

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)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

catalyst precursor; mixing the composite catalyst precursor with an auxiliary material and clay to obtain composite granulated powders; and granulating the composite granulation powder to obtain an air purification composite catalyst. The prepared composite catalyst is high in surface activity and high in catalytic performance.

(57) 摘要: 一种空气净化复合催化剂及其制备方法, 空气净化复合催化剂包括锰氧化物复合铜氧化物和铈氧化物。制备方法是: 将氧化剂、 Mn^{II} 盐、 Cu^{II} 盐和 Ce^{III} 盐溶解到溶剂中, 搅拌反应后转移到高压反应釜, 经过高温高压反应后再过滤清洗干燥, 得到复合催化剂前驱体; 将复合催化剂前驱体与辅料及黏土混合得到复合造粒粉料; 将复合造粒粉料进行造粒得到空气净化复合催化剂。制备得到的复合催化剂表面活性高, 催化性能高。

一种空气净化复合催化剂及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种环保领域用材料，尤其涉及一种用于净化气体的复合催化剂材料。

背景技术

目前，人类面临两大问题是环境污染与能源短缺，其中环境污染问题特别突出。由于近百年来，人类现代化工业发展的过程中产生了大量的有害废弃物，对环境造成了严重的污染，使得大气、土壤和水体中污染物的含量远远超过了其所能承受的范围。相较于可以区别处理的土壤和水环境，大气环境特别是人们赖以生存的室内空气环境直接影响着人类的健康，无孔不入的空气污染物已经成为急需处理的首要问题。根据其形态的区别，空气污染物主要分为颗粒污染物和挥发性有害气体污染物，其中挥发性有害气体污染物主要来自于工业生产所产生的废气、汽车和轮船等交通工具运行中产生的尾气和室内装修材料及家具中所散发出的挥发性有机物。

空气中的有害气体主要有甲醛、臭氧、苯、甲苯、二甲苯、二氧化碳、氮氧化物、其他有机物等多种挥发性有害气体，这些有害气体都在不同程度上危害着人类的健康。如甲醛对皮肤粘膜的刺激作用，皮肤直接接触易引起过敏性炎症甚至坏死，高浓度甲醛可诱发支气管哮喘甚至引起鼻咽肿瘤，还是一种基因毒性物质。臭氧会强烈刺激人的呼吸道，甚至会引起人体神经中毒，引发多种疾病。破坏人体的免疫机能，诱发淋巴细胞染色体病变，加速衰老，致使孕妇生畸形儿。

挥发性有害气体 (TVOC) 大多有刺激性, 引起机体免疫水平失调, 影响中枢神经系统功能, 严重时可损伤肝脏和造血系统, 部分物质已被列为致癌物。

人类为了解决空气中有害气体的污染问题, 进行了大量的研究, 产生了多种空气净化技术。最早的空气净化产品采用 HEPA 过滤网进行空气净化, 仅能去除空气中的颗粒污染物, 对于有害气体污染物则无能为力。部分产品中应用了活性炭等无机多孔材料吸附空气中的有害气体污染物, 可以达到降低气体污染物浓度的目的。然而吸附材料在进行空气净化的过程中, 是利用其巨大的比表面积吸附有害气体。当其表面吸附量达到饱和之后, 不但无法继续进行吸附, 而且存在着释放造成二次污染的风险, 需要更换吸附材料。这种净化材料无法达到彻底净化的目的, 只是一个污染物的转移, 且使用过程中需要定期更换吸附材料, 难以满足净化空气中有害物质的需求。目前, 还产生了一种用于净化空气中有害气体的光触媒技术, 该技术采用光触媒材料作为催化剂材料, 其中光触媒催化剂材料主要为二氧化钛材料, 在一定能级光的照射的条件下, 利用产生的氧化能力极强的氢氧自由基, 催化分解空气中的有毒有害物质, 达到净化空气的目的。这种技术需要特定的光照条件下才能实现, 对于无法提供这些条件的环境内无法使用, 使得其应用受到了局限; 此外, 其催化分解效率不高, 难以实现广泛的应用。此外, 贵金属具有良好的催化性能, 可以有效催化分解有害气体, 然而由于其应用成本高, 难以实现大规模的应用。

大量研究报道表面, 过渡金属氧化物特别是锰氧化物具有良好的催化活性, 在无外加条件下可以实现在多个反应中起到自发催化反应的作用, 且价格低廉, 可以满足大规模的应用。然而, 在具体催化反应的进行过程中, 催化剂的催化活性往往会受到其内部晶格结构、粒径、组成成分、形貌、及周边条件的影响。不

同晶格结构的锰氧化物材料具有不同的催化活性，在其晶格结构中掺杂了具有互补和增强作用的其他金属之后，在催化反应过程中可以起到协调催化的作用，显著提高催化剂材料的催化活性。这些不同金属的原子在尺寸和表面结构上存在着互补性，故通常会选用多种材料掺杂制备成复合催化剂，在催化反应中起到协同作用，提高其催化性能；自身结构和形貌不同的催化剂材料具有不同的表面面积和表面活性数量，比表面积大、表面活性位点多的催化剂材料可以显著增加反应过程中的有效碰撞次数，使得材料具备更高的催化活性和催化分解效率；在催化剂材料的应用过程中，添加适当的辅料可以有效提高其催化分解性能，选用表面性能好的、吸附性能强的辅料，分布在在催化剂的周边，可以起到预先吸附空气中的有害气体，增加活性催化剂周边有害气体的浓度的作用，有效增大催化剂周边有害气体分布的浓度梯度，提高催化剂材料的催化分解效率。

CN 104174391 A 中公开了一种用于降解 VOC 的纳米二氧化钛光催化剂材料，制备的纳米二氧化钛光催化剂具有较强的可见光吸收能力，较低电子空穴复合速率，能够快速完全的降解高浓度的苯污染物，仅用 0.1g 质量能在 4 小时内可见光照射下完全降解小空间内低含量的苯。其中可见光的供给量和吸收能力是制约着其对苯催化分解性能的关键因素，可以推测在弱光或无光照条件下，其催化分解性能会大大降低甚至失效，无法全面满足多个区域或时间段内空气净化的需求。CN 102481549 B 中公开了用于破坏 CO、VOC 和卤化 VOC 的氧化催化剂和方法，描述了一种沉积在基底上的用于在 250°C 至 450°C 的温度下破坏排放物流中的 CO 和挥发性有机化合物，特别是卤化有机化合物的氧化催化剂。氧化催化剂包括负载在耐高温氧化物上的至少两种铂族金属，其中一种为铂或钌，所述耐高温氧化物例如为 CeO₂ 和 ZrO₂ 的固溶体以及氧化锡和/或二氧化硅。其中选用贵金属作为活性催化剂材料，成本高难以实现大规模的应用；另外，该催化剂材料

需要再高温条件下进行催化分解反应，能耗高，应用成本高，难以应用于普通的室内空气净化等无法提供高温环境的领域。CN 103506111 A 中公开了一种室温下除甲醛和臭氧的催化剂的制备方法，采用溶液中的氧化还原反应沉淀出前驱体，结合煅烧工艺得到二氧化锰催化剂材料，在室温条件下同时将污染空气中的有害气体甲醛和臭氧分解成无害的 H_2 和 CO_2 ，具有无任何有害副产物、去甲醛和臭氧效率高的优点。然而其利用普通沉淀法得到的二氧化锰催化剂材料存在比表面积低、表现活性低的问题，使得其净化量较低，难以满足当前空气污染复杂、污染物含量高的空气环境内空气净化的需求。

为了净化当前污染严重且污染物成分复杂的空气环境，解决这一全球性的空气污染问题，急需一种兼具降解效率高、性能好、可同时降解多种有害气体、可重复使用且成本低廉的空气净化催化剂材料，用于满足大范围内的空气净化需求。

发明内容

针对上述所涉及的问题，本发明的目的是提供一种空气净化复合催化剂及其制备方法，所述空气净化复合催化剂材料包括锰氧化物复合铜氧化物和铈氧化物。所述制备方法中特殊的反应条件使得大量的 Cu^{2+} 和 Ce^{3+} 进入到锰氧化物的微观晶格结构当中取代锰的位置得到在晶格水平掺杂的复合催化剂前驱体，可以起到协同作用；添加具有大比表面积的辅料作为造粒辅料，结合均相混合成型工艺，都有效提高了空气净化催化剂对空气中有害物质的催化分解活性。

为了实现上述目的，本发明是采用如下技术方案实现的一种空气净化复合催化剂的制备方法，在高温高压的反应条件下，采用铜和铈对锰氧化物进行掺杂处

理，得到掺杂型复合催化剂材料。选取氧化剂、锰盐、铜盐、和铈盐在常温下混合进行搅拌反应，再在高温高压的条件下进行重结晶和晶格掺杂反应，得到具有高掺杂量的复合催化剂前驱体。选取大比表面积的无机多孔材料作为成型造粒辅料，通过均相成型工艺得到混合均匀、净化效率高的空气净化复合催化剂材料。

该空气净化复合催化剂材料包括锰氧化物复合铜氧化物和铈氧化物。

该空气净化复合催化剂的制备工艺主要包括复合催化剂前驱体的制备和包覆造粒的过程。具体如下：本发明所述的空气净化复合催化剂通过如下方法制备：将氧化剂、 Mn^{II} 盐、 Cu^{II} 盐和 Ce^{III} 盐溶解到溶剂中得到混合液，进行搅拌反应之后得到前驱体溶液，将前驱体溶液经过高温高压反应之后再过滤、清洗、干燥，得到粉末状复合催化剂前驱体；将上述粉末状复合催化剂前驱体与辅料及黏土混合均匀得到复合造粒粉料；将所述复合造粒粉料经过成型处理后得到空气净化复合催化剂。

作为优选，锰氧化物、铜氧化物和铈氧化物中 Mn^{II} 、 Cu^{II} 和 Ce^{III} 的摩尔比为 $(0.2-2) : (0.05-1) : (0.05-1)$ ，优选为 $(0.5-1.5) : (0.05-0.5) : (0.1-0.5)$ 。

作为优选，所述空气净化复合催化剂还包括辅料和黏土，所述辅料选用无机多孔材料。

作为优选，所述无机多孔材料包括活性炭、分子筛、二氧化硅、硅微粉、二氧化钛、沸石、氧化铝、凹凸棒土、海泡石、高岭土、蒙脱石、硅藻土中的一种或多种。

作为优选，所述的氧化剂选用高锰酸锂、高锰酸钠、高锰酸钾、高锰酸铵、高氯酸，芬顿试剂中的任意一种或多种。

作为优选，所述的 Mn^{II} 盐选用硫酸锰、硝酸锰、碳酸锰、氯化锰、乙酸锰中

的任意一种或多种。

作为优选，所述的 Cu^{II} 盐选用硫酸铜、硝酸铜、氯化铜中的任意一种或多种。

作为优选，所述的 Ce^{III} 盐选用硝酸铈、硫酸铈、氯化铈、硝酸铈铵中一种或多种。

作为优选，氧化剂、 Mn^{II} 盐、 Cu^{II} 盐和 Ce^{III} 盐的投料摩尔比为 $(0.5-3) : (0.2-2) : (0.05-1) : (0.05-1)$ ，其中优选为 $(1-2.5) : (0.5-1.5) : (0.05-0.5) : (0.1-0.5)$ 。

作为优选，所述的溶剂选用水。

作为优选，所述的搅拌反应中氧化剂、 Mn^{II} 盐、 Cu^{II} 盐和 Ce^{III} 盐四种固体与溶剂的总固液比质量为 $1 : (5-30)$ ，其中优选为 $1 : (8-18)$ 。

作为优选，所述的搅拌反应温度为 $0-100^{\circ}\text{C}$ ，其中优选为 $10-80^{\circ}\text{C}$ 。

作为优选，所述的搅拌反应时间为 $10-300\text{min}$ ，优选为 $20-180\text{min}$ 。

作为优选，所述的搅拌反应中搅拌速率为 $10-1000\text{r/min}$ ，优选为 $100-800\text{r/min}$ 。

作为优选，所述的高温高压反应温度为 $100-200^{\circ}\text{C}$ ，优选为 $120-190^{\circ}\text{C}$ 。

作为优选，所述的高温高压反应压力为 $0.3-3$ 兆帕，其中优选为 $0.4-2$ 兆帕。在上述高温高压反应过程中，溶液温度越高，其会发出的蒸汽量越多，反应釜内产生的压力也就越大，反应釜内溶液在不同的温度下会产生相对于的高压。如在 190°C 的反应条件下，反应釜内的压力为 2 兆帕，在 100°C 的反应条件下，反应釜内的压力为 0.3 兆帕。

作为优选，所述的高温高压反应时间为 $0.5-30\text{h}$ ，其中优选为 $2-24\text{h}$ 。

作为优选，所述的干燥温度为 $60-300^{\circ}\text{C}$ ，优选为 $100-200^{\circ}\text{C}$ 。

作为优选，所述的干燥时间为 3-30h，优选为 5-24h。

作为优选，所述的辅料选用无机多孔材料，可以选用活性炭、分子筛、二氧化硅、硅微粉、二氧化钛、沸石、氧化铝材料、凹凸棒土、海泡石、高岭土、蒙脱石、硅藻土中的一种或多种。

作为优选，所述的黏土的粒度范围为 200-600 目。

作为优选，所述的复合催化剂前驱体、辅料和黏土的混合质量比为 1:(0.2-2):(0.2-2)，优选为 1:(0.5-1.5):(0.4-1.6)。

作为优选，所述成型处理包括如下步骤：将球形颗粒种子加入造粒机中，在一定转速下加入所述粘结剂和所述复合造粒粉料，进行造粒和抛光处理得到成型颗粒，最后烘干得到球形的空气净化复合催化剂。

作为优选，所述的球形颗粒种子选用化学惰性的无机材料颗粒，如氧化铝、氧化硅、氧化钙和氧化锆。

作为优选，所述的球形颗粒种子的粒径范围为 0.1-9mm，优选为 0.5-9mm。

作为优选，所述的造粒中造粒机转速为 10-60r/min，优选为 10-40 r/min；

作为优选，所述的抛光中造粒机的转速为 20-40 r/min；

作为优选，所述的抛光的时间为 10-100min。

作为优选，所述成型处理包括如下步骤：将所述复合造粒粉料和粘结剂混合均匀，并将其加入至挤压成型机物料仓内待用；开启挤压成型机进行造粒；将所得到的颗粒烘干即得到球形的空气净化复合催化剂。

作为优选，所述的粘结剂选用水、无毒有机溶剂、胶水中的一种或多种；

作为优选，所述的造粒过程中复合造粒粉料和粘结剂的质量比为

1: (0.2-1.2), 优选为 1: (0.25-1.0);

作为优选, 所述的成型颗粒烘干温度为 60-300℃, 优选为 100-200℃;

作为优选, 所述的成型颗粒烘干时间为 1-30h, 优选为 3-24h;

作为优选, 所述的成型颗粒直径范围为 0.2-10.2mm;

所述空气净化复合催化剂应用在室内、车内、机舱、船舱中甲醛、臭氧和 TVOC 净化上。

与现有技术相比, 具有如下优点:

1、该纳米级复合催化剂材料表面活性高, 实现了在无任何外加条件的情况下自发进行催化分解反应;

2、采用高催化活性的锰氧化物催化剂材料, 可以有效净化空气中的有害气体, 且在催化分解反应过程中无损耗, 可以重复使用;

3、选用具有协调催化作用的掺杂成分, 显著提高催化剂材料的催化性能;

4、在高温高压条件下进行重结晶反应, 使得掺杂反应更加充分;

5、添加大比表面积的辅料, 起到吸附有害气体的作用, 提高了催化剂材料附近有害物质的浓度, 加快了催化分解效率;

6、使用无机辅料, 在有效改善催化剂颗粒表面性能的同时, 杜绝了颗粒在长期使用过程中发生霉变的现象;

7、抛光过程有效提高了颗粒的表面性能。

附图说明

图 1 是本发明的复合催化剂前驱体的一个 SEM 图。

图 2 是本发明的复合催化剂前驱体的又一 SEM 图。

图 3 是本发明的空气净化复合催化剂的制备工艺流程图。

具体实施方式

下面参照附图对本发明进行更全面的描述，其中说明本发明的示例性实施例。

实施例 1

在 1708g 纯水中依次加入 39.5g 高锰酸钾、19.8g 四水氯化锰、12.5g 五水硫酸铜和 13.6g 六水硝酸铈，搅拌至充分分散和溶解后，搅拌机转速为 10r/min，在 0℃ 下反应 300min。将上述混合溶液转移至高压反应釜中，设置在 150℃ 条件下反应 16h 后取出，清洗、过滤后于 60℃ 条件下烘干 30h，即得到空气净化复合催化剂前驱体。

将上述复合催化剂前驱体、二氧化硅和黏土按照质量比 1:2:1 混合均匀得到复合造粒粉料待用。选取 0.1mm 的氧化铝颗粒加入到圆盘造粒机中，转动速度为 60r/min 进行造粒，在造粒过程中采用水作为粘结剂，其中复合造粒粉料和水的添加质量比为 1:0.2，进行造粒操作，待颗粒平均粒径达到 0.2mm 时，停止加料，收集颗粒。将上述收集到的颗粒产品加入转速为 40r/min 的圆盘造粒机中进行抛光 10min 后得到成型颗粒，取出在 200℃ 下干燥 3h 即得到空气净化复合催化剂颗粒。

经 BET 测试（见表 1），表明所制备的复合催化剂前驱体和复合催化剂颗粒比表面积较大。

甲醛催化分解性能测试：取 5.00g 上述制备的空气净化复合催化剂颗粒置于

直径为 10mm 的玻璃管内砂芯上进行催化分解活性评估。玻璃管的底部和甲醛发生器相连，顶部与气相色谱仪在线检测仪相连。泵将空气打入甲醛发生器和甲醛混合得到含甲醛浓度为 1000ppm 的空气，空气添加量为 500 mL/min，含甲醛的空气从底部进入装有复合催化剂的玻璃管中，再经玻璃管顶部进入到气相色谱仪在线检测甲醛的含量。检测结果表明，本实施例中制备的空气净化复合催化剂在室温条件下对 1000ppm 的甲醛进行催化分解，一次通过的分解效率为 95%。

臭氧催化分解性能测试：采用和上述测试相同的评估装置评估空气净化复合催化剂颗粒对臭氧的分解性能，采用紫外分光光度计在线检测仪测量臭氧的浓度。测试方法同上，检测结果表明，本实施例中制备的空气净化复合催化剂在室温条件下对 120ppm 的臭氧进行催化分解，其一次通过的催化分解效率见表 2。

TVOC 气体净化性能测试：采用和上述测试相同的评估装置评估空气净化复合催化剂颗粒对臭氧的分解性能，采用气相色谱仪测量 TVOC 的浓度。测试方法同上，检测结果表明，本实施例中制备的空气净化复合催化剂在室温条件下对 400ppm 的 TVOC 一次通过的去除效率见表 2。

苯、甲苯和二甲苯净化性能测试：选取温度为 23-27℃、尺寸为 30m³的测试舱环境内进行该多功能空气净化复合催化剂材料的空气净化性能评价。选取苯、甲苯和二甲苯这三种有害物质为净化效果进行测试项目。经过检测发现，本实施例中制备的多功能空气净化复合催化剂材料对苯、甲苯和二甲苯的 1h 净化率见表 2。

实施例 2

在 786g 纯水中依次加入 28g 高锰酸钾、28.7g 六水硝酸锰、8.5g 二水氯化铜和 17.7g 六水氯化铈，搅拌至充分分散和溶解后，搅拌机转速为 1000r/min，

在 100℃ 下反应 10min。将上述混合溶液转移至高压反应釜中，设置在 100℃ 条件下反应 30h 后取出，清洗、过滤后于 200℃ 条件下烘干 2h，即得到空气净化复合催化剂前驱体。

将上述复合催化剂前驱体、硅微粉和黏土按照质量比 1:0.5:2 混合均匀得到复合造粒粉料待用。选取 0.2mm 的二氧化硅颗粒加入到圆盘造粒机中，转动速度为 45r/min 进行造粒，在造粒过程中采用水作为粘结剂，其中复合造粒粉料和水的添加质量比为 1:0.3，进行造粒操作，待颗粒平均粒径达到 2mm 时，停止加料，收集颗粒。将上述收集到的颗粒产品加入转速为 30r/min 的滚筒干燥机中进行抛光 50min 后得到成型颗粒，取出在 150℃ 下干燥 10h 即得到空气净化复合催化剂颗粒。

经 BET 测试（见表 1），表明所制备的复合催化剂前驱体和复合催化剂颗粒比表面积较大。

颗粒性能测试方法同实施例 1，其检测结果见表 2。

实施例 3

在 285g 纯水中依次加入 31.6g 高锰酸钾、17.8g 四水硫酸锰、1.2g 三水硝酸铜和 6.4g 四水硫酸铈，搅拌至充分分散和溶解后，搅拌机转速为 150r/min，在 20℃ 下反应 180min。将上述混合溶液转移至高压反应釜中，设置在 180℃ 条件下反应 2h 后取出，清洗、过滤后于 100℃ 条件下烘干 20h，即得到空气净化复合催化剂前驱体。

将上述复合催化剂前驱体、硅藻土和黏土按照质量比 1:0.2:1 混合均匀得到复合造粒粉料待用。选取 0.2mm 的氧化锆颗粒加入到圆盘造粒机中，转动速度为 10r/min 进行造粒，在造粒过程中采用水作为粘结剂，其中复合造粒粉料和水的添加质量比为 1:0.45，进行造粒操作，待颗粒平均粒径达到 1mm 时，停止加料，

收集颗粒。将上述收集到的颗粒产品加入转速为 20r/min 的滚筒干燥机中进行抛光 30min 后得到成型颗粒，取出在 180℃ 下干燥 5h 即得到空气净化复合催化剂颗粒。

经 BET 测试（见表 1），表明所制备的复合催化剂前驱体和复合催化剂颗粒比表面积较大。

颗粒性能测试方法同实施例 1，其检测结果见表 2。

实施例 4

在 1470g 纯水中依次加入 223.7g 高锰酸钾、17.2g 六水硝酸锰、7.3g 三水硝酸铜和 10.6g 六水氯化铈，搅拌至充分分散和溶解后，搅拌机转速为 800r/min，在 80℃ 下反应 50min。将上述混合溶液转移至高压反应釜中，设置在 200℃ 条件下反应 0.5h 后取出，清洗、过滤后于 120℃ 条件下烘干 15h，即得到空气净化复合催化剂前驱体。

将上述复合催化剂前驱体、氧化铝和黏土按照质量比 1:0.8:0.2 混合均匀得到复合造粒粉料待用。选取 0.4mm 的氧化铝颗粒加入到圆盘造粒机中，转动速度为 20r/min 进行造粒，在造粒过程中采用水作为粘结剂，其中复合造粒粉料和水的添加质量比为 1:0.4，进行造粒操作，待颗粒平均粒径达到 5mm 时，停止加料，收集颗粒。将上述收集到的颗粒产品加入转速为 25r/min 的滚筒干燥机中进行抛光 80min 后得到成型颗粒，取出在 60℃ 下干燥 30h 即得到空气净化复合催化剂颗粒。

经 BET 测试（见表 1），表明所制备的复合催化剂前驱体和复合催化剂颗粒比表面积较大。

颗粒性能测试方法同实施例 1，其检测结果见表 2。

实施例 5

在 2145g 纯水中依次加入 28.4g 高锰酸钾、20.1g 六水硝酸锰、10.2g 二水氯化铜和 12.8g 四水硫酸铈, 搅拌至充分分散和溶解后, 搅拌机转速为 300r/min, 在 60℃ 下反应 100min。将上述混合溶液转移至高压反应釜中, 设置在 120℃ 条件下反应 15h 后取出, 清洗、过滤后于 150℃ 条件下烘干 10h, 即得到空气净化复合催化剂前驱体。

将上述复合催化剂前驱体、活性炭和黏土按照质量比 1:1:0.5 混合均匀得到复合造粒粉料待用。选取 9mm 的氧化铝颗粒加入到圆盘造粒机中, 转动速度为 30r/min 进行造粒, 在造粒过程中采用水作为粘结剂, 其中复合造粒粉料和水的添加质量比为 1:0.35, 进行造粒操作, 待颗粒平均粒径达到 10mm 时, 停止加料, 收集颗粒。将上述收集到的颗粒产品加入转速为 35r/min 的滚筒干燥机中进行抛光 100min 后得到成型颗粒, 取出在 120℃ 下干燥 15h 即得到空气净化复合催化剂颗粒。

经 BET 测试 (见表 1), 表明所制备的复合催化剂前驱体和复合催化剂颗粒比表面积较大。

颗粒性能测试方法同实施例 1, 其检测结果见表 2。

对比例 1 (无高温高压反应过程)

在 1708g 纯水中依次加入 39.5g 高锰酸钾、19.8g 四水氯化锰、12.5g 五水硫酸铜和 13.6g 六水硝酸铈, 搅拌至充分分散和溶解后, 搅拌机转速为 10r/min, 在 0℃ 下反应 300min 后, 清洗、过滤后于 60℃ 条件下烘干 30h, 即得到空气净化复合催化剂前驱体。

将上述复合催化剂前驱体、二氧化硅和黏土按照质量比 1:2:1 混合均匀得到复合造粒粉料待用。选取 0.1mm 的氧化铝颗粒加入到圆盘造粒机中，转动速度为 60r/min 进行造粒，在造粒过程中采用水作为粘结剂，其中复合造粒粉料和水的添加质量比为 1:0.2，进行造粒操作，待颗粒平均粒径达到 0.2mm 时，停止加料，收集颗粒。将上述收集到的颗粒产品加入转速为 40r/min 的滚筒干燥机中进行抛光 10min 后得到成型颗粒，取出在 200℃ 下干燥 1h 即得到空气净化复合催化剂颗粒。

经 BET 测试（见表 1），表明所制备的复合催化剂前驱体和复合催化剂颗粒比表面积较小。

颗粒性能测试方法同实施例 1，其检测结果见表 2。

对比例 2 (无掺杂成分)

在 1708g 纯水中依次加入 39.5g 高锰酸钾和 19.8g 四水氯化锰，搅拌至充分分散和溶解后，搅拌机转速为 10r/min，在 0℃ 下反应 300min。将上述混合溶液转移至高压反应釜中，设置在 150℃ 条件下反应 16h 后取出，清洗、过滤后于 60℃ 条件下烘干 30h，即得到空气净化复合催化剂前驱体。

将上述复合催化剂前驱体、二氧化硅和黏土按照质量比 1:2:1 混合均匀得到复合造粒粉料待用。选取 0.1mm 的氧化铝颗粒加入到圆盘造粒机中，转动速度为 60r/min 进行造粒，在造粒过程中采用水作为粘结剂，其中复合造粒粉料和水的添加质量比为 1:0.2，进行造粒操作，待颗粒平均粒径达到 0.2mm 时，停止加料，收集颗粒。将上述收集到的颗粒产品加入转速为 40r/min 的滚筒干燥机中进行抛光 10min 后得到成型颗粒，取出在 200℃ 下干燥 1h 即得到空气净化复合催化剂颗粒。

经 BET 测试（见表 1），表明所制备的复合催化剂前驱体和复合催化剂颗粒比表面积较大。

颗粒性能测试方法同实施例 1，其检测结果见表 2。

对比例 3 (造粒过程无辅料添加)

在 1708g 纯水中依次加入 39.5g 高锰酸钾、19.8g 四水氯化锰、12.5g 五水硫酸铜和 13.6g 六水硝酸铈，搅拌至充分分散和溶解后，搅拌机转速为 10r/min，在 0℃ 下反应 300min。将上述混合溶液转移至高压反应釜中，设置在 150℃ 条件下反应 16h 后取出，清洗、过滤后于 60℃ 条件下烘干 30h，即得到空气净化复合催化剂前驱体。

将上述复合催化剂前驱体和黏土按照质量比 1:1 混合均匀得到复合造粒粉料待用。选取 0.1mm 的氧化铝颗粒加入到圆盘造粒机中，转动速度为 60r/min 进行造粒，在造粒过程中采用水作为粘结剂，其中复合催化剂前驱体和水的添加质量比为 1:0.2，进行造粒操作，待颗粒平均粒径达到 0.2mm 时，停止加料，收集颗粒。将上述收集到的颗粒产品加入转速为 40r/min 的圆盘造粒机中进行抛光 10min 后得到成型颗粒，取出在 200℃ 下干燥 3h 即得到空气净化复合催化剂颗粒。

经 BET 测试（见表 1），表明所制备的复合催化剂前驱体和复合催化剂颗粒比表面积不大。

颗粒性能测试方法同实施例 1，其检测结果见表 2。

对比例 4 (物料配比对比例)

在 2145g 纯水中依次加入 1.58g 高锰酸钾、20.1g 六水硝酸锰、10.2g 二水氯化铜和 12.8g 四水硫酸铈，其反应物料的固液比为 1:36，搅拌至充分分散和

溶解后，搅拌机转速为 300r/min，在 60℃下反应 100min。将上述混合溶液转移至高压反应釜中，设置在 120℃条件下反应 15h 后取出，清洗、过滤后于 150℃条件下烘干 10h，即得到空气净化复合催化剂前驱体。

将上述复合催化剂前驱体、活性炭和黏土按照质量比 1:1:0.5 混合均匀得到复合造粒粉料待用。选取 9mm 的氧化铝颗粒加入到圆盘造粒机中，转动速度为 30r/min 进行造粒，在造粒过程中采用水作为粘结剂，其中复合造粒粉料和水的添加质量比为 1:0.35，进行造粒操作，待颗粒平均粒径达到 10mm 时，停止加料，收集颗粒。将上述收集到的颗粒产品加入转速为 35r/min 的滚筒干燥机中进行抛光 100min 后得到成型颗粒，取出在 120℃下干燥 15h 即得到空气净化复合催化剂颗粒。

经 BET 测试（见表 1），表明所制备的复合催化剂前驱体和复合催化剂颗粒比表面积较大。

颗粒性能测试方法同实施例 1，其检测结果见表 2。

对比例 5 (物料配比对比例)

在 2145g 纯水中依次加入 28.4g 高锰酸钾、20.1g 六水硝酸锰、0.17g 二水氯化铜和 12.8g 四水硫酸铈，其反应物料的固液比为 1:36，搅拌至充分分散和溶解后，搅拌机转速为 300r/min，在 60℃下反应 100min。将上述混合溶液转移至高压反应釜中，设置在 120℃条件下反应 15h 后取出，清洗、过滤后于 150℃条件下烘干 10h，即得到空气净化复合催化剂前驱体。

将上述复合催化剂前驱体、活性炭和黏土按照质量比 1:1:0.5 混合均匀得到复合造粒粉料待用。选取 9mm 的氧化铝颗粒加入到圆盘造粒机中，转动速度为 30r/min 进行造粒，在造粒过程中采用水作为粘结剂，其中复合造粒粉料和水的

添加质量比为 1:0.35，进行造粒操作，待颗粒平均粒径达到 10mm 时，停止加料，收集颗粒。将上述收集到的颗粒产品加入转速为 35r/min 的滚筒干燥机中进行抛光 100min 后得到成型颗粒，取出在 120℃ 下干燥 15h 即得到空气净化复合催化剂颗粒。

经 BET 测试（见表 1），表明所制备的复合催化剂前驱体和复合催化剂颗粒比表面积较大。

颗粒性能测试方法同实施例 1，其检测结果见表 2。

表 1：复合催化剂前驱体和复合催化剂颗粒的比表面积表

样品信息	比表面积 (m ² /g)	
	复合催化剂前驱体	复合催化剂颗粒
实施例 1	123	464
实施例 2	109	546
实施例 3	97	451
实施例 4	131	413
实施例 5	135	788
对比例 1	8	37
对比例 2	87	441
对比例 3	93	211
对比例 4	92	587
对比例 5	90	754

表 2：复合催化剂颗粒空气净化性能检测结果表

样品	甲醛	臭氧	TVOC	苯	甲苯	二甲苯
实施例 1	95%	95%	98%	99%	99%	99%
实施例 2	93%	91%	98%	99%	98%	99%
实施例 3	91%	88%	99%	98%	99%	97%
实施例 4	88%	92%	99%	96%	98%	99%
实施例 5	90%	86%	97%	99%	96%	99%
对比例 1	24%	17%	21%	26%	27%	22%
对比例 2	40%	23%	20%	28%	29%	30%
对比例 3	46%	52%	47%	57%	53%	61%
对比例 4	16%	9%	23%	19%	16%	21%
对比例 5	62%	59%	67%	56%	51%	68%

以上内容仅为本发明的较佳实施例，对于本领域的普通技术人员，依据本发明的思想，在具体实施方式及应用范围上均会有改变之处，本说明书内容不应理解为对本发明的限制。

权利要求书

1. 一种空气净化复合催化剂，其特征在于，所述空气净化复合催化剂材料包括锰氧化物复合铜氧化物和铈氧化物。

2. 根据权利要求 1 所述的空气净化复合催化剂，其中，锰氧化物、铜氧化物和铈氧化物中 Mn^{II} 、 Cu^{II} 和 Ce^{III} 的摩尔比为 $(0.2-2): (0.05-1): (0.05-1)$ ，优选为 $(0.5-1.5): (0.05-0.5): (0.1-0.5)$ 。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的空气净化复合催化剂，其中，所述空气净化复合催化剂还包括辅料和黏土，所述辅料选用无机多孔材料。

4. 根据权利要求 3 所述的空气净化复合催化剂，其中，所述无机多孔材料包括活性炭、分子筛、二氧化硅、二氧化钛、沸石、氧化铝、凹凸棒土、海泡石、高岭土、蒙脱石、硅藻土中的一种或多种。

5. 一种权利要求 1-4 任一项所述的空气净化复合催化的制备方法，包括如下步骤：

将氧化剂、 Mn^{II} 盐、 Cu^{II} 盐和 Ce^{III} 盐溶解到溶剂中得到混合液，进行搅拌反应之后得到前驱体溶液，将所述前驱体溶液经过高温高压反应之后再过滤、清洗、干燥，得到粉末状复合催化剂前驱体；

将所述粉末状复合催化剂前驱体与辅料及黏土混合均匀得到复合造粒粉料；

将所述复合造粒原料经过成型处理后得到所述空气净化复合催化剂。

6. 根据权利要求 5 所述的空气净化复合催化剂的制备方法，其中，所述的氧化剂选用高锰酸锂、高锰酸钠、高锰酸钾、高锰酸铵、高氯酸，芬顿试剂中的任意一种或多种。

7. 根据权利要求 5 或 6 所述的空气净化复合催化剂的制备方法，其中，所述 Mn^{II} 盐选用硫酸锰、硝酸锰、碳酸锰、氯化锰、乙酸锰中的任意一种或多种。

8. 根据权利要求 5-7 任一项所述的空气净化复合催化剂的制备方法，其中，

所述的 Cu^{II} 盐选用硫酸铜、硝酸铜、氯化铜中的任意一种或多种。

9. 根据权利要求 5-8 任一项所述的空气净化复合催化剂的制备方法, 其中, 所述 Ce^{III} 盐选用硝酸铈、硫酸铈、氯化铈、硝酸铈铵中一种或多种。

10. 根据权利要求 5-9 任一项所述的空气净化复合催化剂的制备方法, 其中, 氧化剂、 Mn^{II} 盐、 Cu^{II} 盐和 Ce^{III} 盐的投料摩尔比为 $(0.5-3) : (0.2-2) : (0.05-1) : (0.05-1)$, 其中优选为 $(1-2.5) : (0.5-1.5) : (0.05-0.5) : (0.1-0.5)$ 。

11. 根据权利要求 5-10 任一项所述的空气净化复合催化剂的制备方法, 其中, 所述的溶剂选用水。

12. 根据权利要求 5-11 任一项所述的空气净化复合催化剂的制备方法, 其中, 所述的搅拌反应中氧化剂、 Mn^{II} 盐、 Cu^{II} 盐和 Ce^{III} 盐四种固体与溶剂的总固液比质量为 $1 : (5-30)$, 其中优选为 $1 : (8-18)$ 。

13. 根据权利要求 5-12 所述的空气净化复合催化剂的制备方法, 其中, 所述的搅拌反应温度为 $0-100^{\circ}\text{C}$, 其中优选为 $10-80^{\circ}\text{C}$ 。

14. 根据权利要求 5-13 任一项所述的空气净化复合催化剂的制备方法, 其中, 所述的搅拌反应时间为 $10-300\text{min}$, 优选为 $20-180\text{min}$ 。

15. 根据权利要求 5-14 任一项所述的空气净化复合催化剂的制备方法, 其中, 所述的搅拌反应中搅拌速率为 $10-1000\text{r/min}$, 优选为 $100-800\text{r/min}$ 。

16. 根据权利要求 5-15 任一项所述的空气净化复合催化剂的制备方法, 其中, 所述的高温高压反应温度为 $100-200^{\circ}\text{C}$, 优选为 $120-190^{\circ}\text{C}$ 。

17. 根据权利要求 5-16 任一项所述的空气净化复合催化剂的制备方法, 其中, 所述的高温高压反应压力为 $0.3-3$ 兆帕, 其中优选为 $0.4-2$ 兆帕。

18. 根据权利要求 5-17 任一项所述的空气净化复合催化剂的制备方法, 其中, 所述的高温高压反应时间为 $0.5-30\text{h}$, 其中优选为 $2-24\text{h}$ 。

19. 根据权利要求 5-18 任一项所述的空气净化复合催化剂的制备方法，其中，所述的干燥温度为 60-300℃，优选为 100-200℃。

20. 根据权利要求 5-19 任一项所述的空气净化复合催化剂的制备方法，其中，所述的干燥时间为 3-30h，优选为 5-24h。

21. 根据权利要求 5-20 任一项所述的空气净化复合催化剂的制备方法，其中，所述的辅料选用无机多孔材料，可以选用活性炭、分子筛、二氧化硅、硅微粉、二氧化钛、沸石、氧化铝、凹凸棒土、海泡石、高岭土、蒙脱石、硅藻土中的一种或多种。

22. 根据权利要求 5-21 任一项所述的空气净化复合催化剂的制备方法，其中，所述的黏土的粒度范围为 200-600 目。

23. 根据权利要求 5-22 任一项所述的空气净化复合催化剂的制备方法，其中，所述的复合催化剂前驱体、辅料和黏土的混合质量比为 1: (0.2-2): (0.2-2)，优选为 1: (0.5-1.5): (0.4-1.6)。

24. 根据权利要求 5-23 任一项所述的空气净化复合催化剂的制备方法，其中，所述成型处理包括如下步骤：将球形颗粒种子加入造粒机中，在一定转速下加入所述复合造粒粉料和粘结剂，进行造粒和抛光处理得到成型颗粒，最后烘干得到球形的空气净化复合催化剂。

25. 根据权利要求 5-24 任一项所述的空气净化复合催化剂的制备方法，其中，所述的球形颗粒种子选用化学惰性的无机材料颗粒，优选氧化铝、氧化硅、氧化钙和氧化锆。

26. 根据权利要求 5-25 任一项所述的空气净化复合催化剂的制备方法，其中，所述的球形颗粒种子的粒径范围为 0.1-9mm，优选为 0.5-8mm。

27. 根据权利要求 5-26 任一项所述的空气净化复合催化剂的制备方法，其

中，所述的造粒中造粒机转速为 10-60r/min，优选为 10-40 r/min。

28. 根据权利要求 5-27 任一项所述的空气净化复合催化剂的制备方法，其中，所述的抛光中造粒机的转速为 20-40 r/min。

29. 根据权利要求 5-28 任一项所述的空气净化复合催化剂的制备方法，其中，所述的抛光的时间为 10-100min。

30. 根据权利要求 5-23 任一项所述的空气净化复合催化剂的制备方法，其中，所述成型处理包括如下步骤：将所述复合造粒粉料和粘结剂混合均匀，并将其加入至挤压成型机物料仓内待用；开启挤压成型机进行造粒；将所得到的颗粒烘干即得到球形的空气净化复合催化剂。

31. 根据权利要求 5-30 任一项所述的空气净化复合催化剂的制备方法，其中，所述的粘结剂选用水、无毒有机溶剂、胶水中的一种或多种。

32. 根据权利要求 5-31 任一项所述的空气净化复合催化剂的制备方法，其中，所述的造粒过程中复合造粒粉料和粘结剂的质量比为 1: (0.2-1.2)，优选为 1: (0.25-1.0)。

33. 根据权利要求 5-32 任一项所述的空气净化复合催化剂的制备方法，其中，所述的成型颗粒烘干温度为 60-300℃，优选为 100-200℃。

34. 根据权利要求 5-33 任一项所述的空气净化复合催化剂的制备方法，其中，所述的成型颗粒烘干时间为 1-30h，优选为 3-24h。

35. 根据权利要求 5-34 任一项所述的空气净化复合催化剂的制备方法，其中，所述的成型颗粒直径范围为 0.2-10.2mm。

36. 一种根据权利要求 1-4 任一项所述空气净化复合催化剂在室内、车内、机舱、船舱中甲醛、臭氧和 TVOC 净化的应用。

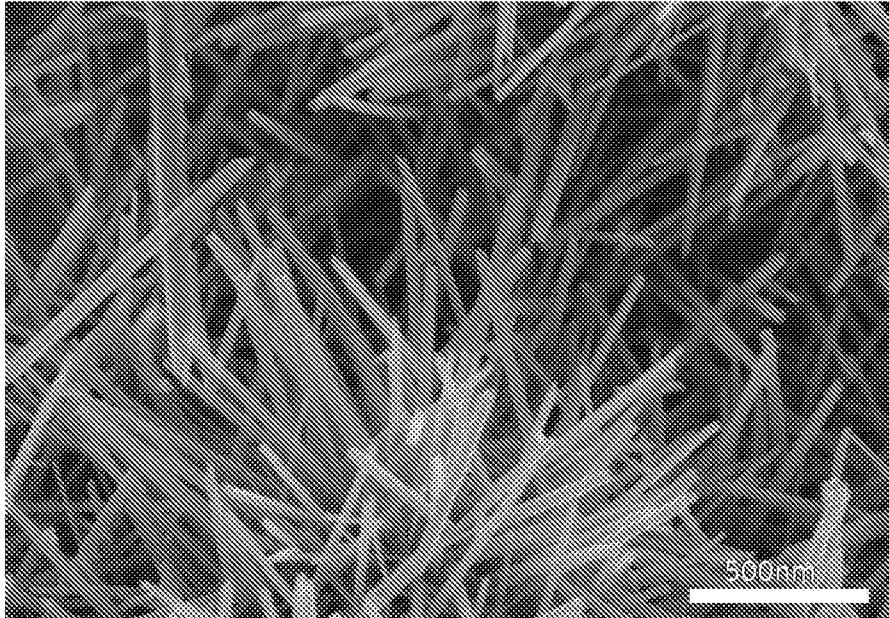


图 1

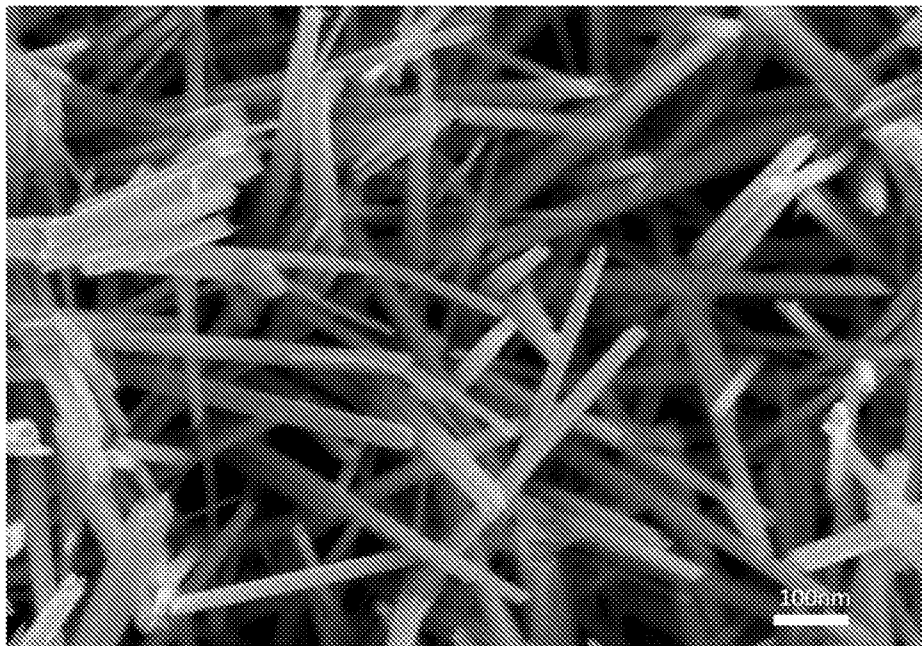


图 2

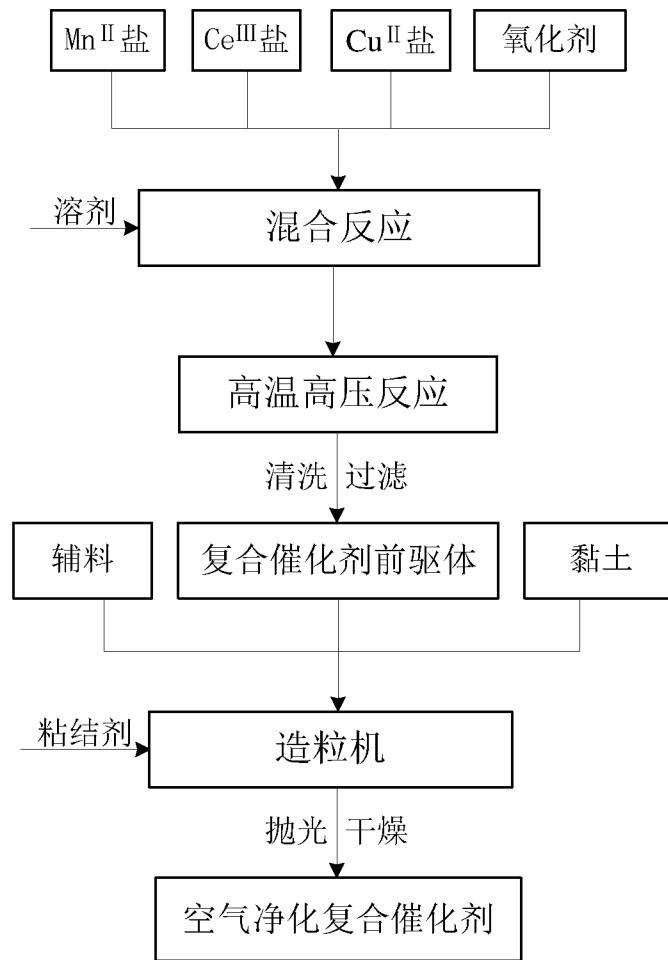


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/105713

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/889 (2006.01) i; B01J 29/00 (2006.01) i; B01D 53/85 (2006.01) i; B01D 53/44 (2006.01) i; B01D 53/72 (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 23/-; B01J 29/-; B01D 53/-

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, CNTXT, CNKI, VEN, BAIDU, WANFANG, CHAOXING DUXIU: 空气, 净化, 锰, 铜, 铈, 水热, 高温, 高压, 催化, VOC, 甲醛, 苯, 臭氧, 氮氧化物, air, purif+, Mn, Cu, Ce, copper, manganese, cerium, hydrothermal, high temperature, high pressure, catalyst, volatile organic compound, formaldehyde, benzene, ozone, nitrogen oxides, oxides of nitrogen

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 105727985 A (CHINA BUILDING MATERIALS ACADEMY), 06 July 2016 (06.07.2016), description, paragraphs 5-19, and embodiment 6	1-36
X	CN 105879901 A (WAN, Haiying), 24 August 2016 (24.08.2016), description, paragraphs 7-14	1-4, 36
X	CN 104941578 A (ZHANGZHOU YUCHENG NEW MATERIAL CO., LTD.), 30 September 2015 (30.09.2015), description, paragraphs 5-9	1-4, 36
X	CN 105903464 A (TAIYUAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 31 August 2016 (31.08.2016), description, paragraphs 7-13	1-2, 36
PX	CN 106334565 A (HANGZHOU TAIHE ZHIZAO ELECTRICAL APPLIANCE CO., LTD.), 18 January 2017 (18.01.2017), description, paragraphs 10-45	1-36

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>
---	---

<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p style="text-align: center;">28 December 2017</p>	<p>Date of mailing of the international search report</p> <p style="text-align: center;">19 January 2018</p>
<p>Name and mailing address of the ISA</p> <p>State Intellectual Property Office of the P. R. China</p> <p>No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao</p> <p>Haidian District, Beijing 100088, China</p> <p>Facsimile No. (86-10) 62019451</p>	<p>Authorized officer</p> <p style="text-align: center;">YANG, Xiujuan</p> <p>Telephone No. (86-10) 62085013</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/105713

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105727985 A	06 July 2016	None	
CN 105879901 A	24 August 2016	None	
CN 104941578 A	30 September 2015	None	
CN 105903464 A	31 August 2016	None	
CN 106334565 A	18 January 2017	None	

<p>A. 主题的分类</p> <p>B01J 23/889(2006.01)i; B01J 29/00(2006.01)i; B01D 53/85(2006.01)i; B01D 53/44(2006.01)i; B01D 53/72(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>B01J23/-;B01J29/-;B01D53/-</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>CNABS, CNTXT, CNKI, VEN, 百度, 万方, 超星读秀:空气, 净化, 锰, 铜, 铈, 水热, 高温, 高压, 催化, VOC, 甲醛, 苯, 臭氧, 氮氧化物, air, purif+, Mn, Cu, Ce, copper, manganese, cerium, hydrothermal, high temperature, high pressure, catalyst, volatile organic compound, formaldehyde, benzene, ozone, nitrogen oxides, oxides of nitrogen</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 105727985 A (中国建筑材料科学研究总院) 2016年 7月 6日 (2016 - 07 - 06) 说明书第5-19段, 实施例6</td> <td>1-36</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 105879901 A (碗海鹰) 2016年 8月 24日 (2016 - 08 - 24) 说明书第7-14段</td> <td>1-4, 36</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 104941578 A (漳州市宇诚新型材料有限公司) 2015年 9月 30日 (2015 - 09 - 30) 说明书第5-9段</td> <td>1-4, 36</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 105903464 A (太原理工大学) 2016年 8月 31日 (2016 - 08 - 31) 说明书第7-13段</td> <td>1-2, 36</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 106334565 A (杭州钛合智造电器有限公司) 2017年 1月 18日 (2017 - 01 - 18) 说明书第10-45段</td> <td>1-36</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 “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 105727985 A (中国建筑材料科学研究总院) 2016年 7月 6日 (2016 - 07 - 06) 说明书第5-19段, 实施例6	1-36	X	CN 105879901 A (碗海鹰) 2016年 8月 24日 (2016 - 08 - 24) 说明书第7-14段	1-4, 36	X	CN 104941578 A (漳州市宇诚新型材料有限公司) 2015年 9月 30日 (2015 - 09 - 30) 说明书第5-9段	1-4, 36	X	CN 105903464 A (太原理工大学) 2016年 8月 31日 (2016 - 08 - 31) 说明书第7-13段	1-2, 36	PX	CN 106334565 A (杭州钛合智造电器有限公司) 2017年 1月 18日 (2017 - 01 - 18) 说明书第10-45段	1-36
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
X	CN 105727985 A (中国建筑材料科学研究总院) 2016年 7月 6日 (2016 - 07 - 06) 说明书第5-19段, 实施例6	1-36																		
X	CN 105879901 A (碗海鹰) 2016年 8月 24日 (2016 - 08 - 24) 说明书第7-14段	1-4, 36																		
X	CN 104941578 A (漳州市宇诚新型材料有限公司) 2015年 9月 30日 (2015 - 09 - 30) 说明书第5-9段	1-4, 36																		
X	CN 105903464 A (太原理工大学) 2016年 8月 31日 (2016 - 08 - 31) 说明书第7-13段	1-2, 36																		
PX	CN 106334565 A (杭州钛合智造电器有限公司) 2017年 1月 18日 (2017 - 01 - 18) 说明书第10-45段	1-36																		
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期																			
2017年 12月 28日	2018年 1月 19日																			
ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员																			
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	杨秀娟																			
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-10)62085013																			

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/105713

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	105727985	A	2016年 7月 6日	无	
CN	105879901	A	2016年 8月 24日	无	
CN	104941578	A	2015年 9月 30日	无	
CN	105903464	A	2016年 8月 31日	无	
CN	106334565	A	2017年 1月 18日	无	