

(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
2020 年 11 月 19 日 (19.11.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/228401 A1

(51) 国际专利分类号:
C01B 13/18 (2006.01) *C01G 41/02* (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01) *C01G 39/02* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/078363

(22) 国际申请日: 2020 年 3 月 9 日 (09.03.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910391024.7 2019年5月11日 (11.05.2019) CN

(71) 申请人: 复旦大学 (FUDAN UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国上海市邯郸路 220 号, Shanghai
200433 (CN)。

(72) 发明人: 邓勇辉 (DENG, Yonghui); 中国上海市邯
郸路 220 号, Shanghai 200433 (CN)。 任元 (REN,

Yuan); 中国上海市邯郸路 220 号, Shanghai 200433
(CN)。 邹义冬 (ZOU, Yidong); 中国上海市邯
郸路 220 号, Shanghai 200433 (CN)。

(74) 代理人: 上海市汇业律师事务所 (SHANGHAI
HUIYE LAW FIRM); 中国上海市长宁区延安西路
726 号华敏翰尊国际 5 层, Shanghai 200050 (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,

(54) Title: METAL OXIDE HAVING ORDERED INTERSECTING NANOWIRE ARRAY AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 金属氧化物有序交叉纳米线阵列及其制备方法

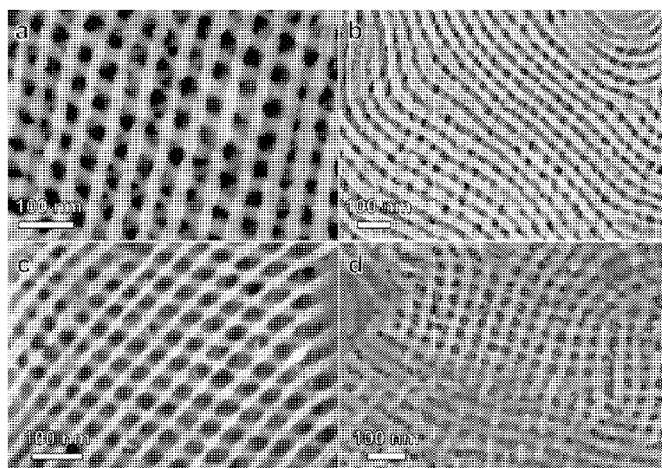


图 1

(57) Abstract: Provided are a preparation method for a metal oxide having an ordered intersecting nanowire array, and a metal oxide material having an ordered intersecting nanowire array prepared according to said method. The present method performs synthesis using an amphiphilic block copolymer as a templating agent, tetrahydrofuran as a solvent, and a polyoxometalate as an inorganic precursor; the block copolymer provides structure-directing agent functionality, a hydrophilic end thereof binding to an anion of the polyoxometalate by means of electrostatic force, forming a core-shell cylindrical micelle in the solvent, and during a volatilization process of the solvent, self-assembling to form a layered, intersecting, stacked organic-inorganic compound having an ordered nanostructure; firing in air to remove the templating agent, obtaining a metal oxide having ordered intersecting nanowires with multiple component elements. The present nanowire array material has high specific surface area and high crystallinity, and also realizes uniform doping of heteroatoms. The present method is simple, raw materials are easy to obtain, and it is appropriate for scale production.



WO 2020/228401 A1



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)。

根据细则4.17的声明:

- 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 提供一种金属氧化物有序交叉纳米线阵列的制备方法以及由该方法制得的金属氧化物有序交叉纳米线阵列材料。该方法以两亲性嵌段共聚物作为模板剂, 四氢呋喃等作为溶剂, 多金属氧酸盐作为无机前驱体进行合成; 其中, 嵌段共聚物起到结构导向剂的作用, 其亲水端与多金属氧酸盐阴离子通过静电作用力结合, 在溶剂中形成核壳柱状胶束, 在溶剂挥发过程中自组装形成层层交叉堆叠的有机-无机复合有序纳米结构; 在空气中焙烧除掉模板剂, 得到组成元素多样的金属氧化物有序交叉纳米线。该纳米线阵列材料具有高比表面积和高结晶度, 同时实现了杂原子的均匀掺杂。该方法简单, 原料易得, 适于放大生产。

金属氧化物有序交叉纳米线阵列及其制备方法

技术领域

本发明属于纳米半导体材料技术领域，具体涉及一种金属氧化物有序交叉纳米线阵列材料及其制备方法。

背景技术

近些年来，金属氧化物纳米材料及其复合材料在光催化，气体传感，能源存储和转化等方面的广泛应用，受到了科学界广泛的关注（Ren, Y. *et al.Chem. Soc. Rev.***2012**, 41, 4909-4927.; Lee, K. *et al.Chem. Rev.***2014**, 114,9385-9454）。其中，一维（1D）金属氧化物半导体纳米材料（纳米线、纳米棒、纳米带、纳米管等）由于其独特的一维纳米形貌和直接电子通道，具有特别突出的物理化学性质（Xia, Y. N. *et al.Adv. Mater.***2003**,15, 353-389.; Devan, R. S. *et al.Adv. Funct. Mater.***2012**, 22, 3326-3370.;Dasgupta, N. P. *et al.Adv. Mater.***2014**, 26, 2137-2184.; Wang,F. D.*et al.Chem. Rev.***2016**, 116,10888-10933.）。过去几十年中，一维金属氧化物纳米材料主要通过水热/溶剂热法、化学气相沉积法（CVD）、阳极氧化等方法合成（Tran, H. D.*et al.Adv. Mater.***2009**, 21, 1487-1499.; Lee, K.*et al.Chem. Rev.***2014**, 114, 9385-9454.）。定向自组装技术（DSA）是最近发展起来合成有序纳米线阵列的方法，它通过嵌段共聚物的可控自组装行为来实现特定尺寸的有序纳米图案的制造（Doerk, G. S. *et al.Nat. Commun.***2014**, 5, 5805.; Kim, J. M. *et al.Chem. Mater.***2016**, 28, 5680-5688.; Xiong, S. S. *et al.ACS Nano***2016**,10, 7855-7865.;Wei, W. *et al.Chem. Mater.***2016**, 28, 4017-4023.）。然而目前它存在以下几个问题：只能合成高分子聚合物、氧化硅等非晶无定形骨架材料；或者要通过后修饰无机前驱体等步骤繁琐的方法来实现金属氧化物纳米线阵列的合成。对于多层堆叠的交叉纳米线阵列（即“纳米网”），则要通过多次反复操作的“转移打印”的技术来实现（Jeong, J. W. *et al.Adv. Mater.***2012**, 24, 3526-3531.; Jeong, J. W. *et al.Nat. Commun.***2014**, 5,5387.;Jeong, J. W. *et al.Adv. Mater.***2016**, 28, 8695-8704.）。这极大地限制了它的实际放大生产和应用。因此开发一种简单方便，一步法直接合成多层交叉有序金属氧化物纳米线阵列的方法具有十分重要的意义。

发明内容

本发明的目的在于提供一种操作简单、控制方便、易于重复的金属氧化物有序交叉纳米线阵列的制备方法。

本发明提供的金属氧化物有序交叉纳米线阵列材料的制备方法，以具有超大分子量疏水段的两亲性嵌段共聚物（PEO-*b*-PS）作为模板剂，多金属氧酸盐（POMs）作为无机前驱体合成金属氧化物有序交叉纳米线；利用模板剂的亲水端（PEO）与多金属阳酸盐阴离子（ $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 等）之间的静电作用力形成核壳柱状胶束，通过溶剂挥发诱导自组装（EISA）的方法得到有序介观有机-无机复合结构。利用模板剂的导向作用以及焙烧引起的结构转变，在模板剂脱除后即得到具有高度晶化的有序金属氧化物半导体纳米线材料。通过控制无机前驱体（多金属氧酸盐）的种类可以控制合成Si-WO₃, P-WO₃, Si-MoO₃, P-MoO₃等多种金属氧化物纳米线材料。通过控制嵌段共聚物亲疏水嵌段的分子量可以有效控制纳米线阵列的间距，以及纳米线的直径。利用该方法得到的有序纳米线材料阵列间距可以控制在20-40 nm之间，纳米线的直径在10-20 nm之间。制备的具体步骤如下：

(1) 将具有大分子量 ($M_n = 15000-35000 \text{ g mol}^{-1}$) 的两亲性嵌段共聚物（PEO-*b*-PS）溶解于溶剂中，充分搅拌得到透明溶液，记为溶液A，浓度为1-5wt%；将多金属氧酸盐水合物（ $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 等）加入到溶剂中，得到透明溶液，记为溶液B，浓度为5-10wt%；将溶液A和溶液B混合，充分搅拌得到透明胶体溶液；

(2) 将上述胶体溶液转移到培养皿中，室温下挥发 2-12 小时；将培养皿转移到 70-100 °C 烘箱中固化 12-48 小时，得到透明的有机-无机复合膜，将该复合膜从培养皿中刮下来并研磨得到粉末；

(3) 将上述粉末置于管式炉中，在氮气气氛下，以升温速率1-3°C/min，升温至350-500°C，焙烧1-2 h；再将所得样品在空气中400-450°C焙烧0.5-1 h，除去其中的碳，得到晶化的金属氧化物交叉纳米线材料。

其中，步骤（1）中所使用的溶剂为四氢呋喃、甲苯、氯仿、二甲基甲

酰胺中的一种或多种。两亲性嵌段共聚物的PEO嵌段分子量2000~5000 g/mol, PS嵌段分子量10000~30000 g/mol。所使用的多金属氧酸盐为硅钨酸、磷钨酸、硅钼酸、磷钼酸中的一种或多种。

本发明中, 可以通过改变嵌段共聚物疏水嵌段、亲水嵌段的长度, 分别控制所合成的纳米线材料的阵列间距和纳米线的直径。

本发明中, 使用不同的多金属氧酸盐水合物作为无机前驱体, 可以合成由不同元素组成的具有高结晶度和高比表面积的多金属氧化物纳米线材料(如Si-WO₃、P-WO₃、Si-MoO₃、P-MoO₃等), 以及双金属或多金属复合氧化物材料。合成所需的多金属氧酸盐均为商业化试剂, 方便易得。

本发明中, 所应用的溶剂挥发诱导自组装结合焙烧结晶的方法具有很好的普适性。任何采用溶剂挥发诱导自组装原理合成纳米材料的方法均可以适用。可以选用旋涂(spin-coating), 提拉(dip-coating), 或者直接将溶液敞开放置使其挥发等方法合成金属氧化物有序交叉纳米线材料。

本发明中, 应用的模板剂原位碳化的方法合成有序介孔金属氧化物材料的普适性。利用带有sp²杂化碳碳双键的PS段原位转化为无定形炭作为金属氧化物的刚性支撑, 然后在空气中焙烧除去残留的碳, 从而得到高度有序和高比表面的金属氧化物纳米线材料, 任何采用自组装原理合成介孔金属氧化物材料的方法均可以适用。

本发明中, 其所合成材料具有独特的“纳米网”形貌。有序排列的金属氧化物纳米线平行于基底, 逐层堆叠并垂直交叉, 形成具有高的活性比表面积的半导体纳米网络结构。所合成的介孔材料的晶化程度则因所采用的前驱体、所采用的焙烧温度不同而不同。

本发明不同于前人的合成金属氧化物纳米线阵列的方法, 直接采用两亲性嵌段共聚物(PEO-*b*-PS)与多金属氧酸盐(POMs)共组装的方法。由于嵌段共聚物中质子化的亲水嵌段(PEO)能和杂多酸阴离子(SiW₁₂O₄₀⁴⁻等)形成强的静电作用力, 从而形成均匀的柱状复合胶束, 进而在后续的溶剂挥发过程中自组装形成有序排列的介观结构。值得一提的是, 在后续加热焙烧脱除高分子模板剂和使骨架晶化(杂多酸热分解转化成对应的金属氧化物)的过程中, 会发生类似“奥斯特瓦尔德熟化(Ostwald ripening)”的

过程, 最终得到多层交叉有序金属氧化物 (Si-WO_3 等) 纳米线阵列。该材料具有开放的纳米骨架、高的比表面积、高的结晶度以及均匀的非金属杂原子掺杂。这种方法具有操作简单、易于重复、以及条件易控制等优点。

附图说明

图1为金属氧化物有序交叉纳米线材料的FESEM照片。其中, (a) Si-WO_3 , (b) P-WO_3 , (c) Si-MoO_3 , (d) P-MoO_3 。

具体实施方式

试剂

聚环氧乙烷单甲醚 (PEO, 分子量为5000 g/mol)、2-溴异丁酰溴、 N, N, N', N' —五甲基二亚乙基三胺 (PMDETA) 从Acros公司购买。其中: PEO5000在30°C真空烘箱除水24h, 置于干燥器内保存备用。

硅钨酸水合物($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、磷钨酸水合物($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、磷钼酸水合物($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)从阿拉丁试剂公司购买, 硅钼酸水合物($\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)从Sigma-Aldrich试剂公司购买。

苯乙烯 (St)、吡啶、四氢呋喃、无水乙醚、石油醚 (b.p. 60–90°C)、溴化亚铜 (CuBr) 和中性氧化铝 (200目) 等全部为分析纯, 购自上海化学试剂有限公司。

中性氧化铝在120 °C活化2 h, 置于干燥器内冷却备用, 苯乙烯经中性氧化铝柱过滤去除阻聚剂后于-15°C保存备用, 溴化亚铜经过冰醋酸提纯后蔽光保存备用。

具体制备

实施例1: Si-WO_3 有序交叉纳米线材料的合成

(1) 将0.10 g PEO-*b*-PS ($M_n = 20000 \text{ g mol}^{-1}$) 溶解到5.0mL THF中, 搅拌得到均匀溶液A; 将0.35 g硅钨酸水合物 ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 溶解到2.0mL THF中, 搅拌得到均匀溶液B; 将溶液A和溶液B混合, 搅拌得到淡蓝色透明胶体溶液。

(2) 将该溶液转移到培养皿中, 室温下挥发2h, 将培养皿转移到100°C

烘箱中进一步挥发溶剂，固化24 h，得到透明复合膜。将该复合膜从培养皿中刮下来得到黄色粉末。

(3) 将新制样品置于管式炉中，在氮气气氛下，500℃焙烧1 h，升温速率是1.0℃/min。再将所得样品在空气中450℃焙烧1 h，得到黄绿色的Si-WO₃纳米线料。

实施例2：P-WO₃有序交叉纳米线材料的合成

(1) 将0.10 g PEO-*b*-PS ($M_n = 21000 \text{ g mol}^{-1}$) 溶解到5.0mL THF中，搅拌得到均匀溶液A;将0.30 g 磷钨酸水合物 ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 溶解到2.0mL THF中，搅拌得到均匀溶液B;将溶液A和溶液B混合，搅拌得到淡蓝色透明胶体溶液。

(2) 将该溶液转移到培养皿中，室温下挥发2h，将培养皿转移到100℃烘箱中进一步挥发溶剂，固化48 h，得到透明复合膜。将该复合膜从培养皿中刮下来得到黄色粉末。

(3) 将新制样品置于管式炉中，在氮气气氛下，450℃焙烧1 h，升温速率是1.0℃/min。再将所得样品在空气中450℃焙烧30min，得到黄绿色的P-WO₃纳米线材料。

实施例3：Si-MoO₃有序交叉纳米线材料的合成

(1) 将0.10 g PEO-*b*-PS ($M_n = 18000 \text{ g mol}^{-1}$) 溶解到5.0mL THF中，搅拌得到均匀溶液A;将0.25 g 硅钼酸水合物 ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 溶解到2.0mL THF中，搅拌得到均匀溶液B;将溶液A和溶液B混合，搅拌得黄色透明胶体溶液。

(2) 将该溶液转移到培养皿中，室温下挥发1h，将培养皿转移到100℃烘箱中进一步挥发溶剂，固化24 h，得到透明复合膜。将该复合膜从培养皿中刮下来得到蓝色粉末。

(3) 将新制样品置于管式炉中，在氮气气氛下，350℃焙烧2 h，升温速率是1.0℃/min。再将所得样品在空气中400℃焙烧30 min，得到蓝绿色的Si-MoO₃纳米线材料。

实施例4：P-MoO₃有序交叉纳米线材料的合成

(1) 将0.10 g PEO-*b*-PS ($M_n = 19000 \text{ g mol}^{-1}$) 溶解到5.0mL THF中，搅

拌得到均匀溶液A;将0.20 g磷钼酸水合物($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)溶解到2.0mL THF中, 搅拌得到均匀溶液B;将溶液A和溶液B混合, 搅拌得到黄色透明胶体溶液。

(2) 将该溶液转移到培养皿中, 室温下挥发1h, 将培养皿转移到100℃烘箱中进一步挥发溶剂, 固化48 h, 得到透明复合膜。将该复合膜从培养皿中刮下来得到蓝色粉末。

(3) 将新制样品置于管式炉中, 在氮气气氛下, 350℃焙烧 2 h, 升温速率是 1.0℃/min。再将所得样品在空气中 400℃焙烧 30 min, 得到蓝绿色的P-MoO₃纳米线材料。

1、一种金属氧化物有序交叉纳米线阵列的制备方法，以具有超大分子量疏水段的两亲性嵌段共聚物（PEO-*b*-PS）作为模板剂，利用模板剂的亲水端（PEO）与多金属阳酸盐阴离子之间的静电作用力形成核壳柱状胶束，通过溶剂挥发诱导自组装得到有序介观有机-无机复合结构；经过焙烧引起结构转变，在模板剂脱除后即得到具有高度晶化的有序金属氧化物半导体纳米线材料；具体步骤如下：

(1) 将具有大分子量 ($M_n = 15000-35000 \text{ g mol}^{-1}$) 的两亲性嵌段共聚物（PEO-*b*-PS）溶解于溶剂中，充分搅拌得到透明溶液，记为溶液A，浓度为1-5wt%；将多金属氧酸盐水合物加入到溶剂中，得到透明溶液，记为溶液B，浓度为5-10wt%；将溶液A和溶液B混合，充分搅拌得到透明胶体溶液；

(2) 将上述胶体溶液转移到培养皿中，室温下挥发 2-12 小时；将培养皿转移到 70-100°C 烘箱中固化 12-48 小时，得到透明的有机-无机复合膜，将该复合膜从培养皿中刮下来并研磨得到粉末；

(3) 将上述粉末置于管式炉中，在氮气气氛下，以升温速率 1-3°C/min，升温至 350-500°C，焙烧 1-2 h；再将所得样品在空气中 400-450°C 焙烧 0.5-1 h，除去其中的碳，得到晶化的金属氧化物交叉纳米线材料。

2、根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，步骤（1）中所使用的溶剂为四氢呋喃、甲苯、氯仿、二甲基甲酰胺中的一种或多种；两亲性嵌段共聚物的 PEO 嵌段分子量 2000~5000 g/mol，PS 嵌段分子量 10000~30000 g/mol；所使用的多金属氧酸盐为硅钨酸、磷钨酸、硅钼酸、磷钼酸中的一种或多种。

3、根据权利要求2所述的制备方法，其特征在于，通过改变嵌段共聚物疏水嵌段、亲水嵌段的长度，分别控制所合成的纳米线材料的阵列间距和纳米线的直径。

4、根据权利要求2所述的制备方法，其特征在于，选用不同的金属氧酸盐水合物作为无机前驱体，可以合成由不同元素组成的具有高结晶度和高比表面积金属氧化物纳米线材料，或者双金属或多金属复合氧化物纳米线材料。

5、由权利要求 1-4 之一所述制备方法得到的金属氧化物有序交叉纳米线阵列材料。

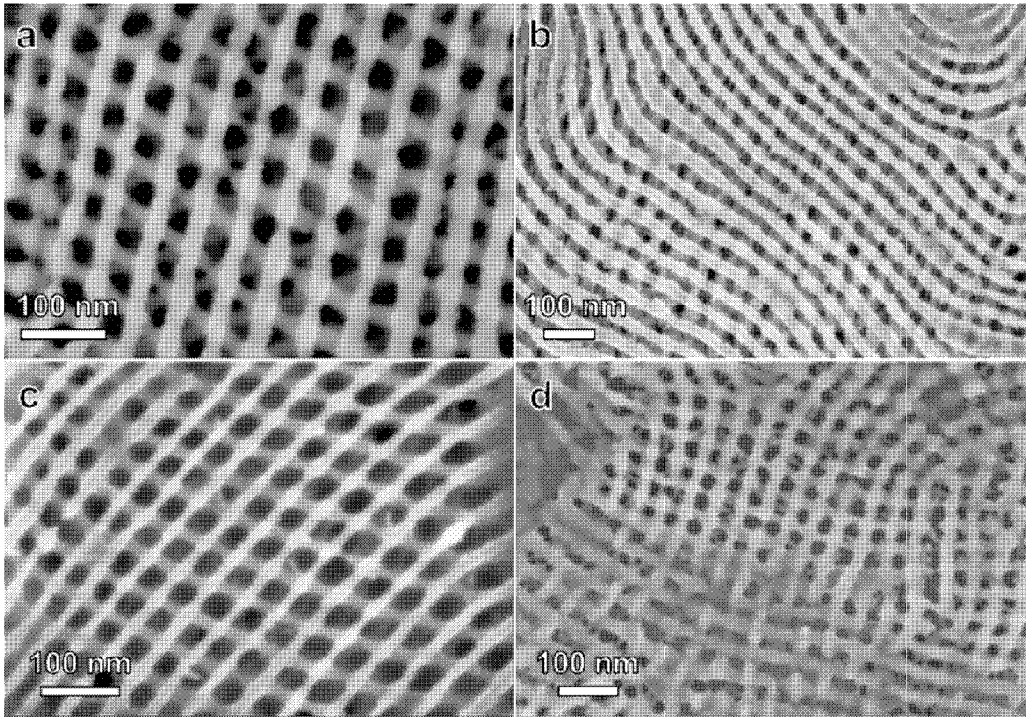


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/078363

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 13/18(2006.01)i; B82Y 40/00(2011.01)i; C01G 41/02(2006.01)i; C01G 39/02(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 13/-; B82Y 40/-; C01G 41/-; C01G 39/-

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: 金属氧化物, 纳米线, 阵列, 有序, 交叉, 聚氧化乙烯, 聚环氧乙烷, 聚苯乙烯, 嵌段, 模板, 自组装, 层叠, 叠层, metal oxide, nanowire, array, ordered, cross, polyethylene oxide, PEO, polystyrene, PS, block, PEO-b-PS, PS-b-PEO, templet, self assembly, template, laminate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 110127620 A (FUDAN UNIVERSITY) 16 August 2019 (2019-08-16) claims 1-5	1-5
A	CN 105129856 A (FUDAN UNIVERSITY) 09 December 2015 (2015-12-09) claims 1-4	1-5
A	CN 102173390 A (FUDAN UNIVERSITY) 07 September 2011 (2011-09-07) entire document	1-5
A	CN 101153051 A (FUDAN UNIVERSITY) 02 April 2008 (2008-04-02) entire document	1-5
A	CN 101823706 A (FUDAN UNIVERSITY) 08 September 2010 (2010-09-08) entire document	1-5
A	CN 104229862 A (UNIVERSITY OF JI'NAN) 24 December 2014 (2014-12-24) entire document	1-5
A	WO 2011037388 A2 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 31 March 2011 (2011-03-31) entire document	1-5



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

06 May 2020

Date of mailing of the international search report

03 June 2020

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

Authorized officer

Facsimile No. (86-10)62019451

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/078363

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WU, Qingqing et al. "Preparation of Platinum Nanowires by Polystyrene-Poly (ethylene oxide) Diblock Copolymer Template Method" <i>Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry</i> , Vol. 7, No. 1., 31 March 2017 (2017-03-31), pp. 75-78	1-5
A	Juan Peng et al. "Two-Dimensional Arrays of Strings of TiO ₂ Nanoparticles via Cooperative Block Copolymer Self-Assembly" <i>Chem. Mater.</i> , Vol. 20, 19 January 2008 (2008-01-19), pp. 1200-1202	1-5
A	Juan Peng et al. "From Nanodot to Nanowire: Hybrid Au/Titania Nanoarrays by Block Copolymer Templates" <i>Macromolecular Rapid Communications</i> , Vol. 30, 27 August 2009 (2009-08-27), pp. 1857-1861	1-5
A	Santosh Pabba et al. "Oriented Nanomaterial Air Bridges Formed from Suspended Polymer-Composite Nanofibers" <i>ACS Nano</i> , Vol. 1., No. 1., 14 August 2007 (2007-08-14), pp. 57-62	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/078363

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	110127620	A	16 August 2019	None			
CN	105129856	A	09 December 2015	None			
CN	102173390	A	07 September 2011	None			
CN	101153051	A	02 April 2008	None			
CN	101823706	A	08 September 2010	None			
CN	104229862	A	24 December 2014	CN	104229862	B	21 October 2015
WO	2011037388	A2	31 March 2011	KR	20110032999	A	30 March 2011
				US	8808860	B2	19 August 2014
				US	2012121891	A1	17 May 2012
				KR	101400686	B1	29 May 2014
				WO	2011037388	A3	09 September 2011

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/078363

A. 主题的分类

C01B 13/18(2006.01)i; B82Y 40/00(2011.01)i; C01G 41/02(2006.01)i; C01G 39/02(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 13/-; B82Y 40/-; C01G 41/-; C01G 39/-

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: 金属氧化物, 纳米线, 阵列, 有序, 交叉, 聚氧化乙烯, 聚环氧乙烷, 聚苯乙烯, 嵌段, 模板, 自组装, 层叠, 叠层, metal oxide, nanowire, array, ordered, cross, polyethylene oxide, PE0, polystyrene, PS, block, PE0-b-PS, PS-b-PE0, templet, self assembly, template, laminate

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 110127620 A (复旦大学) 2019年 8月 16日 (2019 - 08 - 16) 权利要求1-5	1-5
A	CN 105129856 A (复旦大学) 2015年 12月 9日 (2015 - 12 - 09) 权利要求1-4	1-5
A	CN 102173390 A (复旦大学) 2011年 9月 7日 (2011 - 09 - 07) 全文	1-5
A	CN 101153051 A (复旦大学) 2008年 4月 2日 (2008 - 04 - 02) 全文	1-5
A	CN 101823706 A (复旦大学) 2010年 9月 8日 (2010 - 09 - 08) 全文	1-5
A	CN 104229862 A (济南大学) 2014年 12月 24日 (2014 - 12 - 24) 全文	1-5
A	WO 2011037388 A2 (KOREA ADVANCED INST SCI & TECH) 2011年 3月 31日 (2011 - 03 - 31) 全文	1-5

☒ 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

2020年 5月 6日

国际检索报告邮寄日期

2020年 6月 3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	吴晴晴等. "PS-b-PEO模板法制备Pt纳米线" 《中国无机分析化学》, 第7卷, 第1期, 2017年 3月 31日 (2017 - 03 - 31), 第75-78页	1-5
A	Juan Peng等. "Two-Dimensional Arrays of Strings of TiO ₂ Nanoparticles via Cooperative Block Copolymer Self-Assembly" Chem. Mater., 第20卷, 2008年 1月 19日 (2008 - 01 - 19), 第1200-1202页	1-5
A	Juan Peng等. "From Nanodot to Nanowire: Hybrid Au/Titania Nanoarrays by Block Copolymer Templates" Macromolecular Rapid Communications, 第30卷, 2009年 8月 27日 (2009 - 08 - 27), 第1857-1861页	1-5
A	Santosh Pabba等. "Oriented Nanomaterial Air Bridges Formed from Suspended Polymer-Composite Nanofibers" ACS NANO, 第1卷, 第1期, 2007年 8月 14日 (2007 - 08 - 14), 第57-62页	1-5

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/078363

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	110127620	A	2019年 8月 16日	无			
CN	105129856	A	2015年 12月 9日	无			
CN	102173390	A	2011年 9月 7日	无			
CN	101153051	A	2008年 4月 2日	无			
CN	101823706	A	2010年 9月 8日	无			
CN	104229862	A	2014年 12月 24日	CN	104229862	B	2015年 10月 21日
WO	2011037388	A2	2011年 3月 31日	KR	20110032999	A	2011年 3月 30日
				US	8808860	B2	2014年 8月 19日
				US	2012121891	A1	2012年 5月 17日
				KR	101400686	B1	2014年 5月 29日
				WO	2011037388	A3	2011年 9月 9日