

(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
2021 年 7 月 1 日 (01.07.2021)



(10) 国际公布号
WO 2021/129719 A1

(51) 国际专利分类号:
C01B 39/38 (2006.01) *C01B 39/04* (2006.01)
C01B 39/40 (2006.01) *H04R 1/02* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/138907

(22) 国际申请日: 2020 年 12 月 24 日 (24.12.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201911370231.0 2019 年 12 月 26 日 (26.12.2019) CN

(71) 申请人: 镇江贝斯特新材料有限公司 (SSI NEW MATERIAL (ZHENJIANG) CO., LTD.) [CN/CN]; 中国江苏省镇江市新区大港扬子江路 33 号, Jiangsu 212132 (CN)。

(72) 发明人: 张磊 (ZHANG, Lei); 中国江苏省镇江市新区大港扬子江路 33 号, Jiangsu 212132 (CN)。郭明波 (GUO, Mingbo); 中国江苏省镇江市新区大港扬子江路 33 号, Jiangsu 212132 (CN)。马院红 (MA, Yuanhong); 中国江苏省镇江市新区大港扬子江路 33 号, Jiangsu 212132 (CN)。龚畅 (GONG, Chang); 中国江苏省镇江市新区大港扬子江路 33 号, Jiangsu 212132 (CN)。

(74) 代理人: 北京三友知识产权代理有限公司 (BEIJING SANYOU INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.); 中国北京市金融街 35 号国际企业大厦 A 座 16 层, Beijing 100033 (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,

(54) **Title:** HIERARCHICAL POROUS ZSM-5 MOLECULAR SIEVE, PREPARATION METHOD THEREFOR, HZSM-5 MOLECULAR SIEVE PREPARED THEREFROM, AND USE OF MOLECULAR SIEVE

(54) 发明名称: 一种多级孔 ZSM-5 分子筛、其制备方法、由其制备的 HZSM-5 分子筛及分子筛的应用

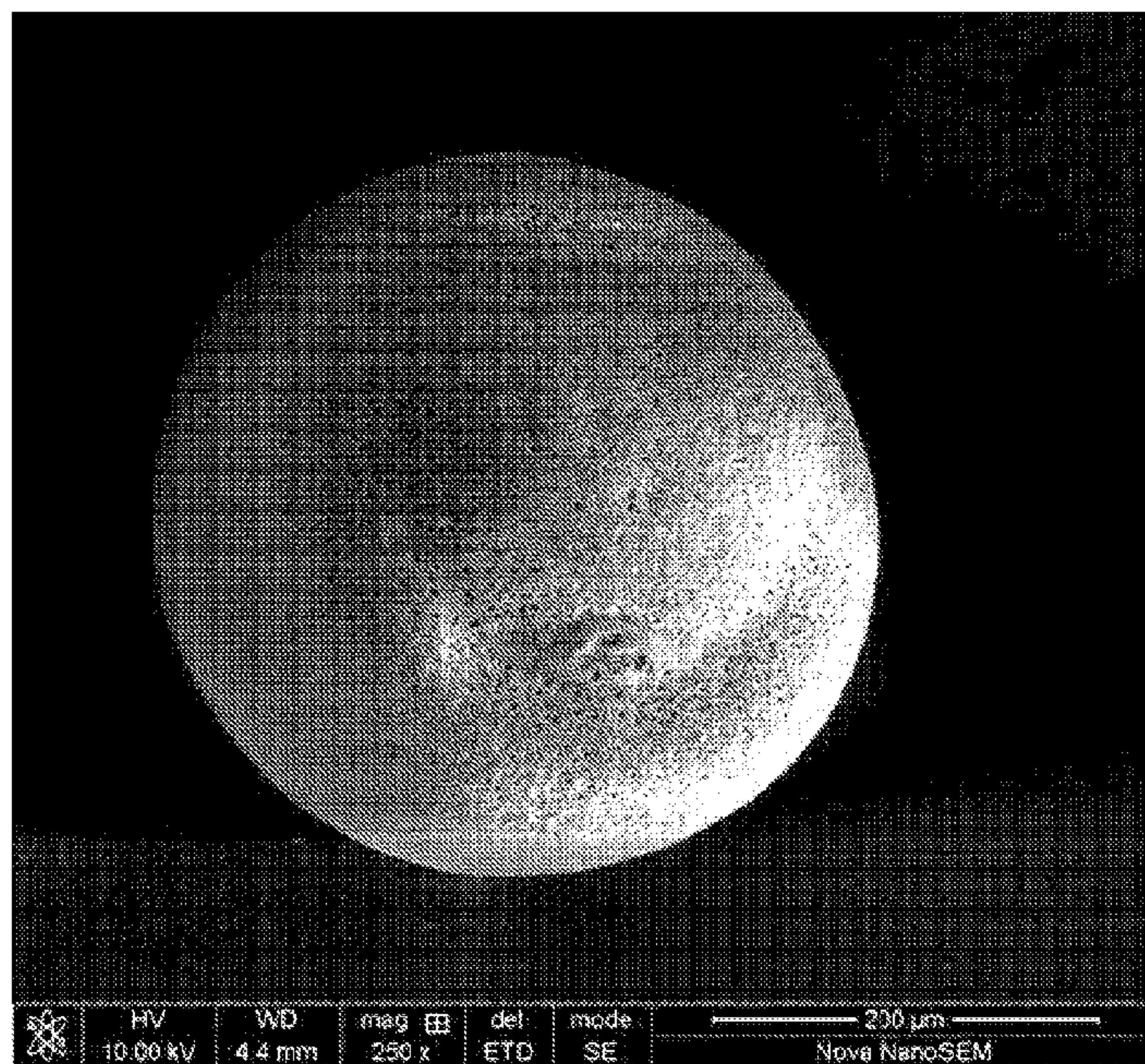


图 3

(57) **Abstract:** Provided are a hierarchical porous ZSM-5 molecular sieve and a preparation method therefor. The molecular sieve comprises micropores and mesopores, wherein the pore size of the micropores is 0.5-1.8 nm, the pore size of the mesopores is 4-30 nm, and the particle size is 0.3-4 μm. The molecular sieve is prepared by using a hemicellulose as a hard template agent. Also provided are a hierarchical porous HZSM-5 molecular sieve, which is obtained by subjecting the ZSM-5 molecular sieve to ion exchange with an ammonium chloride solution, and the use of ZSM-5 and HZSM-5 molecular sieves in the preparation of a sound-absorbing material,

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, IT, 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)。

本国际公布：
— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

the sound-absorbing material made from the molecular sieve, and a speaker loaded with the sound-absorbing material. After being prepared into sound-absorbing particles, the molecular sieve can more effectively improve the absorption and desorption performances of air molecules, improve the low-frequency response of a speaker, improve the acoustic performance of the speaker, and improve the acoustic improvement stability of sound-absorbing particles in the speaker.

(57) 摘要：提供一种多级孔ZSM-5分子筛及其制备方法，该分子筛包括微孔和介孔，其中微孔的孔径为0.5~1.8nm，介孔的孔径为4~30nm，粒径为0.3~4μm。该分子筛是采用半纤维素作为硬模板剂制备获得的。还提供一种多级孔HZSM-5分子筛，其是用氯化铵溶液对该ZSM-5分子筛进行离子交换后获得的。并提供ZSM-5和HZSM-5分子筛在制备吸音材料中的应用，由分子筛制得的吸音材料和装载有该吸音材料的扬声器。将分子筛制备成吸音颗粒后，可以有效提高空气分子的吸脱附性能，改善扬声器的低频响应，提高其声学性能，提高吸音颗粒在扬声器中的声学改善稳定性。

一种多级孔ZSM-5分子筛、其制备方法、由其制备的HZSM-5分子筛及分子筛的应用

技术领域

本发明属于分子筛技术领域，涉及一种多级孔 ZSM-5 分子筛及其制备方法和应用。

5

背景技术

随着科技的发展和人们生活水平的提高，人们对电子消费品的要求越来越高，特别是手机领域，随着手机的厚度越来越薄，屏幕、相机等其他组件的要求越来越高，能给予扬声器的空间越来越小，却又要求在体积尽可能小的同时提供同样优秀的声学性能。

10 目前扬声器的音质主要与扬声器的设计和制造等过程有关，尤其是目前扬声器的后腔设计有关。通常情况下，后腔越小，低频频段响应越差，音质等声学表现越差，所以提高音质的前提就是提高后腔体积。现有技术主要是通过向后腔中填充活性炭、二氧化硅、分子筛、高磷土等吸声材料来提高后腔的虚拟体积，提高后腔的气体声顺性，从而改善低频响应，目前高硅分子筛对声音的改善效果最好，如同 EP2495991 专利里面介绍的。

15 目前使用的分子筛吸音材料主要是微孔结构，但是由于在使用过程中，环境中存在大量各类易挥发性有机化合物（VOCs），这些有机物被吸音颗粒吸附后会堵塞分子筛的微孔孔道，会使吸音颗粒声学性能降低或失效。

基于这类问题，有必要开发一类新的分子筛及吸音材料，有效避免或降低 VOCs 对材料的影响，提高声学稳定性。

20

发明内容

基于现有技术存在的问题，本发明的第一目的在于提供一种多级孔 ZSM-5 分子筛；本发明的第二目的在于提供该多级孔 ZSM-5 分子筛的制备方法；本发明的第三目的在于提供一种多级孔 HZSM-5 分子筛；本发明的第四目的在于提供多级孔 ZSM-5 分子筛或多级孔 HZSM-5 分子筛在制备吸音材料中的应用；本发明的第五目的在于提供一种多级孔分子筛吸音材料；本发明的第六目的在于提供一种包含有多级孔分子筛吸音材料的扬声器。本发明的多级孔 ZSM-5 分子筛能够有效的防止 VOCs 气体堵塞分子筛孔道，显著提高吸音材料在扬声器使用中的长期稳定性。

本发明的目的通过以下技术手段得以实现：

30 一方面，本发明提供一种多级孔 ZSM-5 分子筛，该多级孔 ZSM-5 分子筛包括微孔

和介孔；

所述微孔的孔径为 0.5~1.8nm；所述介孔的孔径为 4~30nm；该多级孔 ZSM-5 分子筛的粒径为 0.3~4 μ m；

其中，所述多级孔 ZSM-5 分子筛的总孔容为 0.23~0.26ml/g，其中微孔孔容为 0.12~0.16ml/g。

上述的多级孔 ZSM-5 分子筛中，优选地，所述微孔的孔径为 0.6~1.5nm；所述介孔的孔径为 10-28nm；该多级孔 ZSM-5 分子筛的粒径为 0.7~3 μ m。

上述的多级孔 ZSM-5 分子筛中，优选地，所述微孔的孔径为 0.7~1.4nm；所述介孔的孔径为 15~25nm；该多级孔 ZSM-5 分子筛的粒径为 1~2 μ m。

另一方面，本发明还提供上述多级孔 ZSM-5 分子筛的制备方法，其包括以下步骤：将硅源、铝源和有机模板剂溶于水中，通过无机碱调节 pH 值为 8-12，搅拌均匀形成凝胶；

在凝胶中加入半纤维素，混合均匀后进行升温陈化，然后转入反应釜中进行晶化处理，结束后，对产物进行洗涤、干燥、焙烧，去除有机模板剂及半纤维素，得到所述多级孔 ZSM-5 分子筛。

上述的方法中，优选地，所述硅源包括硅胶、硅酸、正硅酸乙酯、硅酸钠和偏硅酸钠中的一种或多种的组合。

上述的方法中，优选地，所述硅源包括正硅酸乙酯和/或硅胶。

上述的方法中，优选地，所述铝源包括硝酸铝、硫酸铝、氯化铝和异丙醇铝中的一种或多种的组合。

上述的方法中，优选地，所述铝源包括异丙醇铝和/或硝酸铝。

上述的方法中，优选地，所述有机模板剂包括四丙基氢氧化铵、四丙基溴化铵、四丙基氯化铵、四甲基氢氧化铵和四乙基氢氧化铵中的一种或多种的组合。

上述的方法中，优选地，所述有机模板剂包括四丙基氢氧化铵和/或四丙基溴化铵。

上述的方法中，优选地，所述无机碱包括氢氧化钠、氢氧化钾和氨水中的一种或多种的组合。

上述的方法中，优选地，所述无机碱为氢氧化钠。

上述的方法中，优选地，所述硅源、所述铝源、所述有机模板剂、所述无机碱和所述水的摩尔比为 100：（0.15~1）：（7~20）：（5~10）：（500~1000）。

所述硅源以二氧化硅摩尔量计，所述铝源、所述有机模板剂、所述无机碱和所述水

以原料本身摩尔量计。

上述的方法中，优选地，所述凝胶与所述半纤维素的质量比为（50~100）：1.5。

上述的方法中，优选地，进行升温陈化的温度为 60~98℃，陈化的时间为 2~4h。

上述的方法中，优选地，进行晶化处理的温度为 120~200℃，晶化处理的时间为
5 36~72h。

上述的方法中，优选地，进行焙烧处理的温度为 500~600℃，焙烧时间为 4~12h。

再一方面，本发明还提供一种多级孔 HZSM-5 分子筛，该多级孔 HZSM-5 分子筛是将上述的多级孔 ZSM-5 分子筛利用 NH_4Cl 溶液中进行离子交换，产物经干燥、焙烧后获得的。

10 上述的多级孔 HZSM-5 分子筛中，优选地，所述 NH_4Cl 溶液浓度为 1-2mol/L。

上述的多级孔 HZSM-5 分子筛中，优选地，进行离子交换的重复次数为 1~3 次，优选为 3 次；每次 3~6h，优选为 6h。

上述的多级孔 HZSM-5 分子筛中，优选地，每 100ml 的 NH_4Cl 溶液对应于 5~10g 的多级孔 ZSM-5 分子筛，优选为每 100ml 的 NH_4Cl 溶液对应于 10g 的多级孔 ZSM-5 分
15 子筛。

上述的多级孔 HZSM-5 分子筛中，优选地，进行离子交换的温度为 60-100℃，优选为 90℃。

上述的多级孔 HZSM-5 分子筛中，优选地，离子交换后样品焙烧的温度为 500-600℃，焙烧时间为 3-6h。

20 再一方面，本发明还提供上述多级孔 ZSM-5 分子筛或上述多级孔 HZSM-5 分子筛在制备吸音材料中的应用。

再一方面，本发明还提供一种多级孔分子筛吸音材料，其是将上述多级孔 ZSM-5 分子筛或多级孔 HZSM-5 分子筛与溶剂、胶黏剂、助剂混合均匀，制成悬浮液，然后造粒、干燥成球形颗粒，从而获得该多级孔分子筛吸音材料。

25 上述的多级孔分子筛吸音材料中，优选地，所述胶黏剂包括无机胶黏剂和/或有机高分子胶黏剂。

上述的多级孔分子筛吸音材料中，优选地，所述多级孔分子筛吸音材料的粒径为 50~600 μm ，优选为 200~500 μm ，更优选为 250~480 μm 。

再一方面，本发明还提供一种扬声器，其包括装载有上述多级孔分子筛吸音材料的
30 后腔。

本发明采用半纤维素作为硬模板剂制备多级孔 ZSM-5 分子筛，在没有引入复杂工艺的情况下，合成出的分子筛同时存在有序微孔和介孔，形成更多不同尺寸的孔道结构，在分子筛被制备成吸音颗粒后，可以更有效地提高空气分子的吸脱附性能，改善扬声器的低频响应，提高其声学性能，同时不同尺寸的孔道结构，可以更加高效高选择性的吸附环境中的挥发性有机化合物(VOCs)，提高吸音颗粒在扬声器中的声学改善稳定性。

附图说明：

图 1 为本发明实施例 1 合成的多级孔 HZSM-5 分子筛的 XRD 图。

图 2 为本发明实施例 1 合成的多级孔 HZSM-5 分子筛的 SEM 图。

图 3 为本发明实施例 1 制备的吸音颗粒的 SEM 图。

具体实施方式

为了对本发明的技术特征、目的和有益效果有更加清楚的理解，现对本发明的技术方案进行以下详细说明，但不能理解为对本发明的可实施范围的限定。

实施例 1

本实施例提供一种多级孔 ZSM-5 分子筛及多级孔 HZSM-5 分子筛及其制备方法，该多级孔 ZSM-5 分子筛及多级孔 HZSM-5 分子筛的制备方法包括如下步骤：

在搅拌条件下，将 90g 硅胶(30%含量)、8.35g 四丙基氢氧化铵、0.5g 九水硝酸铝按照顺序加入到 55g 去离子水中，在常温下连续搅拌，加入 1.2g 的 NaOH 调整 pH 到 9~11，配成均匀凝胶；

然后在凝胶中加入 2.5g 半纤维素，搅拌均匀后升温到 80℃陈化 3h，陈化结束后转入聚四氟乙烯内衬中进行高温晶化，晶化温度为 180℃，晶化时间为 72h；

晶化结束后，过滤、洗涤、干燥、550℃焙烧 6h；得到钠型多级孔 ZSM-5 分子筛；然后使用 2mol/L 的 NH₄Cl 溶液，按照 100ml 溶液 10g 分子筛的配比，90℃下离子交换 6h，反复三次后进行过滤、洗涤、干燥、550℃焙烧 4h 得到多级孔 HZSM-5 分子筛；其 XRD 晶型图如图 1 所示，SEM 图如图 2 所示。

实施例 2

本实施例提供一种多级孔 ZSM-5 分子筛及多级孔 HZSM-5 分子筛及其制备方法，该多级孔 ZSM-5 分子筛及多级孔 HZSM-5 分子筛的制备方法包括如下步骤：

在搅拌条件下，将 72g 硅胶(30%含量)、8.35g 四丙基氢氧化铵、0.5g 九水硝酸铝按照顺序加入到 55g 去离子水中，在常温下连续搅拌，加入 1.2g 的 NaOH 调整 pH 到 9~11，配成均匀凝胶；

然后在凝胶中加入 2.5g 半纤维素，搅拌均匀后升温到 80℃陈化 3h，陈化结束后转入聚四氟乙烯内衬中进行高温晶化，晶化温度为 180℃，晶化时间为 72h；

晶化结束后，过滤、洗涤、干燥、550℃焙烧 6h；得到钠型多级孔 ZSM-5 分子筛；然后使用 2mol/L 的 NH₄Cl 溶液，按照 100ml 溶液 10g 分子筛的配比，90℃下离子交换 6h，反复三次后进行过滤、洗涤、干燥、550℃焙烧 4h 得到多级孔 HZSM-5 分子筛。

10 实施例 3

本实施例提供一种多级孔 ZSM-5 分子筛及多级孔 HZSM-5 分子筛及其制备方法，该多级孔 ZSM-5 分子筛及多级孔 HZSM-5 分子筛的制备方法包括如下步骤：

在搅拌条件下，将 72g 硅胶(30%含量)、8.35g 四丙基氢氧化铵、0.5g 九水硝酸铝按照顺序加入到 55g 去离子水中，在常温下连续搅拌，加入 1.2g 的 NaOH 调整 pH 到 9~11，配成均匀凝胶；

然后在凝胶中加入 2.5g 半纤维素，搅拌均匀后升温到 80℃陈化 3h，陈化结束后转入聚四氟乙烯内衬中进行高温晶化，晶化温度为 150℃，晶化时间为 72h；

晶化结束后，过滤、洗涤、干燥、550℃焙烧 6h；得到钠型多级孔 ZSM-5 分子筛；然后使用 2mol/L 的 NH₄Cl 溶液，按照 100ml 溶液 10g 分子筛的配比，90℃下离子交换 6h，反复三次后进行过滤、洗涤、干燥、550℃焙烧 4h 得到多级孔 HZSM-5 分子筛。

实施例 4

本实施例提供一种多级孔 ZSM-5 分子筛及多级孔 HZSM-5 分子筛及其制备方法，该多级孔 ZSM-5 分子筛及多级孔 HZSM-5 分子筛的制备方法包括如下步骤：

在搅拌条件下，将 105g 硅胶(30%含量)、8.35g 四丙基氢氧化铵、0.5g 九水硝酸铝按照顺序加入到 55g 去离子水中，在常温下连续搅拌，加入 1.2g 的 NaOH 调整 pH 到 9~11，配成均匀凝胶；

然后在凝胶中加入 2.5g 半纤维素，搅拌均匀后升温到 80℃陈化 3h，陈化结束后转入聚四氟乙烯内衬中进行高温晶化，晶化温度为 150℃，晶化时间为 72h；

晶化结束后，过滤、洗涤、干燥、焙烧 550℃焙烧 6h；然后得到钠型多级孔 ZSM-5 分子筛；然后使用 2mol/L 的 NH₄Cl 溶液，按照 100ml 溶液 10g 分子筛的配比，90℃下

离子交换 6h，反复三次后进行过滤、洗涤、干燥、550℃焙烧 4h 得到多级孔 HZSM-5 分子筛。

实施例 5

5 本实施例提供一种多级孔 ZSM-5 分子筛及多级孔 HZSM-5 分子筛及其制备方法，该多级孔 ZSM-5 分子筛及多级孔 HZSM-5 分子筛的制备方法包括如下步骤：

在搅拌条件下，将 105g 硅胶(30%含量)、8.35g 四丙基氢氧化铵、0.5g 九水硝酸铝按照顺序加入到 55g 去离子水中，在常温下连续搅拌，加入 1.2g 的 NaOH 调整 pH 到 9~11，配成均匀凝胶；

10 然后在凝胶中加入 2.5g 半纤维素，搅拌均匀后升温到 80℃陈化 3h，陈化结束后转入聚四氟乙烯内衬中进行高温晶化，晶化温度为 180℃，晶化时间为 72h；

晶化结束后，过滤、洗涤、干燥、550℃焙烧 6h；得到钠型多级孔 ZSM-5 分子筛；然后使用 2mol/L 的 NH_4Cl 溶液，按照 100ml 溶液 10g 分子筛的配比，90℃下离子交换 6h，反复三次后进行过滤、洗涤、干燥、550℃焙烧 4h 得到多级孔 HZSM-5 分子筛。

15

对比例 1

本对比例提供一种 ZSM-5 分子筛及 HZSM-5 分子筛及其制备方法，该 ZSM-5 分子筛及 HZSM-5 分子筛的制备方法包括如下步骤：

按照顺序将 0.5g 九水硝酸铝、70g 去离子水，72g 硅溶胶、9.56g 四丙基氢氧化铵在 20 搅拌条件下加入烧杯中，常温条件连续搅拌 24h；

然后将溶液转入聚四氟乙烯反应釜中进行高温晶化，净化温度为 160℃，晶化时间为 72h；

晶化结束后，过滤、洗涤、干燥、550℃焙烧 6h；得到钠型 ZSM-5 分子筛；然后使用 2mol/L 的 NH_4Cl 溶液，按照 100ml 溶液 10g 分子筛的配比，90℃下离子交换 6h，反 25 复三次后进行过滤、洗涤、干燥、550℃焙烧 4h 得到 HZSM-5 分子筛。

对比例 2

本对比例提供一种 ZSM-5 分子筛及 HZSM-5 分子筛及其制备方法，该 ZSM-5 分子筛及 HZSM-5 分子筛的制备方法包括如下步骤：

30 按照顺序将 0.5g 九水硝酸铝、68g 去离子水，90g 硅溶胶、10.56g 四丙基氢氧化铵在搅拌条件下加入烧杯中，升温到 45℃陈化 24h，陈化结束后转入聚四氟乙烯内衬中进

行高温晶化，晶化温度为 120℃，晶化时间为 72h；

晶化结束后，过滤、洗涤、干燥、550℃焙烧 6h；得到钠型 ZSM-5 分子筛；然后使用 2mol/L 的 NH₄Cl 溶液，按照 100ml 溶液 10g 分子筛的配比，90℃下离子交换 6h，反复三次后进行过滤、洗涤、干燥、550℃焙烧 4h 得到 HZSM-5 分子筛。

5 验证例

把上述实施例 1~5 和对比例 1~2 的 HZSM-5 分子筛样品进行成型验证，具体步骤如下：

取 100g 的 HZSM-5 分子筛样品和 100g 纯水进行搅拌，然后加入 1g 乙二醇作为分散助剂；搅拌 30min 后加入 15g 聚苯乙烯丙烯酸酯乳液（45%），搅拌形成均匀悬浮液，
10 然后喷雾干燥形成颗粒，筛分出不同粒径的产品。产品性能测试结果如下表 1 和表 2：

表 1：

序号	HZSM-5 分子筛样品	吸音颗粒粒径范围/μm	静电	初始吸音颗粒 ΔF0/Hz
验证例 1	实施例 1	550~600	1	115
验证例 2	实施例 1	480~550	1	118
验证例 3	实施例 1	400~480	1	121
验证例 4	实施例 1	250~400	1	124
验证例 5	实施例 1	150~250	3	126
验证例 6	实施例 1	50~150	5	129

表 2：

序号	HZSM-5 分子筛平均粒径/μm	初始吸音颗粒 ΔF0/Hz	VOCs 后吸音颗粒 ΔF0/Hz
实施例 1	1.4	124	96
实施例 2	1.1	123	87
实施例 3	0.79	125	76
实施例 4	1.83	121	97
实施例 5	2.35	117	95
对比例 1	0.28	96	43
对比例 2	4.62	107	63

由表 1 和表 2 的结果可知，吸音颗粒的初始 ΔF0 会随着颗粒粒径的减小而增大，
不过由于粉体自身的理化性能，粒径越小，颗粒表面静电会增大，所以颗粒粒径范围在
15 250~480μm 的性能会比较适宜；随着 HZSM-5 分子筛粒径的减小，初始 ΔF0 会一定程度上提高，但是 VOCs 性能会随之变差，在 HZSM-5 分子筛平均粒径小于 0.4μm 时，由于 HZSM-5 分子筛粒径小、堆积密度随之降低，所得吸音颗粒堆积密度降低，吸音颗粒初始 ΔF0 会出现下降，同时 VOCs 性能变差，粒径大于 2μm 时，初始 ΔF0 会随之变差，

HZSM-5 分子筛粒径大于 4 μ m 时, VOCs 性能也会出现降低 (ΔF_0 为阻抗仪测试的 F_0 差值, VOCs 测试为样品在 250mL 封闭空间中进行 120 $^{\circ}$ C 4h 的 VOC 吸附测试)。

实施例 6

5 本实施例提供一种多级孔 ZSM-5 分子筛及多级孔 HZSM-5 分子筛及其制备方法, 该多级孔 ZSM-5 分子筛及多级孔 HZSM-5 分子筛的制备方法包括如下步骤:

在搅拌条件下, 将 90g 硅胶(30%含量)、10.15g 四丙基氢氧化铵、0.5g 九水硝酸铝按照顺序加入到 55g 离子水中, 在常温下连续搅拌, 加入 1.2gNaOH 调整 pH 到 9~11, 配成均匀凝胶;

10 然后在凝胶中加入 2.5g 半纤维素, 搅拌均匀后升温到 80 $^{\circ}$ C 陈化 3h, 陈化结束后转入聚四氟乙烯内衬中进行高温晶化, 晶化温度为 180 $^{\circ}$ C, 晶化时间为 72h;

晶化结束后, 过滤、洗涤、干燥、550 $^{\circ}$ C 焙烧 6h; 得到钠型多级孔 ZSM-5 分子筛; 然后使用 2mol/L 的 NH_4Cl 溶液, 按照 100ml 溶液 10g 分子筛的配比, 90 $^{\circ}$ C 下离子交换 6h, 反复三次后进行过滤、洗涤、干燥、550 $^{\circ}$ C 焙烧 4h 得到多级孔 HZSM-5 分子筛。

15

实施例 7

本实施例提供一种多级孔 ZSM-5 分子筛及多级孔 HZSM-5 分子筛及其制备方法, 该多级孔 ZSM-5 分子筛及多级孔 HZSM-5 分子筛的制备方法包括如下步骤:

20 在搅拌条件下, 将 90g 硅胶(30%含量)、12.6g 四丙基氢氧化铵、0.5g 九水硝酸铝按照顺序加入到 55g 离子水中, 在常温下连续搅拌, 加入 1.2gNaOH 调整 PH 到 9-11, 配成均匀凝胶;

然后在凝胶中加入 2.5g 半纤维素, 搅拌均匀后升温到 80 $^{\circ}$ C 陈化 3h, 陈化结束后转入聚四氟乙烯内衬中进行高温晶化, 晶化温度为 180 $^{\circ}$ C, 晶化时间为 72h;

25 晶化结束后, 过滤、洗涤、干燥、550 $^{\circ}$ C 焙烧 6h; 得到钠型多级孔 ZSM-5 分子筛; 然后使用 2mol/L 的 NH_4Cl 溶液, 按照 100ml 溶液 10g 分子筛的配比, 90 $^{\circ}$ C 下离子交换 6h, 反复三次后进行过滤、洗涤、干燥、550 $^{\circ}$ C 焙烧 4h 得到多级孔 HZSM-5 分子筛。

实施例 8

30 本实施例提供一种多级孔 ZSM-5 分子筛及多级孔 HZSM-5 分子筛及其制备方法, 该多级孔 ZSM-5 分子筛及多级孔 HZSM-5 分子筛的制备方法包括如下步骤:

在搅拌条件下, 将 90g 硅胶(30%含量)、10.15g 四丙基氢氧化铵、0.5g 九水硝酸铝

按照顺序加入到 55g 离子水中，在常温下连续搅拌，加入 1.2gNaOH 调整 pH 到 9-11，配成均匀凝胶；

然后在凝胶中加入 2.5g 半纤维素，搅拌均匀后升温到 85℃陈化 3h，陈化结束后转入聚四氟乙烯内衬中进行高温晶化，晶化温度为 180℃，晶化时间为 72h；

- 5 晶化结束后，过滤、洗涤、干燥、550℃焙烧 6h；得到钠型多级孔 ZSM-5 分子筛；然后使用 2mol/L 的 NH_4Cl 溶液，按照 100ml 溶液 10g 分子筛的配比，90℃下离子交换 6h，反复三次后进行过滤、洗涤、干燥、550℃焙烧 4h 得到多级孔 HZSM-5 分子筛。

实施例 9

- 10 本实施例提供一种多级孔 ZSM-5 分子筛及多级孔 HZSM-5 分子筛及其制备方法，该多级孔 ZSM-5 分子筛及多级孔 HZSM-5 分子筛的制备方法包括如下步骤：

在搅拌条件下，将 90g 硅胶(30%含量)、10.15g 四丙基氢氧化铵、0.5g 九水硝酸铝按照顺序加入到 55g 离子水中，在常温下连续搅拌，加入 1.2gNaOH 调整 PH 到 9-11，配成均匀凝胶；

- 15 然后在凝胶中加入 2.5g 半纤维素，搅拌均匀后升温到 95℃陈化 3h，陈化结束后转入聚四氟乙烯内衬中进行高温晶化，晶化温度为 180℃，晶化时间为 72h；

- 晶化结束后，过滤、洗涤、干燥、550℃焙烧 6h；然后得到钠型多级孔 ZSM-5 分子筛；然后使用 2mol/L 的 NH_4Cl 溶液，按照 100ml 溶液 10g 分子筛的配比，90℃下离子交换 6h，反复三次后进行过滤、洗涤、干燥、550℃焙烧 4h 得到多级孔 HZSM-5 分子筛。
- 20

实施例 10

本实施例提供一种多级孔 ZSM-5 分子筛及多级孔 HZSM-5 分子筛及其制备方法，该多级孔 ZSM-5 分子筛及多级孔 HZSM-5 分子筛的制备方法包括如下步骤：

- 25 在搅拌条件下，将 90g 硅胶(30%含量)、10.15g 四丙基氢氧化铵、0.5g 九水硝酸铝按照顺序加入到 55g 离子水中，在常温下连续搅拌，加入 1.2gNaOH 调整 pH 到 9~11，配成均匀凝胶；

然后在凝胶中加入 2g 半纤维素，搅拌均匀后升温到 95℃陈化 3h，陈化结束后转入聚四氟乙烯内衬中进行高温晶化，晶化温度为 180℃，晶化时间为 72h；

- 30 晶化结束后，过滤、洗涤、干燥、550℃焙烧 6h；然后得到钠型多级孔 ZSM-5 分子筛；然后使用 2mol/L 的 NH_4Cl 溶液，按照 100ml 溶液 10g 分子筛的配比，90℃下离子

交换 6h，反复三次后进行过滤、洗涤、干燥、550℃焙烧 4h 得到多级孔 HZSM-5 分子筛。

实施例 11

5 本实施例提供一种多级孔 ZSM-5 分子筛及多级孔 HZSM-5 分子筛及其制备方法，该多级孔 ZSM-5 分子筛及多级孔 HZSM-5 分子筛的制备方法包括如下步骤：

在搅拌条件下，将 90g 硅胶(30%含量)、10.15g 四丙基氢氧化铵、0.5g 九水硝酸铝按照顺序加入到 55g 离子水中，在常温下连续搅拌，加入 1.2gNaOH 调整 PH 到 9-11，配成均匀凝胶；

10 然后在凝胶中加入 3g 半纤维素，搅拌均匀后升温到 95℃陈化 3h，陈化结束后转入聚四氟乙烯内衬中进行高温晶化，晶化温度为 180℃，晶化时间为 72h；

晶化结束后，过滤、洗涤、干燥、550℃焙烧 6h；然后得到钠型多级孔 ZSM-5 分子筛；然后使用 2mol/L 的 NH_4Cl 溶液，按照 100ml 溶液 10g 分子筛的配比，90℃下离子交换 6h，反复三次后进行过滤、洗涤、干燥、550℃焙烧 4h 得到多级孔 HZSM-5 分子

15 筛。

对比例 3

本对比例提供一种多级孔 ZSM-5 分子筛及多级孔 HZSM-5 分子筛及其制备方法，制备过程中不添加半纤维素，该多级孔 ZSM-5 分子筛及多级孔 HZSM-5 分子筛的制备方法包括如下步骤：

20 在搅拌条件下，将 90g 硅胶(30%含量)、10.15g 四丙基氢氧化铵、0.5g 九水硝酸铝按照顺序加入到 55g 离子水中，在常温下连续搅拌，加入 1.2gNaOH 调整 PH 到 9-11，配成均匀凝胶；

25 然后升温到 95℃陈化 3h，陈化结束后转入聚四氟乙烯内衬中进行高温晶化，晶化温度为 180℃，晶化时间为 72h；

晶化结束后，过滤、洗涤、干燥、550℃焙烧 6h；得到钠型多级孔 ZSM-5 分子筛；然后使用 2mol/L 的 NH_4Cl 溶液，按照 100ml 溶液 10g 分子筛的配比，90℃下离子交换 6h，反复三次后进行过滤、洗涤、干燥、550℃焙烧 4h 得到多级孔 HZSM-5 分子筛。

验证例

30 把上述实施例 1、实施例 6~11 和对比例 3 的 HZSM-5 分子筛样品进行成型验证，具体步骤如下：

取 100g 的 HZSM-5 分子筛样品和 100g 纯水进行搅拌，然后加入 1g 乙二醇作为分散助剂；搅拌 30min 后加入 15g 聚苯乙烯丙烯酸酯乳液(45%)，搅拌形成均匀悬浮液，然后喷雾干燥形成颗粒，筛分出适宜粒径的球形颗粒（因为不同 HZSM-5 分子筛成型后的颗粒外观基本相同，故只展示实施例 1 的 SEM 图，如图 3），然后分别装入工装中进行声学性能测试，结果如表 3 和 4 所示。

表 3：

标号	HZSM-5 分子筛 样品/ μm	微孔平均孔径 /nm	介孔平均孔径 /nm	平均孔径/nm
实施例 1	1.4	0.734	17.54	5.17
实施例 6	1.37	0.734	17.19	5.12
实施例 7	1.32	0.734	17.43	5.09
实施例 8	1.39	0.734	17.74	5.51
实施例 9	1.41	0.734	17.69	5.56
实施例 10	1.43	0.734	17.77	5.55
实施例 11	1.39	0.734	17.89	5.79
对比例 3	1.56	0.734	8.43	3.15

表 4：

标号	总孔容 /(ml/g)	微孔孔容 /(ml/g)	初始吸音颗粒 $\Delta F_0/\text{Hz}$	VOCs 后吸音颗粒 $\Delta F_0/\text{Hz}$
实施例 1	0.237	0.137	121	96
实施例 6	0.245	0.145	123	93
实施例 7	0.242	0.147	124	87
实施例 8	0.249	0.144	119	95
实施例 9	0.253	0.141	120	102
实施例 10	0.249	0.145	123	100
实施例 11	0.251	0.139	122	105
对比例 3	0.205	0.172	120	57

由表 3 实验结果可以看出，增加模板剂四丙基溴化铵的用量（实施例 1、6、7 模板剂用量逐渐增多），HZSM-5 分子筛的粒径会随之降低，因为模板剂越多有利于成核，降低了晶粒大小；随着陈化温度（实施例 6、8、9 陈化温度逐渐升高）的提高，HZSM-5 分子筛平均粒径逐渐增大；随着半纤维素用量（实施例 10、9、11 半纤维素用量递增）的增加，HZSM-5 分子筛平均粒径逐渐降低，同时，由于分子筛的微孔主要由模板剂决定，所有不同实施例的微孔平均孔径差不多，主要由于模板剂用量、陈化温度、半纤维素用量会改变微孔和介孔的比例，从而影响平均孔径的大小。

由表 3 和表 4 实验结果可以看出：合成的多级孔 HZSM-5 分子筛在经过 VOCs 测试后，相比正常样，仍然保持了较好的声学改善性能，尤其是通过增加四丙基溴化铵的用

量（实施例 1、6、7 用量逐渐增加），使合成 HZSM-5 分子筛的微孔增多，介孔减少，会使吸音颗粒耐 VOCs 性能一定程度变差；通过增加半纤维素用量（对比例 3 未添加半纤维素、实施例 10、9、11 逐渐增加半纤维素量），使合成 HZSM-5 分子筛微孔减少，介孔增多，会使吸音颗粒耐 VOCs 性能一定程度变好；通过提高陈化温度（实施例 6、8、5 9 逐渐提高老化温度），使合成 HZSM-5 分子筛微孔减少，介孔增加，会使吸音颗粒耐 VOCs 性能一定程度变好；通过制备多级孔 HZSM-5 分子筛，使吸音颗粒的耐 VOCs 稳定性提升明显，吸音颗粒对声学低频响应能保持较好水平。

以上所述，仅为本发明的具体实施方式，但本发明创造的保护范围并不局限于此，任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明披露的技术范围内，根据本发明创造的技术方
10 案及其构思加以简单改变或替换，都应涵盖在本发明创造的保护范围之内。

权利要求书

1. 一种多级孔 ZSM-5 分子筛，该多级孔 ZSM-5 分子筛包括微孔和介孔；

所述微孔的孔径为 0.5~1.8nm；所述介孔的孔径为 4~30nm；该多级孔 ZSM-5 分子筛的粒径为 0.3~4 μ m；

5 其中，所述多级孔 ZSM-5 分子筛的总孔容为 0.23~0.26ml/g，其中微孔孔容为 0.12~0.16ml/g。

2. 根据权利要求 1 所述的多级孔 ZSM-5 分子筛，其中，所述微孔的孔径为 0.6~1.5nm；所述介孔的孔径为 10~28nm；该多级孔 ZSM-5 分子筛的粒径为 0.7~3 μ m。

3. 根据权利要求 2 所述的多级孔 ZSM-5 分子筛，其中，所述微孔的孔径为
10 0.7~1.4nm；所述介孔的孔径为 15~25nm；该多级孔 ZSM-5 分子筛的粒径为 1~2 μ m。

4. 权利要求 1~3 任一项所述多级孔 ZSM-5 分子筛的制备方法，其包括以下步骤：
将硅源、铝源和有机模板剂溶于水中，通过无机碱调节 pH 值为 8~12，搅拌均匀形成凝胶；

在凝胶中加入半纤维素，混合均匀后进行升温陈化，然后转入反应釜中进行晶化处理，结束后，对产物进行洗涤、干燥、焙烧，去除有机模板剂及半纤维素，得到所述多级孔 ZSM-5 分子筛。

5. 根据权利要求 4 所述的方法，其中，所述硅源包括硅胶、硅酸、正硅酸乙酯、硅酸钠和偏硅酸钠中的一种或多种的组合。

6. 根据权利要求 5 所述的方法，其中，所述硅源包括正硅酸乙酯和/或硅胶。

20 7. 根据权利要求 4 所述的方法，其中，所述铝源包括硝酸铝、硫酸铝、氯化铝和异丙醇铝中的一种或多种的组合。

8. 根据权利要求 7 所述的方法，其中，所述铝源包括异丙醇铝和/或硝酸铝。

9. 根据权利要求 4 所述的方法，其中，所述有机模板剂包括四丙基氢氧化铵、四丙基溴化铵、四丙基氯化铵、四甲基氢氧化铵和四乙基氢氧化铵中的一种或多种的组合。

25 10. 根据权利要求 9 所述的方法，其中，所述有机模板剂包括四丙基氢氧化铵和/或四丙基溴化铵。

11. 根据权利要求 4 所述的方法，其中，所述无机碱包括氢氧化钠、氢氧化钾和氨水中的一种或多种的组合。

12. 根据权利要求 11 所述的方法，其中，所述无机碱为氢氧化钠。

30 13. 根据权利要求 4 所述的方法，其中，所述硅源、所述铝源、所述有机模板剂、

所述无机碱和所述水的摩尔比为 100: (0.15~1): (7~20): (0.5~2): (5~10)。

14. 根据权利要求 4 所述的方法, 其中, 所述凝胶与所述半纤维素的质量比为 (50~100): 1.5。

15 15. 根据权利要求 4 所述的方法, 其中, 进行升温陈化的温度为 60~98℃, 陈化的时间为 2~4h。

16. 根据权利要求 4 所述的方法, 其中, 进行晶化处理的温度为 120~200℃, 晶化处理的时间为 36~72h。

17. 根据权利要求 4 所述的方法, 其中, 进行焙烧处理的温度为 500~600℃, 焙烧时间为 4~12h。

10 18. 一种多级孔 HZSM-5 分子筛, 该多级孔 HZSM-5 分子筛是将权利要求 1~3 任一项所述的多级孔 ZSM-5 分子筛利用 NH_4Cl 溶液中进行离子交换, 产物经干燥、焙烧后获得的。

19. 根据权利要求 18 所述的多级孔 HZSM-5 分子筛, 其中, 所述 NH_4Cl 溶液浓度为 1-2mol/L。

15 20. 根据权利要求 18 所述的多级孔 HZSM-5 分子筛, 其中, 进行离子交换的重复次数为 1~3 次; 每次 3~6h。

21. 根据权利要求 20 所述的多级孔 HZSM-5 分子筛, 其中, 进行离子交换的重复次数为 3 次, 每次 6h。

22. 根据权利要求 18 所述的多级孔 HZSM-5 分子筛, 其中, 每 100ml 的 NH_4Cl 溶液对应于 5~10g 的多级孔 ZSM-5 分子筛。

23. 根据权利要求 22 所述的多级孔 HZSM-5 分子筛, 其中, 每 100ml 的 NH_4Cl 溶液对应于 10g 的多级孔 ZSM-5 分子筛。

24. 根据权利要求 18 所述的多级孔 HZSM-5 分子筛, 其中, 进行离子交换的温度为 60-100℃。

25 25. 根据权利要求 24 所述的多级孔 HZSM-5 分子筛, 其中, 进行离子交换的温度为 90℃。

26. 根据权利要求 18 所述的多级孔 HZSM-5 分子筛, 其中, 离子交换后样品焙烧的温度为 500-600℃, 焙烧时间为 3-6h。

27. 权利要求 1~3 任一项所述多级孔 ZSM-5 分子筛或权利要求 18~26 任一项所述多级孔 HZSM-5 分子筛在制备吸音材料中的应用。

28. 一种多级孔分子筛吸音材料, 其是将权利要求 1~3 任一项所述多级孔 ZSM-5

分子筛或权利要求 18~26 任一项所述多级孔 HZSM-5 分子筛与溶剂、胶黏剂、助剂混合均匀，制成悬浮液，然后造粒、干燥成球形颗粒，从而获得该多级孔分子筛吸音材料。

29. 根据权利要求 28 所述的多级孔分子筛吸音材料，其中，所述胶黏剂包括无机胶黏剂和/或有机高分子胶黏剂。

5 30. 根据权利要求 29 所述的多级孔分子筛吸音材料，其中，所述多级孔分子筛吸音材料的粒径为 50~600 μm 。

31. 根据权利要求 30 所述的多级孔分子筛吸音材料，其中，所述多级孔分子筛吸音材料的粒径为 200~500 μm 。

10 32. 根据权利要求 31 所述的多级孔分子筛吸音材料，其中，所述多级孔分子筛吸音材料的粒径为 250~480 μm 。

33. 一种扬声器，其包括装载有权利要求 28~32 任一项所述多级孔分子筛吸音材料的后腔。

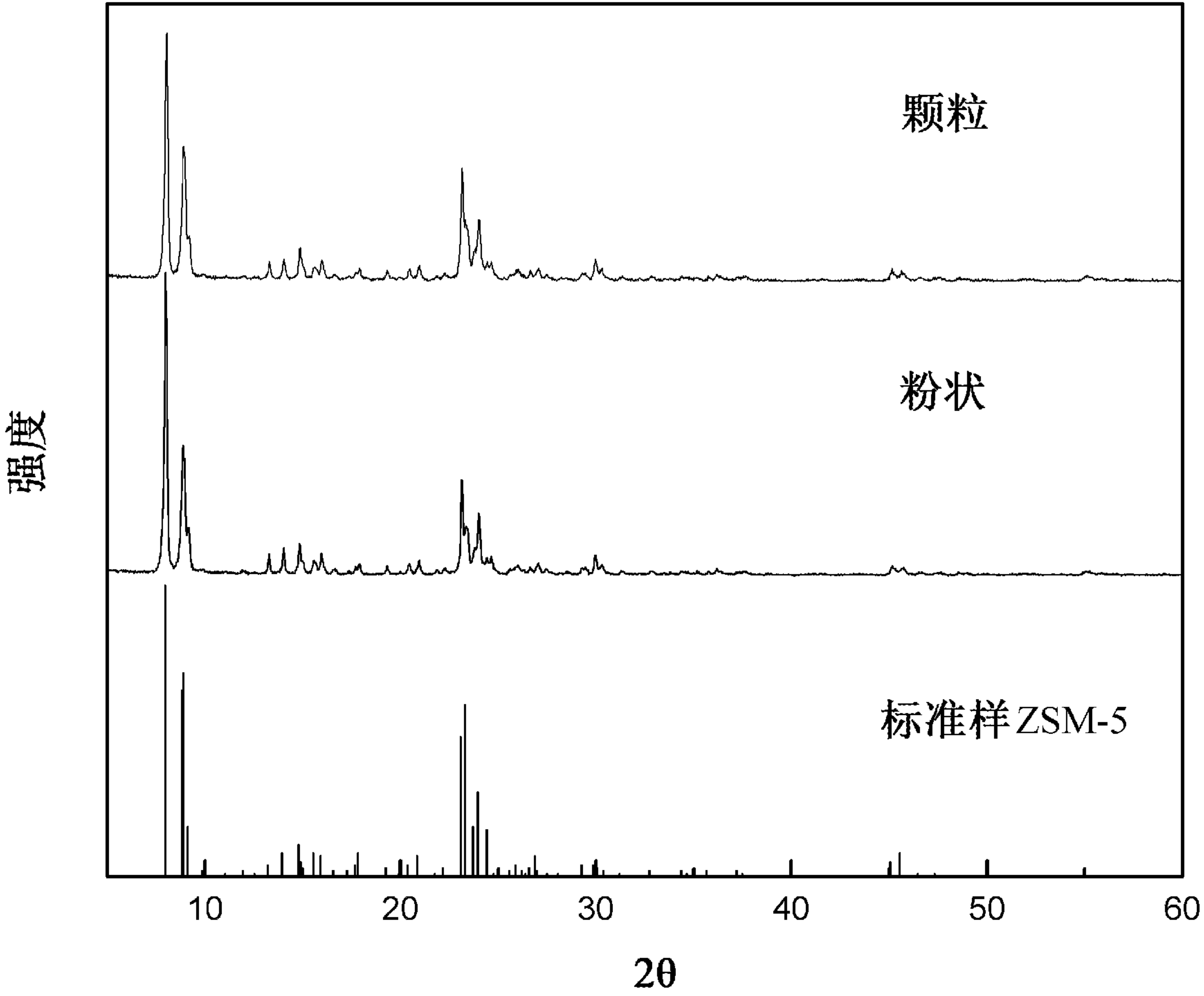


图 1

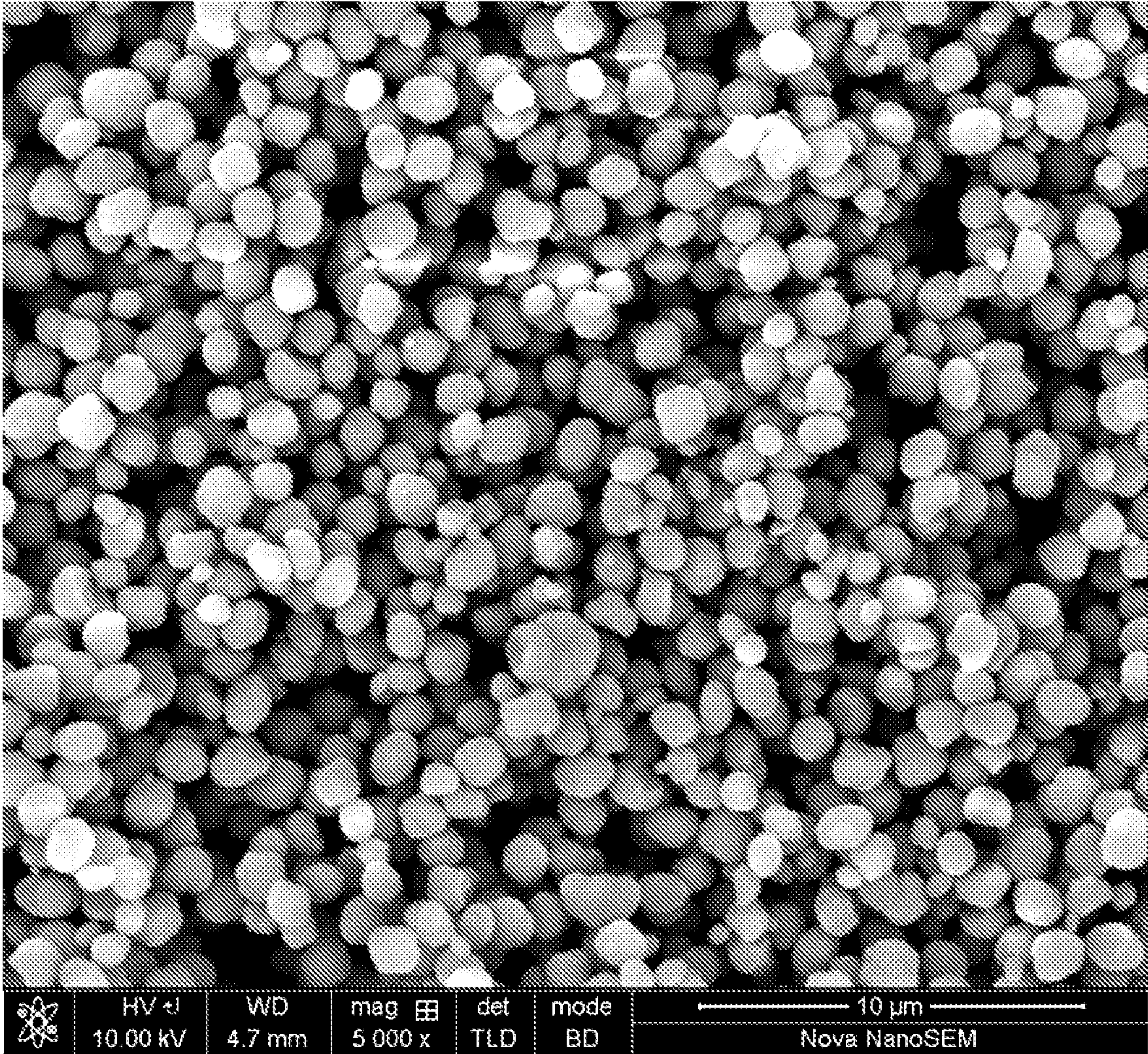


图 2

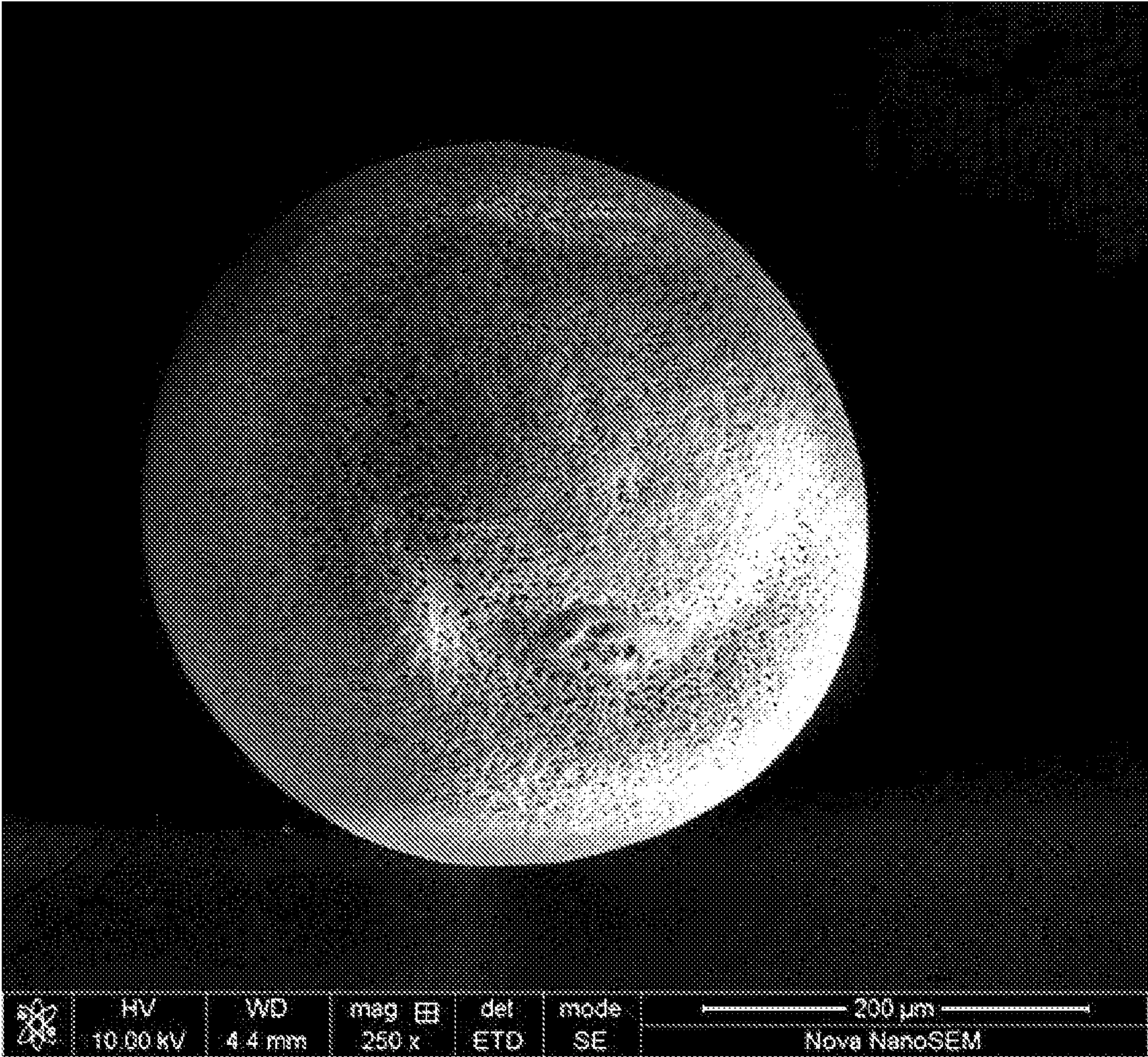


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/138907**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C01B 39/38(2006.01)i; C01B 39/40(2006.01)i; C01B 39/04(2006.01)i; H04R 1/02(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)

C01B 39/- H04R 1/-

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

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

CNABS, CNTXT, VEN, CNKI, WEB OF SCIENCE: 多级孔, 分子筛, 沸石, 微孔, 介孔, 孔容, 孔体积, ZSM, ZSM-5, 半纤维素, 扬声器, 吸音; multi level pore/hole, multi stage pore/hole, hierarchical+ porous, molecular sieve, zeolite, micropor+, mesopor+, pore volume, hemicellulose, loudspeaker, sound absorb+, acoustic absorb+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 110040741 A (TIANJIN JINXI TECHNOLOGY DEVELOPMENT CO., LTD.) 23 July 2019 (2019-07-23) description, paragraphs [0006]-[0018], embodiment 4	1-3, 18-26
Y	CN 110040741 A (TIANJIN JINXI TECHNOLOGY DEVELOPMENT CO., LTD.) 23 July 2019 (2019-07-23) description, paragraphs [0006]-[0018], embodiment 4	4-17, 27-33
Y	CN 107840348 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.) 27 March 2018 (2018-03-27) claims 1-10, description, paragraphs [0040]-[0042]	4-17, 27-33
Y	CN 110317083 A (WAN, Haiying) 11 October 2019 (2019-10-11) claims 6, 9 and 10, description, paragraph [0002]	27-33
A	US 10343926 B1 (LOUISIANA TECH RES CORPORATION) 09 July 2019 (2019-07-09) entire document	1-33
A	CN 108275696 A (AAC TECHNOLOGIES (SINGAPORE) CO., LTD.) 13 July 2018 (2018-07-13) entire document	1-33



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

18 March 2021

Date of mailing of the international search report

26 March 2021

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/CN2020/138907

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 108658093 A (SHENYANG NORMAL UNIVERSITY) 16 October 2018 (2018-10-16) entire document	1-33

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2020/138907

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	110040741	A	23 July 2019	None	
CN	107840348	A	27 March 2018	None	
CN	110317083	A	11 October 2019	None	
US	10343926	B1	09 July 2019	None	
CN	108275696	A	13 July 2018	None	
CN	108658093	A	16 October 2018	None	

国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2020/138907
A. 主题的分类 C01B 39/38(2006.01)i; C01B 39/40(2006.01)i; C01B 39/04(2006.01)i; H04R 1/02(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) C01B 39/- H04R 1/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, CNTXT, VEN, CNKI, WEB OF SCIENCE:多级孔, 分子筛, 沸石, 微孔, 介孔, 孔容, 孔体积, ZSM, ZSM-5, 半纤维素, 扬声器, 吸音; multi level pore/hole, multi stage pore/hole, hierarchical+ porous, molecular sieve, zeolite, micropor+, mesopor+, pore volume, hemicellulose, loudspeaker, sound absorb+, acoustic absorb+		
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 110040741 A (天津金玺科技发展有限公司) 2019年 7月 23日 (2019 - 07 - 23) 说明书第[0006]-[0018]段, 实施例4	1-3, 18-26
Y	CN 110040741 A (天津金玺科技发展有限公司) 2019年 7月 23日 (2019 - 07 - 23) 说明书第[0006]-[0018]段, 实施例4	4-17, 27-33
Y	CN 107840348 A (中国石油化工股份有限公司等) 2018年 3月 27日 (2018 - 03 - 27) 权利要求1-10, 说明书第[0040]-[0042]段	4-17, 27-33
Y	CN 110317083 A (碗海鹰) 2019年 10月 11日 (2019 - 10 - 11) 权利要求6, 9和10, 说明书第[0002]段	27-33
A	US 10343926 B1 (LOUISIANA TECH RES CORPORATION) 2019年 7月 9日 (2019 - 07 - 09) 全文	1-33
A	CN 108275696 A (瑞声科技新加坡有限公司) 2018年 7月 13日 (2018 - 07 - 13) 全文	1-33
A	CN 108658093 A (沈阳师范大学) 2018年 10月 16日 (2018 - 10 - 16) 全文	1-33
☐ 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 2021年 3月 18日		国际检索报告邮寄日期 2021年 3月 26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 周荃 电话号码 62084698

国际申请号
PCT/CN2020/138907

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	110040741	A	2019年 7月 23日	无	
CN	107840348	A	2018年 3月 27日	无	
CN	110317083	A	2019年 10月 11日	无	
US	10343926	B1	2019年 7月 9日	无	
CN	108275696	A	2018年 7月 13日	无	
CN	108658093	A	2018年 10月 16日	无	