



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101695756 A

(43) 申请公布日 2010.04.21

(21) 申请号 200910217793.1

(22) 申请日 2009.11.02

(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 董绍俊 尚利 金丽花

(74) 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任
公司 22001

代理人 马守忠

(51) Int. Cl.

B22F 9/16 (2006.01)

B22F 9/24 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种在聚电解质多层膜中制备金银合金纳米粒子的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种在聚电解质多层膜中制备金银合金纳米粒子的方法。首先通过层接层自组装得到含支化的聚乙烯亚胺或线性的聚乙烯亚胺,和聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸的多层膜,依次浸泡在氯金酸和硝酸银的水溶液中,然后把吸附有金和银离子的多层膜置于烘箱中加热还原,即得到金银合金纳米粒子。该方法操作简便,可用于在多层膜中直接制备含不同金银比例的合金纳米粒子。所获得的合金纳米粒子具有特征的表面等离子体共振吸收信号,在催化、光学等领域具有极高的应用价值。

1. 一种在聚电解质多层膜中制备金银合金纳米粒子的方法,其特征在于步骤和条件如下:

1) 将玻璃片在体积比为 7 : 3 的质量百分数为 98% 的硫酸和质量百分数为 30% 的双氧水的混合溶液中浸泡 30 分种后,用纯水将该玻璃片冲洗干净;

2) 将步骤 1) 处理过的玻璃片在 pH 为 5.0-9.0, 浓度为 5mg/ml 的支化的聚乙烯亚胺或线性的聚乙烯亚胺的水溶液中浸泡 10 分钟,用纯水冲洗干净;

3) 然后,将步骤 2) 处理过的玻璃片浸泡于 pH 为 3.0-7.0, 浓度为 5mg/ml 的聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸溶液 10 分钟,再用水冲洗干净;

4) 重复步骤 2) 和步骤 3), 得到聚电解质多层膜;

5) 将步骤 4) 得到的聚电解质多层膜在 pH 为 2.0-3.0, 浓度为 5mM 的氯金酸的水溶液中浸泡 15 分钟,用纯水冲洗干净;然后在 10mM 硝酸银的水溶液中浸泡 1-10 分钟,用纯水冲洗干净;最后将得到的该多层膜置于烘箱中,在 200℃ 下加热 1 小时,得到金银合金纳米粒子。

一种在聚电解质多层膜中制备金银合金纳米粒子的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种在聚电解质多层膜中制备金银合金纳米粒子的方法。

背景技术

[0002] 双金属纳米材料因同时具有两种金属组分的物理、化学性质在许多领域都具有潜在的应用价值,比如催化、光学检测、免疫分析、信息储存等。金银纳米粒子由于其所产生的独特的光学、电子学性质而具有重要的基础研究和实际应用价值,例如能作为可调谐表面增强拉曼散射效应的基底材料,或是用作表面等离子体共振传感器等。金银双金属纳米材料包括金银核壳结构和金银合金结构,其中关于金银合金纳米粒子的研究相对较少。目前,金银合金纳米粒子的合成主要集中在液相中发展各种制备纳米粒子的方法,而在实际应用中这些合金纳米粒子都需要被固定到基底或是膜相材料中(B. H. Ong, et al, Fiber Integr. Opt. 2007, 26, 229 ;X. Liu, et al, Chem. Mater. 2009, 21, 410)。本发明所采用的在聚电解质多层膜中现场制备金银合金纳米粒子的方法尚未见报道。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种在聚电解质多层膜中制备金银合金纳米粒子的方法。

[0004] 所述的制备方法包括以下步骤:

[0005] 1) 将玻璃片在体积比为 7 : 3 的质量百分数为 98% 的硫酸和质量百分数为 30% 的双氧水的混合溶液中浸泡 30 分钟后,用纯水将该玻璃片冲洗干净;

[0006] 2) 将步骤 1) 处理过的玻璃片在 pH 为 5.0-9.0,浓度为 5mg/ml 的支化的聚乙烯亚胺或线性的聚乙烯亚胺的水溶液中浸泡 10 分钟,用纯水冲洗干净;

[0007] 3) 然后,将步骤 2) 处理过的玻璃片浸泡于 pH 为 3.0-7.0,浓度为 5mg/ml 的聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸溶液 10 分钟,再用水冲洗干净;

[0008] 4) 重复步骤 2) 和步骤 3),得到聚电解质多层膜;

[0009] 5) 将步骤 4) 得到的聚电解质多层膜在 pH 为 2.0-3.0,浓度为 5mM 的氯金酸的水溶液中浸泡 15 分钟,用纯水冲洗干净;然后在 10mM 硝酸银的水溶液中浸泡 1-10 分钟,用纯水冲洗干净;最后将得到的该多层膜置于烘箱中,在 200℃ 下加热 1 小时,得到金银合金纳米粒子。

[0010] 有益效果:本发明的特点是直接在基底材料上通过静电作用层接层自组装聚电解质多层膜,依次吸附金和银的离子后,通过加热还原制备金银合金纳米粒子。整个制备过程操作简便,在多层膜中直接得到纳米粒子,粒径为 $3.8 \pm 0.8\text{nm}$ 。该方法可用于制备含不同金银比例的合金的制备。所获得的金银合金纳米粒子具有特征的表面等离子体共振吸收信号,在催化、光学等领域具有极高的应用价值。

附图说明

[0011] 图 1 是粒径为 $3.8 \pm 0.8\text{nm}$ 、金银原子摩尔比为 2 : 3 的金银合金纳米粒子的透射

电镜图片。

[0012] 图 2 为金银合金纳米粒子的紫外可见吸收光谱图,其中的吸收曲线 1 至 3 表示金银合金纳米粒子的金、银原子摩尔比依次为 17 : 3、11 : 9、2 : 3。

具体实施方式

[0013] 实施例 1 :

[0014] 1) 将玻璃片在体积比为 7 : 3 的质量百分数为 98% 的硫酸和质量百分数为 30% 的双氧水的混合溶液中浸泡 30 分钟后,用纯水将该玻璃片冲洗干净 ;

[0015] 2) 将步骤 1) 处理过的玻璃片在 pH 为 7.0,浓度为 5mg/ml 的支化的聚乙烯亚胺的水溶液中浸泡 10 分钟,用纯水冲洗干净 ;

[0016] 3) 然后,将步骤 2) 玻璃片浸泡于 pH 为 3.5,浓度为 5mg/ml 的聚丙烯酸溶液 10 分钟,再用纯水冲洗干净 ;

[0017] 4) 重复步骤 2) 和步骤 3) 至得到聚电解质的双层数为 7 的聚电解质多层膜 ;

[0018] 5) 将步骤 4) 得到的双层数为 7 的聚电解质多层膜在 pH 为 2.0,浓度为 5mM 的氯金酸的水溶液中浸泡 15 分钟,用纯水冲洗干净 ;然后在浓度为 10mM 硝酸银的水溶液中浸泡 10 分钟,用纯水冲洗干净 ;最后,将得到的该多层膜置于烘箱中,在 200℃ 下加热 1 小时,即得到金银合金纳米粒子。从图 1 可以清晰地看到产物纳米粒子的存在。

[0019] 实施例 2 :

[0020] 1) 将玻璃片在体积比为 7 : 3 的质量百分数为 98% 的硫酸和质量百分数为 30% 的双氧水的混合溶液中浸泡 30 分钟后,用纯水将该玻璃片冲洗干净 ;

[0021] 2) 将步骤 1) 处理过的玻璃片在 pH 为 9.0,浓度为 5mg/ml 的支化的聚乙烯亚胺的水溶液中浸泡 10 分钟,用纯水冲洗干净 ;

[0022] 3) 然后将玻璃片浸泡于 pH 为 3.0,浓度为 5mg/ml 的聚丙烯酸溶液 10 分钟,再用纯水冲洗干净 ;

[0023] 4) 重复步骤 2) 和步骤 3) 至得到聚电解质的双层数为 7 的聚电解质多层膜 ;

[0024] 5) 将步骤 4) 得到的双层数为 7 的聚电解质多层膜在 pH 为 2.5,浓度为 5mM 的氯金酸的水溶液中浸泡 15 分钟,用纯水冲洗干净 ;然后在浓度为 10mM 硝酸银的水溶液中浸泡 10 分钟,用纯水冲洗干净 ;最后将得到的该多层膜置于烘箱中,在 200℃ 下加热 1 小时,即得到金银合金纳米粒子。

[0025] 实施例 3 :

[0026] 1) 将玻璃片在体积比为 7 : 3 的质量百分数为 98% 的硫酸和质量百分数为 30% 的双氧水的混合溶液中浸泡 30 分钟后,用纯水将该玻璃片冲洗干净 ;

[0027] 2) 将步骤 1) 处理过的玻璃片在 pH 为 5.0,浓度为 5mg/ml 的支化的聚乙烯亚胺的水溶液中浸泡 10 分钟,用纯水冲洗干净 ;

[0028] 3) 然后将玻璃片浸泡于 pH 为 7.0,浓度为 5mg/ml 的聚丙烯酸溶液 10 分钟,再用纯水冲洗干净 ;

[0029] 4) 重复步骤 2) 和步骤 3) 至得到聚电解质的双层数为 5 的聚电解质多层膜 ;

[0030] 5) 将步骤 4) 得到的双层数为 5 的聚电解质多层膜在 pH 为 3.0,浓度为 5mM 的氯金酸的水溶液中浸泡 15 分钟,用纯水冲洗干净 ;然后在浓度为 10mM 硝酸银的水溶液中浸泡

10 分钟,用纯水冲洗干净;最后将得到的该多层膜置于烘箱中,在 200℃下加热 1 小时,即得到金银合金纳米粒子。

[0031] 实施例 4:

[0032] 1) 将玻璃片在体积比为 7 : 3 的质量百分数为 98%的硫酸和质量百分数为 30%的双氧水的混合溶液中浸泡 30 分钟后,用纯水将该玻璃片冲洗干净;

[0033] 2) 将步骤 1) 处理过的玻璃片在 pH 为 7.0,浓度为 5mg/ml 的支化的聚乙烯亚胺的水溶液中浸泡 10 分钟,用纯水冲洗干净;

[0034] 3) 然后将玻璃片浸泡于 pH 为 3.5,浓度为 5mg/ml 的聚丙烯酸溶液 10 分钟,再用纯水冲洗干净;

[0035] 4) 重复步骤 2) 和步骤 3) 至得到聚电解质的双层数为 7 的聚电解质多层膜;

[0036] 5) 将步骤 4) 得到的双层数为 7 的聚电解质多层膜在 pH 为 2.0,浓度为 5mM 的氯金酸的水溶液中浸泡 15 分钟,用纯水冲洗干净;然后在浓度为 10mM 硝酸银的水溶液中浸泡 5 分钟,用纯水冲洗干净;最后将得到的该多层膜置于烘箱中,在 200℃下加热 1 小时,即得到金银合金纳米粒子。

[0037] 实施例 5:

[0038] 1) 将玻璃片在体积比为 7 : 3 的质量百分数为 98%的硫酸和质量百分数为 30%的双氧水的混合溶液中浸泡 30 分钟后,用纯水将该玻璃片冲洗干净;

[0039] 2) 将步骤 1) 处理过的玻璃片在 pH 为 7.0,浓度为 5mg/ml 的支化的聚乙烯亚胺的水溶液中浸泡 10 分钟,用纯水冲洗干净;

[0040] 3) 然后将玻璃片浸泡于 pH 为 3.5,浓度为 5mg/ml 的聚丙烯酸溶液 10 分钟,再用纯水冲洗干净;

[0041] 4) 重复步骤 2) 和步骤 3) 至得到聚电解质的双层数为 7 的聚电解质多层膜;

[0042] 5) 将步骤 4) 得到的双层数为 7 的聚电解质多层膜在 pH 为 2.0,浓度为 5mM 的氯金酸的水溶液中浸泡 15 分钟,用纯水冲洗干净;然后在浓度为 10mM 硝酸银的水溶液中浸泡 1 分钟,用纯水冲洗干净;最后将得到的该多层膜置于烘箱中,在 200℃下加热 1 小时,即得到金银合金纳米粒子。

[0043] 实施例 6:

[0044] 1) 将玻璃片在体积比为 7 : 3 的质量百分数为 98%的硫酸和质量百分数为 30%的双氧水的混合溶液中浸泡 30 分钟后,用纯水将该玻璃片冲洗干净;

[0045] 2) 将步骤 1) 处理过的玻璃片在 pH 为 7.0,浓度为 5mg/ml 的线性的聚乙烯亚胺的水溶液中浸泡 10 分钟,用纯水冲洗干净;

[0046] 3) 然后将玻璃片浸泡于 pH 为 3.5,浓度为 5mg/ml 的聚丙烯酸溶液 10 分钟,再用纯水冲洗干净;

[0047] 4) 重复步骤 2) 和步骤 3) 至得到聚电解质的双层数为 7 的聚电解质多层膜;

[0048] 5) 将步骤 4) 得到的双层数为 7 的聚电解质多层膜在 pH 为 2.0,浓度为 5mM 的氯金酸的水溶液中浸泡 15 分钟,用纯水冲洗干净;然后在浓度为 10mM 硝酸银的水溶液中浸泡 10 分钟,用纯水冲洗干净;最后将得到的该多层膜置于烘箱中,在 200℃下加热 1 小时,即得到金银合金纳米粒子。

[0049] 实施例 7:

[0050] 1) 将玻璃片在体积比为 7 : 3 的质量百分数为 98% 的硫酸和质量百分数为 30% 的双氧水的混合溶液中浸泡 30 分钟后,用纯水将该玻璃片冲洗干净;

[0051] 2) 将步骤 1) 处理过的玻璃片在 pH 为 7.0, 浓度为 5mg/ml 的支化的聚乙烯亚胺的水溶液中浸泡 10 分钟,用纯水冲洗干净;

[0052] 3) 然后将玻璃片浸泡于 pH 为 3.5, 浓度为 5mg/ml 的聚甲基丙烯酸溶液 10 分钟,再用纯水冲洗干净;

[0053] 4) 重复步骤 2) 和步骤 3) 至得到聚电解质的双层数为 7 的聚电解质多层膜;

[0054] 5) 将步骤 4) 得到的双层数为 7 的聚电解质多层膜在 pH 为 2.0, 浓度为 5mM 的氯金酸的水溶液中浸泡 15 分钟,用纯水冲洗干净;然后在浓度为 10mM 硝酸银的水溶液中浸泡 10 分钟,用纯水冲洗干净;最后将得到的该多层膜置于烘箱中,在 200℃ 下加热 1 小时,即得到金银合金纳米粒子。

[0055] 实施例 8:

[0056] 1) 将玻璃片在体积比为 7 : 3 的质量百分数为 98% 的硫酸和质量百分数为 30% 的双氧水的混合溶液中浸泡 30 分钟后,用纯水将该玻璃片冲洗干净;

[0057] 2) 将步骤 1) 处理过的玻璃片在 pH 为 7.0, 浓度为 5mg/ml 的线性的聚乙烯亚胺的水溶液中浸泡 10 分钟,用纯水冲洗干净;

[0058] 3) 然后将玻璃片浸泡于 pH 为 3.5, 浓度为 5mg/ml 的聚甲基丙烯酸溶液 10 分钟,再用纯水冲洗干净;

[0059] 4) 重复步骤 2) 和步骤 3) 至得到聚电解质的双层数为 7 的聚电解质多层膜;

[0060] 5) 将步骤 4) 得到的双层数为 7 的聚电解质多层膜在 pH 为 2.0, 浓度为 5mM 的氯金酸的水溶液中浸泡 15 分钟,用纯水冲洗干净;然后在浓度为 10mM 硝酸银的水溶液中浸泡 10 分钟,用纯水冲洗干净;最后将得到的该多层膜置于烘箱中,在 200℃ 下加热 1 小时,即得到金银合金纳米粒子。

[0061] 图 2 中的曲线 1-3 分别为实施例 5, 4, 1 制得的金银合金纳米粒子的紫外可见吸收光谱,表明制得的纳米粒子具有单峰的等离子体吸收特征,其吸收峰介于单金属银纳米粒子和金纳米粒子之间,且随着体系中银离子和金离子的摩尔比的增加,吸收峰向短波长方向移动。

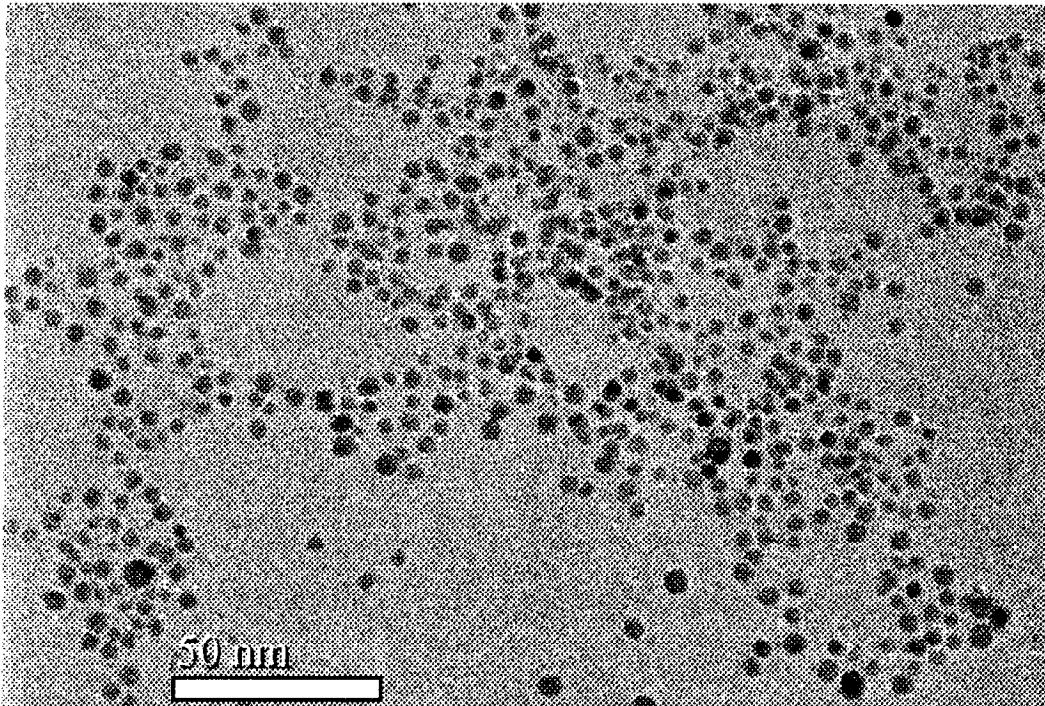


图 1

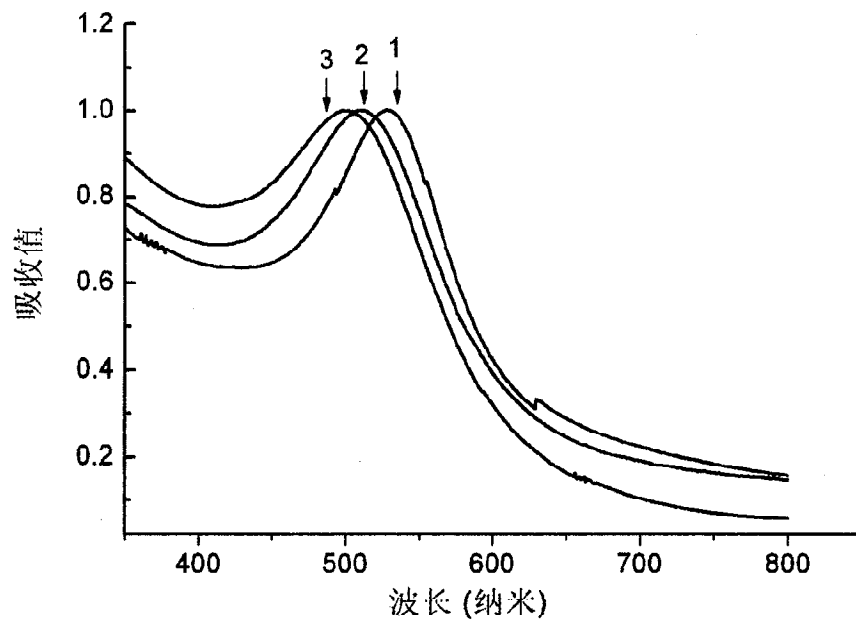


图 2