

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09C 1/18

C09C 3/06



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03112975.7

[43] 公开日 2004 年 9 月 22 日

[11] 公开号 CN 1530402A

[22] 申请日 2003.3.11 [21] 申请号 03112975.7

[71] 申请人 中国科学院固体物理研究所

地址 230031 安徽省合肥市 1129 信箱

[72] 发明人 傅干华 蔡伟平 阚彩侠 李村成
张立德

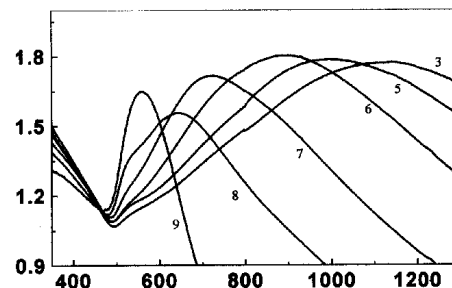
权利要求书 1 页 说明书 2 页 附图 2 页

[54] 发明名称 纳米金/介孔二氧化硅复合体及制备方法

传感器及光学设备等。

[57] 摘要

本发明公开了一种纳米金/介孔二氧化硅复合体及制备方法。它包括介孔二氧化硅固体的比表面积为 $400 \sim 800 \text{m}^2/\text{g}$ 、孔隙率为 $40 \sim 90\%$ 、孔径为 $2 \sim 20 \text{nm}$ ，特别是该复合体是由介孔二氧化硅固体和分布在该固体表层的大小为 $10 \sim 100 \text{nm}$ 的金聚集体构成；复合体的制备方法包括用溶胶-凝胶法制得介孔二氧化硅固体，特别是将上述固体置于浓度比为 $0.1 \sim 5$ 比 $100 \sim 300$ 比 $0.01 \sim 5$ 毫摩尔的四氯金酸、异丙醇和聚乙烯吡咯烷酮的混合溶液中，之后将装有该混合溶液的容器置于超声器中超声 $0.5 \sim 5$ 小时，然后再将取出的固体用水清洗后制得纳米金/介孔二氧化硅复合体；还可再将复合体于 $200 \sim 900^\circ\text{C}$ 下退火 $3 \sim 12$ 小时。该复合体在 $500 \sim 1300 \text{nm}$ 的大范围内均能实现光学特性的可调；它可广泛地用于新型的光过滤器、化学传感器、生物传



1、一种纳米金/介孔二氧化硅复合体，包括介孔二氧化硅固体的比表面积为 $400\sim 800\text{m}^2/\text{g}$ 、孔隙率为 $40\sim 90\%$ 、孔径为 $2\sim 20\text{nm}$ ，其特征是该复合体是由介孔二氧化硅固体和分布在该固体表层的金聚集体构成，其中，金聚集体的大小为 $10\sim 100\text{nm}$ 。

2、根据权利要求1所述的复合体，其中介孔二氧化硅固体为片状，其厚度为 $0.5\sim 6\text{mm}$ 。

3、根据权利要求1所述的复合体的制备方法，包括用溶胶-凝胶法制得介孔二氧化硅固体，其特征是将上述固体置于浓度比为 $0.1\sim 5$ 比 $100\sim 300$ 比 $0.01\sim 5$ 毫摩尔的四氯金酸、异丙醇和聚乙烯吡咯烷酮的混合溶液中，之后将装有该混合溶液的容器置于超声器中超声 $0.5\sim 5$ 小时，然后再将取出的固体用水清洗后制得纳米金/介孔二氧化硅复合体。

4、根据权利要求3所述的方法，其中超声器的输出频率为 $20\sim 60\text{KHz}$ ，功率为 $40\sim 400\text{W}$ 。

5、根据权利要求3所述的方法，其中水为去离子水或蒸馏水。

6、根据权利要求3所述的方法，其中，将制得的纳米金/介孔二氧化硅复合体于 $200\sim 900^\circ\text{C}$ 下退火 $3\sim 12$ 小时。

7、根据权利要求6所述的方法，其中退火为步径式升温，其步径为 $50\sim 200^\circ\text{C}$ ，每个温度点保温 $0.5\sim 1.5$ 小时。

8、根据权利要求3所述的方法，其中介孔二氧化硅固体为片状，其厚度为 $0.5\sim 6\text{mm}$ 。

纳米金/介孔二氧化硅复合体及制备方法

技术领域 本发明涉及一种纳米复合材料及制法，尤其是纳米金/介孔二氧化硅复合体及制备方法。

背景技术 介孔复合材料具有许多新的优良特性。在光学尤其是可调光学特性方面，它可以为新型的光过滤器、化学传感器、生物传感器及光学设备所利用。其光学特性的可调范围越大，应用也将越广泛。目前，人们为了获得相应的介孔复合材料，通常是先制得介孔载体，如介孔二氧化硅固体，再将相应的纳米材料与载体相融合。例如对 Au/SiO₂ 介孔复合体来说，其融合的方法有浸泡加紫外线辐射还原法或浸泡加氢气还原法；它是将介孔二氧化硅固体在四氯金酸溶液中浸泡后取出放于紫外灯下辐射，或把介孔二氧化硅固体在四氯金酸溶液中浸泡后取出于氢气气氛下高温退火还原而得到复合介孔材料。但是，这种复合介孔材料的光学特性不可调，且其制备方法也有着成本高的不足。

发明内容 本发明要解决的技术问题为克服现有技术中的不足之处，提供一种实现光吸收峰在大范围波段内可调、制备简便的纳米金/介孔二氧化硅复合体及制备方法。

纳米金/介孔二氧化硅复合体包括介孔二氧化硅固体的比表面积为 400~800m²/g、孔隙率为 40~90%、孔径为 2~20nm，特别是该复合体是由介孔二氧化硅固体和分布在该固体表层的金聚集体构成，其中，金聚集体的大小为 10~100nm。

作为复合体的进一步改进，所述的介孔二氧化硅固体为片状，其厚度为 0.5~6mm。

纳米金/介孔二氧化硅复合体的制备方法包括用溶胶-凝胶法制得介孔二氧化硅固体，特别是将上述固体置于浓度比为 0.1~5 比 100~300 比 0.01~5 毫摩尔的四氯金酸、异丙醇和聚乙烯吡咯烷酮的混合溶液中，之后将装有该混合溶液的容器置于超声器中超声 0.5~5 小时，然后再将取出的固体用水清洗后制得纳米金/介孔二氧化硅复合体。

作为制备方法的进一步改进，所述的超声器的输出频率为 20~60KHz，功率为 40~400W；所述的水为去离子水或蒸馏水；所述的将制得的纳米金/介孔二氧化硅复合体于 200~900℃ 下退火 3~12 小时；所述的退火为步进式升温，其步进为 50~200℃，每个温度点保温 0.5~1.5 小时；所述的介孔二氧化硅固体为片状，其厚度为 0.5~6mm。

相对于现有技术的有益效果是，其一，将制得的复合体置于电子显微镜下观测，可知金是以聚集体的形式分布在介孔二氧化硅固体的表层，金聚集体的大小在 10~100nm 之间；其二，对复合体用分光光度计进行检测，由其光谱图可知，当超声频率于 20~60KHz、功率在 40~400W 间调整时，其表面等离子体共振吸收峰值在 580~1100nm 可调，在此基础上，如再对其在 200~900℃ 间进行退火，则其表面等离子体共振吸收峰值还可在 550~1100nm 可调，且其响应灵敏度高，即光吸收的强度大、信号强，其说明了复合体实现了在大范围波段内光学特性的可调；其三，在制备的过程中，所用的四氯金酸溶液的浓度极低，用料很少，即成本很低，无污染，且生产周期短，整个制备过程只需 0.5~17 小时，还没有辐射污染和无需任何还原性气氛，如氢气，故工艺简单。

附图说明 下面结合附图对本发明的优选方式作进一步详细的描述。

图 1 是对复合体用 JEOL 2010 型电子显微镜观测后摄得的照片, 其中的内插图电子衍射图, 由照片可看出, 制备出来的金是以金聚集体的形式存在的, 且还可看出形状和大小;

图 2 是对复合体用 Cary 5E UV-VisNir 型分光光度计进行测量所得的光谱图, 其中, 纵坐标为吸光度, 横坐标为波长, 图中的曲线 1~4 为于不同的超声频率和功率下制得的复合体的光谱吸收曲线;

图 3 是对图 2 中的曲线 3 所表示的复合体进行退火后所得的复合体用 Cary 5E UV-VisNir 型分光光度计进行测量所得的光谱图, 其中, 纵坐标为吸光度, 横坐标为波长, 图中的曲线 3、5~9 分别代表着未退火和 200℃、400℃、600℃、800℃、900℃退火后的光谱吸收曲线。

具体实施方式 首先用溶胶-凝胶法制得比表面积为 400~800m²/g、孔隙率为 40~90%、孔径为 2~20nm 的片状介孔二氧化硅固体, 其厚度为 0.5~6mm。

实施例 1: 先将制得的片状介孔二氧化硅固体置于浓度比为 0.1 比 500 比 5 毫摩尔的四氯金酸、异丙醇和聚乙烯吡咯烷酮的混合溶液中, 再将装有该混合溶液的容器置于超声器中超声 0.5 小时, 其中超声器的输出频率为 20KHz, 功率为 40W, 然后将取出的固体用去离子水清洗后, 制得如图 2 中的曲线 1 所示的纳米金/介孔二氧化硅复合体。

实施例 2: 将制得的片状介孔二氧化硅固体置于浓度比为 2 比 350 比 3 毫摩尔的四氯金酸、异丙醇和聚乙烯吡咯烷酮的混合溶液中, 再将装有该混合溶液的容器置于超声器中超声 1.5 小时, 其中超声器的输出频率为 50KHz, 功率为 100W, 然后将取出的固体用蒸馏水清洗后, 制得如图 2 中的曲线 2 所示的纳米金/介孔二氧化硅复合体。

实施例 3: 将制得的片状介孔二氧化硅固体置于浓度比为 1 比 200 比 0.04 毫摩尔的四氯金酸、异丙醇和聚乙烯吡咯烷酮的混合溶液中, 再将装有该混合溶液的容器置于超声器中超声 2 小时, 其中超声器的输出频率为 40KHz, 功率为 72W, 然后将取出的固体用去离子水清洗后, 制得如图 1 及图 2 中的曲线 3 所示的纳米金/介孔二氧化硅复合体。

实施例 4: 将制得的片状介孔二氧化硅固体置于浓度比为 5 比 50 比 0.01 毫摩尔的四氯金酸、异丙醇和聚乙烯吡咯烷酮的混合溶液中, 再将装有该混合溶液的容器置于超声器中超声 5 小时, 其中超声器的输出频率为 60KHz, 功率为 400W, 然后将取出的固体用去离子水清洗后, 制得如图 2 中的曲线 4 所示的纳米金/介孔二氧化硅复合体。

也可再对用上述方法制得的复合体进行退火, 以对其进行进一步的光学特性调整。如对实施例 3 制得的复合体进行退火, 当退火点分别选 200℃、400℃、600℃、800℃、900℃时, 每个温度点保温 0.5 或 0.7 或 1 或 1.3 或 1.5 小时 (步径可选为 50℃、130℃、150℃、170℃、200℃), 退火后的光谱吸收曲线如图 3 中的曲线 5、6、7、8、9 所示。



图 1

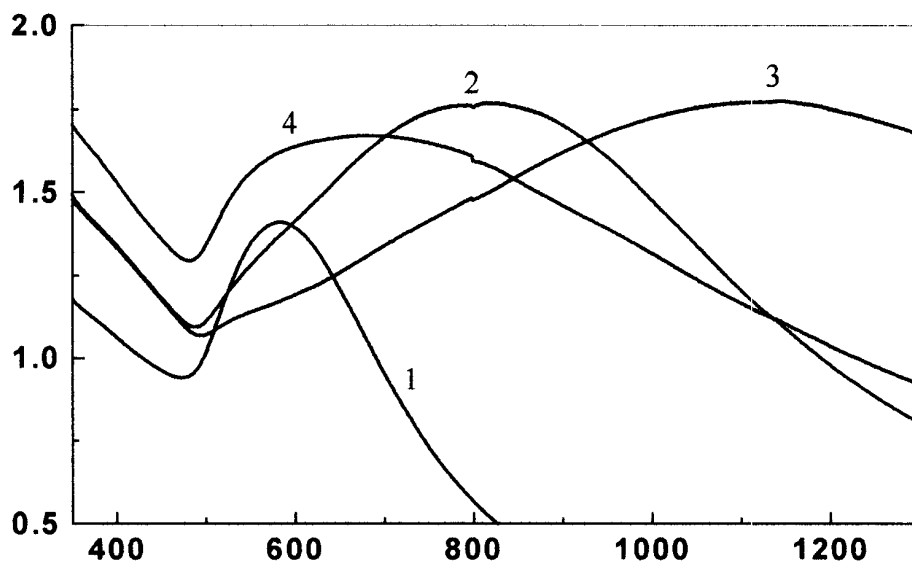


图 2

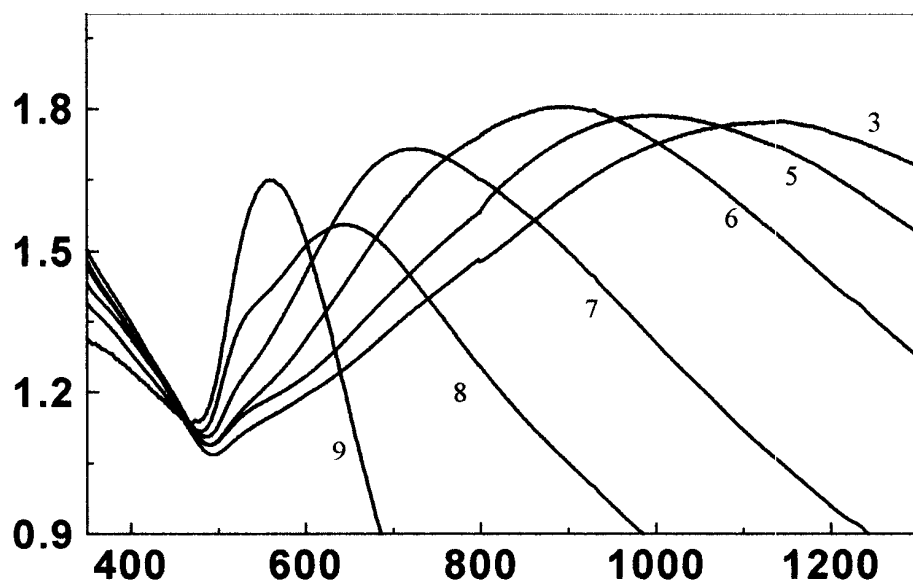


图 3