



贵金属复合纳米粒子的研究进展

杨建辉 逯乐慧 张洪杰*

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要: 贵金属复合纳米粒子具有不同于单组分纳米粒子的独特的光、电和催化等物理与化学性能, 是构筑新型功能复合材料的重要单元, 在传感器、光学材料、催化剂及生物领域都有着重要应用, 已成为当前纳米材料科学研究领域中的前沿和热点。本文主要评述了具有核壳、异质结构以及合金结构的贵金属复合纳米粒子的制备、物理与化学性能及应用等方面的研究进展。

关键词: 贵金属; 复合纳米材料; 制备; 性质

中图分类号: O611.4; O614.82; O614.12

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)08-1191-09

Research Progress on Noble Metal Composite Nanoparticles

YANG Jian-Hui LU Le-Hui ZHANG Hong-Jie*

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract: Noble metal composite nanoparticles, as attractive building blocks of advanced functional materials, have received enormous attentions due to their specific optical, electronic and catalytic properties that are distant from those of the corresponding monometal nanoparticles. Such materials have important applications in such areas as sensors, optical materials, catalysis and biology, and developed into an increasingly important research area in nanomaterials science. This article reviews the recent progress in the synthesis, properties, and applications of noble metal composite nanoparticles with core-shell, heterostructure, and alloy structure.

Key words: noble metal; nanomaterials; preparation; properties

由于纳米材料的尺寸、形貌、组成和结构顺序的改变都会带来独特的光学、电学和化学等性能, 近年来人们开展了大量的具有特殊功能纳米材料的研究^[1-7]。其中又以贵金属表现地尤为突出, 设计和构筑具有特殊性能的贵金属复合纳米粒子已成为最近几年材料科学研究领域内的一大研究热点^[8-15]。这些纳米粒子可以作为基本的“构建单元 (building block, constructional unit)”来设计和构筑结构复杂而有序的先进复合材料^[16-18]。

贵金属复合纳米粒子是由 2 种或 2 种以上不

同的贵金属组成的。一般而言, 根据它们混合模式 (或称化学顺序) 和几何结构的不同, 可以分为具有核壳、异质结构以及合金结构的贵金属复合纳米粒子 (如图 1 所示)^[11,12,19]。在核壳结构中 (图 1a), 1 种金属元素形成内核, 另外 1 种元素在核外完全包裹形成了壳层。当 2 种金属分别成核并长大, 存在共同的界面或者通过化学键连接在一起称之为异质结构的复合纳米粒子 (图 1b)。在原子水平上的有序或无序混合形成的纳米结构称之为金属合金 (图 1c)。贵金属复合纳米粒子的粒径、形状、组成和表面性

收稿日期: 2008-04-28。收修改稿日期: 2008-06-15。

国家自然科学基金资助项目 (No.20490210, 20631040, 20602035, 20771099), 科技部国家重点基础研究发展计划 (973 计划) 项目 (No.2006CB601103) 和科技部国际合作重点资助项目 (No.2006DFA42610)。

*通讯联系人。E-mail: hongjie@ciac.jl.cn

第一作者: 杨建辉, 男, 28 岁, 博士; 研究方向: 贵金属纳米材料。

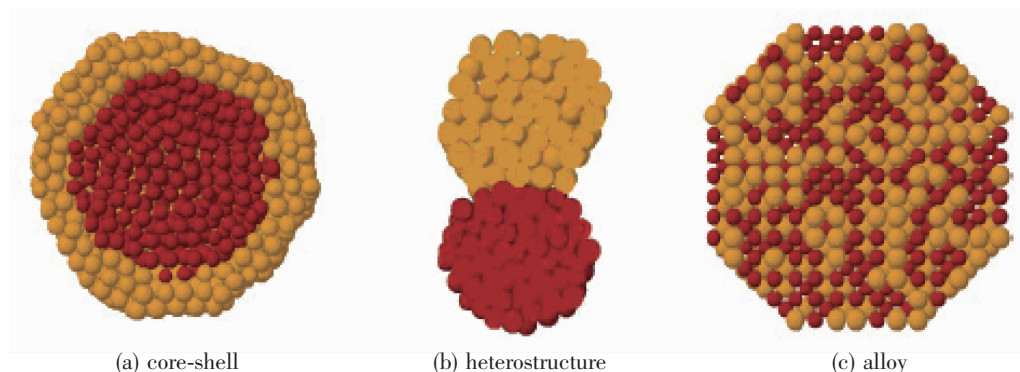


图 1 3 种复合纳米粒子的结构示意图

Fig.1 Schematic representation of three composite nanoparticles

质具有可调控性,因此通过设计合理的实验条件就可以在很大程度上对贵金属复合纳米粒子的许多性质加以调控。以前的研究表明贵金属纳米复合粒子通常表现出优于单金属纳米粒子的光、电、磁和催化等性能。例如对于石蜡的加氢反应和可见光从水中诱导产生氢的反应^[20,21],聚合物稳定的 Au-Pt 双金属溶胶都比单金属 Pt 胶体显示了更有效的催化活性。

本文结合我们研究小组的近期工作,总结和评述了近年来国内外在贵金属复合纳米材料研究领域尤其是具有核壳、异质结构以及合金结构的贵金属复合纳米粒子的制备、物理与化学性能以及应用方面的研究的一些进展和主要研究成果。

1 贵金属核壳结构纳米粒子

连续还原(successive reduction) 2 种金属盐是制备贵金属核壳结构纳米粒子最成熟的方法。早在 1970 年, Turkevich 和 Kim 在 Pd 纳米粒子表面生长 Au 得到了 Au 覆盖的 Pd 纳米粒子^[22]。在已存在的单金属纳米粒子上面沉积第 2 种金属元素似乎非常地有效。然而要实现这一目标,第 2 种元素必须沉积且完全包裹已存在的纳米粒子而不形成新的成核点。

Schmid 等人通过连续还原的方法制备了配合物 $p\text{-(H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na)}$ 稳定的 Au-Pt 和 Au-Pd 纳米粒子^[23,24]。当还原氯化物前躯体 H_2PtCl_6 或 PdCl_2 时, 18 nm 的 Au 胶体被 Pt 或 Pd 壳层覆盖形成核壳结构纳米粒子。在覆盖了 Pt 或 Pd 以后, Au 纳米粒子溶胶的颜色从红色变成了棕黑色。

如果我们视首先形成的纳米粒子为第二步沉积过程的晶种,那么这种方法就是后来被广泛应用的种子生长法。按照结晶学理论,均相成核的自由

能要大于异相成核的自由能。所以,只要条件控制得当,就能以一种贵金属纳米粒子为核和生长中心,直接在内核粒子表面沉积外壳层的第二种贵金属来获得贵金属核壳结构纳米粒子。

Au-Ag、Au-Pd、Au-Pt、Pd-Pt、Pt-Pd、Pd-Ag、Pd-Au 和 Ag-Au 等核壳结构的贵金属纳米粒子都被成功地制备^[25-35]。在合成过程中,光辐射、微波、电化学和超声等技术都被成功地运用^[36,37]。多层的贵金属复合纳米粒子(Pd-Au-Pd, Au-Ag-Au 等)的出现更是丰富了核壳结构纳米粒子的研究内容^[38-41]。

我们小组利用种子生长法制备了具有核壳结构的 Au-Pt 纳米粒子^[42,43]。在种子生长方法中,种子粒径的分布是否均匀对于最终所得到的核壳贵金属纳米粒子的粒径分布起决定性的作用。我们用柠檬酸还原的方法制备的金纳米粒子(12 nm)作为种子^[44]。将 100 mL 含有 HAuCl_4 ($2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的溶液加热至沸腾,然后迅速倒入 3 mL 0.1 % 的柠檬酸钠溶液。保持沸腾大约 40 min,冷却溶液至室温。制得的金溶胶为葡萄酒红色。这种方法制备的金纳米粒子具有比较好的单分散性。此外,影响核壳 Au-Pt 纳米粒子粒径分布的另一个因素是溶液中新粒子的生成速率和 PtCl_6^{2-} 离子在已存在的 Au 粒子表面还原的速率。如果后者要大于前者,那么粒子将不断生长。因此,在 Au 粒子表面沉积 Pt 的过程中抑制新的粒子成核是至关重要的。我们采用较温和的还原剂维生素 C 和较慢的还原剂添加方式抑制了新的粒子成核,获得了具有单分散性的核壳结构的 Au-Pt 纳米粒子。首先我们将 $10 \text{ mL } 9.65 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{PtCl}_6$ 溶液与 $5 \text{ mL } 12 \text{ nm}$ 金溶胶混合,然后加入 $1.5 \text{ mL } 100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 新制备的维生素 C 溶液。在 30 min 内,溶液的颜色由金溶胶的葡萄酒红色变成铂溶胶的棕黑色。通过 TEM 观察所得的纳米粒子

具有很好的单分散性。并且这些纳米粒子的粒径可以通过改变金种子的量加以控制。所得的 Au-Pt 复合纳米粒子的粒径可以通过下面简单的公式来计算^[45]:

$$D=D_{\text{core}}[1+V_{\text{m(Pt)}}c_{\text{Pt}}/(V_{\text{m(Au)}}c_{\text{Au}})]^{1/3} \quad (1)$$

V_{m} 是摩尔体积; c 是所涉及的两种金属的浓度; D 是直径。

计算和通过透射电子显微镜所测量的相应 Au-Pt 复合纳米粒子粒径被总结在表 1 中。通过两者比较我们发现它们是相当一致的。这是非常重要的,因为我们可以利用这个经验公式来设计实验,以制备我们所需要的复合 Au-Pt 纳米粒子。同时,这也为氯铂酸的还原只发生在金种子表面提供了一个有利的证据。

表 1 核壳 Au-Pt 纳米粒子的计算和实验观察结果

Table 1 Data for core-shell Au-Pt nanoparticles

Sample	Observed particle diameter / nm	Relative standard deviation / %	Calculated particle diameter / nm
Seed	12±2	16.7	
A	39.2±3	7.6	37.6
B	50.6±5	9.9	47.2
C	60.7±9	14.8	59.3
D	101.2±17	16.8	101.1

我们通过种子生长法还成功地制备了具有核壳结构的 Au-Ag 和 Au-Pd 纳米粒子^[34,35]。这些纳米粒子不但具有很好的单分散性,而且它们的粒径、结构和组成可以通过合理的设计种子和生长溶液的配比来调控。

纳米粒子经长期放置容易发生聚集。为了避免纳米粒子的聚集,通常的方法是把纳米粒子固定到某种基底上形成二维薄膜。重要的是,这种纳米粒子薄膜往往会表现出许多独特的性质,因此,在催化剂、生物/化学传感器以及燃料电池方面都有很好的应用价值。我们采取了自组装技术通过优化实验条件得到了高质量的核壳 Au-Pt 纳米粒子薄膜。首先对基底进行亲水和氨基化处理,先将基片单晶硅放在重铬酸钾洗液中浸泡 5 h,取出后用水冲洗干净。然后再将基片放入“Piranha”溶液(30% H_2O_2 与浓硫酸以 3:7 的体积比混合)保持温度为 65 °C 约 15 min。取出基片分别用水和乙醇冲洗干净然后用氮气吹干。然后将基片浸入 $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (3-氨丙基)三甲氧基硅烷(APTMS)的乙醇溶液中,40 min 后取出用乙醇冲洗干净然后用氮气吹干。将 APTMS 修饰的单晶硅基底浸入到稀释的核壳 Au-Pt 纳米溶胶中约 6 h。所得到的 Au-Pt 纳米粒子自组装膜可以通过 AFM 观察。由于核壳 Au-Pt 纳米粒子的粒径可以很容易的改变和调控,所以薄膜表面定义粗糙度可以预先设计并且是相当一致的。图 2 为通过自组装技术组装到单晶硅表面的核壳 Au-Pt 纳米粒子薄膜。

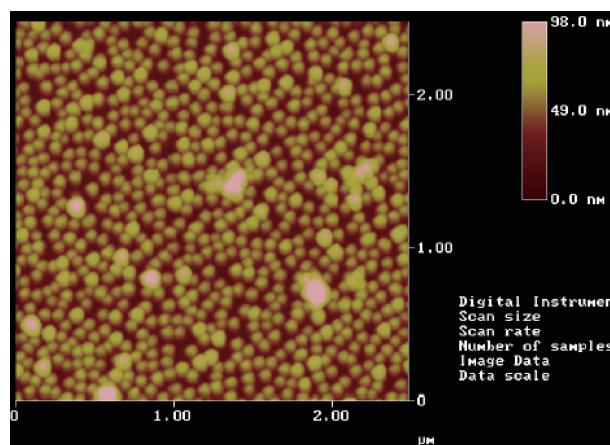


图 2 核壳结构 Au-Pt 纳米粒子薄膜的原子力显微镜图

Fig.2 Atomic force microscope image of core-shell Au-Pt nanoparticle film

核壳 Au-Pt 纳米粒子薄膜的一个最好的应用可能就是作为催化剂。我们考察了在核壳 Au-Pt 纳米粒子薄膜的表面六氰铁酸钾和硫代硫酸钠的反应情况。载有核壳 Au-Pt 纳米粒子自组装膜的单晶硅片($0.6 \times 0.6 \text{ cm}^2$)放入 1 cm 厚的石英比色皿中,然后加入 2 mL 含有 0.2 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液并且水浴加热到 35 °C。当 0.2 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 被加入时反应开始。这个反应的进行情况用 UV-Vis 紫外光谱仪检测。图 3A 给出了有、无核壳 Au-Pt 纳米粒子薄膜存在下六氰铁酸根的紫外吸收变化谱图。从图中可以看出,在没有核壳 Au-Pt 纳米粒子薄膜存在下,六氰铁酸根的紫外吸收变化很小(图 3A-a)。但是,当载有核壳 Au-Pt 纳米粒子薄膜的

0.6×0.6 cm² 单晶硅片存在时,六氰铁酸根的紫外吸收曲线发生明显的变化(图 3A-b)。六氰铁酸钾和硫代硫酸钠的氧化还原反应可以看做是准一级反

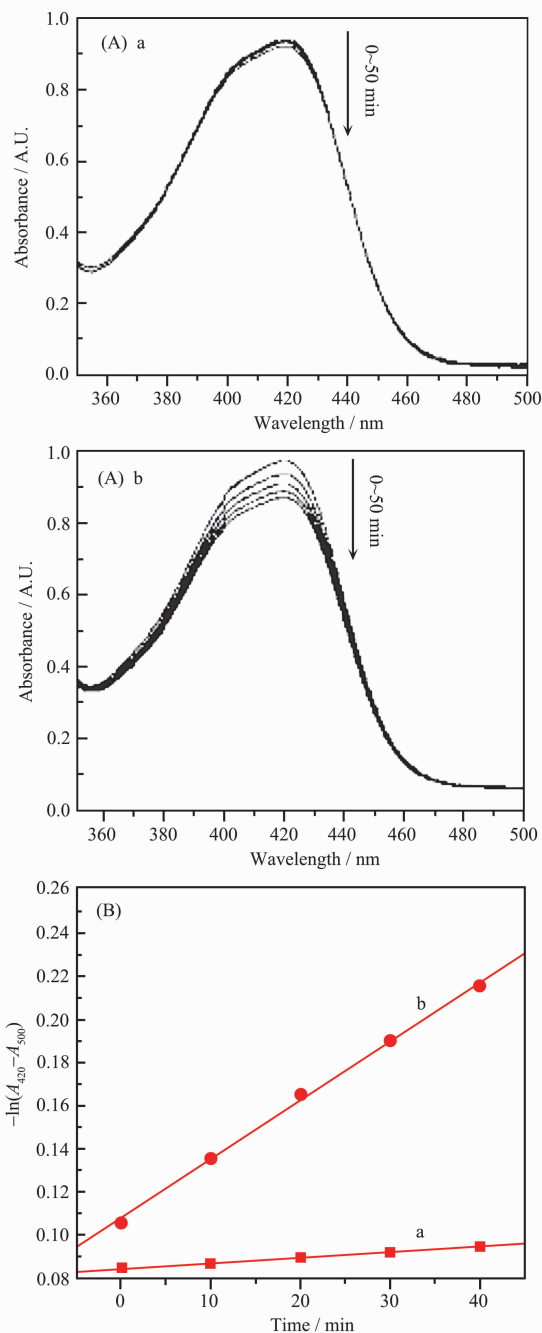


图 3 (A) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 光谱变化和 (B) 在 35 °C 下 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 准一级反应的线性拟和图: (a) 无核壳 Au-Pt 纳米粒子自组装膜存在和 (b) 有核壳 Au-Pt 纳米粒子自组装膜存在

Fig.3 (A) Spectral variation of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ and (B) pseudo-first-order plots in the reaction between $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ and $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ at 35 °C: (a) in the absence and (b) in the presence of the core-shell Au-Pt nanoparticle film

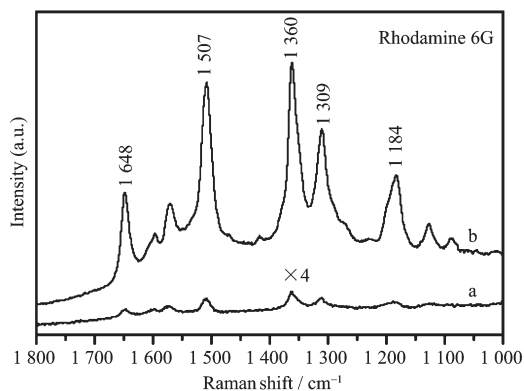
应^[46]。依据一级反应的动力学方程式,我们得到六氰铁酸根浓度随时间变化的函数。结果发现两者具有非常好的线性关系(图 3B)。通过直线的拟合我们计算出了有无核壳 Au-Pt 纳米粒子薄膜存在下六氰铁酸钾和硫代硫酸钠的氧化还原反应的速率常数。计算结果如下:在 35 °C,无核壳 Au-Pt 纳米粒子薄膜存在时六氰铁酸钾和硫代硫酸钠的氧化还原反应的速率常数是 $2.56 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ (图 3B-a)。在载有核壳 Au-Pt 纳米粒子薄膜单晶硅片存在下,反应速率常数是 $2.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (图 3B-b)。另外作为对照,我们考察了具有相近粒径的 Au、Pt 和核壳 Au-Pt 纳米粒子对此反应的速率常数,分别为 9.22×10^{-4} 、 9.40×10^{-4} 和 $1.86 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。可见我们所制备的核壳 Au-Pt 纳米粒子薄膜具有非常高的催化活性。Chen 等人^[47a]的研究表明:载有金纳米粒子的 $\text{TiO}_2(100)$ 薄膜与金纳米粒子相比显示了更高的催化活性。我们的实验结果也显示核壳 Au-Pt 纳米粒子薄膜的催化性能优于核壳 Au-Pt 纳米溶胶,这是因为表面修饰的单晶硅基底也存在 Si-O 键^[47b],可能是由于基底提供了电子转移反应的活性点。

我们以常用的罗丹明 6G (R6G) 作为探针分子研究了其在核壳 Au-Pt 纳米粒子薄膜表面的增强拉曼效果。图 4a 是 R6G 分子在核壳 Au-Pt 纳米粒子溶胶上的表面增强拉曼光谱图(surface-enhanced Raman spectroscopic, SERS),图 4b 是 R6G 分子在核壳 Au-Pt 纳米粒子薄膜表面的表面增强拉曼光谱图(SERS),滴加到纳米粒子薄膜表面的 R6G 分子的浓度为 $1 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。将 $2 \mu\text{L}$ 含有 $1 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 罗丹明 6G 的溶液滴加到载有核壳 Au-Pt 纳米粒子自组装膜的单晶硅片上,并且允许溶液挥发至干检测其表面增强 Raman 效果。从图中我们可以看到 R6G 分子在核壳 Au-Pt 纳米粒子薄膜表面显示了强的表面增强拉曼光谱效应。R6G 分子在核壳 Au-Pt 纳米粒子溶胶上只有很弱的拉曼散射。核壳 Au-Pt 纳米粒子薄膜区别于核壳 Au-Pt 纳米溶胶的这种性质主要是由于局限于二维结构的核壳 Au-Pt 纳米粒子所表现的整体效应造成的^[47c]。此外,SCN⁻作为探针分子在核壳 Au-Pt 纳米粒子薄膜上同样也显示了强的表面增强拉曼效果^[42,43]。

2 异质结构的贵金属复合纳米粒子

当第 2 种贵金属在第 1 种贵金属纳米粒子的某个特定晶面定向生长时,也就是在内核粒子的局

部过度生长,而没有在内核贵金属外面形成完全的包覆^[48],便形成了如图 1b 所示的具有异质结构的贵金属复合纳米粒子。



SERS intensity of R6G molecules bound Au-Pt colloid has multiplied by a factor of 4 for the purpose of comparison, Laser wavelength = 632.8 nm

图 4 罗丹明6G 分子在核壳 Au-Pt 纳米粒子(a)溶胶和(b)薄膜表面的表面增强拉曼(SERS)光谱图

Fig.4 SERS spectra of R6G molecules absorbed on (a) core-shell Au-Pt colloid and (b) its nanostructured film

Xu 等人通过在液-液界面上用功能化的分子对纳米粒子进行特殊的表面修饰^[49],制备了具有异质结构的 Au-Ag 贵金属复合纳米粒子。这样的纳米结构材料在生物医药方面显示了潜在的应用价值,比如蛋白质固定、分子成像及病原体的监测。

Yang 等人以十四烷基三甲基溴化铵为稳定剂^[50],在 Pt 纳米立方粒子存在的条件下,通过维生素 C 还原 K_2PdCl_4 制备了具有异质结构的 Pt-Pd 贵金属复合纳米粒子。对蚁酸氧化的电化学催化研究表明,具有异质结构的 Pt-Pd 贵金属复合纳米粒子比单金属 Pt 纳米立方粒子显示了更高的催化活性。

我们小组采用了种子生长和自组装相结合的方法构筑了复合贵金属 Au-Pt 空心纳米结构^[51]。具体的实验步骤如下(图 5)。

第一步我们首先利用 Stöber 生长方法制备了粒径分布比较均匀的二氧化硅纳米粒子^[52]。将 1.5 mL 正硅酸乙酯(TEOS),1.7 mL 氨水(25%~28%,质量百分数),1 mL 去离子水和 50 mL 乙醇加入到 250 mL 的圆底烧瓶中,在 40 °C 下缓慢搅拌 3 h,然后再加入 1 mL TEOS,继续搅拌水解 3 h。第二步是对所得到的二氧化硅纳米粒子进行表面氨基化修饰。我们制备的二氧化硅纳米粒子表面具有许多羟基,因此,可以利用 (3-氨丙基)三甲氧基硅烷

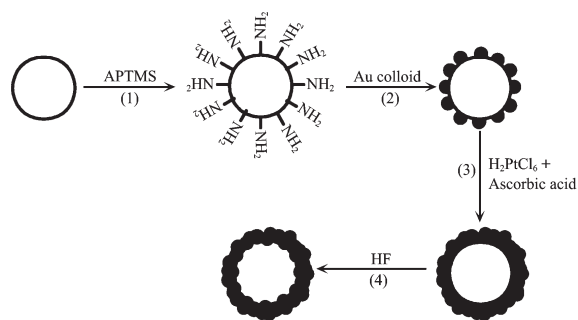


图 5 空心 Au-Pt 贵金属复合纳米结构的构筑示意图

Fig.5 Schematics for preparation of hollow Au-Pt composite nanostructures

(APTMS)和二氧化硅纳米粒子表面的羟基通过聚合作用进行氨基化表面修饰。100 mL 的上述二氧化硅纳米粒子溶液在剧烈搅拌的情况下加入过量 APTMS (~300 μ L, 1.6 mmol)。反应进行约 3 h 后停止,在圆底烧瓶底部可以观察到有白色沉淀生成。这些氨基化的二氧化硅纳米粒子通过离心,清洗后重新分散在乙醇溶液中以备用。第三步是小的金纳米粒子在较大的氨基化二氧化硅纳米粒子表面的自组装^[53]。将处理好的 1 mL 氨基化的二氧化硅纳米粒子在搅拌的情况下分散到 20 mL 3.5 nm 的金溶胶中(制备含有 2.5×10^{-4} mol·L⁻¹ H₂AuCl₄ 和 2.5×10^{-4} mol·L⁻¹ 柠檬酸钠的溶液 20 mL)。然后将 0.6 mL 冰冷的 0.1 mol·L⁻¹ 硼氢化钠溶液立即倒入上述溶液中,溶液变成粉红色。)反应进行 2 h 后可以得到红色的沉淀,离心并用水冲洗干净。当小的金纳米粒子与氨基化二氧化硅纳米粒子混合时,这些小的金纳米粒子便通过键合作用组装到二氧化硅纳米粒子的表面。由于自组装到二氧化硅纳米粒子表面的金纳米粒子之间存在着 Coulomb 排斥力,因此限制了金纳米粒子在二氧化硅纳米粒子表面的覆盖度。我们利用两种不同的方法来制备高金覆盖度的二氧化硅纳米粒子。第一种方法是将所得到的上述纳米粒子重新加入到氯金酸和碳酸钾的混合溶液中,然后利用硼氢化钠还原得到高金覆盖度的二氧化硅纳米粒子。另一种方法是将低金覆盖度的二氧化硅纳米粒子与氯金酸溶液混合,然后慢慢加入维生素 C 也可以得到高金覆盖度的二氧化硅纳米粒子。第四步是制备 SiO₂@Au-Pt 复合纳米粒子。我们将上述不同金覆盖度的二氧化硅纳米粒子首先与氯铂酸溶液混合,然后在搅拌情况下加入维生素 C 得到 Au-Pt 覆盖的二氧化硅纳米粒子。将 10 mL 0.8 mmol·L⁻¹ 的 H₂PtCl₆ 溶液和 1.5 mL 新制备的维

生素 C($100\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)混合制生长溶液。5 mL 经过超声分散在水中的金包埋的 SiO_2 纳米粒子溶胶作为“种子”加入到上述生长溶液中。10 min 后溶液由红色变成棕黑色表明 Pt 已经包埋在种子上面,从而形成了 Au-Pt 包埋的二氧化硅纳米粒子。其中 Au 和 Pt 的含量可以通过加入的“种子”溶液来调控。所得到的纳米粒子经过离心,水洗后超声重新分散到水中。最后一步我们利用氢氟酸将二氧化硅溶掉从而得到空心的复合金属 Au-Pt 纳米结构。加入稀释的 $10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HF 溶液(因为氢氟酸有腐蚀性,这项操作要采取必要的防护措施并且要非常小心)。2 h 后重复离心和水洗,然后超声重新分散到水中。

复合贵金属 Au-Pt 空心纳米结构的高分辨透射电镜图(HR-TEM)更清晰地显示了它们的表面异质结构(图 6)。从图中可以观察到许多清晰的条纹带,这些条纹带表明了金属晶体结构的形成。2 种金属之间有明显的分界面,也表明了 Au 和 Pt 的外延关系。测量的晶格间距为 0.241 和 0.223 nm,分别对应于面心立方的 Au 和 Pt 的(111)晶面。

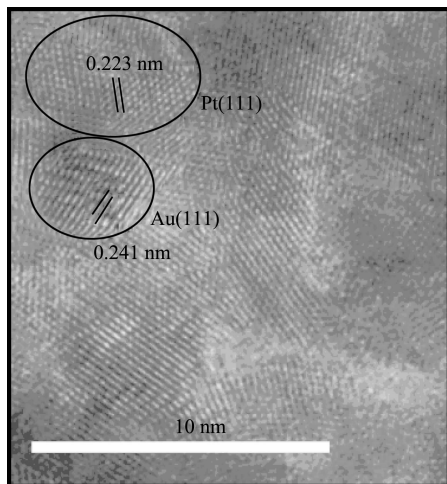


图 6 空心 Au-Pt 贵金属复合纳米结构的高分辨透射电子显微镜图

Fig.6 High-resolution transmission electron micrograph of hollow Au-Pt composite nanostructures

制备复合金属空心纳米结构的整个实验都在室温下进行。复合金属的组成比可以通过控制种子和金属离子的比例来调控;另外,所得到的纳米结构的形状和空心的大小可以通过模板来调节;最后,这种方法同样可以被利用来制备 Au-Pd 和 Au-Ag 的复合贵金属空心纳米结构。这些空心贵金属复合纳米材料对一些有机合成反应具有很好的选择性和高的催化效率。

我们同样以六氰铁酸钾和硫代硫酸钠的氧化还原反应作例子,研究了我们所得到的空心 Au-Pt 纳米结构的催化活性。在我们得到 Au-Pt 覆盖的二氧化硅纳米粒子和空心金铂纳米结构存在下,六氰铁酸钾和硫代硫酸钠的氧化还原反应的速率常数分别是 $6.7\times 10^{-3}\text{ min}^{-1}$ 和 $2.4\times 10^{-2}\text{ min}^{-1}$ (温度保持在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$)。可见在 Au-Pt 覆盖的二氧化硅纳米粒子或空心 Au-Pt 纳米结构存在下,六氰铁酸钾和硫代硫酸钠的氧化还原反应的速度会大大的提高。而 Au-Pt 空心纳米结构相比之下表现出了更高的催化活性。因为与 Au-Pt 覆盖的二氧化硅纳米粒子相比,Au-Pt 空心纳米结构具有更大的比表面和更轻的质量,因此在催化剂应用方面具有更多的优点。

3 贵金属合金纳米粒子

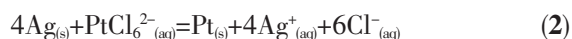
在体相的金属材料中,2 种金属经常会形成合金结构。如果 2 种元素的原子尺寸很接近,他们会形成一般的合金;当它们的原子尺寸相差较大,2 种元素的物质的量比适应结构,它们就会形成金属间化合物^[11]。

在均相溶液中同时还原 (co-reduction)2 种或多种贵金属离子是制备贵金属合金纳米粒子最常见的方法。当 2 种金属的氧化还原电位相似且 ΔE 很大时,产物为合金的纳米粒子。如果 2 种金属的氧化还原电位相差很大,利用特殊的沉淀技术也可以形成合金的纳米粒子^[12]。

无论从基础科学还是从技术领域而言,对于纳米合金研究的重要性都是不言而喻的^[54-61]。在最近发表的一篇综述中^[19],作者对纳米合金从理论到应用作了很详细的阐述。其中就包括各种贵金属合金的纳米粒子,在这里不再赘述,我们仅讨论取代沉积反应制备的具有复杂结构的贵金属合金纳米粒子这方面的工作。

我们小组采用了种子生长和取代沉积相结合的方法构筑了 Au 核 Pt-Ag 双金属铃铛状纳米粒子^[62,63]。具体的实验步骤如下:首先在金种子存在下用维生素 C 还原银离子得到 Au 纳米粒子表面包一层金属 Ag 的核壳纳米颗粒。在室温下制备含有 $0.5\text{ mL } 10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 与 $20\text{ mL } 50\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ CTAB 的水溶液,然后加入 $1\text{ mL } 0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 新制备的维生素 C。紧接着将 1 mL 的 12 nm 金溶胶加入到上述混合溶液中摇匀。在搅拌的情况下加入 $0.1\text{ mL } 1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液,溶液的颜色从粉红色

逐渐变到紫色。Ag 纳米壳层的厚度可以通过改变 Au 种子和银离子的物质的量比调控。然后将上述的核壳 Au-Ag 纳米粒子与 $2\text{ mL } 0.8\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HPt}_2\text{Cl}_6$ 氯铂酸溶液混合在 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 40 min , 溶液的颜色很快变为黑棕色说明生成了复合的纳米结构。样品经离心洗涤后重新分散在水中。Ag 纳米粒子能够还原 PtCl_6^{2-} 离子而得到铂金属原子^[64]:



因为在我们的反应体系存在着过量的还原剂维生素 C, 生成的氧化产物一价银的阳离子能够被抗坏血酸进一步还原为金属 Ag。所以我们得到的纳米结构的外壳层是由 Pt 和 Ag 双金属组成的。



因为所有的反应都局限在胶体颗粒的表面, 所以最后所得的纳米颗粒为具有 Pt-Ag 双金属壳和 Au 核的铃铛状纳米粒子(图 7)。所得到的纳米粒子的粒径和组成可以通过简单地改变金种子的加入量来控制。这种具有 Au 核的复合贵金属纳米粒子被期望对特定的化学反应会有增强的催化效果。这

种方法同样也可用来制备具有金核 Au-Ag 或 Pd-Ag 双金属的铃铛状纳米粒子。

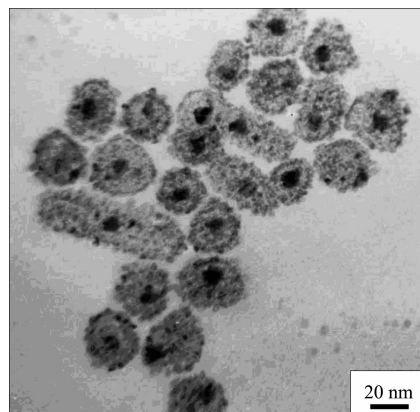


图 7 具有 Au 核的 Pt-Ag 双金属铃铛状纳米粒子的透射电子显微镜图

Fig.7 Transmission electron micrograph of Pt-Ag bimetallic nanorattle with Au core

美国华盛顿大学的 Xia 等人在以 Ag 纳米粒子为模板制备空心及更复杂结构的贵金属合金纳米粒子方面做出了突出的贡献。他们首先以聚乙烯吡

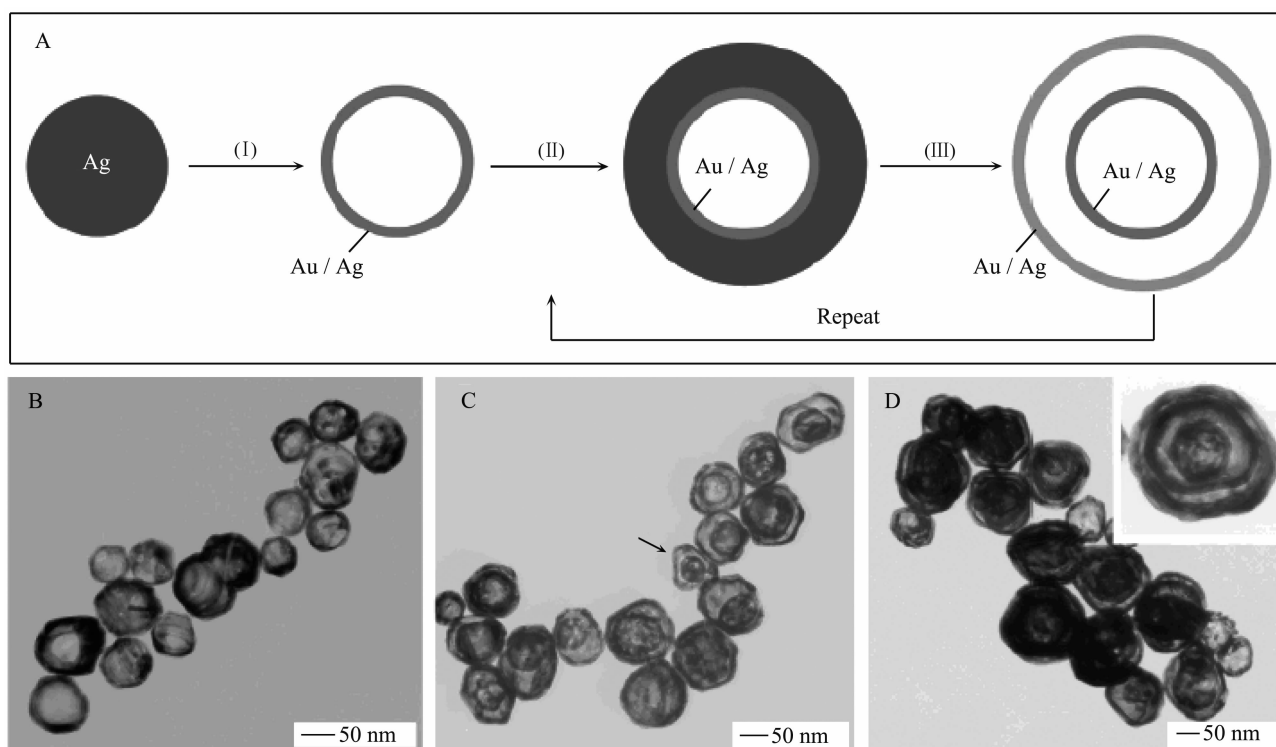


图 8 (A) 构筑多层 Au-Ag 合金纳米壳的示意图:(I, III)Ag 和 HAuCl_4 的取代反应并生成 Au-Ag 合金;(II)在 Au-Ag 合金壳的表面沉积 Ag;(B~D)单层、双层和三层 Au-Ag 合金纳米壳的透射电子显微镜图

Fig.8 (A) Schematic procedure for fabricating multiple-walled nanoshells composed of Au-Ag alloys: (I, III) galvanic replacement reaction between Ag and HAuCl_4 and alloying between Ag and Au; (II) electroless deposition of pure silver on the surface of the Au-Ag alloy shell; (B~D) TEM images of three typical examples of Au-Ag alloy nanoshells that contained single (B), double (C), and triple (D) walls, respectively

咯烷酮(polyvinylpyrrolidone, PVP)为保护剂,以乙二醇为溶剂和还原剂制备了具有各种形貌的 Ag 纳米粒子。然后分别与 HAuCl_4 、 H_2PtCl_6 和 K_2PdCl_4 反应,制备了空心的 Au-Ag、Pt-Ag 和 Pd-Ag 合金纳米粒子^[65,66]。在反应前后粒子的形貌基本保持不变,所以可以根据 Ag 纳米粒子模板来控制产物的形貌。图 8 给出了它们通过沉积-取代反应制备不同层数的 Au-Ag 合金纳米壳的合成示意图和透射电子显微镜图^[67]。这些多层的 Au-Ag 合金纳米粒子可以作为很好的表面增强拉曼基底来检测生物分子。

4 总结与展望

贵金属复合纳米粒子由于其独特的物理与化学性质而备受人们广泛关注。随着人们对其形成机理的不断认识和实验手段的日益完善,贵金属复合纳米粒子的种类和制备技术呈现出多样性快速发展。人们已经可以在微观的层面上对贵金属复合纳米粒子的粒径、组成和结构等因素进行调控。这些因素都与材料的性能息息相关,寻求结构和组成等因素与材料性能之间的关系是材料科学家们追求的目标之一。只有掌握了它们之间的内在联系,贵金属复合纳米粒子才能够更好地被人们开发和利用。通过对核壳结构 Au-Pt 纳米粒子催化六氰铁酸钾和硫代硫酸钠的反应情况的研究,我们发现核壳结构 Au-Pt 纳米粒子与单金属纳米粒子相比显示了更高的催化活性。并且随着铂原子摩尔分数的增加,核壳 Au-Pt 纳米粒子的催化性能也逐渐增加。当铂原子的摩尔分数增加到 80% 时,核壳 Au-Pt 纳米粒子的催化性能达到最佳。进一步增加铂原子的摩尔分数,核壳 Au-Pt 纳米粒子的催化性能反而减小。这充分说明了通过改变粒子的结构和组成可以达到调控纳米粒子催化性能的目的。通过自组装的方法构筑的 Au-Pt 核壳纳米粒子薄膜具有非常高的催化和表面增强拉曼散射性能,在催化剂和生物/化学传感器方面都有很好的潜在应用价值。虽然人们在贵金属复合纳米粒子的合成以及性能研究方面做了大量的工作,但对于贵金属复合纳米粒子的应用,尤其是在光学、电学、催化和生物等方面的应用,还需要科学家们做出坚持不懈的努力和探索。

参考文献:

- [1] Schmid G. *Chem. Rev.*, **1992**, *92*:1709~1727
- [2] Lewis L N. *Chem. Rev.*, **1993**, *93*:2693~2730
- [3] Fendler J H. *Nanoparticles and Nanostructured Films*. Wiley-VCH: Weinheim, **1998**.
- [4] El-Sayed M A. *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*:257~264
- [5] Zhong C J, Maye M M. *Adv. Mater.*, **2001**, *13*:1507~1511
- [6] Roucoux A, Schulz J, Patin H. *Chem. Rev.*, **2002**, *102*:3757~3778
- [7] Cushing B L, Kolesnichenko V L, O'Connor C J. *Chem. Rev.*, **2004**, *104*:3893~3946
- [8] Henglein A. *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*:5457~5471
- [9] Mulvaney P. *Langmuir*, **1996**, *12*:788~800
- [10] Schmid G, Chi L F. *Adv. Mater.*, **1998**, *10*:515~526
- [11] Toshima N, Yonezawa T. *New J. Chem.*, **1998**:1179~1201
- [12] Goia D V, Matijević E. *New J. Chem.*, **1998**:1203~1215
- [13] Bönnemann H, Richards R M. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**:2455~2480
- [14] Daniel M C, Astruc D. *Chem. Rev.*, **2004**, *104*:293~346
- [15] Watanabe K, Menzel D, Nilius N, et al. *Chem. Rev.*, **2006**, *106*:4301~4320
- [16] Blanco A, Chomski E, Grabtchak S, et al. *Nature*, **2000**, *405*:437~440
- [17] Caruso F. *Adv. Mater.*, **2001**, *13*:11~22
- [18] Kumaraswamy G, Dibaj A M, Caruso F. *Langmuir*, **2002**, *18*:4150~4154
- [19] Ferrando R, Jellinek J, Johnston R L. *Chem. Rev.*, **2008**, *108*:845~910
- [20] Chen C W, Akashi M. *Polym. Adv. Technol.*, **1999**, *10*:127~133
- [21] Toshima N, Yonezawa T. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **1992**, *59*:281~295
- [22] Turkevich J, Kim G. *Science*, **1970**, *169*:873~879
- [23] Schmid G, West H, Malm J O, et al. *Chem. Eur. J.*, **1996**, *2*:1099~1106
- [24] Schmid G, Lehnert A, Malm J O, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1991**, *30*:874~876
- [25] Hu J W, Li J F, Ren B, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*:1105~1112
- [26] Chandran S P, Ghatak J, Satyam P V, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**, *312*:498~505
- [27] Yang J, Lee J Y, Too H P. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*:19208~19212
- [28] Cui Y, Ren B, Yao J L, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*:4002~4006
- [29] Mandal S, Mandale A B, Sastry M. *J. Mater. Chem.*, **2004**, *124*:2868~2871
- [30] Mandal M, Kundu S, Ghosh S K, et al. *J. Photochem. and Photobio. A: Chem.*, **2004**, *167*:17~22
- [31] Henglein A. *Langmuir*, **2001**, *17*:2329~2333

- [32]Toshima N, Shiraishi Y, Shiotsuki A, et al. *Eur. Phys. J. D*, **2001**,**16**:209~212
- [33]Alayoglu S, Nilekar A U, Mavrikakis M, et al. *Nature Materials*, **2008**,**7**:333~338
- [34]Lu L, Wang H, Zhou Y, et al. *Chem. Commun.*, **2002**:144~145
- [35]Lu L, Wang H, Xi S, et al. *J. Mater. Chem.*, **2002**,**12**:156~158
- [36]Mizukoshi Y, Fujimoto T, Nagata Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2000**,**104**:6028~6032
- [37]Mallik K, Mandal M, Pradhan N, et al. *Nano Lett.*, **2001**,**1**:319~322
- [38]Ferrer D, Blom D A, Allard L F, et al. *J. Mater. Chem.*, **2008**,**18**:2442~2446
- [39]Ferrer D, Torres-Castro A, Gao X, et al. *Nano Lett.*, **2007**,**7**:1701~1705
- [40]Liz-Marzán L M. *Langmuir*, **2006**,**22**:32~41
- [41]Rodríguez-González B, Burrows A, Watanabe M, et al. *J. Mater. Chem.*, **2005**,**15**:1755~1759
- [42]Lu L, Sun G, Zhang H, et al. *J. Mater. Chem.*, **2004**,**14**:1005~1009
- [43]LU Le-Hui(逯乐慧). *Thesis for the Doctorate of Chinese Academy of Sciences*(中国科学院博士论文). **2003**.
- [44]Frens G. *Nature*, **1973**,**241**:20~22
- [45]Jana N R, Gearheart L, Murphy C J. *Langmuir*, **2001**,**17**:6782~6786
- [46]Li Y, Petroski J, El-Sayed M A. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**:10956~10959
- [47](a)Chen M, Goodman D W. *Acc. Chem. Res.*, **2006**,**39**:739~746
- (b)Shipway A N, Katz E, Willner I. *Chemphyschem*, **2000**,**1**:18~52
- (c)Grabar K C, Smith P C, Musick M D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**,**118**:1148~153
- [48]Perro A, Reculusa S, Ravaine S, et al. *J. Mater. Chem.*, **2005**,**15**:3745~3760
- [49]Gu H, Yang Z, Gao J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**:34~35
- [50]Lee H, Habas S E, Somorjai G A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**:5406~5407
- [51]Lu L, Sun G, Xi S, et al. *Langmuir*, **2003**,**19**:3074~3077
- [52]Stöber W, Fink A. *J. Colloid Interface Sci.*, **1968**,**26**:62~69
- [53]Oldenburg S J, Averitt R D, Westcott S L, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**,**288**:243~247
- [54]Hostetler M J, Zhong C J, Yen, B K H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**,**120**:9396~9397
- [55]Link S, Wang Z L, El-Sayed M A. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**:3529~3533
- [56]Mallin M P, Murphy C J. *Nano Lett.*, **2002**,**2**:1235~1237
- [57]Zhou S, Jackson G S, Eichhorn B. *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, **17**:3099~3104
- [58]Kariuki N N, Luo J, Maye M M, et al. *Langmuir*, **2004**,**20**:11240~11246
- [59]Khan N A, Uhl A, Shaikhutdinov S, et al. *Surf. Sci.*, **2006**, **600**:1849~1853
- [60]Esparza R, Ascencio J A, Rosas G, et al. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2005**,**5**:641~647
- [61]Coq B, Figueras F. *J. Mol. Catal. A*, **2001**,**173**:117~134
- [62]YANG Jian-Hui(杨建辉). *Thesis for the Doctorate of Chinese Academy of Sciences*(中国科学院博士论文). **2008**.
- [63]Yang J, Lu L, Wang H, et al. *Scripta Mater.*, **2006**,**54**:159~162
- [64]Sun Y, Mayers B T, Xia Y. *Nano Lett.*, **2002**,**2**:481~485
- [65]Sun Y, Xia Y. *Nano Lett.*, **2003**,**3**:1569~1572
- [66]Chen J, Wiley B, McLellan J, et al. *Nano Lett.*, **2005**,**5**:2058~2062
- [67]Sun Y, Wiley B, Li Z Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**:9399~9406