

(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
2014 年 5 月 8 日 (08.05.2014)



(10) 国际公布号
WO 2014/067446 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01D 15/08 (2006.01) *C08G 77/24* (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2013/086130
- (22) 国际申请日: 2013 年 10 月 29 日 (29.10.2013)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201210432302.7 2012 年 11 月 2 日 (02.11.2012) CN
- (71) 申请人: 华东理工大学 (EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国上海市梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。
- (72) 发明人: 朱维平 (ZHU, Weiping); 中国上海市梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 钱旭红 (QIAN, Xuhong); 中国上海市梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 任龙 (REN, Long); 中国上海市梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 何春生 (HE, Chunsheng); 中国上海市梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 徐玉芳 (XU, Yufang); 中国上海市梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 殷丽艳 (YIN, Liyan); 中国上海市梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 田振林 (TIAN, Zhenlin); 中国上海市梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 陈甜甜 (CHEN, Tiantian); 中国上海市梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。

(74) 代理人: 上海专利商标事务所有限公司 (SHANGHAI PATENT & TRADEMARK LAW OFFICE, LLC); 中国上海市桂平路 435 号, Shanghai 200233 (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, 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, 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)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。
- 在修改权利要求的期限届满之前进行, 在收到该修改后将重新公布(细则 48.2(h))。

(54) Title: MATERIAL AND METHOD FOR EXTRACTING LITHIUM FROM BRINE

(54) 发明名称: 一种从卤水中提取锂的材料及方法

(57) Abstract: The present invention relates to a material and method for adsorbing and separating lithium ions from brine. The material of the present invention is prepared by covalently bonding various solid carrier material surface-modified functional groups with a corresponding crown ether structure. The material of the present invention can be used to separate lithium ions from brine, will not change the adsorption effect due to the change of solid carrier material, and will not cause the other components of the solution to change. The present invention has a low cost, wide application scope, quick adsorption speed, good selectivity and recyclability.

(57) 摘要: 本发明涉及一种用于吸附分离卤水中锂离子的材料及方法。本发明的材料为各种固载材料表面修饰功能化基团, 再与相应的冠醚结构通过共价键合而制得。本发明所述的材料可用于卤水中锂离子的分离, 且不会因为固载材料的改变而改变吸附效果, 也不会改变溶液本身其他成分的改变。本发明具有成本低廉、适用范围广、吸附速度快、选择性好以及可再生利用等优势。



WO 2014/067446 A1

说明书

一种从卤水中提取锂的材料及方法

技术领域

本发明属于锂提取领域，具体涉及从卤水中提取锂的材料及方法。

背景技术

近年来，由于在锂电池、原子能、合金技术以及纳米管储氢技术等方面的应用，全世界对锂的需求量迅速上升。自然界的锂资源主要赋存于花岗伟晶岩型矿床、盐湖卤水、海水和地热水中。1974 年世界锂资源探明总储量仅 190 万吨，1997 年则迅速增加到 2255 万吨。世界锂资源探明储量的迅速增长，主要表现在卤水锂资源的迅速增长。据美国矿务局统计，1974 年世界 190 万吨锂资源储量中，绝大部分是伟晶岩锂资源，卤水锂资源仅占 2% 左右。随着南美洲智利的阿塔卡玛、玻利维亚的乌尤尼、阿根廷的翁布雷姆埃尔托等巨大掩护卤水锂资源的发现，使世界卤水锂资源在几十年间增长了 272 倍之多，而其在总锂资源储量中所占比例也由 2% 增加到 80%，卤水锂资源已成为锂化合物生产的主要来源。另一方面，海水中同样蕴藏大量的锂，大约为 2300 亿吨，但是海水中的锂含量非常低，浓度仅有 0.1-0.2 ppm。

目前，盐湖卤水提锂的方法有沉淀法、离子交换吸附法、溶剂萃取法、煅烧浸取法、盐析法、碳化法和选择性半透膜法等。沉淀法提锂只适用于镁锂比较低的卤水，而海水及我国大部分含锂盐湖卤水镁锂比高，提取十分困难。吸附法工艺简单，回收率高又可以重复利用，从经济和环保角度考虑比其他方法都有较大的优势。对具有锂离子选择性和高吸附容量吸附剂的研究，国内外主要集中在离子筛型 MnO_2 氧化物吸附剂。1973 年，前苏联科学家 Volkhin 首次提出尖晶石结构 MnO_2 对 Li^+ 有选择性吸附效应，随后日本科学家 Ooi 借鉴“分子筛”概念提出了“离子筛型氧化物”概念，即将欲选择吸附的目标金属离子掺杂金属氧化物，经稳定化处理后，用酸或其它溶剂将目标金属离子溶蚀，得到具有“筛效应”或“离子记忆效应”的氧化物，它可以从溶液体系中以离子形式捕获

元素。有关锂离子筛制备及在盐湖卤水提锂方面的应用，目前已有较多专利报道。如中国专利 ZL 03135807.1，中国发明专利申请公开说明书 CN 101157480A 等。锂离子筛在卤水提锂方面的应用，需要解决的关键问题是如何有效提高离子筛的吸附容量、降低离子筛的溶损率。

在中国专利 ZL 200810042028.6 及专利申请 201110148709.2 中，我们已经公开了基于荧光传感与分子识别原理制备新型络合吸附分离材料并应用于水溶液中重金属吸附分离的一种方法。在本发明中，我们继续采取此策略，将锂离子受体与硅胶共价连接，组成一种对锂高选择性的吸附剂，实现从高镁锂比盐湖卤水及海水卤水中提取锂。

发明内容

本发明提供一种分离材料，其由冠醚结构通过 R^1 与表面含有各种功能化基团的不同材料通过共价键合而得到：



式 I

式中，

A 为冠醚；

L 为 $-R^1-B-R^2-$ ；

S 为载体材料；

R^1 选自 C1-C20 烷基或取代的芳基；

R^2 不存在，或选自 C1-10 烷基；

B 选自 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CSNH-$ 、 $-COO-$ 、 $-CSO-$ 、 $-SO_2NH-$ 、 $-SO_2-$ 和 $-SO-$ ；

其中，所述 S、L 和 A 共价连接在一起。

在一具体实施方式中，所述载体材料选自二氧化硅、磁性硅胶、环氧树脂、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、氧化钛、石墨烯和聚四氟乙烯，其中，所述载体经表面功能化而具有选自氨基、羟基和卤素的活性基团。

在一具体实施方式中,所述载体材料选自二氧化硅、磁性硅胶和环氧树脂。

在一具体实施方式中,所述 R^1 为 C1-C20 烷基。

在一具体实施方式中,所述 L 通过 -NH-、-CO-、-CONH-、-CSNH-、-COO-、-CSO-、-SO₂NH-、-SO₂-或-SO- (即当 R^2 不存在时) 或通过 R^2 与 A 共价键合。

在一具体实施方式中,所述 R^1 为 C1-C10 烷基或取代的芳基。

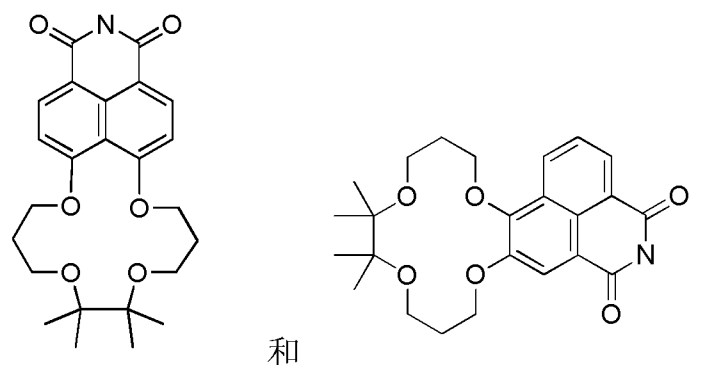
在一具体实施方式中,所述 R^1 为 C1-C6 烷基。

在一具体实施例中, L 为 - R^1 -NH- R^2 -。

在一具体实施例中, R^2 为 C1-C6 烷基。在另一具体实施例中, R^2 为 C1-C3 烷基。

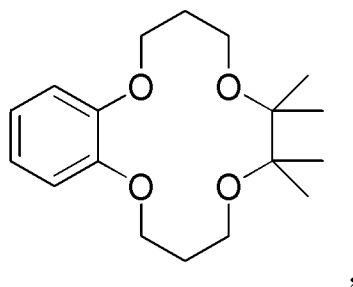
在一具体实施例中, R^1 为 C1-C6 烷基, B 为 -NH-, R^2 为 C1-C3 烷基。

在一具体实施例中, A 选自:



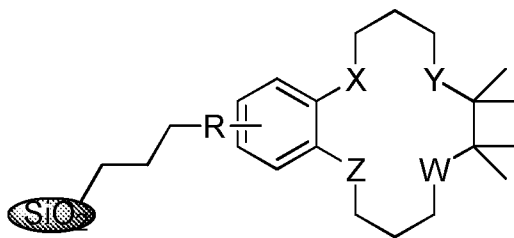
其中, L 与冠醚的 N 通过共价键连接在一起。

在一具体实施例中, A 选自:



其中, L 与冠醚结构上的苯环通过共价键连接在一起。

在一具体实施方式中,所述分离材料选自式 II:



式中，

 表示二氧化硅载体，

X、Y、Z 和 W 各自独立为碳、氧、氮、硫等原子，可以相同，也可以不同；

R 为含有-NH-；-CO-；-CONH-；-CSNH-；-COO-；-CSO-；-SO₂NH-；-SO-；-SO₂-等活性基团的 C1-C20 烷基或取代的芳基，且 R 与冠醚结构上的苯环通过共价键连接在一起。

在一具体实施例中，X、Y、Z 和 W 各自独立选自 O 和 S。

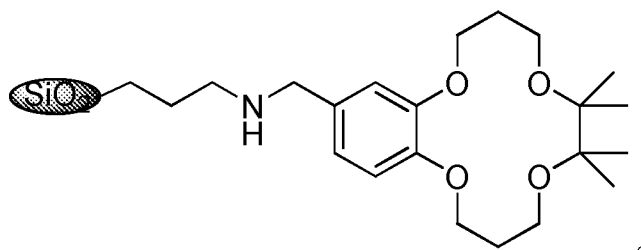
在一具体实施例中，X、Y、Z 和 W 相同。

在一具体实施例中，X、Y、Z 和 W 都是 O。

在一具体实施例中，R 是含有-NH-的 C1-C6 烷基。

在一具体实施例中，R 为-NH-C1-C3 烷基，其中，R 通过烷基与苯环共价键合。

在一具体实施例中，本发明的分离材料为：



本发明还涉及本发明分离材料在分离锂离子中的用途。

在一具体实施方式中，所述分离材料用于广泛 pH 值的水溶液中锂离子的吸附分离。

在一具体实施方式中，所述水溶液的 pH 为 7~11。

在一具体实施方式中，所述水溶液为盐湖卤水。

本发明还提供一种分离样品中的锂离子的方法，所述方法包括使本发明的分离材料与所述样品接触，从而分离出水样品中的锂离子。

在一具体实施方式中，所述方法包括将本发明的分离材料加到所述样品

中。

在另一具体实施方式中，所述方法包括使所述样品流过本发明的分离材料。

在一具体实施方式中，所述方法还包括搅拌或混合样品与本发明的分离材料，使其充分接触。

在一具体实施方式中，所述样品为液体样品。

在一具体实施方式中，所述样品为盐湖卤水。

附图说明

图 1 显示 pH 对材料提取率的影响，其中 Q_e 表示每克材料对锂离子的吸附量。

图 2 显示接触时间对提取率的影响，其中 Q_e 表示每克材料对锂离子的吸附量。

图 3 显示材料再生次数对提取率的影响。

具体实施方式

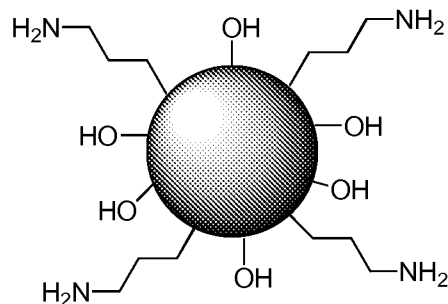
本文所用“烷基”包括长 1-20 个碳原子的直链和支链烷基、长 2—20 个碳原子的直链和支链烯基和炔基，包括但不限于甲基、乙基、丙基、丁基和异丁基等。优选烷基含有 1-10 个碳原子，更优选含有 1-6 个碳原子。优选烯基和炔基含有 2—10 个碳原子，更优选含有 2—6 个碳原子。优选烯基含有 1-4 个碳碳双键，例如 1、2 或 3 个。优选炔基含有 1-4 个碳碳三键，例如 1、2 或 3 个。

本文中，“芳基”指含有 6 到 14 个碳原子的单环、双环或三环芳族基团，包括苯基、萘基或联苯基等。芳基可任选地被 1、2 或 3 个选自以下的取代基取代：卤素、醛基（-CHO）、-C1-C4 烷基-CHO、C1-C6 的直链或支链烷基、氰基、硝基、氨基、羟基、羧基 C1-C3 烷基（例如羧甲基）、卤代 C1-C3 烷基（三氟甲基）、卤代 C1-C3 烷氧基（例如三氟甲氧基）、羰基、C1-C4 的烷氧基、巯基、C1-C10 硫代烷基和 C1-C4 酰基。

适用于本发明的载体包括各种二氧化硅材料、磁性硅胶材料、环氧树脂、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、氧化钛、石墨烯和聚四氟乙烯等。不同的载体材料可进行不同的表面功能化，引出活性基团如氨基、羟基、卤素等，进而同相对应

的冠醚共价链接。

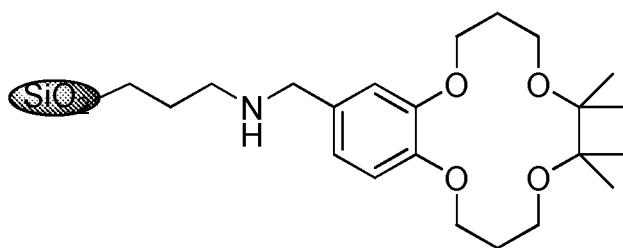
作为一例子，示例性的载体结构如以下结构式所示：



可根据文献报道的方法对载体材料进行不同的表面功能化。例如，根据文献（Chemistry of Materials. 2002, 14(4): 1591-1597; Journal of the American Chemical Society. 2002, 124(31): 9040-9041），可制备得到氨基功能化的介孔硅胶粒子。

应理解，该示例性的结构式中羟基的数量、氨基的数量都是示例性的。本领域技术人员可根据实际需要采用本领域技术方法制备得到具有所需数量的羟基和氨基的载体。

本发明分离材料的一个例子如式 III 所示：



式 III

本发明的分离材料可用于分离样品中的锂离子。

在一具体实施例中，本发明的分离材料用于水溶液中锂离子的分离或脱除。

本发明分离样品中的锂离子的方法包括使本发明的分离材料与所述样品接触，从而分离出锂离子。

可采用直接浸泡的方法将本发明的分离材料加到待处理的样品中，从而对含锂离子的水溶液进行分离，吸附锂离子。

可采用将本发明的分离材料装到填料柱里，利用柱分离的方法对含有锂离子水溶液进行分离，吸附锂离子。

接触时间以及所使用的分离材料的量可由技术人员根据实际情况而定，例

如根据样品的量、样品中所含的锂离子含量等因素而确定接触时间和分离材料的用量。

例如，本申请实施例 1 制备得到的功能化二氧化硅粒子对锂的最大吸附量 $Q=11 \text{ mg Li}^+/\text{g}$ 受体功能化二氧化硅粒子。据此，技术人员可根据样品的量、样品中所含的锂离子含量来选择分离材料的用量和接触时间。此外，测定经处理的样品中的锂离子含量的方法也是本领域周知的，例可采用本文所述的离子色谱(IC)进行测试。

适用于本发明方法分离的样品可具有较宽的 pH 范围，例如 7—11。

在使样品与本发明的分离材料接触一段时间以分离或脱除锂离子之后，可采用本领域周知的各种方法（例如离心、过滤、柱分离等）分离本发明的分离材料和样品。例如，在将本发明分离材料加到样品的实施例中，可通过离心的方式分离出分离材料。因此，在一具体实施例中，本发明的分离方法还包括使样品与分离材料分离的步骤。

可对分离出来的分离材料进行再生处理。例如，可使其与 HCl、EDTA 等溶液接触，使其所吸附的锂脱除，然后再抽滤取滤饼，并用去离子水洗涤滤饼至中性，由此可获得再生的分离材料。因此，在另一具体实施例中，本发明的分离方法还包括再生分离材料的步骤。

冠醚类试剂对锂有较好的选择性，只用冠醚的吸附提锂方法是萃取法，反萃取时腐蚀性强，，萃取 pH 范围为 10-11，工艺流程较长，对设备腐蚀较严重，且有机相会对环境造成污染；而在已开发的离子交换吸附方法中，均有成本高、吸附平衡时间长（均在 30 小时以上）和载体抗腐蚀能力差的缺点。与之相比，本发明的方法是吸附分离法，将冠醚结构固定在耐腐蚀的载体材料上，一方面降低了吸附平衡的时间，简化了再生过程，另一方面不会对环境造成污染，且萃取的 pH 范围可达到 7-11。

应理解，分离材料对锂离子的螯合作用主要是依靠相应的冠醚结构，而与载体材料无关，可以对载体材料进行任意替换。

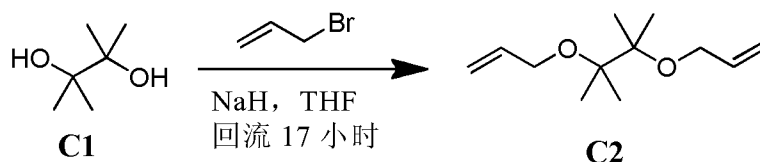
采用本发明的分离材料分离溶液中锂离子，对溶液中其他成分并不改变。而且，对锂离子有高度选择性、吸附速度快、并可再生的特点。

应理解，本文中，所述“分离材料”既包括由式 I 所示的单个分离材料分

子，也包括多个分离材料分子的混合物。

下文将以具体实施例的方式描述本发明。应理解，这些实施例仅仅是阐述性的，而非限制性的。实施例中所使用到的试剂，除非另有说明，否则都是从市场上常规购得，其用法和用量都可根据常规的用法和用量使用。

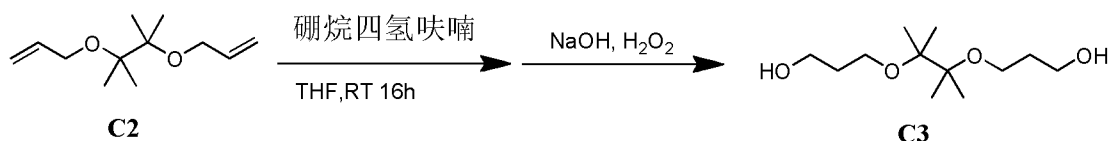
实施例 1：化合物 C2 的合成



将 4.1 g (169 mmol) 的氢化钠溶于 50 mL 重蒸过的四氢呋喃中，然后将 5.0 g (42.3 mmol) 的频哪醇 (C1) 溶于 50 mL 重蒸过的四氢呋喃中，将两者混合得到灰色乳浊液，然后将 36.6 mL (423 mmol) 的烯丙基溴溶于 40 mL 重蒸的四氢呋喃中得黄色溶液，将其黄色溶液缓慢滴加到上述灰色乳浊液中，回流反应 17 h，停止反应，冷却，加甲醇淬灭反应中剩余的氢化钠，旋干，用乙酸乙酯萃取 (50 mL×3)，水洗，饱和氯化钠溶液洗涤，取有机层，无水硫酸钠干燥，旋干，硅胶柱色谱分离 (石油醚)，得化合物 C2，5.7 g，收率为 67.5%。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 5.89-5.98 (m, 2H), 5.30 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 5.26 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 5.10 (d, $J=1.6$ Hz, 1H), 5.07 (d, $J=1.6$ Hz, 1H), 4.02 (dd, $J_1=3.2$ Hz, $J_2=2.0$ Hz, 4H), 1.23 (s, 12H).

实施例 2：化合物 C3 的合成

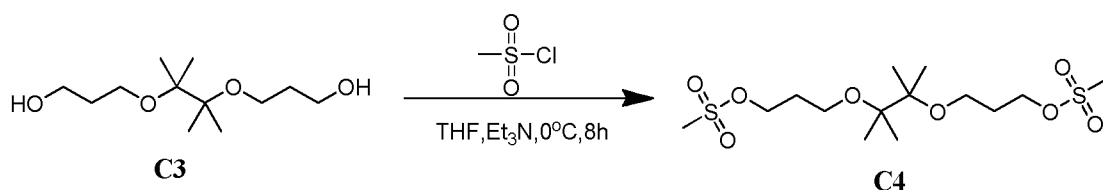


将 2.2 g (11.0 mmol) 的化合物 C2 溶于 20 mL 的重蒸的四氢呋喃中，然后将 14 mL 的硼烷四氢呋喃络合物缓慢滴加到上述反应液中，滴加完毕后在 40 °C 下反应 16 h，然后缓慢加入 4.8 mL, 3 mol/L 的氢氧化钠溶液，再加入 4.8 mL

的双氧水 (~30%)，加完后继续反应 2 h，TLC 板跟踪反应，旋干，用二氯甲烷溶解，硅胶柱色谱分离 (石油醚/乙酸乙酯, 2:1, V/V), 得化合物 C3, 800 mg, 收率为 31.4%。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 3.73-3.76 (m, 4H), 3.58 (t, *J*=5.6 Hz, 4H), 1.75-1.79 (m, 4H), 1.15-1.17 (m, 12H).

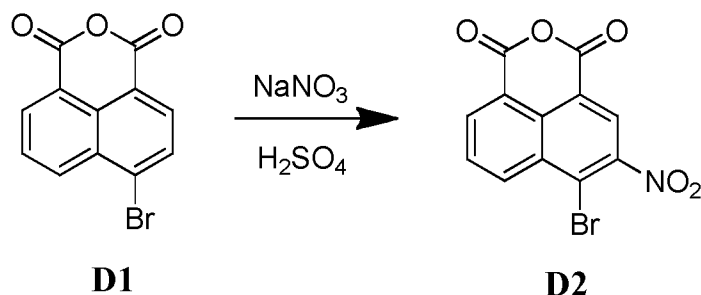
实施例 3：化合物 C4 的合成



将 800 mg (3.4 mmol) 的化合物 C3, 2.9 mL (20.5 mmol) 的三乙胺溶于 20mL 重蒸的四氢呋喃中, 将其置于冰浴中, 然后将 1.9 mL (24.5 mmol) 的甲磺酰氯溶于 10 mL 重蒸过的四氢呋喃中, 再将此混合溶液在冰浴下缓慢滴加到上述反应液中, 滴加完毕继续在冰浴下反应 8 h, 停止反应, 旋干, 用二氯甲烷 (30 mL×3) 萃取, 水洗三次, 饱和氯化钠洗一次, 取有机相, 无水硫酸钠干燥, 旋干, 硅胶柱色谱分离 (石油醚/乙酸乙酯, 2:1, V/V), 得白色固体 C4, 1.25 g, 收率为 94.1%。

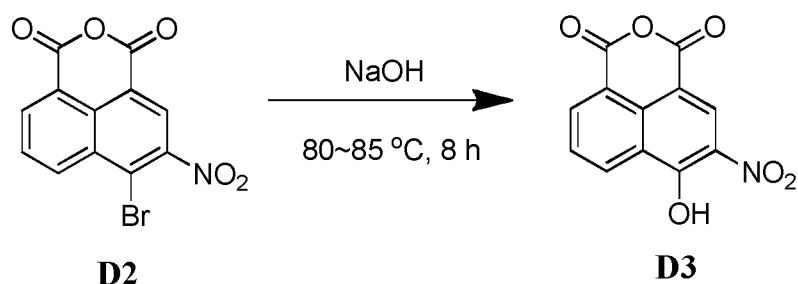
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 4.23 (t, *J*=6.4 Hz, 4H), 3.42 (t, *J*=5.6 Hz, 4H), 2.93 (br, 6H), 1.82-1.88 (m, 4H), 1.07 (s, 12H).

实施例 4：化合物 D2 的合成



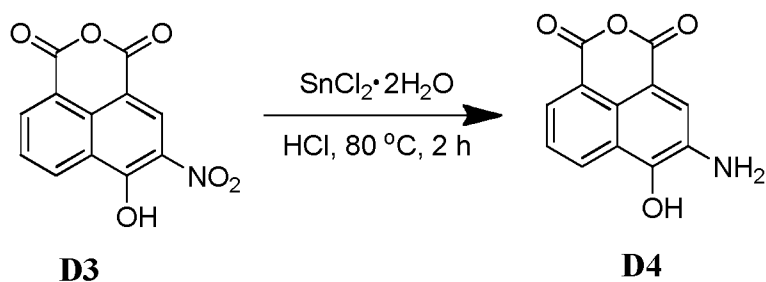
将 5.0 g(18.0 mmol)4-溴-1, 8-萘酐(D1)溶于 30.0 mL 浓硫酸中, 然后将混合液置于冰浴中, 将 1.8 g(21.6 mmol)硝酸钠分批加入到上述反应液中, 加完后撤去冰浴, 室温反应 0.5 h。停止反应, 将反应液倒入 200.0 mL 冰水中, 析出黄色固体, 抽滤取滤饼, 粗产物用冰醋酸重结晶, 得黄色针尖状晶体 4-溴-3-硝基-1, 8-萘酐(D2), 4.8 g, 收率为 83.5%。

实施例 5: 化合物 D3 的合成



将 4.0 g 4-溴-3-硝基-1, 8-萘酐(D2)溶于 20%的氢氧化钠溶液中, 在 80~85 °C下反应 8 h, 得深红色溶液, 停止反应, 冷却, 然后将反应液倒入 200.0 mL 10%的冰盐酸溶液中, 析出黄色固体, 抽滤, 水洗至中性, 取滤饼烘干, 得黄色固体 4-羟基-3-硝基-1, 8-萘酐(D3), 3.0 g, 收率为 93.3%。

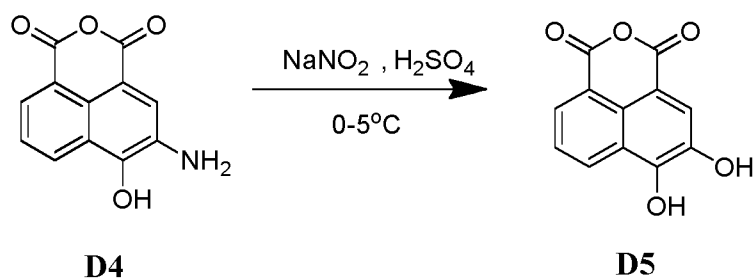
实施例 6: 化合物 D4 的合成



将 30.0 g 二水氯化亚锡溶于 10 mL 浓盐酸中, 加热搅拌使其溶解, 然后将 3.0 g 4-羟基-3-硝基-1, 8-萘酐(D3)加入其中, 在 80 °C下反应 2 h, 停止反应, 冷却, 有固体析出, 抽滤, 水洗至中性, 取滤饼烘干, 得橙色固体 4-羟基-3-氨基

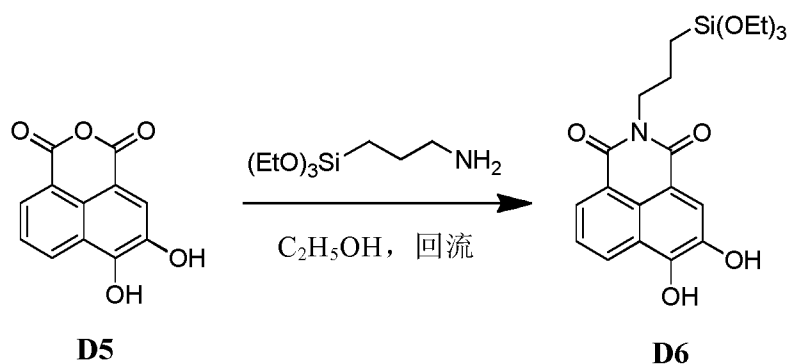
-1, 8-萘酐(D4), 2.1 g, 收率为 79.0%。

实施例 7: 化合物 D5 的合成



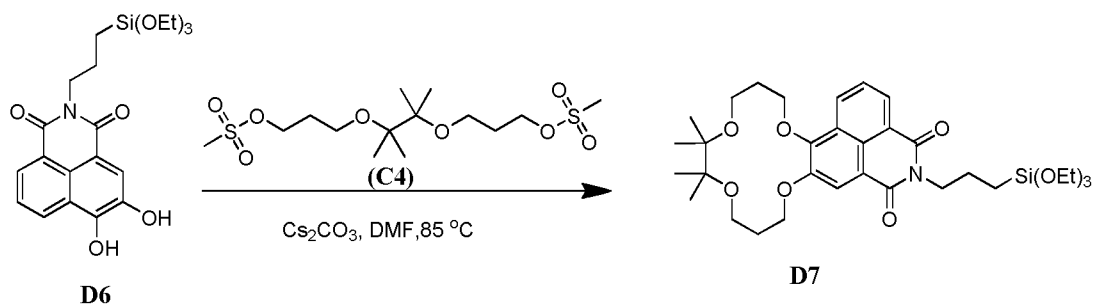
将 2.0 g 4-羟基-3-氨基-1, 8-萘酐(D4)溶于 1.6 mL 浓硫酸中, 将其置于-10℃低温反应器中, 然后将配置好的 20%亚硝酸钠溶液(1.2 g 亚硝酸钠溶于 6 mL 水中)缓慢滴加到上述反应液中, 滴加完后继续在-10℃下反应 1 h, 然后室温反应 2 h, 停止反应, 抽滤, 水洗至中性, 取滤饼, 烘干, 得棕黄色固体 3, 4-二羟基-1, 8-萘酐(D5), 1.2 g, 收率为 59.7%。

实施例 8: 化合物 D6 的合成



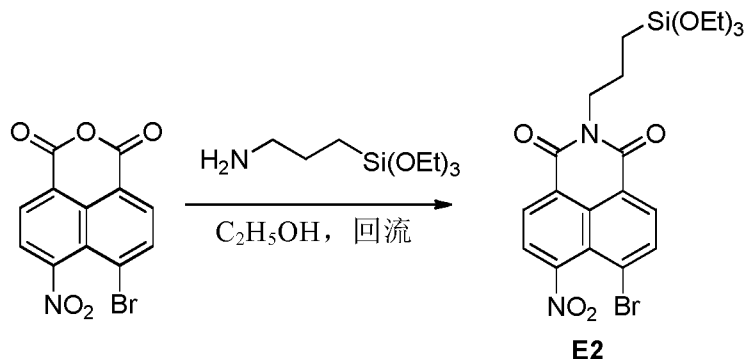
将 1.0 g(4.4 mmol)3,4-二羟基-1, 8-萘酐(D5), 1.0 g(8.8 mmol)3-氨基丙基三乙氧基硅烷溶于 50 mL 无水乙醇中, 回流反应, TLC 板跟踪、反应结束后, 停止反应, 旋干溶剂, 硅胶柱色谱分离(石油醚/乙酸乙酯, 3:1, V/V), 得黄色固体 D6, 130 mg, 收率为 10.4%。

实施例 9: 化合物 D7 的合成



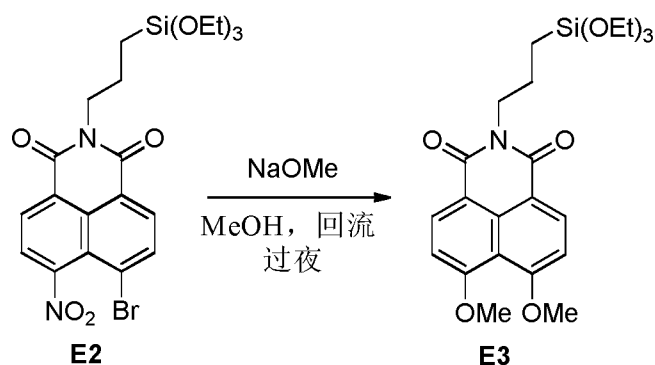
将 216.0 mg (0.5 mmol) D6, 53.0 mg (140.0 μmol) 碳酸铯溶于 10 mL N, N-二甲基甲酰胺中, 将其混合液置于 85 $^{\circ}\text{C}$ 油浴中, 然后将 235.0 mg (0.5 mmol) 化合物(C4)溶于 10 mL N, N-二甲基甲酰胺中, 再将其混合液缓慢滴加到上述反应液中, 滴加完毕后继续反应, TLC 板跟踪、反应结束后, 停止反应, 冷却, 减压旋干 N, N-二甲基甲酰胺, 硅胶柱色谱分离(石油醚/乙酸乙酯, 15:1, V/V), 得黄色固体(D7), 58.7 mg, 收率为 18.6%。

实施例 10: 化合物 E2 的合成



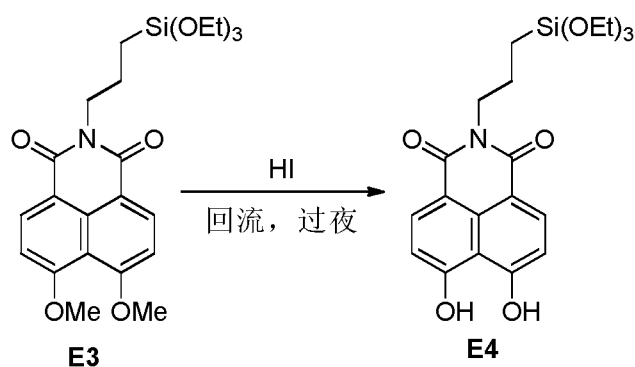
在 100 mL 茄形烧瓶中加入 4-溴-5-硝基-1,8-萘醌(1.29 g, 4.0 mmol), 然后加入 20 mL 无水乙醇, 向上述黄色浑浊液中缓慢滴加用 10 mL 无水乙醇稀释的 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(0.93 g, 4.2 mmol), 15 min 内滴加完毕, 回流反应 1 h。停止反应, 冷却至室温, 减压蒸馏除去溶剂得棕色固体, 用二氯甲烷做展开剂硅胶柱层析得 1.21 g 淡黄色粉末固体, 即为 E2, 收率 57.6%。

实施例 11: 化合物 E3 的合成



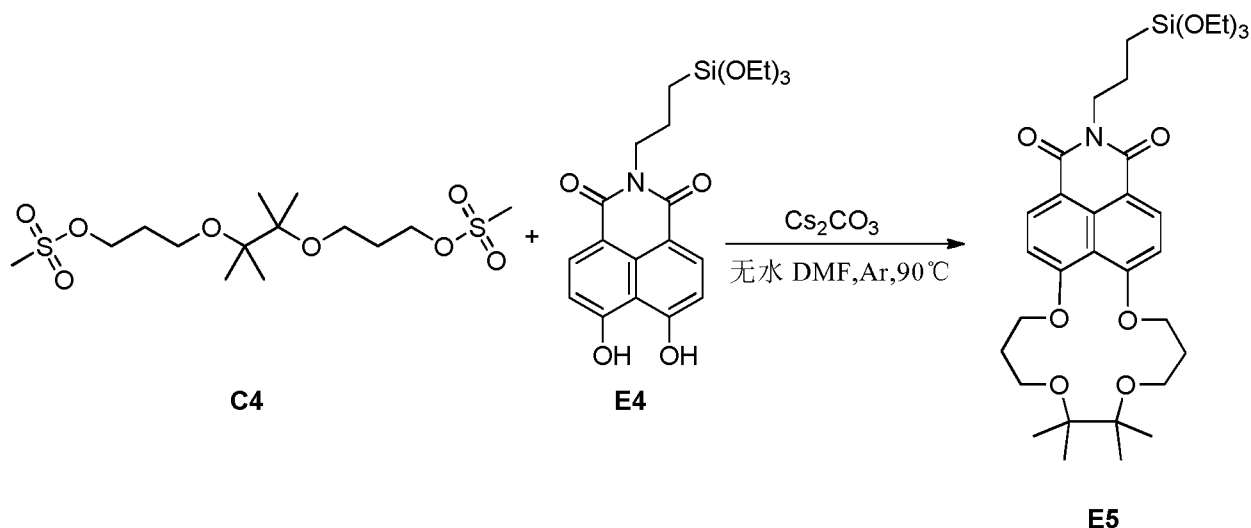
在 50 mL 单口茄形烧瓶中加入 Na (0.83 g, 3.6 mmol) 及 20 mL 无水甲醇, 加干燥管进行反应, 反应液很快变成无色透明溶液。在 250 mL 单口茄形烧瓶中加入化合物 E2(1.57 g, 3.0 mmol) 及 80 mL 无水甲醇, 向此黄色浑浊液中加入上述制备的 NaOMe-MeOH 溶液, 加热至回流, 过夜反应。停止反应, 冷却至室温, 减压蒸馏除去溶剂, 得黄色粉末状固体, 用二氯甲烷做展开剂硅胶柱层析得 1.36 g 黄色粉末固体, 即为 E3, 收率 98.0%。

实施例 12: 化合物 E4 的合成



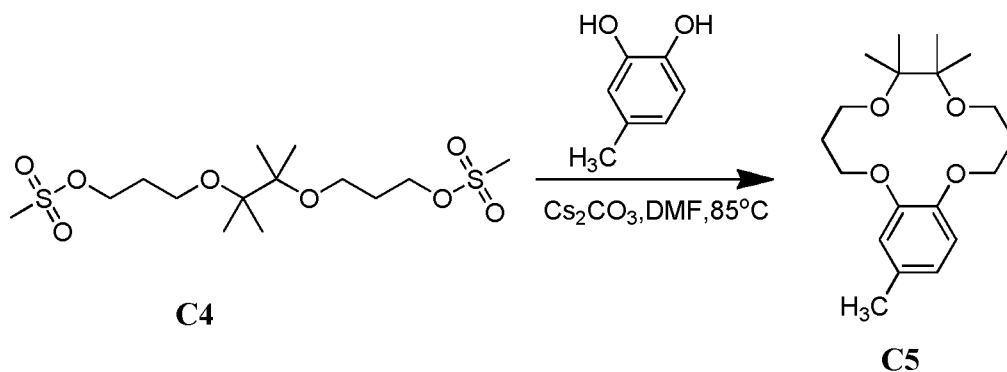
在 50 mL 单口茄形烧瓶中加入化合物 E3(1.06 g, 2.3 mmol) 及 30 mL 氢碘酸, 加热至回流, 过夜反应。停止反应, 冷却至室温, 反应液为淡黄色浑浊液, 过滤, 得 0.72 g 黄色粉末固体, 即为 E4, 收率 72.6%。

实施例 13: 化合物 E5 的合成



在 50 mL 单口茄形烧瓶中加入化合物 C4 (0.3 g, 0.8 mmol), Cs₂CO₃ (0.26 g, 0.8 mmol) 及 10 mL 无水 DMF, 向此淡黄色澄清透明液中加入用 10 mL 无水 DMF 溶解的化合物 E4 (0.35 g, 0.8 mmol), 氩气保护, 加热至 90℃, 反应 24 h。停止反应, 冷却至室温, 减压蒸馏除去溶剂, 得墨绿色固体, 用二氯甲烷溶解, 然后分别用 1.0 M NaOH 水溶液和饱和食盐水洗三次, 有机层用无水 Na₂SO₄ 干燥。过滤, 减压蒸馏除去溶剂, 用二氯甲烷做展开剂硅胶柱层析得 27 mg 黄色粉末固体, 即为 E5, 收率 5.4%。

实施例 14: 化合物 C5 的合成

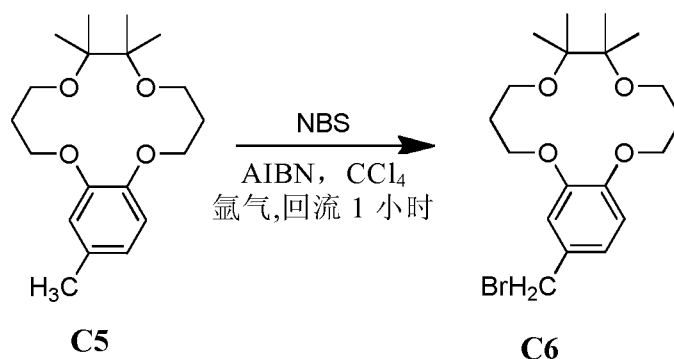


将 348 mg (2.8 mmol) 的 3,4-二羟基甲苯, 918.8 mg (2.82 mmol) 的碳酸铯溶于 10 mL 的 N,N-二甲基甲酰胺中, 在氩气保护下升温至 85℃, 然后将 1.1g (2.82 mmol) 化合物 C4 溶于 15mL 的 N,N-二甲基甲酰胺中, 再将其混合液缓

慢滴加到上述反应液中，滴加完毕继续在氩气保护下，反应 24 h，停止反应，冷却，旋干，硅胶柱色谱分离（石油醚/乙酸乙酯，20:1，V/V），得浅黄色油状物 C5，250 mg，收率为 27.7%。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 6.89 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 6.79 (d, $J=1.6$ Hz, 1H), 6.73 (q, $J=8.0$ Hz, 1H), 4.04-4.10 (m, 4H), 3.87 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 3.81 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 2.30 (s, 3H), 1.96-2.04 (m, 4H), 1.22 (d, $J=2.0$ Hz, 12H).

实施例 15：化合物 C6 的合成

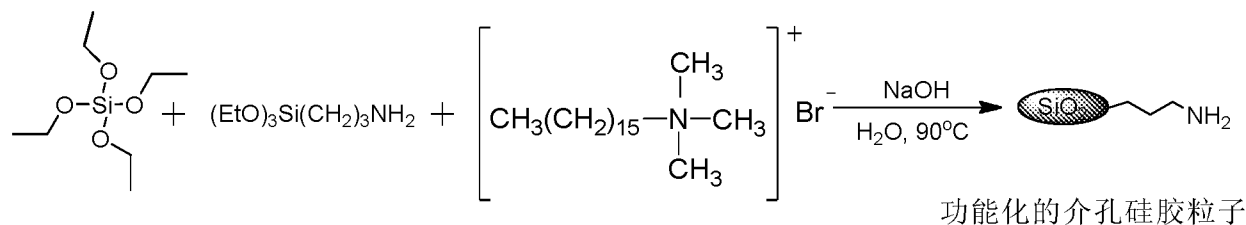


将 190 mg (0.59 mmol) 的化合物 C5，116 mg (0.65 mmol)，15 mg (0.08 mmol) 的偶氮二异丁腈 (AIBN) 溶于 30 mL 的四氯化碳中，在氩气保护下回流反应 1 h，TLC 板跟踪反应，停止反应，旋干，硅胶柱色谱分离（石油醚/乙酸乙酯，8:1，V/V），得黄色油状物，70 mg，收率为 30.0%。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.02 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 6.98 (dd, $J_1=8.4$ Hz, $J_2=2.0$ Hz, 1H), 6.92 d, $J=8.4$ Hz, 1H), 4.48 (s, 2H), 4.08-4.12 (m, 4H), 3.81-3.85 (m, 4H), 2.00 (t, $J=6.0$ Hz, 4H), 1.21 (s, 12H).

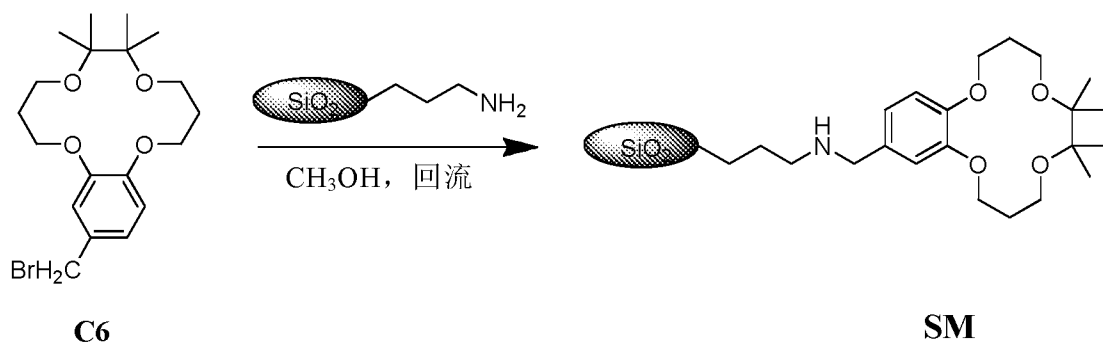
$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 150.3, 149.9, 131.7, 123.2, 118.7, 117.3, 80.8, 67.8, 67.5, 59.2, 59.0, 34.0, 30.9, 30.8, 25.2, 22.7, 21.6, 21.5.

实施例 16：氨基功能化介孔氧化硅的合成



在 250 mL 的圆底烧瓶中，将 0.83 g NaOH (20.75 mmol) 和 1.52 g 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB, 4.2 mmol) 混合于 80 mL 水中，80°C 下搅拌 30 min，至 CTAB 完全溶于水中。随后，加入 1.24 g 3-(三乙氧基硅烷)丙基胺 (5.6 mmol)，于 80°C 搅拌 2 h 后，开始滴加 7 mL (3.46 mmol) 正硅酸乙酯，30 min 滴加完毕，在 80°C 下继续搅拌 2 h 后，停止反应，热抽滤，得白色滤饼。滤饼在 90°C 烘干后，均匀分散在含 10 mL 盐酸的甲醇中 (200 mL)，回流搅拌 24 h，过滤得白色固体，烘干，得到氨基功能化的介孔硅胶粒子。

实施例 17：介孔硅胶传感材料 **SM** 的合成



在 50 mL 的圆底烧瓶中，将 1g 含氨基功能化的介孔硅胶粒子均匀分散于 20 mL 甲醇中，加入 10 mg (0.025 mmol) 化合物 **C6**，回流反应 8h 后，停止反应，静置冷却至室温，抽滤得到粗产品，用乙醇洗涤数次，烘干，转移到 20 mL 甲醇中，回流 4h，抽滤得 1g 米白色最终产品，该产品为分离材料 **SM**。

实施例 18

在不同 pH 值条件下对实施例 17 制备得到的材料的吸附效果进行测试，所

得结果如图 1 所示，在 pH 7-11 范围内，材料对 Li^+ 均有很好的吸附分离性能；但在 pH<7 时，材料对 Li^+ 的吸附效果很差。

实施例 19

在不同接触时间条件下对实施例 17 制备得到的材料的吸附效果进行测试，所得结果如图 2 所示，在接触时间大于 4h 时，材料对 Li^+ 的吸附量达到最大。

实施例 20

取实施例 17 的二氧化硅粒子，按实施例 19 所述方法使其吸附饱和后，取 1.0 g 吸附饱和的二氧化硅粒子，加入 10% 的盐酸 20 mL，均匀搅拌 30 min 后，抽滤取滤饼，并用去离子水洗涤滤饼至中性，重复实施例 19 中的吸附测试，如图 3 所示，在重复再生 3 次后，吸附效果基本没有变化，表明再生材料对锂离子依旧有很好的吸附性，因此受体功能化后的二氧化硅粒子有很好的再生性能。

权 利 要 求 书

1. 一种下式 I 所示的分离材料：



式 I

式中，

A 为冠醚；

L 为 $-R^1-B-R^2-$ ；

S 为载体材料；

R^1 选自 C1-C20 烷基或取代的芳基；

R^2 不存在，或选自 C1-10 烷基；

B 选自 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CSNH-$ 、 $-COO-$ 、 $-CSO-$ 、 $-SO_2NH-$ 、 $-SO_2-$ 和 $-SO-$ ；

其中，所述 S、L 和 A 共价连接在一起。

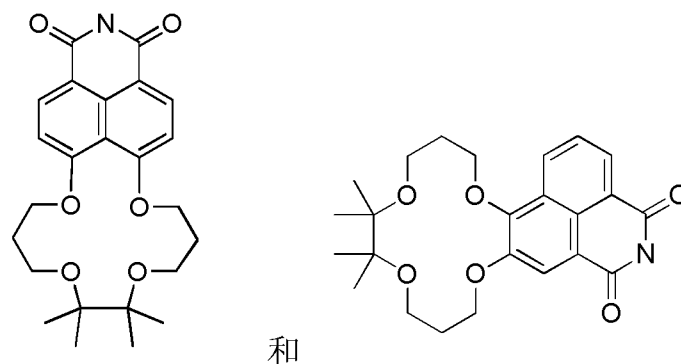
2. 如权利要求 1 所述的分离材料，其特征在于，所述载体材料选自二氧化硅、磁性硅胶、环氧树脂、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、氧化钛、石墨烯和聚四氟乙烯，其中，所述载体经表面功能化而具有选自氨基、羟基和卤素的活性基团。

3. 如权利要求 1 所述的分离材料，其特征在于，所述 R^1 为 C1-C20 烷基。

4. 如权利要求 1 所述的分离材料，其特征在于，所述 L 通过 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CSNH-$ 、 $-COO-$ 、 $-CSO-$ 、 $-SO_2NH-$ 、 $-SO_2-$ 或 $-SO-$ 或通过 R^2 与 A 共价键合。

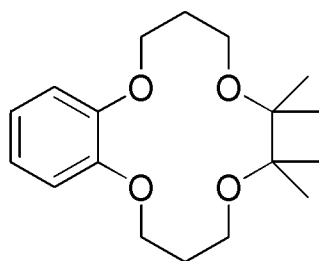
5. 如权利要求 1 所述的分离材料，其特征在于，所述 R^1 为 C1-C10 烷基或任选取代的芳基。

6. 如权利要求 1 所述的分离材料，其特征在于，所述 A 选自：



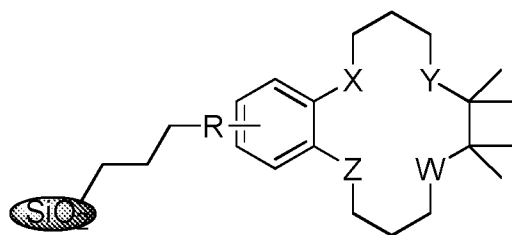
其中，L 与该冠醚的 N 共价连接；

或 A 为：



其中，L 与该冠醚结构上的苯环共价连接。

7. 如权利要求 1 所述的分离材料，其特征在于，所述分离材料选自：



式 II

式中，

表示二氧化硅载体，

X、Y、Z 和 W 各自独立为碳、氧、氮或硫，可以相同，也可以不同；

R 为含有选自 -NH-、-CO-、-CONH-、-CSNH-、-COO-、-CSO-、-SO₂NH-、-SO-和-SO₂-的活性基团的 C1-C20 烃基或取代的芳基，且 R 与冠醚结构上的苯环通过共价键连接在一起。

8. 权利要求 1-7 中任一项所述的分离材料在分离锂离子中的用途。

9. 如权利要求 8 所述的用途，其特征在于，所述分离材料用于较为广泛的 pH 值的水溶液中对锂离子的吸附作用。

10. 一种分离样品中的锂离子的方法，其特征在于，所述方法包括使权利要求 1—7 中任一项所述的分离材料与所述样品接触，从而从水中分离出锂离子。

说明书附图

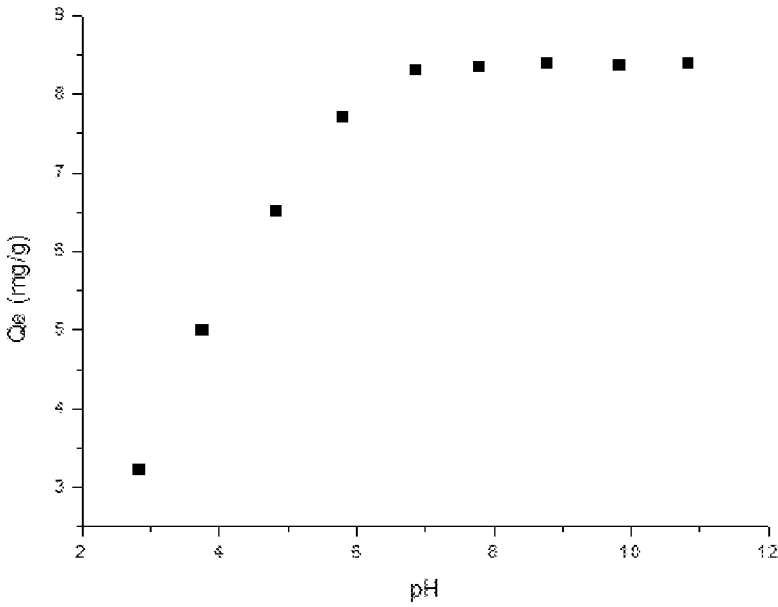


图 1

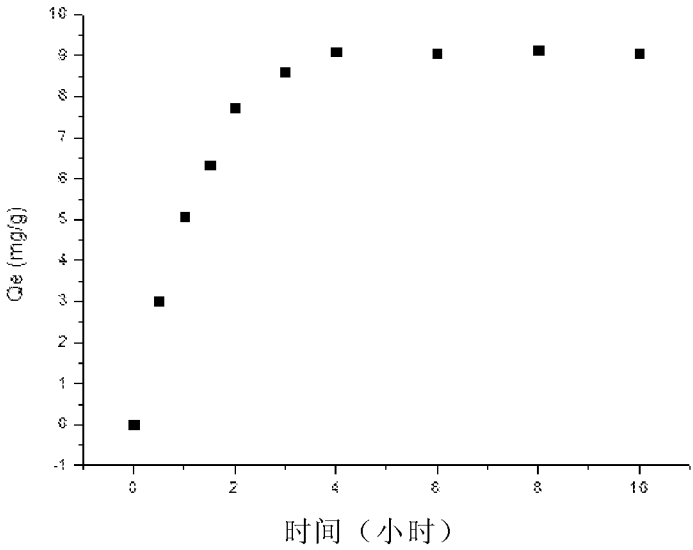


图 2

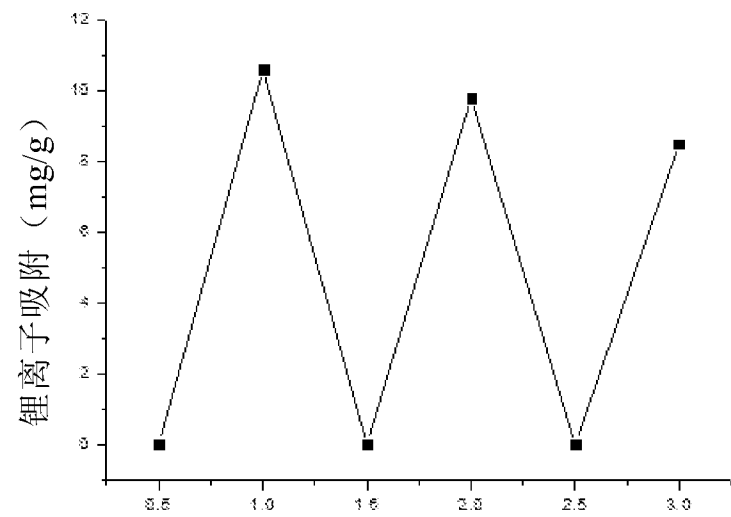


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/086130

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: B01D 15/-; B01J 20/-; C08G 77/-

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)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: crown ether, separate, carrier, modified, graft, lithium, Li

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102585231 A (TSINGHUA UNIVERSITY), 18 July 2012 (18.07.2012), description, paragraphs [0008]-[0014] and [0028]	1-7
Y		8-10
Y	US 6758967 B1 (ALLTECH ASSOCIATES, INC.), 06 July 2004 (06.07.2004), description, column 6, line 63 to column 7, line 24	8-10
A	US 2003/0198786 A1 (DEARDURFF, L.A. et al.), 23 October 2003 (23.10.2003), description, paragraphs [0008]-[0011]	1-10
A	US 4142020 A (NIPPON SODA COMPANY, LTD.), 27 February 1979 (27.02.1979), description, column 1, line 43 to column 3, line 10	1-10

☐ 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	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"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	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 January 2014 (03.01.2014)

Date of mailing of the international search report
27 February 2014 (27.02.2014)

Name and mailing address of the ISA/CN:
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

FAN, Peiwei

Telephone No.: (86-10) **62414154**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2013/086130

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102585231 A	18.07.2012	None	
US 6758967 B1	06.07.2004	None	
US 2003/0198786 A1	23.10.2003	US 6783819 B2	31.08.2004
		EP 1352758 A2	15.10.2003
		EP 1352758 B1	05.07.2006
		DE 60306571 D	17.08.2006
		DE 60306571 T2	19.07.2007
		CH 696300 A5	30.03.2007
US 4142020 A	27.02.1979	JP S536284 A	20.01.1978
		FR 2357288 A1	10.03.1978
		DE 2730771 A1	12.01.1978
		GB 1589584 A	13.05.1981
		JP S5817783 B2	09.04.1983

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/086130

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 15/08 (2006.01) i

B01J 20/30 (2006.01) i

C08G 77/24 (2006.01) i

A. 主题的分类

参见 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: B01D 15/-; B01J 20/-; C08G 77/-

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))

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 冠醚, 分离, 载体, 修饰, 改性, 嫁接, 锂, crown ether, separate, carrier, modified, graft, lithium, Li

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
X	CN 102585231 A (清华大学), 18.7 月 2012 (18.07.2012) 说明书第[0008]-[0014]、[0028]段,	1-7
Y		8-10
Y	US 6758967 B1 (ALLTECH ASSOCIATES, INC.) 06.7 月 2004 (06.07.2004) 说明书第 6 栏第 63 行至第 7 栏第 24 行	8-10
A	US 2003/0198786 A1 (DEARDURFF, Larrie A et al.) 23.10 月 2003 (23.10.2003), 说明书第[0008]-[0011]段	1-10
A	US 4142020 A (NIPPON SODA COMPANY, LTD.) 27.2 月 1979 (27.02.1979), 说明书第 1 栏第 43 行至第 3 栏第 10 行	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

03.1 月 2014 (03.01.2014)

国际检索报告邮寄日期

27.2 月 2014 (27.02.2014)

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

受权官员

樊培伟

电话号码: (86-10) 62414154

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2013/086130

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN 102585231 A	18.07.2012	无	
US 6758967 B1	06.07.2004	无	
US 2003/0198786 A1	23.10.2003	US 6783819 B2	31.08.2004
		EP 1352758 A2	15.10.2003
		EP 1352758 B1	05.07.2006
		DE 60306571 D	17.08.2006
		DE 60306571 T2	19.07.2007
		CH 696300 A5	30.03.2007
US 4142020 A	27.02.1979	JP S536284 A	20.01.1978
		FR 2357288 A1	10.03.1978
		DE 2730771 A1	12.01.1978
		GB 1589584 A	13.05.1981
		JP S5817783 B2	09.04.1983

A. 主题的分类

B01D 15/08 (2006.01) i

B01J 20/30 (2006.01) i

C08G 77/24 (2006.01) i