

(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
2024年10月24日 (24.10.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/216699 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 19/08 (2006.01) *B01J 23/88* (2006.01)
C02F 1/30 (2023.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2023/095433
- (22) 国际申请日: 2023年5月22日 (22.05.2023)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202310432102.X 2023年4月21日 (21.04.2023) CN
- (71) 申请人: 青岛农业大学 (**QINGDAO AGRICULTURAL UNIVERSITY**) [CN/CN]; 中国山东省青岛市城阳区长城路700号, Shandong 266109 (CN)。
- (72) 发明人: 杨庆利 (**YANG, Qingli**); 中国山东省青岛市城阳区长城路700号, Shandong 266109 (CN)。
马永超 (**MA, Yongchao**); 中国山东省青岛市城阳区长城路700号, Shandong 266109 (CN)。
刘萍 (**LIU, Ping**); 中国山东省青岛市城阳区

长城路700号, Shandong 266109 (CN)。 侯秀丹 (**HOU, Xiudan**); 中国山东省青岛市城阳区长城路700号, Shandong 266109 (CN)。 朱英莲 (**ZHU, Yinglian**); 中国山东省青岛市城阳区长城路700号, Shandong 266109 (CN)。

(74) 代理人: 山东三邦知识产权代理事务所 (普通合伙) (**SIMBA IP LAW FIRM**); 中国山东省青岛市城阳区长城南路6号32号楼508室, Shandong 266109 (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, CV, 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, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) **Title:** RADIANT CATALYTIC IONIZATION DETOXIFICATION SYSTEM AND USE THEREOF, AND RADIANT CATALYTIC IONIZATION DETOXIFICATION METHOD

(54) 发明名称: 辐照催化电离脱毒系统及其用途和辐照催化电离脱毒方法

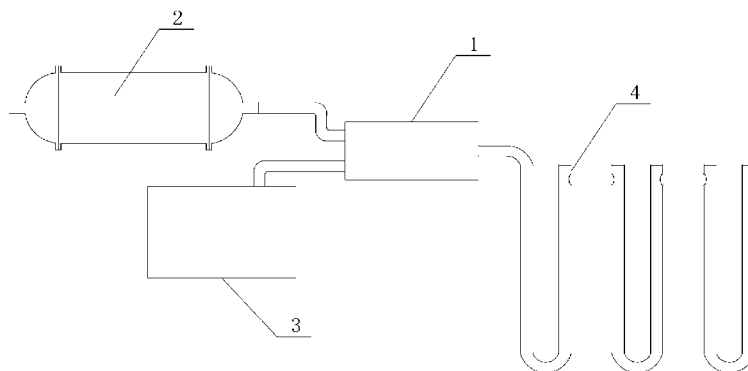


图 1

(57) **Abstract:** Disclosed is a radiant catalytic ionization detoxification system, comprising a gas-liquid mixer used to perform gas-liquid mixing of air carrying reactive oxygen species after radiant catalytic ionization with a liquid material to be detoxified, and a reaction tube used to circulate the mixed gas-liquid mixture. The detoxification system of the present invention may be used for sterilizing a body of water or removing aflatoxin from edible oil, and a radiant catalytic ionization box in the system may provide the system with air containing reactive oxygen species, a mesh having a photocatalytic material attached being used in the box, which not only increases the amount of photocatalytic material in a unit space, but also increases illumination area because the photocatalytic material is uniformly attached to the surface of the mesh. In the system, a U-shaped tube is used as the reaction tube, and the length of the reaction tube may be freely designed according to actual detoxification requirements, realizing convenient and quick installation. In order to improve detoxification efficiency, the system of the present invention uses a supplementary air supply tube to continuously supply new air carrying reactive oxygen species after radiant catalytic ionization.

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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))。

(57) 摘要: 本发明公开了一种辐照催化电离脱毒系统, 包括用于将携带辐照催化电离后的活性氧的空气与待脱毒处理的液体物料进行气液混合的气液混合器和用于混合后的气液混合物流通的反应管。本发明的脱毒系统可以用于水体除菌或食用油除黄曲霉毒素, 系统中的辐照催化电离箱可以为系统提供含活性氧的空气, 箱体中使用附着有光催化材料的网片, 不但增大了单位空间内光催化材料的含量, 而且由于光催化材料均匀的附着在网片的表面, 增大了光照的面积。系统中使用U型管作为反应管, 可以根据实际的脱毒要求, 自由的设计反应管的长度, 安装方便、快捷, 为了系统的脱毒效率, 本发明的系统使用补气管不断补充新的携带辐照催化电离后的活性氧的空气。

辐照催化电离脱毒系统及其用途和辐照催化电离脱毒方法

技术领域

本发明属于辐照催化电离设备技术领域，具体涉及一种辐照催化电离脱毒系统及其用途和辐照催化电离脱毒方法。

背景技术

辐照催化电离后的活性氧是通过辐照催化电离技术获得的，辐照催化电离（Radiant Catalytic Ionization, RCI）是一种新兴杀菌脱毒技术，可在有人、动物和植物的环境中无限制地使用，因为它不会产生潜在的危险副产品，如臭氧、甲醛或一氧化碳等。该技术的核心是光催化效应，即借助光催化材料吸收光能产生电子（ e^- ）和空穴（ h^+ ）对，转化为强氧化能力的活性氧（Reactive oxygen species, ROS），参与有机物的氧化还原反应。现有技术中使用该技术进行脱毒、杀菌时，均是在实验室条件下进行，实验时，液体需要直接接触光催化材料，这就带来了一定的食品安全风险。同时，目前还没有合适的设备来完成生产条件下的大量的液体物料的脱毒、杀菌等处理。

光催化材料对辐照催化电离技术来说至关重要，不同的光催化材料产生活性氧的效率不相同，目前，可用的光催化材料种类也比较少，比较常规的材料有 TiO_2 、 ZnO 等。

发明内容

针对现有技术中存在的问题，本发明提出一种辐照催化电离脱毒系统，包括用于将携带辐照催化电离后的活性氧的空气与待脱毒处理的液体物料进行气液混合的气液混合器和用于混合后的气液混合物流通的反应管。

在上述方案的基础上，所述反应管包括若干个 U 型管和用于连接 U 型管的连接管；所述 U 型管的直管段的端部可拆卸连接有用于向 U 型管充入携带辐照催化电离后的活性氧的补气管；所述补气管的壁上设置有若干个补气孔。

在上述方案的基础上，所述补气管上还设置有若干个翅片。

在上述方案的基础上，所述携带辐照催化电离后的活性氧的空气由辐照催化电离箱提供；所述辐照催化电离箱包括箱体、设置于箱体内的若干个网片和用于提供辐照光源的灯管；所

述网片上附着有光辐照后产生活性氧的光催化材料。

在上述方案的基础上，所述箱体内还设置有用于固定网片和灯管的固定架；所述固定架上设置用于固定灯管的固定孔和用于固定网片的固定柱；所述网片上设置用于灯管穿过的安装孔和用于固定柱穿过的固定孔。

在上述方案的基础上，所述光催化材料为 $\text{FeWO}_4\text{-rGO}$ 复合材料。

本发明还提供了一种制备 $\text{FeWO}_4\text{-rGO}$ 复合材料的方法，具体的，方法包含如下步骤：

(1) FeWO_4 的制备

首先将 5mmol $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 5mmol $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分别溶解在 25mL 蒸馏水中。然后，在连续搅拌下向 FeCl_3 溶液中加入抗坏血酸以完全溶解。接着，将 Na_2WO_4 溶液缓慢加入上述混合物中。进一步搅拌 30 min 后，将混合物加入 100 mL 高压釜中（高压釜只作为反应容器），并在 150-200°C 下保持 9h 以上。然后将高压釜自然冷却至室温。通过离心收集所得沉淀物，用蒸馏水和无水乙醇洗涤数次，并在 80°C 空气中干燥 6h。

其中： Fe^{3+} ：抗坏血酸的摩尔比为：5:0.2-5:1；

(2) $\text{FeWO}_4\text{-rGO}$ 复合材料的制备

首先将 2g FeWO_4 加入 300mL 乙醇中并超声（超声条件 300W）处理 30 min。将 2mL APTES 加入 FeWO_4 悬浮液中后，将混合物在 70°C 下加热 4 h。随后，收集粉末，用乙醇洗涤数次，然后在 80°C 下干燥过夜。之后，将 1g APTES 改性 FeWO_4 加入 60mL 蒸馏水中并超声（超声条件 300W）处理 15 min，然后加入 0.05g rGO。搅拌 60 min 后，将所得悬浮液转移到高压釜中，并在 180°C 下保持 12 h。收集所得产物，用水洗涤并在 80°C 下干燥过夜，得到 $\text{FeWO}_4\text{-rGO}$ 。

上述的辐照催化电离脱毒系统可以用于水体除菌或食用油除黄曲霉毒素。

本发明还提供一种辐照催化电离脱毒方法，使用上述的系统，包括辐照催化电离得到活性氧的步骤、将携带辐照催化电离后的活性氧的空气与待脱毒处理的液体物料进行气液混合的步骤和活性氧对液体物料中的菌或黄曲霉毒素进行脱毒的步骤。

本发明的脱毒系统可以用于水体除菌或食用油除黄曲霉毒素，系统中的辐照催化电离箱可以为系统提供含活性氧的空气，箱体中使用附着有光催化材料的网片，不但增大了单位空间内光催化材料的含量，而且由于光催化材料均匀的附着在网片的表面，增大了光照的面积。系统中使用 U 型管作为反应管，可以根据实际的脱毒要求，自由的设计反应管的长度，安装方便、快捷，为了系统的脱毒效率，本发明的系统使用补气管不断补充新的携带辐照催化电离后的活性氧的空气。同时，本发明的同中使用的的光催化材料- $\text{FeWO}_4\text{-rGO}$ 复合材料，材料的制备方法简单，方法中使用抗坏血酸不仅可以作为还原剂，而且可以作为结构导向剂来合成 FeWO_4 产物，表面电荷修饰为通过静电自组装构建具有足够界面接触的 $\text{FeWO}_4\text{-rGO}$ 纳米

复合光催化剂提供了一种合理的方法。本发明方法制备的 $\text{FeWO}_4\text{-rGO}$ 复合材料的光催化性能强。

附图说明

图 1 为实施例 1 中所述的系统的原理示意图；

图 2 为本发明脱毒系统中辐照催化电离箱的结构示意图；

图 3 为本发明脱毒系统中网片的结构示意图；

图 4 为本发明脱毒系统中反应管的结构示意图；

图 5 为本发明脱毒系统中补气管的结构示意图及局部放大示意图；

图 6 为本发明脱毒系统中固定架的结构示意图；

图 7 为实施例 2 中样品的 XRD 图谱，其中 (a) 雪花状 FeWO_4 、(b) $\text{FeWO}_4\text{-rGO-U}$ 和 (c) $\text{FeWO}_4\text{-rGO}$ ；

图 8 为实施例 2 中样品的拉曼光谱，其中 (a) GO、(b) FeWO_4 和 (c) $\text{FeWO}_4\text{-rGO}$ 。

图 9 为实施例 2 中样品的 UV-vis 漫反射光谱，其中 (a) FeWO_4 、(b) $\text{FeWO}_4\text{-rGO-U}$ 和 (c) $\text{FeWO}_4\text{-rGO}$ ；

图 10 为实施例 2 中样品的 N_2 吸附和解吸等温线；其中 (a) 雪花状 FeWO_4 ，(b) $\text{FeWO}_4\text{-rGO-U}$ 和 (c) $\text{FeWO}_4\text{-rGO}$ ；

图 11 为实施例 2 中样品的扫描电镜和透视电镜图；(a, b) 雪花状 FeWO_4 ，(c) $\text{FeWO}_4\text{-rGO}$ 复合材料的 SEM 图像。(d) (e) HRTEM 和 (f) $\text{FeWO}_4\text{-rGO}$ 复合材料的相应 SAED；

图 12 为可见光照射下 $\text{FeWO}_4\text{-rGO}$ 复合光催化剂上的光催化氧化还原反应的示意反应机理图；

图 13 为不同温度条件下生成的 FeWO_4 的 SEM 图；其中 (a) 120°C ，(b) 150°C ，(c, d) 200°C ；

图 14 为不同时间条件下生成的 FeWO_4 的 SEM 图和 XRD 图；(a) 0 h，(b) 2 h，(c) 6 h，(d) 9 h 和 (e) 12 h。(f) 制备的样品在 180°C 水热处理不同反应时间后的 XRD 图谱；

图 15 为 L-抗坏血酸氧化过程示意图；

图 16 为具有雪花状结构的 FeWO_4 的形成示意图；

图 17 为不同抗坏血酸用量条件下生成的 FeWO_4 的 SEM 图，图中： Fe^{3+} ：抗坏血酸的摩尔比不同，其中 (a, b) 5:0.2，(c, d) 5:0.3 和 (e, f) 5:1；

图 18 为不同原料制备的 FeWO_4 的 SEM 图，其中 (a, b) 使用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 代替 FeCl_3 ；

(c、d) 5mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、5mmol $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.5 mmol 抗坏血酸和 0.1 mmol 的十六烷基三甲基溴化铵。

具体实施方式

在本发明中所使用的术语，除非有另外说明，一般具有本领域普通技术人员通常理解的含义。

下面结合具体实施例，并参照数据进一步详细的描述本发明。以下实施例只是为了举例说明本发明，而非以任何方式限制本发明的范围。

实施例 1

如图 1 所示，本专利提供一种辐照催化电离脱毒系统，该系统包括用于将携带辐照催化电离后的活性氧的空气与待脱毒处理的液体物料进行气液混合的气液混合器 1 和用于混合后的气液混合物流通的反应管 4。

辐照催化电离后的活性氧是通过辐照催化电离技术获得的，辐照催化电离（Radiant Catalytic Ionization, RCI）是一种新兴杀菌脱毒技术，可在有人、动物和植物的环境中无限制地使用，因为它不会产生潜在的危险副产品，如臭氧、甲醛或一氧化碳等。该技术的核心是光催化效应，即借助光催化材料吸收光能产生电子（ e^- ）和空穴（ h^+ ）对，转化为强氧化能力的活性氧（Reactive oxygen species, ROS），参与有机物的氧化还原反应。光催化材料目前已经有很大，比如：光催化材料可以使用 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和/或 $\text{FeWO}_4\text{-rGO}$ 复合材料，还可以使用 TiO_2 、 Bi_2WO_6 、Upconversion nanoparticles@ TiO_2 、Ag-AgCl/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等。

气液混合器 1 是用于将气体和液体进行充分混合的装置，混合过程中将气体在液体中破碎成小气泡或者微米、纳米类型的气泡，从而增大了气体与液体的接触面积，有效的提高气体中活性氧与液体中的待处理物进行充分的氧化还原反应。

待脱毒处理的液体物料可以是黄曲霉毒素污染的食用油（还可以是玉米赤霉烯酮、呕吐毒素等）、饮料、豆浆、牛奶等，也可以是待杀菌的污水。

本发明的脱毒系统采用光催化材料与待处理液体不接触的方式来进行脱毒处理，首先可以避免光催化材料对液体的二次污染，其次可以避免液体直接被光线照射后引起的品质降低风险（比如光照会改变花生油的酸价、过氧化值、不饱和脂肪酸等）。

携带活性氧的空气与待脱毒处理的液体物料在反应管 4 内流通的过程中由活性氧不断发挥氧化还原反应，但是随着空气中活性氧的不断消耗，气体的氧化能力逐渐降低，为了解决

这一问题，需要在气液混合物在反应管 4 内流通的过程中不断充入携带辐照催化电离后的活性氧的空气，进而达到快速处理的效果。当液体物料中充入的含活性氧空气中活性氧的量够的情况下，无需在反应管 4 中再加入新的活性氧，但是如果当液体物料中充入的含活性氧空气不足以处理待脱毒处理的液体物料时，基于上述的技术方案，需要在气液混合物在反应管 4 内流通的过程中不断充入携带辐照催化电离后的活性氧的空气。

作为一个具体的实施方案，本发明提供一个反应管 4 的具体实施案例，如图 4 所示，所述反应管 4 包括若干个 U 型管 4-1 和用于连接 U 型管 4-1 的连接管 4-2；连接管 4-2 可以通过螺纹连接的方式连接在 U 型管 4-1 之间，这种方式可以根据实际的脱毒要求，自由的设计反应管的长度，安装方便、快捷。

混合物料在反应管 4 中流通的过程中，空气中活性氧的不断消耗，气体的氧化能力逐渐降低，因此，为了提高脱毒效率，需要保持混合物料中活性氧的含量，为此，需要不断补充新的携带辐照催化电离后的活性氧的空气。作为一个具体的实施方案，如图 4 所示，本发明将 U 型管 4-1 的直管段的端部设计为可以随时打开或者关闭的开口结构，当需要补充活性氧气体时，打开开口，从开口处向直管段内插入补气管 4-3，由补气管 4-3 向 U 型管 4-1 充入携带辐照催化电离后的活性氧的空气；补气管 4-3 与 U 型管 4-1 的直管段的端部可拆卸连接；当不需要补气时，U 型管 4-1 的直管段的端部用封端堵头（图中不再示出）封堵即可。所述补气管 4-3 的壁上设置有若干个补气孔 4-31。

为了提高新补入的气体与液体之间的混合程度，如图 5 所示，在所述补气管 4-3 上设置有若干个翅片 4-32。若干个翅片 4-32 的设置不但可以将新补入的气体打碎成小气泡，同时，还可以有效提高气体与液体的混合程度。

对于本发明的脱毒系统来说，空气中携带的活性氧的多少对脱毒效果至关重要，为了提高空气中携带的活性氧的浓度，本发明提供一个具体的实施案例，如图 2 所示，所述携带辐照催化电离后的活性氧的空气由辐照催化电离箱 2 提供；所述辐照催化电离箱 2 包括箱体 2-1、设置于箱体 2-1 内的若干个网片 2-2 和用于提供辐照光源的灯管 2-3；所述网片 2-2 上附着有光辐照后产生活性氧的光催化材料。

本发明的辐照催化电离箱 2 内设置的若干个附着有光催化材料的网片 2-2 在灯管 2-3 的照射下，可以激发出更多的活性氧，箱体 2-1 两端开口，一端进气、一端出气，活性氧由风机（图中不再示出）带动从箱体 2 进入到气液混合器 1 内与待处理液体物料进行混合。具体的，网片 2-2 可以使用透光材料的网片，网片 2-2 的表面附着上光催化材料。与现有的催化电离设备相比，本发明的辐照催化电离箱 2 使用附着有光催化材料的网片 2-2，而不是将光催化材料设置在平板上，这样不但增大了单位空间内光催化材料的含量，而且由于光催化材料

均匀的附着在网片的表面，同时增大了光照的面积。同时，网片 2-2 的网状结构在满足气体流通的需要，便于流通的空气从网片上穿过并带走网片上的光催化材料被辐照产生的活性氧的前提下，更多的负载了光催化材料，从而为系统提供足够的活性氧。作为一个具体的实施案例，所述的网片 2-2 使用布设有透气孔的透光亚克力板、PC 或 PVC 硬质板，在上面附着有光催化材料。

作为一个具体的应用方案，如图 2 所示，所述箱体 2-1 内还设置有用于固定网片 2-2 和灯管 2-3 的固定架 2-4；所述固定架 2-4 上设置用于固定灯管 2-3 的固定孔 2-41 和用于固定网片 2-2 的固定柱 2-42；如图 3 所示，所述网片 2-2 上设置用于灯管 2-3 穿过的安装孔 2-21 和用于固定柱 2-42 穿过的固定孔 2-22。通过这种方式，可以提前在箱体 2-1 外将网片 2-2、灯管 2-3 和固定架 2-4 进行组装，组装后插入到箱体 2-1 内，并将固定架 2-4 固定在箱体 2-1 内（固定架 2-4 的四个脚与箱体 2-1 的内壁固定）。图 3 中仅给出了一个安装孔 2-21 和固定孔 2-22 位置和数量的一个实施方式，使用时，可以根据需要自由设置安装孔 2-21 和固定孔 2-22 位置和数量。

固定架 2-4 的结构如图 6 所示，因为箱体 2-1 内在使用时是通风的，为了增加网片 2-2 和灯管 2-3 的稳定性，如图 2 所示，在若干个网片的另一侧（图中的左侧）增加一个固定架，这个固定架中间由圆孔代替固定柱，圆孔用于固定柱 2-42 插入，在此不再赘述。

灯管 2-3 的具体类型不进行特别的限定，只要能够辐照催化半导体材料产生活性氧即可，比如普通的日光灯管或者产生特殊波长光的灯管，比如在实施例 3 中使用了 300 瓦氙灯及光学截止滤光器。

使用时，打开辐照催化电离箱 2 内的灯管 2-3 进行辐照催化，使用泵将料液箱 3 内的待处理物料泵入气液混合器 1 内，同时，使用风机将辐照催化电离箱 2 产生的活性氧充入到气液混合器 1 内与液体物料进行混合，混合后的物料由泵泵入反应管 4 内进行脱毒。在反应管 4 内，气体的氧化能力逐渐降低，因此，为了提高脱毒效率，使用补气管 4-3 向反应管 4 内进行补气。

实施例 2

基于实施例 1 中的脱毒系统，本实施例提供一种可用于系统的光催化材料- $\text{FeWO}_4\text{-rGO}$ 复合材料，所述 $\text{FeWO}_4\text{-rGO}$ 复合材料由以下方法制备而成：

（1） FeWO_4 的制备

首先将 5mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 5mmol $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分别溶解在 25mL 蒸馏水中。然后，在连续搅拌下向 FeCl_3 溶液中加入 0.5mmol 抗坏血酸以完全溶解。接着，将 Na_2WO_4 溶液缓慢加入上述混合物中。进一步搅拌 30 min 后，将混合物加入 100 mL 高压釜中（本实施例中

的高压釜只作为反应容器),并在 180°C下保持 12 h。然后将高压釜自然冷却至室温。通过离心收集所得沉淀物,用蒸馏水和无水乙醇洗涤数次,并在 80°C空气中干燥 6h。

(2) FeWO₄-rGO 复合材料的制备

首先将 2g FeWO₄ 加入 300mL 乙醇中并超声(超声条件 300W)处理 30 min。将 2mL APTES 加入 FeWO₄ 悬浮液中后,将混合物在 70°C下加热 4 h。随后,收集粉末,用乙醇洗涤数次,然后在 80°C下干燥过夜。之后,将 1g APTES 改性 FeWO₄ 加入 60mL 蒸馏水中并超声(超声条件 300W)处理 15 min,然后加入 0.05g rGO。搅拌 60 min 后,将所得悬浮液转移到高压釜中,并在 180°C下保持 12 h。收集所得产物,用水洗涤并在 80°C下干燥过夜,得到 FeWO₄-rGO。

实施例 3

为了对比电荷改性方法的优越性,分别对步骤(1)制备的雪花状 FeWO₄、FeWO₄-rGO-U (FeWO₄-rGO-U 为直接将 FeWO₄ 与 rGO 研磨混合后的混合物)和上述方法制备的 FeWO₄-rGO 进行对比测试。

(1) XRD 测试

结果如图 7 所示。所有产物衍射峰都可以归纳到 FeWO₄ 的标准卡片(JCPDS No.46-1446)。此外,没有观察到 rGO 的衍射峰。

(2) 拉曼光谱测试

结果如图 8 所示,通过拉曼分析进一步确定复合物中含有 rGO。如图 8 中(a)所示,在 1596 和 1346 cm⁻¹ 附近观察到两个主峰,这应该归因于 GO 的 G 带和 D 带。如图 8 中(b)所示,93, 132, 215, 179, 349, 683 和 875cm⁻¹ 处的峰对应于 FeWO₄ 的拉曼光谱。对于 FeWO₄-rGO 复合材料,除了归属于 FeWO₄ 的峰外,rGO 的 G 带和 D 带分别位于 1598 和 1345 cm⁻¹ 处。这清楚地表明在制备的 rGO-FeWO₄ 复合材料中存在 rGO。

(3) UV-vis 漫反射

结果如图 9 所示,材料的光学性质可以通过 UV-vis DRS 光谱进行表征,雪花状 FeWO₄ 在可见光区域显示出较强的吸收。通过添加 rGO,可以清楚地观察到在 500 和 800nm 之间的区域中可见光的吸收增强。光吸收范围的扩展可以实现对太阳光谱的更有效利用和增强的光催化活性。此外,FeWO₄-rGO 复合材料在可见光区域的背景吸收显著增强。

(4) N₂ 吸附和解吸

制备的产物的 N₂ 吸附-解吸等温线如图 10 所示。FeWO₄-rGO、FeWO₄-rGO-U 和纯雪花状 FeWO₄ 的比表面积分别为 49.18、47.03 和 45.80 cm³ g⁻¹,数值无明显差别。

(5) SEM 和 TEM 测试

结果如图 11 所示, 用 SEM 和 TEM 研究了雪花状 FeWO_4 和 FeWO_4 -rGO 复合材料的形貌和结构。如图 11 中 (a) 所示, FeWO_4 由直径约为 $1\mu\text{m}$ 的均匀雪花状微晶组成。高倍 SEM 显示, 每个具有近似六重对称性的雪花状 FeWO_4 由在特定方向上组装的纳米棒组成 (图 11 中 b)。至于 FeWO_4 -rGO 复合材料(图 11 中 c-d), FeWO_4 被 rGO 纳米片包裹, 这意味着 FeWO_4 和 rGO 之间有可能充分接触和有效的界面相互作用。 FeWO_4 -rGO 复合材料的 TEM 如图 11 中 (d) 所示。 FeWO_4 组件沉积在 rGO 片的表面上。样品在 rGO 片和夹层片的边缘都显示出一些褶皱, 提供了更多的吸附活性位点。图 11 中 (e) 显示了间距为 0.22nm 的明确的晶格条纹, 其对应于 FeWO_4 的 (020) 平面。此外, 选区电子衍射 (SAED) 显示出明确的环, 这证实了样品具有多晶性质。

如图 12 所示, 在可见光照射下, 价带 (VB) 中的电子被激发到导带 (CB), 在 VB 中留下空穴, 并在 FeWO_4 中产生电子-空穴对。然后, 光生电子 (e^-) 从 FeWO_4 微结构转移到 rGO 片上, 并进一步与 O_2 反应产生高活性的自由基 ($\text{O}_2^{\cdot-}$)。 FeWO_4 的 VB 中的空穴与水反应形成活性 $\text{OH}\cdot$ 。这些自由基能够攻击真菌毒素, 通过光催化氧化还原反应消减真菌毒素。另一方面, 与 FeWO_4 -GO-U 复合材料相比, 表面电荷修饰为通过静电自组装构建具有足够界面接触的 FeWO_4 -rGO 纳米复合光催化剂提供了一种合理的方法。上述所有因素都有助于提高电子-空穴对的分离效率, 从而显著提高 FeWO_4 -rGO 复合材料的光活性。

不同温度条件下, 生成的 FeWO_4 的形态变化

首先将 $5\text{mmol FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $5\text{mmol Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分别溶解在 25 mL 蒸馏水中。然后, 在连续搅拌下向 FeCl_3 溶液中加入 0.5 mmol 抗坏血酸以完全溶解。接着, 将 Na_2WO_4 溶液缓慢加入上述混合物中。进一步搅拌 30 min 后, 将混合物加入 100 mL 高压釜中, 并在一定温度下保持 12 h 。然后将高压釜自然冷却至室温。通过离心收集所得沉淀物, 用蒸馏水和无水乙醇洗涤数次, 并在 80°C 空气中干燥 6h 。

结果如图 13 所示, 图 13 显示出温度对 FeWO_4 样品形貌的影响。在 120°C 下观察到不规则形状(图 13 中 (a))。温度升高到 150°C 后, 尽管产物的形态与 120°C 水热处理的样品相似, 但产物的平均尺寸更小。当温度升高到 180°C 时 (图 11 中 (a) 和 (b)), 所制备的样品由具有完美均匀性的雪花组成。当温度为 200°C 时, 尽管样品保持雪花状结构, 但纳米棒的表面变得更光滑(图 13 中 (c) 和 (d))。这一结果还表明, 最终形态取决于 FeWO_4 晶体的形成温度。

不同时间条件下, 生成的 FeWO_4 的形态变化

首先将 $5\text{mmol FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $5\text{mmol Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分别溶解在 25 mL 蒸馏水中。然后, 在连续搅拌下向 FeCl_3 溶液中加入 0.5 mmol 抗坏血酸以完全溶解。接着, 将 Na_2WO_4 溶液缓

慢加入上述混合物中。进一步搅拌 30 min 后，将混合物加入 100 mL 高压釜中，并在 180 °C 下保持一定时间。然后将高压釜自然冷却至室温。通过离心收集所得沉淀物，用蒸馏水和无水乙醇洗涤数次，并在 80°C 空气中干燥 6h。

为了理解雪花状 FeWO_4 的生长机制，在不同水热时间制备材料的 SEM 如图 14 所示。当反应时间低于 2h，产物由大的卵形颗粒组成（图 14 中 (a) 和 (b)）。图 14 中 (c) 显示了样品反应 6h 的图像，表明形成了板状聚集体。这些聚集体是由许多纳米颗粒和纳米棒形成的。随着这一过程的继续，9h 后出现雪花状的 FeWO_4 结构，显示出六边形对称性（图 14 中 (d)）。应该注意的是，纳米棒以自组装的形式从聚集体的中心向外延伸。随着反应的继续，不规则颗粒消失，形成了更长的纳米棒，这表明更长的纳米棒是以较小颗粒为代价生长的。12h 后， FeWO_4 雪花表面的纳米颗粒沿其轴线生长，形成纳米棒（图 14 中 (e)）。这些图像清楚地展示了所获得的产品从纳米颗粒构建的聚集体到雪花状结构的形状演变过程。图 14 中 (f) 显示了在不同水热时间下制备的 FeWO_4 样品的 XRD 图谱。结晶相随着水热时间的增加而增强。所有 XRD 图谱都可以很容易地鉴定为 FeWO_4 。

基于上述分析，雪花状微观结构的形状演变过程如图 15 和 16 所示。在这个过程中，DHA 和 DGA 中的含氧基团（如 -OH 和 C=O）强烈倾向于与 Fe^{2+} 阳离子配位并形成络合物。因此，游离 Fe^{2+} 阳离子的浓度降低。 FeWO_4 的缓慢形成速率将导致成核和生长步骤的分离。然后 WO_4^{2-} 与配合物反应形成 FeWO_4 核。反应体系中的 DHA 和 DGA 被 FeWO_4 核表面吸收。同时，由于晶核表面能的降低以及 DHA 和 DGA 之间的氢相互作用， FeWO_4 晶核倾向于聚集。此外，由于 FeWO_4 的高本征各向异性性质，纳米颗粒更喜欢通过定向附着生长成纳米棒。随着水热处理时间的延长，形成了雪花状的微观结构。我们可以得出结论，分级雪花状微结构的形成是抗坏血酸诱导的纳米颗粒的还原、形成和聚集，然后是纳米棒的生长及其随后的自组装的结果。根据已报道的文献，经 APTES 修饰后， FeWO_4 具有胺官能团。在静电吸引的作用下， FeWO_4 锚定在带负电荷的 rGO 纳米片表面。

不同量的抗坏血酸对产物形貌的影响

首先将 5mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 5mmol $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分别溶解在 25 mL 蒸馏水中。然后，在连续搅拌下向 FeCl_3 溶液中加入一定量的抗坏血酸以完全溶解。接着，将 Na_2WO_4 溶液缓慢加入上述混合物中。进一步搅拌 30 min 后，将混合物加入 100 mL 高压釜中，并在 180 °C 下保持 12 h。然后将高压釜自然冷却至室温。通过离心收集所得沉淀物，用蒸馏水和无水乙醇洗涤数次，并在 80°C 空气中干燥 6h。

研究不同量的抗坏血酸对产物形貌的影响，结果如图 17 所示。图 17 显示了在反应体系中存在不同量的抗坏血酸（0.2 至 1mmol）的情况下制备的样品的 SEM 图像。当加入 0.2mmol

抗坏血酸时，无序的微小颗粒是主要的产物（图第 17 中（a）（b））。在增加抗坏血酸的量（0.3mmol）后，形成了一些颗粒聚集体（图 17 中（c）（d））。进一步将抗坏血酸的量增加到 0.5mmol，所制备的样品由具有完美均匀性和单分散性的雪花组成（图 11 中（a）（b））。当抗坏血酸的用量高达 1mmol 时，产物呈现球形，由纳米棒组成（图 17 中（e）（f））。因此，新型 FeWO_4 纳米结构的成功制备表明，在本系统中，抗坏血酸不仅可以作为还原剂，而且可以作为结构导向剂合成 FeWO_4 产物。

不同原料对 FeWO_4 的影响

分别在实施例 2 中的步骤(1)不变的情况下 A 仅将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 替换为等摩尔的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 B 仅在加入抗坏血酸的同时加入 0.1mmol 的十六烷基三甲基溴化铵。

结果如图 18 所示， FeWO_4 产物的形态和尺寸依赖于所用的铁前体盐。铁前体盐的阴离子决定了 FeWO_4 的最终结构。在类似的条件下，仅用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 代替 FeCl_3 ，就无法获得由纳米棒组装的均匀雪花状结构。相应的 SEM 如图 18 中（a）（b）所示。除了铁前体盐，我们发现 CTAB 的存在也会影响最终产物的形态，如图 18（c）（d）所示。在 CTAB 存在的条件下，最终产物也可以由纳米棒组成，但雪花状的有组织结构根本不存在。因此，CTAB 还可以提供对产品形态的额外控制。

黄曲霉毒素（ AFB_1 ）降解试验，步骤如下：

将 500 mg 实施例 2 制备的花状 FeWO_4 -rGO 复合材料涂覆在玻璃基板上，然后加入到 100mL 含有 AFB_1 的玉米油（浓度 16.8 ppb）中，500rpm 磁力搅拌。然后置于黑暗中搅拌 30min，以达到吸附-解吸平衡。采用 300 瓦氙灯照射悬浮液。分别于 0min、15 min、30min、45min、60min、75min 照射时间收集 5 mL 玉米油。液相色谱测试花生油中 AFB_1 的浓度，结果如表 1 所示。对照组为对比例制备的雪花状 FeWO_4 和 FeWO_4 -rGO-U。

表1

光照时间 (min)	0	15	30	45	60	75
雪花状 FeWO_4 组 AFB_1 浓度 (ppb)	16.8	15.3	14.2	13.6	12.8	13.8
雪花状 FeWO_4 -rGO-U组 AFB_1 浓度 (ppb)	16.8	14.6	11.2	9.6	8.7	6.2
雪花状 FeWO_4 -rGO组 AFB_1 浓度 (ppb)	16.8	12.1	9.6	4.1	3.6	2.5

由表 1 可知，与雪花状 FeWO_4 和 FeWO_4 -rGO-U 相比，花状 FeWO_4 -rGO 对玉米油 AFB_1 具有优异的光催化降解性能。

应用例 2

将大肠杆菌菌液与制备的材料混合，用光学截止滤光器（ $\lambda > 420\text{nm}$ ），使用 300 瓦氙灯照射进行抗菌性能评估实验。取不同照射时间间隔（0min，5min，10min，15min，20min，

25min) 的菌悬液在 LB 琼脂平板上涂布, 37°C 恒温箱中培养 4h, 观察菌落生长情况。同时对菌液进行稀释, 进行平板计数, 测定存活的细菌数, 计算杀菌效率。

$$\text{杀菌效率 (\%)} = (N_0 - N_t) / N_0 \times 100\%$$

注: 公式中 N_0 和 N_t 分别为对照组和样品平板计数的菌落数

试验结果如表2所示。

表2

光照时间 (min)	0	5	10	15	20	25
雪花状 FeWO_4 组杀菌效率	1	0.91	0.83	0.79	0.75	0.71
雪花状 FeWO_4 -rGO-U 组杀菌效率	1	0.84	0.71	0.63	0.59	0.52
雪花状 FeWO_4 -rGO 组杀菌效率	1	0.65	0.42	0.36	0.21	0.08

由表 2 可知, 与雪花状 FeWO_4 和 FeWO_4 -rGO-U 相比, 本申请制备的雪花状 FeWO_4 -rGO 对大肠杆菌具有优异的光催化杀灭性能。

以上所述, 仅是本发明的较佳实施例而已, 并非是对本发明作其它形式的限制, 任何熟悉本专业的技术人员可能利用上述揭示的技术内容加以变更或改型为等同变化的等效实施例。但是凡是未脱离本发明技术方案内容, 依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与改型, 仍属于本发明技术方案的保护范围。

权利要求

1. 一种辐照催化电离脱毒系统，其特征在于，包括用于将携带辐照催化电离后的活性氧的空气与待脱毒处理的液体物料进行气液混合的气液混合器（1）和用于混合后的气液混合物流通的反应管（4）。

2. 根据权利要求 1 所述的辐照催化电离脱毒系统，其特征在于，所述反应管（1）包括若干个 U 型管（4-1）和用于连接 U 型管（4-1）的连接管（4-2）；所述 U 型管（4-1）的直管段的端部可拆卸连接有用于向 U 型管（4-1）充入携带辐照催化电离后的活性氧的空气中的补气管（4-3）；所述补气管（4-3）的壁上设置有若干个补气孔（4-31）。

3. 根据权利要求 2 所述的辐照催化电离脱毒系统，其特征在于，所述补气管（4-3）上还设置有若干个翅片（4-32）。

4. 根据权利要求 1 所述的辐照催化电离脱毒系统，其特征在于，所述携带辐照催化电离后的活性氧的空气由辐照催化电离箱（2）提供；所述辐照催化电离箱（2）包括箱体（2-1）、设置于箱体（2-1）内的若干个网片（2-2）和用于提供辐照光源的灯管（2-3）；所述网片（2-2）上附着有光辐照后产生活性氧的光催化材料。

5. 根据权利要求 4 所述的辐照催化电离脱毒系统，其特征在于，所述箱体（2-1）内还设置有用于固定网片（2-2）和灯管（2-3）的固定架（2-4）；所述固定架（2-4）上设置用于固定灯管（2-3）的固定孔（2-41）和用于固定网片（2-2）的固定柱（2-42）；所述网片（2-2）上设置有用于灯管（2-3）穿过的安装孔（2-21）和用于固定柱（2-42）穿过的固定孔（2-22）。

6. 根据权利要求 4 所述的辐照催化电离脱毒系统，其特征在于，所述光催化材料为 $\text{FeWO}_4\text{-rGO}$ 复合材料。

7. 根据权利要求 6 所述的辐照催化电离脱毒系统，其特征在于，所述 $\text{FeWO}_4\text{-rGO}$ 复合材料由以下方法制备而成：

将 FeWO_4 加入乙醇中并超声处理；将 APTES 加入 FeWO_4 悬浮液中后，将混合物在 70°C 下加热 4 h；随后，收集粉末，用乙醇洗涤后干燥；之后，将 APTES 改性 FeWO_4 加入蒸馏水中并超声，然后加入 rGO；搅拌 60 min 后，将所得悬浮液在 180°C 下保持 12 h；最后收集所得产物，用水洗涤并在 80°C 下干燥，得到 $\text{FeWO}_4\text{-rGO}$ 。

8. 根据权利要求 8 所述的辐照催化电离脱毒系统，其特征在于，所述 FeWO_4 由以下方法制备而成：

首先将 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分别溶解在蒸馏水中；然后，在连续搅拌下向 FeCl_3 溶液中加入抗坏血酸以完全溶解；接着，将 Na_2WO_4 溶液缓慢加入上述混合物中；进一步搅拌后，将混合物在高温下保持一段时间；然后自然冷却至室温；通过离心收集所得沉淀物，洗涤后干燥。

9. 权利要求 1-8 任一项所述的辐照催化电离脱毒系统在水体除菌或食用油除黄曲霉毒素中的应用。

10. 一种辐照催化电离脱毒方法，其特征在于，使用权利要求 1-8 任一项所述的系统，包括辐照催化电离得到活性氧的步骤、将携带辐照催化电离后的活性氧的空气与待脱毒处理的液体物料进行气液混合的步骤和活性氧对液体物料中的菌或黄曲霉毒素进行脱毒的步骤。

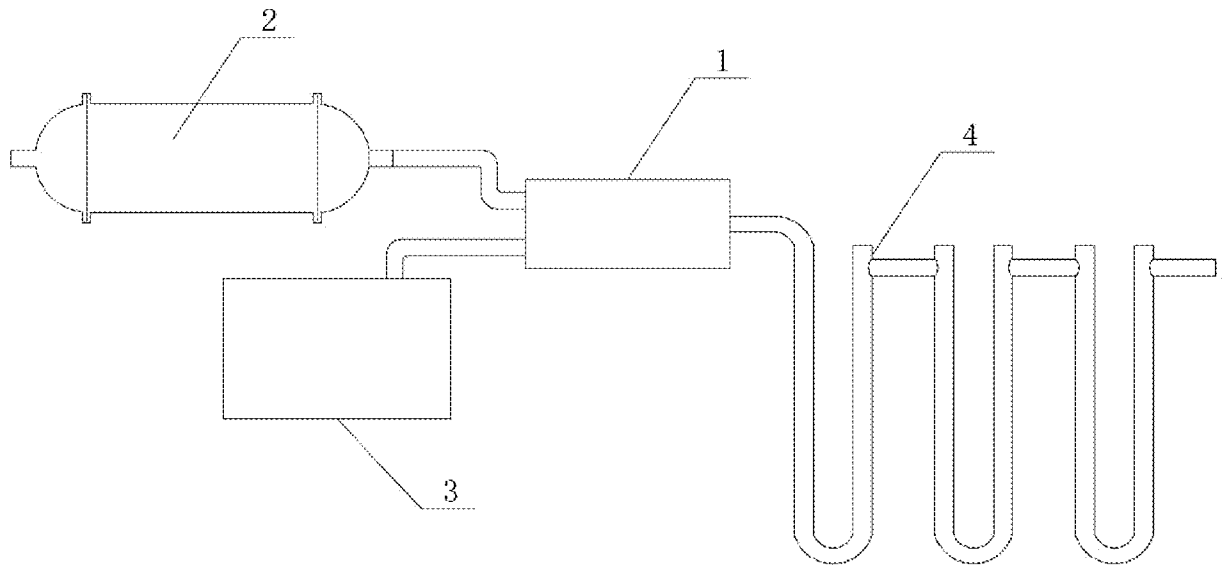


图 1

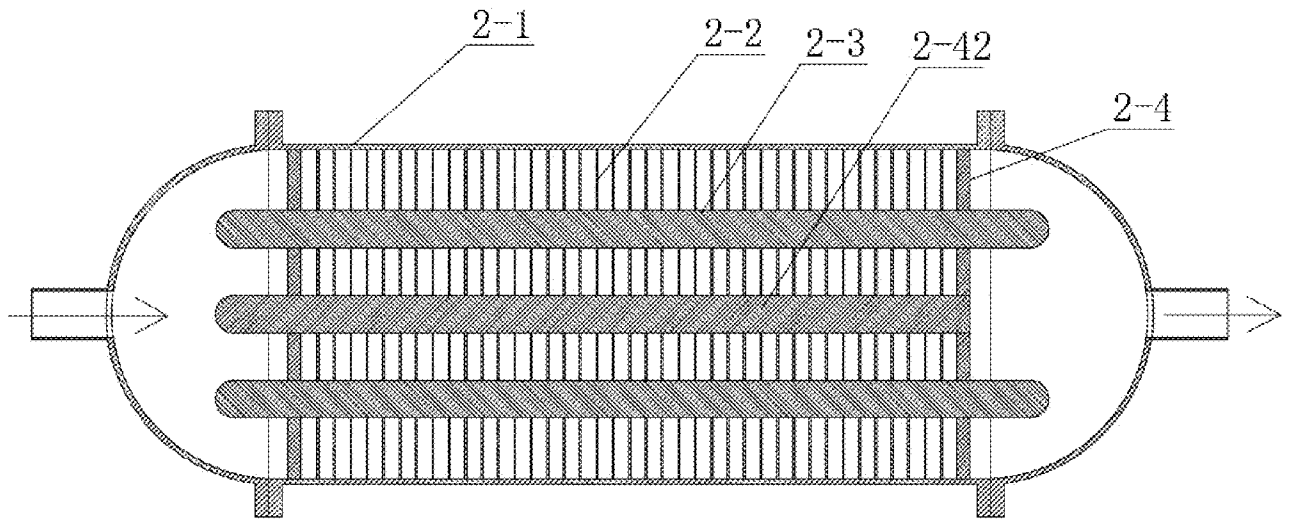


图 2

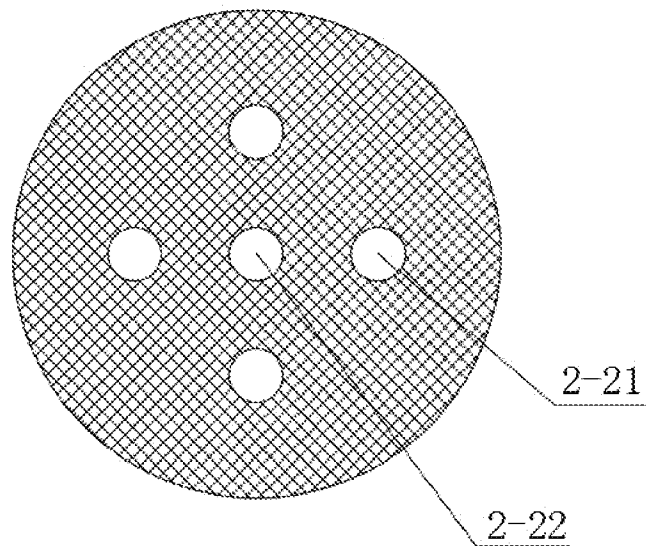


图 3

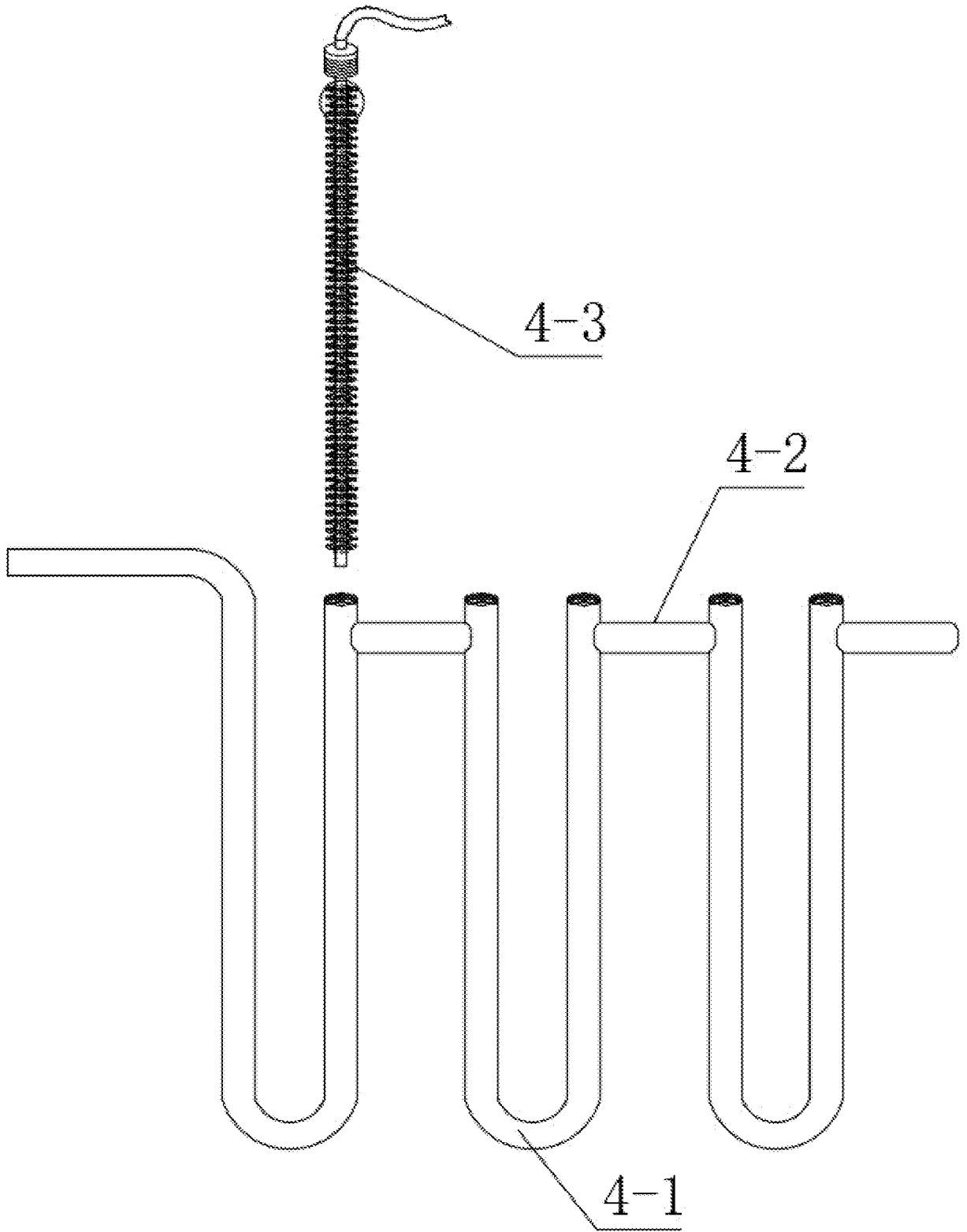


图 4

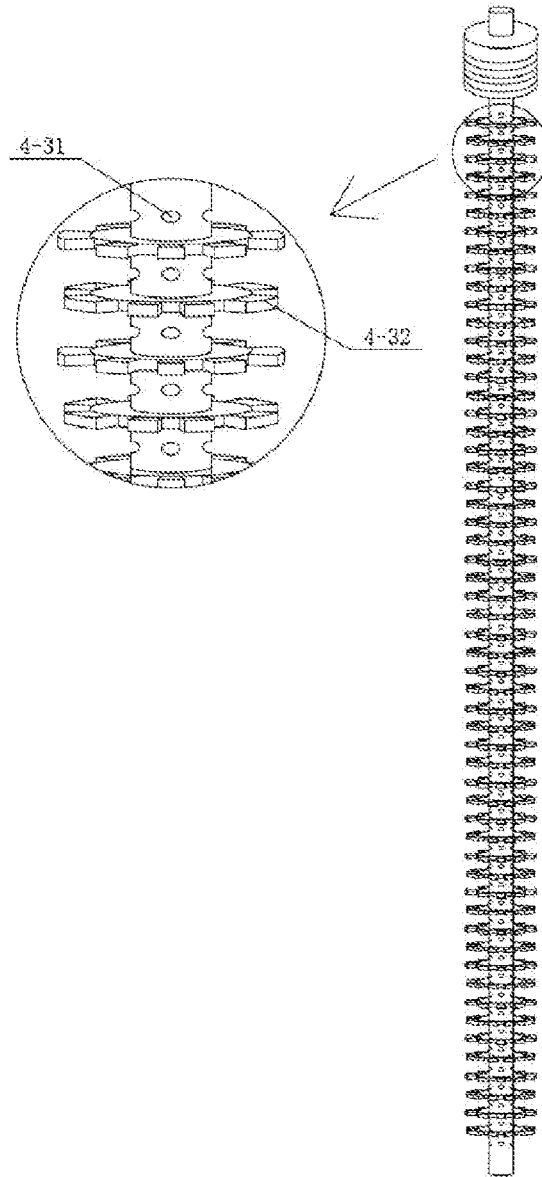


图 5

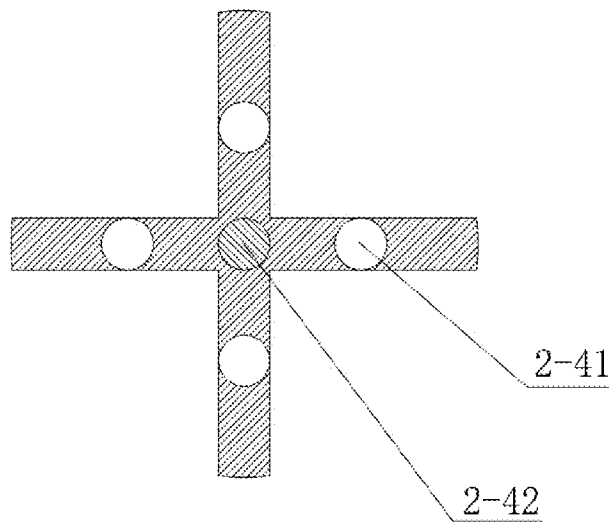


图 6

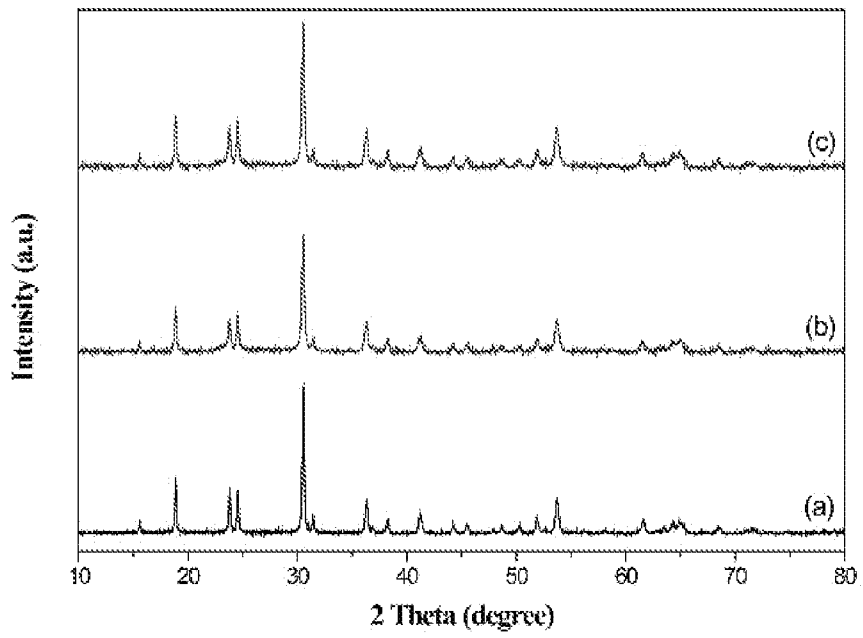


图 7

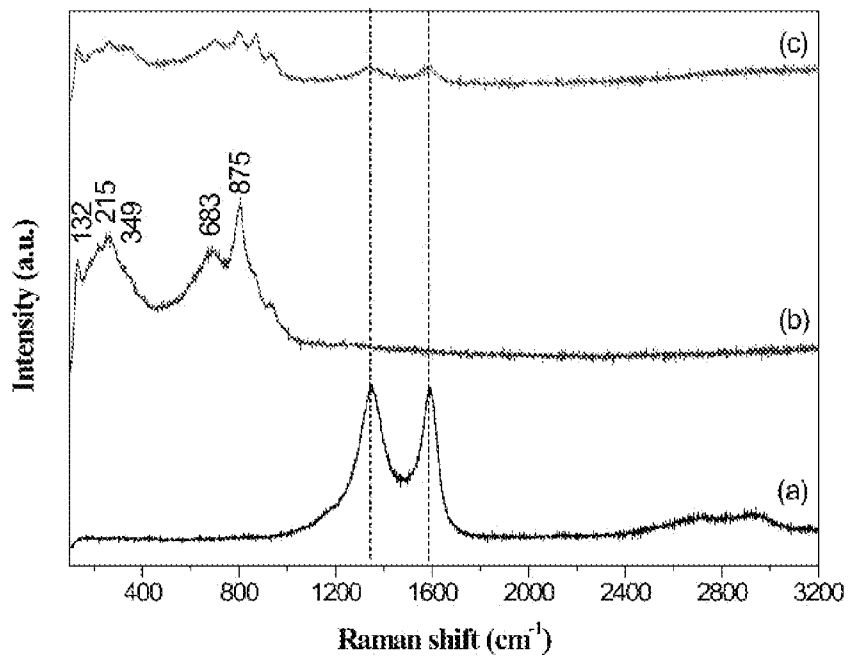


图 8

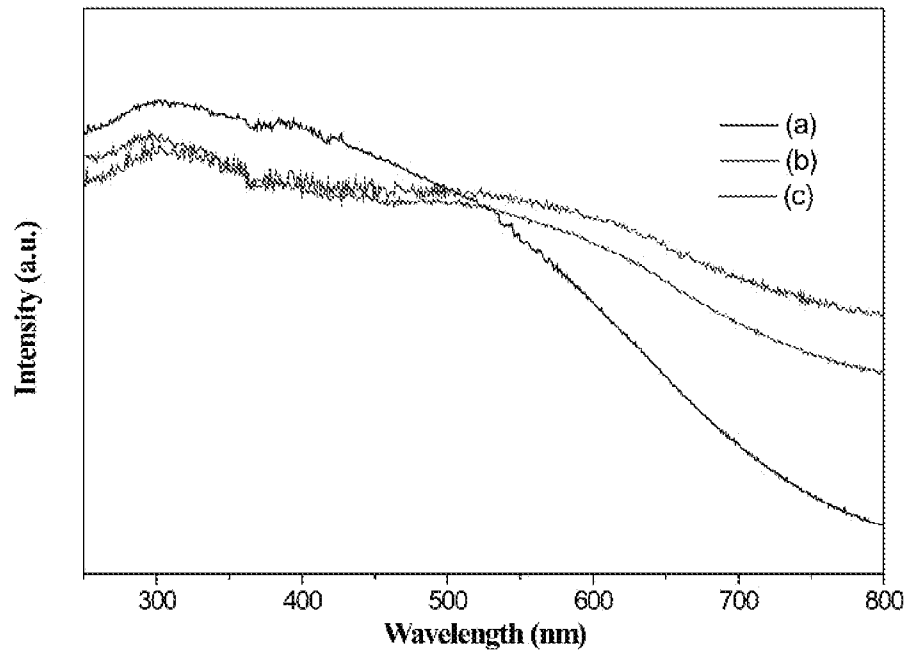


图 9

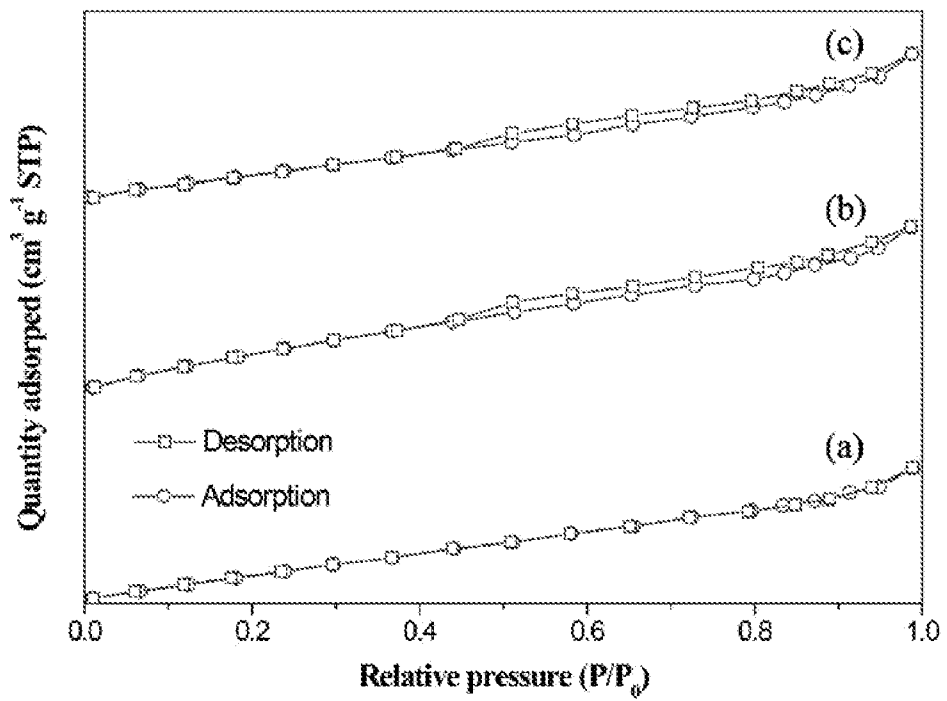


图 10

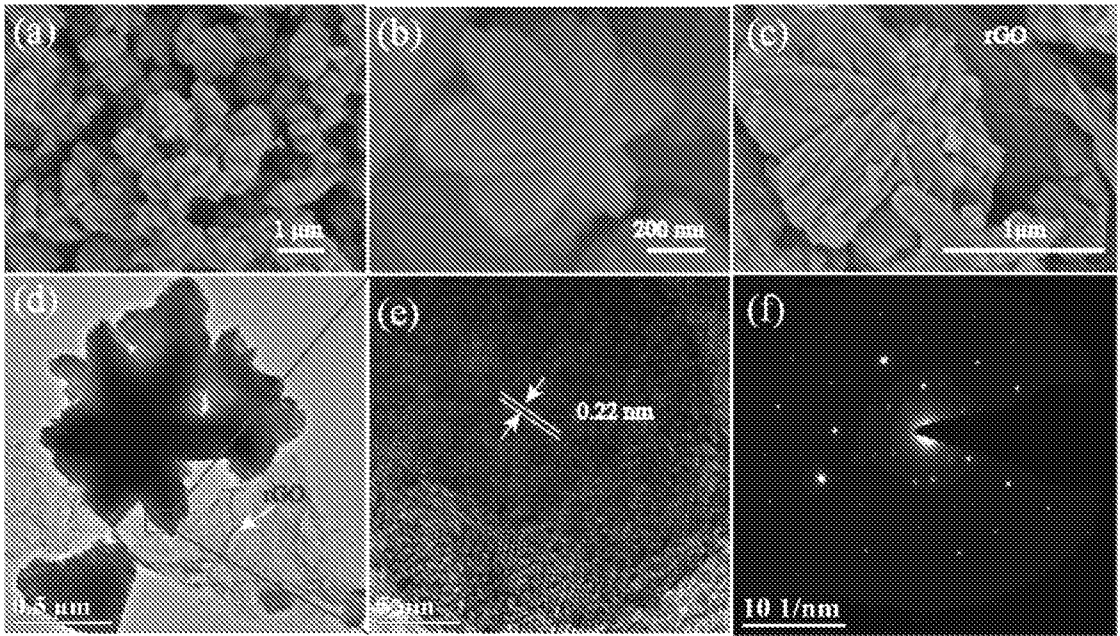


图 11

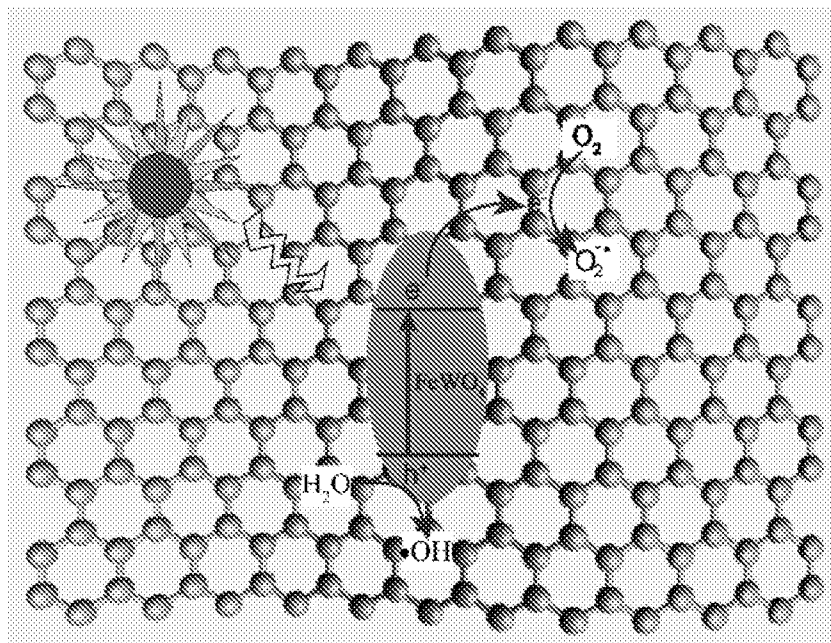


图 12

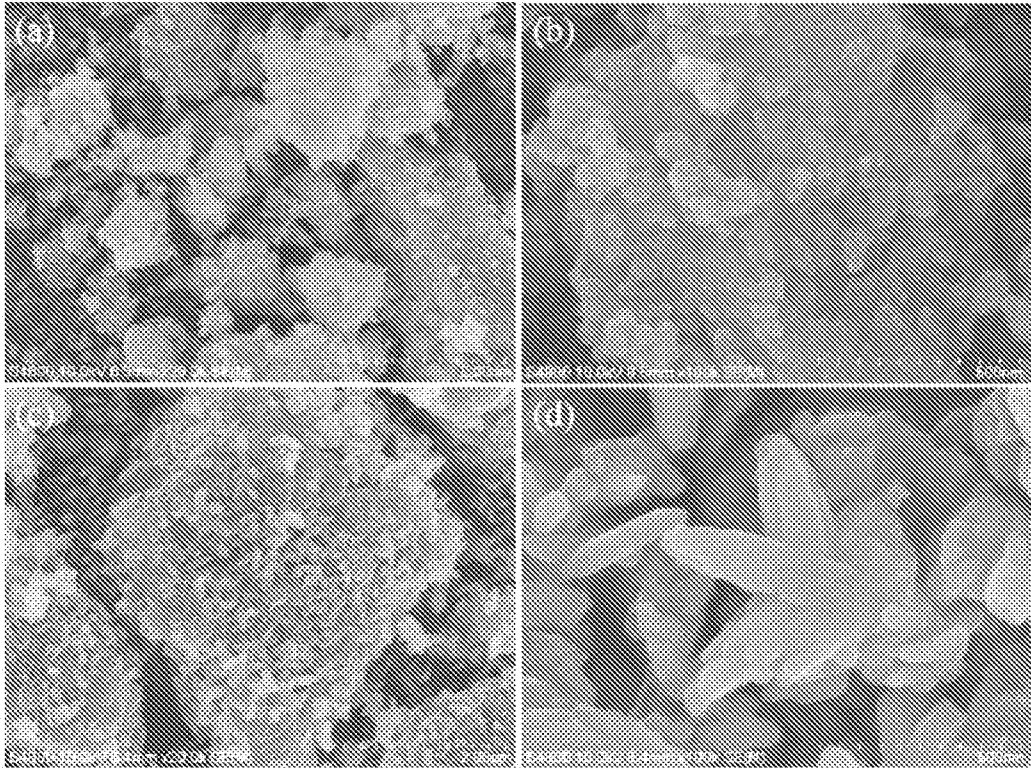


图 13

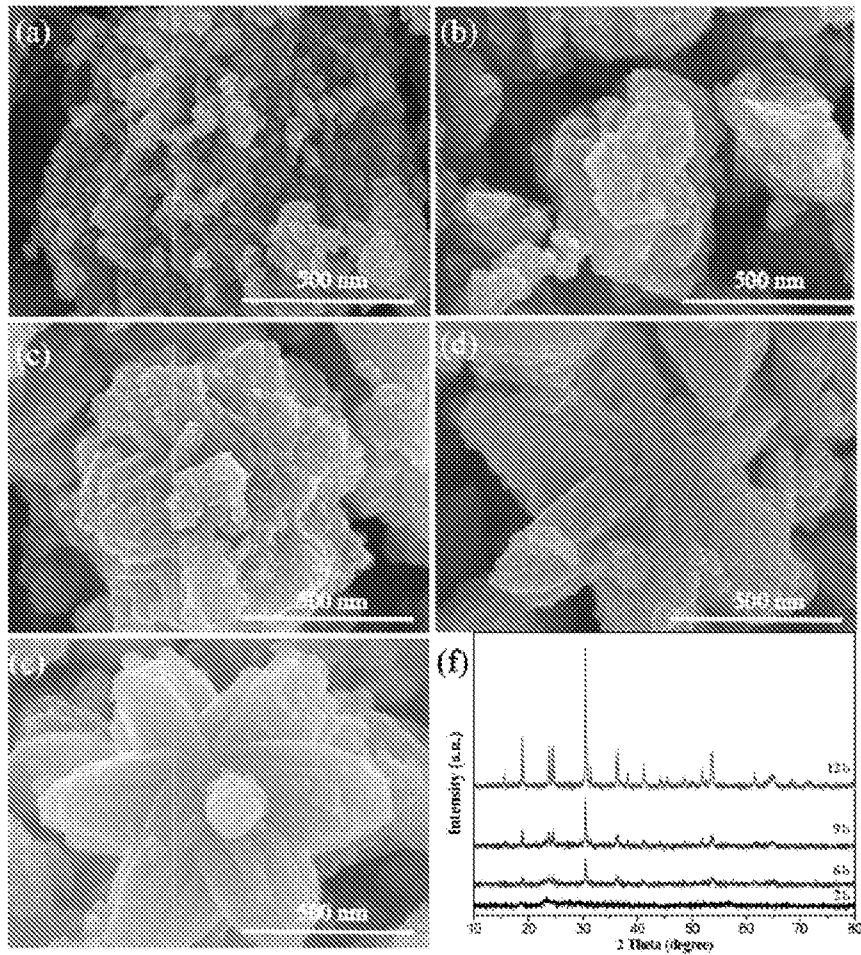


图 14

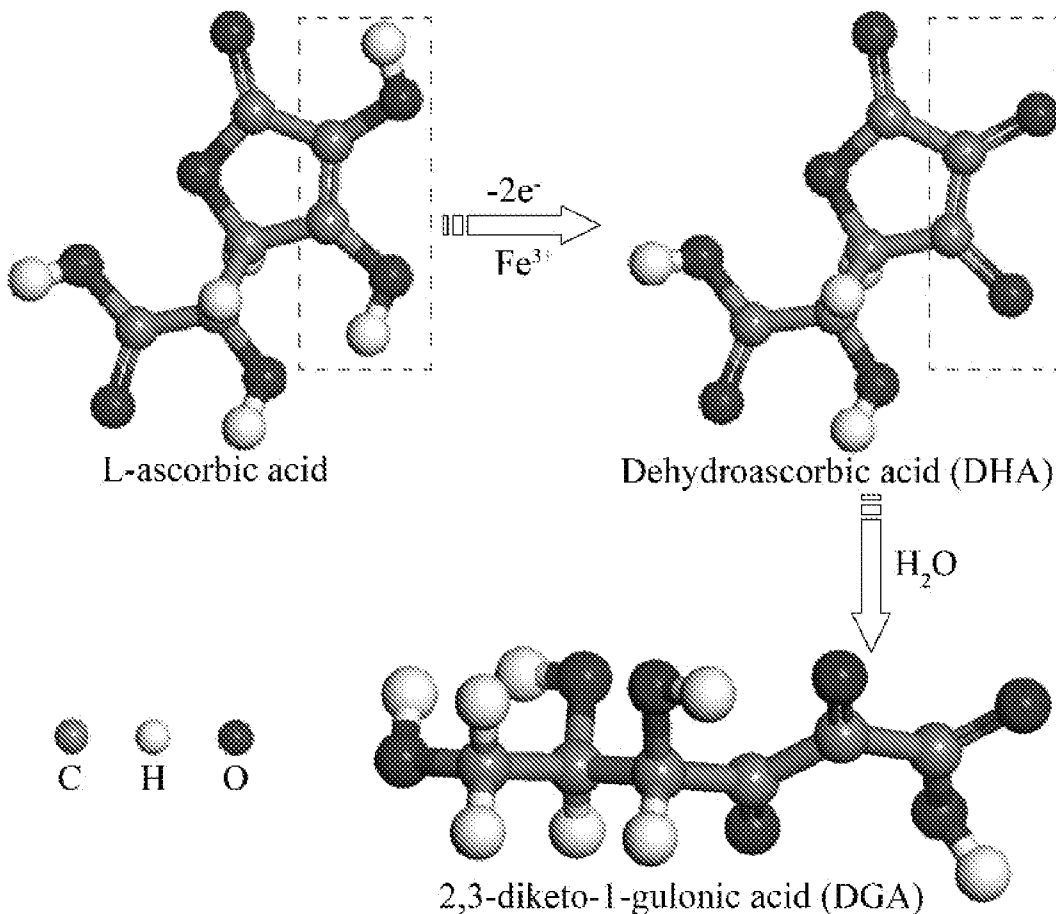


图 15

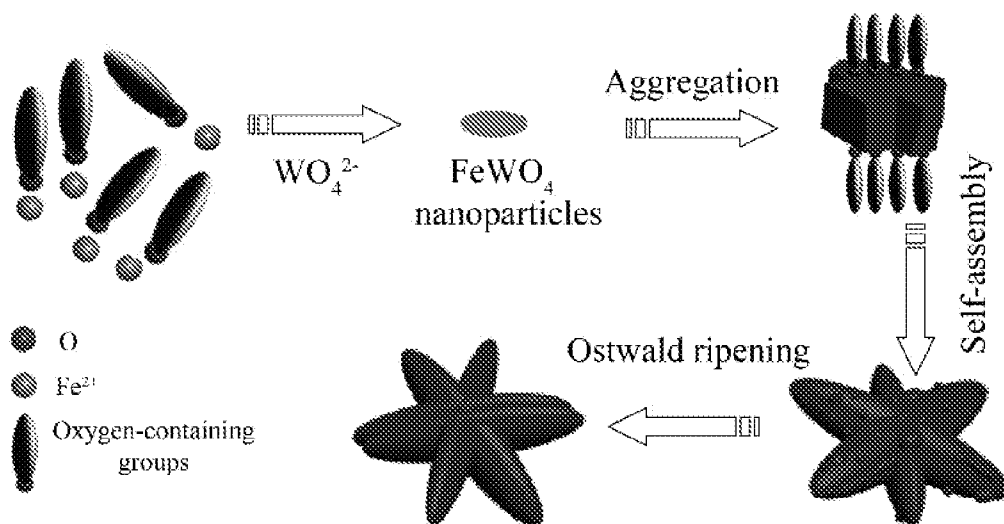


图 16

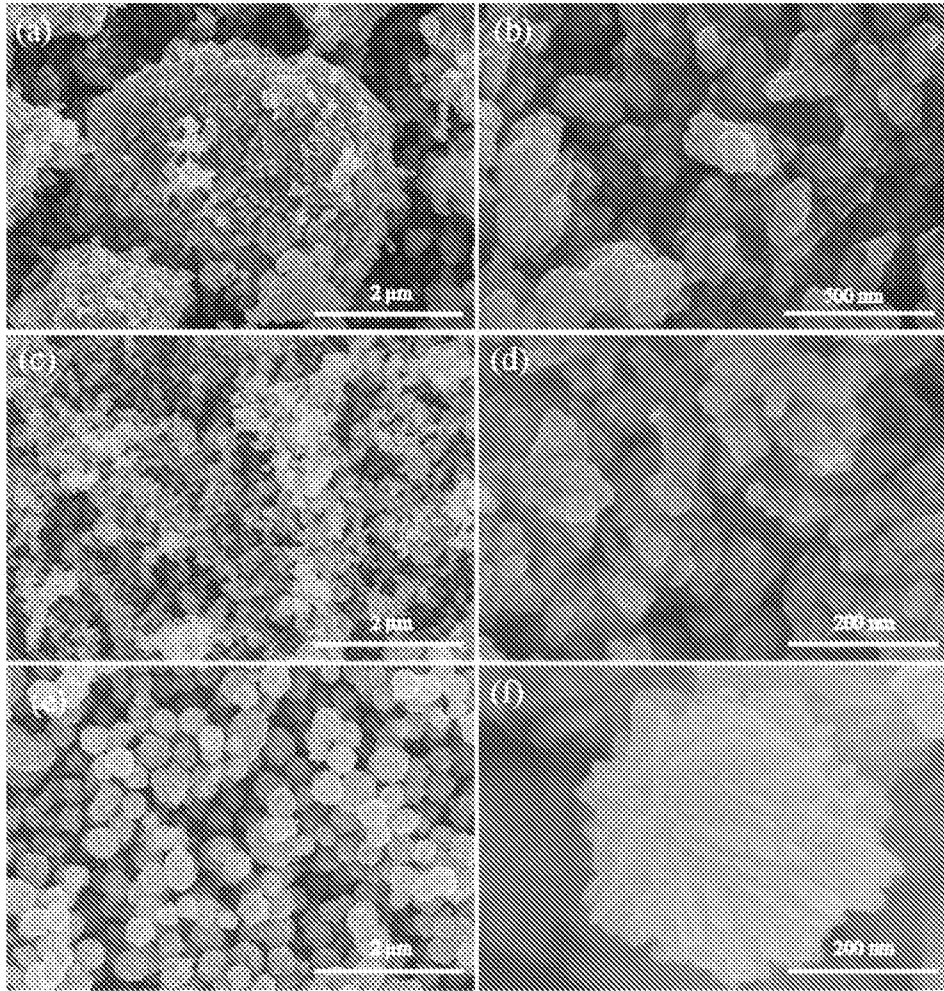


图 17

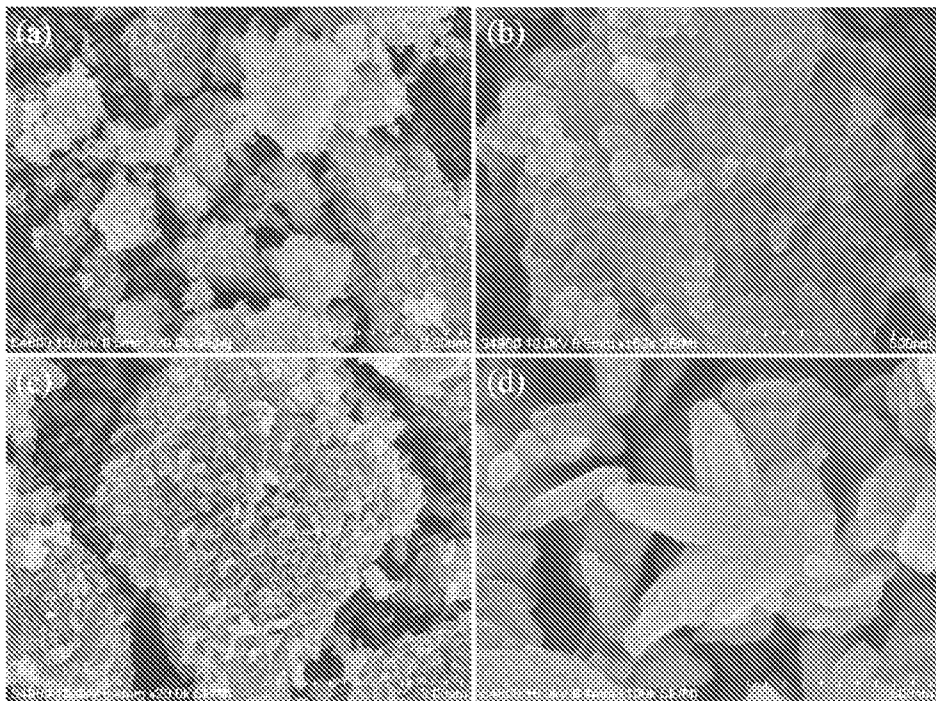


图 18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/095433

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
B01J19/08(2006.01)i; C02F1/30(2023.01)i; B01J23/88(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) B01J, C02F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNTXT, CNABS, SIPOABS, DWPI, CNKI: 辐照, 电离, 催化, 芬顿, 氧化, 混合, 反应, 催化剂, 石墨烯, 钨酸铁, radiant, catalytic, ionization, reactive, oxygen, species, mix, reaction, FeWO ₄ , rGO		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 207210021 U (INSTITUTE OF NATURAL ENERGY INSTITUTE, GANSU ACADEMY OF SCIENCES et al.) 10 April 2018 (2018-04-10) description, paragraphs 20-27 and figures 1-2	1-5, 9, 10
Y	CN 207210021 U (INSTITUTE OF NATURAL ENERGY INSTITUTE, GANSU ACADEMY OF SCIENCES et al.) 10 April 2018 (2018-04-10) description, paragraphs 20-27, and figures 1-2	6-8
Y	CN 109569311 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 05 April 2019 (2019-04-05) description, paragraphs 54-64	6-8
A	CN 112517068 A (YANGZHOU UNIVERSITY) 19 March 2021 (2021-03-19) entire document	1-10
A	CN 208603779 U (ZHANGJIAGANG QINGQUAN WATER PROCESSING CO., LTD.) 15 March 2019 (2019-03-15) entire document	1-10
A	CN 111606409 A (NANJING HUANMEI TECHNOLOGY CO., LTD.) 01 September 2020 (2020-09-01) entire document	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 04 January 2024		Date of mailing of the international search report 10 January 2024
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/095433

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 19953110 A1 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FOERDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.) 17 May 2001 (2001-05-17) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/CN2023/095433

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	207210021	U	10 April 2018	None	
CN	109569311	A	05 April 2019	None	
CN	112517068	A	19 March 2021	None	
CN	208603779	U	15 March 2019	None	
CN	111606409	A	01 September 2020	None	
DE	19953110	A1	17 May 2001	ATE 321593 T1	15 April 2006
				DE 50013440 D1	19 October 2006
				EP 1097729 A2	09 May 2001
				EP 1097729 A3	13 August 2003
				EP 1097729 B1	29 March 2006

<p>A. 主题的分类</p> <p>B01J19/08(2006.01)i; C02F1/30(2023.01)i; B01J23/88(2006.01)i</p> <p>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</p>																										
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>B01J, C02F</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>CNTEXT, CNABS, SIPOABS, DWPI, CNKI, 辐照, 电离, 催化, 芬顿, 氧化, 混合, 反应, 催化剂, 石墨烯, 钨酸铁, radiant, catalytic, ionization, reactive, oxygen, species, mix, reaction, FeWO4, rGO</p>																										
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 207210021 U (甘肃省科学院自然能源研究所等) 2018年4月10日 (2018 - 04 - 10) 说明书第20-27段和附图1-2</td> <td>1-5,9,10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 207210021 U (甘肃省科学院自然能源研究所等) 2018年4月10日 (2018 - 04 - 10) 说明书第20-27段和附图1-2</td> <td>6-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 109569311 A (清华大学) 2019年4月5日 (2019 - 04 - 05) 说明书第54-64段</td> <td>6-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 112517068 A (扬州大学) 2021年3月19日 (2021 - 03 - 19) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 208603779 U (张家港市清泉水处理有限公司) 2019年3月15日 (2019 - 03 - 15) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 111606409 A (南京环美科技股份有限公司) 2020年9月1日 (2020 - 09 - 01) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>DE 19953110 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 2001年5月17日 (2001 - 05 - 17) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 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 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “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</p>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 207210021 U (甘肃省科学院自然能源研究所等) 2018年4月10日 (2018 - 04 - 10) 说明书第20-27段和附图1-2	1-5,9,10	Y	CN 207210021 U (甘肃省科学院自然能源研究所等) 2018年4月10日 (2018 - 04 - 10) 说明书第20-27段和附图1-2	6-8	Y	CN 109569311 A (清华大学) 2019年4月5日 (2019 - 04 - 05) 说明书第54-64段	6-8	A	CN 112517068 A (扬州大学) 2021年3月19日 (2021 - 03 - 19) 全文	1-10	A	CN 208603779 U (张家港市清泉水处理有限公司) 2019年3月15日 (2019 - 03 - 15) 全文	1-10	A	CN 111606409 A (南京环美科技股份有限公司) 2020年9月1日 (2020 - 09 - 01) 全文	1-10	A	DE 19953110 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 2001年5月17日 (2001 - 05 - 17) 全文	1-10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
X	CN 207210021 U (甘肃省科学院自然能源研究所等) 2018年4月10日 (2018 - 04 - 10) 说明书第20-27段和附图1-2	1-5,9,10																								
Y	CN 207210021 U (甘肃省科学院自然能源研究所等) 2018年4月10日 (2018 - 04 - 10) 说明书第20-27段和附图1-2	6-8																								
Y	CN 109569311 A (清华大学) 2019年4月5日 (2019 - 04 - 05) 说明书第54-64段	6-8																								
A	CN 112517068 A (扬州大学) 2021年3月19日 (2021 - 03 - 19) 全文	1-10																								
A	CN 208603779 U (张家港市清泉水处理有限公司) 2019年3月15日 (2019 - 03 - 15) 全文	1-10																								
A	CN 111606409 A (南京环美科技股份有限公司) 2020年9月1日 (2020 - 09 - 01) 全文	1-10																								
A	DE 19953110 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 2001年5月17日 (2001 - 05 - 17) 全文	1-10																								
国际检索实际完成的日期	2024年1月4日	国际检索报告邮寄日期	2024年1月10日																							
ISA/CN的名称和邮寄地址	中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	授权官员	王东升 电话号码 (+86) 010-62084844																							

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/095433

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	207210021	U	2018年4月10日	无			
CN	109569311	A	2019年4月5日	无			
CN	112517068	A	2021年3月19日	无			
CN	208603779	U	2019年3月15日	无			
CN	111606409	A	2020年9月1日	无			
DE	19953110	A1	2001年5月17日	ATE	321593	T1	2006年4月15日
				DE	50013440	D1	2006年10月19日
				EP	1097729	A2	2001年5月9日
				EP	1097729	A3	2003年8月13日
				EP	1097729	B1	2006年3月29日