

(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
2009 年 3 月 26 日 (26.03.2009)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2009/036660 A1

(51) 国际专利分类号:
C01G 1/00 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2008/070857

(22) 国际申请日: 2008 年 4 月 30 日 (30.04.2008)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
200710122132.1

2007 年 9 月 21 日 (21.09.2007) CN

(71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 北京化工大学 (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。

(72) 发明人: 及

(75) 发明人/申请人 (仅对美国): 王连英 (WANG, Lianying) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东

路 15 号, Beijing 100029 (CN)。张英超 (ZHANG, Yingchao) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。王祎鹏 (WANG, Yipeng) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。尹平 (YIN, Ping) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。

(74) 代理人: 北京润平知识产权代理有限公司 (RUN-PING & PARTNERS); 中国北京市海淀区北四环西路 9 号银谷大厦 509 室, Beijing 100190 (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ,

[见续页]

(54) Title: A METHOD FOR PREPARING FILM OF LAYERED DOUBLE HYDROXIDES

(54) 发明名称: 一种层状双金属氢氧化物薄膜的制备方法

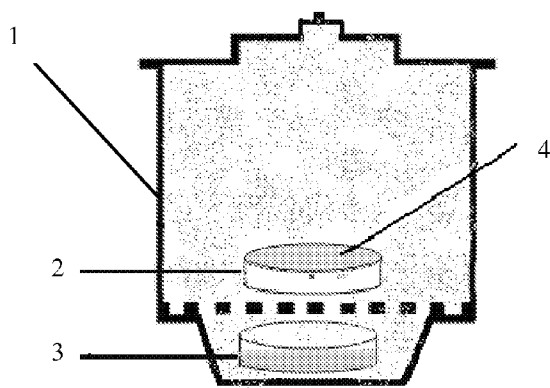


图 1/ Fig.1

(57) Abstract: A method for preparing an uniform, compact and transparent film of layered double hydroxides (LDHs) is provided. The method comprises placing the open vessel filled with the solution of salt mixture and the open vessel filled with the solution of ammonia in the same closed circumstance. Gas-liquid interface is utilized in the method, wherein the uniform, compact and transparent film of LDHs is formed at the gas liquid interface under the combined effect of surface tension of the solution and pH gradient. The advantages of the method are that no substrate is need to support the film during forming film, which can preclude the adverse effect of substrate for preparing LDHs film; the reaction can be carried out at room temperature, which can consume low energy; the apparatus is simple; and the operation is easy.

(57) 摘要:

提供一种均匀、致密并且透明的层状双金属氢氧化物薄膜的制备方法。该方法包括将盛有混合盐溶液的敞口容器和盛有氨水溶液的敞口容器在同一密闭环境中放置。该方法采用气液界面法,在溶液的表面张力和 pH 梯度共同作用下在空气—水界面处形成均匀、致密并且透明的 LDHs 薄膜。其优点在于:成膜过程无需基片支撑,消除了基片对 LDHs 薄膜制备的不利影响;在室温反应下,能耗低;设备简单;并且易于操作。

WO 2009/036660 A1



TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH,

本国际公布:
— 包括国际检索报告。

一种层状双金属氢氧化物薄膜的制备方法

技术领域

本发明属于层状双金属氢氧化物领域，特别提供了一种层状双金属氢氧化物薄膜的制备方法。

背景技术

层状双金属氢氧化物也称类水滑石 (LDHs)，是一种重要的无机功能材料。LDHs 具有层状结构，其主体层板元素组成、层间客体阴离子种类和数量等均有可调控性。这些特点使 LDHs 具有多种优异的物理化学特性，在离子交换、吸附、催化、高分子改性、光学材料、磁学材料、电学材料等许多领域展现出极为广阔的应用前景。目前，国内外对 LDHs 的研究和应用一般均局限于 LDHs 粉体材料，然而 LDHs 粉体材料存在着易流失、回收困难等缺点。相对于粉体材料，膜材料更有利于器件化，这将大大拓宽 LDHs 在工业上的应用，而且对于取向性的薄膜，其电、光、磁等各方面的功能性都会有很大的提高。

与其它层状材料不同的是，LDHs 不易制备成薄膜，因而阻碍了 LDHs 材料的一些应用开发以及器件化。目前文献报道的关于 LDHs 薄膜的制备方法有限，主要有一步合成法和两步合成法两大类。一步合成法的实例有：文献 *Chem. Lett.*, 2005, 34, 1610 中，Lei 等首先将聚苯乙烯基片用浓硫酸进行磺化处理，之后利用尿素法在其表面制备得到了垂直取向致密的 Mg-Al 水滑石薄膜；文献 *Adv. Mater.*, 2006, 18, 3089 中，Duan 等人以阳极氧化铝/铝为基片，采用原位生长法制备得到了具有超疏水性能的 Ni-Al 水滑石薄膜。两步合成法的实例有：文献 *Adv. Mater.*, 2001, 13, 1263 中，Gandner 等人首先制备得到 LDHs 的胶体，之后将其浇铸沉积在玻璃基片上获得了烷氧基插层的镁铝 LDHs 膜；文献 *Thin Solid Films*, 2001, 397, 255 中，Akihiko 等人利用 LB 的方法首先在云母基片上负载了带负电荷的钌金属配合物，之后利用其与带正电荷的 LDHs 粒子间的静电作用制备了 Ni-Al 水滑石与含钌金属配合物的杂化薄膜；文献 *Chem. commun.*, 2007, 2, 123 中，Wang 等人首先制备得到均匀分散的 LDHs 纳米粒子，然后采用“溶剂蒸发法”将其有序组装制备

LDHs 薄膜。

发明内容

本发明的目的在于提供一种均匀致密透明的层状双金属氢氧化物薄膜的制备方法，该方法无需基片支撑，在溶液的表面张力和 pH 梯度共同作用下在空气—水界面处制备均匀致密透明的 LDHs 薄膜，以实现多功能材料 LDHs 的器件化。

本发明提供的均匀致密透明的层状双金属氢氧化物薄膜，膜是在空气—水的界面处形成的，成膜过程中无需基片的支撑，克服了基片对 LDHs 薄膜制备的影响。

本发明的层状双金属氢氧化物薄膜的制备方法包括将盛有混合盐溶液的敞口容器和盛有氨水溶液的敞口容器在同一密闭环境中放置，其中：

混合盐溶液含有可溶性二价金属盐和可溶性三价金属盐，二价金属离子和三价金属离子的总的摩尔浓度为 0.1-0.3mol/L，二价金属离子和三价金属离子的摩尔浓度比为 2-4: 1；二价金属离子选自 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Cu^{2+} 中的一种或几种；三价金属离子选自 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 中的一种或几种；溶液中的阴离子选自 NO_3^- 、 Cl^- 、 F^- 、 Br^- 和 SO_4^{2-} 中的一种或几种。

在本发明方法中，在放置过程中，盛于敞口容器的氨水溶液挥发出氨，挥发的氨在混合盐溶液的液面与二价金属盐和三价金属盐反应，在溶液的表面张力和 pH 梯度共同作用下在空气-水界面处制备均匀致密透明的 LDHs 薄膜。

在混合盐溶液中，二价金属离子优选为 Ni^{2+} 和/或 Zn^{2+} ，三价金属离子优选为 Al^{3+} 和/或 Fe^{3+} ；阴离子优选为 NO_3^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 中的一种或几种，更优选为 NO_3^- 。

在放置过程中，盛有混合盐溶液的敞口容器优选位于盛有氨水溶液的敞口容器的上方。

混合盐溶液和氨水溶液的体积比可以为 0.5-2。

所述密闭环境优选通过将盛有混合盐溶液的敞口容器和盛有氨水溶液的敞口容器放置在密封的干燥器中而实现。图 1 为气液界面反应的示意图，

其中，1 表示干燥器；2 表示盛有混合盐溶液的敞口容器；3 表示盛有氨水溶液的敞口容器；4 表示层状双金属氢氧化物薄膜。

所述敞口容器可以为常规的各种能够用于化学反应的敞口容器，例如，烧杯、培养皿，优选为培养皿。

5 放置的条件包括温度可以为 10-45℃，优选为 20-30℃；时间可以为 2-48 小时，优选为 4-24 小时。

10 密闭环境的压力可以为负压、常压或正压，优选为常压。在常压下，氨水溶液的浓度优选为 0.5-2 重量%。当密闭环境的压力为负压时，氨水溶液的浓度可以适当降低；当密闭环境的压力为正压时，氨水溶液的浓度可以适当增加。

在将盛有混合盐溶液的敞口容器和盛有氨水溶液的敞口容器放置之后，还可以回收膜产品，回收膜产品的方法可以包括将空气-水界面处的膜用去 CO₂ 水洗涤，以除去未反应的盐，然后将膜转移到基片上并在 10-40℃ 下进行干燥。所述的基片可以为载玻片、硅片或二氧化硅片。

15 将上述材料进行 XRD、IR、TG-DTA、元素分析、FESEM 表征证明利用该方法成功制备得到了均匀致密透明的 LDHs 薄膜。例如，实施例 1 所获得的 Ni₂AlNO₃LDHs 薄膜，磨碎后的粉体的 IR 证明层间阴离子为硝酸根，XRD 谱图中也出现了 LDHs 材料特有的 001 系列衍射峰，这表明得到的是典型的硝酸根型 LDHs；膜的 SEM 照片显示 LDHs 薄膜表面光滑致密平整，粒
20 径为纳米量级且高度有序，均匀分布。

25 本发明优点在于：室温反应，能源消耗低；气液界面成膜，成膜过程中无需基片的支撑，克服了基片对 LDHs 薄膜制备的影响；膜表面光滑平整，宏观和微观上都为高度有序的纳米结构；可根据需要调控 LDHs 层板金属元素及层间阴离子的种类和组成，得到多功能 LDHs 薄膜；一步反应，设备简单，操作容易。

附图说明

图 1 为气液界面反应的示意图。

30 图 2 为实施例 1 所获得的 Ni₂AlNO₃LDHs 薄膜磨碎后粉末的 XRD 谱图，横坐标为 2θ，单位：度；纵坐标为强度。

图 3 为实施例 1 所获得的 $\text{Ni}_2\text{AlNO}_3\text{LDHs}$ 薄膜磨碎后粉末的 FT-IR 谱图, 横坐标为波数, 单位: cm^{-1} ; 纵坐标为透过率。

图 4 为实施例 1 所获得的 $\text{Ni}_2\text{AlNO}_3\text{LDHs}$ 薄膜放大 10, 000 倍的场发射电子扫描电子显微镜 (FESEM) 照片。

5 图 5 为实施例 1 所获得的 $\text{Ni}_2\text{AlNO}_3\text{LDHs}$ 薄膜放大 100, 000 倍的场发射电子扫描电子显微镜 (FESEM) 照片。

具体实施方式

在以下实施例中, 使用如下方法测定各实施例中制得的产物:

10 以日本岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射仪进行结构分析, $\text{Cu K}\alpha$ 光源 ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 电压 40 Kv, 电流 30 mA, 连续扫描, 扫描速度 $5^\circ/\text{min}$ 。

FT-IR 光谱在 VECTOR 22 (德国布鲁克公司) 上获得, 样品与 KBr 混合后压片, 室温、空气气氛下扫描。参数指标为: 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描范围 $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$ 。

15 利用日本 Hitachi S-4700 场发射扫描电子显微镜来观察膜表面的形貌, 样品在测试前表面喷金以避免测试时样品放电, 测试时的加速电压为 20kv。

实施例 1

步骤 A: 将 1.1604g (0.004mol) 的固体 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.7503 g
20 (0.002mol) 的固体 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20ml 的去 CO_2 水中, 得到混合盐溶液。

步骤 B: 量取 0.54ml 质量百分比浓度为 28% 的浓氨水, 用去 CO_2 水稀释到 20ml 以得到质量百分比浓度为 0.68% 的稀氨水。

步骤 C: 将混合盐溶液和氨水分别置于不同的培养皿中, 将培养皿放置
25 在密封的干燥器中 (北京龙源玻璃厂生产, 直径为 160mm), 在常压 25°C 下放置 24 小时。然后将混合盐溶液表面的部分膜取出后用去 CO_2 水洗涤至无残余的盐, 之后将膜转移到干净的硅基片上 20°C 下进行干燥, 得到膜样品。剩余部分的膜取出后用去 CO_2 水离心洗涤至无残余的盐, 60°C 下干燥 24 小时并研磨, 得到 $\text{Ni}_2\text{AlNO}_3\text{LDHs}$ 粉末。

30 如图 3 所示, $\text{Ni}_2\text{AlNO}_3\text{LDHs}$ 粉末的 IR 谱图在 1384cm^{-1} 出现的强而尖

锐的特征吸收峰为硝酸根的 ν_3 反对称伸缩振动峰，而如图 2 所示，在 XRD 谱图中 2θ 为 10° 、 20° 以及 61° 附近出现了 LDHs 特有的系列衍射峰，产物的粒径为 4.75nm。如图 4 和 5 所示，膜样品的 FESEM 照片显示膜表面光滑致密平整，粒子粒径结果与由 XRD 计算的基本一致。

5

实施例 2

步骤 A：将 4.3360g (0.016mol) 的固体 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 3.0012 g (0.008mol) 的固体 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 80ml 的去 CO_2 水中，得到混合盐溶液。

10 步骤 B：量取 2.16ml 质量百分比浓度为 28% 的浓氨水，用去 CO_2 水稀释到 80ml 以得到质量百分比浓度为 0.68% 的稀氨水。

步骤 C：将混合盐溶液和稀氨水分别置于不同的培养皿中，将培养皿放置在密封的干燥器中，在常压 20°C 下放置 12 小时。然后将混合盐溶液表面的部分膜取出后用去 CO_2 水洗涤至无残余的盐，之后将膜转移到干净的载玻片上 40°C 下进行干燥，得到膜样品。剩余部分的膜取出后用去 CO_2 水离心洗涤至无残余的盐， 60°C 下干燥 24 小时并研磨，得到 $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{LDHs}$ 粉末。

20 $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{LDHs}$ 粉末的 IR 谱图中在 1384cm^{-1} 出现的强而尖锐的特征吸收峰为硝酸根的 ν_3 反对称伸缩振动峰，而在 XRD 谱图中 2θ 为 10° 、 20° 以及 61° 附近出现了 LDHs 特有的系列衍射峰。膜样品的 FESEM 照片显示膜由纳米级的粒子组成，表面光滑致密平整。

实施例 3

步骤 A：将 1.1604g (0.004mol) 的固体 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.8080 g (0.002mol) 的固体 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 80ml 的去 CO_2 水中，得到混合盐溶液。

25 步骤 B：量取 1.25ml 质量百分比浓度为 28% 的浓氨水，用去 CO_2 水稀释到 20ml 以得到质量百分比浓度为 1.57% 的稀氨水。

步骤 C：将混合盐溶液和稀氨水分别置于不同的培养皿中，将培养皿放置在密封的干燥器中，在常压 30°C 下放置 8 小时。然后将混合盐溶液表面的部分膜取出后用去 CO_2 水洗涤至无残余的盐，之后转移到干净的硅基片上

30

10℃下进行干燥，得到膜样品。剩余部分的膜取出后用去 CO₂ 水离心洗涤至无残余的盐，60℃下干燥 24 小时并研磨，得到 Ni₂FeNO₃LDHs 粉末。

Ni₂FeNO₃LDHs 粉末的 IR 谱图中在 1384cm⁻¹ 出现的强而尖锐的特征吸收峰为硝酸根的 ν_3 反对称伸缩振动峰，而在 XRD 谱图中 2 θ 为 10°、20°以及 61°附近出现了 LDHs 特有的系列衍射峰。膜样品的 FESEM 照片显示膜由纳米级的粒子组成，表面光滑致密平整。

权利要求书

1、一种层状双金属氢氧化物薄膜的制备方法，其特征在于，该方法包括将盛有混合盐溶液的敞口容器和盛有氨水溶液的敞口容器在同一密闭环
5 境中放置，其中：

混合盐溶液含有可溶性二价金属盐和可溶性三价金属盐，二价金属离子和三价金属离子的总的摩尔浓度为 0.1-0.3mol/L，二价金属离子和三价金属离子的摩尔浓度比为 2-4: 1；二价金属离子选自 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Cu^{2+} 中的一种或几种；三价金属离子选自 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+}
10 中的一种或几种；溶液中的阴离子选自 NO_3^- 、 Cl^- 、 F^- 、 Br^- 和 SO_4^{2-} 中的一种或几种。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其中，在混合盐溶液中，二价金属离子为 Ni^{2+} 和/或 Zn^{2+} ，三价金属离子为 Al^{3+} 和/或 Fe^{3+} ；阴离子为 NO_3^- 、 Cl^- 和
15 SO_4^{2-} 中的一种或几种。

3、根据权利要求 1 所述的方法，其中，盛有混合盐溶液的敞口容器位于盛有氨水溶液的敞口容器的上方。

4、根据权利要求 1 或 3 所述的方法，其中，混合盐溶液和氨水溶液的
20 体积比为 0.5-2。

5、根据权利要求 1 所述的方法，其中，放置的条件包括温度为 10-45
℃，时间为 2-48 小时，压力为常压；氨水溶液的浓度为 0.5-2 重量%。

6、根据权利要求 5 所述的方法，其中，放置的条件包括放置温度为 20-30
℃，放置时间为 4-24 小时。

7、根据权利要求 1 所述的方法，其中，在将盛有混合盐溶液的敞口容器和盛有氨水溶液的敞口容器放置之后，该方法还包括在盛有混合盐溶液的敞口容器的液面上取出膜，将膜用水洗涤，然后转移到基片上并在 10-40℃ 下进行干燥，所述基片为载玻片、硅片或二氧化硅片。

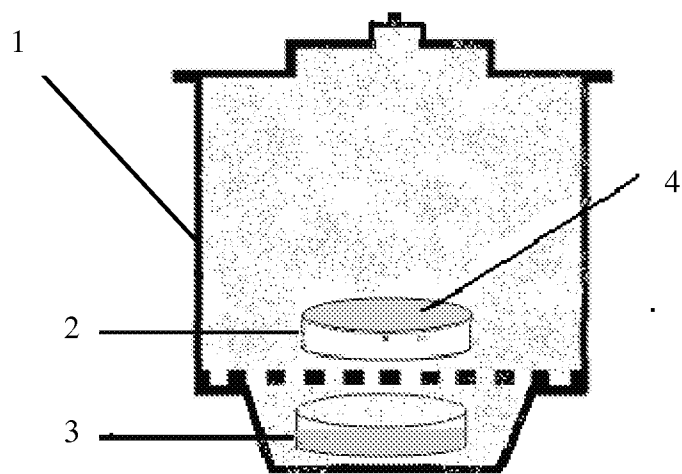


图 1

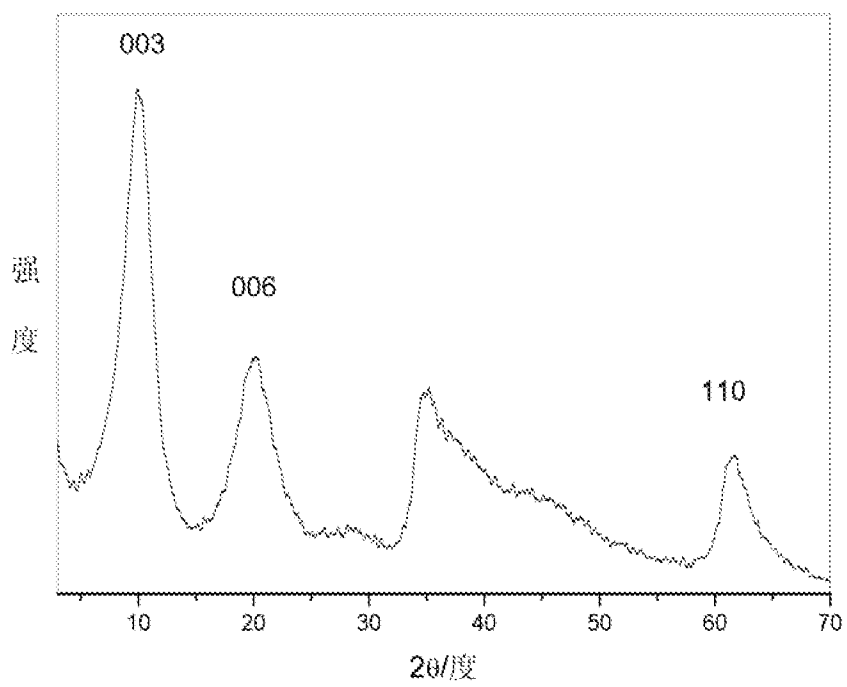


图 2

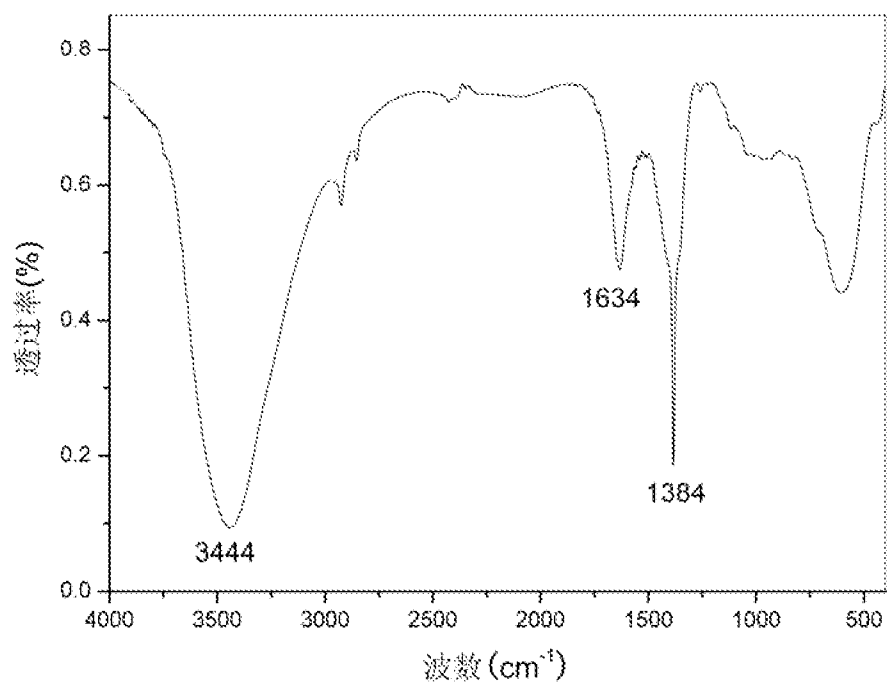


图 3

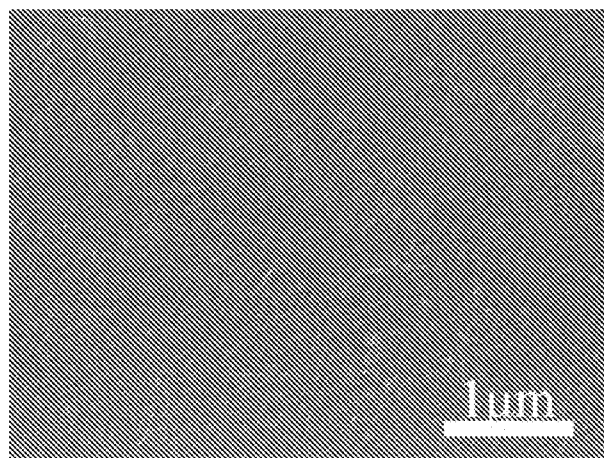


图 4

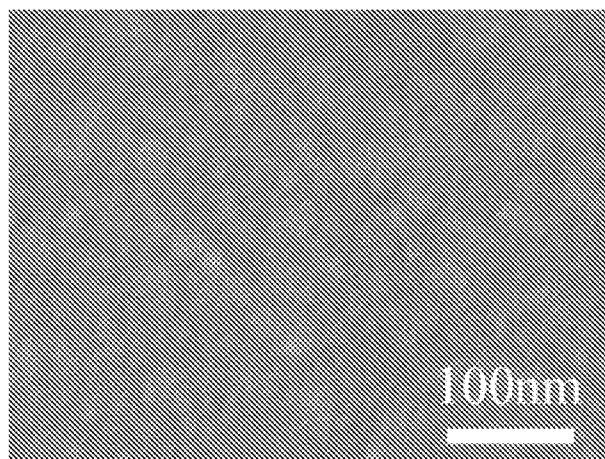


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2008/070857

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G 1/00 (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)

IPC: C01G1/-

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)

EPODOC, WPI, PAJ, CNKI, CNPAT: +hydrotalcite, gavite, brucite, voelknerite, membrane, film, ammonia, NH3, LDH?

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN101157475A(BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 9 Apr.2008(09.04.2008) See examples 1-3, claims 2-3 and figure 1	1-7
A	US2007053821A1(Gavin Patrick Gillman et al.) 8 Mar.2007(08.03.2007) see the whole document	1-7
A	CN1800028A(BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 12 Jul.2006(12.07.2006) see the whole document	1-7
A	CN1537807A(ZHEJIANG UNIVERSITY) 20 Oct.2004(20.10.2004) see the whole document	1-7
A	CN1948159A(BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 18 Apr.2007(18.04.2007) see the whole document	1-7

☐ 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 6 Jun.2008(06.06.2008)	Date of mailing of the international search report 26 Jun. 2008 (26.06.2008)
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer SHI Weiliang Telephone No. (86-10)62084685

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2008/070857

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN101157475A	09.04.2008	None	
US2007053821A1	08.03.2007	CA2522269A	28.10.2004
		AU2004229586A	28.10.2004
		WO2004092064A	28.10.2004
		EP1631524A	08.03.2006
		CN1795143A	28.06.2006
CN1800028A	12.07.2006	WO2007073639A	05.07.2007
CN1537807A	20.10.2004	CN1222467C	12.10.2005
CN1948159A	18.04.2007	WO2008046343A	24.04.2008

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2008/070857

A. 主题的分类

C01G 1/00 (2006.01) i

按照国际专利分类表(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: C01G1/-

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))

EPODOC, WPI, PAJ, CNKI, CNPAT: 水滑石, 双金属氢氧化物, 复合金属氢氧化物, 膜, 氨,
+hydrotalcite, gavite, brucite, voelknerite, membrane, film, ammonia, NH3, LDH?

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	CN101157475A(北京化工大学) 9.4 月 2008(09.04.2008) 见实施例 1-3、 权利要求 2-3 和附图 1	1-7
A	US2007053821A1(Gavin Patrick Gillman 等) 8.3 月 2007(08.03.2007) 见全文	1-7
A	CN1800028A(北京化工大学) 12.7 月 2006(12.07.2006) 见全文	1-7
A	CN1537807A(浙江大学) 20.10 月 2004(20.10.2004) 见全文	1-7
A	CN1948159A(北京化工大学) 18.4 月 2007(18.04.2007) 见全文	1-7

☐ 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

“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

6.6 月 2008(06.06.2008)

国际检索报告邮寄日期

26.6 月 2008 (26.06.2008)

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

史卫良

电话号码: (86-10) 62084685

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2008/070857

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101157475A	09.04.2008	无	
US2007053821A1	08.03.2007	CA2522269A	28.10.2004
		AU2004229586A	28.10.2004
		WO2004092064A	28.10.2004
		EP1631524A	08.03.2006
		CN1795143A	28.06.2006
CN1800028A	12.07.2006	WO2007073639A	05.07.2007
CN1537807A	20.10.2004	CN1222467C	12.10.2005
CN1948159A	18.04.2007	WO2008046343A	24.04.2008