第9期 2003年9月

Vol. 19, No. 9 Sep., 2003

# · 研究简报 ·

# 单分散金属介电复合粒子制备及表征研究

丁 敬 任湘菱 唐芳琼\* (中科院理化技术研究所,北京 100101)

关键词: 金属介电复合粒子 二氧化硅/银核壳粒子 双注控制沉积 单分散分类号: 0614.122 0613.72

过去 20 年纳米材料科学与技术的飞速发展使 人们对于这种新材料寄予极大的期望,合成、组装及 设计纳米相材料取得了巨大的进步。一方面单纯的 纳米线、纳米杆、纳米晶、纳米管、纳米带、纳米球及 量子点材料不断的被报道;另一方面,人们也加大了 寻找纳米复合材料的步伐。以二氧化硅等胶体球形 粒子为基体发展起来的纳米包覆 (nanocoating) 技术 引起人们的极大兴趣<sup>[1]</sup>。这种纳米包覆技术得到的 产物常常被称为核壳粒子(core-shell particles),通常 包括作为核的基体球的表面性质改性与其它材料于 表面包覆形成壳层。纳米包覆技术实际上也是粒子 表面性质剪裁的产物,它可以改变核表面电荷、官能 团及反应性,提高核的稳定性与分散性,同时赋予核 球特定的光学、磁学及催化等诸多特性,同时核材料 也为表面包覆的纳米层(多为纳米粒子所组成)提供 支撑。核壳粒子有希望表现出比单个组分更优的物 理和化学性能,如 Halas 等报道二氧化硅/金核壳粒 子有较强的等离子光学共振、通过改变核与壳的厚 度,共振峰可以在红外与可见光范围变动<sup>[2]</sup>,仅仅通 过改变金纳米粒子尺寸这是无法达到的。

二氧化硅球作为一种硬质基球常常用作纳米包 覆的核体,这其中有许多原因:我们可以方便的得到 很大粒径范围窄带分布的二氧化硅球;二氧化硅表 面有硅醇基易于进行表面改性,如加热,偶联剂处 理;材料易于除去获得中空球体等。大颗粒,尤其是 亚微米的金属纳米颗粒制备十分不易<sup>[3]</sup>,且由于金 属纳米粒子较易被氧化,材料多为贵金属,如金、银、 铂,如以金属表面包覆得到核壳结构代替全金属则 可望大大节约成本。二氧化硅单分散性很好,以它为 基体制备核壳粒子有望避免复合粒子的多分散。本 文以单分散二氧化硅胶体球为基体制备了二氧化 硅/银核壳粒子,这种金属介电复合粒子(metallodielectric composite particles)可望用于光子带隙晶体和 其它光电子器件<sup>[4]</sup>。

人们发展了一系列湿化学方法进行纳米包覆, 目前报道的银包覆二氧化硅复合粒子的方法主要有 层层包覆法(LbL)<sup>[5]</sup>、无电极化学镀法<sup>[6]</sup>、超声化学 法<sup>[7]</sup>及原位还原发明方法<sup>[8,9]</sup>等。但是大多方法包覆 结果不甚理想,为避免包覆后胶体体系聚集,分散体 系的浓度都十分的低,制备能力差;包覆得到产物均 匀性差;有时需要加入大量的添加剂帮助分散,这些 添加剂在后续处理过程中难以除去,可能会对材料 的物理、化学性质产生不利的影响。本文作者使用液 相化学还原方法,利用双注控制沉积,通过控制加入 量和加入速度,得到不同包覆厚度的产物,方法简 单,重现性好,相对于文献报道的方法,包覆层均匀 可控,分散系浓度大,稳定性好,制备能力强,产物单 分散性好。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器和试剂

正硅酸乙酯(TEOS)、硝酸银、二乙醇胺、氨水均为分析纯试剂,未进一步处理;水为二次去离子水。 注入速度及注入量由 Cole-Parmer 公司 74900-45 型

收稿日期:2003-03-04。收修改稿日期:2003-04-16。

国家 863 纳米专项资助项目(No. 2002AA302108)。

<sup>\*</sup> 通讯联系人。E-mail: phfqtang@ yahoo. com

第一作者:丁 敬, 男, 24岁, 硕士生; 研究方向: 可控纳米材料制备。

· 994 ·

第 19 卷

#### 注入泵控制。

TEM 测试使用日本电子 JEM-100CX II型透射电 子显微镜,加速电压 100kV。将待观测样品于溶剂中 超声分散后,取数滴点到覆有福尔瓦膜的铜网上,自 然干燥即可制得榈样品。样品粒度测量以光子相关 谱法 (PCS)原理,由马尔文公司 Zetasizer 3000HS (Malvern Instruments Ltd)给出。XRD 由 Rigaku, D/ MAX-RB型X射线衍射仪测定,Cu Kα 谱线。DSC 测 试使用 STA449C 热重分析仪, 氩气气流下以 20℃・ min<sup>-1</sup>速度升温到 550℃。紫外光谱使用日立 U-2100 型紫外可见光谱仪,样品分散于水中,测其吸收光谱 曲线。EDX 测试由 JSM-6301 扫描电子显微镜给出, 样品超声分散后平铺于铝箔上,待干燥后观察,为避 免基底的影响,样品宜较厚。

#### 1.2 单分散二氧化硅粒子制备

将传统的 Stober 法<sup>[10]</sup> 加以改进, 在加入硅溶胶 种子的情况下, 以氨水解正硅酸乙酯, 得到的产物离 心, 用无水乙醇洗涤多次再分散于乙醇中得到一定 浓度的二氧化硅样品。

#### 1.3 二氧化硅/银核壳粒子制备

将上面制备的一定量的二氧化硅样品分散于乙 醇-水混合体系中,恒温,电磁搅拌,双注同时加入 硝酸银和二乙醇胺的乙醇-水溶液,反应完毕,离心 去掉上清液,沉淀物以水或乙醇洗涤离心数次即 得。

## 2 结果与讨论

控制双注沉积方法 (CDJP)<sup>[11,12]</sup> 很早就用于卤 化银粒子的制备,事实上它在纳米粒子制备和纳米 包覆上也有许多的应用<sup>[13]</sup>,也是可控纳米制备技术 的一种有效的手段。纳米材料制备的影响因素较 多,反应初期的成核阶段十分重要,CDJP可以将许 多条件较严格的控制,重现性较好;且反应试剂是缓 慢加入的,银盐和还原剂保持较低浓度(这个浓度可 以改变),避免银过饱和引起单独成核和聚集;同时 这种缓慢加入方法可使二氧化硅球的包覆程度基本 相同。图1为两种不同包覆厚度的样品的 TEM 照 片,银纳米粒子均匀的沉积在二氧化硅球的表面,并 形成 10~30nm 的包覆层。通常相似的银纳米粒子 在较高的浓度下,若没有很好的保护剂将严重聚集, 二氧化硅球为它们提供了合适的基体并赋予其稳定 性,这也正是核壳粒子的一个优点,我们可以看到所 得粒子均匀性很好。图 2 是光子相关谱法 (PCS)测出的粒度分布图,典型的 205nm 的二氧化硅球 (多分散指数 0.0698)包覆后尺寸达到 261nm(多分散指数 0.254),包覆层相当于 28nm 厚,尺寸分布的比较窄,说明制备的复合粒子单分散性比较好。样品能量色散 X 射线分析颗粒中的银硅元素比为 0.35:0.65,粗略的估计制备的核壳粒子银的含量为 50% (质量分数)。

图 3 是样品的 X 射线衍射图,可以看到比较明显的立方银相 (PDF: 4-783)的衍射峰,但是峰形状不十分尖锐,说明二氧化硅表面的确包覆了银,但主













图 3 SiO<sub>2</sub>/Ag 粒子的 X 射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of SiO<sub>2</sub>/Ag particles
1: room temperature; 2: heated at 70°C for a day; 3: heated at 200°C for 3h.
We can see the silver peak became sharper as the temperature increased.
All were treated under atmosphere without

protections.

要是由无定型态或是晶粒比较小的银晶组成。将粉 末样品于 70℃和 200℃空气下处理,可以看到随着 温度的升高银的衍射峰变的尖锐,表明样品发生了 结晶化转变,表面原先细小密集分布的银纳米粒子 变的粗大,稀疏且趋向于特定晶形。当然,由于银粒 细小,于空气中较易被氧化,也出现了少许氧化银的 衍射峰。

图 4 是样品的差示扫描热重分析图,在 100~ 300℃间出现较宽的吸热峰,对应水分子(或乙醇)从 颗粒表面失去。在 150℃和 222℃有两个放热的弱峰 (图中标出),应该为二氧化硅表面的两种不同尺寸 银纳米粒子的结晶化过程,这缘于银发生了无定型 - 晶型转变。文献报道单独的银纳米粒子的转变温 度较高(340℃)<sup>[14]</sup>,这里温度的提前很有可能是形 成的核壳粒子银与二氧化硅表面发生一定的化学键 合<sup>[7]</sup>。

银纳米粒子有明显的等离子共振吸收峰,形成 银与二氧化硅的复合粒子其紫外光谱将发生变化。 按照文献的报道,一般当表面银的遮覆率比较低的 时候,其紫外光谱可能只是银的等离子共振吸收光 谱与二氧化硅光谱的叠加,表现为400nm 附近的比 较明显的单个吸收峰。理论上核球表面包覆均匀平 滑的金属层时,可以用 Mie 散射及其改进理论计算,



图 4 SiO<sub>2</sub>/Ag 热重分析(DSC)图



等离子共振光谱可能表现出二极乃至多极共振模式。事实上,金属核壳粒子难以达到理论要求的连续 平滑及完全包覆,但是它们的光谱已经区别于前者, 我们认为其中可能有一个临界遮覆率的问题。图 5 为我们制备的样品紫外可见光谱,单独的表面银纳 米粒子(尺寸在几个纳米)特征等离子吸收峰没有出 现,而表现出新的核壳粒子的二极等离子共振特 征<sup>[5-7.15]</sup>。







# 3 结 论

通过控制双注沉积方法,在溶液体系中通过化 学还原沉积银纳米粒子制备了二氧化硅/银金属介 · 996 ·

电复合粒子,表层包覆均匀,单分散性良好。XRD 分析出现银的晶体衍射峰,DSC 图显示银壳层无定型-晶型转变,UV-Vis 吸收光谱表现出金属介电球的等离子共振模式。

#### 参考文献

- [1] Caruso F. Adv. Mater., 2001, 13, 11.
- [2] Pham T., Jackson J. B., Halas N. L. et al Langmuir, 2002, 18, 4915.
- [3] Graf C., Van Blaaderen A. Langmuir, 2002, 18, 524.
- [4] Zhang W. L., Lei X. Y., Wang Z. L. et al Phys. Rev. Lett., 2000, 84, 2853.
- [5] Casagneau T., Caruso F. Adv. Mater., 2002, 14, 732.
- [6] Kobayashi Y., Salueirino-Maceira V., Liz-Mazan L. M. Chem. Mater., 2001, 13, 1630.

- [7] Pol V. G., Srivastava D. N., Palchik O. et al Langmuir.
   2002, 18, 3352.
- [8] Jackson J. B., Halas N. J. J. Phys. Chem. B., 2001. 105. 2743.
- [9] Mayer A. B. R., Grebner W., Wennemacher R. J. Phys. Chem. B, 2000, 104, 7278.
- [10]Stober W., Fink A., Born E. J. Colloid. & Interface Sci., 1968, 26, 62.
- [11]Stavek J., Sipek M., Hirasawa L. et al Chem. Mater., 1992, 4, 545.
- [12] Sugimoto T. MRS. Bull., 1989, 12, 23.
- [13]XIA Hai-Long(夏海龙), TANG Fang-Qiong(唐芳琼) Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.), 2002, 18, 769.
- [14]Siiman O., Feilchenfeld H. J. Phys. Chem., 1988, 92, 453.
- [15] Sadtler B., Wei A. Chem. Commun., 2002, 1604.

#### Preparation and Characterization of Monodisperse Metallodielectric Composite Particles

DING Jing REN Xiang-Ling TANG Fang-Qiong\*

(Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101)

Nowadays, metallodielectric composite particles (especially spheres) have been the highlight to scientists due to their potential optical applications. In this paper, with wet chemistry method, we revised the Controlled-Double-Jet-Precipitation (CDJP) method and injected the silver salt and reducing agent into the silica-dispersed solution through two syringes. By changing the injected volume and rate, we obtain silica/silver core/shell particles. TEM images show that the silica surface was coated uniformly with silver nanoparticles and the samples were also uniform and low in polydispersity. Also XRD, EDX, DSC, UV-vis analyses were conducted to characterize thus-prepared samples.

Keywrods: metallodielectric composite particles silica/silver core/shell particles CDJP monodisperse