(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
2016 年 7 月 28 日 (28.07.2016)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2016/115794 A1

(51) 国际专利分类号:
*C12N 1/14* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2015/078912

(22) 国际申请日: 2015 年 5 月 14 日 (14.05.2015)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201510027548.X 2015 年 1 月 20 日 (20.01.2015) CN

(71) 申请人: **中南大学 (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY)** [CN/CN]; 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。

(72) 发明人: **柴立元 (CHAI, Liyuan)**; 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。 **王海鹰 (WANG, Haiying)**; 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。 **张理源 (ZHANG, Liyuan)**; 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。 **李晓锐 (LI, Xiaorui)**; 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。 **杨志辉 (YANG, Zhihui)**; 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。 **唐崇俭 (TANG, Chongjian)**; 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。 **杨卫春 (YANG, Weichun)**; 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。 **李青竹 (LI, Qingzhu)**; 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。 **刘恢 (LIU, Hui)**; 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。 **闵小波 (MIN, Xiaobo)**; 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。 **廖骐 (LIAO, Qi)**; 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。 **王庆伟 (WANG, Qingwei)**; 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。 **肖睿洋 (XIAO, Ruiyang)**; 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。

(74) 代理人: **长沙市融智专利事务所 (RONG ZHI PATENT AGENCY)**; 中国湖南省长沙市雨花区人民中路 308 号, Hunan 410011 (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,

[见续页]

(54) Title: MICROORGANISM-DRIVEN POWDER SELF-ASSEMBLED PARTICLE AND ASSEMBLY AND APPLICATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称 : 一种微生物基驱动粉体自组装粒子及其组装和应用方法

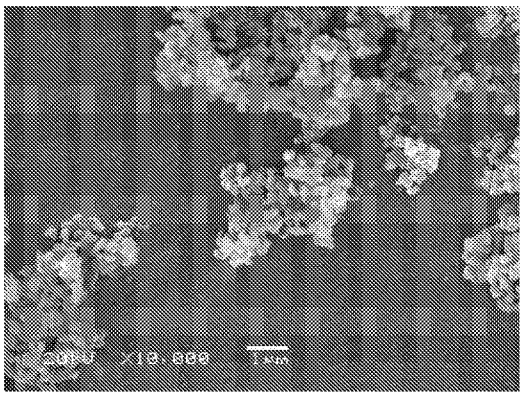


图 1

(57) Abstract: A microorganism-driven powder self-assembled particle and an assembly and application method therefor. The method comprises using filamentous fungi as an assembly driver, using biomass such as sugar as an energy source for driving growth, adding powder dispersed in a water solution into a filamentous fungus growth solution, and performing thermostatic shaking incubation to obtain a macro assembly having mycelium as a matrix and directionally loading powder particles. The method is simple in process, low in cost, efficient, clean and sustainable, can be used for large-scale powder assembly, and is suitable for macro assembly and preparation of nanomaterials such as carbon, inorganic oxides and polymers. The obtained assembled particle has a size as large as 0.1-5 mm, has large pores and stable structure, and can be effectively applied to adsorption of water pollutants.

(57) 摘要: 一种微生物基驱动粉体自组装粒子及其组装和应用方法，以丝状真菌为组装驱动体，以糖类等生物质为生长驱动的能量源，将分散在水溶液中的粉体添加于丝状真菌生长溶液内，经恒温振荡培养，得到以菌丝体为基质，定向负载粉体粒子的宏观组装体。其过程简单、成本低、高效且清洁可持续，可规模化粉体组装，适用于炭、无机氧化物、聚合物等系列纳米材料的宏观组装制备。所得组装粒子尺寸可达到 0.1-5mm，不仅孔隙发达，而且结构稳定，可有效应用于水体污染物吸附。

WO 2016/115794 A1

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, 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**:

— 关于发明人身份(细则 4.17(i))

**本国际公布**:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

— 包括按细则 13 之二规定在说明书以外提交的关于生物材料保藏的说明(细则 13 之二.4(d)(i)和 48.2(a)(viii))。

# 一种微生物基驱动粉体自组装粒子及其组装和应用方法

[1] 技术领域

[2] 本发明涉及一种绿色清洁可持续的粉体（含超细粉体）的组装方法，自组装粒子及其应用方法，属于微纳材料组装领域。

[3] 背景技术

[4] 粉体材料，尤其是超细粉体，具有巨大的比表面积，对环境刺激响应的灵敏度很高，与跟其接触的物质作用能力很强。因此，粉体材料在很多学科和领域有着广泛的应用潜力。如高分子或氧化物粉体常被用于水处理吸附领域和各种传感应用中。Wang 等报道了纳米级氧化铁对砷具有高效吸附能力 [ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5, 12449-12459]；Zhang 等报道了聚间苯二胺纳米粒子对染料等污染物吸附量可超过 300 mg $g^{-1}$[Journal of Materials Chemistry, 2012, 22, 18244-18251]；Kaner 等发现聚苯胺纳米纤维具有更灵敏的硫化氢传感能力 [Accounts of Chemical Research, 2009, 42, 135-145]。

[5] 尽管粉体材料性能优越，但纳米颗粒本身固有的高团聚性，会降低其接触面积，影响其性能；而且小尺度下的粉体材料也会增加产业化应用成本，如环境吸附过程需要额外增加过滤等操作能耗，存在纳米毒性风险等。因此，实现纳米材料器件化，构建宏观尺度的组装结构，使其小尺度下优越的性质在宏观世界中可操作地表达出来，是当前纳米材料研究及应用的热点 [ACS Nano, 2012, 6, 2693-2703]。根据不同的应用需求，目前已提出多种组装技术集成粉体材料性质。Yang 等提出 Langmuir-Blodgett 技术（LB 技术）组装贵金属纳米纤维成规则排列的膜状材料，并发现其具有优越的光子应用性能。除 LB 技术外，场诱导技术、界面诱导技术、电纺丝技术、抽滤技术、蒸发技术等亦可用于粉体材料的组装 [Chemical Reviews, 2012, 112, 4770-4799]。然而，现在的这些组装技术不同程度地存在技术难度大、能耗高、效率低、可持续性差等缺点，难以满足大规模的组装需求。

[6] 发明内容

[7] 本发明提出一种基于微生物驱动的粉体材料（含超细粉体）的组装新方法，以及组装而成的粒子和其应用方法。 通过 本发明方法制备得到的粉体组装体颗粒均匀，尺寸达到 1-5mm， 孔隙发达， 结构稳定，同时组装体具有优异吸附性能，而且组装过程成本低、操作简便、效率高、可持续性高、适合大规模制备。

[8] 一种微生物基驱动粉体自组装方法，将粉体材料与丝状真菌混合培养后，即形成以菌丝体为基质的粉体组装粒子。 所述的粉体组装粒子尺寸为 0.1-5mm 。

[9] 上述方法中丝状真菌优选 包括棘孢曲霉、黑曲霉、黄曲霉、根曲霉、青霉中的一种或几种。 丝状真菌与粉体混合培养时的接种浓度为 0.1 - 10mg 菌丝体 /mL 。

[10] 上述方法中 所述的粉体材料为不溶于水的固体粉末材料。粉体材料粒径在 10nm - 100μm 之间。

[11] 上述方法中 所述的粉体材料 与丝状真菌 混合培养时的添加浓度优选不超过 15g /L 。

[12] 上述方法中 所述的粉体材料包括：碳粉、聚合物或无机化合物。

[13] 上述方法中 碳粉包括石墨烯、石墨、碳纳米管、活性炭中的一种或几种；聚合物包括共轭聚合物、环氧树脂、酚醛树脂中的一种或几种；无机化合物包括金属氧化物、合金粉、类金属氧化物或合金中的一种或几种。

[14] 上述方法中 粉体材料优选包括：氧化铜、氧化铁、氧化锌、氧化镍、纳米碳球、碳纳米管、石墨烯、活性炭、硅纳米粒子、 聚间苯二胺纳米粒子 中的一种或几种。

[15] 上述方法中 所述的组装粒子培养温度为 30-40℃ ，优选35-38℃ ；培养振荡速率为 50-300rpm ，优选 100-200rpm ；培养时间为 6-120h ，优选 72-96h 。

[16] 上述方法中粉体材料与丝状真菌混合培养的培养液中含有丝状真菌生长所需的糖类和微量成分。糖类包括葡萄糖、蔗糖、麦芽糖中的一种或几种；微量成分包括可溶性钠盐、钙盐、镁盐、亚铁盐和钾盐。糖类在混合培养液中的浓度范围为 10 -100 g /L 。 可溶性钠盐包括硝酸钠，可溶性钙盐包括氯化钙，可溶性钾盐包括磷酸氢二钾，可溶性镁盐包括氯化镁和硫酸镁中的一种或两种，可溶性亚铁盐包括硫酸亚铁。

[17] 上述方法中粉体材料与丝状真菌混合培养的培养液中含有硫酸镁 0.5g /L，硫酸亚铁 0.01g /L，磷酸氢二钾 2g /L，硝酸钠 3g /L，氯化钙 0.5g /L。

[18] 一种微生物基驱动粉体自组装粒子，是由上述的方法组装而成。

[19] 所述的微生物基驱动粉体自组装粒子的应用方法，用于 水体污染物的吸附。

[20] 水体污染物包括：重金属、阴离子、有机污染物。

[21] 本发明有益效果：

[22] （1）本发明提出的微粒组装技术普适性强，可以使不同尺度微纳粒子，自组装形成，适用于各种不溶于水、不同粒径的粉体材料的宏观组装体构建，为当前微纳尺度材料的自组装提供了一个新的技术思路，具有重大的科学研究价值。

[23] （2）本发明所提出的微粒组装技术基于丝状真菌生长驱动提出。丝状真菌生长所需能量均由糖类等生物质提供，清洁无害，环境友好，具有可持续特性。

[24] （3）本发明通过丝状真菌的生长驱动，使水溶液中的粉体材料自发、有序吸附于菌丝表面，形成宏观尺度组装体。过程操作简单、成本低、可持续性高，易于实现规模化生产，对于实现微纳材料组装领域产业化有重要意义。

[25] （4）本发明所得组装粒子具有宏观尺度，而且孔隙发达，可以直接应用于水体污染物吸附，具有潜在的应用前景。

[26] 本发明的菌株 *Penicillium Chrysogenum* F1 已经于 2011 年 12 月 15 日 保藏于中国微生物菌种保藏管理委员会普通微生物中心，地址：中国北京市朝阳区北辰西路 1 号院 3 号，中国科学院微生物研究所，保藏号为 CGMCC No.5599，分类命名为 *Penicillium Chrysogenum*。

[27] 附图说明

[28] 图 1 是聚间苯二胺纳米粒子形貌图；

[29] 图 2 是氧化铁纳米粒子形貌图；

[30] 图 3 是活性炭粉形貌图；

[31] 图 4 是本发明不同粉体材料的组装体图；从左至右分别是氧化铁、活性炭粉及聚间苯二胺组装粒子；

[32] 图 5 是本发明 *Aspergillus niger* （CCTCC AF 91006）与 聚间苯二胺纳米粒子

组装材料的 SEM 图;

[33] 图 6 是本发明 *Aspergillus niger* （CCTCC AF 91006）与 氧化铁粉体组装材料的 SEM 图;

[34] 图 7 是本发明 *Penicillium Chrysogenum* F1 （CGMCC No.5599）与 活性炭粉体组装材料的 SEM 图。

[35] 具体实施方式

[36] 以下实施例分别以两种不同属的丝状真菌进行试验，分别为 *Aspergillus niger*（CCTCC AF 91006）、 *Penicillium Chrysogenum* F1 （CGMCC No.5599），结合实施例对本发明进一步说明，而不会限制本发明。

[37] 实施例 1

[38] 菌种的准备。称量 200 g 清洗干净的土豆切条，加入 500ml 的去离子水并煮沸 20 分钟。所得滤液用去离子水定容到 1L，并在 121°C 下高压灭菌锅中灭菌 15 分钟。收取平板上培养好的真菌孢子，接种到灭菌的培养基中，每 100ml 培养基接种 $10^6$-$10^7$ 个孢子，孢子数通过平板读数法计算。培养基置于转速 150 rpm, 37°C 的摇床培养 3 天，得到大量的菌丝液。通过 1500rpm 的高速搅拌搅匀菌丝，备用。

[39] 实施例 2

[40] 粉体组装用培养基的准备。称量糖类 20g （糖类选择可为葡萄糖、麦芽糖、或蔗糖等），硫酸镁 0.5g，硫酸化亚铁 0.01g，磷酸氢二钾 2g，硝酸钠 3g，氯化钙 0.5g，定溶于 1L 去离子水中，分装至锥形瓶中，经 121 °C 高压灭菌 15 分钟，得到组装用的培养基。

[41] 实施例 3

[42] 聚合物粉体的组装。称量一定量的聚间苯二胺粉体（90 nm-1000 nm），将其投加至实施例 2 的组装用培养基中，最大浓度为 4g /L。再经 121 °C 高压灭菌 15 分钟。其后，在无菌操作台内移取 1ml 实施例 1 的 *Aspergillus niger* （CCTCC AF 91006） 菌丝液（按照 7mg 菌丝体 /mL 浓度接种）至培养基中。150rpm， 37 °C 经 3 天培养，得球形组装体，宏观尺度达到 0.5mm~3mm。

[43] 实施例 4

[44] 氧化铁粉体的组装。称量一定量的氧化铁粉体（50 nm-1000 nm），将其投加至实施例 2 组装用培养基中，最大浓度为 15g /L。再经 121 °C 高压灭菌 15 分钟。其后，在无菌操作台内移取 1ml 实施例 1 的 *Aspergillus niger*（CCTCC AF 91006）菌丝液（按照 2mg 菌丝体 /mL 浓度接种）至培养基中。150 rpm，37 °C 仅需 6 小时培养，得球形组装体，宏观尺度达到 1mm~5mm。

[45] 实施例 5

[46] 碳粉的组装。称量一定量的活性炭粉体（15 nm-10 μm），将其投加至实施例 2 组装用培养基中，最大浓度可为 5g /L。再经 121 °C 高压灭菌 15 分钟。其后，在无菌操作台内移取 1ml 实施例 1 的 *Aspergillus niger*（CCTCC AF 91006）菌丝液（按照 5mg 菌丝体 /mL 浓度接种）至培养基中。150 rpm，37 °C 经过 4 天培养，得球形组装体，宏观尺度达到 1mm~5mm。

[47] 相关组装材料形貌如图 4-6 所示。由图可见，通过基于本发明提出的组装方法得到的组装材料宏观尺度在 0.1-5mm 间，而且粉体粒子紧密吸附或负载于菌丝体表面，形成一种特殊的以菌丝体为基质的系列纳米粉体宏观自组装体。而且组装体含有大量的孔隙结构，有利于保障良好的传质及接触效率。

[48] 实施例 6

[49] 其他丝状真菌也可用于纳米粒子组装，本实施例采用 *Penicillium Chrysogenum* F1（CGMCC No.5599）进行拓展展示。菌种的准备以及组装培养基的准备与实施例 1 和 2 的方法一致。分别准备 10g /L 的聚间苯二胺纳米粒子粉体、氧化铁粉体和活性炭粉体分散液加入到组装培养基中，经 121 °C 高压灭菌 15 分钟。其后，在无菌操作台内移取 1ml *Penicillium Chrysogenum* F1（CGMCC No.5599）的菌丝液至培养基中（按照 5mg 菌丝体 /mL 浓度接种）。150 rpm，37 °C 经过 4 天培养，得球形组装体，宏观尺度达到 0.1mm~5mm。

[50] 实施例 7

[51] 为进一步考察所得组装粒子的应用效果，测定了得到的组装体对水体中有机物的吸附作用。操作步骤为，用纱布过滤组装粒子，滤干多余的水分直至无液滴，称量 5g 产物，投加至 100ml 的橙黄 G 溶液，浓度为 100 ppm，调节溶液 pH=1，振荡 6 小时，过滤分离。采用分光光度法，分析溶液中橙黄 G 的残余浓

度，计算脱除率。相关结果如下表所示。

[52] [表1]

| 本发明产品 | 橙黄 G 脱除率 |
|---|---|
| 实施例 3 | 84.2% |
| 实施例 4 | 77.7% |
| 实施例 5 | 56.5% |

[53] 由上表可见，本发明所得粒子经过组装后，仍然展现了对溶质良好的传质效率，对水体中有机物有优异的吸附作用。

# 权利要求书

[权利要求 1] 1、一种微生物基驱动粉体自组装方法，其特征在于，将粉体材料与丝状真菌混合培养后，即形成以菌丝体为基质的粉体组装粒子。

[权利要求 2] 2、根据权利要求 1 所述的 微生物基驱动粉体自组装方法 ，其特征在于，所述的粉体组装粒子尺寸为 0.1-5mm。

[权利要求 3] 3、根据权利要求 1 所述的微生物基驱动粉体自组装方法，其特征在于，丝状真菌 包括棘孢曲霉、黑曲霉、黄曲霉、根曲霉、青霉中的一种或几种。

[权利要求 4] 4、 根据权利要求 1 或 2 或 3 所述的微生物基驱动粉体自组装方法，其特征在于，丝状真菌与粉体混合培养时的接种浓度为 0.1-10 mg 菌丝体 /mL。

[权利要求 5] 5、根据权利要求 1 所述的微生物基驱动粉体自组装方法，其特征在于， 所述的粉体材料为不溶于水的固体粉末材料。

[权利要求 6] 6、 根据权利要求 5 所述的微生物基驱动粉体自组装方法，其特征在于， 所述的粉体材料粒径在 10nm-100μm 之间。

[权利要求 7] 7、 根据权利要求 5 或 6 所述的微生物基驱动粉体自组装方法，其特征在于， 所述的粉体材料 与丝状真菌 混合培养时的添加浓度不超过 15g /L。

[权利要求 8] 8、 根据权利要求 5 或 6 所述的微生物基驱动粉体自组装方法，其特征在于， 所述的粉体材料包括：碳粉、聚合物或无机化合物。

[权利要求 9] 9、 根据权利要求 8 所述的微生物基驱动粉体自组装方法，其特征在于， 碳粉包括石墨烯、石墨、碳纳米管、活性炭中的一种或几种；聚合物包括共轭聚合物、环氧树脂、酚醛树脂中的一种或几种；无机化合物包括金属氧化物、合金粉、类金属氧化物或合金中的一种或几种。

[权利要求 10] 10、 根据权利要求 9 所述的微生物基驱动粉体自组装方法，其特征在于， 粉体材料包括：氧化铜、氧化铁、氧化锌、氧化镍、纳米碳球、碳纳米管、石墨烯、活性炭、硅纳米粒子、 聚间苯二胺纳米粒

子 中的一种或几种。

[权利要求 11] 11 、根据权利要求 1 所述的微生物基驱动粉体自组装方法，其特征在于 ，其特征在于，所述的组装粒子培养温度为 30-40℃ ； 培养振荡速率为 50-300rpm ； 培养时间为 6-120h 。

[权利要求 12] 12 、 根据权利要求 11 所述的微生物基驱动粉体自组装方法，其特征在于 ，所述的组装粒子培养温度为35-38℃，
培养震荡速率为100-200rpm；培养时间为72-96h。

[权利要求 13] 13 、根据权利要求 1 所述的微生物基驱动粉体自组装方法，其特征在于，粉体材料与丝状真菌混合培养的培养液中含有丝状真菌生长所需的糖类和微量成分。

[权利要求 14] 14 、根据权利要求 13 所述的微生物基驱动粉体自组装方法，其特征在于，糖类包括葡萄糖、蔗糖、麦芽糖中的一种或几种；微量成分包括可溶性钠盐、钙盐、镁盐、亚铁盐和钾盐。

[权利要求 15] 15 、根据权利要求 13 或 14 所述的微生物基驱动粉体自组装方法，其特征在于，糖类在混合培养液中的浓度范围为 10 -100g/L 。

[权利要求 16] 16 、根据权利要求 13 或 14 所述的微生物基驱动粉体自组装方法，其特征在于，可溶性钠盐包括硝酸钠，可溶性钙盐包括氯化钙，可溶性钾盐包括磷酸氢二钾，可溶性镁盐包括氯化镁和硫酸镁中的一种或两种，可溶性亚铁盐包括硫酸亚铁。

[权利要求 17] 17 、根据权利要求 16 所述的微生物基驱动粉体自组装方法，其特征在于，粉体材料与丝状真菌混合培养的培养液中含有硫酸镁 0.5g /L ，硫酸亚铁 0.01g /L ，磷酸氢二钾 2g /L ，硝酸钠 3g /L ，氯化钙 0.5g /L 。

[权利要求 18] 18 、一种微生物基驱动粉体自组装粒子，是由权利要求 1 或 2 或 3 或 5 或 6 或 11 或 12 或 13 或 14 所述的方法组装而成。

[权利要求 19] 19 、权利要求 18 所述的微生物基驱动粉体自组装粒子的应用方法，其特征在于，用于 水体污染物的吸附。

[权利要求 20] 20 、根据 权利要求 19 所述的微生物基驱动粉体自组装粒子的应用方

法，其特征在于， 水体污染物包括：重金属、阴离子、有机污染物
。

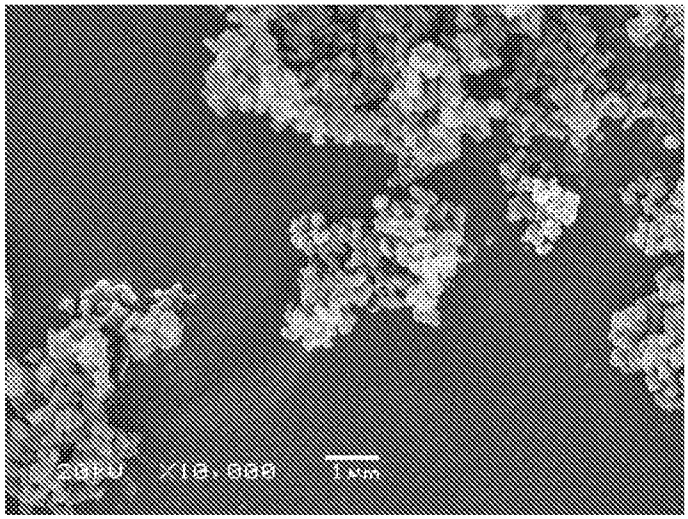



图 1

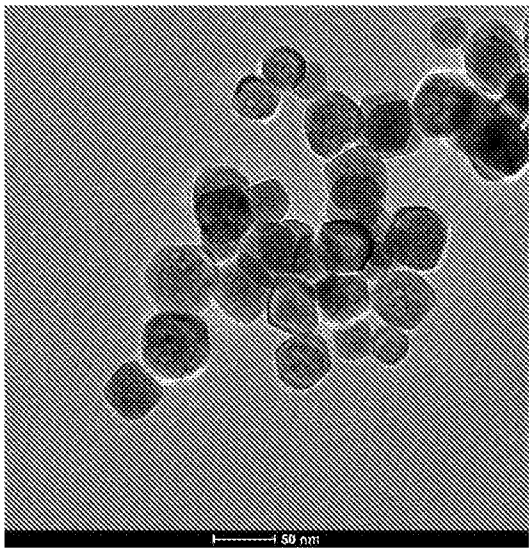



图 2

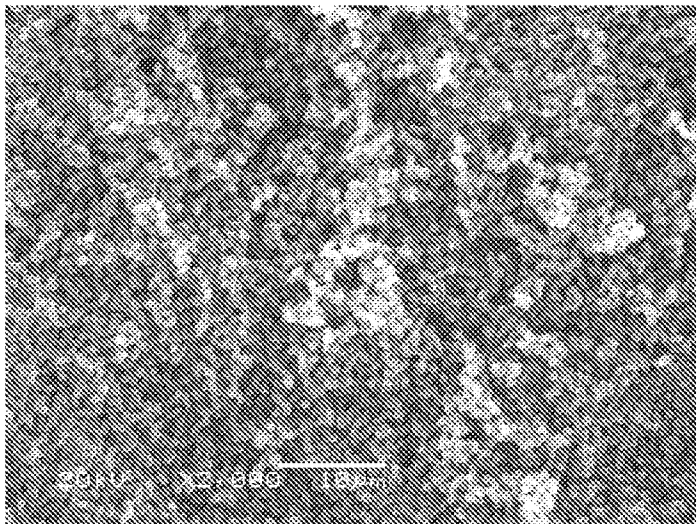


图 3

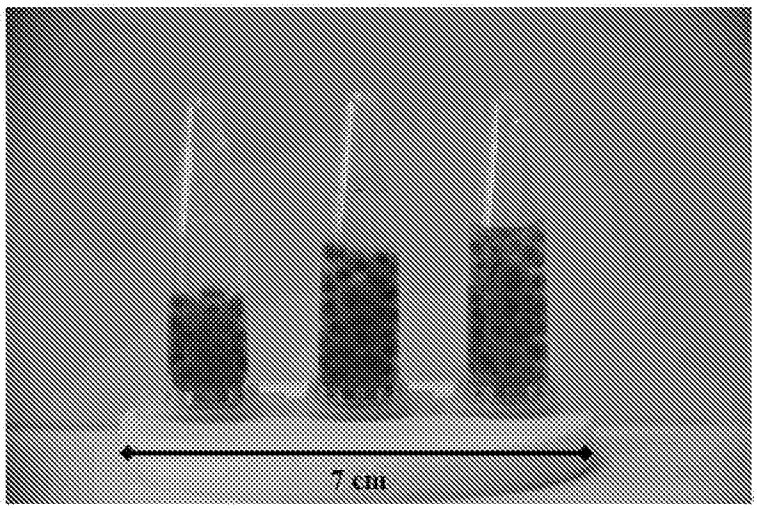



图 4

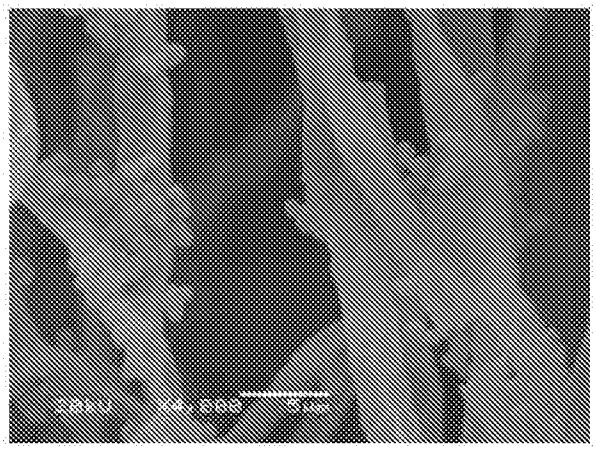


图 5

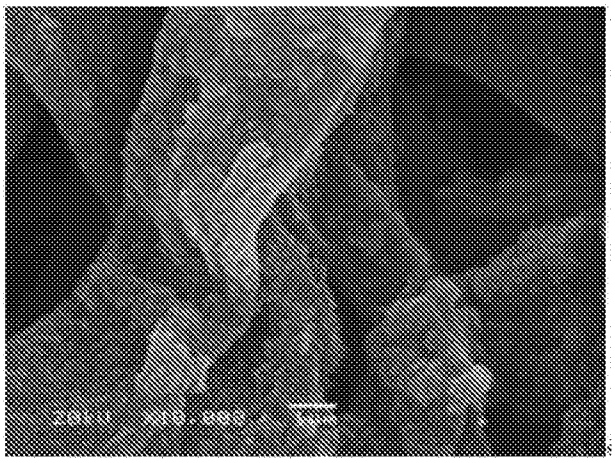


图 6

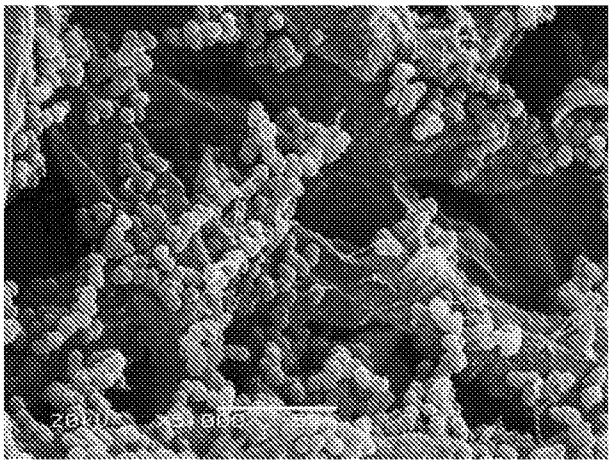


图 7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
**PCT/CN2015/078912**

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C12N 1/14 (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)

C12N-, C08L-, C09C-, B01D-

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)

CNTXT; CNABS; TWTXT; DWPI; EPODOC; CNKI; TWABS: mycelia, micro-organism?, filamentous fungi, microbe, powder, CENTRAL SOUTH UNIVERSITY, self-assembly, fungus

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | CN 102924755 A (TIANJIN GI FAR TECHNOLOGY CO., LTD.), 13 February 2013 (13.02.2013), description, paragraphs 0034, 0035, 0049 and 0050, and figures 1(a) and (b) | 1-20 |
| A | CN 101457034 A (GENERAL RESEARCH INSTITUTE FOR NONFERROUS METALS), 17 June 2009 (17.06.2009), description, page 3, embodiment 1 | 1-20 |
| A | CN 102008902 A (TIANJIN UNIVERSITY), 13 April 2011 (13.04.2011), description, paragraphs 0005-0010 | 1-20 |
| A | EP 1876232 A1 (NIXE), 09 January 2008 (09.01.2008), description, paragraphs 0035-0039 | 1-20 |

☐ 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 |
|---|---|
| 25 September 2015 (25.09.2015) | **10 October 2015 (10.10.2015)** |
| Name and mailing address of the ISA/CN:<br>State Intellectual Property Office of the P. R. China<br>No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao<br>Haidian District, Beijing 100088, China<br>Facsimile No.: (86-10) 62019451 | Authorized officer<br>**XIA, Ruilin**<br>Telephone No.: (86-10) **62415353** |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
**PCT/CN2015/078912**

| Patent Documents referred in the Report | Publication Date | Patent Family | Publication Date |
|---|---|---|---|
| CN 102924755 A | 13 February 2013 | CN 102924755 B | 27 August 2014 |
| CN 101457034 A | 17 June 2009 | CN 101457034 B | 06 July 2011 |
| CN 102008902 A | 13 April 2011 | CN 102008902 B | 13 March 2013 |
| EP 1876232 A1 | 09 January 2008 | FR 2903419 A1 | 11 January 2008 |
| | | CL 2007001950 A1 | 08 February 2008 |
| | | AR 061816 A1 | 24 September 2008 |
| | | FR 2903419 B1 | 30 November 2012 |
| | | MX 2007008234 A | 16 February 2009 |

# 国际检索报告

国际申请号 PCT/CN2015/078912

A. 主题的分类

C12N 1/14(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)

C12N-, C08L-, C09C-, B01D-

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）)

CNTXT; CNABS;TWTXT;DWPI;EPODOC;CNKI;TWABS:菌丝，micro-organism?，丝状真菌，microbe，微生物，powder，中南大学，粉体，自组装，真菌

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 |
|---|---|---|
| X | CN 102924755 A (天津晶发科技有限公司) 2013年 2月 13日 (2013-02-13)<br>说明书第0034、0035、0049、00050段，附图图1（a）、（b） | 1-20 |
| A | CN 101457034 A (北京有色金属研究总院) 2009年 6月 17日 (2009-06-17)<br>说明书第3页实施例1 | 1-20 |
| A | CN 102008902 A (天津大学) 2011年 4月 13日 (2011-04-13)<br>说明书第0005-0010段 | 1-20 |
| A | EP 1876232 A1 (NIXE) 2008年 1月 9日 (2008-01-09)<br>说明书第0035-0039段 | 1-20 |

☐ 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 9月 25日 | 2015年 10月 10日 |

| ISA/CN的名称和邮寄地址 | 受权官员 |
|---|---|
| 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)<br>北京市海淀区蓟门桥西土城路6号<br>100088 中国<br>传真号 (86-10)62019451 | 夏瑞临<br>电话号码 (86-10)62415353 |

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2009年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2015/078912

| 检索报告引用的专利文件 | | | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利 | | | 公布日<br>(年/月/日) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CN | 102924755 | A | 2013年 2月 13日 | CN | 102924755 | B | 2014年 8月 27日 |
| CN | 101457034 | A | 2009年 6月 17日 | CN | 101457034 | B | 2011年 7月 6日 |
| CN | 102008902 | A | 2011年 4月 13日 | CN | 102008902 | B | 2013年 3月 13日 |
| EP | 1876232 | A1 | 2008年 1月 9日 | FR | 2903419 | A1 | 2008年 1月 11日 |
| | | | | CL | 2007001950 | A1 | 2008年 2月 8日 |
| | | | | AR | 061816 | A1 | 2008年 9月 24日 |
| | | | | FR | 2903419 | B1 | 2012年 11月 30日 |
| | | | | MX | 2007008234 | A | 2009年 2月 16日 |