

(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 12 月 8 日 (08.12.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/192242 A1

- (51) 国际专利分类号:
B22F 1/02 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/090008
- (22) 国际申请日: 2015 年 9 月 18 日 (18.09.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510287999.7 2015 年 5 月 29 日 (29.05.2015) 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: 李超禹 (LI, Chaoyu); 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号卢嘉锡楼 456 室, Fujian 361005 (CN)。 蒙萌 (MENG, Meng); 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号卢嘉锡楼 456 室, Fujian 361005 (CN)。 刘国坤 (LIU, Guokun); 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号卢嘉锡楼 456 室, Fujian 361005 (CN)。 李剑锋 (LI, Jianfeng); 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号卢嘉锡楼 456 室, Fujian 361005 (CN)。 田中群 (TIAN, Zhongqun); 中

国福建省厦门市思明区思明南路 422 号卢嘉锡楼 456 室, Fujian 361005 (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., LT.-D. XIAMEN); 中国福建省厦门市思明区软件园二期望海路 23 号之三 606 室, 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, 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,

[见续页]

(54) Title: METHOD OF SYNTHESIZING CONTROLLABLE SHELL-ISOLATED SILVER NANOPARTICLE

(54) 发明名称: 一种可控壳层隔绝银纳米粒子的合成方法

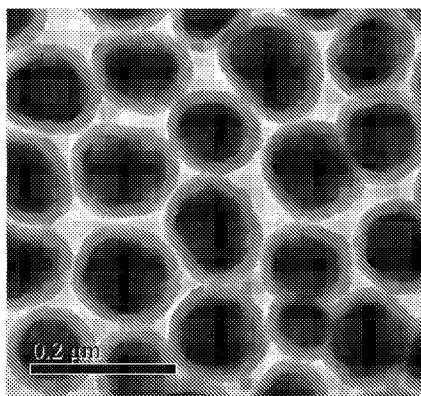


图 4

(57) Abstract: A method of synthesizing controllable shell-isolated silver nanoparticles. The controllable shell-isolated silver nanoparticle has a silver nanoparticle of 20-300 nm as a core, and the core is coated with compact and uniform silicon dioxide as the outer shell, wherein the silicon dioxide shell thereof is adjustable in a range of 1-30 nm. The method comprises the following steps: (1) synthesizing gold nanoparticles having a particle diameter of 8-20 nm; (2) synthesizing silver nanoparticles having a particle diameter of 20-300 nm; and (3) coating, on the surface of the silver nanoparticles having the particle diameter synthesized in step (2), a silicon dioxide shell of 1-30 nm. In the silicon dioxide-coated silver nanoparticles obtained by the method of synthesizing controllable shell-isolated silver nanoparticles, the shell is formed by silicon dioxide having chemical inertness, electrical insulation and optical transparency, and is ultra-thin and compact.

(57) 摘要: 一种可控壳层隔绝银纳米粒子的合成方法, 可控壳层隔绝银纳米粒子以 20-300 nm 银纳米粒子为内核, 包覆致密、均匀的二氧化硅为外壳, 其二氧化硅壳层在 1-30 nm 范围内可调, 方法包括以下步骤: 1) 合成粒径为 8-20 nm 的金纳米粒子; 2) 合成粒径为 20-300 nm 的银纳米粒子;

3) 在步骤 2) 中所合成粒径为银纳米粒子表面包覆 1-30 nm 的二氧化硅壳层。由可控壳层隔绝银纳米粒子的合成方法得到的二氧化硅包银纳米粒子, 壳层由具有化学惰性、电学绝缘以及光学透明的二氧化硅组成, 而且极薄、致密。



WO 2016/192242 A1



RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, **本国际公布:**

CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, — 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。
TG)。

一种可控壳层隔绝银纳米粒子的合成方法

技术领域

本发明涉及一种核壳结构银纳米粒子的壳层包覆方法，尤其是涉及一种用极薄壳层隔绝银纳米粒子的合成方法学。

背景技术

20 世纪末开始，纳米技术出现飞速发展，对纳米科学中表面等离子体共振理论的研究愈发深入，具有不同粒径、形貌的贵金属（金、银、铜）纳米粒子，被广泛研究，并作为表面增强拉曼光谱的活性基底。在以往的传统技术中，是在拉曼光谱基底上通过电化学或物理方法沉积以及组装贵金属纳米颗粒，以此得到较强的电磁场增强因子，但是在现实实验中不可避免地出现几个影响真实信息的因素：（探针）分子接触、溶液接触、电子学接触。在 2010 年时，田中群教授课题组提出了壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱(SHINERS)的技术，用惰性的二氧化硅或者氧化铝壳层包覆在金纳米粒子外部，这样可以防止上述的影响因素的同时，亦获得较高的局域电磁场增强因子。（Li, J. *et al.* Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy. *Nature* **464**, 392-395 (2010)）但是对于金纳米粒子而言，因为在 530 nm 左右出现带间跃迁，只能在红光波段（>530 nm）得到有效的电磁场增强；另外，因为金属介电函数的色散关系，电磁场增强因子还有待进一步提高。然后，银在更大的波长范围下，具有更高的表面等离子体共振效率。因此，若将银纳米颗粒取代金，作为壳层隔绝纳米粒子的金属内核，那将进一步拓展该方法学在光谱学、催化等领域中的应用。但是，在传统的化学法合成中，难以在没有强吸附的表面保护剂存在下，得到具有较高形貌均一性的银纳米颗粒，而且强吸附的表面保护剂不利于后续的壳层包覆以及电化学实验。现有方法得到的二氧化硅包银纳米粒子分别存在壳层不致密、单分散性差、强吸附表面活性剂影响，等等，而且因为实验反应周期较长（通常一天以上），容易空气中杂质污染，在银表面形成较厚的氧化物/硫化物层。

发明内容

本发明的目的旨在针对上述合成方法学中的不足，提供一种金属内核-银纳米粒子单分散性高，壳层致密、均一性好，简单易操作，周期短的壳层隔绝银纳米粒子的合成方法。

本发明的技术方案如下：

可控壳层隔绝银纳米粒子的合成方法，所述的可控壳层隔绝银纳米粒子以 20~300 nm 银纳米粒子为内核，包覆上的二氧化硅为外壳，其二氧化硅壳层在 1~30 nm 范围内，其寿命长达 16 个月，寿命期衰减不超过 20%，方法包括以下步骤：

- 1) 合成粒径为 8~20nm 的金纳米粒子：
- 2) 合成粒径为 20~300 nm 的银纳米粒子：
- 3) 在步骤 2) 中所合成粒径为银纳米粒子表面包覆上 1~30 nm 的二氧化硅壳层：

取步骤 2) 中合成得到银纳米粒子溶胶用超纯水稀释 1~10 倍，加入烧瓶中，再分别加入硅烷溶液至终浓度 0.01~0.05mM，硼氢化钠溶液或抗坏血酸、草酸中的至少一种至终浓度 4~6M 以及硅酸钠或者正硅酸乙酯溶液至终浓度 0.01~0.2 wt%，并调节反应溶液的 pH 至 9.2~9.7；搅拌均匀后，移入 100℃ 水浴中 50~70 min，之后再转入 50~70℃ 水浴中，控制反应时间可以得到不同壳层厚度的二氧化硅壳层。

在步骤 1) 中，合成 8-20 nm 粒径金纳米颗粒可以采用如下具体方法：

50 ml 的氯金酸溶液 0.2~0.3M，加热回流后，加入柠檬酸钠溶液 0.5~2 wt%，继续回流 0.5~2 小时，冷却后，得到粒径为 8~20 nm 的金种子溶胶。

在步骤 2) 中，合成 52~96 nm 粒径银纳米颗粒可以采用如下具体方法：

将步骤 1) 中得到 8~20 nm 金种子溶胶用超纯水稀释，然后分别加入抗坏血酸至终浓度 1.5~2M 以及柠檬酸钠溶液至终浓度 0.01~0.06 wt%，再慢速滴加入高氯酸银溶液至终浓度 1~2M；滴加结束后避光放置 6~10 小时使反应完全，根据加入高氯酸银的量的不同可以控制合成 20~300 nm 的银纳米球。

在前述步骤中，所述的慢速优选为每分钟 1~10 滴。

在本发明的较佳实施例中，步骤 3) 所述的硅烷偶联剂优选包括（3-氨丙基）三乙氧基硅烷、甲氧基氨基硅烷、乙氧基巯基硅烷、甲氧基巯基硅烷中的至少一种。

在本发明的较佳实施例中，步骤 3) 采用酸来调节 pH，所述的酸优选包括硫酸、盐酸、碳酸、磷酸中的至少一种。

在本发明的较佳实施例中，所述作为内核的银纳米粒子优选为 56~92 nm。

在本发明的较佳实施例中，二氧化硅壳层厚度优选为 2~20 nm。

在本发明的较佳实施例中，步骤（3）中，50~70℃水浴时间为 10 min~150 min。

一种壳层隔绝银纳米粒子，所述的可控壳层隔绝银纳米粒子以 20~300 nm 银纳米粒子为内核，包覆上致密、均匀的二氧化硅为外壳，其二氧化硅壳层在 1~30 nm 范围内可调；作为拉曼活性基底，在 16 个月以上，表面增强性能都能保持在 80%以上。

前述的可控壳层隔绝银纳米粒子的应用，其用于拉曼光谱检测。

与传统的合成方法相比，本发明具有以下突出的优点和技术效果：

1) 本发明得到的二氧化硅包银纳米粒子，壳层由具有化学惰性、电学绝缘以及光学透明的二氧化硅组成，而且极薄、致密；

2) 本发明所使用合成方法中，时间短，操作简单，重复性高，避免使用会对后续实验造成影响的强吸附试剂；

3) 本发明中得到纳米粒子，壳层厚度可以从 1 nm 到 30 nm 进行调节，可以分别适用于局域电磁场增强表面增强拉曼实验（1~10 nm）以及表面增强荧光实验（5~20 nm），具有广泛的应用前景。

4) 在合成过程中，对银纳米粒子表面吸附的银离子或银氧化物等杂质进行预处理，有效消除了这些杂质对壳层包覆时的影响。使得本发明得到的 Ag@SiO₂ 纳米粒子，即使存放时间超过 1 年，甚至超过 16 个月，仍然具有 80%的拉曼增强能力。

附图说明

图 1 为实施例 1 中合成的 16 nm 粒径的金种子扫描电镜图，在图 1 中，标尺为 100 nm。

图 2 为实施例 2 中合成的 96 nm 粒径的银纳米球的扫描电镜图，在图 2 中，标尺为 500 nm。

图 3 为实施例 3 中合成的二氧化硅包银的透射电镜图，二氧化硅壳层为~2 nm，在图 3 中，标尺为 50 nm。

图 4 为实施例 4 中合成的二氧化硅包银的透射电镜图，二氧化硅壳层为~20

nm, 在图 4 中, 标尺为 200 nm

图 5 为实施例 5 所合成 4 nm 二氧化硅壳层包覆 96 nm 银纳米球的 Ag@SiO₂ 纳米粒子分别在平滑银电极上 (a) 以及硅片上 (b) 得到的 10 mM 吡啶分子的拉曼信号。图 6 中, 横坐标为 Raman shift/cm⁻¹ 单位, 纵坐标为对时间、功率归一化后的光谱强度单位, 纵轴光谱强度标尺为 1000 cps • mW⁻¹。(a) 中使用 532 nm 激光, 1.5 mW 功率, 积分时间 1 s, 表明所合成的 Ag@SiO₂ 纳米粒子在银表面有较强的拉曼增强活性; (b) 中使用 532 m 激光, 1.4 mW 功率, 积分时间 1s, 在基底上任意选择 20 个以上点采集信号做平均值, 表明所合成的纳米粒子表面所包覆的二氧化硅壳层是致密的, 对银内核具有良好的隔绝保护性能。

图 6 为实施例 5 所合成 4 nm 二氧化硅壳层包覆 96 nm 银纳米球的 Ag@SiO₂ 纳米粒子性能寿命曲线。具体实施方式为该方法所合成 4 nm 二氧化硅壳层包覆 96 nm 银纳米球的 Ag@SiO₂ 纳米粒子分别在平滑银电极上, 以 10 mM 吡啶为探针分子, 对吡啶的 ν_1 振动模表征拉曼增强能力, 将各个时间段的强度对新鲜制得的样品做归一化, 表明在长时间内 (16 个月以上), 表面增强性能都能保持在 80% 以上, 说明本发明得到的纳米粒子具有极高的实际应用价值。

具体实施方式

实施例 1: 金种子的具体合成步骤。50 ml 的氯金酸溶液 (0.24 mM), 加热回流后, 加入 1.5 ml 质量分数为 1% wt. 的柠檬酸钠溶液, 继续回流 1 小时, 冷却后, 得到粒径为 16 nm 的金种子溶胶, 颜色呈现酒红色, 取 1.5 ml 溶胶移入离心管中, 以 10000 rpm 转速进行离心, 离心时间 10min, 去除母液后再以超纯水进行洗涤离心, 得到浓缩液后滴在干净硅片上, 进行扫描电镜拍摄, 得到图 1。

实施例 2: 96 nm 粒径银纳米内核的具体合成步骤。将实施例 1 中所得到的金种子溶胶稀释 45 倍, 然后分别加入抗坏血酸以及柠檬酸钠溶液, 两者最终浓度分别为 1.873 mM 以及 0.033 % wt. 再以 0.08 ml/min 的滴加速度, 慢速滴加入高氯酸银溶液, 其最终浓度为 1.248 mM。滴加结束后避光放置 8 小时使反应完全, 最后得到粒径为 96 nm 的银纳米球, 溶胶颜色呈泛红乳白色。取 1.5 ml 溶胶移入离心管中, 以 5000 rpm 转速进行离心, 离心时间 10 min, 去除母液后再以超纯水进行洗涤离心, 得到浓缩液后滴在干净硅片上, 进行扫描电镜拍摄, 得到

图 2。

实施例 3: 在粒径为 96 nm 的银纳米粒子表面包覆上 4 nm 的二氧化硅壳层。

取实施例 2 中合成得到银纳米粒子溶胶用超纯水稀释 1 倍, 加入圆底烧瓶中, 再分别加入 (3-氨丙基) 三乙氧基硅烷溶液, 硼氢化钠溶液以及硅酸钠溶液, 最后浓度分别为 0.026 mM, 5 mM 以及 0.054 % wt.。并用硫酸溶液调节 pH 值在 9.2。搅拌均匀后, 移入 100°C 水浴中, 60 min 后再移入 60°C 水浴中, 5 min 后得到 4 nm 壳层厚度的二氧化硅包银纳米粒子, 溶胶颜色为泛红乳白色。取 1.5 ml 溶胶立即进行冷去, 然后移入离心管中, 以 5000 rpm 转速进行离心, 离心时间 10 min, 去除母液后再以超纯水进行洗涤离心, 得到浓缩液, 并稀释到 1 ml, 之后滴在透射铜网上, 进行透射电镜拍摄, 得到图 3。

实施例 4: 在粒径为 96 nm 的银纳米粒子表面包覆上 20 nm 的二氧化硅壳层。

取实施例 2 中合成得到银纳米粒子溶胶用超纯水稀释 10 倍, 加入圆底烧瓶中, 再分别加入 (3-氨丙基) 三乙氧基硅烷溶液, 硼氢化钠溶液以及硅酸钠溶液, 最后浓度分别为 0.02 mM, 5.5 mM 以及 0.054 % wt.。并用硫酸溶液调节 pH 值在 9.7。搅拌均匀后, 移入 100°C 水浴中, 60 min 后再转入 60°C 水浴中, 150 min 后分别得到 20 nm 壳层厚度的二氧化硅包银纳米粒子, 溶胶颜色为泛红乳白色。取 1.5 ml 溶胶立即进行冷去, 然后移入离心管中, 以 5000 rpm 转速进行离心, 离心时间 10 min, 去除母液后再以超纯水进行洗涤离心, 得到浓缩液, 并稀释到 1 ml, 之后滴在透射铜网上, 进行透射电镜拍摄, 得到图 4。

实施例 5: 将得到的 4 nm 二氧化硅壳层包覆 96 nm 银纳米球的 Ag@SiO₂ 纳米粒子进行增强以及针孔测试。将银电极分别用 1 以及 0.3 μm 规格的氧化铝粉末进行抛光, 对其表面超声清洗干净后, 取 10 μl 实施例 3 中得到的稀释溶胶液, 滴在光滑银电极表面, 放在真空干燥器中抽干, 之后滴上 50 μl 10 mM 的吡啶溶液, 再盖上洗净的玻璃窗片, 进行拉曼测试。测试激光为 532 nm, 功率为 1.5 mW, 采集时间 1 s。在基底上对 10 个以上任意采集点得到的信号进行平均后, 得到图 5 中的 (a)。得到了具有较好信噪比的吡啶 ν₁ 以及 ν₁₂ 振动模信号, 表明该粒子具有较强的隔绝纳米粒子增强拉曼信号能力。在针孔测试中, 取实施例 3 中离心得到的浓缩液, 滴在洗净的硅片上, 放在真空干燥器中抽干, 再滴上 50 μl 10 mM 的吡啶溶液, 并盖上玻璃窗片, 进行拉曼测试实验。测试激光为 532 nm, 功率

为 1.4 mW，采集时间 1 s。在基底上对 20 个以上任意采集点得到的信号进行平均后，得到图 5 中的 (b)。所得光谱未发现吡啶的特征振动峰，表明该粒子所包覆的二氧化硅壳层致密，能够保护银内核粒子不受到探针分子的干扰。

实施例 6：以实施例 5 中测试平滑银电极上增强能力的方法，分别对不同存放时间的 4 nm 二氧化硅壳层包覆 96 nm 银纳米球的 Ag@SiO₂ 纳米粒子进行增强测试。存放时间依次为新鲜合成，存放 1 周，存放半个月，存放 1 个月，存放 16 个月。测试条件都为：激光为 532 nm，功率为 1.5 mW，采集时间 1s。在基底上对 10 个或以上任意采集点得到的信号进行平均后，得到图 6 中的曲线。

工业实用性

本发明的可控壳层隔绝银纳米粒子可以分别适用于局域电磁场增强表面增强拉曼实验（1~10 nm）以及表面增强荧光实验（5~20 nm），具有广泛的应用前景。

权 利 要 求 书

1. 可控壳层隔绝银纳米粒子的合成方法，其特征在于，所述的可控壳层隔绝银纳米粒子以 20~300 nm 银纳米粒子为内核，包覆上的二氧化硅为外壳，其二氧化硅壳层在 1~30 nm 范围内，方法包括以下步骤：

- 1) 合成粒径为 8~20nm 的金纳米粒子；
- 2) 合成粒径为 20~300 nm 的银纳米粒子；
- 3) 在步骤 2) 中所合成粒径为银纳米粒子表面包覆上 1~30 nm 的二氧化硅壳层：

取步骤 2) 中合成得到银纳米粒子溶胶用超纯水稀释 1~10 倍，加入烧瓶中，再分别加入硅烷偶联剂溶液至终浓度 0.01~0.05mM，硼氢化钠溶液或抗坏血酸或草酸至终浓度 4~6M，以及硅酸钠或正硅酸乙酯溶液至终浓度 0.01~0.2 wt %，并调节反应溶液的 pH 至 9.2~9.7；搅拌均匀后，移入 100℃水浴中 50~70 min，之后再转入 50~70℃水浴中，控制反应时间得到不同壳层厚度的二氧化硅壳层。

2. 如权利要求 1 所述的可控壳层隔绝银纳米粒子的合成方法，其特征在于：在步骤 1) 中，所合成的 8~20 nm 粒径金纳米颗粒的具体方法为：

50 ml 的氯金酸溶液 0.2~0.3M，加热回流后，加入柠檬酸钠溶液 0.5~2 wt %，继续回流 0.5~2 小时，冷却后，得到粒径为 8~20 nm 的金种子溶胶。

3. 如权利要求 2 所述的可控壳层隔绝银纳米粒子的合成方法，其特征在于：在步骤 2) 中，所合成的 52~96 nm 粒径银纳米颗粒的具体方法为：

将步骤 1) 中得到 8~20 nm 金种子溶胶用超纯水稀释，然后分别加入抗坏血酸至终浓度 1.5~2M 以及柠檬酸钠溶液至终浓度 0.01~0.06 wt%，再慢速滴加入高氯酸银溶液至终浓度 1~2M；滴加结束后避光放置 6~10 小时使反应完全，根据加入高氯酸银的量的不同控制合成 20~300 nm 的银纳米球。

4. 如权利要求 1 所述的可控壳层隔绝银纳米粒子的合成方法，其特征在于：步骤 3) 所述的硅烷偶联剂包括 (3-氨丙基) 三乙氧基硅烷、甲氧基氨基硅烷、乙氧基巯基硅烷、甲氧基巯基硅烷中的至少一种。

5. 如权利要求 1 所述的可控壳层隔绝银纳米粒子的合成方法，其特征在于：步骤 3) 采用酸来调节 pH，所述的酸包括硫酸、盐酸、碳酸、磷酸中的至少一

种。

6. 如权利要求 1 所述的可控壳层隔绝银纳米粒子的合成方法,其特征在于:内核银纳米粒子为 56~92 nm。

7. 如权利要求 1 所述的可控壳层隔绝银纳米粒子的合成方法,其特征在于:二氧化硅壳层厚度为 2~20 nm。

8. 如权利要求 1 所述的可控壳层隔绝银纳米粒子的合成方法,其特征在于:步骤(3)中, 50~70℃水浴时间为 10 min~150 min。

9. 一种壳层隔绝银纳米粒子,其特征在于,所述的可控壳层隔绝银纳米粒子以 20~300 nm 银纳米粒子为内核,包覆上的二氧化硅为外壳,其二氧化硅壳层在 1~30 nm 范围内可调;作为拉曼活性基底。

10. 如权利要求 9 所述的可控壳层隔绝银纳米粒子的应用,其用于拉曼光谱检测。

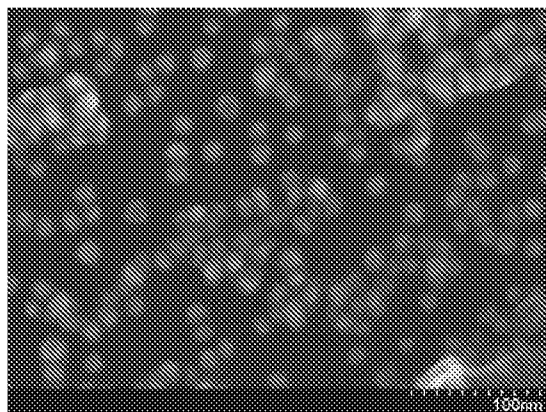


图 1

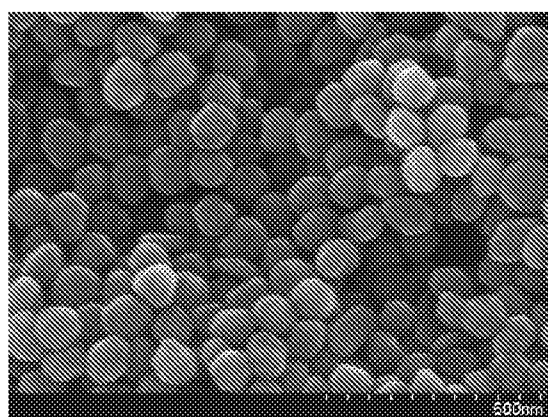


图 2

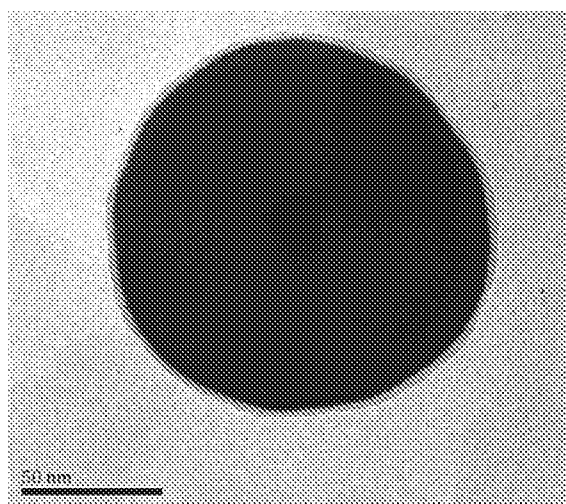


图 3

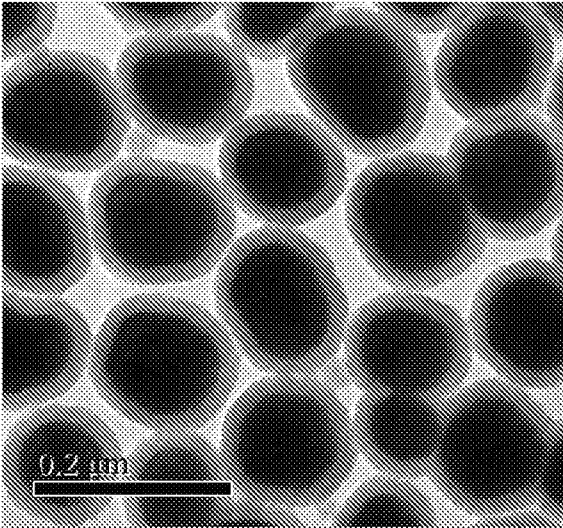


图 4

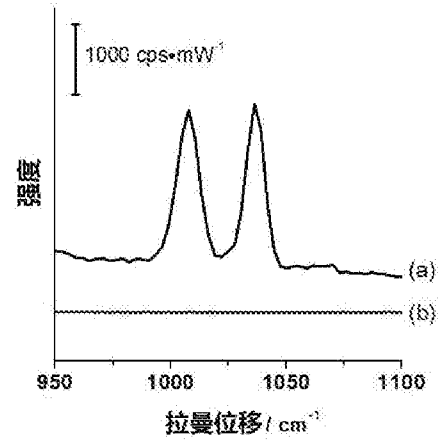


图 5

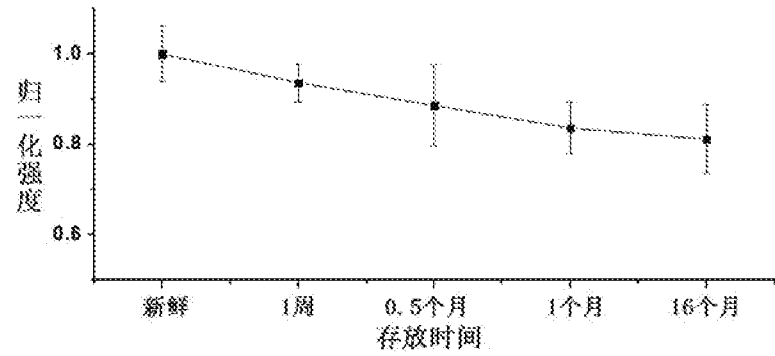


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/090008

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F 1/02 (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)

B22F; G01N; B82Y

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, YEN, CNKI: silicon oxide silver, nanometer, nm, shell, silicon, dioxide, coat

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 104827029 A (XIAMEN UNIVERSITY), 12 August 2015 (12.08.2015), description, paragraphs 33-40, and figures 1-6	1-10
X	CN 101069930 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY), 14 November 2007 (14.11.2007), description, page 1, lines 20-22 and page 4, lines 6-7	9, 10
A	CN 101069930 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY), 14 November 2007 (14.11.2007), the whole document	1-8
A	JP 2005097677 A (SUMITOMO METAL MINING CO), 14 April 2005 (14.04.2005), the whole document	1-10
A	CN 101306468 A (ZHEJIANG NORMAL UNIVERSITY), 19 November 2008 (19.11.2008), the whole document	1-10

☐ 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 23 February 2016 (23.02.2016)	Date of mailing of the international search report 09 March 2016 (09.03.2016)
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 SUN, Li Telephone No.: (86-10) 62085456

International application No.
PCT/CN2015/090008

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

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2015/090008

A. 主题的分类

B22F 1/02 (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)

B22F; G01N; B82Y

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, VEN, CNKI: 银, 纳米, 壳, 二氧化硅, 包覆 silver, nanometer, nm, shell, silicon, dioxide, coat

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 104827029 A (厦门大学) 2015年 8月 12日 (2015 - 08 - 12) 说明书第33段至第40段以及附图1-6	1-10
X	CN 101069930 A (北京化工大学) 2007年 11月 14日 (2007 - 11 - 14) 说明书第1页第20行至第22行, 第4页第6行至第7行	9, 10
A	CN 101069930 A (北京化工大学) 2007年 11月 14日 (2007 - 11 - 14) 全文	1-8
A	JP 2005097677 A (SUMITOMO METAL MINING CO) 2005年 4月 14日 (2005 - 04 - 14) 全文	1-10
A	CN 101306468 A (浙江师范大学) 2008年 11月 19日 (2008 - 11 - 19) 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

2016年 2月 23日

国际检索报告邮寄日期

2016年 3月 9日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

孙力

传真号 (86-10) 62019451

电话号码 (86-10) 62085456

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2015/090008

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	104827029	A	2015年 8月 12日	无			
CN	101069930	A	2007年 11月 14日	CN	100482385	C	2009年 4月 29日
JP	2005097677	A	2005年 4月 14日	JP	4433743	B2	2010年 3月 17日
CN	101306468	A	2008年 11月 19日	无			

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)