(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 6 月 18 日 (18.06.2020)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2020/119607 A1

(51) 国际专利分类号:
C25D 3/50 (2006.01) *B01J 23/42* (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01) *B01J 37/34* (2006.01)
G01N 27/30 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/123749

(22) 国际申请日: 2019 年 12 月 6 日 (06.12.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811504013.7 2018年12月10日 (10.12.2018) CN

(71) 申请人: 深圳先进技术研究院 (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

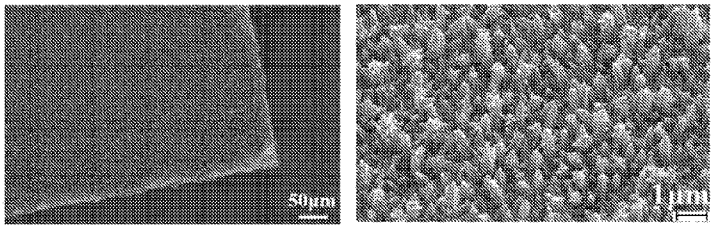
(72) 发明人: 吴天准 (WU, Tianzhun); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 曾齐 (ZENG, Qi); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 广州三环专利商标代理有限公司 (SCIHEAD IP LAW FIRM); 中国广东省广州市越秀区先烈中路80号汇华商贸大厦1508室, Guangdong 510070 (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,

(54) **Title:** PREPARATION METHOD FOR PLATINUM NANOCONE ARRAY STRUCTURE AND APPLICATION THEREOF

(54) **发明名称**: 一种铂纳米锥阵列结构的制备方法及其应用



(A) (B)

图 4

(57) **Abstract:** Disclosed are a preparation method for platinum nanocone array structure and an application thereof. The method comprises the following steps: providing a platinum saline solution, adding a crystal-type accelerant into the solution, mixing the solution with the accelerant uniformly to form an electro-deposition solution, the crystal-type accelerant comprising at least an inorganic ammonium salt or an organic amine; and providing a conductive matrix, adding the conductive matrix into the electro-deposition solution, using an electro-deposition method to obtain a platinum nanocone array structure on the surface of the conductive matrix. By adding a proper crystal-type accelerant to control the morphology of the platinum nanocone array formed during electro-deposition, the method obtains a platinum nanocone array structure having uniform morphology, improving the electrochemical and catalytic performance, and guaranteeing the biological compatibility. The preparation method is simple and applicable to the preparation of platinum nanocone array structures on the surface of devices having various specifications, thereby broadening the application of the devices in the technical fields of sensing, catalyzation and neural interfacing.

(57) **摘要**: 一种铂纳米锥阵列结构的制备方法, 包括: 提供铂盐溶液, 向所述铂盐溶液中加入晶型促进剂, 混合均匀后形成电沉积溶液, 其中, 所述晶型促进剂包括无机铵盐和有机胺类中的至少一种; 提供导电基体, 将所述导电基体置于所述电沉积溶液中, 采用电沉积的方法在所述导电基体表面制得铂纳米锥阵列结构。通过加入合适的晶型促进剂, 控制电沉积过程中形成的铂纳米阵列形貌, 制得形貌均匀一致的铂纳米锥阵列结构, 提高其电化学性能和催化性能, 同时保证了生物兼容性; 该制备方法简单, 适用于在各种规格的器件表面制备铂纳米锥阵列结构, 提高器件在传感器领域、催化领域以及神经接口领域中的应用。

WO 2020/119607 A1

[见续页]

MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种铂纳米锥阵列结构的制备方法及其应用

本发明要求 2018 年 12 月 10 日递交的发明名称为“ 一种铂纳米锥阵列结构的制备方法及其应用” 的申请号 201811504013.7 的在先申请优先权，上述在先申请的内容以引入的方式并入本文本中。

技术领域

本发明涉及纳米材料技术领域，特别涉及一种铂纳米锥阵列结构的制备方法及其应用。

背景技术

铂因其优异的电催化性能被广泛地应用于催化剂领域。在应用过程中发现，铂的形貌结构会进一步影响其催化性能，而铂纳米结构由于其独特的结构特征而表现出更好的催化性能。目前，通过调节热力学和动力学条件可以调节铂的形貌结构，提高其催化性能，例如：用丙烯酸和聚丙烯酸酯在胶体体系中制备具有四面体和立方体的铂结构，但制备出的微观形貌均匀性不太统一（PetroskiJ.M. J.Phys.Chem.2001,105,5542-5547）；在体系中加入少量的二价/三价的铁离子来调节铂的还原速率（Lee E.P. Adv. Mater. 2006,18,3271-3274）；加入铜离子，采用电位置换法制备立方体和球形的铂结构（Qu L.T. J. Am. Chem. Soc. 2006,128,5523）。虽然上述方法在一定程度上可以调节铂的形貌结构，但是制备时间长，制得的形貌结构均一性差，且制备过程中会加入有毒有害物质，制得的铂纳米结构不能够应用于具有生物兼容要求的神经接口方向。

因此，亟需一种形貌可控、均匀一致并且能够应用于传感器领域、催化领域以及神经接口领域中铂纳米结构。

发明内容

有鉴于此，本发明提供了一种铂纳米锥阵列结构的制备方法，通过加入合适的晶型促进剂，控制电沉积过程中形成的铂纳米阵列形貌，制得形貌均匀一

致的铂纳米锥阵列结构，提高其电化学性能和催化性能；制备过程中无有毒有害物质的加入，保证了生物兼容性；该制备方法简单，适用于在各种规格的器件表面制备铂纳米锥阵列结构，提高其在传感器领域、催化领域以及神经接口领域中的应用。

第一方面，本发明提供了一种铂纳米锥阵列结构的制备方法，包括：

提供铂盐溶液，向所述铂盐溶液中加入晶型促进剂，混合均匀后形成电沉积溶液，其中，所述晶型促进剂包括无机铵盐和有机胺类中的至少一种；

提供导电基体，将所述导电基体置于所述电沉积溶液中，采用电沉积的方法在所述导电基体表面制得铂纳米锥阵列结构。

在本发明中，从众多无机和有机的晶型促进剂中选择对铂微观形貌有特殊选择的促进剂，使得在电沉积过程过程中，晶型促进剂可以引导生成铂纳米锥而避免其他纳米结构生成，如纳米线、纳米柱等，且制得的铂纳米锥阵列结构形貌均匀一致。

可选的，所述无机铵盐包括硫酸铵、氯化铵、硝酸铵、次氯酸铵、亚硝酸铵中的至少一种。

可选的，所述有机胺类包括脂肪胺类、醇胺类和脂环胺类中的至少一种。

进一步的，所述晶型促进剂为无机铵盐。在本发明中，无机铵盐和有机胺类均可以促进铂纳米锥阵列结构的形成，达到本发明的效果，且无机铵盐比有机胺类更加有利于铂纳米锥阵列结构的形成。

可选的，所述铂盐溶液的溶质为氯化铂、六氯铂酸铵、六氯铂酸钾、六氯铂酸钠、氯铂酸、硝酸铂、硫酸铂、四氯铂酸钾、四氯铂酸铵中的一种或多种。

可选的，所述铂盐的浓度为 1mmol/L-20mmol/L。进一步的，所述铂盐的浓度为 3mmol/L-18mmol/L。具体的，所述铂盐的浓度可以但不限于为 7mmol/L、10mmol/L 或 15mmol/L。

可选的，在所述电沉积溶液中，所述铂盐溶液中铂盐与所述晶型促进剂的摩尔比 1:（0.1-10）。进一步的，所述铂盐溶液中铂盐与所述晶型促进剂的摩尔比 1:（0.2-8）。具体的，所述铂盐溶液中铂盐与所述晶型促进剂的摩尔比可以但不限于为 1:0.5、1：1、1：5 或 1:7。

可选的，所述电沉积溶液的 pH 不小于 7。

可选的，所述铂纳米锥阵列结构中的铂纳米锥的高度为 1nm-10μm，尖部直径小于 10nm，底部直径为 100nm-300nm，密度为 10 个/μm^{-2}-300 个/μm^{-2}。进一步的，所述铂纳米锥阵列结构中的铂纳米锥的高度为 2nm-8μm，尖部直径小于 8nm，底部直径为 120nm-200nm，密度为 50 个/μm^{-2}-280 个/μm^{-2}。

在本发明中，制得的铂纳米锥阵列结构中纳米锥的表面积大，能够有效提高整体结构的电化学性能。

可选的，所述电沉积的方法为恒电位沉积、恒电流沉积或脉冲电沉积。

可选的，所述恒电位沉积中的电压为-0.5V~-0.75V，所述恒电流沉积中的电流为-0.1μ A~-0.7μ A，所述脉冲电沉积中的电压为-0.5V~-0.75V，通断比为（2ms-100ms）:（200ms-1000ms）。

可选的，所述电沉积的时间为 5min-60min。进一步的，所述电沉积的时间为 10min-50min。

可选的，所述电沉积的方法包括以铂片为对电极，Ag/AgCl 为参比电极，所述导电基体为工作电极，与所述电沉积溶液形成三电极体系，并与电化学工作站连接进行电沉积。

在本发明中，电沉积工艺可以控制铂纳米锥的具体形貌，根据实际需要调节电沉积工艺条件改变铂纳米锥的形貌，并与晶型促进剂共同作用制得具有均一形貌的铂纳米锥阵列结构。

可选的，所述导电基体包括微电极阵列、金属丝、金属片、金属环、导电塑料和导电橡胶中的至少一种。具体的，可以但不限于为铂线、人工耳蜗、铂片、铂环。

本发明提供的制备方法适用于各种规格的器件，从微电极阵列到丝状、片状或环状等，不受器件规格的影响，均可以在其表面制得形貌均一的铂纳米锥阵列结构。

在本发明中，所述导电基体也可以为不导电基体表面沉积一层导电材料，如在硅片表面沉积一层金属材料即可作为导电基体使用。

可选的，在将所述导电基体置于所述电沉积溶液中之前，还包括：

将所述导电基体置于丙酮或乙醇溶液中超声清洗，并通过循环伏安扫描，确保所述导电基体清洗干净。

本发明第一方面提供了一种铂纳米锥阵列结构的制备方法，通过加入合适的晶型促进剂，控制电沉积过程中铂的晶型生长，制得形貌均匀一致的铂纳米锥阵列结构。该制备方法简单易行、生产成本低、可操作性强、重复性好、条件温和、无有毒有害物质的加入，制得的铂纳米锥阵列结构具有低阻抗、高电荷存储能力和电荷注入能力等优异的电化学性能和生物相容性。

第二方面，本发明提供了一种微电极，包括微电极基体以及设置在所述微电极基体上的铂纳米锥阵列结构，所述铂纳米锥阵列结构由第一方面所述的铂纳米锥阵列结构的制备方法制备得到。

可选的，所述铂纳米锥阵列结构中的铂纳米锥的高度为 1nm-10μm，尖部直径小于 10nm，底部直径为 100nm-300nm，密度为 10 个/μm^{-2}-300 个/μm^{-2}。进一步的，所述铂纳米锥阵列结构中的铂纳米锥的高度为 2nm-8μm，尖部直径小于 8nm，底部直径为 120nm-200nm，密度为 50 个/μm^{-2}-280 个/μm^{-2}。

在本发明中，铂纳米锥阵列结构中纳米锥的表面积大，能够有效提高整体结构的电化学性能。

第三方面，本发明提供了一种如第二方面所述的微电极在传感器领域、催化领域以及神经接口领域中的应用。

本发明的有益效果：

本发明提供了一种铂纳米锥阵列结构的制备方法，通过加入合适的晶型促进剂，控制电沉积过程中铂的晶型生长，制得形貌均匀一致的铂纳米锥阵列结构。该制备方法简单易行、生产成本低、可操作性强、重复性好、条件温和、无有毒有害物质的加入，制得的铂纳米锥阵列结构具有低阻抗、高电荷存储能力和电荷注入能力等优异的电化学性能和生物相容性。本发明的制备方法能够在各种规格的导电基体上实现且结合力强、不易脱落，在传感器领域、催化领域以及神经接口领域中具有广泛的应用前景。

附图说明

为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍。此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

图 1 为本发明实施例 1 制得的具有铂纳米锥阵列结构的微电极阵列的电镜图；

图 2 为本发明实施例 2 制得的具有铂纳米锥阵列结构的金属丝的电镜图；

图 3 为本发明实施例 3 制得的具有铂纳米锥阵列结构的金属环的电镜图；

图 4 为本发明实施例 5 制得的具有铂纳米锥阵列结构的金属片的电镜图，其中，图 4 中（A）是在标尺为 50μm 下的电镜图，图 4 中（B）是在标尺为 1μm 下的电镜图；

图 5 为对比例制得的具有铂纳米阵列结构的金属片的电镜图；

图 6 为本发明实施例 5 和对比例制得的具有铂纳米阵列结构的金属片的电化学阻抗和循环伏安对比图，其中图 6 中（A）为电化学阻抗对比图，图 6 中（B）为循环伏安对比图。

具体实施方式

下面将结合本发明实施例中的附图，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

实施例1

一种微电极的制备方法

在容器中加入1L水、1mmol/L的六氯铂酸钾和5mmol/L的硫酸铵，混合均匀后形成电沉积溶液。

提供不同规格的微电极阵列，分别置于电沉积溶液中，以铂片为对电极，Ag/AgCl为参比电极，微电极阵列为工作电极，并与电化学工作站连接，以恒电位沉积的方式，在-0.5V条件下，电沉积5min，在微电极阵列表面形成铂纳米锥阵列结构，经过电镜扫描结果如图1所示，微电极阵列表面制得了一层形貌均匀一致的铂纳米锥阵列结构，其中，铂纳米锥的高度约为1μm，尖部直径小于10nm，底部直径约为300nm，密度为100个/μm^{-2}。

实施例2

一种铂纳米锥阵列结构的制备方法

在容器中加入1L水、5mmol/L的氯铂酸和5mmol/L的次氯酸铵，混合均匀后形成电沉积溶液。

提供金属丝，将其置于丙酮或乙醇溶液中超声清洗，并通过循环伏安扫描，确保清洗干净后再置于电沉积溶液中。以铂片为对电极，Ag/AgCl为参比电极，金属丝为工作电极，并与电化学工作站连接，以恒电流沉积的方式，在-0.3μA条件下，电沉积30min，在金属丝表面形成铂纳米锥阵列结构，经过电镜扫描结果如图2所示，金属丝表面均匀分布了一层铂纳米锥阵列结构，其中，铂纳米锥的高度约为3μm，尖部直径小于10nm，底部直径约为100nm，密度为160个/μm^{-2}。

实施例3

一种铂纳米锥阵列结构的制备方法

在容器中加入1L水、20mmol/L的硫酸铂和2mmol/L的三烷基胺，混合均匀后形成电沉积溶液。

提供金属环，并置于电沉积溶液中，以铂片为对电极，Ag/AgCl为参比电极，金属环为工作电极，并与电化学工作站连接，以恒电位沉积的方式，在-0.1V条件下，电沉积30min，在金属环表面形成铂纳米锥阵列结构，经过电镜扫描结果如图3所示，金属丝表面均匀分布了一层铂纳米锥阵列结构，其中，铂纳米锥的高度约为50nm，尖部直径小于10nm，底部直径约为180nm，密度为50个/μm^{-2}。

实施例4

一种铂纳米锥阵列结构的制备方法

在容器中加入1L水、15mmol/L的硝酸铂和5mmol/L的硝酸铵，混合均匀后形成电沉积溶液。

提供金属丝，将其置于丙酮或乙醇溶液中超声清洗，并通过循环伏安扫描，确保清洗干净后再置于电沉积溶液中。以铂片为对电极，Ag/AgCl 为参比电极，金属丝为工作电极，并与电化学工作站连接，以脉冲电沉积的方式，在-0.6V，通断比为 5ms：200ms 条件下，电沉积 20min。经检测发现，在金属丝表面形成一层均匀分布的铂纳米锥阵列结构，且铂纳米锥的形貌均匀一致，其中，铂纳米锥的高度约为 5μm，尖部直径小于 10nm，底部直径约为 300nm，密度为

250 个/μm^{-2}。

实施例5

一种铂纳米锥阵列结构的制备方法

在容器中加入1L水、10mmol/L的氯化铂和5mmol/L的氯化铵，混合均匀后形成电沉积溶液。

提供金属片，将其置于丙酮或乙醇溶液中超声清洗，并通过循环伏安扫描，确保清洗干净后再置于电沉积溶液中。以铂片为对电极，Ag/AgCl为参比电极，金属片为工作电极，并与电化学工作站连接，以恒电位沉积的方式，在-0.7V条件下，电沉积15min，在金属片表面形成铂纳米锥阵列结构。经过电镜扫描，结果如图4所示，其中图4中（A）可以看出在金属片的表面均匀覆盖一层铂纳米锥阵列结构，图4中（B）可以看出该铂纳米锥阵列结构中纳米锥的形貌结构相同，没有其他杂质生成，纳米锥均匀分布在金属片的表面，铂纳米锥的高度约为1.5μm，尖部直径小于8nm，底部直径约为220nm，密度为200个/μm^{-2}。

对比例

在容器中加入1L水和10mmol/L的氯化铂，混合均匀后形成电沉积溶液。

提供金属片，将其置于丙酮或乙醇溶液中超声清洗，并通过循环伏安扫描，确保清洗干净后再置于电沉积溶液中。以铂片为对电极，Ag/AgCl为参比电极，金属片为工作电极，并与电化学工作站连接，以恒电位沉积的方式，在-0.7V条件下，电沉积15min，在金属片表面形成铂纳米阵列结构。经过电镜扫描，结果如图5所示，可以看出，铂纳米阵列结构由铂纳米花组成，没有铂纳米锥的生成，且铂纳米花大小不同、形貌不均一。可以看出，本发明提供的合适的晶型促进剂能够在电沉积过程中控制铂的晶型生长，促进形貌均一的纳米锥的生成。

效果实施例

将实施例 5 和对比例制得的具有铂纳米阵列结构金属片，以及没有处理的金属片（空白组）进行电化学阻抗和循环伏安测试实验，结果如图 6 所示。从图 6 中（A）可以看出，相对于空白组和对比例，实施例 5 制得的铂纳米锥阵列结构的阻抗值更低，约 2 kΩ（1 kHz）。阻抗值的降低很大程度上可以减少后期植入刺激的能耗。从图 6 中（B）可以看出，相对于空白组和对比例，实

施例 5 制得的铂纳米锥阵列结构的 CV 面积明显增加，大致为对比例的 60 倍左右，且重复性好，表明其具有更为优异的电荷存储能力。因此，采用本发明提供的方法制得的铂纳米锥阵列结构具有大的表面积和优异的电荷存储能力，有利于提升电刺激和催化效率，在传感器领域、催化领域以及神经接口领域中具有广泛的应用前景。

以上所述是本发明的优选实施方式，但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明原理的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也视为本发明的保护范围。

权 利 要 求

1、一种铂纳米锥阵列结构的制备方法，其特征在于，包括：

提供铂盐溶液，向所述铂盐溶液中加入晶型促进剂，混合均匀后形成电沉积溶液，其中，所述晶型促进剂包括无机铵盐和有机胺类中的至少一种；

提供导电基体，将所述导电基体置于所述电沉积溶液中，采用电沉积的方法在所述导电基体表面制得铂纳米锥阵列结构。

2、如权利要求 1 所述的铂纳米锥阵列结构的制备方法，其特征在于，所述无机铵盐包括硫酸铵、氯化铵、硝酸铵、次氯酸铵、亚硝酸铵中的至少一种，所述有机胺类包括脂肪胺类、醇胺类和脂环胺类中的至少一种。

3、如权利要求 1 所述的铂纳米锥阵列结构的制备方法，其特征在于，在所述电沉积溶液中，所述铂盐溶液中的铂盐与所述晶型促进剂的摩尔比 1:（0.1-10）。

4、如权利要求 1 所述的铂纳米锥阵列结构的制备方法，其特征在于，所述铂盐溶液中的铂盐包括氯化铂、六氯铂酸铵、六氯铂酸钾、六氯铂酸钠、氯铂酸、硝酸铂、硫酸铂、四氯铂酸钾、四氯铂酸铵中的一种或多种。

5、如权利要求 1 所述的铂纳米锥阵列结构的制备方法，其特征在于，所述铂纳米锥阵列结构中的铂纳米锥的高度为 1nm-10μm ，尖部直径小于 10nm，底部直径为 100nm-300nm，密度为 10 个/μm^{-2}-300 个/μm^{-2}。

6、如权利要求 1 所述的铂纳米锥阵列结构的制备方法，其特征在于，所述电沉积的方法为恒电位沉积、恒电流沉积或脉冲电沉积。

7、如权利要求 6 所述的铂纳米锥阵列结构的制备方法，其特征在于，所述恒电位沉积中的电压为-0.5V~-0.75V ，所述恒电流沉积中的电流为

-0.1μA~-0.7μA，所述脉冲电沉积中的电压为-0.5V~-0.75V，通断比为（2ms-100ms）:（200ms-1000ms）。

8、如权利要求 1 所述的铂纳米锥阵列结构的制备方法，其特征在于，所述导电基体包括微电极阵列、金属丝、金属片、金属环、导电塑料和导电橡胶中的至少一种。

9、一种微电极，其特征在于，包括微电极基体以及设置在所述微电极基体上的铂纳米锥阵列结构，所述铂纳米锥阵列结构由权利要求 1-8 任一项所述的铂纳米锥阵列结构的制备方法制备得到。

10、如权利要求 9 所述的微电极在传感器领域、催化领域以及神经接口领域中的应用。

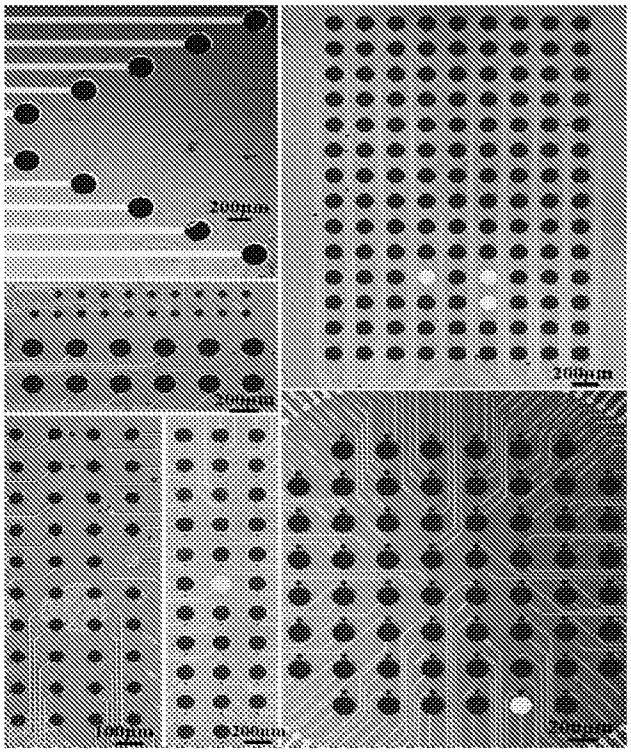


图 1

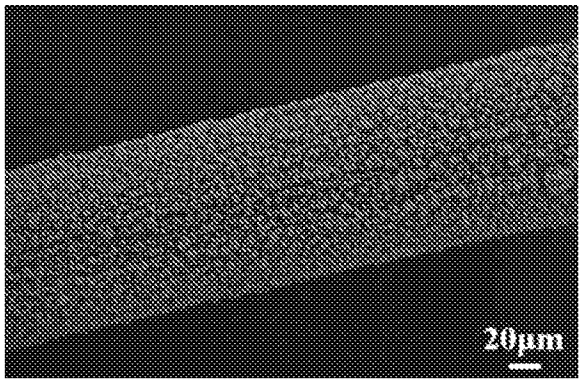


图 2

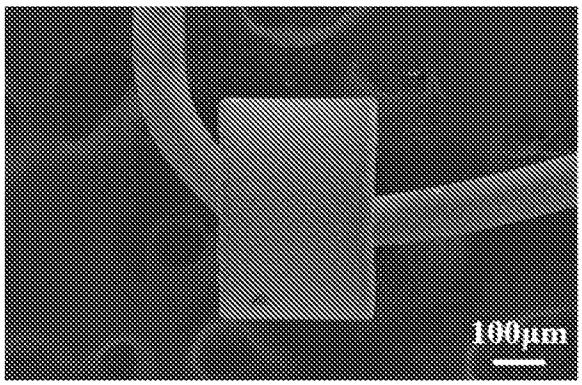
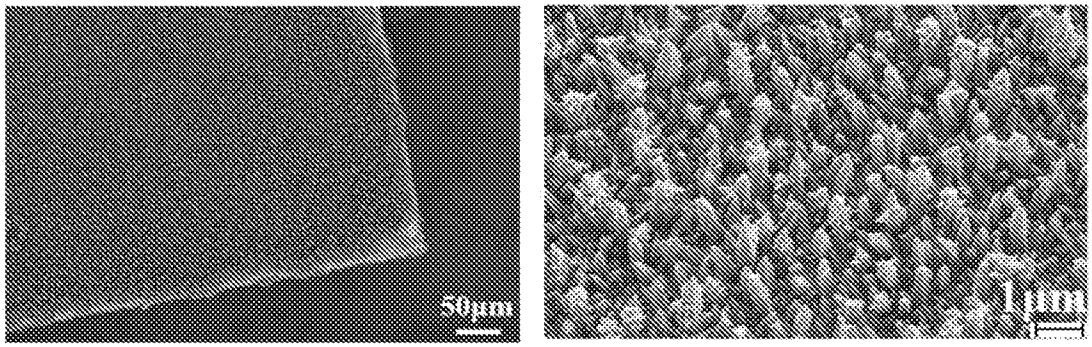


图 3



（A） （B）

图 4

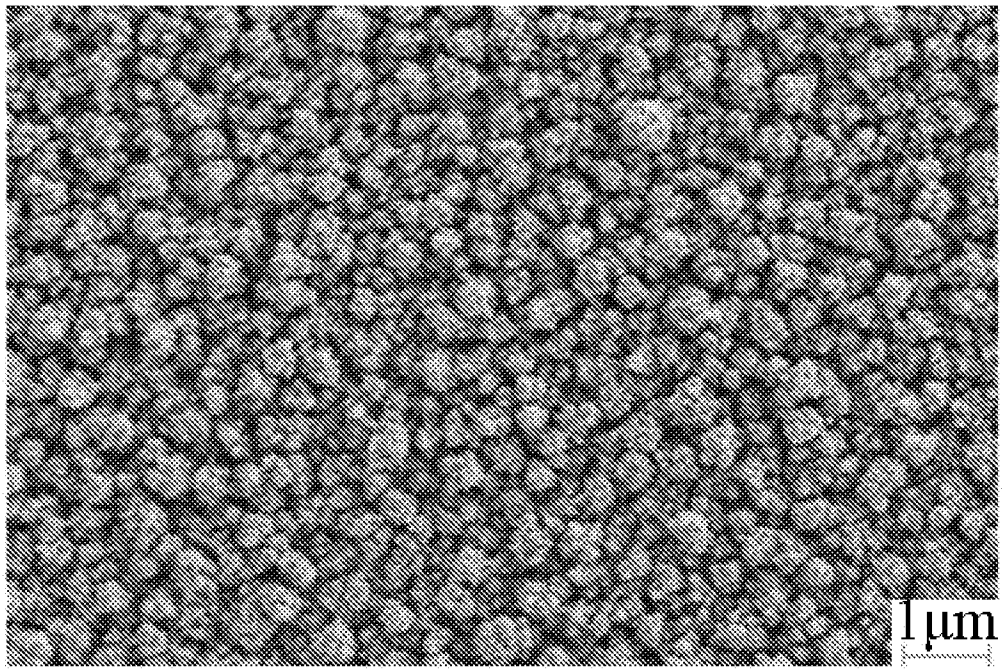


图 5

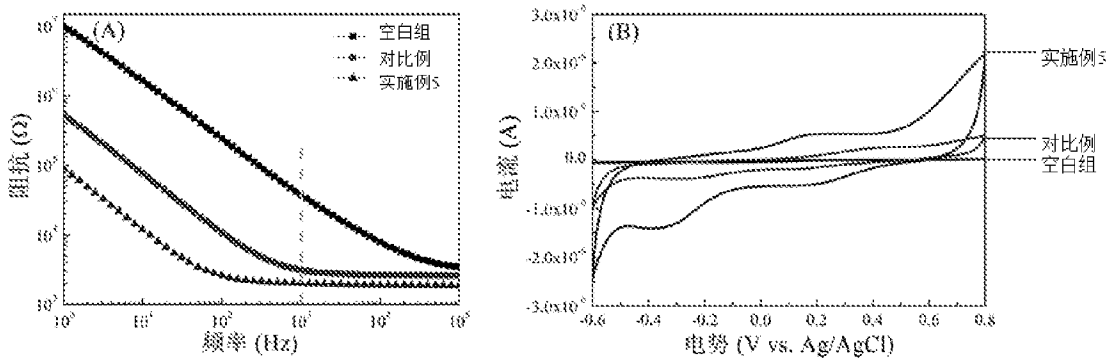


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2019/123749

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D 3/50(2006.01)i; B82Y 40/00(2011.01)i; G01N 27/30(2006.01)i; B01J 23/42(2006.01)i; B01J 37/34(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)

C25D3/-; B82Y40/-; G01N27/-; B01J23/-; B01J37/-

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)

CNPAT, CNKI（中国期刊网全文数据库, CJFD）, WPI, EPODOC, STN, ISI: 铂, 贵金属, 纳米, 锥, 四面体, 阵列, 铵, 胺, 电化学, 电沉积, 电极, pt, platinum, nano+, +cone, tetrahedr+, +amine, ammonium, array?, electro+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109468668 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 15 March 2019 (2019-03-15) claims 1-10	1-10
X	CN 103985836 A (HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 13 August 2014 (2014-08-13) description, paragraphs [0008]-[0010]	1-10
A	US 2010270650 A1 (AUROTEK CORP.) 28 October 2010 (2010-10-28) claims 1-24	1-10
A	CN 106835219 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 13 June 2017 (2017-06-13) claims 1-8	1-10
A	CN 106409938 A (SOUTHEAST UNIVERSITY) 15 February 2017 (2017-02-15) claims 1-8	1-10
A	CN 108360026 A (ZHENGZHOU UNIVERSITY OF LIGHT INDUSTRY) 03 August 2018 (2018-08-03) claims 1-10	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	Date of mailing of the international search report
19 February 2020	**08 April 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** Facsimile No. **(86-10)62019451**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2019/123749

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109468668	A	15 March 2019	None			
CN	103985836	A	13 August 2014	None			
US	2010270650	A1	28 October 2010	KR	20100118087	A	04 November 2010
				TW	201038779	A	01 November 2010
				JP	2010258456	A	11 November 2010
				TW	I414646	B	11 November 2013
CN	106835219	A	13 June 2017	CN	106835219	B	14 June 2019
CN	106409938	A	15 February 2017	CN	106409938	B	21 May 2019
CN	108360026	A	03 August 2018	CN	108360026	B	29 November 2019

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2019/123749

A. 主题的分类

C25D 3/50(2006.01)i; B82Y 40/00(2011.01)i; G01N 27/30(2006.01)i; B01J 23/42(2006.01)i; B01J 37/34(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)

C25D3/-; B82Y40/-; G01N27/-; B01J23/-; B01J37/-

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）)

CNPAT, CNKI（中国期刊网全文数据库）, WPI, EPODOC, STN, ISI:铂，贵金属，纳米，锥，四面体，阵列，铵，胺，电化学，电沉积，电极，pt，platinum，nano+，+cone，tetrahedr+，+amine，ammonium，array?，electro+

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 109468668 A (深圳先进技术研究院) 2019年 3月 15日 (2019-03-15) 权利要求1-10	1-10
X	CN 103985836 A (哈尔滨工业大学) 2014年 8月 13日 (2014-08-13) 说明书第[0008]-[0010]段	1-10
A	US 2010270650 A1 (AUROTEK CORP.) 2010年 10月 28日 (2010-10-28) 权利要求1-24	1-10
A	CN 106835219 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2017年 6月 13日 (2017-06-13) 权利要求1-8	1-10
A	CN 106409938 A (东南大学) 2017年 2月 15日 (2017-02-15) 权利要求1-8	1-10
A	CN 108360026 A (郑州轻工业学院) 2018年 8月 3日 (2018-08-03) 权利要求1-10	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	国际检索报告邮寄日期
2020年 2月 19日	2020年 4月 8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	受权官员 史巍 电话号码 86-(10)-53962196

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2019/123749

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	109468668	A	2019年 3月 15日	无			
CN	103985836	A	2014年 8月 13日	无			
US	2010270650	A1	2010年 10月 28日	KR	20100118087	A	2010年 11月 4日
				TW	201038779	A	2010年 11月 1日
				JP	2010258456	A	2010年 11月 11日
				TW	I414646	B	2013年 11月 11日
CN	106835219	A	2017年 6月 13日	CN	106835219	B	2019年 6月 14日
CN	106409938	A	2017年 2月 15日	CN	106409938	B	2019年 5月 21日
CN	108360026	A	2018年 8月 3日	CN	108360026	B	2019年 11月 29日