



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102398043 A

(43) 申请公布日 2012. 04. 04

(21) 申请号 201110377410. 4

(22) 申请日 2011. 11. 23

(71) 申请人 中国科学院合肥物质科学研究院

地址 230031 安徽省合肥市蜀山区蜀山湖路
350 号

(72) 发明人 王进 郑广超 孔令涛 徐敬尧
刘锦淮

(74) 专利代理机构 安徽省合肥新安专利代理有
限责任公司 34101

代理人 汪祥虬

(51) Int. Cl.

B22F 9/24 (2006. 01)

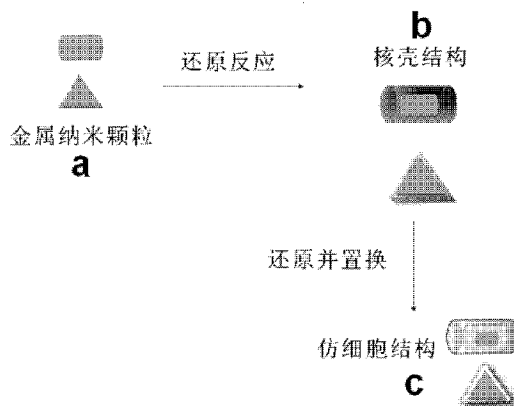
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 5 页

(54) 发明名称

一种仿细胞结构金属纳米材料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种仿细胞结构金属纳米材料的制备方法,特征是先在金属纳米颗粒表面由形成核壳式结构的还原剂对外加的金属盐溶液中的金属离子进行还原,形成二元金属核壳式结构;再通过形成仿细胞结构的还原剂在上述二元金属核壳式结构的表面将随后加入的金属盐溶液中的高价态金属离子还原成中间低价态的金属离子;然后借助两种金属之间的置换反应牺牲该金属壳层,形成由金属核、空腔和金属壁组成的仿细胞金属纳米结构。本发明克服了现有单一的高温金属置换反应所需的苛刻条件,同时能完整地保留原有纳米金属核的形貌,形成内空腔内含可移动金属核的纳米金属材料;可应用于环境检测、工业催化和生物医学等领域,制备方法简单且具有广泛的普适性。



1. 一种仿细胞结构金属纳米材料的制备方法,其特征在于:先在金属纳米颗粒表面通过形成核壳式结构的还原剂对外加的金属盐溶液中的金属离子进行还原,在原有的金属纳米颗粒的表面形成另一种金属的壳层,从而构成二元金属核壳式结构;再通过形成仿细胞结构的还原剂,在上述二元金属核壳式结构的表面,将随后加入的金属盐溶液中的高价态金属离子还原成中间低价态的金属离子;然后借助这两种金属之间的置换反应牺牲该金属壳层,形成由金属核、空腔和金属壁组成的类似于细胞结构中的细胞核、细胞质和细胞壁构成的仿细胞金属纳米结构;

其中作为仿细胞结构金属纳米材料内核的金属纳米颗粒,选自片状、棒状、线状、管状、花状、立方块状、海胆状或多面体状的金、银、铂、铜、钴或钯的纳米颗粒;

所述形成核壳式结构的还原剂选用抗坏血酸、硼氢化钠、硼氢化钾、水合肼、羟氨或乙二醇;

所述形成仿细胞结构的还原剂选用抗坏血酸、弱还原剂单糖、多糖、维生素或氨基酸;

参与置换反应形成仿细胞结构的由两种金属相配合组成的金属对,选自银/金、铜/金、铜/银、金/钯、金/铂、钯/铂、银/铂、铜/钯、铜/铂或钴/铂。

一种仿细胞结构金属纳米材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于金属纳米材料制备技术领域,具体涉及仿细胞结构的金属纳米材料的室温液相制备方法。

背景技术

[0002] 据英国《今日纳米》(Nano Today, 2009, 4, 494) 及欧洲爱思唯尔出版社《材料科学与工程》(Elsevier, Materials Science and Engineering R:2010, 70, 44) 介绍,目前制备中空多孔金属纳米材料主要采取高温下的金属置换反应。但由于在加热沸腾的高温条件下极易使纳米金属核原有的形貌遭到破坏,而光学各向异性的金属纳米颗粒的形貌改变会导致仿细胞纳米结构无法形成的难题,因此该方法最大的局限性在于只能形成完全内空腔的纳米结构,无法合成内空腔含可移动金属核的仿细胞的纳米结构。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种仿细胞结构的金属纳米材料的室温液相制备方法,以克服现有技术的上述缺陷,实现光学各向异性的金属纳米颗粒的仿细胞结构的制备。

[0004] 本发明仿细胞结构金属纳米材料的制备方法,其特征在于:先在金属纳米颗粒表面通过形成核壳式结构的还原剂对外加的金属盐溶液中的金属离子进行还原,在原有的金属纳米颗粒的表面形成另一种金属的壳层,从而构成二元金属核壳式结构;再通过形成仿细胞结构的还原剂,在上述二元金属核壳式结构的表面,将随后加入的金属盐溶液中的高价态金属离子还原成中间低价态的金属离子;然后借助这两种金属之间的置换反应牺牲该金属壳层,形成由金属核、空腔和金属壁组成的类似于细胞结构中的细胞核、细胞质和细胞壁构成的仿细胞金属纳米结构;

[0005] 其中作为仿细胞结构金属纳米材料内核的金属纳米颗粒,选自片状、棒状、线状、管状、花状、立方块状、海胆状或多面体状的金、银、铂、铜、钴或钯的纳米颗粒;

[0006] 所述形成核壳式结构的还原剂可选用抗坏血酸,或硼氢化钠、硼氢化钾、水合肼、羟氨或乙二醇;

[0007] 所述形成仿细胞结构的还原剂可选用抗坏血酸,或弱还原剂单糖、多糖、维生素或氨基酸;

[0008] 参与置换反应形成仿细胞结构的由两种金属相配合组成的金属对,可选自银/金、铜/金、铜/银、金/钯、金/铂、钯/铂、银/铂、铜/钯、铜/铂或钴/铂。

[0009] 与高温沸腾条件下采用金属置换反应的方法形成内空腔的金属纳米材料的现有技术相比,由于本发明利用了还原并置换的协同作用机制,即先采用弱还原剂在纳米金属核的表面将另一种金属离子从高价态还原到低价态形成核壳式结构,再借助具有高度反应活性的核壳式金属纳米颗粒的表面作为模板,通过置换反应,将另一种低价态的金属离子置换形成壳层,从而产生内空腔含可移动的金属核的仿细胞结构;本发明制备方法避免了原采取金属置换反应直接从高价态的金属离子还原到零价金属的方法所需的苛刻反应条

件；更为重要的是能够完整地保留原有的纳米尺度的金属核的形貌，从而形成新一类的内空腔内含可移动金属核的金属纳米材料，即仿细胞结构的金属纳米材料；本发明这一技术具有通用性，能在室温条件下可控合成具有特殊光学或催化特性的仿细胞结构的金属纳米材料，可用于环境检测，工业催化，生物医学等许多方面，制备方法简单，同时具有广泛的普适性。

附图说明

- [0010] 图 1 为本发明仿细胞结构金属纳米材料的制备方法的合成机制示意图；
- [0011] 图 2 为金纳米棒的透射电镜照片；
- [0012] 图 3 为金银核壳纳米棒的透射电镜照片；
- [0013] 图 4 为仿细胞结构的金纳米棒的透射电镜照片；
- [0014] 图 5 为仿细胞结构的金纳米棒的紫外-可见-近红外曲线；
- [0015] 图 6 为金纳米片的透射电镜照片；
- [0016] 图 7 为金银核壳式纳米片的透射电镜照片；
- [0017] 图 8 为仿细胞结构的金纳米片的透射电镜照片；
- [0018] 图 9 为仿细胞结构的金纳米片的紫外-可见-近红外曲线。

具体实施方式

[0019] 实施例 1：仿细胞结构的纳米金棒的合成

[0020] 图 1 为本发明仿细胞结构金属纳米材料的制备方法的合成机制示意图。

[0021] 先在金属纳米颗粒 a 的表面，通过形成核壳式结构的还原剂，对外加的金属盐溶液中的金属离子进行还原，在原有的金属纳米颗粒的表面形成另一种金属的壳层，从而构成二元金属核壳结构 b；再通过形成仿细胞结构的还原剂，在上述二元金属核壳式结构的表面，将随后加入的金属盐溶液中的高价态金属离子还原成中间低价态的金属离子；最后借助这两种金属之间的置换反应牺牲该金属壳层，形成仿细胞结构 c。由于采用本发明方法制备形成的由金属核、空腔和金属壁组成的纳米结构类似于生物细胞中由细胞核、细胞质和细胞壁组成的结构，故本发明将其形象地描述为仿细胞金属纳米结构。

[0022] 本实施例中仿细胞结构的金纳米棒的合成过程的具体步骤如下：

[0023] 第一步：纳米金棒种子的合成：将 20mL 0.5mM 的氯金酸 (HAuCl_4) 溶液与 20mL 0.2M 的十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 在冰浴条件下混合，然后把 0.02M 1.2mL 硼氢化钠 (NaBH_4) 加入到上述混合液中，在 1000-1500 转/分钟的高转速条件下剧烈搅拌 2-4 分钟，并在 25-30°C 条件下静置 1-2 小时。

[0024] 第二步：将 200mL 0.2M CTAB 与 10mL 4mM 硝酸银 (AgNO_3) 溶液在室温条件下混合形成成长液；随后把 200mL 1mM HAuCl_4 加入上述成长液中，伴随着 2.8mL 0.08M 的抗坏血酸的加入，原来黄色的成长液变成无色，表明三价态的金已被还原成一价态的金；再将 480 μL 的金种子溶液加入上述混合液中，5-10 分钟后，溶液的颜色从无色变成朱砂红色，表明纳米金棒开始形成，其形貌可借助透射电子显微镜实验观测。

[0025] 图 2 给出了上述制备得到的金纳米棒的透射电镜照片。从图 2 中可以看到，其中均匀分散着尺寸在 75 ± 5 纳米尺度范围内的金纳米棒，表明高纯度的金纳米棒可通过种子

调节生长法合成。

[0026] 将上述新鲜制备的成长液静置 24 小时,再离心处理,取底部的固体,分散在水中备用。

[0027] 第三步:在 15-25℃ 条件下,将 1mL 纳米金棒稀释在 5mL 0.1M 的 CTAB 溶液中,将 0.75mL 4mM AgNO_3 溶液和 0.1mL 0.1M 抗坏血酸加入纳米金棒的稀释液中,轻微振荡后把 0.2mL 0.1M NaOH 溶液加入其中,以形成碱性环境从而有助于银离子在纳米金棒的表面形成银层;最后溶液的颜色从黄红色变成了绿色,表明金银核壳纳米棒的形成,其形貌可通过透射电镜进行实验观测,可以见到在金纳米棒的表面已经附着一层颜色稍浅的银层。

[0028] 图 3 给出了上述第三步中得到的金银核壳纳米棒的透射电镜照片。从图 3 中可以看到,其中完整地包裹在金纳米棒的表面的银层厚度为 6 ± 2 纳米。

[0029] 上面形成核壳式结构的还原剂除可采用抗坏血酸外,还可选用其它具有不同强弱还原能力的还原剂,如硼氢化钠、硼氢化钾、水合肼、羟氨或乙二醇。

[0030] 第四步:先将 6.25mL 0.01M HAuCl_4 黄色溶液加入到 1.25mL 0.01M 1.25mL 抗坏血酸和 1.25mL 0.01M NaOH 混合溶液中,溶液从黄色变成无色,表明三价金被弱还原剂还原到了一价金。然后,将 20mL 上述制备的金银核壳纳米棒溶液溶解在 20mL 0.1M CTAB 溶液中,再加入到上述的一价金成长液中,在室温 15-35℃ 的条件下,通过金银置换反应,溶液的颜色从绿色变成蓝色,表明仿细胞结构的纳米金棒已形成。其形貌可以通过透射电镜实验清晰地观测到。

[0031] 图 4 为上述得到的仿细胞纳米结构纳米金棒的透射电镜照片。从该图 4 照片中可以看到,在颜色较暗的金外壳层的内部,游离着金棒内核。

[0032] 另外,仿细胞结构的金纳米棒的形成,还可从紫外-可见-近红外实验加以证实。图 5 为仿细胞结构的金纳米棒的紫外-可见-近红外曲线谱图。从图 5 中金纳米棒的紫外-可见-近红外曲线 d 可以观测到金纳米棒的横向和纵向等离子共振峰分别位于 515 和 660nm 波长处;然而金银核壳式纳米棒的紫外-可见-近红外曲线 e 中 421nm 波长的吸收带,可以归属于银等离子共振峰,表明银壳层已在金棒表面形成;仿细胞结构纳米棒的紫外-可见-近红外曲线 f 中 421nm 波长的吸收带的消失和 675nm 波长的吸收带的形成,进一步表明了金银置换反应的发生和仿细胞结构的金纳米棒的形成。

[0033] 这里除可采用抗坏血酸作为形成仿细胞结构所用的还原剂之外,弱还原剂单糖、多糖、维生素或氨基酸也可以被选用作为形成仿细胞结构的还原剂。

[0034] 本发明方法的这种采取在室温条件下还原并置换的协同作用,可保留原有金属纳米棒的形貌,在原纳米棒的表面形成仿细胞结构的金属纳米棒。根据上述紫外-可见-近红外实验结果可以看出,具有光学各向异性的纵向等离子带,并没有在仿细胞结构金属纳米棒形成中丢失,表明其具有的局域等离子共振效应依然被完整地保留了下来。由于金属纳米结构表面电子局域等离子共振效应的存在,电子的局域振荡会和外界的光波的电场产生耦合,直接导致特殊的光学效应,包括表面增强拉曼光学效应、增强或淬灭荧光效应。

[0035] 另外,根据透射电镜实验观测的结果,证明仿细胞结构的金属纳米颗粒的特殊形貌并没有被破坏,表明这些金属纳米颗粒的晶面被完整地保留了下来。鉴于不同形貌的纳米金属颗粒可导致催化效应的差异,来自于金属纳米颗粒的晶面可产生不同的催化效应,因此本发明方法中仿细胞结构的金属纳米材料也可选用线状、管状、花状、立方块状、海胆

状或多面体状的金、银、铂、铜、钴或钯的纳米颗粒。由于不同金属的氧化 - 还原电势的差异,依据物质活动性顺序,参与置换反应形成仿细胞结构的两种金属相配合形成的金属对,可选自银 / 金、铜 / 金、铜 / 银、金 / 钯、金 / 铂、钯 / 铂、银 / 铂、铜 / 钯、铜 / 铂或钴 / 铂。

[0036] 实施例 2 :仿细胞结构的纳米金片的合成

[0037] 本实施例仿细胞结构的纳米金片的合成过程的具体步骤如下 :

[0038] 第一步 :纳米金片种子的合成 :将 1mL 0.01M 氯金酸溶液和 1mL 0.01M 柠檬酸三钠溶液稀释至 40mL 冰浴混合,再加入 1mL 0.1M 硼氢化钠,在 1000-1500 转 / 分钟的高转速条件下搅拌 2-4 分钟,在 25-30℃ 条件下静置 2-4 小时。

[0039] 第二步 :将 225mL 0.05M CTAB 与 1mL 0.1M KI, 1.25mL 0.1M 抗坏血酸、1.25mL 0.1M NaOH 和 6.25mL 0.01M 氯金酸溶液相混合,然后,从盛有 225mL 混合液的锥形瓶 C 中取 22.5mL 置于锥形瓶 B 中,再在锥形瓶 B 中取 2.25mL 至锥形瓶 A 中,最终,向锥形瓶 A 中加入 225 μ L 种子,迅速将锥形瓶 A 瓶中溶液倒入锥形瓶 B 瓶,再将锥形瓶 B 瓶溶液立即转移至锥形瓶 C 瓶。5-10 分钟后,溶液的颜色从无色变为紫红色,表明纳米金片开始形成。将上述新鲜制备的成长液静置 24 小时,收集锥形瓶底部的绿色溶液,再经过离心处理,将所得到的绿色固体分散在水中,即得到纯纳米金片,备用。金纳米片的形貌可借助透射电子显微镜实验观测。

[0040] 图 6 为所得到的金纳米片的透射电镜照片。从图 6 中可见,其中分散着尺寸均匀、棱角分明的金纳米三角片,表明高纯度的金纳米片可通过种子调节生长法合成。

[0041] 第三步 :在 15-25℃ 条件下,将 3mL 的纳米金片稀释在 5mL 的 CTAB 溶液中,再将 0.2mL 40mM AgNO₃ 溶液和 0.1mL 0.1M 抗坏血酸加入到纳米金片的稀释液中,轻微振荡后,再将 0.2mL 0.1M NaOH 溶液加入其中,以形成碱性环境有助于银离子在纳米金棒的表面形成银层。最终溶液的颜色从绿色变成黄红色,表明金银核壳纳米片的形成。其形貌可通过透射电镜实验进行观测,可见到在金纳米片的表面已经附着一层颜色稍浅的银层。

[0042] 图 7 为所得到的金银核壳纳米片的透射电镜照片。从图 7 中可见,厚度为 10 \pm 2 纳米的银层完整地包覆在金纳米三角片的表面外部,说明银离子能有效地借助金纳米片的表面,在抗坏血酸的还原作用下形成银纳米粒子附着在金纳米片的表面形成银壳层。

[0043] 第四步 :将 6.25mL 0.01M HAuCl₄ 黄色溶液加入到 1.25mL 0.01M 1.25mL 抗坏血酸和 1.25mL 0.01M NaOH 的混合溶液中,溶液的颜色从黄色变成无色,表明三价金被弱还原剂还原到了一价金。然后,将 20mL 金银核壳纳米片溶液溶解在 20mL 0.1MCTAB 溶液中,再加入上述的一价金成长液中,在室温 15-35℃ 的条件下,通过金银置换反应,溶液颜色从黄红色变成蓝色,表明仿细胞结构的纳米金片已形成。其形貌可以通过透射电镜实验清晰地观测到。

[0044] 图 8 为所得到的仿细胞纳米结构的纳米金片。可以看到,在颜色较暗的金外壳层的内部游离着金片内核。

[0045] 另外,仿细胞结构的纳米金片的形成,还可从紫外 - 可见 - 近红外实验中加以证实。图 9 为仿细胞结构的金纳米片的紫外 - 可见 - 近红外曲线。从图 9 中金纳米片的紫外 - 可见 - 近红外曲线 g 可以观测到纳米金片的平面内偶极和平面外次偶极等离子共振峰分别位于 1102nm 和 757 波长处 ;然而金银核壳纳米片的紫外 - 可见 - 近红外曲线 h 中 1102nm 和 757nm 波长的吸收带明显蓝移至 776nm 和 512nm 波长处,同时 423nm 的吸收肩带

可以归属于银等离子共振峰,表明银壳层已在金片表面形成;进一步仿细胞结构的金纳米片的紫外-可见-近红外曲线*i*中421nm波长的吸收带的消失和626nm和924nm波长的吸收带的形成,表明了金银置换反应的发生和仿细胞结构的纳米金片的形成。本发明方法的这种在室温条件下还原与置换的协同作用,可保留原有的金属纳米片的形貌,在原有的纳米片的表面形成仿细胞结构的纳米金属片。

[0046] 与高温沸腾条件下采用金属置换反应的方法形成内空腔的纳米金属材料的现有技术相比,由于本发明利用了还原并置换的协同作用机制,在金属置换反应之前,采用弱还原剂的弱还原能力只能将高价态的金属离子还原到低价态,再在温和条件下,借助具有高度反应活性的纳米金属表面作为模板,以一种金属作为模板,将另一种低价态的金属离子置换形成壳层,形成内空腔含可移动的金属核的仿细胞结构;这样避免了原有的金属置换反应的方法直接从高价态的金属离子还原到零价金属所需的苛刻反应条件;本发明方法更为重要的优越性表现在能完整地保留原有的纳米金属核的形貌,而形成新一类的内空腔内含可移动的金属核的金属纳米材料,即仿细胞结构的金属纳米材料;这一技术具有通用性,不仅能合成仿细胞结构的金属纳米颗粒,还能形成光学各向异性的金属仿细胞纳米结构;可以室温调控地合成具有特殊光学特性和催化特性的仿细胞结构的金属纳米材料,用于环境检测,工业催化,生物医学等许多方面,本发明制备方法简单,具有广泛的普适性。

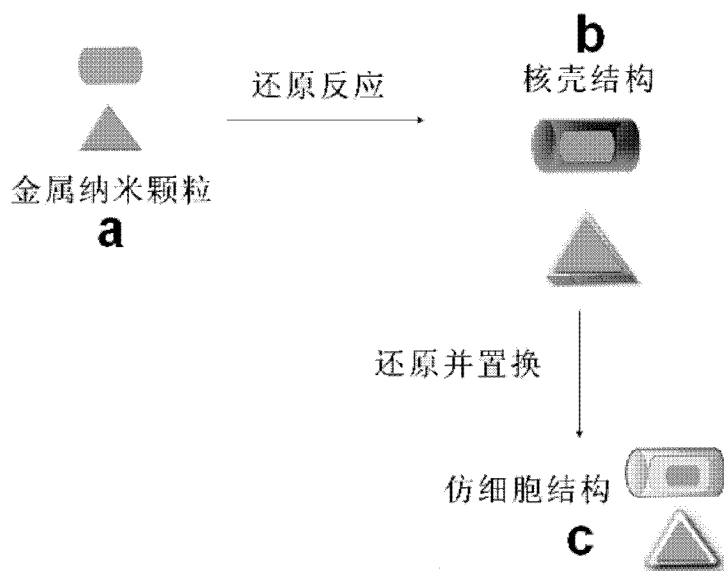


图 1

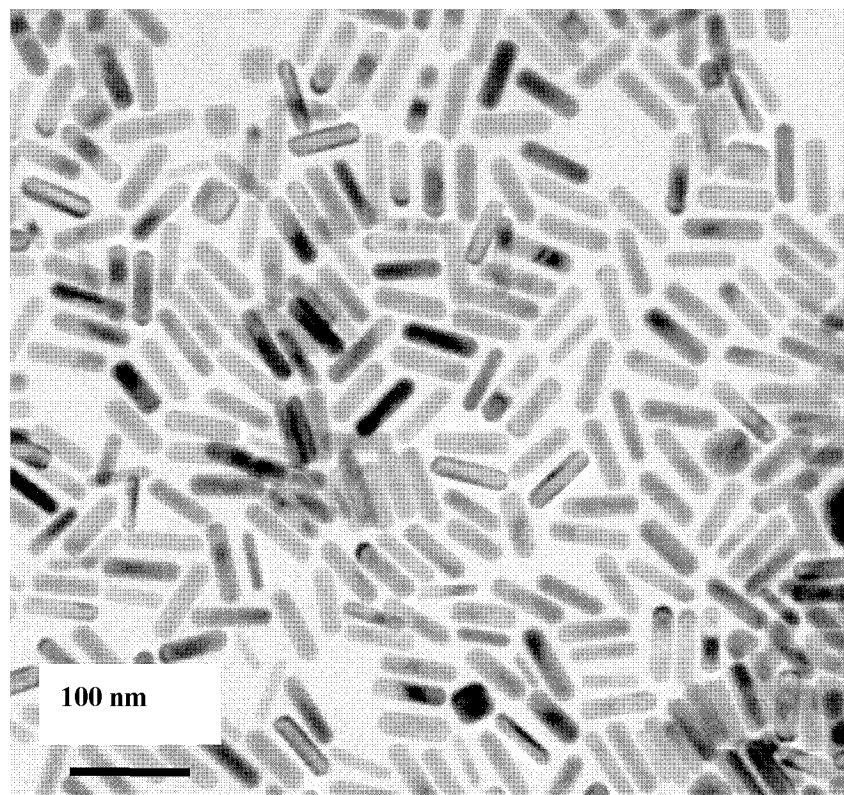


图 2

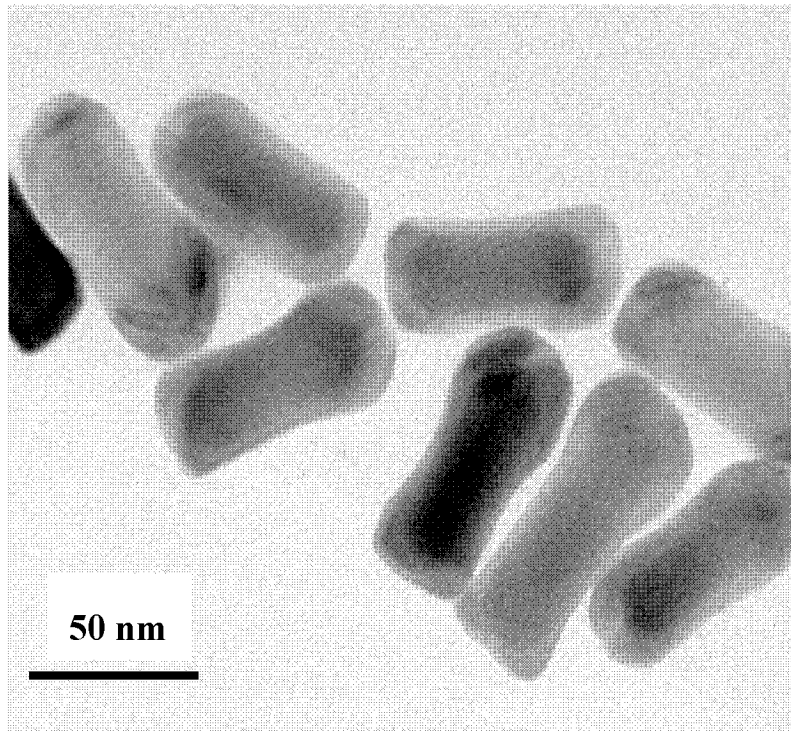


图 3

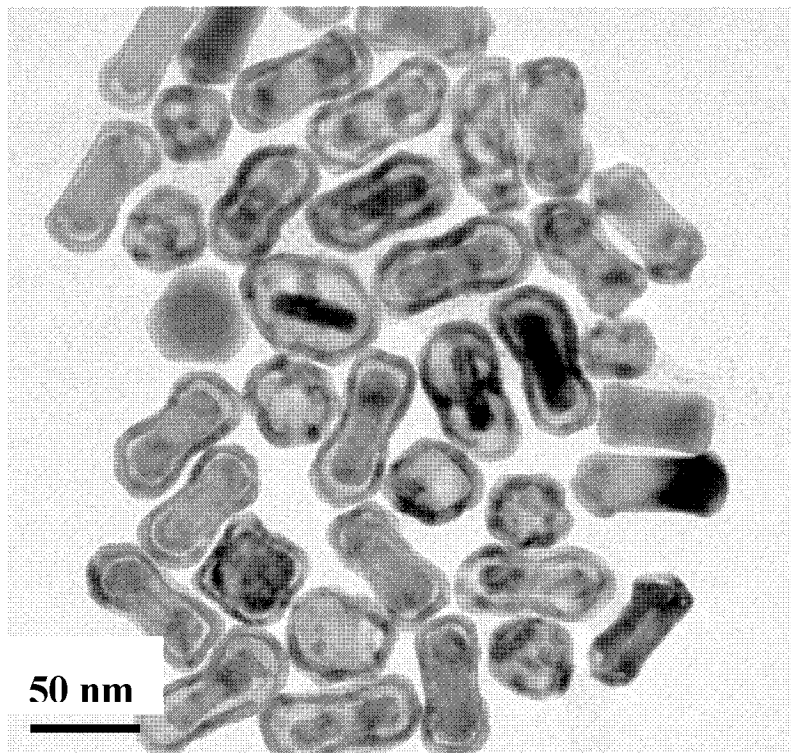


图 4

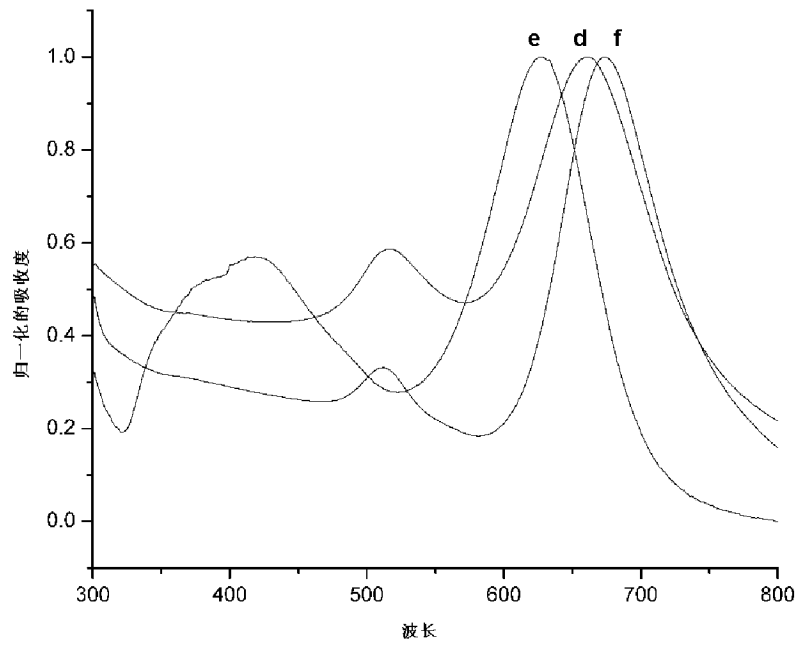


图 5

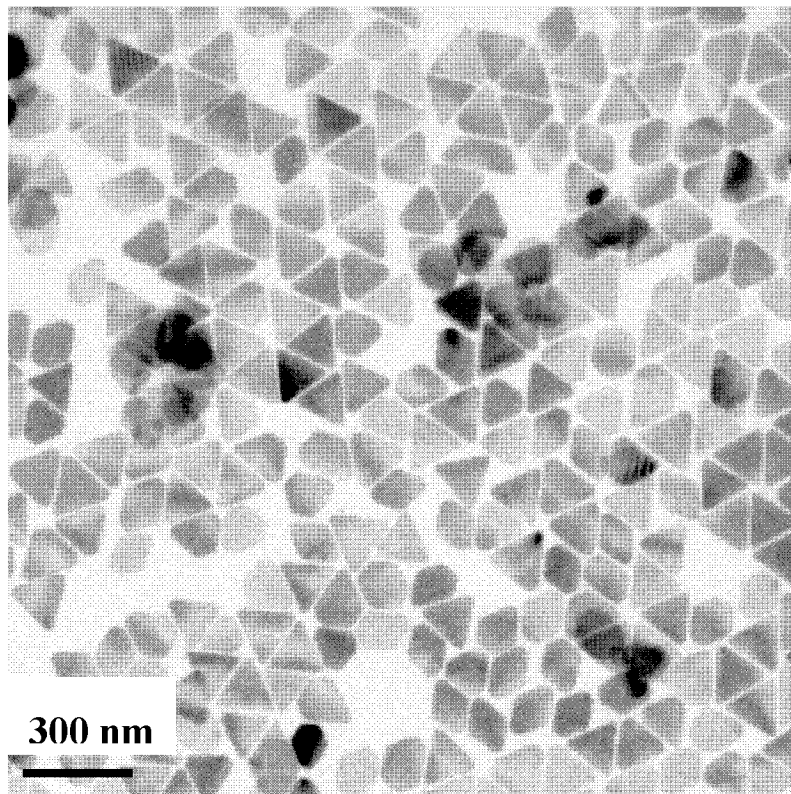


图 6

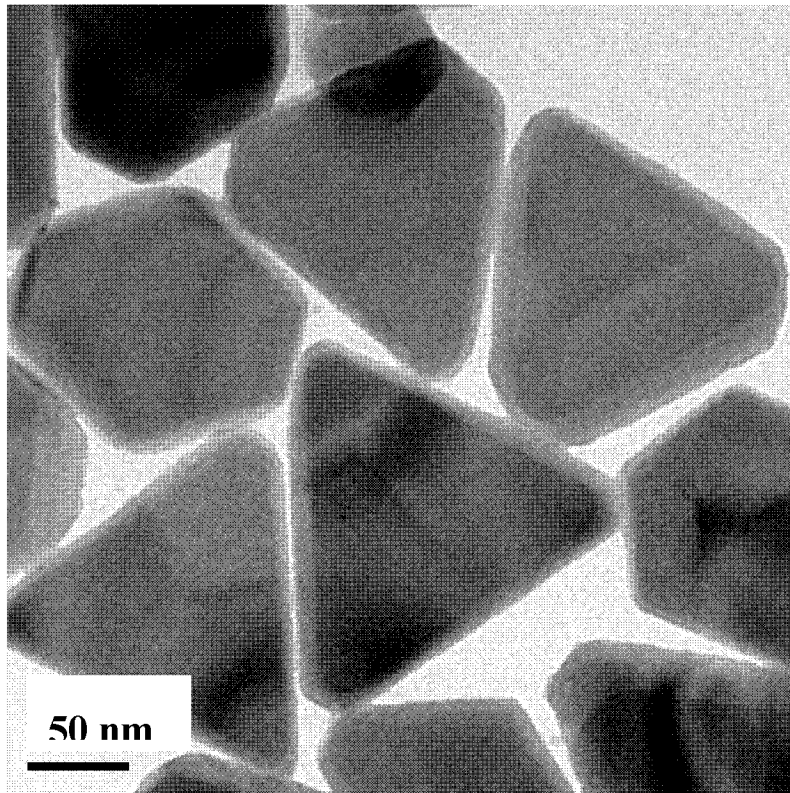


图 7

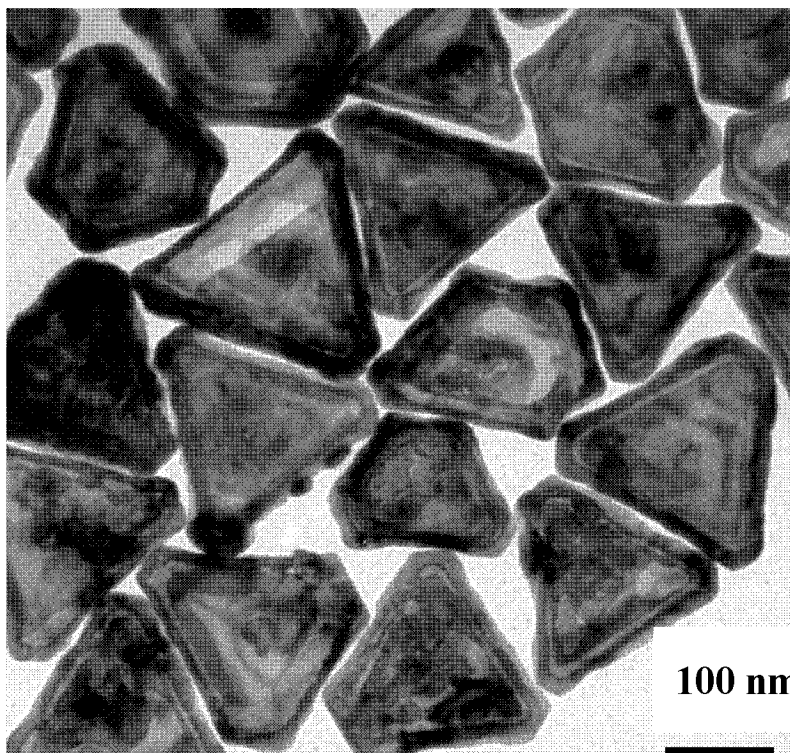


图 8

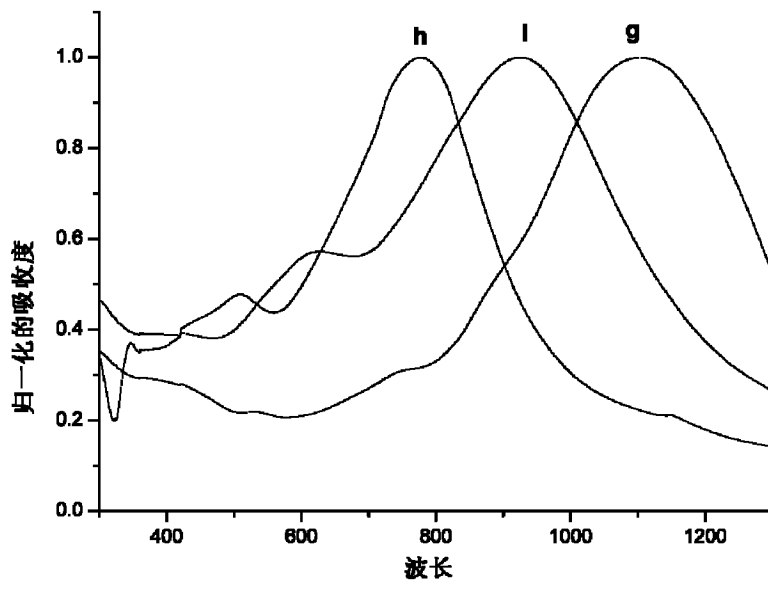


图 9