

(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



(10) 国际公布号
WO 2017/124893 A1

(43) 国际公布日
2017年7月27日 (27.07.2017)

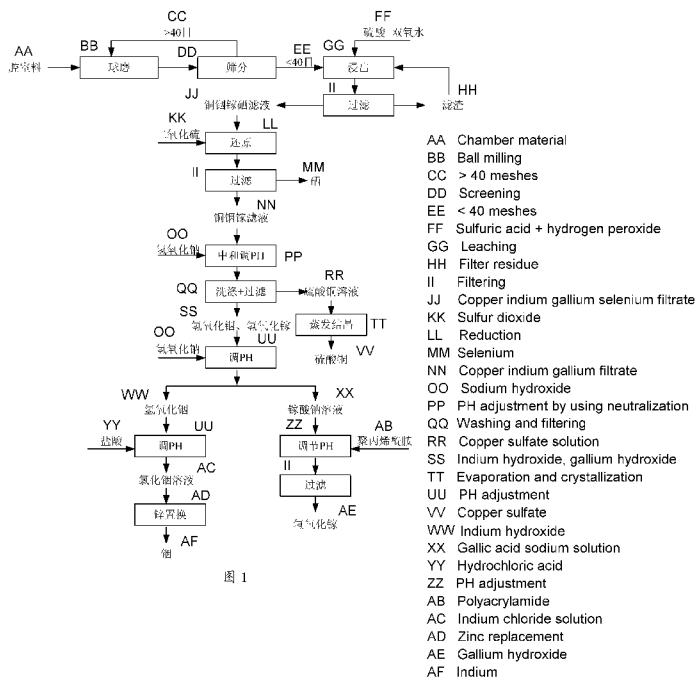
- (51) 国际专利分类号:
C22B 7/00 (2006.01) C01B 19/02 (2006.01)
C22B 15/00 (2006.01) C25C 1/12 (2006.01)
C22B 58/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/112152
- (22) 国际申请日: 2016年12月26日 (26.12.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201610039560.7 2016年1月21日 (21.01.2016) CN
- (71) 申请人: 汉能新材料科技有限公司 (HANERGY NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区安立路 0-A 号, Beijing 100107 (CN)。
- (72) 发明人: 高永涛 (GAO, Yongtao); 中国北京市朝阳区安立路 0-A 号, Beijing 100107 (CN)。 刘军飞 (LIU, Junfei); 中国北京市朝阳区安立路 0-A 号, Beijing 100107 (CN)。 王冠 (WANG, Guan); 中国北京市朝阳区安立路 0-A 号, Beijing 100107 (CN)。 吴国发 (WU, Guofa); 中国北京市朝阳区安立路 0-A 号, Beijing 100107 (CN)。

- (74) 代理人: 北京维澳专利代理有限公司 (PACIFIC CHINA PATENT AGENT CO., LTD.); 中国北京市建国门外大街 22 号赛特大厦 17 层 1701, Beijing 100004 (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, 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。
- (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)。

[见续页]

(54) Title: METHOD FOR RECYCLING COPPER INDIUM GALLIUM SELENIUM MATERIALS

(54) 发明名称: 一种铜铟镓硒物料的回收方法



(57) Abstract: A method for recycling copper indium gallium selenium materials comprises the steps of leaching by using sulfuric acid and hydrogen peroxide, reduction of selenium by using sulfur dioxide, separation of copper by using hydrolysis, alkali separation of indium and gallium, replacement of indium, hydrolysis of gallium, and the like. Leaching is carried out by using sulfuric acid in cooperation with hydrogen peroxide, so that the leaching rate is greatly improved, and acid gas pollution is reduced; PH differential copper is separated by using metal ion hydrolysis, so that costs are low; and in addition, alkali separation of gallium is carried out, separation between indium and gallium can be implemented by merely adjusting the PH of a solution, the separation effect is good, the purities of obtained indium and gallium products are high.

(57) 摘要: 一种铜铟镓硒物料的回收方法, 主要包括硫酸+双氧水浸出、二氧化硫还原硒、水解分铜、碱分铟镓、置换铜、水解镓等步骤。采用硫酸配合双氧水浸出, 浸出率大大提高, 且较少酸气污染; 利用金属离子水解PH差分铜, 成本低; 另外采用碱性分镓, 只需调节溶液PH值, 即可实现铟镓分离, 且分离效果好, 得到的铟、镓产品纯度较高。



WO 2017/124893 A1

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种铜铟镓硒物料的回收方法

技术领域

本发明涉及一种铜铟镓硒光伏组件的回收方法，尤其涉及一种铜铟镓硒物料的回收方法。

背景技术

铜铟镓硒薄膜太阳能电池具备众多优势而备受市场青睐，尤其是最近几年薄膜太阳能电池研发、规模生产、应用的最大热点。铜铟镓硒太阳能电池的吸收层由铜、铟、镓、硒四种元素按照最佳比例组成黄铜矿结构，可吸收光谱波长范围广，除了非晶硅太阳能电池可吸收光的可见光谱范围，还可以涵盖波长在700~2000nm之间的近红外区，即一天内发电的时间最长，铜铟镓硒薄膜太阳能电池与同一瓦数级别的晶硅太阳能电池相比，每天可以超出20%比例的总发电量。晶硅电池本质上有光致衰减的特性，经过阳光的长时间暴晒，其发电效能会逐渐减退。而铜铟镓硒太阳能电池则没有光致衰减特性，发电稳定性高。晶硅太阳能电池经过较长一段时间发电后存在热斑现象，导致发电量小，增加维护费用。而铜铟镓硒太阳能电池能采用内部连接结构，可避免此现象的发生，较晶体硅太阳能电池比所需的维护费用低。

铜铟镓硒薄膜太阳能电池的制作方式有真空溅镀法、蒸馏法和非真空涂布法，无论采用哪种制作方法，其制作过程中都会产生一些铜铟镓硒的物料，而这些物料中除含重金属铜之外，还含有铟、镓和硒等稀有金属。为有利于铟、镓和硒等稀有金属和重金属铜的持续利用，需要将其进行分离并分别回收，以方便进一步地循环利用，以保证铜铟镓硒薄膜太阳能电池材料的可持续发展。现有技术中，铜铟镓硒物料的回收方法主要有酸溶解法、萃取法、氧化蒸馏法

等湿法或火法精炼组合方法。

公开号为 CN102296178A 的中国专利申请中公开了一种铜铟镓硒的回收方法，具体公开了利用盐酸与过氧化氢的混合液来溶解包含有铜铟镓硒金属粉体的方法。该方法使用肼还原硒，以铟金属置换铜，并通过支撑式液膜结合分散反萃液将铟与镓分离。

公开号为 CN103184388A 的中国专利申请中公开了一种铜铟镓硒的回收方法，该方法首先破碎所述铜铟镓硒薄膜太阳能板成碎片，而后利用浸泡工序将所述碎片用规定温度的硫酸与过氧化氢的混合体系浸泡规定时间得到浸泡液，随后利用萃取，反萃取，电解等工艺回收铟、镓、硒元素。

美国专利号 US5779877 公开了一种铜铟硒太阳能电池物料的回收方法。所述方法主要包括破碎、硝酸浸出，两电极电解分离铜、硒和铟，然后蒸发分解得到铟和锌的氧化物的混合物，氧化蒸馏分离铜和硒。

在上述现有技术中，使用盐酸和过氧化氢浸出会消耗大量的氧化剂，且盐酸易挥发，在浸出反应过程中是放热反应，造成盐酸大量挥发，污染较为严重。同时，萃取铟时使用的萃取剂对镓产生共萃现象，造成铟、镓分离困难，从而降低了镓的回收率。另一方面采用铟置换铜处理方法，生产成本过于高昂。

发明内容

为解决现有技术中的上述缺陷，本发明的目的在于提供一种能够减少环境污染，且铟回收率高，生产成本较低的铜铟镓硒物料的回收方法。

本发明的铜铟镓硒物料的回收方法采用硫酸配合双氧水浸出，浸出率大大提高，且减少酸气污染；还原硒后液利用金属离子水解 PH 差，精细化调整 PH 值可以先分出铜，操作简单，且成本较低；另一方面，本发明采用碱性分镓，

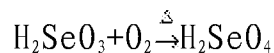
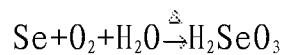
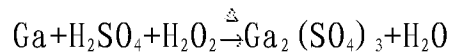
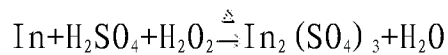
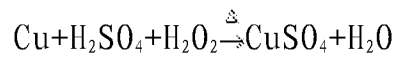
只需要调节溶液 PH 值，即可实现铟镓分离，分离效果好，所得到的铟、镓产品纯度较高。

本发明的铜铟镓硒物料的回收方法，包括如下步骤：

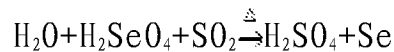
步骤 A，将铜铟镓硒物料放置于球磨机中进行球磨。

步骤 B，将浓硫酸稀释，将步骤 A 中球磨后的合金粉末与稀释后的浓硫酸混合，升温后通入双氧水进行浸出，浸出结束后滤出残渣，即可得到纯净浸出液。

其所包括的反应如下：

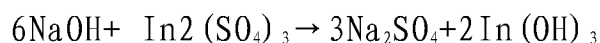


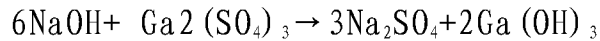
步骤 C，将浸出液升温后通入二氧化硫气体，还原硒过程中会看到容器内有砖红色沉淀生成，逐渐变成黑色，过滤后得到黑硒。其包括的反应如下：



步骤 D，除硒后液直接加入氢氧化钠溶液调节 PH 值，常温搅拌后静置，随后抽取上清液，直接过滤得到氢氧化镓和氢氧化铟沉淀，以及硫酸铜上清液。

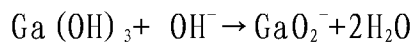
其包括的反应如下：





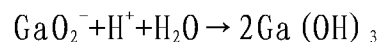
步骤 E，硫酸铜上清液直接蒸发结晶即可得到五水硫酸铜。

步骤 F，将氢氧化镓和氢氧化铟沉淀加入氢氧化钠溶液加热，恒温搅拌后静置，随后抽取上清液，直接过滤得到氢氧化铟沉淀和镓酸钠溶液。其包括的反应如下：

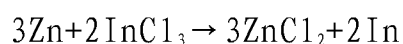


步骤 G，镓酸钠溶液直接水解，即可得到氢氧化钾沉淀。

更具体地，可加入硫酸溶液调节 PH 值至中性，加入稀释后的聚丙烯酰胺，恒温搅拌进行絮凝沉淀，沉淀后抽取上清液，直接过滤得到氢氧化镓沉淀。其包括的反应如下：



步骤 H，将氢氧化铟沉淀用盐酸反溶，升温后恒温搅拌，用 4N 锌板进行置换，置换后洗涤过滤即可得到海绵铟。其包括的反应如下：



本发明的铜铟镓硒物料的回收方法，还包括，步骤 A 中的铜铟镓硒物料球磨成 40 目以下的粉末，球磨后在 100℃ 下烘干 4 小时。

本发明的铜铟镓硒物料的回收方法，还包括，步骤 B 中将浓硫酸稀释至 25%，将 200g 烘干料与 25% 浓硫酸按照固液比 1:5 混合，将温度升至 90℃，按 8ml/min 速率通入双氧水，搅拌速率 600r/min，恒温浸出 3h。

本发明的铜铟镓硒物料的回收方法，还包括，步骤 C 中将浸出液升温至 65℃ 后，通入二氧化硫气体，速率 10L/min，恒温 10h。

本发明的铜铟镓硒物料的回收方法，还包括，步骤 D 中除硒后液直接加入 8mol/L 氢氧化钠溶液调节 PH 值至 4.5，常温搅拌 20min，搅拌速率 200r/min，静置 2h 后抽取上清液，反复洗涤抽取三次，每次洗涤水用水量不超过 800ml。

本发明的铜铟镓硒物料的回收方法，还包括，步骤 F 中氢氧化镓和氢氧化铟沉淀加入 8mol/L 氢氧化钠溶液加热至 80℃，搅拌速率 200r/min，恒温搅拌 20min 后，静置 2h 后抽取上清液，反复洗涤抽取三次，每次洗涤用水量不超过 800ml。

本发明的铜铟镓硒物料的回收方法，还包括，步骤 G 中镓酸钠溶液加入 1mol/L 硫酸溶液调节 PH 值至中性，加入稀释后 10%聚丙烯酰胺 20ml，恒温 80℃，搅拌速率 200r/min，恒温搅拌 10min 进行絮凝沉淀，沉淀后抽取上清液，反复洗涤沉降三次后抽取上清液，每次洗涤水用量不超过 800ml，最后直接过滤得到氢氧化镓沉淀，氢氧化镓放在干燥箱中恒温 80℃，干燥 8h 以上即可得到氢氧化镓。

本发明的铜铟镓硒物料的回收方法，还包括，步骤 H 中将氢氧化铟沉淀用 10%盐酸 600ml 反溶，溶解后调节 PH 值至 1.5，升温至 55℃时恒温搅拌，搅拌速率 200r/min。

本发明的铜铟镓硒物料的回收方法，球磨制样后，采用稀释后的浓硫酸配合适量过氧化氢浸出，浸出率非常高，可达到 95%以上；通入二氧化硫气体或者加入亚硫酸钠还原硒，对除硒后的溶液加入适量的氢氧化钠调 pH 值至 4.5~4.7，进行洗涤过滤，得到的硫酸铜上清液可直接蒸发结晶得到硫酸铜；得到的氢氧化铟、氢氧化镓沉淀直接调 pH 大于 13，随后静置分离，上清液为镓酸钠溶液，可直接水解、过滤得到氢氧化镓，氢氧化铟沉淀直接用盐酸溶解后，锌板置换，得到海绵铟。采用本发明方法，硒回收率 96%、铜回收率 92%、铟、镓回收率 92%

以上；利用镓的两性，直接调节 PH 值分离铟、镓，成本低，操作简单。

附图说明

图 1 是本发明实施例的铜铟镓硒物料的回回收方法的流程图示意图。

具体实施方式

以下结合附图对本发明实施方式做进一步阐述。

如图 1 所示，本发明实施例的铜铟镓硒物料的回回收方法包括如下主要步骤：

步骤 A，将 200g 铜铟镓硒物料放置于球磨机中，球磨至 40 目以下的粉末，100℃下烘干 4 小时。

步骤 B，将浓硫酸稀释至 25%，将 200g 烘干料与 25%浓硫酸按照固液比 1: 5 混合，将温度升至 90℃，按 8ml/min 速率通入双氧水，搅拌速率 600r/min，恒温浸出 3h，浸出结束后滤出残渣，即可得到铜铟镓硒浸出液。

步骤 C，将浸出液升温至 65℃后，通入二氧化硫气体，速率 10L/min，恒温 10h，还原硒过程中会看到容器内有砖红色沉淀生成，逐渐变成黑色，过滤后得到黑硒。

步骤 D，除硒后液直接加入 8mol/L 氢氧化钠溶液调节 PH 值至 4.5 ~ 4.7，常温搅拌 20min，搅拌速率 200r/min，静置 2h 后抽取上清液，反复洗涤抽取三次，每次洗涤水用水量不超过 800ml，最后直接过滤得到氢氧化镓和氢氧化铟沉淀，以及硫酸铜上清液。

步骤 E，硫酸铜上清液直接蒸发结晶即可得到五水硫酸铜。

步骤 F，氢氧化镓和氢氧化铟沉淀加入 8mol/L 氢氧化钠溶液加热至 80℃，搅拌速率 200r/min，恒温搅拌 20min 后，静置 2h 后抽取上清液，反复洗涤抽取三次，每次洗涤用水量不超过 800ml，最后直接过滤得到氢氧化铟沉淀和镓酸钠

溶液。

步骤 G, 对镓酸钠溶液加入 1mol/L 硫酸溶液调节 PH 值至中性, 加入稀释后 10%聚丙烯酰胺 20ml, 恒温 80℃, 搅拌速率 200r/min, 恒温搅拌 10min 进行絮凝沉淀, 沉淀后抽取上清液, 同步骤 F, 反复洗涤沉降三次后抽取上清液, 每次洗涤水用量不超过 800mL, 最后直接过滤得到氢氧化镓沉淀, 氢氧化镓放在干燥箱中恒温 80℃, 干燥 8h 以上即可得到氢氧化镓。

步骤 H, 将氢氧化铟沉淀用 10%盐酸 600ml 反溶, 溶解后调节 PH 值至 1.5, 升温至 55℃时恒温搅拌, 搅拌速率 200r/min, 用 4N 锌板进行置换, 置换时间 6h, 置换后洗涤过滤即可得到海绵铟。

以上实施例仅用于对本发明进行具体说明, 其并不对本发明的保护范围起到任何限定作用, 本发明的保护范围由权利要求确定。根据本领域的公知技术和本发明所公开的技术方案, 可以推导或联想出许多变型方案, 所有这些变型方案, 也应认为是本发明的保护范围。

权利要求书

1. 一种铜铟镓硒物料的回收方法，其特征在于包括如下步骤：

步骤 A，将铜铟镓硒物料放置于球磨机中进行球磨；

5 步骤 B，将步骤 A 中球磨后的合金粉末与稀释后的浓硫酸混合，升温后通入双氧水进行浸出，浸出结束后滤出残渣，得到浸出液；

步骤 C，将浸出液升温后通入二氧化硫气体，进行还原硒；

步骤 D，过滤除硒后的余液直接加入氢氧化钠溶液，常温搅拌后静置，随后抽取上清液，过滤得到氢氧化镓和氢氧化铟沉淀，以及硫酸铜上清液；

步骤 E，硫酸铜上清液直接蒸发结晶得到五水硫酸铜；

10 步骤 F，将步骤 D 中得到的氢氧化镓和氢氧化铟沉淀加入氢氧化钠溶液并加热，恒温搅拌后静置，随后抽取上清液，直接过滤得到氢氧化铟沉淀和镓酸钠溶液；

步骤 G，对镓酸钠溶液直接水解，得到氢氧化镓沉淀；

15 步骤 H，将氢氧化铟沉淀用盐酸反溶，升温后恒温搅拌，用 4N 锌板进行置换，得到海绵铟。

2. 如权利要求 1 所述的铜铟镓硒物料的回收方法，还包括，步骤 A 中的铜铟镓硒物料球磨成 40 目以下的粉末，球磨后在 100℃ 下烘干 4 小时。

3. 如权利要求 1 所述的铜铟镓硒物料的回收方法，还包括，步骤 B 中将浓硫酸稀释至 25%，将 200g 烘干料与 25% 浓硫酸按照固液比 1: 5 进行混合，将
20 温度升至 90℃，按 8ml/min 速率通入双氧水，搅拌速率 600r/min，恒温浸出 3h。

4. 如权利要求 1 所述的铜铟镓硒物料的回收方法，还包括，步骤 C 中将浸

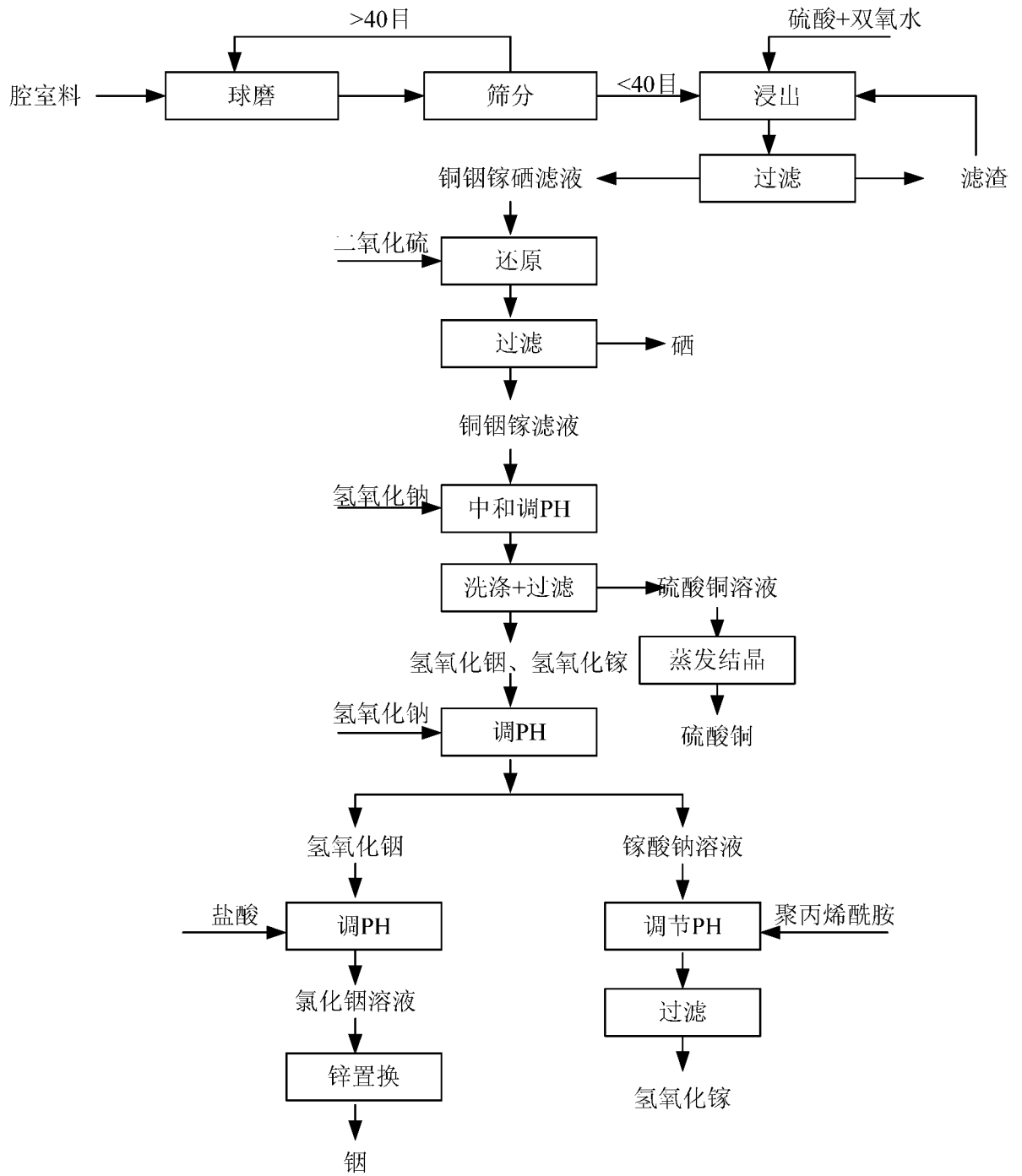


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/112152

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22B 7/00 (2006.01) i; C22B 15/00 (2006.01) i; C22B 58/00 (2006.01) i; C01B 19/02 (2006.01) i; C25C 1/12 (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)

C22B 7; C22B 15; C22B 58; C01B 19; C25C 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)

DWPI, SIPOABS, CN-PAT, CNKI: Cu, copper, In, indium, Ga, gallium Se, selenium,

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 104017995 A (ZHUSHOU SMELTER GROUP CO., LTD.) 03 September 2014 (03.09.2014) the whole document	1-9
A	CN 103184338 A (GUANGDONG VITAL MATERIALS CO., LTD.) 03 July 2013 (03.07.2013) the whole document	1-9
A	CN 104032136 A (ZHUSHOU SMELTER GROUP CO., LTD.) 10 September 2014 (10.09.2014) the whole document	1-9
A	CN 102296178 A (SOLAR APPLIED MATERIALS TECHNOLOGY CORPORATION) 28 December 2011 (28.12.2011) the whole document	1-9
A	TW 201425594 A (NATIONAL CHENG KUNG UNIVERSITY) 01 July 2014 (01.07.2014) the whole document	1-9
A	US 5779877 A (DRINKARD METALOX INC.) 14 July 1998 (14.07.1998) the whole document	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search
16 March 2017

Date of mailing of the international search report
29 March 2017

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
DANG, Xing
Telephone No. (86-10) 62084417

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/CN2016/112152

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2014065037 A1 (MOLYCORP MINERALS CANADA ULC et al.) 06 March 2014 (06.03.2014) the whole document	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/112152

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104017995 A	03 September 2014	CN 104017995 B	13 January 2016
CN 103184338 A	03 July 2013	CN 103184338 B	01 April 2015
CN 104032136 A	10 September 2014	CN 104032136 B	13 April 2016
CN 102296178 A	28 December 2011	None	
TW 201425594 A	01 July 2014	TW I458834 B	01 November 2014
US 5779877 A	14 July 1998	None	
US 2014065037 A1	06 March 2014	WO 2012068668 A1	31 May 2012
		CA 2721518 C	05 February 2013
		US 8834818 B2	16 September 2014
		CA 2721518 A1	01 February 2011

<p>A. 主题的分类</p> <p>C22B 7/00(2006.01)i; C22B 15/00(2006.01)i; C22B 58/00(2006.01)i; C01B 19/02(2006.01)i; C25C 1/12(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>C22B 7; C22B 15; C22B 58; C01B 19, C25C 1</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>DWPI, SIPOABS, CN-PAT, CNKI:铜, 铟, 镓, 硒, Cu, copper, In, indium, Ga, gallium Se, selenium,</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>A</td> <td>CN 104017995 A (株洲冶炼集团股份有限公司) 2014年 9月 3日 (2014 - 09 - 03) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103184338 A (广东先导稀材股份有限公司) 2013年 7月 3日 (2013 - 07 - 03) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104032136 A (株洲冶炼集团股份有限公司) 2014年 9月 10日 (2014 - 09 - 10) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102296178 A (光洋应用材料科技股份有限公司) 2011年 12月 28日 (2011 - 12 - 28) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>TW 201425594 A (UNIV NAT CHENG KUNG) 2014年 7月 1日 (2014 - 07 - 01) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 5779877 A (DRINKARD METALOX INC) 1998年 7月 14日 (1998 - 07 - 14) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 104017995 A (株洲冶炼集团股份有限公司) 2014年 9月 3日 (2014 - 09 - 03) 全文	1-9	A	CN 103184338 A (广东先导稀材股份有限公司) 2013年 7月 3日 (2013 - 07 - 03) 全文	1-9	A	CN 104032136 A (株洲冶炼集团股份有限公司) 2014年 9月 10日 (2014 - 09 - 10) 全文	1-9	A	CN 102296178 A (光洋应用材料科技股份有限公司) 2011年 12月 28日 (2011 - 12 - 28) 全文	1-9	A	TW 201425594 A (UNIV NAT CHENG KUNG) 2014年 7月 1日 (2014 - 07 - 01) 全文	1-9	A	US 5779877 A (DRINKARD METALOX INC) 1998年 7月 14日 (1998 - 07 - 14) 全文	1-9
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
A	CN 104017995 A (株洲冶炼集团股份有限公司) 2014年 9月 3日 (2014 - 09 - 03) 全文	1-9																					
A	CN 103184338 A (广东先导稀材股份有限公司) 2013年 7月 3日 (2013 - 07 - 03) 全文	1-9																					
A	CN 104032136 A (株洲冶炼集团股份有限公司) 2014年 9月 10日 (2014 - 09 - 10) 全文	1-9																					
A	CN 102296178 A (光洋应用材料科技股份有限公司) 2011年 12月 28日 (2011 - 12 - 28) 全文	1-9																					
A	TW 201425594 A (UNIV NAT CHENG KUNG) 2014年 7月 1日 (2014 - 07 - 01) 全文	1-9																					
A	US 5779877 A (DRINKARD METALOX INC) 1998年 7月 14日 (1998 - 07 - 14) 全文	1-9																					
<p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																							
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“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)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																							
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2017年 3月 16日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2017年 3月 29日</p>																					
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>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</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>党兴</p> <p>电话号码 (86-10)62084417</p>																					

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	US 2014065037 A1 (MOLYCORP MINERALS CANADA ULC 等) 2014年 3月 6日 (2014 - 03 - 06) 全文	1-9

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/112152

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	104017995	A	2014年 9月 3日	CN	104017995 B 2016年 1月 13日
CN	103184338	A	2013年 7月 3日	CN	103184338 B 2015年 4月 1日
CN	104032136	A	2014年 9月 10日	CN	104032136 B 2016年 4月 13日
CN	102296178	A	2011年 12月 28日		无
TW	201425594	A	2014年 7月 1日	TW	1458834 B 2014年 11月 1日
US	5779877	A	1998年 7月 14日		无
US	2014065037	A1	2014年 3月 6日	WO	2012068668 A1 2012年 5月 31日
				CA	2721518 C 2013年 2月 5日
				US	8834818 B2 2014年 9月 16日
				CA	2721518 A1 2011年 2月 1日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)