

(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
2023 年 10 月 19 日 (19.10.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/197682 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01B 21/064 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2022/142028
- (22) 国际申请日: 2022 年 12 月 26 日 (26.12.2022)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202210374129.3 2022 年 4 月 11 日 (11.04.2022) CN
- (71) 申请人: 山东大学 (SHANDONG UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国山东省济南市历下区经十路
17923 号, Shandong 250061 (CN)。
- (72) 发明人: 毕见强(BI, Jianqiang); 中国山东省济南市
历下区经十路 17923 号, Shandong 250061 (CN)。
梁关东(LIANG, Guandong); 中国山东省济南市
历下区经十路 17923 号, Shandong 250061 (CN)。
王绍印(WANG, Shaoyin); 中国山东省济南市历
下区经十路 17923 号, Shandong 250061 (CN)。
殷壮壮(YIN, Zhuangzhuang); 中国山东省济南市历
下区经十路 17923 号, Shandong 250061 (CN)。
孙国勋(SUN, Guoxun); 中国山东省济南市历下区
经十路 17923 号, Shandong 250061 (CN)。
王伟

礼(WANG, Weili); 中国山东省济南市历下区经
十路 17923 号, Shandong 250061 (CN)。
尚蒙蒙(SHANG, Mengmeng); 中国山东省济南市历下区
经十路 17923 号, Shandong 250061 (CN)。
梁延杰(LIANG, Yanjie); 中国山东省济南市历下区经
十路 17923 号, Shandong 250061 (CN)。

(74) 代理人: 济南圣达知识产权代理有限公司
(JINAN SHENGDA INTELLECTUAL PROPERTY
AGENCY CO., LTD.); 中国山东省济南市历
下区经十路 17703 号 华特广场 B510 室,
Shandong 250061 (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,
CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ,
IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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。

(54) Title: METHOD FOR EFFICIENTLY PREPARING BORON NITRIDE NANOSHEET

(54) 发明名称: 一种高效制备氮化硼纳米片的方法

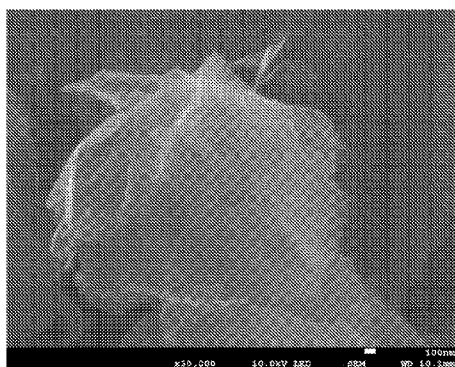


图 3

(57) Abstract: The present invention relates to the technical field of inorganic nonmetallic materials, and relates to a preparation method for a boron nitride nanosheet. According to the present invention, nanosheet-shaped zinc borate is first synthesized as a precursor boron source and a substrate template, ammonia gas is used as a nitrogen source, and a boron nitride nanosheet having good morphology and micron-sized transverse size is prepared at a relatively low temperature. Meanwhile, a nanosheet-shaped zinc borate precursor is prepared by using a one-step precipitation method, the yield is high, and the operation is simple, such that the boron nitride nanosheet prepared by the method has the advantages of adjustable size, high yield, and capability of realizing mass production, and a basis is provided for large-scale application of the boron nitride nanosheet.

(57) 摘要: 本发明涉及一种氮化硼纳米片的制备方法, 属于无机非金属材料技术领域。本发明首先合成纳米片状的硼酸锌为前驱体硼源以及基底模版, 氨气做为氮源, 在较低温度下制备了形貌良好, 具有微米级横向尺寸的氮化硼纳米片; 同时, 因为纳米片状的硼酸锌前驱体采用一步沉淀法制备, 产量大, 操作简单, 使得此方法制备氮化硼纳米片具有尺寸可调、产量大、可量产的优势, 为氮化硼纳米片的大量应用提供了基础。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))。

一种高效制备氮化硼纳米片的方法

本发明要求于 2022 年 4 月 11 日提交中国专利局、申请号为 202210374129.3、发明名称为“一种高效制备氮化硼纳米片的方法”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本发明中。

技术领域

本发明属于无机非金属材料技术领域，具体涉及一种氮化硼纳米片的制备方法。

背景技术

该背景技术部分公开内容并不必然被视为现有技术。

2004 年，Geim 和 Novoselov 制备出了稳定存在的石墨烯（graphene）材料，并证明了石墨烯具有独特而又优异的性质，由此科学界掀起了石墨烯材料的研究热潮。随着研究的不断深入，与其具有相似结构的其它二维层状材料不断增多，氮化硼纳米片由于在石墨烯类似优异性能的基础上，具有其独特的电绝缘和抗高温氧化性质，引起了广泛的关注。

目前，人们对于氮化硼纳米片的相关性质已经有了比较深入的了解，并且采用了各种方法制备出了氮化硼纳米片，对于氮化硼纳米片的应用也有了进一步的研究。但是，由于现有的制备方法主要通过“自上而下”的剥离六方氮化硼获得氮化硼纳米片。但由于六方氮化硼层间结合力相对石墨较强，难以被剥离，导致产量较低。若使用非常强的机械力剥离六方氮化硼，虽然产量得到了提高，不可避免的导致所制备的氮化硼纳米片的质量大打折扣，存在较多的晶体缺陷，对氮化

硼纳米片后期的应用产生限制。其他制备方法，例如现阶段“自下而上”的化学气相沉积法制备出的氮化硼纳米片同样存在产量低、价格较高的问题，这也限制了氮化硼纳米片在很多领域的进一步应用。因此，开发一种更加高效稳定的制备氮化硼纳米片的工艺方法，仍是本领域研究的重点和难点。

发明内容

基于上述技术背景，本发明目的在于提供一种氮化硼纳米片的高效制备方法。为了实现上述技术目的，本发明以硼酸锌纳米片为硼源，同时硼酸锌纳米片也做为反应的基底模版，氨气做为氮源，通过高温氮化反应，制备氮化硼纳米片。反应过程中处于熔点温度附近的硼酸锌纳米片中的硼元素不断向表面扩散与氨气进行反应，在硼酸锌纳米片表面沉积一层氮化硼纳米片，内层留下氧化锌，然后通过浓盐酸超声酸洗将氧化锌洗掉，得到纯的氮化硼纳米片。上述方式制备方法具有稳定可靠、操作简单、设备成本较低、原料易得、可产量的优势。

基于上述技术效果，本发明第一方面，提供一种氮化硼纳米片的制备方法，所述制备方法包括以硼酸锌纳米片作为硼源，在氨气氛围下高温加热反应得到所述氮化硼纳米片。

上述制备方法中，硼酸锌纳米片同时充当模型剂及硼源，为了氮化硼的沉积提供片状模板。本发明进一步的，提供了一种硼酸锌纳米片的制备方式，采用硝酸锌及硼酸钠加热制备，制备方式如下：分别加热硝酸锌及硼酸钠的水溶液至 65~75℃，将两溶液混合后在 65~75℃ 水浴加热 18~24h 制备得到。

进一步的，所述硝酸锌溶液的浓度为 0.1~0.3mol/L。

进一步的,所述硼酸钠溶液的浓度为 0.05~0.15 mol/L。

上述水浴反应结束后,将反应产物清洗并干燥得到所述硼酸锌纳米片,所述干燥温度 55~65℃,干燥时间为 8~12h。

优选的,所述硼源与氨气高温加热的方式如下:将硼源置于管式炉中,通入氨气进行高温反应,所述反应温度为 800~1100℃,升温速率为 8~12℃/min,保温时间为 2~4h。

进一步的,所述氨气的流量为 65~75 sccm;更进一步的,为 68~72 sccm,具体的实例如 71.9 sccm。

优选的,所述高温加热完成后还包括对产物进行清洗、干燥的步骤;所述清洗采用酸液进行清洗,所述酸液为盐酸、硝酸或硫酸溶液。

进一步的,所述酸洗采用盐酸溶液进行超声清洗,所述盐酸浓度为 2~5mol/L,所述超声清洗的时间为 3~5h。

上述超声清洗后还包括水洗步骤,所述水洗采用去离子水进行离心清洗,清洗次数可以依据清洗的效果进行调整,如 3~5 次,清洗完成后在 55~65℃下干燥 8~12h 得到所述氮化硼纳米片。

经验证,上述方式制备的氮化硼纳米片厚度为 5-14 nm 之间,横向尺寸可实现纳米级到微米级的调控制备,具有可量产的优势;另外,上述制备方法单次产量可达克级,可通过控制前驱体的反应时间来控制硼酸锌纳米片的大小;另外,可控制氨气氮化的温度、反应时间等参数的方式对氮化硼纳米片的尺寸、厚度进行调控。经实施例验证,硼酸锌纳米片的尺寸随水浴反应时间的延长逐渐增大,又因为硼酸锌纳米片作为基底模版,所以可以通过控制硼酸锌纳米

片的横向尺寸来控制氮化硼纳米片的尺寸；另外，氮化硼纳米片的质量和厚度也与氨气氮化反应的温度、时间等参数息息相关，所以可通过调控氨气氮化参数进一步调控所制备的氮化硼纳米片的质量和厚度。

以上一个或多个技术方案的有益效果是：

1、本发明提供的氮化硼纳米片制备方法，能够实现氮化硼纳米片的大量制备，相比机械剥离、气相沉积等方式显著提高了单次反应的产量，有效满足氮化硼纳米片的实际应用。

2、上述制备方法中所采用的原料易得、成本低，并且生产设备相对简单，操作方便，容易实现工业上的扩大化生产。

3、另外，本发明以厚度较薄的硼酸锌纳米片做为硼源和基底模版，实现了纳米级到微米级横向尺寸的氮化硼纳米片的可控制备，可依据使用目的对氮化硼纳米片的横向尺寸进行调整。

附图说明

构成本发明的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解，本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明，并不构成对本发明的不当限定。

图1为本发明实施例1~3中水域反应24 h和实施例4水浴反应18 h所制备的片状硼酸锌前驱体纳米片的扫描电镜照片，可以明显看出反应18 h硼酸锌纳米片的尺寸要远小于反应24 h的硼酸锌纳米片；

其中，图1A为反应24 h制备前驱体纳米片，其放大倍数为20000倍；

图 1B 为反应 18 h 制备前驱体纳米片，其放大倍数为 20000 倍；

图 2 为本发明实施例 1~4 制备的氮化硼纳米片的扫描电镜照片，从实施例 1~3 的图 2A、2B、2C 中可以看出随氨气氮化温度从 800 °C 升高到 1000 °C，所制备的氮化硼纳米片表面趋于光滑，尺寸也有所增加；其中 800 °C 的氮化硼纳米片因为反应温度较低，反应过程中硼源扩散较慢，导致制备的氮化硼纳米片存在许多碎屑状纳米片，质量较差；而 900 °C 和 1000 °C 制备的氮化硼纳米片质量较好，表面光滑，横向尺寸在微米级；图 2D 可以看出以水浴反应 18 h 的硼酸锌纳米片作为硼源 900 °C 氮化后，获得的氮化硼纳米片横向尺寸非常小，尺寸为纳米级。

其中，图 2A、2B、2C 的放大倍数为 10000 倍；

图 2D 放大倍数为 25000 倍。

图 3 为本发明实施例 2 制备的氮化硼纳米片的单片扫描电镜放大图像；

其中，放大倍数为 30000 倍。

图 4 为本发明实施例 3 制备的氮化硼纳米片的 AFM 图谱。

图 5 为本发明实施例 1~3 制备的氮化硼纳米片的 XRD 图谱。

具体实施方式

应该指出，以下详细说明都是例示性的，旨在对本发明提供进一步的说明。除非另有指明，本文使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属技术领域的普通技术人员通常理解的不同含义。

需要注意的是，这里所使用的术语仅是为了描述具体实施方式，

而非意图限制根据本发明的示例性实施方式。如在这里所使用的，除非上下文另外明确指出，否则单数形式也意图包括复数形式，此外，还应当理解的是，当在本说明书中使用术语“包含”和/或“包括”时，其指明存在特征、步骤、操作、器件、组件和/或它们的组合。

为了使得本领域技术人员能够更加清楚地了解本发明的技术方案，以下将结合具体的实施例详细说明本发明的技术方案。

实施例1:

(1) 称取0.02 mol六水合硝酸锌和0.01 mol十水合硼酸钠分别加入到两个装有100 mL去离子水的烧杯中，在恒温搅拌水浴锅中搅拌30分钟，并加热到70 °C，至六水合硝酸锌和十水合硼酸钠完全溶解；

(2) 将上述六水合硝酸锌溶液匀速倒入搅拌的十水合硼酸钠溶液中，70 °C下反应24 h；

(3) 将水浴反应后的产物离心清洗3次后60 °C干燥10 h以上，收集获得硼酸锌纳米片；

(4) 将得到的硼酸锌纳米片在管式炉中与氨气进行高温反应，升温速率为10 °C/min，反应温度为800 °C，保温时间为3 h，反应过程中氨气的流量为71.9 sccm；

(5) 将高温反应后产物加入到浓度为2 mol/L的盐酸溶液中超声酸洗4 h；

(6) 将超声酸洗后的悬浊液使用去离子水离心清洗3次后60 °C干燥10 h以上，收集得到氮化硼纳米片。

实施例2:

(1) 称取0.02 mol六水合硝酸锌和0.01 mol十水合硼酸钠分别加入到两个装有100 mL去离子水的烧杯中,在恒温搅拌水浴锅中搅拌30分钟,并加热到70 °C,至六水合硝酸锌和十水合硼酸钠完全溶解;

(2) 将上述六水合硝酸锌溶液匀速倒入搅拌的十水合硼酸钠溶液中,70 °C下反应24 h;

(3) 将水浴反应后的产物离心清洗3次后60 °C干燥10 h以上,收集获得硼酸锌纳米片;

(4) 将得到的硼酸锌纳米片得到的混合粉末在管式炉中与氮气进行高温反应,升温速率为10 °C/min,反应温度为900 °C,保温时间为3 h,反应过程中氮气的流量为71.9 sccm;

(5) 将高温反应后产物加入到浓度为2 mol/L的盐酸溶液中超声酸洗4 h;

(6) 将超声酸洗后的悬浊液使用去离子水离心清洗3次后60 °C干燥10 h以上,收集得到氮化硼纳米片。

实施例3:

(1) 称取0.02 mol六水合硝酸锌和0.01 mol十水合硼酸钠分别加入到两个装有100 mL去离子水的烧杯中,在恒温搅拌水浴锅中搅拌30分钟,并加热到70 °C,至六水合硝酸锌和十水合硼酸钠完全溶解;

(2) 将上述六水合硝酸锌溶液匀速倒入搅拌的十水合硼酸钠溶液中,70 °C下反应24 h;

(3) 将水浴反应后的产物离心清洗3次后60 °C干燥10 h以上,收集获得硼酸锌纳米片;

(4) 将得到的硼酸锌纳米片得到的混合粉末在管式炉中与氨气进行高温反应, 升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 反应温度为 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保温时间为 3 h , 反应过程中氨气的流量为 71.9 sccm ;

(5) 将高温反应后产物加入到浓度为 2 mol/L 的盐酸溶液中超声酸洗 4 h ;

(6) 将超声酸洗后的悬浊液使用去离子水离心清洗3次后 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 10 h 以上, 收集得到氮化硼纳米片。

实施例4:

(1) 称取 0.02 mol 六水合硝酸锌和 0.01 mol 十水合硼酸钠分别加入到两个装有 100 mL 去离子水的烧杯中, 在恒温搅拌水浴锅中搅拌 30 min , 并加热到 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, 至六水合硝酸锌和十水合硼酸钠完全溶解;

(2) 将上述六水合硝酸锌溶液匀速倒入搅拌的十水合硼酸钠溶液中, $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应 18 h ;

(3) 将水浴反应后的产物离心清洗3次后 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 10 h 以上, 收集获得硼酸锌纳米片;

(4) 将得到的硼酸锌纳米片得到的混合粉末在管式炉中与氨气进行高温反应, 升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 反应温度为 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保温时间为 3 h , 反应过程中氨气的流量为 71.9 sccm ;

(5) 将高温反应后产物加入到浓度为 2 mol/L 的盐酸溶液中超声酸洗 4 h ;

(6) 将超声酸洗后的悬浊液使用去离子水离心清洗3次后 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 10 h 以上, 收集得到氮化硼纳米片。

以上所述仅为本发明的优选实施例而已，并不用于限制本发明，对于本领域的技术人员来说，本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权利要求书

1、一种氮化硼纳米片的制备方法，其特征在于，所述制备方法以硼酸锌纳米片作为硼源，在氨气氛围下高温加热得到所述氮化硼纳米片。

2、如权利要求 1 所述氮化硼纳米片的制备方法，其特征在于，所述硼酸锌纳米片的制备方式如下：分别加热硝酸锌及硼酸钠的水溶液至 65~75℃，将两溶液混合后在 65~75℃ 水浴加热 18~24h 制备得到。

3、如权利要求 2 所述氮化硼纳米片的制备方法，其特征在于，所述硝酸锌溶液的浓度为 0.1~0.3mol/L；

或，所述硼酸钠溶液的浓度为 0.05~0.15 mol/L。

4、如权利要求 2 所述氮化硼纳米片的制备方法，其特征在于，所述水浴反应结束后，将反应产物清洗并干燥得到所述硼酸锌纳米片，所述干燥温度 55~65℃，干燥时间为 8~12h。

5、如权利要求 1 所述氮化硼纳米片的制备方法，其特征在于，所述硼源为不同反应条件下所制备的硼酸锌纳米片，硼酸锌纳米片同时作为制备氮化硼纳米片的基底模版。

6、如权利要求 1 所述氮化硼纳米片的制备方法，其特征在于，所述硼源与氨气高温加热的具体方式如下：将硼源置于管式炉中，通入氨气进行高温反应，所述反应温度为 800~1100℃，升温速率为 8~12℃/min，保温时间为 2~4h。

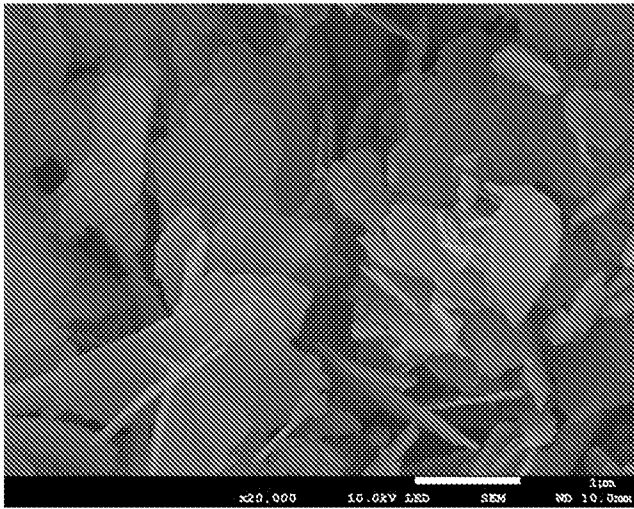
7、如权利要求 6 所述氮化硼纳米片的制备方法，其特征在于，所述氨气的流量为 70~140 sccm；进一步的，为 70~72 sccm，具体的，为 71.9 sccm。

8、如权利要求 6 所述氮化硼纳米片的制备方法，其特征在于，所述高温加热完成后还包括对产物进行清洗、干燥的步骤；所述清洗采用酸液进行清洗，所述酸液为盐酸、硝酸或硫酸溶液。

9、如权利要求 8 所述氮化硼纳米片的制备方法，其特征在于，所述酸洗采用盐酸溶液进行超声清洗，所述盐酸浓度为 1.5~2.5mol/L，所述超声清洗的时间为 3~5h。

10、如权利要求 9 所述氮化硼纳米片的制备方法，其特征在于，所述超声清洗后还包括水洗步骤，所述水洗采用去离子水进行离心清洗，清洗次数可以依据清洗的效果进行调整，如 3~5 次，清洗完成后在 60~80℃下干燥 8~12h 得到所述氮化硼纳米片。

A



B

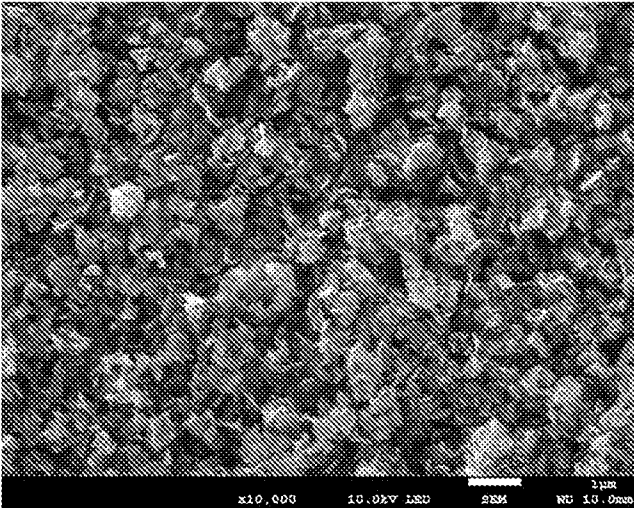


图 1

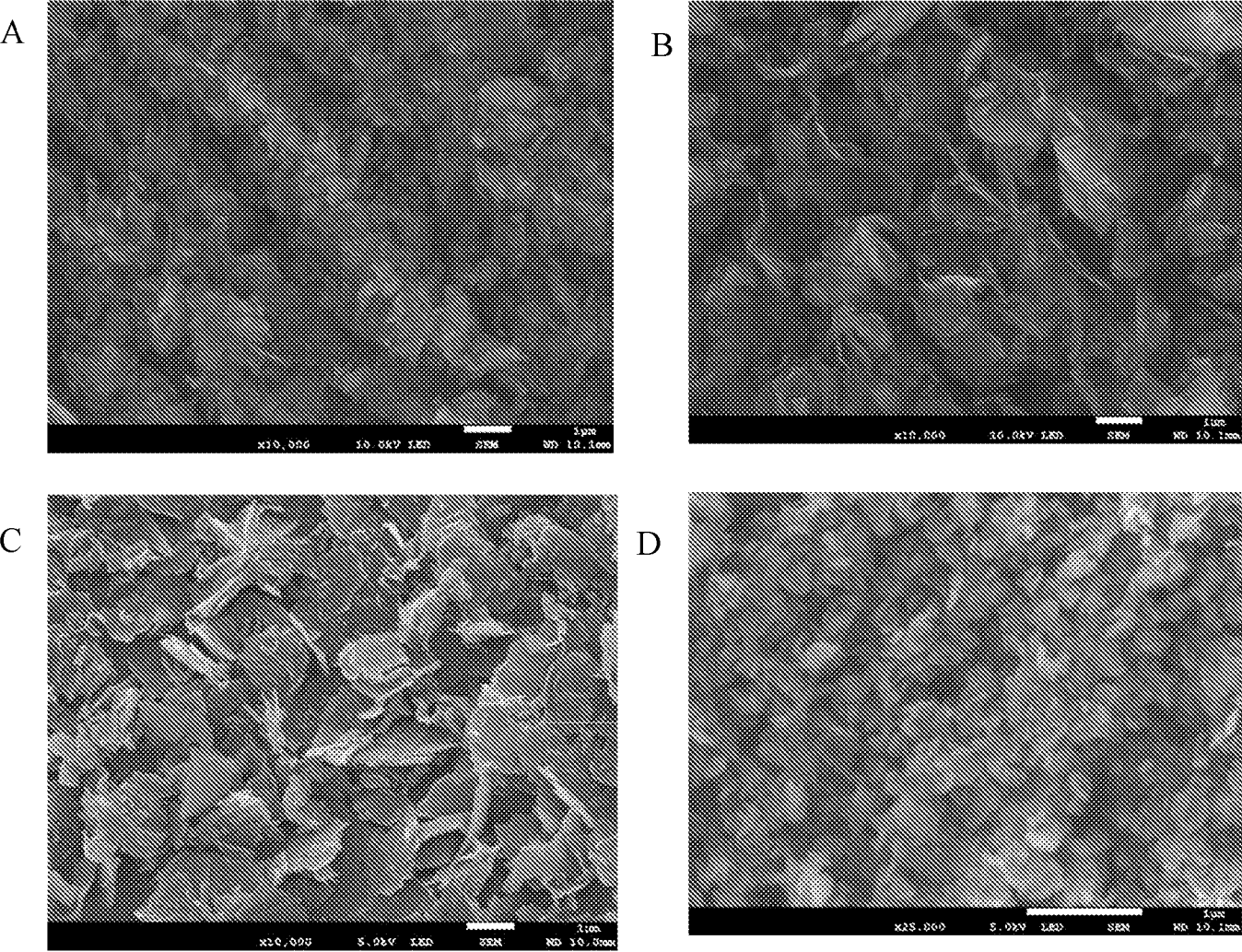


图 2

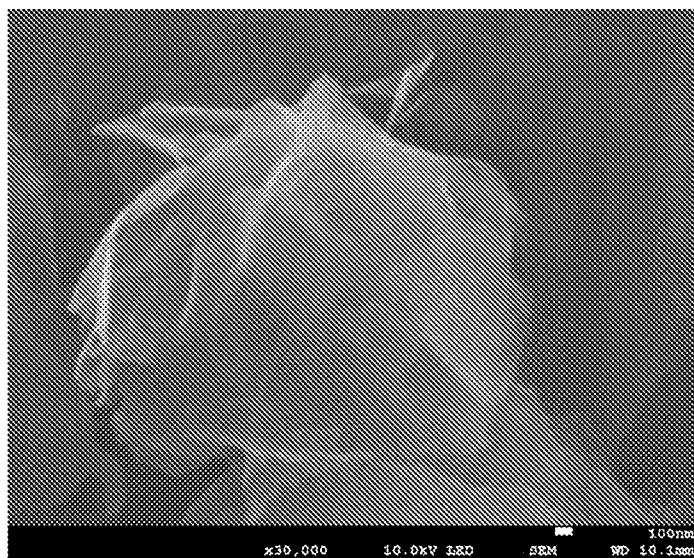
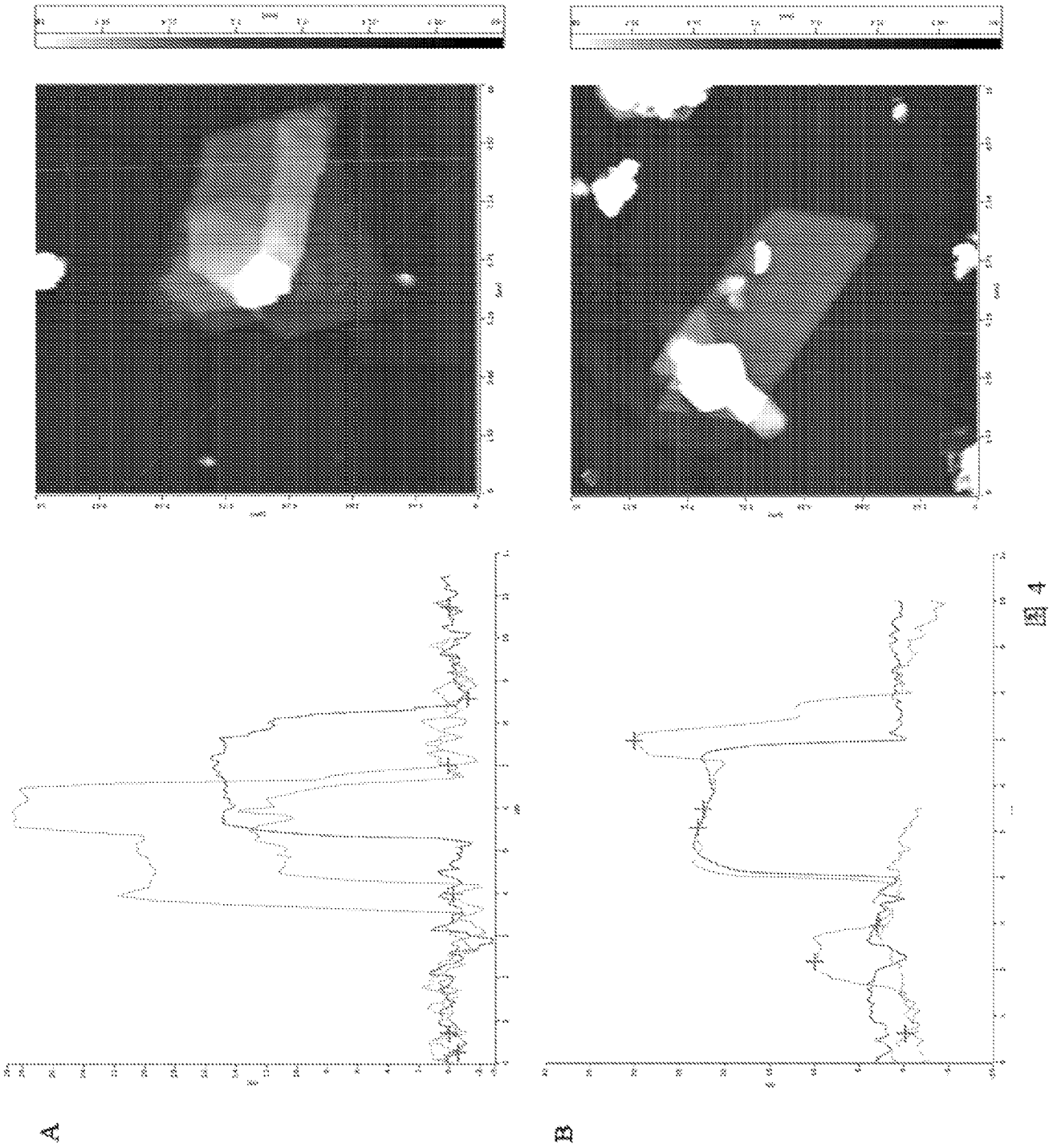


图 3



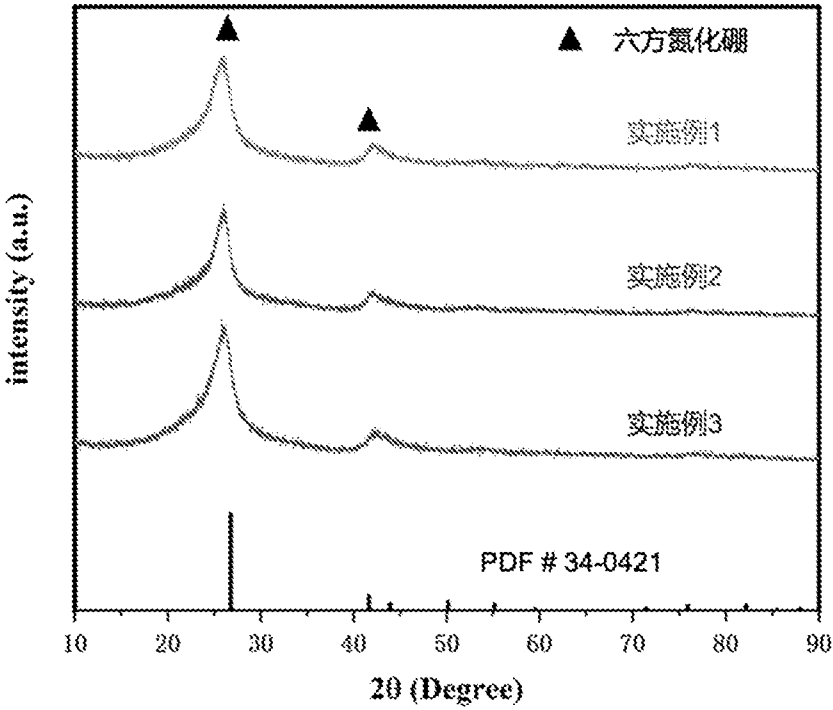


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/142028

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 21/064(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)

IPC: C01B 21/-

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)

CNTEXT, CNABS, VEN, DWPI, WPABS, WPABSC, ENTXT, JPTXT, CNKI, WEB OF SCIENCE: 氮化硼, 硼酸锌, 氮, 片, 纳米, 高温, 加热, 煅烧, 硝酸锌, 硼酸钠, 硼砂, 水浴, 酸洗, BN, boron nitride, borazon, B₂O₆Zn₃, Zn₃B₂O₆, ZnO, B₂O₃, zinc borate, NH₃, ammonia, sheet?, flake?, nano+, high temperature, heat+, calcin+?, sinter, Zn(NO₃)₂, zinc nitrate, Na₂B₄O₇, sodium borate, borax, bath, water bath, acid wash, acid dip+, acid pickl+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 114751387 A (SHANDONG UNIVERSITY) 15 July 2022 (2022-07-15) claims 1-10	1-10
Y	CN 107640750 A (SUZHOU INSTITUTE OF NANO-TECH AND NANO-BIONICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 30 January 2018 (2018-01-30) description, paragraphs [0023]-[0032]	1-10
A	CN 106829888 A (SUZHOU INSTITUTE OF NANO-TECH AND NANO-BIONICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 13 June 2017 (2017-06-13) entire document	1-10
A	US 2019127222 A1 (SUZHOU INSTITUTE OF NANO-TECH AND NANO-BIONICS (SINANO), CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 02 May 2019 (2019-05-02) entire document	1-10
A	JP 2009155176 A (TEIJIN LIMITED et al.) 16 July 2009 (2009-07-16) entire document	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
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “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

14 March 2023

Date of mailing of the international search report

18 March 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/142028

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	高平强等 (GAO, Pingqiang et al.). "一步沉淀法合成片状纳米硼酸锌及其性能表征 (In Situ One-Step Synthesis and Characterization of Nano Flake-Like Zinc Borate)" 纳米技术与精密工程 (Nanotechnology and Precision Engineering), Vol. 11, No. 2, 15 March 2013 (2013-03-15), page 119, left column, line 30 to right column, line 5	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/142028

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	114751387	A	15 July 2022	None			
CN	107640750	A	30 January 2018	None			
CN	106829888	A	13 June 2017	None			
US	2019127222	A1	02 May 2019	WO	2018014494	A1	25 January 2018
				AU	2016415516	A1	20 December 2018
				JP	2019524612	A	05 September 2019
				JP	6657429	B2	04 March 2020
JP	2009155176	A	16 July 2009	JP	5059589	B2	24 October 2012

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/142028

A. 主题的分类

C01B 21/064(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)

IPC: C01B 21/-

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))

CNXT, CNABS, VEN, DWPI, WPABS, WPABSC, ENTXT, JPTXT, CNKI, WEB OF SCIENCE: 氮化硼, 硼酸锌, 氨, 片, 纳米, 高温, 加热, 煅烧, 硝酸锌, 硼酸钠, 硼砂, 水浴, 酸洗, BN, boron nitride, borazon, B2O6Zn3, Zn3B2O6, ZnO, B2O3, zinc borate, NH3, ammonia, sheet?, flake?, nano+, high temperature, heat+, calcin+?, sinter, Zn(NO3)2, zinc nitrate, Na2B4O7, sodium borate, borax, bath, watet bath, acid wash, acid dip+, acid pickl+

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
PX	CN 114751387 A (山东大学) 2022年7月15日 (2022 - 07 - 15) 权利要求1-10	1-10
Y	CN 107640750 A (中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所) 2018年1月30日 (2018 - 01 - 30) 说明书第[0023]-[0032]段	1-10
A	CN 106829888 A (中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所) 2017年6月13日 (2017 - 06 - 13) 全文	1-10
A	US 2019127222 A1 (SUZHOU INST NANO TECH & NANO BIONICS SINANO CAS) 2019年5月 2日 (2019 - 05 - 02) 全文	1-10
A	JP 2009155176 A (TEIJIN LTD等) 2009年7月16日 (2009 - 07 - 16) 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

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“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

2023年3月14日

国际检索报告邮寄日期

2023年3月18日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局

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

李芮麟

电话号码 (+86) 010-62085010

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/142028

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
Y	高平强等. “一步沉淀法合成片状纳米硼酸锌及其性能表征” 纳米技术与精密工程, 第11卷, 第2期, 2013年3月15日 (2013 - 03 - 15), 119页左栏第30行-右栏第5行	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/142028

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	114751387	A	2022年7月15日	无			
CN	107640750	A	2018年1月30日	无			
CN	106829888	A	2017年6月13日	无			
US	2019127222	A1	2019年5月2日	WO	2018014494	A1	2018年1月25日
				AU	2016415516	A1	2018年12月20日
				JP	2019524612	A	2019年9月5日
				JP	6657429	B2	2020年3月4日
JP	2009155176	A	2009年7月16日	JP	5059589	B2	2012年10月24日