(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2 月19 日 (19.02.2009)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2009/021401 A1

(51) 国际专利分类号:
C05G 3/08 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2008/001444

(22) 国际申请日: 2008 年8 月11 日 (11.08.2008)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
200710142932.X
2007 年8 月10 日 (10.08.2007) CN

(71) 申请人及
(72) 发明人: **刘键 (LIU, Jian)** [CN/CN]; 中国广东省深圳市龙岗区中心城紫薇居委会, Guangdong 518172 (CN)。 **张志明 (ZHANG, Zhiming)** [CN/CN]; 中国辽宁省沈阳市沈河区五爱街15-58号4-5-1, Liaoning 110016 (CN)。

(74) 代理人: 北京嘉和天工知识产权代理事务所 (BEIJING ARETE INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY); 中国北京市朝阳区八里庄西里98号住邦2000商务中心3号楼1201室, Beijing 100025 (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, ST, SV, SY, 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, 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, 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)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告。

(54) **Title:** ENVIRONMENT-FRIENDLY CARBON-NANO SYNERGISTIC COMPOSITE FERTILIZERS

(54) **发明名称:** 纳米碳增效环保复合肥料

(57) **Abstract:** The present invention relates to the environment-friendly, synergistic carbon-nano composite fertilizers containing carbon nanomaterials. The composite fertilizers consist of carbon nanomaterials, which have the particle size regions of 5-200nm and particularly 5-100nm, and optional ammonia stabilizer or nitric acid reductase inhibitor. The weight ratio of the carbonic fertilizer and the carbon nanomaterials is the range of 100:0.1 to 100:1. The weight ratio of the carbonic fertilizer and the ammonia stabilizer or nitric acid reductase inhibitor is the range of 100:0.1 to 100:1. The said carbonic fertilizer is ammonium bicarbonate, urea, or their combination. The composite fertilizers show synergism. The present invention also relates to the complex fertilizer, which comprise the said composite fertilizer and organic fertilizer.

(57) **摘要:**

本发明提供包含含碳化肥的纳米碳增效环保复合肥料，所述的复合肥料包含粒度在5-200nm、优选 5-100nm 的碳纳米材料以及可选的氨稳定剂或硝酸还原酶抑制剂，其中，所述含碳化肥和所述碳纳米材料的重量比在 100：0.1 到 100-1 的范围内，所述含碳化肥和氨稳定剂或硝酸还原酶抑制剂的重量比为 100：0.1 到 100：1。所述的含碳化肥是碳酸氢铵和、尿素或者其组合。该复合肥料具有显著的减排增效作用。本发明还提供包含所述复合肥料和有机肥的复混肥。

WO 2009/021401 A1

纳米碳增效环保复合肥料

技术领域

本发明涉及含碳化肥，尤其是涉及具有减少温室气体排放的含碳化肥。

背景技术

含碳化肥主要是指碳酸氢铵和尿素，是我国农业生产中最主要的化学肥料。

碳酸氢铵肥料作为化学氮肥，它适用于各种土壤和作物，肥效快，对土壤不会有酸化作用。但该肥料也有其缺点，在温度高和有水分存在的情况下，容易分解，一般该肥料的氮素利用率仅有 25%～30%，肥效期短仅有 30～40 天。

尿素化肥是世界农业中最重要的一种固体氮肥，其优点是氮含量高，造价低，易溶于水和易于处理。尿素化肥主要存在的问题是在土壤中会迅速水解成碳酸铵，一方面会引起土壤 pH 值的增高和氨的累积，产生亚硝酸盐和氨的毒害，另一方面，尿素转变为氨后以气态形式大量挥发，损耗率科达 50%以上。

CN1053225A 公开了一种化学肥料长效碳酸氢铵及其制备方法，是在碳酸氢铵中添加少量的双氰胺（DCD），形成的共晶体或者混合物，其制备过程是利用生产碳酸氢铵的工艺加以改进而成。该肥料提高碳酸氢铵氮素利用率达 25－30%，延长肥效期 40-60 天，减少施肥量 20-30%，施肥方法可由追肥改为播种前一次基肥，可省去追肥工序。且具有明显的增产效果，增产幅度在 10%以上。

在 CN1109038A 中公开了 DCD 和褐煤、四硼酸钠以及硫酸锌一起被用在了尿素或碳酸氢铵中，以提高化肥的氮素利用率。

但是，目前用 DCD 增效的碳酸氢铵和尿素化肥仍然不能满足对温室气体排放日益严峻的要求。

因此，本发明的目的在于通过在主要有含碳化肥构成的肥料中添加纳米碳结构剂来降低含碳化肥的分解，降低温室气体的排放，同时达到增产的效果。

发明内容

为了达到上述目的，本发明提供一种复合肥料，所述复合肥料包含含碳化肥，所述含碳化肥是碳酸氢铵、尿素或其组合，所述复合肥料还包括粒度在 5-200 nm 的范围内的碳纳米材料，所述含碳化肥和所述碳纳米材料的重量比在 100：0.1 到 100-1 的范围内。

确认本

在优选的实施方案中，所述含碳化肥和所述碳纳米材料的重量比在 100：0.1 到 100-0.5 的范围内。

在优选的实施方案中，所述含碳化肥和所述碳纳米材料的重量比在 100：0.1 到 100-0.3 的范围内。

在优选的实施方案中，所述碳纳米材料的粒度在 5-100nm 的范围内。

在优选的实施方案中，所述复合肥料还包括氨稳定剂或硝酸还原酶抑制剂，所述含碳肥料和所述氨稳定剂或硝酸还原酶抑制剂的重量比在 100：0.1 到 100：1 的范围内，并且，所述氨稳定剂或硝酸还原酶抑制剂选自双氰胺、二环已胺、2－二乙氨基乙醇、苯乙腈、甘油三乙酸酯、硝基苯胺、2－氯吡啶、3－乙酰替氯苯胺、N－亚硝基二甲胺或磺胺噻唑。

在优选的实施方案中，所述氨稳定剂或硝酸还原酶抑制剂是双氰胺。

在优选的实施方案中，所述含碳肥料和双氰胺的重量比在 100：0.1 到 100：0.5 的范围内。

在优选的实施方案中，所述含碳肥料和双氰胺的重量比在 100：0.1 到 100：0.3 的范围内。

在优选的实施方案中，所述含碳肥料是碳酸氢铵，所述复合肥料还包括粒度在 5-100nm 的范围内的碳纳米材料和双氰胺，所述含碳化肥和所述碳纳米材料的重量比在 100：0.1 到 100-0.5 的范围内，所述含碳肥料和双氰胺的重量比在 100：0.1 到 100：0.5 的范围内。

在优选的实施方案中，所述含碳化肥和所述碳纳米材料的重量比在 100：0.1 到 100-0.3 的范围内，所述含碳肥料和双氰胺的重量比在 100：0.1 到 100：0.3 的范围内。

在优选的实施方案中，所述含碳肥料是尿素，所述复合肥料还包括粒度在 5-100nm 的范围内的碳纳米材料，所述含碳化肥和所述碳纳米材料的重量比在 100：0.1 到 100-0.5 的范围内。

在优选的实施方案中，所述含碳化肥和所述碳纳米材料的重量比在 100：0.1 到 100-0.3 的范围内。

在优选的实施方案中，所述碳纳米材料的粒度在 5-20nm 的范围内。

本发明还提供了一种制备复合肥料的方法，所述复合肥料包含含碳化肥，所述含碳化

肥是碳酸氢铵、尿素或其组合，所述方法包括在制备含碳化肥的过程中，将粒度在 5-200nm 的范围内的碳纳米材料与所述含碳化肥共结晶或者充分混合，其中，所述含碳化肥和所述碳纳米材料的重量比在 100：0.1 到 100-1 的范围内。

在优选的实施方案中，所述含碳化肥和所述碳纳米材料的重量比在 100：0.1 到 100-0.5 的范围内。

在优选的实施方案中，所述含碳化肥和所述碳纳米材料的重量比在 100：0.1 到 100-0.3 的范围内。

在优选的实施方案中，所述碳纳米材料的粒度在 5-70nm、优选在 5-100nm 的范围内。

在优选的实施方案中，在所述的碳纳米材料与所述含碳化肥共结晶或者充分混合的过程之前或者在共结晶或者充分混合的过程中，向所述的含碳化肥中添加氨稳定剂或硝酸还原酶抑制剂，所述含碳肥料和所述氨稳定剂或硝酸还原酶抑制剂的重量比在 100：0.1 到 100：1 的范围内，并且，所述氨稳定剂或硝酸还原酶抑制剂选自双氰胺、二环已胺、2—二乙氨基乙醇、苯乙腈、甘油三乙酸酯、硝基苯胺、2—氯吡啶、3—乙酰替氯苯胺、N—亚硝基二甲胺或磺胺噻唑。

在优选的实施方案中，所述氨稳定剂或硝酸还原酶抑制剂是双氰胺。

在优选的实施方案中，所述含碳肥料和双氰胺的重量比在 100：0.1 到 100：0.5 的范围内。

在优选的实施方案中，所述含碳肥料和双氰胺的重量比在 100：0.1 到 100：0.3 的范围内。

在优选的实施方案中，所述含碳肥料是碳酸氢铵，所述的方法包括在制备碳酸氢铵的过程中，将粒度在 5-100nm 的范围内的碳纳米材料和双氰胺与所述碳酸氢铵共结晶或者充分混合，其中，所述含碳化肥和所述碳纳米材料的重量比在 100：0.1 到 100-0.5 的范围内，所述含碳肥料和双氰胺的重量比在 100：0.1 到 100：0.5 的范围内。

在优选的实施方案中，所述含碳化肥和所述碳纳米材料的重量比在 100：0.1 到 100-0.3 的范围内，所述含碳肥料和双氰胺的重量比在 100：0.1 到 100：0.3 的范围内。

在优选的实施方案中，所述含碳肥料是尿素，所述的方法包括在制备尿素的过程中，将粒度在 5-100nm 的范围内的碳纳米材料与所述尿素共结晶或者充分混合，其中，所述含碳化肥和所述碳纳米材料的重量比在 100：0.1 到 100-0.5 的范围内。

在优选的实施方案中，所述含碳化肥和所述碳纳米材料的重量比在 100：0.1 到 100-0.3 的范围内。

在优选的实施方案中，所述碳纳米材料的粒度在 5-70nm、优选在 5-20nm 的范围内。

本发明还提供一种复混肥，所述的复混肥包含占所述复混肥总重量 5—90%、优选 10—95%重量的本发明的复合肥料。

发明的详细描述

如本文中使用的，与“包括”、“包含”或“其特征在于”同义的过渡术语“包括”，是包括性或开放式的，并且不排除额外的、未陈述的要素或方法步骤，与其是用于权利要求的前序部分还是主体部分无关。

如本文中使用的，含碳化肥是指碳酸氢铵、尿素或其组合，包含碳酸氢铵和/或尿素的其他形式的复合肥料、复混肥等，也被包括在本发明的范围内。

如本文中使用的“碳纳米材料”是指按照中国专利号 03153360.4、以高纯石墨作为阳极、惰性电极材料作为阴极通过脉冲法制备的纳米石墨碳溶胶，并且按照中国专利号 03153361.2、以分子量大于 4000 道尔顿的木质素磺酸盐分散后干燥研磨得到的碳纳米材料。由此方法制备的“碳纳米材料”的粒度在 5—200 nm 之间，一般可以获得 15-50nm 的碳纳米材料。

含碳化肥、尤其是碳酸氢铵的生产过程是 CO_2、H_2O、NH_3 化合物的加成反应，形成分子簇化合物。碳酸氢铵分子簇化合物是一种松散的多聚体，又含有 3%以上的水分。水分本身是碳酸氢铵分解挥发的催化剂，使含有 56% CO_2 的碳酸氢铵施入土壤之后，又重新分解成 NH_3 和 CO_2 排放到大气中，产生温室效应。本发明在碳酸氢铵化肥生产工艺中引入粒度在 5-200 nm 的纳米碳，优选引入粒度在 5-100 nm、尤其是 5-70 nm 的纳米碳，所得到的碳酸氢铵复合肥料是在碳酸氢铵分子簇化合物松散结构中，充填了纳米级的纳米碳，由此改变了松散的碳酸氢铵结构，减少了碳酸氢铵簇格中的水分含量，使其结构紧密，从无序结构变成为有序结构，使得碳酸氢铵热稳定性、水稳定性增强，挥发性减少。由于纳米碳的功能性作用，可直接起到温室气体减排效应。

施入土壤中氮素肥料多以铵态氮的形式进入土壤，经过土壤硝酸还原酶的作用转化为硝态氮，硝态氮易被植物吸收利用，但往往由于转化过快，累积量过多，植物未能全部吸收利用，产生淋溶和反硝化作用使氮素大量流失，造成江湖水系面源污染。反硝化作用产生的亚硝态氮，是一种强致癌物质。亚硝态氮进一步氧化可形成大量的氧化亚氮（N_2O），正常施肥时氧化亚氮（N_2O）的年排放量为施氮量的 1%~4%，而一吨氧化亚氮（N_2O）的碳值税相当于 310 吨 CO_2 的碳值税，氧化亚氮（N_2O）是一种对臭氧层破坏极强的温室气体。而结合了纳米碳的碳酸氢铵在土壤中可延缓铵态氮转化成硝态氮和亚硝态氮的进程，

进而可减少氧化亚氮（N_2O）排放量，田间测定结果表明结合纳米碳的碳酸氢铵比普通碳酸氢铵和尿素减少氧化亚氮（N_2O）排放量70%以上。

碳酸氢铵由于它易溶于水和受热分解，因此为保持化肥施用后土壤中的氮素，就必须有效地控制土壤中的氨态氮，抑制反硝化作用。根据已有的研究结果，在碳酸氢铵中加入适量的氨稳定剂或硝酸还原酶抑制剂，可以使得碳酸氢铵能保持在较长期间内具有肥效。所采用的氨稳定剂（或固化剂）例如：双氰胺，二环已胺、2－二乙氨基乙醇、苯乙腈或甘油三乙酸脂等，所采用的硝酸还原酶抑制剂，例如：硝基苯胺，2－氯吡啶，3－乙酰替氯苯胺，N一亚硝基二甲胺、磺胺噻唑或双氰胺等。碳酸氢铵与一定量的氨稳定剂和硝酸还原酶抑制剂能形成共结晶或者经充分的混合成颗粒状化肥。在上述的氨稳定剂和硝酸还原酶抑制剂中较佳的化合物是双氰胺（DCD）。

DCD是一种氨稳定剂，同时又是一种硝酸还原酶抑制剂，它的分子式为$N_4H_4C_2$，白色结晶体，微溶于水、乙醇和氨溶液中，它本身是一种缓效氮肥，与水反应最后能分解成胍尿和尿素，对土壤和植物无害。在碳酸氢铵中添加DCD，能直接减少碳酸氢铵挥发损失，其减少挥发量达52%，又能增加土壤对NH_4^+离子的吸附固化作用，其增加NH_4^+离子的吸附固定量达64%。土壤中NH_4^+离子与碳酸根离子（HCO_3^-）是相互平衡的，DCD的结构中有伯氨基和仲氨基，通过伯氨基和仲氨基的氢键吸附作用，可吸住游离NH_4^+离子，从而可稳定住碳酸氢根离子（HCO_3^-），起到减少CO_2挥发损失的作用[一]。同时由于DCD又是一种硝酸还原酶抑制剂，碳酸氢氨肥料加入DCD后，可能会使施入土壤中的铵态氮转化为硝态氮的反应减缓，即减少硝态氮的淋溶和反硝化引起的土壤中氮的损失，又能减少化学肥料对地下水源的污染。可延缓铵态氮转化成硝态氮和亚硝态氮的进程，进而可减少氧化亚氮（N_2O）排放量。

在碳酸氢铵化肥中添加纳米碳和DCD得到了性能更为优异的增效肥，可作为早期追肥施用也可由追肥改为播种前一次做基肥使用。更适用于作追肥的增效碳酸氢铵中其纳米碳和DCD添加剂量占增效碳酸氢铵总重量的0.3%～0.5%；而更适用作基肥的增效碳酸氢铵其添加剂剂量占总重量的0.6%～1.2%。

研究表明，碳酸氢铵与碳纳米材料结合后，其增产和减排效果明显。而进一步与DCD结合，则增产和减排作用进一步提高。而尿素与一定量的碳纳米材料结合后便实现了明显的增产和减排作用。

本发明的复合含碳化肥可以利用已知的生产添加DC D的长效碳酸氢铵的制备方法和设备，这些方法和设备在张志明、冯元琦等著《新型氮肥——长效碳酸氢铵》（化学工业出版社，2000年1月第1版）中有过描述。本发明中纳米碳或者包括纳米碳和氨稳定剂或硝酸还原酶抑制剂可以以粉末形式直接添加到碳酸氢铵生产工艺中形成的碳酸氢铵晶体中，通过混合均匀制成的颗粒状肥料。或者，本发明中纳米碳或者包括纳米碳和氨稳定剂或硝酸还原酶抑制剂以溶液的形式添加到碳酸氢铵生产工艺中，优选为浓氨水溶液，也

可以溶于稀氨水和碳化母液，由此与所述工艺中所形成的碳酸氢铵形成共晶体，可以达到更好的效果。

尿素与碳纳米材料的结合可以采用上述纳米碳增效的碳酸氢铵的制备方法，即采用混合的方法就能够制成。如果将碳纳米材料直接添加到尿素的生产工艺中，使得碳纳米材料和尿素共结晶，则可以获得更好的效果。

具体而言，可以采用以下工艺进行制备。

用水吸收氨，制成20%的浓氨水；二氧化碳经压缩机压缩进入气体冷却器，被冷却到40℃；二氧化碳与浓氨水在碳化副塔底部逆流接触，生成碳化氨水；碳化氨水与二氧化碳在碳化塔主塔中逆流接触，生成碳酸氢铵晶体浆液；碳化塔出口的氨气（3%）用含软水的氨回收塔回收；贮料槽加纳米碳和DCD添加剂；计量器控制纳米碳和DCD添加剂输出量；纳米碳和DCD添加剂喷粉器；碳酸氢铵晶体浆与纳米碳和DCD添加剂混合器；在晶液泵作用下通过分配槽将碳酸氢铵与纳米碳和DCD混合物送入稠厚器；稠厚器内设有搅拌器，外加冷却夹套，使晶液冷却晶粒变大；稠厚器上层母液回流母液槽；下层稠厚碳酸氢铵与纳米碳和DCD晶体排入离心分离器（转鼓 ϕ800，转数650转/分）脱水后得到成品。

或者，先把纳米碳和DCD定量的溶解在浓氨水中，再进入碳化塔内进行碳化反应，浓氨水吸收二氧化碳，生成碳酸氢铵溶液，碳酸氢铵溶液进一步吸收二氧化碳，生产碳酸氢铵结晶，在碳酸氢铵晶液形成的同时，纳米碳和DCD作为晶种在碳酸氢铵结晶体内也随之结晶出来，形成碳酸氢铵与纳米碳和DCD的共结晶体，再进入稠厚器和分离系统，脱水后得到成品纳米碳增效碳酸氢铵。

可选择地，可以从离心分离器排出的碳酸氢铵直接输入旋转搅拌器中，搅拌器接电磁振荡机和贮料槽，通过振荡机定量的把纳米碳和DCD添加剂输入搅拌器与碳酸氢铵混拌，经过正反两个旋转搅拌过程，二者捏合生成纳米碳增效碳酸氢铵。

在以下描述中，出于解释的目的，阐述了大量具体的细节，以提供对本发明的完整理解。然而，本领域的技术人员将清楚，没有这些具体的细节也可以实现本发明。发明性概念的任意多种变体都落入本发明的范围和精神内。在这方面，所示出的特定示例性实施方案不是用来限制本发明，而仅仅是用来说明它。因此，本发明的范围不是由所提供的具体实施例来确定，而仅仅是由所附权利要求书的表述来限定。

下面以纳米碳以及纳米碳和DCD为添加剂制备碳酸氢铵复合肥料以及以纳米碳为添加剂制备尿素复合肥料为例具体说明该纳米增效含碳肥料的制备方法。在所述的实施例中，DCD为医药级双氰胺，纳米碳为深圳市纳米创新科技有限公司制备的5-70nm的纳米碳粉。碳酸氢铵和尿素分别采用国内也有的化肥厂生产的母肥皆可和双氰胺可选用宁夏大

荣等公司的产品。

具体实施方式

实施例 1

以纳米碳和 DCD，按下述科学比例分别添加到碳酸氢铵中，通过搅拌混合工艺，形成纳米增效肥料。其中，所得到的产物为：

产物代码	每 100 重量份碳酸氢铵中纳米碳的重量份	每 100 重量份碳酸氢铵中 DCD 的重量份
0.0%普碳(ABC)	0	0
0.1%普碳 (CABC-01-00)	0.1	0
0.3%纳米普碳 (CABC-03-00)	0.3	0
0.0%长碳(LEABC)	0	0.3
0.1%纳米长碳 (CABC-01-03)	0.1	0.3
0.3%纳米长碳 (CABC-03-03)	0.3	0.3

实施例 2

以尿素为化肥母料，以纳米碳为添加剂，进行均匀的机械搅拌，使其纳米碳添加剂均匀的包涂在尿素的表面，合成尿素基纳米增效肥料。其中，所得到的产物为：

产物代码	每 100 重量份尿素中纳米碳的重量份
普通尿素(URA)	0
0.1%纳米增效尿素(CURA-01)	0.1
0.3%纳米增效尿素(CURA-03)	0.3

实施例 3

将 7000 克实施例 1 制备的 CABC-03-03 与 10000 克有机肥（腐熟产品）混合，制成含纳米增效肥料的有机无机复混肥。

实施例 4

将 7000 克实施例 2 制备的 CURA-03 与 10000 克有机肥（腐熟产品）混合，制成含纳米增效肥料的有机无机复混肥。

实验例 1：纳米碳增效碳酸氢铵的肥效实施 1

通过不同剂量纳米碳增效碳酸氢铵施入土壤对氨态氮的固定作用室内模拟实验结果如表 1，经过 125 天的室内培养，未加添加剂的碳酸氢铵土壤氨态氮含量最低，记为 0%，而加入纳米碳和 DCD 的增效碳酸氢铵土壤氨态氮的贮存率明显提高，分别增加到 37%、36%、26%和 19%。随着纳米碳和 DCD 含量的提高，吸附力增加，使 NH_4—N 变成半永久性吸附，短时间内较难释放，所以出现随着添加剂纳米碳和 DCD 用量的增加释出氨态氮量下降的趋势。因此选择适宜纳米碳和 DCD 用量对于氨的固定极为重要，DCD 适宜用量选为 0.3～1.0%，纳米碳适宜用量选为 0.1～0.8%，可增加土壤氨态氮贮存率 30%。

表 1　纳米碳和 DCD 对氨态氮固化模拟试验

纳米碳的用量*	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
DCD 的用量*	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
125 天土壤 NH_4—N 累积（mg/100g）	81	111	110	105	102	95
土壤 NH_4—N 贮存率（%）	0	37	36	29	26	19

*每 100 克碳酸氢铵中的用量（克）

实验例 2：纳米碳增效碳酸氢铵的肥效实验 2

如表 2，在 125 天内分期测定各处理与对照样品硝态氮（NO_3—N）的形成时间和数量。一般碳酸氢铵硝态氮形成总量为 100 时，纳米碳增效碳酸氢铵（添加剂含量 0.1%～1%）（DCD 和纳米碳的含量各占一半）硝态氮形成总量分别降至 69%、49%、49%、39%。硝态氮（NO_3—N）形成时间也延迟 30 天左右，且随着纳米碳 DCD 添加量增加抑制铵态氮转化为硝态氮的作用增强，可使土壤硝态氮形成量减少 30%～60%。

表 2　纳米碳和 DCD 能减少土壤 NO_3—N 形成量并延长生成时间

纳米碳用量*	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
DCD 用量*	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
NO_3—N 形成量（mg/100g）	172	119	71	84	84	67
NO_3—N 形成率（%）	100	69	41	49	49	39
NO_3—N 出现高峰时间（天）	35	35	65	65	65	65
NO_3—N 高峰形成数量（%）	6.5	3.5	2.3	2.5	3.0	2.0

* 每 100 克碳酸氢铵中的用量（克）

实验例 3：纳米碳增效碳酸氢铵 $HCO_3^-/CO_3^=$ 离子浓度增加率试验

土壤碳酸盐离子浓度之比 $HCO_3^-/CO_3^=$/%受纳米碳增效碳酸氢铵的影响比较明显。2天后纳米碳增效碳酸氢铵 $HCO_3^-/CO_3^=$离子浓度增加率为238.35%，19天后纳米碳增效碳酸氢铵增加率为8.42%，见表3。CO_2的挥发过程是 HO^-进入溶液中的碱化过程，土壤溶液中 $CO_3^=$的形成量越多，则 CO_2的挥发损失量就大，而 $HCO_3^-/CO_3^=$的比值相对减少；要 HCO_3^-在土壤溶液中稳定性增强，则 $HCO_3^-/CO_3^=$的比值相对增加。说明纳米碳增效碳铵在土壤中 HCO_3^-的稳定性明显高于普通碳铵，进而增加了 HCO_3^-与土壤中 Ca^{++}、Mg^{++}离子结合形成 $CaCO_3$和 $MgCO_3$的可能性。

表3 纳米碳增效碳铵(CABC-03-03)、普通碳铵(ABC)在1mol/L的溶液中 $HCO_3^-/CO_3^=$离子浓度变化（298K）

测定时间/d	普通碳铵（$HCO_3^-/CO_3^=$）	纳米碳增效碳铵（$HCO_3^-/CO_3^=$）	纳米碳增效碳铵比普通碳铵增加率（%）
0	380	360	-5.55
0.125	230	240	4.35
0.25	80	160	100.00
1	21	76	261.90
2	13.3	45	238.35
3	10.4	29	178.51
6	8.6	16.9	96.81
9	8.2	12.6	53.66
13	9.3	11.8	25.88
16	9.3	10.7	15.05
19	9.5	10.3	8.42

实验例4：纳米碳增效碳酸氢铵 HCO_3^-/H_2CO_3离子浓度降低率试验

HCO_3^-/H_2CO_3在土壤中的存在数量，是促进土壤根系发育，改善根际环境，对减少土壤因施肥pH升高而起到重要的缓冲作用，所以测定 HCO_3^-/H_2CO_3的比值可充分说明土壤良好的生境条件。表4的测定结果表明，纳米碳增效碳铵比普通碳铵处理由于 H_2CO_3的形成量增加，而使 HCO_3^-/H_2CO_3比值降低。其降低量为2天时纳米碳增效碳铵比普通碳铵降低249.11%，直至19天还降低8.06%。而土壤施肥在15天左右是氨挥发损失量最大间期，该间期内，由于土壤 H_2CO_3的稳定性，降低了pH值，则可明显减少氨的挥发和温室气体CO2的排放量，进而提高了氮素利用率，延长了肥效期。

表4 纳米碳增效碳铵(CABC-03-03)、普通碳铵(ABC)在1mol/L的溶液中 HCO_3^-/H_2CO_3离子浓度变化(298K)

测定时间/d	普通碳铵（HCO_3^-/H_2CO），	纳米碳增效碳铵（HCO_3^-/H_2CO_3）	纳米碳增效碳铵比普通碳铵减少率（%）

0	20	21	-5.00
0.125	33	32	3.13
0.25	100	48	108.33
1	370	110	236.36
2	590	169	249.11
3	751	260	188.85
6	888	455	95.16
9	937	608	54.11
13	823	653	26.03
16	826	714	15.69
19	804	744	8.06

实验例 5　纳米碳增效碳铵、普通碳铵在 1mol/L 的溶液中 pH 变化试验

纳米碳增效碳铵、普通碳铵在 1mol/L 的溶液中的 pH 变化。2 天后纳米碳增效碳铵的 pH 值减低了 0.532，19 天后纳米碳增效碳铵的 pH 值减低了 0.033，见表 5。从抑制氨挥发 CO2 减排的效果看，酸化土壤明显优于碱性土壤。由于土壤 pH 降低，H_2CO_3 或 HCO_3^- 离子随地下水进入犁底层或耕层以下的数量要增大，这不仅在犁底层会形成 $CaCO_3$ 和 $MgCO_3$ 结核，而在心土层和底土层也会增加 $CaCO_3$ 结核和 $CaCO_3$ 的形成量。

表 5　纳米碳增效碳铵（CABC-03-03）、普通碳铵（ABC）在 1mol/L 的溶液中 pH 值浓度变化（298K）

测定时间/d	碳铵－pH 值	纳米碳铵－pH 值	纳米碳铵减低 pH 值
0	7.668	7.697	－0.031
0.125	7.893	7.869	0.024
0.25	8.350	8.045	0.305
1	8.936	8.369	0.567
2	9.128	8.596	0.532
3	9.242	8.784	0.458
6	9.315	9.025	0.290
9	9.338	9.151	0.187
13	9.242	9.181	0.061
16	9.283	9.221	0.062
19	9.272	9.239	0.033

实验例 6　纳米碳增效碳铵、尿素在土壤系统中 CO_2 累积排放量的变化测定

纳米碳增效碳铵（CABC）、尿素（URA）在土壤系统中 CO_2 累积排放量，在 1～42d 内 CO_2 累积排放量 URA/CABC/%减低率幅度为 6%～122%，42d 内 CO_2 累积排放量

URA/CABC/%减低率为15%，见表6。

表6 纳米碳增效碳铵（CABC-03-03）、尿素（URA）在土壤中CO_2累积排放量（CO_2—C 微克/克土壤）

/d	1	3	5	7	10	14	17	21	28	35	42
CK（对照）	2	5	20	30	40	45	50	60	80	90	110
CABC	9	15	35	50	60	70	80	85	100	110	130
URA	20	30	50	60	75	80	85	90	110	120	150
CABC/CK/%	350	200	75	67	50	56	60	42	25	22	18
URA/CABC/%	122	100	43	20	25	14	6	6	10	9	15

实验例7 纳米碳增效碳铵、尿素在土壤系统中每天CO_2排放量的变化测定

表7 纳米碳增效碳铵（CABC-03-03）、尿素（URA-00）在土壤系统中每天CO_2排放量（CO_2—C 微克/克土壤）

/d	1/d	3/d	5/d	7/d	10/d	14/d	17/d	21/d	28/d	35/d	42/d
CK（对照）	2.3	1.9	6.0	4.5	3.5	3.0	2.8	2.9	3.0	2.8	2.8
CABC	7.2	3.0	9.8	7.3	4.3	3.1	2.9	3.0	2.9	2.8	2.8
RAU	14.3	9.3	8.0	5.2	3.8	3.9	3.7	3.2	3.1	3.2	3.2
CABC/CK/%	213	58	63	62	23	3	4	3	-3	0	0
RAU/CABC/%	99	210	-23	-40	-13	26	28	7	7	14	14

纳米碳增效碳铵、尿素在土壤系统中，在1～42d内CO_2每天排放量URA/CABC/%减低率幅度为－32%～210%，42d内CO_2每天排放量URA/CABC/%减低率为14%。纳米碳增效碳铵与尿素皆是含碳酸盐氮肥，而在尿素合成过程（主要为合成氨过程）要放出26%的CO_2到大气中，是温室气体的生产源之一；而纳米碳增效碳铵在合成过程中，把合成氨排放的CO_2又重新吸收回来，基本没有CO_2排放，所以从保护大气环境来看，纳米碳增效碳铵要优于尿素。

实验例 8 纳米碳增效碳铵、尿素在土壤系统中氧化亚氮（N_2O—N）累积排放量的变化测定

纳米碳增效碳铵、尿素在土壤系统中N_2O—N累积排放量（ugN_2O/g 土壤），1/d～63d/d在土壤系统中N_2O—N累积排放量URA/CABC/%减低率幅度为33%～400%，63d内N_2O—N累积排放量URA/CABC/%减低率为51%，见表8。纳米碳增效碳铵、尿素在土壤系统中N_2O—N每天排放量（ugN_2O/g 土壤），在1/d～63d/d中，土壤系统N_2O—N每天排放量URA/CABC/%减低率幅度为10%～400%，63d内N_2O—N排放量URA/CABC/%减低率为11%，见表9。纳米碳增效碳铵（CABC）、碳铵（ABC）、尿素（URA）在土壤系统中N_2O—N每年排放通量及全国排放通量预测，见表10。

表 8 纳米碳增效碳铵（CABC-03-03）、尿素（URA）在土壤系统中 N_2O—N 累积排放量（ugN_2O/g 土壤）

/d	1/d	3/d	5/d	7/d	10/d	14/d	18/d	28/d	35/d	49/d	63/d
CK（对照）	0.2	2	3	4	6	7	8	12	15	20	25
CABC	0.3	3	7	19	25	35	40	50	59	62	73
URA	0.4	17	35	58	73	80	85	90	95	100	110
CABC/CK/%	50	50	133	375	317	400	400	317	293	210	192
URA/CABC/%	33	467	400	205	192	129	113	80	61	61	51

表 9 纳米碳增效碳铵（CABC-03-03）、尿素（URA）在土壤系统中 N_2O—N 每天排放量（ugN_2O/g 土壤）

/d	1/d	3/d	5/d	7/d	10/d	14/d	18/d	28/d	35/d	49/d	63/d
CK（对照）	0.2	0.3	1.0	0.3	0.2	0.3	0.3	0.4	0.5	0.3	0.2
CABC	0.3	1.5	4.1	0.9	1.0	1.2	1.5	1.8	2.0	1.0	0.9
URA	1.5	6.1	11.8	4.4	1.8	1.7	2.2	2.0	2.2	1.1	1.0
CABC/CK/%	50	67	310	200	400	300	400	350	233	233	350
URA/CABC/%	400	333	188	389	80	42	47	11	10	10	11

表 10 纳米碳增效碳铵（CABC-03-03）、碳铵（ABC）、尿素在土壤系统中 N_2O—N 每年排放通量（ugN_2O/m^3-h）及全国年排通量预测

肥 料	年 N_2O—N 排放通量范围/（ugN_2O/m^3-h）	年 N_2O—N 排放通量平均值/（ugN_2O/m^3-h）	N_2O—N 排放通量与施入氮肥比/%	中国年 N_2O 排放总量/万吨
URA	—197—2867	71.92	1.98	15.18
ABC	—70—1291	70.93	1.36	12.24
CABC	—68—201	18.99	0.34	3.06
ABC：CABC		3.74：1		4：1

表 10 的测定数据是在田间环境下，经过 280 天的累积数据而得到的结果，更具有可信性。尿素（RAU）和普通碳铵（ABC）的 N_2O 土壤排放量分别为 1.98%和 1.36%，相差无几，而纳米碳增效碳铵（CABC）的 N_2O 土壤排放量仅有 0.34%，分别是 URA 和 ABC 年排放量的 17.17%和 25.00%。可见纳米碳增效碳铵在减少温室气体 N_2O 排放量可达到 70.00%以上。

实验例 9 纳米碳增效碳铵、纳米碳普通碳铵对茄子和西红柿的增产效果

1）试验处理：

0.3%纳米碳增效碳铵（CABC-03-03）；

0.1%纳米碳增效碳铵（CABC-01-03）；
长效碳铵（LECAB）。
0.3%纳米碳普通碳铵（CABC-03-00）；
0.1%纳米碳普通碳铵（CABC-01-00）；
普通碳铵（CAB）。

2）施肥量： 亩施肥量为 50 kg，每株茄苗或西红柿施肥量为 0.0165 kg；

3）施肥方法：将肥料分别溶解，均匀浇灌在茄苗根部，挖穴浇灌再培土。

4）试验结果与分析：见表 11、12、13、14。

表 11 试验结果，0.3%纳米碳增效碳铵比 0.1%纳米碳增效碳铵株高增加率为 13.17%；0.3%纳米碳增效碳铵比长效碳铵株高增加率为 17.18%。0.3%纳米碳普通碳铵比 0.1%纳米碳普通碳铵株高增加率为 4.89%；0.3%纳米碳增效碳铵比普通碳铵株高增加率为 8.06%。

表 11 不同肥料处理茄苗株高测定结果（cm）

处理	株高 1	株高 2	株高 3	株高 4	株高 5	株高 6	株高 7	均高	增加率（%）
CABC-03-03	58	70	73	70	78	84	65	71.14	17.18
CABC-01-03	65	60	50	87	50	60	68	62.86	3.54
LEABC	60	74	47	60	70	44	70	60.71	0
CABC-03-00	66	45	66	62	70	60	60	61.29	8.06
CABC-01-00	69	49	57	75	65	50	44	58.43	3.74
ABC	64	64	32	75	65	61	62	56.72	0

表 12 试验结果，0.3%纳米碳增效碳铵(CABC-03-03)比 0.1%纳米碳增效碳铵(CABC-01-03)叶数增加率为 2.98%；0.3%纳米碳增效碳铵(CABC-03-03)比长效碳铵(LEABC)叶数增加率为 28.37%。0.3%纳米碳普通碳铵(CABC-03-00)比 0.1%纳米碳普通碳铵(CABC-01-00)叶数增加率为 24.24%；0.3%纳米碳增效碳铵(CABC-03-03)比普通碳铵(ABC)叶数增加率为 13.44%。

表 12 不同肥料处理茄苗绿叶数测定结果（个）

处理	叶数 1	叶数 2	叶数 3	叶数 4	叶数 5	叶数 6	叶数 7	均 叶数	增加率（%）
CABC-03-03	12	21	22	20	41	40	16	24.57	28.37
CABC-01-03	40	23	2	35	9	28	30	23.86	24.66
LECAB	18	35	6	17	25	13	20	19.14	0
CABC-03-00	24	15	17	24	29	18	32	24.14	13.44
CABC-01-00	15	20	20	28	14	21	18	19.43	−9.25
ABC	15	33	4	26	28	15	28	21.28	0

表 13 不同肥料处理茄果重测定结果（kg）

处理	茄果重（kg）	茄果增加重（kg）	增加率（%）
CABC-03-03	4.68	2.82	151.61 89.47
CABC-01-03	2.47	0.61	32.80 0
LECAB	1.86	0	0
CABC-03-00	1.62	0.16	10.69 6.78
CABC-01-00	1.52	0.06	4.11 0
ABC	1.46	0	0

表 13 试验结果，0.3%纳米碳增效碳铵比 0.1%纳米碳增效碳铵茄果重增加率为 89.47%；0.1%纳米碳增效碳铵比长效碳铵茄果重增加率为 32.80%。0.3%纳米碳普通碳铵比 0.1%纳米碳普通碳铵茄果重增加率为 6.78%；0.1%纳米碳增效碳铵比普通碳铵茄果重增加率为 4.11%。

表 14 不同肥料处理西红柿重测定结果（kg）

处理	茄果重（kg）	茄果增加重（kg）	增加率（%）
0.2%长碳	13.1	3.84	36.17
0.1%长碳	9.26	0	0

表 14 试验结果，0.2%纳米碳增效碳铵（每 100 克碳酸氢铵含碳纳米材料 0.2 克和 DCD 0.3 克）比 0.1%纳米碳增效碳铵（CABC-01-03）西红柿重增加率为 36.17%。

按照目前碳纳米材料的市场价格来看，本发明复合肥料中碳纳米材料在 0.1%-0.5%重量时具有突出的经济效益，但是，如果采用 0.5%-1%重量的碳纳米材料的话，仍然能够完成本发明，达到本发明减排增效的效果。

实验例 10 纳米增效肥料在大田作物上的应用效果

以下实验是在常规施肥量下以同等施肥量和同等施用方法的情况下进行的。

一、纳米增效肥料在冬小麦上的应用效果

（一）试验地点：冬小麦区域性试验地点共 4 处：

1、农业部优农中心示范园

2、中科院禹城试验基地

3、北京市大兴区农科所

4、北京市大兴区青云店农科站

（二）各试验点冬小麦试验方案及测定产量

1、农业部优农中心示范园

供试品种为中昌绿源北农 9549，试验设置 7 个处理：对照、碳铵、长效碳铵、纳米增效碳铵、尿素、纳米增效尿素、纳米碳。3 次重复。2008 年 6 月 19 日进行测产，测产结果如表 15。

表 15 农业部优农中心冬小麦试验一测产结果

处理	平均亩产/kg	增产率/%
对照	416	0
纳米碳	470	12.98
长效碳铵（LEABC）	473	13.70
碳铵（ABC）	481	15.63
尿素（URA）	487	17.07
纳米增效碳铵（CABC-03-03）	502	20.67
纳米增效尿素（CURA-03）	541	30.05

2、中科院禹城试验基地

供试冬小麦品种为小偃号。试验为正交试验，每个处理 3 次重复供试肥料有纳米增效肥料、控释肥料、普通氮磷钾复混肥料等。（请指明所使用的中量是多少，减量是多少？）测试结果见表 16。

表 16 小偃号冬小麦不同肥料品种测产结果

施肥处理	平均产量/kg	增产率%
中量氨基酸肥	353	0
减量纳米增效碳铵（CABC-03-03）	391	10.76
增量普通肥	401	13.60.
中量纳米增效碳铵（CABC-03-03）	468	32.58

3、北京市大兴区青云店农科站

供试冬小麦品种为 9428，试验设置 7 个处理：对照、常规肥、碳酸氢铵、长效碳铵、纳米增效碳铵、尿素、纳米增效尿素，每个处理 3 次重复。测产结果见表 17。

表 17 大兴区青云店镇农科站冬小麦测产结果

处理	亩产量/kg	增产率/%	增产率/%
对照	385	0	
碳铵	397	3.12	
常规肥	401	4.16	0
长效碳铵（LEABC）	423	9.87	5.49
尿素（URA）	425	10.39	5.99
纳米增效尿素（CURA）	442	14.80	10.22
纳米增效碳铵（CABC-03-03）	476	23.6	18.7

4、北京市大兴区农科所

供试冬小麦品种为京 411，试验设置 8 个处理：对照、常规肥、碳铵、长效碳铵、纳米增效碳铵、尿素、纳米增效尿素、纳米碳，每个处理 3 次重复。测试产量见表 18。

表 18　大兴区农科所小麦农田试验测产结果

处理	平均亩产量/kg	增产率/%（与对照比）	增产率/%（与常规肥比）
对照	327.75	0	
尿素(URA)	328.67	0.28	
碳铵(ABC)	338.69	3.33	
常规肥(?)	354.17	8.06	0
纳米碳	374.57	14.29	5.76
长效碳铵(LEABC)	391.06	19.32	10.42
纳米增效尿素(CURA-03)	412.52	25.86	16.48
纳米增效碳铵(CABC-03-03)	437.97	33.73	23.66

二、纳米增效肥料在玉米上的应用效果

（一）试验部署地点：中国农业部优农中心示范园

（二）试验点的玉米试验方案及产量

供试玉米品种为纪元 1 号，采取 7 个处理：对照、纳米碳、碳铵、纳米增效碳铵、尿素、纳米增效尿素、与尿素等重纳米增效碳铵，3 次重复。测产结果如表 19。

表 19 玉米鲜重测定结果

处理	全区穗重/kg	比尿素增产率/%	比碳铵增产率/%

尿素	38.1	0	
纳米碳	39.1	2.67	
碳铵	39.6	4.07	0
对照	41.6	9.15	4.88
纳米增效尿素(CURA-03)	41.7	9.37	5.09
纳米增效碳铵(CABC-03-03)（等氮）	41.7	9.41	5.13
纳米增效碳铵(CABC-03-03)（等重）	42.5	11.47	7.11

实验例 11 纳米增效肥料在蔬菜上的应用效果

一、纳米增效肥料在芹菜上的应用效果

（一）试验部署地点：中国农业部优农中心示范园

（二）试验点的芹菜试验方案及产量

供试品种为文图拉，采取 3 个处理：对照、尿素、尿素等重量与纳米增效碳铵比较，3 次重复。测产结果如表 20。纳米增效碳铵比等重量尿素增产 12.12%，节肥 2.6 倍。

表 20 不同处理对芹菜产量的影响

处理	平均鲜株重/kg/20 株	亩芹菜鲜重/kg	亩增产量/kg	与对照比增产率/%	与尿素比增产率/%
对照	8.87	5916.29	0	0	
尿素	11.55	7703.85	1787.56	30.2	0
纳米增效碳铵(CABC-03-03)	12.95	8637.65	2721.36	46.0	12.12

二、纳米增效肥料在西红柿上的应用效果

（一）试验部署地点：中国农业部优农中心示范园

（二）试验点的西红柿试验方案及产量

供试品种为金蓬盛冠，试验采取 3 个处理：对照、尿素、纳米增效尿素，6 次重复。测产结果见表 21。

表 21 西红柿整个生育期小区平均测产结果

处理	小区平均产量/kg	增产率/%

对照	99.86	0
尿素	109.65	9.80
纳米增效尿素(CURA-03)	118.38	18.54

由以上实验结果，可以看到，通过四地冬小麦不同肥料试验效果表明，纳米增效尿素比尿素增产幅度为 4.01%-25.51%，平均增产 13.53%；纳米增效碳铵比碳铵增产幅度 4.37%-29.31%，平均增产 17.57%。通过玉米的田间试验纳米增效尿素和纳米增效碳铵分别比尿素增产 9.37%和 11.47%。芹菜在等重量的施肥条件下纳米增效碳铵比尿素增产 12.12%；西红柿试验结果纳米增效尿素比尿素增产 18.54%。

权利要求

1．一种复合肥料，所述复合肥料包含含碳化肥，所述含碳化肥是碳酸氢铵、尿素或其组合，其特征在于，所述复合肥料还包括粒度在 5-200 nm 的范围内的碳纳米材料，所述含碳化肥和所述碳纳米材料的重量比在 100：0.1 到 100-1 的范围内。

2．如权利要求 1 所述的复合肥料，其中，所述含碳化肥和所述碳纳米材料的重量比在 100：0.1 到 100-0.5 的范围内。

3．如权利要求 1 所述的复合肥料，其中，所述含碳化肥和所述碳纳米材料的重量比在 100：0.1 到 100-0.3 的范围内。

4．如权利要求 2 或 3 所述的复合肥料，其中，所述碳纳米材料的粒度在 5-100nm 的范围内。

5．如权利要求 1 所述的复合肥料，其中，所述复合肥料还包括氨稳定剂或硝酸还原酶抑制剂，所述含碳肥料和所述氨稳定剂或硝酸还原酶抑制剂的重量比在 100：0.1 到 100：1 的范围内，并且，所述氨稳定剂或硝酸还原酶抑制剂选自双氰胺、二环已胺、2－二乙氨基乙醇、苯乙腈、甘油三乙酸酯、硝基苯胺、2－氯吡啶、3－乙酰替氯苯胺、N－亚硝基二甲胺或磺胺噻唑。

6．如权利要求 5 所述的复合肥料，其中，所述氨稳定剂或硝酸还原酶抑制剂是双氰胺。

7．如权利要求 6 所述的复合肥料，其中，所述含碳肥料和双氰胺的重量比在 100：0.1 到 100：0.5 的范围内。

8．如权利要求 6 所述的复合肥料，其中，所述含碳肥料和双氰胺的重量比在 100：0.1 到 100：0.3 的范围内。

9．如权利要求 1 所述的复合肥料，其中，所述含碳肥料是碳酸氢铵，所述复合肥料还包括粒度在 5-100nm 的范围内的碳纳米材料和双氰胺，所述含碳化肥和所述碳纳米材料的重量比在 100：0.1 到 100-0.5 的范围内，所述含碳肥料和双氰胺的重量比在 100：0.1 到 100：0.5 的范围内。

10．如权利要求 9 所述的复合肥料，其中，所述含碳化肥和所述碳纳米材料的重量比在 100：0.1 到 100-0.3 的范围内，所述含碳肥料和双氰胺的重量比在 100：0.1 到 100：0.3 的范围内。

11．如权利要求 1 所述的复合肥料，其中，所述含碳肥料是尿素，所述复合肥料还包括粒度在 5-100nm 的范围内的碳纳米材料，所述含碳化肥和所述碳纳米材料的重量比在 100：0.1 到 100-0.5 的范围内。

12．如权利要求 11 所述的复合肥料，其中，所述含碳化肥和所述碳纳米材料的重量比在 100：0.1 到 100-0.3 的范围内。

13．如权利要求 4 所述的复合肥料，其中，所述碳纳米材料的粒度在 5-20nm 的范围内。

14．一种制备复合肥料的方法，所述复合肥料包含含碳化肥，所述含碳化肥是碳酸氢铵、尿素或其组合，其特征在于，所述方法包括在制备含碳化肥的过程中，将粒度在 5-200nm 的范围内的碳纳米材料与所述含碳化肥共结晶或者充分混合，其中，所述含碳化肥和所述碳纳米材料的重量比在 100：0.1 到 100-1 的范围内。

15．如权利要求 14 所述的方法，其中，所述含碳化肥和所述碳纳米材料的重量比在 100：0.1 到 100-0.5 的范围内。

16．如权利要求 14 所述的方法，其中，所述含碳化肥和所述碳纳米材料的重量比在 100：0.1 到 100-0.3 的范围内。

17．如权利要求 15 或 16 所述的方法，其中，所述碳纳米材料的粒度在 5-100nm 的范围内。

18．如权利要求 14 所述的方法，其中，在所述的碳纳米材料与所述含碳化肥共结晶或者充分混合的过程之前或者在共结晶或者充分混合的过程中，向所述的含碳化肥中添加氨稳定剂或硝酸还原酶抑制剂，所述含碳肥料和所述氨稳定剂或硝酸还原酶抑制剂的重量比在 100：0.1 到 100：1 的范围内，并且，所述氨稳定剂或硝酸还原酶抑制剂选自双氰胺、二环已胺、2一二乙氨基乙醇、苯乙腈、甘油三乙酸酯、硝基苯胺、2一氯吡啶、3一乙酰替氯苯胺、N一亚硝基二甲胺或磺胺噻唑。

19．如权利要求 18 所述的方法，其中，所述氨稳定剂或硝酸还原酶抑制剂是双氰胺。

20．如权利要求 19 所述的方法，其中，所述含碳肥料和双氰胺的重量比在 100：0.1 到 100：0.5 的范围内。

21．如权利要求 20 所述的方法，其中，所述含碳肥料和双氰胺的重量比在 100：0.1 到 100：0.3 的范围内。

22. 如权利要求 14 所述的方法，其中，所述含碳肥料是碳酸氢铵，所述的方法包括在制备碳酸氢铵的过程中，将粒度在 5-100nm 的范围内的碳纳米材料和双氰胺与所述碳酸氢铵共结晶或者充分混合，其中，所述含碳化肥和所述碳纳米材料的重量比在 100：0.1 到 100-0.5 的范围内，所述含碳肥料和双氰胺的重量比在 100：0.1 到 100：0.5 的范围内。

23. 如权利要求 22 所述的方法，其中，所述含碳化肥和所述碳纳米材料的重量比在 100：0.1 到 100-0.3 的范围内，所述含碳肥料和双氰胺的重量比在 100：0.1 到 100：0.3 的范围内。

24. 如权利要求 14 所述的方法，其中，所述含碳肥料是尿素，所述的方法包括在制备尿素的过程中，将粒度在 5-100nm 的范围内的碳纳米材料与所述尿素共结晶或者充分混合，其中，所述含碳化肥和所述碳纳米材料的重量比在 100：0.1 到 100-0.5 的范围内。

25. 如权利要求 24 所述的方法，其中，所述含碳化肥和所述碳纳米材料的重量比在 100：0.1 到 100-0.3 的范围内。

26. 如权利要求 14 所述的方法，其中，所述碳纳米材料的粒度在 5-20nm 的范围内。

27. 一种复混肥，其特征在于，所述的复混肥包含占所述复混肥总重量 5－90％重量的如权利要求 1 至 13 之一的复合肥料。

28. 如权利要求 27 所述的复混肥，其中，所述的复混肥还包括 10－95％的有机肥。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2008/001444

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C05G 3/08 (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: C05G, C05C,

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)

WPI, EPODOC, PAJ, CNPAT, CNKI

FERTILIZER, MANURE, BICARBONATE, CARBAMIDE, UREA, NANO, AMMONIUM

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 1380272 A (BEIJING FENGPEI BIO CHEM SCI & TECHNOLO), 20 Nov. 2002 (20. 11. 2002), see the whole document	1-28
A	CN 1314329 A (SHENYANG APPLIED ECOLOGY INST), 26 Sep. 2001 (26. 09. 2001), see the whole document	1-28

☐ 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	Date of mailing of the international search report
28 Oct. 2008 (28.10.2008)	**20 Nov. 2008 (20.11.2008)**
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 Changxiaoyu Telephone No. (86-10)62084403

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2007)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2008/001444

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 1380272 A	2002-11-20	none	
CN 1314329 A	2001-09-26	none	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2008/001444

A. 主题的分类

C05G 3/08 (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：C05G，C05C,

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））

WPI，EPODOC，PAJ，CNPAT，CNKI

碳化肥，碳肥，氮肥，碳酸氢，铵，尿素，刘键，张志明，金攻，化肥，纳米，FERTILIZER，MANURE，BICARBONATE，CARBAMIDE，UREA，NANO，AMMONIUM

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	CN 1380272 A （北京丰霈生化科技研究所有限公司），2002 年 11 月 20 日 （20. 11. 2002）， 全文	1－28
A	CN 1314329 A （中国科学院沈阳应用生态研究所），2001 年 9 月 26 日 （26. 09. 2001）， 全文	1－28

☐ 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	国际检索报告邮寄日期
28.10 月 2008 (28.10.2008)	**20.11 月 2008 (20.11.2008)**
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 **常晓屿** 电话号码：(86-10) **62084403**

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2008/001444

检索报告中引用的专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN 1380272 A	2002-11-20	无	
CN 1314329 A	2001-09-26	无	