

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B22F 9/24

B82B 3/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01140157.5

[43]公开日 2002年7月17日

[11]公开号 CN 1358596A

[22]申请日 2001.11.28 [21]申请号 01140157.5

[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72]发明人 金永东 董绍俊

[74]专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

代理人 曹桂珍

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 6 页

[54]发明名称 银-金核-壳纳米粒子二维介观分形聚集体的制备方法

[57]摘要

本发明属于银-金核-壳纳米粒子二维介观分形聚集体的制备方法。该方法主要基于表面带芒刺结构的银-金核-壳纳米粒子在水和空气界面的扩散受限聚集(DLA)。该法使用了颗粒直径范围在 15-75nm 的不同银纳米粒子作为成核粒子,在加热溶液中以 $\text{HAuCl}_4/\text{NH}_2\text{OH}$ 体系为成壳试剂。该法制备银-金核-壳纳米粒子二维介观分形聚集体,不仅操作简单、快速、重现性好,且分形结构及尺寸可通过控制反应溶液的浓度及反应时间得以精细调节。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1、一种银-金核-壳纳米粒子二维介观分形聚集体的制备方法，其步骤如下：

- 用柠檬酸钠还原法合成颗粒直径不同银溶胶；
- 制备 NH_2OH 和 HAuCl_4 的混合成壳试剂；
- 银溶胶在搅拌下迅速加入制备的成壳试剂；
- 加热反应溶液至沸腾，并保持沸腾 3-10min，自然冷却至室温；

所述柠檬酸钠还原法中 AgNO_3 的反应浓度为 0.2mM；

所述柠檬酸钠还原法中 AgNO_3 和柠檬酸钠的摩尔比在 1:0.5-2；

所述成壳试剂中 NH_2OH 的浓度为 0.02M，加入量为 0.10ml； HAuCl_4 的浓度为 0.1% (w/v)，加入量为 0.10-1.0ml。

2、如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述银溶胶的颗粒直径范围为 10-75nm，合成的双金属复合粒子为表面带芒刺结构的银-金核-壳纳米粒子。

3、如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述加热反应溶液至沸腾时，银溶胶在水和空气界面的扩散受限聚集(DLA)，分形聚集体的尺寸为毫米至厘米级。

说 明 书

银-金核-壳纳米粒子二维介观分形聚集体的制备方法

技术领域：本发明属于银-金核-壳纳米粒子二维介观分形聚集体的制备方法。

背景技术：颗粒单分散纳米晶有序组装体所具有的光、电、磁特性越来越成为人们研究的热点课题。控制这些纳米晶的空间排列常常导致产生一些化学、机械、光、电性质完全不同于单个纳米晶的新材料。最近，金属纳米粒子分形聚集体引起了人们极大的关注，因为这些分形聚集体中普遍存在的局域动态激发特性在许多物理过程中都扮演着重要的角色 (D. P. Tsai, J. Kovacs, et al. Phys. Rev. Lett. 1994, 72, 4149-4152 and references therein)。尤其是，局域的共振偶极本征方式能使许多光学效应得到显著的增强，例如拉曼散射增强，等等。初步的研究结果显示这类金属纳米晶分形聚集体将具有一些有意义的应用前景，尤其在未来的纳米光学方面。然而，由于制备真正意义上的二维金属纳米粒子分形聚集体相当困难，与大量的理论工作相比，这方面的实验工作相当稀少。在报导的这些研究中，金属纳米粒子分形聚集体的制备是通过在溶液中加入吸附剂，如 2, 3-二氮杂萘、吡啶或明胶而获得。严格地讲，这些聚集体在溶液中是三维的，在样品干燥过程中坍塌成二维结构。此外，

在表征时，溶液样品滴加在铜网上任其干燥的过程中也伴随着另外的聚集发生，使得分形聚集体结构定义复杂。

发明内容：本发明的目的是提供一种真正二维意义上的银-金核-壳纳米粒子二维介观分形聚集体的制备方法。该方法主要基于表面带芒刺结构的银-金核-壳纳米粒子（银核，金壳）在水和空气界面的扩散受限聚集(diffusion-limited aggregation, DLA)。该法制备银-金核-壳纳米粒子二维介观分形聚集体，不仅操作简单、快速、重现性好，且分形结构可通过控制反应溶液的浓度及反应时间得以精细调节。

本发明中我们使用了颗粒直径范围在 10-75 nm 的不同大小的银纳米粒子作为成核粒子，在溶液中以 $\text{HAuCl}_4/\text{NH}_2\text{OH}$ 体系为成壳试剂。通过加热反应溶液，逐渐生成表面带芒刺结构的银-金核-壳纳米粒子。复合粒子的核/壳尺寸大小可以通过调节体系中的银/金比例而实现。控制加热时间，可使表面带芒刺结构的银-金核-壳纳米粒子上浮，并在水和空气界面快速无规行走，由扩散受限聚集（DLA）定义而形成尺寸在毫米至厘米之间的介观分形聚集体。且分形聚集体中相邻粒子之间因金的进一步沉积而粘连成为一个稳固的整体。控制反应聚集时间，可有效地调节分形聚集体的尺寸大小。另外，改变成壳试剂的浓度可以有效地调节分形精细结构。

本发明先用柠檬酸钠还原法合成颗粒直径范围在 10-75 nm 的不同银溶胶。控制 AgNO_3 的反应浓度在 0.2 mM 以及 AgNO_3 和柠檬酸钠的摩

尔比在 1: 0.5-2, 制得颗粒直径范围在 10-75 nm 的不同银溶胶。取 5 ml 新制备的银溶胶, 用水稀成 10 ml, 在搅拌下迅速加入新制备的 0.10 ml 的 0.02 M NH_2OH 和 0.10-1.0ml 的 0.1% (w/v) HAuCl_4 的混合成壳试剂。加热反应溶液至沸, 保持沸腾 3-10 min, 停止加热后, 自然冷却至室温。大约在加热沸腾 3-7 min 后, 肉眼可见在水和空气界面出现一些细小的黑点, 这些小黑点迅速生长, 呈现出树枝状的分形图案。控制随后的加热时间在 2-3 min, 可以控制分形聚集体结构的尺寸在毫米至厘米之间, 附图 1 是放大倍数为 40 倍的光学显微镜图像。样品可用转移法移至适当的载体上进行研究, 如移至铜网上可直接用于透射电镜形貌观测。

本发明制备银-金核-壳纳米粒子二维介观分形聚集体, 不仅操作简便、重现性好, 更重要的是其分形结构由 DLA 定义, 且结构稳固, 并可通过改变反应条件得以微调。附图 2 是 $\text{bar}=100\text{ nm}$ 的电镜图像, 清晰可见纳米粒子扩散受限聚集的形成路径。另外, 所制备的纳米粒子分形聚集体其组成单元是具有带芒刺的银-金核-壳结构, 有望存在一些新的功能和应用。附图 3 是 $\text{bar}=100\text{ nm}$ 的电镜图像, 清晰可见带芒刺的银-金核-壳结构。值得一提的是, 该法经改善后, 可制备大面积的纳米粒子二维介观分形聚集体, 为未来在纳米光电器件上的应用奠定了实验基础。

具体实施方式:

实施例 1: 取 5 ml 颗粒直径以 15 nm 为主体的银溶胶, 用水稀

成 10 ml, 在搅拌下迅速加入新制备的 0.10 ml 的 0.02 M NH_2OH 和 0.10 ml 的 0.1% (w/v) HAuCl_4 的混合成壳试剂。加热反应溶液至沸, 保持沸腾 6 min, 停止加热后, 自然冷却至室温。大约在加热沸腾 3 min 后, 肉眼可见在水和空气界面出现一些细小的黑点, 这些小黑点迅速生长, 呈现出树枝状的分形图案。分形聚集体结构的尺寸在毫米至厘米之间。样品转移至铜网上直接用于透射电镜形貌观测, 呈分形定义的网状结构, 其中纳米粒子通过芒刺结构粘连成空隙较少的密集树枝状图案。

实施例 2: 取 5 ml 颗粒直径以 50 nm 为主体的银溶胶, 用水稀成 10 ml, 在搅拌下迅速加入新制备的 0.10 ml 的 0.02 M NH_2OH 和 0.10 ml 的 0.1% (w/v) HAuCl_4 的混合成壳试剂。加热反应溶液至沸, 保持沸腾 10 min, 停止加热后, 自然冷却至室温。大约在加热沸腾 7 min 后, 肉眼可见在水和空气界面出现一些细小的黑点, 这些小黑点迅速生长, 呈现出树枝状的分形图案。分形聚集体结构的尺寸在毫米至厘米之间。样品转移至铜网上直接用于透射电镜形貌观测, 呈分形定义的网状结构, 其中纳米粒子通过芒刺结构粘连成分支较少的树枝状图案。附图 4 是 $\bar{r}=100$ nm 的电镜图像, 清晰可见纳米粒子聚集体的树枝状分形图案。

实施例 3: 取 5 ml 颗粒直径以 50 nm 为主体的银溶胶, 用水稀成 10 ml, 在搅拌下迅速加入新制备的 0.10 ml 的 0.02 M NH_2OH 和 0.25 ml 的 0.1% (w/v) HAuCl_4 的混合成壳试剂。加热反应溶液至沸, 保

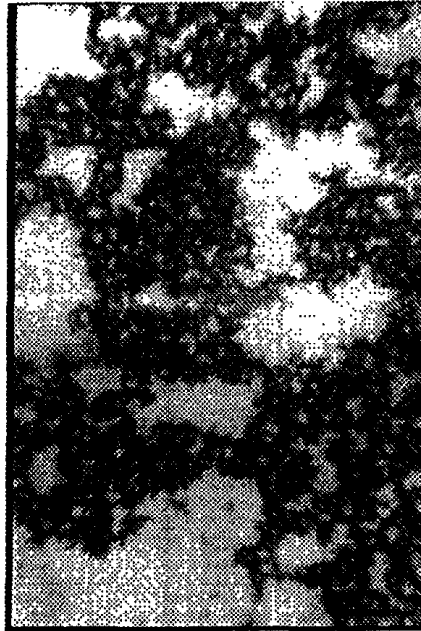
持沸腾 8 min, 停止加热后, 自然冷却至室温。大约在加热沸腾 6 min 后, 肉眼可见在水和空气界面出现一些细小的黑点, 这些小黑点迅速生长, 呈现出树枝状的分形图案。分形聚集体结构的尺寸在毫米至厘米之间。样品转移至铜网上直接用于透射电镜形貌观测, 呈分形定义的网状结构, 其中纳米粒子通过芒刺结构粘连成分支较多的树枝状图案。附图 5 是 $\bar{=500\text{ nm}}$ 的电镜图像, 清晰可见纳米粒子聚集体的树枝状分形图案。

实施例 4: 取 5 ml 颗粒直径以 50 nm 为主体的银溶胶, 用水稀成 10 ml, 在搅拌下迅速加入新制备的 0.10 ml 的 0.02 M NH_2OH 和 1.0 ml 的 0.1% (w/v) HAuCl_4 的混合成壳试剂。加热反应溶液至沸, 保持沸腾 6 min, 停止加热后, 自然冷却至室温。大约在加热沸腾 3 min 后, 肉眼可见在水和空气界面出现一些细小的黑点, 这些小黑点迅速生长, 呈现出树枝状的分形图案。分形聚集体结构的尺寸在毫米至厘米之间。样品转移至铜网上直接用于透射电镜形貌观测, 呈分形定义的网状结构, 其中纳米粒子通过芒刺结构粘连成空隙较少的密集树枝状图案。附图 6 是 $\bar{=500\text{ nm}}$ 的电镜图像, 清晰可见纳米粒子聚集体的树枝状分形图案。

实施例 5: 取 5 ml 颗粒直径以 75 nm 为主体的银溶胶, 用水稀成 10 ml, 在搅拌下迅速加入新制备的 0.10 ml 的 0.02 M NH_2OH 和 0.50 ml 的 0.1% (w/v) HAuCl_4 的混合成壳试剂。加热反应溶液至沸, 保持沸腾 8 min, 停止加热后, 自然冷却至室温。大约在加热沸腾 6min

后，肉眼可见在水和空气界面出现一些细小的黑点，这些小黑点迅速生长，呈现出树枝状的分形图案。分形聚集体结构的尺寸在毫米至厘米之间。样品转移至铜网上直接用于透射电镜形貌观测，呈分形定义的网状结构，其中纳米粒子通过芒刺结构粘连成分支较多的树枝状图案。

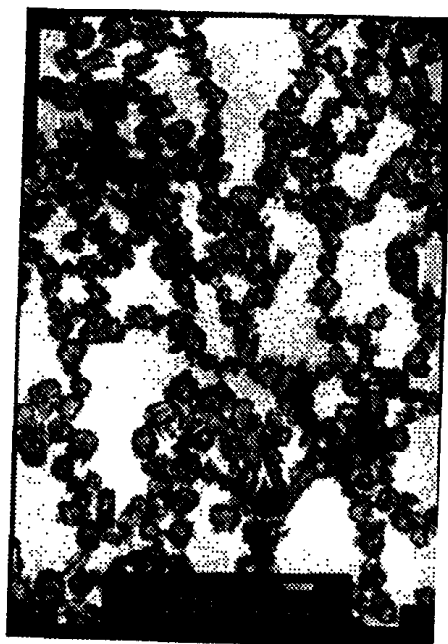
说明书附图



(放大倍数: 40)

图 1

说明书附图



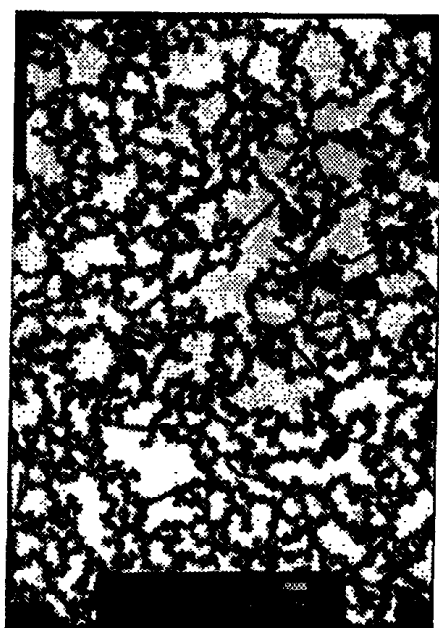
(bar=100nm)

图 2



(bar=100nm)

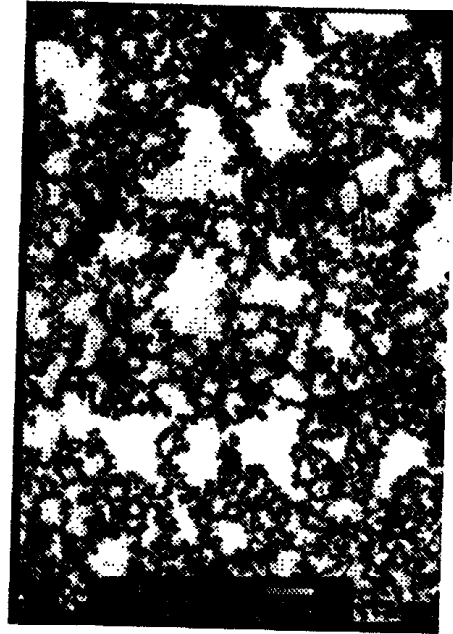
图 3



(bar=100nm)

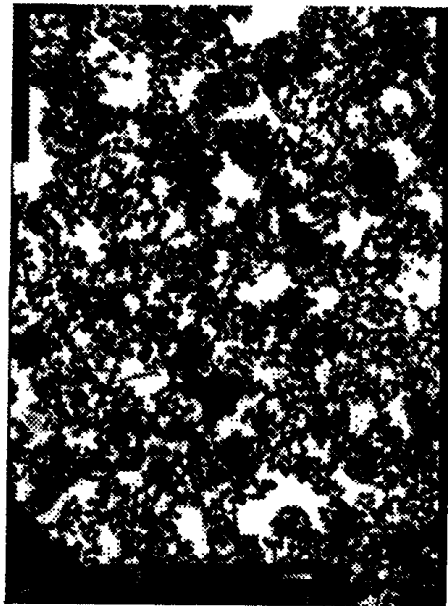
图 4

说明书附图



(bar=500nm)

图 5



(bar=500nm)

图 6