

在 SiO₂ 表面合成光滑纳米银壳的新方法——热裂解-熔流法

陈 渊^{1,2} 曹 静^{1,2} 唐芳琼^{*,1} 任 俊¹

(¹ 中国科学院理化技术研究所, 北京 100101)

(² 中国科学院研究生院, 北京 100039)

关键词: 纳米银壳; 银等离子共振; 单分散二氧化硅球

中图分类号: O614.122; O613.72

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)06-0792-04

New Route for Preparation of Smooth Silver Nanoshells on Silica Spheres

CHEN Yuan^{1,2} CAO Jing^{1,2} TANG Fang-Qiong^{*,1} REN Jun¹

(Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences¹

Graduate school of Chinese Academy of Sciences², Beijing 100101)

Abstract: A new route for the preparation of silver nanoshells on silica spheres, leading to the establishment of a simple, efficient and easy-to-scale-up way for the synthesis of smooth silver nanoshells on silica monodispersed spheres, is reported through transforming the silver oxide shell to zero-valence silver by thermal cracking, applying surface strain theory to alter the shape of core-metal shell colloidal and form smooth metal nanoshell in hot inert flowing liquid. SEM images show that the silver nanoshells may be formed at 130 °C and deformed at 180 °C in hot inert flowing liquid. XRD indicates the formation of cubic structure pure silver with high crystallinity. Also, EDX and UV diffuse reflection spectrum analyses were conducted to characterize the as-prepared samples.

Key words: silver nanoshell; silver plasma resonance; monodisperse silica sphere particles

0 引 言

金属壳的核-壳复合粒子在场依赖性单分子的电致发光^[1]、催化、界面等离子共振^[2]、非线性光学等方面具有独特的性质, 因此人们对合成此类复合粒子表现出浓厚的兴趣。Halas 曾研究了通过改变 SiO₂ 核的尺寸或者银壳的厚度, 使银界面等离子共振从可见光区域移到近红外区域^[3]。在 SiO₂ 表面合成纳米银壳的方法有很多文献报道^[4-14], 如表面种子法^[4]、化学镀法^[9]、表面沉积反应法^[10,11]、表面反应

法^[12]、层层组装法^[13]和自组装法等。然而, 这些方法均存在一定的缺陷: (1) 在溶液中进行化学反应, 溶剂、还原剂或表面修饰剂等使纳米 SiO₂ 粒子的界面电荷发生变化, 溶液的离子强度和介电常数一直在改变, 离子的运动受其他离子和粒子的影响, 导致了银在 SiO₂ 颗粒表面的包覆率较低, 自成核严重; (2) 层层组装法和表面种子生长法存在不可避免的杂质和制造过程的复杂等缺陷。综上所述, 采用以上方法在 SiO₂ 表面制备的银纳米壳层常常很粗糙, 表现为岛状, 文献也没有考察过如何使纳米银壳变得

收稿日期: 2004-12-27。收修稿日期: 2005-04-01。

国家 863 纳米专项资助项目(No.2002AA302108, 2002AA305301)。

*通讯联系人。E-mail: tangnano@sohu.com

第一作者: 陈 渊, 男, 30 岁, 博士研究生; 研究方向: 纳米材料可控制备与应用。

光滑,而光滑的纳米银壳有利于产生尖锐的界面等离子共振信号,预期可以应用于光子晶体和器件组装中。

本文提出了一种在单分散 SiO₂ 核上形成光滑纳米银壳的新方法,即热裂解-熔流法,该方法通过热裂解反应和界面张力作用,在单分散 SiO₂ 表面不仅能生成光滑的纳米银壳,而且纳米银壳的厚度可控。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

氧化银(Ag₂O)、正硅酸乙酯、乙醇、氨水、金属银粉、庚烷均为分析纯试剂;液体石蜡为化学纯试剂。

使用 QM-1SP2-CL 行星式球磨机(变频调速型,南京大学仪器厂)进行研磨;使用 SX2-10-12A 箱式电阻炉(天津中环实验电炉)进行热裂解反应。

材料形貌表征使用日本电子 JSM-6301 扫描电子显微镜和 JEM-100CX 型透射电子显微镜,100 kV 加速电压;晶体结构测定使用 Rigaku, D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪(Cu K α 谱线);银界面等离子共振测定使用 U-3010 Spectrophotometer 紫外-可见光漫反射仪(扫描速度为 300 nm·min⁻¹, Abs 数据模式, 2 nm 狭缝宽度, 0.5 nm 采样间隔);试样能谱分析结果由 JSM-6301 扫描电子显微镜给出。

1.2 SiO₂ 纳米银壳复合颗粒的制备

采用本研究室改良的 Stöber-Fink-Bohn 方法制备 250 nm 单分散的 SiO₂ 粒子。SiO₂ 纳米银壳复合颗粒典型制备实例如下:将 4 g Ag₂O 加入到 6.5 g 或 10 g 自制的 250 nm 单分散 SiO₂ 颗粒中,在球磨机中高速研磨 30 min,使得 Ag₂O 均匀分散在单分散 SiO₂ 粒子周围。将研磨后的混合物首先在电炉中于 200 °C 时预热 30 min,然后缓慢升温至 340 °C,保温 24 h 使 Ag₂O 完全分解。在分解产物降温后,将黄色或者浅黄色的反应产物、高沸点的惰性烷烃液体石蜡油和磁力搅拌子一并转移入一个反应罐中,补加石蜡油,除去反应罐里残留空气,密闭反应罐,在 130 °C 或一适宜的温度下磁力搅拌 24 h 后,冷却混合物,加入庚烷溶液降低粘度,离心分离即可得到具有纳米银壳包覆的单分散 SiO₂ 复合颗粒。

2 结果与讨论

2.1 SiO₂ 表面纳米银的生成

球磨使 Ag₂O 均匀分散于单分散的 SiO₂ 纳米颗

粒表面。在热裂解反应时,Ag₂O 分解成小银簇,并牢固地附着在 SiO₂ 表面。单分散的 SiO₂ 纳米颗粒与所得产物分别如图 1(a)、(b)所示。根据 Kelvin 公式,热裂解反应生成的初生态小银簇蒸气压高,以气态方式存在,当有异相核 SiO₂ 粒子存在时,由于 SiO₂ 颗粒尺寸比初生态小银簇尺寸大,使得小银簇不易均相成核,倾向于异相成核,从而沉积在单分散 SiO₂ 粒子表面。同时,由于 SiO₂ 粒子构成了空间位阻,小银簇的扩散受到限制,有利于在 SiO₂ 粒子上形成银纳米晶。

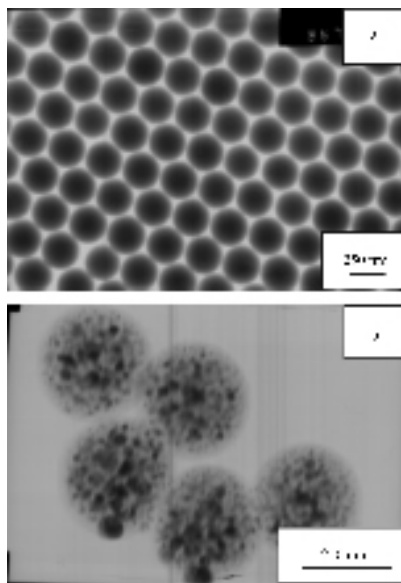


图 1 (a)二氧化硅与(b)二氧化硅核上的银纳米晶的透射电镜图

Fig.1 TEM images of (a) silica and (b) silver shell on silica core

图 2 为黄色热裂解产物的 X 射线衍射光谱图。由图可以看出,热裂解产物具有很强的衍射峰,并且

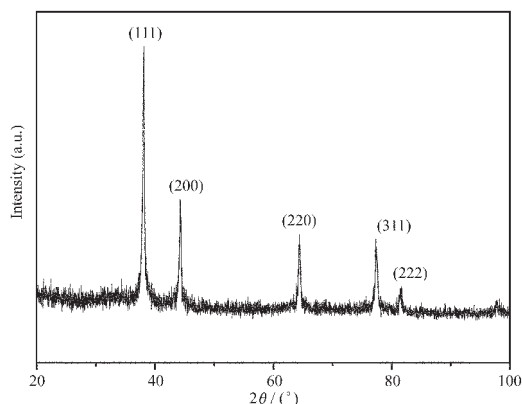


图 2 热裂解后二氧化硅纳米银壳复合颗粒的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of the composite particles of silver shell and silica core after thermal cracking reaction

峰形状尖锐,与文献报道的具有立方结构的(PDF:4-783)银纳米晶的衍射峰一致^[4,13],说明热裂解后 SiO₂ 颗粒表面包覆的物质是高结晶性的银晶。

图 3 为热裂解产生的不同厚度的银纳米壳包覆 SiO₂ 复合颗粒扫描电镜图,由图 3b 可以看出,银壳的厚度为 18~24 nm。根据 Scherrer 公式:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta}$$

带入黄色产物不同衍射峰的半峰宽,得到银粒子的计算粒径分别为 18.2 nm (111)、17.7 nm(200)、19.3 nm(220)、18.7 nm(311),计算值与电镜测量结果相一致。

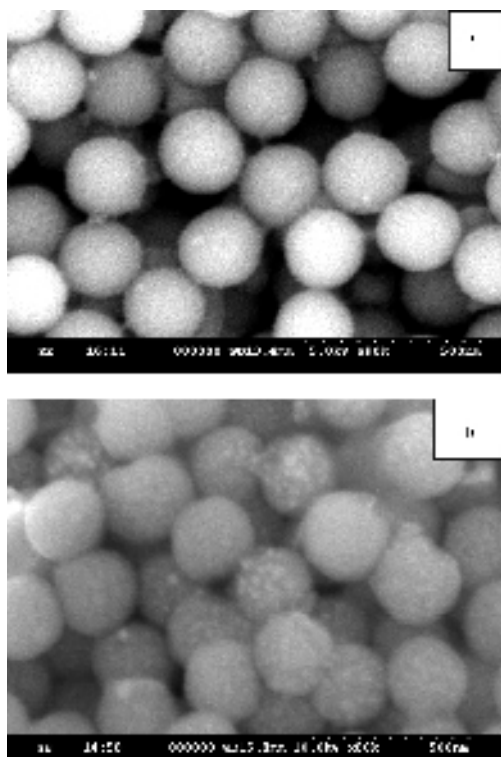


图 3 热裂解后在二氧化硅上不同厚度的银壳的扫描电镜图

Fig.3 SEM images of different thickness silver shell on silica core after thermal cracking reaction
(a) about 4 nm; (b) about 18~24 nm

另外,样品能量色散 X 射线(EDX)测定结果表明 Si/Ag 原子百分比是 3.32,与 SiO₂(10 g)/Ag₂O(4 g) 的物质的量之比接近。

2.2 光滑纳米银壳的形成

图 3 显示出热裂解后形成的复合颗粒之间具有类似毛细管的多孔结构。在一定体积的容器中,加热使得液体石蜡体积膨胀,使得液体石蜡油进入复合颗粒间的毛细微孔中。

根据胶体小尺寸效应,20 nm 的银颗粒的烧结温度在 60~80 °C^[15],纯银纳米晶的烧结温度低于 100 °C。如果 10~20 nm 的银纳米晶附着在单分散 SiO₂ 颗粒表面,烧结温度将会略微升高。加热时,具有流动性的惰性液体渗透进入复合颗粒间的毛细微孔中,SiO₂ 颗粒表面上的银纳米晶可能倾向于在某一特定温度下软化或者伸展,同惰性液体接触的银纳米晶受热发生软化、变形,进而熔化。

与此同时,由于磁力搅拌子对液固混合物的高速搅拌,使得图 3 所示的复合颗粒与石蜡油的固液界面上存在一定的剪切力,复合颗粒之间存在一扭矩,促使团聚颗粒具有拉大彼此距离的趋势,因此在 SiO₂ 表面形成比较光滑的银壳,如图 4(a)所示。

从图 3 和图 4 的 SEM 照片可以看出,纳米银壳的变形行为可能依赖于体系温度。如果温度过高,会导致银壳从单分散性 SiO₂ 颗粒上熔化脱落,如图 4(b)所示,在 180 °C 时,银纳米颗粒会熔化,呈现出碗状结构,同时出现更小的不规则形状的纳米银颗粒。

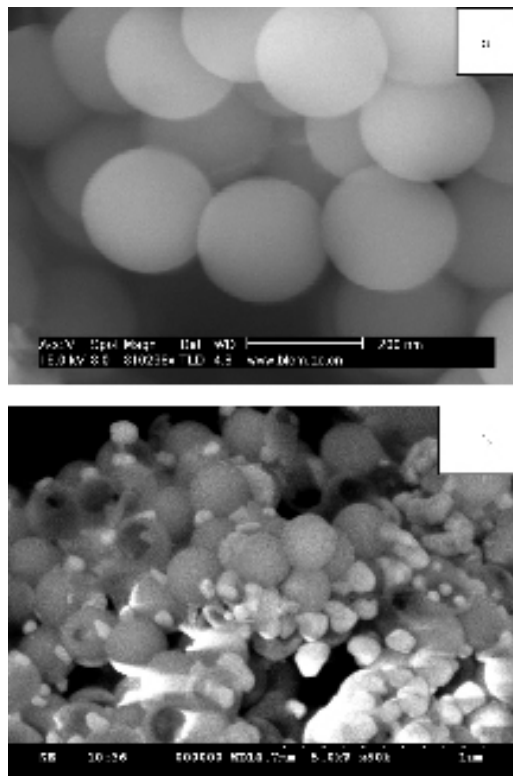


图 4 在二氧化硅上银壳的扫描电镜图

Fig.4 SEM images of silver shell on silica core
(a) heated to 130 °C in solvent and changed into smoother shell; (b) heated to 180 °C in solvent and changed to bowl and irregular shapes

2.3 银界面等离子共振紫外-可见光漫反射谱研究

同紫外-可见光吸收光谱相比,紫外-可见光漫反射谱的优越之处在于可用来分析薄固体膜和不透明固体粉末。紫外-可见光漫反射测试(图5)显示:制备的热裂解产物在380 nm至440 nm之间出现了强烈的界面等离子共振信号,尖锐的峰显示出有银纳米晶界面等离子共振的存在,而干燥过的单分散性SiO₂粉体试样在200 nm至880 nm之间几乎没有响应,本体金属银粉末试样在380 nm至440 nm之间没有出现界面等离子共振信号。因为利用紫外-可见光吸收光谱方法来测量银界面等离子共振信号时,溶液中的SiO₂强散射对银纳米晶界面等离子共振信号屏蔽干扰^[9]通常比较严重,而紫外-可见光漫反射测试中排除了屏蔽干扰和溶剂干扰,所以可以认为利用紫外-可见光漫反射光谱方法来测量银界面等离子共振信号是一种比较优越的方法。

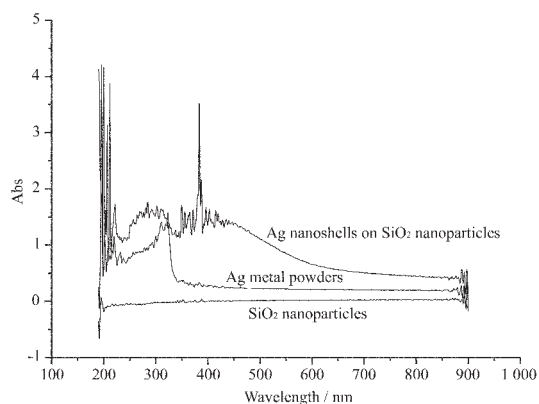


图5 紫外-可见光漫反射谱

Fig.5 UV diffuse reflection spectra

3 结 论

热裂解-熔流法是一种简单、易规模化的、有效的合成方法,采用该方法不仅可制备出光滑的银纳米壳SiO₂核复合颗粒材料,而且通过改变Ag₂O的

用量可有效地控制纳米银壳的厚度。可以预见,该方法也可能适用于其他类型的金属纳米壳复合粉体材料的制备。

参考文献:

- [1] Lynn A P, Amy E V, Andrew P B, et al. *Science*, **2001**,**291**: 103~106
- [2] Averitt R, Sakar D, Halas N, et al. *J. Phys. Rev. Lett.*, **1997**, **78**:4217
- [3] Oldenburg S J, Averitt R D, Westcott S L, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**,**288**:243~247
- [4] Pol V G, Gedanken A. *Langmuir*, **2002**,**18**:3352~3357
- [5] Mayer A B R, Grebner W, Wannemacher R. *J. Phys. Chem. B*, **2000**,**104**:7278~7285
- [6] Warshawsky A, Upson D A. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **1989**,**27**:2963
- [7] Tamai H, Sakurai H, Hirota Y, et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1995**,**56**:441
- [8] Dong A G, Wang Y J, Tang Y, et al. *Chem. Commun.*, **2002**, **4**:350~351
- [9] Kobayashi Y, Salgueirino-Maceira V, Liz-Marzán L M. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**:1630~1634
- [10] Correa-Duarte L M, Giersig M, Liz-Marzán L M. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**,**286**:497
- [11] Poastoriza-Santos I, Koktysh D S, Mamedov A A, et al. *Langmuir*, **2000**,**16**:2731~2735
- [12] Dokoutchaev A, James J T, Koene S C, et al. *Chem. Mater.*, **1999**,**11**:2389~2390
- [13] Jiang Zhong-jie, Liu Chun-yan. *J. Phys. Chem. B*, **2003**: 12411~12415
- [14] DING Jing(丁 敬), REN Xiang-Ling(任湘菱), TANG Fang-Qiong(唐芳琼). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**:993~996
- [15] JIANG Long(江 龙). *Colloidal Chemistry Conspectus(胶体化学概论)*. Beijing: Science Press, **2002**.