

金纳米颗粒、纳米片的制备及电镜观察

储昭琴, 李村成, 孔明光

(中国科学院固体物理研究所材料物理重点实验室, 安徽 合肥 230031)

与块体材料相比, 纳米尺度的金颗粒具有独特的物理、化学性质, 如表面等离子体共振吸收 (SPR)、喇曼散射 (RS)、高的催化活性, 使得金纳米颗粒在催化、光电器件、生物医学等方面具有重要应用。目前, 制备金纳米粒子的方法有许多种, 如采用惰性气体蒸发法、金属有机化合物蒸气合成法、溅射及化学气相沉积法等方法来制备尺寸小、粒径分布范围窄的纳米粒子或功能化的二维膜材料等。然而这些制备方法都需要特殊的仪器设备和/或特殊的前驱体化合物材料。因此, 液相化学法如光、热、声、湿化学还原法及生物合成法等近年来倍受青睐并得到了广泛使用。这些方法在金纳米颗粒制备上不仅具有简单、方便、低廉、量大等优点, 且具有能使颗粒形态、尺度可控的优势。本文以电镜为主要测试手段, 报道了用光化学法、超声化学法在乙二醇溶液中分别制备出的金纳米颗粒、纳米片两种不同形态的纳米结构。进一步试验还表明, 不同尺度的金纳米颗粒、纳米片可以通过随后时效处理的方法得到。

样品制备是把配制好的 HAuCl_4 乙二醇溶液均分为两份, 第一份 HAuCl_4 乙二醇溶液倒入 $\phi 30 \times 60$ 称量瓶。然后在磁力搅拌器搅拌下, 利用 532nm (Nd-YAG 激光器, 脉冲: 10 ns, 能量: 80 mJ, 频率: 1Hz, 光斑大小: 0.2 cm^2) 激光光束直接照射 HAuCl_4 乙二醇溶液。第二份 HAuCl_4 乙二醇溶液倒入 100 ml 的洗气瓶中, 然后放到 JL-360 超声器的盛水的超声池中用超声波 (单位面积功率: 2.4 W/cm^2 , 频率: $45 \pm 2.5 \text{ kHz}$) 辐射完成。实验中, 利用循环水保持超声池中水温始终在 25°C 左右; 洗气瓶中通入 Ar 气来

避免 Au 纳米颗粒的氧化和提高 AuCl_4^- 离子的还原速率。实验完成后, 取部分光化学、超声化学制备的 Au 纳米颗粒胶体放在室温环境下进行老化 (时效处理), 时效过程我们没有对样品进行任何其它处理。我们利用高分辨透射电镜 (JEOL-2010, HRTEM) 直接观测了不同方法制备出的 Au 纳米颗粒的形貌、尺寸, 比较了时效处理前后颗粒尺度变化。如图 1 至图 5 所示。

图 1 为激光辐照还原法制备产物的 TEM 图, 从图中可以看出 HAuCl_4 乙二醇溶液激光辐照的产物为球形 Au 纳米金颗粒。颗粒大小为 $\sim 8 \text{ nm}$, 其形貌、尺度单一, 具有很好的单分散性。图 2、图 3 为超声辐照还原法制备产物的 TEM 图, 可以看出主要产物有三角形、六边形、多边形的 Au 纳米片, 同时伴有少量 Au 纳米颗粒、纳米棒。Au 纳米片的大小为 $40 \sim 50 \text{ nm}$, 厚度为 $6 \sim 9 \text{ nm}$ 。图 4 是单个 Au 纳米片对应的选取电子衍射, 图中相对较强的衍射斑点为 (220) 衍射, 这说明制备的 Au 纳米片是单晶, 且上下表面为 $\{111\}$ 面。图中较弱的衍射斑点为 $1/3(422)$ 的衍射, 这是由于片内存在平行于上下表面且贯穿整个片的堆积缺陷引起的。间接说明制备的 Au 纳米片的上下表面非常平整。以上实验说明对同一前驱体, 可以通过制备方法来控制纳米颗粒的形态、结构。深入研究表明还可以通过对待制备好的胶体溶液进行时效处理得到其它尺度的 Au 纳米金颗粒、纳米片, 如图 5 所示, 时效处理增加了 Au 纳米金颗粒、纳米片的尺度。

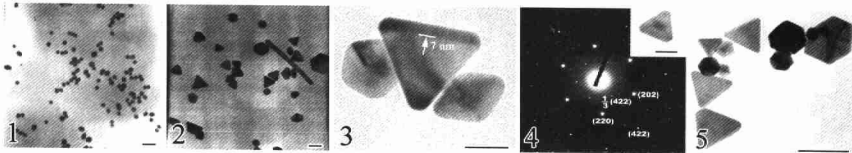


图 1 Bar = 50nm; 图 2 Bar = 50nm; 图 3 Bar = 25nm; 图 4 Bar = 50nm; 图 5 Bar = 100nm.