

## 纳米银掺杂二氧化硅复合颗粒的制备及表征

齐朔<sup>1,2</sup> 陈东<sup>1</sup> 唐芳琼<sup>\*,1</sup> 任湘菱<sup>1</sup> 谢辅洲<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院理化技术研究所, 北京 100101)

(<sup>2</sup> 哈尔滨工程大学材料系, 哈尔滨 150001)

关键词: 银; 二氧化硅; 掺杂; 纳米复合颗粒

中图分类号: O614.122

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)01-0161-05

### Monodispersed Silica Composite Spheres Doped with Silver Nanoparticles

QI Shuo<sup>1,2</sup> CHEN Dong<sup>1</sup> TANG Fang-Qiong<sup>\*,1</sup> REN Xiang-Ling<sup>1</sup> XIE Fu-Zhou<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101)

(<sup>2</sup> Institute of Materials, Harbin Engineering University, Harbin 150001)

**Abstract:** A novel method was developed to fabricate monodispersed nanocomposite SiO<sub>2</sub> sphere (200~400 nm) containing homogeneously dispersed Ag nanoparticles (2~6 nm). The morphology of inclusion was controlled through the *N*-[3-(Trimethoxysilyl)Propyl]ethylene diamine. TEM images showed that the silver nanoparticles were doped uniformly in silica spheres. UV-Vis showed that the doped silver nanoparticles have a plasmon resonance absorption band at 433 nm. Also SEM, EDX, XRD analyses were conducted to characterize thus-prepared samples.

**Key words:** silver; silica; doping; nanocomposite particles

## 0 引言

金属纳米颗粒因其粒子尺寸小 (1~100 nm), 比表面积大, 表面原子数多, 表面能和表面张力随粒径的下降急剧增大而具有量子尺寸效应<sup>[1]</sup>、小尺寸效应<sup>[2]</sup>、表面效应<sup>[3]</sup>及宏观量子隧道效应<sup>[4]</sup>等, 从而出现了不同于常规固体的新特性, 如: 光学性质、磁性性质以及电磁学性质<sup>[5]</sup>, 使其在催化、信息存储及非线性光学等领域展示了广阔的应用前景<sup>[6]</sup>。虽然制备金属纳米颗粒的方法有很多<sup>[6]</sup>, 但是由于纳米尺寸的金属颗粒具有较高的表面能, 容易发生聚集, 所以如何保持其稳定性依旧是比较困难的问题。随着纳米科技的发展, 人们正尝试用各种方法来解决这个

问题: 如将金属纳米颗粒掺杂在 SiO<sub>2</sub> 里或是沉积、吸附在 SiO<sub>2</sub> 表面, 从而得到金属/SiO<sub>2</sub> 纳米复合颗粒<sup>[7-9]</sup>。通过此方法, 既保持了金属纳米颗粒的稳定性, 又获得了单独颗粒所未有的性质, 如光学可调性<sup>[10]</sup>、光学非线性增强效应<sup>[11]</sup>、磁性异常<sup>[12]</sup>等, 因此这种复合颗粒的制备与应用引起了材料界的广泛兴趣。目前制备这种纳米复合颗粒所涉及的金属纳米颗粒主要有 Au<sup>[13]</sup>, Ag<sup>[14]</sup>, Pt<sup>[15]</sup>, Fe<sup>[16]</sup>, Ni<sup>[17]</sup>等, 尤其是 Au、Ag/SiO<sub>2</sub> 纳米复合颗粒在增强表面等离子共振<sup>[18]</sup>、抗体检测<sup>[19]</sup>、非线性光学开关<sup>[20]</sup>、表面拉曼散射增强<sup>[21]</sup>等方面有众多潜在的应用而备受瞩目。目前制备 Ag/SiO<sub>2</sub> 纳米复合颗粒的方法多为表面包覆或吸附, 如化学镀法<sup>[7]</sup>, 溶胶-凝胶法<sup>[8]</sup>, 超声法<sup>[9]</sup>等, 关于

收稿日期: 2005-06-20。收修改稿日期: 2005-08-22。

国家高技术研究发展计划(863 计划)(No.2002AA302108)和国家自然科学基金(No.60372009, 20301015)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: tangnfq@mail.ipc.ac.cn

第一作者: 齐朔, 男, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 纳米材料可控制备。

银掺杂二氧化硅复合颗粒的报导还不多见。Mulvaney 与 Matijevic 等报道了将贵金属纳米粒子如 Ag 和 Au 掺杂在  $\text{SiO}_2$  里, 这个过程通常是多步骤的, 操作繁琐, 并且只是一个纳米金属颗粒掺杂在  $\text{SiO}_2$  中<sup>[13,14]</sup>, 即形成一种金属-二氧化硅的核壳结构。Asher 报道了用光化学还原方法<sup>[22]</sup>制备银掺杂二氧化硅纳米复合颗粒, 并发现这种复合颗粒可以应用在制备三维光子晶体上, 但由于受到微乳液方法的限制, 所制备的银/二氧化硅复合颗粒尺寸较小, 仅局限在 100 nm 以内, 不适用于制备可见光范围的三维光子晶体, 因而不具备普遍意义, 且颗粒制备的反应周期为 24 h, 时间较长。

本工作提出了一种新颖的制备银掺杂二氧化硅纳米复合颗粒的方法, 即利用硅烷偶联剂的特殊结构—— $(\text{RO})_3\text{Si-X-A}$  中的有机官能团 A 与银离子形成配合物, 通过惰性的 X 组分与具有水解作用的甲硅烷基组  $(\text{RO})_3\text{Si-}$  相连。在 TEOS 水解的过程中, 由于二者水解速度的不同<sup>[23]</sup>, 会形成以硅烷偶联剂-银离子配合物为核, 二氧化硅为壳的结构, 再通过甲醛还原, 最终获得了纳米银掺杂二氧化硅复合颗粒, 反应时间较短仅为 3 h。此方法制备的二氧化硅颗粒尺寸范围在 200~400 nm 之间, 纳米银粒子在复合颗粒中分布均匀, 且由于大大缩短了反应周期, 有利于工业化和实际的应用。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

甲醇、甲醛(37%)、氨水(28%)、 $\text{AgNO}_3$ 、正硅酸乙酯(TEOS)均为国产分析纯, 北京化工厂生产;  $N$ - $\beta$ -(氨乙基)- $\gamma$ -氨丙基三甲氧基硅烷( $N$ -[3-(Trimethoxysilyl) Propyl]ethylene-diamine, TSD, 97%), ACROS 公司生产。

用日本电子 JEOL-JEM 200CX 型透射电子显微镜(TEM)观察材料的形貌和尺寸大小和 HITACHI S-4300 扫描电子显微镜(SEM)观察材料的形貌和对样品进行能谱测试(EDX); 用 JASCO-V570 紫外/可见/近红外分光光度计对样品进行光谱分析(UV-Vis); 用 Rigaku DMAX-2000 X 射线衍射仪对样品进行晶型的检测(XRD)。

### 1.2 样品的制备

配制  $1.25 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{AgNO}_3$  甲醇溶液, 添加一定量的 TSD, 形成  $\text{TSD/Ag}^+$  配合物, 此溶液记为 A 液; 将 TEOS 加入到甲醇中搅拌均匀, 记为 B 液;

将 10 mL 的氨水加入到甲醇中搅拌均匀, 记为 C 液; 利用蠕动泵, 先将一定量的 B 液注入到 C 液中, 反应 10 min, 再利用双注的办法将 A 液和剩余的 B 液注入到 C 液中, 恒温 30  $^{\circ}\text{C}$ , 搅拌 2 h, 再滴加微量甲醛, 搅拌 1 h, 反应完毕后离心水洗 3 次, 即得到银/二氧化硅纳米复合颗粒。

## 2 结果与讨论

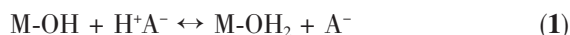
### 2.1 形成机理

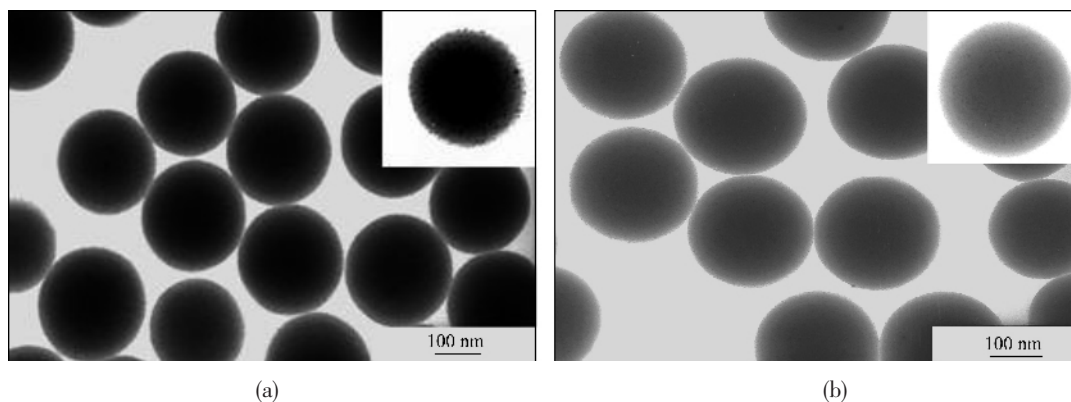
本工作采用的硅烷偶联剂  $(\text{RO})_3\text{Si-X-A}$  为  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-(CH}_2)_3\text{-Si(OCH}_3)_3$ (TSD)。它具有 2 个氨基和 3 个甲氧基。2 个氨基与  $\text{Ag}^+$  能够形成配合物— $\text{Ag}^+[\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-(CH}_2)_3\text{-Si(OCH}_3)_3]$ 。实验中先将 3.6 mL TEOS 滴加到甲醇和氨水的混合溶液中, TEOS 发生水解并在氨水的催化作用下形成球状二氧化硅晶核<sup>[24]</sup>; 利用双注的方法, 将  $\text{TSD/Ag}^+$  配合物与剩余的 TEOS 滴加到混合溶液中, TSD 的甲氧基水解形成硅醇集团, 硅醇基团与二氧化硅晶核表面的羟基形成很强的氢键, 通过进一步的缩聚反应使得  $\text{TSD/Ag}^+$  与二氧化硅结合起来。剩余的 TEOS 继续水解, 沉积在  $\text{TSD/Ag}^+$  上, 此时硅烷偶联剂 TSD 便起到了偶联的作用, 将  $\text{SiO}_2$  与  $\text{Ag}^+$  连接在一起, 形成了  $\text{SiO}_2/\text{TSD/Ag}^+$  的结构, 随着反应的进行,  $\text{Ag}^+$  便不断的掺杂在  $\text{SiO}_2$  中, 2 h 后,  $\text{Ag}^+/\text{SiO}_2$  复合颗粒形成, 再缓慢的滴加甲醛溶液, 甲醛分子通过二氧化硅表面的微孔道进入内部, 将掺杂在其中的  $\text{Ag}^+$  还原为 Ag, 最终获得了  $\text{Ag/SiO}_2$  复合颗粒。

### 2.2 透射电镜表征分析

在本工作中, 为了验证硅烷偶联剂 TSD 的作用, 我们做了对比实验, 既加 TSD 与未加 TSD 单独硝酸银溶液对照。两个实验最后都用甲醛进行处理。透射电镜的结果如图 1 所示, 图中黑点为银颗粒。从 TEM 照片上我们可以看到, 加 TSD 的样品经甲醛处理后, 银颗粒不仅掺杂在二氧化硅内部, 并且在二氧化硅表面分布也较均匀致密(图 1a), TEM 结果显示银颗粒的粒径为 2~6 nm; 与之相反, 未加 TSD 的样品经甲醛处理后, 从 TEM 照片上看不到银颗粒(图 1b), 掺杂效果十分不明显。

我们可以从等电点的角度来解释产生这种现象的原因。一般来说, 无机氧化物的表面是带有一定电荷的, 电荷的极性受到溶液酸碱性的影响, 可以用下面的通式来表示:

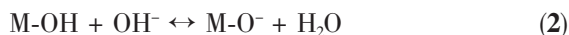




(a) composite Ag/SiO<sub>2</sub> spheres after TSD addition showing nano-silver particles;  
(b) without TSD and no silver particles incorporated in silica

图 1 银/二氧化硅复合颗粒的 TEM 照片

Fig.1 TEM images of Ag/SiO<sub>2</sub>



在酸性溶液中, M-OH 表面带正电荷, 可以吸附阴离子; 在碱性溶液中则带负电荷, 可以吸附正离子。每种氧化物都有一个特定的等电点, 既在特定的 pH 值下, 表面电压为零, 即表面的正负电荷相等而互相抵消。二氧化硅表面带负电荷, 且等电点一般在 pH 1.0~2.0 之间<sup>[25]</sup>, 如此低的等电点意味着它可以吸附更多 pH 值比它高的溶液中的正离子。二氧化硅的表面电压随着 pH 值的不同而不同<sup>[26]</sup>, 如图 2 所示。当 pH < 6.0 时, 电势很低且变化不大; 当 pH > 6.0 时, 电势发生了显著的变化。

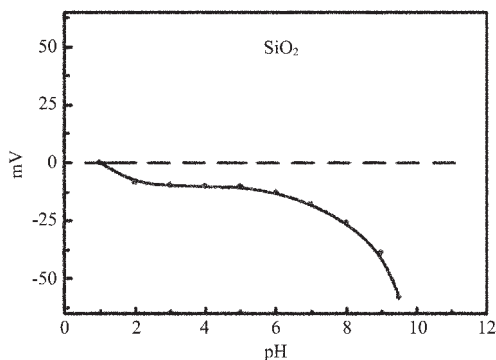


图 2 二氧化硅的电势同 pH 值的关系示意图

Fig.2  $\xi$  potential curve vs pH for silica

单独硝酸银溶液的 pH 值为 4.0~5.0, 而当硝酸银溶液中加了硅烷偶联剂 TSD 形成配合物之后, pH 值升高到 9.0。那么在二氧化硅形核之后进行双注滴加反应时, 如果加入的是 TSD/Ag<sup>+</sup>配合物 (pH 为 9.0), 同加入单独硝酸银溶液而未加 TSD (pH 为 4.0~5.0) 相比, 二氧化硅表面所带的负电荷更多, 因此可以吸附更多的 TSD/Ag<sup>+</sup>。除了静电吸引之外, TSD 的

甲氧基部分也会水解形成硅醇集团, 并与二氧化硅表面的羟基形成很强的氢键, 以此得以进一步的结合。因此, 加入硅烷偶联剂 TSD 所获得的样品要比未加 TSD 所获得的样品, 掺杂银颗粒的数量、效果显著。

### 2.3 SEM、EDX 分析

样品的 SEM 测试结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 制备的银/二氧化硅复合颗粒尺寸均匀, 形状规则, 直径在 300 nm 左右, 并具有一定的排列倾向, 有希望应用在三维光子晶体的制备上。

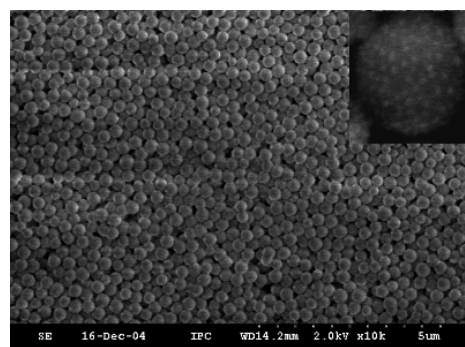
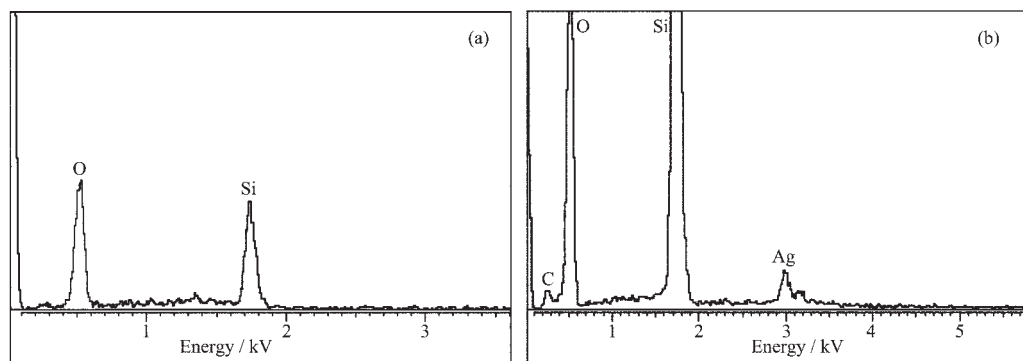


图 3 样品的扫描电镜照片

Fig.3 SEM image of the sample

将未加 TSD 的样品与加 TSD 的样品进行了 EDX 对比测试, 结果如图 4 所示。图 4a 为未加 TSD 样品的 EDX 图谱, 从图谱上可以看到仅存在 Si、O 的峰, 而没有 Ag 的峰; 而加 TSD 的样品的 EDX 图谱上却存在着 C、Si、O、Ag 的峰, 如图 4b 所示。其中 C 峰的存在是由于硅烷偶联剂的存在所导致的, Ag 峰的出现证明了加 TSD 之后, 将 Ag 掺杂在了二氧化硅中。



(a) EDX analysis of the sample without TSD; (b) EDX analysis of the sample with TSD

图 4 样品的 EDX 能谱分析

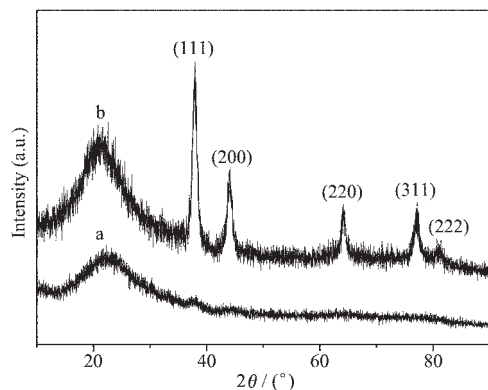
Fig.4 EDX analysis of the samples

## 2.4 XRD 分析

同样,我们将未加 TSD 的样品与加 TSD 的样品离心烘干制成粉末,对其进行 XRD 的测试( $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda=0.1541\text{ nm}$ ) 对比结果如图 5 所示。图 5a 为未加 TSD 样品的 XRD 图,从图中看不到银的主特征峰,仅为无定型的二氧化硅;而从图 5b 中可以看到银的主特征峰:(111)、(200)、(220)、(311)、(222),并且由此可以看出银为面心立方结构,峰位与标准卡片(JCPDS file, No.04-0783)一致。由此可以证明,不加 TSD,不能获得银掺杂的复合颗粒。根据 Scherrer 公式<sup>[27]</sup>,粒径:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

式中  $\beta$  为衍射线半峰宽,  $\theta$  为衍射角,二者均以弧度计。由此计算出掺杂的纳米银颗粒的平均粒径为 4 nm。



(a) XRD analysis of sample without TSD

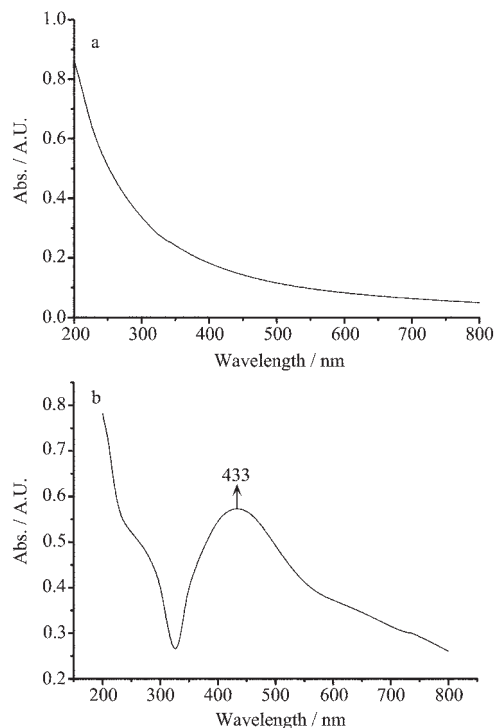
(b) XRD analysis of sample with TSD

图 5 样品的 XRD 测试结果

Fig.5 XRD analysis of samples

## 2.5 UV-Vis 分析

对样品进行 UV-Vis 分析,如图 6 所示。



(a) in water,  $n=1.337$ ; (b) in DMSO-water mixtures,  $n=1.471$

图 6 银/二氧化硅纳米复合颗粒的 UV-Vis 光谱

Fig.6 UV-Vis spectra of  $\text{Ag/SiO}_2$

纳米银粒子具有表面等离子共振的性质,因此可以通过 UV-Vis 光谱检测来证明银的存在。本实验中,相对二氧化硅颗粒( $\sim 300\text{ nm}$ )而言,银纳米粒子很小,仅为 2~6 nm。当银/二氧化硅复合颗粒分散在水中时,由于二氧化硅颗粒的散射作用,不易观察到银粒子的表面等离子共振现象,银的特征峰也就很难被检测到,如图 6a 所示,仅观测到了二氧化硅的光谱性质,未发现银粒子的特征峰。但我们如果采用二甲基亚砜-水的混合溶液来调节折射系数  $n$ <sup>[22]</sup>,将

二氧化硅的影响屏蔽掉的话,便会很容易观察到银粒子的特征吸收峰,如图 6b 所示,观测到的银粒子特征吸收峰为 433 nm。

### 3 结 论

本文利用硅烷偶联剂的特殊结构制备了掺杂纳米银的 Ag/SiO<sub>2</sub> 复合颗粒,颗粒的粒径在 200~400 nm,掺杂银的粒径在 2~6 nm。TEM、SEM 表征显示颗粒均一、单分散,UV-Vis 证明颗粒存在银的等离子共振吸收峰,峰值在 433 nm。通过对未加 TSD 与加 TSD 样品的 EDX 和 XRD 分析对比,证明不加 TSD 不能获得 Ag/SiO<sub>2</sub> 复合颗粒。XRD 分析显示出样品中所包含的 Ag 颗粒具有良好的面心立方晶型结构。

#### 参考文献:

- [1] Kubo R. *J. Phys. Soc. Japan*, **1962**,**6**:975~986
- [2] Halperin W P. *Rev. of Modern Phys.*, **1986**,**58**:533~606
- [3] WANG Yong-Kang(王永康), WANG Li(王立). *Science and Technology of Nanomaterials*(纳米材料科学与技术). Hangzhou: Zhejiang University Press, **2002**.7~8
- [4] GU Ning(顾宁), FU De-Gang(付德刚), ZHANG Hai-Qian(张海黔). *Nanotechnology and Application*(纳米技术与应用). Beijing: Posts and Telecom Press, **2002**.16~18
- [5] Edwards P P. *Chem. Soc. Rev.*, **2000**,**29**:27~35
- [6] Belloni J. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **1996**,**2**:184~196
- [7] Kobayashi Y, Salgueirino-Maceiraa V, Liz-Marzan L M. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**:1630~1633
- [8] 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
- [9] Pol V G, Srivastava D N, Gedanken A, et al. *Langmuir*, **2002**,**18**:3352~3357
- [10] Pham T, Jackson J B, Halas N L, et al. *Langmuir*, **2002**,**18**:4915~4920
- [11] Dvorak M D, Justus B L, Gaskill D K, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1995**,**66**(7):804~806
- [12] Vendange V, Colombari P. *Mater. Sci. and Engn. A*, **1993**,**168**:199~203
- [13] Liz-Marzan L M, Giersig M, Mulvaney P. *Langmuir*, **1996**,**12**:4329~4335
- [14] Hardikar V V, Matijevic E. *J. Colloid Interface Sci.*, **2000**,**221**:133~136
- [15] Pol V G, Grisar H, Gedanken A. *Langmuir*, **2005**,**21**:3635~3640
- [16] Ramesh S, Prozorov R, Gedanken A. *Chem. Mater.*, **1997**,**9**:2996~3004
- [17] Ramesh S, Gedanken A, et al. *Chem. Mater.*, **1997**,**9**:546~551
- [18] Yguerabide J, Yguerabide E E. *Anal. Biochem.*, **1998**,**262**:137~156
- [19] Kalele S A, Ashtaputre S S, Kulkarni S K, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2005**,**404**:136~141
- [20] Neeves A E, Birnboim M H. *J. Opt. Soc. Am. B*, **1989**,**6**:787~796
- [21] Fornasiero D, Grieser F. *J. Colloid Interface Sci.*, **1991**,**141**:168~179
- [22] Wei W, Sanford A. Asher. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**,**123**:12528~12535
- [23] Alié C, Pirard J P, et al. *J. Non-Cryst. Solids.*, **1999**,**246**:216~228
- [24] Stöber W, Fink A, Bohn E. *J. Colloid Interface Sci.*, **1968**,**26**:62~69
- [25] Wang J X, Chen J F, et al. *Scripta Materialia*, **2004**,**51**:1035~1039
- [26] Brunelle J P. *Pure. Appl. Chem.*, **1978**,**50**:1211~1229
- [27] Compagnini G, Puglisi O., et al. *J. Mater. Res.*, **2001**,**16**:2934~2938