

(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
2018 年 9 月 20 日 (20.09.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/166348 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 20/20 (2006.01) **G21F 9/12** (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2018/077543
- (22) 国际申请日: 2018 年 2 月 28 日 (28.02.2018)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201710152863.4 2017年3月15日 (15.03.2017) CN
- (71) 申请人: 天津大学 (TIANJIN UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国天津市南开区卫津路 92 号,
Tianjin 300072 (CN)。
- (72) 发明人: 顾平 (GU, Ping); 中国天津市南开区卫
津路 92 号天津大学, Tianjin 300072 (CN)。 张
晓媛 (ZHANG, Xiaoyuan); 中国天津市南开区卫
津路 92 号天津大学, Tianjin 300072 (CN)。 张
光辉 (ZHANG, Guanghui); 中国天津市南开区卫
津路 92 号天津大学, Tianjin 300072 (CN)。 李

晓媛 (LI, Xiaoyuan); 中国天津市南开区卫津
路 92 号天津大学, Tianjin 300072 (CN)。 侯立
安 (HOU, Li'an); 中国天津市南开区卫津路 92
号天津大学, Tianjin 300072 (CN)。

(74) 代理人: 天津市北洋有限责任专利代理事务所
(BEI & OCEAN); 中国天津市南开区鞍山西道时
代公寓A座603室, Tianjin 300193 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,
JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(54) Title: PREPARATION METHOD AND IODINE REMOVAL USE OF NANO CUPROUS OXIDE/COPPER MODIFIED CARBON-BASED ADSORBENT

(54) 发明名称: 一种纳米氧化亚铜/铜修饰的炭基吸附剂的制备方法及其除碘应用

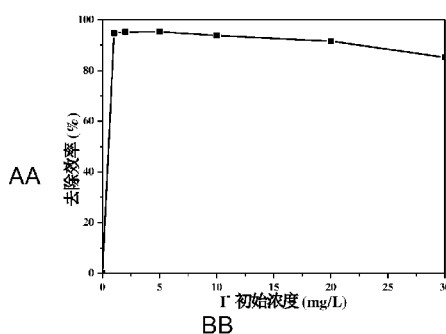


图 5

AA Removal efficiency (%)
BB Initial concentration of I- (mg/L)

(57) Abstract: Disclosed are a preparation method and an iodine removal use of a nano cuprous oxide/copper modified carbon-based adsorbent. Polyethylenimine is added into ultra-pure water, and then mixed with copper nitrate and stirred; activated carbon is added and same is placed into an autoclave, the autoclave is sealed and a hydrothermal reaction is carried out at 180°C-220°C for 3-12 h; and the autoclave is naturally cooled to room temperature, and the resulting solid sample is washed with deionized water and dried in a vacuum at conditions of 50°C-80°C to obtain a nano cuprous oxide/copper modified activated carbon. The nano cuprous oxide/copper modified activated carbon is added into a radioactive body of water containing iodine ions, and shows good adsorbability for iodine ions in the body of water: under conditions where the initial concentration is 1-30 mg/L and the dosage of the adsorbent is 1 g/L, the removal effect can reach 90% or more. This method can be used for the emergency treatment of a body of water polluted with radioactive iodine ions, and is an economical and practical method for removing radioactive iodine ions from a body of water.

(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))。

(57) 摘要: 一种纳米氧化亚铜/铜修饰的炭基吸附剂的制备方法及除碘应用: 将聚乙烯亚胺加入超纯水中, 然后与硝酸铜混合、搅拌; 加入活性炭, 放入高压釜中, 密封反应釜, 在180~220℃下水热反应3~12h; 将高压釜自然冷却至室温, 所得固体样品用去离子水洗涤, 50~80℃条件下真空干燥, 得纳米氧化亚铜/铜修饰活性炭。向含碘离子的放射性水体中投加纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭, 对水体中的碘离子展现出良好的吸附性能, 初始浓度为1~30mg/L, 吸附剂投加量为1g/L条件下, 去除效果可达90%以上。此方法可以用于受放射性碘离子污染水体的应急处理, 是一种经济实用的水体中的去除放射性碘离子的方法。

一种纳米氧化亚铜/铜修饰的炭基吸附剂的制备方法及其除碘应用

技术领域

本发明属于放射性水体处理技术领域，涉及一种纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭高效吸附剂的制备方法与吸附剂处理水体中的放射性碘离子。

背景技术

碘共有 26 种同位素，即 $I^{115} \sim I^{140}$ ， I^{127} 是其中唯一的稳定性同位素，其余均具有放射性，尤其以 I^{125} 、 I^{131} 和 I^{129} 对环境的危害最为严重。放射性碘主要产生于核工业、工农业和医疗领域。发生核爆炸及反应堆事故时，产生的放射性碘若未经妥善处理而进入水体环境（如海洋、河流、地下水等），最终通过吸附、吸收、食物链等方式进入人体，在人体内逐渐积累，进入会导致甲状腺等器官的癌变，对人体造成无法估量的损害。

水体中存在的无机碘主要包括碘离子（ I^- ）和碘酸根（ IO_3^- ）等。日本福岛核电站事故发生后，释放到水体中的碘核素主要为碘离子。

常用的去除水体中放射性碘离子的技术主要包括化学沉淀法、离子交换法、吸附法、膜分离技术、生物处理法等。相比较而言，吸附法是一种很有竞争力的方法，利用材料表面特殊结构并通过分子间作用力或者化学键作用实现对碘离子的吸附，具有工艺简单、低能耗、清洁等优点。活性炭是一种广泛应用的吸附剂，但是单独活性炭对水体中放射性碘离子的吸附性能较低，需要对其进行改性，提高吸附性能。

发明内容

本发明的目的是克服单独活性炭对水体中放射性碘离子的吸附性能较低的缺点，提出一种制备高效纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭吸附剂的方法，用于水体中放射性碘离子的去除。该制备方法简单易行，条件温和，操作简单，制备周期短，制备成功率高，且原料经济易得，可以实现大量生产。该方法制备的纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭吸附剂由于纳米氧化亚铜/铜的加入，对水体中放射性碘离子具有良好的吸附效果。

为了实现上述目的，本发明提出了一种纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭吸附剂的制备方法，用于去除水体中放射性碘离子。放射性碘采用 ^{127}I 替代。主要吸附流程为：向含碘离子的水体中投加纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭，使水体中的碘离子被纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭吸附。

5 本发明的技术方案如下：

一种纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭吸附剂的制备方法，将聚乙烯亚胺加入超纯水中，然后与硝酸铜混合、搅拌；加入活性炭，放入高压釜中，密封反应釜，在 $180\sim 220^{\circ}\text{C}$ 下水热反应 $3\sim 12\text{ h}$ ；将高压釜自然冷却至室温，所得固体样品用去离子水洗涤， $50\sim 80^{\circ}\text{C}$ 条件下真空干燥，得纳米氧化亚铜/铜修饰活性炭。

10 所述聚乙烯亚胺、硝酸铜、活性炭的在每升水中的质量比为 $1.06\sim 3.05:1.02\sim 5.90:2$ ；优选每升水中聚乙烯亚胺、硝酸铜、活性炭的用质量比为 $1.32:1.97:2$ 。

所述活性炭为椰壳活性炭；

所述高压釜水热反应温度优选为 220°C ，反应时间优选为 3 h ；

15 所述干燥温度优选为 60°C ，干燥条件为真空干燥。

应用本发明的吸附剂处理水体中放射性碘离子：向含碘离子的放射性水体中投加纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭，使放射性水体中的碘离子被纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭吸附。

20 放射性水体中碘离子的质量浓度为 $1\sim 30\text{ mg/L}$ ；吸附剂纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭投加量为 $0.25\sim 2\text{ g/L}$ ；优选为 1 g/L 。

优选吸附反应时间为 $1.5\sim 2\text{ h}$ 。温度为 25°C 。

25 本发明的优点在于：（1）本发明提出的放射性碘离子污染水体的处理方法，工艺简单、低能耗、清洁。（2）本发明提出的纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭吸附剂的制备方法，制备条件温和，工艺简单，成本低廉，快速易得；（3）经过纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭，对水体中的碘离子展现出良好的吸附性能，初始浓度为 $1\sim 30\text{ mg/L}$ ，吸附剂投加量为 1 g/L 条件下，去除效果可达 90% 以上。此方法可以用于受放射性碘离子污染水体的应急处理，是一种经济实用的水体中的去除放射性碘离子的方法。

附图说明

30 图 1 为实施例 1 中纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭的制备流程图。

图 2 为实施例 1 中纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭的 SEM 图。

图 3 为实施例 1 中纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭的 EDS 图。

图 4 为实施例 1 中纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭吸附水体中的碘离子的动力学效果图。

5 图 5 为实施例 1 中纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭吸附水体中不同浓度碘离子的效果图。

具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明作进一步阐述，但本发明并不限于以下实施例。所述方法如无特别说明均为常规方法。所述原材料如无特别说明均能从公开商业途径而得。

实施例 1:

先称取 1.32 g 聚乙烯亚胺，加入 100 mL 超纯水，磁力搅拌直到完全溶解。然后加入 1.97 g 硝酸铜，磁力搅拌得到均匀的蓝色溶液。再称取 2 g 椰壳活性炭，磁力搅拌。放入高压釜中，密封反应釜，保持在 220°C 下恒温水热反应 3 h。待高压釜自然冷却到室温，所得样品用去离子水多次洗涤，60°C 温度下真空干燥得到纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭，如图 1 所示。

制备的纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭用扫描电镜 (SEM) 观测形态，能谱 (EDS) 分析纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭的化学元素组成，并用其吸附水体中的碘离子。向含 2 mg/L 的模拟放射性碘离子的水体中投加 1 g/L 纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭，温度为 25°C，搅拌转速为 200 转/分钟。由图 2 中纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭的 SEM 图可知，褶皱形态为椰壳粉末活性炭，纳米氧化亚铜/铜颗粒均匀分布于活性炭表面，尺寸约为 80~100 nm。由图 3 的 EDS 能谱可知，该吸附材料的主要元素为 C、O 和 Cu。由图 4 的吸附实验结果表明，吸附材料对碘离子的吸附平衡时间为 2 h，吸附效率为 96.1%。

实施例 2:

先称取 1.06 g 聚乙烯亚胺，加入 100 mL 超纯水，磁力搅拌直到完全溶解。然后加入 1.18 g 硝酸铜，磁力搅拌得到均匀的蓝色溶液。再称取 2 g 椰壳活性炭，磁力搅拌。放入高压釜中，密封反应釜，保持在 180°C 下恒温水热反应 3 h。待

高压釜自然冷却到室温，所得样品用去离子水多次洗涤、50°C 温度下真空干燥得纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭。

向含 2 mg/L 的模拟放射性碘离子的水体中投加 1 g/L 纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭，温度为 25°C，搅拌转速为 200 转/分钟。与实施例 1 相比，实施例 2 中制备的纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭的吸附效率为 95.7%。

实施例 3:

先称取 3.05 g 聚乙烯亚胺，加入 100 mL 超纯水，磁力搅拌直到完全溶解。然后加入 5.90 g 硝酸铜，磁力搅拌得到均匀的蓝色溶液。再称取 2 g 椰壳活性炭，磁力搅拌。放入高压釜中，密封反应釜，保持在 200°C 下恒温水热反应 3 h。待高压釜自然冷却到室温，所得样品用去离子水多次洗涤、80°C 温度下真空干燥得纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭。

向含 2 mg/L 的模拟放射性碘离子的水体中投加 1 g/L 纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭，温度为 25°C，搅拌转速为 200 转/分钟。与实施例 1 相比，实施例 3 中制备的纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭的吸附效率为 84.1%。 Cu^{2+} 和活性炭比例较高时，会占据活性炭表面的活性位点，降低对水体中碘离子的吸附性能。

实施例 4:

先称取 1.32 g 聚乙烯亚胺，加入 100 mL 超纯水，磁力搅拌直到完全溶解。然后加入 1.97 g 硝酸铜，磁力搅拌得到均匀的蓝色溶液。再称取 2 g 椰壳活性炭，磁力搅拌。放入高压釜中，密封反应釜，保持在 220°C 下恒温水热反应 7 h。待高压釜自然冷却到室温，所得样品用去离子水多次洗涤、60°C 温度下真空干燥得纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭。

向含 2 mg/L 模拟放射性碘离子的水体中投加 1 g/L 纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭，温度为 25°C，搅拌转速为 200 转/分钟。与实施例 1 相比，实施例 4 中制备的纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭的吸附效率为 86.2%。

实施例 5:

先称取 1.32 g 聚乙烯亚胺，加入 100 mL 超纯水，磁力搅拌直到完全溶解。然后加入 1.97 g 硝酸铜，磁力搅拌得到均匀的蓝色溶液。再称取 2 g 椰壳活性炭，磁力搅拌。放入高压釜中，密封反应釜，保持在 220°C 下恒温水热反应 12 h。待

高压釜自然冷却到室温，所得样品用去离子水多次洗涤、60°C 温度下真空干燥得纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭。

向含 2 mg/L 的模拟放射性碘离子的水体中投加 1 g/L 纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭，温度为 25°C，搅拌转速为 200 转/分钟。与实施例 1 相比，实施例 5 中制备的纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭的吸附效率为 85.4%。实施例 4 和 5 说明，延长水热反应时间， Cu^+ 会进一步被还原为 Cu 单质，使得制备的纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭对水体中碘离子的吸附性能降低。

实施例 6:

向含 1~30 mg/L 的模拟放射性碘离子的水体中投加 1 g/L 实施例 1 制备的纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭，温度为 25°C，搅拌转速为 200 转/分钟，吸附时间为 2 h。由图 5 纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭吸附水体中不同浓度碘离子的吸附实验结果表明，吸附材料对含 1~30 mg/L 放射性碘离子的水体都具有较高的吸附性能。

权利要求

1. 一种纳米氧化亚铜/铜修饰的炭基吸附剂的制备方法，其特征是将聚乙烯亚胺加入超纯水中，然后与硝酸铜混合、搅拌；加入活性炭，放入高压釜中，密封反应釜，在 180~220℃
5 下水热反应 3~12 h；将高压釜自然冷却至室温，所得固体样品用去离子水洗涤，50~80℃条件下真空干燥，得纳米氧化亚铜/铜修饰活性炭。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征是所述聚乙烯亚胺、硝酸铜、活性炭的在每升水中的质量比为 1.06~3.05：1.02~5.90：2。
3. 如权利要求 2 所述的方法，其特征是每升水中聚乙烯亚胺、硝酸铜、活性炭的用质量比为
10 1.32：1.97：2。
4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征是所述活性炭为椰壳活性炭。
5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征是所述高压釜水热反应温度为 220℃，反应时间为 3 h。
6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征是所述干燥温度为 60℃，干燥条件为真空干燥。
7. 如权利要求 1 所述的一种纳米氧化亚铜/铜修饰的炭基吸附剂的除碘应用；其特征是：向
15 含碘离子的放射性水体中投加纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭，使放射性水体中的碘离子被纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭吸附；放射性水体中碘离子的质量浓度为 1~30 mg/L；吸附剂纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭投加量为 0.25~2 g/L。
8. 如权利要求 7 所述的应用，其特征是吸附剂纳米氧化亚铜/铜修饰的活性炭投加量为 1 g/L。
9. 如权利要求 7 所述的应用，其特征是吸附反应时间为 1.5~2 h；温度为 25℃。

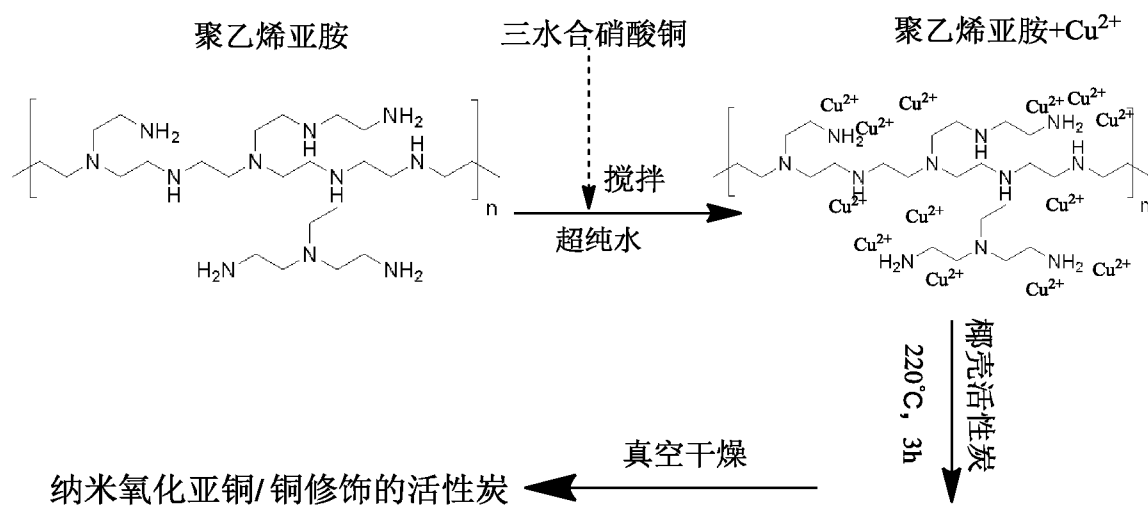


图 1

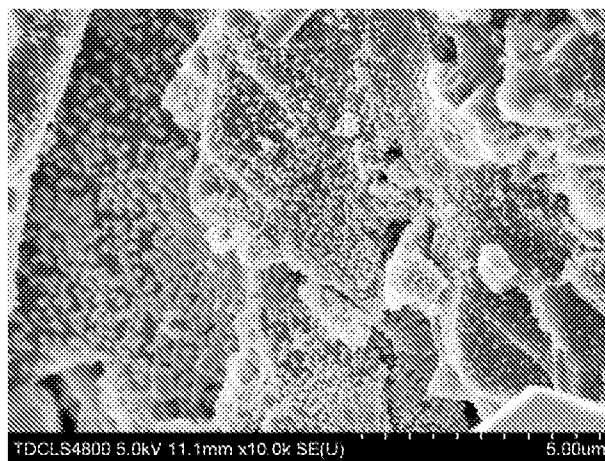


图 2

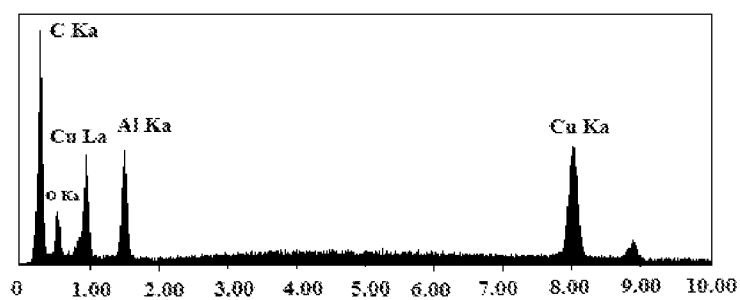


图 3

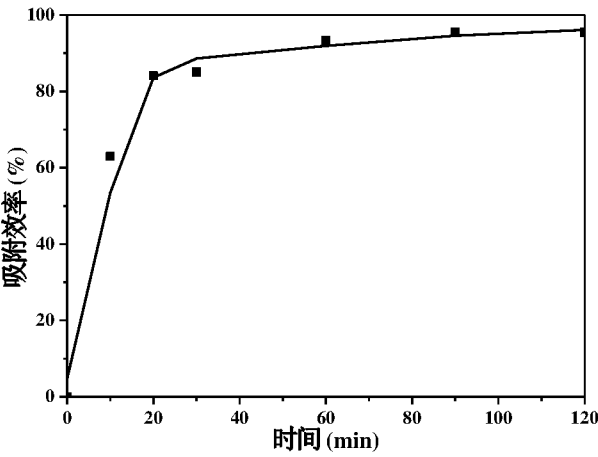


图 4

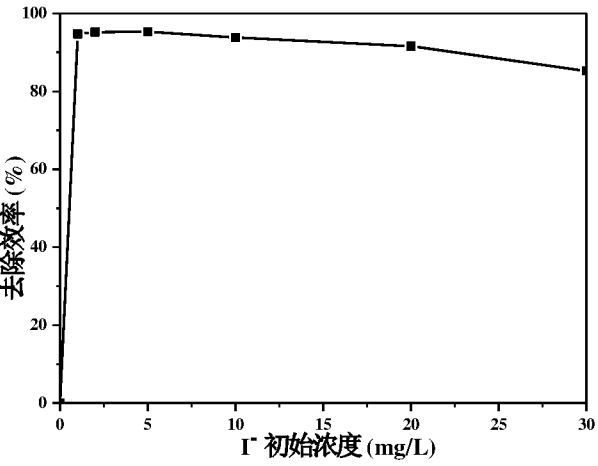


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2018/077543

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 20/20 (2006.01) i; B01J 20/30 (2006.01) i; G21F 9/12 (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 20/-; G21F -/

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, VEN, CNTXT, CNKI, web of science: 纳米, 氧化亚铜, 铜, 炭, 水热, 聚乙烯亚胺, 碘, 除去, 去除, 吸附, nano, Cu₂O, cuprous oxide, copper, Cu, carbon, hydrothermal, iodine, removal, adsorb, absorb, PEI, polyethylenimine

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 106824084 A (TIANJIN UNIVERSITY), 13 June 2017 (13.06.2017), claims 1-9	1-9
A	CN 104959141 A (HEBEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 07 October 2015 (07.10.2015), entire document	1-9
A	US 2014287911 A1 (UNIV ISHOU), 25 September 2014 (25.09.2014), entire document	1-9
Y	LI, Yinhui et al., "Synthesis and Photocatalytic Activity of Carbon Spheres Loaded Cu ₂ O/Cu Composites", Journal of Alloys and Compounds, 27 April 2015 (27.04.2015), pages 106-110	1-6
Y	Richardson, M.J. et al., "Monomeric and Polymeric Amines as Dual Reductants/Stabilisers for the Synthesis of Gold Nanocrystals: A Mechanistic Study", Eur. J. Inorg. Chem., 26 April 2006 (26.04.2006), pages 2618-2623	1-6

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

Date of the actual completion of the international search 11 May 2018	Date of mailing of the international search report 04 June 2018
Name and mailing address of the ISA 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 YANG, Xiujuan Telephone No. 86-010-62085013

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/CN2018/077543

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LI, Yinhui et al., "Synthesis and Photocatalytic Activity of Carbon Spheres Loaded Cu ₂ O/Cu Composites", Journal of Alloys and Compounds, 27 April 2015 (27.04.2015), pages 106-110	7-9
A	Richardson, M.J. et al., "Monomeric and Polymeric Amines as Dual Reductants/Stabilisers for the Synthesis of Gold Nanocrystals: A Mechanistic Study", Eur. J. Inorg. Chem., 26 April 2006 (26.04.2006), pages 2618-2623	7-9
PX	ZHANG, Xiaoyuan et al., "Efficient Adsorption of Radioactive Iodide Ion from Simulated Wastewater by Nano Cu ₂ O/Cu Modified Activated Carbon", Chemical Engineering Journal, 24 March 2017 (24.03.2017), pages 129-139	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2018/077543

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 106824084 A	13 June 2017	None	
CN 104959141 A	07 October 2015	CN 104959141 B	16 June 2017
US 2014287911 A1	25 September 2014	US 9138726 B2	22 September 2015
		TW 1494160 B	01 August 2015
		TW 201436859 A	01 October 2014

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/077543

A. 主题的分类

B01J 20/20(2006.01)i; B01J 20/30(2006.01)i; G21F 9/12(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/-;G21F/-

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, VEN, CNTXT, CNKI, web of science:纳米, 氧化亚铜, 铜, 炭, 水热, 聚乙烯亚胺, 碘, 除去, 去除, 吸附, nano, Cu₂O, cuprous oxide, copper, Cu, carbon, hydrothermal, iodine, removal, adsorb, absorb, PEI, polyethylenimine

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 106824084 A (天津大学) 2017年 6月 13日 (2017 - 06 - 13) 权利要求1-9	1-9
A	CN 104959141 A (河北工业大学) 2015年 10月 7日 (2015 - 10 - 07) 全文	1-9
A	US 2014287911 A1 (UNIV ISHOU) 2014年 9月 25日 (2014 - 09 - 25) 全文	1-9
Y	Yinhui Li等. "Synthesis and photocatalytic activity of carbon spheres loaded Cu ₂ O/Cu composites" Journal of Alloys and Compounds, 2015年 4月 27日 (2015 - 04 - 27), 第106-110页	1-6
Y	Michael J. Richardson等. "Monomeric and Polymeric Amines as Dual Reductants/Stabilisers for the Synthesis of Gold Nanocrystals: A Mechanistic Study" Eur. J. Inorg. Chem., 2006年 4月 26日 (2006 - 04 - 26), 第2618-2623页	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

2018年 5月 11日

国际检索报告邮寄日期

2018年 6月 4日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(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

杨秀娟

电话号码 86-010-62085013

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
A	Yinhui Li等. "Synthesis and photocatalytic activity of carbon spheres loaded Cu ₂ O/Cu composites" Journal of Alloys and Compounds, 2015年 4月 27日 (2015 - 04 - 27), 第106-110页	7-9
A	Michael J. Richardson等. "Monomeric and Polymeric Amines as Dual Reductants/Stabilisers for the Synthesis of Gold Nanocrystals: A Mechanistic Study" Eur. J. Inorg. Chem., 2006年 4月 26日 (2006 - 04 - 26), 第2618-2623页	7-9
PX	Xiaoyuan Zhang等. "Efficient adsorption of radioactive iodide ion from simulated wastewater by nano Cu ₂ O/Cu modified activated carbon" Chemical Engineering Journal, 2017年 3月 24日 (2017 - 03 - 24), 第129-139页	1-9

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/077543

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	106824084	A	2017年 6月 13日	无			
CN	104959141	A	2015年 10月 7日	CN	104959141	B	2017年 6月 16日
US	2014287911	A1	2014年 9月 25日	US	9138726	B2	2015年 9月 22日
				TW	I494160	B	2015年 8月 1日
				TW	201436859	A	2014年 10月 1日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)