

(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 7 月 30 日 (30.07.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/151277 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08L 9/06 (2006.01) *C08K 9/00* (2006.01)
C08K 13/06 (2006.01) *C08K 3/14* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2019/113501
- (22) 国际申请日: 2019 年 10 月 27 日 (27.10.2019)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201910083046.7 2019 年 1 月 26 日 (26.01.2019) CN
- (71) 申请人: 华南理工大学 (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。
- (72) 发明人: 贾志欣(JIA, Zhixin); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。
张文强(ZHANG, Wenqiang); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。
李群洋(LI, Qunyang); 中国广东省广州市天河

区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。 陈勇军(CHEN, Yongjun); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。 贾德民(JIA, Demin); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。

(74) 代理人: 广州粤高专利商标代理有限公司 (YOGO PATENT & TRADEMARK AGENCY LIMITED COMPANY); 中国广东省广州市天河区体育西路中石化大厦 B 塔 4416, Guangdong 510620 (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: ANTISTATIC AND HIGH THERMAL CONDUCTIVITY RUBBER AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR
- (54) 发明名称: 一种抗静电和高导热橡胶及其制备方法

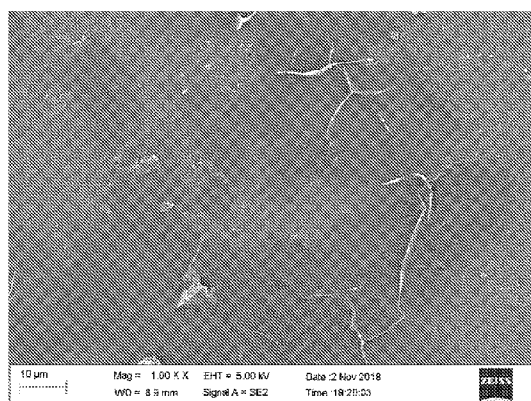


图 1

(57) Abstract: The present invention relates to the field of carbide composite materials, and provides antistatic and high thermal conductivity rubber and a manufacturing method therefor. In the present invention, a transition metal carbide MXene is mixed with styrene-butadiene latex, and after vacuum freeze drying, pressing into a plate is directly performed to obtain antistatic rubber, thereby solving the problem of poor antistatic effect of rubber. By mixing a transition metal carbide MXene with styrene-butadiene latex, the present invention solves the disadvantage of poor dispersion when a transition metal carbide is directly added as a filler to rubber, and has the advantages of simple operation, environmental protection, and no pollution; moreover, the antistatic rubber has excellent properties in antistatic, thermal conductivity, and mechanics.

(57) 摘要: 本发明公开了一种抗静电和高导热橡胶及其制备方法, 属于碳化物复合材料领域。本发明将过渡金属碳化物MXene与丁苯胶乳混合而成, 在真空冷冻干燥后, 直接压板, 得到一种抗静电橡胶, 用于解决橡胶抗静电效果极差的问题。本发明采用过渡金属碳化物MXene与丁苯胶乳混合的方法, 解决了过渡金属碳化物作为填料直接加入橡胶分散性差等缺点, 具有操作简单, 环保无污染等优点, 并且这种抗静电橡胶在抗静电、导热和力学方面具有优异的性能。

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:

- 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))。

一种抗静电和高导热橡胶及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于碳化物复合材料领域，具体涉及一种抗静电和高导热橡胶及其制备方法。

背景技术

[0002] 目前，二维材料已经越来越多，由于其卓越的性能引起了广泛地研究关注，其中新型二维层状过渡金属碳化物MXene，越来越引起人们的注意。二维层状过渡金属碳化物MXene具有石墨烯高比表面积、高电导率、高机械强度的特点，又具备组分灵活可调，最小纳米层厚可控等优势，已在储能、吸附、传感器、导电填充剂等领域展现出巨大的潜力。

[0003] 随着越来越多的应用领域提出抗静电要求，特别是电子计算机用途的拓展，静电产生的几率也相应增加，加上人们对静电的防范意识也在增加，许多国家对抗静电的措施日益规范化。其中最终要的是开发各种抗静电器件，于是抗静电橡胶制品走进大家的视线，现在已经广泛的应用在了各行各业当中，抗静电橡胶既起到除静电的作用，又可防止低压线路泄露所造成的点击事故。

[0004] 二维层状过渡金属碳化物MXene的制备已经较为成熟，然而过渡金属碳化物MXene在橡胶领域的运用较少，选用丁苯胶乳对MXene材料进行混合的制备过程操作简单，对环境无污染，且回收率高。这种抗静电橡胶具有的高弹性和高抗静电性能可以在各个领域发挥重大作用。

发明概述

技术问题

问题的解决方案

技术解决方案

[0005] 本发明的目的是针对现有技术的不足，提供一种抗静电和高导热橡胶及其制备方法。该制备工艺简单，同时节能环保，有很好的应用前景。

[0006] 本发明的目的通过以下技术方案实现。

[0007] 一种抗静电橡胶的制备方法，包括以下步骤：

[0008] (1) 称取过渡金属碳化物MXene溶解在水中，超声均匀；

[0009] (2) 将步骤(1)所得溶液与丁苯胶乳搅拌均匀，然后加入活化剂、防老剂、促进剂、硫磺，球磨均匀；

[0010] (3) 将步骤(2)所得混合物真空冷冻干燥，得到抗静电和高导热橡胶。

[0011] 优选的，步骤(1)所述过渡金属碳化物MXene为 Ti_3C_2 ， Ti_2C ， Ti_4C_3 ， V_3C_2 和 V_2C 中的一种或几种，进一步优选为 Ti_3C_2 。

[0012] 优选的，所述过渡金属碳化物MXene、丁苯胶乳、水的质量比为(1-3):(40-60):(70-90)，进一步优选为(1-3) : 50: 80。

[0013] 优选的，步骤(1)所述超声采用探头式超声机超声。

[0014] 优选的，步骤(1)所述超声的时间为1-2h，进一步优选为1.5h。

[0015] 优选的，步骤(1)所述超声的功率为80-100W，进一步优选为90W。

[0016] 优选的，步骤(2)所述活化剂为ZnO和St；所述防老剂为MB；所述促进剂为CZ和DM。

[0017] 优选的，步骤(2)所述搅拌的时间为2-4h，搅拌速度是100-300rpm。

[0018] 优选的，步骤(3)所述冷冻干燥的温度为-10-0°C，进一步优选为-5°C。

[0019] 优选的，步骤(3)所述冷冻干燥的时间为8-12h，进一步优选为10h。

[0020] 由以上所述的制备方法制得的一种抗静电橡胶

[0021] 本发明将过渡金属碳化物应用到橡胶领域，将过渡金属碳化物超声过后加入丁苯胶乳，能很大程度上提高橡胶的电性能和热性能等优点。而且其制备过程环保，高效，节能，产品回收率高，是一种功能性抗静电和高导热橡胶，在电子计算机等抗静电领域中具有广阔的应用前景。

发明的有益效果

有益效果

[0022] 与现有技术相比，本发明具有如下优点：

[0023] 1、二维层状过渡金属碳化物材料经过超声处理，促进了MXene在橡胶基体中的分散，在橡胶基体中能够形成有效的导电网络结构。

[0024] 2、二维层状过渡金属碳化物材料选用在橡胶弹性材料中，作为一种高效抗静

电剂，它极大地提高了丁苯胶的抗静电性能，同时也可以作为一种柔性可穿戴导电材料。

[0025] 3、二维层状过渡金属碳化物材料选用在橡胶材料中，作为一种高效导热剂，它极大的提高了丁苯胶的导热系数。

[0026] 4、本发明采用超声后搅拌的方式将二维层状过渡金属碳化物材料分散在丁苯胶乳中，对环境无污染，且回收率高。

[0027] 5、本发明反应温度比较低，反应时间短是节能的一个表现，同时本发明所有原料少，效率高。

对附图的简要说明

附图说明

[0028] 图1是二维层状过渡金属碳化物材料MXene的电镜图。

[0029] 图2a是SBR/MXene-1橡胶复合材料在用液氮脆断之后的扫描电镜图。

[0030] 图2b是SBR/MXene-2橡胶复合材料在用液氮脆断之后的扫描电镜图。

[0031] 图2c是鼓风干燥法制备的SBR/MXene-2橡胶复合材料的扫描电镜图

[0032] 图2d是SBR/MXene-3橡胶复合材料在用液氮脆断之后的扫描电镜图。

[0033] 图3是不同份数MXene的丁苯胶硫化胶的电导率曲线图。

[0034] 图4是不同份数MXene的丁苯胶硫化胶的导热系数曲线图。

发明实施例

本发明的实施方式

[0035] 以下结合实例及附图对本发明的具体实施作进一步的说明，但本发明的实施方式不限于此。

[0036] 以下所得材料的电导率是采用两探头的台湾HIOKI公司生产的型号为SM7110的高阻计对复合材料体积电阻进行测试。采用如下公式计算体积电阻率 ρ 。

[0037]

$$\rho = R \times \frac{s}{L}$$

[0038] 其中，S是样品的横截面积，L是样品的长度。样品的电导率为 $1/\rho$ 。

[0039] 采用德国耐驰公司生产的闪光发导热系数仪（LFA447）对以下所得橡胶复合材料的样品进行测试。采用如下公式计算热扩散系数 α 。

[0040]

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho c}$$

[0041] 其中 λ 是导热系数，单位为W/（m·k）， ρ 是样品的密度，单位为kg/m³，c是样品的比热容，单位为J/（kg·k）。

[0042] 实施例1

[0043] （1）称取1g的Ti₃C₂溶解在80g去离子水中，用探头式超声机90W超声1.5h，超声结束转移至500ml烧杯中，加入50g丁苯胶乳，在室温条件下以100rpm的速度搅拌反应2h。

[0044] （2）将步骤(1)制得的功能化丁苯胶进行硫化过程，其基本配方见表1，各组分量用的单位为phr。根据橡胶基本配方，将活化剂(ZnO+St)、无机填料(MXene)、防老剂(MB)、促进剂(CZ+DM)、硫磺(S)在球磨机球磨后，加入500ml烧杯中搅拌1h。

[0045] （3）将步骤（2）中的混合液放入冷冻干燥机中在-5℃下干燥10h，得到SBR/MXene气凝胶，然后直接压板得SBR/MXene-1橡胶复合材料。

[0046] 表1

[0047]

[]

样品	配方					
	SBR	MXene	ZnO+St	CZ+DM	MB	S
SBR/MXene-1	50g	1g	2.5+1g	0.75+0.25g	1g	0.8g

[0048] 图1为MXene的扫描电镜图，从图中可以清晰地看出，MXene拥有薄的片层结构，比表面积大，从而使得表面电荷量增加，导电性能好。

[0049] 图2a是SBR/MXene-1橡胶复合材料的SEM图，从图中可以看出，过渡金属碳化

物MXene均匀的分散在橡胶基体中，填料和橡胶之间能够形成有效的导电网络结构。

[0050] 实施例2

[0051] (1) 称取2g的 Ti_3C_2 溶解在80g去离子水中，在探头式超声机90W超声1.5h，超声结束转移至500ml烧杯中，加入50g丁苯胶乳，在室温条件下以200rpm的速度搅拌反应3h。

[0052] (2) 将步骤(1)制得的功能化丁苯胶进行硫化过程，其基本配方见表2，各组分量用的单位为phr。根据橡胶基本配方，将活化剂(ZnO+St)、无机填料(MXene)、防老剂(MB)、促进剂(CZ+DM)、硫磺(S)在球磨机球磨后，加入500ml烧杯中搅拌1h。

[0053] (3) 将步骤(2)中的混合液放入冷冻干燥机中在-5°C下干燥10h，得到SBR/MXene气凝胶，然后直接压板得SBR/MXene-2橡胶复合材料。

[0054] 表2

样品	配方					
	SBR	MXene	ZnO+St	CZ+DM	MB	S
SBR/MXene-2	50g	2g	2.5+1g	0.75+0.25g	1g	0.8g

[0055] 图2b是SBR/MXene-2橡胶复合材料的SEM图，从图中可以看出，冷冻干燥法处理后的SBR复合材料，填料在橡胶基体中形成交错的网络结构，这种结构有利于提高复合材料的导电性。

[0056] 图2c是鼓风干燥法（步骤(3)的冷冻干燥法替换为鼓风干燥法）制备的SBR/MXene-2橡胶复合材料的扫描电镜图，从图中可以看出，此法制得的SBR复合材料中填料团聚现象严重，填料在橡胶基体中分散不均匀，不利于构成导电网络结构。

[0057] 实施例3

[0058] (1) 称取3g的 Ti_3C_2 溶解在80g去离子水中，在探头式超声机90W超声1.5h，超声结束转移至500ml烧杯中，加入50g丁苯胶乳，在室温条件下以300rpm的速度搅拌反应2h。

[0059] (2) 将步骤(1)制得的功能化丁苯胶进行硫化过程, 其基本配方见表3, 各组分用量的单位为phr。根据橡胶基本配方, 将活化剂(ZnO+St)、无机填料(MXene)、防老剂(MB)、促进剂(CZ+DM)、硫磺(S)在球磨机球磨后, 加入500ml烧杯中搅拌1h。

[0060] (3) 将步骤(2)中的混合液放入冷冻干燥机中在-5°C下干燥10h, 得到SBR/MXene气凝胶, 然后直接压板得SBR/MXene-3橡胶复合材料。

[0061] 表3

[]

样品	配方					
	SBR	MXene	ZnO+St	CZ+DM	MB	S
SBR/MXene-3	50g	3g	2.5+1g	0.75+0.25g	1g	0.8g

[0062] 图2d是SBR/MXene-3橡胶复合材料的SEM图, 从图中可以看出, 随着过渡金属碳化物MXene用量的增多, 在橡胶中导电网络结构越明显。

[0063] 表4为不同填料份数的SBR复合材料的电性能。

[0064] 表4

[0065]

样品	SBR	SBR/MXene-1	SBR/MXene-2	SBR/MXene-4
体积电阻 ($\Omega \cdot m$)	9×10^{-8}	4.31×10^{-6}	2.69×10^{-5}	5.78×10^{-3}
电导率 (S/m)	1.11×10^{-9} $\pm 3.2E-10$	2.32×10^{-7} $\pm 6.0E-8$	3.72×10^{-6} $\pm 9.1E-7$	1.73×10^{-4} $\pm 4.2E-5$

[0066] 表5为不同填料份数的SBR复合材料的导热系数。

[0067] 表5

[0068]

样品	SBR	SBR/MXene-1	SBR/MXene-2	SBR/MXene-4
导热系数 ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	0.176 ± 0.08	0.293 ± 0.011	0.477 ± 0.016	0.601 ± 0.01

- [0069] 从表4中可知，随着填料份数的增加，SBR复合材料的体积电阻降低，电导率增加。从表5中可知，填料份数越多，复合材料导热系数越大。
- [0070] 图3是不同份数MXene的丁苯胶硫化胶的电导率曲线图。从图中可以看出，随MXene含量的提高，丁苯胶的电导率有不同幅度的提高，且增长速率较快。说明MXene在橡胶基体中的分散均匀，结合电镜图说明其能够形成有效的导电网络结构，是一种理想的导电填料。
- [0071] 图4是不同份数MXene的丁苯胶硫化胶的导热系数曲线图，从图中可以看出随着MXene份数的增加，SBR复合材料的导热系数有明显的提高，说明MXene是一种理想的导热填料。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种抗静电和高导热橡胶的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：
- (1) 称取过渡金属碳化物MXene溶解在水中，超声均匀；
 - (2) 将步骤（1）所得溶液与丁苯胶乳搅拌均匀，然后加入活化剂、防老剂、促进剂、硫磺，球磨均匀；
 - (3) 将步骤（2）所得混合物真空冷冻干燥，得到抗静电橡胶。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，步骤（1）所述过渡金属碳化物MXene为 Ti_3C_2 ， Ti_2C ， Ti_4C_3 ， V_3C_2 和 V_2C 中的一种或几种。
- [权利要求 3] 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述过渡金属碳化物MXene、丁苯胶乳、水的质量比为(1-3):(40-60):(70-90)。
- [权利要求 4] 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，步骤（1）所述超声的时间为1-2h。
- [权利要求 5] 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，步骤（1）所述超声的功率为80-100W。
- [权利要求 6] 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，步骤（2）所述活化剂为ZnO和St；所述防老剂为防老剂MB；所述促进剂为CZ和DM。
- [权利要求 7] 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，步骤（2）所述搅拌的时间为2-4h，搅拌速度是100-300rpm。
- [权利要求 8] 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，步骤（3）所述冷冻干燥的温度为-10-0°C。
- [权利要求 9] 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，步骤（3）所述冷冻干燥的时间为8-12h。
- [权利要求 10] 由权利要求1-9任一项所述的制备方法制得的一种抗静电橡胶。

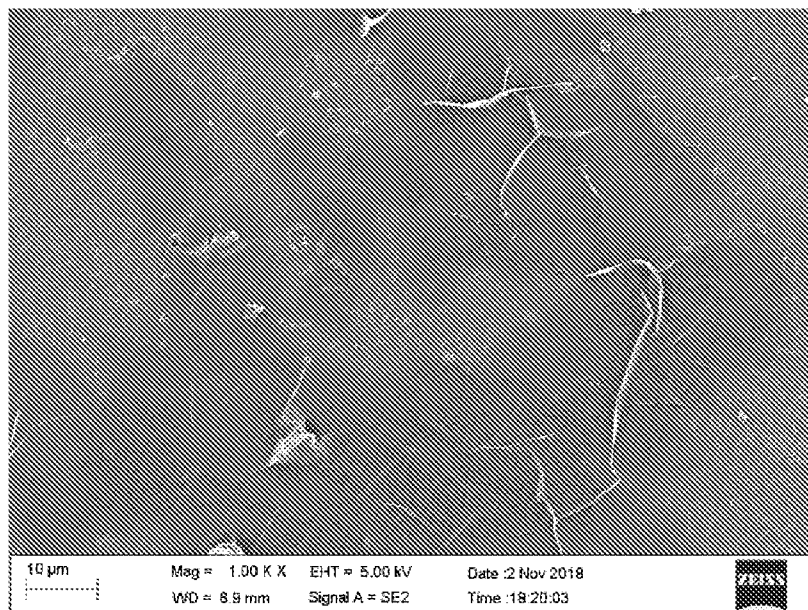


图 1

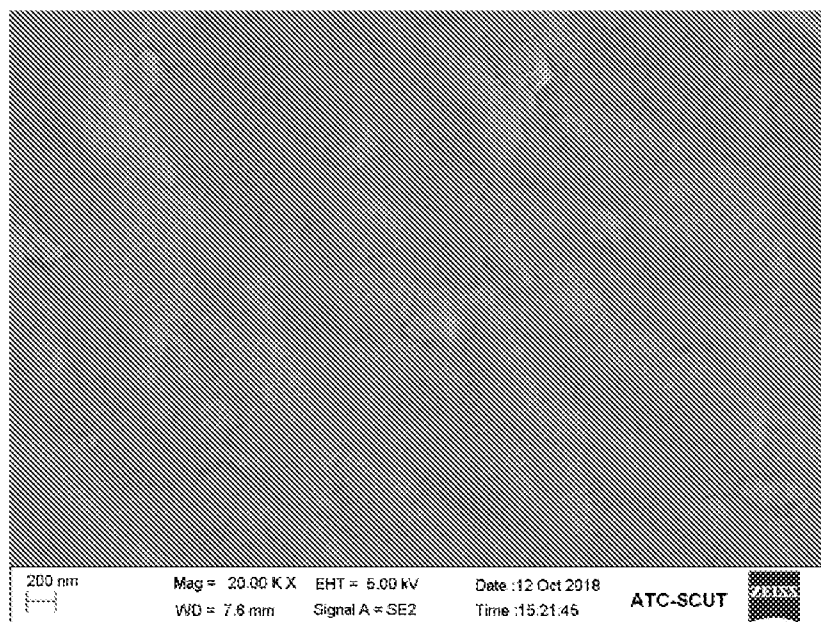


图 2a

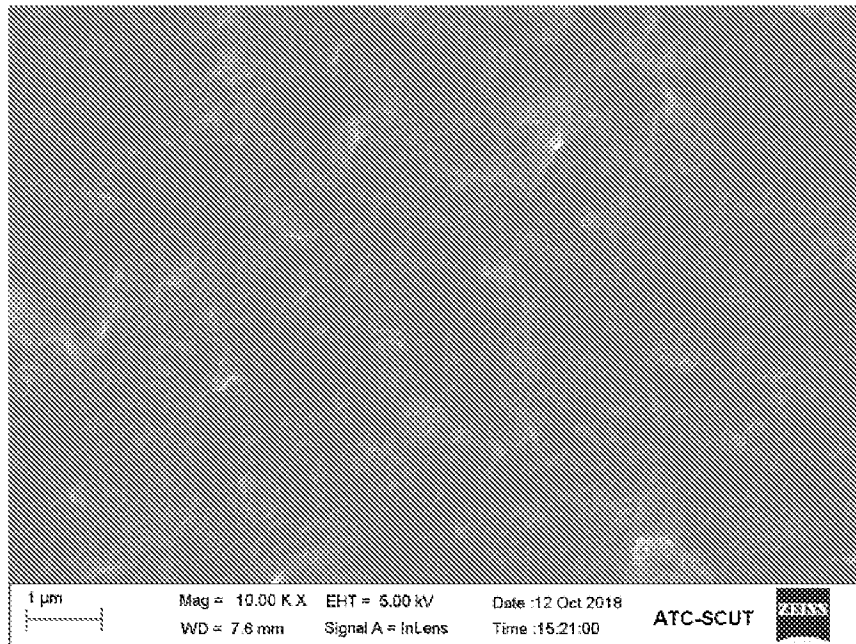


图 2b

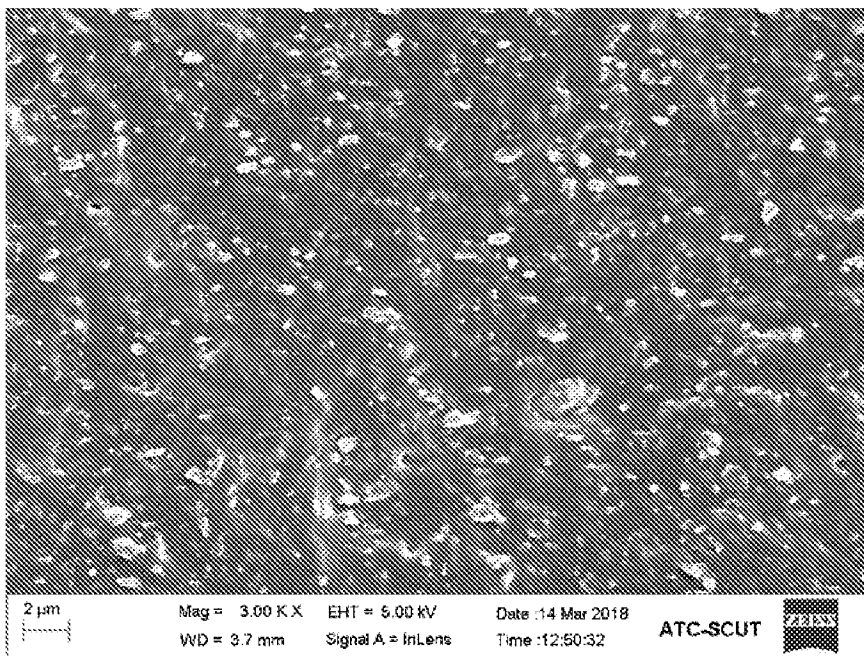


图 2c

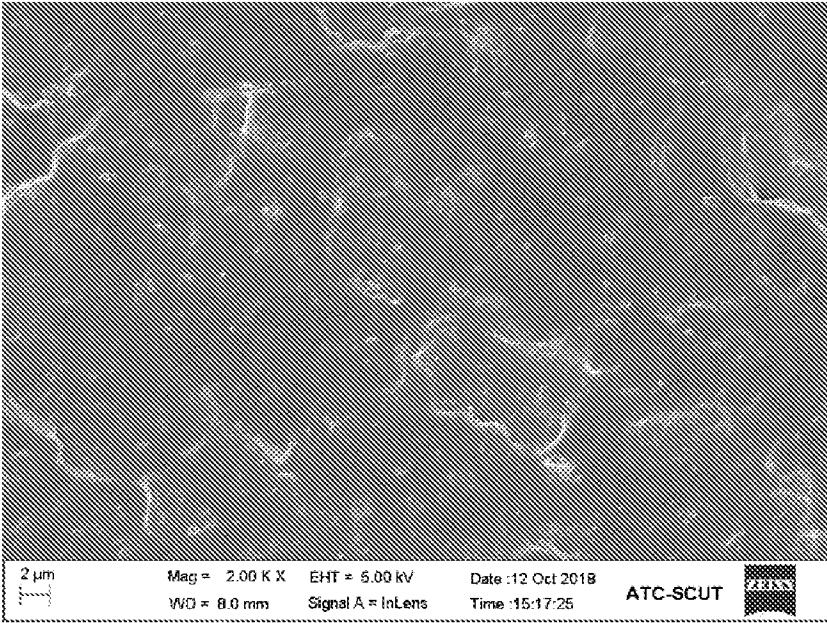


图 2d

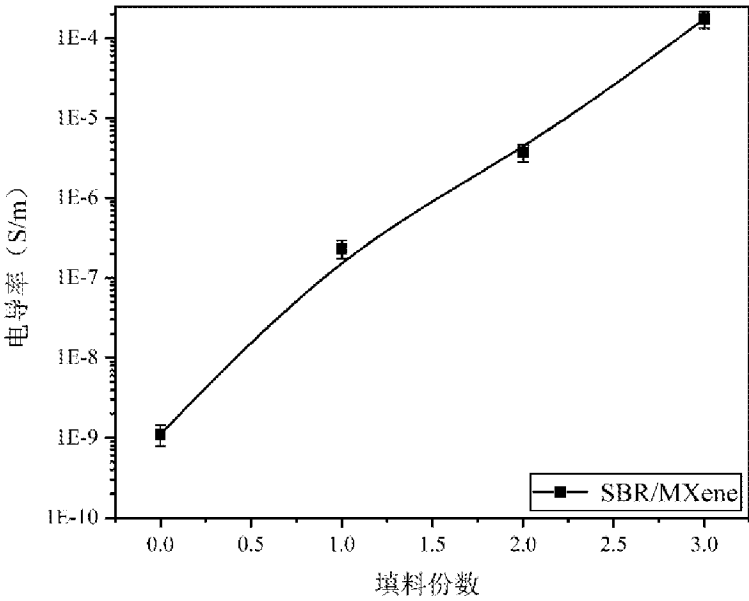


图 3

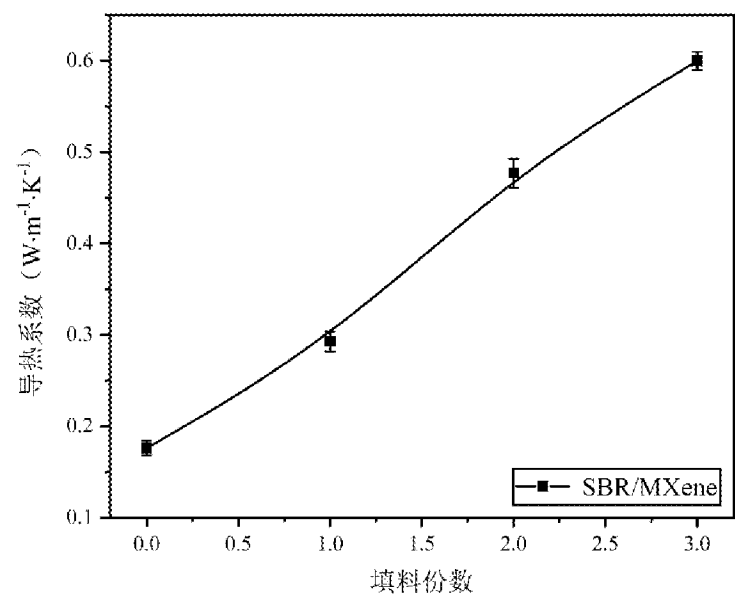


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/113501

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 9/06(2006.01)i; C08K 13/06(2006.01)i; C08K 9/00(2006.01)i; C08K 3/14(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)

C08K; C08L

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; CNTXT; DWPI; SIPOABS; CNKI: 丁苯, MXENE, 丁苯乳胶, 橡胶, 抗静电, 导热, rubber, styrene, butadiene, antistatic, thermal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109734976 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 10 May 2019 (2019-05-10) see entire document	1-10
X	CN 108610511 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 02 October 2018 (2018-10-02) see table 1, and embodiment 1	1-10
A	CN 110272611 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 24 September 2019 (2019-09-24) see entire document	1-10
A	KR 20180014997 A (CHOI, J.H. et al.) 12 February 2018 (2018-02-12) see entire document	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

16 December 2019

Date of mailing of the international search report

27 December 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration
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/CN2019/113501

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109734976	A	10 May 2019	None			
CN	108610511	A	02 October 2018	WO	2019205546	A1	31 October 2019
CN	110272611	A	24 September 2019	None			
KR	20180014997	A	12 February 2018	KR	101843795	B1	02 April 2018

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/113501

A. 主题的分类 C08L 9/06(2006.01)i; C08K 13/06(2006.01)i; C08K 9/00(2006.01)i; C08K 3/14(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) C08K; C08L 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;CNTXT;DWPI;SIPOABS;CNKI:丁苯, MXENE, 丁苯乳胶, 橡胶, 抗静电, 导热, rubber, styrene, butadiene, antistatic, thermal																	
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 109734976 A (华南理工大学) 2019年 5月 10日 (2019 - 05 - 10) 参见全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 108610511 A (华南理工大学) 2018年 10月 2日 (2018 - 10 - 02) 参见表1, 实施例1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 110272611 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2019年 9月 24日 (2019 - 09 - 24) 参见全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 20180014997 A (CHOI JIN H0等) 2018年 2月 12日 (2018 - 02 - 12) 参见全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 109734976 A (华南理工大学) 2019年 5月 10日 (2019 - 05 - 10) 参见全文	1-10	X	CN 108610511 A (华南理工大学) 2018年 10月 2日 (2018 - 10 - 02) 参见表1, 实施例1	1-10	A	CN 110272611 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2019年 9月 24日 (2019 - 09 - 24) 参见全文	1-10	A	KR 20180014997 A (CHOI JIN H0等) 2018年 2月 12日 (2018 - 02 - 12) 参见全文	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
PX	CN 109734976 A (华南理工大学) 2019年 5月 10日 (2019 - 05 - 10) 参见全文	1-10															
X	CN 108610511 A (华南理工大学) 2018年 10月 2日 (2018 - 10 - 02) 参见表1, 实施例1	1-10															
A	CN 110272611 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2019年 9月 24日 (2019 - 09 - 24) 参见全文	1-10															
A	KR 20180014997 A (CHOI JIN H0等) 2018年 2月 12日 (2018 - 02 - 12) 参见全文	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 2019年 12月 16日		国际检索报告邮寄日期 2019年 12月 27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 李宗剑 电话号码 010-62084385															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/113501

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	109734976	A	2019年 5月 10日	无			
CN	108610511	A	2018年 10月 2日	W0	2019205546	A1	2019年 10月 31日
CN	110272611	A	2019年 9月 24日	无			
KR	20180014997	A	2018年 2月 12日	KR	101843795	B1	2018年 4月 2日