



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105458247 B

(45)授权公告日 2017.09.19

(21)申请号 201510860023.4

审查员 范肖凌

(22)申请日 2015.11.26

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105458247 A

(43)申请公布日 2016.04.06

(73)专利权人 中国科学院合肥物质科学研究院

地址 230031 安徽省合肥市蜀山湖路350号
2号楼1110信箱

(72)发明人 张洪文 王莹莹 蔡伟平

(74)专利代理机构 合肥和瑞知识产权代理事务
所(普通合伙) 34118

代理人 任岗生

(51)Int.Cl.

B22F 1/02(2006.01)

B22F 9/24(2006.01)

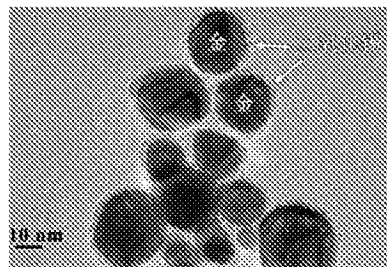
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

金-氧化锡核壳结构复合纳米材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种金-氧化锡核壳结构复合纳米材料及其制备方法。材料由氧化锡包覆金纳米颗粒组成,其中,材料的粒径为12~26nm,金纳米颗粒的粒径为10~20nm,氧化锡层的厚度为1~3nm,其由粒径为1~3nm的氧化锡颗粒组成;方法先将金靶材置于搅拌下的氯化锡水溶液中,再使用波长为532nm或1064nm、重复频率为1~20Hz、脉冲宽度为5~15ns、功率为40~120mJ/pulse的激光照射金靶材至少1min,得到混合胶体溶液,之后,对混合胶体溶液依次进行固液分离、洗涤和干燥的处理,制得目的产物。它具有更高的气敏性能,极易于广泛地商业化应用于有毒有害及易燃易爆气体的检测领域。



1. 一种金-氧化锡核壳结构复合纳米材料的制备方法,包括液相法,其特征在于完成步骤如下:

步骤1,先将金靶材置于搅拌下的0.05~0.5mol/L的氯化锡水溶液中,再使用波长为532nm或1064nm、重复频率为1~20Hz、脉冲宽度为5~15ns、功率为40~120mJ/pulse的激光照射金靶材至少1min,得到混合胶体溶液;

步骤2,对混合胶体溶液依次进行固液分离、洗涤和干燥的处理,制得金-氧化锡核壳结构复合纳米材料;

所述金-氧化锡核壳结构复合纳米材料为粒径12~26nm的颗粒状,其由氧化锡包覆金纳米颗粒组成,其中,包覆有氧化锡的金纳米颗粒的粒径为10~20nm,氧化锡层的厚度为1~3nm,其由粒径为1~3nm的氧化锡颗粒组成。

2. 根据权利要求1所述的金-氧化锡核壳结构复合纳米材料的制备方法,其特征是激光的光斑直径为0.5~2.5mm。

3. 根据权利要求1所述的金-氧化锡核壳结构复合纳米材料的制备方法,其特征是发射波长为532nm或1064nm的激光器为Nd:YAG固体激光器。

4. 根据权利要求1所述的金-氧化锡核壳结构复合纳米材料的制备方法,其特征是固液分离处理为离心分离,其转速为1000~12000r/min、时间为1~20min。

5. 根据权利要求1所述的金-氧化锡核壳结构复合纳米材料的制备方法,其特征是洗涤处理为使用去离子水或乙醇或丙酮对分离得到的固态物进行2~3次的清洗,清洗时分离固态物为离心分离。

6. 根据权利要求1所述的金-氧化锡核壳结构复合纳米材料的制备方法,其特征是干燥处理为将清洗后的固态物置于30~80℃下烘干,或置于室温下自然干燥。

金-氧化锡核壳结构复合纳米材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种核壳结构复合纳米材料及制备方法,尤其是一种金-氧化锡核壳结构复合纳米材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 二氧化锡(SnO_2)是一种典型的宽禁带(3.5eV-3.6eV)N型半导体,广泛应用于气体传感、光催化、太阳能电池及表面增强拉曼散射基底等方面。目前,二氧化锡纳米材料作为研究最热门的气敏材料,在有毒有害及易燃易爆气体的检测方面具有广阔的应用价值。然而,二氧化锡传感器在实际应用中仍存在着稳定性差、选择性不好、工作温度高等问题。为解决这一问题,人们试图通过表面修饰或体掺杂一定比例的金属尤其是贵金属材料的方法来改善二氧化锡传感器的气敏性能,如在“ Au@SnO_2 核/壳纳米粒子制备及其氧气气敏性能的研究”,《材料导报B:研究篇》2011年9月(下)第25卷第9期第41~43页中公开了一种以金纳米颗粒为核、氧化锡为壳的核/壳纳米粒子和其制备方法。该文中提及的核/壳纳米粒子的粒径多为50nm;制备方法为在预先制备的Au纳米粒子溶液中还原 SnO_2 合成AuSn纳米粒子,然后采用阶段性升温氧化获得产物。但是,无论是核/壳纳米粒子,还是其制备方法,都存在着欠缺之处,首先,包覆金纳米颗粒的氧化锡壳层较厚,且为致密的结晶层,使金纳米颗粒高效的催化活性难以发挥;其次,制备方法既繁琐复杂,又费时耗能,还不能获得具有较高气敏功效的产物。

发明内容

[0003] 本发明要解决的技术问题为克服现有技术中的欠缺之处,提供一种结构合理,具有较高气敏功效的金-氧化锡核壳结构复合纳米材料。

[0004] 本发明要解决的另一个技术问题为提供一种上述金-氧化锡核壳结构复合纳米材料的制备方法。

[0005] 为解决本发明的技术问题,所采用的技术方案为:金-氧化锡核壳结构复合纳米材料由氧化锡包覆金纳米颗粒组成,特别是,

[0006] 所述复合纳米材料为颗粒状,其粒径为12~26nm;

[0007] 所述包覆有氧化锡的金纳米颗粒的粒径为10~20nm;

[0008] 所述氧化锡层的厚度为1~3nm,其由粒径为1~3nm的氧化锡颗粒组成。

[0009] 作为金-氧化锡核壳结构复合纳米材料的进一步改进:

[0010] 优选地,颗粒状复合纳米材料为球形。

[0011] 为解决本发明的另一个技术问题,所采用的另一个技术方案为:上述金-氧化锡核壳结构复合纳米材料的制备方法包括液相法,特别是完成步骤如下:

[0012] 步骤1,先将金靶材置于搅拌下的0.05~0.5mol/L的氯化锡水溶液中,再使用波长为532nm或1064nm、重复频率为1~20Hz、脉冲宽度为5~15ns、功率为40~120mJ/pulse的激光照射金靶材至少1min,得到混合胶体溶液;

[0013] 步骤2,对混合胶体溶液依次进行固液分离、洗涤和干燥的处理,制得金-氧化锡核壳结构复合纳米材料。

[0014] 作为金-氧化锡核壳结构复合纳米材料的制备方法的进一步改进:

[0015] 优选地,激光的光斑直径为0.5~2.5mm。

[0016] 优选地,发射波长为532nm或1064nm的激光器为Nd:YAG固体激光器。

[0017] 优选地,固液分离处理为离心分离,其转速为1000~12000r/min、时间为1~20min。

[0018] 优选地,洗涤处理为使用去离子水或乙醇或丙酮对分离得到的固态物进行2~3次的清洗,清洗时分离固态物为离心分离。

[0019] 优选地,干燥处理为将清洗后的固态物置于30~80℃下烘干,或置于室温下自然干燥。

[0020] 相对于现有技术的有益效果是:

[0021] 其一,对制得的产物分别使用扫描电镜、透射电镜和X射线衍射仪进行表征,由其结果可知,目的产物为颗粒状的核壳结构。其中,核壳结构颗粒的粒径为12~26nm;核壳结构由壳层包覆核纳米颗粒组成,其中的核纳米颗粒的粒径为10~20nm,壳层的厚度为1~3nm,其由粒径为1~3nm的颗粒组成。构成核的纳米颗粒为金纳米颗粒、壳层的颗粒为氧化锡颗粒。这种由氧化锡颗粒包覆金纳米颗粒组装成的目的产物,基于氧化锡具备的优异气敏特性,以及金纳米颗粒在氧化锡对气体响应的过程中有着高效的催化活性,尤为重要是氧化锡层的厚度极薄,且氧化锡层由相互间存在大量孔隙的氧化锡颗粒组成,这不仅极大地提高了氧化锡的比表面积,也使金纳米颗粒高效的催化活性得以充分发挥,以及氧化锡颗粒层和金纳米颗粒核在气敏响应过程中的相互、共同作用,从而使目的产物作为气体传感器时的选择性、灵敏度和稳定性得到了极大的提升。

[0022] 其二,制备方法简单、科学、高效。不仅制得了结构合理,具有较高气敏功效的目的产物——金-氧化锡核壳结构复合纳米材料;还使其具有了更高的气敏性能;更有着工艺简单、节能省时、制作成本低的特点;进而使目的产物极易于广泛地商业化应用于有毒有害及易燃易爆气体的检测领域。

附图说明

[0023] 图1是对制备方法制得的产物使用扫描电镜(SEM)进行表征的结果之一。SEM图像显示出目的产物为分散性很好的、众多的颗粒状物。

[0024] 图2是对图1所示的目的产物使用透射电镜(TEM)进行表征的结果之一。TEM图像表明了目的产物为核壳结构。

[0025] 图3是对图1所示的目的产物使用X射线衍射(XRD)仪进行表征的结果之一。XRD谱图中的曲线a为目的产物的XRD谱线,曲线b和曲线c分别为金、二氧化锡的标准谱线;图3证实了目的产物由金核与氧化锡壳组成。

具体实施方式

[0026] 下面结合附图对本发明的优选方式作进一步详细的描述。

[0027] 首先从市场购得或自行制得:

[0028] 金靶材;氯化锡水溶液;Nd:YAG固体激光器;去离子水;乙醇;丙酮。

[0029] 接着,

[0030] 实施例1

[0031] 制备的具体步骤为:

[0032] 步骤1,先将金靶材置于搅拌下的0.05mol/L的氯化锡水溶液中。再使用波长为532nm(或1064nm)、重复频率为1Hz、脉冲宽度为15ns、功率为40mJ/pulse的激光照射金靶材20min;其中,激光的光斑直径为0.5mm,发射波长为532nm(或1064nm)的激光器为Nd:YAG固体激光器,得到混合胶体溶液。

[0033] 步骤2,对混合胶体溶液依次进行固液分离、洗涤和干燥的处理;其中,固液分离处理为离心分离,其转速为1000r/min、时间为20min,洗涤处理为使用去离子水(或乙醇或丙酮)对分离得到的固态物进行2次的清洗,清洗时分离固态物为离心分离,干燥处理为将清洗后的固态物置于30℃下烘干(或置于室温下自然干燥)。制得近似于图1和图2所示,以及如图3中的曲线所示的金-氧化锡核壳结构复合纳米材料。

[0034] 实施例2

[0035] 制备的具体步骤为:

[0036] 步骤1,先将金靶材置于搅拌下的0.08mol/L的氯化锡水溶液中。再使用波长为532nm(或1064nm)、重复频率为5Hz、脉冲宽度为12.5ns、功率为60mJ/pulse的激光照射金靶材15min;其中,激光的光斑直径为1mm,发射波长为532nm(或1064nm)的激光器为Nd:YAG固体激光器,得到混合胶体溶液。

[0037] 步骤2,对混合胶体溶液依次进行固液分离、洗涤和干燥的处理;其中,固液分离处理为离心分离,其转速为3000r/min、时间为15min,洗涤处理为使用去离子水(或乙醇或丙酮)对分离得到的固态物进行2次的清洗,清洗时分离固态物为离心分离,干燥处理为将清洗后的固态物置于44℃下烘干(或置于室温下自然干燥)。制得近似于图1和图2所示,以及如图3中的曲线所示的金-氧化锡核壳结构复合纳米材料。

[0038] 实施例3

[0039] 制备的具体步骤为:

[0040] 步骤1,先将金靶材置于搅拌下的0.1mol/L的氯化锡水溶液中。再使用波长为532nm(或1064nm)、重复频率为10Hz、脉冲宽度为10ns、功率为80mJ/pulse的激光照射金靶材10min;其中,激光的光斑直径为1.5mm,发射波长为532nm(或1064nm)的激光器为Nd:YAG固体激光器,得到混合胶体溶液。

[0041] 步骤2,对混合胶体溶液依次进行固液分离、洗涤和干燥的处理;其中,固液分离处理为离心分离,其转速为6000r/min、时间为10min,洗涤处理为使用去离子水(或乙醇或丙酮)对分离得到的固态物进行3次的清洗,清洗时分离固态物为离心分离,干燥处理为将清洗后的固态物置于55℃下烘干(或置于室温下自然干燥)。制得如图1和图2所示,以及如图3中的曲线所示的金-氧化锡核壳结构复合纳米材料。

[0042] 实施例4

[0043] 制备的具体步骤为:

[0044] 步骤1,先将金靶材置于搅拌下的0.3mol/L的氯化锡水溶液中。再使用波长为532nm(或1064nm)、重复频率为15Hz、脉冲宽度为7.5ns、功率为100mJ/pulse的激光照射金

靶材5min;其中,激光的光斑直径为2mm,发射波长为532nm(或1064nm)的激光器为Nd:YAG固体激光器,得到混合胶体溶液。

[0045] 步骤2,对混合胶体溶液依次进行固液分离、洗涤和干燥的处理;其中,固液分离处理为离心分离,其转速为9000r/min、时间为5min,洗涤处理为使用去离子水(或乙醇或丙酮)对分离得到的固态物进行3次的清洗,清洗时分离固态物为离心分离,干燥处理为将清洗后的固态物置于68℃下烘干(或置于室温下自然干燥)。制得近似于图1和图2所示,以及如图3中的曲线所示的金-氧化锡核壳结构复合纳米材料。

[0046] 实施例5

[0047] 制备的具体步骤为:

[0048] 步骤1,先将金靶材置于搅拌下的0.5mol/L的氯化锡水溶液中。再使用波长为532nm(或1064nm)、重复频率为20Hz、脉冲宽度为5ns、功率为120mJ/pulse的激光照射金靶材1min;其中,激光的光斑直径为2.5mm,发射波长为532nm(或1064nm)的激光器为Nd:YAG固体激光器,得到混合胶体溶液。

[0049] 步骤2,对混合胶体溶液依次进行固液分离、洗涤和干燥的处理;其中,固液分离处理为离心分离,其转速为12000r/min、时间为1min,洗涤处理为使用去离子水(或乙醇或丙酮)对分离得到的固态物进行3次的清洗,清洗时分离固态物为离心分离,干燥处理为将清洗后的固态物置于80℃下烘干(或置于室温下自然干燥)。制得近似于图1和图2所示,以及如图3中的曲线所示的金-氧化锡核壳结构复合纳米材料。

[0050] 显然,本领域的技术人员可以对本发明的金-氧化锡核壳结构复合纳米材料及其制备方法进行各种改动和变型而不脱离本发明的精神和范围。这样,倘若对本发明的这些修改和变型属于本发明权利要求及其等同技术的范围之内,则本发明也意图包含这些改动和变型在内。

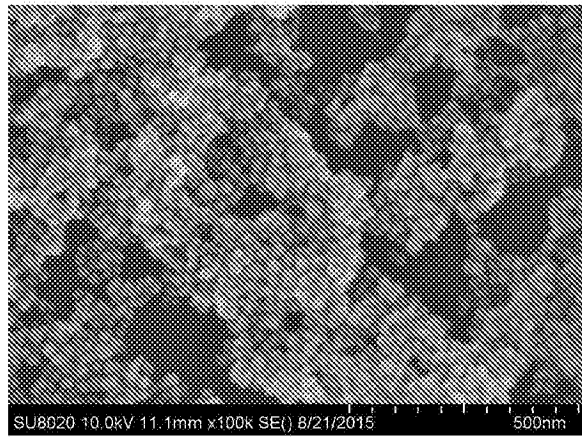


图1

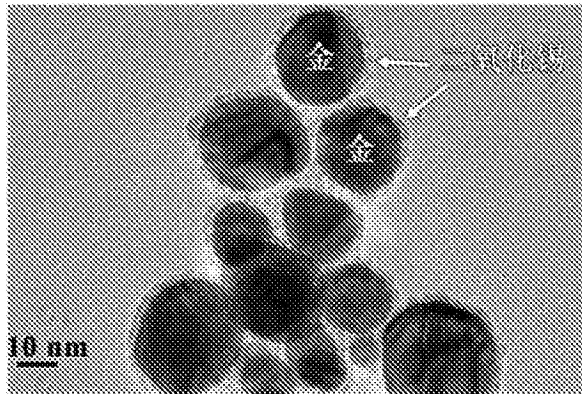


图2

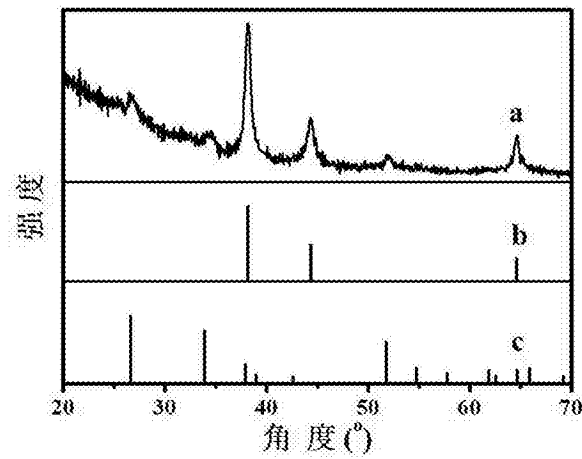


图3