(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
2023 年 4 月 27 日 (27.04.2023)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2023/065652 A1

(51) 国际专利分类号:
B01J 20/02 (2006.01) *C02F 1/70* (2006.01)
B01J 20/32 (2006.01) *C02F 1/72* (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01) *C02F 1/30* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/093008

(22) 国际申请日: 2022 年 5 月 16 日 (16.05.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202111208776.9 2021年10月18日 (18.10.2021) 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 210008 (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 210008 (CN)。 陈张浩 (CHEN, Zhanghao); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路22号, Jiangsu 210008 (CN)。 滕影 (TENG, Ying); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路22号, Jiangsu 210008 (CN)。 米娜 (MI, Na); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路22号, Jiangsu 210008 (CN)。 李晨 (LI, Chen); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路22号, Jiangsu 210008 (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,

(54) **Title:** SPHALERITE MATERIAL HAVING AMINATED SURFACE DEFECTS, PREPARATION METHOD THEREOF, AND USE THEREOF IN DEGRADATION OF PERFLUORINATED COMPOUND

(54) **发明名称:** 一种胺化表面缺陷闪锌矿材料、制备方法及其在降解全氟化合物中的应用

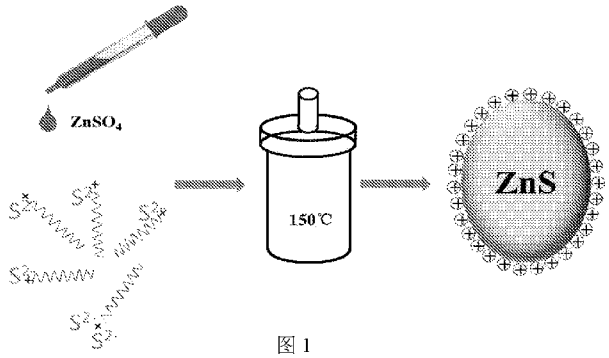


图 1

(57) **Abstract:** The present invention belongs to the field of persistent pollutant degradation. Disclosed are a sphalerite material having aminated surface defects, a preparation method therefor, and a use thereof in the degradation of a perfluorinated compound. In the present invention, a cationic surfactant is introduced into a synthesis process of sphalerite to thus carry out surface amination on the sphalerite and induce the formation surface crystal defects, thereby obtaining a novel sphalerite material having aminated surface defects; the material shows extremely strong adsorbability on perfluorinated compounds (PFCs) and extremely strong photoreductivity, and can greatly promote the degradation and defluorination of PFCs when used in a perfluorinated polluted water body, thereby solving problems such as having low degradation efficiency and reaction conditions being harsh that exist in the current perfluorinated compound degradation technology.

(57) **摘要:** 本发明公开了一种胺化表面缺陷闪锌矿材料、制备方法及其在降解全氟化合物中的应用, 属于持久性污染物降解领域。本发明通过在闪锌矿的合成过程中加入阳离子表面活性剂而对闪锌矿进行表面胺化并诱导形成表面晶体缺陷, 得到一种新型的胺化表面缺陷闪锌矿材料, 该材料表现出对全氟化合物(PFCs)极强的吸附性和极强的光还原性, 应用在全氟污染水体中, 能够大大促进PFCs降解和脱氟, 解决现有降解全氟化合物技术存在的降解效率低、反应条件苛刻等问题。

WO 2023/065652 A1

[见续页]

CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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：

— 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))。

一种胺化表面缺陷闪锌矿材料、制备方法及其在降解全氟化合物中的应用

技术领域

本发明属于持久性污染物降解领域，更具体地说，涉及一种胺化表面缺陷闪锌矿材料、制备方法及其在降解全氟化合物中的应用。

背景技术

作为一类新兴污染物，全氟化合物因其较强的稳定性，潜在的毒性近年来引起了广泛的关注（Giesy, J. P.; Kannan, K., Perfluorochemical surfactants in the environment. Environmental science & technology 2002, 36, (7), 146A-152A. Giesy, J. P.; Kannan, K., Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. Environmental Science & Technology 2001, 35, (7), 1339-1342. Paul, A. G.; Jones, K. C.; Sweetman, A. J., A First Global Production, Emission, And Environmental Inventory For Perfluorooctane Sulfonate. Environmental science & technology 2009, 43, (2), 386-392.）。这其中，全氟辛酸（PFOA）和全氟辛烷磺酸（PFOS）是在环境中最为广泛检出的两种物质（Poothong, S.; Thomsen, C.; Padilla-Sanchez, J. A.; Papadopoulou, E.; Haug, L. S., Distribution of Novel and Well-Known Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFASs) in Human Serum, Plasma, and Whole Blood. Environmental science & technology 2017, 51, (22), 13388-13396. Lorber, M.; Egeghy, P. P., Simple intake and pharmacokinetic modeling to characterize exposure of Americans to perfluoroctanoic acid, PFOA. Environmental science & technology 2011, 45, (19), 8006-8014.）。最近，为了消除这类物质对生态环境以及人体的不良影响，国际社会已经将 PFOA 和 PFOS 分别列入到斯德哥尔摩公约的污染物优先控制名单。美国国家环保署也建立了 PFOA 和 PFOS 的饮用水健康风险指标为 70 ng L^{-1}（Xiao, L.; Ling, Y.; Alsbaiee, A.; Li, C.; Helbling, D. E.; Dichtel, W. R., beta-Cyclodextrin Polymer Network Sequesters Perfluorooctanoic Acid at Environmentally Relevant Concentrations. J Am Chem Soc 2017, 139, (23), 7689-7692.）。尽管多方面都在努力减少该类污染物造成的环境影响，但是这类污染物造成的环境问题仍然层出不穷。

为了有效控制该类污染物，先前的研究发明了多种去除水体中全氟污染物的技术，包括基于碳材料的吸附技术，基于电化学的氧化还原技术，基于硫酸根自由基和水合电子的自由基的去除技术（McCleaf, P.; Englund, S.; Ostlund, A.; Lindegren, K.; Wiberg, K.; Ahrens, L., Removal efficiency of multiple poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water

using granular activated carbon (GAC) and anion exchange (AE) column tests. Water Research 2017, 120, 77-87. Li, X.; Chen, S.; Quan, X.; Zhang, Y., Enhanced Adsorption of PFOA and PFOS on Multiwalled Carbon Nanotubes under Electrochemical Assistance. Environmental Science & Technology 2011, 45, (19), 8498-8505. Niu, J.; Lin, H.; Xu, J.; Wu, H.; Li, Y. Electrochemical mineralization of perfluorocarboxylic acids (PFCAs) by ce-doped modified porous nanocrystalline PbO2 film electrode. Environmental Science & Technology 2012, 46, 10191-10198. Trojanowicz, M.; Bojanowska-Czajka, A.; Bartosiewicz, I.; Kulisa, K. Advanced Oxidation/Reduction Processes treatment for aqueous perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctanesulfonate (PFOS) – A review of recent advances. Chemical Engineering Journal 2018, 336, 170–199. 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, 10554. Qu, Y.; Zhang, C.; Li, F.; Chen, J.; Zhou, Q. Photo-reductive defluorination of perfluorooctanoic acid in water. Water Research 2010, 44, 2939.)。但是，由于全氟化合物的疏水疏脂性质及其结构稳定性，一般的活性碳材料对该类污染物的去除效率较低，生物化学技术对该类污染物几乎无效，而电化学氧化技术和硫酸根自由基对该类污染物的去除不彻底。

此外，虽然基于水合电子的高级还原技术被认为可以完全将全氟污染物降解破坏，是一种潜在的应用技术。但是，较强的还原性也使得基于水合电子的反应在有氧、中性条件下效率极低，创造有利于水合电子的化学反应环境（碱性、厌氧）也会大大提高该类技术的使用成本和应用难度。

发明内容

1. 要解决的问题

针对现有全氟化合物降解技术存在降解效率低的问题，本发明提供一种胺化表面缺陷闪锌矿材料、制备方法及其在降解全氟化合物中的应用。本发明通过在闪锌矿的合成过程中加入阳离子表面活性剂而对闪锌矿进行表面胺化并诱导形成表面晶体缺陷，得到胺化的表面缺陷闪锌矿材料，该材料表现出对全氟化合物极强的吸附性和极强的光还原性。将该材料应用在全氟污染水体中，能够极大地提高降解过程中的光生电子利用率，同时降低氧气和质子带来的副反应，实现有效提高全氟化合物的降解效率。

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：

本发明的一种胺化表面缺陷闪锌矿材料，其特征在于：包含伯胺或仲胺基团，同时具有表面锌缺陷。

本发明的一种胺化表面缺陷闪锌矿材料的制备方法，包括分别配置硫酸锌溶液 A，硫化钠与阳离子表面活性剂的混合溶液 B；而后将硫酸锌溶液 A 与混合溶液 B 混合，搅拌，进行水热反应，得到胺化表面缺陷闪锌矿材料。

优选地，所述混合溶液 B 中，硫化钠与阳离子表面活性剂之间的物质的量比为 82：1~ 82：5。

优选地，将硫酸锌溶液 A 与混合溶液 B 混合后，所述硫酸锌、硫化钠与阳离子表面活性剂之间的物质的量比为 74：82：1~74：82：5。

优选地，所述阳离子表面活性剂为季铵盐阳离子表面活性剂，包括十二烷基三甲基溴化铵、十四烷基三甲基溴化铵和十六烷基三甲基溴化铵中的一种或多种。

优选地，在搅拌的条件下，将硫酸锌溶液 A 和混合溶液 B 进行混合，并在 50~70℃下搅拌 2~4 小时，而后在 140~160℃下进行水热反应 15~17 小时，得到胺化表面缺陷闪锌矿材料。

优选地，本发明的一种胺化表面缺陷闪锌矿材料的制备方法，包括以下具体步骤：

S10、分别配置 10.8 g L^{-1} 的七水合硫酸锌溶液 35 mL 作为硫酸锌溶液 A，以及 9.9 g L^{-1} 的九水合硫化钠和 1.5 mM 十六烷基三甲基溴化铵的混合溶液 35 mL 作为混合溶液 B；

S20、在搅拌的条件下，将硫酸锌溶液 A 与混合溶液 B 混合，并在 50~70℃下搅拌 2~4 小时，而后在 140~160℃下进行水热反应 15~17 小时，得到胺化表面缺陷闪锌矿材料；

S30、对步骤 S20 中得到的胺化表面缺陷闪锌矿材料进行洗涤，冻干。

本发明的一种胺化表面缺陷闪锌矿材料在降解全氟化合物中的应用，包括将上述的胺化表面缺陷闪锌矿材料与全氟化合物混合，而后对胺化表面缺陷闪锌矿材料与全氟化合物的混合体系进行光照，实现光反应以降解全氟化合物。

优选地，所述胺化表面缺陷闪锌矿材料与全氟化合物之间的质量比为 10：1~10：10。

优选地，在对胺化表面缺陷闪锌矿材料与全氟化合物的混合体系进行光照之前，调节所述混合体系的 pH 值为 4~10。

优选地，所述光反应的反应时间为 2~4 小时，反应温度为 20~30℃。

优选地，采用高压汞灯对胺化表面缺陷闪锌矿材料与全氟化合物的混合体系进行光照，所述高压汞灯是功率为 500W 的汞灯。

3. 有益效果

相比于现有技术，本发明的有益效果为：

（1）本发明的一种胺化表面缺陷闪锌矿材料的制备方法，基于宽禁带半导体闪锌矿，使用十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）对闪锌矿表面进行胺化，胺化后的闪锌矿能够大大促进其对全氟污染物的吸附；

（2）本发明的一种胺化表面缺陷闪锌矿材料的制备方法，使用 CTAB 胺化闪锌矿的同时，所引入的溴离子能够使闪锌矿表面形成缺陷，这种胺化的表面缺陷闪锌矿具有更强的光还原性和光生载流子分离效率，大大促进了其对吸附在表面的全氟污染物的降解效率；

（3）本发明的一种胺化表面缺陷闪锌矿材料，可以通过与全氟污染物上的阴离子头部通过电子重排，从而实现全氟污染物的快速富集，并且胺化的表面缺陷闪锌矿产生的强光还原性的光生电子会把吸附在其表面的全氟污染物降解脱氟，实现了在好氧和弱酸性条件下对污染物的快速降解和脱氟；

（4）本发明的一种胺化表面缺陷闪锌矿材料在降解全氟化合物中的应用，不需要添加任何的助催化剂和电子供体，吸附在胺化表面缺陷闪锌矿上的全氟污染物同时充当了氧化剂和还原剂，该应用方法不会对环境造成二次污染，实现了绿色环境友好。

附图说明

图 1 为本发明的一种胺化表面缺陷闪锌矿材料的合成路径示意图；

图 2 为本发明的一种胺化表面缺陷闪锌矿材料降解全氟化合物的原理示意图；

图 3 为本发明的一种胺化表面缺陷闪锌矿材料的透射电镜和表面微区分析图；

图 4 为本发明的一种胺化表面缺陷闪锌矿材料的电子顺磁共振图；

图 5 为本发明的一种胺化表面缺陷闪锌矿材料的红外光谱图；

图 6 为本发明的一种胺化表面缺陷闪锌矿材料的氯酰测试图；

图 7 为本发明的一种胺化表面缺陷闪锌矿材料的 X 射线光电子能谱图；

图 8 为本发明的一种胺化表面缺陷闪锌矿材料的紫外吸收图；

图 9 为本发明的一种胺化表面缺陷闪锌矿材料的荧光图；

图 10 为本发明的一种胺化表面缺陷闪锌矿材料对 PFOA 的吸附热力学图；

图 11 为本发明的一种胺化表面缺陷闪锌矿材料对 PFOA 的吸附动力学图；

图 12 为本发明的一种胺化表面缺陷闪锌矿材料对 PFOA 的降解动力学图；

图 13 为 pH 对本发明的一种胺化表面缺陷闪锌矿材料降解 PFOA 体系影响的动力学图；

图 14 为本发明的一种胺化表面缺陷闪锌矿材料降解 PFOA 的多次循环利用图；

图 15 为本发明的一种胺化表面缺陷闪锌矿材料对 PFOS 的降解动力学图。

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。

如图 1 所示，本发明的一种胺化表面缺陷闪锌矿材料的制备方法，包括以下步骤：

S10、分别配置硫酸锌溶液 A，硫化钠与阳离子表面活性剂的混合溶液 B；其中，所述阳离子表面活性剂为季铵盐阳离子表面活性剂，包括十二烷基三甲基溴化铵、十四烷基三甲基

溴化铵和十六烷基三甲基溴化铵中的一种或多种；并且所述混合溶液 B 中，硫化钠与阳离子表面活性剂之间的物质的量比为 82：1~ 82：5；

S20、在搅拌的条件下，将硫酸锌溶液 A 与混合溶液 B 混合，所述硫酸锌、硫化钠与阳离子表面活性剂之间的物质的量比为 74：82：1~74：82：5；并且在 50~70℃下水热搅拌 2~4 小时，控制搅拌速度范围为 50~100 rmp；而后将反应物转移到 100 mL 的特氟龙反应釜中进行水热反应，水热反应的反应温度为 140~160℃，水热反应的反应时间为 15~17 小时，反应后得到固体沉淀物；

S30、对固体沉淀物进行离心分离，使用 100 mL 的甲醇和超纯水分别洗涤八次，得到胺化表面缺陷闪锌矿材料，收集冻干备用。

采用本发明的一种胺化表面缺陷闪锌矿材料降解全氟化合物的方法，包括将上述的胺化表面缺陷闪锌矿材料与全氟化合物混合，其中所述胺化表面缺陷闪锌矿材料与全氟化合物之间的质量比为 10：1~10：10，并且调节胺化表面缺陷闪锌矿材料与全氟化合物的混合体系的 pH 值为 4~10；而后将所述混合体系装入圆柱形石英光反应管（具体地 d = 1 cm，h=15 cm）中，使用配有 500 W 高压汞灯的光反应仪对所述混合体系进行光照，实现光反应以降解全氟化合物，其中光反应的反应时间控制为 2~4 小时，反应温度为 20~30℃。

需要说明的是，本发明在闪锌矿的合成过程中，由于加入一定量的季铵盐阳离子表面活性剂，使得阳离子表面活性剂对闪锌矿进行表面胺化，并诱导形成表面晶体缺陷，得到胺化的表面缺陷闪锌矿材料。如图 2 所示，该胺化的表面缺陷闪锌矿材料表现出两方面的优势：一方面，这种胺化的表面缺陷闪锌矿可以通过与全氟化合物上的阴离子头部通过电子重排，从而实现对水溶液中的全氟污染物快速富集；另一方面，这种胺化的表面缺陷闪锌矿产生的光生电子表现出更强光还原性和更强的载流子分离效率，这大大提高了光生电子的利用效率，能够实现在好氧和弱酸性条件下对 PFASs 的快速降解和脱氟。

利用胺化表面缺陷闪锌矿对全氟污染物极强的吸附性以及极强的光还原性，对全氟化合物污染水体进行处理，有效提高 PFASs 在环境状态下的降解效率，简化现有应用技术体系，实现绿色环境友好的处理，本发明的胺化表面缺陷闪锌矿具有较高的全氟化合物降解的应用价值。

实施例 1

本实施例的一种胺化表面缺陷闪锌矿材料的制备方法，包括以下步骤：

S10、分别配置 10.8 g L^{-1} 的七水合硫酸锌溶液 35 mL 为硫酸锌溶液 A，9.9 g L^{-1} 和 1.5 mM 的九水合硫化钠与十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）的混合溶液 35 mL 为混合溶液 B，其中所

述混合溶液 B 中，硫化钠与阳离子表面活性剂之间的物质的量比为 82：3；

S20、在搅拌的条件下，将硫酸锌溶液 A 与混合溶液 B 混合，所述硫酸锌、硫化钠与阳离子表面活性剂之间的物质的量比为 74：82：3；并且在 60℃下水热搅拌 3 小时，控制搅拌速度范围为 50~100 rmp；而后将反应物转移到 100 mL 的特氟龙反应釜中进行水热反应，水热反应的反应温度为 150℃，水热反应的反应时间为 16 小时，反应后得到固体沉淀物；

S30、对固体沉淀物进行离心分离，使用 100 mL 的甲醇和超纯水分别洗涤八次，得到胺化表面缺陷闪锌矿材料，收集冻干备用。

对比例 1

本对比例的基本内容同实施例 1，不同之处在于：在闪锌矿的合成过程中，不添加十六烷基三甲基溴化铵阳离子表面活性剂。

本对比例的普通闪锌矿的制备方法，包括以下步骤：

S10、分别配置 10.8 g L^{-1} 的七水合硫酸锌溶液 35 mL 为硫酸锌溶液 A，9.9 g L^{-1} 的九水合硫化钠溶液 35 mL 为溶液 B；

S20、在搅拌的条件下，将硫酸锌溶液 A 与溶液 B 混合，并且在 60℃下水热搅拌 3 小时，控制搅拌速度范围为 50~100 rmp；而后将反应物转移到 100 mL 的特氟龙反应釜中进行水热反应，水热反应的反应温度为 150℃，水热反应的反应时间为 16 小时，反应后得到固体沉淀物；

S30、对固体沉淀物进行离心分离，使用 100 mL 的甲醇和超纯水分别洗涤八次，得到普通闪锌矿材料，收集冻干备用。

实施例 2

本实施例通过透射电镜表征胺化表面缺陷闪锌矿，其步骤为：

（1）将实施例 1 的胺化表面缺陷闪锌矿材料分散到乙醇中，分散浓度为 100 mg L^{-1}，超声分散之后取 10 μL 滴加在碳网上，自然干燥后备用。同样的方法制备对比例 1 的普通闪锌矿样品。

（2）将步骤（1）中制得的样品放入透射电镜中进行拍摄，拍摄图片如图 3 所示。图 3a 和图 3c 分别示出普通闪锌矿材料的透射电镜图和表面微区分析图，图 3b 和图 3d 分别示出胺化表面缺陷闪锌矿材料的透射电镜图和表面微区分析图。

由此可以得出结论：普通闪锌矿具有较强的团聚性，而胺化的表面缺陷闪锌矿具有较好的分散性。此外，表面结构分析发现，这种胺化的表面缺陷闪锌矿表面具有缺陷性质。

实施例 3

本实施例通过电子顺磁共振表征胺化表面缺陷闪锌矿，其步骤为：

（1）分别称取 0.1g 的对比例 1 的普通闪锌矿和实施例 1 的胺化表面缺陷闪锌矿至于内径为 0.5 mm 的石英管中；

（2）将步骤（1）中得到的两种样品分别通过电子顺磁共振测试，具体如图 4 所示。

由此可以得出结论：普通闪锌矿没有形成缺陷，而胺化的表面缺陷闪锌矿有明显的锌缺陷信号。

实施例 4

本实施例通过红外光谱表征胺化表面缺陷闪锌矿，其步骤为：

（1）分别称取 10 mg 的 CTAB 和实施例 1 的胺化表面缺陷闪锌矿与 KBr 混合，压片；

（2）将步骤（1）中得到的两种样品压片使用红外光谱检测，测试结果具体如图 5 所示。

由此可以得出结论：自组装方法合成的胺化表面缺陷闪锌矿中 CTAB 转化为伯胺或仲胺。

实施例 5

本实施例通过氯醌测试表征胺化表面缺陷闪锌矿，其步骤为：

（1）分别称取 10 mg 的 CTAB 和实施例 1 的胺化表面缺陷闪锌矿；

（2）将步骤（1）中的两种样品分别倒入 10 mL 的含有 3 mM 乙醛和 3 mM 氯苯胺的混合溶液，摇晃后拍照，结果如图 6 所示，左试管为 CTAB 溶液，右试管为胺化缺陷闪锌矿分散液。

由此可以得出结论：自组装方法合成的胺化表面缺陷闪锌矿中 CTAB 转化为伯胺或仲胺。

实施例 6

本实施例通过 X 射线光电子能谱表征胺化表面缺陷闪锌矿，其步骤为：

（1）分别称取少量的对比例 1 的普通闪锌矿和实施例 1 的胺化表面缺陷闪锌矿，将样品在铟箔上压制样品；

（2）然后使用 X 射线光电子能谱仪采集步骤（1）中样品的谱图，将收集的谱图利用 C 1s 峰矫正，测试结果如图 7。

由此可以得出结论：自组装方法合成的胺化表面缺陷闪锌矿中形成伯胺或仲胺官能团。

实施例 7

本实施例通过固体紫外分光光度计测试胺化表面缺陷闪锌矿的光学吸收性能，其步骤为：

（1）分别取少量的对比例 1 的普通闪锌矿和实施例 1 的胺化表面缺陷闪锌矿，抹在填满硫酸钡作为参考背景的样品池中；

（2）将步骤（1）中得到的两种样品通过固体紫外分光光度计测试，具体如图 8 所示。

由此可以得出结论：胺化的表面缺陷闪锌矿相比普通闪锌矿具有了更强的紫外吸收，光吸收范围也向红光偏移。

实施例 8

本实施例通过固体荧光测试胺化表面缺陷闪锌矿的荧光发射强度，其步骤为：

（1）分别取少量的对比例 1 的普通闪锌矿和实施例 1 的胺化表面缺陷闪锌矿，抹在荧光测试样品池中；

（2）将步骤（1）中得到的两种样品通过固体荧光测试仪测试，具体如图 9 所示。

由此可以得出结论：胺化的荧光发射强度减弱，表明胺化的表面缺陷的闪锌矿光生载流子分离效率提升。

实施例 9

本实施例主要考察胺化的表面缺陷闪锌矿对 PFOA 的吸附热力学，其步骤为；

（1）准备初始浓度 0 到 600 mg L^{-1} 的 PFOA 溶液各 10 mL，分别加入 7.5 mg 的两种不同闪锌矿（对比例 1 的普通闪锌矿和实施例 1 的胺化表面缺陷闪锌矿），密封后室温下震荡 12 h，离心取上清液测定 PFOA 浓度；

（2）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 在普通闪锌矿上的最大吸附量为 Ce (mmol/kg) = 0.0502，PFOA 在胺化的表面缺陷闪锌矿上的最大吸附量 Ce (mmol/kg) = 0.201，具体如图 10 所示。

由此可以得出结论：胺化的表面缺陷闪锌矿对 PFOA 的吸附能力显著提升。

实施例 10

本实施例主要考察胺化的表面缺陷闪锌矿对 PFOA 的吸附效率，其步骤为；

准备一系列初始浓度为 10 mg L^{-1} 的 PFOA 溶液各 10 mL，分别加入 7.5 mg 的两种不同闪锌矿（对比例 1 的普通闪锌矿和实施例 1 的胺化表面缺陷闪锌矿），密封后室温下震荡，在 10 min 后分别取出两份作为平行样品离心取上清液测定 PFOA 浓度，具体如图 11 所示。

由此可以得出结论：胺化的表面缺陷闪锌矿对 PFOA 的吸附速率显著增强。

实施例 11

本实施例主要考察胺化的表面缺陷闪锌矿对 PFOA 的降解动力学，其步骤为：

（1）分别配制含有 10 mg L^{-1} 的 PFOA 和 0.75 g L^{-1} 的不同闪锌矿混合溶液（所述闪锌矿分别为对比例 1 的普通闪锌矿和实施例 1 的胺化表面缺陷闪锌矿），用不同浓度的 NaOH 调节反应液 pH 到 6；

（2）将步骤（1）中得到的反应液装入圆柱形石英光反应管（d = 1 cm, h=15 cm），使用配有 500 W 高压汞灯的 XPA-7 光反应仪作为触发器进行光反应。反应温度控制在 25±2℃，反应时间为 3 小时。取样时间分别设置为 0 h，0.5 h，1 h，1.5 h，2 h，3 h。每个时间点取出三根光反应管测定 PFOA 的降解率和脱氟率，如图 12 所示。

由此可以得出结论：胺化的表面缺陷闪锌矿显著促进了 PFOA 的降解和脱氟。

实施例 12

本实施例主要考察 pH 对胺化表面缺陷闪锌矿降解 PFOA 的影响，其步骤为：

（1）配制含有 10 mg L^{-1} 的 PFOA 和 0.75 g L^{-1} 的实施例 1 的胺化表面缺陷闪锌矿混合溶液，用不同浓度的 NaOH 调节反应液初始 pH 到 4，6，8，10；

（2）将步骤（1）中得到的反应液装入圆柱形石英光反应管（d = 1 cm, h=15 cm），使用配有 500 W 高压汞灯的 XPA-7 光反应仪进行光反应。反应温度控制在 25±2℃，反应时间为 3 小时。取样时间分别设置为 0 h，0.5 h，1 h，1.5 h，2 h，3 h。每个时间点取出三根光反应管测定 PFOA 的降解率和脱氟率，如图 13 所示。

由此可以得出结论：酸性条件下，胺化表面缺陷闪锌矿中 PFOA 的降解和脱氟率略有降低，这可能是由于高浓度的质子猝灭了胺化表面缺陷闪锌矿上产生的光生电子，降低了光生电子的利用效率。

实施例 13

本实施例主要考察胺化的表面缺陷闪锌矿降解 PFOA 的多次循环利用效率，其步骤为：

（1）配制含有 10 mg L^{-1} 的 PFOA 和 0.75 g L^{-1} 的实施例 1 的胺化表面缺陷闪锌矿混合溶液，用不同浓度的 NaOH 调节反应液初始 pH 到 6；

（2）将步骤（1）中得到的反应液装入圆柱形石英光反应管（d = 1 cm, h=15 cm），使用配有 500 W 高压汞灯的 XPA-7 光反应仪进行光反应。反应温度控制在 25±2℃，反应 3 小时后取取出三根光反应管测定 PFOA 的降解率和脱氟率；

（3）将步骤（2）中反应后液体离心收集沉淀物，分别用甲醇和水交替洗涤后再按照步骤（1）和（2）重复上述反应并监测体系中 PFOA 的母体浓度和氟离子浓度，结果如图 14 所示。

由此可以得出结论：胺化的表面缺陷闪锌矿具有较强的稳定性，五次循环利用依然表现出对 PFOA 较强的降解和脱氟效率。

实施例 14

本实施例主要考察胺化的表面缺陷闪锌矿对 PFOS 的降解动力学，其步骤为：

（1）分别配制含有 10 mg L^{-1} 的 PFOS 和 0.75 g L^{-1} 的不同闪锌矿混合溶液（所述闪锌矿分别为对比例 1 的普通闪锌矿和实施例 1 的胺化表面缺陷闪锌矿），用不同浓度的 NaOH 调节反应液 pH 到 6；

（2）将步骤（1）中得到的反应液装入圆柱形石英光反应管（d = 1 cm, h=15 cm），使用配有 500 W 高压汞灯的 XPA-7 光反应仪作为触发器进行光反应。反应温度控制在 25±2℃，

反应时间为 3 小时。取样时间分别设置为 0 h，0.5 h，1 h，1.5 h，2 h，3 h。每个时间点取出三根光反应管测定 PFOS 的降解率和脱氟率，如图 15 所示。

由此可以得出结论：胺化的表面缺陷闪锌矿显著促进了 PFOS 的降解和脱氟。

以上示意性的对本发明及其实施方式进行了描述，该描述没有限制性，所用的数据也只是本发明的实施方式之一，实际的数据组合并不局限于此。所以，如果本领域的普通技术人员受其启示，在不脱离本发明创造宗旨的情况下，不经创造性的设计出于该技术方案相似的实施方式及实施例，均应属于本发明的保护范围。

权 利 要 求 书

1、一种胺化表面缺陷闪锌矿材料，其特征在于：包含伯胺或仲胺基团，同时具有表面锌缺陷。

2、一种胺化表面缺陷闪锌矿材料的制备方法，其特征在于：包括分别配置硫酸锌溶液 A，硫化钠与阳离子表面活性剂的混合溶液 B；而后将硫酸锌溶液 A 与混合溶液 B 混合，搅拌，进行水热反应，得到胺化表面缺陷闪锌矿材料。

3、根据权利要求 2 所述的一种胺化表面缺陷闪锌矿材料的制备方法，其特征在于：所述混合溶液 B 中，硫化钠与阳离子表面活性剂之间的物质的量浓度比为 82：1~ 82：5。

4、根据权利要求 2 所述的一种胺化表面缺陷闪锌矿材料的制备方法，其特征在于：将硫酸锌溶液 A 与混合溶液 B 混合后，所述硫酸锌、硫化钠与阳离子表面活性剂之间的物质的量浓度比为 74：82：1~74：82：5。

5、根据权利要求 2 所述的一种胺化表面缺陷闪锌矿材料的制备方法，其特征在于：所述阳离子表面活性剂为季铵盐阳离子表面活性剂，包括十二烷基三甲基溴化铵、十四烷基三甲基溴化铵和十六烷基三甲基溴化铵中的一种或多种。

6、根据权利要求 2 所述的一种胺化表面缺陷闪锌矿材料的制备方法，其特征在于：在搅拌的条件下，将硫酸锌溶液 A 和混合溶液 B 进行混合，并在 50~70℃下搅拌 2~4 小时，而后在 140~160℃下进行水热反应 15~17 小时，得到胺化表面缺陷闪锌矿材料。

7、一种胺化表面缺陷闪锌矿材料在降解全氟化合物中的应用，其特征在于：包括将权利要求 1 所述的胺化表面缺陷闪锌矿材料或权利要求 2-6 中任一项所述的胺化表面缺陷闪锌矿材料与全氟化合物混合，而后对胺化表面缺陷闪锌矿材料与全氟化合物的混合体系进行光照，实现光反应以降解全氟化合物。

8、根据权利要求 7 所述的一种胺化表面缺陷闪锌矿材料在降解全氟化合物中的应用，其特征在于：所述胺化表面缺陷闪锌矿材料与全氟化合物之间的质量浓度比为 10：1~10：10。

9、根据权利要求 7 所述的一种胺化表面缺陷闪锌矿材料在降解全氟化合物中的应用，其特征在于：在对胺化表面缺陷闪锌矿材料与全氟化合物的混合体系进行光照之前，调节所述混合体系的 pH 值为 4~10。

10、根据权利要求 7 所述的一种胺化表面缺陷闪锌矿材料在降解全氟化合物中的应用，其特征在于：所述光反应的反应时间为 2~4 小时，反应温度为 20~30℃。

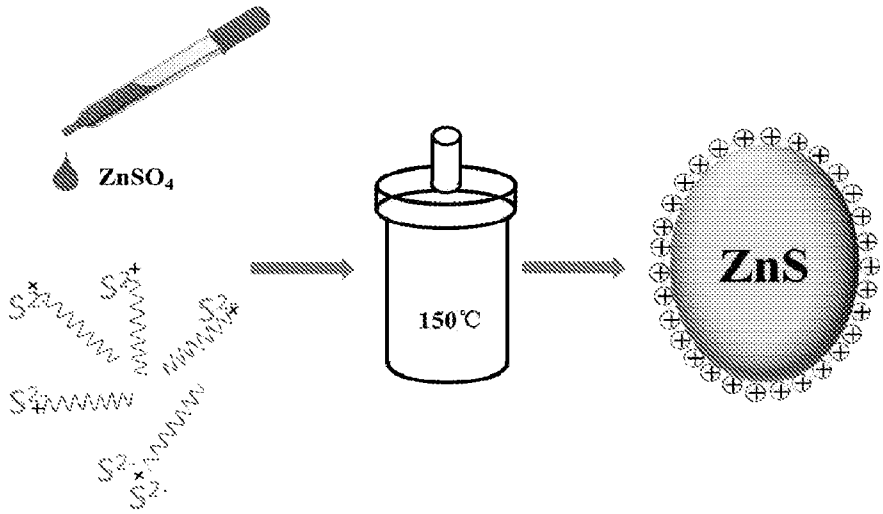


图 1

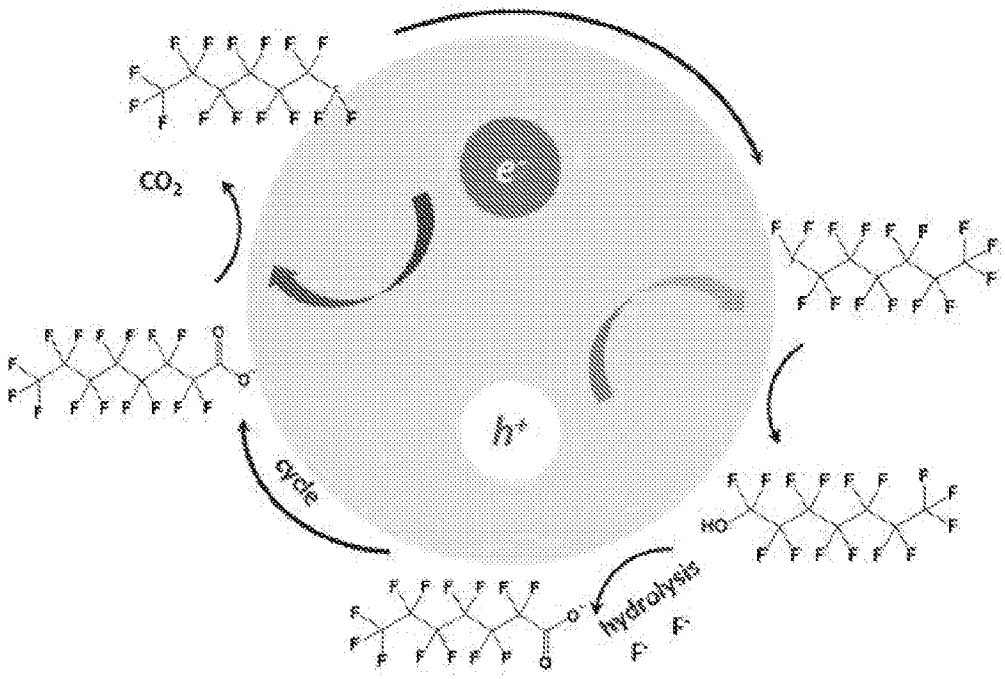


图 2

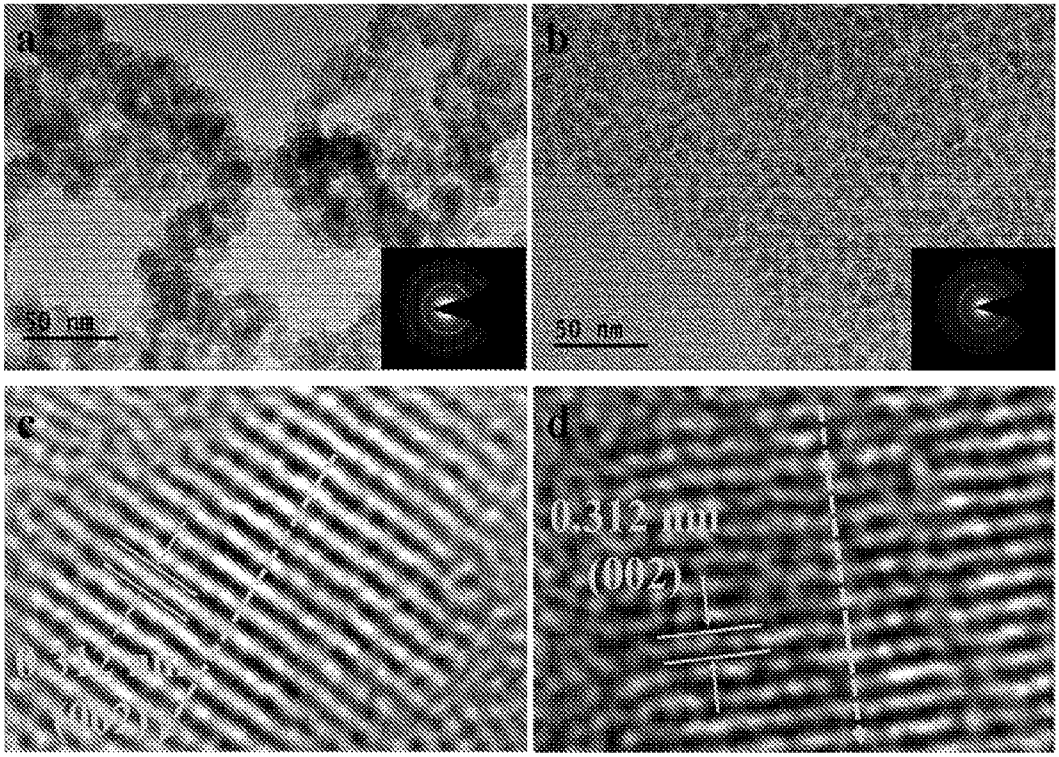

a
50 nm
b
50 nm
c
0.312 nm
(002)
d
0.312 nm
(002)

图 3

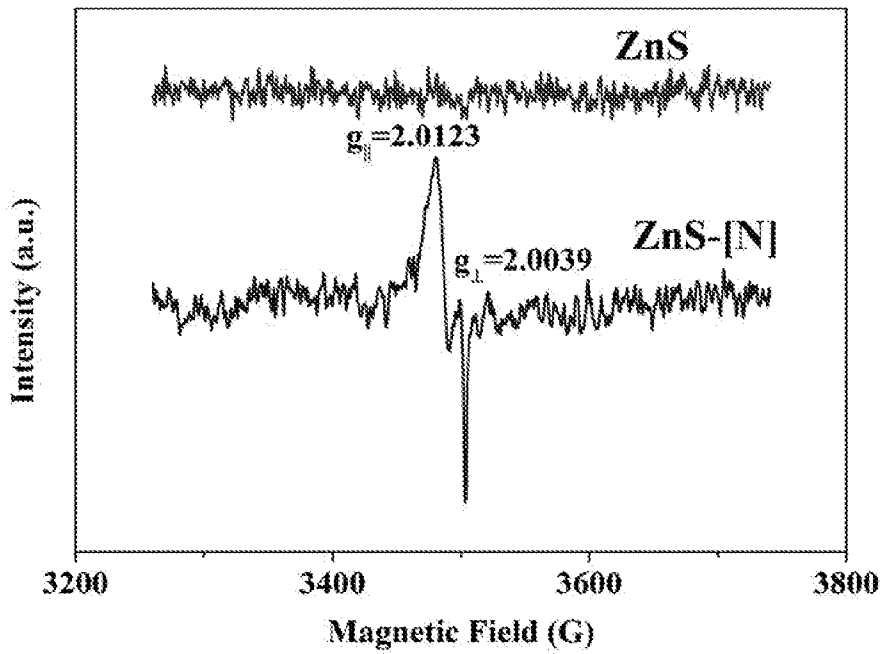

ZnS
g∥=2.0123
ZnS-[N]
g⊥=2.0039
Intensity (a.u.)
3200
3400
3600
3800
Magnetic Field (G)

图 4

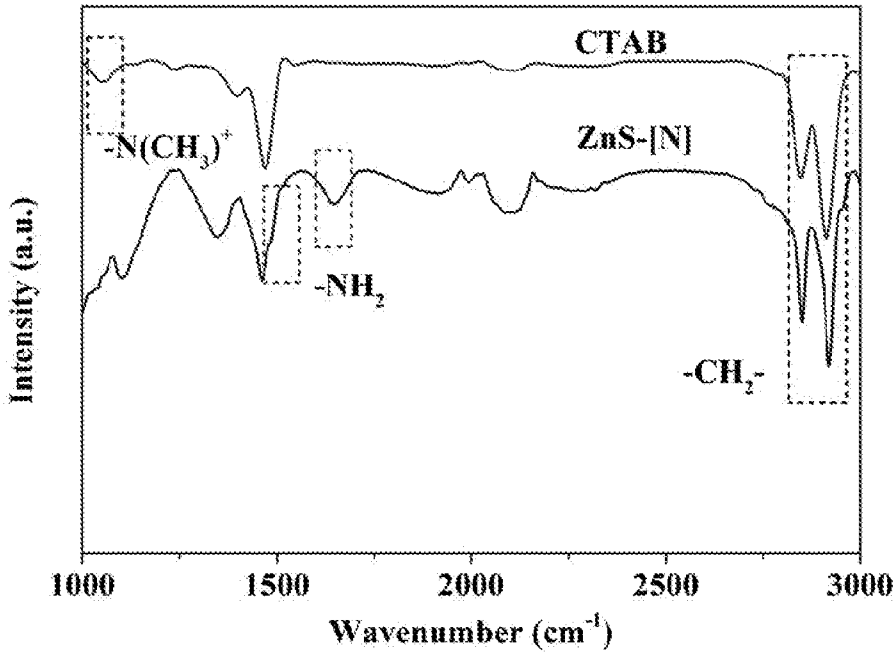

CTAB
ZnS-[N]
-N(CH3)+
-NH2
-CH2-
Intensity (a.u.)
1000
1500
2000
2500
3000
Wavenumber (cm-1)

图 5

图 6

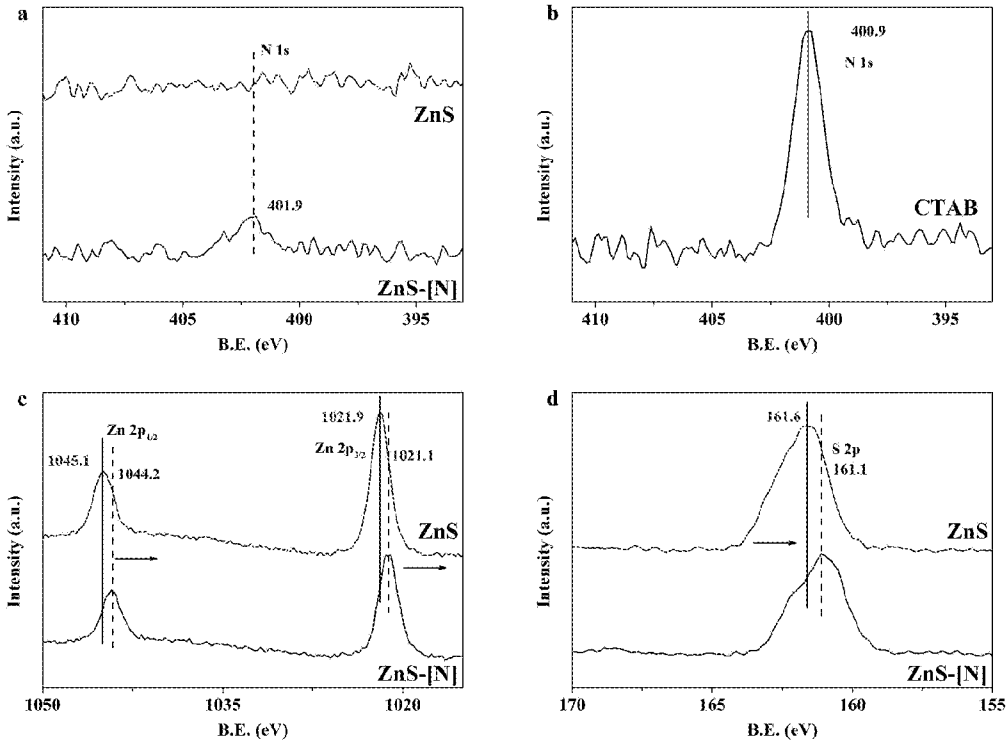
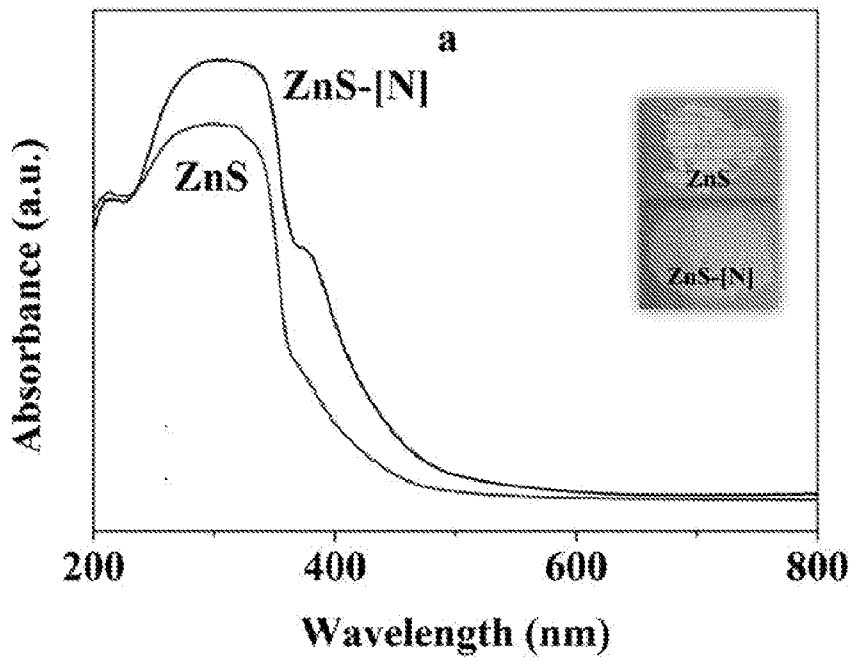

a
N 1s
ZnS
401.9
ZnS-[N]
Intensity (a.u.)
410
405
400
395
B.E. (eV)
b
400.9
N 1s
CTAB
Intensity (a.u.)
410
405
400
395
B.E. (eV)
c
Zn 2p1/2
1045.1
1044.2
1021.9
Zn 2p3/2
1021.1
ZnS
ZnS-[N]
Intensity (a.u.)
1050
1035
1020
B.E. (eV)
d
161.6
S 2p
161.1
ZnS
ZnS-[N]
Intensity (a.u.)
170
165
160
155
B.E. (eV)

图 7


a
ZnS-[N]
ZnS
ZnS
ZnS-[N]
Absorbance (a.u.)
200
400
600
800
Wavelength (nm)

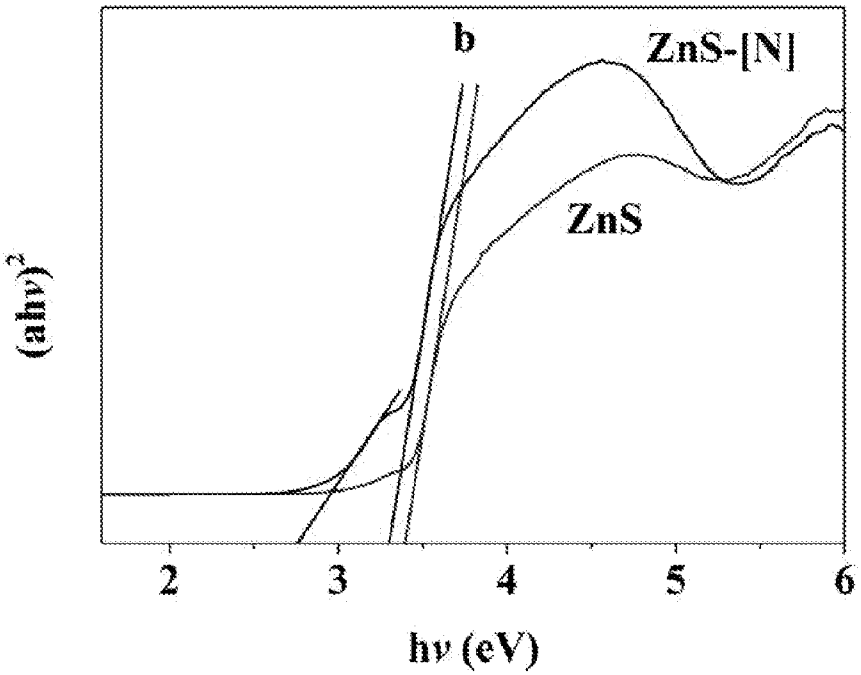

b
ZnS-[N]
ZnS
(ahν)²
2
3
4
5
6
hν (eV)

图 8

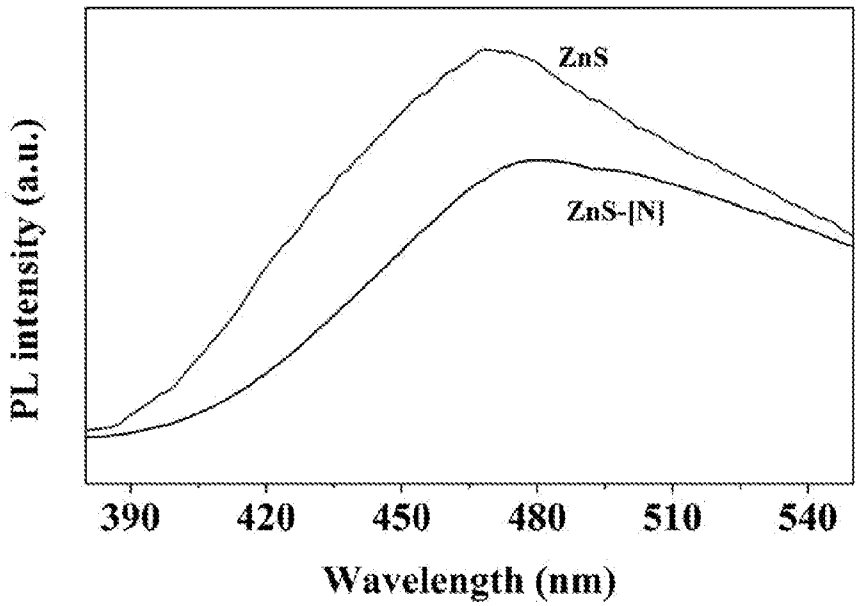

ZnS
ZnS-[N]
PL intensity (a.u.)
390
420
450
480
510
540
Wavelength (nm)

图 9

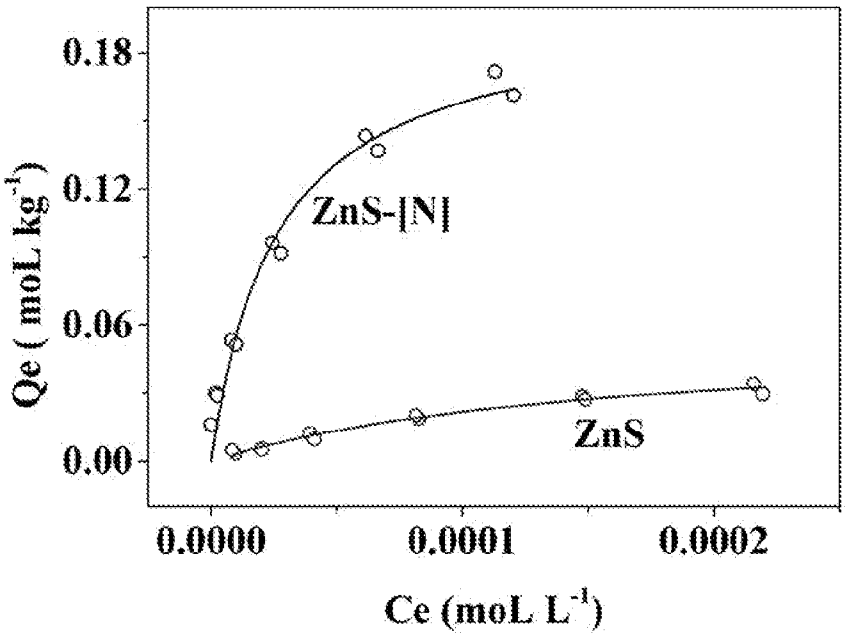

0.18
0.12
0.06
0.00
Qe (moL kg-1)
ZnS-[N]
ZnS
0.0000
0.0001
0.0002
Ce (moL L-1)

图 10

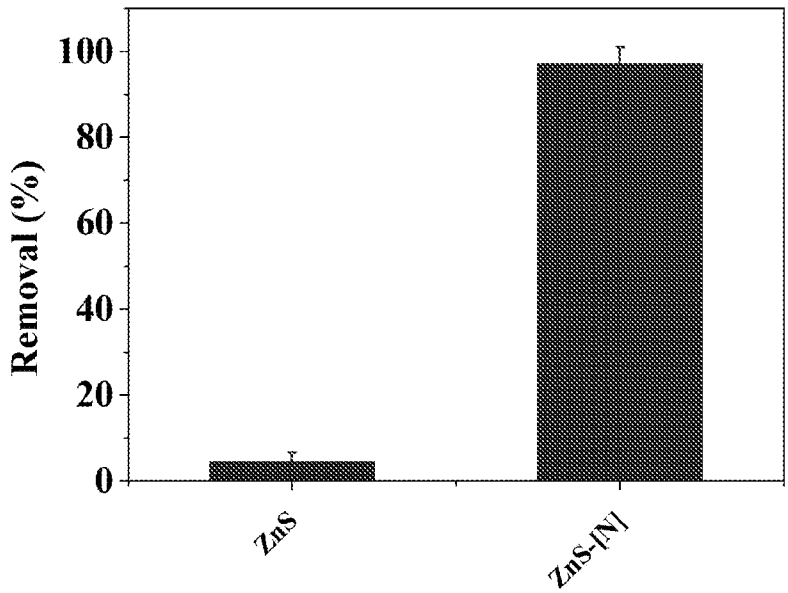

100
80
60
40
20
0
Removal (%)
ZnS
ZnS-[N]

图 11

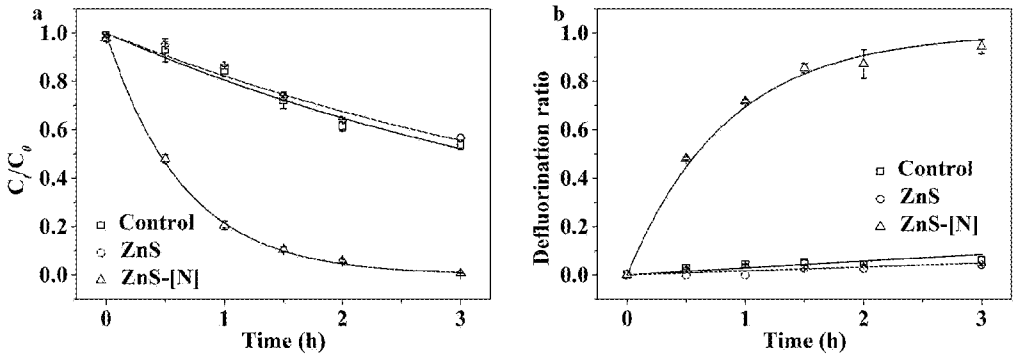
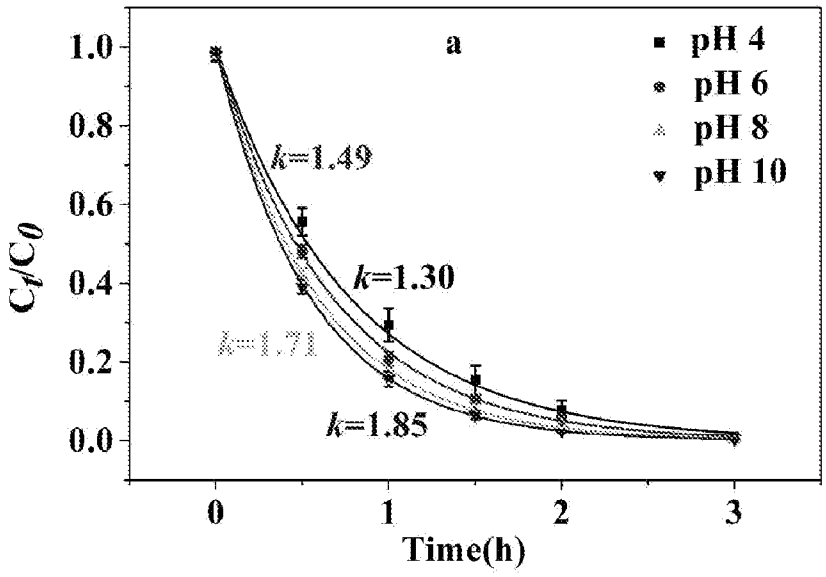

a
b
C_t/C_0
Defluorination ratio
Time (h)
Control
ZnS
ZnS-[N]

图 12


a
C_t/C_0
Time(h)
pH 4
pH 6
pH 8
pH 10
k=1.49
k=1.30
k=1.71
k=1.85

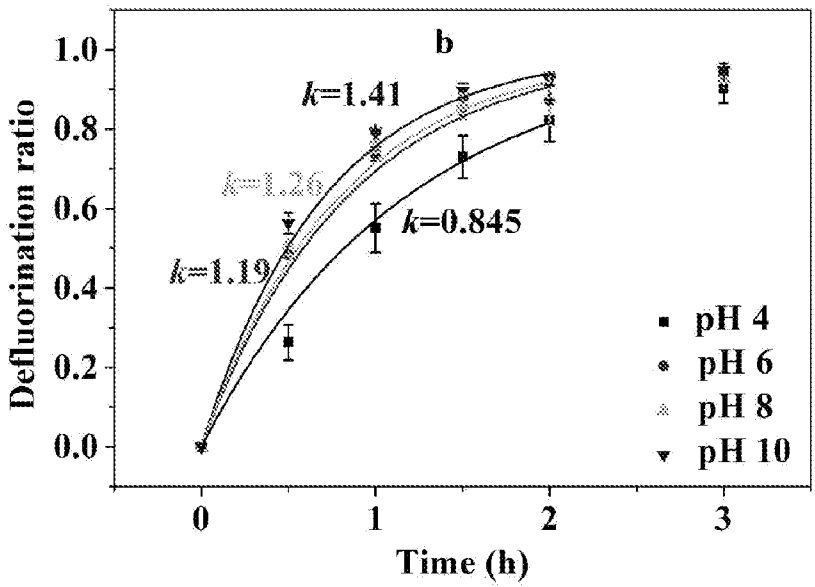

b
Defluorination ratio
Time (h)
pH 4
pH 6
pH 8
pH 10
k=1.41
k=1.26
k=1.19
k=0.845

图 13

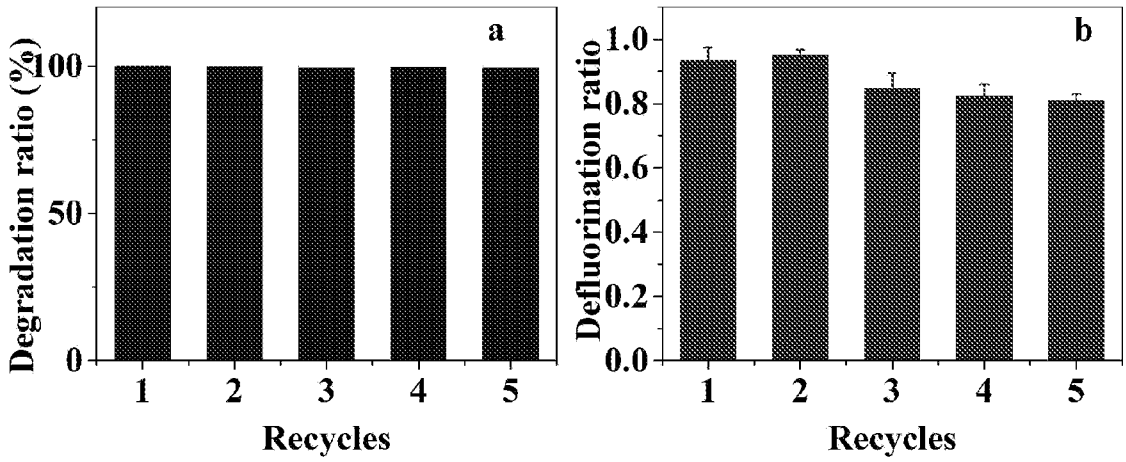

a
b
Degradation ratio (%)
Defluorination ratio
Recycles
Recycles

图 14

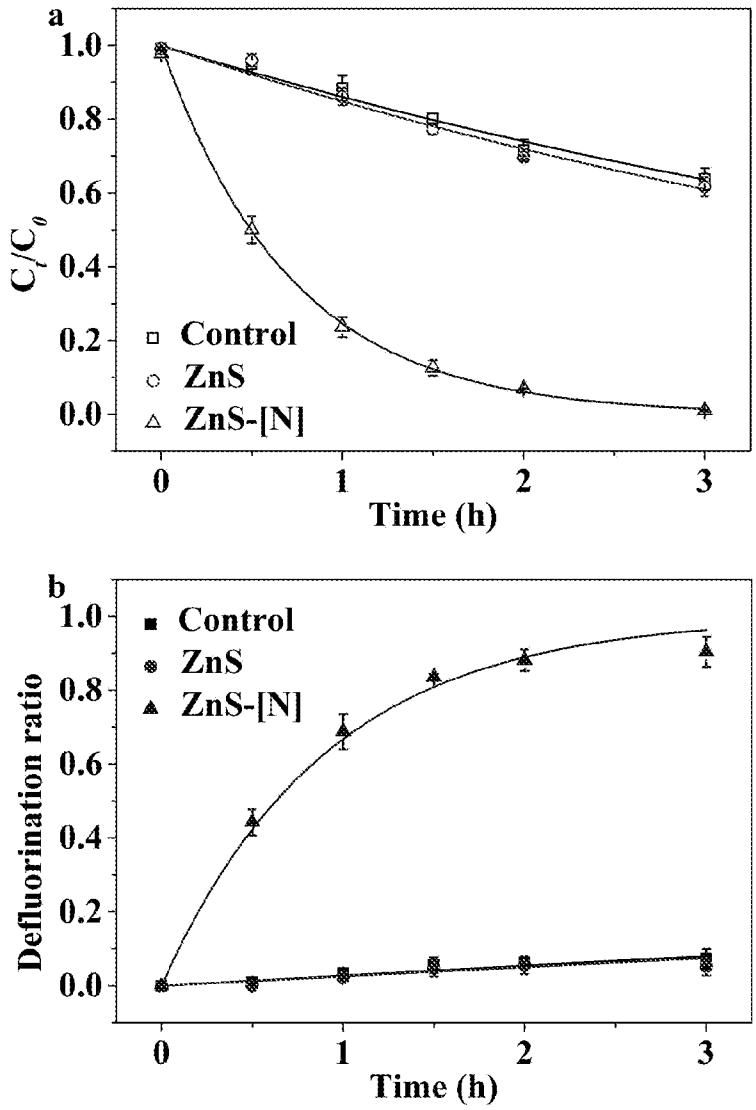

a
C_t/C_0
Control
ZnS
ZnS-[N]
Time (h)
b
Defluorination ratio
Control
ZnS
ZnS-[N]
Time (h)

图 15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2022/093008

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 20/02(2006.01)i; B01J 20/32(2006.01)i; C02F 1/28(2006.01)i; C02F 1/70(2006.01)i; C02F 1/72(2006.01)i; C02F 1/30(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)

CNTXT; ENTXT; CNKI; VEN; WEB OF SCIENCE: 硫化锌, 闪锌矿, 胺化, 表面活性剂, 十六烷基三甲基溴化铵, 水热, 全氟, 降解, 全氟辛酸, 全氟辛烷磺酸, ZnS, sphalerite, aminated, surfactant, CTAB, hydrothermal, perfluorinated, degradat+, PFOA, PFOS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 114307941 A (NANJING UNIVERSITY) 12 April 2022 (2022-04-12) claims 1-10	1-10
X	裴先茹等 (PEI, Xianru et al.). "球形纳米 ZnS 的合成、表征及其光催化性能 (Synthesis,Characterization and Photocatalytic Properties of Spherical Nano-ZnS)" *河南科技大学学报 (Journal of Henan University of Science & Technology)*, Vol. 37, No. 2, 30 April 2016 (2016-04-30), sections 1.2 and 2.1	1-6
A	CN 101249982 A (CHINA BUILDING MATERIALS ACADEMY) 27 August 2008 (2008-08-27) entire document	1-6
A	CN 111569856 A (TSINGHUA-BERKELEY SHENZHEN INSTITUTE PREPARATION OFFICE) 25 August 2020 (2020-08-25) entire document	7-10
A	WO 2018172813 A2 (THE PETROLEUM INSTITUTE) 27 September 2018 (2018-09-27) entire document	1-6

☐ 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	Date of mailing of the international search report
22 July 2022	**09 August 2022**
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
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2022/093008

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 114307941 A	12 April 2022	None	
CN 101249982 A	27 August 2008	None	
CN 111569856 A	25 August 2020	None	
WO 2018172813 A2	27 September 2018	US 2020109060 A1	09 April 2020
		CN 110869320 A	06 March 2020
		EP 3601167 A2	05 February 2020

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2022/093008

A. 主题的分类

B01J 20/02(2006.01)i; B01J 20/32(2006.01)i; C02F 1/28(2006.01)i; C02F 1/70(2006.01)i; C02F 1/72(2006.01)i; C02F 1/30(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）)

CNTXT;ENTXT;CNKI;VEN;WEB OF SCIENCE: 硫化锌, 闪锌矿, 胺化, 表面活性剂, 十六烷基三甲基溴化铵, 水热, 全氟, 降解, 全氟辛酸, 全氟辛烷磺酸, ZnS, sphalerite, aminated, surfactant, CTAB, hydrothermal, perfluorinated, degradat+, PFOA, PFOS

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 114307941 A (南京大学) 2022年4月12日 (2022-04-12) 权利要求1-10	1-10
X	裴先茹等. "球形纳米 ZnS 的合成、表征及其光催化性能" 河南科技大学学报, 第37卷, 第2期, 2016年4月30日 (2016-04-30), 第1.2和2.1节	1-6
A	CN 101249982 A (中国建筑材料科学研究总院) 2008年8月27日 (2008-08-27) 全文	1-6
A	CN 111569856 A (清华-伯克利深圳学院筹备办公室) 2020年8月25日 (2020-08-25) 全文	7-10
A	WO 2018172813 A2 (THE PETROLEUM INST) 2018年9月27日 (2018-09-27) 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	国际检索报告邮寄日期
2022年7月22日	2022年8月9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	受权官员 潘慧 电话号码 86-(010)-62084769

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2022/093008

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	114307941	A	2022年4月12日	无			
CN	101249982	A	2008年8月27日	无			
CN	111569856	A	2020年8月25日	无			
WO	2018172813	A2	2018年9月27日	US	2020109060	A1	2020年4月9日
				CN	110869320	A	2020年3月6日
				EP	3601167	A2	2020年2月5日