

(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
2020 年 9 月 24 日 (24.09.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/186795 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 20/30 (2006.01) *C02F 1/28* (2006.01)
B01J 20/26 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2019/118710
- (22) 国际申请日: 2019 年 11 月 15 日 (15.11.2019)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201910197900.2 2019年3月15日 (15.03.2019) CN
- (71) 申请人: 南京大学(NANJING UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路
22号, Jiangsu 210093 (CN)。
- (72) 发明人: 谷成(GU, Cheng); 中国江苏省南京市鼓
楼区汉口路22号, Jiangsu 210093 (CN)。 陈张

浩(CHEN, Zhanghao); 中国江苏省南京市鼓楼区
汉口路22号, Jiangsu 210093 (CN)。

(74) 代理人: 江苏瑞途律师事务所(RAYTO PARTNERS,
P.C.); 中国江苏省南京市建邺区奥体大街68号新
城科技园5A栋9层, Jiangsu 210019 (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。

(54) Title: MIXED MODIFIED ORGANIC MONTMORILLONITE, SYNTHESIS METHOD THEREOF, AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种混合改性有机蒙脱土及其合成方法与应用

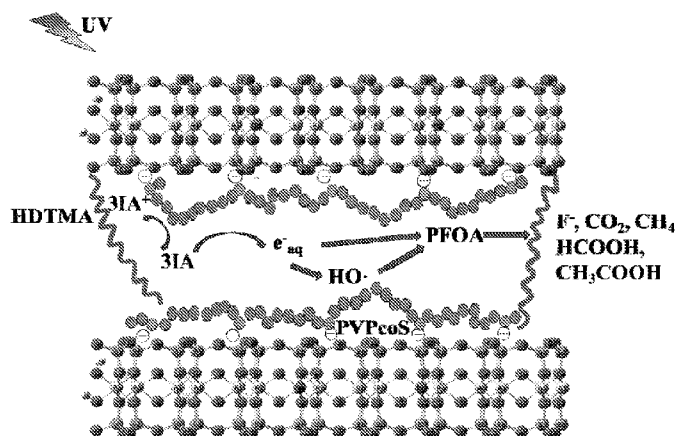


图 1

(57) Abstract: Disclosed is a mixed modified organic montmorillonite, a synthesis method thereof, and an application thereof in the efficient degradation of perfluorinated compounds. By means of using poly-4-vinylpyridine styrene to organically modify montmorillonite, followed by using cetyltrimethylammonium bromide to organically modify the poly-4-vinylpyridine styrene-modified montmorillonite, the resulting mixed modified organic montmorillonite increases the adsorption of the hydrated electron precursor, indoleacetic acid, and protects the hydrated electrons, thereby achieving rapid degradation and defluorination of PFOA without being affected by solution pH, NO_3^- , SO_4^{2-} and dissolved oxygen.

(57) 摘要: 一种混合改性有机蒙脱土及其合成方法以及在高效降解全氟化合物中的应用, 使用聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯对蒙脱土进行有机改性, 再使用十六烷基三甲基溴化铵对聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯改性蒙脱土进行有机改性, 得到的混合改性有机蒙脱土能够增加对水合电子前驱物吲哚乙酸的吸附并保护水合电子, 实现对PFOA的快速降解和脱氟, 且不受溶液pH、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 以及溶解氧的影响。

(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:

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种混合改性有机蒙脱土及其合成方法与应用

技术领域

本发明属于持久性污染物降解领域，更具体地说，涉及一种混合改性有机蒙脱土及其合成方法与应用。

背景技术

自上世纪五十年代以来，全氟化合物由于具有极好的物理和化学稳定性，被广泛应用于工业生产的不同领域，如涂料、防火材料、聚合物合成以及抛光剂(Renner, R., Evidence of toxic effects and environmental impacts has sent researchers scrambling to obtain more data. Environmental science & technology 2001, 35, (7), 154A-160A. Schultz, M. M.; Barofsky, D. F.; Field, J. A., Fluorinated alkyl surfactants. Environmental Engineering Science 2003, 20, (5), 487-501. Giesy, J. P.; Kannan, K., Perfluorochemical surfactants in the environment. Environmental science & technology 2002, 36, (7), 146A-152A)。在一系列的全氟化合物中，全氟辛酸是被检测到的环境中含量最高的全氟化合物，最近几年受到广泛关注(Rahman, M. F.; Peldszus, S.; Anderson, W. B., Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: a review. Water research 2014, 50, 318-40)。之前的科学研究证实全氟辛酸能够引起胚胎的生长发育缓慢。除此之外，还有研究发现对于5到18岁的青少年儿童，全氟辛酸在血液中的浓度与儿童的多动症呈现正相关关系。(Koustas, E.; Lam, J.; Sutton, P.; Johnson, P. I.; Atchley, D. S.; Sen, S.; Robinson, K. A.; Axelrad, D. A.; Woodruff, T. J., The Navigation Guide - evidence-based medicine meets environmental health: systematic review of nonhuman evidence for PFOA effects on fetal growth. Environmental health perspectives 2014, 122, (10), 1015-27. Stein, C. R.; Savitz, D. A., Serum Perfluorinated Compound Concentration and Attention Deficit/Hyperactivity Disorder in Children 5-18 Years of Age. Environmental health perspectives 2011, 119, (10), 1466-1471)。

PFOA 是一种辛酸碳链上所有的氢原子全部被氟原子取代的化合物。由于氟原子强的电负性，碳氟键被认为是最强的化学键(碳氟键键能 485kJ/mol)，而且还有很强的抗氧化能力，这表明相比于氧化降解技术，PFOA 更容易被还原降解。(Rahman, M. F.; Peldszus, S.; Anderson, W. B., Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: a review. Water research 2014, 50, 318-40. Arvaniti, O. S.; Stasinakis, A. S., Review on the occurrence, fate and removal of perfluorinated compounds during wastewater treatment. The Science of the total environment 2015, 524-525, 81-92. Park, H.; Vecitis, C. D.;

Cheng, J.; Choi, W.; Mader, B. T.; Hoffmann, M. R., Reductive Defluorination of Aqueous Perfluorinated Alkyl Surfactants: Effects of Ionic Headgroup and Chain Length. *Journal of Physical Chemistry A* 2009, 113, (4), 690-696)。在最近的研究中, 很多还原 PFOA 的方法被报道, 包括直接紫外光照、紫外/亚硫酸盐、紫外/碘化钾、紫外/光催化剂等技术方法 (Lyu, X. J.; Li, W. W.; Lam, P. K.; Yu, H. Q., Insights into perfluorooctane sulfonate photodegradation in a catalyst-free aqueous solution. *Scientific reports* 2015, 5, 9353. Gu, Y.; Dong, W.; Luo, C.; Liu, T., Efficient Reductive Decomposition of Perfluorooctanesulfonate in a High Photon Flux UV/Sulfite System. *Environmental science & technology* 2016, 50, (19), 10554-10561. Qu, Y.; Zhang, C.; Li, F.; Chen, J.; Zhou, Q., Photo-reductive defluorination of perfluorooctanoic acid in water. *Water research* 2010, 44, (9), 2939-47. Lin, H.; Niu, J.; Xu, J.; Huang, H.; Li, D.; Yue, Z.; Feng, C., Highly efficient and mild electrochemical mineralization of long-chain perfluorocarboxylic acids (C9-C10) by Ti/SnO₂-Sb-Ce, Ti/SnO₂-Sb/Ce-PbO₂, and Ti/BDD electrodes. *Environmental science & technology* 2013, 47, (22), 13039-46. Li, X.; Zhang, P.; Jin, L.; Shao, T.; Li, Z.; Cao, J., Efficient photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid by indium oxide and its mechanism. *Environmental science & technology* 2012, 46, (10), 5528-34. Tang, H.; Xiang, Q.; Lei, M.; Yan, J.; Zhu, L.; Zou, J., Efficient degradation of perfluorooctanoic acid by UV-Fenton process. *Chemical Engineering Journal* 2012, 184, 156-162. Liu, Y.; Chen, S.; Quan, X.; Yu, H.; Zhao, H.; Zhang, Y., Efficient Mineralization of Perfluorooctanoate by Electro-Fenton with H₂O₂ Electro-generated on Hierarchically Porous Carbon. *Environmental science & technology* 2015, 49, (22), 13528-33)。在这些方法中, 还原活性物种比如水合电子、二氧化碳负离子自由基以及光生电子起到了主要作用。除此之外, 这些研究也表明相比二氧化碳负离子自由基和光生电子, 水合电子的强还原能力能够将 PFOA 完全脱氟, 因此这种方法具有较高的应用前景。但是水合电子在还原降解 PFOA 的过程中需要较为苛刻的反应条件 (如厌氧环境、高 pH), 苛刻的反应条件增加了这种方法在实际应用中的不可应用性。因此, 一种低能耗, 降解效率高, 可应用性强的方法亟待被研发。

经检索发现, 中国专利申请号 201510981853.2, 申请公布日为 2016 年 5 月 4 日的专利申请文件公开了一种高效降解全氟化合物的方法, 使用 254 nm 紫外光照射吡啶乙酸 (IAA) 溶液产生水合电子, 在好氧条件下还原降解 PFCs, 通过加入十六烷基三甲基溴化铵有机改性的蒙脱土来提供反应微区, 大大提高了水合电子对 PFCs 的降解和脱氟效果, 并且该方法不受溶液 pH 和溶解氧的影响, 基本克服了已有水合电子还原降解 PFCs 方法的缺陷。该发明的原理为使用十六烷基三甲基溴化铵离子 (HDTMA⁺离子) 平衡蒙脱土的层间负电荷, 得到有机

改性蒙脱土，并且利用 HDTMA⁺的较长 C 链，使有机蒙脱土具有疏水性，从而增加其对全氟化合物和吡啶乙酸的吸附，在紫外光照下，吸附到层间的吡啶乙酸发生光致电离并产生水合电子，这些水合电子可通过还原脱氟的方式将全氟化合物降解。但是，该技术对全氟化合物的降解效率有限，为提高降解效率，需要对有机改性蒙脱土进一步改进。

发明内容

1. 要解决的问题

针对现有的水合电子还原降解全氟化合物技术存在反应条件苛刻、可应用性差、水合电子利用率和降解效率有待进一步提高的问题，本发明提供了一种混合改性有机蒙脱土及其合成方法与应用；本发明先使用聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯对蒙脱土进行有机改性，再使用十六烷基三甲基溴化铵对聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯改性蒙脱土进行有机改性，得到混合改性有机蒙脱土。以该混合改性有机蒙脱土作为催化介质，在含有吡啶乙酸的水溶液中，紫外光照下降解 PFOA。该混合改性有机蒙脱土具有增加对水合电子前驱物吡啶乙酸的吸附和保护水合电子的优点，从而能够实现了在好氧和酸性条件下对 PFOA 的快速降解和脱氟。

2. 技术方案

为了解决上述问题，本发明所采用的技术方案如下：

本发明的一种合成混合改性有机蒙脱土的方法，包括以下步骤：

S1、使用聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯（PVPcoS）对蒙脱土（MMT）进行有机改性，得到聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯改性蒙脱土（PVPcoS-MMT）；

S2、使用十六烷基三甲基溴化铵（HDTMA）对步骤 S1 中得到的聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯改性蒙脱土进行再有机改性，得到混合改性有机蒙脱土（MOM-MMT）。

优选地，所述步骤 S1 中的聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯的总量与蒙脱土的阳离子交换（CEC）总量一致。

优选地，所述步骤 S2 中的十六烷基三甲基溴化铵的总量小于蒙脱土的阳离子交换总量。

优选地，所述步骤 S2 中的十六烷基三甲基溴化铵的总量为蒙脱土的阳离子交换总量的 0.6~0.8 倍。

优选地，所述步骤 S1 中对蒙脱土进行有机改性的具体步骤为：

- （1）将钠蒙脱土分散到水中，得到蒙脱土分散溶液；
- （2）向步骤（1）的蒙脱土分散溶液中加入酸化的聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯溶液，搅拌；
- （3）步骤（2）中搅拌结束后离心，弃去上清液，得到沉淀物；
- （4）用水清洗步骤（3）中得到的沉淀物，得到聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯改性蒙脱土。

优选地，所述步骤 S2 中对聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯改性蒙脱土进行再有机改性的具体步

骤为：

(1) 将聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯改性蒙脱土分散到水中，得到聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯改性蒙脱土分散溶液；

(2) 向步骤(1)的聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯改性蒙脱土分散溶液中加入十六烷基三甲基溴化铵溶液，搅拌；

(3) 步骤(2)中搅拌结束后离心，弃去上清液，得到沉淀物；

(4) 用水清洗步骤(3)中得到的沉淀物，得到混合改性有机蒙脱土。

优选地，所述步骤S1中对蒙脱土进行有机改性的具体步骤(1)中分散时间为8小时。

优选地，所述步骤S1中对蒙脱土进行有机改性的具体步骤(4)中用去离子水清洗沉淀物10遍。

本发明的一种混合改性有机蒙脱土，采用上述的合成混合改性有机蒙脱土的方法合成得到。

本发明的一种采用混合改性有机蒙脱土高效降解全氟化合物的方法，包括以下步骤：

(i) 将吡啶乙酸溶液和全氟化合物溶液均匀混合；

(ii) 将上述的混合改性有机蒙脱土分散到步骤(i)的混合溶液中，得到反应溶液；

(iii) 使用汞灯对步骤(ii)中得到的反应溶液进行光反应以降解全氟化合物。

优选地，所述步骤(ii)还包括调节反应溶液的pH值至4.0~10.0。

优选地，所述步骤(iii)的具体步骤为：将步骤(ii)中得到的反应溶液搅拌30分钟后转移至石英反应管内，在好氧环境下，将汞灯浸没到反应溶液中进行降解反应；其中，总反应液体积为300mL，反应温度控制在 $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ ，汞灯为36W低压汞灯，反应时间为14小时。

3. 有益效果

相比于现有技术，本发明的有益效果为：

(1) 本发明的一种合成混合改性有机蒙脱土的方法，包括首先使用聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯对蒙脱土进行有机改性，再使用十六烷基三甲基溴化铵对聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯改性蒙脱土进行有机改性得到混合改性有机蒙脱土，惊讶的发现混合改性有机蒙脱土能够大大增加对吡啶乙酸分子的吸附效率，促进更多的水合电子前驱物质在层间产生，从而提高反应过程中对水合电子的利用率，促进PFOA的降解，因此采用聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯对蒙脱土进行第一次有机改性；

(2) 本发明的一种混合改性有机蒙脱土，先后通过聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯、十六烷基三甲基溴化铵改性得到，该混合改性有机蒙脱土层间同时吸附有聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯和十六烷基三甲基溴化铵，增加了对吡啶乙酸吸附的同时保护了大量产生的光生水合电子不被氧

气和质子猝灭，从而使降解反应可以在好氧和酸性条件下发生，并且通过控制两次改性所用的聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯、十六烷基三甲基溴化氨的量，使混合改性有机蒙脱土对全氟化合物具有较高的降解和脱氟效率；

(3) 本发明的一种采用混合改性有机蒙脱土高效降解全氟化合物的方法，使用上述的混合改性有机蒙脱土作为催化介质，该混合改性有机蒙脱土的存在起到了一个微反应器的作用，实现高效降解 PFOA；

(4) 本发明中使用的蒙脱土和吡啶乙酸都是自然界广泛存在的物质，不会对环境造成污染，所用到的有机改性剂聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯和十六烷基三甲基溴化氨能够被很好地固定，不会释放到环境中造成二次污染，实现了绿色环境友好。

附图说明

图 1 为本发明中 PFOA 在混合改性蒙脱土中降解的示意图；

图 2 为本发明中 PFOA 降解机制的示意图；

图 3a 为本发明中不同有机改性蒙脱土对 IAA 的吸附热力学曲线图；

图 3b 为本发明中不同有机改性蒙脱土对 PFOA 的吸附热力学曲线图；

图 4 为本发明中不同有机改性蒙脱土对 PFOA 的降解图；

图 5a 和 5b 为本发明中不同气氛下水合电子对 PFOA 降解的动力学曲线图；

图 5c 和 5d 为本发明中不同 pH 条件下水合电子对 PFOA 降解的动力学曲线图；

图 6 为本发明中水合电子对 PFOA 降解的中间产物动力学曲线图；

图 7 为本发明中不同阴离子存在下水合电子对 PFOA 降解的动力学曲线图；

图 8 为本发明中不同蒙脱土体系中水合电子的电子顺磁共振谱图。

具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明进一步进行描述。

下文对本发明的示例性实施例的详细描述参考了附图，尽管这些示例性实施例被充分详细地描述以使得本领域技术人员能够实施本发明，但应当理解可实现其他实施例且可在不脱离本发明的精神和范围的情况下对本发明作各种改变。下文对本发明的实施例的更详细的描述并不用于限制所要求的本发明的范围，而仅仅为了进行举例说明且不限对本发明的特点和特征的描述，以提出执行本发明的最佳方式，并足以使得本领域技术人员能够实施本发明。因此，本发明的范围仅由所附权利要求来限定。

本发明的一种合成混合改性有机蒙脱土的方法，包括以下步骤：

S1、将钠蒙脱土分散到水中，搅拌 8 小时得到蒙脱土分散溶液；再向蒙脱土分散溶液中

加入酸化的聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯对蒙脱土进行有机改性，加入的聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯的总量与蒙脱土的阳离子交换总量一致，搅拌 24 小时，离心弃去上清液，得到沉淀物，并且用去离子水清洗沉淀物 10 遍得到聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯改性蒙脱土；

S2、将步骤 S1 中得到聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯改性蒙脱土分散到水中，搅拌 1 小时；搅拌均匀后加入小于蒙脱土阳离子交换总量的十六烷基三甲基溴化氨对聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯改性蒙脱土进行再有机改性，通常加入的十六烷基三甲基溴化氨的总量为蒙脱土的阳离子交换总量的 0.6~0.8 倍，搅拌 24 小时，离心弃去上清液，得到沉淀物，并且用去离子水清洗沉淀物 10 遍得到混合改性有机蒙脱土。

值得说明的是，步骤 S1 中加入酸化的聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯为了更容易进行聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯改性，采用聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯对蒙脱土进行有机改性使得蒙脱土能够大大增加对吡啶乙酸分子的吸附效率，促进更多的水合电子前驱物质在层间产生，促进 PFOA 的降解。

进一步说明的是，本发明的一种混合改性有机蒙脱土先后采用聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯、十六烷基三甲基溴化氨进行两次改性得到，聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯的总量在与蒙脱土的阳离子交换总量一致，十六烷基三甲基溴化氨的总量为蒙脱土的阳离子交换总量的 0.6~0.8 倍，通过控制聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯、十六烷基三甲基溴化氨与蒙脱土的量，使得混合改性有机蒙脱土在具有较高的吡啶乙酸吸附能力的同时对全氟化合物具有较高的降解和脱氟效率。

本发明的一种采用混合改性有机蒙脱土高效降解全氟化合物的方法，包括以下步骤：

(i) 将吡啶乙酸溶液和全氟化合物溶液均匀混合；

(ii) 将上述的混合改性有机蒙脱土分散到步骤 (i) 的混合溶液中，使用 NaOH 或 HCl 调节反应溶液的 pH 值至 4.0~10.0，得到反应溶液；

(iii) 使用磁力搅拌将步骤 (ii) 中得到的反应溶液搅拌 30 分钟，搅拌结束后将反应溶液转移至石英反应管内，在好氧环境下，将汞灯浸没到反应溶液中进行降解反应；其中，总反应液体积为 300mL，反应温度控制在 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ，汞灯为 36W 低压汞灯，反应时间为 14 小时。

本发明采用混合改性有机蒙脱土高效降解全氟化合物的原理为：蒙脱土矿物是一种层状结构的矿物材料，层间带有负电荷，能够被带有正电荷的有机改性剂改性。被阳离子聚合物（聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯）改性后的有机蒙脱土增加了对水合电子前驱物吡啶乙酸的吸附，被十六烷基三甲基溴化氨改性后的蒙脱土能够保护水合电子不被氧气和质子猝灭。因此，通过首先使用聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯对蒙脱土进行有机改性，再使用十六烷基三甲基溴化氨对聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯改性蒙脱土进行有机改性得到的混合改性有机蒙脱土，这样不仅能够增加对水合电子前驱物吡啶乙酸吸附，提高水合电子利用率，而且能够保护水合电子，不被

氧气和质子猝灭，从而实现在好氧和酸性条件下对 PFOA 的快速降解和脱氟。

实施例 1

本实施例测定不同有机改性蒙脱土对全氟辛酸（PFOA）和吲哚乙酸（IAA）的吸附速率，其步骤为：

(1) 将 200 g 蒙脱土（购自浙江丰虹蒙脱土化工有限公司）分散在 4 L 水中，加入 0.4 mol 固体 NaCl 饱和 8 h，离心弃去上清液，得到沉淀物；将沉淀物再分散在 4 L 水中，如此重复操作 6 次。用去离子水清洗沉淀物，洗至以 AgNO_3 溶液检测无沉淀生成。冷冻干燥即得到饱和的 Na^+ 蒙脱土；

(2) 将制备好的 Na^+ 蒙脱土置于水中搅拌 8 小时，使蒙脱土均匀分散。向分散好的蒙脱土溶液中加入电荷总量与溶液中蒙脱土的阳离子交换总量一致的聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯（溶于 5 mol/L H_2SO_4 ）水溶液 50 mL，搅拌 24 小时，离心得到沉淀物，用水清洗沉淀物，得到聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯蒙脱土（PVPcoS-MMT）；

(3) 将聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯改性的蒙脱土分散在水中，搅拌 1 小时。搅拌均匀后，向分散好的聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯蒙脱土中分别加入 0.2CEC、0.4CEC、0.6CEC、0.8CEC 量的十六烷基三甲基溴化氨溶液，搅拌 24 小时，离心得到沉淀物，用水清洗沉淀物，得到混合改性有机蒙脱土（0.2MOM-MMT、0.4MOM-MMT、0.6MOM-MMT、0.8MOM-MMT）；

(4) 将制备好的 Na^+ 蒙脱土置于水中搅拌 8 小时，使蒙脱土均匀分散。向分散好的蒙脱土溶液中加入 1CEC 的十六烷基三甲基溴化氨水溶液，搅拌 24 小时，离心得到沉淀物，用去离子水清洗沉淀物，得到十六烷基三甲基溴化氨改性蒙脱土（HDTMA-MMT）；

(5) 准备初始浓度从 0 到 1000 mg/L 的 PFOA 水溶液各 10 mL，分别加入 22 mg Na^+ 蒙脱土或有机改性蒙脱土，室温下震荡 10 h，离心取上清液测定 PFOA 的浓度，使用 langmuir 模型拟合对 PFOA 的吸附等温线，模型为 $Q_e = (K_L \times C_{\max} \times C_e) / (1 + K_L \times C_e)$ ，得到 PFOA 在不同蒙脱土上的最大吸附量分别为 $Q_e (\text{mmol/kg}) = 8.199$ ，PFOA 在 HDTMA $^+$ 蒙脱土上的最大吸附量 $Q_e (\text{mmol/kg}) = 277.312$ 。同理，准备初始浓度从 17.52 到 525.6 mg/L 的 IAA 水溶液各 10 mL，分别加入 22 mg Na^+ 蒙脱土或有机改性蒙脱土，室温下震荡 4 h，离心取上清液测定 IAA 的浓度，使用 langmuir 模型拟合对 IAA 的吸附等温线，模型为 $Q_e = (K_L \times C_{\max} \times C_e) / (1 + K_L \times C_e)$ ，得到 IAA 在不同蒙脱土上的最大吸附量分别为 $Q_e (\text{mmol/kg}) = 156$ ，IAA 在 HDTMA $^+$ 蒙脱土上的最大吸附量 $Q_e (\text{mmol/kg}) = 277$ 。

由此可以得出结论：有机改性蒙脱土大大促进了对 IAA 的吸附，随着混合改性蒙脱土中聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯含量的增加，改性蒙脱土对 IAA 吸附量增加，如图 3a 所示。惊讶的发现与 HDTMA-蒙脱土相比，混合改性蒙脱土对 PFOA 吸附量有所减少，如图 3b 所示。

实施例 2

本实施例的一种高效降解全氟化合物的方法，其步骤为：

(1) 将 200 g 蒙脱土(购自浙江丰虹蒙脱土化工有限公司)分散在 4 L 水中，加入 0.4 mol 固体 NaCl 饱和 8 h，离心弃去上清液，得到沉淀物；将沉淀物再分散在 4 L 水中，如此重复操作 6 次。用去离子水清洗沉淀物，洗至以 AgNO₃ 溶液检测无沉淀生成。冷冻干燥即得到饱和的 Na⁺蒙脱土；

(2) 将制备好的 Na⁺蒙脱土置于水中搅拌 8 小时，使蒙脱土均匀分散。向分散好的蒙脱土溶液中加入电荷总量与溶液中蒙脱土的阳离子交换总量一致的聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯(溶于 5 mol/L H₂SO₄)水溶液 50 mL，搅拌 24 小时，离心得到沉淀物，用水清洗沉淀物，得到聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯蒙脱土(PVPcoS-MMT)；

(3) 将聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯改性的蒙脱土分散在水中，搅拌 1 小时。搅拌均匀后，向分散好的聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯蒙脱土中分别加入 0.2CEC、0.4CEC、0.6CEC、0.8CEC 量的十六烷基三甲基溴化氨溶液，搅拌 24 小时，离心得到沉淀物，用水清洗沉淀物，得到混合改性有机蒙脱土(0.2MOM-MMT、0.4MOM-MMT、0.6MOM-MMT、0.8MOM-MMT)；

(4) 将制备好的 Na⁺蒙脱土置于水中搅拌 8 小时，使蒙脱土均匀分散。向分散好的蒙脱土溶液中加入 1CEC 的十六烷基三甲基溴化氨水溶液，搅拌 24 小时，离心得到沉淀物，用去离子水清洗沉淀物，得到十六烷基三甲基溴化氨改性蒙脱土(HDTMA-MMT)；

(5) 进行还原降解反应前，首先将 IAA 溶液和 PFOA 溶液(选取 PFOA 作为全氟化合物的代表性物质)混合均匀。将上述的不同蒙脱土分散到 IAA 和 PFOA 的混合溶液中，得到 IAA、PFOA 和蒙脱土的含量分别为 2 mM、10 mg/L 和 2.2 g/L 的反应溶液。然后使用 0.1 mM 的 NaOH 和 HCl 调节反应溶液的 pH 到 7.0，使用磁力搅拌对反应溶液搅拌 30 分钟，搅拌结束后将反应溶液转移至装配有 500 W 高压汞灯的光反应仪中，开灯进行降解反应，总反应体积为 30 mL，反应温度控制在 25±2℃，反应时间为 6 小时。6 小时后取样测试，样品分成两份，一份用 2 倍体积的乙腈萃取后以高效液相色谱(HPLC)测量剩余 PFOA 含量，另一份过滤后用离子色谱(IC)测量生成的 F 离子含量，以此计算 PFOA 的降解率和脱氟率，具体的降解和脱氟曲线如图 4 所示。

由此可以得出结论，在添加了有机蒙脱土的情况下，PFOA 的还原降解被大大促进了，其中 0.6MOM-MMT 混合改性有机蒙脱土表现出最高的脱氟和降解效率。

实施例 3

本实施例的一种高效降解全氟化合物的方法，其步骤为：

(1) 将 200 g 蒙脱土(购自浙江丰虹蒙脱土化工有限公司)分散在 4 L 水中，加入 0.4 mol

固体 NaCl 饱和 8 h，离心弃去上清液，得到沉淀物；将沉淀物再分散在 4 L 水中，如此重复操作 6 次。用去离子水清洗沉淀物，洗至以 AgNO_3 溶液检测无沉淀生成。冷冻干燥即得到饱和的 Na^+ 蒙脱土；

(2) 将制备好的 Na^+ 蒙脱土置于水中搅拌 8 小时，使蒙脱土均匀分散。向分散好的蒙脱土溶液中加入电荷总量与溶液中蒙脱土的阳离子交换总量一致的聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯（溶于 5 mol/L H_2SO_4 ）水溶液 50 mL，搅拌 24 小时，离心得到沉淀物，用水清洗沉淀物，得到聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯蒙脱土（PVPcoS-MMT）；

(3) 将聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯改性的蒙脱土分散在水中，搅拌 1 小时。搅拌均匀后，向分散好的聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯蒙脱土中分别加入 0.2CEC、0.4CEC、0.6CEC、0.8CEC 量的十六烷基三甲基溴化氨溶液，搅拌 24 小时，离心得到沉淀物，用水清洗沉淀物，得到混合改性有机蒙脱土（0.2MOM-MMT、0.4MOM-MMT、0.6MOM-MMT、0.8MOM-MMT）；

(4) 将制备好的 Na^+ 蒙脱土置于水中搅拌 8 小时，使蒙脱土均匀分散。向分散好的蒙脱土溶液中加入 1CEC 的十六烷基三甲基溴化氨水溶液，搅拌 24 小时，离心得到沉淀物，用去离子水清洗沉淀物，得到十六烷基三甲基溴化氨改性蒙脱土（HDTMA-MMT）；

(5) 考察不同气氛下水合电子对 PFOA 降解的情况：

在进行还原降解反应前，首先将 IAA 溶液和 PFOA 溶液混合均匀，再将 0.6MOM-MMT 分散到 IAA 和 PFOA 的混合溶液中，得到 IAA、PFOA 和蒙脱土的含量分别为 2 mM、10 mg/L 和 2.2 g/L 的反应溶液。然后使用 0.1 mM 的 NaOH 和 HCl 调节反应溶液的 pH 到 7.0，使用磁力搅拌对反应溶液搅拌 30 分钟，搅拌结束后将反应溶液转移至石英反应管中，总反应液体积为 300 ml，将一盏 36W 汞灯浸没到反应溶液中，开灯进行降解反应。反应温度控制在 25 ± 2 °C，反应时间为 14 小时。分别在曝氮气、不曝气、曝空气的环境中进行实验，曝气速度 4 L/min。取样时间分别设置为 0 h、0.5 h、1.5 h、2.5 h、3.5 h、4.5 h、6 h、8 h、11 h、14 h。样品分成两份，一份用 2 倍体积的乙腈萃取后以高效液相色谱（HPLC）测量剩余 PFOA 含量，另一份过滤后用离子色谱（IC）测量生成的 F 离子含量，以此计算 PFOA 的降解率和脱氟率，具体降解和脱氟曲线如图 5a 和 5b 所示。

由此可以得出结论，在曝氮气和不曝气的实验条件下，脱氟速率和降解速率基本不变，曝空气的实验组降解速率提高，脱氟速率只有很少的降低，因此可以得出混合改性蒙脱土具有很好的封闭性，能够保护住水合电子不被氧气猝灭，提高了水合电子的利用率。

实施例 4

本实施例的基本内容同实施例 3，不同之处在于本实施例的高效降解全氟化合物方法中的步骤（5）为考察不同 pH 条件下水合电子对 PFOA 降解的情况，具体操作步骤为：

在进行还原降解反应前，首先将 IAA 溶液和 PFOA 溶液混合均匀，再将 0.6MOM-MMT 分散到 IAA 和 PFOA 的混合溶液中，得到 IAA、PFOA 和蒙脱土的含量分别为 2 mM、10 mg/L 和 2.2 g/L 的反应溶液。然后使用 0.1 mM 的 NaOH 和 HCl 调节反应溶液的 pH 分别到 4.0、7.0、10.0。使用磁力搅拌对反应溶液搅拌 30 分钟，搅拌结束后将反应溶液转移至石英反应管中，总反应液体积为 300 ml，将一盏 36W 汞灯浸没到反应溶液中，开灯进行降解反应。反应温度控制在 $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ ，反应时间为 14 小时。取样时间分别设置为 0 h、0.5 h、1.5 h、2.5 h、3.5 h、4.5 h、6 h、8 h、11 h、14 h。样品分成两份，一份用 2 倍体积的乙腈萃取后以高效液相色谱（HPLC）测量剩余 PFOA 含量，另一份过滤后用离子色谱（IC）测量生成的 F 离子含量，以此计算 PFOA 的降解率和脱氟率，具体降解和脱氟曲线如图 5c 和 5d 所示。

由此可以得出结论，反应中 PFOA 的降解和脱氟几乎不受溶液 pH 的影响。

实施例 5

本实施例的基本内容同实施例 3，不同之处在于本实施例的高效降解全氟化合物方法中的步骤（5）具体为：

在进行还原降解反应前，首先将 IAA 溶液和 PFOA 溶液混合均匀，再将 0.6MOM-MMT 分散到 IAA 和 PFOA 的混合溶液中，得到 IAA、PFOA 和蒙脱土的含量分别为 2 mM、10 mg/L 和 2.2 g/L 的反应溶液。然后使用 0.1 mM 的 NaOH 和 HCl 调节反应溶液的 pH 到 7.0，使用磁力搅拌对反应溶液搅拌 30 分钟，搅拌结束后将反应溶液转移至石英反应管中，总反应液体积为 300 ml，将一盏 36W 汞灯浸没到反应溶液中，开灯进行降解反应。反应温度控制在 $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ ，反应时间为 14 小时。取样时间分别设置为 0 h、0.5 h、1.5 h、2.5 h、3.5 h、4.5 h、6 h、8 h、11 h、14 h。样品通过 SPE 柱处理后利用 LC/MS/MS 检测并定量其中间产物，中间产物随时间变化曲线如图 6 所示。

由此可以得出结论，该体系中 PFOA 的降解中间产物主要包括不同链长的全氟羧酸以及乙酸甲烷。

实施例 6

本实施例的基本内容同实施例 3，不同之处在于本实施例的高效降解全氟化合物方法中的步骤（5）为考察不同阴离子存在下水合电子对 PFOA 降解的情况，具体操作步骤为：

在进行还原降解反应前，首先将 IAA 溶液和 PFOA 溶液混合均匀，再将 0.6MOM-MMT 分散到 IAA 和 PFOA 的混合溶液中，得到 IAA、PFOA 和蒙脱土的含量分别为 2 mM、10 mg/L 和 2.2 g/L 的反应溶液。然后使用 0.1 mM 的 NaOH 和 HCl 调节反应溶液的 pH 到 7.0，分别在两组实验中加入 1 mM NO_3^- 和 SO_4^{2-} 。使用磁力搅拌对反应溶液搅拌 30 分钟，搅拌结束后将反应溶液转移至石英反应管中，总反应液体积为 300 ml，将一盏 36W 汞灯浸没到反应溶液中，

开灯进行降解反应。反应温度控制在 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ，反应时间为 14 小时。取样时间分别设置为 0 h、0.5 h、1.5 h、2.5 h、3.5 h、4.5 h、6 h、8 h、11 h、14 h。样品分成两份，一份用 2 倍体积的乙腈萃取后以高效液相色谱（HPLC）测量剩余 PFOA 含量，另一份过滤后用离子色谱（IC）测量生成的 F 离子含量，以此计算 PFOA 的降解率和脱氟率，具体降解和脱氟曲线如图 7 所示。

由此可以得出结论，水体硝酸根和硫酸根的存在几乎对该反应不产生影响。

实施例 7

一种高效降解全氟化合物的方法，其步骤为：

（1）将 200 g 蒙脱土（购自浙江丰虹蒙脱土化工有限公司）分散在 4 L 水中，加入 0.4 mol 固体 NaCl 饱和 8 h，离心弃去上清液，得到沉淀物；将沉淀物再分散在 4 L 水中，如此重复操作 6 次。用去离子水清洗沉淀物，洗至以 AgNO_3 溶液检测无沉淀生成。冷冻干燥即得到饱和的 Na^+ 蒙脱土；

（2）将制备好的 Na^+ 蒙脱土置于水中搅拌 8 小时，使蒙脱土均匀分散。向分散好的蒙脱土溶液中加入电荷总量与溶液中蒙脱土的阳离子交换总量一致的聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯（溶于 5 mol/L H_2SO_4 ）水溶液 50 mL，搅拌 24 小时，离心得到沉淀物，用水清洗沉淀物，得到聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯蒙脱土（PVPcoS-MMT）；

（3）将聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯改性的蒙脱土分散在水中，搅拌 1 小时。搅拌均匀后，向分散好的聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯蒙脱土中分别加入 0.2CEC、0.4CEC、0.6CEC、0.8CEC 量的十六烷基三甲基溴化氨溶液，搅拌 24 小时，离心得到沉淀物，用水清洗沉淀物，得到混合改性有机蒙脱土（0.2MOM-MMT、0.4MOM-MMT、0.6MOM-MMT、0.8MOM-MMT）；

（4）将制备好的 Na^+ 蒙脱土置于水中搅拌 8 小时，使蒙脱土均匀分散。向分散好的蒙脱土溶液中加入 1CEC 的十六烷基三甲基溴化氨水溶液，搅拌 24 小时，离心得到沉淀物，用去离子水清洗沉淀物，得到十六烷基三甲基溴化氨改性蒙脱土（HDTMA-MMT）；

（5）首先将配制好的吡啶乙酸溶液和蒙脱土混合后转移到 20 ml 玻璃管中，使用 0.1 mM 的 NaOH 和 HCl 调节溶液的 pH 到 7.0，加入水合电子捕获剂二甲基吡啶 N-氧化物（DMPO）。反应总体积为 10 mL，其中吡啶乙酸和 DMPO 的浓度分别为 2 mM 和 20 mM，蒙脱土浓度为 2.2 g/L。180 W 汞灯照射 3.5 min 后，取样 20 μL 放入电子顺磁共振仪（EPR）中检测自由基信号，具体如图 8 所示。

由此可以得出结论，没有蒙脱土、钠蒙脱土存在时，溶液中的活性物种主要是羟基自由基，因此样品中检测不到水合电子的信号，在添加了有机蒙脱土后，样品中除检测到羟基自由基外，同时也检测到了水合电子的信号，在 HDTMA 改性的蒙脱土和 0.6MOM 混合改性的

蒙脱土中都检测到了较强的水和电子信号。在 PVPcoS 改性的蒙脱土中，检测到了羟基自由基信号以及较弱的水合电子信号。这说明 HDTMA 的存在保护了水合电子不被氧气猝灭，因此促进了水合电子对全氟化合物的降解和脱氟。

权 利 要 求 书

1、一种合成混合改性有机蒙脱土的方法，包括以下步骤：

S1、使用聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯对蒙脱土进行有机改性，得到聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯改性蒙脱土；

S2、使用十六烷基三甲基溴化氨对步骤 S1 中得到的聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯改性蒙脱土进行再有机改性，得到混合改性有机蒙脱土。

2、根据权利要求 1 所述的一种合成混合改性有机蒙脱土的方法，其特征在于：所述步骤 S1 中的聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯的总量与蒙脱土的阳离子交换总量一致。

3、根据权利要求 1 所述的一种合成混合改性有机蒙脱土的方法，其特征在于：所述步骤 S2 中的十六烷基三甲基溴化氨的总量小于蒙脱土的阳离子交换总量。

4、根据权利要求 1 所述的一种合成混合改性有机蒙脱土的方法，其特征在于：所述步骤 S2 中的十六烷基三甲基溴化氨的总量为蒙脱土的阳离子交换总量的 0.6~0.8 倍。

5、根据权利要求 1 所述的一种合成混合改性有机蒙脱土的方法，其特征在于：所述步骤 S1 中对蒙脱土进行有机改性的具体步骤为：

(1) 将钠蒙脱土分散到水中，得到蒙脱土分散溶液；

(2) 向步骤 (1) 的蒙脱土分散溶液中加入酸化的聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯溶液，搅拌；

(3) 步骤 (2) 中搅拌结束后离心，弃去上清液，得到沉淀物；

(4) 用水清洗步骤 (3) 中得到的沉淀物，得到聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯改性蒙脱土。

6、根据权利要求 1 所述的一种合成混合改性有机蒙脱土的方法，其特征在于：所述步骤 S2 中对聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯改性蒙脱土进行再有机改性的具体步骤为：

(1) 将聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯改性蒙脱土分散到水中，得到聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯改性蒙脱土分散溶液；

(2) 向步骤 (1) 的聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯改性蒙脱土分散溶液中加入十六烷基三甲基溴化氨溶液，搅拌；

(3) 步骤 (2) 中搅拌结束后离心，弃去上清液，得到沉淀物；

(4) 用水清洗步骤 (3) 中得到的沉淀物，得到混合改性有机蒙脱土。

7、一种混合改性有机蒙脱土，其特征在于：采用权利要求 1~6 任意一项所述的合成混合改性有机蒙脱土的方法合成得到。

8、一种采用混合改性有机蒙脱土高效降解全氟化合物的方法，包括以下步骤：

(i) 将吡啶乙酸溶液和全氟化合物溶液均匀混合；

(ii) 将权利要求 7 所述的混合改性有机蒙脱土分散到步骤 (i) 的混合溶液中，得到反应溶液；

(iii) 使用汞灯对步骤(ii)中得到的反应溶液进行光反应以降解全氟化合物。

9、根据权利要求8所述的一种高效降解全氟化合物的方法，其特征在于：所述步骤(ii)还包括调节反应溶液的pH值至4.0~10.0。

10、根据权利要求8所述的一种高效降解全氟化合物的方法，其特征在于：所述步骤(iii)的具体步骤为：将步骤(ii)中得到的反应溶液搅拌30分钟后转移至石英反应管内，在好氧环境下，将汞灯浸没到反应溶液中进行降解反应，反应温度控制在 $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

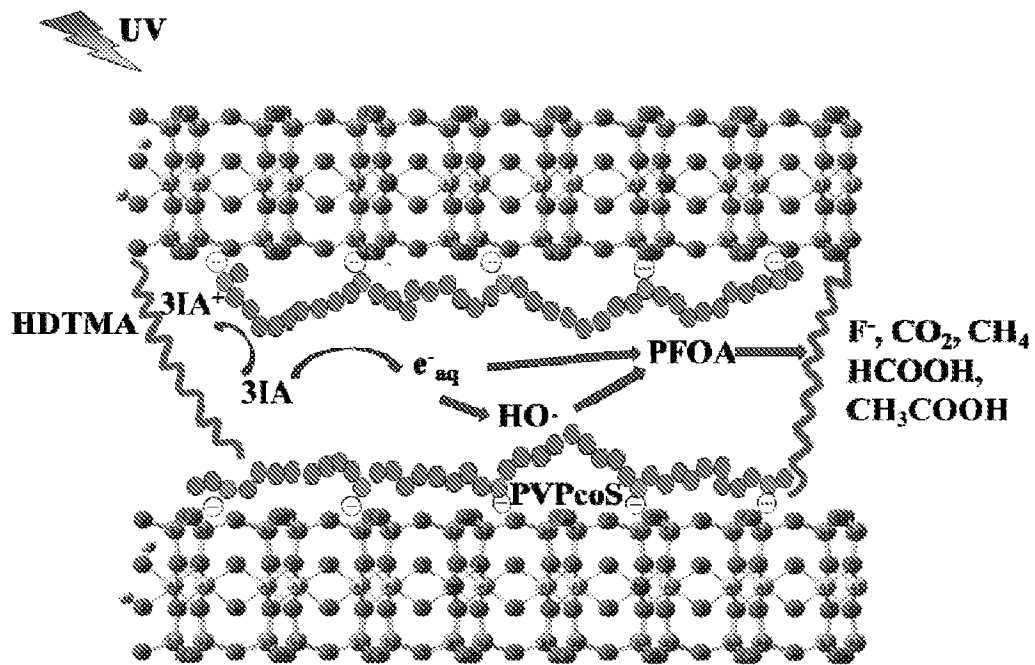


图 1

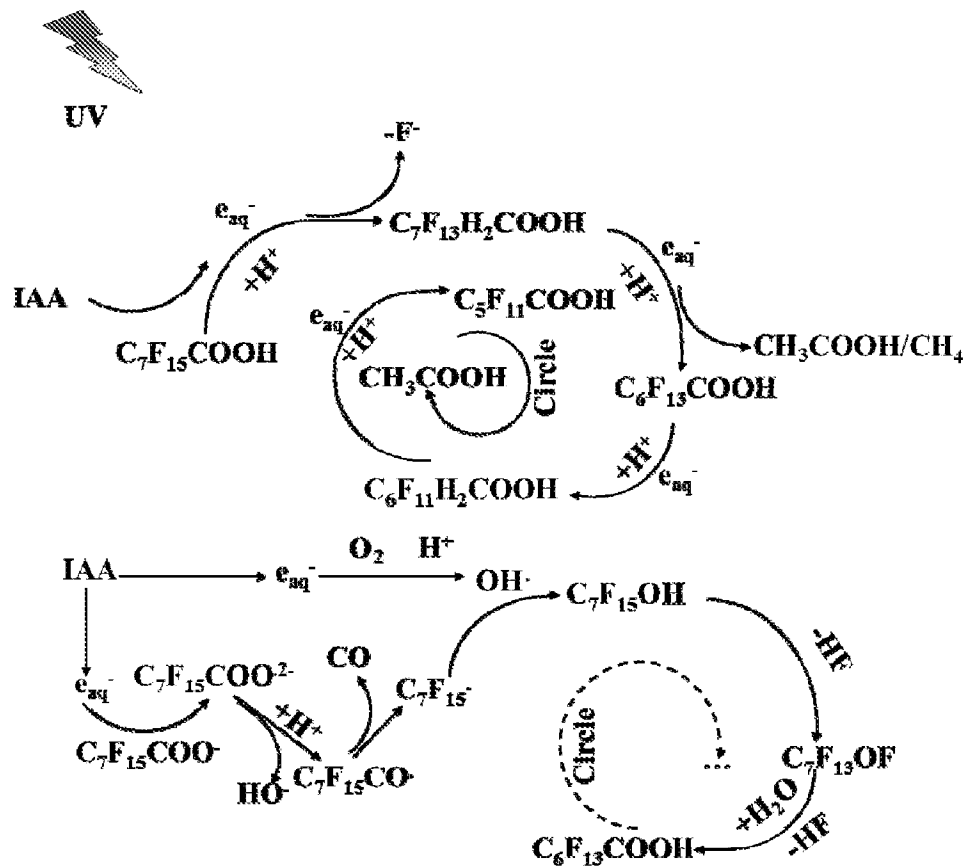


图 2

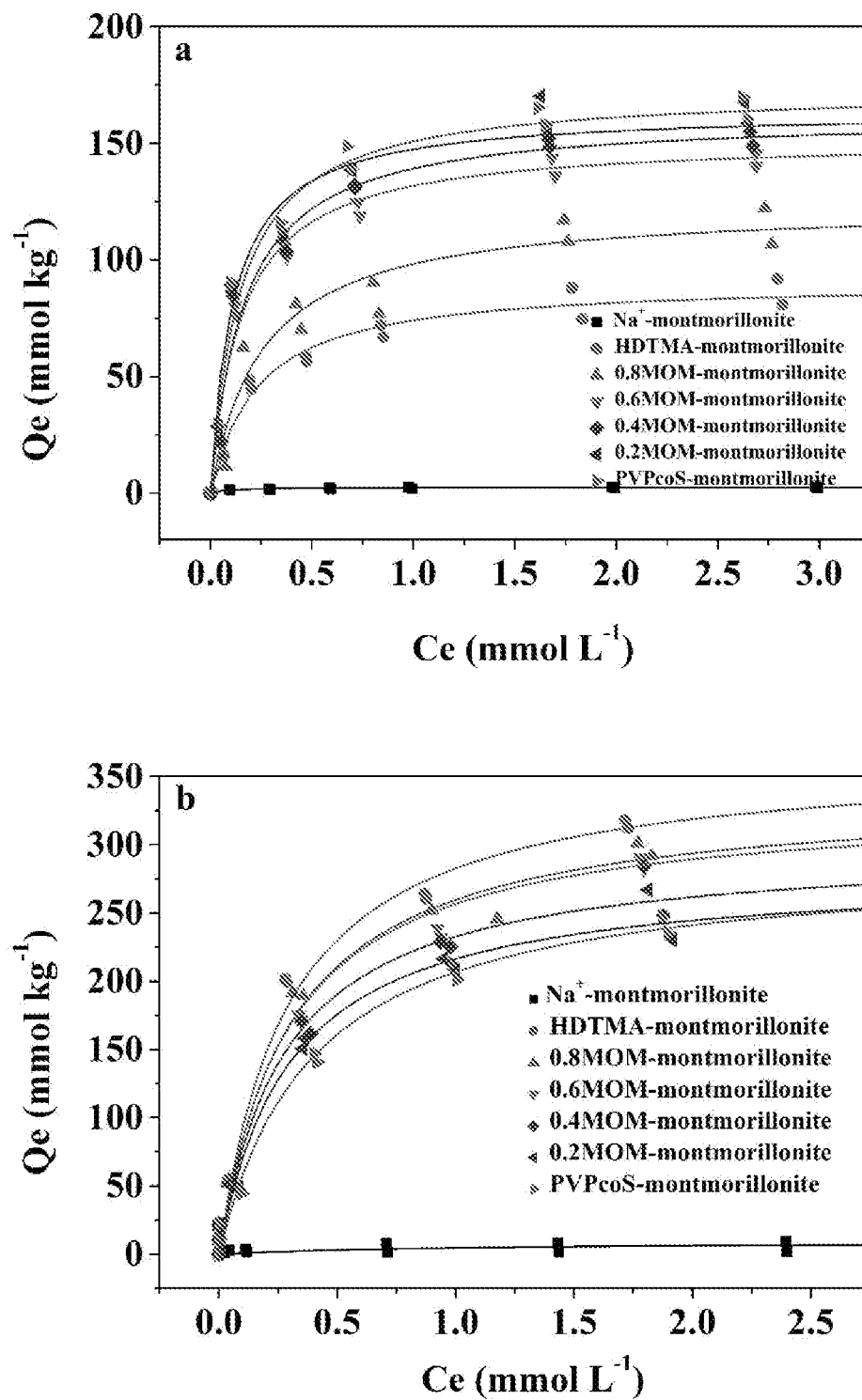


图 3

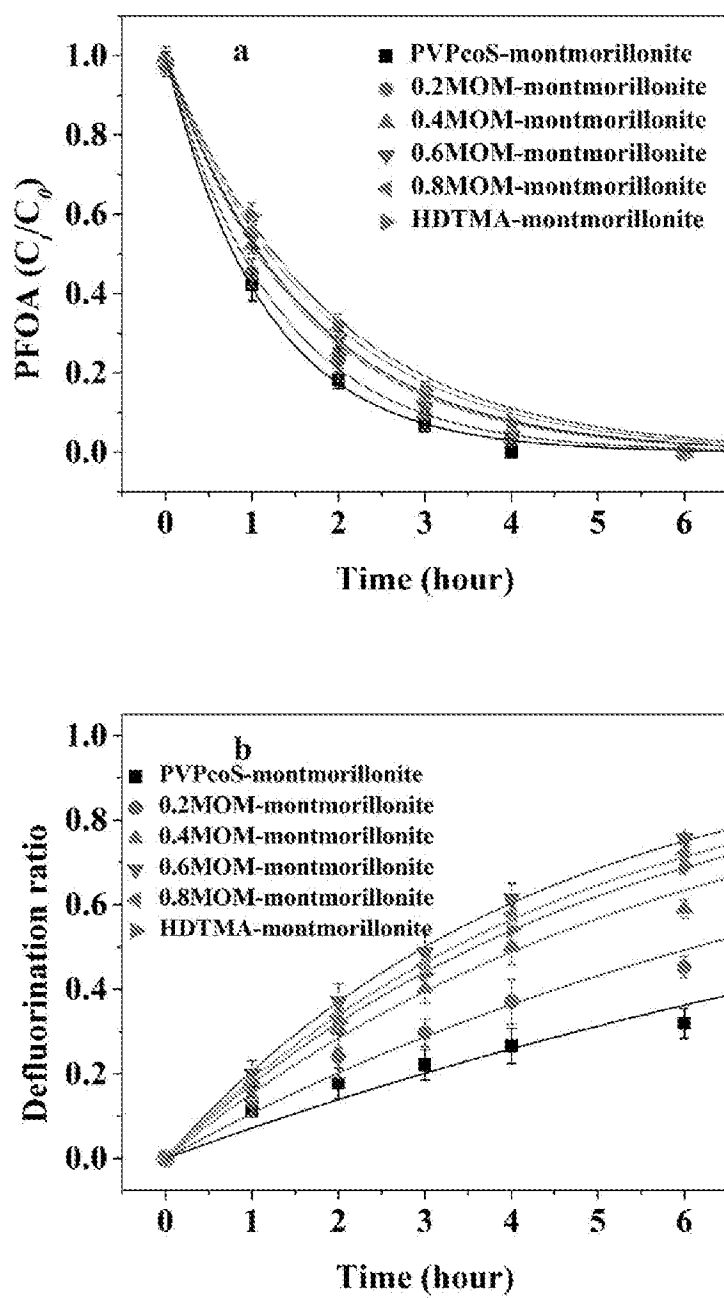


图 4

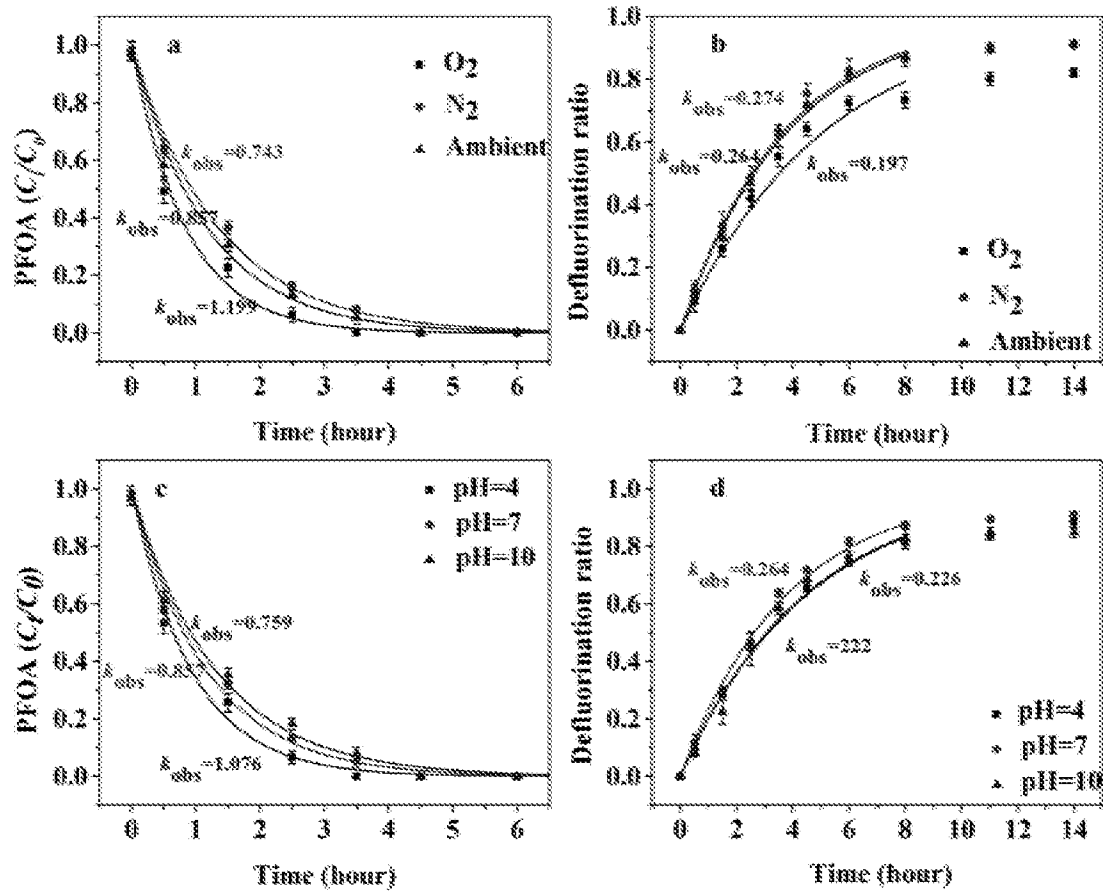


图 5

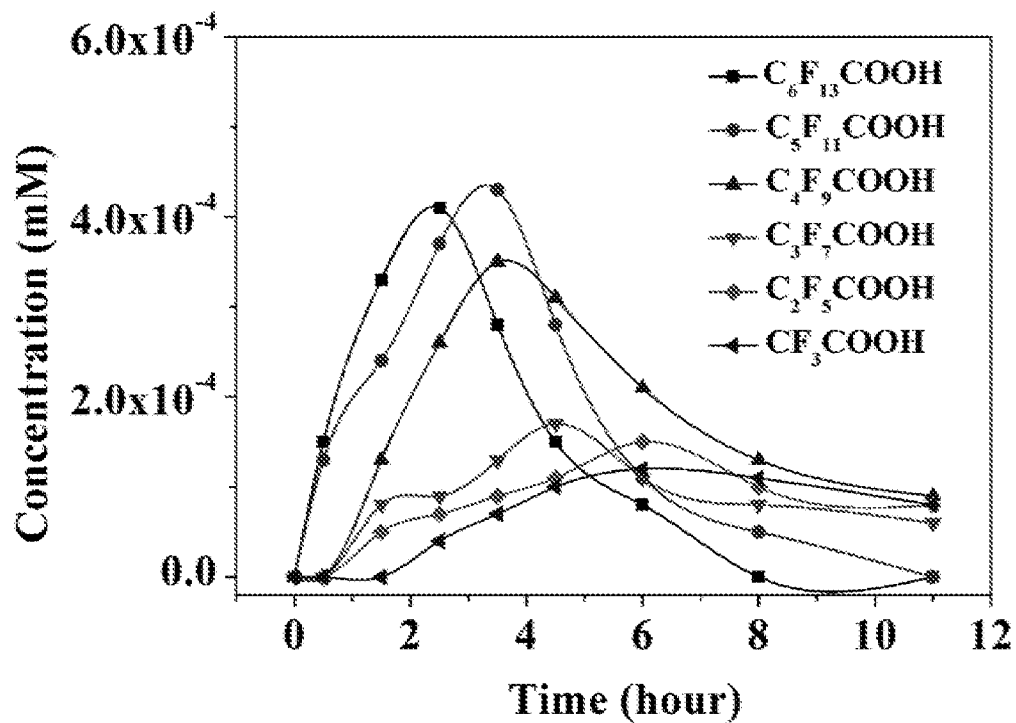


图 6

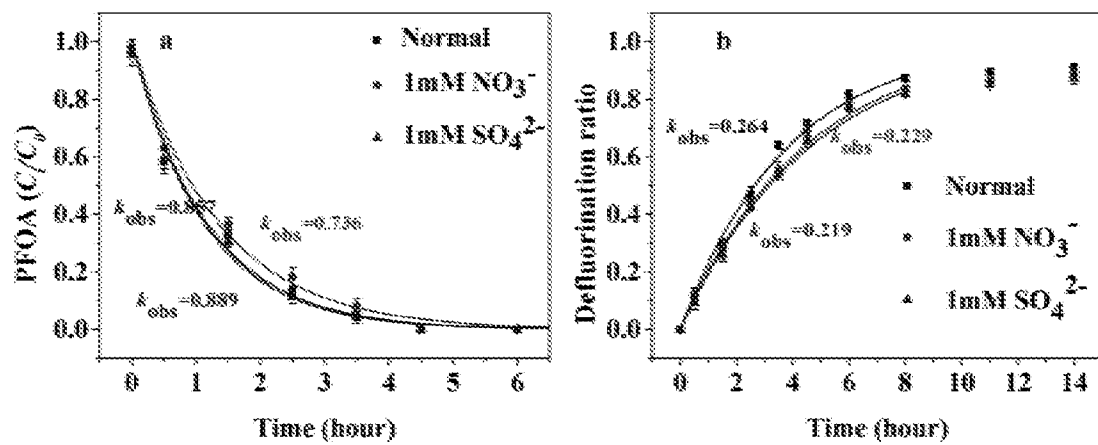


图 7

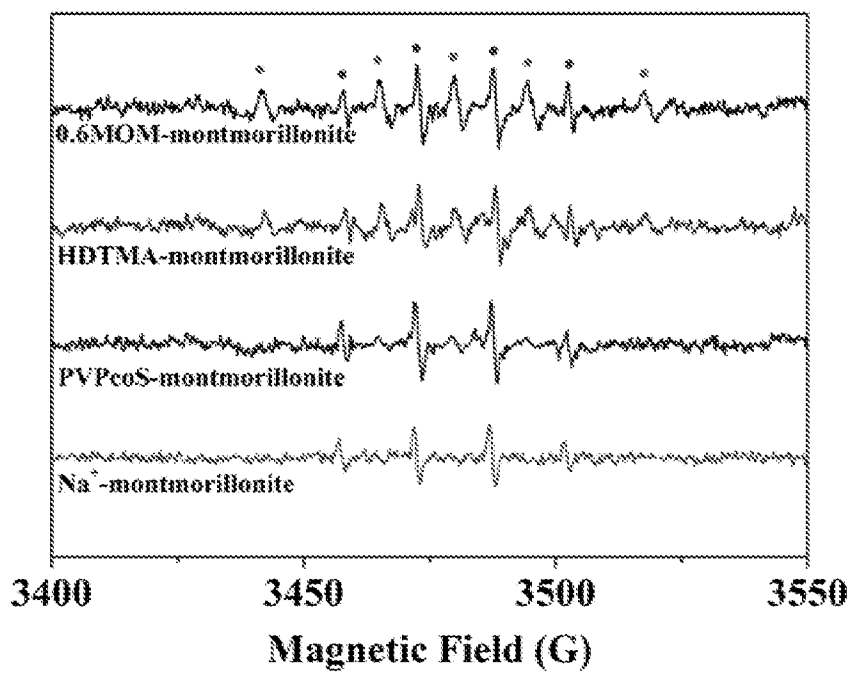


图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/118710

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J20/-;C02F1/-

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, SIPOABS, DWPI, CNTXT, ISI Web of Knowledge, 读秀, DUXIU, 超星科技数字图书馆, CHAOXING, 中国期刊网全文数据库, CJFD: 南京大学, 谷成, 陈张浩, 蒙脱石, 蒙脱土, 全氟辛酸, 聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯, 十六烷基三甲基溴化铵, MMT, montmorillonite, PFOA, perfluorooctanoic acid, poly(4-vinyl-pyridine-co-styrene), HDTMA, hexadecyl trimethyl ammonium bromide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109745962 A (NANJING UNIVERSITY) 14 May 2019 (2019-05-14) claims 1-10 and description, paragraphs 9-33 and 52-60	1-10
X	陈张浩等 (CHEN, Zhanghao et al.). "有机粘土促进下全氟辛酸降解研究 (Study on Perfluorooctanoic Acid Promoted by Organic-MMT)" 持久性有机污染物论坛 2017暨第十二届持久性有机污染物学术研讨会论文集 (Non-official translation: Persistent Organic Pollutants Forum, Proceedings of 2017 and the 12th Symposium on Persistent Organic Pollutants), 17 May 2017 (2017-05-17), p. 349	1-10
A	CN 1438255 A (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY) 27 August 2003 (2003-08-27) entire document	1-10
A	CN 104987727 A (SHANGHAI UNIVERSITY OF ENGINEERING SCIENCE) 21 October 2015 (2015-10-21) entire document	1-10
A	CN 105536198 A (NANJING UNIVERSITY) 04 May 2016 (2016-05-04) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 January 2020

Date of mailing of the international search report

20 January 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/118710

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013123176 A1 (UNIVERSITY OF FLORIDA RESEARCH FOUNDATION INC.) 22 August 2013 (2013-08-22) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/118710

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
CN	109745962	A	14 May 2019	None			
CN	1438255	A	27 August 2003	CN	1216085	C	24 August 2005
CN	104987727	A	21 October 2015	CN	104987727	B	26 September 2017
CN	105536198	A	04 May 2016	US	9896350	B2	20 February 2018
				CN	105536198	B	30 October 2018
				US	2017183246	A1	29 June 2017
WO	2013123176	A1	22 August 2013	US	9936692	B2	10 April 2018
				US	2015056259	A1	26 February 2015

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/118710

A. 主题的分类

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

B01J20/-;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, SIPOABS, DWPI, CNTXT, ISI Web of Knowledge, 读秀, 超星科技数字图书馆, 中国期刊网全文数据库: 南京大学, 谷成, 陈张浩, 蒙脱石, 蒙脱土, 全氟辛酸, 聚-4-乙烯基吡啶苯乙烯, 十六烷基三甲基溴化铵, MMT, montmorillonite, PFOA, perfluorooctanoic acid, poly(4-vinyl-pyridine-co-styrene), HDTMA, hexadecyl trimethyl ammonium bromide

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
PX	CN 109745962 A (南京大学) 2019年 5月 14日 (2019 - 05 - 14) 权利要求1-10, 说明书第9-33, 52-60段	1-10
X	陈张浩等. “有机粘土促进下全氟辛酸降解研究” 持久性有机污染物论坛 2017暨第十二届持久性有机污染物学术研讨会论文集, 2017年 5月 17日 (2017 - 05 - 17), 第349页	1-10
A	CN 1438255 A (上海交通大学) 2003年 8月 27日 (2003 - 08 - 27) 全文	1-10
A	CN 104987727 A (上海工程技术大学) 2015年 10月 21日 (2015 - 10 - 21) 全文	1-10
A	CN 105536198 A (南京大学) 2016年 5月 4日 (2016 - 05 - 04) 全文	1-10
A	W0 2013123176 A1 (UNIVERSITY OF FLORIDA RESEARCH FOUNDATION INC.) 2013年 8月 22日 (2013 - 08 - 22) 全文	1-10

☐ 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

2020年 1月 9日

国际检索报告邮寄日期

2020年 1月 20日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(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

授权官员

邹帅

电话号码 (86-10)53962730

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/118710

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	109745962	A	2019年 5月 14日	无			
CN	1438255	A	2003年 8月 27日	CN	1216085	C	2005年 8月 24日
CN	104987727	A	2015年 10月 21日	CN	104987727	B	2017年 9月 26日
CN	105536198	A	2016年 5月 4日	US	9896350	B2	2018年 2月 20日
				CN	105536198	B	2018年 10月 30日
				US	2017183246	A1	2017年 6月 29日
WO	2013123176	A1	2013年 8月 22日	US	9936692	B2	2018年 4月 10日
				US	2015056259	A1	2015年 2月 26日