文章编号: 1004-0609(2009)04-0720-07

一维氧化硅/银核-壳型纳米复合材料的制备及 其消光性能

刘 琨,冯其明,欧乐明,赵明君,肖 愉

(中南大学 资源加工与生物工程学院,长沙 410083)

摘 要:利用预处理-化学镀法在氧化硅纳米线表面包覆银层,制备出具有一维核-壳结构的氧化硅/银纳米复合 材料。结果表明:当Ag(NH₃)₂⁺浓度为 0.05~0.25 mol/L 时,可在氧化硅纳米线表面形成银包覆层,随着银氨离子 浓度的增加,其厚度从数十纳米增加到上百纳米;银壳层由大小不一、纯度很高、面心立方结构的银纳米粒子紧 密堆积而成;一维氧化硅/银核-壳纳米复合材料的实测值紫外-可见吸收光谱和采用离散偶极近似理论模拟计算 的理论光谱很接近;可见光区的吸收峰和近红外区的吸收峰分别来源于核-壳纳米复合材料横向和纵向偶极表面 等离子体共振银层厚度的增加使近红外区的吸收峰发生明显蓝移。

关键词:氧化硅/银;一维核-壳纳米结构;化学镀;消光性能;离散偶极近似 中图分类号:TB 333 文献标识码: A

Preparation and extinction property of one-dimensional silica/silver nanocomposite with core-shell structure

LIU Kun, FENG Qi-ming, OU Le-ming, ZHAO Ming-jun, XIAO Yu

(School of Resources Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: By pretreatment electroless silver deposition, one-dimensional silica/silver nanocomposite with core-shell structure was fabricated by coating silica nanowires with a layer of silver. The results show that a silver layer can be formed on the surface of silica nanowires at the concentration of $Ag(NH_3)_2^+$ from 0.05 to 0.25 mol/L, and the thickness of silver layer can be increased from several tens to more than one hundred nanometers with increasing concentration of $Ag(NH_3)_2^+$. The silver layer consists of pure silver nanoparticles with face-centered cubic structure and different size. The UV-Vis spectra of one-dimensional silica/silver nanocomposite accords with the theoretic spectra by discrete dipole approximation simulation. The absorption bands locating at the visible and near infrared region come from the transverse and longitudinal modes of surface plasma resonance of nanocomposite, respectively. The increase of silver thickness results in the obvious blue-shift of absorption band at near infrared region.

Key words: silica/silver; one-dimensional core-shell nanostructure; electroless deposition; extinction property; discrete dipole approximation

氧化硅/贵金属核-壳型纳米材料具有很多特殊的 光学、电学和磁学等性能,从而引起人们的广泛关注。 与相同结构尺寸的氧化硅/金纳米壳层相比,氧化硅/ 银核-壳型纳米材料的表面等离子体共振峰强度更 大,产生共振的波长也更短^[1],因此,其在生物检 测^[2-3]、光子晶体^[4-5]、染料或荧光标记材料^[6-7]等领域 具有较大的应用潜力。目前,多种方法包括超声化学 法^[8-9]、预处理-化学镀法^[10-11]和自组装-化学镀法 ^[12-13]等已被成功用来制备球状的氧化硅/银核-壳纳米 材料。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50574102); 中南大学研究生教育创新工程资助项目(1343-75212)

收稿日期: 2008-08-21; 修订日期: 2008-11-25

通讯作者: 冯其明, 教授, 博士; 电话: 0731-8836817; E-mail: qmfeng@mail.csu.edu.cn

尽管球状氧化硅/银核-壳纳米材料的研究已经取 得较大的进展,但是关于一维氧化硅/银核-壳纳米结 构的研究却很少见报道。这是由于一维氧化硅具有直 径小、长径比大和表面曲率大等特点,因而难以在其 表面得到完整的金属包覆层。PARK等^[14]率先在直径 数百纳米的氧化硅棒表面包覆了一层银层,形成了准 一维的核-壳结构;随后 QU等^[15]初步在氧化硅纳米 线上实现了金和银的均匀包覆。但这些报道均采用自 组装-化学镀法来制备一维核-壳型纳米复合材料,即

首先通过使用氨基、巯基等功能硅烷对氧化硅纳米线 进行表面改性,继而采用化学镀法来制备。另一方面, 关于一维氧化硅/银核-壳型纳米复合材料消光性能的 实验和理论模拟研究均未见报道。

本文作者以氧化硅纳米线为基材,采用预处理-化学镀法制备出不同包覆银层厚度的一维氧化硅/银 核-壳型纳米复合材料,并通过实验测得的紫外-可见 吸收光谱和采用离散偶极近似理论计算的理论光谱研 究了该一维纳米复合材料在可见-近红外波段的消光 性能。

1 实验

1.1 实验原料和试剂

氧化硅纳米线的制备方法参见文献[16],该氧化 硅为白色水溶胶,浓度约为 5.88 g/L。硝酸银、硝酸、 氨水、盐酸、氯化亚锡、甲醛和无水乙醇均为市售分 析纯,实验用去离子水为自制。银氨溶液自制。

1.2 制备方法

预处理-化学镀法制备一维氧化硅/银核-壳纳米 复合材料主要有锡敏化、银活化和化学镀银这3个步 骤。1) 将含有 0.01 g 氧化硅纳米线的胶体溶液在搅拌 条件下加入到 50 mL pH 值约小于 2、浓度为 0.04~0.05 mol/L 的 SnCl₂和 HCl 混合溶液中。密封容器, 超声 波分散 30 min 后再磁力搅拌 2 h。产物用去离子水离 心洗涤 4 次,尽量除去未吸附的 Sn²⁺。将得到的白色 固体在水中分散均匀, 定容为 50 mL。样品记为 SiO₂-Sn。2) 边搅拌边缓慢地向 SiO₂-Sn 体系中滴加 50 mL 新鲜制备的 1.3×10⁻² mol/L 的银氨溶液。随着 银氨溶液的加入,体系颜色快速由乳白色变为淡黄色 →浅红色→紫红色→深褐色→黑色。搅拌约1h后, 进行 4 次离心洗涤,尽量除去未反应的 $Ag(NH_3)_2^+$ 。 然后再将得到的黑色固体物均匀分散于 25 mL 的水 中,样品记为 SiO₂-Ag。3) 将 SiO₂-Ag 与 20 mL 不同 浓度、pH=12的银氨溶液混合,在快速搅拌的条件下, 滴加 5 mL 相应浓度的甲醛乙醇溶液(甲醛的量均为银 离子化学计量比的两倍,以保证银离子被充分还原), 在 30 ℃密封搅拌 12 h 后,进行 4 次离心洗涤,以除 去未反应物和部分形成的银纳米粒子。收集离心管底 部的黑色沉淀烘干,或均匀分散于水中后定容到 50 mL,遮光保存。

1.3 产物的性能表征

采用美国 FEI 公司的 TECNAI G2 型透射电子显 微镜(TEM)对产物进行形貌分析。采用与 TECNAI G2 型 TEM 配套的美国 EDAX 公司的 GENESIS 60S 型能 量弥散 X 射线能谱仪(EDS)对产物进行成分分析。采 用日本 Rigaku 公司的 D/max2550VB⁺型 X 射线衍射仪(XRD)研究各产物的晶体结构特征。采用日本 Shimadzu 公司 UV-2450 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis)对各产物光学性能进行表征,测试范围为 300~900 nm。

1.4 消光性能模拟计算

采用 Draine 和 Flatau 应用快速傅立叶变换和复共 轭梯度法编写的一套基于离散偶极近似理论的 Fortran 源代码软件包 DDSCAT6.1^[17]来计算一维氧化 硅/银核-壳纳米复合材料的消光性能(包括吸收和散 射)。本文作者将源代码进行了适当修改并编译,以其为 内核,再用 C#语言进行编程,得到一套可在 Windows 系统下运行的计算软件。计算中使用的银及氧化硅在 不同波长下的介电常数数据取自文献[18]和[19]。

2 结果与讨论

2.1 产物的形貌和成分分析

图 1 所示为实验各阶段产物的 TEM 像。图 1(a) 所示为采用锡敏化之后得到的 SiO₂-Sn 的 TEM 像。由 图 1(a)可知,其外观平直,表面存在许多明暗相间的 微点,这可能是由于吸附的金属离子使得氧化硅纳米 线表面部分微小区域电子密度轻微增加所致^[10]。图 1(b)所示为银活化后得到的 SiO₂-Ag 的 TEM 像。由图 1(b)可知,在氧化硅纳米线表面形成很多微小、密集 分布的银核。这些银核的粒径一般为几个纳米,包覆 了整个氧化硅纳米线的表面,整体上分布比较均匀。 这为后续的化学镀银提供很好的成核部位,有利于形 成完整的银壳层。

在化学镀银阶段,随着初始 Ag(NH₃)₂⁺浓度的不同,产物一维氧化硅/银核-壳纳米复合材料体现出不同的外观形貌特征。图 2 所示为银包裹氧化硅纳米线



图1 氧化硅纳米线表面预处理-化学镀银各阶段产物的 TEM 像

Fig.1 TEM images of SiO₂-Sn (a), SiO₂-Ag (b), silica/silver nanocomposite resulted from $Ag(NH_3)_2^+$ concentration of 0.025 mol/L (c) and one-dimensional silica/silver nanocomposites with core-shell structure resulted from $Ag(NH_3)_2^+$ concentration of 0.05 (d), 0.15 (e) and 0.25 mol/L (f)





图 2 银包裹氧化硅纳米线在不同银氨离子浓度时的 EDS 能谱

Fig.2 EDS patterns of silica nanowires with silver coating at different $Ag(NH_3)_2^+$ concentrations: (a) 0.025 mol/L; (b) 0.05 mol/L; (c) 0.15 mol/L

在不同银氨浓度时的 EDS 能谱。由图 2 可看出,当 Ag(NH₃)₂⁺浓度为 0.025 mol/L 时,氧化硅纳米线表面 并没有形成完整的银壳层,只有大小不一的银纳米颗 粒点缀地分布于氧化硅之上。造成这种现象的原因在 于化学镀银溶液中银离子浓度过低。较低的银浓度,

一方面有利于己形成的微小银核重新溶解到溶液中^[11],失去作为"种子"的作用;另一方面其提供的 银量不足以在氧化硅纳米线表面形成一层包覆层。图 2(a)所示为该样品的能谱分析,可以看到除了 Ag 以 外,还能检测出 Si 和 Sn 的存在。这是由于银并没有 形成壳层,仍有大量吸附了锡的氧化硅纳米线表面暴 露在外所致。

进一步增加化学镀银溶液中 Ag(NH3)2⁺浓度,本 文作者获得一维氧化硅/银核-壳纳米复合材料的样品 如图 1(d)~(f)所示。很明显,包覆银壳层的厚度随银浓 度的增加而逐步增加。当 Ag(NH₃)₂⁺浓度较小时(0.05 mol/L),形成的银壳层厚度很小。在氧化硅纳米线表 面难以见到较大尺寸的银纳米粒子,说明该样品的银 壳层并不是通过银核生长并逐渐相连在一起而形成 的。当反应体系银浓度较低时,在氧化硅纳米线表面 还原出来的银更多是以微小纳米粒子的形式通过静电 作用密集地吸附在银核周围,并且这种吸附可以通过 静电作用增加好几倍^[20]。从该样品的能谱结果可知(见 图 2(b)), 样品中存在大量的银, 硅所占的比例由于银 的增加而急剧降低,而锡的含量已经基本检测不到。 而当 Ag(NH₃)₂⁺浓度更高时(0.15 mol/L),产物的外表 形成一层较厚的银壳层,银的含量非常高,因此,在 其能谱中只能反映出银的存在, 硅和锡都不能被检测 到(见图 2(c))。

图 1(e)和图 1(f)所示为 Ag(NH₃)₂⁺浓度分别为 0.15 和 0.25 mol/L 时制得的一维氧化硅/银核--壳纳米复合 材料的外观形貌。与前一个样相比,其银壳层厚度明 显增加,且包覆形式也明显不同。包覆层都是由较大 粒径(直径数十至上百纳米)的银纳米粒子紧密堆积而 成。这说明当 Ag(NH₃)₂⁺浓度较高时,银活化阶段形 成于氧化硅纳米线表面的银核均能够不同程度地生 成、长大,并逐渐相连在一起,形成一层紧密完整的 银壳层。

2.2 产物的结构分析

图 3 所示为各阶段产物的 XRD 谱。图 3(a)所示 为氧化硅纳米线的 XRD 谱, 20°~30°的弥散衍射峰说 明了该氧化硅为无定形结构。图 3(b)所示为 SiO₂-Sn 的 XRD 谱。从图 3(b)中可以看出,除了氧化硅的弥散 衍射峰之外,还存在 SnO₂ 的 3 个主要衍射峰(参考



图 3 氧化硅纳米线表面预处理-化学镀银各阶段产物的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of silica nanowires (a), SiO₂-Sn (b), SiO₂-Ag (c) and silica nanowires with silver coating at $Ag(NH_3)_2^+$ concentrations of 0.025 (d), 0.05 (e) and 0.15 mol/L (f)

JCPDF77—0452)。锡敏化后的氧化硅纳米线表面原本 吸附的是 Sn²⁺,但在随后的洗涤过程中,由于体系的 pH 值不断升高直至中性,很多 Sn²⁺发生水解形成了 Sn(OH)⁺或 Sn(OH)₂。而后继的干燥过程使得亚锡离子 及其水解产物被氧化,导致图谱中出现 SnO₂的衍射 峰。这证明 Sn²⁺成功吸附于氧化硅纳米线之上,达到 了敏化的效果。

图 3(c)所示为 SiO₂-Ag 的 XRD 谱。从图 3(c)可 以看出,面心立方结构银的特征衍射峰(111)、(200)、 (220)、(311)和(222)全部出现(JCPDF04—0783),这说 明氧化硅纳米线表面已被 Ag(NH₃)₂⁺成功活化,表面 已有银核存在。由于银的衍射峰宽化明显,可以判断 形成的银核其晶粒非常细小。这与从图 1(b)中 SiO₂-Ag 的 TEM 像所观察到的现象一致。这些细小且密集分 布的银核对于化学镀银较为有利。该衍射图谱中仍然 可以观察到弥散的背景峰及非常弱的 SnO₂ 衍射峰,说 明产物中银的含量较低。图 3(d)~(f)所示分别为 Ag(NH₃)₂⁺浓度为 0.025、0.05 和 0.15 mol/L 时得到的 一维核-壳纳米复合材料的衍射谱。很明显,随着银 浓度的增加,样品的衍射峰越来越尖锐,且衍射强度 越来越大。说明氧化硅纳米线表面包覆的银层越来越 厚,晶型越来越完整。

2.3 产物的消光性能

图 4(a)所示为一维氧化硅/银核-壳纳米结构的紫 外-可见吸收光谱,图中曲线 1~3 复合材料分别对应 Ag(NH₃)₂⁺浓度为 0.05、0.15 和 0.25 mol/L 时所得到的 样品。图 4(b)所示为采用离散偶极近似理论得到的计 算光谱,长度均为1μm,氧化硅核直径分别为60(d₁) 和 80 nm(d₂),银层厚度分别为 20(l₁)、40(l₂)和 60 nm(l₃),与实验产物的尺寸基本相当。从图 4 中可以 看出,计算与实测光谱在外形上具有很大的相似性, 在波长 400~500 nm 之间的可见光区和 800 nm 以后的 近红外区都出现了共振峰。且随着银层厚度的增加, 短波长处的共振峰位置略微发生蓝移,而长波长处共 振峰的位置则发生明显蓝移。由于实验体系中不可避 免地存在大量粒径不同的银纳米粒子,同时氧化硅纳



众所周知,金、银纳米材料在紫外-可见-近红外 区域的吸收峰来自于纳米粒子的表面等离子体共振。 对于一维的金或银纳米材料而言,等离子体共振峰存 在横向与纵向两个模式^[21],横向共振峰的位置与球状 粒子的位置基本一致,而纵向共振峰则出现在较长波 长处^[22]。通过对计算光谱解析可以看出横向共振和纵 向共振对消光曲线的影响,其结果如图5所示。由图



图 4 一维氧化硅/银核-壳纳米复合材料的实测与计算消光光谱 Fig.4 UV-Vis spectra (a) and calculating spectra (b) of one-dimensional silica/silver nanocomposites with core-shell structure



图 5 长度为 1 µm、不同核壳比一维氧化硅/银核-壳纳米结构的计算消光性能

Fig.5 Calculating extinction properties of one-dimensional silica/silver core-shell nanostructures with length of 1 μ m and different ratios of silica core diameter to silver shell thickness: Silica core diameter and silver shell thickness of 60 nm and 20 nm (a), 60 nm and 40 nm (b), 80 nm and 40 nm (c), 80 nm and 60 nm (d)

5 可知, 短波长处的共振峰主要决定于横向振动模式, 而长波长处的共振峰则主要取决于纵向振动模式。

由图 1 可以看出,纳米颗粒在氧化硅纳米线表面 形成了厚度不等的银包覆层。结合图 5 可知,图 4(a) 中 400~500 nm 处的共振峰来源于一维核-壳纳米复合 材料的横向偶极表面等离子体共振^[3]。随着 Ag(NH₃)₂⁺ 浓度的增大,此共振峰发生略微蓝移,且在 360 nm 附 近出现了代表四极共振的肩峰。四极共振峰的出现意 味着银层较厚,而偶极共振峰的蓝移则说明氧化硅表 面银层厚度的增加导致核壳比降低^[23-24],这与 TEM 的结果一致。图 4(a)中 800 nm 之后的共振峰来源于银 核-壳纳米材料的纵向表面等离子体共振。从 TEM 像 和图 5 可知,随着银层厚度的增加,即核壳比和长径 比的降低,该纵向共振峰发生蓝移。

由此可见,本研究制备的一维氧化硅/银核-壳纳 米复合材料在可见-近红外区域存在两个吸收峰,可 见光区的吸收峰来自于核-壳纳米材料横向偶极表面 等离子体共振,近红外区的吸收峰来源于核-壳纳米 材料的纵向表面等离子体共振。银层厚度的增加对可 见光区的吸收峰影响较小,但使近红外区的吸收峰发 生较大蓝移。

3 结论

 1) 以氧化硅纳米线为基材,采用预处理-化学镀 法可以制备一维氧化硅/银核-壳纳米复合材料。随着 化学镀银过程中 Ag(NH₃)₂⁺浓度的增加,包覆银层的 厚度逐渐增加。

 氧化硅纳米线表面的银壳层是由无数大小不一、纯度很高、面心立方结构的银纳米粒子紧密堆积 而成。Ag(NH₃)²浓度越高,银纳米粒子的尺寸越大。

3)一维氧化硅/银核-壳纳米复合材料在可见-近 红外区域有两个吸收峰。通过模拟计算可以确定可见 光区的吸收峰来自于核-壳纳米材料的横向偶极表面 等离子体共振,近红外区的吸收峰来源于核-壳纳米 材料的纵向表面等离子体共振。银层厚度的增加使近 红外区的吸收峰明显蓝移。

REFERENCES

 JACKSON J B, HALAS N J. Silver nanoshells: variations in morphologies and optical properties[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105(14): 2743–2746.

- KALELE S A, ASHTAPUTRE S S, HEBALKAR N Y. Optical detection of antibody using silica-silver core-shell particles[J]. Chemical Physics Letters, 2005, 404(1/3): 136–141.
- KALELE S A, KUNDU A A, GOSAVI S W. Rapid detection of *Escherichia coli* by using antibody-conjugated silver nanoshells
 [J]. Small, 2006, 2(3): 335–338.
- [4] DING Guan-juan, QIAN Guo-dong, WANG Zhi-yu, QIU Jian-rong, WANG Min-quan. Fabrication and properties of multilayer-coated core-shell structural monodisperse spheres and close-packed structure[J]. Materials Letters, 2006, 60(28): 3335–3338.
- [5] CHEN Dong, LIU Hui-yu, LIU Jian-shu, REN Xiang-lin, MENG Xian-wei, WU Wei, TANG Fang-qiong. A general method for synthesis continuous silver nanoshells on dielectric colloids[J]. Thin Solid Films, 2008, 516(18): 6371-6376.
- [6] ZHANG Jian, GRYCZYNSKI I, GRYCZYNSKI Z, LAKOWICZ J R. Dye-labeled silver nanoshell-bright particle[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(18): 8986–8991.
- [7] ZHANG Jian, FU Yi, LAKOWIEZ J R. Emission behavior of fluorescently labeled silver nanoshell: enhanced self-quenching by metal nanostructure[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(5): 1955–1961.
- [8] POL V G, SRIVASTAVA D N, PALCHIK O, PALCHIK V, SLIFKIN M A, WEISS A M, GEDANKEN A. Sonochemical deposition of silver nanoparticles on silica spheres[J]. Langmuir, 2002, 18(8): 3352–3357.
- [9] YE Xiao-yun, ZHAO Yu-ming, CHEN Jing, SUN Yan-qing. Deposition of silver nanoparticles on silica spheres via ultrasound irradiation[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(14): 6264-6267.
- [10] KOBAYASHI Y, MACEIRA V S, LIZ-MARZAN L M. Deposition of silver nanoparticles on silica spheres by pretreatment steps in electroless plating[J]. Chemistry of Materials, 2001, 13(5): 1630–1633.
- [11] ZHU Ming-wei, QIAN Guo-dong, WANG Zhi-yu, WANG Min-quan. Fabrication of nanoscaled silica layer on the surfaces of submicron SiO₂-Ag core-shell spheres[J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 100(2/3): 333–336.
- [12] SUZUKI H, KOIKE T, SUZUKI I. Localization of laser-induced breakdown in aggregates of silver nanoshells[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2006, 7(3): 290–295.
- [13] LEE J M, KIM D W, KIM T H, OH S G. Facile route for preparation of silica-silver heterogeneous nanocomposite particles using alcohol reduction method[J]. Materials Letters, 2007, 61(7): 1558–1562.
- [14] PARK J H, OH S G, JO B W. Fabrication of silver nanotubes using functionalized silica rod as templates[J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 87(2/3): 301–310.

- [15] QU Yong-quan, PORTER R, SHAN Fang, CARTER J D, GUO Ting. Synthesis of tubular gold and silver nanoshells using silica nanowire core templates[J]. Langmuir, 2006, 22(14): 6367–6374.
- [16] LIU Kun, FENG Qi-ming, YANG Yan-xia, ZHANG Guo-fan, OU Le-ming, LU Yi-ping. Preparation and characterization of amorphous silica nanowires from natural chrysotile[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 2007, 353(16/17): 1534–1539.
- [17] DRAINE B T, FLATAU P J. User guide for the discrete dipole approximation code DDSCAT 6.1, http://arxiv.org/abs/astroph/0409262v2, 2004.
- [18] LYNCH D W, HUNTER W R. Handbook of optical constants of solids[M]. New York: Academic Press, 1997: 350–357.
- [19] PHILIPP H R. Handbook of optical constants of solids[M]. New York: Academic Press, 1997: 749–763.
- [20] JIANG Zhong-jie, LIU Chun-yan. Seed-mediated growth

technique for the preparation of a silver nanoshell on a silica sphere[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107(45): 12411–12415.

- [21] MURPHY C J, JANA N R. Controlling the aspect ratio of inorganic nanorods and nanowires[J]. Advanced Materials, 2002, 14(1): 80–82.
- [22] DOREMUS R H. Optical properties of small clusters of silver and gold atoms[J]. Langmuir, 2002, 18(6): 2436–2437.
- [23] SUN Yu-gang, XIA You-nan. Mechanistic study on the replacement reaction between silver nanostructures and chloroauric acid in aqueous medium[J]. Journal of American Chemical Society, 2004, 126(12): 3892–3901.
- [24] MAYER A B R, GREGNER W, WANNMACHER R. Preparation of silver-latex composites[J]. Journal Physical Chemistry B, 2000, 104(31): 7278–7285.

(编辑 龙怀中)