(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12)发明专利申请



(10)申请公布号 CN 103506617 A (43)申请公布日 2014.01.15

- (21)申请号 201310460084.2
- (22)申请日 2013.09.30
- (71)申请人 中国科学技术大学 地址 230026 安徽省合肥市包河区金寨路 96 号
- (72)发明人 黄伟新 常苏捷
- (74) 专利代理机构 北京维澳专利代理有限公司 11252

代理人 王立民 吉海莲

(51) Int. Cl.

B22F 1/00 (2006.01) *B82Y 40/00* (2011.01)

(54) 发明名称

一种在银纳米粒子表面生长纳米氧化物的方

法

(57) 摘要

本发明提供了一种在银纳米粒子表面生长纳 米氧化物的方法,其包括如下步骤:1)将银纳米 粒子分散在水中后,加入碱性沉淀剂和金属盐,得 到混合液;2)将步骤1)中的混合液转移至水热 釜中,在氧气气氛下进行水热反应,反应结束后获 得的沉淀物即为表面生长纳米氧化物的银纳米粒 子。本发明的方法具有如下优点:1)本发明方法 能够将纳米氧化物选择性地生长在银纳米粒子表 面,而且可以控制纳米氧化物的含量;2)本发明 的方法省去了各种非水溶剂、保护剂和还原剂等 有机物质的干扰,有利于保护环境;3)本方法所 用原料及仪器经济、环保而且简单,容易实现大规 模生产。 Ag La1

权利要求书1页 说明书7页 附图6页

CN 103506617 A

1. 一种在银纳米粒子表面生长纳米氧化物的方法,其特征在于,包括如下步骤:

1)将银纳米粒子分散在水中后,加入碱性沉淀剂和金属盐,得到混合液;

2)将步骤1)中的混合液转移至水热釜中,在氧气气氛下进行水热反应,反应结束后获得的沉淀物即为表面生长纳米氧化物的银纳米粒子。

2. 根据权利要求 1 所述的在银纳米粒子表面生长纳米氧化物的方法,其特征在于,所述步骤 1) 中的银纳米粒子的粒径为 2nm ~ 500nm。

3. 根据权利要求1所述的在银纳米粒子表面生长纳米氧化物的方法,其特征在于,在 所述步骤1)中,首先将银纳米粒子分散在水中后加入碱性沉淀剂,再加入金属盐,得到混合 液。

4. 根据权利要求1所述的在银纳米粒子表面生长纳米氧化物的方法,其特征在于,所述步骤1)中银纳米粒子通过超声分散。

5. 根据权利要求1所述的在银纳米粒子表面生长纳米氧化物的方法,其特征在于,所述步骤1)中的碱性沉淀剂选自氢氧化钠、尿素、氨水、碳酸钠、碳酸氢钠或六亚甲基四胺中的一种,金属盐选自铈盐、钛盐或铁盐中的一种。

6. 根据权利要求 5 所述的在银纳米粒子表面生长纳米氧化物的方法,其特征在于,所述铈盐选自硝酸铈、硝酸铈铵或三氯化铈中的一种,所述钛盐选自硫酸氧钛、四氯化钛、钛酸四丁酯或异丙醇钛中的一种,所述铁盐选自氯化亚铁、氯化铁、硝酸亚铁、硝酸铁或硫酸铁铵中的一种。

7. 根据权利要求 1 所述的在银纳米粒子表面生长纳米氧化物的方法,其特征在于,所述步骤 1) 中的碱性沉淀剂和金属盐的摩尔比为 (10 ~ 2000):1。

8. 根据权利要求1所述的在银纳米粒子表面生长纳米氧化物的方法,其特征在于,所述步骤2)中水热反应的温度为100℃~220℃,时间为0.5h~24h。

9. 根据权利要求1所述的在银纳米粒子表面生长纳米氧化物的方法,其特征在于,所述步骤2)中的氧气气氛通过以5m1/min~30m1/min的流速往水热釜中通入氧气10min~60min实现。

一种在银纳米粒子表面生长纳米氧化物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及纳米材料领域,特别涉及一种在银纳米粒子表面生长厚度可控的纳米 氧化物的方法。

背景技术

[0002] 金属 - 半导体或者金属 - 金属氧化物异质结构由于其优秀的特性而备受关注,因此被用在催化、超电容电极、多功能探针等方面。基于单晶的模型催化剂在金属单晶表面生长氧化物纳米结构被成功用于研究金属 - 载体相互作用,但该类模型催化剂与真实催化剂体系存在"材料鸿沟"和"压力鸿沟",构筑新型模型催化剂,如在金属纳米粒子表面生长氧化物成为切实有效的途径,而且也是众多新材料开发的方向。模型催化中的研究对象,往往是以金属单晶表面为基底,研究金属或氧化物在其表面的生长和结构,制备成双金属或氧化物/金属(MO_x/M)反转催化剂,然后再系统地研究一些小分子在双金属模型催化剂和反转模型催化剂表面的吸附和反应,关联其表面结构和表面吸附/反应性能。而在实际纳米催化中,在金属纳米晶或纳米粒子表面生长其它金属或者氧化物纳米粒子以及金属 - 氧化物纳米结构,因为由于金属和氧化物自身的表面自由能关系,二者的界面能较大导致氧化物在非特殊情况下不会生长在金属纳米粒子上。

[0003] 比如在水气变换反应反应 (H₂0+C0 → H₂+C0₂) 中, Au-CeO₂ 和 Au-TiO₂ 是常用的 催化剂, 但这种催化剂的高活性很大程度上是依赖于氧化物的直接参与, 因为表面干净 的 Au (111) 在水气变换反应中不具备催化活性, Au (111) 表面覆盖 20% ~ 30% 的 CeO₂ 或者是 TiO₂ 纳米粒子具有较高的催化活性, 类似的还有 Cu (111) 或者 Cu (100), 这是 Rodriguez 教授课题组的研究成果 [J. A. Rodriguez, S. Ma, P. Liu, J. Hrbek, J. Evans, M. Perez, Science2007, 318, 1757.], 在此类催化剂 CeO₂-x/Au (111) 或 TiO₂-x/Au (111) 中, O₂ 在氧化物的氧缺陷处解离, CO 分子吸附在 Au (111) 表面, 因此此倒载型催化剂具有较高的催化活性, 尤其是金属 - 氧化物界面处; 突出的例子还有 Yang 及合作者在 Cu (111) 单晶上倒载 CeO₂ 纳米粒子, Cu (111) 单晶对于 CO 氧化表现出较低的活性 [F. Yang, J. s. Graciani, J. Evans, P. Liu, J. Hrbek, J. F. Sanz, J. A. Rodriguez, Journal of the American Chemical Society2011, 133, 3444.] 在其上倒载 CeO₂ 纳米粒子, 当 O₂ 分子参与反应时, 极大地促进了反应活性。由于氧化物自身存在一些氧缺陷对于活化氧有促进作用。构造倒载型催化剂的必要性可见一斑, 可以扩大金属纳米粒子在催化中的应用, 由惰性变为高活性。

[0004] 在实际纳米催化中,成功制备出倒载型催化剂的也有很多,巧妙地构造金属 - 氧化物异质结,比如 M. H. Huang 研究组首先制备出暴露特定晶面的 Au 纳米晶,巧妙地通过外延生长在不同形貌的 Au 纳米晶外面生长 Cu₂O 纳米粒子,这是由于 Au 纳米晶晶面的晶格常数与 Cu₂O 纳米粒子相应晶面的晶格常数匹配程度较高 [C. H. Kuo, T. E. Hua, M. H. Huang, Journal of the American Chemical Society2009, 131, 17871.],但是对于常

规情况,当金属纳米晶和氧化物纳米粒子的晶格常数相匹配程度较低时,在金属纳米粒子 表面则不易生长氧化物纳米粒子,因为金属和氧化物之间的界面能较高,不少研究者通过 引进一些有机金属配合物来达到上述目的,虽然对某些特定的催化反应有较好的活性,但 是引入了了很多的有机配合物,比如在 Ag 纳米粒子外生长 Si0,时,通常引进正硅酸乙酯, 用以提高荧光强度进行单分子检测 [K. Aslan, M. Wu, J. R. Lakowicz, C. D. Geddes, Journal of the American Chemical Society2007, 129, 1524.]; 类似的还有制备分散的 Pd 纳 米粒子外表面生长 CeO₂纳米粒子 [M. Cargnello, N. L. Wieder, T. Montini, R. J. Gorte, P. Fornasiero, Journal of the American Chemical Society2010, 132, 1402.], Cargnello及 合作者通过一系列"嫁接"的方法实现 Pd 与 CeO, 纳米粒子的强相互作用,实际是通过一些 有机官能团之间的结合。而且在金属 Au、Ag、Cu 等金属纳米粒子外表面生长其它氧化物纳 米粒子还可以扩展相应金属纳米粒子的应用,因为贵金属Ag、Au及金属Cu在可见光波段内 具有等离子共振性质,会产生电磁增强现象,不少研究者通过探针分子的共振 Raman 散射 来研究它们的表面增强拉曼效应(SERS),突出的像田中群院士及其合作者开创的壳层隔绝 纳米粒子增强拉曼光谱 (Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy, SHINERS),可扩展到材料科学和生命科学及食品安全等检测,是通过以 Au 纳米粒子为核 制备 Au@SiO₂ 和 Au@Al₂O₃ 核壳(core-shell) 纳米粒子, 通过原子气相沉积方法(atomic layer deposition technique, ALD)调控壳层厚度,得到探测分子增强幅度不同的拉曼光 谱,在合适波长的激光下局域表面等离子被激发,产生较强的电磁场;之后类似的研究很 多,如他们还研究制备了Au@MnO2纳米粒子 [X.D.Lin, V.Uzayisenga, J.F.Li, P.P.Fang, D. Y. Wu, B. Ren, Z. Q. Tian, Journal of Raman Spectroscopy2012, 43, 40.], 实验证明金纳米 粒子外表面的氧化物 MnO2 更能增加 SERS 的测试灵敏度, 与 Au@SiO2 和 Au@A12O3 相比, 同时 降低了检测极限;除以上几种金属外,该研究组还在把此方法扩展到过渡金属(VIII B族, 像 Pd, Pt, Rh, Fe, Co, Ni)中;以金属纳米粒子为晶核,研究得最多的就是 Au 纳米粒子,也有 Ag 纳米粒子,像 Ag@TiO₂ 核壳复合物团簇(Core-Shell Composite Clusters),用以研究 在紫外光照射下的电荷分离过程及光催化活性[T. Hirakawa, P. V. Kamat, Journal of the American Chemical Society2005, 127, 3928.],但是在制备过程中引入了像 DMF(N,N—二 甲基甲酰胺)毒性溶剂及金属 Ti 有机配合物。

[0005] 多种渠道证明金属外表面生长氧化物,可以极大扩展金属的应用,当金属和所需 要氧化物达到纳米量级,这种效果则表现的更加明显,对这些年来在金属纳米粒子表面生 长氧化物纳米结构的方法总结,存在以下几个方面的问题:1)虽然研究者成功地在某种金 属纳米粒子表面生长氧化物纳米结构,往往是针对某些特殊关系的金属及相应的氧化物, 如二者相对应的晶面间距相差无几,以至于可以实现氧化物在金属表面的外延生长,即所 针对的物质有限;2)借助于一些特殊的仪器,成本较高;3)在制备过程中需同时引入保护 剂和还原剂,对环境不利,并使得研究体系复杂,加大了后期研究金属纳米粒子结构和性能 关系的难度。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种在银纳米粒子表面生长纳米氧化物的方法。

[0007] 本发明涉及的在银纳米粒子表面生长纳米氧化物的方法,其包括如下步骤:

[0008] 1)将银纳米粒子分散在水中后,加入碱性沉淀剂和金属盐,得到混合液;

[0009] 2)将步骤1)中的混合液转移至水热釜中,在氧气气氛下进行水热反应,反应结束 后获得的沉淀物即为表面生长纳米氧化物的银纳米粒子。

[0010] 在本发明一个优选实施例中,所述步骤1)中的银纳米粒子的粒径为2nm~500nm,本发明所使用的银纳米粒子可以是暴露各种晶面的纳米晶。

[0011] 在银纳米粒子表面生长纳米氧化物的过程中,所述步骤1)中可以先加入碱性沉淀剂,再加入金属盐;也可以先加入金属盐,再加入碱性沉淀剂;或者将碱性沉淀剂和金属盐同时加入分散有银纳米粒子的水中。优选地,可先将银纳米粒子分散在水中后加入碱性沉淀剂,再加入金属盐,为了方便添加,金属盐也可预制成金属盐溶液,先将银纳米粒子分散在水中后加入碱性沉淀剂,有利于银纳米粒子在碱性溶液中的分散及银纳米粒子表面充分吸附羟基。

[0012] 在本发明的一个优选实施方案中,步骤1)中为了将银纳米粒子充分分散,其分散 优选为超声分散,超声时间和频率可按需求选择。为了使步骤1)中的混合液成分均匀,加 快碱性沉淀剂和金属盐的溶解,可在搅拌的条件下加入碱性沉淀剂和金属盐,搅拌可为机 械搅拌或磁力搅拌,搅拌速率和时间可按需求选择。

[0013] 在本发明的一个优选实施方案中,所述步骤1)中的碱性沉淀剂优选自氢氧化钠、 尿素、氨水、碳酸钠、碳酸氢钠或六亚甲基四胺中的一种,金属盐优选自铈盐、钛盐或铁盐中 的一种。更优选地,所述铈盐选自硝酸铈、硝酸铈铵或三氯化铈中的一种,所述钛盐选自硫 酸氧钛、四氯化钛、钛酸四丁酯或异丙醇钛中的一种,所述铁盐选自氯化亚铁、氯化铁、硝酸 亚铁、硝酸铁或硫酸铁铵中的一种。

[0014] 在本发明的一个优选实施方案中,所述步骤1)中的碱性沉淀剂和金属盐的摩尔比为(10~2000):1。在本发明的方法中,银纳米粒子加入量和碱性沉淀剂、金属盐无固定比例关系,可以根据实际需求选择,例如 M⁻/Ag 可以是任意比例,其中 M⁻ 代表金属盐中的金属离子,金属盐的多少直接导致在银纳米离子表面形成金属氧化物的厚度,金属盐的量和银纳米离子表面金属氧化物的厚度成正比例关系。

[0015] 本发明的步骤 2)中的水热反应可采用本领域熟知的方法,优选地,所述水热反应的温度为 100℃~ 220℃,时间为 0.5h~ 24h。

[0016] 在本发明的一个优选实施方案中,所述步骤 2)中氧气气氛可通过以 5ml/min ~ 30ml/min 的流速往水热釜中通入氧气 10min ~ 60min 实现,氧气气氛有利于使纳米氧化物 在银纳米粒子表面成核,而不是在体系中随机成核。

[0017] 本发明以银纳米粒子为晶种,通过水热法把想要得到的金属氧化物纳米结构在碱性环境下生长在银纳米粒子表面,通过改变加入的金属盐的量,可以实现银纳米粒子表面的纳米氧化物厚度可控,其主要反应过程如下: $M^+OH \rightarrow M(OH)_x \rightarrow MO_x$,其中 M 为金属盐中的金属离子。

[0018] 本发明表面生长氧化物纳米结构的银纳米粒子的方法,具有如下优点:

[0019] 1)本发明方法能够将纳米氧化物选择性地生长在银纳米粒子表面,而且可以控制纳米氧化物的含量;

[0020] 2)本发明的方法省去了各种非水溶剂、保护剂和还原剂等有机物质的干扰,有利于保护环境;

[0021] 3)本方法所用原料及仪器经济、环保而且简单,容易实现大规模生产。

附图说明

- [0022] 图 1 为 A1 的扫描电镜照片(SEM);
- [0023] 图 2 为 A1 的 X 射线衍射图谱(XRD);
- [0024] 图 3 为 S1 的透射电镜照片(TEM);
- [0025] 图 4 为 S1 的高角环暗场像照片(HAADF-STEM);
- [0026] 图 5 为 S2 的透射电镜照片(TEM);
- [0027] 图 6 为 S3 的透射电镜照片(TEM);
- [0028] 图 7 为 S3 的高分辨透射电镜照片(HRTEM);
- [0029] 图 8 为 S3_{对比}的透射电镜照片(TEM);
- [0030] 图 9 为 S4 的透射电镜照片(TEM);
- [0031] 图 10 为 S5 的透射电镜照片(TEM);
- [0032] 图 11 为 S5 对比的透射电镜照片(TEM);
- [0033] 图 12 为 S6 的透射电镜照片(TEM);
- [0034] 图 13 为 S6 _{对比}的透射电镜照片(TEM);
- [0035] 图 14 为 A1、S2 及 PVP 的表面增强拉曼谱图;
- [0036] 图 15 为 A1 及 S1 的 H₂-程序升温还原(H₂-TPR);
- [0037] 图 16 为 A1 及 S1 的催化 C0 氧化活性曲线。

具体实施方式

[0038] 为使发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂,下面对本发明的具体实施 方式做详细的说明。

[0039] 在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明,但是本发明还可以 采用其他不同于在此描述的其它方式来实施,本领域技术人员可以在不违背本发明内涵的 情况下做类似推广,因此本发明不受下面公开的具体实施例的限制。

[0040] 本发明的实施例中所用的原料如下:

- [0041] 硝酸铈: Ce(NO₃)₃,分析纯,上海国药试剂有限公司
- [0042] 硫酸氧钛:TiOSO4,分析纯,上海国药试剂有限公司
- [0043] 氯化亚铁:FeCl₂,分析纯,上海国药试剂有限公司
- [0044] 氢氧化钠:NaOH,分析纯,上海国药试剂有限公司
- [0045] 尿素:CO(NH₂)₂,分析纯,上海国药试剂有限公司
- [0046] 硝酸银: AgNO₃, 分析纯, 上海国药试剂有限公司
- [0047] 聚乙烯基吡咯烷酮: PVP, 进口分析纯, Sigma-aldich 公司
- [0048] 乙二醇:EG,分析纯,上海国药试剂有限公司

[0049] 本发明在实施例中采用巩义市予华仪器有限责任公司生产的 DS-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器进行搅拌,采用巩义市英峪予华仪器厂生产的 DHG-9140A 电热恒温鼓风 干燥箱进行水热反应,采用昆山禾创超声仪器有限公司生产的 KQ3200DE 高功率数控超声 波清洗器进行超声,采用湖南湘仪实验室仪器开发有限公司生产的 TG16-WS 台式高速离心

机进行离心,采用合肥科宁特水处理有限公司生产的 KNT-IV-20 科宁特超纯水机制备超纯水,采用上海一恒科学仪器有限公司生产的 DZF-6020 真空干燥箱进行真空干燥,采用日本电子公司生产的 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜观察产品的表面形貌,采用 Philips X'Pert PROS X 射线粉末衍射仪分析产品的组成,采用日本电子株式会社 JEM-2100F 型场发射透射电子显微镜对产品的形貌和性能进行分析,采用法国 JY 公司生产的 LABRAM-HR 共 焦激光显微拉曼光谱仪做拉曼光谱测试,采用美国麦克公司生产的 Chemsorb2750 全自动 双站程序升温化学吸附仪进行 H₂-程序升温还原测试。

[0050] CO催化氧化活性评价测试:在固定床反应装置上测量,选用反应气组成是1%CO混合99%干燥空气,催化剂用量为50mg。反应过程中,气体流速为20m1/min,尾气组成配有TDX-01色谱柱(T=80℃,H₂为载气,流速为30m1/min)的GC-14C气相色谱仪在线检测,CO的转化率通过原料气和反应尾气中CO浓度的变化所得。

[0051] 实施例 A1 银纳米粒子的制备

[0052] 将25m1乙二醇加入到100m1三口瓶中,160℃下磁力搅拌1h,用双道微量注射泵分别把15m1溶于乙二醇的100mmo1/L AgNO₃溶液和15m1溶于乙二醇的600mmo1/L PVP溶液以45m1/h的速率同时注入到三口瓶中,反应60min后,离心、水洗、乙醇洗,放入真空干燥箱常温干燥,得到约150mg的银纳米粒子A1。

[0053] 如图 1 所示, A1 的粒径分布在 100nm ~ 300nm 间。

[0054] 如图 2 所示, A1 暴露多个晶面。

[0055] 实施例 B1

[0056] 将 50mg Ag 纳米粒子粉末分散在 35m1 超纯水中,加入 0.07g NaOH,在超声池中超 声震荡,伴随磁力搅拌将 0.01g/m1 的 Ce (NO₃)₃ 水溶液 63 μ 1 滴加到 Ag 纳米粒子的水溶液 中,继续搅拌 10 分钟,得到混合液;再将混合液转移至 50m1 的水热釜中,然后以 25m1/min 的流速向水热釜中通入氧气,30min 后结束通气,将水热釜放入烘箱中 180℃下反应 24h;反 应结束后,冷却至室温,将所得沉淀离心洗涤数遍至弱碱性,获得表面生长 CeO₂ 纳米结构的 银纳米粒子 S1。

[0057] 如图 3 所示,银纳米粒子表面生长有 CeO₂ 纳米粒子。

[0058] 如图 4 所示,从元素扫描图可以看出银纳米粒子为核居于中心, Ce 元素与 0 元素 分布在 Ag 纳米粒子外表面。

[0059] 实施例 B2

[0060] 将 50mg Ag 纳米粒子粉末分散在 35ml 超纯水中,加入 0.07g NaOH,在超声池中超 声震荡,伴随磁力搅拌将 0.01g/ml 的 Ce (NO₃)₃ 水溶液 126 μ l 滴加到 Ag 纳米粒子的水溶液 中,继续搅拌 10 分钟,得到混合液;再将混合液转移至 50ml 的水热釜中,然后以 25ml/min 的流速向水热釜中通入氧气,30min 后结束通气,将水热釜放入烘箱中 180℃下反应 24h;反应结束后,冷却至室温,将所得沉淀离心洗涤数遍至弱碱性,获得表面生长 CeO₂ 纳米结构的 银纳米粒子 S2。

[0061] 如图 5 所示,银纳米粒子外表面的 CeO₂ 厚度相较于 S1 增加。

[0062] 实施例 B3

[0063] 将 50mg Ag 纳米粒子粉末分散在 35m1 超纯水中,加入 0.07g NaOH,在超声池中超 声震荡,伴随磁力搅拌将 0.01g/m1 的 Ce (NO₃)₃ 水溶液 630 µ 1 滴加到 Ag 纳米粒子的水溶液

中,继续搅拌 10 分钟,得到混合液;再将混合液转移至 50ml 的水热釜中,然后以 25ml/min 的流速向水热釜中通入氧气,30min 后结束通气,将水热釜放入烘箱中 180℃下反应 24h;反 应结束后,冷却至室温,将所得沉淀离心洗涤数遍至弱碱性,获得表面生长 CeO₂ 纳米结构的 银纳米粒子 S3。

[0064] 如图 6 所示,银纳米粒子外表面的 CeO₂ 厚度相较于 S1 和 S2 增加。

[0065] 如图7所示,在界面处最外面晶格条纹0.31nm、0.27nm、0.19nm分别对应 CeO₂{111}、{100}和{110}晶面面间距,0.20nm为Ag{100}面间距,可以明确外表面所覆盖的纳米结构是CeO₂纳米粒子。

[0066] B3 对比例

[0067] 重复实施例 B3,有以下不同点:混合液转至水热釜中后未通入氧气,在常规条件-空气气氛下进行水热反应,获得表面生长 CeO₂纳米结构的银纳米粒子 S3_{对比}。

[0068] 如图 8 所示,当水热釜内为空气气氛时, CeO₂ 纳米粒子的成核位置比较随机,可以 与 Ag 纳米粒子接触,也可以独自成核生长,说明此时 CeO₂ 纳米粒子与 Ag 的相互作用较弱。 [0069] 实施例 B4

[0070] 将 50mg Ag 纳米粒子粉末分散在 35ml 超纯水中,加入 0.07g NaOH,在超声池中超 声震荡,伴随磁力搅拌将 0.01g/ml 的 Ce (NO₃)₃水溶液 1260 µ 1 滴加到 Ag 纳米粒子的水溶液 中,继续搅拌 10 分钟,得到混合液;再将混合液转移至 50ml 的水热釜中,然后以 25ml/min 的流速向水热釜中通入氧气,30min 后结束通气,将水热釜放入烘箱中 180℃下反应 24h;反 应结束后,冷却至室温,将所得沉淀离心洗涤数遍至弱碱性,获得表面生长 CeO₂ 纳米结构的 银纳米粒子 S4。

[0071] 如图 9 所示,当 CeO₂ 的含量较高时,出现游离在银纳米粒子外表面外的 CeO₂ 纳米 粒子。

[0072] 实施例 B5

[0073] 将50mg Ag纳米粒子粉末分散在35m1超纯水中,加入0.0375g CO(NH₂)₂,在超声池 中超声震荡,伴随磁力搅拌将0.005g/m1的TiOSO₄水溶液200µ1滴加到Ag纳米粒子的水 溶液中,继续搅拌10分钟,得到混合液;再将混合液转移至50m1的水热釜中,然后以25m1/ min的流速向水热釜中通入氧气,30min后结束通气,将水热釜放入烘箱中180℃下反应5h; 反应结束后,冷却至室温,将所得沉淀离心洗涤数遍至弱碱性,获得表面生长TiO₂纳米结构 的银纳米粒子S5。

[0074] 如图 10 所示,其中 b 为 a 的局部放大图, TiO₂ 纳米粒子均匀分散在银纳米粒子外表面, 且银纳米粒子粒径没有增大。

[0075] B5 对比例

[0076] 重复实施例 B5,有以下不同点:混合液转至水热釜中后未通入氧气,在常规条件-空气气氛下进行水热反应,获得表面生长 TiO₂ 纳米结构的银纳米粒子 S5_{对比}。

[0077] 如图 11 所示,当水热釜内为空气气氛时,TiO₂纳米粒子的成核较随机,有些生长在 Ag 纳米粒子外表面,大多数则独立成核,说明空气气氛下 TiO₂ 纳米粒子与银纳米粒子的相 互作用较弱。

[0078] 实施例 B6

[0079] 将 50mg Ag 纳米粒子粉末分散在 35m1 超纯水中, 加入 0.03g NaOH, 在超声池中超

声震荡,伴随磁力搅拌将0.01g/ml的FeCl₂水溶液124µ1滴加到Ag纳米粒子的水溶液中,继续搅拌10分钟,得到混合液;再将混合液转移至50ml的水热釜中,然后以25ml/min的流速向水热釜中通入氧气,30min后结束通气,将水热釜放入烘箱中120℃下反应6h;反应结束后,冷却至室温,将所得沉淀离心洗涤数遍至弱碱性,获得表面生长Fe₂0₃纳米结构的银纳米粒子S6。

[0080] 如图 12 所示,银纳米粒子外表面生长有 Fe₂0₃ 纳米粒子。

[0081] B6 对比例

[0082] 重复实施例 B6,有以下不同点:混合液转至水热釜中后未通入氧气,在常规条件-空气气氛下进行水热反应,获得表面生长 Fe₂0₃ 纳米结构的银纳米粒子 S6_{对比}。

[0083] 如图 13 所示,当水热釜内为空气气氛时,Fe₂0₃ 纳米粒子与银纳米粒子的相互作用 较弱。

[0084] 实施例 C1

[0085] 将 S2、A1 和 PVP 用于 Raman 测试(激发波长 514.5nm,激发功率 ~ 0.5mW,积分时间 10s)。

[0086] 如图 14 所示, PVP 粉末的 Raman 强度非常弱,在制备 A1 时引入的并残留在 Ag 外表面的表面活性剂 PVP 的 Raman 强度略微增加,当 Ag 外表面覆盖了 CeO₂ 纳米粒子后,对于增强 Ag 的表面等离子共振效果显著,对 PVP 的 SERS 活性提高了 10⁵ ~ 10⁶,由于 A1 具有表面等离子共振特性,在外表面存在氧化物会增加 Ag 纳米粒子的外加电场。

[0087] 实施例 C2

[0088] 将 S1 和 A1 用于 H₂-TPR 测试。

[0089] 如图 15 所示, A1 不会被 H₂ 还原, 根据文献记载, 在还原性气氛或升温处理时, 纯 CeO₂ 固体粉末的 H₂-TPR 的表相还原起峰温度发生在 $620 \sim 720$ K(约 $350 \sim 450$ °C), 而我 们所制备的样品 S1 的 H₂-TPR 的表相还原起峰温度提前至 140 °C 左右, 其它样品具有类似的 效果, 可见 CeO₂ 纳米粒子与 Ag 存在较强的相互作用。

[0090] 实施例 C3

[0091] 将 S1 和 A1 用于 C0 氧化测试。

[0092] 如图 16 所示, C0 氧化活性结果与 H₂-TPR 趋势类似, 纯 CeO₂ 固体粉末在 200 ~ 300℃之间是 CO 氧化的有效催化剂 [A. Trovarelli, Catalysis Reviews1996, 38, 439.] 非常明显, 样品 S1 的 CO 氧化活性提高很多, 其它样品类似。

[0093] 虽然本发明是结合以上实施例进行描述的,但本发明并不被限定于上述实施例, 而只受所附权利要求的限定,本领域普通技术人员能够容易地对其进行修改和变化,但并 不离开本发明的实质构思和范围。













图 4



图 5



图 6



图 7



图 8





图 9



图 10



图 11



图 12



图 13



图 14



图 15