

(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 6 月 28 日 (28.06.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/113384 A1

(51) 国际专利分类号:
B01J 31/06 (2006.01) **C02F 1/72** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/104877

(22) 国际申请日: 2017 年 9 月 30 日 (30.09.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201611179432.9 2016 年 12 月 19 日 (19.12.2016) CN
201710861568.6 2017 年 9 月 21 日 (21.09.2017) CN

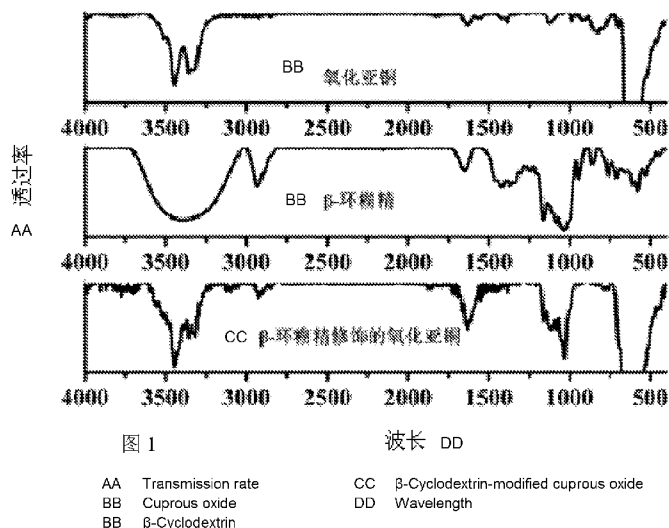
(71) 申请人: 山东大学 (SHANDONG UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国山东省济南市历城区山大南
路 27 号, Shandong 250199 (CN)。

(72) 发明人: 占金华 (ZHAN, Jinhua); 中国山东省济南市历城区山大南路 27 号, Shandong 250199 (CN)。孔令帅 (KONG, Lingshuai); 中国山东省济南市历城区山大南路 27 号, Shandong 250199 (CN)。孔娅 (KONG, Ya); 中国山东省济南市历城区山大南路 27 号, Shandong 250199 (CN)。张锦文 (ZHANG, Jinwen); 中国山东省济南市历城区山大南路 27 号, Shandong 250199 (CN)。李元培 (LI, Yuanpei); 中国山东省济南市历城区山大南路 27 号, Shandong 250199 (CN)。陈玉峰 (CHEN, Yufeng); 中国山东省济南市历城区山大南路 27 号, Shandong 250199 (CN)。

(74) 代理人: 济南金迪知识产权代理有限公司 (JINAN JINDI INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO.,

(54) Title: ONE-STEP METHOD FOR SYNTHESIZING CYCLODEXTRIN-MODIFIED TRANSITION METAL OXIDE MATERIAL

(54) 发明名称: 一步法合成环糊精修饰的过渡金属氧化物材料的方法



(57) Abstract: A one-step method for synthesizing a cyclodextrin-modified transition metal oxide material comprises steps of: adding a transition metal oxide salt and a cyclodextrin to a solvent; stirring and reacting for 1-72 h; washing the resulting solid with an absolute ethanol and a deionized water respectively; after drying, the cyclodextrin-modified transition metal oxide material is obtained. The composite material is not only used for catalyzing hydrogen peroxide and photocatalysis, etc., but also has the effect of host-guest clathration of cyclodextrin supramolecules. The excellent catalytic performance and the supramolecule clathration effect thereof can improve the treatment of environmental pollution.

(57) 摘要: 一步法合成环糊精修饰的过渡金属氧化物材料的方法, 包括步骤: 将过渡金属氧化物盐和环糊精加入溶剂中, 搅拌反应 1h~72h, 反应得到的固体分别用无水乙醇、去离子水清洗, 干燥后得到环糊精修饰的过渡金属氧化物材料, 该复合材料不但具有催化过氧化氢, 光催化等, 而且还具有环糊精超分子的主客体包合作用, 并以其优异的催化性能和超分子的包合作用会在环境污染治理方面起到重要作用。

LTD); 中国山东省济南市历城区山大南路
27号, Shandong 250199 (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, 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,
JO, 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))。

一步法合成环糊精修饰的过渡金属氧化物材料的方法

技术领域

本发明涉及一步法合成环糊精修饰的过渡金属氧化物材料的方法，属于材料合成技术领域。

背景技术

过去的几十年，氧化物纳米材料已经应用到很多不同领域，如传统的光催化，芬顿反应，等，在新领域的应用包括光催化产氢和类酶催化。此外，氧化物纳米材料在医学影像、诊断治疗、模拟酶等生物医学领域展现出广阔的应用前景。氧化物纳米粒子的应用成为目前最引人注目和最具活力的研究领域之一。

众所周知，作为第二代超分子代表的 β -环糊精（ β -CDs）是由7个D-吡喃葡萄糖单元生成的一种环状低聚糖，各葡萄糖单元均以1, 4-糖苷键结合成环。由于连接葡萄糖单元的糖苷键不能自由旋转，环糊精不是圆筒状分子而是略呈锥形的圆环。其中心空腔是疏水、亲脂性的，因此环糊精可以选择性的识别客体分子，与一些尺寸相宜的有机、无机客体分子相包合，形成超分子体系，在生物探针、环境治理、类酶催化等领域得到广泛的应用，应用前景巨大。

人类生活中生理激素类、农药类等对水质造成一定程度上的污染。由于农残和生理激素是环境水资源中较为普遍的污染物。因此，去除水中生理激素类、农药类污染物方法面临重大挑战，现已应用的如光催化，物理吸附，生物降解等方法。

发明内容

针对现有技术的不足，本发明提供一步法合成环糊精修饰的过渡金属氧化物材料的方法，制得的复合材料不但具有催化过氧化氢，光催化，类酶催化等，而且还具有环糊精超分子的主客体包合作用，并且以其优异的催化性能和超分子的包合作用会在环境污染治理方面起到重要作用。

本发明是通过如下技术方案实现的：

一步法合成环糊精修饰的过渡金属氧化物材料的方法，包括步骤如下：

将过渡金属氧化物盐和环糊精加入溶剂中，搅拌反应 1h~72h，反应得到的固体分别用无水乙醇、去离子水清洗，干燥后得到环糊精修饰的过渡金属氧化物材料，过渡金属氧化物

盐与环糊精的质量比为：(0.1~200)：(0.1~50)，过渡金属氧化物盐与溶剂的质量体积比为：(0.1~10)：(100~2000)，单位：g/mL。

本发明优选的，所述的过渡金属氧化物盐为铜盐或铁盐。

本发明优选的，所述的铜盐为氯化亚铜、溴化亚铜、碘化亚铜、硫酸亚铜、碳酸亚铜或氮化亚铜。

进一步优选的，所述的铜盐为氯化亚铜。

本发明优选的，所述的环糊精为 α -环糊精、 β -环糊精或 γ -环糊精。

进一步优选的，所述的环糊精为 β -环糊精。

本发明优选的，所述的铁盐为氯化铁或氯化亚铁

进一步优选的，所述的铁盐为氯化亚铁。

本发明优选的，所述的溶剂为水或醇类溶剂。

优选的，所述的醇类溶剂为2个羟基以上的醇类溶剂，进一步优选的，所述的醇类物质选自乙二醇、二乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、甘油、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、二缩二乙二醇、一缩二丙二醇或三羟甲基丙烷中的一种或多种的混合物。

本发明最为优选的，所述的溶剂为水。

当过渡金属氧化物盐为铜盐，制得一步法合成环糊精修饰的氧化亚铜材料，制备方法，包括步骤如下：

将铜盐和环糊精加入溶剂中，搅拌反应1h~72h，反应得到的砖红色固体分别用无水乙醇、去离子水清洗，干燥后得到环糊精修饰的氧化亚铜材料，铜盐与环糊精的质量比为：(0.1~10)：(0.1~50)，铜盐与溶剂的质量体积比为：(0.1~10)：(100~2000)，单位：g/mL。

本发明优选的，铜盐与环糊精的质量比为：(0.1~8)：(0.1~20)。

本发明优选的，铜盐与溶剂的质量体积比为：(0.1~10)：(100~1000)，单位：g/mL；优选的，铜盐与溶剂的质量体积比为：(0.1~10)：(100~600)，单位：g/mL；最为优选的，铜盐与溶剂的质量体积比为：(0.1~10)：200，单位：g/mL。

本发明优选的，反应时间为10~48h，进一步优选的，反应时间为20~36h，最为优选的，反应时间为24h。

本发明优选的，反应环境为在小于等于40℃温度下反应，优选的，反应温度为20~40℃。

本发明优选的，所述的干燥为置于真空干燥箱中进行干燥，干燥温度为50~70℃，干燥时间10~16小时。

本发明优选的一个技术方案，一步法合成环糊精修饰的氧化亚铜材料的方法，包括步骤

如下：

将铜盐和环糊精加入水或醇类溶剂中，搅拌反应 10h~48h，反应得到的砖红色固体分别用无水乙醇、去离子水清洗，干燥后得到环糊精修饰的氧化亚铜材料，铜盐与环糊精的质量比为：(0.1~10)：(0.1~50)，铜盐与溶剂的质量体积比为：(0.1~10)：(100~1000)，单位：g/mL。

当过渡金属氧化物盐为铁盐，制得一步法合成环糊精修饰的羟基氧化铁材料，制备过程中掺杂金属盐，得到金属掺杂环糊精修饰的羟基氧化铁材料，制备方法包括步骤如下：

将铁盐、金属盐和环糊精加入水中，搅拌反应 10h~72h，反应得到的黄褐色固体分别用无水乙醇、去离子水清洗，干燥后得到金属掺杂环糊精修饰的羟基氧化铁材料，铁盐与环糊精的质量比为：(10~200)：(1~50)，铁盐与水的质量体积比为：(0.1~10)：(10~200)，单位：g/mL，金属盐的加入量为铁盐质量的 0.1-10%。

根据本发明优选的，金属盐为过渡金属盐或贵金属盐，过渡金属盐为铜、锰、钴或镍的碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐、氯化盐；过渡金属盐为金、银、钯或铂的盐类。

进一步优选的，过渡金属盐为铜、锰、钴或镍的硝酸盐。

进一步优选的，金、银、钯或铂的盐类为氯金酸、硝酸银、氯化钯或醋酸钯。

当金属盐为过渡金属盐，将铁盐、过渡金属盐和环糊精加入水中，搅拌反应，反应后洗涤，干燥后得到金属掺杂环糊精修饰的羟基氧化铁材料。

当金属盐为贵金属盐，将铁盐、贵金属盐和环糊精加入水中，搅拌反应，反应后洗涤，干燥，氢气还原得到金属掺杂环糊精修饰的羟基氧化铁材料。

本发明优选的，铁盐与环糊精的质量比为：(10~100)：(5~20)。

本发明优选的，铁盐与水的质量体积比为：(0.5~10)：(10~100)，单位：g/mL；优选的，铁盐与水的质量体积比为：(0.5~10)：(10~80)，单位：g/mL；最为优选的，铁盐与水的质量体积比为：(0.5~10)：50，单位：g/mL。

本发明优选的，反应时间为 10~36h，进一步优选的，反应时间为 20~36h，最为优选的，反应时间为 24h。

本发明优选的，反应环境为在小于等于 50℃ 温度下反应，优选的，反应温度为 25℃。

本发明优选的，所述的干燥为置于电热鼓风干燥箱中进行干燥，干燥温度为 60~80℃，干燥时间 10~16 小时。

本发明的金属掺杂环糊精修饰的羟基氧化铁材料，金属离子负载在羟基氧化铁的通道内，羟基氧化铁的羟基与环糊精的羟基形成 H 键键合，该键合结构一方面使环糊精包合在羟基氧化铁的外面，增加羟基氧化铁的稳定性，另一方面促进金属离子稳固的负载在羟基氧化

铁的通道内,进一步增加了材料的稳定性,金属的掺杂,环糊精的包合协同提高了材料的催化降解性能。贵金属掺杂可实现金属载体强相互作用,多种功能协同,实现高效的联合催化;也可以实现在单原子水平上,原子与基于环糊精改性载体的表面相互作用,实现内部电子表面富集化,从而提高原有性质。通过过渡金属的掺杂能够改变羟基氧化铁的禁带宽度,进而使光响应范围可调,最终实现更好的催化效果。在芬顿反应中,过渡金属的掺杂金属的掺杂有助于二价铁与三价铁的循环,提高材料稳定性;掺杂还可以实现在宽 pH 环境中高效降解有机污染物。

本发明所用原料及设备均为现有技术。

本发明的优点如下:

1、本发明制得的复合材料不但具有催化过氧化氢,光催化,类酶催化等,而且还具有环糊精超分子的主客体包合作用,以其优异的催化性能和超分子的包合作用会在环境污染治理方面起到重要作用。

2、本发明的复合材料通过贵金属或过渡金属的掺杂,环糊精的修饰大大提高了羟基氧化铁的催化作用,不但具有催化过氧化氢,光催化,类酶催化等特点,而且还具有环糊精超分子的主客体包合作用,并且以其优异的催化性能和超分子的包合作用在催化降解水中农药类、生理激素类等污染物起着非常重要的作用。

3、本发明的复合材料贵金属或过渡金属的掺杂,提高了环糊精修饰的羟基氧化铁的催化作用,比不掺杂的环糊精修饰的羟基氧化铁催化降解效果实现从 0 到 1 的突破;同时金属掺杂以后,紫外光谱发生改变,导致羟基氧化铁禁带宽度改变,光催化性能进而改变。

附图说明

图 1 是实施例 1 制备的环糊精修饰的氧化亚铜复合材料的傅里叶转换红外光谱 (FTIR) 图谱。采用德国 Bruker ALPHA-T 傅里叶转换红外光谱仪,检测器:RT-DLATGS。

图 2 为氧化亚铜与环糊精修饰的氧化亚铜材料催化过氧化氢降解双酚降解效果对比图;

图 3 氧化亚铜与环糊精修饰的氧化亚铜材料催化过氧化氢降解双酚降解动力学图。

图 4 是实施例 20 制备的环糊精修饰的羟基氧化铁复合材料的傅里叶转换红外光谱 (FTIR) 图谱。采用德国 Bruker ALPHA-T 傅里叶转换红外光谱仪,检测器:RT-DLATGS。

图 5 为羟基氧化铁与环糊精修饰的羟基氧化铁材料催化过氧化氢降解 4-氯苯酚动力学图。

图 6 为羟基氧化铁与环糊精修饰的羟基氧化铁材料催化过氧化氢降解 4-氯苯酚效果对比图;

图 7 为羟基氧化铁的 $\alpha h\nu \propto h\nu$ 函数关系图;

图 8 为实施例 22 制得的环糊精包覆羟基氧化铁和钴离子的复合材料的 $\alpha h\nu \propto h\nu$ 函

数关系图；

图9为实施例24制得的环糊精包覆羟基氧化铁和镍离子的复合材料的 $\alpha h\nu \propto h\nu$ 函数关系图。

具体实施方式

下面通过具体实施例对本发明做进一步说明，但不限于此。

以下实施例所用原料均为市够产品，分析纯。

实施例1

一步法合成环糊精修饰的氧化亚铜材料的方法，步骤如下：

首先称取0.1-10克的氯化亚铜和0.1-50克 β -环糊精置于锥形瓶中，倒入200mL的水，室温溶解，搅拌，反应24h，将制备的砖红色固体分别用无水乙醇、去离子水清洗，干燥即可得到环糊精修饰的氧化亚铜材料。

实施例2：如实施例1所述一步法合成环糊精修饰的氧化亚铜材料的方法，所不同的是：溴化亚铜代替氯化亚铜。

实施例3：如实施例1所述一步法合成环糊精修饰的氧化亚铜材料的方法，所不同的是：碘化亚铜代替氯化亚铜。

实施例4：如实施例1所述一步法合成环糊精修饰的氧化亚铜材料的方法，所不同的是：硫酸亚铜代替氯化亚铜。

实施例5：如实施例1所述一步法合成环糊精修饰的氧化亚铜材料的方法，所不同的是：碳酸亚铜代替氯化亚铜。

实施例6：如实施例1所述一步法合成环糊精修饰的氧化亚铜材料的方法，所不同的是：氮化亚铜代替氯化亚铜。

实施例7：如实施例1所述一步法合成环糊精修饰的氧化亚铜材料的方法，所不同的是： α -环糊精代替 β -环糊精。

实施例8：如实施例1所述一步法合成环糊精修饰的氧化亚铜材料的方法，所不同的是： γ -环糊精代替 β -环糊精。

实施例9：如实施例1所述一步法合成环糊精修饰的氧化亚铜材料的方法，所不同的是：反应时间为12h。

实施例10：如实施例1所述一步法合成环糊精修饰的氧化亚铜材料的方法，所不同的是：反应时间为36h。

实施例11：如实施例1所述一步法合成环糊精修饰的氧化亚铜材料的方法，所不同的是：反应时间为72h。

实施例 12: 如实施例 1 所述一步法合成环糊精修饰的氧化亚铜材料的方法, 所不同的是: 用乙二醇代替水。

实施例 13: 如实施例 1 所述一步法合成环糊精修饰的氧化亚铜材料的方法, 所不同的是: 用甘油代替水。

实施例 14: 如实施例 1 所述一步法合成环糊精修饰的氧化亚铜材料的方法, 所不同的是: 反应温度为 40℃。

实施例 15: 如实施例 1 所述一步法合成环糊精修饰的氧化亚铜材料的方法, 所不同的是: 反应温度为 30℃。

实施例 15: 如实施例 1 所述一步法合成环糊精修饰的氧化亚铜材料的方法, 所不同的是: 水的加入量为 400mL。

实施例 16: 如实施例 1 所述一步法合成环糊精修饰的氧化亚铜材料的方法, 所不同的是: 水的加入量为 800mL。

实施例 17: 如实施例 1 所述一步法合成环糊精修饰的氧化亚铜材料的方法, 所不同的是: 水的加入量为 1000mL。

实施例 18: 如实施例 1 所述一步法合成环糊精修饰的氧化亚铜材料的方法, 所不同的是: 水的加入量为 1500mL。

实施例 19: 如实施例 1 所述一步法合成环糊精修饰的氧化亚铜材料的方法, 所不同的是: 水的加入量为 2000mL。

实验例 1: 催化降解

将本发明制得的环糊精修饰的氧化亚铜材料催化过氧化氢降解双酚 A (BPA), 同时与未经修饰的氧化亚铜进行催化降解性能对比。

实验仪器: 高效液相色谱 (HPLC), 型号 ELITE P1201, 仪器装配二极管阵列检测器和 C18 反相柱 (5 μ m, 4.6mm*150mm), 流动相为甲醇/水 (70: 30, v/v) 流速 1mL/min 柱温 40℃, BPA 检测波长 278nm。

实验配方: 浓度为 0.01g/L 的 Cu_2O 以及 $\text{Cu}_2\text{O}@\beta\text{-CD}$, 30mM H_2O_2 , 10ppm 双酚 A, 室温下搅拌。

取不同时间点用高效液相色谱 (HPLC) 测试反应液中的双酚 A 含量, 对比降解效果如图 2 所示, 得到的降解动力学图如图 3 所示。

通过图 3 进行动力学分析, 得出 $\text{Cu}_2\text{O}@\beta\text{-CD}$ 表观速率常数 (K_{obs}) 为 0.0064min⁻¹, 明显高于 Cu_2O 降解双酚 A 的数值 ($k_{\text{obs}}=0.0036\text{min}^{-1}$)。

实施例 20

金属掺杂环糊精修饰的羟基氧化铁材料的一步合成方法, 步骤如下:

称取 10~100 克的氯化亚铁、5~20 克 β -环糊精置、硝酸铜于锥形瓶中，倒入 250mL 的水，超声溶解，25℃ 水浴搅拌，反应时间 30h，反应得到的固体分别用无水乙醇、去离子水清洗，干燥即可得到金属掺杂环糊精修饰的羟基氧化铁材料，即为环糊精包覆羟基氧化铁和铜离子的复合材料。

实施例 21:

同实施例 1 所述的一步合成方法，所不同的是：用氯化铁代替氯化亚铁。

实施例 22:

同实施例 1 所述的一步合成方法，所不同的是：用硝酸钴代替硝酸铜，得到环糊精包覆羟基氧化铁和钴离子的复合材料。

实施例 23:

同实施例 1 所述的一步合成方法，所不同的是：用硝酸锰代替硝酸铜，得到环糊精包覆羟基氧化铁和锰离子的复合材料。

实施例 24:

同实施例 1 所述的一步合成方法，所不同的是：用硝酸镍代替硝酸铜，得到环糊精包覆羟基氧化铁和镍离子的复合材料。

实施例 25:

同实施例 1 所述的一步合成方法，所不同的是： α -环糊精代替 β -环糊精。

实施例 26:

同实施例 1 所述的一步合成方法，所不同的是： γ -环糊精代替 β -环糊精。

实施例 27:

同实施例 1 所述的一步合成方法，所不同的是：反应时间为 12h。

实施例 28:

同实施例 1 所述的一步合成方法，所不同的是：反应时间为 36h。

实施例 29:

同实施例 1 所述的一步合成方法，所不同的是：反应时间为 72h。

实施例 30:

同实施例 1 所述的一步合成方法，所不同的是：水的加入量为 400mL。

实施例 31:

同实施例 1 所述的一步合成方法，所不同的是：水的加入量为 800mL。

实施例 32:

同实施例 1 所述的一步合成方法，所不同的是：水的加入量为 1000mL。

实施例 33:

同实施例 1 所述的一步合成方法，所不同的是：水的加入量为 1500mL。

实施例 34:

同实施例 1 所述的一步合成方法，所不同的是：水的加入量为 2000mL。

实施例 35:

同实施例 1 所述的一步合成方法，所不同的是：用氯酸金代替硝酸钴，搅拌反应后，洗涤，干燥，然后进行氢气还原，得到环糊精包覆羟基氧化铁和金的复合材料。

实施例 36:

同实施例 1 所述的一步合成方法，所不同的是：用硝酸银代替硝酸钴，搅拌反应后，洗涤，干燥，然后进行氢气还原，得到环糊精包覆羟基氧化铁和银的复合材料。

实施例 37:

同实施例 1 所述的一步合成方法，所不同的是：用醋酸钯代替硝酸钴，搅拌反应后，洗涤，干燥，然后进行氢气还原，得到环糊精包覆羟基氧化铁和钯的复合材料。

实施例 38:

同实施例 1 所述的一步合成方法，所不同的是：用氯化铂代替硝酸钴，搅拌反应后，洗涤，干燥，然后进行氢气还原，得到环糊精包覆羟基氧化铁和铂的复合材料。

实验例 2: 催化降解

1、将本发明制得的环糊精修饰的羟基氧化铁材料催化过氧化氢降解对氯苯酚（4-cp），同时与过氧化氢、过氧化氢-环糊精、羟基氧化铁-过氧化氢、金属掺杂环糊精修饰的羟基氧化铁分别进行催化降解性能对比。

实验仪器：高效液相色谱（HPLC），型号 ELITE P1201，仪器装配二极管阵列检测器和 C18 反相柱（5 μ m, 4.6mm*150mm），流动相为甲醇/水（70: 30, v/v）流速 1mL/min 柱温 30℃，4-CP 检测波长 280nm。

实验配方：浓度为 0.1g/L 的 FeOOH 以及 FeOOH@ β -CD，20mM H₂O₂，100ppm 对氯苯酚，100ppm β -CD，室温下搅拌。

取不同时间点用高效液相色谱（HPLC）测试反应液中的对氯苯酚含量，对比降解效果如图 6 所示。通过图 6 进行动力学分析，得出 FeOOH@ β -CD 表观速率常数（K_{obs}）为 0.0064min⁻¹，明显高于 FeOOH 降解 4-氯苯酚的数值（k_{obs}=0.0036min⁻¹）。

从图 7-9 对比来看，本发明的复合材料贵金属或过渡金属的掺杂，提高了环糊精修饰的羟基氧化铁的催化作用，同时金属掺杂以后，紫外光谱发生改变，导致羟基氧化铁禁带宽度改变，光催化性能进而改变。

权利要求书

1、一步法合成环糊精修饰的过渡金属氧化物材料的方法，包括步骤如下：

将过渡金属氧化物盐和环糊精加入溶剂中，搅拌反应 1h~72h，反应得到的固体分别用无水乙醇、去离子水清洗，干燥后得到环糊精修饰的过渡金属氧化物材料，过渡金属氧化物盐与环糊精的质量比为：(0.1~200)：(0.1~50)，过渡金属氧化物盐与溶剂的质量体积比为：(0.1~10)：(100~2000)，单位：g/mL。

2、根据权利要求 1 所述的一步法合成环糊精修饰的过渡金属氧化物材料的方法，其特征在于，所述的过渡金属氧化物盐为铜盐或铁盐。

3、根据权利要求 2 所述的一步法合成环糊精修饰的过渡金属氧化物材料的方法，其特征在于，所述的铜盐为氯化亚铜、溴化亚铜、碘化亚铜、硫酸亚铜、碳酸亚铜或氮化亚铜；所述的铜盐为氯化亚铜。

4、根据权利要求 1 所述的一步法合成环糊精修饰的过渡金属氧化物材料的方法，其特征在于，所述的环糊精为 α -环糊精、 β -环糊精或 γ -环糊精；优选的，所述的环糊精为 β -环糊精。

5、根据权利要求 1 所述的一步法合成环糊精修饰的过渡金属氧化物材料的方法，其特征在于，所述的铁盐为氯化铁或氯化亚铁；优选的，所述的铁盐为氯化亚铁。

6、根据权利要求 1 所述的一步法合成环糊精修饰的过渡金属氧化物材料的方法，其特征在于，所述的溶剂为水或醇类溶剂；优选的，所述的醇类溶剂为 2 个羟基以上的醇类溶剂，进一步优选的，所述的醇类物质选自乙二醇、二乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、甘油、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、二缩二乙二醇、一缩二丙二醇或三羟甲基丙烷中的一种或多种的混合物；所述的溶剂为水。

7、根据权利要求 1 所述的一步法合成环糊精修饰的过渡金属氧化物材料的方法，当过渡金属氧化物盐为铜盐，制得一步法合成环糊精修饰的氧化亚铜材料，制备方法，包括步骤如下：

将铜盐和环糊精加入溶剂中，搅拌反应 1h~72h，反应得到的砖红色固体分别用无水乙醇、去离子水清洗，干燥后得到环糊精修饰的氧化亚铜材料，铜盐与环糊精的质量比为：(0.1~10)：(0.1~50)，铜盐与溶剂的质量体积比为：(0.1~10)：(100~2000)，单位：g/mL。

8、根据权利要求 7 所述的一步法合成环糊精修饰的过渡金属氧化物材料的方法，其特征在于，铜盐与环糊精的质量比为：(0.1~8)：(0.1~20)。

9、根据权利要求 7 所述的一步法合成环糊精修饰的过渡金属氧化物材料的方法，其特

征在于，铜盐与溶剂的质量体积比为： $(0.1 \sim 10) : (100 \sim 1000)$ ，单位：g/mL；

10、根据权利要求 9 所述的一步法合成环糊精修饰的过渡金属氧化物材料的方法，其特征在于，铜盐与溶剂的质量体积比为： $(0.1 \sim 10) : (100 \sim 600)$ ，单位：g/mL；最为优选的，铜盐与溶剂的质量体积比为： $(0.1 \sim 10) : 200$ ，单位：g/mL。

11、根据权利要求 7 所述的一步法合成环糊精修饰的过渡金属氧化物材料的方法，其特征在于，反应时间为 10~48h，进一步优选的，反应时间为 20~36h，最为优选的，反应时间为 24h。

12、根据权利要求 7 所述的一步法合成环糊精修饰的过渡金属氧化物材料的方法，其特征在于，反应环境为在小于等于 40℃温度下反应，优选的，反应温度为 20~40℃；所述的干燥为置于真空干燥箱中进行干燥，干燥温度为 50~70℃，干燥时间 10~16 小时。

13、一步法合成环糊精修饰的氧化亚铜材料的方法，包括步骤如下：

将铜盐和环糊精加入水或醇类溶剂中，搅拌反应 10h~48h，反应得到的砖红色固体分别用无水乙醇、去离子水清洗，干燥后得到环糊精修饰的氧化亚铜材料，铜盐与环糊精的质量比为： $(0.1 \sim 10) : (0.1 \sim 50)$ ，铜盐与溶剂的质量体积比为： $(0.1 \sim 10) : (100 \sim 1000)$ ，单位：g/mL。

14、根据权利要求 1 所述的一步法合成环糊精修饰的过渡金属氧化物材料的方法，当过渡金属氧化物盐为铁盐，制得一步法合成环糊精修饰的羟基氧化铁材料，制备过程中掺杂金属盐，得到金属掺杂环糊精修饰的羟基氧化铁材料，制备方法包括步骤如下：

将铁盐、金属盐和环糊精加入水中，搅拌反应 10h~72h，反应得到的黄褐色固体分别用无水乙醇、去离子水清洗，干燥后得到金属掺杂环糊精修饰的羟基氧化铁材料，铁盐与环糊精的质量比为： $(10 \sim 200) : (1 \sim 50)$ ，铁盐与水的质量体积比为： $(0.1 \sim 10) : (10 \sim 200)$ ，单位：g/mL，金属盐的加入量为铁盐质量的 0.1~10%。

15、根据权利要求 14 所述的一步法合成环糊精修饰的过渡金属氧化物材料的方法，其特征在于，金属盐为过渡金属盐或贵金属盐，过渡金属盐为铜、锰、钴或镍的碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐、氯化盐；过渡金属盐为金、银、钯或铂的盐类。

16、根据权利要求 14 所述的一步法合成环糊精修饰的过渡金属氧化物材料的方法，其特征在于，过渡金属盐为铜、锰、钴或镍的硝酸盐。

17、根据权利要求 16 所述的一步法合成环糊精修饰的过渡金属氧化物材料的方法，其特征在于，金、银、钯或铂的盐类为氯金酸、硝酸银、氯化钯或醋酸钯；

当金属盐为过渡金属盐，将铁盐、过渡金属盐和环糊精加入水中，搅拌反应，反应后洗涤，干燥后得到金属掺杂环糊精修饰的羟基氧化铁材料；

当金属盐为贵金属盐，将铁盐、贵金属盐和环糊精加入水中，搅拌反应，反应后洗涤，干燥，氢气还原得到金属掺杂环糊精修饰的羟基氧化铁材料。

18、根据权利要求 14 所述的一步法合成环糊精修饰的过渡金属氧化物材料的方法，其特征在于，铁盐与环糊精的质量比为：(10~100)：(5~20)。

19、根据权利要求 14 所述的一步法合成环糊精修饰的过渡金属氧化物材料的方法，其特征在于，铁盐与水的质量体积比为：(0.5~10)：(10~100)，单位：g/mL；

优选的，铁盐与水的质量体积比为：(0.5~10)：(10~80)，单位：g/mL；最为优选的，铁盐与水的质量体积比为：(0.5~10)：50，单位：g/mL；反应时间为 10~36h，进一步优选的，反应时间为 20~36h，最为优选的，反应时间为 24h。

20、根据权利要求 14 所述的一步法合成环糊精修饰的过渡金属氧化物材料的方法，其特征在于，反应环境为在小于等于 50℃温度下反应，优选的，反应温度为 25℃；所述的干燥为置于电热鼓风干燥箱中进行干燥，干燥温度为 60~80℃，干燥时间 10~16 小时。

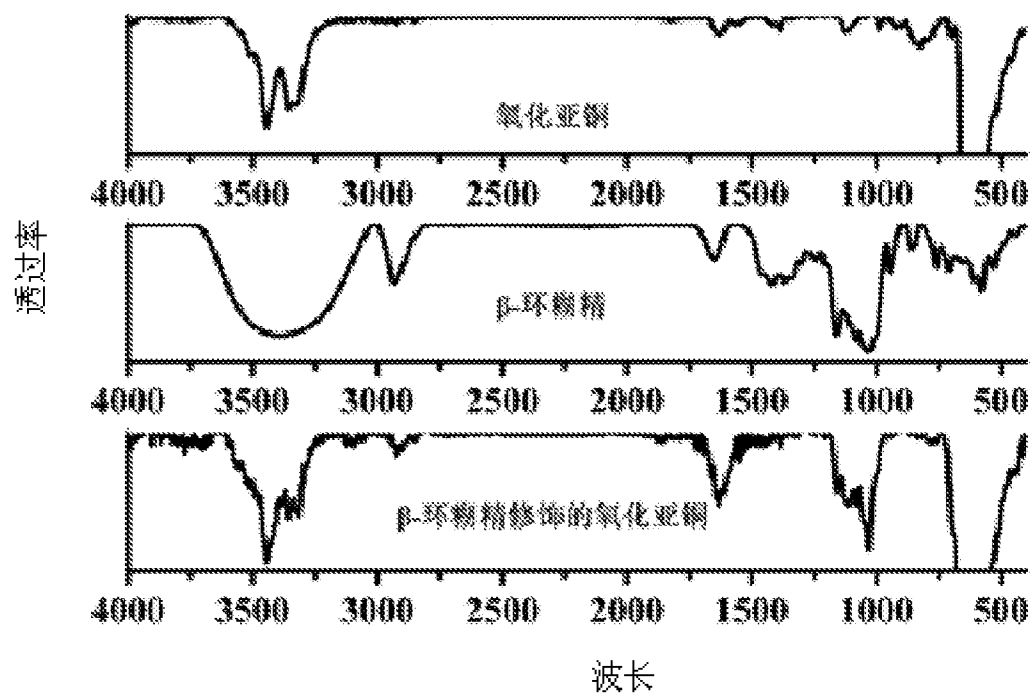


图 1

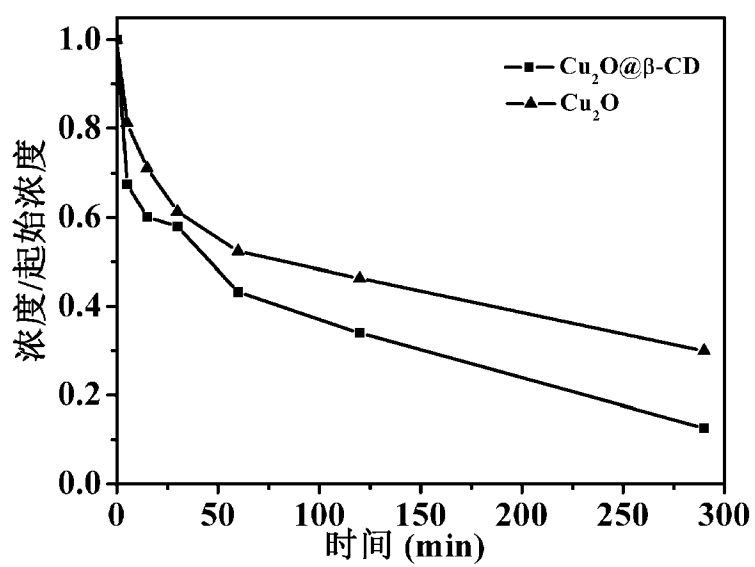


图 2

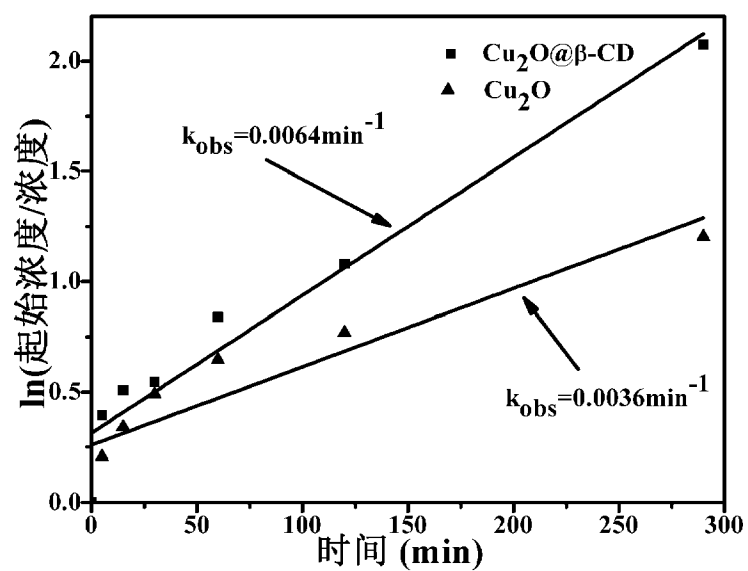


图 3

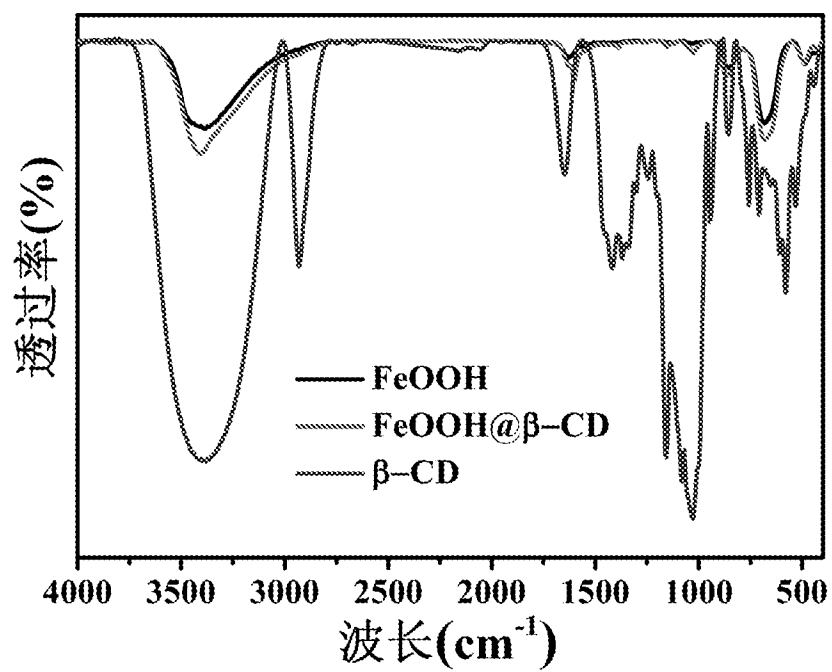


图 4



图 5

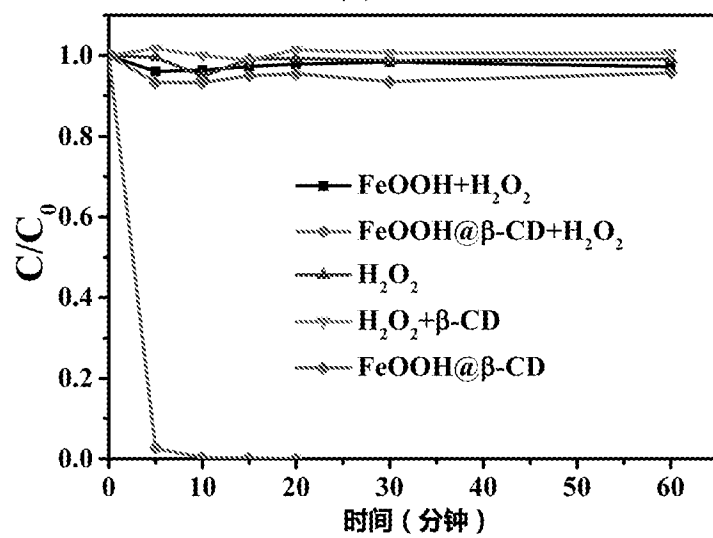


图 6

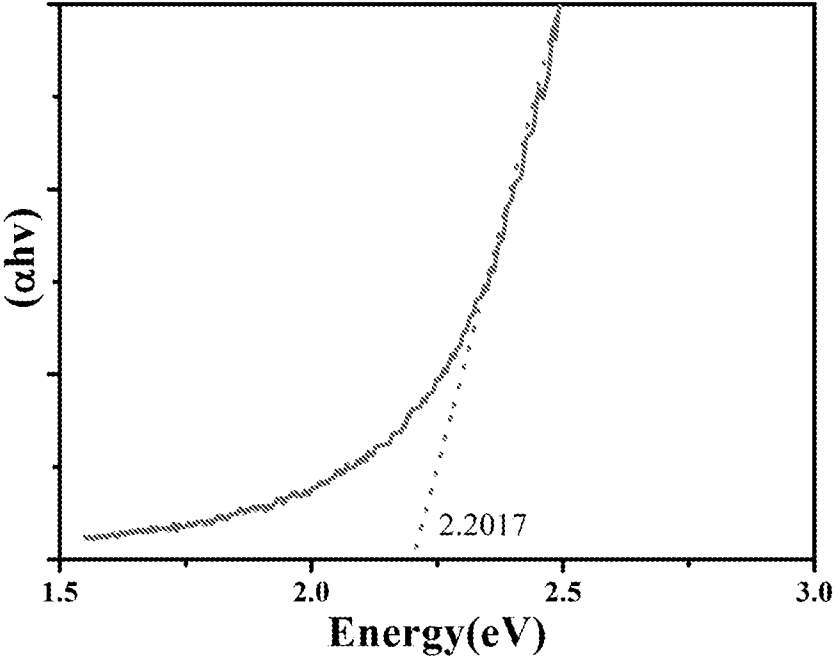


图 7

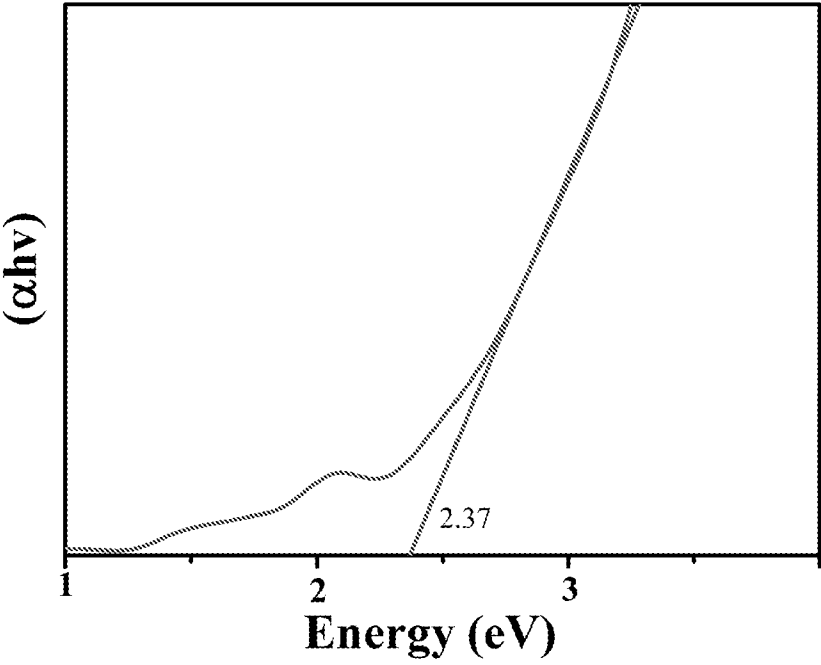


图 8

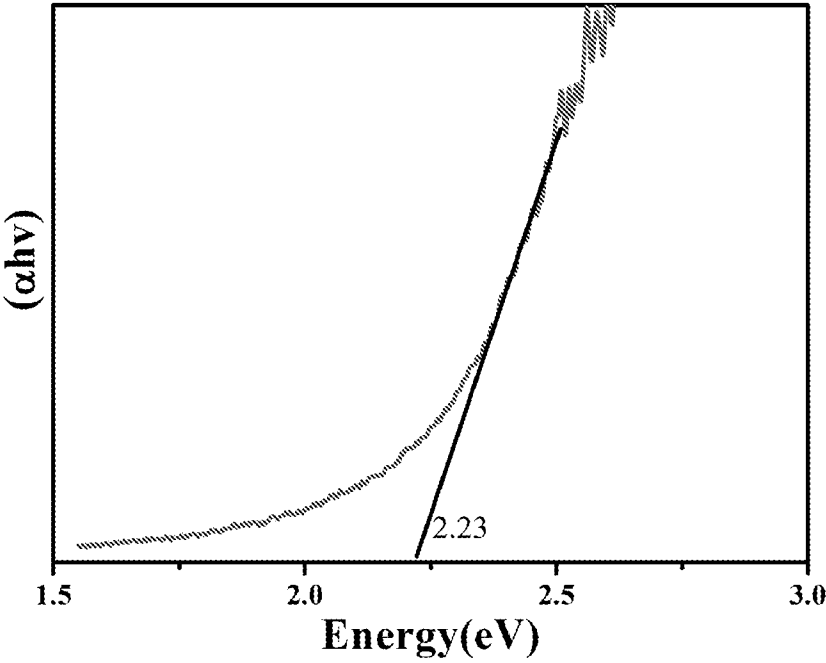


图 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/104877

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 31/06 (2006.01) i; C02F 1/72 (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 31/-; 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, VEN, CNKI, WANFANG, BAIDU: 山东大学, 占金华, 孔令帅, 孔娅, 超分子, 识别, 选择, 环糊精, 铜, 铁, 过渡金属, 掺杂, 贵金属, 催化, cyclodextrin +, copper, cuprous, iron, Cu, Fe, cataly+, dop+, supermolecule

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101182041 A (LIAONING UNIVERSITY), 21 May 2008 (21.05.2008), embodiment 1	1-2, 4-6
Y	CN 101182041 A (LIAONING UNIVERSITY), 21 May 2008 (21.05.2008), embodiment 1	3, 7-12
X	CN 101804329 A (NANJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 18 August 2010 (18.08.2010), description, paragraphs 16-18	13
Y	CN 101804329 A (NANJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 18 August 2010 (18.08.2010), description, paragraphs 16-18	3, 7-12
Y	CN 102658210 A (YUNNAN UNIVERSITY), 12 September 2012 (12.09.2012), description, paragraphs 12-20 and 28	14-20
A	CN 101363191 A (ZHEJIANG SCI-TECH UNIVERSITY), 11 February 2009 (11.02.2009), claim 1	1-20
A	CN 102172513 A (SHANGHAI UNIVERSITY), 07 September 2011 (07.09.2011), claim 1	1-20
A	JP 4098731 B2 (JAPAN SCI. & TECHNOLOGY AGENCY), 11 June 2008 (11.06.2008), the abstract	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 06 December 2017	Date of mailing of the international search report 28 December 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 YANG, Hui Telephone No. (86-10) 010-62414273

International application No.
PCT/CN2017/104877

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/104877

A. 主题的分类 B01J 31/06 (2006.01)i; C02F 1/72 (2006.01)i 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) B01J31/-; C02F1/- 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)) CNABS, CNTXT, VEN, CNKI, 万方, 百度, 山东大学, 占金华, 孔令帅, 孔妮, 超分子, 识别, 选择, 环糊精, 铜, 铁, 过渡金属, 掺杂, 贵金属, 催化, cyclodextrin+, copper, cuprous, iron, Cu, Fe, cataly+, dop+, supermolecule																													
C. 相关文件 <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>X</td> <td>CN 101182041 A (辽宁大学) 2008年 5月 21日 (2008 - 05 - 21) 实施例1</td> <td>1-2, 4-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 101182041 A (辽宁大学) 2008年 5月 21日 (2008 - 05 - 21) 实施例1</td> <td>3, 7-12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 101804329 A (南京工业大学) 2010年 8月 18日 (2010 - 08 - 18) 说明书16-18段</td> <td>13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 101804329 A (南京工业大学) 2010年 8月 18日 (2010 - 08 - 18) 说明书16-18段</td> <td>3, 7-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 102658210 A (云南大学) 2012年 9月 12日 (2012 - 09 - 12) 说明书12-20, 28段</td> <td>14-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101363191 A (浙江理工大学) 2009年 2月 11日 (2009 - 02 - 11) 权利要求1</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102172513 A (上海大学) 2011年 9月 7日 (2011 - 09 - 07) 权利要求1</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 4098731 B2 (JAPAN SCI.&TECHNOLOGY AGENCY) 2008年 6月 11日 (2008 - 06 - 11) 摘要</td> <td>1-20</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	X	CN 101182041 A (辽宁大学) 2008年 5月 21日 (2008 - 05 - 21) 实施例1	1-2, 4-6	Y	CN 101182041 A (辽宁大学) 2008年 5月 21日 (2008 - 05 - 21) 实施例1	3, 7-12	X	CN 101804329 A (南京工业大学) 2010年 8月 18日 (2010 - 08 - 18) 说明书16-18段	13	Y	CN 101804329 A (南京工业大学) 2010年 8月 18日 (2010 - 08 - 18) 说明书16-18段	3, 7-12	Y	CN 102658210 A (云南大学) 2012年 9月 12日 (2012 - 09 - 12) 说明书12-20, 28段	14-20	A	CN 101363191 A (浙江理工大学) 2009年 2月 11日 (2009 - 02 - 11) 权利要求1	1-20	A	CN 102172513 A (上海大学) 2011年 9月 7日 (2011 - 09 - 07) 权利要求1	1-20	A	JP 4098731 B2 (JAPAN SCI.&TECHNOLOGY AGENCY) 2008年 6月 11日 (2008 - 06 - 11) 摘要	1-20
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																											
X	CN 101182041 A (辽宁大学) 2008年 5月 21日 (2008 - 05 - 21) 实施例1	1-2, 4-6																											
Y	CN 101182041 A (辽宁大学) 2008年 5月 21日 (2008 - 05 - 21) 实施例1	3, 7-12																											
X	CN 101804329 A (南京工业大学) 2010年 8月 18日 (2010 - 08 - 18) 说明书16-18段	13																											
Y	CN 101804329 A (南京工业大学) 2010年 8月 18日 (2010 - 08 - 18) 说明书16-18段	3, 7-12																											
Y	CN 102658210 A (云南大学) 2012年 9月 12日 (2012 - 09 - 12) 说明书12-20, 28段	14-20																											
A	CN 101363191 A (浙江理工大学) 2009年 2月 11日 (2009 - 02 - 11) 权利要求1	1-20																											
A	CN 102172513 A (上海大学) 2011年 9月 7日 (2011 - 09 - 07) 权利要求1	1-20																											
A	JP 4098731 B2 (JAPAN SCI.&TECHNOLOGY AGENCY) 2008年 6月 11日 (2008 - 06 - 11) 摘要	1-20																											
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 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 2017年 12月 6日		国际检索报告邮寄日期 2017年 12月 28日																											
ISA/CN的名称和邮寄地址 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 传真号 (86-10)62019451		受权官员 杨慧 电话号码 (86-10)010-62414273																											

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/104877

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	101182041	A	2008年 5月 21日	CN	100569661	C	2009年 12月 16日
CN	101804329	A	2010年 8月 18日	CN	101804329	B	2012年 6月 27日
CN	102658210	A	2012年 9月 12日	CN	102658210	B	2014年 8月 27日
CN	101363191	A	2009年 2月 11日	CN	101363191	B	2011年 2月 16日
CN	102172513	A	2011年 9月 7日	无			
JP	4098731	B2	2008年 6月 11日	JP	2004277410	A	2004年 10月 7日