

(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 10 月 4 日 (04.10.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/176779 A1

(51) 国际专利分类号:

B01J 21/06 (2006.01) *B01J 35/08* (2006.01)

B01J 23/04 (2006.01) *B01J 35/10* (2006.01)

B01J 23/10 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/104494

(22) 国际申请日: 2017 年 9 月 29 日 (29.09.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201710208468.3 2017 年 3 月 31 日 (31.03.2017) CN

(71) 申请人: 南京大学 (NANJING UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路
22 号, Jiangsu 210093 (CN)。

(72) 发明人: 潘丙才 (PAN, Bingcai); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。单超 (SHAN, Chao); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。许友 (XU, You); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。杨志超 (YANG, Zhichao); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。张炜铭 (ZHANG, Weiming); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。吕路 (LV, Lu); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市迪斯卓越专利代理
事务所 (SHENZHEN DISI-ELITE INTELLECTUAL
PROPERTY AGENCY); 中国广东省深圳市福

(54) Title: MESOPOROUS OZONE OXIDATION CATALYST AND PREPARATION AND USAGE METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种介孔臭氧氧化催化剂及其制备和应用方法

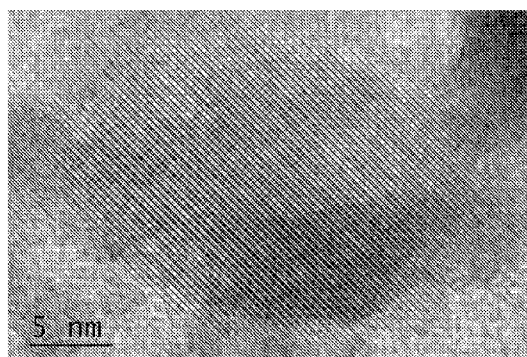


图 1

(57) Abstract: Disclosed is a mesoporous ozone oxidation catalyst and a preparation and usage method therefor. The mesoporous ozone oxidation catalyst contains cerium, titanium, zirconium, and oxygen, is millimetre-sized mesoporous spherical particles, has a unique crystal structure, and also has a durable and stable catalytic activity, excellent hydromechanic properties, a porous structure, compressive strength, acid and alkali resistance/ligand stability, oxidation resistance and thermal stability, and can significantly increase the degree of mineralization of ozone oxidation. The valence state and composition of the active ingredients remain the same after repeated reuse. The preparation method therefor involves preparing the millimeter-sized mesoporous titanium-zirconium complex spheres by means of a calcium alginate template, and then compounding the cerium element and the titanium-zirconium complex by means of impregnation. The catalyst can be used in a fixed-bed or fluidized bed reactor for treating waste water, and can be thermally regenerated when pollutants accumulate.

(57) 摘要: 一种介孔臭氧氧化催化剂及其制备和应用方法。该介孔臭氧氧化催化剂含铈、钛、锆、氧, 为毫米级介孔球形颗粒, 具有独特的晶相结构, 同时具有持久稳定的催化活性、优良的流体力学特性、孔结构、抗压强度、耐酸碱/配体稳定性、耐氧化性和热稳定性, 可显著提高臭氧氧化的矿化程度, 反复回用后活性成分价态组成不变。其制备方法为, 通过海藻酸钙模板法制备毫米级介孔钛锆复合物小球, 再通过浸渍法将铈元素与钛锆复合物复合而制得。该催化剂可应用于固定床或流化床反应器处理废水, 污染物积累时可进行热再生。

田 区 香 蜜 湖 街 道 紫 竹 七 道 中 国 经 贸 大 厦
22楼F, Guangdong 518000 (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。

(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))。

一种介孔臭氧氧化催化剂及其制备和应用方法

技术领域

[0001] 本发明属于水处理技术领域，更具体地说，涉及一种介孔臭氧氧化催化剂及其制备和应用方法。

背景技术

[0002] 随着当今水污染问题引起日益关注，水污染控制愈发受到重视，废水在排放前必须进行深度处理以达到排放标准。臭氧氧化技术现在日渐普遍用于废水处理的末端，用于深度降解废水中的有机污染物。但是，臭氧氧化普遍存在污染物矿化程度低的问题，不仅不利于化学需氧量（COD）的达标，且部分有机物的不完全降解产生的中间产物可能具有更高的毒性，造成废水的毒性反而升高。因此，有机物的彻底矿化成为臭氧氧化的最理想目标，设法提高臭氧氧化过程的有机污染物矿化程度具有重要的意义。

[0003] 臭氧氧化主要有两种机理，一种为直接氧化机理，即臭氧直接与污染物反应；另一种为间接氧化机理，即臭氧先转化为羟基自由基等活性氧物种再与污染物反应。由于直接氧化具有高度的选择性，故降解的矿化程度低，而通过羟基自由基氧化具有非选择性，且羟基自由基的氧化能力较臭氧更强，所以矿化程度高。为了提高臭氧转化为羟基自由基的效率，提高污染物降解的矿化程度，有必要开发高效的臭氧氧化催化剂。为避免引入二次污染，开发高效的非均相催化剂尤为重要。

[0004] 科技文献中广泛报道了多种非均相臭氧氧化催化剂，具有较高的催化活性，但大多数为粉体催化剂，粒径在纳米和微米级别，在实际应用中流体阻

力大，处理后与液体分离难度大，不利于工业级反应器的设计；目前使用比较广泛的陶粒、陶瓷基臭氧氧化催化剂一般可达到毫米级别粒径，但其孔结构较为缺乏，比表面和孔容积一般较小；活性炭、高分子聚合物等碳基催化剂在强氧化环境中会逐渐发生质量损失，稳定性不足；分子筛基催化剂由于含有硅、铝等元素，耐酸耐碱特性难以同时满足，自身稳定性较差，且容易释放有毒有害元素。

发明内容

[0005] 针对现有废水处理中臭氧氧化催化剂的流体力学性能差、催化效率低的问题，本发明提供了一种介孔臭氧氧化催化剂及其制备和应用方法。本发明的一种介孔臭氧氧化催化剂具有较好的催化活性、持久活性好、流体力学特性、孔结构、耐酸碱/配体稳定性、耐氧化性、机械强度和热稳定性；本发明的介孔臭氧氧化催化剂的制备工艺灵活，通过模板法可以对介孔臭氧氧化催化剂的物理结构进行调控；本发明的介孔臭氧氧化催化剂的应用方法，适用于运行成本低廉的固定床或流化床反应器，污染物降解效率高，显著提高废水中污染物的矿化程度。

[0006] 为解决上述问题，本发明采用如下的技术方案：

[0007] 一种介孔臭氧氧化催化剂，催化剂为金属氧化物，所述催化剂呈固体球形颗粒状，所述催化剂的球形颗粒的直径为 0.7~1.2 mm，活性成分为铈钛锆复合氧化物，在透射电子显微镜下观察有平行的晶格条纹，条纹间距为 0.332~0.339 nm，该间距介于典型晶态氧化铈晶面间距（0.312 nm）和典型锐钛矿晶态二氧化钛晶面间距（0.352 nm）之间。

[0008] 作为本发明的进一步改进，所述催化剂中含有铈、钛、锆和氧，含有

或不含有钙，铈元素质量分数为 10%~15%，钛元素质量分数为 30%~50%，锆元素质量分数为 5%~15%，氧元素质量分数为 30%~50%，钙元素质量分数小于 2%。

[0009] 作为本发明的进一步改进，球形颗粒上具有孔，孔的平均孔径为 4.0~7.0nm，球形颗粒的比表面积为 160~200 m²/g，孔容积为 0.31~0.34cm³/g。

[0010] 作为本发明的进一步改进，所含铈元素的价态由三价和四价组成，其中三价铈占铈元素总比例的 45%~55%，球形颗粒表面具有大量的三价铈/四价铈氧化还原电对，具有优秀的催化能力。

[0011] 一种介孔臭氧氧化催化剂的制备方法，其步骤为：

[0012] (1) 制备海藻酸钙凝胶模板球：在室温下，向搅拌状态下的 CaCl₂ 水溶液中逐滴加入海藻酸钠水溶液，形成一定量凝胶球后停止滴加海藻酸钠溶液，继续搅拌 12~24 h 使模板球内部海藻酸钠溶液完全转化为海藻酸钙凝胶，水洗得到海藻酸钙凝胶模板球；

[0013] (2) 制备钛锆复合氧化物球：将步骤 (1) 中制得的海藻酸钙凝胶模板球用无水乙醇洗涤除去内部水分后，置于钛锆醇盐混合溶液中浸润 12~24 h，然后转移至异丙醇水溶液中浸泡 12~24 h，取出后在室温下干燥 24~72 h，再在 55~65℃ 温度下干燥 4~8 h，然后在 350~600 °C 温度下煅烧 3~8 h，冷却至室温后用硝酸溶液清洗，水洗，干燥，得到钛锆复合氧化物球；

[0014] (3) 浸渍：将步骤 (2) 中制得的钛锆复合氧化物球放入 Ce(NO₃)₃ 溶液中浸泡 2~8 h，然后进行过滤，将过滤后的固体粉末在 105 °C 下干燥 12~24 h，得到固体状粉末；

[0015] (4) 煅烧：将步骤 (3) 中得到的固体状粉末置于 400~500 °C 温度下煅烧 2~6 h，完成上述的一种介孔臭氧氧化催化剂的制备。

[0016] 作为本发明的进一步改进，步骤 (2) 中，所述钛锆醇盐混合溶液是

由异丙醇铈和质量分数为 70%的正丙醇锆的正丙醇溶液按体积比 2: 1~6: 1 配制而成的溶液。

[0017] 作为本发明的进一步改进, 步骤(2)中, 铈锆醇盐混合溶液的质量是海藻酸钙凝胶模板球质量的 2~8 倍, 所述异丙醇水溶液为纯水和异丙醇按体积比 (0.5~2): 1 配制的溶液。

[0018] 作为本发明的进一步改进, 步骤(3)中所述 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液浓度为 0.10~0.25 mol/L。

[0019] 一种介孔臭氧氧化催化剂的应用方法, 通过上述的一种介孔臭氧氧化催化剂的制备方法, 制备上述的一种介孔臭氧氧化催化剂, 将其放入固定床或流化床反应器中; 将废水连续或批量通入上述反应器; 将含有臭氧的气体连续或间歇通入废水中, 在介孔臭氧氧化催化剂的作用下, 使污染物降解, 将废水连续或间歇排出反应器, 介孔臭氧氧化催化剂依靠重力作用与废水分离而留在反应器内, 完成对废水的处理。

[0020] 作为本发明的进一步改进, 当催化剂上积累了污染物催化性能下降时, 将催化剂取出反应器, 经水洗和干燥后, 置于 200~500 °C 温度下焙烧 2~6 h, 冷却后再放入反应器中重新使用。

[0021] 通过透射电子显微镜 (TEM)、扫描透射电子显微镜 (STEM)、粉末 X 射线衍射 (XRD)、 N_2 吸附脱附、X 射线光电子能谱 (XPS) 测试等多种方式进行表征, 本技术方案提供的介孔臭氧氧化催化剂中有独特晶相结构的新物质生成, 本催化剂所含的氧化铈的晶相与直接煅烧制得的氧化铈晶相不同; 本催化剂不是氧化铈与铈锆复合氧化物的简单组合, 亦不是将氧化铈纳米颗粒负载于铈锆复合氧化物球纳米孔内形成的负载型催化剂, 而是生成了新的铈铈锆复合氧化物。本催化剂的催化效果不是铈锆复合氧化物球与氧化铈的效果的简单叠加,

并且其矿化程度高，可显著提高臭氧氧化的矿化程度。本催化剂具有宽广的适用范围，可在硫酸根共存条件下更高效的催化臭氧氧化污染物。本催化剂具有持久高效的催化活性，且具有较高的稳定性，即使在 pH=3 的酸性条件下反复使用也不会释放活性成分或有毒有害元素，且经反复回用后活性成分价态组成不变。

[0022] 相比于现有技术，本发明的有益效果为：

[0023] 1. 本发明的一种介孔臭氧氧化催化剂，呈毫米级球形颗粒状，水流和气流阻力小，具有良好的流体力学特性；在球形颗粒的剖面有平行的晶格条纹，表明生成了一种新的金属复合氧化物，该物质对臭氧氧化反应具有较高的催化活性，可提高臭氧转化为羟基自由基的效率，显著促进难降解污染物的矿化程度，与无催化效果相比，在本发明的介孔臭氧氧化催化剂的作用下，反应效率提高了 9~10 倍；

[0024] 2. 本发明的一种介孔臭氧氧化催化剂，具有丰富的孔结构，平均孔径 4.0~7.0 nm，属于介孔结构，比表面积达到 160~200 m²/g，孔容积达到 0.31~0.34cm³/g，有利于污染物的吸附和粒内扩散传质；

[0025] 3. 本发明的一种介孔臭氧氧化催化剂，组成成分为金属氧化物，抗压强度大于 6.5 N，具有较高的机械强度，有利于在反应器内堆积承重或碰撞条件下不发生破碎；

[0026] 4. 本发明的一种介孔臭氧氧化催化剂，成分为铈钛锆复合氧化物，具有高度的耐酸/碱/配体的稳定性，在广泛的 pH 范围（2~12）内以及水中草酸等配体共存条件下不溶解，自身活性成分不溶出，不释放有毒有害元素，不会对处理后的污水造成二次污染；

[0027] 5. 本发明的一种介孔臭氧氧化催化剂，活性组分为铈钛锆复合氧化

物，具有持久活性，在长期或反复使用过程中催化性能基本保持稳定；

[0028] 6. 本发明的一种介孔臭氧氧化催化剂，主要成分铈钛锆复合氧化物属于无机氧化物，具有高度耐氧化性，在羟基自由基和臭氧强氧化环境中自身结构和性能不发生明显改变；

[0029] 7. 本发明的一种介孔臭氧氧化催化剂，主要成分铈钛锆复合氧化物属于无机氧化物，且本身经过高温煅烧制备而成，具有较高的热稳定性，在空气氛围中加热到 500℃ 不发生明显改变，有利于催化剂热再生；

[0030] 8. 本发明的一种介孔臭氧氧化催化剂的制备方法，工艺灵活，通过在限定范围内改变钛锆醇盐混合溶液比例、煅烧温度、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 浸渍液浓度等参数可对臭氧氧化催化剂的孔结构、活性组分含量和抗压强度等特性进行调控；

[0031] 9. 本发明的一种介孔臭氧氧化催化剂的应用方法，适用于运行成本低廉的固定床或流化床反应器，污染物降解效率高，显著提高废水中污染物的矿化程度，且催化剂积累难降解有机物性能下降时可进行热再生。

附图说明

[0032] 图 1 为本发明实施例 1 中制备的介孔臭氧氧化催化剂在透射电子显微镜下的晶格条纹；

[0033] 图 2 为本发明实施例 1 中制备的介孔臭氧氧化催化剂及其对照材料研磨后的 X 射线衍射 (XRD) 图谱；

[0034] 图 3 为本发明实施例 4 中草酸浓度与反应时间的关系曲线图；

[0035] 图 4 为本发明实施例 5 中草酸浓度与反应时间的关系曲线图；

[0036] 图 5 为本发明实施例 6 中草酸浓度与反应时间的关系曲线图；

[0037] 图 6 为本发明实施例 7 中介孔臭氧氧化催化剂反复回用催化臭氧氧化

草酸的 8 轮过程中草酸浓度与反应时间的关系曲线图；

[0038] 图 7 为本发明实施例 8 中草酸浓度与反应时间的关系曲线图；

[0039] 图 8 为本发明实施例 8 中电子顺磁共振（EPR）图谱。

具体实施方式

[0040] 下面结合附图对本发明进行详细描述。

实施例 1

[0041] 介孔臭氧氧化催化剂的制备和表征

[0042] (1) 海藻酸钙凝胶模板球的制备：在室温下，使用针头内径为 0.41 mm 的注射器向 0.27 mol/L 的 CaCl_2 水溶液中逐滴加入质量分数为 1.0% 的海藻酸钠水溶液，使用注射泵将注射流量控制在 4.5 mL/h，形成凝胶球后继续搅拌 24 h，水洗得到海藻酸钙凝胶模板球；

[0043] (2) 钛锆复合氧化物球的制备：将步骤（1）中制得的海藻酸钙凝胶模板球用无水乙醇洗涤后，置于钛锆醇盐混合溶液中浸润 24 h，然后转移至异丙醇水溶液中浸泡 12 h，取出后在室温下干燥 48 h，60 °C 干燥 6 h，然后在 500 °C 温度下煅烧 5 h，冷却至室温用 0.1 mol/L 硝酸清洗，水洗，60 °C 干燥 12 h，得到到钛锆复合氧化物球，所述钛锆醇盐混合溶液是由异丙醇钛(IV)和质量分数为 70% 的正丙醇锆(IV)的正丙醇溶液按体积比 5: 1 配制而成的溶液，钛锆醇盐混合溶液的质量是海藻酸钙凝胶小球质量的 5 倍，所述异丙醇水溶液为纯水和异丙醇按体积比 1: 1 配制的溶液；

[0044] (3) 浸渍：将步骤（2）中制得的钛锆复合氧化物球在 0.14 mol/L 的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中浸泡 5 h，过滤后 105 °C 干燥 12 h；

[0045] (4) 将步骤(3)中得到的固体状粉末置于 450 °C 温度下煅烧 3 h, 得到球形介孔铈钛锆复合氧化物臭氧氧化催化剂。

[0046] 制得的臭氧氧化催化剂为球形颗粒, 直径分布在 0.8~1.0 mm 之间, 通过 N₂ 吸附脱附表征, 测得比表面积 179.9 m²/g, 孔容积 0.323 cm³/g, 平均孔径为 5.04 nm, 使用颗粒强度测试仪随机选取 10 个颗粒测试取平均值, 抗压强度为 7.6 N。通过扫描电子显微镜观察研磨的催化剂样品, 进行能谱测试, 结果表明含有铈、钛、锆、氧、钙元素, 五种元素质量分数分别为 12.1%, 37.9%, 9.3%, 39.7%, 1.0%, 其中含有少量的钙为海藻酸钙模板中的钙在硝酸清洗过程中的少量残留所致; 将制得的催化剂的球形颗粒剖开, 在扫描电子显微镜下观察剖面, 通过沿直径进行能谱扫描, 铈、钛、锆、氧四种元素都均匀分布于整个剖面。通过 X 射线光电子能谱 (XPS, 下同) 表征, 铈元素的价态由三价和四价组成, 其中三价所占比例为 49%。在透射电子显微镜下观察, 如图 1 所示, 有平行的晶格条纹, 条纹间距为 0.336 nm, 说明制得的臭氧氧化催化剂中有独特晶相结构的新物质生成。

[0047] 将上述制得的臭氧氧化催化剂研磨进行粉末 X 射线衍射 (XRD, 下同) 检测, 结果如图 2 (B) 所示, 并无明显的衍射峰。在 450 °C 温度下将 Ce(NO₃)₃ 煅烧 3 h 制得的氧化铈粉末的 XRD 图谱如图 2 (A) 所示, 表现出明显的二氧化铈晶型, 与 JCPDF 卡片 34-0394 相符。将上述氧化铈粉末与步骤(2)中制得的钛锆复合氧化物球研磨所得粉末两者按照在上述臭氧氧化催化剂中的铈质量分数混合而成的粉末 XRD 图谱如图 2 (C) 所示, 仍然显示出上述二氧化铈的晶型。可见, 臭氧氧化催化剂中的氧化铈的晶相与直接煅烧制得的氧化铈晶相不同, 说明在上述钛锆复合氧化物球介孔结构中浸渍制得的臭氧氧化催化剂不是氧化铈与钛锆复合氧化物的简单组合, 而是生成了新的铈钛锆复合氧化物。

[0048] 在扫描透射显微镜 (STEM) 下观察制得的催化剂样品, 随机选取 5 块尺寸约 20 nm 见方的样品区域进行能谱扫描进行分辨率为 0.6~0.7 nm 的元素分布图的绘制, 结果表明 5 块区域均含铈、钛、锆、氧元素, 且四种元素在每个区域均匀分布。从铈元素分布图上看, 未见任何含铈的纳米颗粒的轮廓。将每个区域内的四种元素分布图导出的元素相对含量数据进行相关分析, 点数不少于 900 个, 结果显示四种元素均在 0.01 水平上两两显著相关。上述结果表明, 制得的介孔臭氧氧化催化剂不是将氧化铈纳米颗粒负载于钛锆复合氧化物球纳米孔内形成的负载型催化剂, 而是生成了新的铈钛锆复合氧化物。

[0049] 以上结果显示出发明提供的臭氧氧化催化剂具有良好的流体力学特性、孔结构、机械强度和热稳定性, 且制得的臭氧氧化催化剂中有新物质生成, 具有独特的晶相结构, 不是氧化铈与钛锆复合氧化物的简单组合, 亦不是将氧化铈纳米颗粒负载于钛锆复合氧化物球纳米孔内形成的负载型催化剂, 而是生成了新的铈钛锆复合氧化物。

实施例 2

[0050] 介孔臭氧氧化催化剂的制备和表征

[0051] (1) 海藻酸钙凝胶模板球的制备: 在室温下, 使用针头内径为 0.25 mm 的注射器向 0.27 mol/L 的 CaCl_2 水溶液中逐滴加入质量分数为 1.0% 的海藻酸钠水溶液, 使用注射泵将注射流量控制在 4.5 mL/h, 形成凝胶球后继续搅拌 12 h, 水洗得到海藻酸钙凝胶模板球;

[0052] (2) 钛锆复合氧化物球的制备: 将步骤 (1) 中制得的海藻酸钙凝胶模板球用无水乙醇洗涤后, 置于钛锆醇盐混合溶液中浸润 12 h, 然后转移至异丙醇水溶液中浸泡 24 h, 取出后在室温下干燥 24 h, 65℃干燥 4 h, 然后在 350

℃温度下煅烧 8 h，冷却至室温用 0.1 mol/L 硝酸清洗，水洗，60 ℃干燥 12 h，得到到钛锆复合氧化物球，所述钛锆醇盐混合溶液是由异丙醇钛(IV)和质量分数为 70%的正丙醇锆(IV)的正丙醇溶液按体积比 6: 1 配制而成的溶液，钛锆醇盐混合溶液的质量是海藻酸钙凝胶小球质量的 2 倍，所述异丙醇水溶液为纯水和异丙醇按体积比 0.5: 1 配制的溶液；

[0053] (3) 浸渍：将步骤(2)中制得的钛锆复合氧化物球在 0.25 mol/L 的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中浸泡 2 h，过滤后 105 ℃干燥 24 h；

[0054] (4) 将步骤(3)中得到的固体状粉末置于 400 ℃温度下煅烧 6 h，得到球形介孔铈钛锆复合氧化物臭氧氧化催化剂。

[0055] 制得的臭氧氧化催化剂为球形颗粒，直径分布在 0.7~0.9 mm 之间，采用和实施例 1 相同的测试方法，测得比表面积 $195.0 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔容积 $0.310 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，平均孔径为 4.09nm，抗压强度为 6.5 N。含有铈、钛、锆、氧、钙元素，五种元素质量分数分别为 15.0%，48.7%，5.2%，30.6%，0.5%；铈元素的价态由三价和四价组成，其中三价所占比例为 45%。在透射电子显微镜下观察有平行的晶格条纹，条纹间距为 0.332 nm。

实施例 3

[0056] 介孔臭氧氧化催化剂的制备和表征

[0057] (1) 海藻酸钙凝胶模板球的制备：在室温下，使用针头内径为 0.69 mm 的注射器向 0.27 mol/L 的 CaCl_2 水溶液中逐滴加入质量分数为 1.0%的海藻酸钠水溶液，使用注射泵将注射流量控制在 4.5mL/h，形成凝胶球后继续搅拌 18 h，水洗得到海藻酸钙凝胶模板球；

[0058] (2) 钛锆复合氧化物球的制备：将步骤(1)中制得的海藻酸钙凝胶

模板球用无水乙醇洗涤后，置于钛锆醇盐混合溶液中浸润 18 h，然后转移至异丙醇水溶液中浸泡 18 h，取出后在室温下干燥 72h，55℃干燥 8 h，然后在 600℃温度下煅烧 3 h，冷却至室温用 0.1 mol/L 硝酸清洗，水洗，60℃干燥 24h，得到到钛锆复合氧化物球，所述钛锆醇盐混合溶液是由异丙醇钛(IV)和质量分数为 70%的正丙醇锆(IV)的正丙醇溶液按体积比 2: 1 配制而成的溶液，钛锆醇盐混合溶液的质量是海藻酸钙凝胶小球质量的 8 倍，所述异丙醇水溶液为纯水和异丙醇按体积比 2: 1 配制的溶液；

[0059] (3) 浸渍：将步骤(2)中制得的钛锆复合氧化物球在 0.10 mol/L 的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中浸泡 8 h，过滤后 105℃干燥 16 h；

[0060] (4) 将步骤(3)中得到的固体状粉末置于 500℃温度下煅烧 2 h，得到球形介孔铈钛锆复合氧化物臭氧氧化催化剂。

[0061] 在 500℃温度下煅烧 2 h，得到球形介孔铈钛锆复合氧化物臭氧氧化催化剂。

[0062] 制得的臭氧氧化催化剂为球形颗粒，直径分布在 0.9~1.2 mm 之间，采用和实施例 1 相同的测试方法，测得比表面积 $163.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔容积 $0.338 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，平均孔径为 6.84nm，抗压强度为 10.2 N。含有铈、钛、锆、氧元素，四种元素质量分数分别为 10.2%，31.1%，14.7%，44.0%；铈元素的价态由三价和四价组成，其中三价所占比例为 53%。在透射电子显微镜下观察有平行的晶格条纹，条纹间距为 0.339 nm。

实施例 4

[0063] 本实施例中的一种介孔臭氧氧化催化剂，组成成分与实施例 1 相同，取 2.5 g 实施例 1 中制得的臭氧氧化催化剂或步骤(2)中所得的钛锆复合氧化物

球，置于内径 10 cm 气泡柱反应器中，反应器底部装有微孔砂芯布气盘，且外层带有恒温循环水浴夹层，在夹层中通入 25℃ 恒温循环水。用无水草酸和超纯水配制成初始草酸浓度为 100 mg/L 的草酸溶液，测得溶液 pH 为 3.0，溶液体积为 500 mL，温度为 25℃，加入上述气泡柱反应器中，然后将臭氧气相浓度为 15 mg/L 的臭氧/氧气混合气体以 0.2 L/min 的流速由反应器底部为空砂芯布气盘分散成细小气泡通入溶液中，在一系列时间点取样，通过高效液相色谱测定水中草酸浓度随时间的变化，将上述臭氧/氧气气体替换为氧气进行实验，用来表明材料对草酸的吸附效果。

[0064] 结果如图 3，▲表示实施例 4 中单独臭氧氧化的情况，○表示实施例 4 中钛锆复合氧化物球吸附的情况，□表示实施例 4 中介孔臭氧氧化催化剂吸附的情况，●表示实施例 4 中钛锆复合氧化物球催化臭氧氧化的情况，■表示实施例 4 中介孔臭氧氧化催化剂催化臭氧氧化的情况。

[0065] 图 3 结果表明，在实验 120 分钟时，添加介孔臭氧氧化催化剂对草酸的降解率达到了 85%以上，而此时单纯氧化处理的降解率只有 8%，添加钛锆复合氧化物球的降解率也只有 30%，所以本实施例的介孔臭氧氧化催化剂，草酸的降解效率明显高于单独臭氧氧化或使用钛锆复合氧化物球进行催化。此时，介孔臭氧氧化催化剂和钛锆复合氧化物球对草酸的吸附效果为 30%，所以表明本实施例的介孔臭氧氧化催化剂对草酸的去除主要依靠催化氧化而非吸附。测定溶液总有机碳随时间的变化，结果表明总有机碳浓度与草酸浓度成比例，说明草酸被矿化。因在酸性条件下草酸是使用单独臭氧氧化几乎不能降解的物质，属于常见的臭氧氧化终端产物之一，故本实施例结果表明本发明提供的臭氧氧化催化剂具有较高的催化活性，矿化程度高，可显著提高臭氧氧化的矿化程度。

实施例 5

[0066] 介孔臭氧氧化催化剂与钛锆复合氧化物球/氧化铈混合物催化性能对比

[0067] 在多孔气体洗瓶中加入 2.5 g 实施例 1 中制得介孔臭氧氧化催化剂，或相同质量的实施例 1 中制得的氧化铈粉末，或实施例 1 中制得的钛锆复合氧化物球/氧化铈粉末混合物，两者按其在介孔臭氧氧化催化剂中的质量分数进行配比。取 500 mL 实施例 4 中配制的草酸溶液装入气体洗瓶中，然后将臭氧气相浓度为 15 mg/L 的臭氧/氧气混合气体以 0.2 L/min 的流速由气体洗瓶布气管分散成细小气泡通入溶液中，在一系列时间点取样，通过高效液相色谱测定水中草酸浓度随时间的变化，将上述臭氧/氧气气体替换为氧气进行实验，用来表明材料对草酸的吸附效果。

[0068] 结果如图 4，△表示氧化铈粉末吸附的情况，○表示混合物吸附的情况，□表示实本实施例的介孔臭氧氧化催化剂吸附的情况，▲表示氧化铈粉末催化臭氧氧化的情况，●表示混合物催化臭氧氧化的情况，■表示本实施例介孔臭氧氧化催化剂催化臭氧氧化的情况。图 4 结果表明，在实验 10 分钟时，氧化铈粉末对草酸的吸附就达到饱和，完成对草酸的吸附，这是由于氧化铈粒径细小，其对草酸的吸附较快，氧化铈粉末或钛锆复合氧化物/氧化铈混合物在前期（实验 70 分钟前）表现为催化效果较好，但使用本实施例提供的催化剂进行催化臭氧氧化，120 min 时草酸的降解效率即明显超过氧化铈粉末或钛锆复合氧化物/氧化铈混合物，而此时，三者对草酸的吸附均达到饱和状态，所以表明本实施例的介孔臭氧氧化催化剂草酸的去除主要依靠催化氧化而非吸附。本实施例表明，本发明的介孔臭氧氧化催化剂的催化效果不是钛锆复合氧化物球与氧化铈的效果的简单叠加，并且其矿化程度高，可显著提高臭氧氧化的矿化程度。

实施例 6

[0069] 本实施例中的一种介孔臭氧氧化催化剂，组成成分与实施例 1 相同，在实施例 1 中的草酸溶液成分中增加 500 mg/L 的硫酸根，其余条件与实施例 4 相同进行实验，如图 5 所示，□表示无硫酸根的条件下介孔臭氧氧化催化剂吸附的情况，△表示硫酸根共存条件下介孔臭氧氧化催化剂吸附的情况，■表示无硫酸根条件下介孔臭氧氧化催化剂催化臭氧氧化的情况，▲表示硫酸根共存的条件下介孔臭氧氧化催化剂催化臭氧氧化的情况。

[0070] 120 分钟时，在无硫酸根条件下添加介孔臭氧氧化催化剂对草酸的降解率为 90%，硫酸根共存的条件下添加介孔臭氧氧化催化剂对草酸的降解率为 95%，所以实验表明，在硫酸根共存条件下，使用本发明提供的介孔臭氧氧化催化剂，催化臭氧氧化效果不仅不受抑制，反而效率更高。采用电子顺磁共振(EPR)表征表明该过程产生硫酸根自由基，故进一步提高其催化活性。

[0071] 本实施例说明本发明提供的介孔臭氧氧化催化剂具有宽广的适用范围，可在硫酸根共存条件下更高效的催化臭氧氧化污染物。

实施例 7

[0072] 介孔臭氧氧化催化剂再生反复回用催化臭氧氧化草酸及稳定性

[0073] 将实施例 4 中的催化剂回收后经过 200℃热再生处理，重复实施例 4 的实验，进行回用实验，共进行 8 轮，结果如图 6，可见本发明提供的介孔臭氧氧化催化剂在反复回用中一直保持较高的催化活性。回用过程中测定每轮出水的铈浓度，前三轮浓度分别为 0.044，0.012，0.008 mg/L，其余每轮出水中均未检出。将进行完回用实验的催化剂回收，再进行 XPS 表征，铈元素的价态仍

然由三价和四价组成，其中三价所占比例为 50%，与新制备催化剂几乎相同。

[0074] 本实施例说明本发明提供的介孔臭氧氧化催化剂具有持久高效的催化活性，且具有较高的稳定性，即使在 pH=3 的酸性条件下反复使用也不会释放活性成分或有毒有害元素，且经反复回用后活性成分价态组成不变。

实施例 8

[0075] 本实施例中的一种介孔臭氧氧化催化剂，组成成分与实施例 1 相同，在实施例 1 中的草酸溶液组分中添加不同浓度的叔丁醇作为羟基自由基捕获剂，其余条件相同进行实验，结果如图 7 所示，■表示单独臭氧氧化的情况，○表示介孔臭氧氧化催化剂吸附的情况，▼表示添加 40 mg/L 叔丁醇条件下介孔臭氧氧化催化剂催化臭氧氧化的情况，◆表示添加 5 mg/L 叔丁醇条件下介孔臭氧氧化催化剂催化臭氧氧化的情况，▲表示不添加叔丁醇条件下介孔臭氧氧化催化剂催化臭氧氧化的情况。

[0076] 可见，120 分钟时，添加 40 mg/L 叔丁醇条件下介孔臭氧氧化催化剂对草酸的降解率为 30%；添加 5 mg/L 叔丁醇条件下介孔臭氧氧化催化剂对草酸的降解率为 60%；不添加叔丁醇条件下介孔臭氧氧化催化剂对草酸的降解率为 90%；实验表明随叔丁醇浓度增加，催化臭氧氧化草酸的效率逐渐降低，表明本发明提供的介孔臭氧氧化催化剂催化臭氧氧化草酸的机理为将臭氧转化为氧化能力更强的羟基自由基，进而作用于草酸将其矿化。

[0077] 采用 5,5-二甲基-1-氧化吡咯啉（DMP0）作为自旋捕获剂，单独臭氧氧化和实施例 1 中制得的介孔臭氧氧化催化剂催化臭氧氧化的 EPR 谱如图 8 所示，可见，单独臭氧氧化未产生明显的信号峰，而采用本发明提供的介孔臭氧氧化催化剂催化臭氧氧化则产生了明显的羟基自由基信号峰。

[0078] 本实施例证明了本发明提供的介孔臭氧氧化催化剂催化臭氧氧化的机理为将臭氧转化为氧化能力更强的羟基自由基作用于污染物。

[0079] 以上示意性的对本实用新型及其实施方式进行了描述，该描述没有限制性，附图中所示的也只是本发明的实施方式之一，实际的结构并不局限于此。所以，如果本领域的普通技术人员受其启示，在不脱离本发明创造宗旨的情况下，不经创造性的设计出与该技术方案相似的结构方式及实施例，均应属于本发明的保护范围。

权 利 要 求 书

1、一种介孔臭氧氧化催化剂，其特征在于：所述催化剂呈固体球形颗粒状，所述催化剂的球形颗粒的直径为 0.7~1.2 mm，活性成分为铈钛锆复合氧化物，在透射电子显微镜下观察有平行的晶格条纹，条纹间距为 0.332~0.339 nm。

2、根据权利要求 1 所述的一种介孔臭氧氧化催化剂，其特征在于：所述催化剂中含有铈、钛、锆和氧，铈元素质量分数为 10%~15%，钛元素质量分数为 30%~50%，锆元素质量分数为 5%~15%，氧元素质量分数为 30%~50%，钙元素质量分数小于 2%。

3、根据权利要求 2 所述的一种介孔臭氧氧化催化剂，其特征在于：球形颗粒上具有孔，孔的平均孔径为 4.0~7.0nm，球形颗粒的比表面积为 160~200 m²/g，孔容积为 0.31~0.34cm³/g。

4、根据权利要求 3 所述的一种介孔臭氧氧化催化剂，其特征在于：所含铈元素的价态由三价和四价组成，其中三价铈占铈元素总比例的 45%~55%。

5、一种介孔臭氧氧化催化剂的制备方法，其特征在于：

(1) 在室温下，向搅拌状态下的 CaCl₂ 水溶液中逐滴加入海藻酸钠水溶液，形成一定量凝胶球后停止滴加海藻酸钠溶液，继续搅拌 12~24 h 使模板球内部海藻酸钠溶液完全转化为海藻酸钙凝胶，水洗得到海藻酸钙凝胶模板球；

(2) 将步骤 (1) 中制得的海藻酸钙凝胶模板球用无水乙醇洗涤除去内部水分后，置于钛锆醇盐混合溶液中浸润 12~24 h，然后转移至异丙醇水溶液中浸泡 12~24 h，取出后在室温下干燥 24~72 h，再在 55~65℃ 温度下干燥 4~8 h，然后在 350~600 °C 温度下煅烧 3~8 h，冷却至室温后用硝酸溶液清洗，水洗，干燥，得到钛锆复合氧化物球；

(3) 将步骤 (2) 中制得的钛锆复合氧化物球放入 Ce(NO₃)₃ 溶液中浸泡 2~

8 h, 然后进行过滤, 将过滤后的固体粉末在 105 °C 下干燥 12~24 h, 得到固体状粉末;

(4) 将步骤(3)中得到的固体状粉末置于 400~500 °C 温度下煅烧 2~6 h, 完成介孔臭氧氧化催化剂的制备。

6、根据权利要求 5 所述的一种介孔臭氧氧化催化剂的制备方法, 其特征在于: 步骤(2)中, 所述钛锆醇盐混合溶液是由异丙醇钛和质量分数为 70% 的正丙醇锆的正丙醇溶液按体积比 2: 1~6: 1 配制而成的溶液。

7、根据权利要求 5 所述的一种介孔臭氧氧化催化剂的制备方法, 其特征在于: 步骤(2)中, 钛锆醇盐混合溶液的质量是海藻酸钙凝胶模板球质量的 2~8 倍, 所述异丙醇水溶液为纯水和异丙醇按体积比 (0.5~2): 1 配制的溶液。

8、根据权利要求 5 所述的一种介孔臭氧氧化催化剂的制备方法, 其特征在于: 步骤(3)中所述 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液浓度为 0.10~0.25 mol/L。

9、一种介孔臭氧氧化催化剂的应用方法, 其特征在于: 将权利要求 1-4 任一项所述的一种介孔臭氧氧化催化剂放入固定床或流化床反应器中; 将废水连续或批量通入上述反应器; 将含有臭氧的气体连续或间歇通入废水中, 在介孔臭氧氧化催化剂的作用下, 使污染物降解, 将废水连续或间歇排出反应器, 介孔臭氧氧化催化剂依靠重力作用与废水分离而留在反应器内, 完成对废水的处理。

10、根据权利要求 9 所述的一种介孔臭氧氧化催化剂的应用方法, 其特征在于: 当催化剂上积累了污染物催化性能下降时, 将催化剂取出反应器, 经水洗和干燥后, 置于 200~500 °C 温度下焙烧 2~6 h, 冷却后再放入反应器中重新使用。

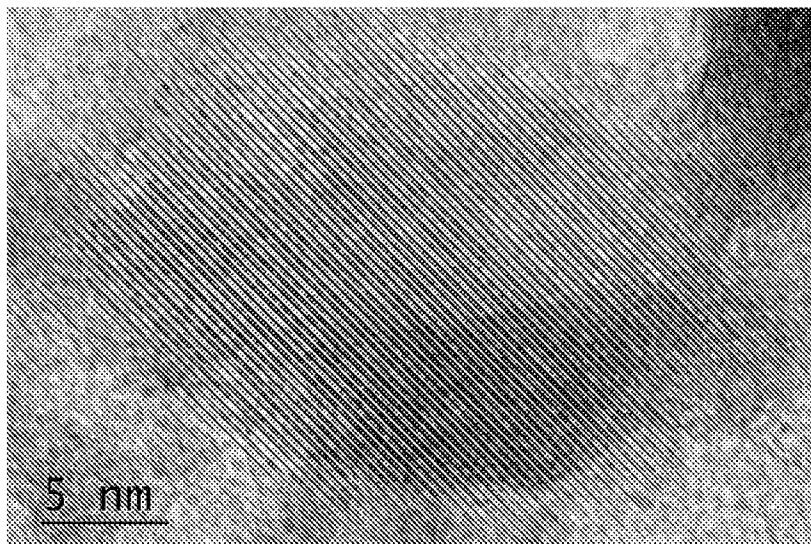


图 1

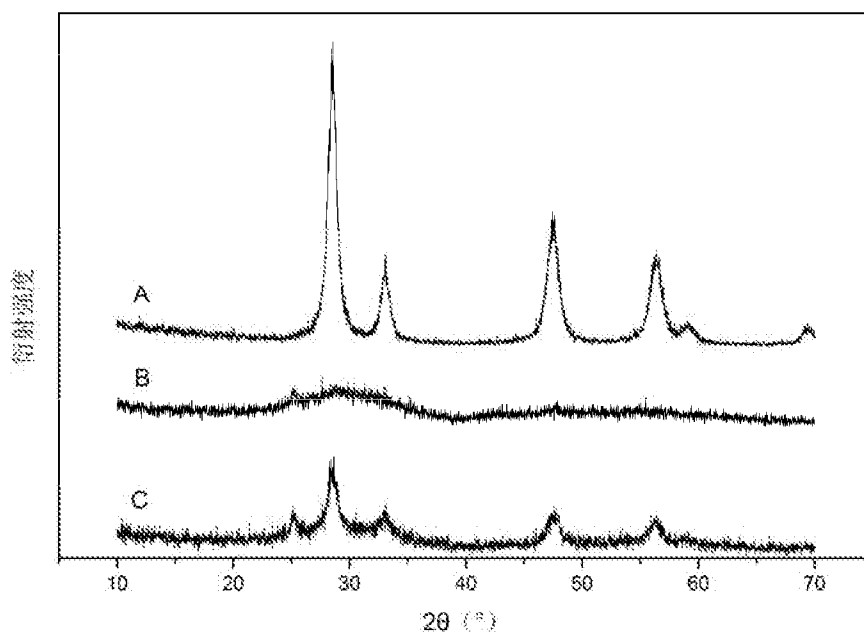


图 2

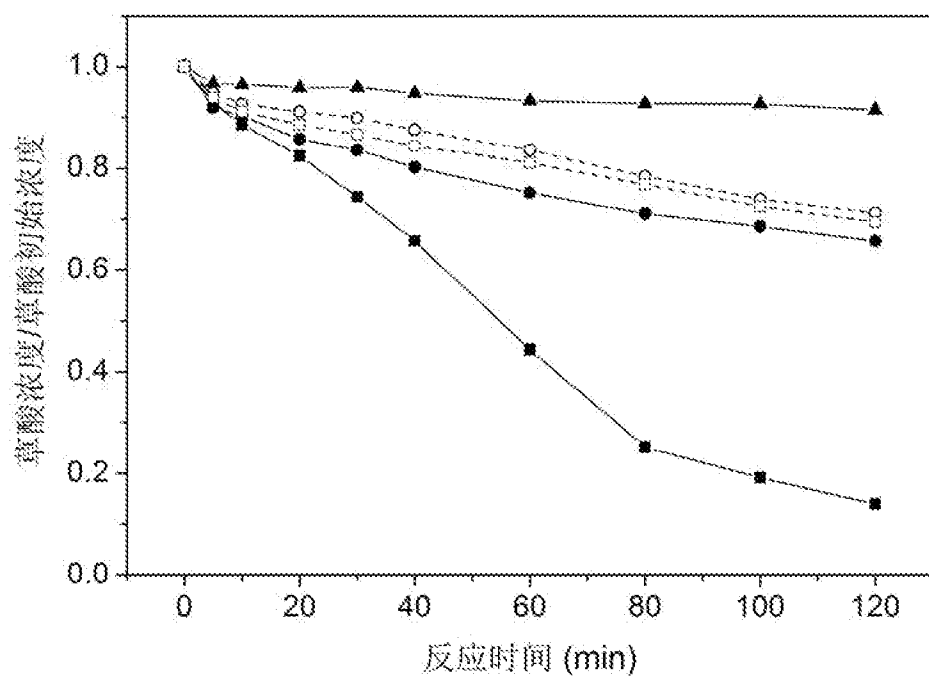


图 3

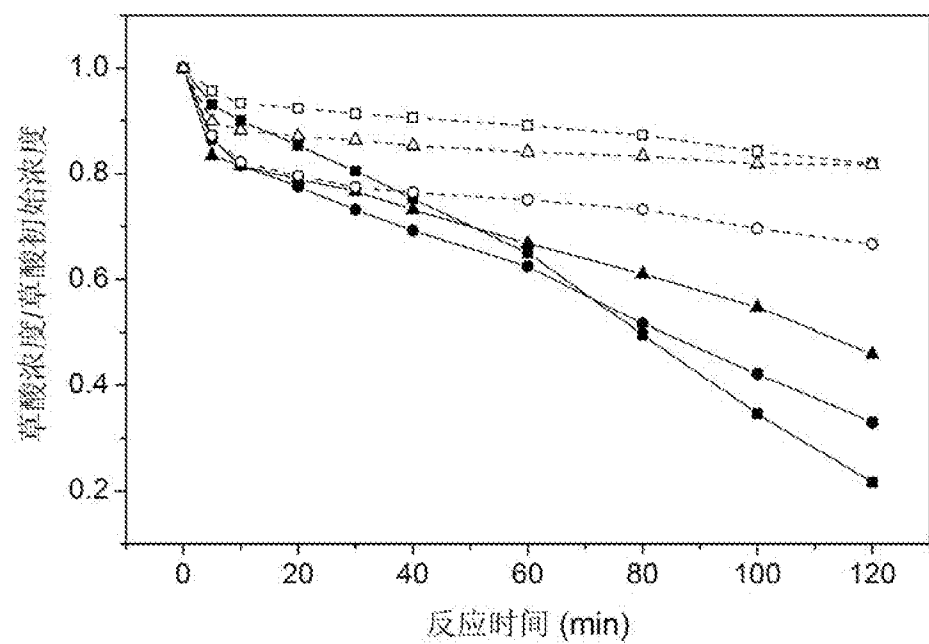


图 4

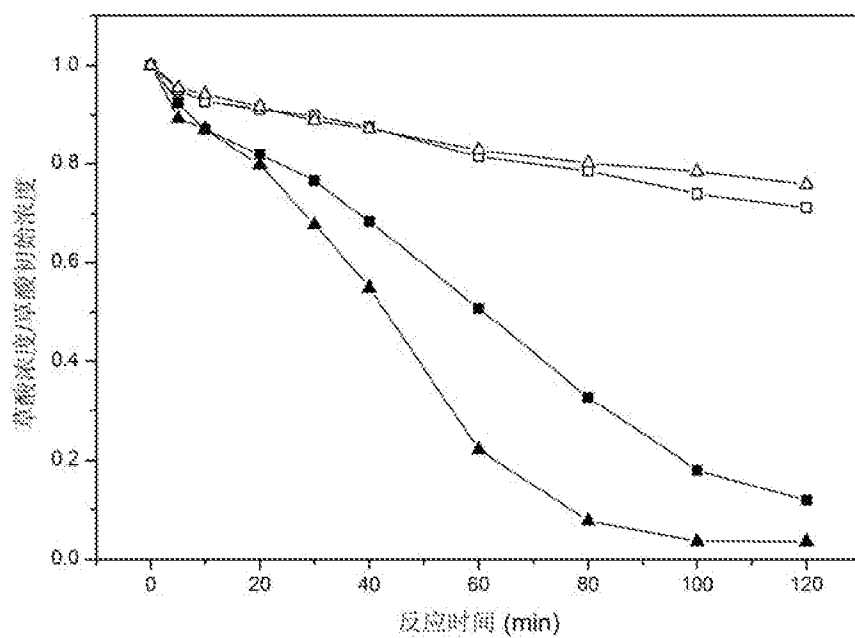


图 5

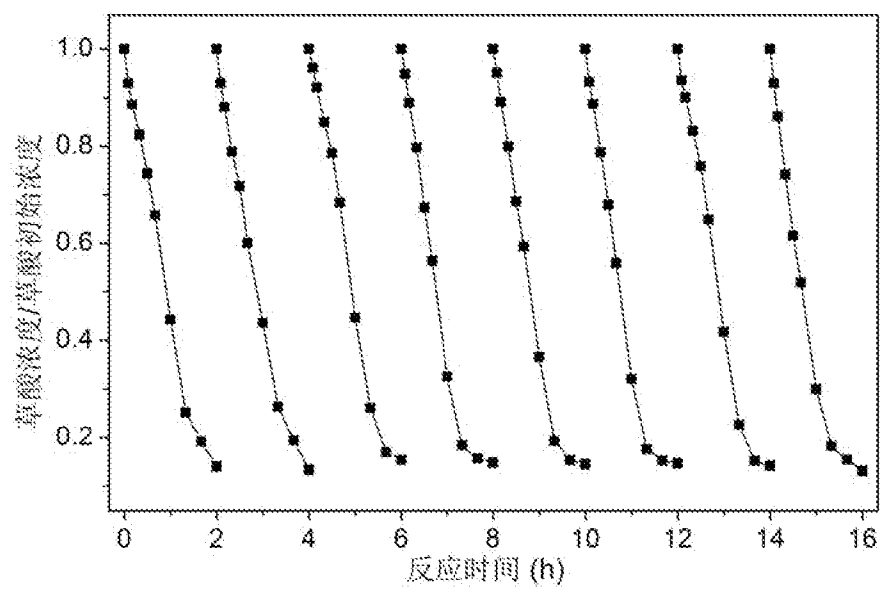


图 6

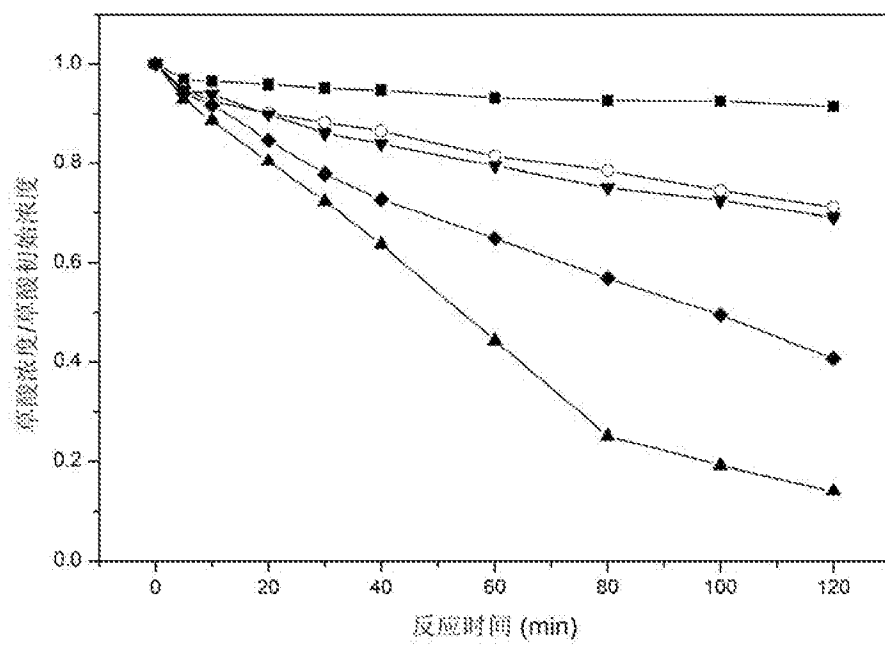


图 7

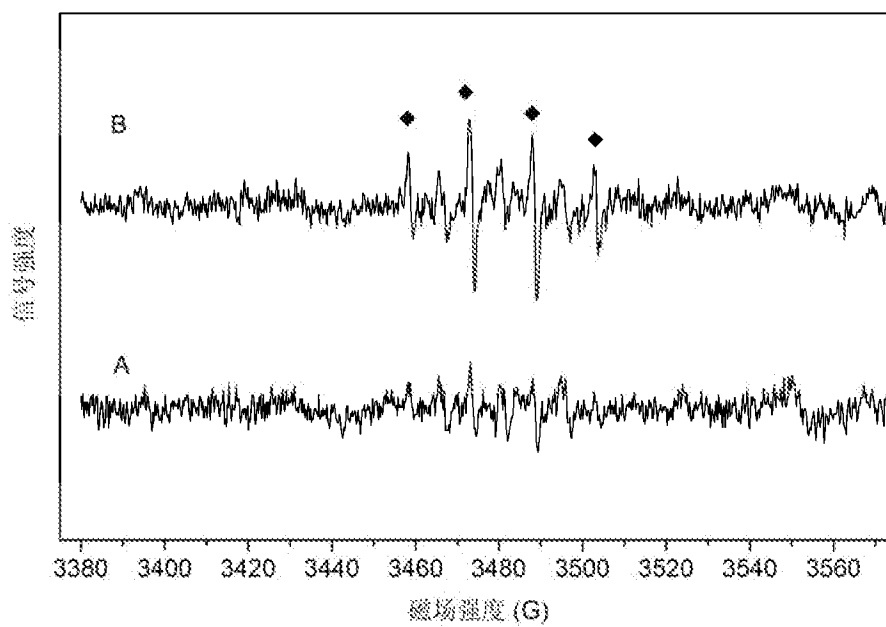


图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/104494

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 21/06 (2006.01) i; B01J 23/04 (2006.01) i; B01J 23/10 (2006.01) i; B01J 35/08 (2006.01) i; B01J 35/10 (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 21/-, B01J 23/-, B01J 35/-

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, CNKI, VEN, ISI Web of Knowledge: 臭氧, 氧化, 催化剂, 介孔, 铈, 钛, 锆, 条纹间距, O₃, ozone, oxide, oxidation, cataly+, meso+, Ce, cerium, Ti, titanium, Zr, zirconium, fringe

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 106944027 A (NANJING UNIVERSITY) 14 July 2017 (14.07.2017), the description	1-10
A	CN 102838168 A (SHANGHAI NIUYI NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 26 December 2012 (26.12.2012), the description	1-10
A	EP 2420316 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 22 February 2012 (22.02.2012), the description	1-10
A	WO 2014186207 A3 (UNIVERSITY OF CONNECTICUT) 29 October 2015 (29.10.2015), the description	1-10

☐ 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 29 November 2017	Date of mailing of the international search report 10 January 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 WANG, Zuyuan Telephone No. (86-10) 62084691

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/104494

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 106944027 A	14 July 2017	None	
CN 102838168 A	26 December 2012	None	
EP 2420316 A1	22 February 2012	KR 20110104893 A	23 September 2011
		US 2011230337 A1	22 September 2011
		US 8889078 B2	18 November 2014
WO 2014186207 A3	29 October 2015	WO 2014186210 A2	20 November 2014
		WO 2014186207 A2	20 November 2014
		WO 2014186210 A3	18 June 2015
		US 2016151768 A1	02 June 2016
		US 2016151767 A1	02 June 2016

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/104494

A. 主题的分类 B01J 21/06(2006.01)i; B01J 23/04(2006.01)i; B01J 23/10(2006.01)i; B01J 35/08(2006.01)i; B01J 35/10(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) B01J21/-, B01J23/-, B01J35/- 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, CNKI, VEN, ISI Web of Knowledge: 臭氧, 氧化, 催化剂, 介孔, 铈, 钛, 锆, 条纹间距, O3, ozone, oxide, oxidation, cataly+, meso+, Ce, cerium, Ti, titanium, Zr, zirconium, fringe																	
C. 相关文件 <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>PX</td> <td>CN 106944027 A (南京大学) 2017年 7月 14日 (2017 - 07 - 14) 说明书全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102838168 A (上海牛翼新能源科技有限公司) 2012年 12月 26日 (2012 - 12 - 26) 说明书全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP 2420316 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD) 2012年 2月 22日 (2012 - 02 - 22) 说明书全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2014186207 A3 (UNIV CONNECTICUT) 2015年 10月 29日 (2015 - 10 - 29) 说明书全文</td> <td>1-10</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	PX	CN 106944027 A (南京大学) 2017年 7月 14日 (2017 - 07 - 14) 说明书全文	1-10	A	CN 102838168 A (上海牛翼新能源科技有限公司) 2012年 12月 26日 (2012 - 12 - 26) 说明书全文	1-10	A	EP 2420316 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD) 2012年 2月 22日 (2012 - 02 - 22) 说明书全文	1-10	A	WO 2014186207 A3 (UNIV CONNECTICUT) 2015年 10月 29日 (2015 - 10 - 29) 说明书全文	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
PX	CN 106944027 A (南京大学) 2017年 7月 14日 (2017 - 07 - 14) 说明书全文	1-10															
A	CN 102838168 A (上海牛翼新能源科技有限公司) 2012年 12月 26日 (2012 - 12 - 26) 说明书全文	1-10															
A	EP 2420316 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD) 2012年 2月 22日 (2012 - 02 - 22) 说明书全文	1-10															
A	WO 2014186207 A3 (UNIV CONNECTICUT) 2015年 10月 29日 (2015 - 10 - 29) 说明书全文	1-10															
☐ 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 2017年 11月 29日		国际检索报告邮寄日期 2018年 1月 10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 王祖鹄 电话号码 (86-10)62084691															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/104494

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	106944027	A	2017年 7月 14日	无			
CN	102838168	A	2012年 12月 26日	无			
EP	2420316	A1	2012年 2月 22日	KR	20110104893	A	2011年 9月 23日
				US	2011230337	A1	2011年 9月 22日
				US	8889078	B2	2014年 11月 18日
WO	2014186207	A3	2015年 10月 29日	WO	2014186210	A2	2014年 11月 20日
				WO	2014186207	A2	2014年 11月 20日
				WO	2014186210	A3	2015年 6月 18日
				US	2016151768	A1	2016年 6月 2日
				US	2016151767	A1	2016年 6月 2日