

(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 7 月 7 日 (07.07.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/142124 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01B 19/00 (2006.01) *C09C 3/06* (2006.01)
C09C 1/02 (2006.01) *C09D 5/30* (2006.01)
C09C 3/04 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2021/097637
- (22) 国际申请日: 2021 年 6 月 1 日 (01.06.2021)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202011630621.X 2020 年 12 月 30 日 (30.12.2020) CN
- (71) 申请人: 中山大学 (SUN YAT-SEN UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国广东省广州市海珠区新港西路 135 号, Guangdong 510275 (CN)。
- (72) 发明人: 李满荣 (LI, Manrong); 中国广东省广州市海珠区新港西路 135 号, Guangdong 510275 (CN)。周潇 (ZHOU, Xiao); 中国广东省广州市海珠区新港西路 135 号, Guangdong 510275 (CN)。
- (74) 代理人: 广州粤高专利商标代理有限公司 (YOGO PATENT AND TRADEMARK AGENCY LIMITED COMPANY); 中国广东省广州市天河区体育西路中石化大厦 B 塔 4416 室, Guangdong 510620 (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: GREEN PIGMENT BASED ON Ca_3TeO_6 STRUCTURE, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种基于 Ca_3TeO_6 结构的绿色颜料及其制备方法和应用

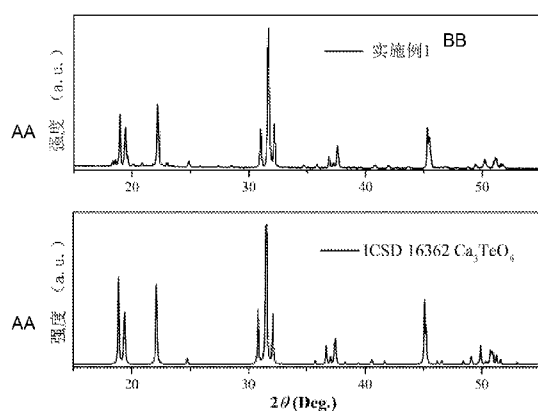


图 1

AA Intensity
BB Example 1

(57) Abstract: Disclosed are a green pigment based on Ca_3TeO_6 structure, a preparation method therefor and use thereof. The molecular formula of the green pigment is $\text{Ca}_{3-2x}\text{Mn}_x\text{Li}_x\text{TeO}_6$, wherein $0.1 \leq x \leq 0.4$. The preparation method for the green pigment comprises the following steps: weighing raw materials of a calcium-containing compound, a tellurium-containing compound, a manganese-containing compound, and Li_2CO_3 according to an element molar ratio, mixing and grinding same uniformly, calcining same at $900-1200^\circ\text{C}$, and cooling same so as to obtain the green pigment. The preparation method of the present invention is simple and environmentally friendly, the raw materials are inexpensive and non-toxic, the prepared green pigment is acid-resistant and alkali-resistant, the pigment can maintain the color unchanged below 1100°C , and the pigment has a reflectance value similar to that of green plants and can be used for coating of camouflage materials.

(57) 摘要：本发明公开了一种基于 Ca_3TeO_6 结构的绿色颜料及其制备方法和应用，所述绿色颜料的分子式为 $\text{Ca}_{3-2x}\text{Mn}_x\text{Li}_x\text{TeO}_6$ ，其中 $0.1 \leq x \leq 0.4$ ；所述绿色颜料的制备方法包括如下步骤：将原料含钙的化合物、含碲的化合物、含锰的化合物、 Li_2CO_3 按元素摩尔比称取后混合并研磨均匀在 $900 \sim 1200^\circ\text{C}$ 条件下煅烧，冷却后所得即为绿色颜料。本发明所述制备方法简单环保，原料平价且无毒性，制备得到的绿色颜料耐酸碱， 1100°C 以下颜料可保持颜色不变，且所述颜料反射率值与绿色植物的反射率相似，可用于伪装材料的涂装。

一种基于 Ca_3TeO_6 结构的绿色颜料及其制备方法和应用

技术领域

- 5 本发明涉及无机颜料制备领域，更具体地，涉及一种基于 Ca_3TeO_6 结构的绿色颜料及其制备方法和应用。

背景技术

- 无机颜料因其性质稳定、色泽鲜艳、品种色谱齐全且纯正，而被广泛应用于建筑建材、涂料油漆，塑料、油墨、军事伪装等行业领域。然而，现有的商用无机颜料还存在各种各样的问题。其一，传统的商用颜料铬黄(PbCrO_3)、镉黄(CdS)、
10 锑黄($\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{PbO}$)和钼铬红 $[\text{Pb}(\text{Cr}, \text{Mo}, \text{S})\text{O}_4]$ 等含铅、铬、镉等有毒重金属元素，会危害人类健康和污染环境，其应用领域也受到越来越多的限制。其二，颜料生产过程复杂，并产生有毒副产物，不符合节能环保的要求。

- 中国发明专利 CN111978775A 公开了（公开时间 2020 年 08 月 29 日）一种
15 军用红外反射绿色无机颜料及其制备方法，所述无机颜料具有很好的耐候性、耐高温性、耐光性，但其合成温度高且不耐酸碱。中国发明专利 CN111154295A 公开了（公开时间 2020 年 05 月 15 日）一种环保型绿色无机颜料及其制备方法，该发明通过添加活性高的碳酸钴降低了颜料的烧成温度，但该发明所述绿色颜料仍然存在不耐酸碱的问题。

20 发明内容

本发明的首要目的是克服现有技术中绿色颜料耐酸碱、耐高温性能差的问题，提供一种基于 Ca_3TeO_6 结构的绿色颜料，所述绿色颜料无毒、耐酸碱、耐高温。

本发明的进一步目的是提供上述绿色颜料的制备方法。

- 25 本发明的另一个目的是提供上述绿色颜料的应用。

本发明的上述目的通过以下技术方案实现：

一种基于 Ca_3TeO_6 结构的绿色颜料，所述绿色无机颜料的分子式为 $\text{Ca}_{3-2x}\text{Mn}_x\text{Li}_x\text{TeO}_6$ ，其中 $0.1 \leq x \leq 0.4$ 。

- 基质 Ca_3TeO_6 为 Mn 离子提供了合适的配位环境，即 CaO_6 ，Ca 和距离最近的
30 的 6 个 O 构成四棱双锥的八面体空间几何构型； TeO_6 ，Te 和距离最近的 6 个 O

构成四棱双锥的八面体空间几何构型。Mn 离子进入晶格后，占据 Ca 或 Te 的位置，在引入 Li^+ 之前体系中主要是二价 Mn， Mn^{2+} 在八面体中没有特殊的电子跃迁在可见区，即粉体不会有颜色。引入 Li^+ 后产生空穴，诱导体系中 Mn 的价态升高，此时体系中 Mn 的价态主要为四价，八面体配位环境中的 Mn^{4+} 在可见区产生特殊的跃迁使粉体颜色为绿色。

优选地，所述绿色颜料的分子式为 $\text{Ca}_{3-2x}\text{Mn}_x\text{Li}_x\text{TeO}_6$ ，其中 $0.2 \leq x \leq 0.3$ 。

上述绿色颜料的制备方法，包括如下步骤：

将原料含钙的化合物、含碲的化合物、含锰的化合物、 Li_2CO_3 按元素摩尔比称取后混合并研磨均匀在 $900 \sim 1200^\circ\text{C}$ 条件下煅烧，冷却后所得即为绿色颜料。

10 优选地，所述元素摩尔比 $\text{Ca} : \text{Te} : \text{Mn} : \text{Li} = (3-2x) : 1 : x : x$ ，其中 $0.1 \leq x \leq 0.4$ 。

更优选地，所述元素摩尔比 $\text{Ca} : \text{Te} : \text{Mn} : \text{Li} = (3-2x) : 1 : x : x$ ，其中 $0.2 \leq x \leq 0.3$ 。

优选地，所述含钙的化合物为碳酸钙、氧化钙中的一种或两种。

优选地，所述含锰的化合物为碳酸锰、一氧化锰、二氧化锰和三氧化二锰中的一种或多种。

15 优选地，所述煅烧为以 $4^\circ\text{C}/\text{min} \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将温度升至 $900 \sim 1200^\circ\text{C}$ ，保温 4~12h。

更优选地，所述煅烧为以 $4^\circ\text{C}/\text{min} \sim 6^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将温度升至 $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$ ，保温 4~8h。

20 本发明所述绿色颜料耐酸碱、耐高温，且反射率值与绿色植物的反射率相似，可用于伪装材料的涂装。因此，所述绿色颜料在伪装材料领域中的应用也应该在本发明的保护范围内。

与现有技术相比，本发明的有益效果是：

25 本发明所述制备方法环保，原料平价且无毒性，制备得到的绿色无机颜料耐酸碱， 1100°C 以下颜料可保持颜色不变，且所述颜料反射率值与绿色植物的反射率相似，可用于伪装材料的涂装。

附图说明

图 1 为实施例 1 所述样品的 XRD 图。

图 2 为实施例 1 所述样品酸碱处理前 (Sample) 和酸碱处理后的外观图。

图 3 为对比例 2 所述样品的 XRD 图。

30 图 4 中 (a) 为实施例 1 所述样品的反射率光谱图，(b) 为实施例 3 所述样

品的反射率光谱图，(c)为黄色叶片的反射率光谱图，(d)为绿色叶片的反射率光谱图。

具体实施方式

为了更清楚、完整的描述本发明的技术方案，以下通过具体实施例进一步详细说明本发明，应当理解，此处所描述的具体实施例仅用于解释本发明，并不用于限定本发明，可以在本发明权利限定的范围内进行各种改变。

实施例 1

将原料 CaCO_3 ， TeO_2 ， MnCO_3 ， Li_2CO_3 按元素摩尔比 $\text{Ca} : \text{Te} : \text{Mn} : \text{Li} = 2.4 : 1 : 0.3 : 0.3$ 称取后混合并研磨均匀放入马弗炉中，从室温以 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 1000°C ，在空气中煅烧 6 小时，自然降温，取出研磨后即得到粉末样品。

实施例 2

将原料 CaO ， TeO_2 ， MnO ， Li_2CO_3 按元素摩尔比 $\text{Ca} : \text{Te} : \text{Mn} : \text{Li} = 2.6 : 1 : 0.2 : 0.2$ 称取后混合并研磨均匀放入马弗炉中，从室温以 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 1100°C ，在空气中煅烧 4 小时，自然降温，取出研磨后即得到粉末样品。

实施例 3

将原料 CaCO_3 ， TeO_2 ， Mn_2O_3 ， Li_2CO_3 按元素摩尔比 $\text{Ca} : \text{Te} : \text{Mn} : \text{Li} = 2.8 : 1 : 0.1 : 0.1$ 称取后混合并研磨均匀放入马弗炉中，从室温以 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 900°C ，在空气中煅烧 12 小时，自然降温，取出研磨后即得到粉末样品。

实施例 4

将原料 CaCO_3 ， TeO_2 ， MnO_2 ， Li_2CO_3 按元素摩尔比 $\text{Ca} : \text{Te} : \text{Mn} : \text{Li} = 2.2 : 1 : 0.4 : 0.4$ 称取后混合并研磨均匀放入马弗炉中，从室温以 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 1150°C ，在空气中煅烧 10 小时，自然降温，取出研磨后即得到粉末样品。

实施例 5

将原料 CaCO_3 ， TeO_2 ， MnO_2 ， Li_2CO_3 按元素摩尔比 $\text{Ca} : \text{Te} : \text{Mn} : \text{Li} = 2.4 : 1 : 0.3 : 0.3$ 称取后混合并研磨均匀放入马弗炉中，从室温以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 1200°C ，在空气中煅烧 8 小时，自然降温，取出研磨后即得到粉末样品。

对比例 1

将原料 CaCO_3 , TeO_2 , MnCO_3 按元素摩尔比 $\text{Ca} : \text{Te} : \text{Mn} = 2.4 : 1 : 0.3$ 称取后混合并研磨均匀放入马弗炉中, 从室温以 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 1000°C , 在空气中煅烧 6 小时, 自然降温, 取出研磨后即得到粉末样品。粉末样品为白色, 原因在于没有引入 Li^+ 离子作为激活剂, Mn 主要以二价形式存在。

对比例 2

本对比例 2 与实施例 1 的区别在于, 本对比例 2 中煅烧温度为 600°C 。

对比例 3

本对比例 3 与实施例 1 的区别在于, 本对比例 3 中煅烧温度为 1250°C 。本对比例 3 未能制备绿色伪装颜料, 原因在于 1250°C 条件下, 样品褪色且部分融化。

表征

图 1 为实施例 1 所述样品的 XRD 图, 从图中可以看出, 实施例 1 所述样品的物相与 Ca_3TeO_6 的 XRD 图谱匹配, 说明实施例 1 成功制备了绿色颜料。实施例 2~5 所述样品的 XRD 图与实施例 1 基本一致。

采用 CIE (国际照明委员会) 标准 1976 来描述颜料的颜色, 即将眼睛接收到的颜色刺激和颜色质量的感知转换为颜色坐标 L^* 、 a^* 、 b^* 表示。通过色度计测量的实施例 1~5 所述样品的颜色坐标值及计算得到的色相角度值 h° 如表 1 所示。

表 1

	L^*	a^*	b^*	h°
实施例 1	46.40	1.40	19.90	85.97
实施例 2	55.23	0.64	22.62	88.38
实施例 3	71.52	0.56	31.11	88.95
实施例 4	30.76	0.63	9.67	86.27
实施例 5	52.18	1.86	18.22	84.17

如表 1 所示, 实施例 1~5 在色度空间中靠近 a^* 轴, 偏向 b^* 轴 (黄), 色相角度值 h° 分别为 85.97° 、 88.38 、 88.95 、 86.27 、 84.17 , 由于 L^* 值较低, 视觉上为绿色。

对实施例 1 所述样品进行耐酸碱测试，即配置浓度为 5% 的 HNO_3 ，浓度为 5% 的 NaOH 溶液，分别将颜料加入至上述配好的酸或碱溶液中，混合搅拌 10 分钟，过滤，再用水和乙醇洗涤，自然风干。另对实施例 1 所述样品进行高温测试，即将样品置于高温中煅烧。图 2 为实施例 1 所述样品酸碱处理前（Sample）和酸碱处理后的外观图，从图中可以看到，经过酸碱处理后，颜料颜色没有强烈变化，说明颜料耐酸碱。实施例 2~5 所述样品的酸碱测试结果与实施例 1 一致，酸碱及高温处理后颜色基本不变。

实施例 1 所述样品酸碱及高温处理前后样品的颜色坐标值及计算得到的色差 ΔE^* 如表 2 所示，实施例 2~5 所述样品酸碱及高温处理前后样品的色差 ΔE^* 与实施例 1 基本一致。

表 2

	L^*	a^*	b^*	ΔE^*
未处理	46.40	1.40	19.90	-
5%NaOH	46.03	1.56	19.41	0.63
5%HNO ₃	47.10	1.35	19.68	0.73
1100°C	46.98	1.67	19.75	0.66

从表 2 可看到，酸碱及高温处理后色差 ΔE^* 小于 1，进一步证明本发明所述颜料耐酸碱、耐高温。

图 3 为对比例 2 所述样品的 XRD 图，从图中可以看出，样品的物相与 Ca_3TeO_6 的 XRD 图谱不匹配，即对比例 2 未能制备得到所述绿色颜料。

图 4 中（a）为实施例 1 所述样品的反射率光谱图，（b）为实施例 3 所述样品的反射率光谱图，（c）为黄色叶片的反射率光谱图，（d）为绿色叶片的反射率光谱图，从图中可以看出，实施例 1 和实施例 3 所述样品在紫外-可见-近红外区（200-1200 nm）内的反射率光谱与（黄色、绿色）树叶的反射率光谱类似，表明本发明所述颜料可用于伪装材料的涂装。实施例 2、实施例 4 和实施例 5 的紫外-可见-近红外区（200-1200 nm）内的反射率光谱与实施例 1 基本一致。

显然，本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例，而并非是对本发明的实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说，在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进

等，均应包含在本发明权利要求的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1. 一种基于 Ca_3TeO_6 结构的绿色颜料, 其特征在于, 所述绿色颜料的分子式为 $\text{Ca}_{3-2x}\text{Mn}_x\text{Li}_x\text{TeO}_6$, 其中 $0.1 \leq x \leq 0.4$ 。

2. 如权利要求 1 所述绿色颜料, 其特征在于, 所述绿色颜料的分子式为
5 $\text{Ca}_{3-2x}\text{Mn}_x\text{Li}_x\text{TeO}_6$, 其中 $0.2 \leq x \leq 0.3$ 。

3. 如权利要求 1 或 2 所述绿色颜料的制备方法, 其特征在于, 包括如下步骤:

将原料含钙的化合物、含碲的化合物、含锰的化合物、 Li_2CO_3 按元素摩尔比称取后混合并研磨均匀在 $900 \sim 1200^\circ\text{C}$ 条件下煅烧, 冷却后所得即为绿色颜料。

10 4. 如权利要求 3 所述绿色颜料的制备方法, 其特征在于, 所述元素摩尔比 $\text{Ca} : \text{Te} : \text{Mn} : \text{Li} = (3-2x) : 1 : x : x$, 其中 $0.1 \leq x \leq 0.4$ 。

5. 如权利要求 4 所述绿色颜料的制备方法, 其特征在于, 所述元素摩尔比 $\text{Ca} : \text{Te} : \text{Mn} : \text{Li} = (3-2x) : 1 : x : x$, 其中 $0.2 \leq x \leq 0.3$ 。

15 6. 如权利要求 3 所述绿色颜料的制备方法, 其特征在于, 所述含钙的化合物为碳酸钙、氧化钙中的一种或两种。

7. 如权利要求 3 所述绿色颜料的制备方法, 其特征在于, 所述含锰的化合物为碳酸锰、一氧化锰、二氧化锰和三氧化二锰中的一种或多种。

8. 如权利要求 3 所述绿色颜料的制备方法, 其特征在于, 所述煅烧为以 $4^\circ\text{C}/\text{min} \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将温度升至 $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$, 保温 $4 \sim 12\text{h}$ 。

20 9. 如权利要求 8 所述绿色颜料的制备方法, 其特征在于, 所述煅烧为以 $4^\circ\text{C}/\text{min} \sim 6^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将温度升至 $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$, 保温 $4 \sim 8\text{h}$ 。

10. 权利要求 1 或 2 所述绿色颜料在伪装材料领域中的应用。

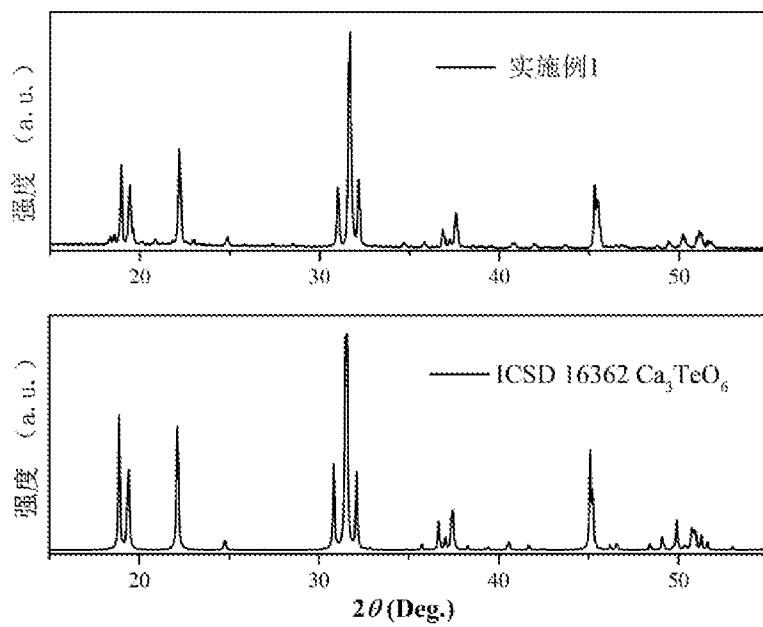


图 1

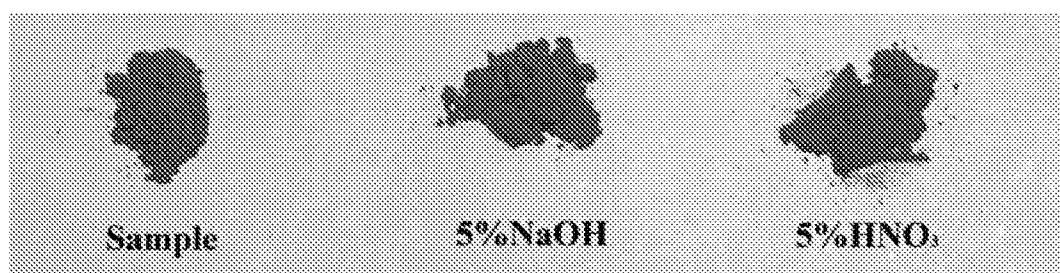


图 2

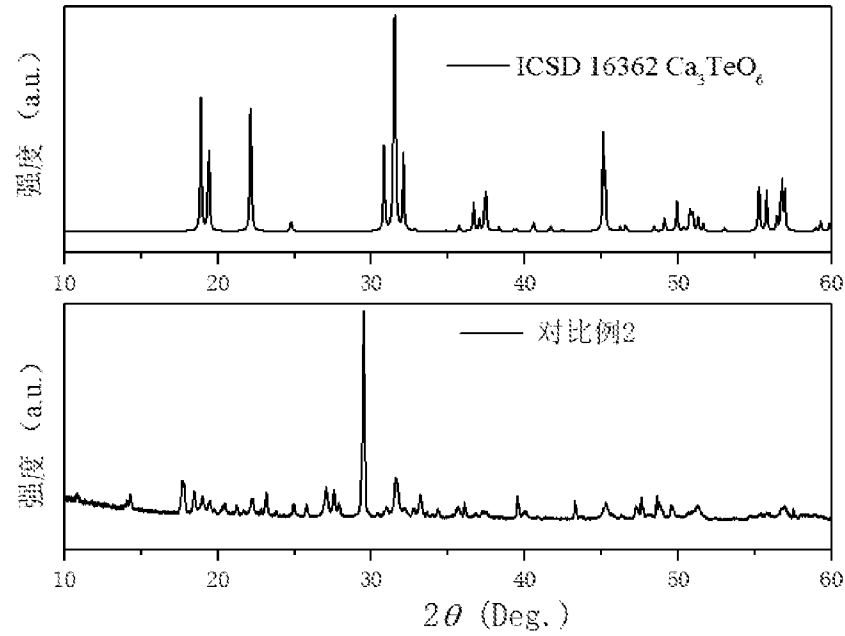


图 3

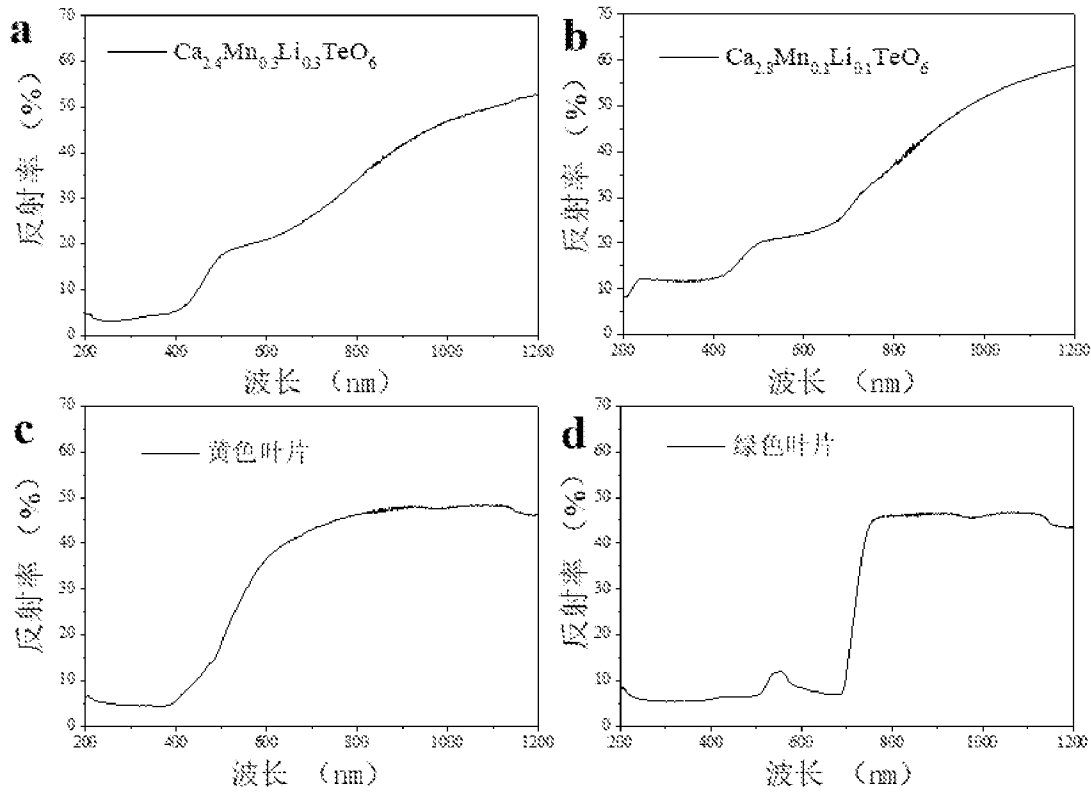


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/097637

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 19/00(2006.01)i; C09C 1/02(2006.01)i; C09C 3/04(2006.01)i; C09C 3/06(2006.01)i; C09D 5/30(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)

C01B 19/-; C09C 1/-; C09C 3/-; C09D 5/-

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, VEN, CNKI, ISI WEB OF SCIENCE: 颜料, 绿色, 碲酸盐, 锰, 锂, 煅烧, 焙烧, 烧结, Ca₃TeO₆, Ca*Mn?Li?TeO₆, pigment, green, tellurate, manganese, Mn, lithium, Li, calcining, sintering**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 112811400 A (SUN YAT-SEN UNIVERSITY) 18 May 2021 (2021-05-18) claims 1-10	1-10
A	CN 111978775 A (NANJING HUICAI NANOMETER NEW MATERIAL CO., LTD.) 24 November 2020 (2020-11-24) entire document	1-10
A	Kai Li et al. "Realizing a Novel Dazzling Far-red-emitting Phosphor NaLaCaTeO ₆ :Mn ⁴⁺ with High Quantum Yield and Luminescence Thermal Stability via the Ionic Couple Substitution of Na ⁺ + La ³⁺ for 2Ca ²⁺ in Ca ₃ TeO ₆ :Mn ⁴⁺ for Indoor Plant Cultivation LEDs" <i>Chemical Communications</i> , Vol. 55, 08 August 2019 (2019-08-08), pp. 10697-10700	1-10
A	E. D. Politova et al. "Ferroelectricity and Antiferroelectricity in Tellurium Containing Compounds with Perovskite Structure" <i>Mat. Res. Bull.</i> , Vol. 10, 31 December 1975 (1975-12-31), pp. 319-326	1-10
A	Vladimir B. Nalbandyan et al. "Preparation, Crystal Chemistry, and Hidden Magnetic Order in the Family of Trigonal Layered Tellurates A ₂ Mn(4+)TeO ₆ (A = Li, Na, Ag, or Tl)" <i>Inorg. Chem.</i> , Vol. 58, No. 9, 06 May 2019 (2019-05-06), pp. 5524-5532	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 August 2021

Date of mailing of the international search report

26 September 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/CN2021/097637

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	A. Zaraq et al. "Synthesis, Crystal Structure, and Vibrational Studies of the Monoclinically Distorted Double Perovskite, $\text{Sr}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TeO}_6$ with ($x=0.25, 0.5$, and 0.75)" <i>«Powder Diffraction»</i> , Vol. 34, 30 September 2019 (2019-09-30), pages S48-S58	1-10
A	Maria Retuerto et al. "Structural and Spectroscopic Properties of the Polar Antiferromagnet $\text{Ni}_2\text{MnTeO}_6$ " <i>«Physical Review B»</i> , Vol. 97, 23 April 2018 (2018-04-23), pages (144418-1)-(144418-9)	1-10
A	S. Natansohn. "Fluorescence Properties of Alkaline Earth Tellurates" <i>«Journal of the Electrochemical Society»</i> , Vol. 120, No. 5, 31 December 1973 (1973-12-31), pp. 660-664	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/097637

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	112811400	A	18 May 2021	None	
CN	111978775	A	24 November 2020	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/097637

A. 主题的分类 C01B 19/00(2006.01)i; C09C 1/02(2006.01)i; C09C 3/04(2006.01)i; C09C 3/06(2006.01)i; C09D 5/30(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) C01B 19/-; C09C 1/-; C09C 3/-; C09D 5/- 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, VEN, CNKI, ISI WEB OF SCIENCE: 颜料, 绿色, 碲酸盐, 锰, 锂, 煅烧, 焙烧, 烧结, Ca ₃ TeO ₆ , Ca*Mn ²⁺ Li ⁺ TeO ₆ , pigment, green, tellurate, manganese, Mn, lithium, Li, calcining, sintering																	
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 112811400 A (中山大学) 2021年 5月 18日 (2021 - 05 - 18) 权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 111978775 A (南京汇彩纳米新材料有限公司) 2020年 11月 24日 (2020 - 11 - 24) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>Kai Li等. "Realizing a Novel Dazzling Far-red-emitting Phosphor NaLaCaTeO₆:Mn⁴⁺ with High Quantum Yield and Luminescence Thermal Stability via the Ionic Couple Substitution of Na⁺ + La³⁺ for 2Ca²⁺ in Ca₃TeO₆:Mn⁴⁺ for Indoor Plant Cultivation LEDs" 《Chem. Commun.》, 第55卷, 2019年 8月 8日 (2019 - 08 - 08), 第10697-10700页</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>E. D. Politova等. "Ferroelectricity and Antiferroelectricity in Tellurium Containing Compounds with Perovskite Structure" 《Mat. Res. Bull.》, 第10卷, 1975年 12月 31日 (1975 - 12 - 31), 第319-326页</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 112811400 A (中山大学) 2021年 5月 18日 (2021 - 05 - 18) 权利要求1-10	1-10	A	CN 111978775 A (南京汇彩纳米新材料有限公司) 2020年 11月 24日 (2020 - 11 - 24) 全文	1-10	A	Kai Li等. "Realizing a Novel Dazzling Far-red-emitting Phosphor NaLaCaTeO ₆ :Mn ⁴⁺ with High Quantum Yield and Luminescence Thermal Stability via the Ionic Couple Substitution of Na ⁺ + La ³⁺ for 2Ca ²⁺ in Ca ₃ TeO ₆ :Mn ⁴⁺ for Indoor Plant Cultivation LEDs" 《Chem. Commun.》, 第55卷, 2019年 8月 8日 (2019 - 08 - 08), 第10697-10700页	1-10	A	E. D. Politova等. "Ferroelectricity and Antiferroelectricity in Tellurium Containing Compounds with Perovskite Structure" 《Mat. Res. Bull.》, 第10卷, 1975年 12月 31日 (1975 - 12 - 31), 第319-326页	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 112811400 A (中山大学) 2021年 5月 18日 (2021 - 05 - 18) 权利要求1-10	1-10															
A	CN 111978775 A (南京汇彩纳米新材料有限公司) 2020年 11月 24日 (2020 - 11 - 24) 全文	1-10															
A	Kai Li等. "Realizing a Novel Dazzling Far-red-emitting Phosphor NaLaCaTeO ₆ :Mn ⁴⁺ with High Quantum Yield and Luminescence Thermal Stability via the Ionic Couple Substitution of Na ⁺ + La ³⁺ for 2Ca ²⁺ in Ca ₃ TeO ₆ :Mn ⁴⁺ for Indoor Plant Cultivation LEDs" 《Chem. Commun.》, 第55卷, 2019年 8月 8日 (2019 - 08 - 08), 第10697-10700页	1-10															
A	E. D. Politova等. "Ferroelectricity and Antiferroelectricity in Tellurium Containing Compounds with Perovskite Structure" 《Mat. Res. Bull.》, 第10卷, 1975年 12月 31日 (1975 - 12 - 31), 第319-326页	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 2021年 8月 18日		国际检索报告邮寄日期 2021年 9月 26日															
ISA/CN的名称和邮寄地址 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 传真号 (86-10)62019451		授权官员 史卫良 电话号码 62085011															

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	Vladimir B. Nalbandyan等. "Preparation, Crystal Chemistry, and Hidden Magnetic Order in the Family of Trigonal Layered Tellurates $A_2Mn(4+)TeO_6$ (A = Li, Na, Ag, or Tl)" 《Inorg. Chem.》, 第58卷, 第9期, 2019年 5月 6日 (2019 - 05 - 06), 第5524-5532页	1-10
A	A. Zaraq等. "Synthesis, Crystal Structure, and Vibrational Studies of the Monoclinically Distorted Double Perovskite, $Sr_2Mn_{1-x}Ni_xTeO_6$ with (x=0.25, 0.5, and 0.75)" 《Powder Diffraction》, 第34卷, 2019年 9月 30日 (2019 - 09 - 30), 第S48-S58页	1-10
A	Maria Retuerto等. "Structural and Spectroscopic Properties of the Polar Antiferromagnet Ni_2MnTeO_6 " 《Physical Review B》, 第97卷, 2018年 4月 23日 (2018 - 04 - 23), 第(144418-1)-(144418-9)页	1-10
A	S. Natansohn. "Fluorescence Properties of Alkaline Earth Tellurates" 《Journal of the Electrochemical Society》, 第120卷, 第5期, 1973年 12月 31日 (1973 - 12 - 31), 第660-664页	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/097637

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	112811400	A	2021年 5月 18日	无	
CN	111978775	A	2020年 11月 24日	无	