

## (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  
2017 年 1 月 12 日 (12.01.2017)



(10) 国际公布号  
**WO 2017/004893 A1**

- (51) 国际专利分类号:  
*C08L 89/00* (2006.01) *C01G 49/08* (2006.01)  
*C08K 3/22* (2006.01) *H01F 1/10* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/089493
- (22) 国际申请日: 2015 年 9 月 14 日 (14.09.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
201510382554.7 2015 年 7 月 3 日 (03.07.2015) CN
- (71) 申请人: 苏州大学 (SOOCHOW UNIVERSITY)  
[CN/CN]; 中国江苏省苏州市相城区济学路 8 号, Jiangsu 215100 (CN)。
- (72) 发明人: 吕强 (LV, Qiang); 中国江苏省苏州市相城区济学路 8 号, Jiangsu 215100 (CN)。 盛卫琴 (SHENG, Weiqin); 中国江苏省苏州市相城区济学路 8 号, Jiangsu 215100 (CN)。 朱鹤孙 (ZHU, Hesun); 中国江苏省苏州市相城区济学路 8 号, Jiangsu 215100 (CN)。
- (74) 代理人: 苏州市中南伟业知识产权代理事务所 (普通合伙) (CENTRAL SOUTH WELL INTEL-

LECTUAL PROPERTY OFFICE); 中国江苏省苏州市工业园区若水路 388 号苏州纳米技术国家大学科技园 H-216 室 2 层, Jiangsu 215123 (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, 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)。

[见续页]

(54) Title: ONE-DIMENSIONAL  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /FIBROIN COMPOSITE NANOCHAIN AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 一维纳米链状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /丝蛋白复合物及其制备方法

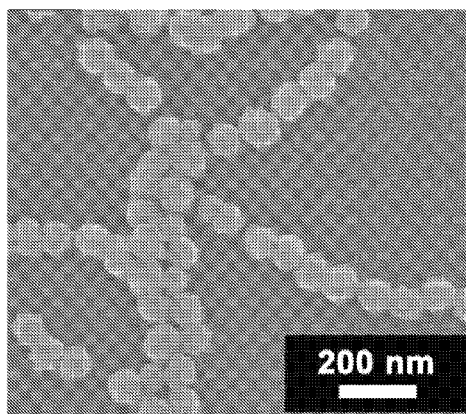


图 1

(57) Abstract: The present invention relates to the technical field of material chemistry, and more specifically to a one-dimensional  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /fibroin composite nanochain and preparation method thereof. The composite comprises:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles and fibroin, wherein the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles are coated on the fibroin to form a spherical composite. A plurality of the spherical composites are connected into a chain under a magnetic field. The method of synthesis has a wide range of sources for raw materials, and a simple process.

(57) 摘要: 本发明属于材料化学技术领域, 尤其涉及一种一维纳米链状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /丝蛋白复合物及其制备方法, 上述复合物包括  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子和丝蛋白, 所述  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子包覆在所述丝蛋白上形成球状复合物, 若干个所述球状复合物在磁场的作用下连接成链状, 该合成方法中原料的来源广泛, 合成方法工艺简单。



WO 2017/004893 A1

**本国际公布:**

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

## 一维纳米链状 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /丝蛋白复合物及其制备方法

本申请要求了申请日为 2015 年 07 月 03 日, 申请号为 201510382554.7, 发明名称为“一维纳米链状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /丝蛋白复合物及其制备方法”的中国  
5 专利申请的优先权, 其全部内容通过引用结合在本申请中。

### 技术领域

本发明属于材料化学技术领域, 尤其涉及一种一维纳米链状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /丝蛋白复合物及其制备方法。

### 背景技术

10 众所周知, 纳米材料由于其优异的特性, 已经应用到各个领域, 特定形貌和结构的纳米材料的制备对新材料的进步具有重要意义。一维自组装的纳米材料因为用途广泛, 可用于纳米电子、光电子、纳米磁体及生物传感设备等各方面, 尤其吸引科研工作者的眼球。

近年来, 一维磁性纳米材料受到了广泛的关注, 其在电子转移、  
15 磁转换、DNA 分离和其他生物医学领域均有显著贡献。一维磁性纳米材料通常由铁磁性和超顺磁性纳米粒子在支持物或溶液中形成, 科学家们对其一维结构形成的影响因素进行了探索。首先, 块状磁性材料各向异性非常小, 在晶体场存在时很容易消失, 但是在纳米尺度下, 纳米晶体表面相对更多的原子会使其轨道在较低的协同面上复原, 从而形成更大的磁各向异性能量, 有利于一维链状结构的形成。其次,  
20 电场结构的变化所引起的尺寸效应也是重要影响因素, 当有机分子包覆纳米磁性材料时引起的电场结构变化会使材料的铁磁性行为发生变化, 从而导致特殊结构的形成。另外, 一维纳米链的形成还可能由于纳米粒子间的静电相互作用和其他力的作用所致。尽管已经有诸多  
25 探索性研究试图提高制备一维磁性纳米链的效率和水平, 探索开发制

备一维磁性纳米材料的有效方法仍然是亟待解决的关键问题。

与此同时，丝蛋白具有良好的生物相容性，能够有效控制纳米材料的制备和形貌，并成功制备出不同的纳米材料，但一维纳米链状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /丝蛋白复合物的合成尚未有报道。

- 5 有鉴于上述的缺陷，本设计人，积极加以研究创新，以期创设一种维纳米链状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /丝蛋白复合物及其制备方法，使其更具有产业上的利用价值。

### 发明内容

- 为解决上述技术问题，本发明的目的是提供一种一维纳米链状  
10  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /丝蛋白复合物及其制备方法，其制备方法简单。

本发明提出的一种一维纳米链状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /丝蛋白复合物，包括  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子和丝蛋白，所述  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子包覆在所述丝蛋白上形成球状复合物，若干个所述球状复合物连接成链状。

- 本发明还提出了一维纳米链状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /丝蛋白复合物的制备方法，  
15 包括以下步骤：

(1) 将丝蛋白和铁源溶于溶剂中，搅拌并分散；

(2) 将所述步骤 (1) 中的溶液倒入反应釜中，在反应釜底部放置一块磁铁，在 160-200°C 下反应 1-36h；

(3) 反应完成后，产物经过洗涤、离心并干燥。

- 20 进一步的，所述铁源为  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，所述丝蛋白溶液中丝蛋白的质量百分含量为 7%。

进一步的，所述溶剂为乙二醇，所述步骤 (1) 先将  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和铁源溶于乙二醇之后，再加入丝蛋白，搅拌并分散。

进一步的，所述  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、乙二醇和丝蛋

白溶液的质量比为：(1-1.5) : (5-6) : (55.5-77.7) : (8-12)。

进一步的，所述磁铁为铁钕硼磁铁。

借由上述方案，本发明至少具有以下优点：本发明以丝蛋白作为载体，负载  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子，该复合物呈链状，其制备方法简单，制备  
5 时使用磁铁作为外加磁场诱导  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的磁畴取向一致，使该复合物具有更强的饱和磁场，而且合成原料来源广泛，合成方法工艺简单。

上述说明仅是本发明技术方案的概述，为了能够更清楚了解本发明的技术手段，并可依照说明书的内容予以实施，以下以本发明的较  
10 佳实施例并配合附图详细说明如后。

## 附图说明

此处所说明的附图用来提供对本发明的进一步理解，构成本申请的一部分，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。在附图中：

15 图 1 是本发明实施例一中样品的扫描电镜图；

图 2 是本发明实施例一中样品的透射电镜图；

图 3 是本发明实施例一中样品的 X 射线粉末衍射图；

图 4 是本发明实施例二中样品的扫描电镜图；

图 5 是本发明实施例三中样品的扫描电镜图；

20 图 6 是本发明实施例四中样品的扫描电镜图；

图 7 是本发明实施例五中样品的扫描电镜图；

图 8 是本发明实施例一、四、五中样品的磁滞回归线对比图。

## 具体实施方式

下面将参考附图并结合实施例，来详细说明本发明。

## 实施例 1

一维纳米链状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /丝蛋白复合物的制备方法包括以下步骤：

(1) 将 1.35 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 5.97 g  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  加入到 60mL 乙二醇溶液中，搅拌直至其完全溶解；

5       (2) 加入 10mL 质量百分含量 7% 的丝蛋白溶液，继续搅拌至形成均一的溶液；

(3) 将此混合液倒入反应釜中，于 160 °C 反应 36 h，同时在反应釜底部放置一块铁钨硼磁铁；

10       (4) 反应结束后自然冷却到室温，并在 8000 rpm/min 的转速下离心洗涤(去离子水和乙醇各洗涤 3 次)，最后将产物于 60 °C 真空干燥。

图 1 和图 2 是样品的扫描电镜和透射电镜图，从图中可以看出， $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子和丝蛋白复合物呈球状，并且排列成链，图 3 是样品的 X 射线粉末衍射图，表明合成的一维链状产物是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。

## 15       实施例 2

一维纳米链状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /丝蛋白复合物的制备方法包括以下步骤：

(1) 将 1.0g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 5.3 g  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  加入到 50mL 乙二醇溶液中，搅拌直至其完全溶解；

20       (2) 加入 8mL 质量百分含量 7% 的丝蛋白溶液，继续搅拌至形成均一的溶液；

(3) 将此混合液倒入反应釜中，于 180 °C 反应 24h，同时在反应釜底部放置一块铁钨硼磁铁；

(4) 反应结束后自然冷却到室温,并在 8000 rpm/min 的转速下离心洗涤(去离子水和乙醇各洗涤 3 次),最后将产物于 60 °C 真空干燥。

图 4 是该样品的扫描电镜图,从图中可以看出,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子和丝蛋白复合物呈球状,并且排列成链,部分有团聚。

5

### 实施例 3

一维纳米链状 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/丝蛋白复合物的制备方法包括以下步骤:

(1) 将 1.5g FeCl<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O, 5.0 g CH<sub>3</sub>COONa•3H<sub>2</sub>O 加入到 70mL 乙二醇溶液中,搅拌直至其完全溶解;

10 (2) 加入 12mL 质量百分含量 7% 的丝蛋白溶液,继续搅拌至形成均一的溶液;

(3) 将此混合液倒入反应釜中,于 200 °C 反应 12h,同时在反应釜底部放置一块铁钕硼磁铁;

15 (4) 反应结束后自然冷却到室温,并在 8000 rpm/min 的转速下离心洗涤(去离子水和乙醇各洗涤 3 次),最后将产物于 60 °C 真空干燥。

图 5 是该样品的扫描电镜图,从图中可以看出,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子和丝蛋白复合物呈球状,并且排列成链。

### 实施例 4

20 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的制备:

其合成步骤与实施例一相同,仅去除加入丝蛋白的步骤。

图 6 是该样品的扫描电镜图,可以看出 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的形貌不规

则，而且团聚严重，并不能呈现链状，由此表明丝蛋白的存在是一维纳米链形成的重要因素，同时也是形成球状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /丝蛋白纳米复合物的  
重要模板。

## 5 实施例 5

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ /丝蛋白复合物的制备：

其合成步骤与实施例一相同，仅去除在反应釜底部放置磁铁的步骤。

图 7 是该样品的扫描电镜图，可以看到，复合物呈球状，但团聚  
10 严重，不能呈链，由此表明外加磁场是一维纳米链形成的因素之一。

图 8 是三种不同样品的磁滞回归线，图 8 中 a、b、c 曲线分别为  
实施例一、实施例四和实施例五中样品的磁滞回归线，从图中可以看  
出，一维纳米链状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /丝蛋白复合物的饱和磁场最高，而不加丝蛋  
白的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子次之，最低的是不加磁场的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /丝蛋白复合物，  
15 说明在合成过程中，外加磁场对复合物的磁性起到至关重要的作用。

综上所述，本发明提出了一种制备一维纳米链状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /丝蛋白复  
合物的方法，该方法的原料来源广泛，成本低廉，合成工艺简单；其  
中，采用的模板是天然蛋白质，丝蛋白，其生物相容性好，对环境无  
害；反应中，使用磁铁作为外加磁场诱导  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的磁畴取向一  
致，使复合物具有更强的饱和磁场，增强了其性能，使其应用范围更  
20 广。

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、一种一维纳米链状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /丝蛋白复合物,其特征在于:包括  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子和丝蛋白,所述  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子包覆在所述丝蛋白上形成球状复合物,若干个所述球状复合物连接成链状。

5        2、根据权利要求 1 所述的一维纳米链状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /丝蛋白复合物的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 将丝蛋白和铁源溶于溶剂中,搅拌并分散;

(2) 将所述步骤(1)中的溶液倒入反应釜中,在反应釜底部放置一块磁铁,在 160-200°C 下反应 1-36h;

10        (3) 反应完成后,产物经过洗涤、离心并干燥。

3、根据权利要求 2 所述的一维纳米链状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /丝蛋白复合物的制备方法,其特征在于:所述铁源为  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,所述丝蛋白溶液中丝蛋白的质量百分含量为 7%。

15        4、根据权利要求 3 所述的一维纳米链状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /丝蛋白复合物的制备方法,其特征在于:所述溶剂为乙二醇,所述步骤(1)先将  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和铁源溶于乙二醇之后,再加入丝蛋白,搅拌并分散。

5、根据权利要求 4 所述的一维纳米链状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /丝蛋白复合物的制备方法,其特征在于:所述  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、乙二醇和丝蛋白溶液的质量比为:(1-1.5):(5-6):(55.5-77.7):(8-12)。

20        6、根据权利要求 2 所述的一维纳米链状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /丝蛋白复合物的制备方法,其特征在于:所述磁铁为铁钕硼磁铁。

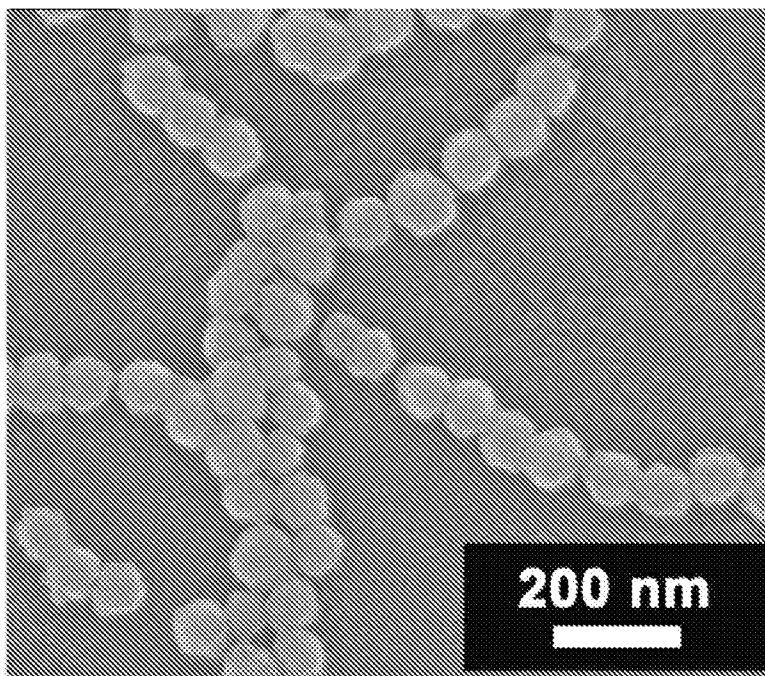


图 1

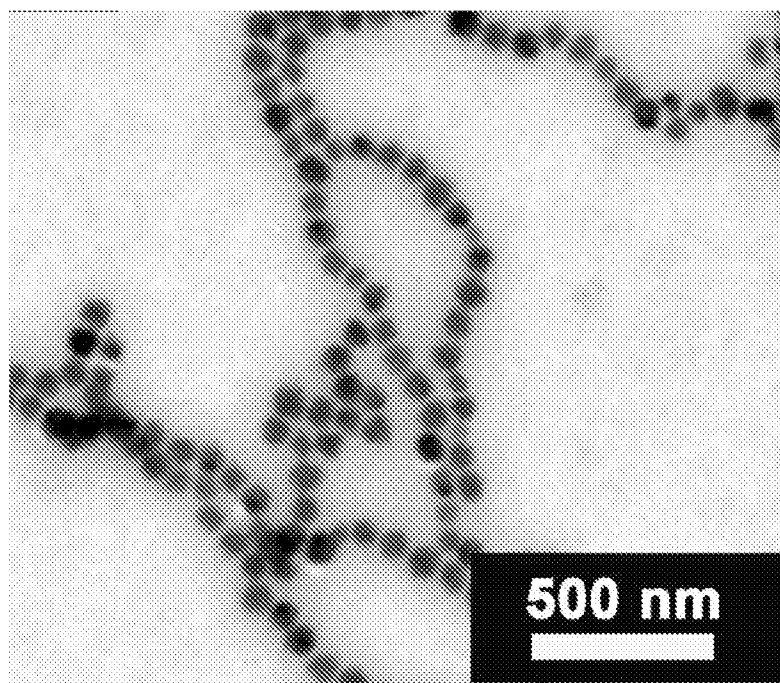


图 2

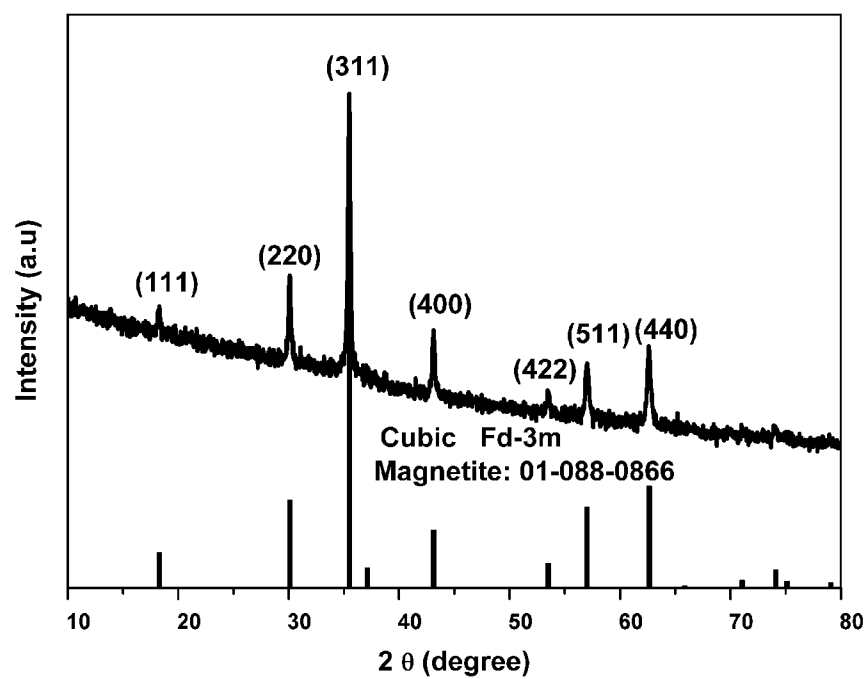


图 3

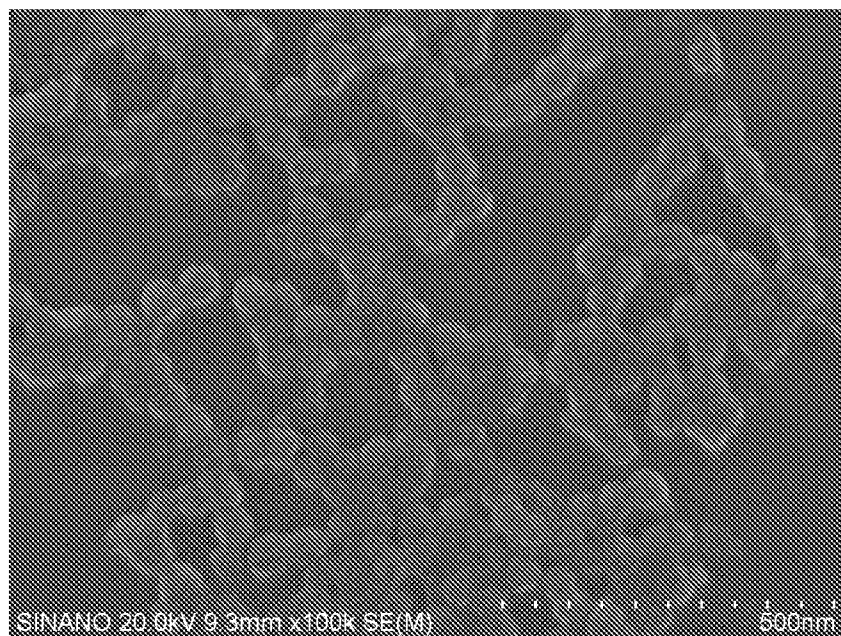


图 4

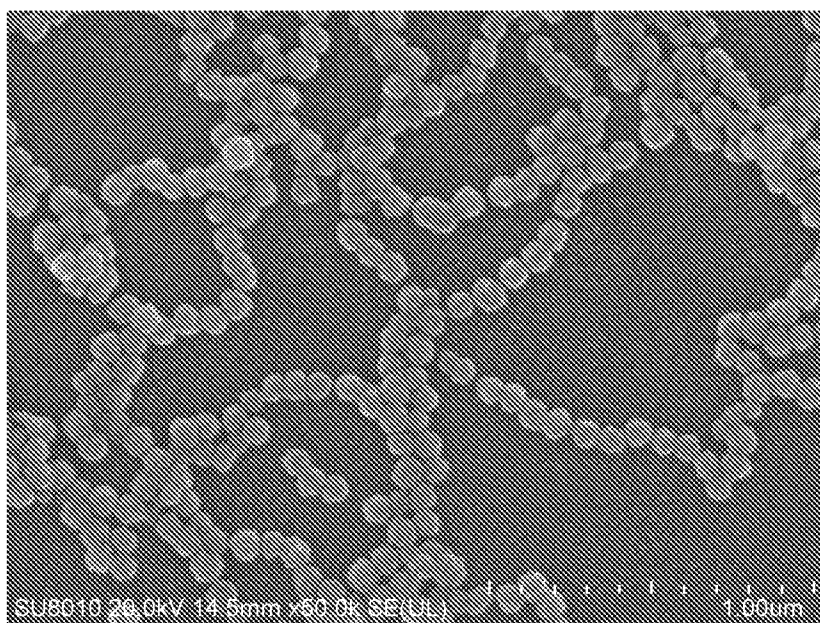


图 5

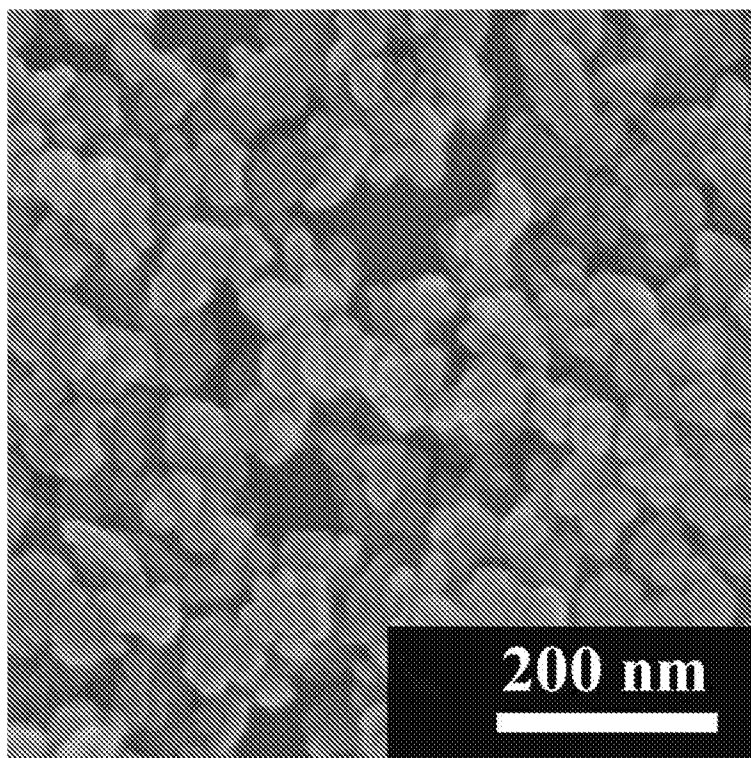


图 6

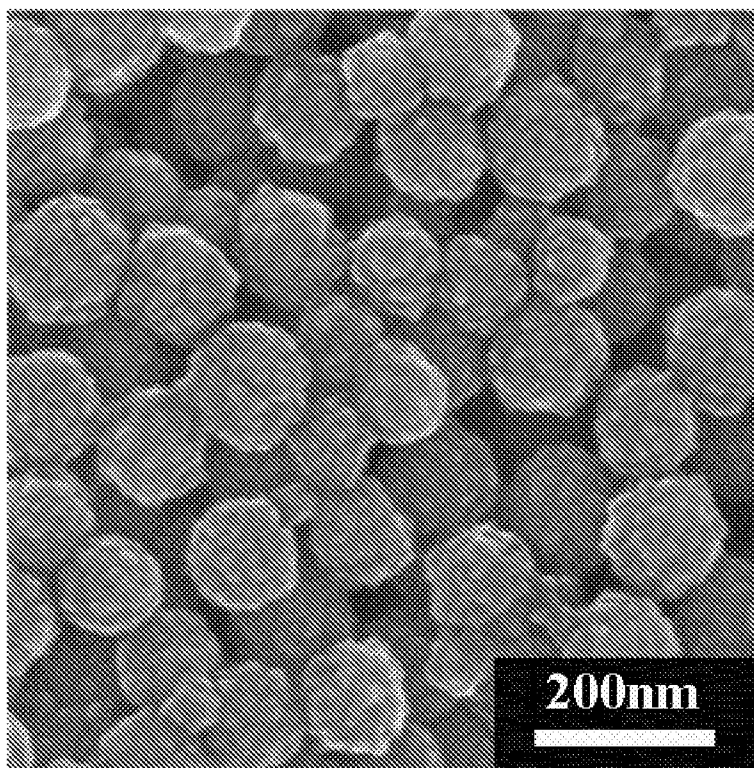


图 7

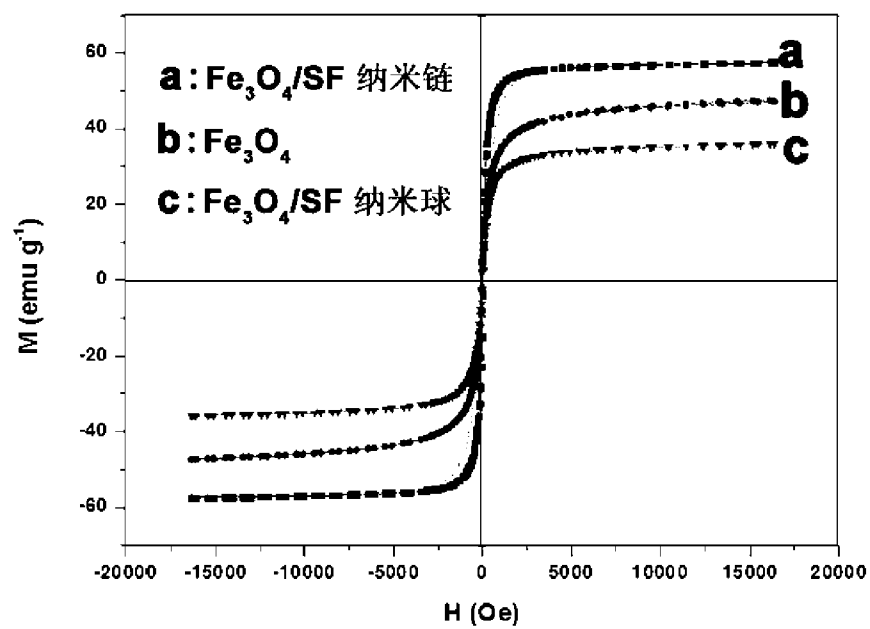


图 8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2015/089493**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 89/00 (2006.01) i; C08K 3/22 (2006.01) i; C01G 49/08 (2006.01) i; H01F 1/10 (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)

C08I, C08K, C01G, H01F

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)

Databases: CNKI; CNPAT; CNTXT; WPI; EPODOC; ISI Web of Knowledge;

Key Words: silk fibroin, metal, magnetic, nano, silk, fibrion, Fe, iron, ferroferric oxide, in-situ, template, ferric chloride

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                    | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | CN 102502873 A (NORTHWESTERN POLYTECHNICAL UNIVERSITY), 20 June 2012 (20.06.2012), see abstract       | 1-6                   |
| Y         | CN 102649589 A (FUDAN UNIVERSITY), 29 August 2012 (29.08.2012), see description, embodiment 3         | 1-6                   |
| A         | CN 1807707 A (TSINGHUA UNIVERSITY), 26 July 2006 (26.07.2006), see the whole document                 | 1-6                   |
| A         | CN 101885513 A (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY), 17 November 2010 (17.11.2010), see the whole document | 1-6                   |
| A         | CN 102912470 A (DONGHUA UNIVERSITY), 06 February 2013 (06.02.2013), see the whole document            | 1-6                   |

☐ 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<br>26 March 2016 (26.03.2016)                                                                                                                            | Date of mailing of the international search report<br><b>06 April 2016 (06.04.2016)</b> |
| 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><b>SUN, Yuejian</b><br>Telephone No.: (86-10) <b>4097</b>         |

International application No.  
**PCT/CN2015/089493**

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

| <b>A. 主题的分类</b><br>C08L 89/00(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i; C01G 49/08(2006.01)i; H01F 1/10(2006.01)i<br><br>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>B. 检索领域</b><br>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)<br>C08L, C08K, C01G, H01F<br><br>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献<br><br>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))<br>数据库: CNKI; CNPAT; CNTXT; WPI; EPDOC; ISI Web of Knowledge; 关键词: 纳米, 铁, 丝蛋白, 原位, 模板, 金属, 磁, 三氯化铁, magnetic, nano, silk, fibrion, Fe, iron, ferroferric oxide, in-situ, template, ferric chloride                                                  |                                                                  |                                         |
| <b>C. 相关文件</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                  |                                         |
| 类 型*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 引用文件, 必要时, 指明相关段落                                                | 相关的权利要求                                 |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | CN 102502873 A (西北工业大学) 2012年 6月 20日 (2012 - 06 - 20)<br>参见摘要    | 1-6                                     |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | CN 102649589 A (复旦大学) 2012年 8月 29日 (2012 - 08 - 29)<br>参见说明书实施例3 | 1-6                                     |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | CN 1807707 A (清华大学) 2006年 7月 26日 (2006 - 07 - 26)<br>参见全文        | 1-6                                     |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | CN 101885513 A (上海交通大学) 2010年 11月 17日 (2010 - 11 - 17)<br>参见全文   | 1-6                                     |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | CN 102912470 A (东华大学) 2013年 2月 6日 (2013 - 02 - 06)<br>参见全文       | 1-6                                     |
| <input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                  |                                         |
| * 引用文件的具体类型:<br>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件<br>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利<br>“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)<br>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件<br>“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<br>“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<br>“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<br>“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<br>“&” 同族专利的文件 |                                                                  |                                         |
| 国际检索实际完成的日期<br><br>2016年 3月 26日                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                  | 国际检索报告邮寄日期<br><br>2016年 4月 6日           |
| ISA/CN的名称和邮寄地址<br><br>中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)<br>中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088<br>传真号 (86-10)62019451                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                  | 授权官员<br><br>孙悦健<br><br>电话号码 (86-10)4097 |

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/089493

| 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          | 102502873 | A | 2012年 6月 20日   | CN 102502873 B | 2013年 10月 16日  |
| CN          | 102649589 | A | 2012年 8月 29日   | CN 102649589 B | 2014年 6月 11日   |
| CN          | 1807707   | A | 2006年 7月 26日   | CN 1807707 B   | 2010年 4月 14日   |
| CN          | 101885513 | A | 2010年 11月 17日  | 无              |                |
| CN          | 102912470 | A | 2013年 2月 6日    | CN 102912470 B | 2014年 10月 22日  |