



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104550998 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 29

(21) 申请号 201410775956. 9

(22) 申请日 2014. 12. 17

(71) 申请人 浙江理工大学

地址 310018 浙江省杭州市杭州经济开发区
白杨街道 2 号大街 928 号

(72) 发明人 刘爱萍 陆标 吴国松 龚雪

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务有限公
司 33200

代理人 邱启旺

(51) Int. Cl.

B22F 9/24(2006. 01)

B82Y 40/00(2011. 01)

权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种金空心球 / 氧化亚铜纳米核壳结构的制
备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种金空心球 / 氧化亚铜纳米核壳结构的制备方法,该方法采用金纳米空心球为核心,以醋酸铜为铜源,抗坏血酸为还原剂,聚乙二醇为表面活性剂,在室温条件下,采用液相还原法制备金空心球 / 氧化亚铜纳米核壳结构。本方法操作简单、工艺参数可控、产物粒径可控、可重复性高。制备的该金属 / 半导体核壳结构在光催化、太阳能电池、光热治疗等方面有着广泛的应用。

1. 一种金空心球 / 氧化亚铜纳米核壳结构的制备方法, 其特征在于, 该方法包括以下步骤:

(1) 将 $0.6 \times 10^{-6} \text{mol}$ 氯金酸与足量的钴纳米粒子发生置换反应, 得到金纳米空心球;

(2) 将步骤 1 制备得到的金纳米空心球用去离子水离心洗涤两次, 并浓缩至 4ml, 超声分散均匀;

(3) 将 0.25ml 浓度为 0.04mol/L 醋酸铜、100mg 聚乙二醇(分子量 = 10000)完全溶解于 9ml 去离子水中, 加入步骤 2 配置的金空心球浓缩溶液 1.34ml, 搅拌 15s 后, 加入 10ml 抗坏血酸和氢氧化钠的混合溶液, 搅拌 25s 后室温静置 1h; 所述混合溶液中, 抗坏血酸的浓度为 0.005mol/L, 氢氧化钠的浓度为 0.075mol/L;

(4) 将静置 1h 后的产物离心, 再用体积分数为 50% 的无水乙醇水溶液离心洗涤 4 次, 得到金空心球 / 氧化亚铜纳米核壳结构。

一种金空心球 / 氧化亚铜纳米核壳结构的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料制备技术领域,尤其涉及一种采用液相还原法制备金空心球 / 氧化亚铜纳米核壳结构的方法。

背景技术

[0002] 纳米核壳结构材料作为一种特殊的纳米结构,具有比表面积大、密度低、特殊的光、电学性质等特点,在药物缓释、催化反应、太阳能电池等领域存在极大的潜在应用价值。此外,空心核壳材料作为特殊的多层核壳结构,中空部分往往能容纳反应物分子,可作为微反应器,用于合成其它材料;另一方面,内部的壳结构与外部的壳结构往往能发生相互作用,产生特殊的性能。

[0003] 金纳米颗粒具有优异的催化、表面增强拉曼散射、生物相容性和特殊的光学特性等,受到研究者的广泛关注。金纳米空心球作为一种特殊的核壳结构,不仅保持实心金纳米颗粒的优良特性还具有更大的表面积、更强的表面增强拉曼散射等优势。鉴于金纳米空心球的优良特性,已广泛应用于污染物检测、疾病诊断、催化反应等诸多领域。

[0004] 氧化亚铜是一种典型的 P 型半导体材料,其禁带宽度约为 2.1eV,作为能被可见光激发跃迁的半导体材料,已广泛应用于光催化、太阳能电池领域。此外,氧化亚铜还是一种对多种气体有敏感性的材料,能够作为检测一氧化氮、乙醇气体浓度的气体传感器。

[0005] 金属 / 半导体纳米核壳结构作为新型纳米核壳材料,不仅同时具备金属纳米粒子和半导体纳米粒子的性能,而且由于两者的相互协同作用能够产生特殊的光、电、催化性能。目前为止,尚未有报导采用简单的湿化学制备金空心球 / 氧化亚铜纳米核壳结构。本发明以金纳米空心球作为核心,通过液相还原醋酸铜制备金空心球 / 氧化亚铜纳米核壳结构。该方法操作简单、工艺参数可控、产物粒径可控、可重复性高。

发明内容

[0006] 本发明的目的针对现有技术的不足,提供一种金空心球 / 氧化亚铜纳米核壳结构的制备方法,该制备方法操作简单易行、工艺参数可控、产物粒径可控、可重复性高。

[0007] 本发明的目的是通过以下技术方案来实现的:一种金空心球 / 氧化亚铜纳米核壳结构的制备方法包括以下步骤:

- (1) 将 $0.6 \times 10^{-6} \text{mol}$ 氯金酸与足量的钴纳米粒子发生置换反应,得到金纳米空心球;
- (2) 将步骤 1 制备得到的金纳米空心球用去离子水离心洗涤两次,并浓缩至 4ml,超声分散均匀;
- (3) 将 0.25ml 浓度为 0.04mol/L 发醋酸铜、100mg 聚乙二醇(mw=10000)完全溶解于 9ml 去离子水中,加入步骤 2 配置的金空心球浓缩溶液 1.34ml,搅拌 15s 后,加入 10ml 抗坏血酸和氢氧化钠的混合溶液,搅拌 25s 后室温静置 1h;所述混合溶液中,抗坏血酸的浓度为 0.005mol/L,氢氧化钠的浓度为 0.075mol/L;
- (4) 将静置 1h 后的产物离心,再用体积分数为 50% 的无水乙醇水溶液离心洗涤 4 次,得

到金空心球 / 氧化亚铜纳米核壳结构

本发明具有以下优点：应用本发明的方法能够快速、稳定的制备金空心球 / 氧化亚铜纳米核壳结构，相比其它核壳结构，此结构属于多层核壳结构（空心—金—氧化亚铜），内层的金空心球相对于实心的金纳米粒子能提供更强的电磁场增强作用。本方法条件温和、操作简单可行、工艺参数可控、产物粒径可控、可重复性高。制备的材料能够在光催化、气敏材料、太阳能电池、光热治疗等方面有着广泛的应用。

附图说明

[0008] 图 1 为本发明制备的金空心球 / 氧化亚铜纳米核壳材料的 XRD 图片；

图 2 为本发明制备的金空心球 / 氧化亚铜纳米核壳材料的 UV-Vis 图片；

图 3 为本发明制备的金空心球 / 氧化亚铜纳米核壳材料的 SEM 图片；

图 4 为本发明制备的金空心球 / 氧化亚铜纳米核壳材料的 TEM 图片。

具体实施方式

[0009] 下面结合具体实施例进一步说明本发明的技术解决方案。

[0010] 本发明制备金空心球 / 氧化亚铜纳米核壳结构的方法，包括以下步骤：

(1) 首先制备金纳米空心球，制备方法按照 A.M. Schwartzberg 等人在 J. Phys. Chem. B 上公开的方法进行的 (A.M. Schwartzberg; T.Y. Olson; C.E. Talley; J.Z. Zhang; Synthesis, Characterization, and Tunable Optical Properties of Hollow Gold Nanospheres. J. Phys. Chem. B, 2006(10), 19935-19944)。具体为：

(1.1) 金纳米空心球是以钴纳米粒子为模板进行合成的，所以首先合成钴纳米粒子：合成钴纳米粒子要控制在 35℃，无氧条件下进行反应，并且要求反应容器必须干净，因而所有的玻璃仪器在实验前清洗干净，再经过王水浸泡 1h 去除器壁表面的吸附物质，随后用超纯水清洗干净烘干。将 600 μ L 0.1mol/L 柠檬酸三钠加入到盛有 75mL 超纯水的三口烧瓶中，反应严格控制在无氧条件下进行，首先在水中通氩气去氧 30min，将反应液中包含的氧气排干净，随后加入 100 μ L 的 0.4mol/L CoCl_2 溶液至三口烧瓶中，抽真空去氧循环三次，每次 3~5min，致使反应烧瓶上方的空间也处于完全无氧的状态下，并强烈搅拌溶液；随后将配置新鲜的 1mol/L NaBH_4 溶液抽取 100 μ L 加入到搅拌中的混合溶液中，大约在 5min 后，无色透明溶液会变为灰褐色，此时表明钴纳米粒子已经形成。

[0011] (1.2) 金纳米空心球的合成是以钴纳米粒子为牺牲模板，使用 HAuCl_4 进行置换反应得到空心金纳米粒子：将步骤 (1.1) 中制备得到的钴纳米粒子溶液，在氩气环境保护下，反应 1h 使得 NaBH_4 完全水解后，移取 30mL 灰褐色反应溶液迅速加入搅拌的 10mL 0.6mmol/L 的 HAuCl_4 溶液中，溶液立即变成紫红色，即得到金纳米空心球溶胶，再将此溶胶静置 12h。然后将金纳米空心球溶胶离心洗涤两次，离心转速 8500rpm/min，每次离心时间 15 分钟，最后将此产物浓缩至 4mL。

[0012] (2) 氧化亚铜包覆金空心纳米球：将加入 0.25mL 0.04mol/L 醋酸铜、100mg 聚乙二醇（分子量 = 10000）加入至 9mL 去离子水的烧瓶中，在室温下搅拌 30min 至完全溶解；再将金空心球浓缩溶液超声 10min，然后加入步骤 1.2 制备的 1.34mL 浓缩的金空心球溶液至烧瓶中，搅拌 15s 后，将 5mL 0.01mol/L 抗坏血酸溶液和 5mL 0.15mol/L 氢氧化钠溶液混合，并

迅速倒入烧瓶中,搅拌 25s 后,最后室温静置 1h。

[0013] (3) 将静置 1h 后的产物 6000rpm/min 离心 10min,再用去离子水和无水乙醇的混合溶液(V/V=1)离心,离心转速为 6000rpm/min 每次离心时间 10min 洗涤 4 次,最后将产物(金空心球 / 氧化亚铜纳米核壳结构)保存至无水乙醇中。

[0014] 图 1 为金空心球 / 氧化亚铜纳米核壳材料的 XRD 图片,金和氧化亚铜的峰和 PDF 标准卡片吻合且未出现其它杂峰,说明制备的为纯的金和氧化亚铜,无其它氧化物存在。

[0015] 图 2 为金空心球 / 氧化亚铜纳米核壳材料的 UV-Vis 图片,486nm 处的吸收峰为氧化亚铜带间跃迁的吸收峰,785nm 处的吸收峰为金纳米空心球等离子体共振吸收峰,通过制备此核壳结构拓宽了半导体氧化亚铜的光吸收,且金纳米空心球等离子体共振能量能够传输至壳层的氧化亚铜。金纳米空心球与氧化亚铜的界面形成肖特基势垒,阻碍电子和空穴的复合,延迟激子寿命。由于此结构具有这些特性,使其在光催化、太阳能电池领域应用拥有巨大的潜力。此外,金纳米空心球等离子体共振吸收峰位于近红外区域,能够使此材料应用于光热治疗领域。

[0016] 图 3、图 4 分别为金空心球 / 氧化亚铜纳米核壳材料的 SEM、TEM 图片。金空心球 / 氧化亚铜纳米核壳材料为外表面粗糙的均匀球状,且内部为空心结构。此结构对于医疗领域中药物释放和气体传感器有着广泛应用。

[0017] 上述实施例用来解释说明本发明,而不是对本发明进行限制,在本发明的精神和权利要求的保护范围内,对本发明作出的任何修改和改变,都落入本发明的保护范围。

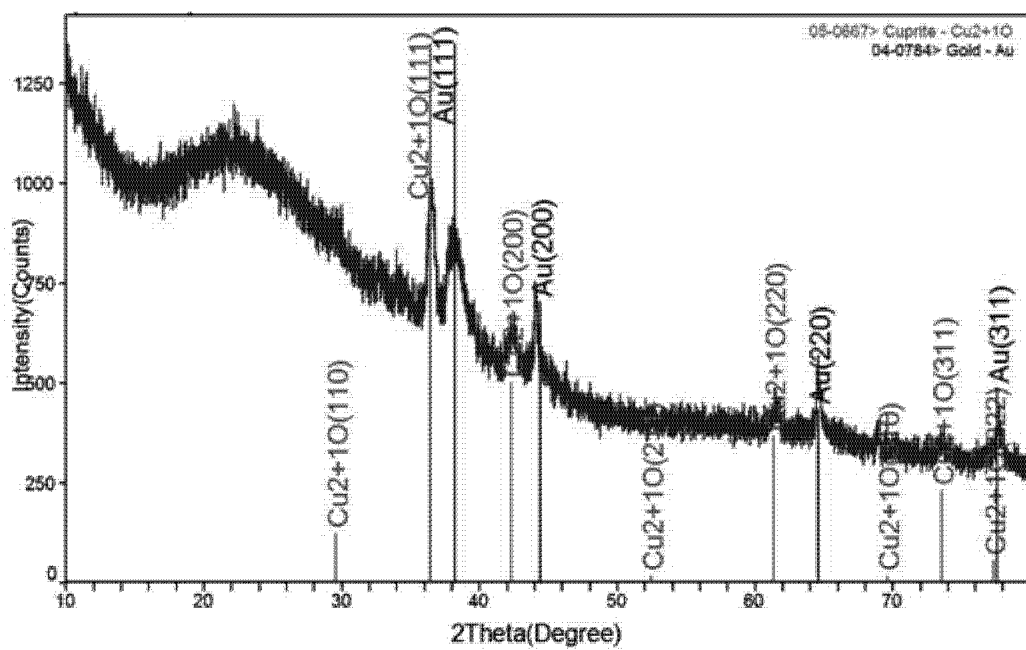


图 1

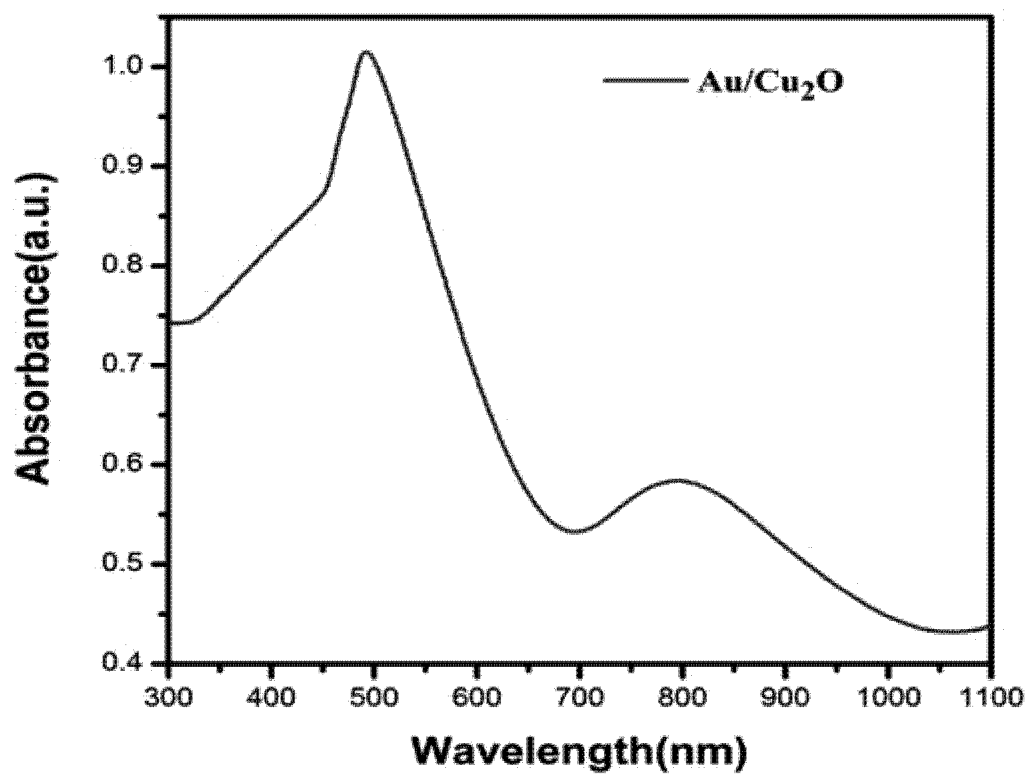


图 2

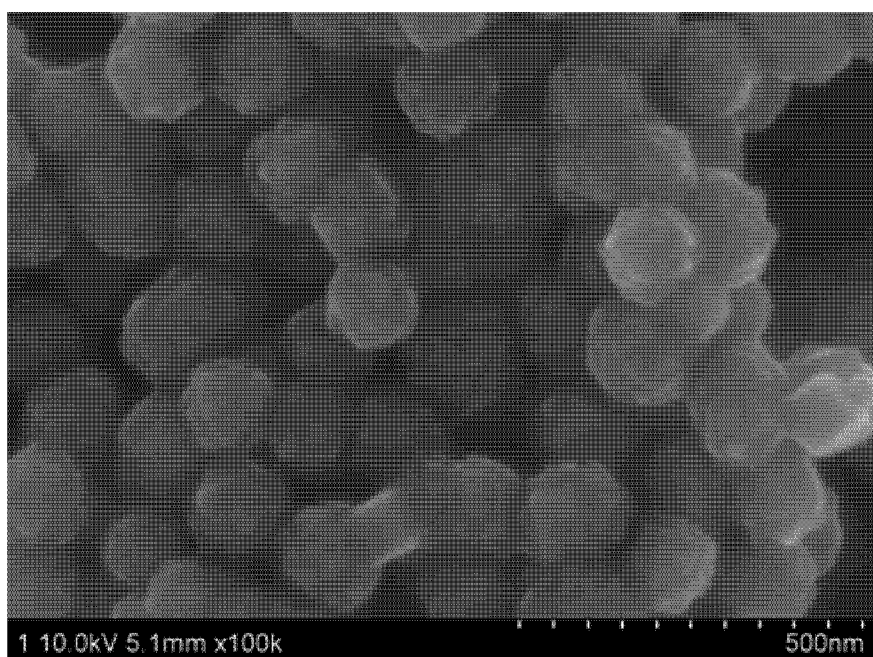


图 3

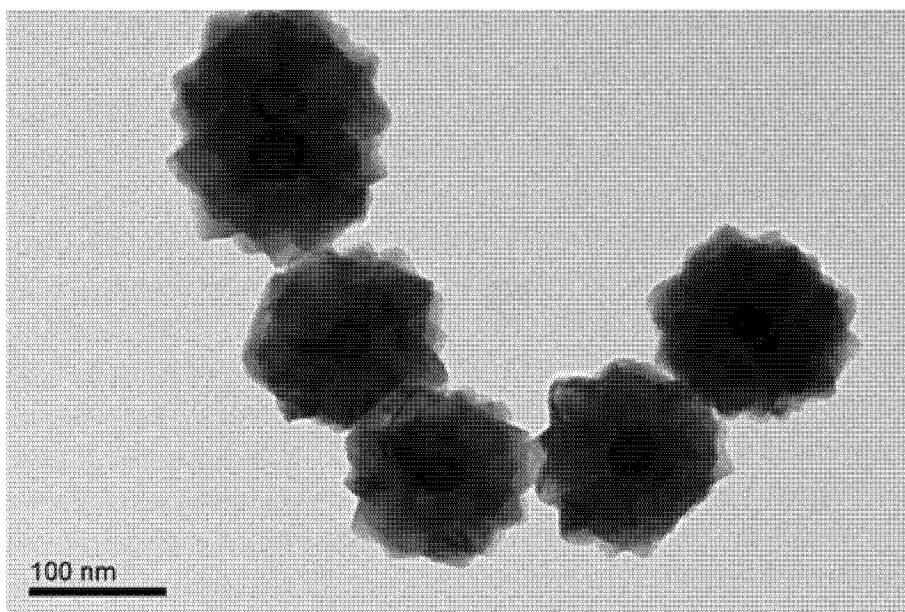


图 4