

(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
2013 年 1 月 24 日 (24.01.2013)



(10) 国际公布号
WO 2013/010357 A1

(51) 国际专利分类号:

B01J 23/89 (2006.01) B01J 37/16 (2006.01)
B01J 23/745 (2006.01) B01J 37/30 (2006.01)
B01J 23/72 (2006.01) C02F 1/70 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2011/081848

(22) 国际申请日: 2011 年 11 月 7 日 (07.11.2011)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201110203814.1 2011 年 7 月 21 日 (21.07.2011) CN

(71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 南京大学 (NANJING UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。江苏永泰环保科技有限公司 (JIANGSU YONGTAI ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY CO. LTD) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市仁爱路 150 号第二教学楼 B511 室, Jiangsu 215123 (CN)。

(72) 发明人; 及

(75) 发明人/申请人 (仅对美国): 潘丙才 (PAN, Bingcai) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。杨磊 (YANG, Lei) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。张淑娟 (ZHANG, Shujuan) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。张炜铭

(ZHANG, Weiming) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。吕路 (LV, Lu) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。

(74) 代理人: 南京知识律师事务所 (ZHISHI LAW FIRM OF INTELLECTUAL PROPERTY); 中国江苏省南京市新模范马路 5 号南京科技广场 B 座 9 楼, Jiangsu 210009 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,

[见续页]

(54) Title: SUPPORTED NANOSCALE BIMETALLIC COMPOSITE CATALYST AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 一种负载型纳米双金属复合催化剂及其制备方法

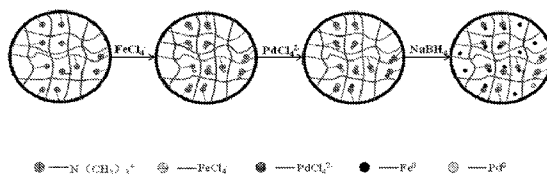


图 1 / FIG. 1

(57) Abstract: Provided are a supported nanoscale bimetallic composite catalyst and a preparation method thereof. The catalyst is prepared as follows: using an ion exchange resin and an absorbent resin with basic functional groups as carriers, adding a first metal precursor FeCl_4^- and a second metal precursor such as PdCl_4^{2-} , NiCl_4^{2-} , and CuCl_4^{2-} successively to the resins through exchange, then under the protection of nitrogen gas, reducing two metals at the same time using NaBH_4 or KBH_4 , and finally washing the catalyst using anaerobic water and drying the catalyst. In the prior art, the supported catalyst is made by reducing the second metal using zero-valent iron, and two metals in the supported catalyst are interdependent. Unlike the prior art, two metals in carriers in the supported bimetallic catalyst made according to this method are distributed independently. The structure of two metals independently distributed can improve the catalytic efficiency of the second metal and the stability of the supported composite material.

(57) 摘要: 提供了一种高活性的负载型纳米双金属催化剂及其制备方法。该催化剂是以具有碱性功能基团的离子交换树脂和吸附树脂为载体, 分别将第一金属前驱体 FeCl_4^- 和第二金属前驱体例如 PdCl_4^{2-} 、 NiCl_4^{2-} 、 CuCl_4^{2-} 等先后交换到树脂上, 然后在氮气的保护下, 用 NaBH_4 或 KBH_4 同时还原双金属, 最后用无氧水洗涤并干燥制得。所制得的负载型双金属催化剂中载体内的双金属独立分布, 区别于传统通过零价铁还原第二金属方法制得的双金属相互依附的负载型催化剂。该双金属独立分布的结构可提高第二金属的催化效率和负载复合材料的稳定性。

WO 2013/010357 A1



RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, **本国际公布:**

CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, — 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。
TG)。

根据细则 4.17 的声明:

— 发明人资格(细则 4.17(iv))

一种负载型纳米双金属复合催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种双金属复合催化剂及其制备方法，更具体地说，就是通过改变第二金属在载体内的负载方式，使第二金属具有长期稳定的催化性能的一种负载型纳米双金属复合催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 自 1997 年 Wang (Wang C B, Zhang W X. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. Environmental Science & Technology, 1997, 31(7): 2154-2156.) 等探索利用纳米 Fe^0 对有机氯进行脱氯处理以来，纳米零价铁(nZVI)以其高比表面积及反应活性等优势逐渐成为地下水原位修复和污水氯代有机物处理领域的研究热点；树脂、膜以及活性炭等作为纳米材料的载体，可以有效减少纳米颗粒的团聚和压头大的问题，因此负载型 nZVI 在实际中应用更为广泛。虽然负载型 nZVI 有较高的反应活性，但对于一些难降解的氯代有机物如氯苯、多氯联苯等降解效率还很低，且降解不完全，有的产物毒性较大（如零价铁还原某些有机卤化物，其毒性可能比原污染物更强，且难于被铁继续降解）。为了进一步提高负载型 nZVI 的反应活性、延长其使用寿命，研究人员尝试在载体内引入第二种金属（Pd、Ni、Cu、Pt 等），负载的第二金属在 nZVI 表面起到了很好的催化作用，加速原电池反应，使体系中形成无数个微小的原电池，加速了 nZVI 的失电子能力，降低了反应的活化能，大大提高了反应效率。目前上述负载型纳米双金属催化剂基本上都是先用还原剂将高价态铁还原成纳米零价铁并负载于载体内，然后利用零价铁的还原性，再将第二金属的离子态还原负载。这种方法制得的纳米双金属催化剂第二金属沉积负载于零价铁表面。随着催化还原反应的进行，载体内的铁开始腐蚀流失，负载于铁表面的第二金属也会随之脱落流失，从而大幅度降低了复合催化剂的催化活性（Zhu, B.-W; Lim, T.-T., 2007. Catalytic Reduction of Chlorobenzenes with Pd/Fe Nanoparticles: Reactive Sites, Catalyst Stability, Particle Aging, and Regeneration. Environ. Sci. Technol. 41, 7523-7529）。

[0003] 2009 年南京大学申请了《一种催化降解污染物的载零价铁纳米复合树脂及其制备方法》（申请号：200910028413.X；公开号：CN101474560）及《载铁系双金属纳米复合阳离子交换树脂及其制备方法和应用》（申请号：200910028414；公开号：CN101497051A）。这些双金属负载材料都是先将铁的前驱体载入在载体内，用 NaBH_4 或 KBH_4 还原，制得负载型纳米零价铁，然后再将载铁的树脂浸入第二金属的盐溶液中，利用零价铁的还原性，将第二金属的

离子态还原负载。这种方法制得负载材料，两种金属在载体的内的分布是相互依附的结构，第二金属的是覆盖在零价铁的表面，形成核壳结构。

[0004] 前负载型纳米双金属催化剂基本上都是先用还原剂将高价态铁还原成纳米零价铁并负载于载体内，然后利用零价铁的还原性，再将第二金属的离子态还原负载。这种方法制得的纳米双金属催化剂第二金属直接负载于零价铁表面。随着催化还原反应的进行，载体内的铁开始腐蚀流失，负载于铁表面的第二金属也会随之脱落流失，从而大幅度降低了复合催化剂的催化反应活性。

[0005] 而将第二金属通过离子交换作用负载到载体内部实现零价铁和第二金属分布相对独立以提高材料催化稳定性的方法并未见报道。

发明内容

[0006] 1.发明要解决的技术问题

针对目前方法制得的纳米双金属催化剂第二金属直接负载于零价铁表面，随着催化还原反应的进行，载体内的铁开始腐蚀流失，负载于铁表面的第二金属也会随之脱落流失，从而大幅度降低了复合催化剂的催化反应活性。本发明提供了种负载型纳米双金属复合催化剂及其制备方法，通过改变第二金属的负载方式，实现零价铁和第二金属在载体内分布的相对独立，可以有效解决这一问题，使得负载材料在多次使用后，仍然可以保持较高的催化降解活性。

[0007] 2.技术方案

本发明的原理：将铁的前驱体和第二金属的前驱体先后通过离子交换的作用导入载体的内部，然后利用 NaBH_4 或 KBH_4 对铁的前驱体和第二金属的前驱体同时进行还原，这可有效避免第二金属沉积在铁表面，从而实现零价铁和第二金属在载体内的独立分布。这样结构的双金属材料在反应过程中虽然铁被氧化流失，而第二金属仍然可以稳定的存在于载体内，继续发挥着催化作用，以此来保持复合材料稳定的催化活性。

[0008] 一种负载型纳米双金属复合催化剂，其基本结构为：负载型纳米双金属复合催化剂的载体为具有碱性功能基团的离子交换与吸附树脂；载体内负载有两种纳米尺寸的零价金属颗粒，其中一种为铁，另一种为能与氯离子形成络合阴离子且具有催化活性的金属原子。

[0009] 铁的前驱体和第二金属的前驱体通过离子交换作用，先后被导入树脂内外表面；两种金属原子在载体内独立分布。

[0010] 一种负载型纳米双金属复合催化剂的制备方法，其步骤为：以具有碱性功能基团和树脂骨架为苯乙烯系或丙烯酸系的离子交换树脂为载体，首先将溶液中的 FeCl_4^- 络合阴离子通过离子交换作用导入树脂内，再将溶液中第二金属形成的络合阴离子（如 PdCl_4^{2-} ）通过离子

交换作用交换到树脂内；在氮气的保护下，用一定浓度 NaBH_4 或 KBH_4 对上述树脂材料进行化学还原，后用无氧水清洗数次，至真空干燥箱内烘干制得负载型铁系纳米双金属材料。

[0011] 优选的载体树脂为 D-201、D-301、NDA-900、Amberlite IRA-900、Amberlite IRA-958、Amberlite IRA-96、Purolite C-100、Purolite A500、WBR109、NDA-88 或 NDA-99 树脂；第二金属可以是 Pd、Cu、Ni、Pt 等能与氯离子形成络合阴离子的无机金属元素； NaBH_4 或 KBH_4 的浓度为 1~5 mol/L，溶液为乙醇体积比为 50% 的水溶液，反应至溶液中不再有气泡冒出为止。

[0012] 3.有益效果

本发明提供了一种负载型纳米双金属复合催化剂及其制备方法，通过离子交换使金属原子先后被导入树脂内外表面；在载体内实现 nZVI 与第二金属的独立分布，大幅度减少纳米复合催化剂应用过程中第二金属的流失，从而提高催化剂的稳定性和催化反应活性。本发明制得的负载型双金属材料中载体内的双金属独立分布，明显区别于传统通过零价铁还原第二金属方法制得的、双金属相互依附的负载型催化材料。这一双金属独立分布的结构将大大提高第二金属的催化效率和负载复合材料的稳定性。本发明对于制备以膜、活性炭或树脂为载体的同类负载型双金属催化剂具有重要的借鉴意义。

附图说明

[0013] 图 1 为实例 1 制得的负载型双金属催化剂的结构示意图；

图 2 为实例 1 制得的负载型双金属催化剂的扫描电子显微镜图；

图 3 为实例 1 制得的负载型双金属催化剂的稳定性试验效果图。

具体实施方式

[0014] 以下通过实施例进一步说明本发明。

[0015] 实施例 1：

以强碱性阴离子树脂 D201（含季铵基，由杭州争光树脂有限公司生产）为载体，将其浸泡在 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的饱和氯化钠溶液中，该溶液中含有 1mol/L 的 FeCl_3 、2mol/L 的 HCl 、饱和的氯化钠，固液比为 1：10。在摇床振荡反应 6h 后，用无水乙醇洗净表面残留溶液，再加入浓度为 0.05mol/L 的四氯钯酸钠（ Na_2PdCl_4 ）溶液，固液比为 1：2，离子交换 6h 后过滤，并用乙醇洗涤 3 次。将浓度为 1mol/L 的 NaBH_4 或 KBH_4 的水溶液（其中乙醇的体积比为 10%）与过滤后的树脂在超声震荡的条件下混合反应，直到溶液中不再有气泡冒出为止。反应完成后，在氮气的保护下，将树脂过滤转移，并用无氧水和无氧乙醇对树脂进行清洗，最后送至真空干燥箱于 40℃ 下烘干 6h，如图 1 所示得到了这种具有 Fe-Pd 独立分布结构的负载型双金属催

化剂，其中 Fe 的质量分数约为 15%（相对于树脂），Pd 的含量约为 0.6%（相对于铁），纳米颗粒的尺寸为 10-100nm。

[0016] 通过上述图 2 可以看出，对负载后的材料某一区域进行 SEM-EDX 分析，将 Fe 和 Pd 的元素分布图叠加后，可以明显的看出 Fe 和 Pd 确实是独立的分散在树脂孔道内部。将这种具有 Fe-Pd 独立分布结构的负载型纳米双金属材料用来降解氯苯，氯苯初始浓度为 20mg/L，树脂投加量为 1g(Fe)/L，上述复合树脂在 30min 中对氯苯的去除率达到了 97%，准一级动力学常数为 0.0699 min⁻¹。图 3 为在考察复合树脂的长期使用性能发现该复合树脂在重复使用 5 个批次过程中，对氯苯的降解速率和去除率都没有明显的下降。对反应 5 批次后的树脂 Pd 含量进行测定，发现与新鲜合成的 Pd 含量相当，这就说明通过此负载方式可以有效的防止载体上 Pd 的流失，提高复合材料的稳定的催化降解性能。

[0017] 实施例 2:

以弱碱性阴离子树脂 D301（含叔铵基，由杭州争光树脂有限公司生产）为载体，将其浸泡在 FeCl₃·6H₂O 的饱和氯化钠溶液中，该溶液中含有 1mol/L 的 FeCl₃、2mol/L 的 HCl、饱和的氯化钠，固液比为 1: 10。在摇床振荡反应 6h 后，用无水乙醇洗净表面残留溶液，再加入浓度为 0.1mol/L CuCl₂·2H₂O 的饱和氯化钠溶液，固液比为 1: 2，离子交换 6h 后过滤，并用乙醇洗涤 3 次。将浓度为 2 mol/L 的 NaBH₄ 或 KBH₄ 的水溶液（其中乙醇的体积比为 10%）与过滤后的树脂在超声震荡的条件下混合反应，直到溶液中不再有气泡冒出为止。反应完成后，在氮气的保护下，将树脂过滤转移，并用无氧水和无氧乙醇对树脂进行清洗，最后送至真空干燥箱于 40℃ 下烘干 6h，得到了这种具有 Fe-Cu 独立分布结构的负载型双金属催化剂，其中 Fe 的质量分数约为 15%（相对于树脂），Cu 的含量约为 2%（相对于铁），纳米颗粒的尺寸为 10-100nm。

[0018] 通过 TEM、SEM 等表征手段证明，Fe 和 Cu 确实是独立的分散在树脂孔道内部。将这种具有 Fe-Cu 独立分布结构的负载型纳米双金属材料用来降解硝酸根，硝酸根初始浓度为 20mg/L，树脂投加量为 1g(Fe)/L，上述复合树脂在两个小时内，将硝酸根的浓度降低至 0.1mg/L 以下。通过 5 个批次重复实验观察，此复合树脂在长期重复使用过程中，对硝酸根的降解速率没有明显的下降。

[0019] 实施例 3:

以 NDA-900（含氨基，由南大金山环保科技有限公司提供）树脂为载体将其浸泡在 FeCl₃·6H₂O 的饱和氯化钠溶液中，该溶液中含有 1mol/L 的 FeCl₃、2mol/L 的 HCl、饱和的氯化钠，固液比为 1: 10。在摇床振荡反应 6h 后，用无水乙醇洗净表面残留溶液，再加入浓度为 0.2mol/L

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的饱和氯化钠溶液，固液比为 1: 2，离子交换 6h 后过滤，并用乙醇洗涤 3 次。将浓度为 3mol/L 的 NaBH_4 或 KBH_4 的水溶液（其中乙醇的体积比为 10%）与过滤后的树脂在超声震荡的条件下混合反应，直到溶液中不再有气泡冒出为止。反应完成后，在氮气的保护下，将树脂过滤转移，并用无氧水和无氧乙醇对树脂进行清洗，最后送至真空干燥箱于 40℃ 下烘干 6h，得到了这种具有 Fe-Ni 独立分布结构的负载型双金属催化剂，其中 Fe 的质量分数约为 15%（相对于树脂），Ni 含量约为 2%（相对于铁），纳米颗粒的尺寸为 10-100nm。

[0020] 通过 TEM、SEM 等表征手段证明，Fe 和 Ni 确实是独立的分散在树脂孔道的内部。将这种具有 Fe-Ni 独立分布结构的负载型纳米双金属材料用来降解 1, 3 二氯苯酚，对氯苯酚的初始浓度为 20mg/L，树脂投加量为 1g(Fe)/L，上述复合树脂在 4h 内，对 1, 3 二氯苯酚的去除率达到了 95%。通过 5 个批次重复实验观察，此复合树脂在长期重复使用过程中，对 1, 3 二氯苯酚的降解速率没有明显的下降。

[0021] 实施例 4:

以 Amberlite IRA-900(含季铵基, 由美国 Rohm Hass 公司生产)为载体, 将其浸泡在 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的饱和氯化钠溶液中, 该溶液中含有 1mol/L 的 FeCl_3 、2mol/L 的 HCl、饱和的氯化钠, 固液比为 1: 10。在摇床振荡反应 6h 后, 用无水乙醇洗净表面残留溶液, 再加入浓度为 0.1mol/L 四氯铂酸钠溶液中 (Na_2PtCl_4), 固液比为 1: 2, 离子交换 6h 后过滤, 并用乙醇洗涤 3 次。将浓度为 4mol/L 的 NaBH_4 或 KBH_4 的水溶液（其中乙醇的体积比为 10%）与过滤后的树脂在超声震荡的条件下混合反应，直到溶液中不再有气泡冒出为止。反应完成后，在氮气的保护下，将树脂过滤转移，并用无氧水和无氧乙醇对树脂进行清洗，最后送至真空干燥箱于 40℃ 下烘干 6h，得到了这种具有 Fe-Pt 独立分布结构的负载型双金属催化剂，其中 Fe 的质量分数约为 12%（相对于树脂），Pt 含量约为 1%（相对于铁），纳米颗粒的尺寸为 10-100nm。

[0022] 通过 TEM、SEM 等表征手段证明，Fe 和 Pt 确实是独立的分散在树脂孔道的内部。将这种具有 Fe-Pt 独立分布结构的负载型纳米双金属材料用来降解三氯乙烯（TCE），TCE 的初始浓度为 20mg/L，树脂投加量为 1g(Fe)/L，上述复合树脂在 2h 内，对 TCE 的去除率达到了 98%。通过 5 个批次重复实验观察，此复合树脂在长期重复使用过程中，对 TCE 的降解速率没有明显的下降。

[0023] 实施例 5:

以 Amberlite IRA-958（含季铵基，丙烯酸骨架，由美国 Rohm Hass 公司生产）为载体，将其浸泡在 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的饱和氯化钠溶液中，该溶液中含有 1mol/L 的 FeCl_3 、2mol/L 的 HCl、饱和的氯化钠，固液比为 1: 10。在摇床振荡反应 6h 后，用无水乙醇洗净表面残留溶液，再加

入浓度为 0.1mol/L 的四氯钯酸钠 (Na_2PdCl_4) 溶液, 固液比为 1: 2, 离子交换 6h 后过滤, 并用乙醇洗涤 3 次。将浓度为 5mol/L 的 NaBH_4 或 KBH_4 的水溶液(其中乙醇的体积比为 10%)与过滤后的树脂在超声震荡的条件下混合反应, 直到溶液中不再有气泡冒出为止。反应完成后, 在氮气的保护下, 将树脂过滤转移, 并用无氧水和无氧乙醇对树脂进行清洗, 最后送至真空干燥箱于 40℃ 下烘干 6h, 得到了这种具有 Fe-Pd 独立分布结构的负载型双金属催化剂, 其中 Fe 的质量分数约为 10% (相对于树脂), Pd 含量约为 1% (相对于铁), 纳米颗粒的尺寸为 10-100nm。

[0024] 通过 TEM、SEM 等表征手段证明, Fe 和 Pd 确实是独立的分散在树脂孔道的内部。将这种具有 Fe-Pd 独立分布结构的负载型纳米双金属材料用来降解高三氯乙烯 (TCE), TCE 的初始浓度为 20mg/L, 树脂投加量为 1g(Fe)/L, 上述复合树脂在 1h 内, 对 TCE 的去除率达到了 98%。通过 5 个批次重复实验观察, 此复合树脂在长期重复使用过程中, 对 TCE 的降解速率没有明显的下降。

[0025] 实施例 6:

以 Amberlite IRA-96 (含铵基, 由美国 Rohm Hass 公司生产) 为载体, 将其浸泡在 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的饱和氯化钠溶液中, 该溶液中含有 1mol/L 的 FeCl_3 、2mol/L 的 HCl、饱和的氯化钠, 固液比为 1: 10。在摇床振荡反应 6h 后, 用无水乙醇洗净表面残留溶液, 再加入浓度为 0.2mol/L $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的饱和氯化钠溶液, 固液比为 1: 4, 离子交换 6h 后过滤, 并用乙醇洗涤 3 次。将浓度为 1 mol/L 的 NaBH_4 或 KBH_4 的水溶液 (其中乙醇的体积比为 10%) 与过滤后的树脂在超声震荡的条件下混合反应, 直到溶液中不再有气泡冒出为止。反应完成后, 在氮气的保护下, 将树脂过滤转移, 并用无氧水和无氧乙醇对树脂进行清洗, 最后送至真空干燥箱于 40℃ 下烘干 6h, 得到了这种具有 Fe-Cu 独立分布结构的负载型双金属催化剂, 其中 Fe 的质量分数约为 8% (相对于树脂), Cu 的含量约为 5% (相对于铁), 纳米颗粒的尺寸为 10-100nm。

[0026] 通过 TEM、SEM 等表征手段证明, Fe 和 Cu 确实是独立的分散在树脂孔道的内部。将这种具有 Fe-Cu 独立分布结构的负载型纳米双金属材料用来降解高三氯乙烯 (TCE), TCE 的初始浓度为 20mg/L, 树脂投加量为 1g(Fe)/L, 上述复合树脂在 4h 内, 对 TCE 的去除率达到了 98%。通过 5 个批次重复实验观察, 此复合树脂在长期重复使用过程中, 对 TCE 的降解速率没有明显的下降。

[0027] 实施例 7:

以 Purolite C-100 (含季铵基, 由美国 Purolite 公司生产) 树脂为载体, 该溶液中含有 1mol/L 的 FeCl_3 、2mol/L 的 HCl、饱和的氯化钠, 固液比为 1: 10。在摇床振荡反应 6h 后, 用无水

乙醇洗净表面残留溶液，再加入浓度为 0.5mol/L $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的饱和氯化钠溶液，固液比为 1:4，离子交换 6h 后过滤，并用乙醇洗涤 3 次。将浓度为 2mol/L 的 NaBH_4 或 KBH_4 的水溶液（其中乙醇的体积比为 10%）与过滤后的树脂在超声震荡的条件下混合反应，直到溶液中不再有气泡冒出为止。反应完成后，在氮气的保护下，将树脂过滤转移，并用无氧水和无氧乙醇对树脂进行清洗，最后送至真空干燥箱于 40°C 下烘干 6h，得到了这种具有 Fe-Ni 独立分布结构的负载型双金属催化剂，其中 Fe 的质量分数约为 10%（相对于树脂），Ni 含量约为 10%（相对于铁），纳米颗粒的尺寸为 10-100nm。

[0028] 通过 TEM、SEM 等表征手段证明，Fe 和 Ni 确实是独立的分散在树脂孔道的内部。将这种具有 Fe-Ni 独立分布结构的负载型纳米双金属材料用来降解 1, 2, 4 三氯苯酚，三氯苯酚的初始浓度为 20mg/L ，树脂投加量为 1g(Fe)/L ，上述复合树脂在 4h 内，对 1, 2, 4 三氯苯酚的去除率达到了 95%。通过 5 个批次重复实验观察，此复合树脂在长期重复使用过程中，对 1, 2, 4 三氯苯酚的降解速率没有明显的下降。

[0029] 实施例 8:

以 Purolite A-500（含季铵基，由美国 Purolite 公司生产）树脂为载体，该溶液中含有 1mol/L 的 FeCl_3 、 2mol/L 的 HCl 、饱和的氯化钠，固液比为 1:10。在摇床振荡反应 6h 后，用无水乙醇洗净表面残留溶液，再加入浓度为 0.2mol/L 四氯铂酸钠溶液中（ Na_2PtCl_4 ），固液比为 1:4，离子交换 6h 后过滤，并用乙醇洗涤 3 次。将浓度为 2mol/L 的 NaBH_4 或 KBH_4 的水溶液（其中乙醇的体积比为 10%）与过滤后的树脂在超声震荡的条件下混合反应，直到溶液中不再有气泡冒出为止。反应完成后，在氮气的保护下，将树脂过滤转移，并用无氧水和无氧乙醇对树脂进行清洗，最后送至真空干燥箱于 40°C 下烘干 6h，得到了这种具有 Fe-Pt 独立分布结构的负载型双金属催化剂，其中 Fe 的质量分数约为 10%（相对于树脂），Pt 含量约为 2%（相对于铁），纳米颗粒的尺寸为 10-100nm。

[0030] 通过 TEM、SEM 等表征手段证明，Fe 和 Pt 确实是独立的分散在树脂孔道的内部。将这种具有 Fe-Pt 独立分布结构的负载型纳米双金属材料用来降解 TCE，TCE 的初始浓度为 20mg/L ，树脂投加量为 1g(Fe)/L ，上述复合树脂在 4h 内，对 TCE 的去除率达到了 97%。通过 5 个批次重复实验观察，此复合树脂在长期重复使用过程中，对 TCE 的降解速率没有明显的下降。

[0031] 实施例 9:

以 WBR109（含季铵基，由 Wangdong 化工厂生产）为载体，将其浸泡在 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的饱和氯化钠溶液中，该溶液中含有 1mol/L 的 FeCl_3 、 2mol/L 的 HCl 、饱和的氯化钠，固液比为 1:

10. 在摇床振荡反应 6h 后, 用无水乙醇洗净表面残留溶液, 再加入浓度为 0.2mol/L 的四氯钯酸钠 (Na_2PdCl_4) 溶液, 固液比为 1: 2, 离子交换 6h 后过滤, 并用乙醇洗涤 3 次。将浓度为 5mol/L 的 NaBH_4 或 KBH_4 的水溶液 (其中乙醇的体积比为 10%) 与过滤后的树脂在超声震荡的条件下混合反应, 直到溶液中不再有气泡冒出为止。反应完成后, 在氮气的保护下, 将树脂过滤转移, 并用无氧水和无氧乙醇对树脂进行清洗, 最后送至真空干燥箱于 40℃ 下烘干 6h, 得到了这种具有 Fe-Pd 独立分布结构的负载型双金属催化剂, 其中 Fe 的质量分数约为 12% (相对于树脂), Pd 含量约为 1.5% (相对于铁), 纳米颗粒的尺寸为 10-100nm。

[0032] 通过 TEM、SEM 等表征手段证明, Fe 和 Pd 确实是独立的分散在树脂孔道的内部。将这种具有 Fe-Pd 独立分布结构的负载型纳米双金属材料用来降解高 1.3 二氯苯, 其初始浓度为 20mg/L, 树脂投加量为 1g(Fe)/L, 上述复合树脂在 2h 内, 对 1, 3 二氯苯的去除率达到了 98%。通过 5 个批次重复实验观察, 此复合树脂在长期重复使用过程中, 对 1, 3 二氯苯的降解速率没有明显的下降。

[0033] 实施例 10:

以 NDA-88 (含铵基, 由南大金山环保公司生产) 为载体, 将其浸泡在 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的饱和氯化钠溶液中, 该溶液中含有 1mol/L 的 FeCl_3 、2mol/L 的 HCl、饱和的氯化钠, 固液比为 1: 10。在摇床振荡反应 6h 后, 用无水乙醇洗净表面残留溶液, 再加入浓度为 0.3mol/L $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的饱和氯化钠溶液, 固液比为 1: 4, 离子交换 6h 后过滤, 并用乙醇洗涤 3 次。将浓度为 1 mol/L 的 NaBH_4 或 KBH_4 的水溶液 (其中乙醇的体积比为 10%) 与过滤后的树脂在超声震荡的条件下混合反应, 直到溶液中不再有气泡冒出为止。反应完成后, 在氮气的保护下, 将树脂过滤转移, 并用无氧水和无氧乙醇对树脂进行清洗, 最后送至真空干燥箱于 40℃ 下烘干 6h, 得到了这种具有 Fe-Cu 独立分布结构的负载型双金属催化剂, 其中 Fe 的质量分数约为 10% (相对于树脂), Cu 的含量约为 6% (相对于铁), 纳米颗粒的尺寸为 10-100nm。

[0034] 通过 TEM、SEM 等表征手段证明, Fe 和 Cu 确实是独立的分散在树脂孔道的内部。将这种具有 Fe-Cu 独立分布结构的负载型纳米双金属材料用来降解高三氯乙烯 (TCE), TCE 的初始浓度为 20mg/L, 树脂投加量为 1g(Fe)/L, 上述复合树脂在 3h 内, 对 TCE 的去除率达到了 97%。通过 5 个批次重复实验观察, 此复合树脂在长期重复使用过程中, 对 TCE 的降解速率没有明显的下降。

[0035] 实施例 11:

以 NDA-99 (含季铵基, 由南大金山环保公司提供) 树脂为载体, 该溶液中含有 1mol/L 的 FeCl_3 、2mol/L 的 HCl、饱和的氯化钠, 固液比为 1: 10。在摇床振荡反应 6h 后, 用无水乙醇洗净表

面残留溶液，再加入浓度为 1mol/L $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的饱和氯化钠溶液，固液比为 1: 4，离子交换 6h 后过滤，并用乙醇洗涤 3 次。将浓度为 2mol/L 的 NaBH_4 或 KBH_4 的水溶液（其中乙醇的体积比为 10%）与过滤后的树脂在超声震荡的条件下混合反应，直到溶液中不再有气泡冒出为止。反应完成后，在氮气的保护下，将树脂过滤转移，并用无氧水和无氧乙醇对树脂进行清洗，最后送至真空干燥箱于 40℃ 下烘干 6h，得到了这种具有 Fe-Ni 独立分布结构的负载型双金属催化剂，其中 Fe 的质量分数约为 12%（相对于树脂），Ni 含量约为 8%（相对于铁），纳米颗粒的尺寸为 10-100nm。

[0036] 通过 TEM、SEM 等表征手段证明，Fe 和 Ni 确实是独立的分散在树脂孔道的内部。将这种具有 Fe-Ni 独立分布结构的负载型纳米双金属材料用来降解 1, 4 二氯苯酚，二氯苯酚的初始浓度为 20mg/L，树脂投加量为 1g(Fe)/L，上述复合树脂在 4h 内，对 1, 4 二氯苯酚的去除率达到了 97%。通过 5 个批次重复实验观察，此复合树脂在长期重复使用过程中，对 1, 4 二氯苯酚的降解速率没有明显的下降。

[0037] 实施例 12:

以强碱性阴离子树脂 D201（含季铵基，由杭州争光树脂有限公司生产）为载体，将其浸泡在 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的饱和氯化钠溶液中，该溶液中含有 1mol/L 的 FeCl_3 、2mol/L 的 HCl、饱和的氯化钠，固液比为 1: 10。在摇床振荡反应 6h 后，用无水乙醇洗净表面残留溶液，再加入浓度为 0.2mol/L 四氯铂酸钠溶液中（ Na_2PtCl_4 ），固液比为 1: 4，离子交换 6h 后过滤，并用乙醇洗涤 3 次。将浓度为 2mol/L 的 NaBH_4 或 KBH_4 的水溶液（其中乙醇的体积比为 10%）与过滤后的树脂在超声震荡的条件下混合反应，直到溶液中不再有气泡冒出为止。反应完成后，在氮气的保护下，将树脂过滤转移，并用无氧水和无氧乙醇对树脂进行清洗，最后送至真空干燥箱于 40℃ 下烘干 6h，得到了这种具有 Fe-Pt 独立分布结构的负载型双金属催化剂，其中 Fe 的质量分数约为 15%（相对于树脂），Pt 含量约为 1%（相对于铁），纳米颗粒的尺寸为 10-100nm。

[0038] 通过 TEM、SEM 等表征手段证明，Fe 和 Pt 确实是独立的分散在树脂孔道的内部。将这种具有 Fe-Pt 独立分布结构的负载型纳米双金属材料用来降解 TCE，TCE 的初始浓度为 20mg/L，树脂投加量为 1g(Fe)/L，上述复合树脂在 2h 内，对 TCE 的去除率达到了 97%。通过 5 个批次重复实验观察，此复合树脂在长期重复使用过程中，对 TCE 的降解速率没有明显的下降。

[0039] 实施例 13:

以弱碱性阴离子树脂 D301（含叔铵基，由杭州争光树脂有限公司生产）为载体，将其浸泡在

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的饱和氯化钠溶液中，该溶液中含有 1mol/L 的 FeCl_3 、2mol/L 的 HCl 、饱和的氯化钠，固液比为 1: 10。在摇床振荡反应 6h 后，用无水乙醇洗净表面残留溶液，再加入浓度为 0.5mol/L $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的饱和氯化钠溶液，固液比为 1: 4，离子交换 6h 后过滤，并用乙醇洗涤 3 次。将浓度为 2mol/L 的 NaBH_4 或 KBH_4 的水溶液（其中乙醇的体积比为 10%）与过滤后的树脂在超声震荡的条件下混合反应，直到溶液中不再有气泡冒出为止。反应完成后，在氮气的保护下，将树脂过滤转移，并用无氧水和无氧乙醇对树脂进行清洗，最后送至真空干燥箱于 40℃ 下烘干 6h，得到了这种具有 Fe-Ni 独立分布结构的负载型双金属催化剂，其中 Fe 的质量分数约为 14%（相对于树脂），Ni 含量约为 5%（相对于铁），纳米颗粒的尺寸为 10-100nm。

[0040] 通过 TEM、SEM 等表征手段证明，Fe 和 Ni 确实是独立的分散在树脂孔道的内部。将这种具有 Fe-Ni 独立分布结构的负载型纳米双金属材料用来降解 1, 4 二氯苯酚，二氯苯酚的初始浓度为 20mg/L，树脂投加量为 1g(Fe)/L，上述复合树脂在 6h 内，对 1, 4 二氯苯酚的去除率达到了 97%。通过 5 个批次重复实验观察，此复合树脂在长期重复使用过程中，对 1, 4 二氯苯酚的降解速率没有明显的下降。

[0041] 实施例 14

以 NDA-900（含氨基，由南大金山环保科技有限公司提供）树脂为载体将其浸泡在 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的饱和氯化钠溶液中，该溶液中含有 1mol/L 的 FeCl_3 、2mol/L 的 HCl 、饱和的氯化钠，固液比为 1: 10。在摇床振荡反应 6h 后，用无水乙醇洗净表面残留溶液，再加入浓度为 0.2mol/L 的四氯钯酸钠（ Na_2PdCl_4 ）溶液，固液比为 1: 2，离子交换 6h 后过滤，并用乙醇洗涤 3 次。将浓度为 5mol/L 的 NaBH_4 或 KBH_4 的水溶液（其中乙醇的体积比为 10%）与过滤后的树脂在超声震荡的条件下混合反应，直到溶液中不再有气泡冒出为止。反应完成后，在氮气的保护下，将树脂过滤转移，并用无氧水和无氧乙醇对树脂进行清洗，最后送至真空干燥箱于 40℃ 下烘干 6h，得到了这种具有 Fe-Pd 独立分布结构的负载型双金属催化剂，其中 Fe 的质量分数约为 10%（相对于树脂），Pd 含量约为 1.0 %（相对于铁），纳米颗粒的尺寸为 10-100nm。

[0042] 通过 TEM、SEM 等表征手段证明，Fe 和 Pd 确实是独立的分散在树脂孔道的内部。将这种具有 Fe-Pd 独立分布结构的负载型纳米双金属材料用来降解高 1, 3 二氯苯，其初始浓度为 20mg/L，树脂投加量为 1g(Fe)/L，上述复合树脂在 3h 内，对 1, 3 二氯苯的去除率达到了 98%。通过 5 个批次重复实验观察，此复合树脂在长期重复使用过程中，对 1, 3 二氯苯的降解速率没有明显的下降。

[0043] 实施例 15

以 Amberlite IRA-900(含季铵基,由美国 Rohm Hass 公司生产)为载体,将其浸泡在 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的饱和氯化钠溶液中,该溶液中含有 1mol/L 的 FeCl_3 、2mol/L 的 HCl 、饱和的氯化钠,固液比为 1: 10。在摇床振荡反应 6h 后,用无水乙醇洗净表面残留溶液,再加入浓度为 0.5mol/L $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的饱和氯化钠溶液,固液比为 1: 4,离子交换 6h 后过滤,并用乙醇洗涤 3 次。将浓度为 1 mol/L 的 NaBH_4 或 KBH_4 的水溶液(其中乙醇的体积比为 10%)与过滤后的树脂在超声震荡的条件下混合反应,直到溶液中不再有气泡冒出为止。反应完成后,在氮气的保护下,将树脂过滤转移,并用无氧水和无氧乙醇对树脂进行清洗,最后送至真空干燥箱于 40℃ 下烘干 6h,得到了这种具有 Fe-Cu 独立分布结构的负载型双金属催化剂,其中 Fe 的质量分数约为 12% (相对于树脂),Cu 的含量约为 8% (相对于铁),纳米颗粒的尺寸为 10-100nm。

[0044] 通过 TEM、SEM 等表征手段证明,Fe 和 Cu 确实是独立的分散在树脂孔道的内部。将这种具有 Fe-Cu 独立分布结构的负载型纳米双金属材料用来降解三氯乙烯(TCE),TCE 的初始浓度为 20mg/L,树脂投加量为 1g(Fe)/L,上述复合树脂在 2h 内,对 TCE 的去除率达到了 97%。通过 5 个批次重复实验观察,此复合树脂在长期重复使用过程中,对 TCE 的降解速率没有明显的下降。

[0045] 实施例 16:

以 Amberlite IRA-958 (含季铵基,丙烯酸骨架,由美国 Rohm Hass 公司生产)为载体,将其浸泡在 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的饱和氯化钠溶液中,该溶液中含有 1mol/L 的 FeCl_3 、2mol/L 的 HCl 、饱和的氯化钠,固液比为 1: 10。在摇床振荡反应 6h 后,用无水乙醇洗净表面残留溶液,再加入浓度为 0.1mol/L 四氯铂酸钠溶液中(Na_2PtCl_4),固液比为 1: 4,离子交换 6h 后过滤,并用乙醇洗涤 3 次。将浓度为 2mol/L 的 NaBH_4 或 KBH_4 的水溶液(其中乙醇的体积比为 10%)与过滤后的树脂在超声震荡的条件下混合反应,直到溶液中不再有气泡冒出为止。反应完成后,在氮气的保护下,将树脂过滤转移,并用无氧水和无氧乙醇对树脂进行清洗,最后送至真空干燥箱于 40℃ 下烘干 6h,得到了这种具有 Fe-Pt 独立分布结构的负载型双金属催化剂,其中 Fe 的质量分数约为 12% (相对于树脂),Pt 含量约为 0.8% (相对于铁),纳米颗粒的尺寸为 10-100nm。

[0046] 通过 TEM、SEM 等表征手段证明,Fe 和 Pt 确实是独立的分散在树脂孔道的内部。将这种具有 Fe-Pt 独立分布结构的负载型纳米双金属材料用来降解 PCE,PCE 的初始浓度为 20mg/L,树脂投加量为 1g(Fe)/L,上述复合树脂在 3h 内,对 TCE 的去除率达到了 97%。通过 5 个批次重复实验观察,此复合树脂在长期重复使用过程中,对 TCE 的降解速率没有明显的下降。

[0047] 实施例 17

以 Amberlite IRA-96 (含铵基, 由美国 Rohm Hass 公司生产) 为载体, 将其浸泡在 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的饱和氯化钠溶液中, 该溶液中含有 1mol/L 的 FeCl_3 、2mol/L 的 HCl、饱和的氯化钠, 固液比为 1: 10。在摇床振荡反应 6h 后, 用无水乙醇洗净表面残留溶液, 再加入浓度为 0.5mol/L 的四氯钯酸钠 (Na_2PdCl_4) 溶液, 固液比为 1: 2, 离子交换 6h 后过滤, 并用乙醇洗涤 3 次。将浓度为 5mol/L 的 NaBH_4 或 KBH_4 的水溶液 (其中乙醇的体积比为 10%) 与过滤后的树脂在超声震荡的条件下混合反应, 直到溶液中不再有气泡冒出为止。反应完成后, 在氮气的保护下, 将树脂过滤转移, 并用无氧水和无氧乙醇对树脂进行清洗, 最后送至真空干燥箱于 40°C 下烘干 6h, 得到了这种具有 Fe-Pd 独立分布结构的负载型双金属催化剂, 其中 Fe 的质量分数约为 10% (相对于树脂), Pd 含量约为 2.0 % (相对于铁), 纳米颗粒的尺寸为 10-100nm。

[0048] 通过 TEM、SEM 等表征手段证明, Fe 和 Pd 确实是独立的分散在树脂孔道的内部。将这种具有 Fe-Pd 独立分布结构的负载型纳米双金属材料用来降解高 2, 4 二氯苯酚, 其初始浓度为 20mg/L, 树脂投加量为 1g(Fe)/L, 上述复合树脂在 2h 内, 对 2, 4 二氯苯酚的去除率达到了 98%。通过 5 个批次重复实验观察, 此复合树脂在长期重复使用过程中, 对 2, 4 二氯苯酚的降解速率没有明显的下降。

[0049] 实施例 18:

以 Purolite C-100 (含季铵基, 由美国 Purolite 公司生产) 树脂为载体, 该溶液中含有 1mol/L 的 FeCl_3 、2mol/L 的 HCl、饱和的氯化钠, 固液比为 1: 10。在摇床振荡反应 6h 后, 用无水乙醇洗净表面残留溶液, 再加入浓度为 0.5mol/L $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的饱和氯化钠溶液, 固液比为 1: 4, 离子交换 6h 后过滤, 并用乙醇洗涤 3 次。将浓度为 1 mol/L 的 NaBH_4 或 KBH_4 的水溶液 (其中乙醇的体积比为 10%) 与过滤后的树脂在超声震荡的条件下混合反应, 直到溶液中不再有气泡冒出为止。反应完成后, 在氮气的保护下, 将树脂过滤转移, 并用无氧水和无氧乙醇对树脂进行清洗, 最后送至真空干燥箱于 40°C 下烘干 6h, 得到了这种具有 Fe-Cu 独立分布结构的负载型双金属催化剂, 其中 Fe 的质量分数约为 12% (相对于树脂), Cu 的含量约为 10% (相对于铁), 纳米颗粒的尺寸为 10-100nm。

[0050] 通过 TEM、SEM 等表征手段证明, Fe 和 Cu 确实是独立的分散在树脂孔道的内部。将这种具有 Fe-Cu 独立分布结构的负载型纳米双金属材料用来降解硝酸根, 硝酸根的初始浓度为 20mg/L, 树脂投加量为 1g(Fe)/L, 上述复合树脂在 2h 内, 对硝酸根的去除率达到了 97%。通过 5 个批次重复实验观察, 此复合树脂在长期重复使用过程中, 对硝酸根的降解速率没有明显的下降。

[0051] 实施例 19:

以 Purolite A-500 (含季铵基, 由美国 Purolite 公司生产) 树脂为载体, 该溶液中含有 1mol/L 的 FeCl_3 、2mol/L 的 HCl 、饱和的氯化钠, 固液比为 1: 10。在摇床振荡反应 6h 后, 用无水乙醇洗净表面残留溶液, 再加入浓度为 0.5mol/L 的四氯钯酸钠 (Na_2PdCl_4) 溶液, 固液比为 1: 2, 离子交换 6h 后过滤, 并用乙醇洗涤 3 次。将浓度为 2mol/L 的 NaBH_4 或 KBH_4 的水溶液 (其中乙醇的体积比为 10%) 与过滤后的树脂在超声震荡的条件下混合反应, 直到溶液中不再有气泡冒出为止。反应完成后, 在氮气的保护下, 将树脂过滤转移, 并用无氧水和无氧乙醇对树脂进行清洗, 最后送至真空干燥箱于 40℃ 下烘干 6h, 得到了这种具有 Fe-Pd 独立分布结构的负载型双金属催化剂, 其中 Fe 的质量分数约为 10% (相对于树脂), Pd 含量约为 1.0 % (相对于铁), 纳米颗粒的尺寸为 10-100nm。

[0052] 通过 TEM、SEM 等表征手段证明, Fe 和 Pd 确实是独立的分散在树脂孔道的内部。将这种具有 Fe-Pd 独立分布结构的负载型纳米双金属材料用来降解高 2, 4 二氯苯酚, 其初始浓度为 20mg/L, 树脂投加量为 1g(Fe)/L, 上述复合树脂在 2h 内, 对 2, 4 二氯苯酚的去除率达到了 97%。通过 5 个批次重复实验观察, 此复合树脂在长期重复使用过程中, 对 2, 4 二氯苯酚的降解速率没有明显的下降。

[0053] 实施例 20:

以 WBR109 (含季铵基, 由 Wangdong 化工厂生产) 为载体, 将其浸泡在 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的饱和氯化钠溶液中, 该溶液中含有 1mol/L 的 FeCl_3 、2mol/L 的 HCl 、饱和的氯化钠, 固液比为 1: 10。在摇床振荡反应 6h 后, 用无水乙醇洗净表面残留溶液, 再加入浓度为 0.2mol/L 四氯铂酸钠溶液中 (Na_2PtCl_4), 固液比为 1: 4, 离子交换 6h 后过滤, 并用乙醇洗涤 3 次。将浓度为 2mol/L 的 NaBH_4 或 KBH_4 的水溶液 (其中乙醇的体积比为 10%) 与过滤后的树脂在超声震荡的条件下混合反应, 直到溶液中不再有气泡冒出为止。反应完成后, 在氮气的保护下, 将树脂过滤转移, 并用无氧水和无氧乙醇对树脂进行清洗, 最后送至真空干燥箱于 40℃ 下烘干 6h, 得到了这种具有 Fe-Pt 独立分布结构的负载型双金属催化剂, 其中 Fe 的质量分数约为 12% (相对于树脂), Pt 含量约为 1% (相对于铁), 纳米颗粒的尺寸为 10-100nm。

[0054] 通过 TEM、SEM 等表征手段证明, Fe 和 Pt 确实是独立的分散在树脂孔道的内部。将这种具有 Fe-Pt 独立分布结构的负载型纳米双金属材料用来降解 PCE, PCE 的初始浓度为 20mg/L, 树脂投加量为 1g(Fe)/L, 上述复合树脂在 3h 内, 对 TCE 的去除率达到了 97%。通过 5 个批次重复实验观察, 此复合树脂在长期重复使用过程中, 对 TCE 的降解速率没有明显的下降。

[0055] 实施例 21:

以 NDA-88 (含铵基, 由南大金山环保公司生产) 为载体, 将其浸泡在 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的饱和氯化钠溶液中, 该溶液中含有 1mol/L 的 FeCl_3 、2mol/L 的 HCl 、饱和的氯化钠, 固液比为 1: 10。在摇床振荡反应 6h 后, 用无水乙醇洗净表面残留溶液, 加入浓度为 0.1mol/L 的四氯钯酸钠 (Na_2PdCl_4) 溶液, 固液比为 1: 4, 离子交换 6h 后过滤, 并用乙醇洗涤 3 次。将浓度为 2mol/L 的 NaBH_4 或 KBH_4 的水溶液 (其中乙醇的体积比为 10%) 与过滤后的树脂在超声震荡的条件下混合反应, 直到溶液中不再有气泡冒出为止。反应完成后, 在氮气的保护下, 将树脂过滤转移, 并用无氧水和无氧乙醇对树脂进行清洗, 最后送至真空干燥箱于 40℃ 下烘干 6h, 得到了这种具有 Fe-Pd 独立分布结构的负载型双金属催化剂, 其中 Fe 的质量分数约为 10% (相对于树脂), Pd 含量约为 2.0 % (相对于铁), 纳米颗粒的尺寸为 10-100nm。

[0056] 通过 TEM、SEM 等表征手段证明, Fe 和 Pd 确实是独立的分散在树脂孔道的内部。将这种具有 Fe-Pd 独立分布结构的负载型纳米双金属材料用来降解氯乙酸, 其初始浓度为 5mg/L, 树脂投加量为 1g(Fe)/L, 上述复合树脂在 2h 内, 对氯乙酸的去除率达到了 97%。通过 5 个批次重复实验观察, 此复合树脂在长期重复使用过程中, 对氯乙酸的降解速率没有明显的下降。

[0057] 实施例 22:

以 NDA-99 (含季铵基, 由南大金山环保公司提供) 树脂为载体, 该溶液中含有 1mol/L 的 FeCl_3 、2mol/L 的 HCl 、饱和的氯化钠, 固液比为 1: 10。在摇床振荡反应 6h 后, 用无水乙醇洗净表面残留溶液, 加入浓度为 0.2mol/L 四氯铂酸钠溶液中 (Na_2PtCl_4), 固液比为 1: 4, 离子交换 6h 后过滤, 并用乙醇洗涤 3 次。将浓度为 2mol/L 的 NaBH_4 或 KBH_4 的水溶液 (其中乙醇的体积比为 10%) 与过滤后的树脂在超声震荡的条件下混合反应, 直到溶液中不再有气泡冒出为止。反应完成后, 在氮气的保护下, 将树脂过滤转移, 并用无氧水和无氧乙醇对树脂进行清洗, 最后送至真空干燥箱于 40℃ 下烘干 6h, 得到了这种具有 Fe-Pt 独立分布结构的负载型双金属催化剂, 其中 Fe 的质量分数约为 12% (相对于树脂), Pt 含量约为 1% (相对于铁), 纳米颗粒的尺寸为 10-100nm。

[0058] 通过 TEM、SEM 等表征手段证明, Fe 和 Pt 确实是独立的分散在树脂孔道的内部。将这种具有 Fe-Pt 独立分布结构的负载型纳米双金属材料用来降解 PCE, PCE 的初始浓度为 20mg/L, 树脂投加量为 1g(Fe)/L, 上述复合树脂在 2h 内, 对 TCE 的去除率达到了 97%。通过 5 个批次重复实验观察, 此复合树脂在长期重复使用过程中, 对 TCE 的降解速率没有明显的下降。

1. 一种负载型纳米双金属复合催化剂，其基本结构为：负载型纳米双金属复合催化剂的载体为具有碱性功能基团的离子交换与吸附树脂，载体内负载有两种纳米尺寸的零价金属颗粒，其中一种为铁，另一种为能与氯离子形成络合阴离子且具有催化活性的金属原子；两种金属原子在载体内独立分布。
2. 根据权利要求 1 所述的负载型纳米双金属复合催化剂，其特征在于，金属原子为 Pd、Cu、Ni 或 Pt。
3. 一种负载型纳米双金属复合催化剂的制备方法，其步骤为：
 - (A) 以具有碱性功能基团和树脂骨架为苯乙烯系或丙烯酸系的离子交换或吸附树脂为载体，首先将溶液中的 FeCl_4^- 络合阴离子通过离子交换作用导入树脂内，再将溶液中第二金属形成的络合阴离子通过离子交换作用交换到树脂内；
 - (B) 在氮气的保护下，用 NaBH_4 或 KBH_4 对上述树脂材料进行化学还原，然后用无氧水清洗数次，至真空干燥箱内烘干制得负载型纳米双金属材料。
4. 根据权利要求 3 所述的一种负载型纳米双金属复合催化剂的制备方法，其特征在于，步骤 (A) 中的载体树脂骨架上含有叔氨基、季氨基或碱性杂环基团等可用于阴离子交换的基团，载体树脂的平均孔径在 1-100nm 之间；载体树脂为 D-201、D-301、NDA-900、Amberlite IRA-900、Amberlite IRA-958、Amberlite IRA-96、Purolite C-100、Purolite A500、WBR109、NDA-88 或 NDA-99 树脂。
5. 根据权利要求 3 所述的一种负载型纳米双金属复合催化剂的制备方法，其特征在于，步骤 (A) 中的第二金属是能与氯离子形成络合阴离子的无机金属元素 Pd、Cu、Ni 或 Pt。
6. 根据权利要求 3 所述的一种负载型纳米双金属复合催化剂的制备方法，其特征在于，步骤 (B) 中 NaBH_4 或 KBH_4 的浓度为 1~5 mol/L，溶液为乙醇体积比为 50% 的水溶液，反应至溶液中不再有气泡冒出为止。

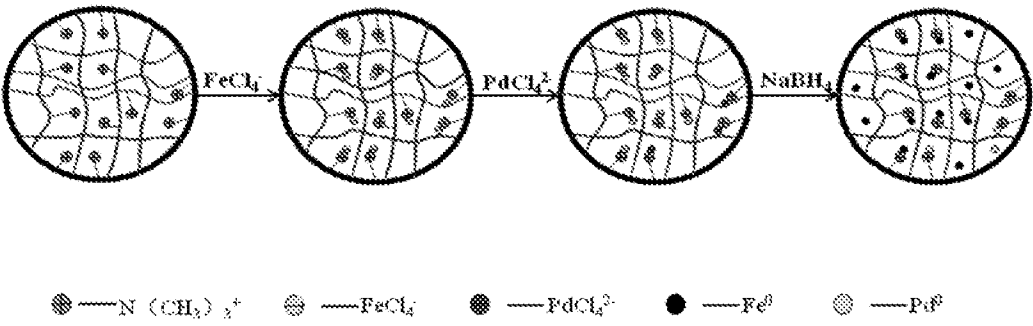


图 1

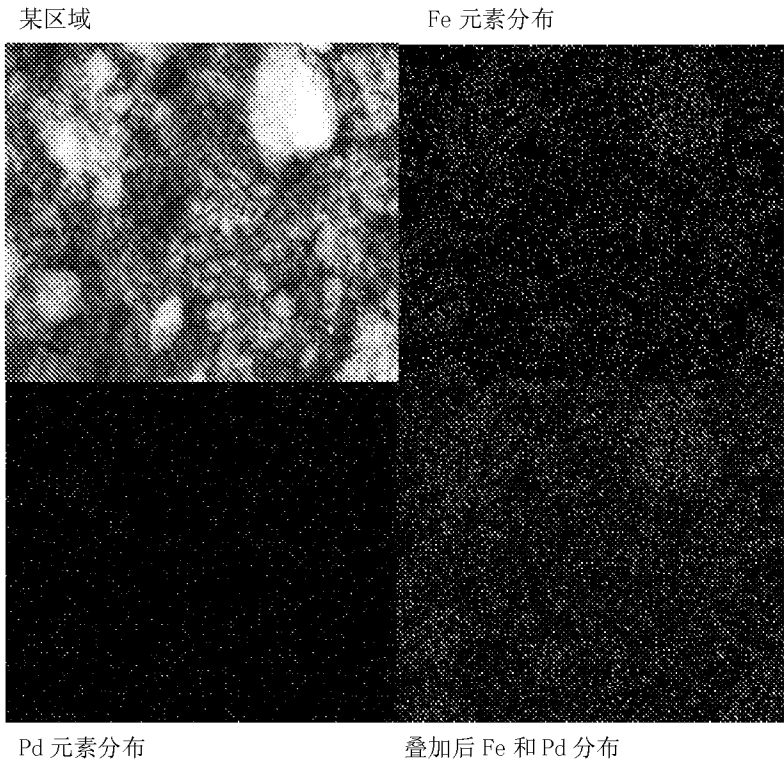


图 2

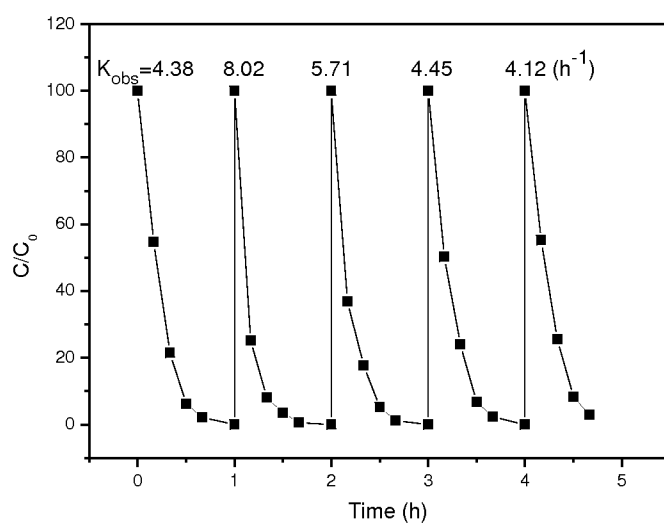


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2011/081848

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

see the extra sheet

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: B01J, C02F

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

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

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, GOOGLE SCHOLAR:Fe, iron, Pd, Cu, Ni, Pt, palladium, copper, nickel, platinum, exchanger?, resin?, dechlorinat+, +chlorobenzene, nZVI, zero valent, bimetallic

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN101497051A (UNIV NANJING) 05 Aug. 2009 (05.08.2009) description, page 2, line 4 to page 3, line 28 and the embodiment 1	1-6
Y	JIA, Hanzhong et al., Effect of pH, Palladium and Iron Content on Dechlorination of Pentachlorophenol Using Smectite Supported Iron-Palladium Bimetallic System, 2011 International Conference on Computer Distributed Control and Intelligent Environmental Monitoring, 20 Feb. 2011, pp. 1161-1164, ISBN: 978-1-61284-278-3	1-6
A	CN1515356A (UNIV SHANGHAI JIAOTONG) 28 Jul. 2004 (28.07.2004) the whole document	1-6
A	US2010126944A1 (BRAIDA WASHINGTON et al.) 27 May 2010 (27.05.2010)	1-6

☒ 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
19 Mar. 2012 (19.03.2012)

Date of mailing of the international search report
26 Apr. 2012 (26.04.2012)

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
WANG, Xutao
Telephone No. (86-10)62084761

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2011/081848

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	the whole document YANG, Lei et al., Catalytic dechlorination of monochlorobenzene by Pd/Fe nanoparticles immobilized within a polymeric anion exchanger, Chemical Engineering Journal, 19 Oct. 2011, vol. 178, pp. 161-167, ISSN: 1385-8947	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2011/081848

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN101497051A	05.08.2009	None	
CN1515356A	28.07.2004	CN1224633C	26.10.2005
US2010126944A1	27.05.2010	None	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/081848

CONTINUATION OF SECOND SHEET: A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/89 (2006.01)i

B01J23/745 (2006.01)i

B01J23/72 (2006.01)i

B01J37/16 (2006.01)i

B01J37/30 (2006.01)i

C02F1/70 (2006.01)i

A. 主题的分类

见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: B01J, C02F

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, GOOGLE SCHOLAR: 铁, 铂, 铜, 镍, 钯, 树脂, 树脂, 双金属, 氯, 卤, 降解, 分解, 零价, Fe, iron, Pd, Cu, Ni, Pt, palladium, copper, nickel, platinum, exchanger?, resin?, dechlorinat+, +chlorobenzene, nZVI, zero valent, bimetallic

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN101497051A (南京大学) 05.8 月 2009 (05.08.2009) 说明书第 2 页第 4 行到第 3 页第 28 行, 实施例 1	1-6
Y	JIA, Hanzhong 等, Effect of pH, Palladium and Iron Content on Dechlorination of Pentachlorophenol Using Smectite Supported Iron-Palladium Bimetallic System, 2011 International Conference on Computer Distributed Control and Intelligent Environmental Monitoring, 20.2 月 2011, 1161-1164 页, ISBN: 978-1-61284-278-3	1-6
A	CN1515356A (上海交通大学) 28.7 月 2004 (28.07.2004) 全文	1-6
A	US2010126944A1 (BRAIDA WASHINGTON 等) 27.5 月 2010 (27.05.2010) 全文	1-6

☒ 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

19.3 月 2012 (19.03.2012)

国际检索报告邮寄日期

26.4 月 2012 (26.04.2012)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

授权官员

王旭涛

电话号码: (86-10) 62084761

C(续). 相关文件		
类 型	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
P, X	YANG, Lei 等, Catalytic dechlorination of monochlorobenzene by Pd/Fe nanoparticles immobilized within a polymeric anion exchanger, Chemical Engineering Journal, 19.10 月 2011, 178 卷, 161-167 页, ISSN: 1385-8947	1-6

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2011/081848

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101497051A	05.08.2009	无	
CN1515356A	28.07.2004	CN1224633C	26.10.2005
US2010126944A1	27.05.2010	无	

续：第 2 页 A. 主题的分类

B01J23/89 (2006.01)i

B01J23/745 (2006.01)i

B01J23/72 (2006.01)i

B01J37/16 (2006.01)i

B01J37/30 (2006.01)i

C02F1/70 (2006.01)i