

(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
2022年3月3日 (03.03.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/041516 A1

(51) 国际专利分类号:

B22F 9/08 (2006.01) *B82Y 40/00* (2011.01)
B22F 1/00 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/130962

(22) 国际申请日: 2020年11月23日 (23.11.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

202010878573.X 2020年8月27日 (27.08.2020) CN
202011281984.7 2020年11月16日 (16.11.2020) CN

(72) 发明人; 及

(71) 申请人: 赵远云 (ZHAO, Yuanyun) [CN/CN]; 中国广东省东莞市大岭山凯德路1号山湖花园7栋1401室, Guangdong 523000 (CN)。

(72) 发明人: 刘丽 (LIU, Li); 中国广东省东莞市大岭山凯德路1号山湖花园7栋1401室, Guangdong 523000 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市兰锋盛世知识产权代理有限公司 (SHENZHEN LANFENG SHENGSHI INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD); 中国广东省深圳市福田区园岭街道上林社区八卦三路88号荣生大厦413, 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, IT,

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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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))。

(54) **Title:** PREPARATION METHOD AND APPLICATION OF NOBLE METAL ELEMENT-CONTAINING POWDER MATERIAL

(54) 发明名称: 一种包含贵金属元素的粉体材料的制备方法及其应用

(57) **Abstract:** A preparation method and application of a noble metal element-containing powder material. According to the preparation method, an initial alloy strip containing a matrix phase and a dispersed particle phase is obtained by means of solidification of an alloy melt, the matrix phase in the initial alloy strip is then removed, and at the same time, the dispersed particle phase containing a noble metal element is retained, thereby obtaining a noble metal element-containing powder material composed of the original dispersed particle phase. The preparation method is simple in process, can be used to prepare noble metal element-containing powder materials having various sizes such as nano-scale, sub-micron level, and micron-level, and has good prospects for application in the fields of catalytic materials, powder metallurgy, composite materials, wave-absorbing materials, sterilization materials, metal injection molding, 3D printing, coating and the like.

(57) **摘要:** 一种包含贵金属元素的粉体材料的制备方法及应用, 所述制备方法通过合金熔体的凝固获得含有基体相与弥散颗粒相的初始合金条带, 再将所述初始合金条带中的基体相去除, 并同时保留包含贵金属元素的弥散颗粒相, 从而得到由原弥散颗粒相组成的包含贵金属元素的粉体材料。该制备方法工艺简单, 可以制备包括纳米级、亚微米级、微米级的多种尺寸的包含贵金属元素的粉体材料, 在催化材料、粉末冶金、复合材料、吸波材料、杀菌材料、金属注射成型、3D打印、涂料等领域具有很好的应用前景。



WO 2022/041516 A1

一种包含贵金属元素的粉体材料的制备方法及其应用

技术领域

本发明涉及微纳米材料技术领域，特别是涉及一种包含贵金属元素的粉体材料的制备方法及其应用。

背景技术

微米、亚微米、纳米粒径的超细粉末材料的制备方法从物质的状态分有固相法、液相法和气相法。其中，固相法主要有机械粉碎法、超声波粉碎法、热分解法、爆炸法等，液相法主要有沉淀法、醇盐法、羰基法、喷雾热干燥法、冷冻干燥法、电解法、化学凝聚法等，气相法主要有气相反应法、等离子体法、高温等离子体法、蒸发法、化学气相沉积法等。

虽然超细粉末材料的制备方法有很多种，但每种方法都有一定的局限性。例如，液相法的缺点是产量低、成本高和工艺复杂等；机械法的缺点是在制取粉末材料后存在分级困难的问题，且产品的纯度、细度和形貌均难以保证；旋转电极法和气体雾化法是目前制备高性能金属及合金粉末的主要方法，但生产效率低，收得率不高，且能耗相对较大；气流磨法、氢化脱氢法适合大批量工业化生产，但对原料和合金的选择性较强。

对于贵金属粉体材料，尤其贵金属纳米粉体材料来说，其一般通过化学还原的方法制备。但化学还原法一般难以保证产物大规模制备的同时还保证可以很好地控制所得贵金属纳米粉的粒径。

此外，粉体材料的杂质含量，尤其是氧含量，对其性能具有极大的影响。目前，主要通过控制原料纯度与真空度的方法来控制金属或合金的杂质含量，成本高昂。因此，开发新的高纯粉体材料的制备方法，具有重要的意义。

发明内容

基于此，有必要针对上述问题，提供一种工艺简单、易于操作包含贵金属元素的粉体材料的制备方法。

一种包含贵金属元素的粉体材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

步骤 S1，选择初始合金原料，按照初始合金成分配比将初始合金原料熔化，得到含有杂

质元素 D 的均匀初始合金熔体；所述初始合金熔体的平均成分主要为 $Cu_a(M_xT_y)_bD_d$ ，其中，M 包含贵金属元素 Ir、Ru、Re、Os、Tc、Au、Pt、Pd、Ag 中的至少一种，T 包含 W、Cr、Mo、V、Ta、Nb、Zr、Hf、Ti、Fe 中的至少一种，D 包含 O、H、N、P、S、F、Cl、I、Br 中的至少一种；且 $60\% \leq a \leq 99.9\%$ ， $0.1\% \leq b \leq 40\%$ ， $0 \leq d \leq 5\%$ ； $0.1\% \leq x \leq 100\%$ ， $0\% \leq y \leq 99.9\%$ ；其中，a、b、d，以及 x、y 分别代表对应组成元素的原子百分比含量；

步骤 S2，将所述初始合金熔体凝固成初始合金条带；所述初始合金条带的凝固组织包括基体相和弥散颗粒相；所述基体相的熔点低于所述弥散颗粒相，所述弥散颗粒相被包覆于所述基体相中；所述初始合金熔体凝固过程中，初始合金熔体中的杂质元素 D 在弥散颗粒相与基体相中重新分配，并富集于所述基体相中，从而使所述弥散颗粒相得到纯化；

所述初始合金条带中弥散颗粒相的成分主要为 $(M_xT_y)_{x1}D_{z1}$ ，基体相的平均成分主要为 $Cu_{x2}D_{z2}$ ；且 $99\% \leq x1 \leq 100\%$ ， $0 \leq z1 \leq 1\%$ ； $90\% \leq x2 \leq 100\%$ ， $0 \leq z2 \leq 10\%$ ； $z1 \leq d \leq z2$ ， $2z1 \leq z2$ ；x1、z1、x2、z2 分别代表对应组成元素的原子百分比含量；

步骤 S3，将所述初始合金条带中的基体相去除，并保留基体相去除过程中不能被同时去除的弥散颗粒相；收集脱落出来的弥散颗粒相，即得到由原弥散颗粒组成的包含有贵金属元素的高纯目标粉体材料。

所述步骤 S1 中，

进一步地，所述 M 包含贵金属元素 Ir、Ru、Re、Os、Tc、Au、Pt、Pd、Ag 中的至少一种，且 Ir、Ru、Re、Os、Tc 等元素在 M 中的原子百分比含量高于 50%；

进一步地，所述 M 包含贵金属元素 Ir、Ru、Re、Os、Tc、Au、Pt、Pd、Ag 中的至少一种，且 Ir、Ru、Re、Os、Tc 等元素在 M 中的原子百分比含量高于 75%；

作为优选，所述 M 包含贵金属元素 Ir、Ru、Re、Os、Tc 中的至少一种，

进一步地，所述 T 包含 W、Cr、Mo、V、Ta、Nb、Zr、Hf、Ti、Fe 中的至少一种，且 W、Cr、Mo、V、Ta、Nb 等元素在 T 中的原子百分比含量高于 50%；

进一步地，所述 T 包含 W、Cr、Mo、V、Ta、Nb、Zr、Hf、Ti、Fe 中的至少一种，且 W、Cr、Mo、V、Ta、Nb 等元素在 T 中的原子百分比含量高于 75%；

作为优选，所述 T 包含 W、Cr、Mo、V、Ta、Nb 中的至少一种；

进一步地，所述初始合金熔体中的 D 杂质元素来源包括：初始合金原料引入杂质，熔炼过程中气氛或坩埚引入杂质。其中，气氛引入杂质是指合金熔体吸收的环境气氛中的 O、N、H 等杂质。

进一步地，D 为杂质元素且包含 O、H、N、P、S、F、Cl、I、Br 中的至少一种；且这些杂质元素的总含量即为 D 杂质元素的含量；

进一步地，如果原料是含有杂质元素的各单质或中间合金，则可将其按照配比熔化制备所述初始合金熔体。如果提供的原料直接为初始合金熔体成分对应合金原料时，则可以将其重熔得到初始合金熔体。

进一步的，所述步骤 S1 中初始合金熔体平均成分中 Cu 与 M，以及 Cu 与 T 的组合极为重要，其选择原则是确保合金熔体凝固过程中 Cu 与 M 之间，以及 Cu 与 T 之间都不形成金属间化合物。这样就能实现初始合金熔体凝固过程中以 Cu 主的基体相和以 M 及 T 为主的颗粒相的两相分离，有利于后续制备以 M 及 T 为主的包含贵金属元素的粉体材料。

进一步地， $59.9\% \leq a \leq 99.8\%$ ， $0.1\% \leq b \leq 40\%$ ， $0 < d \leq 5\%$ ；

所述步骤 S2 中，

进一步地，所述初始合金条带中不含有包含 Cu 与 M 构成的金属间化合物；

进一步地，所述初始合金条带中不含有包含 Cu 与 T 构成的金属间化合物；

进一步地，当 M 包含 Au、Pt、Pd、Ag 中的至少一种时，其以固溶的方式固溶存在于主要成分为 $(M_xT_y)_{x1}D_{z1}$ 的弥散颗粒相中，且所述主要成分为 $(M_xT_y)_{x1}D_{z1}$ 的弥散颗粒相还同时包含有同属于 M 的 Ir、Ru、Re、Os、Tc 中的至少一种；

进一步地，当 T 包含 Zr、Hf、Ti、Fe 中的至少一种时，其以固溶的方式固溶存在于主要成分为 $(M_xT_y)_{x1}D_{z1}$ 的弥散颗粒相中，且所述主要成分为 $(M_xT_y)_{x1}D_{z1}$ 的弥散颗粒相还同时包含有同属于 T 的 W、Cr、Mo、V、Ta、Nb 中的至少一种；

进一步地，所述成分主要为 $(M_xT_y)_{x1}D_{z1}$ 的包含贵金属元素的弥散颗粒相中不含有 Cu 元素；

进一步地，所述合金熔体凝固的方式包括甩带法、连铸法；一般来说，通过甩带法可以获得较薄的初始合金条带；通过连铸法可以获得较厚的合金条带。

不论是甩带法获得的薄合金条带，还是连铸法获得的厚合金条带，均与普通铸造法获得的合金铸锭形貌完全不同，普通铸造法获得的合金铸锭在尺度上一般没有明显的长度、宽度、厚度区别。

进一步地，所述初始合金条带的厚度范围为 $5\mu\text{m} \sim 10\text{mm}$ ；进一步地，所述初始合金条带的厚度范围为 $5\mu\text{m} \sim 5\text{mm}$ ；作为优选，所述初始合金条带的厚度范围为 $5\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ ；作为进一步优选，所述初始合金条带的厚度范围为 $5\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ ；作为进一步优选，所述初始合金条带的厚度范围为 $5\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 。

需要说明的是，当初始合金条带的厚度为毫米级时，其也可以被称为合金薄板。

进一步地，所述初始合金条带横截面的宽度是其厚度的 2 倍以上；进一步地，所述初始合金条带的长度是其厚度的 10 倍以上；作为优选，所述初始合金条带的长度是其厚度的 50

倍以上；作为优选，所述初始合金条带的长度是其厚度的 100 倍以上；

进一步地，所述初始合金熔体凝固的速率为 $1\text{K/s}\sim 10^7\text{K/s}$ ；

进一步地，所述弥散颗粒相的颗粒大小与初始合金熔体的凝固速率有关；一般来说，弥散颗粒相的颗粒粒径大小与初始合金熔体的凝固速率成负相关的关系，即初始合金熔体的凝固速率越大，弥散颗粒相的颗粒粒径就越小。

进一步地，所述弥散颗粒相的颗粒粒径范围为 $2\text{nm}\sim 3\text{mm}$ ；进一步地，所述弥散颗粒相的粒径范围为 $2\text{nm}\sim 500\mu\text{m}$ ；作为优选，所述弥散颗粒相的粒径范围为 $2\text{nm}\sim 99\mu\text{m}$ ；作为进一步优选，所述弥散颗粒相的粒径范围为 $2\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ ；作为进一步优选，所述弥散颗粒相的粒径范围为 $2\text{nm}\sim 200\text{nm}$ ；作为进一步优选，所述弥散颗粒相的粒径范围为 $2\text{nm}\sim 100\text{nm}$ 。

进一步地，所述初始合金熔体凝固的速率为 $10^5\text{K/s}\sim 10^7\text{K/s}$ 时，可以获得粒径以纳米级尺度为主的弥散颗粒。

进一步地，所述初始合金熔体凝固的速率为 $10^4\text{K/s}\sim 10^5\text{K/s}$ 时，可以获得粒径以亚微米级尺度为主的弥散颗粒。

进一步地，所述初始合金熔体凝固的速率为 $10^2\text{K/s}\sim 10^4\text{K/s}$ 时，可以获得粒径以微米级尺度为主的弥散颗粒。

进一步地，所述初始合金熔体凝固的速率为 $1\text{K/s}\sim 10^2\text{K/s}$ 时，可以获得粒径以毫米级尺度为主的弥散颗粒。

进一步地，所述弥散颗粒相的颗粒形状不限，可包括枝晶形、球形、近球形、方块形、饼形、棒条形中的至少一种；当颗粒形状为棒条形时，颗粒的大小特指棒条横截面的直径尺寸。

进一步的，当弥散颗粒为纳米级或亚微米级尺度时，大概率获得球形或近球形颗粒；当弥散颗粒为微米级及以上尺度时，大概率获得枝晶形颗粒。

进一步地，所述弥散颗粒相从所述初始合金熔体中凝固析出，根据形核长大理论，无论是刚刚形核长大的近球形纳米颗粒，还是充分长大的微米级、毫米级树枝晶颗粒，其晶体生长都具有固定的取向关系，从而使得析出的单个颗粒均主要由一个单晶构成。

当所述弥散颗粒在整个初始合金条带中体积百分含量较高时，在单晶颗粒的内生析出过程中，不排除有两个或两个以上颗粒合并的情况。如果两个或两个以上单晶颗粒仅仅软团聚、相互吸附、或者仅少许部位接触连接在一起，没有像多晶材料那样通过正常晶界充分结合成一个颗粒，其仍然为两个单晶颗粒。其特点是，在后续过程去除基体相后，这些单晶颗粒可以轻易地通过包括超声分散处理、气流磨碎化等技术等分开。而正常的韧性金属或合金的多晶材料，则难以通过包括超声分散处理、气流磨碎化等技术将晶界分开。

作为优选，所述初始合金条带中弥散颗粒中的单晶颗粒数目在所有弥散颗粒数目中的占比不低于 60%。

作为进一步优选，所述弥散颗粒中的单晶颗粒数目在所有弥散颗粒数目中的占比不低于 90%。

进一步地，对于某一确定的初始合金条带来说，所述弥散颗粒相在该初始合金条带中的体积百分含量可以通过对应初始合金熔体成分、弥散颗粒相成分、基体相成分，结合元素原子量、密度参数等计算确定。

进一步地，所述弥散颗粒相在其对应的初始合金条带中的体积百分含量不高于 50%。

进一步地， $99\% \leq x_1 < 100\%$, $0 < z_1 \leq 1\%$; $90\% \leq x_2 < 100\%$, $0 < z_2 \leq 10\%$; $z_1 < d < z_2$, $2z_1 < z_2$;

进一步地， $z_1 < d < z_2$ ，且 $3z_1 < z_2$ ，即所述弥散颗粒相中 D 杂质含量低于所述初始合金熔体中的 D 杂质含量，且所述弥散颗粒相中 D 杂质含量的 3 倍仍然低于所述基体相中的 D 杂质含量；

进一步地， $99.5\% \leq x_1 < 100\%$, $0 < z_1 \leq 0.5\%$;

进一步地， $99.8\% \leq x_1 < 100\%$, $0 < z_1 \leq 0.2\%$;

所述步骤 S3 中，

进一步地，所述将合金条带中基体相去除方法包括酸反应去除；

因为 Cu 一般可以通过较浓且温度较高的盐酸水溶液腐蚀去除，而 M 与 T 元素一般不与较浓且温度较高的盐酸水溶液反应。即使 M 中含有元素（如 Fe）可以单独与浓盐酸反应，但当其固溶在惰性的 M 或 T 中时，受到惰性的 M 或 T 的保护，也不能与浓盐酸反应。因此，可以通过较浓且温度较高的盐酸水溶液腐蚀去除合金条带中的基体相，同时保留弥散颗粒相。

进一步地，所述酸反应去除方式中包含盐酸水溶液的浓度为 $2\text{mol/L} \sim 12\text{mol/L}$ 。

进一步地，所述酸反应去除方式中包含盐酸水溶液与合金条带反应的温度为 $0^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 。

进一步地，由于目标粉体材料为初始合金条带中脱落下来的弥散颗粒相，因此所述目标粉体材料的成分、颗粒粒径等均与对应的弥散颗粒相的成分、颗粒粒径相当。

进一步地，所述包含贵金属元素的目标粉体材料的颗粒粒径范围为 $2\text{nm} \sim 3\text{mm}$ ；作为优选，所述包含贵金属元素的目标粉体材料的颗粒粒径范围为 $2\text{nm} \sim 500\mu\text{m}$ ；作为优选，所述包含贵金属元素的目标粉体材料的颗粒粒径范围为 $2\text{nm} \sim 99\mu\text{m}$ ；作为进一步优选，所述包含贵金属元素的目标粉体材料的颗粒粒径范围为 $2\text{nm} \sim 5\mu\text{m}$ ；作为进一步优选，所述包含贵金属元素的目标粉体材料的颗粒粒径范围为 $2\text{nm} \sim 200\text{nm}$ ；作为进一步优选，所述包含贵金属元素的目标粉体材料的颗粒粒径范围为 $2\text{nm} \sim 100\text{nm}$ 。

进一步地，初始合金条带与酸溶液反应后，弥散颗粒从初始合金条带中脱离出来，对其

清洗、干燥，即得到包含贵金属元素的目标粉体材料。

进一步地，所述包含贵金属元素的目标粉体材料的成分主要为 $(M_xT_y)_{x1}D_{z1}$ ；

进一步地，所述成分主要为 $(M_xT_y)_{x1}D_{z1}$ 的包含贵金属元素的目标粉体材料中不含有 Cu 元素；

作为优选，所述包含贵金属元素的目标粉体材料的成分为 $(M_xT_y)_{x1}D_{z1}$ ；

进一步地，所述包含贵金属元素的目标粉体材料中的 D 杂质元素的原子百分比含量不超过 1%；

作为优选，所述包含贵金属元素的目标粉体材料中的 D 杂质元素的原子百分比含量不超过 0.5%；

作为优选，所述包含贵金属元素的目标粉体材料中的 D 杂质元素的原子百分比含量不超过 0.2%；

进一步地，在所述步骤 S3 之后还进行以下步骤：将所述包含贵金属元素的目标粉体材料筛分后，选择粒径范围为 $5\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 的包含贵金属元素的目标粉体材料进行等离子球化处理，以得到呈球形的包含贵金属元素的粉体材料；

进一步地，所述呈球形的包含贵金属元素的粉体材料的粒径范围为 $5\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 。

本发明还涉及上述制备方法得到的包含贵金属元素的目标粉体材料或呈球形的包含贵金属元素的粉体材料在催化材料、粉末冶金、复合材料、吸波材料、杀菌材料、金属注射成型、3D 打印、涂料中的应用。

进一步地，如上述制备方法得到的呈球形的包含贵金属元素的粉体材料在金属粉 3D 打印领域中的应用，其特征在于，所述呈球形的包含贵金属元素的粉体材料的粒径范围为 $10\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 。

进一步地，如上述制备方法得到的包含贵金属元素的目标粉体材料或呈球形的包含贵金属元素的粉体材料在金属注射成型、粉末冶金中的应用，其特征在于，其粒径范围为 $0.1\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 。

进一步地，如上述制备方法得到的包含贵金属元素的目标粉体材料在涂料、催化剂中的应用，其特征在于，粉体材料的粒径范围为 $2\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ 。

本发明还涉及一种合金条带，其特征在于，包含内生粉与包覆体；所述合金条带的凝固组织包括基体相和弥散颗粒相，基体相即为所述包覆体，弥散颗粒相即为所述内生粉；所述包覆体的熔点低于所述内生粉，所述内生粉被包覆于所述包覆体中；

所述始合金条带中内生粉的成分主要为 $(M_xT_y)_{x1}D_{z1}$ ，包覆体的平均成分主要为 $Cu_{x2}D_{z2}$ ；且 $99\% \leq x1 \leq 100\%$ ， $0 \leq z1 \leq 1\%$ ； $90\% \leq x2 \leq 100\%$ ， $0 \leq z2 \leq 10\%$ ； $z1 \leq d \leq z2$ ， $2z1 \leq z2$ ； $x1$ 、 $z1$ 、 $x2$ 、 $z2$ 分别代表对应组成元素的原子百分比含量；

作为优选，进一步地， $99\% \leq x1 < 100\%$ ， $0 < z1 \leq 1\%$ ； $90\% \leq x2 < 100\%$ ， $0 < z2 \leq 10\%$ ； $z1 < d < z2$ ， $2z1 < z2$ ；

进一步地， $z1 < d < z2$ ，且 $3z1 < z2$ ，

作为优选， $99.5\% \leq x1 < 100\%$ ， $0 < z1 \leq 0.5\%$ ；

作为进一步优选， $99.8\% \leq x1 < 100\%$ ， $0 < z1 \leq 0.2\%$ ；

进一步地，所述M包含贵金属元素Ir、Ru、Re、Os、Tc、Au、Pt、Pd、Ag中的至少一种；作为优选，所述M包含贵金属元素Ir、Ru、Re、Os、Tc、Au、Pt、Pd、Ag中的至少一种，且Ir、Ru、Re、Os、Tc等元素在M中的原子百分比含量高于50%；作为进一步优选，所述M包含贵金属元素Ir、Ru、Re、Os、Tc中的至少一种；

进一步地，所述T包含W、Cr、Mo、V、Ta、Nb、Zr、Hf、Ti、Fe中的至少一种；作为优选，所述T包含W、Cr、Mo、V、Ta、Nb、Zr、Hf、Ti、Fe中的至少一种，且W、Cr、Mo、V、Ta、Nb等元素在T中的原子百分比含量高于50%；作为进一步优选，所述T包含W、Cr、Mo、V、Ta、Nb中的至少一种；

其中，所述D为杂质元素且包含O、H、N、P、S、F、Cl、I、Br中的至少一种；且这些杂质元素的总含量即为D杂质元素的含量；

进一步的，所述主要成分为 $(M_xT_y)_{x1}D_{z1}$ 的合金条带中的内生粉中不含有Cu元素；

作为优选，所述始合金条带中内生粉的成分为 $(M_xT_y)_{x1}D_{z1}$ ，包覆体的平均成分为 $Cu_{x2}D_{z2}$ ；

进一步地，所述合金条带的厚度范围为 $5\mu\text{m} \sim 10\text{mm}$ ；作为优选，所述合金条带的厚度范围为 $5\mu\text{m} \sim 5\text{mm}$ ；作为优选，所述合金条带的厚度范围为 $5\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ ；作为进一步优选，所述合金条带的厚度范围为 $5\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ ；作为进一步优选，所述合金条带的厚度范围为 $5\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 。

进一步地，所述合金条带横截面的宽度是其厚度的2倍以上；进一步地，所述初始合金条带的长度是其厚度的10倍以上；作为优选，所述初始合金条带的长度是其厚度的50倍以上；作为优选，所述初始合金条带的长度是其厚度的100倍以上。

进一步地，所述内生粉的粒径范围为 $2\text{nm} \sim 3\text{mm}$ ；作为优选，所述内生粉的粒径范围为 $2\text{nm} \sim 500\mu\text{m}$ ；作为优选，所述内生粉的粒径范围为 $2\text{nm} \sim 99\mu\text{m}$ ；作为进一步优选，所述内生粉的粒径范围为 $2\text{nm} \sim 10\mu\text{m}$ ；作为进一步优选，所述内生粉的粒径范围为 $2\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ ；作为进一步优选，所述内生粉的粒径范围为 $2\text{nm} \sim 200\text{nm}$ ；作为进一步优选，所述内生粉的粒径范围

为 2nm~100nm。

进一步地，所述内生粉的形状包括枝晶形、球形、近球形、方块形、饼形、棒条形中的至少一种。

进一步地，所述合金条带中内生粉中的单晶颗粒数目在所有内生粉数目中的占比不低于 60%。

进一步地，所述内生粉在所述合金条带中的体积百分含量不超过 50%。

进一步地，所述合金条带通过上述所述一种包含贵金属元素的粉体材料的制备方法中的步骤 S1 与步骤 S2 制备。

需要说明的是，本发明所述方案中所述 M、T 或者 D 中还可以含有上述所列元素之外的其它元素或杂质元素。只要这些元素的引入或者含量的变化不引起初始合金凝固过程与规律发生“质变”的结果，都不影响本发明上述技术方案的实现。

具体来说，所述初始合金凝固过程与规律不发生“质变”的结果，是指所述 M、T 或者 D 中含有上述所列元素之外的其它元素或杂质元素时，下述 1)-3)所列事实过程与规律仍然存在：

- 1) 所述初始合金条带中不含有主要由 Cu 与 M，或 Cu 与 T 构成的金属间化合物；
- 2) 所述初始合金条带的凝固组织包括基体相和弥散颗粒相；所述基体相的熔点低于所述弥散颗粒相，所述弥散颗粒相被包覆于所述基体相中；
- 3) 当初始合金熔体中 D 杂质含量不为 0 时，所述弥散颗粒相中 D 杂质含量低于所述初始合金熔体中的 D 杂质含量，且所述弥散颗粒相中 D 杂质含量的 2 倍仍然低于所述基体相中的 D 杂质含量。

本发明所述技术方案具有以下有益效果：

首先，通过巧妙的合金设计，使得初始合金熔体凝固的时候发生相的分离，使得一定粒径目标成分的内生颗粒可以在初始合金熔体凝固过程中形成，并可以通过后续过程分离。一般来说，通过自下而上的化学方法，如化学还原，可以比较容易地制备纳米金属颗粒，但当颗粒的尺度增加到数百纳米甚至微米级时，则难以制备。通过自上而下的物理方法，如雾化法、球磨法等，可以比较容易地制备数十微米或者数百微米的金属颗粒，但当颗粒的尺度降低到数百纳米到几个微米时，则也很难制备。本发明的技术方案可以根据初始合金条带凝固过程中冷速的不同，非常容易地制备纳米级，亚微米级、微米级、甚至毫米级的目标金属粉颗粒，突破了上述技术难点，具有极大地优势。

其次，实现了通过低纯原料获得高纯目标粉体材料，并为低纯原料制备高纯粉体材料指

出了一条新的途径，具有积极意义。本发明目标粉体材料纯度的提高主要通过以下三个机制实现：1) 相对活性基体主元素 Cu 对初始合金熔体杂质元素的“吸收”作用。由于合金中 Cu 为低熔点元素，在合金熔体熔化及凝固过程中其与杂质元素 D 之间具有更强的亲和力，这可以使得初始合金熔体中的杂质元素 D 会更多地进入主要由 Cu 元素组成的基体相中；2) 内生析出的弥散颗粒相形核长大过程中，杂质元素 D 会被排入剩余熔体中。只要凝固过程中内生析出的弥散颗粒相不晚于基体相析出，其杂质都会富集于最后凝固的那部分熔体，即主要由基体相主元素组成并凝固形成基体相的那部分熔体。3) 由于基体相的存在，熔炼过程中由于坩埚与熔体相互作用从而进入熔体的与坩埚相关的杂质也一般集中在基体相中，从而进一步保证了弥散颗粒相的纯度，这就使得熔炼过程中对坩埚的要求进一步降低，极大地降低了生产成本。

第三，可以获得以单晶颗粒为主的目标金属粉。相比多晶粉末，单晶粉末可以获得诸多显著且有益效果。在所述初始合金熔体凝固过程中，每一个内生弥散颗粒都是从熔体中某个位置形核后按照特定的原子排列方式长大生成。通过控制弥散颗粒相在初始合金条带中的体积百分含量不超过 50%，确保每个内生颗粒可以弥散分布的情况下，各个内生颗粒之间难以发生合并长大。因此，最终获得的各个弥散分布的颗粒相大多都是单晶相。即使尺度大到数十微米或毫米级的枝晶颗粒，其每个次级枝晶的生长方向都与主枝晶的生长方向保持一定的位相关系，其仍然属于单晶颗粒。对于多晶材料来说，其晶界一般容易含有凝固过程中从晶内排出来的杂质元素，因此很难获得高纯的多晶粉体材料。而当目标金属粉主要由单晶颗粒组成时，其纯度必然能得到保障。而且，单晶颗粒表面原子具有特定的排列方式，如 (111) 面排列等，这些特定的排列方式会赋予目标金属粉特殊的力学、物理、化学性能，从而产生有益的效果。

第四，所述由内生粉与包覆体（基体相）构成的合金条带，创造性地利用原位生成的基体相包裹内生粉，保持了内生粉的高纯度与高活性。具体来说，无论传统化学方法还是物理方法所制备的金属或合金粉，尤其是比表面积极大的纳米粉，极易自然氧化，都面临粉末的保存困难问题。针对这一问题，本发明所涉及技术方案在制备出由内生金属粉与包覆体（基体相）构成的合金条带之后，可以并不急于将包覆体去除，而是直接利用包覆体保护内生金属粉不被自然氧化。这种由内生金属粉与包覆体构成的合金条带可以直接作为下游生产的原料，因此有成为一类特殊产品的潜力。当下游生产需要使用高纯粉体时，可以根据下一工序的特点，选择合适的时机并在合适的环境下将内生金属粉从合金条带中的包覆体中释放，再在尽可能短的时间使释放出来的内生粉进入下一生产流程，从而使内生金属粉受到氧等杂质污染的机会大大减少。例如，当内生金属粉为纳米粉时，可以在内生金属粉从包覆体中释放

的同时或者随后马上与树脂复合，从而制备具有高活性的内生金属粉添加的树脂基复合材料。

第五，所述步骤 S2 中通过凝固获得的固态合金为条带状，其保证了产品形状的均一性与大规模生产的可行性。当合金条带为薄合金条带时，可以通过甩带法制备，只要维持合金熔体流向旋转辊的流量固定，旋转辊的转速固定，就可以获得厚度均一的合金薄带，而且该制备过程可以连续进行，利于大规模生产。当合金条带为厚合金条带时，可以通过成熟的连铸法制备，连铸的原理与甩带法的原理相似，也可以通过熔体获得连续且厚度均一的厚带，制备过程也可以连续进行，利于大规模生产。当合金条带厚度均一时，冷速也较为均匀，获得弥散颗粒粒度也较为均匀。相比而言，如果凝固获得的固态合金为铸锭状时，根据常识，铸锭没有均一的厚度，也没有明显的长度及端点，一般会导致内部熔体散热困难，容易获得异常大的内生颗粒，只有单纯需要对大的内生颗粒进行收集并对其提纯的时候才需要这样操作。而且普通铸锭难以连续生产。因此，本发明通过凝固获得合金条带，适合后续通过“去相法”进行粉体材料的制备。

因此，本发明的制备方法具有工艺简单、易于操作、成本低的特点，可以制备包括纳米级、亚微米级、以及微米级的多种包含贵金属元素的高纯粉体材料，在催化材料、粉末冶金、复合材料、吸波材料、杀菌材料、金属注射成型、3D 打印、涂料等领域具有很好的应用前景。

作为备选方案，本发明还提供一种金属粉末的制备方法，其包括以下步骤：

步骤一：选择成分为 $Cu_aM_bT_c$ 的初始合金，M 选自 Ir、Ru、Re、Os、Tc 中的至少一种，T 选自 W、Cr、Mo、V、Ta、Nb、Zr、Hf、Ti、Fe 中的至少一种；a、b、c 代表对应组成元素的原子百分比含量，且 $50\% \leq a \leq 99.9\%$ ， $0.1\% \leq b \leq 50\%$ ， $0 \leq c \leq 49.9\%$ ， $a+b+c=100\%$ ；按照初始合金成分配比将初始合金原料熔化，得到均匀的合金熔体，然后通过快速凝固技术将合金熔体凝固成 $Cu_aM_bT_c$ 中间合金；所述 $Cu_aM_bT_c$ 中间合金凝固组织由成分为 Cu 的基体相以及成分为 M-T 的弥散颗粒相组成，且 M-T 弥散颗粒相的熔点高于 Cu 基体相的熔点；作为优选， $0.2\% \leq b \leq 50\%$ ， $c=0$ ， $a+b+c=100\%$ ；

步骤二：将所述 $Cu_aM_bT_c$ 中间合金中的 Cu 基体相通过酸溶液反应去除，同时保留不与该酸溶液反应的 M-T 弥散颗粒相，即得到由 M-T 弥散颗粒相组成的目标金属粉末。

通过上述技术方案，可以实现超细金属粉末的制备。中间合金熔体凝固速率越高，所获得的中间合金凝固组织中弥散颗粒相就越小。因此，本发明可以通过控制凝固速率的大小分别获得纳米级、亚微米级、以及微米级的弥散颗粒相，然后通过去除 Cu 基体相获得相应粒径大小的目标金属粉末，极大地降低了超细金属粉末的制备成本。

进一步地，所述快速凝固技术包括合金熔体金属辊甩带法，且所述合金熔体的凝固速率

为 $100\text{K/s}\sim 1\times 10^7\text{K/s}$ 。

进一步地，所述快速凝固技术包括合金熔体雾化制粉法，且所述合金熔体的凝固速率为 $50\text{K/s}\sim 5\times 10^5\text{K/s}$ 。

进一步地，针对所述初始合金成分，当凝固速率高于 $5\times 10^4\text{K/s}$ 时，可以获得纳米级（ $2\text{nm}\sim 200\text{nm}$ ）的弥散颗粒相；当凝固速率为 $1\times 10^3\text{K/s}\sim 5\times 10^4\text{K/s}$ 时，可以获得亚微米级（ $200\text{nm}\sim 1000\text{nm}$ ）的弥散颗粒相；当凝固速率低于 $1\times 10^3\text{K/s}$ 时，可以获得微米级（ $>1\mu\text{m}$ ）的弥散颗粒相。

进一步地，所述 $\text{Cu}_a\text{M}_b\text{T}_c$ 中间合金在三维尺度方向上至少有一维的尺度范围为 $5\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ 。当采取金属辊甩带法制备条带状中间合金时，特指中间合金条带的厚度范围为 $5\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ ；当采取熔体雾化制粉技术制备粉末状中间合金时，特指中间合金粉末的直径范围为 $5\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ ；

进一步地，所述雾化制粉技术包括气雾化、水雾化、水汽-联合雾化、真空雾化中的至少一种。

进一步地，所述中间合金凝固组织中弥散颗粒相的形状包括枝晶形、球形、近球形、方块形、饼形、棒形中的至少一种，且其颗粒大小范围为 $2\text{nm}\sim 100\mu\text{m}$ 。

进一步地，所述酸溶液包括盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、高氯酸、乙酸、草酸中的至少一种。所述酸的配比以及酸的浓度以确保 Cu 基体能够被反应去除，同时 M-T 弥散颗粒相不与该酸反应为准。由于 M-T 弥散颗粒相主要由极耐酸的元素组成，而 Cu 可以与某些酸，如与浓度高于的 2mol/L 盐酸水溶液明显反应，因此可以依据中间合金的具体组成与配比，通过合适的酸溶液配比与浓度设计实现 Cu 基体相的去除，同时保留 M-T 弥散颗粒相。当 M-T 中含有 Fe 时，由于极耐酸的 M 类或其它 T 类元素的保护作用，Fe 难以与酸反应被去除。因此，制备含有 Fe 时 M-T 金属粉末也是可行的。

进一步地，所述由弥散颗粒相组成的目标金属粉末的粒径范围为 $2\text{nm}\sim 100\mu\text{m}$ 。

进一步地，所述目标金属粉末的形状包括枝晶形、球形、近球形、方块形、饼形、棒形中的至少一种。

以下进一步详细说明本发明的技术特点：

首先，本发明可以通过控制熔体凝固速率的大小分别获得纳米级、亚微米级、以及微米级的弥散颗粒相，然后通过去除基体相获得相应粒径大小的目标金属粉，极大地降低了超细金属粉的制备成本。

其次，当所述 $\text{Cu}_a\text{M}_b\text{T}_c$ 合金中 M-T 为多种元素的组合时，所得弥散颗粒相也为多种元素组成，这就使得制备由弥散颗粒相组成的目标合金粉末变得更为简便可行，极大地扩展了目

标合金粉末的成分范围与应用领域。

因此，本备选方案发明的制备方法具有工艺简单、易于操作、成本低的特点，可以制备包括纳米级、亚微米级以及微米级的多种金属粉末，在催化、粉末冶金、复合材料等领域具有很好的应用前景。

具体实施方式

以下，将通过以下具体实施例对所述高纯金属粉的制备方法做进一步的说明。

实施例 1

本实施例提供一种纳米 Ru 粉的制备方法，该制备方法包括如下步骤：

选用原子比配方为 $\text{Cu}_{90}\text{Ru}_{10}$ 的合金，按照配方称取原料，将该初始合金原料熔化均匀后，通过铜辊甩带技术以 10^6K/s 的凝固速率制备成厚度为 $15\mu\text{m}$ 的 $\text{Cu}_{90}\text{Ru}_{10}$ 中间合金条带。该合金条带的凝固组织由成分为 Cu 的基体相与大量成分为 Ru 的弥散颗粒相组成，其中 Ru 颗粒的形状为近球形，粒径大小范围为 $3\text{nm}\sim 150\text{nm}$ 。

通过 6mol/L 的盐酸水溶液将中间合金条带中的 Cu 基体反应去除，使得中间合金条带中难以与该浓度盐酸水溶液反应的 Ru 颗粒脱离出来，即得到纳米 Ru 粉，其粒径大小范围为 $3\text{nm}\sim 150\text{nm}$ 。

实施例 2

本实施例提供一种纳米 Ru 粉的制备方法，该制备方法包括如下步骤：

选用原子比配方为 $\text{Cu}_{95}\text{Ru}_5$ 的合金，按照配方称取原料，将该初始合金原料熔化均匀后，通过雾化技术将合金熔体以 $5\times 10^4\text{K/s}$ 的凝固速率制备成粒径范围为 $5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 的 $\text{Cu}_{95}\text{Ru}_5$ 中间合金粉末。该中间合金粉末的凝固组织由成分为 Cu 的基体相与大量成分为 Ru 的弥散颗粒相组成，其中 Ru 弥散颗粒的形状为近球形，粒径大小范围为 $50\text{nm}\sim 200\text{nm}$ 。

通过 6mol/L 的盐酸水溶液将中间合金粉末中的 Cu 基体反应去除，使得中间合金粉末中难以与该浓度盐酸水溶液反应的 Ru 颗粒脱离出来，即得到纳米 Ru 粉，其粒径大小范围为 $50\text{nm}\sim 200\text{nm}$ 。

实施例 3

本实施例提供一种亚微米 Ir-Nb 粉的制备方法，该制备方法包括如下步骤：

选用原子比配方为 $\text{Cu}_{70}\text{Ir}_{15}\text{Nb}_{15}$ 的合金，按照配方称取原料，将该初始合金原料熔化均匀后，通过雾化技术将合金熔体以 10^4K/s 的凝固速率制备成粒径范围为 $10\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ 的

$\text{Ir}_{50}\text{Nb}_{50}$ 中间合金粉末。该中间合金粉末的凝固组织由成分为 Cu 的基体相与大量成分为 $\text{Ir}_{50}\text{Nb}_{50}$ 的弥散颗粒相组成，其中 $\text{Ir}_{50}\text{Nb}_{50}$ 弥散颗粒的形状为近球形，粒径大小范围为 50nm~1000nm。

通过 6mol/L 的盐酸水溶液将中间合金粉末中的 Cu 基体反应去除，使得中间合金粉末中难以与该浓度盐酸水溶液反应的 $\text{Ir}_{50}\text{Nb}_{50}$ 颗粒脱离出来，即得到亚微米 $\text{Ir}_{50}\text{Nb}_{50}$ 粉，其粒径大小范围为 50nm~1000nm。

实施例 4

本实施例提供一种纳米 Ru-Ir-Os-Fe 粉的制备方法，该制备方法包括如下步骤：

选用原子比配方为 $\text{Cu}_{90}\text{Ru}_{2.5}\text{Ir}_{2.5}\text{Os}_{2.5}\text{Fe}_{2.5}$ 的合金，按照配方称取原料，将该初始合金原料熔化均匀后，通过铜辊甩带技术以 10^6K/s 的凝固速率制备成厚度为 $15\mu\text{m}$ 的 $\text{Cu}_{90}\text{Ru}_{2.5}\text{Ir}_{2.5}\text{Os}_{2.5}\text{Fe}_{2.5}$ 中间合金条带。该合金条带的凝固组织由成分为 Cu 的基体相与大量成分为 $\text{Ru}_{2.5}\text{Ir}_{2.5}\text{Os}_{2.5}\text{Fe}_{2.5}$ 的弥散颗粒相组成，其中 $\text{Ru}_{2.5}\text{Ir}_{2.5}\text{Os}_{2.5}\text{Fe}_{2.5}$ 颗粒的形状为近球形，粒径大小范围为 3nm~150nm。

通过 5mol/L 的盐酸水溶液将中间合金条带中的 Cu 基体反应去除，使得中间合金条带中难以与该浓度盐酸水溶液反应的 $\text{Ru}_{2.5}\text{Ir}_{2.5}\text{Os}_{2.5}\text{Fe}_{2.5}$ 颗粒脱离出来，即得到纳米 $\text{Ru}_{2.5}\text{Ir}_{2.5}\text{Os}_{2.5}\text{Fe}_{2.5}$ 粉，其粒径大小范围为 3nm~150nm。

实施例 5

本实施例提供了一种亚微米 W-Re 粉的制备方法，该制备方法包括如下步骤：

选用原子比配方为 $\text{Cu}_{90}\text{W}_5\text{Re}_5$ 的合金，按照配方称取原料，将该初始合金原料熔化均匀后，通过铜辊甩带技术以 10^4K/s 的凝固速率制备成厚度为 $150\mu\text{m}$ 的 $\text{Cu}_{90}\text{W}_5\text{Re}_5$ 中间合金条带。该合金条带的凝固组织由成分为 Cu 的基体相与大量成分为 W_5Re_5 的弥散颗粒相组成，其中 $\text{Ru}_{2.5}\text{Ir}_{2.5}\text{Os}_{2.5}\text{Fe}_{2.5}$ 颗粒的形状为近球形，粒径大小范围为 50nm~1000nm。

通过 6mol/L 的盐酸水溶液将中间合金条带中的 Cu 基体反应去除，使得中间合金条带中难以与该浓度盐酸水溶液反应的 W_5Re_5 颗粒脱离出来，即得到亚微米 W_5Re_5 粉，其粒径大小范围为 50nm~1000nm。

实施例 6

本实施例提供了一种微米 Ir-Ta-Nb-V 粉的制备方法，该制备方法包括如下步骤：

选用原子比配方为 $\text{Cu}_{80}\text{Ir}_5\text{Ta}_5\text{Nb}_5\text{V}_5$ 的合金，按照配方称取原料，将该初始合金原料熔化

均匀后，通过铜辊甩带技术以 500K/s 的凝固速率制备成厚度为 500 μ m 的 $\text{Cu}_{80}\text{Ir}_5\text{Ta}_5\text{Nb}_5\text{V}_5$ 中间合金条带。该合金条带的凝固组织由成分为 Cu 的基体相与大量成分为 $\text{Ir}_{25}\text{Ta}_{25}\text{Nb}_{25}\text{V}_{25}$ 的弥散颗粒相组成，其中 $\text{Ir}_{25}\text{Ta}_{25}\text{Nb}_{25}\text{V}_{25}$ 颗粒的形状为枝晶形，粒径大小范围为 1 μ m~50 μ m。

通过 6mol/L 的盐酸水溶液将中间合金条带中的 Cu 基体反应去除，使得中间合金条带中难以与该浓度盐酸水溶液反应的 $\text{Ir}_{25}\text{Ta}_{25}\text{Nb}_{25}\text{V}_{25}$ 颗粒脱离出来，即得到微米 $\text{Ir}_{25}\text{Ta}_{25}\text{Nb}_{25}\text{V}_{25}$ 粉，其粒径大小范围为 1 μ m~50 μ m。

实施例 7

本实施例提供了一种纳米 Ir-Ta-Nb-Cr-Zr 粉的制备方法，该制备方法包括如下步骤：

选用原子比配方为 $\text{Cu}_{75}\text{Ir}_6\text{Ta}_6\text{Nb}_6\text{Cr}_6\text{Zr}_1$ 的合金，按照配方称取原料，将该初始合金原料熔化均匀后，通过铜辊甩带技术以 10⁶K/s 的凝固速率制备成厚度为 15 μ m 的 $\text{Cu}_{75}\text{Ir}_6\text{Ta}_6\text{Nb}_6\text{Cr}_6\text{Zr}_1$ 中间合金条带。该合金条带的凝固组织由成分为 Cu 的基体相与大量成分为 $\text{Ir}_{24}\text{Ta}_{24}\text{Nb}_{24}\text{Cr}_{24}\text{Zr}_4$ 的弥散颗粒相组成，其中 $\text{Ir}_{24}\text{Ta}_{24}\text{Nb}_{24}\text{Cr}_{24}\text{Zr}_4$ 颗粒的形状为近球形，粒径大小范围为 3nm~150nm。

通过 5mol/L 的盐酸水溶液将中间合金条带中的 Cu 基体反应去除，使得中间合金条带中难以与该浓度盐酸水溶液反应的 $\text{Ir}_{24}\text{Ta}_{24}\text{Nb}_{24}\text{Cr}_{24}\text{Zr}_4$ 颗粒脱离出来，即得到纳米 $\text{Ir}_{24}\text{Ta}_{24}\text{Nb}_{24}\text{Cr}_{24}\text{Zr}_4$ 粉，其粒径大小范围为 3nm~150nm。

实施例 8

本实施例提供一种纳米 Ir-Nb 粉的制备方法，该制备方法包括如下步骤：

选用 D（包含 O、H、N、P、S、F、Cl、Br、I）杂质元素的原子百分比含量分别为 0.2at.%、0.5at.%、0.5at.% 的 Cu，Ir 与 Nb 原料，按照 Cu:Ir:Nb 的摩尔比约为 70:15:15 的比例将原料熔化，得到原子百分比成分主要为 $\text{Cu}_{69.9}\text{Ir}_{14.9}\text{Nb}_{14.9}\text{D}_{0.3}$ 的均匀初始合金熔体。

通过铜辊甩带技术以约~10⁶K/s 的凝固速率将初始合金熔体制备成厚度为~20 μ m 的 $\text{Cu}_{69.9}\text{Ir}_{14.9}\text{Nb}_{14.9}\text{D}_{0.3}$ 合金条带。该合金条带的凝固组织由原子百分比成分主要为 $\text{Cu}_{99.6}\text{D}_{0.4}$ 的基体相与大量成分主要为 $\text{Ir}_{49.97}\text{Nb}_{49.97}\text{D}_{0.06}$ 的弥散颗粒相组成。其中 $\text{Ir}_{49.97}\text{Nb}_{49.97}\text{D}_{0.06}$ 弥散颗粒的形状为近球形，其粒径大小范围为 10nm~150nm。 $\text{Ir}_{49.97}\text{Nb}_{49.97}\text{D}_{0.06}$ 弥散颗粒在合金条带中的体积百分含量约为 37%；

通过 4mol/L 的盐酸水溶液在 40 $^{\circ}$ C 下与 $\text{Cu}_{69.9}\text{Ir}_{14.9}\text{Nb}_{14.9}\text{D}_{0.3}$ 合金条带，合金条带中的 Cu 基体被腐蚀去掉，从而得到 $\text{Ir}_{49.97}\text{Nb}_{49.97}\text{D}_{0.06}$ 弥散颗粒，其粒径大小范围为 10nm~150nm。且纳米 $\text{Ir}_{49.97}\text{Nb}_{49.97}\text{D}_{0.06}$ 中 O、H、N、P、S、F、Cl、Br、I 的总含量为 0.06at.%。

实施例 9

本实施例提供一种纳米 Ir-Pt 粉的制备方法，该制备方法包括如下步骤：

选用 D（包含 O、H、N、P、S、F、Cl、Br、I）杂质元素的原子百分比含量分别为 0.2at.%、0.5at.%、0.5at.% 的 Cu，Ir 与 Pt 原料，按照 Cu:Ir:Pt 的摩尔比约为 70:20:10 的比例将原料熔化，得到原子百分比成分主要为 $\text{Cu}_{69.85}\text{Ir}_{19.9}\text{Pt}_{9.95}\text{D}_{0.3}$ 的均匀初始合金熔体。

通过铜辊甩带技术以约 $\sim 10^6\text{K/s}$ 的凝固速率将初始合金熔体制备成厚度为 $\sim 20\mu\text{m}$ 的 $\text{Cu}_{69.85}\text{Ir}_{19.9}\text{Pt}_{9.95}\text{D}_{0.3}$ 合金条带。该合金条带的凝固组织由原子百分比成分主要为 $\text{Cu}_{99.6}\text{D}_{0.4}$ 的基体相与大量成分主要为 $\text{Ir}_{66.62}\text{Pt}_{33.31}\text{D}_{0.07}$ 的弥散颗粒相组成。其中 $\text{Ir}_{66.62}\text{Pt}_{33.31}\text{D}_{0.07}$ 弥散颗粒的形状为近球形，其粒径大小范围为 10nm~150nm。 $\text{Ir}_{66.62}\text{Pt}_{33.31}\text{D}_{0.07}$ 弥散颗粒在合金条带中的体积百分含量约为 34%；

通过 4mol/L 的盐酸水溶液在 40℃ 下与 $\text{Cu}_{69.85}\text{Ir}_{19.9}\text{Pt}_{9.95}\text{D}_{0.3}$ 合金条带，合金条带中的 Cu 基体被腐蚀去掉，从而得到 $\text{Ir}_{66.62}\text{Pt}_{33.31}\text{D}_{0.07}$ 弥散颗粒，其粒径大小范围为 10nm~150nm。且纳米 $\text{Ir}_{66.62}\text{Pt}_{33.31}\text{D}_{0.07}$ 中 O、H、N、P、S、F、Cl、Br、I 的总含量为 0.07at.%。

实施例 10

本实施例提供一种纳米 Ir-Nb 粉的制备方法，该制备方法包括如下步骤：

选用 D（包含 O、H、N、P、S、F、Cl、Br、I）杂质元素的原子百分比含量分别为 0.2at.%、0.5at.%、0.5at.% 的 Cu，Ir 与 Nb 原料，其中 Ir 原料中还含有 2at.% 的 Rh。按照 Cu:Ir:Nb 的摩尔比约为 70:15:15 的比例将原料熔化，得到原子百分比成分主要为 $\text{Cu}_{69.9}(\text{Ir}_{98}\text{Rh}_2)_{14.9}\text{Nb}_{14.9}\text{D}_{0.3}$ 的均匀初始合金熔体。

通过铜辊甩带技术以约 $\sim 10^6\text{K/s}$ 的凝固速率将初始合金熔体制备成厚度为 $\sim 20\mu\text{m}$ 的 $\text{Cu}_{69.9}(\text{Ir}_{98}\text{Rh}_2)_{14.9}\text{Nb}_{14.9}\text{D}_{0.3}$ 合金条带。该合金条带的凝固组织由原子百分比成分主要为 $\text{Cu}_{99.6}\text{D}_{0.4}$ 的基体相与大量成分主要为 $(\text{Ir}_{98}\text{Rh}_2)_{49.97}\text{Nb}_{49.97}\text{D}_{0.06}$ 的弥散颗粒相组成。其中 $(\text{Ir}_{98}\text{Rh}_2)_{49.97}\text{Nb}_{49.97}\text{D}_{0.06}$ 弥散颗粒的形状为近球形，其粒径大小范围为 10nm~150nm。 $(\text{Ir}_{98}\text{Rh}_2)_{49.97}\text{Nb}_{49.97}\text{D}_{0.06}$ 弥散颗粒在合金条带中的体积百分含量约为 37%；而且，合金熔体中少量 Rh 的引入，并没有导致初始合金条带中生成由 Cu 与 Rh 构成的金属间化合物；且不影响合金条带中基体相与弥散颗粒相的结构特征，也不影响弥散颗粒相中杂质含量的降低的规律。

通过 4mol/L 的盐酸水溶液在 40℃ 下与 $\text{Cu}_{69.9}(\text{Ir}_{98}\text{Rh}_2)_{14.9}\text{Nb}_{14.9}\text{D}_{0.3}$ 合金条带，合金条带中的 Cu 基体被腐蚀去掉，从而得到 $(\text{Ir}_{98}\text{Rh}_2)_{49.97}\text{Nb}_{49.97}\text{D}_{0.06}$ 弥散颗粒，其粒径大小范围为

10nm~150nm。且纳米 $(\text{Ir}_{98}\text{Rh}_2)_{49.97}\text{Nb}_{49.97}\text{D}_{0.06}$ 中 O、H、N、P、S、F、Cl、Br、I 的总含量为 0.06at.%。

以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合，为使描述简洁，未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述，然而，只要这些技术特征的组合不存在矛盾，都应当认为是本说明书记载的范围。

以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式，其描述较为具体和详细，但并不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本发明的保护范围。因此，本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

17
权利要求书

1. 一种包含贵金属元素的粉体材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

步骤一，选择初始合金原料，按照初始合金成分比将初始合金原料熔化，得到含有杂质元素 D 的均匀初始合金熔体；所述初始合金熔体的平均成分主要为 $Cu_a(M_xT_y)_bD_d$ ，其中，M 包含贵金属元素 Ir、Ru、Re、Os、Tc、Au、Pt、Pd、Ag 中的至少一种，T 包含 W、Cr、Mo、V、Ta、Nb、Zr、Hf、Ti、Fe 中的至少一种，D 包含 O、H、N、P、S、F、Cl、I、Br 中的至少一种；且 $60\% \leq a \leq 99.9\%$ ， $0.1\% \leq b \leq 40\%$ ， $0 \leq d \leq 5\%$ ； $0.1\% \leq x \leq 100\%$ ， $0\% \leq y \leq 99.9\%$ ；其中，a、b、d，以及 x、y 分别代表对应组成元素的原子百分比含量；

步骤二，将所述初始合金熔体凝固成初始合金条带；所述初始合金条带的凝固组织包括基体相和弥散颗粒相；所述基体相的熔点低于所述弥散颗粒相，所述弥散颗粒相被包覆于所述基体相中；所述初始合金熔体凝固过程中，初始合金熔体中的杂质元素 D 在弥散颗粒相与基体相中重新分配，并富集于所述基体相中，从而使所述弥散颗粒相得到纯化；

所述初始合金条带中弥散颗粒相的成分主要为 $(M_xT_y)_{x1}D_{z1}$ ，基体相的平均成分主要为 $Cu_{x2}D_{z2}$ ；且 $99\% \leq x1 \leq 100\%$ ， $0 \leq z1 \leq 1\%$ ； $90\% \leq x2 \leq 100\%$ ， $0 \leq z2 \leq 10\%$ ； $z1 \leq d \leq z2$ ， $2z1 \leq z2$ ；x1、z1、x2、z2 分别代表对应组成元素的原子百分比含量；

步骤三，将所述初始合金条带中的基体相去除，并保留基体相去除过程中不能被同时去除的弥散颗粒相；收集脱落出来的弥散颗粒相，即得到由原弥散颗粒组成的包含有贵金属元素的高纯目标粉体材料。

2. 根据权利要求 1 所述的包含贵金属元素的粉体材料的制备方法，其特征在于，所述初始合金熔体中的 D 杂质元素来源包括：初始合金原料引入杂质，熔炼过程中气氛或坩埚引入杂质。

3. 根据权利要求 1 所述的包含贵金属元素的粉体材料的制备方法，其特征在于，所述 M 包含贵金属元素 Ir、Ru、Re、Os、Tc、Au、Pt、Pd、Ag 中的至少一种，且 Ir、Ru、Re、Os、Tc 等元素在 M 中的原子百分比含量高于 50%；所述 T 包含 W、Cr、Mo、V、Ta、Nb、Zr、Hf、Ti、Fe 中的至少一种，且 W、Cr、Mo、V、Ta、Nb 等元素在 T 中的原子百分比含量高于 50%。

4. 根据权利要求 1 所述的包含贵金属元素的粉体材料的制备方法，其特征在于，所述初始合金条带中不含有包含 Cu 与 M 构成的金属间化合物，也不含有包含 Cu 与 T 构成的金属间化合物。

5. 根据权利要求 1 所述的包含贵金属元素的粉体材料的制备方法，其特征在于，所述初始合金条带中弥散颗粒的单晶颗粒数目在所有弥散颗粒数目中的占比不低于 60%。

6. 根据权利要求 1 所述的包含贵金属元素的粉体材料的制备方法，其特征在于，所述将合金条带中基体相去除方法包括酸反应去除。
7. 根据权利要求 1 所述的包含贵金属元素的粉体材料的制备方法，其特征在于，所述包含贵金属元素的目标粉体材料的颗粒粒径范围为 2nm~3mm。
8. 根据权利要求 1 所述的包含贵金属元素的粉体材料的制备方法，其特征在于，在所述步骤三之后还进行以下步骤：将所述包含贵金属元素的目标粉体材料筛分后，选择粒径范围为 5 μ m~200 μ m 的粉体材料进行等离子球化处理，得到呈球形的包含贵金属元素的粉体材料。
9. 根据权利要求 1-8 任一项所述的包含贵金属元素的目标粉体材料或呈球形的包含贵金属元素的粉体材料在催化材料、粉末冶金、复合材料、吸波材料、杀菌材料、磁性材料、金属注射成型、3D 打印、涂料中的应用。
10. 一种合金条带，其特征在于，包含内生粉与包覆体；所述合金条带的凝固组织包括基体相和弥散颗粒相，基体相即为所述包覆体，弥散颗粒相即为所述内生粉；所述包覆体的熔点低于所述内生粉的熔点，所述内生粉被包覆于所述包覆体中；所述合金条带中内生粉的成分主要为 $(M_xT_y)_{x1}D_{z1}$ ，包覆体的平均成分主要为 $Cu_{x2}D_{z2}$ ；且 $99\% \leq x1 \leq 100\%$ ， $0 \leq z1 \leq 1\%$ ； $90\% \leq x2 \leq 100\%$ ， $0 \leq z2 \leq 10\%$ ； $z1 \leq d \leq z2$ ， $2z1 \leq z2$ ； $x1$ 、 $z1$ 、 $x2$ 、 $z2$ 分别代表对应组成元素的原子百分比含量；其中，所述 M 包含 Ir、Ru、Re、Os、Tc、Au、Pt、Pd、Ag 中的至少一种；T 包含 W、Cr、Mo、V、Ta、Nb、Zr、Hf、Ti、Fe 中的至少一种；D 包含 O、H、N、P、S、F、Cl、I、Br 中的至少一种。
11. 一种金属粉末的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

步骤一：选择成分为 $Cu_aM_bD_c$ 的初始合金，M 选自 Ir、Ru、Re、Os、Tc 中的至少一种，D 选自 W、Cr、Mo、V、Ta、Nb、Zr、Hf、Ti、Fe 中的至少一种；a、b、c 代表对应组成元素的原子百分比含量，且 $50\% \leq a \leq 99.9\%$ ， $0.1\% \leq b \leq 50\%$ ， $0 \leq c \leq 49.9\%$ ， $a+b+c=100\%$ ；按照初始合金成分配比将初始合金原料熔化，得到均匀的合金熔体，然后通过快速凝固技术将合金熔体凝固成 $Cu_aM_bD_c$ 中间合金；所述 $Cu_aM_bD_c$ 中间合金凝固组织由成分为 Cu 的基体相以及成分为 M-D 的弥散颗粒相组成，且 M-D 弥散颗粒相的熔点高于 Cu 基体相的熔点；

步骤二：将所述 $Cu_aM_bD_c$ 中间合金中的 Cu 基体相通过酸溶液反应去除，同时保留不与该酸溶液反应的 M-D 弥散颗粒相，即得到由 M-D 弥散颗粒相组成的目标金属粉末。
12. 根据权利要求 11 所述的金属粉末的制备方法，其特征在于，所述快速凝固技术包括合金熔体金属辊甩带法，且所述合金熔体的凝固速率为 100K/s~ 1×10^7 K/s。

13. 根据权利要求 11 所述的金属粉末的制备方法，其特征在于，所述快速凝固技术包括合金熔体雾化制粉法，且所述合金熔体的凝固速率为 $50\text{K/s}\sim 5\times 10^5\text{K/s}$ 。
14. 根据权利要求 11 所述的金属粉末的制备方法，其特征在于，所述 $\text{Cu}_a\text{M}_b\text{D}_c$ 中间合金在三维尺度方向上至少有一维的尺度范围为 $5\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ 。
15. 根据权利要求 11 所述的金属粉末的制备方法，其特征在于，所述中间合金凝固组织中弥散颗粒相的形状包括枝晶形、球形、近球形、方块形、饼形、棒条形中的至少一种，且其颗粒大小范围为 $2\text{nm}\sim 100\mu\text{m}$ 。
16. 根据权利要求 11 所述的金属粉末的制备方法，其特征在于，所述酸溶液包括盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、高氯酸、乙酸、草酸中的至少一种。
17. 根据权利要求 11 所述的金属粉末的制备方法，其特征在于，所述由弥散颗粒相组成的目标金属粉末的粒径范围为 $2\text{nm}\sim 100\mu\text{m}$ ；所述目标金属粉末的形状包括包括枝晶形、球形、近球形、方块形、饼形、棒条形中的至少一种。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/130962

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
B22F 9/08(2006.01)i; B22F 1/00(2006.01)i; B82Y 40/00(2011.01)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) B22F, B82Y, C23F, B22D		
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, CNPAT, CNKI: 熔化, 熔融, 基体, 弥散, 颗粒, 相, 凝固, 酸, 去除, 稀土, 原子, 纳米, 高纯, melt+, matrix+, primary, dispers+, phase, solid+, acid+, remov+, atom, nano+, purity		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 111945000 A (LIU, Li) 17 November 2020 (2020-11-17) claims 1-10, and description, specific embodiments	1-17
PX	CN 111940750 A (LIU, Li) 17 November 2020 (2020-11-17) claims 1-10, and description, specific embodiments	1-17
PX	CN 111590084 A (LIU, Li) 28 August 2020 (2020-08-28) claims 1-9, description, specific embodiments	1-17
X	CN 111334682 A (DONGGUAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 26 June 2020 (2020-06-26) claims 1-10, description paragraphs 21-53	1-17
A	CN 112176262 A (SHANGHAI SPACEFLIGHT PRECISION MACHINERY INSTITUTE) 05 January 2021 (2021-01-05) entire document	1-17
A	CN 103317141 A (NINGBO INSTITUTE OF MATERIALS TECHNOLOGY AND ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 25 September 2013 (2013-09-25) entire document	1-17
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 07 May 2021		Date of mailing of the international search report 02 June 2021
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/ CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088 China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/130962

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 106916988 A (NINGBO INSTITUTE OF MATERIALS TECHNOLOGY AND ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 04 July 2017 (2017-07-04) entire document	1-17
A	CN 106811750 A (NINGBO INSTITUTE OF MATERIALS TECHNOLOGY AND ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 09 June 2017 (2017-06-09) entire document	1-17
A	JP 2003049205 A (KANSAI TLO K. K.) 21 February 2003 (2003-02-21) entire document	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/130962

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	111945000	A	17 November 2020	None			
CN	111940750	A	17 November 2020	WO	2020228709	A1	19 November 2020
CN	111590084	A	28 August 2020	WO	2020168883	A1	27 August 2020
CN	111334682	A	26 June 2020	CN	111334682	B	29 December 2020
CN	112176262	A	05 January 2021	None			
CN	103317141	A	25 September 2013	CN	103317141	B	22 April 2015
CN	106916988	A	04 July 2017	None			
CN	106811750	A	09 June 2017	CN	106811750	B	19 April 2019
JP	2003049205	A	21 February 2003	JP	3855028	B2	06 December 2006

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/130962

<p>A. 主题的分类</p> <p>B22F 9/08(2006.01)i; B22F 1/00(2006.01)i; B82Y 40/00(2011.01)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>B22F, B82Y, C23F, B22D</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>WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 熔化, 熔融, 基体, 弥散, 颗粒, 相, 凝固, 酸, 去除, 稀土, 原子, 纳米, 高纯, melt+, matrix+, primary, dispers+, phase, solid+, acid+, remov+, atom, nano+, purity</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 111945000 A (刘丽) 2020年 11月 17日 (2020 - 11 - 17) 权利要求1-10, 说明书具体实施方式</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 111940750 A (刘丽) 2020年 11月 17日 (2020 - 11 - 17) 权利要求1-10, 说明书具体实施方式</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 111590084 A (刘丽) 2020年 8月 28日 (2020 - 08 - 28) 权利要求1-9, 说明书具体实施方式</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 111334682 A (东莞理工学院) 2020年 6月 26日 (2020 - 06 - 26) 权利要求1-10, 说明书第21-53段</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 112176262 A (上海航天精密机械研究所) 2021年 1月 5日 (2021 - 01 - 05) 全文</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103317141 A (中国科学院宁波材料技术与工程研究所) 2013年 9月 25日 (2013 - 09 - 25) 全文</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106916988 A (中国科学院宁波材料技术与工程研究所) 2017年 7月 4日 (2017 - 07 - 04) 全文</td> <td>1-17</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 111945000 A (刘丽) 2020年 11月 17日 (2020 - 11 - 17) 权利要求1-10, 说明书具体实施方式	1-17	PX	CN 111940750 A (刘丽) 2020年 11月 17日 (2020 - 11 - 17) 权利要求1-10, 说明书具体实施方式	1-17	PX	CN 111590084 A (刘丽) 2020年 8月 28日 (2020 - 08 - 28) 权利要求1-9, 说明书具体实施方式	1-17	X	CN 111334682 A (东莞理工学院) 2020年 6月 26日 (2020 - 06 - 26) 权利要求1-10, 说明书第21-53段	1-17	A	CN 112176262 A (上海航天精密机械研究所) 2021年 1月 5日 (2021 - 01 - 05) 全文	1-17	A	CN 103317141 A (中国科学院宁波材料技术与工程研究所) 2013年 9月 25日 (2013 - 09 - 25) 全文	1-17	A	CN 106916988 A (中国科学院宁波材料技术与工程研究所) 2017年 7月 4日 (2017 - 07 - 04) 全文	1-17
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
PX	CN 111945000 A (刘丽) 2020年 11月 17日 (2020 - 11 - 17) 权利要求1-10, 说明书具体实施方式	1-17																								
PX	CN 111940750 A (刘丽) 2020年 11月 17日 (2020 - 11 - 17) 权利要求1-10, 说明书具体实施方式	1-17																								
PX	CN 111590084 A (刘丽) 2020年 8月 28日 (2020 - 08 - 28) 权利要求1-9, 说明书具体实施方式	1-17																								
X	CN 111334682 A (东莞理工学院) 2020年 6月 26日 (2020 - 06 - 26) 权利要求1-10, 说明书第21-53段	1-17																								
A	CN 112176262 A (上海航天精密机械研究所) 2021年 1月 5日 (2021 - 01 - 05) 全文	1-17																								
A	CN 103317141 A (中国科学院宁波材料技术与工程研究所) 2013年 9月 25日 (2013 - 09 - 25) 全文	1-17																								
A	CN 106916988 A (中国科学院宁波材料技术与工程研究所) 2017年 7月 4日 (2017 - 07 - 04) 全文	1-17																								
<p><input checked="" 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>																										
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2021年 5月 7日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2021年 6月 2日</p>																								
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>李雪梅</p> <p>电话号码 010-62413030</p>																								

C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 106811750 A (中国科学院宁波材料技术与工程研究所) 2017年 6月 9日 (2017 - 06 - 09) 全文	1-17
A	JP 2003049205 A (KANSAI TLO K.K.) 2003年 2月 21日 (2003 - 02 - 21) 全文	1-17

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/130962

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	111945000	A	2020年 11月 17日	无			
CN	111940750	A	2020年 11月 17日	WO	2020228709	A1	2020年 11月 19日
CN	111590084	A	2020年 8月 28日	WO	2020168883	A1	2020年 8月 27日
CN	111334682	A	2020年 6月 26日	CN	111334682	B	2020年 12月 29日
CN	112176262	A	2021年 1月 5日	无			
CN	103317141	A	2013年 9月 25日	CN	103317141	B	2015年 4月 22日
CN	106916988	A	2017年 7月 4日	无			
CN	106811750	A	2017年 6月 9日	CN	106811750	B	2019年 4月 19日
JP	2003049205	A	2003年 2月 21日	JP	3855028	B2	2006年 12月 6日