

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710055878.5

[51] Int. Cl.

C30B 29/02 (2006.01)

C30B 29/60 (2006.01)

C30B 7/14 (2006.01)

C22B 3/44 (2006.01)

C22B 11/00 (2006.01)

B22F 9/24 (2006.01)

[43] 公开日 2008年3月19日

[11] 公开号 CN 101144183A

[22] 申请日 2007.7.19

[21] 申请号 200710055878.5

[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5625号

[72] 发明人 由天艳 王大为

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 马守忠

权利要求书1页 说明书4页 附图3页

[54] 发明名称

具有表面增强拉曼活性的多枝表面的金微米晶的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及具有表面增强拉曼活性的多枝表面的金微米晶的制备方法。本发明首次利用乙二胺四乙酸二钠(Na_2EDTA)作为还原剂和形貌控制试剂,通过其与氯金酸(HAuCl_4)在不同温度下混合制备出了三种金微米晶体,这三种金微米晶体具有新颖的多枝状表面和微米级的尺寸。该方法操作简便,所制备的金微米晶体具有较高的表面增强拉曼活性,在分析领域有应用价值。

1、一种具有表面增强拉曼活性的多枝状表面的金微米晶体的制备方法，其特征在于，其步骤和条件如下：

在反应容器中配制 1mM 的 HAuCl_4 水溶液，磁力搅拌，然后向反应容器中滴加 Na_2EDTA 水溶液， HAuCl_4 与 Na_2EDTA 的摩尔比为 1:10 - 1:20，在温度为 $25^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$ ，反应 1 - 3 小时，将所得沉淀离心分离，洗涤，得到具有表面增强拉曼活性的多枝表面的金微米晶。

2、如权利要求 1 所述的一种具有表面增强拉曼活性的多枝状表面的金微米晶体的制备方法，其特征在于，所述的反应温度为 25°C 。

3、如权利要求 1 所述的一种具有表面增强拉曼活性的多枝状表面的金微米晶体的制备方法，其特征在于，所述的反应温度为 50°C 。

4、如权利要求 1 所述一种具有表面增强拉曼活性的多枝状表面的金微米晶体的制备方法，其特征在于，所述的反应温度为 100°C 。

具有表面增强拉曼活性的多枝表面的金微米晶的制备方法

技术领域

本发明涉及纳米材料制备技术。

背景技术

近年来，金属纳米粒子由于其新颖的光、电、热、催化等性能而引起了人们广泛关注。同时，纳米结构的物理和化学性质与其尺寸及形貌密切相关。迄今为止，合成球形金属纳米粒子被大量报道，而形貌控制的纳米材料的合成对材料科学家而言仍然是一个挑战。对于金属Au，一些研究小组已经用不同的化学方法合成了各种形貌的金纳米结构，如纳米棒、纳米线、纳米带、纳米/微米片、纳米多面体。最近，一系列表面多枝的Au纳米粒子被报道，引起了广泛的关注。这类多枝结构的纳米粒子被认为在表面增强拉曼散射和催化方面具有应用前景。然而，对该类Au纳米结构的应用方面的研究还很少（比如表面增强拉曼活性），它们的合成方法也相对较复杂，并且较大尺寸（微米、亚微米）的该类Au纳米结构还少有报道（Sau, T. K.; Murphy, C. J. Room Temperature, High-Yield Synthesis of Multiple Shapes of Gold Nanoparticles in Aqueous Solution. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 8648.）。

发明内容

本发明提供一种具有表面增强拉曼活性的多枝表面的金微米晶的

制备方法，该方法简单易行，得到的金微米晶体具有新颖的形貌、较大的尺寸和较高的表面增强拉曼活性。

本发明提供一种具有表面增强拉曼活性的多枝表面的金微米晶的制备方法，其步骤和条件如下：

在反应容器中配制 1mM 的 HAuCl_4 水溶液，磁力搅拌，然后向反应容器中滴加 Na_2EDTA 水溶液， HAuCl_4 与 Na_2EDTA 的摩尔比为 1:10 - 1:20，在温度 $25^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$ ，反应 1 - 3 小时，将所得沉淀离心分离，洗涤，得到具有表面增强拉曼活性的多枝表面的金微米晶。所述的反应温度优选 25°C 、 50°C 和 100°C 。

随着反应温度由 25°C 升高为 100°C ，产物表面的刺状凸起变得更短更小，产物由多刺表面的微米结构 (25°C) 变为单分散的多刺表面的微米球 (50°C) 和粗糙表面的微米球 (100°C)。

本发明多枝表面的金微米晶的合成方法优点在于：

(1) 首次采用乙二胺四乙酸二钠 (Na_2EDTA) 作为还原剂和形貌控制试剂，通过简单的一步法制备具有新颖形貌的金微米晶体。

(2) 所制备的金微米晶体具有多枝状的表面，与同类多枝表面的金纳米粒子相比有新颖的表面形貌和较大的尺寸。

(3) 我们研究了所合成的三种枝状表面的金微米晶体的表面增强拉曼活性，试验表明，我们合成的金微米晶体具有较强的表面增强拉曼活性，在分析领域具有应用价值。

附图说明

图 1 实例 1 制备出的产物的扫描电镜图。(a)为低放大倍数的图像；(b)为高放大倍数的图像。

图 2 实例 2 制备出的产物的扫描电镜图。(a)为低放大倍数的图像，插图为单个金微米球的高放大倍数的图像。(b)为金微米球截面的高放大倍数的图像。

图 3 实例 3 制备出的产物的扫描电镜图。插图为单个金微米球的高放大倍数的图像。

图 4 实例 4 制备出的产物的扫描电镜图。

图 5 实例 5 制备出的产物的扫描电镜图。

图 6 实例 6 制备出的产物的扫描电镜图。

图 7 实例 4 所测得的表面增强拉曼光谱图（曲线 A、B、C 分别对应与 100℃、50℃、25℃的产物）。作为比较，我们做出了 10^{-5} M 4-ATP 和 R6G 吸附在表面相对光滑的金微米晶体上的表面增强拉曼光谱图（曲线 D）。

具体实施方式

实施例 1:

在圆底烧瓶中配制 10ml 1mM 的 HAuCl_4 水溶液，磁力搅拌，然后向反应器中滴加 0.5ml 200mM 的 Na_2EDTA 水溶液， HAuCl_4 与 Na_2EDTA 的摩尔比为 1: 10，反应温度设为 25℃，反应 3 小时停止反应，将所得沉淀离心分离，洗涤，得到具有表面增强拉曼活性的多枝表面的金微米晶。进行扫描电镜表征，见附图 1。

实施例 2:

反应温度设为 50℃，其他试验条件与实例 1 一致，得到具有表面增强拉曼活性的多枝表面的金微米晶。对所得产物进行扫描电镜表征，见附图 2。

实施例 3:

反应温度设为 100℃，其他试验条件与实例 1 一致，得到具有表面增强拉曼活性的多枝表面的金微米晶。对所得产物进行扫描电镜表征，见附图 3。

实施例 4:

HAuCl₄ 与 Na₂EDTA 的摩尔比为 1: 20，其他试验条件与实例 1 一致，得到具有表面增强拉曼活性的多枝表面的金微米晶。对所得产物进行扫描电镜表征，见附图 4。

实施例 5:

HAuCl₄ 与 Na₂EDTA 的摩尔比为 1: 20，其他试验条件与实例 2 一致，得到具有表面增强拉曼活性的多枝表面的金微米晶。对所得产物进行扫描电镜表征，见附图 5。

实施例 6:

HAuCl₄ 与 Na₂EDTA 的摩尔比为 1: 20，其他试验条件与实例 3 一致，得到具有表面增强拉曼活性的多枝表面的金微米晶。对所得产物进行扫描电镜表征，见附图 6。

实施例 4:

4-氨基苯硫醇 (4-ATP) 和罗丹明 6G (R6G) 被用来考察实例 1, 2, 3 三种微米晶作为拉曼增强基底的可能性。将金微米晶体通过超声分散在 10⁻⁵M 4-ATP 的乙醇溶液中，然后取 100 μl 悬浊液滴在玻璃片上，空气中自然干燥，在傅立叶变换拉曼光谱仪 (Bruker IFS 66 FT-IR spectrometer) 上表征。另外，发明人用同样的方法制备了 10⁻⁵M R6G 吸附在金微米晶体上的样品，并用共聚焦显微拉曼光谱仪 (Renishaw 2000 Ltd, U.K.) 测量了其拉曼信号。见附图 7。

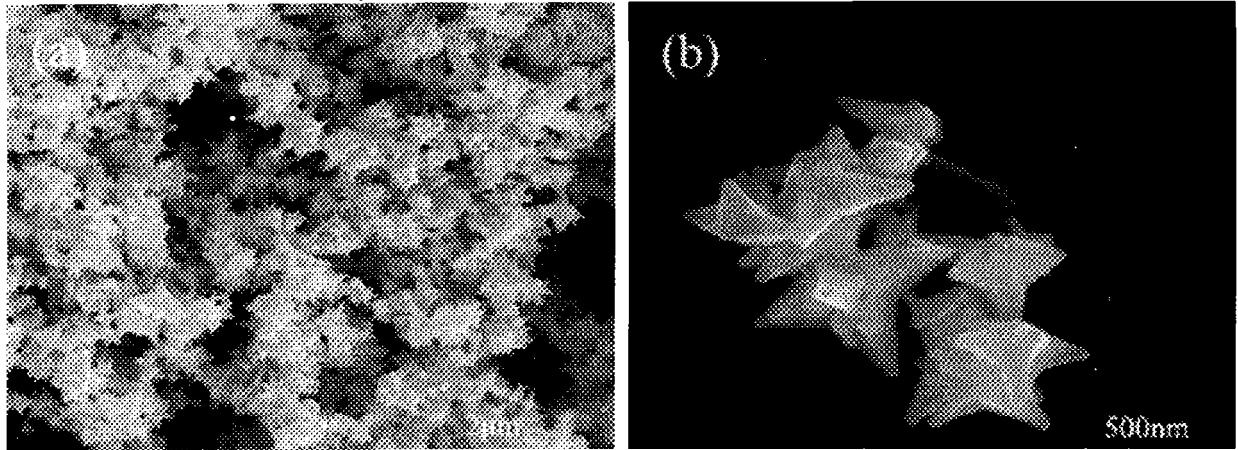


图 1

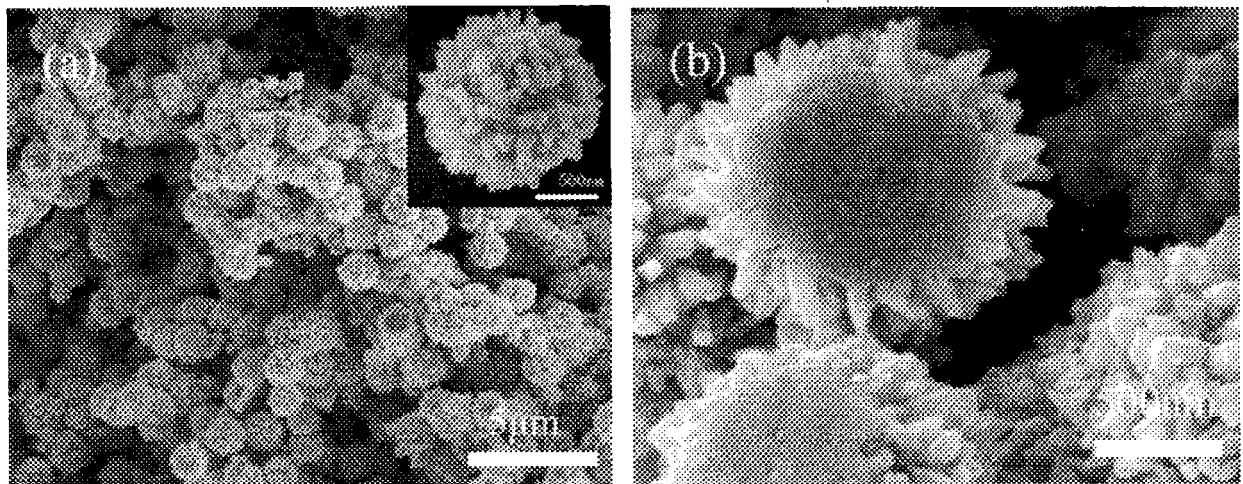


图 2

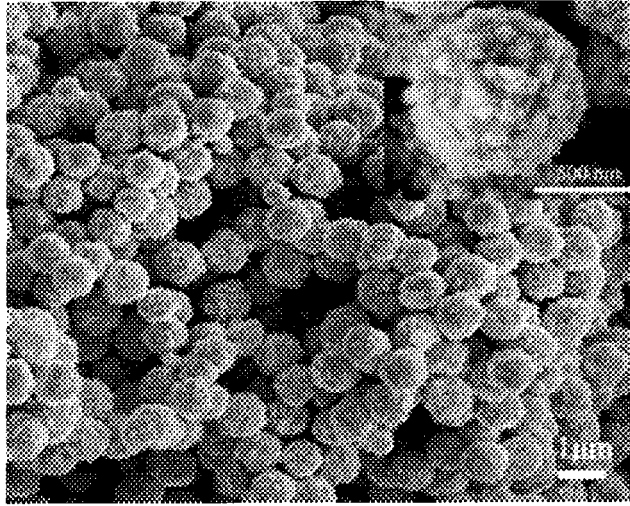


图 3

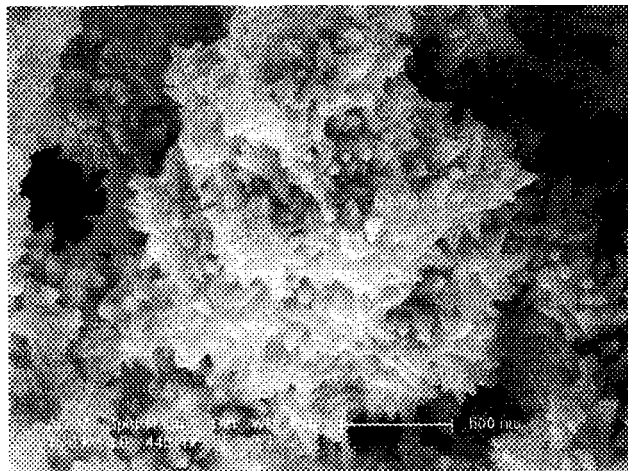


图 4

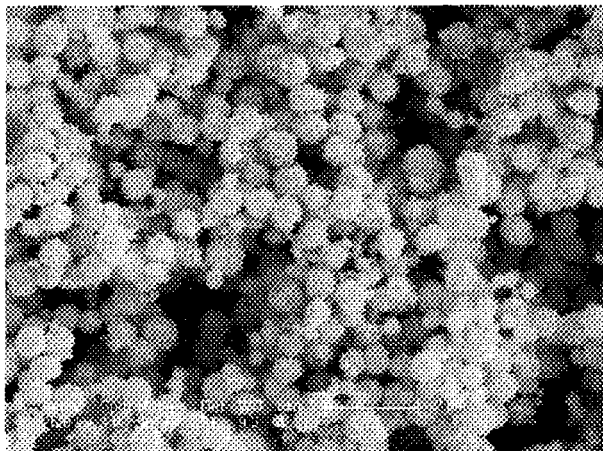


图 5

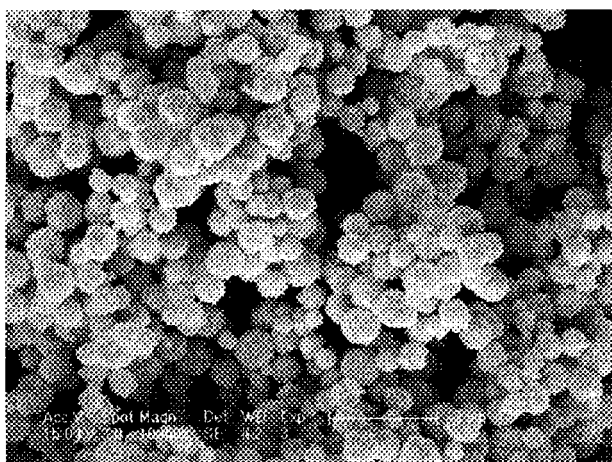


图 6

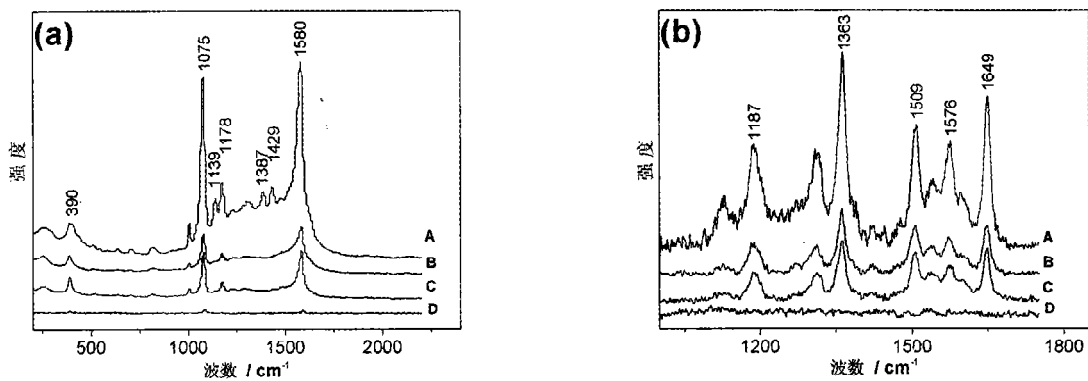


图 7