

(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
2015 年 6 月 25 日 (25.06.2015)



(10) 国际公布号
WO 2015/090145 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01F 1/42 (2006.01) *C08F 222/14* (2006.01)
C08F 212/08 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2014/093039
- (22) 国际申请日: 2014 年 12 月 4 日 (04.12.2014)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201310687186.8 2013 年 12 月 16 日 (16.12.2013) CN
- (71) 申请人: 厦门大学 (XIAMEN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361000 (CN)。
- (72) 发明人: 戴李宗 (DAI, Lizong); 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361000 (CN)。 陈凌南 (CHEN, Lingnan); 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361000 (CN)。 吴悦广 (WU, Yueguang); 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361000 (CN)。 曾碧榕 (ZENG, Birong); 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361000 (CN)。 叶华立 (YE, Huali); 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361000 (CN)。 陈国荣 (CHEN, Guorong); 中国福建省厦门市思明

区思明南路 422 号, Fujian 361000 (CN)。 许一婷 (XU, Yiting); 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361000 (CN)。 罗伟昂 (LUO, Wei'ang); 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361000 (CN)。 项佳懿 (XIANG, Jiayi); 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361000 (CN)。

(74) 代理人: 厦门市首创君合专利事务所有限公司 (SHOCHUANG JUNHE PATENT AGENT CO., LTD. XIAMEN); 中国福建省厦门市思明区长青路 191 号劳动力市场大厦五楼, Fujian 361012 (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, 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,

[见续页]

(54) Title: MAGNETIC COMPOSITE MICROSPHERE LOADED WITH PRECIOUS METAL QUANTUM DOTS AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 一种负载贵金属量子点的磁性复合微球及其制备方法

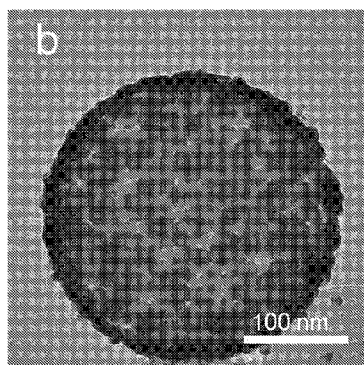


图 3 / Fig. 3

(57) Abstract: Disclosed are a magnetic composite microsphere loaded with precious metal quantum dots and a preparation method thereof. The magnetic composite microsphere comprises a magnetic polymer microsphere and precious metal quantum dots loaded on a surface of the magnetic polymer microsphere. The magnetic composite microsphere in the present invention uses the magnetic polymer microsphere as a carrier to load the precious metal quantum dots on the surface, and has an excellent magnetic property; a movement direction of the magnetic composite microsphere can be controlled under the action of the an external magnetic field; light-heat conversion of microspheres absorbed in an infrared region can be effectively realized; and the magnetic composite microsphere has a wide application range in fields such as tumor thermotherapy.

(57) 摘要: 本发明公开了一种负载贵金属量子点的磁性复合微球及其制备方法, 其包括磁性聚合物微球和负载在该磁性聚合物微球表面的贵金属量子点。本发明的磁性复合微球以磁性聚合物微球为载体, 在表面负载贵金属量子点, 具优异的磁学性能, 可以通过外部磁场的作用控制其移动方向; 处在红外区域吸收的微球可以有效的实现光-热之间的转换, 在肿瘤热疗等领域的应用前景广阔。



WO 2015/090145 A1



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))。

说明书

发明名称：一种负载贵金属量子点的磁性复合微球及其制备方法

技术领域

- [1] 本发明属于复合材料技术领域，具体涉及一种负载贵金属量子点的磁性复合微球及其制备方法。

背景技术

- [2] 近年来，贵金属量子点因其优异特性吸引了广大研究人员的兴趣。量子点是指半径小于或接近激光波尔半径的纳米晶，是一类不同于本体又异于分子、原子特性的新型材料，具有独特的量子尺寸效应和表面增强效应。与传统的有机染料相比，量子点的吸收光谱取决于其粒径以及量子点之间的距离，覆盖从紫外到红外区域，光谱特征优异、光化学性质稳定，在免疫检测、细胞及活体成像、基因分析和肿瘤热疗等领域具有很好的应用。
- [3] 磁性微球是一类极具应用前景的功能材料，它除了一般纳米材料所具备的特性外，还呈现出不同与传统磁性材料的新特性，如超顺磁性、低居里温度和高磁化率等。通过将目标分子或目标细胞通过功能基团吸附在磁性微球上，在外部磁场作用下可以实现蛋白质提纯、核酸分离和药物靶向释放等。
- [4] 将量子点和磁性微球结合在一起，得到一种既具有量子点光学效应，又兼具磁性能的复合微球，具有诱人的应用前景。在这一领域，Wang等（D. Wang, J. He, N. Rosenzweig et al, Nano. Lett., 2004, 4, 409-412.）将CdSe/ZnS 量子点直接通过巯基吸附在聚合物包裹的 γ -Fe₂O₃表面，并将其用于癌细胞的荧光检测和磁分离。Salgueirino等（V. Salgueirino-Maceira, M. A. Correa-Duarte, et al, Adv. Funct. Mater., 2006, 16, 509-514.）首先采用stober法制备了一种磁性二氧化硅小球，其次利用层层自组装技术在二氧化硅小球的外面吸附一层聚电解质和CdTe量子点，最后再包裹上一层二氧化硅得到一种发冷光的复合微球。这种方法微球的磁含量较低且无法调控，具有一定的局限性。Kim等（J. Kim, S. Park, et al, Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45, 7754-7758.）报道了一种兼具磁共振成像和热成像功能的复合微球。这种复合微球以氨基功能化的二氧化硅小球为基体，表面负载了溴

代异丁酸稳定的 Fe_3O_4 纳米粒子和纳米贵金属，通过外部光强的控制可以有效的杀死癌细胞。其缺点是制备工艺复杂，且以二氧化硅为基体无法在碱性环境中稳定存在，应用受到一定的限制。贺蓉等（荧光磁性多功能纳米材料的制备方法，中国专利，公开号CN 1831079 A）利用氨硅烷偶联剂修饰 Fe_3O_4 表面，再通过氨基和羧基之间的静电作用，将量子点直接组装在 Fe_3O_4 粒子表面。这种方法量子点的吸附量难以控制，且两种粒子由于直接接触导致荧光强度急剧下降。

- [5] 目前，以磁含量可控的具有核-壳结构的磁性聚合物为载体，兼具可调光学和磁学性能的复合微球尚未见报道。

发明内容

- [6] 本发明的目的在于克服现有技术缺陷，提供一种负载贵金属量子点的磁性复合微球。
- [7] 本发明的另一目的在于提供上述负载贵金属量子点的磁性复合微球的制备方法。
- [8] 本发明的技术方案如下：
- [9] 一种负载贵金属量子点的磁性复合微球，包括磁性聚合物微球和负载在该磁性聚合物微球表面的贵金属量子点。
- [10] 在本发明的一个优选实施方案中，所述磁性聚合物微球包括一核心和一外壳，所述核心为一内包磁性四氧化三铁的聚苯乙烯球，所述外壳为聚马来酸异醇双酯。
- [11] 在本发明的一个优选实施方案中，所述贵金属为金、银、铂和钯中的一种。
- [12] 本发明微球的制备方法如下：
- [13] 一种上述负载贵金属量子点的磁性复合微球的制备方法，包括如下步骤：
- [14] （1）制备磁性聚合物微球；
- [15] （2）将贵金属量子点负载在上述磁性聚合物微球上；
- [16] （3）根据需要控制贵金属量子点的尺寸和形状。
- [17] 在本发明的一个优选实施方案中，所述步骤（1）为将马来酸异醇双酯溶于去离子水中，搅拌1~2小时后加入 Fe_3O_4 、苯乙烯单体继续搅拌6~12小时后加入引发剂升温至60~65℃反应12~24小时即得到磁性聚合物微球乳液。

- [18] 进一步优选的, 所述马来酸异醇双酯、 Fe_3O_4 和苯乙烯单体的含量分别为0.1%~1wt%、0.5%~5wt%和2%~10wt%, 余量为去离子水; 所述引发剂为水溶性引发剂, 其用量为苯乙烯单体的0.1%~1wt%; 所述 Fe_3O_4 采用化学共沉淀法制备, 并利用油酸加以改性, 油酸与 Fe_3O_4 的质量比为1:1.05~1:1.15。
- [19] 进一步优选的, 所述引发剂为过硫酸钾或过硫酸铵。
- [20] 在本发明的一个优选实施方案中, 所述步骤(2)为取所述磁性聚合物微球乳液, 加入贵金属酸化物水溶液搅拌1~3小时后加入硼氢化钠水溶液继续搅拌2~6小时即得到负载贵金属量子点的磁性聚合物微球。
- [21] 进一步优选的, 所述贵金属酸化物为氯金酸、硝酸银、氯铂酸、氯钼酸中的一种, 加入量占磁性聚合物微球乳液的0.1%~1wt%; 硼氢化钠的加入量占磁性聚合物微球乳液的0.5%~5wt%。
- [22] 在本发明的一个优选实施方案中, 所述步骤(3)为将步骤(2)中负载贵金属量子点的磁性聚合物微球乳液离心分离除去游离在水中的贵金属量子点, 然后重新分散在去离子水中, 加入同种贵金属酸化物水溶液搅拌0.5~2小时后加入抗坏血酸水溶液继续搅拌2~4小时即可实现负载在磁性聚合物微球表面贵金属量子点的生长、量子点的尺寸和形状发生改变。
- [23] 进一步优选的, 所述同种贵金属酸化物的加入量占聚合物微球乳液的0.5%~3wt%; 抗坏血酸的加入量占聚合物微球乳液的0.5%~3wt%。
- [24] 本发明的有益效果是:
- [25] 1、本发明的磁性复合微球以磁性聚合物微球为载体, 在表面负载贵金属量子点, 具优异的磁学性能, 可以通过外部磁场的作用控制其移动方向; 处在红外区域吸收的微球可以有效的实现光—热之间的转换, 在肿瘤热疗等领域的应用前景广阔;
- [26] 2、本发明的其制备方法采用微乳液法一步合成磁性聚合物微球, 包含 Fe_3O_4 、聚苯乙烯核层和马来酸酯壳层三部分。通过在磁性聚合物微球表面直接还原贵金属盐负载量子点并调控量子点的生长得到在不同光波区域均有吸收的复合微球。其光学和磁学双重性能有望在生物医疗等领域得到重要的应用。

附图说明

- [27] 图1为本发明的实施例1中磁性聚合物微球的TEM图。
- [28] 图2为本发明的实施例1中步骤（2）制备的负载贵金属量子点的磁性复合微球的TEM图；
- [29] 图3为本发明的实施例1中步骤（3）制备的负载贵金属量子点的磁性复合微球的TEM图；
- [30] 图4为本发明的实施例1制备的负载贵金属量子点的磁性复合微球的磁滞回线图。
- [31] 图5为本发明的实施例2~4制备的负载贵金属量子点的磁性复合微球的UV-vis吸收光谱，参照组为负载贵金属量子点的磁性聚合物微球。

具体实施方式

- [32] 以下通过具体实施方式结合附图对本发明的技术方案进行进一步的说明和描述。
- [33] 实施例1
- [34] （1）磁性聚合物微球的制备
- [35] 40 mg马来酸异醇双酯溶于40 mL去离子水中，机械搅拌2小时，加入0.5 g Fe_3O_4 、3 g 苯乙烯单体，通氮气，继续搅拌12小时后加入30 mg过硫酸钾升温至65 °C反应24小时得到具有核壳结构的磁性聚合物微球乳液。通过透射电镜（TEM）对所得微球进行结构表征，如图1，磁性聚合物微球的整体尺寸为250nm左右，其中核层尺寸为150 nm左右，壳层厚度为50 nm左右； Fe_3O_4 包含在微球内部，尺寸为8 nm左右。
- [36] （2）贵金属量子点的负载
- [37] 取1 mL步骤（1）中磁性聚合物微球乳液用去离子水稀释至10 mL；搅拌下逐滴滴加1 mL浓度为10 mmol/L的氯金酸水溶液；2小时后加入1 mL浓度为20 mmol/L的硼氢化钠水溶液，常温搅拌6小时后即得到负载贵金属量子点的磁性聚合物微球。通过透射电镜（TEM）对所得微球进行结构表征，如图2所示，贵金属量子点均匀负载在磁性聚合物微球表面；磁性能由SQUID超导量子干涉磁强计进行表征，剩余磁化强度和矫顽力均接近于0，几乎无磁滞存在，具有超顺磁性。

[38] (3) 贵金属量子点的生长

[39] 将步骤(2)中负载贵金属量子点的磁性聚合物微球乳液离心分离除去游离在水中的贵金属量子点，然后重新分散在10 mL去离子水中；加入2.0 mL浓度为10 mmol/L的氯金酸水溶液，搅拌1小时后加入2.5 mL浓度为10 mmol/L的抗坏血酸水溶液继续搅拌3小时即可实现负载在磁性聚合物微球表面贵金属量子点的生长，量子点的尺寸和形状发生改变。通过透射电镜(TEM)对所得微球进行结构表征，如图3所示，经过再生长过程的贵金属量子点尺寸和形状发生明显的变化。如图4所示，复合微球的紫外-可见吸收光谱由Unico UV-vis 2802PCS进行表征，随着贵金属量子点的生长，吸收波长发生明显的红移至800 左右nm。

[40] 实施例2~4

[41] 同实施例1工艺，改变步骤(3)中氯金酸水溶液的加入量依次为0.5 mL、1.0 mL、1.5 mL，UV-vis的吸收波长依次为530 nm、560 nm、690 nm，如图5所示。

[42] 实施例5~7

[43] 同实施例1工艺，改变步骤(2)中贵金属酸化物种类分别为硝酸银、氯铂酸、氯钼酸，得到不同类型的复合微球，结果如下表所示：

[Table 1]

实施例	贵金属酸化物水溶液/2mL	抗坏血酸水溶液/mL	UV-vis 吸收波长/nm
5	硝酸银	2	730
6	氯铂酸	2	780
7	氯钼酸	2	760

[44] 以上所述，仅为本发明的较佳实施例而已，故不能依此限定本发明实施的范围，即依本发明专利范围及说明书内容所作的等效变化与修饰，皆应仍属本发明涵盖的范围内。

工业实用性

[45] 本发明的磁性复合微球以磁性聚合物微球为载体，在表面负载贵金属量子点，具优异的磁学性能，可以通过外部磁场的作用控制其移动方向；处在红外区域

吸收的微球可以有效的实现光—热之间的转换。通过在磁性聚合物微球表面直接还原贵金属盐负载量子点并调控量子点的生长得到在不同光波区域均有吸收的复合微球。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种负载贵金属量子点的磁性复合微球，其特征在于：包括磁性聚合物微球和负载在该磁性聚合物微球表面的贵金属量子点，所述磁性聚合物微球包括一核心和一外壳，所述核心为一内包磁性四氧化三铁的聚苯乙烯球，所述外壳为聚马来酸异醇双酯。
- [权利要求 2] 如权利要求1所述的一种负载贵金属量子点的磁性复合微球，其特征在于：所述贵金属为金、银、铂和钯中的一种。
- [权利要求 3] 一种如权利要求1或2所述的负载贵金属量子点的磁性复合微球的制备方法，其特征在于：包括如下步骤：
- (1) 制备磁性聚合物微球；
 - (2) 将贵金属量子点负载在上述磁性聚合物微球上；
 - (3) 根据需要控制贵金属量子点的尺寸和形状。
- [权利要求 4] 如权利要求3所述的一种负载贵金属量子点的磁性复合微球的制备方法，其特征在于：所述步骤（1）为将马来酸异醇双酯溶于去离子水中，搅拌1~2小时后加入 Fe_3O_4 、苯乙烯单体继续搅拌6~12小时后加入引发剂升温至60~65°C反应12~24小时即得到磁性聚合物微球乳液。
- [权利要求 5] 如权利要求4所述的一种负载贵金属量子点的磁性复合微球的制备方法，其特征在于：所述马来酸异醇双酯、 Fe_3O_4 和苯乙烯单体的含量分别为0.1%~1wt%、0.5%~5wt%和2%~10wt%，余量为去离子水；所述引发剂为水溶性引发剂，其用量为苯乙烯单体的0.1%~1wt%；所述 Fe_3O_4 采用化学共沉淀法制备，并利用油酸加以改性，油酸与 Fe_3O_4 的质量比为1:1.05~1:1.15。
- [权利要求 6] 如权利要求5所述的一种负载贵金属量子点的磁性复合微球的制备方法，其特征在于：所述引发剂为过硫酸钾或过硫酸铵。
- [权利要求 7] 如权利要求4所述的一种负载贵金属量子点的磁性复合微球的制备方法，其特征在于：所述步骤（2）为取所述磁性聚合物微球乳液，加入贵金属氧化物水溶液搅拌1~3 小时后加入硼氢化钠水溶液

继续搅拌2~6小时即得到负载贵金属量子点的磁性聚合物微球。

[权利要求 8] 如权利要求7所述的一种负载贵金属量子点的磁性复合微球的制备方法，其特征在于：所述贵金属酸化物为氯金酸、硝酸银、氯铂酸、氯钨酸中的一种，加入量占磁性聚合物微球乳液的0.1%~1wt%；硼氢化钠的加入量占磁性聚合物微球乳液的0.5%~5wt%。

[权利要求 9] 如权利要求7所述的一种负载贵金属量子点的磁性复合微球的制备方法，其特征在于：所述步骤（3）为将步骤（2）中负载贵金属量子点的磁性聚合物微球乳液离心分离除去游离在水中的贵金属量子点，然后重新分散在去离子水中，加入同种贵金属酸化物水溶液搅拌0.5~2小时后加入抗坏血酸水溶液继续搅拌2~4小时即可实现负载在磁性聚合物微球表面贵金属量子点的生长、量子点的尺寸和形状发生改变。

[权利要求 10] 如权利要求9所述的一种负载贵金属量子点的磁性复合微球的制备方法，其特征在于：所述同种贵金属酸化物的加入量占聚合物微球乳液的0.5%~3wt%；抗坏血酸的加入量占聚合物微球乳液的0.5%~3wt%。

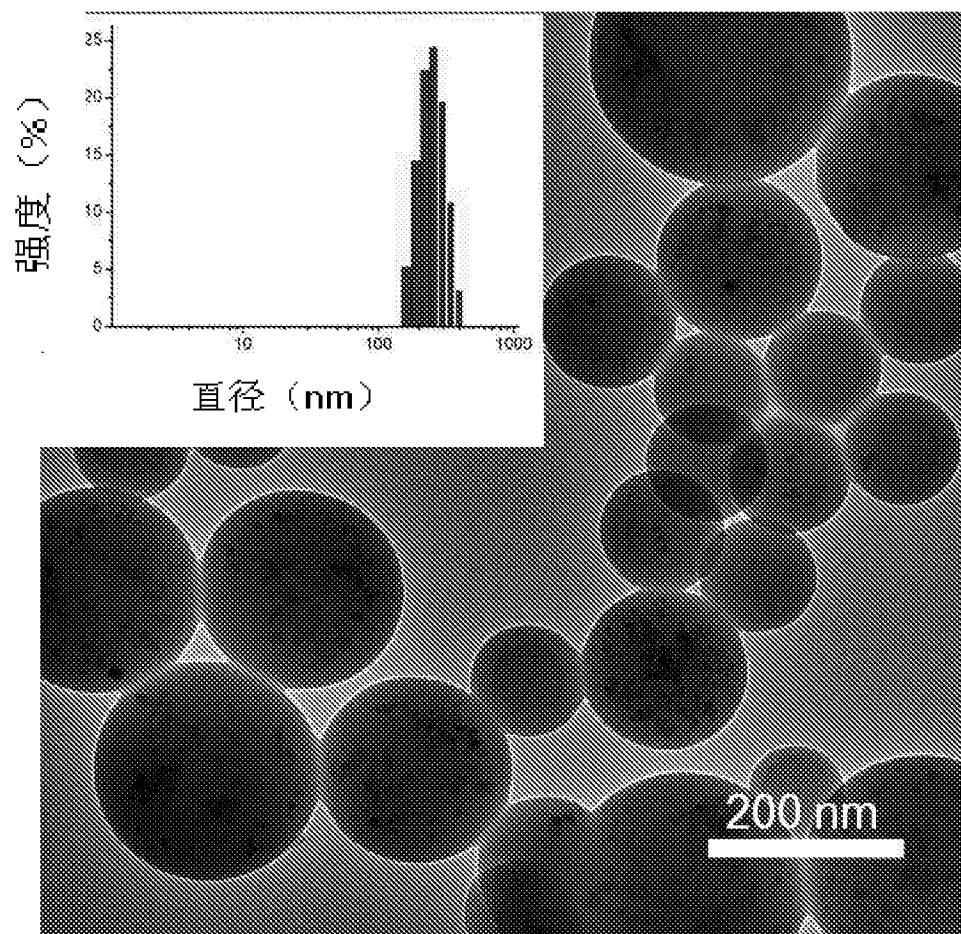


图 1

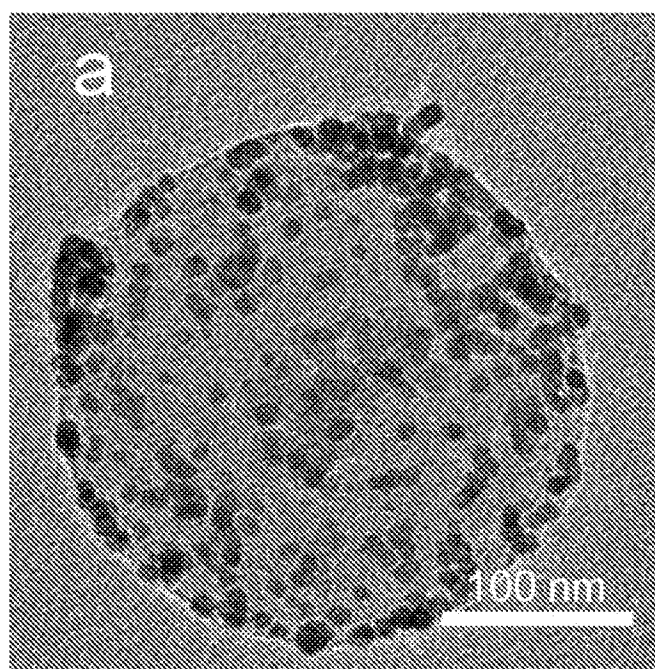


图 2

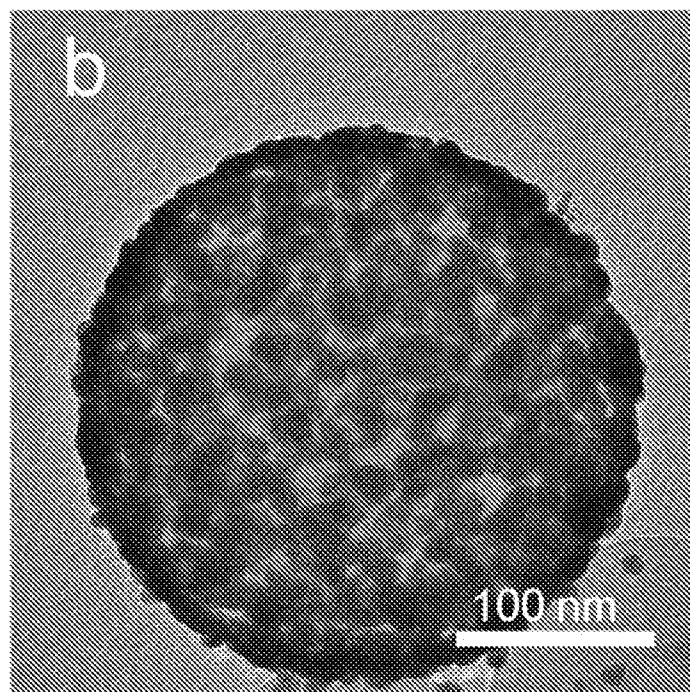


图 3

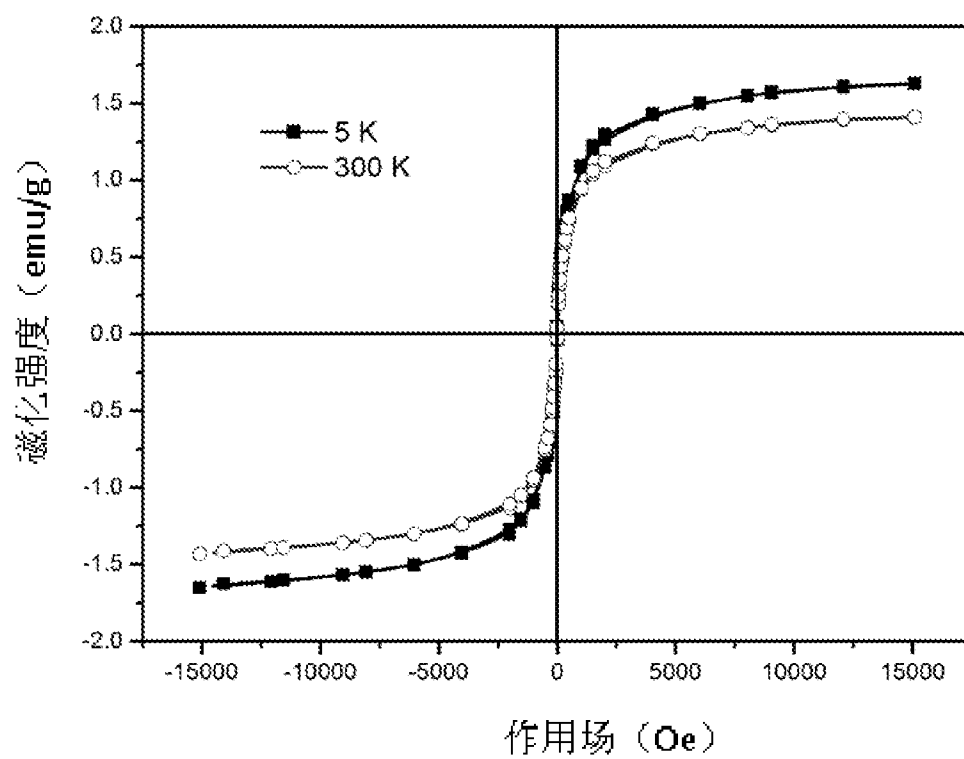


图 4

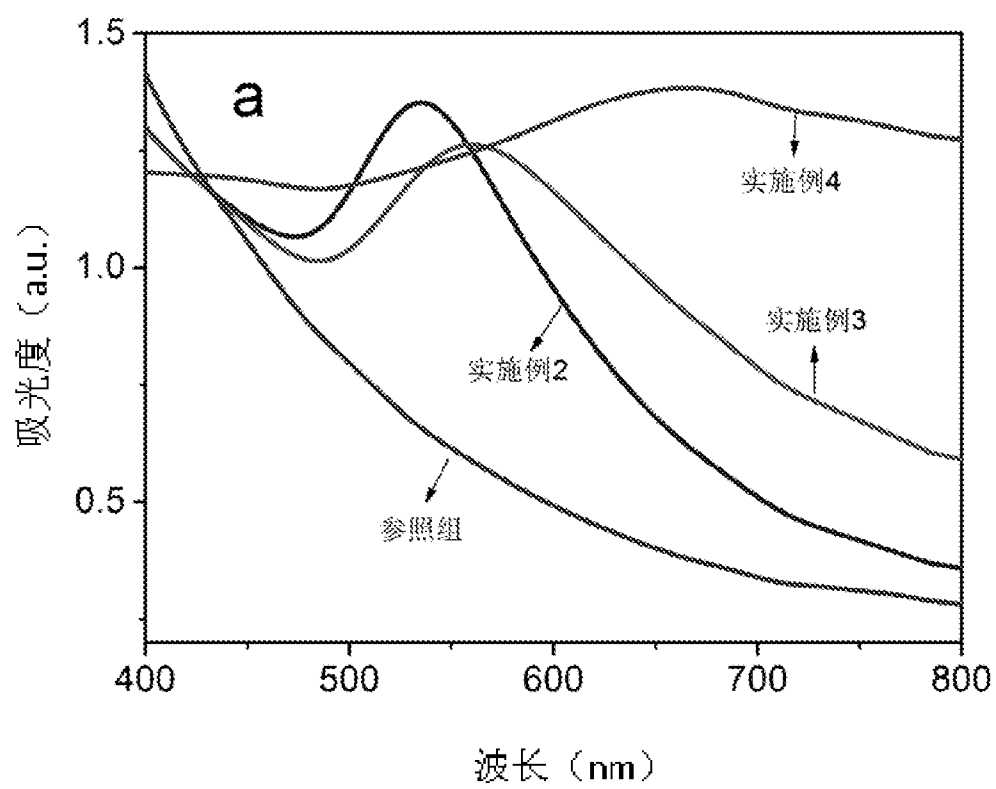


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2014/093039

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01F 1/42 (2006.01) i; C08F 212/08 (2006.01) i; C08F 222/14 (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)

H01F 1, C08F 212, C08F 222, B01J 13

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, CNTXT, CNKI, CNABS: noble metal; magnetic, quantum dots, metal, fe, iron, ferrite

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 103143042 A (XIAMEN UNIVERSITY), 12 June 2013 (12.06.2013), description, paragraphs 0006-0039	1-8
PX	CN 103646745 A (XIAMEN UNIVERSITY), 19 March 2014 (19.03.2014), claims 1-11	1-10
A	CN 101181687 A (JILIN UNIVERSITY), 21 May 2008 (21.05.2008), the whole document	1-10
Y	LIU, Bing et al., "Preparation and Research Development of Core-shell Structure Magnetic Nanocomposite Particles", MATERIALS REVIEW, album VIII, volume 21, 31 May 2015 (31.05.2015), page 185	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 16 February 2015 (16.02.2015)	Date of mailing of the international search report 25 March 2015 (25.03.2015)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer WU, Xuli Telephone No.: (86-10) 62411542

International application No.
PCT/CN2014/093039

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

A. 主题的分类		
H01F 1/42(2006.01)i; C08F 212/08(2006.01)i; C08F 222/14(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)		
H01F1, C08F212, C08F222, B01J13		
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))		
WPI, EPDOC, CNTXT, CNKI, CNABS:磁, 量子点, 贵金属, fe, 铁氧体; magnetic, quantum dots, metal, fe, iron, ferrite		
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	CN 103143042 A (厦门大学) 2013年 6月 12日 (2013 - 06 - 12) 说明书第006-0039段	1-8
PX	CN 103646745 A (厦门大学) 2014年 3月 19日 (2014 - 03 - 19) 权利要求1-11	1-10
A	CN 101181687 A (吉林大学) 2008年 5月 21日 (2008 - 05 - 21) 全文	1-10
Y	刘冰等. “核壳结构磁性复合纳米粒的制备及研究进展” 材料导报, 第专辑VIII卷, 第第21卷期, 2015年 5月 31日 (2015 - 05 - 31), 第185页	1-8
☐ 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
2015年 2月 16日		2015年 3月 25日
ISA/CN的名称和邮寄地址		授权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国		武绪丽
传真号 (86-10)62019451		电话号码 (86-10)62411542

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2014/093039

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	101181687	A	2008年 5月 21日	CN 101181687 B	2010年 8月 4日
CN	103143042	A	2013年 6月 12日	CN 103143042 B	2014年 9月 17日
CN	103646745	A	2014年 3月 19日	无	