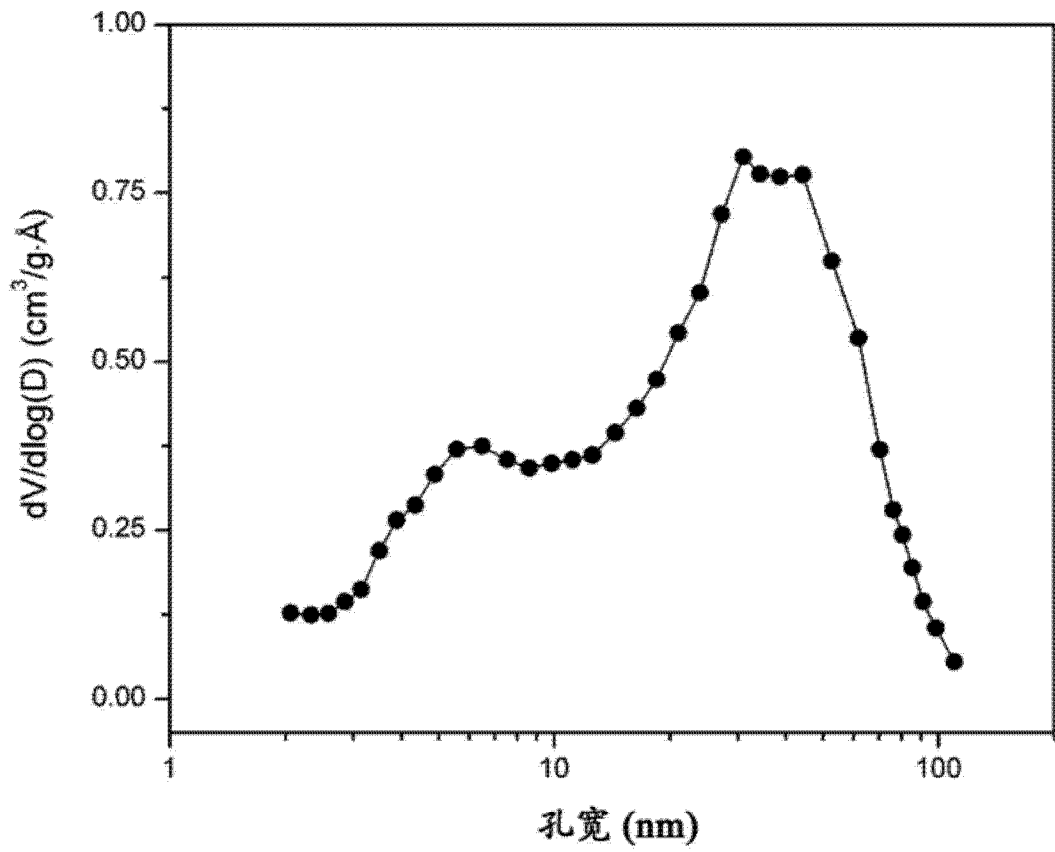


图 5B

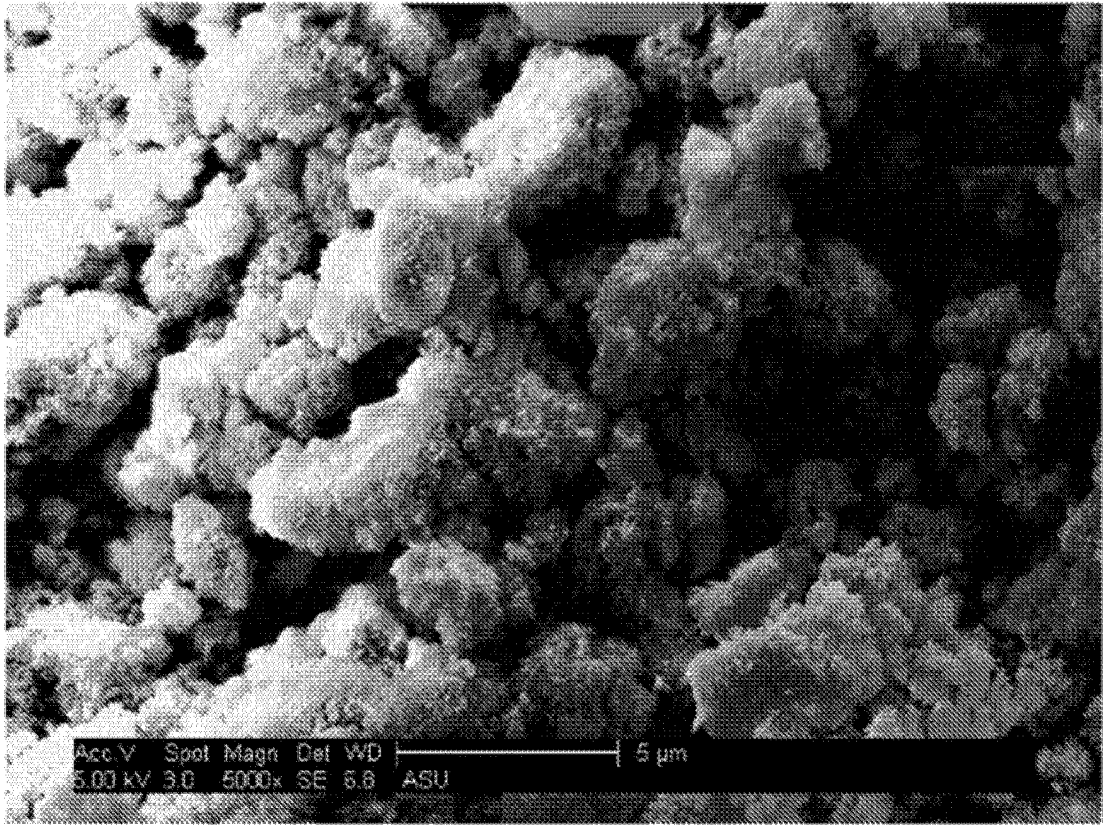


图 5C

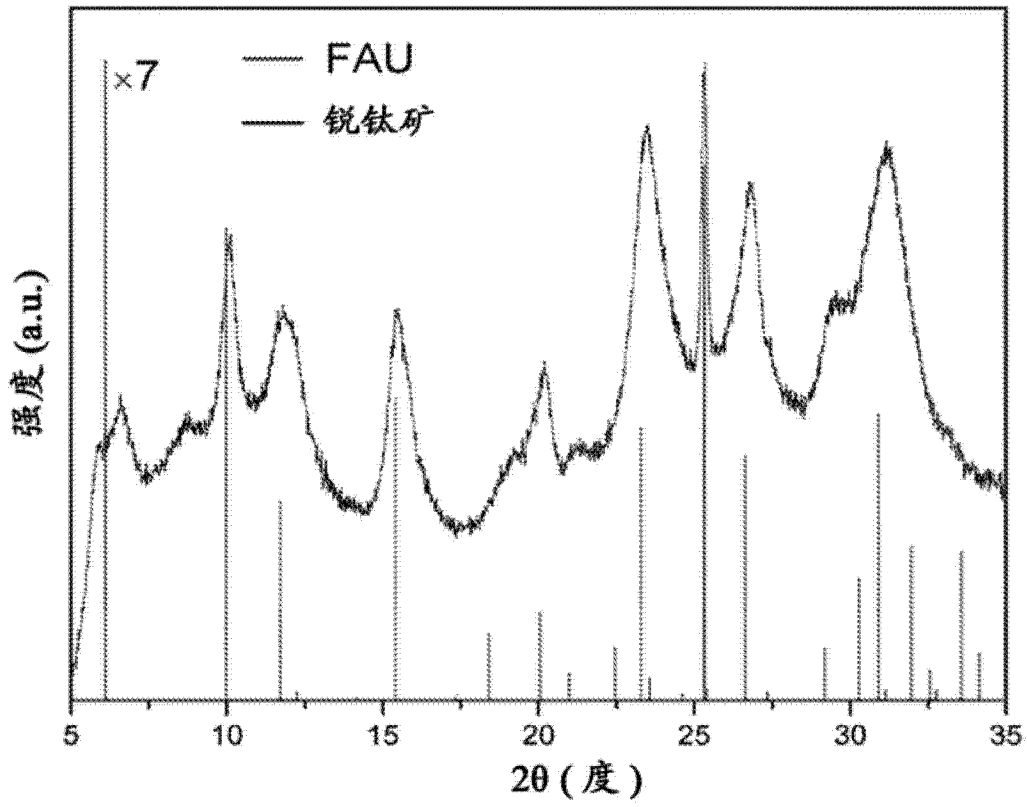


图 5D

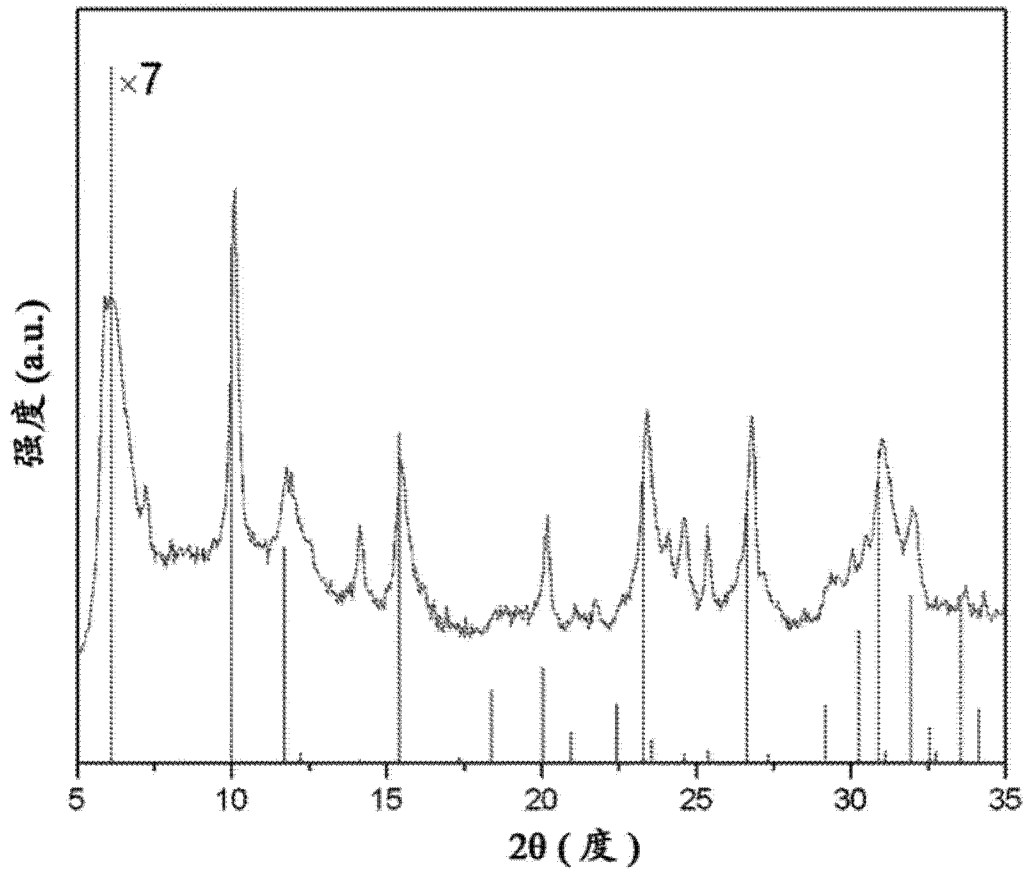


图 6

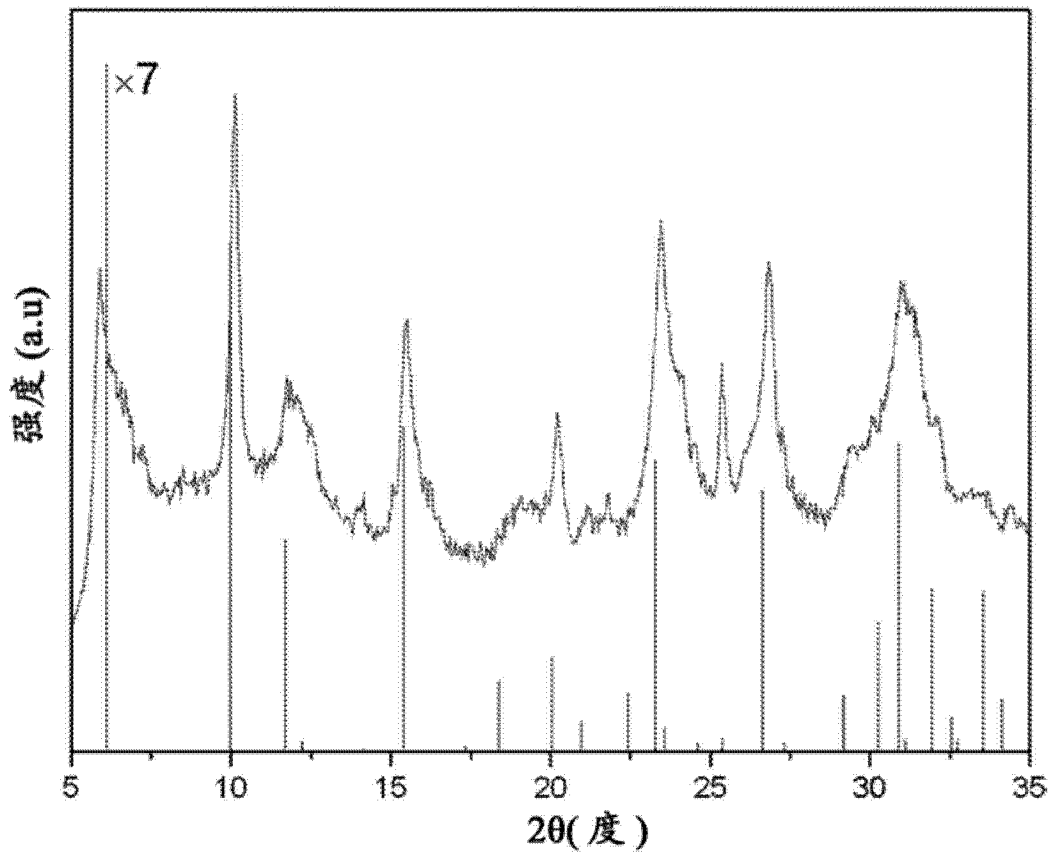


图 7

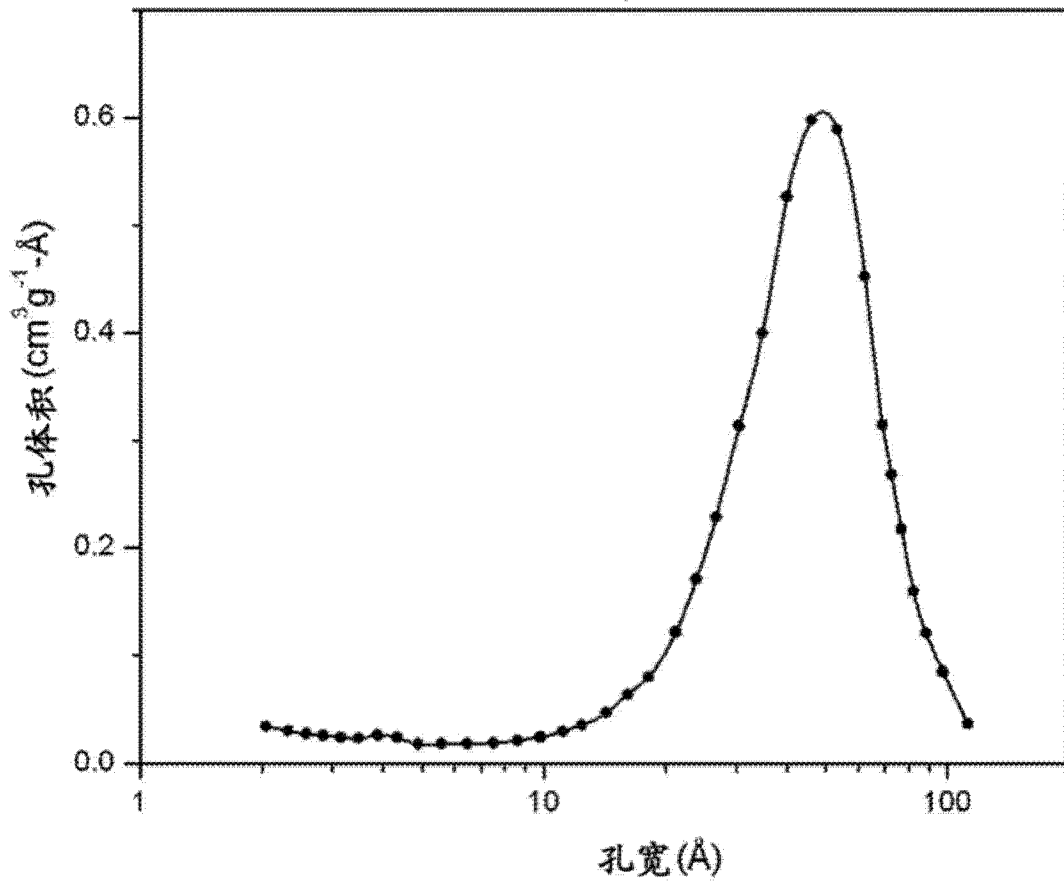


图 8A



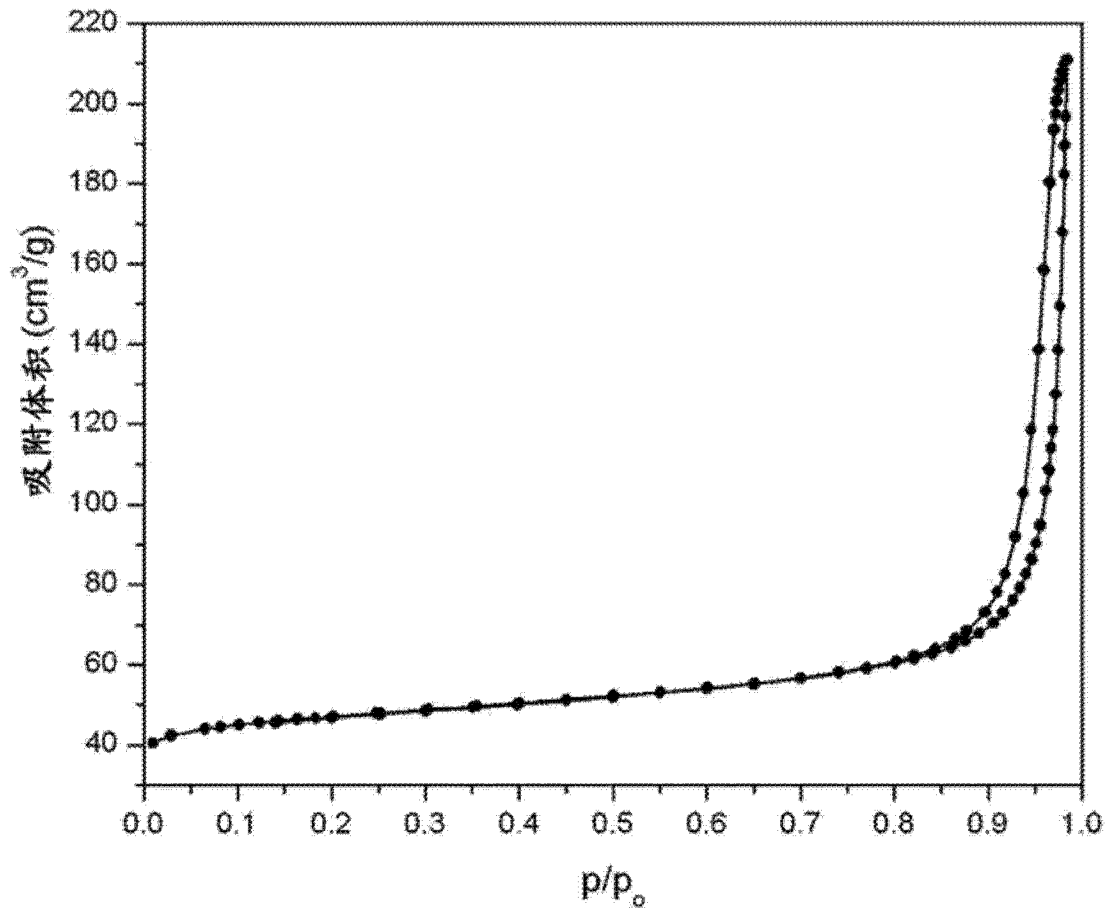


图 8B

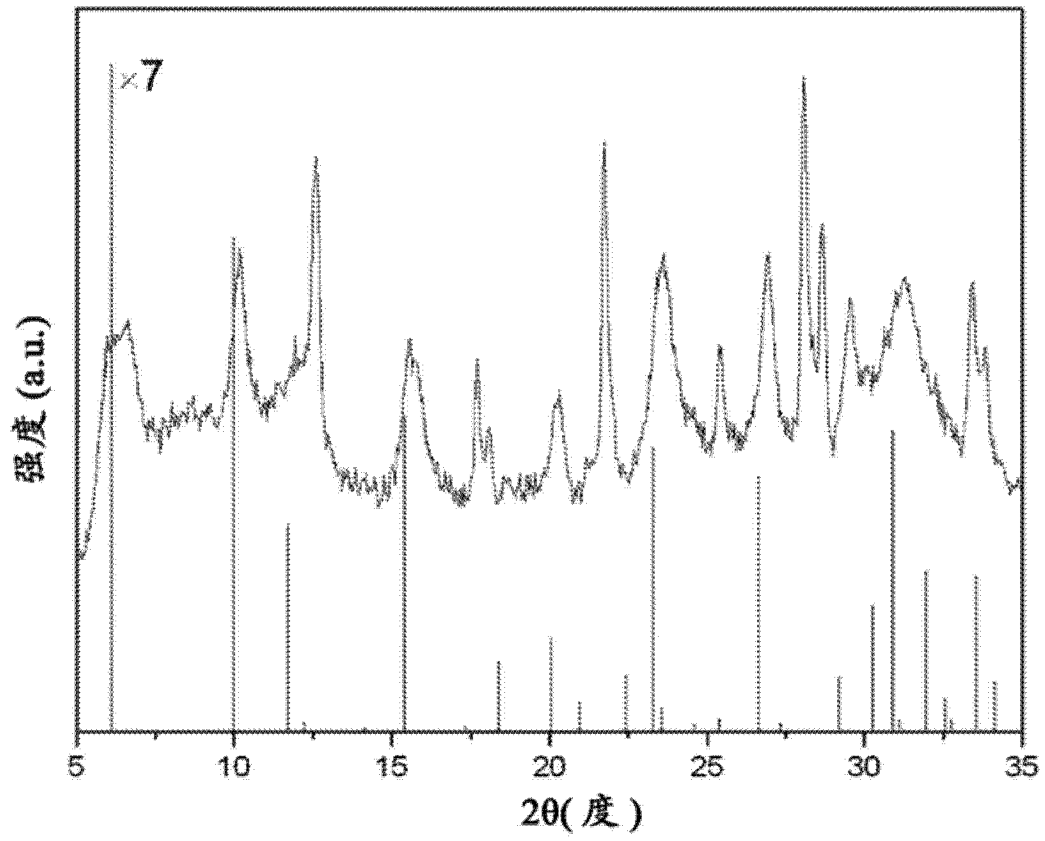


图 8C

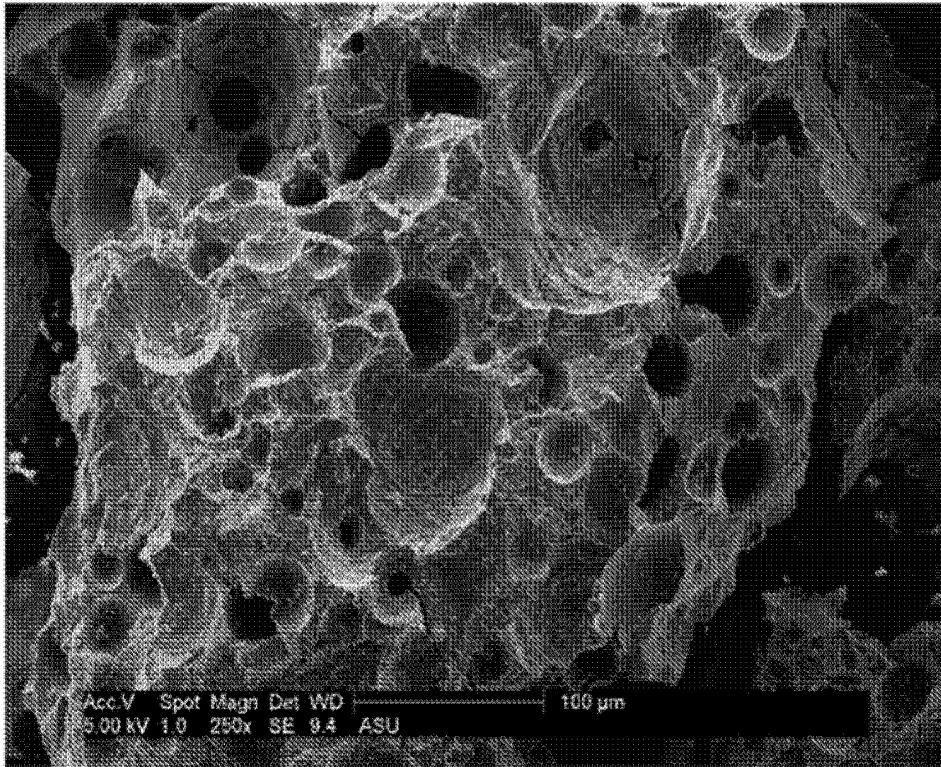


图 8D

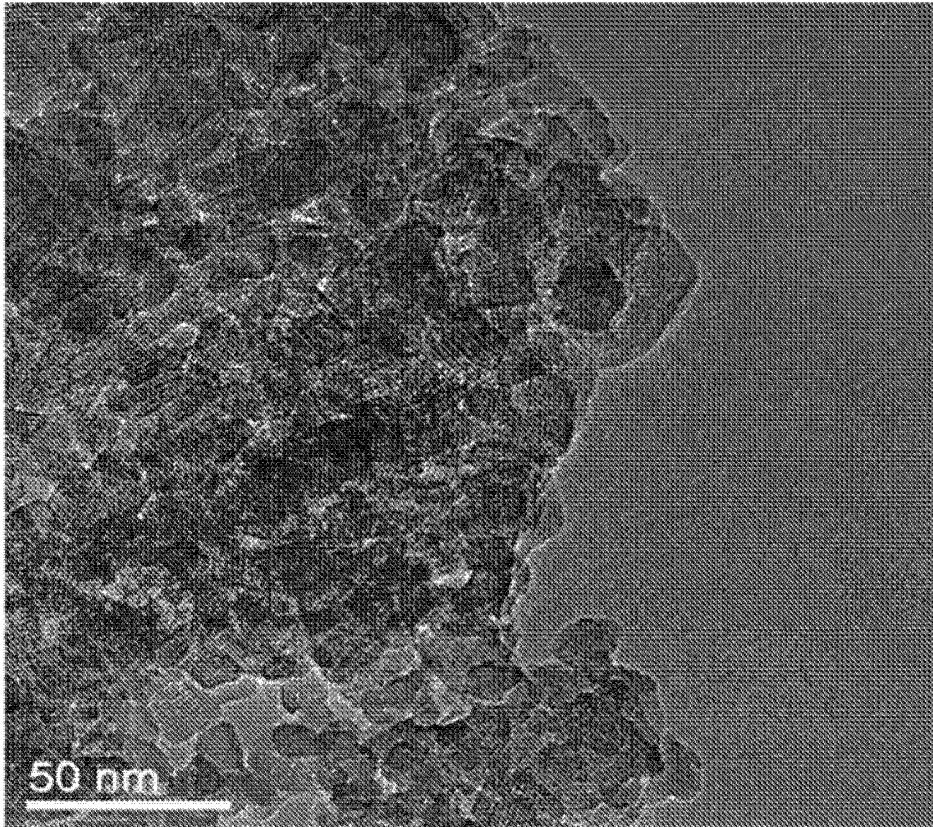


图 8E

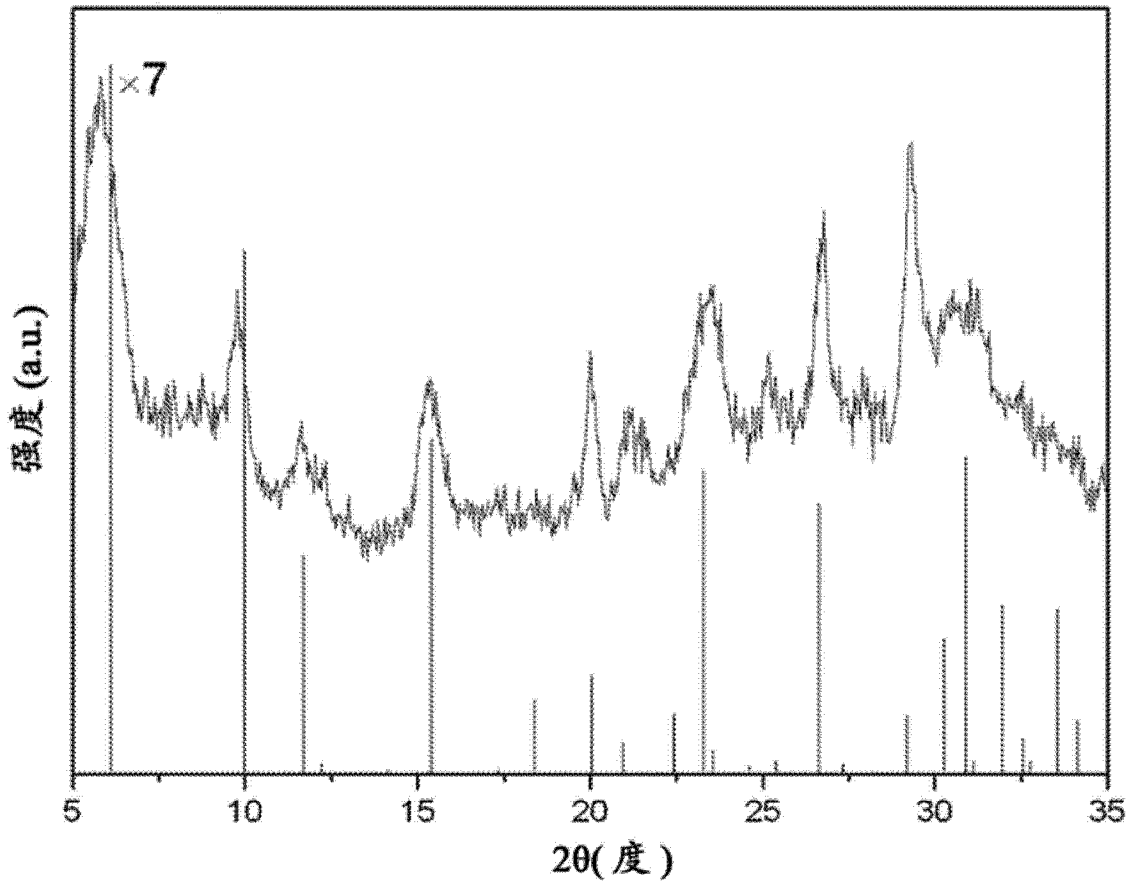


图 9

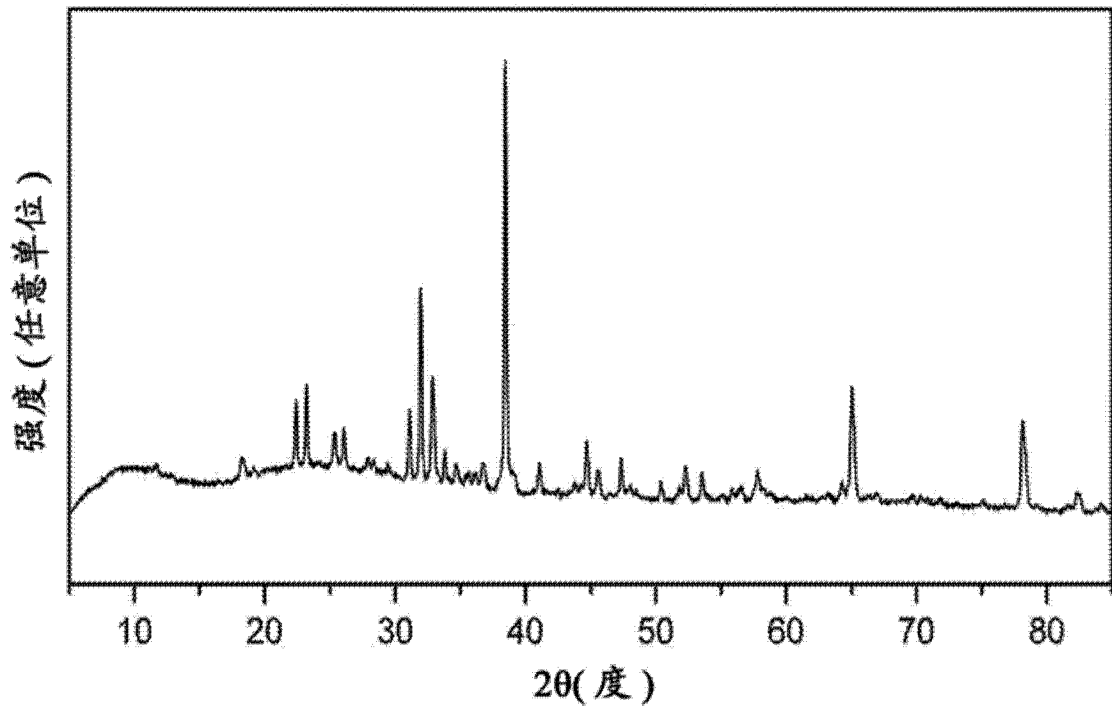


图 10

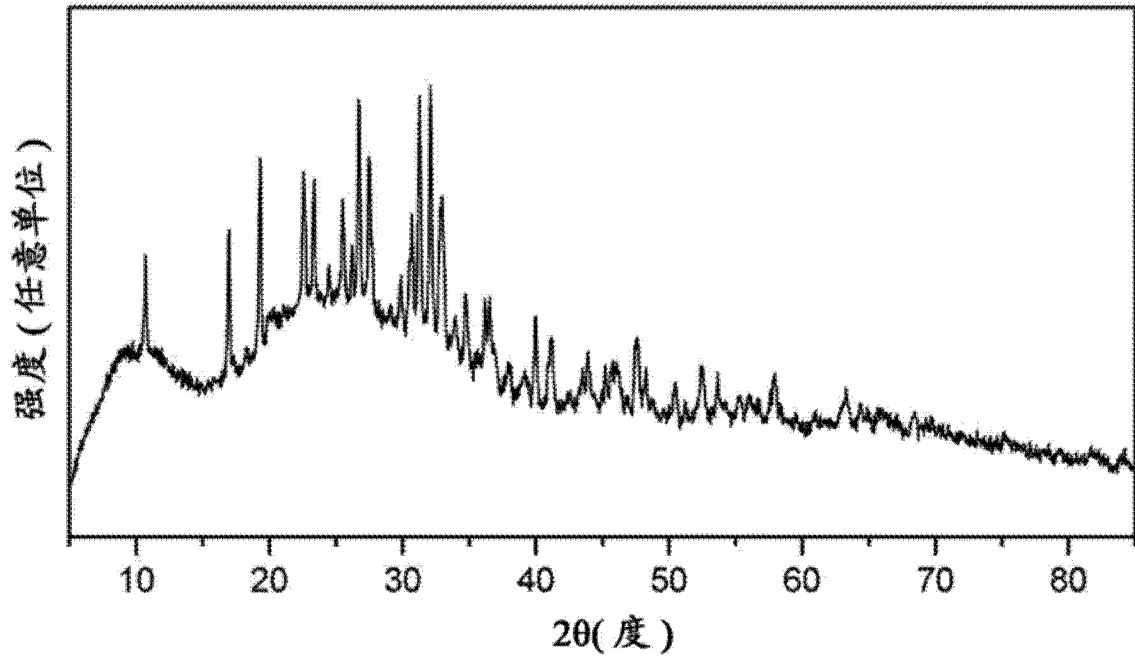


图 11

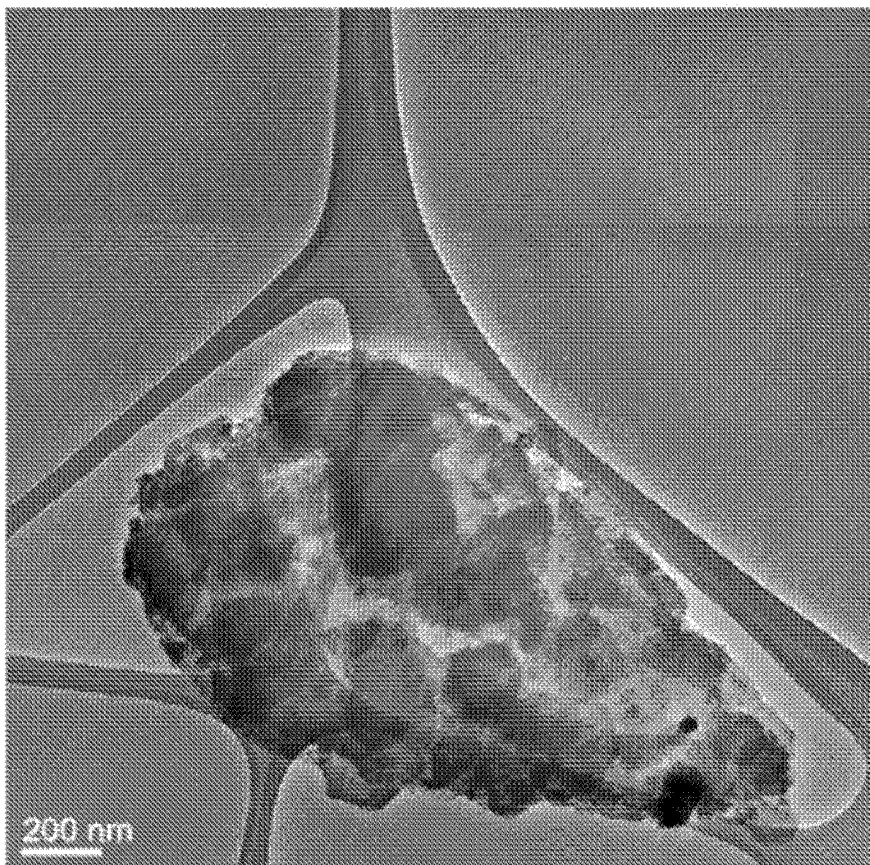


图 12A

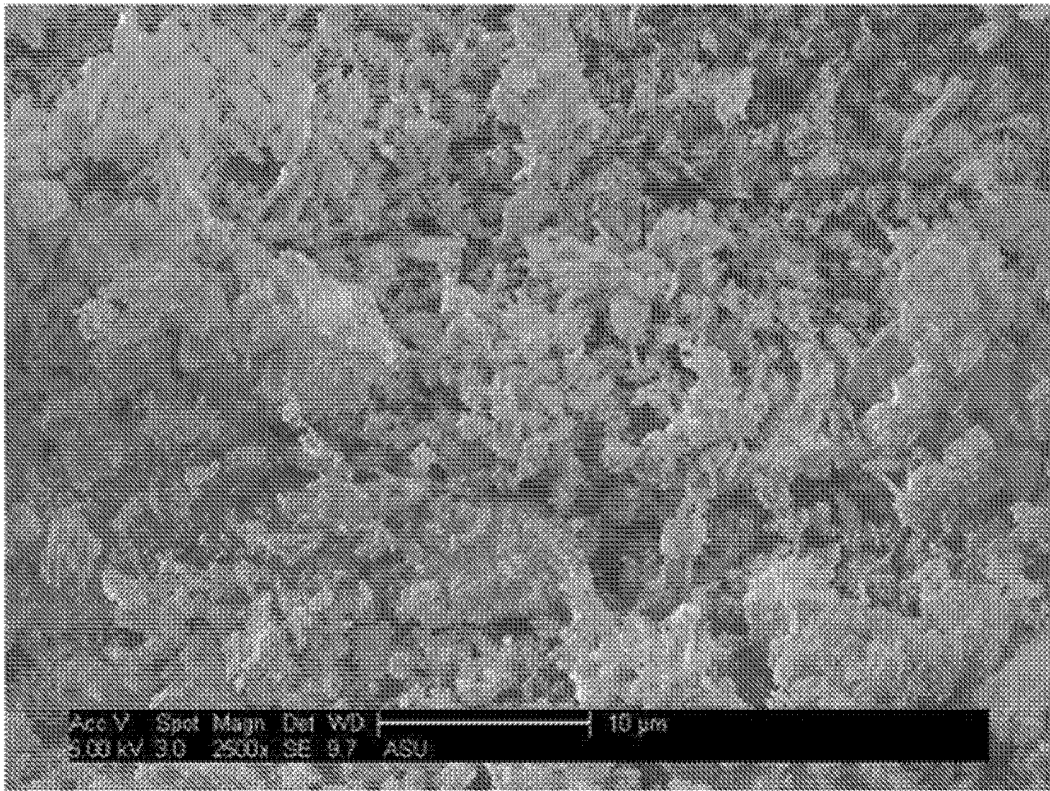


图 12B

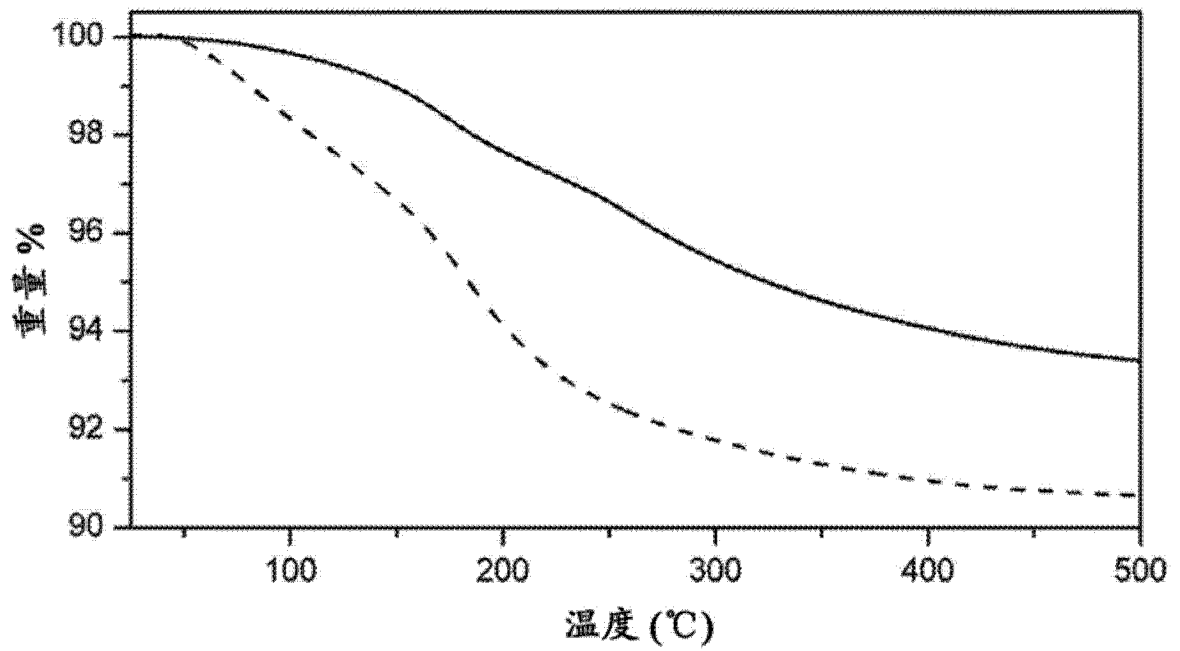


图 13

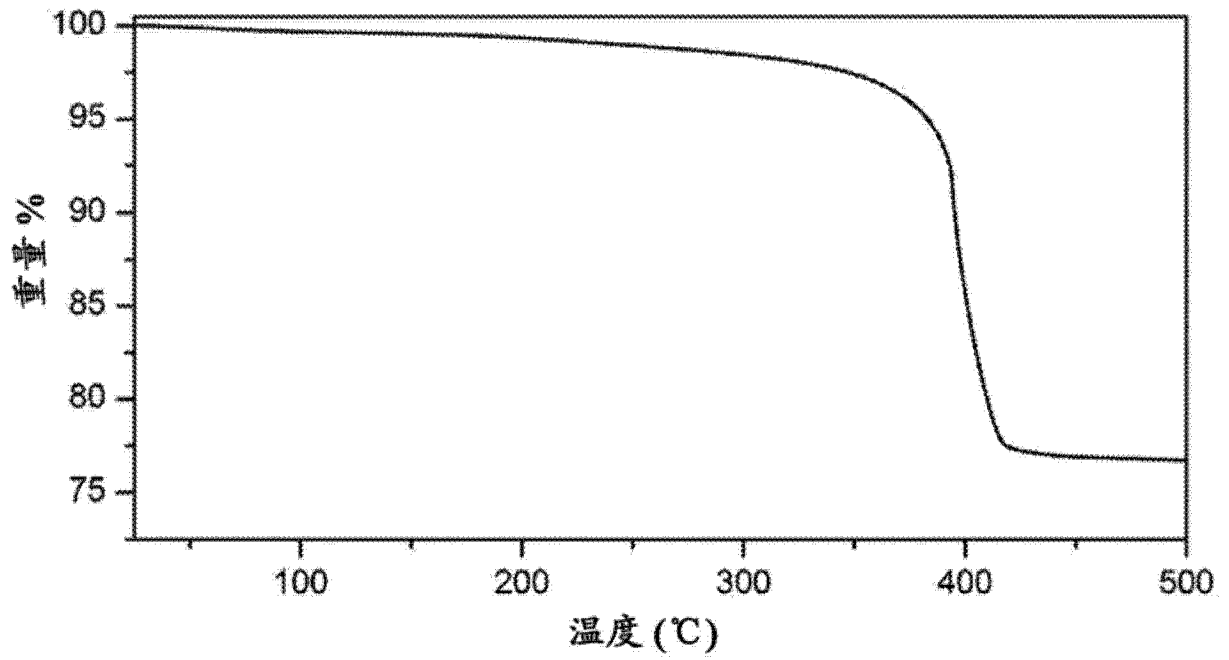


图 14A

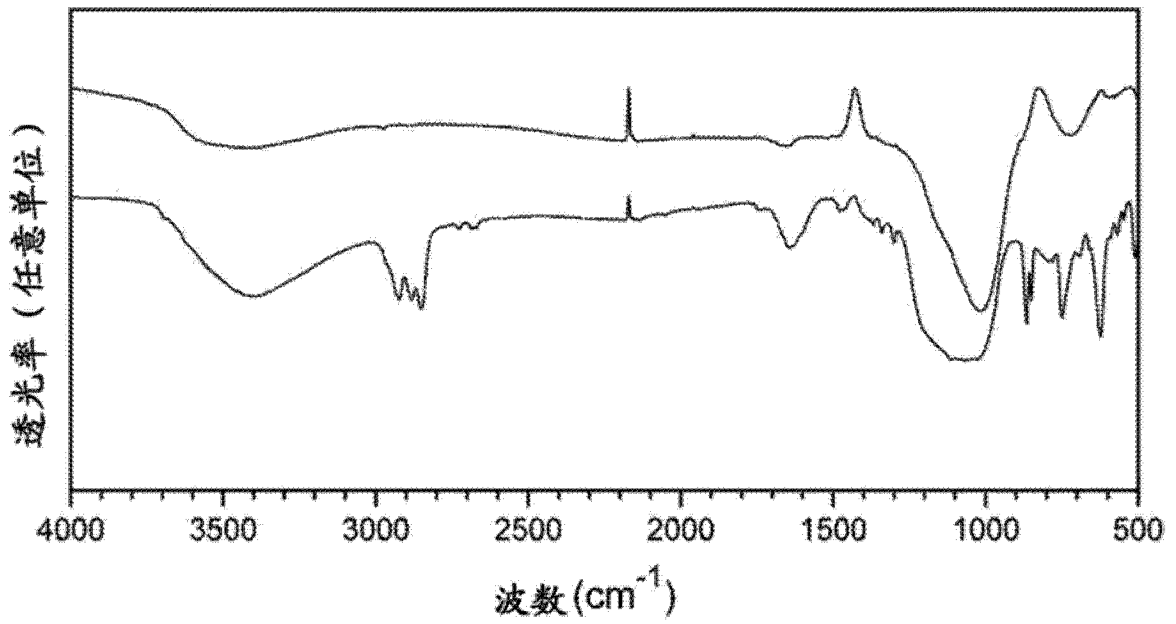


图 14B



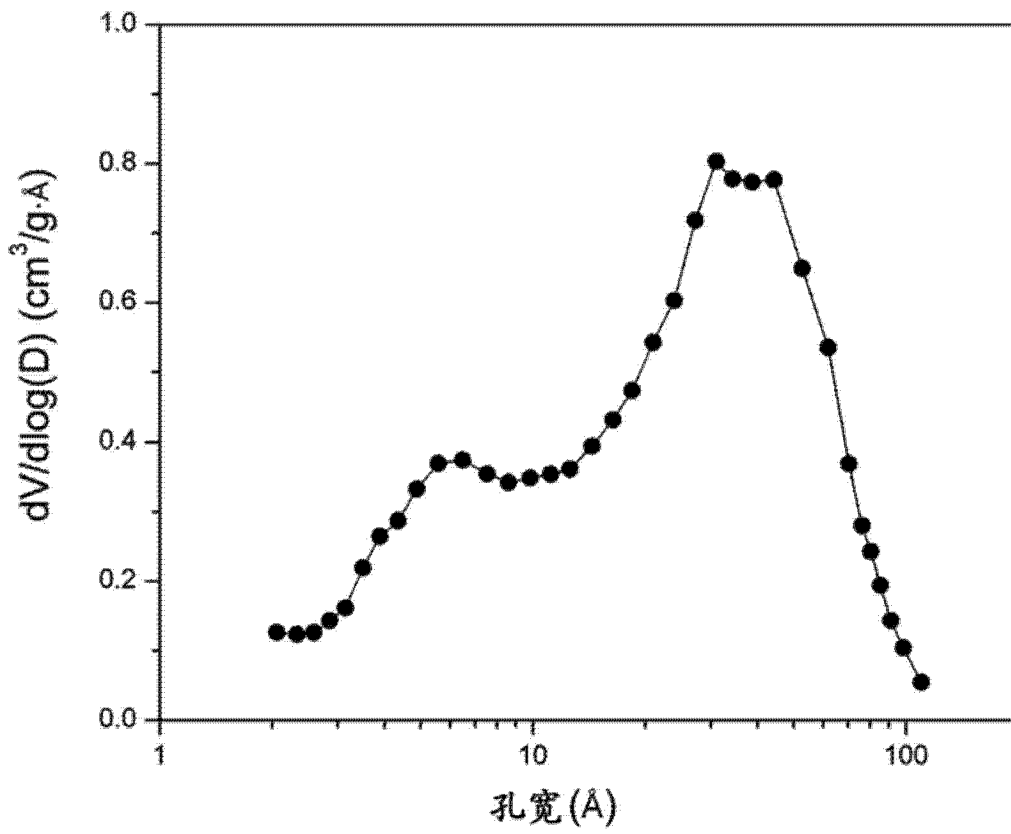


图 15

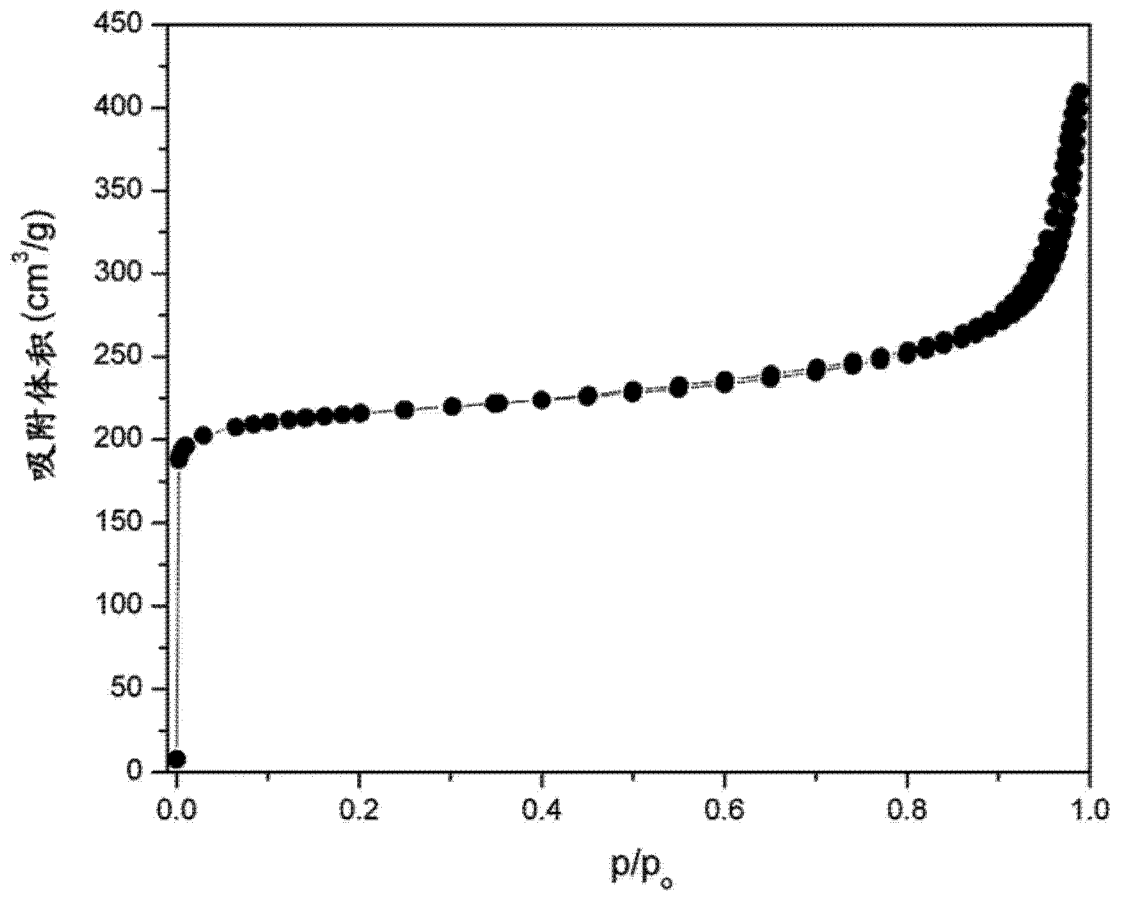


图 16

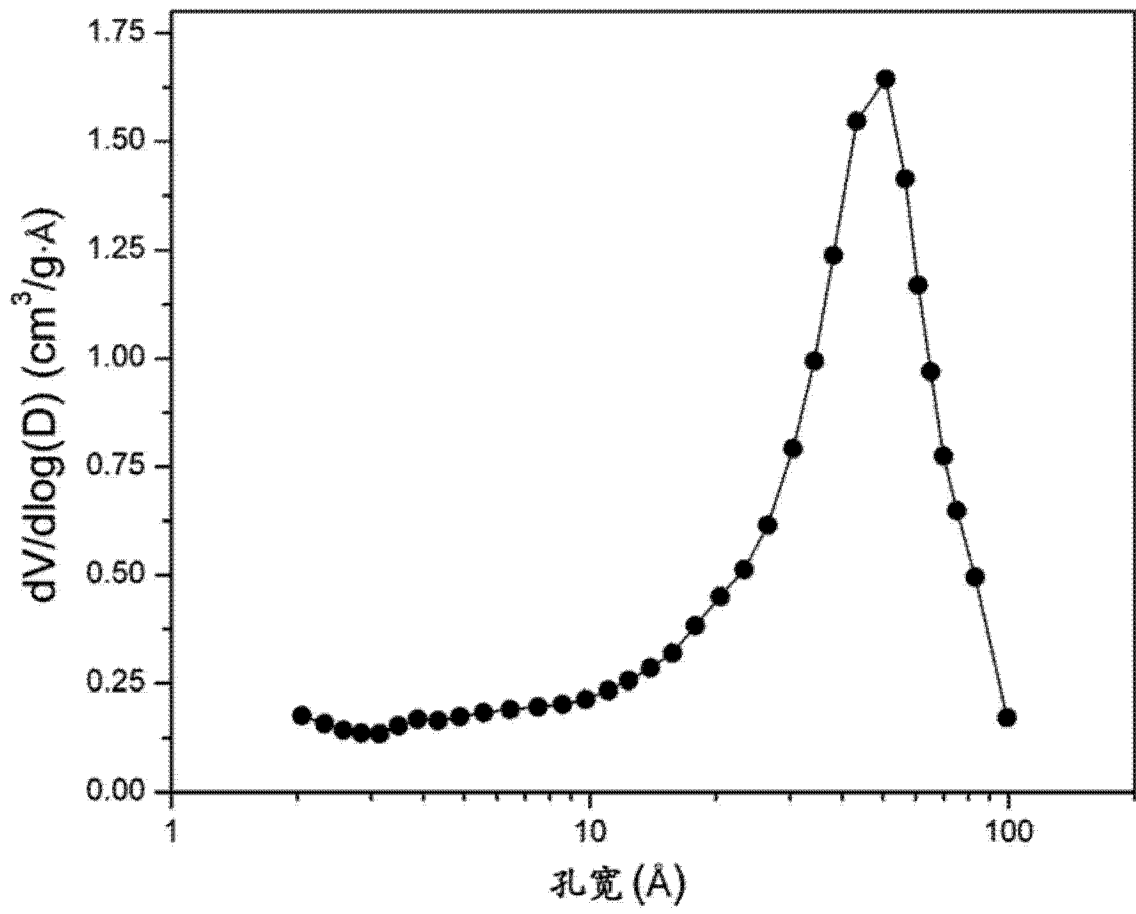


图 17

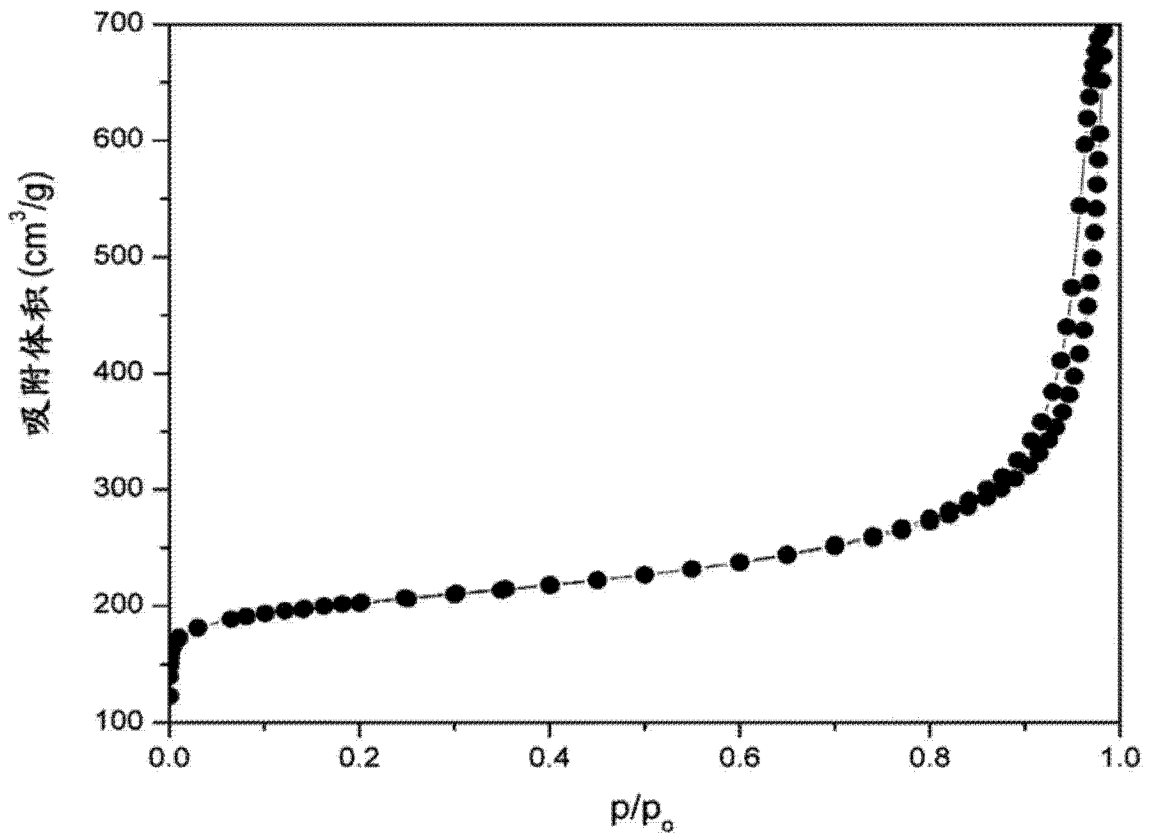


图 18

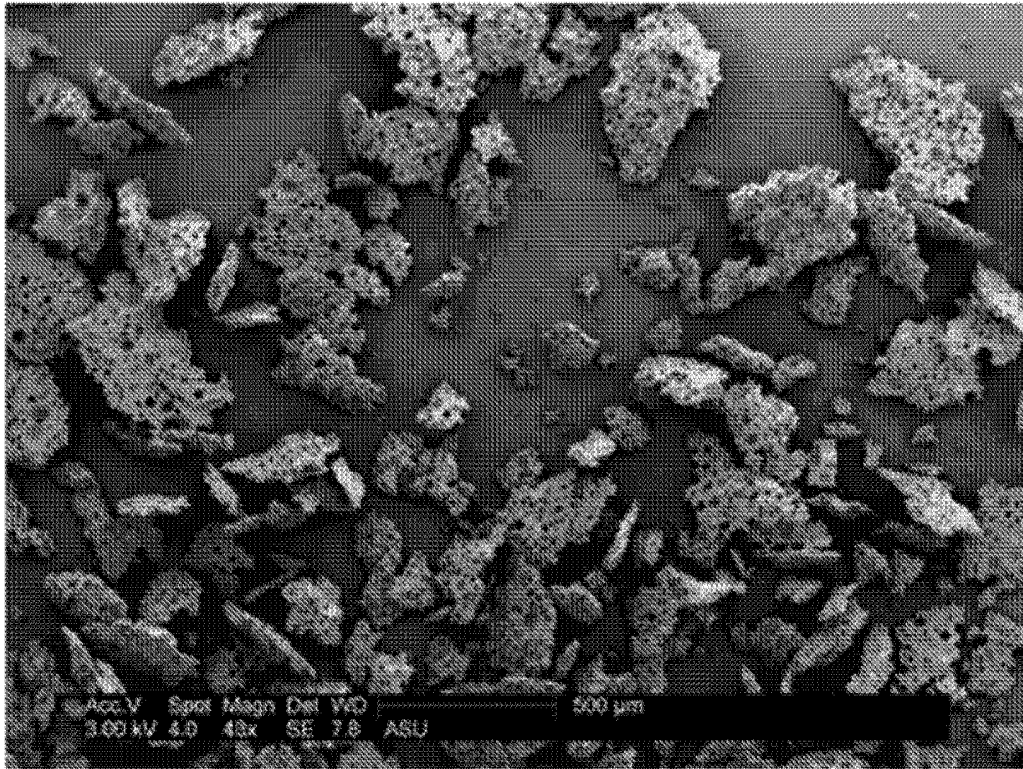


图 19

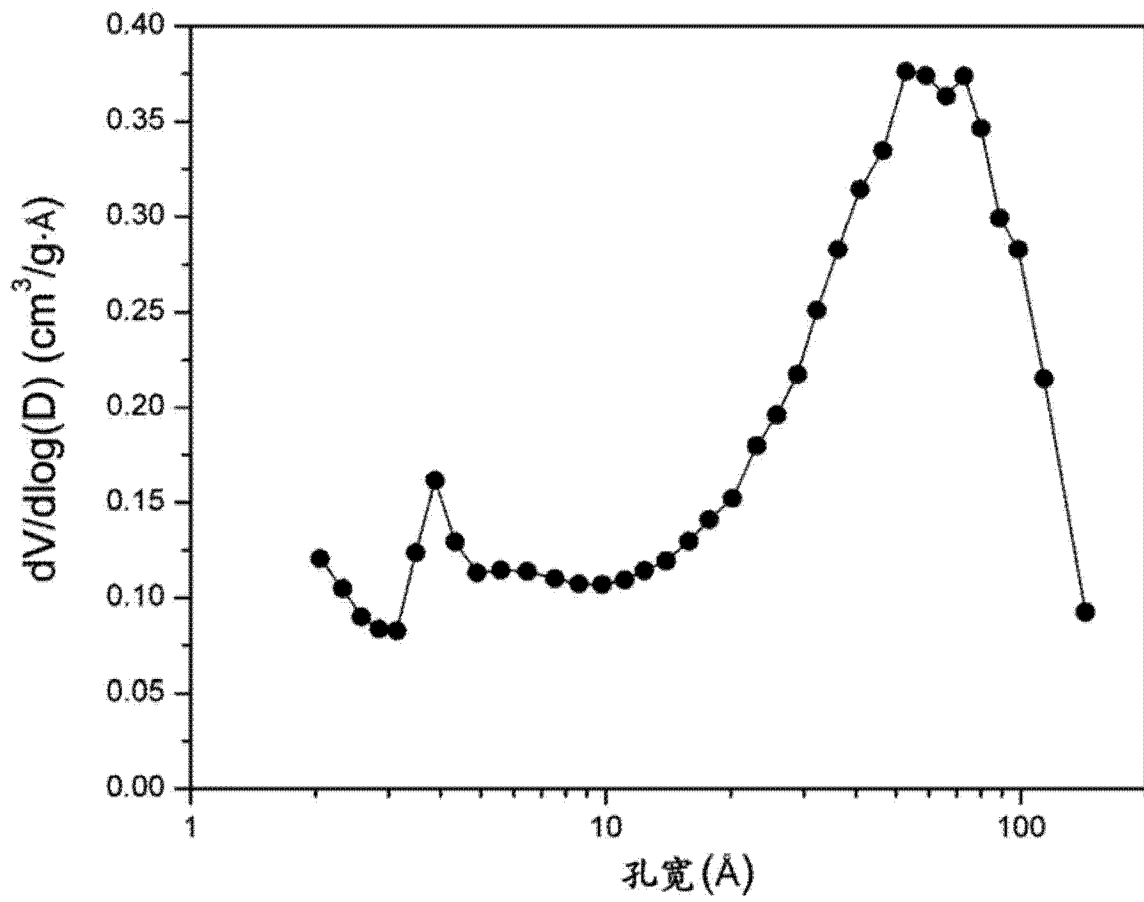


图 20

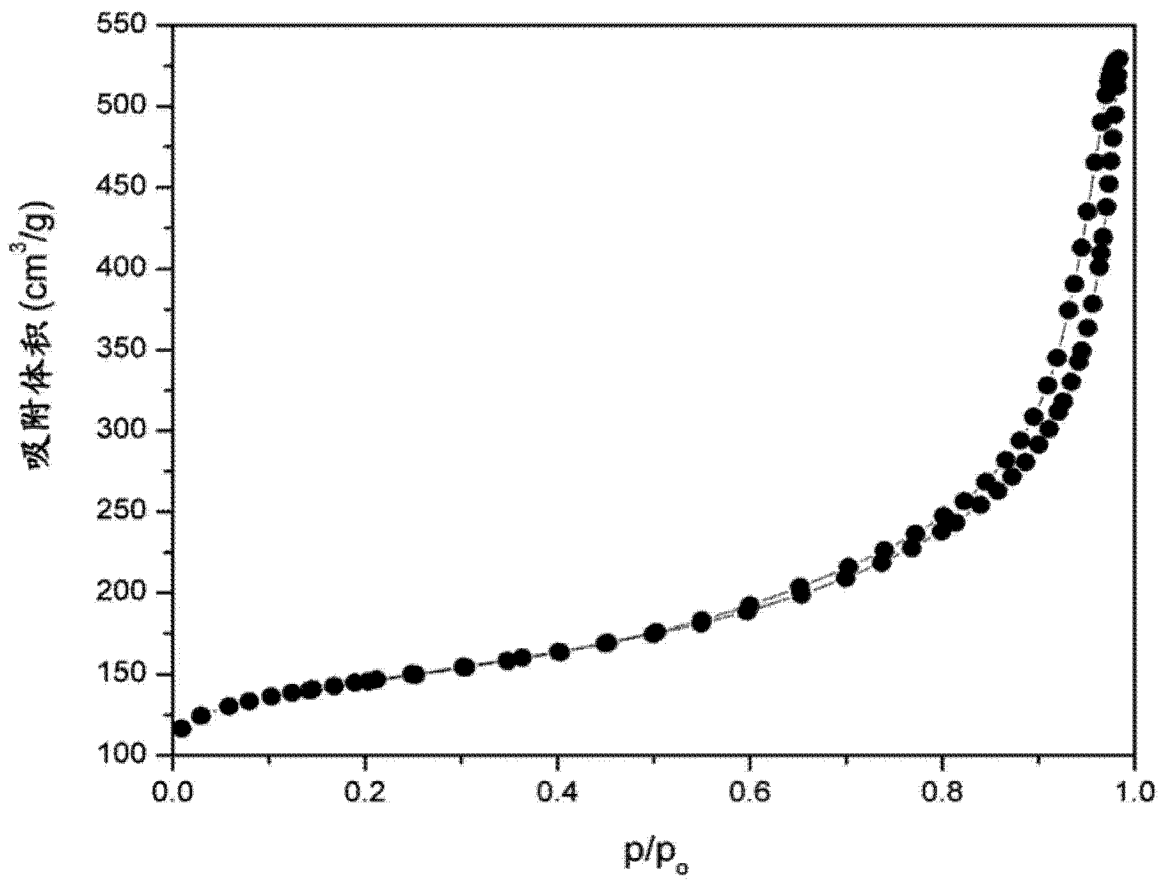


图 21

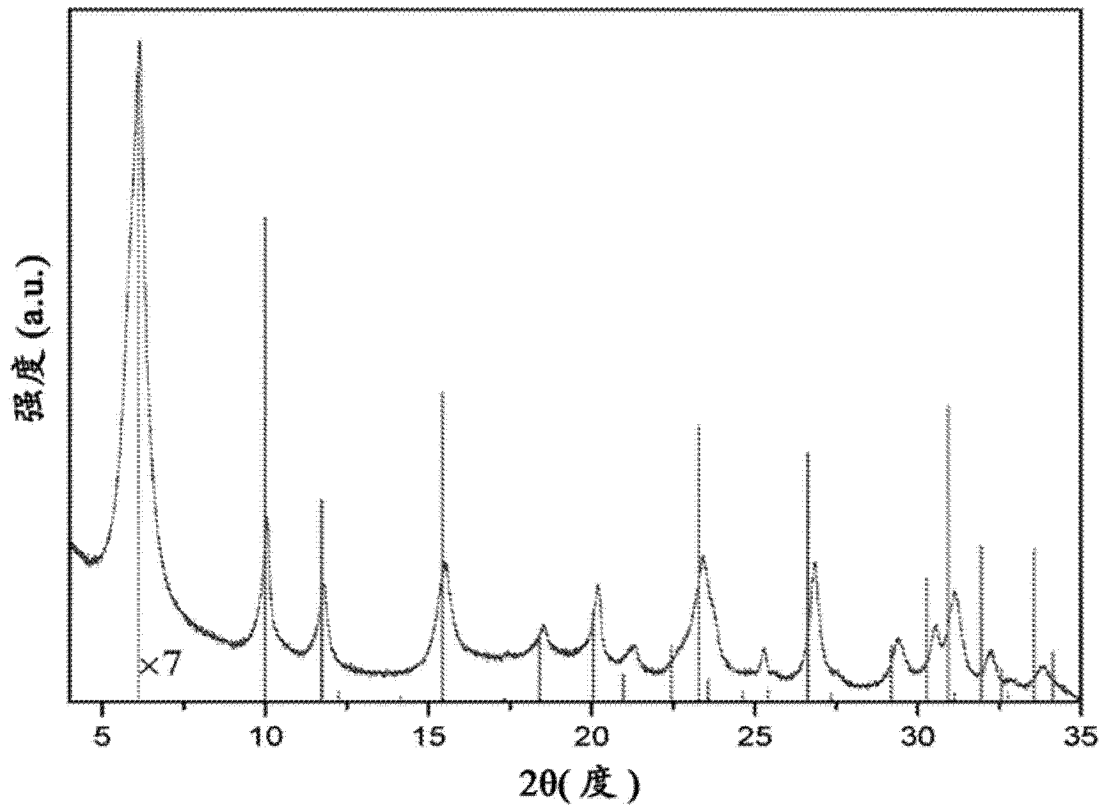


图 22



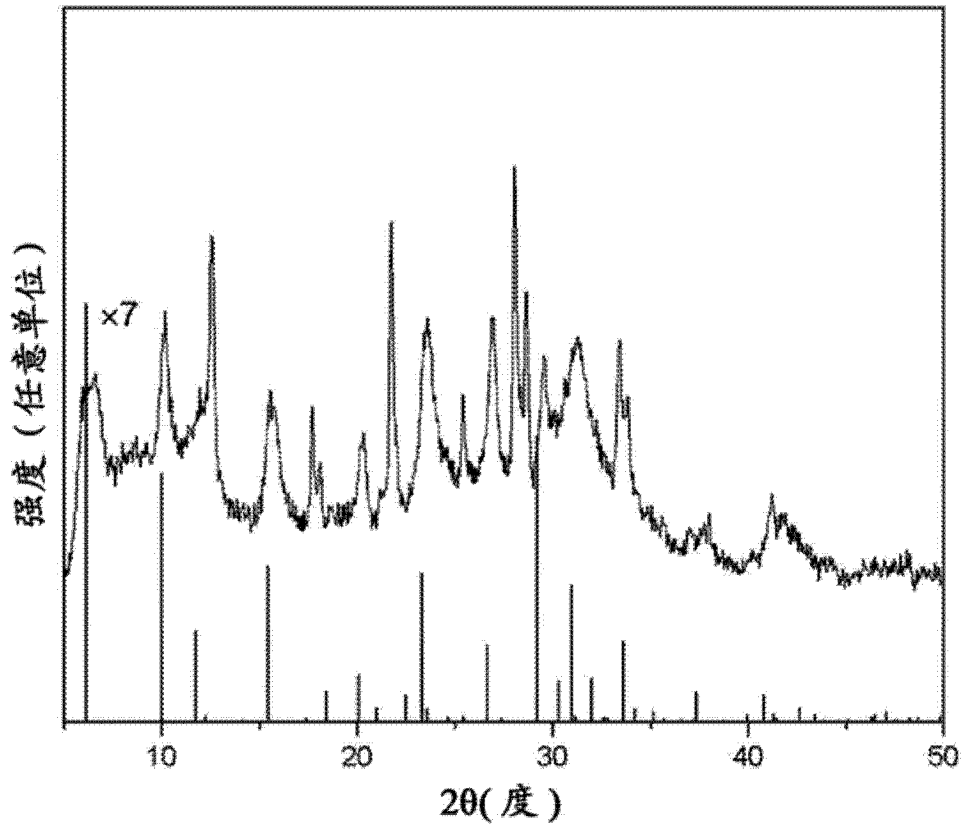


图 23

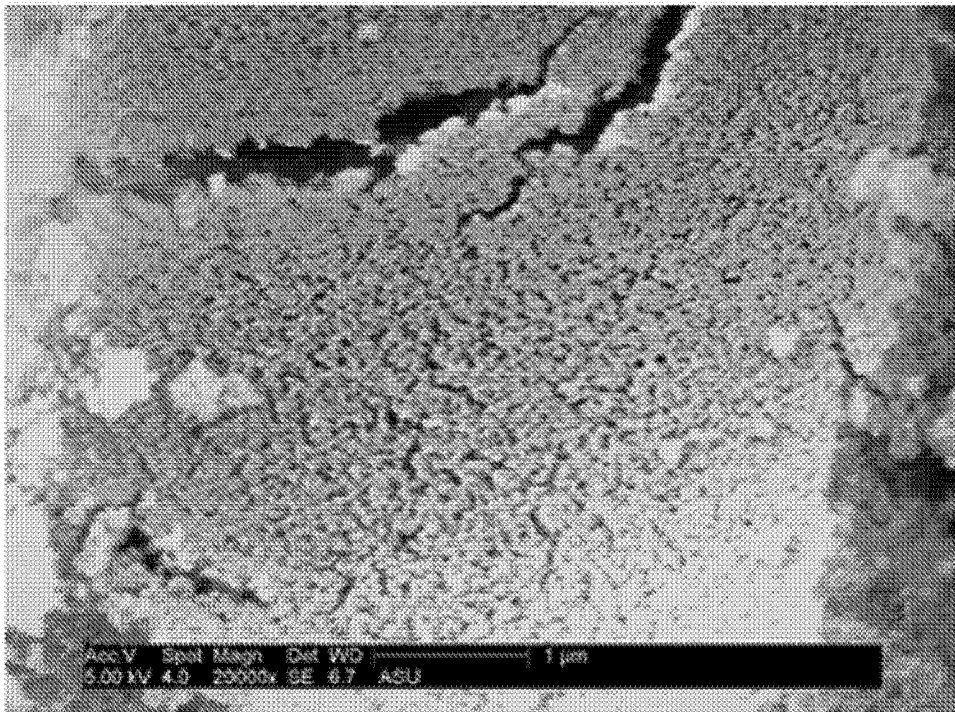


图 24

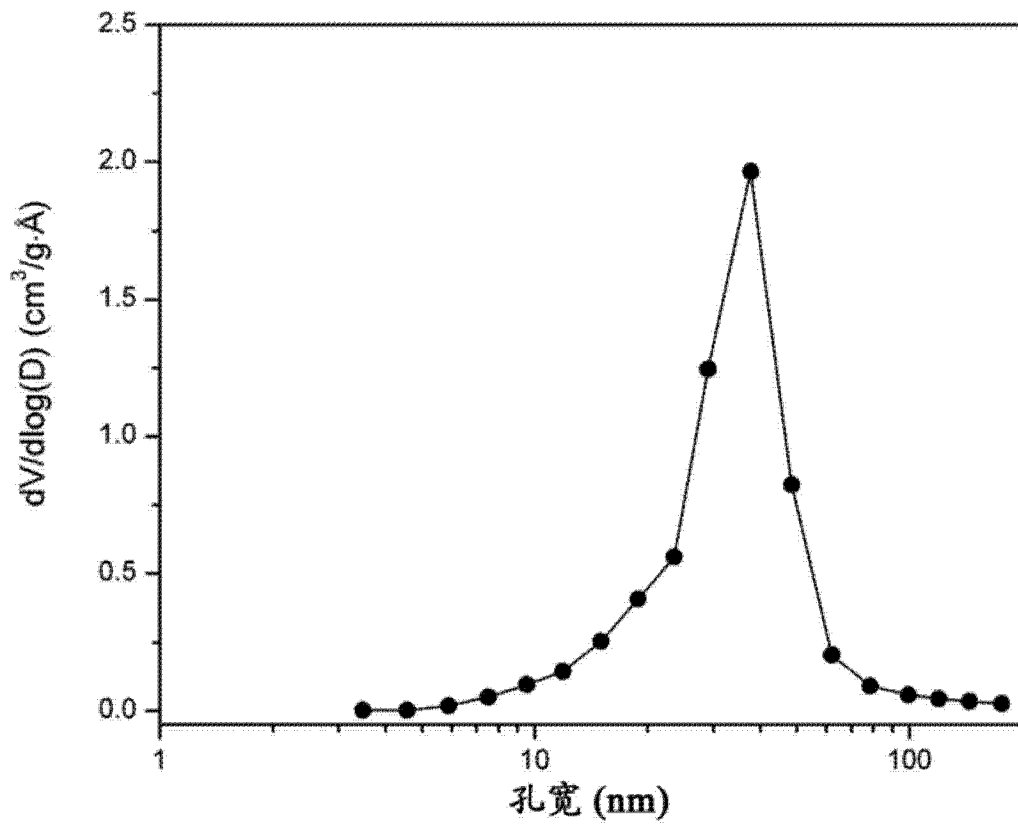


图 25

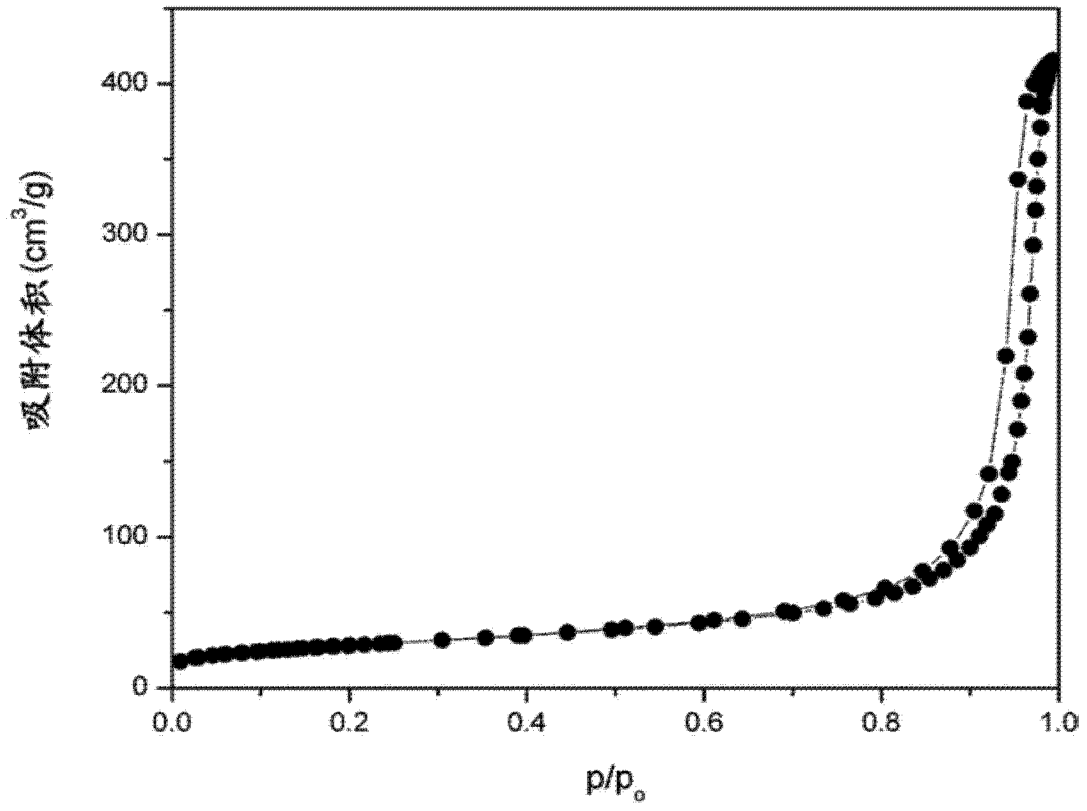


图 26

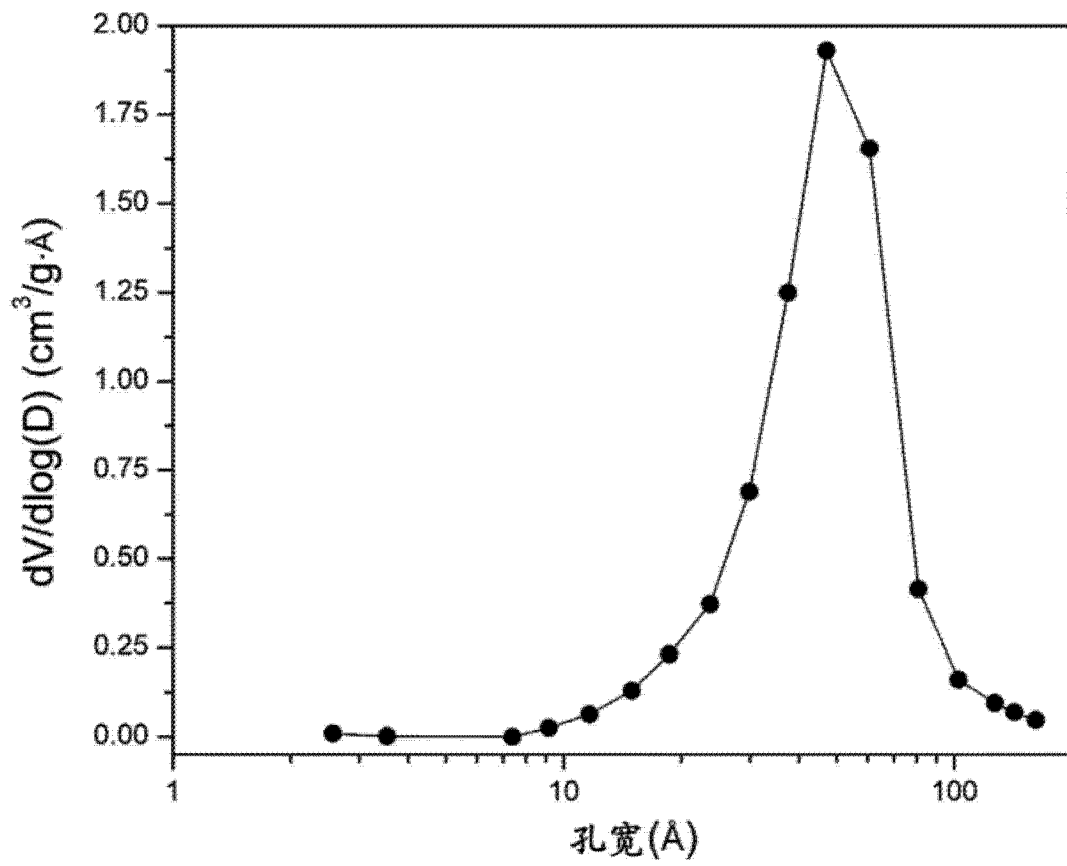


图 27

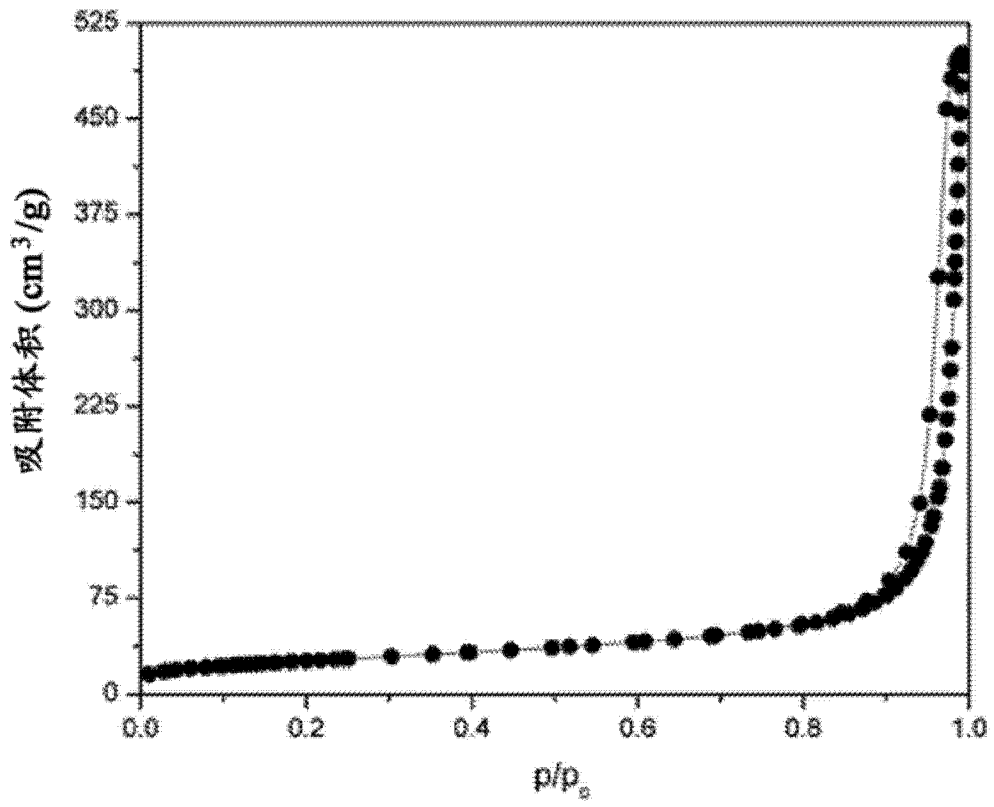


图 28

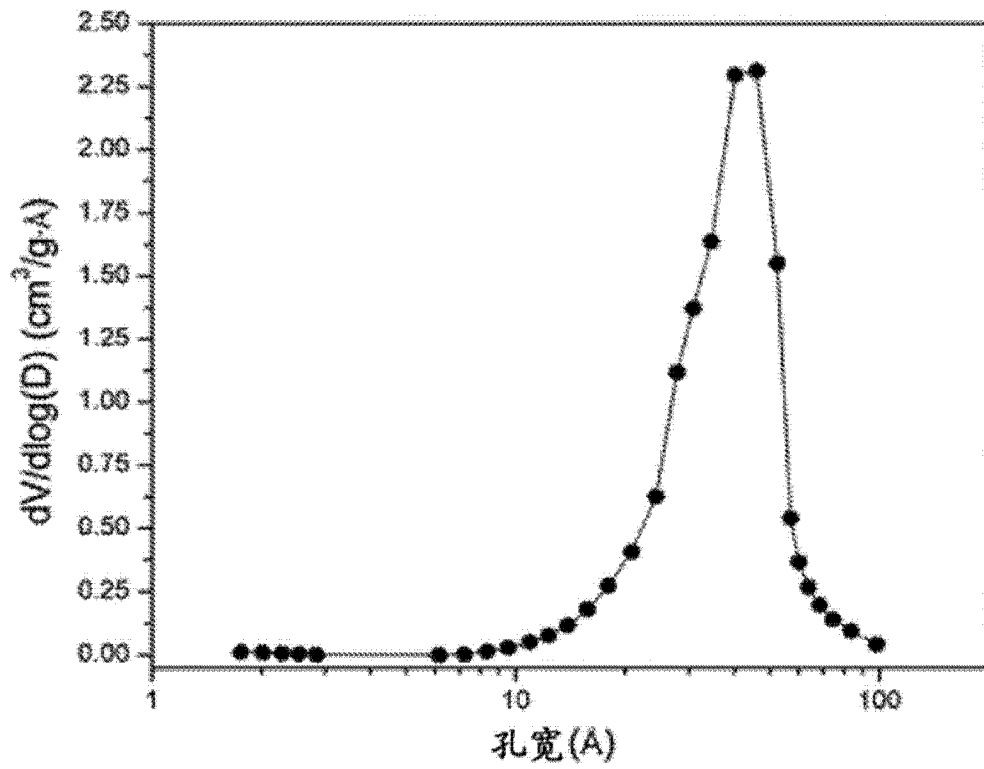


图 29

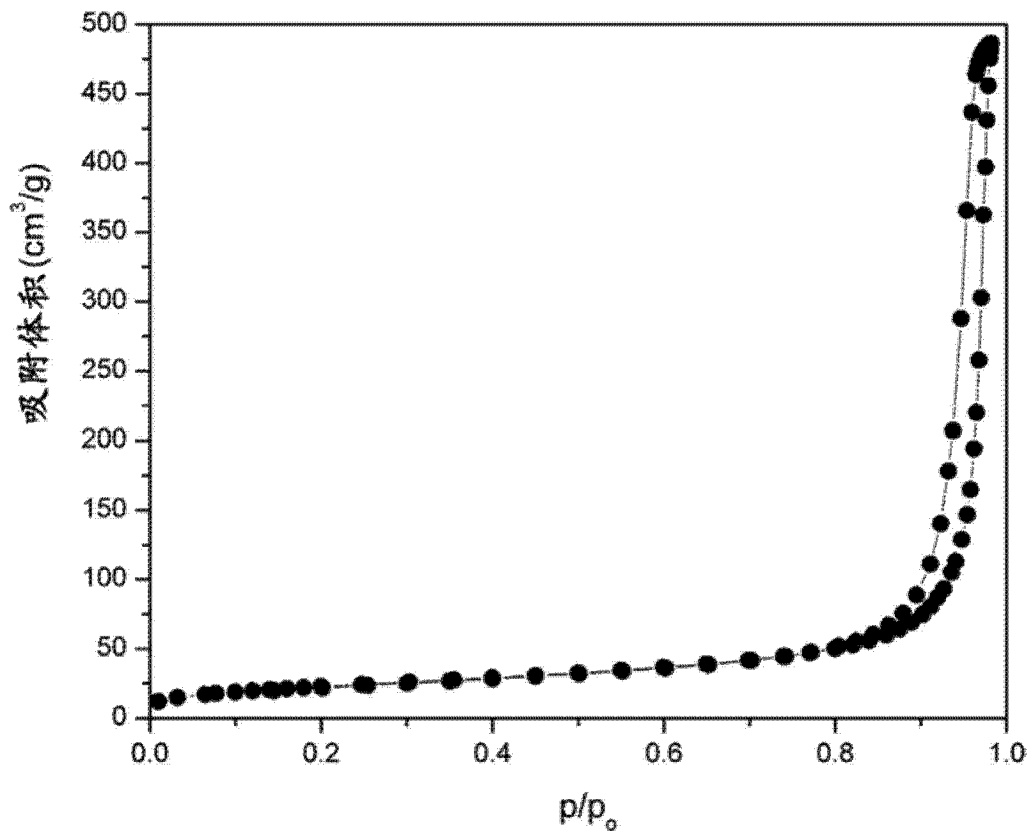


图 30