

(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6月28日 (28.06.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/113517 A1

(51) 国际专利分类号:
C04B 35/495 (2006.01) C01G 33/00 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/114764

(22) 国际申请日: 2017年12月6日 (06.12.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201611181133.9 2016年12月20日 (20.12.2016) CN
201711116853.1 2017年11月13日 (13.11.2017) CN

(71) 申请人: 桂林电子科技大学(GUILIN UNIVERSITY OF ELECTRONIC TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广西壮族自治区桂林市七星区金鸡路1号江民红, Guangxi 541004 (CN)。

(72) 发明人: 江民红(JIANG, Minhong); 中国广西壮族自治区桂林市七星区金鸡路1号江民红, Guangxi 541004 (CN)。 严亚飞(YAN, Yafei); 中国广西壮族自治区桂林市七星区金鸡路1号江民红, Guangxi 54004 (CN)。 金琦(JIN, Qi); 中国广西壮族自治区桂林市七星区金鸡路1号江民红, Guangxi 541004 (CN)。 韩胜男(HAN, Shengnan); 中国广西壮族自治区桂林市七星区金鸡路1号江民红, Guangxi 541004 (CN)。 郝崇琰(HAO, Chongyan); 中国广西壮族自治区桂林市七星区金鸡路1号江民红, Guangxi 541004 (CN)。 李林(LI, Lin); 中国广西壮族自治区桂林市七星区金鸡路1号江民红, Guangxi 541004 (CN)。 饶光辉(RAO, Guanghui); 中国广西壮族自治区桂林市七星区金鸡路1号江民红, Guangxi 541004 (CN)。 成钢(CHENG, Gang); 中国广西壮族自治区桂林市七星区金鸡路1号江民红, Guangxi 541004 (CN)。 顾正飞(GU,

(54) Title: ALKALI METAL NIOBATE MICRO-NANOWIRE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种碱金属铌酸盐微纳米线材料及其制备方法

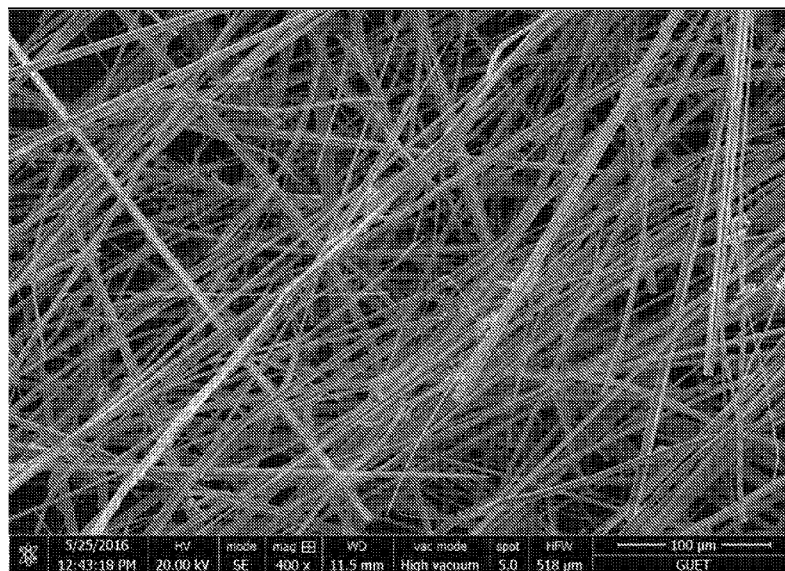
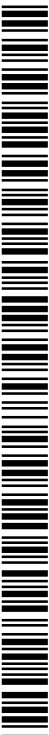


图 1

(57) Abstract: Provided are an alkali metal niobate micro-nanowire material and a preparation method therefor: Na_2CO_3 , K_2CO_3 , BaCO_3 , Nb_2O_5 , Bi_2O_3 and Li_2CO_3 , and Sb_2O_3 are used as raw materials, and batching is carried out according to the chemical formula $(1-x)\text{K}_y\text{Na}_{1-y}\text{NbO}_3-x\text{BaBiO}_3$ or $(0.94-z)\text{K}_r\text{Na}_{(1-r)}\text{NbO}_3-z\text{BaBiO}_3-0.06\text{LiSbO}_3$, wherein $0.015 \leq x \leq 0.07$, $0.4 \leq y \leq 0.6$, $0.016 \leq z \leq 0.080$, and $0.4 \leq r \leq 0.6$. The preparation method comprises: 1) drying all of the raw materials in an oven before weighing and batching; 2) batching according to the chemical formula, and ball milling by using anhydrous ethanol as a medium; 3) a ball milled product being extracted, dried and pre-fired; 4) carrying out secondary ball milling by using anhydrous ethanol as the medium; 5) powder material which has been secondary ball milled being extracted, dried, sieved, and pressed into a round billet; 6) solid phase sintering



WO 2018/113517 A1

Zhengfei); 中国广西壮族自治区桂林市七星区金鸡路1号江民红, Guangxi 541004 (CN)。刘心宇 (LIU, Xinyu); 中国广西壮族自治区桂林市七星区金鸡路1号江民红, Guangxi 541004 (CN)。

(74) 代理人: 桂林市华杰专利商标事务所有限责任公司 (GUILIN HUAJIE PATENT AND TRADEMARK OFFICE LIMITED LIABILITY COMPANY); 中国广西壮族自治区桂林市文明路2号市科技局内5楼刘梅芳, Guangxi 541002 (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)。

根据细则4.17的声明:

— 关于发明人身份(细则4.17(i))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

— 包括经修改的权利要求(条约第19条(1))。

the pressed round billet, and obtaining an alkali metal niobate micro-nanowire from a sintered body. The alkali metal niobate micro-nanowire obtained by the method using a traditional solid phase approach may grow on a ceramic substrate in an oriented arrangement, wherein the length thereof may reach up to the centimeter scale. The method is simple and low cost, while a template and catalyst are not required, and the product is pure.

(57) 摘要: 提供一种碱金属铌酸盐微纳米线材料及其制备方法, 以 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 BaCO_3 、 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 和 Li_2CO_3 、 Sb_2O_3 为原料, 按照化学式 $(1-x)\text{K}_y\text{Na}_{1-y}\text{NbO}_{3-x}\text{BaBiO}_3$ 或 $(0.94-z)\text{K}_r\text{Na}_{(1-r)}\text{NbO}_{3-z}\text{BaBiO}_{3-0.06\text{LiSbO}_3}$ 进行配料, 其中 $0.015 \leq x \leq 0.07$, $0.4 \leq y \leq 0.6$, $0.016 \leq z \leq 0.080$, $0.4 \leq r \leq 0.6$ 。制备方法包括: 1) 所有原料在称量配料前均置于烘箱中烘干; 2) 按化学式的成分配料, 以无水乙醇为介质球磨; 3) 将球磨后产物取出, 烘干, 预烧; 4) 以无水乙醇为介质进行第二次球磨; 5) 将二次球磨后的粉料取出、烘干、过筛后, 压制成圆坯; 6) 将压制好的圆坯固相烧结, 在烧结体中获得碱金属铌酸盐微纳米线。该方法采用传统固相法获得的碱金属铌酸盐微纳米线, 能在陶瓷基体上取向排列生长, 长度可达厘米级。方法工艺简单, 成本低, 不需模板和催化剂, 产物纯洁。

一种碱金属铌酸盐微纳米线材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及微纳米材料领域，具体是一种碱金属铌酸盐微纳米线材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 纳米技术作为 21 世纪一个重要新兴科技领域，在理论与实践上正经历着高速发展，大量新型纳米材料与器件不断被开发出来，并在电子通信、生物医学、光电催化、环境保护、国防以及日常生活的各个领域展现前所未有的应用前景。纳米发电机曾经也只是一个设想，希望直接给其它微型电子器件供电，例如在生物传感器、生物医药监控和生物活体探测方面，为了保持纳米系统微小且体内可植入等特性，小型供电系统必不可少。自从王中林成功制备出排列整齐的 ZnO 纳米线阵列并发明了纳米压电发电机后，这个设想正在逐渐成为现实，而使纳米发电机运转的核心部件则是压电材料，对此，《Science》、《Advanced materials》等杂志有专门的报道。事实上，压电材料的微型化，不仅在于可以制作纳米压电发电机，还可以用在基于压电效应的太赫兹波辐射通信、纳米马达、压电纳米超声雷达等。

[0003] 目前，碱金属铌酸盐微纳米线的制备方法主要有模板生长法、水热法、溶胶-凝胶法、熔盐法和静电纺丝法等。虽然每种方法各有优点，但也各自存在一些问题。

[0004] 模板生长法可以采用 AAO、碳纳米管、分子筛和硅纳米线等模板进行辅助生长，具有纳米线排列可控、对材料结构限制少等优点，但是存在所制备的纳米线通常是多晶，不易获得单晶，且产物中因模板的存在易引入杂质的技术问题。

[0005] 水热法和溶胶-凝胶法等液相法具有低温、低成本优势，及产量高和均匀性好等优点，但是存在产物长径比较低、尺寸较大，工艺复杂且产物纯度不高的技术问题。此外，水热法还存在只能用于制备对水或溶剂不敏感的化合物的技术问题。

[0006] 此外，如果不结合使用模板生长法而单纯采用液相法，生长出来的纳米线则杂乱无章排列。

[0007] 迄今为止，有关碱金属铌酸盐微纳米线材料的固相制备技术还没有相关报道。

发明内容

[0008] 本发明的目的是提供一种碱金属铌酸盐微纳米线材料及其制备方法。针对现有技术存在的技术问题，本发明采用传统的固相烧结法，在不需额外提供气相、模板和催化剂的条件下，实现碱金属铌酸盐微纳米线的可控生长，使合成的碱金属铌酸盐微纳米线直接从陶瓷基体中生长，不引入外界杂质，实现产物的纯洁。此外，此前述基础上，通过共掺杂锂和铈元素使碱金属铌酸盐微纳米线的合成温度降低了 20~40 °C，降低了能量消耗，从而降低了

生产成本。

[0009] 为了实现上述发明目的，本发明采用的技术方案为：

一种碱金属铌酸盐微纳米线材料，是以 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 BaCO_3 、 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 为原料，按照化学式 $(1-x)\text{K}_y\text{Na}_{1-y}\text{NbO}_3-x\text{BaBiO}_3$ 进行配料，其中 $0.015 \leq x \leq 0.07$ ， $0.4 \leq y \leq 0.6$ ，经传统陶瓷固相烧结工艺烧制而成的微纳米线材料。

[0010] 上述碱金属铌酸盐微纳米线材料的制备方法包括以下步骤：

步骤 1) 所有原料 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 BaCO_3 、 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 在称量配料前均置于烘箱中在 $120-300^\circ\text{C}$ 条件下烘干；

步骤 2) 按化学式 $(1-x)\text{K}_y\text{Na}_{1-y}\text{NbO}_3-x\text{BaBiO}_3$ ，其中 $0.015 \leq x \leq 0.07$ ， $0.4 \leq y \leq 0.6$ 的成分质量比称量原料，装入球磨瓶中，以无水乙醇为介质球磨 24~48h；

步骤 3) 将球磨之后的粉料取出、烘干、以预烧升温速率为 $1\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，预烧的温度为 $700-900^\circ\text{C}$ ，预烧时间为 3~9h 的条件下进行预烧；

步骤 4) 然后将预烧后的粉料，以无水乙醇为球磨介质，进行第二次球磨 12~24h；

步骤 5) 将二次球磨后的粉料取出、烘干，将二次球磨后的粉料过 100 目筛，再在 100 MPa 的压力下压制直径为 14~25 mm，厚度为 1-3mm 的圆坯；

步骤 6) 将压制好的圆坯，在温度为 $1080-1140^\circ\text{C}$ ，烧结时的保温时间为 10-36h 的条件下进行固相烧结，在烧结体中获得碱金属铌酸盐微纳米线材料。

[0011] 一种碱金属铌酸盐微纳米线材料，是以 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 BaCO_3 、 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 为原料，其中原料还包括 Li_2CO_3 和 Sb_2O_3 ，按照化学式 $(0.94-z)\text{K}_r\text{Na}_{(1-r)}\text{NbO}_3-z\text{BaBiO}_3-0.06\text{LiSbO}_3$ 进行配料，其中 $0.016 \leq z \leq 0.080$ ， $0.4 \leq r \leq 0.6$ ，经传统陶瓷固相烧结工艺烧制而成的微纳米线材料。

[0012] 上述碱金属铌酸盐微纳米线材料的制备方法包括以下步骤：

步骤 1) 所有原料 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 BaCO_3 、 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 和 Li_2CO_3 、 Sb_2O_3 ，在称量配料前均置于烘箱中在 $120-300^\circ\text{C}$ 条件下烘干；

步骤 2) 按化学式 $(0.94-z)\text{K}_r\text{Na}_{(1-r)}\text{NbO}_3-z\text{BaBiO}_3-0.06\text{LiSbO}_3$ ，其中 $0.016 \leq z \leq 0.080$ ， $0.4 \leq r \leq 0.6$ 的成分质量比称量原料，装入球磨瓶中，以无水乙醇为介质球磨 24~48h；

步骤 3) 将球磨之后的粉料取出、烘干、以预烧升温速率为 $1\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，预烧的温度为 $700-900^\circ\text{C}$ ，预烧时间为 3~9h 的条件下进行预烧；

步骤 4) 然后将预烧后的粉料，以无水乙醇为球磨介质，进行第二次球磨 12~24h；

步骤 5) 将二次球磨后的粉料取出、烘干，将二次球磨后的粉料过 100 目筛，再在 100 MPa 的压力下压制直径为 14~25 mm，厚度为 1-3mm 的圆坯；

步骤6)将压制好的圆坯,在温度为1080-1140℃,烧结时的保温时间为10-36h的条件下进行固相烧结,在烧结体中获得碱金属铌酸盐微纳米线材料。

[0013] 本发明碱金属铌酸盐微纳米线材料经SEM电镜检测证实为微纳米线结构。

[0014] 本发明相对于现有技术,具有以下优点:

(1) 采用传统的固相烧结法,在不需要额外提供气相的条件下,实现碱金属铌酸盐微纳米线的可控生长;

(2) 使合成的碱金属铌酸盐微纳米线直接从陶瓷基体中生长,不需要模板和催化剂,不会引入外界杂质,产物纯洁;

(3) 生长的碱金属铌酸盐微纳米线具有织构结构,这是微纳米线材料的理想结构,这是其它方法所不能比拟的;

(4) 在此方法制备的基础上,也可以利用化学拓扑法通过后续的液相、水热或气相辅助生长继续调控碱金属铌酸盐微纳米线的长径比。

[0015] (5) 通过共掺杂锂和铈元素使合成碱金属铌酸盐微纳米线,进一步将制备温度降低了20~40℃,降低了能量消耗,从而降低了生产成本。

[0016] (6) 所获得的碱金属铌酸盐微纳米线的长度可达厘米级。

[0017] (7) 所获得的碱金属铌酸盐微纳米线在陶瓷基体上取向生长、排列。

[0018] 此外,实验研究显示,本发明技术关键在于化学成分、烧结工艺(特别是烧结温度)和实验环境等因素的精确控制。通过调控,可以实现几十纳米到几十微米的碱金属铌酸盐微纳米线材料的制取。进一步合成锂、铈掺杂的碱金属铌酸盐微纳米线材料,可赋予它新的特性或功能,从而拓展碱金属铌酸盐微纳米线的应用范畴,因此,本发明具有广阔的应用前景。

附图说明

[0019] 图1为实施例1中制备的碱金属铌酸盐微纳米线SEM图;

图2为实施例2中制备的碱金属铌酸盐微纳米线SEM图;

图3为实施例3中制备的锂、铈掺杂的碱金属铌酸盐微纳米线SEM图;

图4为实施例4中制备的锂、铈掺杂的碱金属铌酸盐微纳米线SEM图。

具体实施方式

[0020] 本发明通过实施例,结合说明书附图对本发明内容作进一步详细说明,但不是对本发明的限定。

[0021] 实施例1:

碱金属铌酸盐微纳米线材料的制备方法:

步骤1)所有原料 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 BaCO_3 、 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 在称量配料前均置于120℃的烘

箱中烘干；

步骤 2) 按照化学式 $(1-x)K_yNa_{1-y}NbO_3-xBaBiO_3$ 进行配料，其中 $x = 0.032$ ， $y = 0.5$ ，装入球磨瓶中，以无水乙醇为介质球磨 24 h；

步骤 3) 将球磨后产物取出，烘干，在 750°C ，升温速率为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的条件下预烧 6 h；

步骤 4) 然后再以无水乙醇为介质球磨 24h 后烘干；

步骤 5) 将烘干的粉料过 100 目筛后，在 100 MPa 的压力下，压制成直径 14 mm，厚度为 2 mm 的圆坯；

步骤 6) 将压制好的圆坯在 1100°C 条件下保温 24h 固相烧结，在烧结体中获得碱金属铌酸盐微纳米线材料。

[0022] 经 SEM 电镜检测，结果如图 1 所示，所得碱金属铌酸盐微纳米线为微米线结构。

[0023] 实施例 2：

碱金属铌酸盐微纳米线材料的制备方法：

步骤 1) 所有原料 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 BaCO_3 、 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 在称量配料前均置于 120°C 的烘箱中烘干；

步骤 2) 按照化学式 $(1-x)K_yNa_{1-y}NbO_3-xBaBiO_3$ 进行配料，其中 $x = 0.016$ ， $y = 0.5$ ，装入球磨瓶中，以无水乙醇为介质球磨 24 h；

步骤 3) 将球磨后产物取出，烘干，在 750°C ，升温速率为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的条件下预烧 6 h；

步骤 4) 然后再以无水乙醇为介质球磨 24h 后烘干；

步骤 5) 将烘干的粉料过 100 目筛后，在 100 MPa 的压力下，压制成直径 14 mm，厚度为 2 mm 的圆坯；

步骤 6) 将压制好的圆坯在 1140°C 条件下保温 21h 固相烧结，在烧结体中获得碱金属铌酸盐微纳米线材料。

[0024] 经 SEM 电镜检测，结果如图 2 所示，所得碱金属铌酸盐微纳米线为微米线结构。

[0025] 实施例 3

一种锂、锑掺杂的碱金属铌酸盐微纳米线材料的制备方法：

步骤 1) 所有原料 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 Nb_2O_5 、 BaCO_3 、 Li_2CO_3 、 Sb_2O_3 、 Bi_2O_3 在称量配料前均置于 120°C 烘箱中烘干，除去原料中的水分；

步骤 2) 按照化学式 $(0.94-x)K_yNa_{(1-y)}NbO_3-xBaBiO_3-0.06LiSbO_3$ 进行配料，其中 $x=0.032$ ， $y=0.5$ ，再装入尼龙球磨罐中，以无水乙醇和氧化锆球为介质球磨 24 h；

步骤 3) 将球磨之后的粉料取出、烘干、预烧，预烧温度为 900°C ，预烧时间为 6 h，预烧升温速率为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ；

步骤 4) 然后将预烧后的粉料再次装入球磨瓶中, 以无水乙醇和氧化锆球为球磨介质, 进行第二次球磨 12 h;

步骤 5) 将二次球磨后的粉料取出、烘干、过 100 目筛, 再在 100 MPa 的压力下压制成直径 14mm, 厚度为 2mm 的圆坯;

步骤 6) 将压制好的圆坯置于电炉中在 1080°C 的温度下保温 30h, 即可制得锂、铈掺杂的碱金属铈酸盐微纳米线材料。

[0026] 经 SEM 检测, 所得的锂、铈掺杂的碱金属铈酸盐微纳米线如图 3 所示。

[0027] 实施例 4

一种锂、铈掺杂的碱金属铈酸盐微纳米线材料的制备方法:

未特别说明的步骤与实施例 3 的制备方法相同, 不同之处在于: 所述步骤 3) 的预烧温度为 700 °C; 所述步骤 6) 电炉中的温度为 1085°C。

[0028] 经 SEM 电镜检测, 所得锂、铈掺杂的碱金属铈酸盐微纳米线材料如图 4 所示。

1. 一种碱金属铌酸盐微纳米线材料，其特征在于：所述碱金属铌酸盐微纳米线材料是以 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 BaCO_3 、 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 为原料，按照化学式 $(1-x)\text{K}_y\text{Na}_{1-y}\text{NbO}_3-x\text{BaBiO}_3$ 进行配料，其中 $0.015 \leq x \leq 0.07$ ， $0.4 \leq y \leq 0.6$ ，经传统陶瓷固相烧结工艺烧制而成的微纳米线材料。
2. 根据权利要求 1 所述的碱金属铌酸盐微纳米线材料的制备方法，其特征在于包括以下步骤：
步骤 1) 所有原料 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 BaCO_3 、 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 在称量配料前均置于烘箱中烘干；
步骤 2) 按化学式 $(1-x)\text{K}_y\text{Na}_{1-y}\text{NbO}_3-x\text{BaBiO}_3$ ，其中 $0.015 \leq x \leq 0.07$ ， $0.4 \leq y \leq 0.6$ 的成分质量比称量原料，装入球磨瓶中，以无水乙醇为介质球磨 24~48h；
步骤 3) 将球磨之后的粉料取出、烘干、在一定条件下预烧；
步骤 4) 然后将预烧后的粉料，以无水乙醇为球磨介质，进行第二次球磨 12~24h；
步骤 5) 将二次球磨后的粉料取出、烘干、在一定条件下压制成药坯；
步骤 6) 将压制好的药坯固相烧结，在烧结体中获得碱金属铌酸盐微纳米线材料。
3. 如权利要求 1 所述的碱金属铌酸盐微纳米线材料，其特征在于：所述原料还包括 Li_2CO_3 和 Sb_2O_3 ，按化学式 $(0.94-z)\text{K}_r\text{Na}_{(1-r)}\text{NbO}_3-z\text{BaBiO}_3-0.06\text{LiSbO}_3$ ，其中 $0.016 \leq z \leq 0.080$ ， $0.4 \leq r \leq 0.6$ 的成分质量比称量原料，经传统陶瓷固相烧结工艺烧制而成的微纳米线材料。
4. 根据权利要求 3 所述的碱金属铌酸盐微纳米线材料的制备方法，其特征在于包括以下步骤：
步骤 1) 所有原料 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 Nb_2O_5 、 BaCO_3 、 Bi_2O_3 和 Li_2CO_3 、 Sb_2O_3 在称量配料前均置于烘箱中烘干；
步骤 2) 按化学式 $(0.94-z)\text{K}_r\text{Na}_{(1-r)}\text{NbO}_3-z\text{BaBiO}_3-0.06\text{LiSbO}_3$ ，其中 $0.016 \leq z \leq 0.080$ ， $0.4 \leq r \leq 0.6$ 的成分质量比称量原料，装入球磨瓶中，以无水乙醇为介质球磨 24~48h；
步骤 3) 将球磨之后的粉料取出、烘干、在一定条件下预烧；
步骤 4) 然后将预烧后的粉料，以无水乙醇为球磨介质，进行第二次球磨 12~24h；
步骤 5) 将二次球磨后的粉料取出、烘干、在一定条件下压制成药坯；
步骤 6) 将压制好的药坯固相烧结，在烧结体中获得碱金属铌酸盐微纳米线材料。
5. 根据权利要求 2 或 4 任一所述的制备方法，其特征在于：所述步骤 1) 烘干的温度为 120-300℃。
6. 根据权利要求 2 或 4 任一所述的制备方法，其特征在于：所述步骤 3) 预烧的温度为 700-900℃，预烧时间为 3~9h，预烧升温速率为 1~5℃/min。
7. 根据权利要求 2 或 4 任一所述的制备方法，其特征在于：所述步骤 5) 压制成药坯的条件为，先将二次球磨后的粉料过 100 目筛，再在 100 MPa 的压力下压制成药坯，直径为 14~25 mm，厚度为 1-3mm 的药坯。

8. 根据权利要求 2 或 4 任一所述的制备方法，其特征在于：所述步骤 6) 烧结的温度为 1080-1140℃，烧结时的保温时间为 10-36h。

经修改的权利要求
国际局收到日：18.4月2018 (18.04.2018)

1、一种碱金属铌酸盐微纳米线材料，其特征在于：所述碱金属铌酸盐微纳米线材料是以 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 BaCO_3 、 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 为原料，按照化学式 $(1-x)\text{K}_y\text{Na}_{1-y}\text{NbO}_3-x\text{BaBiO}_3$ 进行配料，其中 $0.016 \leq x \leq 0.07$ ， $0.4 \leq y \leq 0.6$ ，经传统陶瓷固相烧结工艺烧制而成的微纳米线材料。

2、根据权利要求 1 所述的碱金属铌酸盐微纳米线材料的制备方法，其特征在于包括以下步骤：

步骤（1）所有原料 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 BaCO_3 、 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 在称量配料前均置于烘箱中烘干，所述烘干的温度为 120°C 。

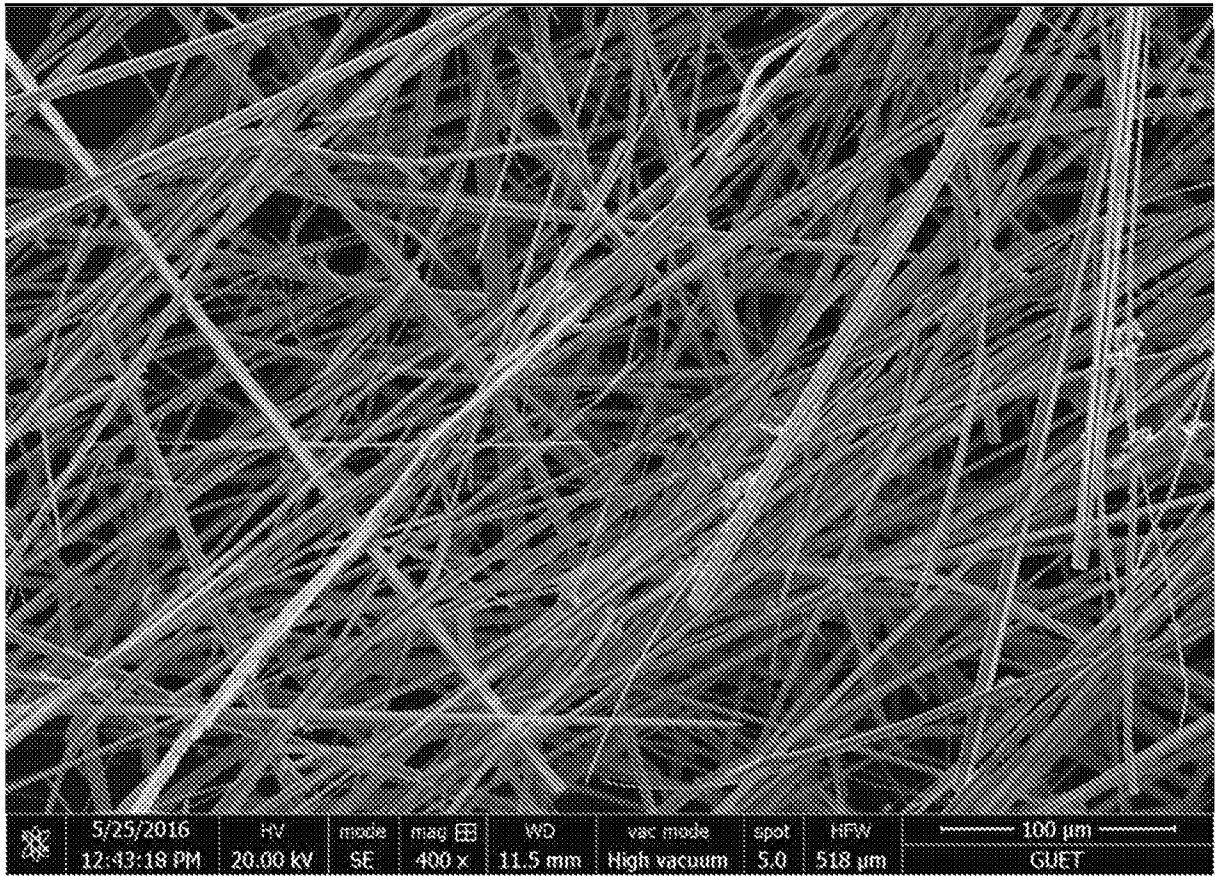
步骤（2）按化学式 $(1-x)\text{K}_y\text{Na}_{1-y}\text{NbO}_3-x\text{BaBiO}_3$ 的成分质量比称量原料，装入球磨瓶中，以无水乙醇为介质球磨 24 h；

步骤（3）将球磨后产物取出，烘干，预烧，所述预烧的温度为 $700-800^\circ\text{C}$ ，预烧的时间为 6 h，预烧的升温速率为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ；

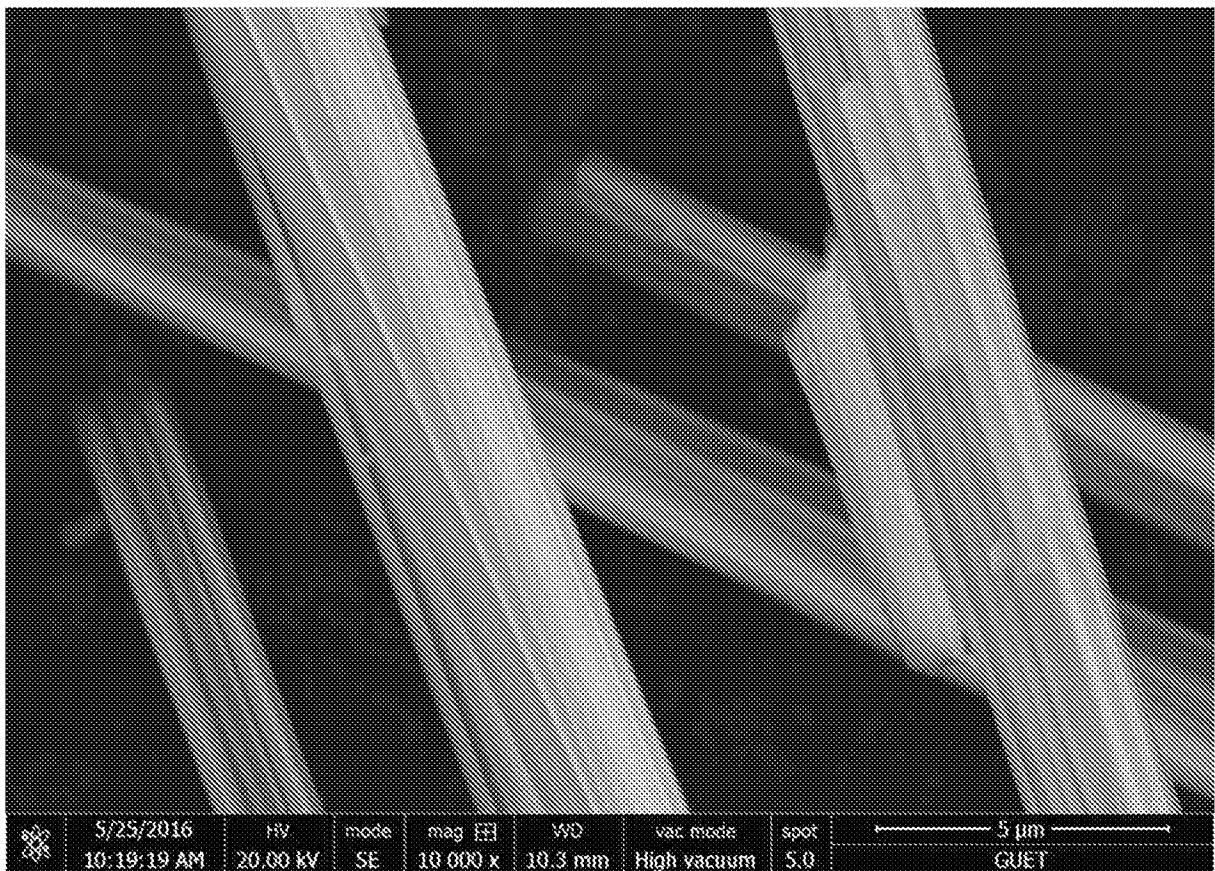
步骤（4）然后再以无水乙醇为介质球磨 24h 后烘干；

步骤（5）将烘干的粉料过 100 目筛后，在 100 MPa 的压力下压制直径 14 mm，厚度为 2 mm 的圆坯；

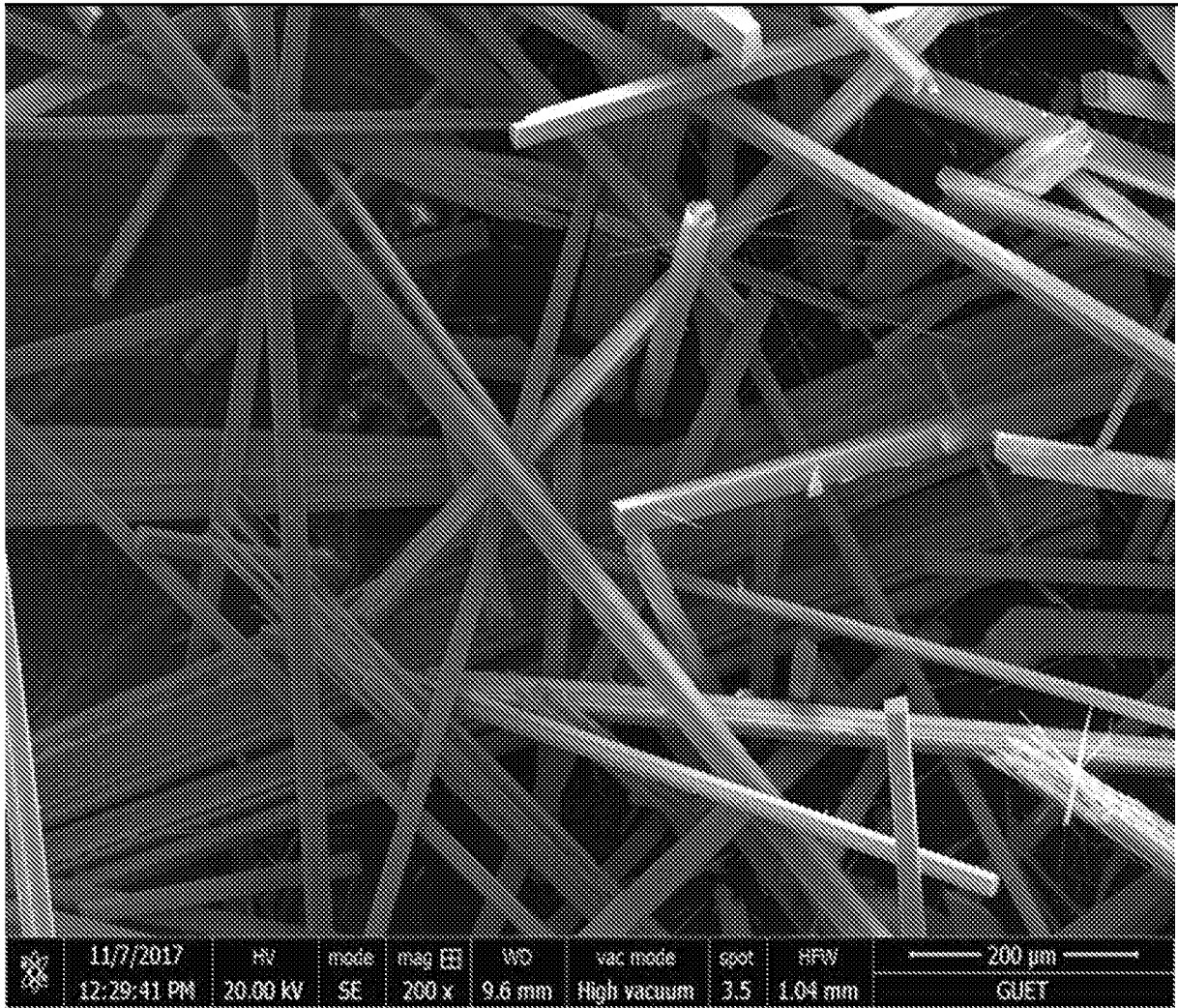
步骤（6）将压制好的圆坯固相烧结，在烧结体中获得碱金属铌酸盐微纳米线材料，所述烧结的温度为 $1100-1140^\circ\text{C}$ ，烧结时的保温时间为 10-36h。



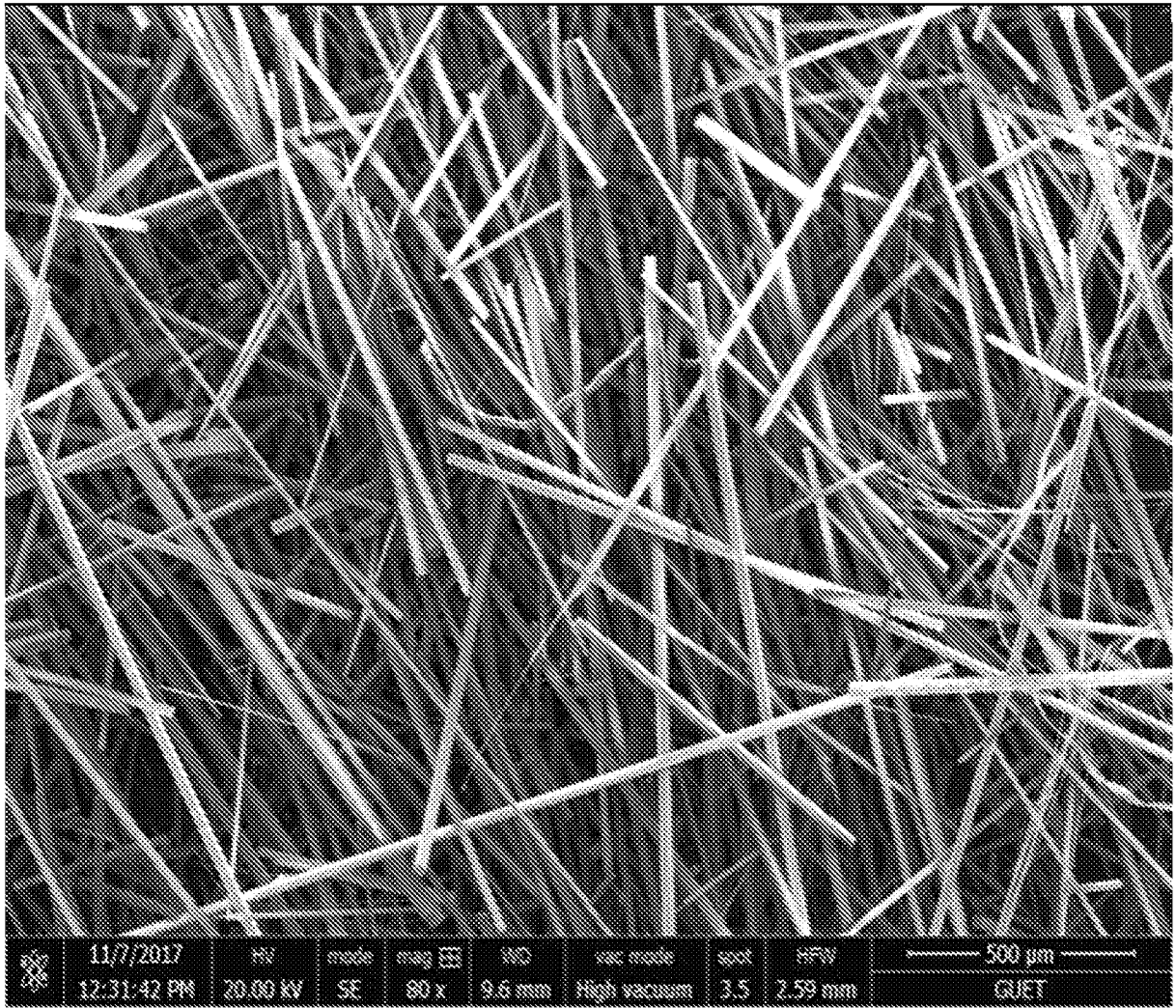
【图号】 图 1



【图号】 图 2



【图号】 图 3



【图号】 图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2017/114764

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 35/495 (2006.01) i; C01G 33/00 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B 35/- C01G 33/-

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; VEN; CNKI; WEB OF SCIENCE: 铌, 铌酸, 烧结, 焙烧, 固相, 棒, 线, 纤维, 一维, 微米线, 纳米线, 微米, 纳米, niobium, Nb, niobate, solid phase, solid state, calcin+, rod, wire, fiber, nanorod, nanowire

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 106673062 A (GUILIN UNIVERSITY OF ELECTRONIC TECHNOLOGY) 17 May 2017 (17.05.2017), claims 1 and 2, and embodiment 1	1, 2, 5-8
PX	CN 106542824 A (GUILIN UNIVERSITY OF ELECTRONIC TECHNOLOGY) 29 March 2017 (29.03.2017), claims 1-5	1, 2, 5-8
A	CN 106673062 A (GUILIN UNIVERSITY OF ELECTRONIC TECHNOLOGY) 17 May 2017 (17.05.2017), entire document	3, 4
A	CN 106542824 A (GUILIN UNIVERSITY OF ELECTRONIC TECHNOLOGY) 29 March 2017 (29.03.2017), entire document	3, 4
A	CN 103922736 A (SHANGHAI UNIVERSITY) 16 July 2014 (16.07.2014), entire document	1-8

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

27 February 2018

Date of mailing of the international search report

09 March 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

BAI, Lu

Telephone No. (86-10) 62084697

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/114764

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102351246 A (SHENZHEN UNIVERSITY) 15 February 2012 (15.02.2012), entire document	1-8
A	EP 2762462 A1 (BLACKBERRY LTD. et al.) 06 August 2014 (06.08.2014), entire document	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/114764

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 106673062 A	17 May 2017	CN 106673062 B	16 January 2018
CN 106542824 A	29 March 2017	None	
CN 103922736 A	16 July 2014	CN 103922736 B	17 August 2016
CN 102351246 A	15 February 2012	CN 102351246 B	12 June 2013
EP 2762462 A1	06 August 2014	US 2014216921 A1	07 August 2014
		US 9404175 B2	02 August 2016

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/114764

<p>A. 主题的分类 C04B 35/495(2006.01)i; C01G 33/00(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 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C04B 35/- C01G 33/-</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)) CNABS;CNTXT;VEN;CNKI;WEB OF SCIENCE: 铌, 铌酸, 烧结, 焙烧, 固相, 棒, 线, 纤维, 一维, 微米线, 纳米线, 微米, 纳米, niobium, Nb, niobate, solid phase, solid state, calcint, rod, wire, fiber, nanorod, nanowire</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>PX</td> <td>CN 106673062 A (桂林电子科技大学) 2017年 5月 17日 (2017 - 05 - 17) 权利要求1-2, 实施例1</td> <td>1, 2和5-8</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 106542824 A (桂林电子科技大学) 2017年 3月 29日 (2017 - 03 - 29) 权利要求1-5</td> <td>1, 2和5-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106673062 A (桂林电子科技大学) 2017年 5月 17日 (2017 - 05 - 17) 全文</td> <td>3, 4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106542824 A (桂林电子科技大学) 2017年 3月 29日 (2017 - 03 - 29) 全文</td> <td>3, 4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103922736 A (上海大学) 2014年 7月 16日 (2014 - 07 - 16) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102351246 A (深圳大学) 2012年 2月 15日 (2012 - 02 - 15) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP 2762462 A1 (BLACKBERRY LTD等) 2014年 8月 6日 (2014 - 08 - 06) 全文</td> <td>1-8</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	PX	CN 106673062 A (桂林电子科技大学) 2017年 5月 17日 (2017 - 05 - 17) 权利要求1-2, 实施例1	1, 2和5-8	PX	CN 106542824 A (桂林电子科技大学) 2017年 3月 29日 (2017 - 03 - 29) 权利要求1-5	1, 2和5-8	A	CN 106673062 A (桂林电子科技大学) 2017年 5月 17日 (2017 - 05 - 17) 全文	3, 4	A	CN 106542824 A (桂林电子科技大学) 2017年 3月 29日 (2017 - 03 - 29) 全文	3, 4	A	CN 103922736 A (上海大学) 2014年 7月 16日 (2014 - 07 - 16) 全文	1-8	A	CN 102351246 A (深圳大学) 2012年 2月 15日 (2012 - 02 - 15) 全文	1-8	A	EP 2762462 A1 (BLACKBERRY LTD等) 2014年 8月 6日 (2014 - 08 - 06) 全文	1-8
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
PX	CN 106673062 A (桂林电子科技大学) 2017年 5月 17日 (2017 - 05 - 17) 权利要求1-2, 实施例1	1, 2和5-8																								
PX	CN 106542824 A (桂林电子科技大学) 2017年 3月 29日 (2017 - 03 - 29) 权利要求1-5	1, 2和5-8																								
A	CN 106673062 A (桂林电子科技大学) 2017年 5月 17日 (2017 - 05 - 17) 全文	3, 4																								
A	CN 106542824 A (桂林电子科技大学) 2017年 3月 29日 (2017 - 03 - 29) 全文	3, 4																								
A	CN 103922736 A (上海大学) 2014年 7月 16日 (2014 - 07 - 16) 全文	1-8																								
A	CN 102351246 A (深圳大学) 2012年 2月 15日 (2012 - 02 - 15) 全文	1-8																								
A	EP 2762462 A1 (BLACKBERRY LTD等) 2014年 8月 6日 (2014 - 08 - 06) 全文	1-8																								
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期																									
2018年 2月 27日	2018年 3月 9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	白璐																									
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-10)62084697																									

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/114764

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	106673062	A	2017年 5月 17日	CN	106673062	B	2018年 1月 16日
CN	106542824	A	2017年 3月 29日	无			
CN	103922736	A	2014年 7月 16日	CN	103922736	B	2016年 8月 17日
CN	102351246	A	2012年 2月 15日	CN	102351246	B	2013年 6月 12日
EP	2762462	A1	2014年 8月 6日	US	2014216921	A1	2014年 8月 7日
				US	9404175	B2	2016年 8月 2日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)