

北京大学

硕士学位论文

核—壳型纳米粒子组装结构的构建及表面增强拉曼散射研究

姓名：曹林有

申请学位级别：硕士

专业：物理化学(含化学物理)

指导教师：刘忠范;朱涛

2002. 5. 1

摘要

纳米粒子组装结构在表面科学理论研究以及纳米器件的研究中具有广泛的应用前景，因此纳米粒子组装结构的构建及其物性研究具有重要的理论与应用价值。本论文主要针对 纳米粒子组装结构的构建及表面增强拉曼散射(SERS)性质进行了系统地研究。(主要研究结果如下：

1. 系统地研究了化学还原晶种法合成 Au 纳米粒子过程中非球形粒子的产生，提出在纳米粒子表面上 AuCl_4^- 的还原与吸附之间的竞争决定了非球形粒子产生几率的机理；在此基础上，调节试剂用量以及加样方式制备了粒径均一可控的规则球状纳米粒子
2. 基于 Au 纳米粒子组装结构模板，利用化学沉积法制备了形貌均一可控的 Au(core)-Pt(shell)纳米粒子组装结构；并以在组装 Au 纳米粒子上 Pt 的化学沉积为实验模型，从实验上证明了表面还原反应控制的粒子生长其粒径随时间线性变化的理论预测
3. 系统地研究了在 Au 纳米粒子组装电极上金属 Cu 的电化学沉积，采用低过电位沉积和以长链疏醇分子为耦联层，实现了金属 Cu 沉积的选择性和可控性，制备了形貌均一可控的 Au(core)-Cu(shell)纳米粒子组装结构
4. 研究了 Au(core)-Cu(shell)纳米粒子组装结构的 SERS 性质，定量地分离了金属 Au 与 Cu 基底对巯基苯胺分子化学增强作用的差异，这种差异来源于金属 Au 与 Cu 之间的 Fermi 能级差

关键词：核-壳型纳米粒子组装结构、化学沉积、电化学沉积、晶种法、非球形纳米粒子、化学增强、表面增强拉曼散射、纳米粒子

Abstract

Nanoparticles assemblies have attracted an increasing interest over the last decade, which is driven by the potential benefits in fabricating nanoelectronic devices economically and theoretical researches of surface science. Thus, it is of great importance that investigating suitable fabrication methods and properties of nanoparticles assemblies. In the thesis, we report our systematical work on the fabrication of core-shell nanoparticles assemblies and surface enhanced Raman scattering (SERS) on it.

At first, we investigated the effect of some factors on non-spherical nanoparticles in the chemical reduction seeding-growth of Au nanoparticles. The results suggested a shape-controlled grow mechanism in which the competition between the AuCl_4^- reduction and the absorption of AuCl_4^- on the nanoparticles surfaces controls the production of nonspherical nanoparticles. And we can synthesis monodisperse Au nanoparticles without any nonspherical particles by optimizing the molar ratio and adding order of reagents.

Then we prepared Au (core)-Pt (shell) nanoparticles assemblies by the method of chemical deposition. Also, we analyzed that kinetic process. It's experimentally proved for the first time that the change rate of particles diameter with time is constant in the case that the rate-determining step is surface reaction.

In addition, we prepared Au(core)-Cu(shell) nanoparticles assemblies by the method of electrodeposition. In the case that AUDT+DT mixed monolayers was used as the coupling layer between gold substrate and Au nanoparticles and under suitable polarized potential, Cu could be electrodeposited selectively and controllably on Au nanoparticles rather than the organic monolayer. Those Au (core)-Cu (shell) nanoparticles had good monodispersity and spherical shape until their diameters exceeded 20nm, and the diameters of which are in good accordance with those calculated by coulometry.

At last, Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) studies of p-aminothiophenol on Au (core)-Cu (shell) nanoparticles assemblies and Au nanoparticles assemblies showed that the relative intensity variations of certain Raman lines was contributed to chemical enhancement process. Using the mode at 1080cm^{-1} as inter-gauge which was believed to be enhanced only by the electromagnetic mechanism, we can quantitatively analyze the chemical enhancement, and attributed it to the difference of Fermi level of Au and Cu. It was believed that the connection must be important to the open of SERS mechanism.

Keyword: core-shell nanoparticles assemblies, chemical deposition, electrochemical deposition, seeding growth, nonspherical nanoparticles, chemical enhancement, Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS), nanoparticles

任何收存和保管本论文各种版本的单位和个人，未经本论文作者及导师授权，不得对本论文进行复制、修改、发行、出租、改编等有碍作者著作权益之行为，否则，将可能承担法律责任。

第一章 绪论

纳米结构体系是当前纳米材料领域引人注目的重要分支学科，它以纳米尺度的物质单元如纳米粒子等为基元，按一定规律构筑或营造一种新的体系，包括一维、二维、三维的体系^[1-10]。这种结构体系具有奇特的物理化学性质，被认为是发展下一代量子结构器件的基础^[4-6]；另外，纳米结构体系的发展使得人们可以通过各种实验手段对纳米材料的基本单元进行控制，为单个纳米结构单元的性质研究以及结构单元之间的相互作用性质研究提供了理想的研究模型^[7-10]。近年来，纳米结构体系的物性研究取得重大进展^[6,7]，更加广泛地引起了人们的研究兴趣，这种势头必将继续持续下去。

第一节 纳米粒子合成概述

当粒子尺寸进入纳米量级（1~100nm）时，将具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应，由此衍生出许多体相材料所不具有的特殊性质，在信息存储、催化、医药及新材料等方面有着广阔的应用前景^[1,11-14]。以纳米粒子尤其是 Au 纳米粒子为基元构建各种结构或者器件是当今最前沿的研究领域之一^[4-10]，由于纳米粒子的性质与其尺寸及形状密切相关^[15-17]，发展各种合成方法以制备出尺寸、形状均可控的纳米粒子对于推动纳米结构和纳米器件研究的深入发展具有举足轻重的作用。“粒子尺寸的真正可控是这个领域的合成化学家们最梦寐以求的目标”^[18]。

1.1.1 纳米粒子合成机理

纳米粒子合成的机理对于发展理想的可控合成手段无疑具有关键性的作

用, Weller 曾指出“对于粒子合成中的所有步骤: 成核、生长、稳定没有足够的理解, 很难实现(纳米粒子合成)完全可控”^[19]。

LaMer 等人在 20 世纪 50 年代通过对硫溶胶的深入研究^[20-23], 提出在均相(初始阶段为过饱和)溶液中纳米粒子的形成机理, 他们认为粒子的合成过程中分为两步:

(a) 从过饱和溶液中成核

(b) 扩散控制生长

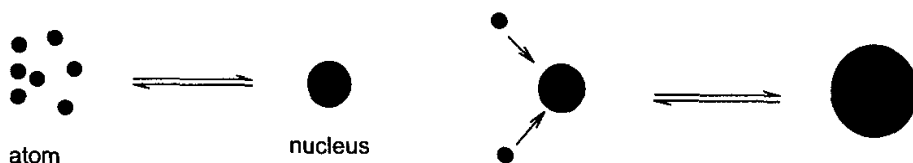


图 1-1, 纳米粒子合成机理示意图, (a)成核过程, (b) 生长过程

溶液中成核是需要克服一定的能量势垒, 其原因在于纳米粒子的自由能是同尺寸有关, 如图 1-2 所示, 只有在粒子尺寸超过临界值时才能克服这种能量势垒而稳定存在。根据 LaMer 提出的统计涨落理论, 首先是离子被还原成原子, 溶液中的原子浓度达到过饱和后才能克服成核能量势垒而成核, 原子浓度随核的增多而下降直至降低到过饱和状态, 之后不再生成新核, 而只有既有核粒子在扩散控制下的生长。遑论 LaMer 的理论正确与否, 他提出的成核与生长分步进行已被公认是所有非物理控制(即没有模板)的单分散粒子合成的关键

^[20, 24]。

LaMer 理论广泛应用于均相体系中各种近单分散粒子的制备^[25], 并在实践中不断得到发展和扩充, 1989 年, Beattie 对 LaMer 理论作了全面的总结^[46], 但是严格意义上 LaMer 理论只适合类似硫溶胶的体系。LaMer 理论推广到其他体系遇到的第一个问题就是均相成核不一

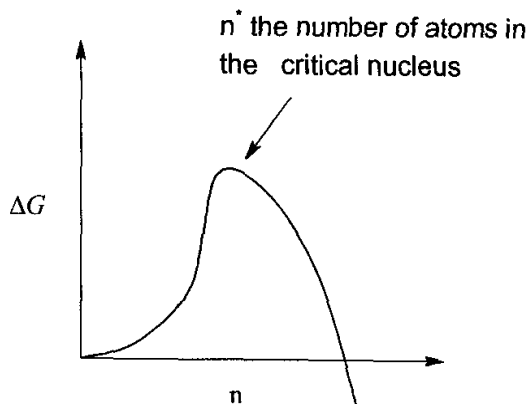


图 1-2 粒子自由能随所含原子数的变化, n 为粒子中所含原子数目, ΔG 为粒子自由能

定符合 LaMer 的过饱和统计涨落理论；与他同时代的 Turkevich 通过研究柠檬酸钠还原金氯酸制备金溶胶时^[26]，发现很难用 LaMer 理论解释的成核速度对温度的依赖关系，由此提出“组织者 (organizer)”理论：成核剂能够将金属离子同还原剂组成的化合物组织起来形成大分子，在一定阶段这些大分子发生重排产生超过临界值的核粒子，但是他们没有寻找到直接证据，因此没有得到广泛认同，而且这种理论很难解释近单分散粒子的生成。LaMer 理论推广到其他体系遇到的第二个问题是，在成核过程中可能已经发生了核粒子的团聚

($A_m + A_n \rightarrow A_{m+n}$)^[27, 28]和 Ostald 陈化($A_m + A_n \rightarrow A_{n-1} + A_{m+1}$)^[1, 32, 33]。LaMer 理论对于这些体系是不适用的，比如，Zukoski 提出柠檬酸钠法制备金溶胶以及 NaBH_4 还原 AgNO_3 制备银溶胶时是先生成大粒子，然后在后续还原的过程中大粒子分解成均一的小粒子^[27, 28]。LaMer 理论推广到其他体系遇到的第三个问题是，除了扩散控制外粒子还可能其他方式生长，如表面反应控制^[35, 36]、团聚^[29, 30]等，比如，Matijević 小组用团聚方法合成了单分散性良好的大粒径粒子^[29, 30]，Uyeda 认为柠檬酸钠法制备的金纳米粒子是由小粒子团聚而成^[31]，即使在 LaMer 溶胶中，时间延长后也表明有明显的团聚现象^[37]。对于核粒的生长，以速控步骤划分可以分为两类：扩散控制和非扩散控制，Overbeek 曾对此做了全面的概括^[36]，分别就不同的速控步骤下粒子粒径以及相对标准偏差随时间的变化。实际上，粒子生长还需考虑团聚以及 Ostald 陈化等过程，有究人员认为团聚和 Ostald 陈化是合成单分散粒子的关键步骤，因为它们涉及到粒子之间的重组^[38]，对这些过程机理解释和动力学模型的构建已经有很多报道^[29, 30, 32, 33, 39, 47]。

90 年代以来，由于实验技术的进步，人们开始通过检测合成过程中的过渡态以揭示粒子合成机理，研究小组的主要代表有：Belloni^[40]、Henglein^[41, 42]、Finke^[24, 35, 43]。多个研究小组^[40, 41, 44, 45]均指出金属离子的还原电位与原子簇尺寸有关^[40, 41]，当被还原成游离态的单个原子时电位很负，随着原子簇的增大，金属离子在其表面的还原电位逐渐增大接近体相金属的还原电位。例如， $\text{Au(III)/Au}_{\text{metal(aqeous)}}$ 的还原电位为 +1.5V(vs NHE)，下标 metal 表示还原态为体相金属，而 $\text{Au(III)/Au}_{\text{atom(aqeous)}}$ 的还原电位为 -1.5V(vs NHE)，下标 atom 表示还原态为单个原子。Henglein^[40, 41]用脉冲辐射法研究了合成过程中原子团聚的过程，并系统地研究了溶液相纳米粒子的物化性质，认为金属纳米粒子表面带有剩余电子，可

以引发表面电化学反应，如水的分解以及金属的沉积等。这些研究合理地解释了金属纳米粒子的晶种合成法以及金属在另外一种纳米粒子表面的沉积等实验现象。Finke 小组通过考察过渡金属纳米粒子的合成动力学^[24, 35, 43]，提出自催化生长机理，他们认为初始阶段金属原子缓慢产生并团聚成超过临界值粒径的粒子，这些粒子可以催化金属原子在表面的还原，也因此而长大。自催化生长机理主要有以下观点：纳米粒子可视为“活金属聚合物”，通过加入适当的金属离子可得到预期粒径的大粒子；自催化表面生长应该能够得到热力学稳定的全壳（full-shell）粒子；能够在全壳（full-shell）粒子表面沉积多层其他金属材料，并为此提供了实验设计的理论指导；从粒子生长和成核的速率比可以预测粒子的粒径；自催化生长机理使得成核和生长分开进行，从而能够得到近单分散性粒子；使用具有晶面选择性的包裹配合物能够控制粒子的形状。

人类自 Faraday 时代就开始对金属纳米粒子系统（胶体）的合成进行研究，至今纳米粒子的合成机理研究已经取得很大的进展，但是现依然没有形成完整的、定量的、精确的阐述，还需要进一步研究工作。^[25]

1.1.2 Au 纳米粒子可控合成的研究进展

在关于纳米粒子的研究中，金纳米粒子由于在各方面有着广泛的应用，对它的研究十分引人注目，在生物医学^[48]、光学^[49]、纳电子学^[50]等方面具有巨大的潜在价值。迄今为止已有许多合成 Au 纳米粒子的方法^[51]，基本上都是以金氯酸或者金氯酸盐为 Au 源，在一定条件下用某种还原剂将其还原成 Au⁰，但是只有少数几种方法能够得到粒径均一的纳米粒子，如柠檬酸钠法^[52, 54]、巯醇包裹法^[53]、晶种法^[54]。

Au 纳米粒子的粒径控制方法通常是在合成过程中加入各种包裹剂，如表面活性剂^[55]、高聚物^[56]、手性化合物^[57]、巯醇^[53]，这些包裹剂能够粒子的生长限制在纳米尺度；其中最常用的方法是柠檬酸钠法^[52, 54]，用这种方法合成 12~20nm 尺寸范围的粒子能够得到较为理想的结果，除了还原作用外，此间柠檬酸钠还充当包裹剂起到粒径控制的作用，通过改变试剂的浓度以及相对用量来控制粒子粒径。在反应体系中加入各种模板限制纳米粒子的生长也是一种粒径控制方法^[58-60]，如反相胶束模板^[59]、AAO（多孔氧化铝）模板^[60]，通过调节

模板的大小能够实现粒子粒径的控制。另外一种重要的粒径控制合成方法是晶种生长法^[61-65]，其操作可以简述如下：首先合成较小粒径的粒子，以其作为晶种，再使用一些特殊的还原剂如 H_2O_2 、 NH_2OH 等使其继续长大，要求这些还原剂在没有晶种存在的情况下很难很难将金属离子还原成单质。晶种法的显著优点是将成核和生长过程分开，通过调节成核过程和生长过程的所加试剂量，能够控制粒子的最终粒径。Zsigmondy 用 NH_2OH 在柠檬酸钠法制备的晶种表面还原 $HAuCl_4$ 使得晶种长大^[69]，这是因为在酸性条件以及清洁的反应体系中， NH_2OH 难以单独将 $HAuCl_4$ 还原成 Au 纳米粒子，但在晶种表面还原反应进行很快，Turkevich 等人对此反应的动力学做了深入系统的研究^[54]。1998 年以来，多个研究小组对晶种法合成金纳米粒子作了研究^[61-63]，普遍得到 粒径可控、偏心度较为理想的 Au 纳米粒子；但利用湿法化学还原制备的产物中还有一些棒状甚至盘形粒子，这些非球形粒子不易于分离，给进一步的实验带来麻烦^[62, 63]。

对于金纳米粒子的形状控制合成研究并不是很多，最常用的形状控制方法是模板法合成棒状纳米粒子，粒子的生长受到模板微结构的限制而长成特定的形状，常使用的模板有多孔氧化铝薄膜^[60]、表面活性剂胶团^[59]。诱导合成是另外一种形状控制的方法，上世纪中叶有报道用较弱的还原剂在酸性条件下可以制备三方盘形粒子^[56]，其原因可能是因为 H^+ 吸附在 {111} 面阻碍了沿 {111} 面法线方向的生长^[70, 71]，也有研究人员认为盘形粒子的生成来源于小粒子的团聚^[56]。近年来，Talham 小组在金氯酸溶液表面拉制 LB 膜，然后光照使得金氯酸被还原，结果发现不同的表面活性剂得到的产物形状不一样，他们将其归因于表面活性剂分子同金属离子作用力不同^[72]。Chen 小组在 PVA 以及 PEG 条件下用光解还原 $HAuCl_4$ 得到了盘状或者梭形纳米粒子，粒子的形状同金属离子浓度、辐射强度与时间、高聚物种类及浓度等因素有关^[73, 74]。Zhong 小组加热硫醇包裹的 Au 纳米粒子，粒子的尺寸、形状都发生明显的变化，实验结果同浓度和温度有关^[75]。在晶种法合成金纳米粒子的实验中也发现有非球形粒子的生成^[62, 63]，这预示可能蕴涵一种新型的纳米粒子形状控制合成方法，果不其然，Jana 和 Murphy 小组在 CTAB 存在的条件大大地提高了晶种法实验中的棒状粒子^[76, 77]。对于其他金属的形状控制合成，比较典型的是 El-Sayed 小组^[78, 79]、Reetz

小组^[80]的工作，他们认为可能是包裹剂同不同晶面的作用导致粒子的形状选择性。

纳米粒子形状控制的研究是当今纳米粒子合成领域最具挑战性的研究领域，迄今为止的所谓形状控制合成的粒子形状分布都不理想，现有的机理解释也是比较粗浅的。显然，真正实现纳米粒子的形状可控合成对于纳米粒子的物性研究以及应用研究具有十分重要的意义。

第二节 二维纳米粒子结构构建及物性研究进展

纳米尺度的材料具有许多独特的性质，在信息技术、生物医药等方面有着广阔的应用前景，然而，纳米材料的应用往往首先要求构建在一维、二维、三维的规则排列结构，这种结构通常称其为纳米结构^[1-10]。纳米结构除了在纳米材料应用研究方面的关键性作用外，对于纳米材料的物性研究以及基础理论研究的发展也具有重要意义，因此各种纳米结构的构建及其物性得到了广泛的研究^[5-10]。

1.2.1 二维纳米粒子结构构建方法概述

迄今为止，已经有刻蚀法、自组装法、沉积法、等构建二维纳米粒子结构的方法，以下作分别简单陈述^[4]。

一. 刻蚀法

刻蚀法主要包括光子（含紫外、X 射线）刻蚀、电子（离子）束刻蚀、SPM 刻蚀等刻蚀方法。光子刻蚀的主要缺点在于受光波衍射影响，刻蚀结构分辨率有限，对于 100nm 尺寸以下的结构无能为力^[81]；而紫外、X 射线刻蚀的应用难以寻找到合适的掩层以及设备昂贵的限制^[82]。电子（离子）束受衍射影响很小，分辨率较高，很早就被利用作为刻蚀工具^[83]，其缺点是刻蚀速度很慢，利用阵列束的方法是一种可能的解决途径^[84, 85]；尽管效率不高，但它在可预见的未来仍然是必不可少的纳米结构构建工具。扫描探针刻蚀（Scanning Probe

Lithography, SPL) 利用针尖在近表面的扫描构建纳米结构^[86], 包括扫描探针显微镜 (STM)、原子力显微镜 (AFM) 扫描电化学显微镜 (SECM)、近场扫描光学显微镜 (NSOM) 等。SPL 的优点在于分辨率高, 能在粗糙表面刻蚀任意二维结构^[87]; 其缺点主要效率不高, 写入速度受压电管和针尖的机械共振限制^[88]。

二. 自组织法

自组织法的特点是都利用了自组织原理: 在自组织过程中, 基元通过非键合作用自发地组织起来聚集成有序结构^[89]。自组织法之一是溶液蒸发法, 即将包含纳米粒子的溶液铺展到适当的固体基底上, 在溶液蒸发过程中, 可以形成纳米粒子的二维阵列, 还可以构建三维结构^[90-95]。通常, 二维阵列的形成必须满足粒子之间以及粒子与基底之间没有或者只存在弱相互作用这一前提条件, 因此通常这种方法构建纳米粒子阵列都要求用有机分子对粒子和表面进行修饰^[90-95]。当前, 已经实现自组织的纳米粒子有半导体粒子如 CdSe^[92]、Ag₂S^[91]等以及金属粒子如 Au^[94]、Ag^[93]、Co^[95]等。近来对于一些特殊形状的纳米材料的应用也有报道, Elsayed 小组报道了金纳米棒的自组装成一维、二维和三维的有序结构^[96], Lieber 小组报道了碳纳米管的自组织^[6]。

另外一种方法是自组织模板法, 即先利用自组织法构建有序模板, 然后以这个模板来控制粒子的有序排列, 通常用于构建自组织模板的有表面活性剂^[97]、生物蛋白分子^[98]、高分子共聚物^[99]等。自组织法的突出优点是能够制备高度有序的大面积二维纳米结构, 缺点在于结构不稳定。

三. 沉积法

沉积法主要包括真空沉积、电沉积和电化学沉积。真空沉积包括聚焦光束和聚焦离子束诱导沉积^[100-101]、裂缝生长^[102]以及阴影蒸镀^[103]等, Xue 最近报道用真空蒸镀办法构建了高度有序化的二维纳米粒子点阵, 他们的方法是先设法使得硅基底表面原子排列成规则的 Si (7×7), 然后以基底 Si 原子点阵为模板沉积上金属材料^[104]。电沉积是利用带电纳米粒子在电场作用下的定向移动使其沉积在电极上^[105-107]。Aksay 认为在电场作用下的纳米粒子在电极表面形成二维阵列的关键是横向的作用力, 通过控制电场强度以及频率, 可以对此横向作用力进行控制^[106]。

电化学沉积法构建二维纳米粒子结构的主要研究小组是 Plieth 小组^[108] 和 Penner 小组^[109-112]。自 96 年始, Penner 小组系统研究了金属纳米粒子在电极表面的沉积, 并系统地研究了电极表面纳米粒子生长动力学, 用布朗动力学模型解释了纳米粒子扩散场耦合造成的粒径不均一性, 并以此为指导改变实验条件制备了单分散性良好的二维粒子阵列。电化学沉积法构建纳米粒子结构的另外一种做法是基于扫描探针显微镜的局域沉积, 主要分为两类: 其一是基于 STM 的电场诱导转移, 其原理是在针尖上加足够大偏压脉冲使得针尖上的金属转移到表面二维纳米结构点阵^[103-116]; 其二是针尖诱导局域化学反应, 如化学沉积^[117]、电化学反应^[118]等。同前面基于 SPM 的方法一样, 这种方法的主要缺点也是效率太低。

四. 化学自组装法

纳米粒子的化学自组装是 20 世纪 90 年代初期发展起来的纳米结构构建方法^[119-125], 其基本做法是: 先用具有双官能团的有机分子修饰基底, 然后纳米粒子以单层分布的形式吸附固定在有机分子自组装膜上, 如下示意图:

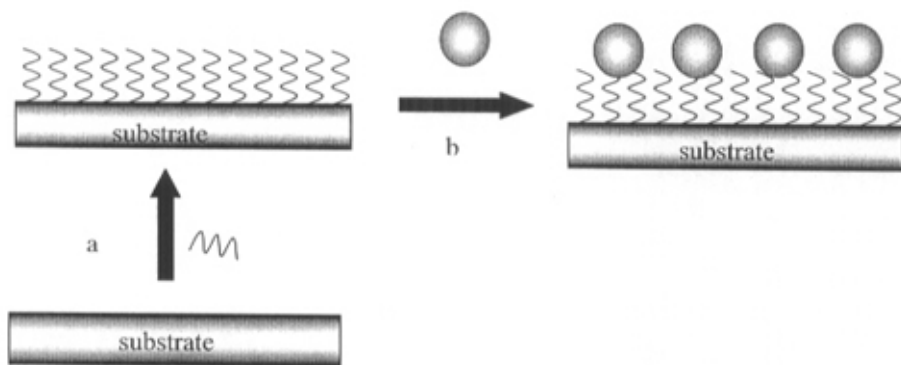


图 1-3 化学自组装过程原理示意图, (a)有机分子在基底上的自组装; (b)纳米粒子在有机单分子膜上的自组装

1992 年, Alivisatos 首先利用纳米粒子表面的悬空键与自组装膜表面基团之间的化学反应将 CdS 固定于组装在金基底上的 1,6-己二硫醇单分子膜表面^[9]。Natan 小组首先将带功能基团的硅烷化试剂组装在基底上, 然后通过表面功能基团同 Au 纳米粒子之间的相互作用力(静电或者化合键)将 Au 纳米粒子

以单层分布的形式吸附在表面^[10]。Brust 小组利用自组装膜和纳米粒子的相互作用,提出了构筑多层纳米粒子的设想^[119]。迄今为止,已经实现了对 CdS^[9]、PdS^[120]等半导体粒子以及 Au^[10]、Ag^[121]等金属纳米粒子的组装,其中对 Au 纳米粒子组装结构及其物性的研究最为系统和深入,主要是因为 Au 纳米粒子及其组装阵列形貌具有良好的可控均一性。

1.2.2 纳米粒子二维结构物性研究进展

纳米粒子二维结构的物性研究主要分为两大类:其一,粒子集合体本身具有不同于单个粒子的性质如磁学性质、光学性质、电子传输性质等,这主要归因于近距离粒子间的偶极相互作用;其二,纳米粒子二维结构被视为未来纳电子器件构建的基础,其电子学性质得到广泛研究;其三,纳米粒子二维结构能够有效控制纳米粒子所处的化学环境,在单个纳米粒子的物性研究尤其是以及其他基础研究领域得到广泛应用。

一. 纳米粒子二维结构的集合性质

近年来,有文献报道纳米粒子如 Au^[122]、Ag^[123]、Co^[124]的集合体(2D、3D)呈现出不同于单个纳米粒子的性质,主要为光学性质和磁学性质上的差异,这些性质的差异来源于相互靠近的纳米粒子之间的偶极子作用。

1. 光学性质

光学性质一直是纳米粒子物性研究中十分重要的组成部分,纳米粒子二维结构的光学性质近来研究十分活跃。

纳米尺度的金属基底如 Au、Ag、Cu 具有表面增强拉曼散射(SERS)效应^[125],实验和理论计算结果表明距离足够近的纳米单元之间可以发生电磁耦合作用^[126-127],使得 SERS 光谱强度大大增加。Natan 小组首先用化学自组装方法构建 Au、Ag 纳米粒子二维结构,并检测到良好的 SERS 增强效应^[10];本实验室通过改变粒子的组装密度,考察了纳米粒子间距对于纳米粒子二维结构 SERS 增强的影响,实验结果表明,当纳米粒子平均距离小于其 2 倍的粒径时,电磁耦合效应随平均距离的减小而迅速增加^[127]。

金属纳米粒子 UV-vis 区域具有特征吸收峰,来源于等离子共振或者价带间跃迁^[17],纳米粒子相互靠近时也会使得 UV-vis 发生显著变化。Natan 小组报

道组装 Au 纳米粒子阵列的 UV-vis 谱图同金溶胶具有明显差异, 在长波方向出现吸收峰, 这种差异同 Au 纳米粒子的组装密度密切相关^[122]。其他纳米粒子阵列地类似性质也有报道, Pileni 小组发现 Ag 纳米粒子二维阵列 UV-vis 吸收不同于溶液状态中的粒子, 并用偏振光源证明了二维粒子阵列存在电磁耦合作用, 这种作用同粒子的组装形貌有关, 实验结果和理论计算也能够很好地吻合^[90]。

2. 磁学性质

铁磁性材料如 $\text{Co}^{[128]}$ 、铁氧化物^[129]纳米粒子的磁学性质研究在信息存储等领域具有广泛的应用前景。研究表明, 粒子二维阵列的磁滞曲线与分散相中粒子不同, 其原因也是归咎于近邻粒子间的偶极作用, 理论模拟结果表明粒子阵列的精细结构几乎可以忽略不计。

3. 电子传输性质

在施加一定电位下, 组装在导电基底上的金属纳米粒子同基底之间能够发生电子传输, 但是这种电子传输方式同纳米粒子的组装形貌有很大的关系^[130-132]。导电基底上单个金属粒子同导电基底的电子传输是隧穿模式, 其 I/V 曲线表现出库仑阻塞效应特征, 而纳米粒子二维阵列 I/V 曲线的线性特征比前者要明显的多, 而且其库仑间隙要小的多。这表明纳米粒子二维阵列同导电基底之间电子传输的电子传输是既有隧穿模式也有欧姆模式, 这种差异也同粒子组装密度有关, 来源于电子在纳米粒子之间的隧穿传递。

二. 纳米粒子二维结构的单电子输运性质

当体系的尺度进入到纳米级 (一般金属粒子为几个纳米, 半导体粒子为几十个纳米), 体系的电荷是量子化的, 即充电和放电过程是不连续的, 充入一个电子所需的能量 $E_c = e^2/2C$, e 为电子电荷, C 为小体系电容, 体系越小则电容越小, 能量 E_c 也就越大。 E_c 被称为库仑阻塞能。表征的是前一个电子对后一个电子的排斥能, 这样导致对一个小体系的充放电过程电子不能集体传输, 而是一个一个单电子的传输, 通常将这种单电子传输行为成为库仑阻塞效应。如果将两个量子点通过一个“结”连接起来, 一个量子点的单个电子穿过能垒到另一个量子点上的行为被称为量子隧穿, 在一个量子点上加的电压 ($V/2$) 必须克服 E_c , 即必须满足 $V > e/C$, 利用库伦阻塞和量子隧穿效应可以设计下一代纳

电子器件^[1]。但是通常库仑阻塞和量子隧穿都是在极低的温度下观察到的，构建室温单电子晶体管被认为是纳电子器件走向应用的关键之一，“如果能够将量子点的尺寸减小到几 nm，就有可能造出在液氮温度以上工作的单电子晶体管”。近年来，纳米结构体系的室温单电子输运性质及单电子器件的研究取得引入瞩目的新进展，1996，Reifenberger 小组用组装在导电基底上的 Au 纳米粒子结构观察到了室温单电子现象^[8]，此后在半导体粒子 CdSe^[133]、金属粒子如 Ag^[130]、Pd^[134]的二维结构上相继观察到室温单电子传输现象。

三. 纳米粒子二维结构的纳米粒子物性研究

纳米粒子结构能够有效控制纳米粒子所处的化学环境，因此为纳米粒子的物性研究提供了新的实验手段。1992 年，Alivisatos 将半导体粒子 CdS 组装起来，研究了其光电性质^[9]。Murray 小组则系统地研究了有机分子包裹金属纳米粒子组装结构地电化学性质，阐述了电子在纳米粒子之间传递地机理^[135]。其他的报道还有纳米粒子光电化学性质^[136]、光学性质^[137]的研究。

探索新型二维纳米粒子结构的构建方法，对于纳米粒子的物性研究以及纳米器件的研究等领域具有重要的意义。

第三节 表面增强拉曼散射概述

1.3.1 SERS 简介

20 世纪 70 年代中期，发现一些分子吸附到特殊处理的金属基底，如 Au、Ag、Cu，吸附分子的拉曼谱带大大增强，这种现象称为表面增强拉曼散射，也就是 SERS^[138-141]。SERS 具有很高的增强因子，因此可以检测到亚单层分子膜，甚至检测出单个分子，同时又能给出分子的结构信息；而且水分子几乎没有 SERS 效应，因此 SERS 可以用来进行现场实时检测^[142]。正是因为 SERS 的这些特性，使得 SERS 在表面科学中具有巨大的应用潜力而受到人们的广泛关注。

目前，有关 SERS 的研究主要集中于三个方面^[143]：

(1) SERS 活性基底的研究

SERS 活性基底的研究活动主要集中于新型活性基底的开发和对传统活性基底进行了更为深入的研究, 绝大部分 SERS 活性基底研究的目标是寻找便宜、方便、耐久、重复性好的基底用于分析的实用。传统的 SERS 活性基底主要有: 电化学活化法、胶体法、真空蒸镀法; 除此之外, 还有离子溅射法、化学腐蚀法、化常常沉积法、微刻法、机械抛光方法、喷砂方法、气体蒸发法等等^[142]。

1995 年, Natan 小组发现金或银纳米粒子亚单层膜具有良好的 SERS 活性^[10]; 该基底具可控性好、制备简单、成本低、重复性好、制备的基底几何形状不受限制、易于表征、稳定性好等一系列优点。Cotton 小组利用自组装技术取得了相似的实验结果^[144]。1998 年 Hill 利用电子束印刻的方法制得周期性的 SERS 活性基底, 通过利用电子束印刻技术可以很方便地任意对基底的结构进行系统的改变^[145]。

(2) SERS 机理的研究

已提出的 SERS 模型可分为两大类: 电磁增强和化学增强。所有电磁增强模型认为 SERS 的发生起源于金属表面局域电场的增强, 而化学增强模型则认为 SERS 与分子极化率改变有关, 在具体的阐述可以参看相关文献^[125, 146]。至今为止, 还没有严格完善的理论可以解释所有 SERS 实验特征, 每种模型都能或多或少地解释部分实验结果, 但与另一些实验事实相矛盾。现在大多数研究者都认为这两种因素可能同时起作用, 它们对 SERS 产生的相对贡献随体系的不同而不同。由于电磁增强与化学增强交织在一起, 给 SERS 机理研究带来了很大的困难。可以毫不夸张地说, SERS 机理研究是表面科学研究中一个极具挑战性的课题, 对它的深入研究将大大推动表面科学的发展。正因为如此, 尽管 SERS 的机理研究难度很大, 但人们对它的兴趣依然不减, 并仍在持续不断地进行着努力。

(3) SERS 的应用研究

SERS 技术主要用来研究与吸附分子有关的表面现象, SERS 是确定吸附分子种类、测定吸附分子在表面的取向、研究吸附分子的表面反应、研究分子的共吸附现象的有力工具^[125]。由于影响 SERS 强度的因素很多, 利用 SERS 进行定量分析比较困难, 所以到目前为止, SERS 的应用大多以定性分析为主; 但是,

如果实验条件控制得当,使 SERS 基底形态尽可能保持一致,进行定量分析还是可能的。

1.3.2 结构设计探索 SERS 机理的研究发展

阻碍揭示 SERS 机理的一个重要因素是 SERS 同其基底的形貌有着密切的联系,表面增强的程度与基底形貌之间的定量关系是揭示表面增强拉曼机理的重要基本数据,尽管已有一些试图确定与拉曼增强有关的基底表面突起结构的最佳尺寸的理论 and 试验工作,但遇到的普遍问题是传统 SERS 活性基底的可控性和均一性不佳,造成现有理论模型与实验结果存在一定的偏差。为了获得可控化的活性基底,人们一般是通过设计各种各样的结构,调节影响 SERS 强度的某些结构变量,以此来检测 SERS 活性产生机理

1. 纳米粒子的自组装结构

通过自组装技术可以构建有序化的结构,基于这个原理,人们利用纳米离子作为基本单元以自组装技术制备各种纳米复合结构,得到 SERS 活性基底。

1995 年, Natan 和 Cotton 等报道组装硅烷化硅基表面上的金或银纳米粒子阵列具有良好的 SERS 活性,这样构造的 SERS 活性基底具有粒子尺寸、间距可控的优点,可以为表面增强与基底微结构相互关联的研究提供一个比较理想的模型^[110,144]。本实验室利用类似的体系研究了粒子尺寸、电磁耦合、粒子覆盖度等对 SERS 强度的影响^[127,147]。

2. 隔离层结构

影响 SERS 强度的结构变量之一就是拉曼探针分子同活性基底的距离^[148],测量 SERS 强度同距离的关系对 SERS 机理的揭示有着重要的作用。采用隔离层使得探针分子同活性基底分开,改变隔离层的厚度既可以检测了 SERS 强度随隔离层厚度的变化,用作隔离层有高分子聚合物膜^[149]、LB 膜^[150]、自组装膜^[151],非 SERS 活性金属涂层^[152]等。

3. 三明治结构

SERS 探针分子处在两个金纳米粒子之间的结构,被称之为三明治结构。理论界很早就预言,这种结构中的金属表面之间存在较强的电磁场,有较大的 SERS 增强效应^[126],因此主要用来检测电磁耦合的影响^[127,153-155]。

4. 掩膜结构

上述基底制备方法共同的缺点是不完全可重复的，而且不可能任意独立地改变基底结构变量，因此不可能构建具有最佳粗糙度、空间距离、形状和排列的活性基底。利用电子束印刻技术，可以很方便地对 SERS 活性基底的各结构参数进行系统地改变，从而为探索 SERS 机理提供了一条重要的途径 [145, 156, 157]。

第四节 论文选题及研究思路

在可预见的未来，化学自组装是构建 30nm 尺度以下纳米结构的唯一经济可行的方法。纳米粒子的化学自组装是 20 世纪 90 年代初期发展起来，这种以纳米粒子为结构基元的纳米结构物性同纳米粒子的尺寸密切相关，因此尺寸可控、单分散性好的合成方法对于纳米粒子组装结构的物性研究和应用研究具有重要意义。然而，由于纳米粒子合成机理至今远未完善，对于化学还原晶种法合成 Au 纳米粒子中会出现的非球形粒子至今没有很好地解释，非球形粒子地出现也为后续处理带来很大的不变。

迄今为止，化学自组装构建的纳米粒子结构体系种研究最为深入、最为系统的是 Au 纳米粒子组装体系，这主要是因为 Au 纳米粒子及其组装结构的均一可控性比较理想，然而对于其它金属或者半导体材料，因为可控性较差等原因，开展的研究相对较少。如何制备其它金属或者半导体材料的组装结构，对于纳米粒子的物性研究如 SERS 性质以及纳米粒子二维组装结构的应用都具有重大意义。解决上述问题的可能方案是以 Au 纳米粒子组装阵列作为模板沉积其它材料以制备其它材料的组装阵列，这样能够将 Au 纳米粒子及其组装阵列的均一可控性移植到其它材料的合成及组装上。

因此, 本论文的研究目的在于:

1. 探讨合成过程中非球形纳米粒子生成的机理, 并在此基础上合成尺寸可控、粒径均一的 Au 纳米粒子
2. 利用化学沉积和电化学沉积手段在 Au 纳米粒子组装阵列上沉积其他材料构建 core-shell 纳米粒子组装阵列, 系统地考察了其沉积动力学及影响因素。
3. 在前文的基础上研究 Au(core)-Cu(shell) 组装阵结构的 SERS 效应, 对 SERS 机理作一些有益的探索。

注: 文中对于核-壳型纳米粒子同时使用了几种等价的称谓: core-shell 纳米粒子, 核-壳型纳米粒子, Au(core)-Pt(shell) 纳米粒子, Au(core)-Cu(shell) 纳米粒子。

参考文献

1. 张立德, 牟其美 *纳米材料和纳米结构*, 科学出版社, 2002
2. Schmid,G.;Chi,L.F. *Adv.Mater.* **1998**,10,515
3. Collier,C.P.;Vossmeier,T.;Heath,J.R. *Annu.Rev.Phys.Chem.* **1998**,49,371
4. Xia,Y.N.;Rogers,J.A.;Paul,K.E.;Whitesides,G.M. *Chem.Rev.* 1999,99,1823
5. Fendler,J.H. *Chem.Mater.* **2001**,13,3196
6. Huang,Y.; Duan,X.F.; Cui,Y.; Lauhon,L.J.; Kim,K.H.; Lieber,C.M. *Science* **2001**,294,1313

7. Cui,X.D.; Primak,A.; Zarate,X.; Tomfohr, J.; Sankey,O.F.; Moore,A.L.; Moore,T.A.; Gust,D.;Harris, G.; Lindsay,S.M. *Science* **2001**,294,571
8. Andres,R.P.;Bein,T.;Dorogi,M.;Feng,S.;Henderson,J.I.;Kubiak,C.P.;Mahoney,W.;Osifchin,R. G.;Reifenberger,R. *Science* **1996**,272,1323
9. Colvin,V.L.;Goldstein,A.N.;Alivisatos,A.P. *J.Am.Chem.Soc.*,**1992**,114,5221
10. Freedman,R.G.;Grabar,K.C.;Allison,K.J.;Bright,R.M.;Davis,J.A.;Guthrie,A.P.;Hommer,M.B.; Jackson,M.A.;Smith,P.C.;Walter,D.G.;Natan,M.J. *Science*, **1995**,267,1659
11. Schmid,G. *Chem.Rev.* **1992**, 92,1709
12. Brugger,P.A.;Cuendet,P.;Gratzel,M. *J.Am.Chem.Soc.* **1981**,103,2923
13. Thomas,J.M. *Pure.Appl.Chem.* **1988**,60,1517
14. Schon,G.;Simon,U. *Colloid Polym.Sci.* **1995**,273,202
15. Haynes,C.L.;Van Duyne,R.P. *J.Phys.Chem.B* **2001**,105,5599
16. Clint,J.H. et al. *Faraday Discuss.Chem.Soc.* **1993**,95,219
17. Creight,J.A.;Eadon,D.G. *J.Chem.Soc.,Faraday Trans.* 1991,87,3881
18. Bradley,J.S. In *Clusters and Colloids.From Theory to Application*; Schmid,G.,Ed.;VCH:New York,1994;pp 459-454
19. Weller,H. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **1993**,32,41
20. LaMer,V.K.;Dinegar,R.H. *J.Am.Chem.Soc.* **1950**,72,4847
21. Zaiser,E.M.; LaMer,V.K. *J.Colloid Sci.***1948**,3,591
22. Reiss,H.; LaMer,V.K. *J.Chem.Phys.* **1950**,18,1
23. LaMer,V.K.*Ind.Eng.Chem.* **1952**,44,1720
24. Aiken,J.D.,III;Lin,Y.;Finke,R.G. *J.Mol.Cata.* **1996**,114,29
25. Matijević,E. *Chem.Mater.* **1993**,5,412
26. Turkevich, J.; Steevson, P.C.; Hiller, J. ; *J.Discuss.Faraday Soc.* **1951**, 11,55
27. Hyning,D.L.V.;Zukoski,C.F. *Langmuir* **1998**,14,7034
28. Chow,M.K.;Zukoski,C.F. *J.Colloid Interface Sci.* **1994**,165,97
29. Goia,D.V.; Matijević,E. *Colloid Surf.A:Physicochem. Eng. Aspect* **1999**,146,139
30. Pirvman,V.;Goia,D.V.;Park,J.;Matijević,E. *J.Colloid Interface Sci.* **1999**,213,36
31. Uyeda,N.;Nishina,M.;Suito,E. *J.Colloid Interface Sci.* **1973**,42,264
32. Leubner,I.H. *J.Phys.Chem.* **1987**,91,6069
33. Leubner,I.H. *Curr.Opin.Colloid Interface Sci* **2000**, 5,151
34. Granqvist,C.G.;Buhrman,R.A. *J.Cat.* **1976**,42,477
35. Watzky,M.A.;Finke,R.G. *J.Am.Chem.Soc.* **1997**,119,10382
36. Overbeek,J.T.G. *Adv.Colloid Interface Sci.* **1982**,15,251
37. Kerker,M.;Daby,E.;Cohen,G.L.;Krahtovil,J.P.; Matijević,E.*J.Phys.Chem.* **1963**,67,2105
38. Look,J.L.;Bogush,G.H.;Zukoski,C.F.;*Fraday Discuss.Chem.Soc.* **1990**,90,345
39. Peng,X.G.;Wickham,J.;Alivisatos,A.P. *J.Am.Chem.Soc.* **1998**,120,5343
40. Belloni,J. *Curr.Opin.Colloid Interface Sci* **1996**, 1,184

41. Henglein, A. *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1861
42. Henglein, A. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 5457
43. Aiken, J.D., III; Finke, R.G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 145, 1
44. Rémita, S.; Archirel, P.; Mostafavi, M. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 13198
45. Texier, I.; Rémita, S.; Archirel, P.; Mostafavi, M. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 12472
46. Beattie, J.K. *Pure Appl. Chem.* **1989**, 61, 937
47. Melrose, J.R. *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 4595
48. Taton, T.A.; Mirkin, C.A.; Letsinger, R.L. *Science* **2000**, 289, 1757
49. Freedman, R.G.; Grabar, K.C.; Allison, K.J.; Bright, R.M.; Davis, J.A.; Guthrie, A.P.; Hommer, M.B.; Jackson, M.A.; Smith, P.C.; Walter, D.G.; Natan, M.J. *Science*, **1995**, 267, 1659
50. 王磊, 北京大学硕士论文, 1997
51. Handley, G.D.A. *Colloidal Gold: principle, Methods and Applications*, Edited by Hayat, M.A. Academic Press, San Diego, 1989
52. Frens, G. *Nature Phys. Sci.*, **1973**, 241, 20
53. Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D.; Whyman, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801
54. Turkevich, J.; Steverson, P.C.; Hiller, J. ; *J. Discuss. Faraday Soc.* **1951**, 11, 55
55. Bonnemant, H.; Binkmann, R.; Neiteler, P. *Appl. Organometallic Chem.* **1994**, 8, 361
56. Teranishi, T.; Kiyokawa, I.; Miyake, M. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 596
57. Zhao, M.Q.; Sun, L.; Crooks, R.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4877
58. Foss, C.A.; Jr, Hornyak, G.L.; Stockert, J.A.; Martin, C.R. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 2963
59. Pileni, M.P. *Supra. Sci.* **1998**, 5, 321
60. Chakarvarti, S.K.; Vetter, J. *Radiat. Measur.* **1998**, 29, 149
61. Henglein, A.; Meisel D.; *Langmuir* **1998**, 14, 7392
62. Brow, K.R.; Lyon, L.A.; Fox, A.P.; Reiss, B.D.; Natan, M.J. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 314
63. Jana N.R., Gearheart L., Murphy C.J. *Langmuir* **2001**, 17, 6782-6786
64. Mallick, K.; Wang, Z.L.; Pal, T. *J. Photochem. Photobio. A: Chemistry* **2001**, 140, 75
65. Shirtcliffe, N.; Nickel, U.; Schneider, S.J. *Colloid Interface Sci.* **1999**, 211, 122
66. Cepak, V.M.; Martin, C.R. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 9985
67. Govindaraj, B.C.; Satishkumar, B.C.; Nath, M.; Rao, C.N.R. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 202
68. Turkevich, J.; Gaerton, G.; Stevenson, P.C. *J. Colloid. Sci., Suppl.*, **1954**, 1, 26
69. Zsigmondy, R.; Thiessen, P.A. *Das Kolloide Gold*, Verlagsges.: Leipzig, 1925
70. Milligan, W.O.; Morriss, R.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3461
71. Duff, D.G.; Urtis, A.C.; Edwards, P.P.; Jefferson, D.A.; Johnson, B.F.G.; Kirkland, A.I. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 676
72. Ravaine, S.; Fanucci, G.E.; Seip, C.T.; Adair, J.H.; Talham, D.R. *Langmuir* **1998**, 14, 708
73. Zhou, Y.; Wang, C.Y.; Zhu, Y.R.; Chen, Z.Y. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2310
74. Zhou, Y.; Li, X.G.; Wang, C.Y.; Zhu, Y.R.; Chen, Z.Y. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2310

75. Mathew,M.M.;Zheng,W.X.;Leibowitz,F.L.;Ly,N.K.;Zhong,C.J. *Langmuir*,**2000**,16,490
76. Jana N.R., Gearheart L.,Murphy C.J., *J.Phys.Chem.B*, **2001**, 105,4065
77. Jana N.R., Gearheart L.,Murphy C.J., *Chem.Mater.* **2001**, 18,1389
78. Ahmadi, T.S.; Wang, Z.L.; Green, T.C.; Henglein, A.; El-Sayed,M.A.;*Science* **1996** , 272,1924
79. Petroski, J.M.; Wang, Z.L.; Green, T.C; Henglein, A.; El-Sayed M.A.; *J.Phys. Chem.B* **1998**, 102,3316
80. Bradley,J.S.;Teschke,B.;Busser,W.;Maase,M.;Reetz,M.T. *J.Am.Chem.Soc.* **2000**,122,4631
81. Hardin,W. *Photonics Spectra* **1997**,94
82. Smith,H.I. *J.Vac.Sci.Technol.* **1994**,49
83. Broers,A.N.;Molzen,W.;Cuomo,J.;Wittels,N. *Appl.Phys.* **1976**,29,596
84. Schneider,J.E.;Baum,A.W.;Winograd,G.I.;Pease,R.F.W.;McCord,M.;Spicer,W.E.;Costello,K. A.;Aebi,V.W. *J.Vac.Sci.Technol.B* **1996**,14,3782
85. Hofmann,W.;Chen,L.Y.;Macdonald,N.C. *J.Vac.Sci.Technol.B* **1995**,13,2701
86. Beker,R.S.;Golovchenko,J.A.;Swartzentruber,B.S. *Nature* **1987**,325,419
87. Minne,S.C.;Manalis,S.R.;Atalar,A.;Quate,C.F. *Appl.Phys.Lett.***1996**,68,1247
88. Minne,S.C.;Manalis,S.R.;Atalar,A.;Quate,C.F. *Appl.Phys.Lett.***1995**,67,3918
89. Isaacs,L.;Chin,D.N.;Bowden,N.;Xia,Y.N.;Whitesides,G.M. In *Perspective in Supramolecular Chemistry*, Reinhoudt, D.N.,Ed.;John&Wiley:New York,1999
90. Pileni,M.P. *J.Phys.Chem.B* **2001**,105,3358
91. Motte,L.;Billoudet,F.;Pileni,M.P. *J.Phys.Chem.B* **1995**,99,16425
92. Murray,C.B.;Kagan,C.R.;Bawendi,M.G. *Science* **1995**,270,1335
93. Ohara,P.C.;Leff,D.V.;Heath,J.R.;Gelbart,W.M. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **1997**,36,1078
94. Brust,M.;Bethell,D.;Schiffrin,D.J.;Kieley,C. *Adv.Mater.* **1995**,9,797
95. Petit,C.;Taleb,A.;Pileni,M.P. *J.Phys.Chem.B* **1999**,103,1805
96. Nikoobakht,B.;Wang,Z.L.;El-Sayed,M.A. *J.Phys.Chem.B* **2000**,104 , 8635,
97. Pileni,M.P. *Supra.Sci.* **1998**,5,321
98. Pum,D.;Sleytr,U.B. *Nanotechnology.* **1999**,17,8
99. Liu,G.J. *Mater.Sci.Eng.C* **1999**,10,159
100. Zhu,N.;Cacouris,T.;Scarmozzino,R.;Osgood,R.M.Jr. *Appl.Phys.Lett.* **1991**,58,1178
101. Matsui,S.;Ochiai,Y. *Nanotechnology* **1996**,7,247
102. Cho,A.Y. *MRS Bull.* **1995**,21
103. Dolan,G.J. *Appl.Phys.Lett.* **1977**,31,337
104. Li,J.L.;Jia,J.F.;Liang,X.J.;Liu,X.;Wang,J.Z.;Xue,Q.K.; Li,Z.Q.;Tse,J.S.; Zhang,Z.Y.;Zhang,S.B. *Phys.Rev.Lett.* **2002**,88 , art. no. 066101 FEB 11
105. Teranishi,T.;Hosoe,M.;Miyake,M. *Adv.Mater.* **1997**,9,65
106. Trau,M.;Saville,D.A.;Aksay,I.A. *Science* **1996**,272,706
107. Trau,M.;Saville,D.A.;Aksay,I.A. *Langmuir* **1997**,13,6375

108. Plieth, W.; Dietz, H.; Sandmann, G.; Meixner, A.; Weber, M.; Moyer, P.; Schmidt, J. *Electrochim. Acta.*, **2001**, 47, 671
109. Liu H, Favier N K, Zach M P, Penner R M. *Electrochim. Acta.*, **2001**, 47, 671
110. Penner, R.M. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 8672
111. Gorer, S.; Penner, R.M. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 5750
112. Liu, H.; Penner, R.M. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 9131
113. Tsong, T.T. *Phys. Rev. B* **1991**, 44, 13703
114. Gratzake, U.; Simon, G. *Phys. Rev. B* **1995**, 52, 8535
115. Nyffenegge, R.M.; Penner, R.M. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1195
116. Song, J.Q.; Li, C.Z.; Chen, Y.; Chen, H.F.; Liu, Z.F.; *Appl. Phys. A* **1998**, 66, S715
117. Wong, T.M.H.; O'Shea, S.J.; McKinnon, A.W.; Welland, M.E. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 67, 786
118. Ulman, R.; Will, T.; Kolb, D.M. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 209, 238
119. Brust, M.; Etchenique, E.J.; Calvo, R.; Gordillo, G.J. *Chem. Commun.* **1996**, 1949
120. Ogawa, S.; Hu, K.; Fan, F.R.F.; Bard, A.J. *J. Phys. Chem.* **101**, 5707
121. Bandyopadhyay, K. Patil, V.; Vijayamohan, K.; Sastry, M. *Langmuir* **1997**, 13, 5244
122. Grabar, K.C.; Freeman, R.G.; Hommer, M.B.; Natan, M.J. *Anal. Chem.* **1995**, 67, 735
123. Taleb, A.; Petit, C.; Pileni, M.P. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 2214
124. Russier, V.; Pileni, M.P. *Surf. Sci.* **1999**, 425, 313
125. Otto, A.; Mrozek, I.; Grabhorn, H.; Akemann, W. *J. Phys. Condens. Matter* **1992**, 4, 1143
126. García-Vidal, F.J.; Pendry, J.B. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 1163
127. 朱梓华, 北京大学硕士论文, 2000
128. Legrand, J.; Petit, C.; Pileni, M.P. *J. Appl. Sci.* **2000**, 164, 186
129. Ngo, T.; Pileni, M.P. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 276
130. Taleb, A.; Silly, F.; Gusev, O.; Charra, F.; Pileni, M.P. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 119
131. Simon, U. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1487
132. Rimbart, A.J.; Ho, T.R.; Clarke, J. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 74, 4714
133. Feldheim, D.L.; Keating, C.D. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 1
134. Bezryadin, A.; Dekker, C.; Schmid, G. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 71, 1273
135. Green, S.J.; Stokes, J.J.; Hostetler, M.J.; Pietron, J.; Murray, R.W. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 2663
136. Hickey, S.G.; Riley, D.J. *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 3277
137. Park, S.; Yang, P.X.; Corredor, P.; Weaver, M.J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2428
138. Fleishmann, M.; Hendra, P.J.; McQuillan, A.J.; *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 26, 163
139. Jeanmaire, D.L.; Van Duyne, P.L.; *J. Electroanal. Chem.* **1977**, 84, 1
140. Albrecht, M.G.; Creighton, J.A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5215
141. Creighton, J.A.; Blatchford, C.G.; Albrecht, M.G.; *J. Chem. Soc. Faraday II* **1979**, 75, 790
142. 朱自莹, 顾仁敖, 陆天虹, *拉曼光谱在化学中的应用* 东北大学出版社 1998
143. Corset, J.; Aubard, J. *J. Raman Spectrosc.* **1998**, 29, 649
144. Chumanov, G.; Sokolov, K.; Gregory, B.W et al. *J. Phys. Chem.*, **1995**, 00, 9466

145. M.Kahl;E.Voges;S.Kostrewa;C.Viets;W.Hill *Sensors Actuators B* **1998**,51
146. Moskovits,M. *Rev.Mod.Phys.* **1985**,57,783
147. 王健, 北京大学博士论文, 1998
148. Kerker,M.;Wang,D.S.;Chew,H. *Appl.Opt.* **1990**,19,4159
149. Murray,C.A.; Allara,D.L. *J.Chem.Phys* **1982**,3,76
150. Cotton,T.M.;Uphaus,R.A. *J.Phys.Chem.***1986**,90,6071
151. Ye,Q.; Fang,J.X.;Sun,L. *J.Phys.Chem.B* **1997**,101,8221
152. Zou,S.Z;Weaver,M.J. *Anal.Chem.* **1998**,70,2387
153. Keating,C.D.;Kovaleski, K.K.;Natan, M.J. *J.Phys.Chem.B* **1998**,102,9414
154. Yu, H.Z.;Zhang, J.;Zhang, H.L.;Liu, Z.F. *Langmuir* **1999**,15,16
155. Gresillon, S.;Rivoal, J.C.;Gadenne, P.;Quelin, X.;Shalaev, V.;Sarychev, A. *Phys.Status Solid A* **1999**,175,337
156. Van Duyn, R.P. et al. *J.Vac.Sci.Technol.A* **1995**,13,1553
157. Gunnarsson,L.;Bjorneld,E.J.;Xu,H.;Petronis,S.;Kasemo,B.;Käll,M. *Appl.Phys.Lett.* **2001**,78,802

第二章 晶种法可控合成金纳米粒子

纳米尺度的金属粒子具有许多不同于体相金属的特性，如量子尺寸效应、小体积效应、表面效应等，在催化、光学、生命科学、纳电子学等许多领域有着广阔的应用前景^[1-3]。当前，以金属纳米粒子，尤其是 Au 纳米粒子，为基元构建各种纳米结构和器件得到广泛的研究^[4-6]。由于纳米粒子的性质与其尺寸密切相关，因此尺寸可控、单分散性好的合成方法对于纳米粒子的物性研究和应用研究具有重要意义。

迄今为止已有许多合成 Au 纳米粒子的方法^[7,8]，基本上都是以金氯酸或者金氯酸盐为 Au 源，在一定条件下用某种还原剂将其还原成 Au^0 。粒径控制合成的常用方法是在合成过程中加入如硫醇^[9,10] 等包裹剂，其中应用最广泛的是柠檬酸钠还原金氯酸^[8,11]，用这种方法合成 12~20nm 尺寸范围的粒子能够得到较为理想的结果，除了还原作用外，此间柠檬酸钠还充当包裹剂起到粒径控制的作用。晶种生长法也是一种重要的粒径控制合成方法^[8,12]，其原理可以简述如下：首先合成较小粒径的粒子，以其作为晶种，再使用一些特殊的还原剂如 H_2O_2 、 NH_2OH 等使其继续长大；这些还原剂在没有晶种存在的情况下很难很难将 $\text{Au}(\text{III})$ 还原成 Au 纳米粒子，因此可以通过调节晶种和所加金氯酸的比例来控制最终产物的粒径尺寸。

本章首先介绍了参照 Frens^[11]的制备方法用柠檬酸钠还原制备 Au 纳米粒子的实验结果，事实上，后文中的 Au 纳米粒子组装体系都是采用以此法合成的 Au 纳米粒子。然后，以柠檬酸钠还原制备的 Au 纳米粒子为晶种，我们探索了羟胺晶种法过程中非球形纳米粒子生成的影响因素，并以此为基础提出相应的反应机理。

第一节 柠檬酸钠法合成金纳米粒子

很早的时候就有人采用柠檬酸钠法还原金氯酸制备金溶胶^[13]，Turkevich 于 1951 年提出对该法的修正^[8]，并且系统地研究了反应温度、试剂浓度以及试剂用量对反应的影响。Frens 在 Turkevich 工作的基础上进一步完善了柠檬酸钠法^[11]，提出改变试剂的相对用量能够改变金属纳米粒子成核和生长的相对速率，从而达到调节成核数量并最终调节粒子粒径的目的。这种方法合成的粒子最小粒径为 12nm，其产物单分散性随粒径的增大而变差。一般来说此法适合于制备 12~20nm 粒径范围的 Au 纳米粒子，粒径相对标准偏差小于 10%，而且粒子形状规则，呈近似球形。

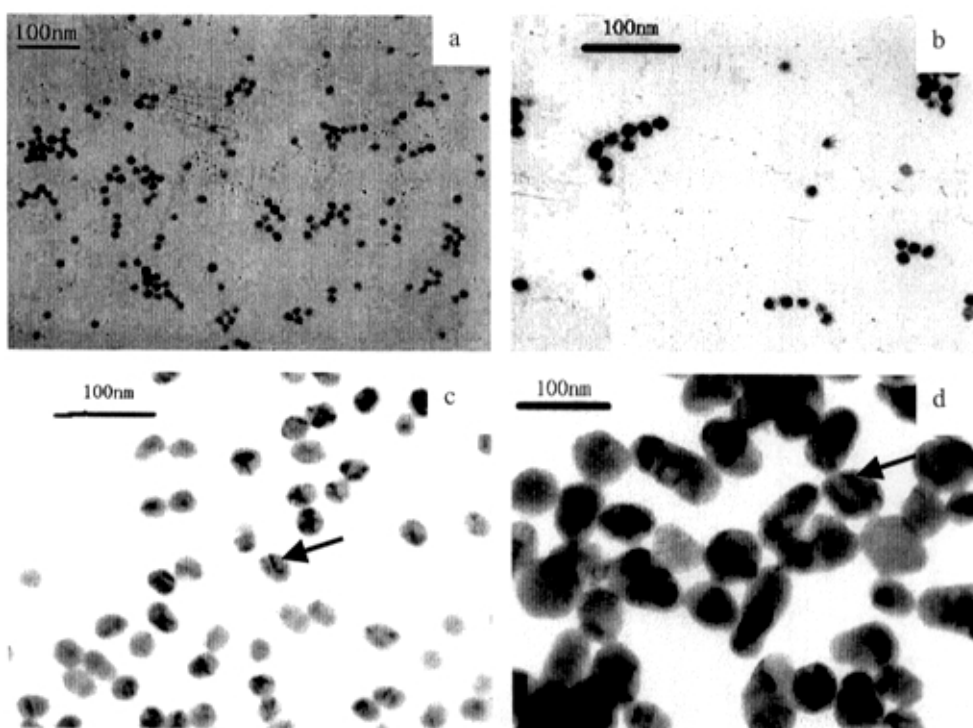


图 2-1 柠檬酸钠法合成的 Au 纳米粒子的 TEM 图片，其对应的平均粒径分别为 (a) 13.1nm，(b) 18.3nm，(c) 45.8nm，(d) 86.4nm，箭头所指处明显有衬度差异条纹存在。

图 2-1 为参考 Frens 法合成的 Au 纳米粒子的 TEM 图片，其中图 a, b, c, d 对应的平均粒径分别为 13.1nm, 18.3nm, 45.8nm, 86.4nm, 如表 2-1 所示。从 TEM 图片可以看出，在粒径较小(<20nm)时，Au 纳米粒子粒径均一，而且形貌规则；而在较大粒径(>40nm)时，粒子的单分散性变差，而且形貌也不规则，这些实验结果同文献的报道是一致的^[11]。对于 TEM 数据，通常统计大量的粒子能够获取粒子平均粒径、粒子粒径（相对）标准偏差等信息；而且由于纳米粒子形状不是完美的球形，一般用粒子偏心率（长轴尺寸：短轴尺寸）来表征纳米粒子的形状，并且粒径通常是指长轴的尺寸^[12]，表 2-1 列出了纳米粒子的粒径参数。

表 2-1 列出了纳米粒子的粒径参数

试剂用量		偏心率	平均粒径值
50ml 0.01% HAuCl ₄	1.75ml 1% Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O	1.1	13.1±1.0
50ml 0.01% HAuCl ₄	1.00ml 1% Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O	1.1	18.3±1.8
50ml 0.01% HAuCl ₄	0.50ml 1% Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O	1.3	45.8±6.1
50ml 0.01% HAuCl ₄	0.30ml 1% Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O	1.5	86.4±14.2

需要指出的是，TEM 图片只能给出粒子在二维方向轴的形貌，Natan 小组认为 Au 纳米粒子为扁长体形，倾向于选择具有最大接触面积的方式吸附在 TEM 铜网上，因而 Z 轴方向（垂直电子束方向）为短轴方向^[12]。通过倾斜电镜样品台，能够获得有关 Z 轴的尺寸信息，但这种方法得到的 Z 轴尺寸会有较大的系统误差，主要来源于样品台的倾斜程度不同导致物镜散焦、像散残余以及样品台高度的变化^[14]。

从图 2-1 中的 TEM 图片，尤其是 (c)、(d)，可以很明显看出有些粒子具有明显不同衬度的条纹，如箭头标示，这表明这些粒子为多孪晶粒子（Multiply Twinned Particles），衬度的差异表明相邻孪晶交界处存在应力形变或者缺陷^[15]。许多小组对于 Au 纳米粒子的结构利用 TEM、HREM、XRD 等实验手段作

了详细的分析，也报道了 Au 纳米粒子中既有单晶粒子存在，也有多晶粒子存在^[16, 17]。

图 2-2 为不同粒径的金溶胶的 UV-vis 吸收光谱。纳米粒子的光吸收来源于

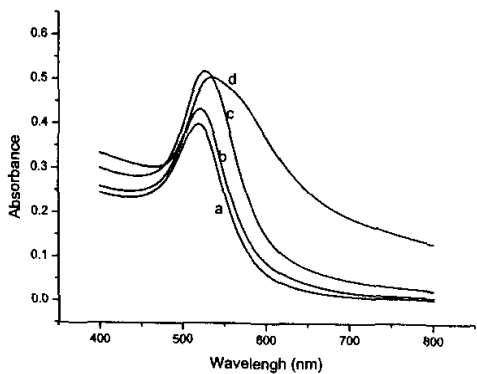


图 2-2 不同粒径金溶胶的 UV-vis 图，其对应的平均粒径分别为(a) 13.1nm, (b)18.3nm, (c) 45.8nm, (d) 86.4nm

导带电子与电磁场之间相互作用造成的共振，通常称为等离子共振^[18]。需要指出的是，只有纳米粒子才具有这种等离子共振效应，单个原子和体相金属都没有这种特性。Mie 于 1908 年通过解析 Maxell 方程提出球状粒子光散射理论，系统地描述了金溶胶的颜色同粒子平均粒径之间的关系

^[19]，Gans 于 1912 年将 Mie 理论拓展至非球形粒子。UV-vis 也是金属纳米粒子形貌的重要表征手段，吸收峰位以及半峰宽可以近似表征纳米粒子的粒径、粒径分布以及粒子形状^[20]。对于金溶胶，其形貌与 UV-vis 之间关系的研究有着丰富的文献报道^[16, 21]。

表 2-2 列出了对应图 2-2 的峰位和半峰宽。显然，随着粒径的增大，吸收峰位逐渐增大即红移，半峰宽也逐渐增大，这同理论的预计是吻合的，同其他小组的实验数据也是一致的^[16, 21]。吸收强度也在随粒径而逐渐增大，这是因为吸收截面（摩尔吸收系数）随着粒子粒径增大而增大。

表 2-2 列出了对应图 2-2 的峰位和半峰宽。

平均粒径	13.1nm	18.3nm	45.8nm	86.4nm
吸收峰位	519nm	520nm	531nm	535nm
半峰宽	60nm	75nm	90nm	110nm

本节参照 Frens 法用柠檬酸钠法合成了一系列不同尺寸的 Au 纳米粒子，并用 TEM 和 UV-vis 产物粒子进行了表征。结果显示粒径较小(<20nm)时，粒子

具有良好的单分散性和规则的类球形；而随着粒径增大，粒子的单分散性以及形状都趋于不理想，实验结果同文献报道以及理论预计都是吻合的。

第二节 晶种法合成中非球形粒子产生的影响因素

1925 年, Zsigmondy 提出首先用柠檬酸钠法制备金溶胶作为晶种^[22], 然后用 NH_2OH 在晶种表面还原 HAuCl_4 使得晶种长大, 这是因为在酸性条件以及清洁的反应体系中, NH_2OH 难以单独将 HAuCl_4 还原成 Au 纳米粒子, 但在晶种表面还原反应进行很快。Turkevich 等人对此反应的动力学做了深入系统的研究^[8], 提出对于晶种、 NH_2OH 、 HAuCl_4 以及 OH^- 的反应级数都是一级, 其中晶种是指晶种所含的单质原子总数。晶种法的显著优点是将成核和生长过程分开, 通过调节成核过程和生长过程的所加试剂量, 能够控制粒子的最终粒径。

晶种法的机理可以描述如下文: 对于金属盐还原成金属纳米粒子的过程, 首先是一部分金属离子被还原成单质原子, 然后这些单质原子聚集成簇作为成核中心继续长大。Belloni^[23]和 Henglein^[24]等人通过研究指出金属离子的还原电位与原子簇尺寸有关, 当被还原成游离态的单个原子时电位很负, 随着原子簇的增大, 金属离子在其表面的还原电位逐渐增大接近体相金属的还原电位。例如, $\text{Au(III)/Au}_{\text{metal(aqueous)}}$ 的还原电位为 +1.5V(vs NHE), 下标 metal 表示还原态为体相金属, 而 $\text{Au(III)/Au}_{\text{atom(aqueous)}}$ 的还原电位为 -1.5V(vs NHE), 下标 atom 表示还原态为单个原子, 显然 $\text{Au(III)/Au}_{\text{cluster(aqueous)}}$ 的还原电位应该介于二者之间, 下标 cluster 表示还原态为原子簇。而 NH_2OH 的还原电位为 -0.4V(vs NHE), 因而 NH_2OH 难以还原 HAuCl_4 成新核, 而只能在晶种 Au 纳米粒子表面进行还原反应。

1998 年以来, Natan 小组重新对晶种法制备金溶胶进行了研究^[12, 25], 用 $\text{NH}_2\text{OH HCl}$ 作为还原剂, 以 Frens 法合成的 12nm 粒子作为晶种, 得到了 30~

100nm 粒径可控、偏心度较为理想的 Au 纳米粒子，但产物中还有一些棒状甚至盘形粒子，这些非球形粒子不易于分离，给进一步的实验带来麻烦。Jana 小组改用抗坏血酸作为还原剂，其产物中也有部分非球形粒子存在^[26-28]。显然，非球形粒子的存在为 Au 纳米粒子的物性研究和应用研究带来了困难。

然而，对于化学还原法使得晶种长大过程中非球形粒子的产生原因及其消除，研究并不是很多，至今没人给出令人信服的解释。Natan 小组推测可能是因为反应物向晶种表面不同部位传输扩散差异或者是因为有些晶种的表面性质特殊而造成晶种的一端生长速率大于另外两端^[12, 25]；Jana 小组发现还原剂加入的速度对非球形粒子的产生有影响^[28]，快速滴加有助于抑制非球形粒子，他们参考 El-Sayed 小组^[29]对不同形状 Pt 粒子形成的机理解释，认为有两个原因：1) 粒子在不同晶面的生长速度不一致；2) 粒子生长同反应离子对粒子表面的覆盖行为之间的竞争¹；这些解释都没有充足的证据加以证明。他们还发现在反应体系中加入一些 Ag^+ 离子，可以抑制非球形粒子的产生，但显然这样不可避免地引入了 Ag 杂质，使得纳米粒子性质难以确定。

基于此，我们希望能够揭示非球形粒子产生的机理，一方面可以据此抑制非球形粒子的产生，另一方面也有可能寻找到 Au 纳米粒子形状控制合成方法。首先我们探讨了试剂相对用量、试剂加样顺序、以及柠檬酸钠等影响因素对于非球形粒子产生的影响。

2.2.1 试剂比例对反应产物形貌的影响

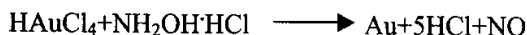
此处主要考察了 NH_2OH 和 HAuCl_4 的相对用量对于反应产物形貌的影响。实验过程中所用晶种为参照 Frens 法合成的纳米粒子，TEM 表征得出其平均粒径为 13.1nm。从柠檬酸钠法合成的金溶胶中直接量取晶种，以下均以体积来标识晶种用量。

需要指出的是，如无特殊说明，以下实验中反应体系均要求加水稀释使得 Au 元素的含量为 0.01%（质量百分比）。

2.2.1.1 NH_2OH 用量对反应产物形貌的影响

首先考察了 NH_2OH 用量对于反应产物形貌的影响，保持晶种（3.2ml 柠檬

酸钠法金溶胶) 和 HAuCl_4 (4.7ml 1% HAuCl_4 溶液) 用量不变, 仅仅改变 NH_2OH (x ml 25mmol/l 溶液) 的用量。充分反应时, NH_2OH 与 HAuCl_4 化学计量比应该为 1: 1^[8], 反应式如下:



实验过程中, NH_2OH 加入量以 HAuCl_4 的量作为计量基准, 即固定 HAuCl_4 用量, 以二者用量的摩尔比来表征 NH_2OH 用量, 后文中类似实验同。

图 2-3 为不同的 NH_2OH 用量时, 所合成金溶胶的 UV-vis 图谱, 图中标示已将 NH_2OH 用量转换成与 HAuCl_4 的相对摩尔比例。球状纳米粒子和棒状纳

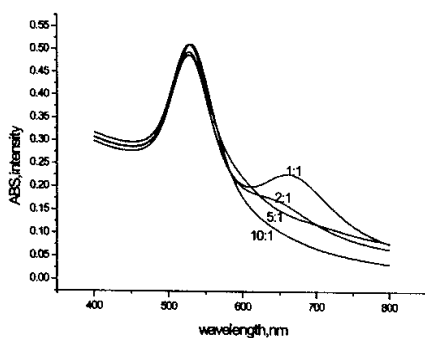


图 2-3 不同 NH_2OH 用量条件下制备的 Au 纳米粒子的 UV-vis 图, 图中标示为 HAuCl_4 的量为基准计量 NH_2OH 用量, 即 NH_2OH 与的 HAuCl_4 摩尔比例

米粒子横截方向的表面等离子共振吸收均在 530 nm 附近, 而 600~700nm 的吸收来自于棒状纳米粒子长轴方向的等离子体共振以及盘状纳米粒子的等离子共振^[16, 18, 26, 30]。图示表明, 随着 NH_2OH 用量的增加, 600~700nm 区间吸收峰位也逐渐兰移, 按照纳米粒子等离子体振动吸收峰随尺寸变化的规律^[18, 30], 这表明棒状纳米粒子长径比逐渐减小, 也表明盘状粒子的尺寸

减小; 同时, 该波长区间的吸收峰强度也逐渐减小, 表明非球形纳米粒子的含量在逐渐降低。

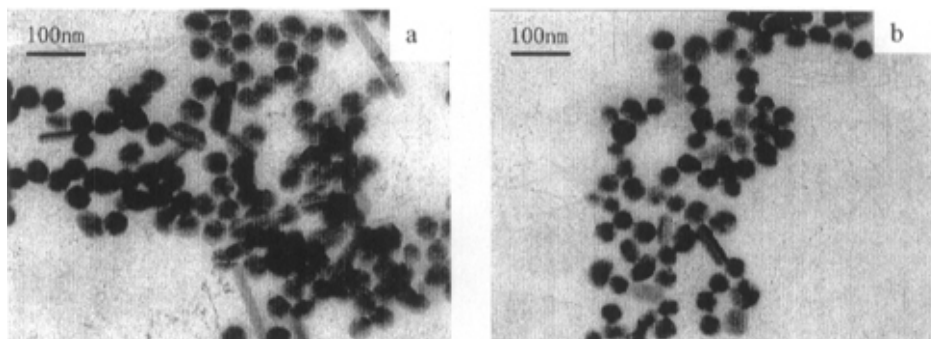


图 2-4. NH_2OH 与的 HAuCl_4 摩尔比例不同的条件下制备的金纳米粒子的 TEM 图片。
a, NH_2OH 与的 HAuCl_4 摩尔比例=1:1; b, NH_2OH 与的 HAuCl_4 摩尔比例=10:1.

图 2-4 是产物粒子的 TEM 图，分别来自于 NH_2OH 与 HAuCl_4 的摩尔比例为 1:1 和 10:1 时的实验结果。从 TEM 图上也可以看出 NH_2OH 用量增加，产物粒子的形貌有显著变化，一方面非球形粒子明显减少，另一方面非球形粒子的尺寸也明显降低，这同图 2-3 中对应的 UV-vis 谱图结果是一致的。

由以上实验结果，可以得出结论： NH_2OH 用量的增加有利于抑制非球形粒子的产生。

2.2.1.2 HAuCl_4 用量对反应产物形貌的影响

接下来考察了 HAuCl_4 用量对于反应产物形貌的影响，保持晶种（3.2ml Frens 法金溶胶）和 NH_2OH （0.47ml 25mmol/l NH_2OH 溶液）用量不变，仅仅改变 HAuCl_4 （ x ml 1% HAuCl_4 溶液）的用量。 HAuCl_4 加入量以 NH_2OH 的量作为计量基准(涵义同上)，因为 HAuCl_4 过量，沉积的 Au 量以 NH_2OH 用量为参考。

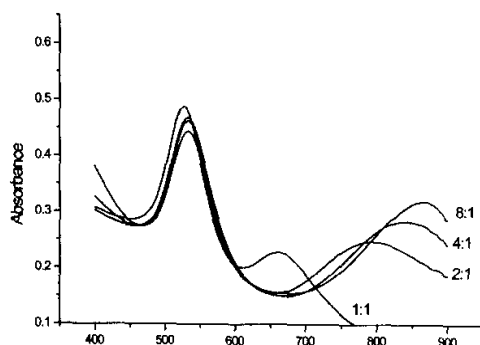


图 2-5 HAuCl_4 用量不同条件下制备的金溶胶的 UV-vis 图，图中标示表示以 NH_2OH 的量为参照计量 HAuCl_4 用量即 HAuCl_4 与 NH_2OH 的摩尔比例

图 2-5 为不同的 HAuCl_4 用量时，所合成金溶胶的 UV-vis 图谱，图中标示已将 HAuCl_4 用量转换成与 NH_2OH 的相对摩尔比例，吸收峰的归属如前文所述。显然， HAuCl_4 用量的增加使得位于长波区间的等离子体共振吸收峰位逐步红移， HAuCl_4 用量增加 8 倍，相应吸收峰位从 670nm 附近移至 860nm 附近处；

同时，其强度也有显著增加。这表明非球形纳米粒子的尺寸依次增大，其相对含量也依次增加。

由以上实验结果，可以得出结论： HAuCl_4 用量的增加有利于促进非球形粒子的生成。

2.2.1.3 晶种用量对反应产物形貌的影响

晶种的用量对于反应产物的形貌也是有影响的, Jana 小组发现晶种量较多时,有利于在晶种表面还原 HAuCl_4 而不是生成新核,因此产物粒子的形貌比较均一^[28]。也正是因为这个原因, Turkevich 提出合成较大粒径的粒子时,应当选择 step-by-step 方式进行生长^[8],这种思想在晶种合成法中得到广泛的认可和应用。

实验过程中我们还发现晶种的用量对于非球形粒子的产生也有一定影响。一般来说,晶种所用越多,则抑制非球形粒子产生所需要的 NH_2OH 用量也就越多。在由晶种粒子长大 1.5 倍以及 2.5 倍的实验中,前者实验中晶种使用量为 15ml,后者实验中晶种使用量为 3.2ml,图 2-6 列出了对应实验结果的 TEM 图。在前者实验中,即使在 NH_2OH 用量为 HAuCl_4 用量的 15 倍时,仍然能够看到明显的长径比约为 2 左右的棒状粒子,如图 2-6a 中箭头所指,在 NH_2OH

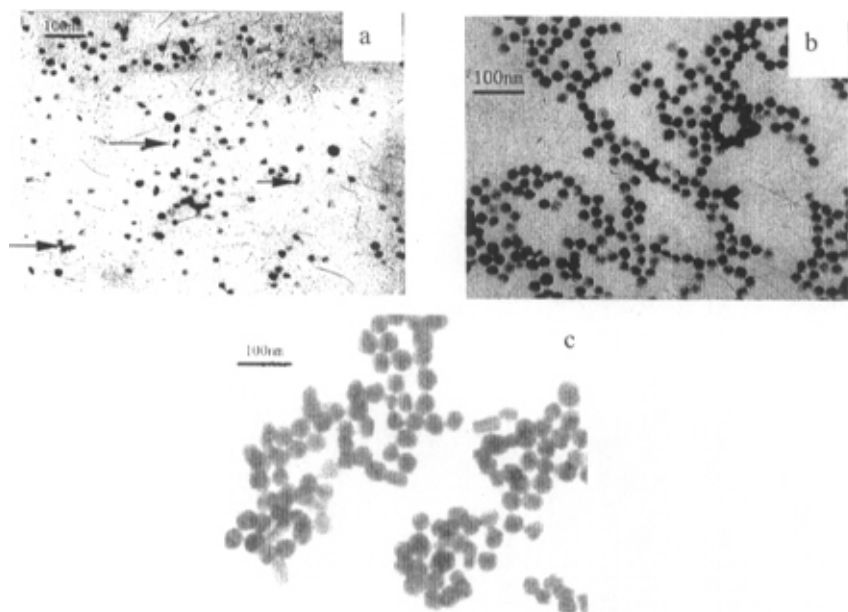


图 2-6. 晶种用量不同条件下纳米粒子产物的 TEM 图。a, 晶种量 15ml, NH_2OH 用量为 HAuCl_4 用量的 15 倍; b, 晶种量 15ml, NH_2OH 用量为 HAuCl_4 用量的 30 倍; c, 晶种量 3.2ml, NH_2OH 用量为 HAuCl_4 用量的 3 倍 NH_2OH 与 HAuCl_4 , 图 a 中箭头所指为棒状粒子。

用量为 HAuCl_4 用量的 30 倍时, 棒状粒子完全消失, 如图 2-6b; 在后者实验中 NH_2OH 用量只为 HAuCl_4 用量的 3 倍左右, 产物中棒状粒子的数目及长径比就已经比较小了, 如图 2-6c。需要指出的时, 在晶种为 3.2ml 的实验中, 没有发现现象文献报道的小于晶种平均粒径的粒子^[28], 这表明没有新核的生成, 这可能归因于 NH_2OH 还原能力较弱。

以上考察了三种反应试剂对于产物粒子形貌的影响作用, NH_2OH 与 HAuCl_4 的用量变化可以归结为 NH_2OH 与 HAuCl_4 相对用量的变化, 而晶种用量对于产物粒子形貌的影响事实上是反应在 NH_2OH 与 HAuCl_4 相对用量上。因此, 实验结果表明的是, NH_2OH 与 HAuCl_4 的相对用量 ($\text{NH}_2\text{OH} : \text{HAuCl}_4$) 对于非球形粒子的生成具有重要的影响作用, 相对用量较高时非球形粒子不易产生, 而相对用量较低时, 非球形粒子含量显著增大。

后文中将提到, 其他的一些实验条件也是非球形粒子的影响因素例如加样顺序和进样速度, 因此在操作以上实验时应当注意严格控制其他各种反应条件的一致。

2.2.2 试剂加样方式对反应产物形貌的影响

朱梓华在用 NH_2OH 晶种法制备大粒径 Au 纳米粒子时^[31], 观察到试剂的加入顺序对产物形貌有一定影响, 发现后加 NH_2OH 引发反应制备的 110nm Au 纳米粒子表面比较光滑, 而后加 HAuCl_4 引发反应制备的 110nm Au 纳米粒子表面有许多突起。Jana 小组发现在具有足够晶种条件下^[28], 快速加入还原剂 (一次性快速加入) 相对慢速滴加还原剂 (10ml/min) 来说, 更不易于产生非球形粒子。本部分内容主要是考察了加样方式对于非球形粒子生成的影响作用, 首先考察了试剂加入顺序对反应产物形貌的影响, 这种影响的显著程度是同试剂的相对用量有关的; 然后考察了试剂的滴加方式, 快速滴加以及慢速滴加, 对于产物粒子形貌的影响。

实验过程中, 各个实验中试剂所用量是一致的。

2.2.2.1 试剂加样顺序对反应产物形貌的影响

图 2-7 表示试剂不同加入顺序时纳米粒子产物的 UV-vis 吸收的影响, 其中

a 代表的加样顺序是：先将晶种同 NH_2OH 混合，再加 HAuCl_4 引发反应；b 代表的加样顺序是：先将晶种同 HAuCl_4 混合，再加 NH_2OH 引发反应；c 代表的加样顺序是：先将 HAuCl_4 同 NH_2OH 混合，再加晶种引发反应；A、B 表示 NH_2OH 与 HAuCl_4 相对用量不同的条件下，加样顺序对产物粒子 UV-vis 吸收的影响，保持晶种（3.2ml Frens 法金溶胶）和 HAuCl_4 （4.7ml 1% HAuCl_4 溶液）用量不变，改变 NH_2OH （x ml 25 mmol/l）的用量。A 图中 NH_2OH 与

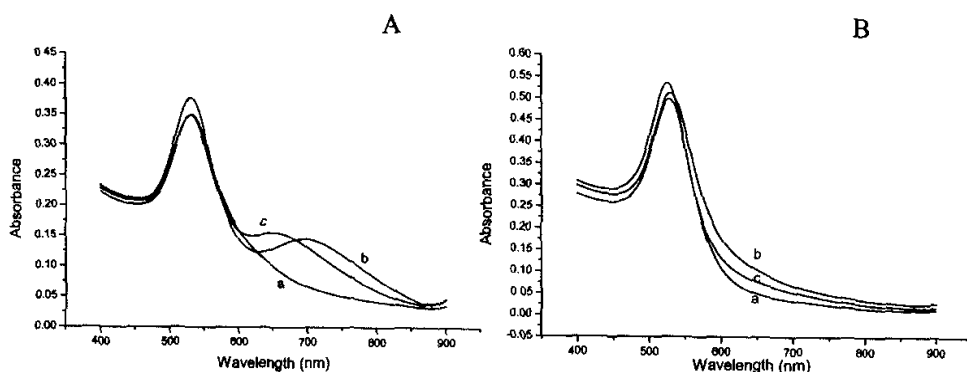


图 2-7. NH_2OH 与 HAuCl_4 的相对用量不同时，试剂不同加入顺序条件下纳米粒子产物的 UV-vis 吸收谱图。a，先将晶种同 NH_2OH 混合，再加 HAuCl_4 ；b，先将晶种同 HAuCl_4 混合，再加 NH_2OH ；c，先将 HAuCl_4 同 NH_2OH 混合，再加晶种。A： NH_2OH 与 HAuCl_4 的相对用量为 3：1，B： NH_2OH 与 HAuCl_4 的相对用量为 10：1

HAuCl_4 的相对用量是 NH_2OH ： $\text{HAuCl}_4 = 3$ ：1，B 图中 NH_2OH 与 HAuCl_4 的相对用量是 NH_2OH ： $\text{HAuCl}_4 = 10$ ：1。

从图 2-7A 中可以看出，试剂加入顺序对产物粒子的 UV-vis 有着明显影响。A 图中显示，采用加样顺序 a 时，即后加 HAuCl_4 ，合成的金溶胶（样品 a）在长波区域没有明显的等离子振动吸收峰出现；采用加样顺序 b 时，即后加 NH_2OH ，金溶胶（样品 b）在 $\sim 700\text{nm}$ 处出现吸收峰，表明有明显的非球形粒子存在；采用加样顺序 c 时，即后加晶种，金溶胶（样品 c）的非球形粒子等离子振动吸收峰位明显变化至 $\sim 650\text{nm}$ 处，表明样品 c 中的非球形粒子尺寸相对样品 b 要小。显然，各个样品中非球形粒子的含量次序依次应该是加样顺序 $a <$ 加样顺序 $c <$ 加样顺序 b。试剂加入顺序的影响作用同 NH_2OH 与 HAuCl_4 相对用量有关，当 NH_2OH 的用量增加到为 HAuCl_4 用量的 10 倍以上时，试剂加入顺

序的影响作用不是非常明显。从图 2-7B 可以看出,不同相对加入顺序的产物的 UV-vis 吸收曲线均在长波区域没有观察到明显的等离子振动吸收峰出现,但能够看出 600nm~700nm 的吸收强度还是有区别的,其变化趋势同 A 图中一致,依次是加样顺序 a<加样顺序 c<加样顺序 b,这表明产物还是存在一定的非球形粒子,而且各样品中非球形粒子的含量依次是加样顺序 a<加样顺序 c<加样顺序 b,只不过其 UV-vis 吸收被背景掩盖。

图 2-8 为图 2-7A-a, b, c 产物粒子的 TEM 图。从图上可以看出,样品 a 的粒子形状规则,只有少量的非球形粒子的存在(如图 2-7a 中箭头所标示),而且其尺寸也小于样品 b, c 中的非球形粒子;在样品 b, c 中,除了和样品 a 相同的球形粒子外,还有呈现出棒状、三方以及六方等轮廓形状的非球形粒子。从图 2-8b 和图 2-8c 中也可以粗略看出,样品 b 中的非球形粒子的尺寸略大于样品 c,这些结果同图 2-7A 中得到的结果是一致的。

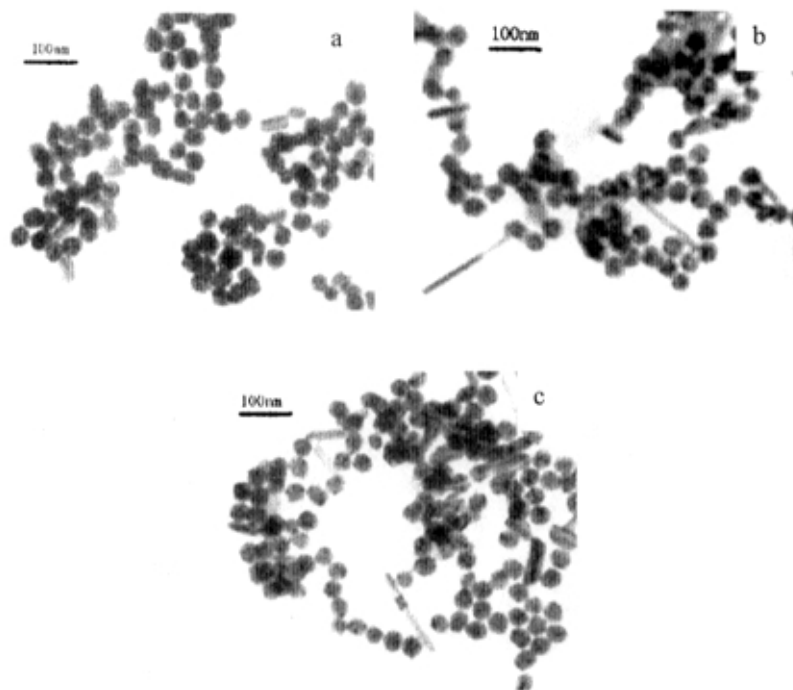


图 2-8 不同加样顺序时产物粒子的 TEM 图。a, 先将晶种同 NH_2OH 混合, 再加 HAuCl_4 ; b, 先将晶种同 HAuCl_4 混合, 再加 NH_2OH ; c, 先将 HAuCl_4 同 NH_2OH 混合, 再加晶种

由实验结果可以得出以下初步结论：试剂的加入顺序对于产物粒子的形貌也是有一定影响的，后加 HAuCl_4 有利于抑制非球形粒子的产生，而后加 NH_2OH 则会产生较多量的非球形粒子，后加晶种的结果介于二者之间。加样顺序的影响作用同 NH_2OH 与 HAuCl_4 相对用量有关， NH_2OH 用量越多，加样顺序的影响作用越不显著。

2.2.2.2 试剂滴加速度对反应产物形貌的影响

参照 Jana 小组的工作^[28]，考察了还原剂 NH_2OH 滴加速度对于产物形貌的影响，主要采用了两种滴样方式：慢速加入（速率 $<2\text{ml/min}$ ）以及一次性快速加入。实验中，保持晶种（3.2ml Frens 法金溶胶）和 HAuCl_4 （4.7ml 1% HAuCl_4 溶液）用量不变， NH_2OH 与 HAuCl_4 的摩尔比例为 1: 1，改变 NH_2OH （x ml 25mmol/l）的滴加方式。

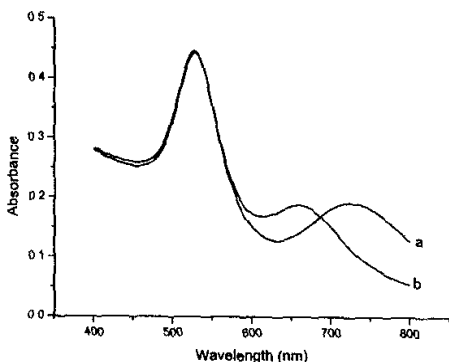


图 2-9 不同 NH_2OH 加入速度条件下制备的金溶胶的 UV-vis 图。a)慢速加入（速率 $<2\text{ml/min}$ ）；b)一次性快速加入

图 2-9 为采用两种不同方式加入 NH_2OH 条件下制备的金溶胶的 UV-vis 吸收谱图。从图上可以看出，慢速滴加时长波区域的等离子体共振吸收峰位约为 830nm 左右，而快速加入时对应的峰位约为 760nm 左右，如前所述，长波区域的吸收峰位红移表明了非球形粒子的尺寸增大以及含量增多。

图 2-10 为相应产物粒子的 TEM 图片。尽管本实验中滴加速度造成的差异没有 Jana 小组的结果那么显著，但从图片中仍可以看出，缓慢滴加方式的产物中棒状粒子要长于快速滴加方式的产物中棒状粒子，这同 Jana 小组的结论是一致的。事实上，逐滴加入 NH_2OH 同一次性加入 NH_2OH 的区别就在于反应过程中 NH_2OH 与 HAuCl_4 相对用量不同，前者加入方式使得反应过程中 NH_2OH 与 HAuCl_4 相对用量总是要大于后者。显然，实验结果同前文中的 NH_2OH 用量对于反应产物的影响结果是一致的。

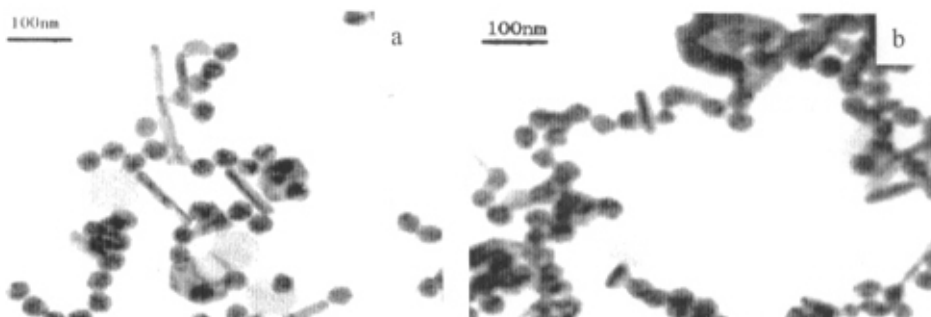


图 2-9 不同 NH_2OH 加入速度条件下制备的金溶胶的 UV-vis 图, a) 慢速加入 (速率 $< 2\text{ml/min}$); b) 一次性快速加入

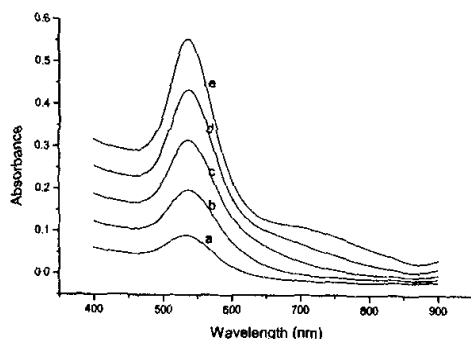


图 2-11 分批等量加入 NH_2OH 过程中的金溶胶的 UV-vis 图, a,b,c,d,e 分别表示体系中已加入 NH_2OH 总量为 20%, 40%, 60%, 80%, 100% 即 HAuCl_4 与 NH_2OH 的摩尔比例

图 2-11 为将 NH_2OH 分成 5 等份依次加入, 每次加入还原剂后金溶胶的 UV-vis 谱图。从图上可以看出, 金溶胶在长波区间的吸收随着 NH_2OH 的加入量增加而增大, 同时其吸收峰位也有红移的趋势, 表明非球形粒子的尺寸及含量均在增大。

对于 HAuCl_4 加样方式对反应产物形貌的影响也进行了考察,

同样采用一次性加入和逐滴加入方式。用 UV-vis 对产物粒子进行表征, 从 UV-vis 结果看来, 采用逐滴加入方式的产物粒子中非球形粒子含量要少于采用一次性加入方式的产物。

2.2.3 柠檬酸钠对反应产物形貌的影响

Jana 小组发现添加适量的 $\text{Ag}^{+[28]}$, 可以抑制非球形粒子的生成, 我们则发现加入适量的柠檬酸钠也能够抑制非球形粒子的生成。需要指出的是, 由于同样条件下柠檬酸钠还原 HAuCl_4 的反应非常缓慢^[6, 32], 因此可以忽略柠檬酸钠的还原作用; 而且因为柠檬酸钠可包裹在 Au 纳米粒子表面, 增强其稳定性, 因此不会导致 Au 纳米粒子的聚沉。

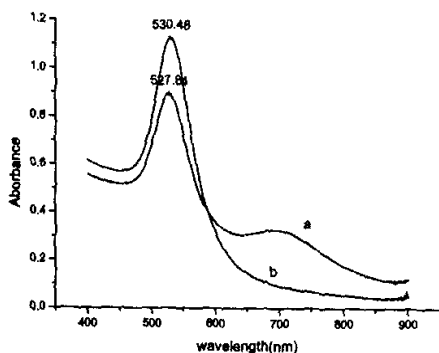


图 2-12 (a)不加柠檬酸钠和(b)加柠檬酸钠时纳米粒子的 UV-vis 图谱

图 2-12 为加入柠檬酸钠的产物纳米粒子以及同样条件下不加柠檬酸钠的产物纳米粒子的 UV-vis 图谱。图 2-13 为加入柠檬酸钠的产物纳米粒子以及同样条件下不加柠檬酸钠的产物纳米粒子的 TEM 图。在没有柠檬酸钠的反应体系，其产物在 600~700nm 出现有吸收峰位，表明其

中含有相当量的非球形粒子；而加有柠檬酸钠的反应体系产物，其在 600~700nm 处的等离子振动吸收峰消失，这表明非球形粒子含量显著减少。同时还可以观察到加有柠檬酸钠的反应体系产物在~530nm 处的吸收峰强度有明显增强，吸收峰强增加可能有两个原因，其一是粒子粒径的增大，使得散射截面增大而使吸收强度增加，其二是粒子浓度增加而使得吸收强度增加。因为柠檬酸钠的加入，提高了反应体系的 pH 值，而在中性或者碱性条件下 NH_2OH 是可以单独将 HAuCl_4 还原成新核^[8]，这样就有可能导致在反应体系中 Au 纳米粒子数

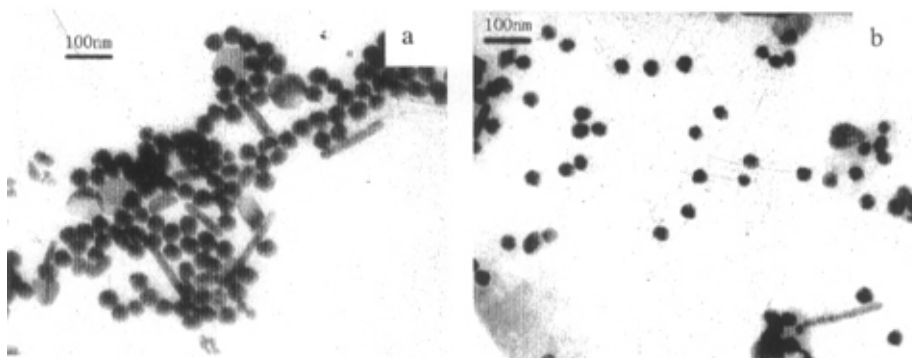


图 2-13 (a)不加柠檬酸钠和(b)加柠檬酸钠时纳米粒子的 TEM 图

量的增加。如果有新核生成，应该能够观察到小于晶种粒径的小粒子，但是从图 2-13b 中没有观察到明显的小粒子存在，显然本实验条件下没有明显的新核生成，因此吸收峰强度的增加主要是来源于粒子粒径的增加。图 2-12 中吸收峰位的增大也确证了粒子粒径的增加。

柠檬酸钠的加入是不能太多的, 加入过多的柠檬酸钠会发现大量的的小粒子存在, 这表明有新核生成, 其原因如前文分析。在我们的实验中, 比较理想的柠檬酸钠浓度是 $4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 。

通过以上的实验结果, 可以得出以下结论:

- 增加 HAuCl_4 的量促进非球形粒子的生成
- 增加 NH_2OH 的量有利于抑制非球形粒子的生成
- 晶种越多, 抑制非球形粒子生成所需的 NH_2OH 也越多
- 后加入 HAuCl_4 引发反应有利于抑制非球形粒子的生成
- 后加入 NH_2OH 引发反应有利于抑制非球形粒子的生成
- 快速滴加 NH_2OH 有利于抑制非球形粒子的生成
- 逐步滴加 HAuCl_4 有利于抑制非球形粒子的生成
- 添加适量的柠檬酸钠的量可以抑制非球形粒子的生成

从这些实验结果出发, 在下文中对反应机理进行了推导, 阐述了非球形纳米粒子的产生机理, 并用机理对前文中的实验结果进行了解释。

第三节 非球形粒子产生的机理

尽管自 Faraday 起, 人们就开始对纳米粒子的合成方法及其机理开始了研究, 但是一直到今天纳米粒子的成核以及生长机理仍然是这个领域最具挑战的研究方向^[33]。尤其是对于纳米粒子的形状控制合成, 无论是合成方法以及机理研究, 迄今为止的报道都非常有限, 而且常常互有出入。

许多小组报道在酸性条件下, 有利于促进盘状 Au 纳米粒子的生成, 这可能是因为 H^+ 吸附在 $\{111\}$ 晶面阻碍了在 $\{111\}$ 法线方向的生长^[16, 17], 也有认为盘状粒子的形成来源于晶种粒子的团聚^[34]。Edwards 小组在 PVP 存在的条件下, 得到了盘形的 Cu 纳米粒子, 他们认为可能是因为生成了稳定的 Cu(I) 化合物中

间体导致反应速度减慢以及高聚物的交联阻碍了反应试剂向{111}的扩散^[17]。El-sayed 小组改变包裹剂聚丙烯酸钠与 PtCl_4^{2-} 的摩尔比例, 分别得到了立方形粒子和四面体粒子, 他们将此归结为在{111}晶面上包裹剂的包裹作用以及 H_2 对 PtCl_4^{2-} 还原作用之间的竞争^[29, 35]。Chen 小组在 PVA 以及 PEG 条件下用光解还原 HAuCl_4 得到了盘状或者梭形纳米粒子, 粒子的形状同金属离子浓度、辐射强度与时间、高聚物种类及浓度等因素有关^[36]。

对于化学还原法使得晶种长大过程中非球形粒子的产生原因, Natan 小组推测可能是因为反应物向晶种表面不同部位传输扩散差异或者是因为有些晶种的表面性质特殊而造成晶种的一端生长速率大于另外两端^[12, 25]。Jana 小组^[28]引用 El-Sayed 小组^[29]对不同形状 Pt 粒子形成的机理解释, 认为非球形粒子的产生有两个原因: 1) 粒子在不同晶面的生长速度不一致; 2) 粒子生长同反应离子对粒子表面的覆盖行为之间的竞争。

本节在前文以及文献的基础上, 探讨了羟胺晶种法合成过程中非球形纳米粒子的形成机理。

根据上文中列出的实验结果, 我们提出非球形纳米粒子的形成机理如下:

- ◆ 快速还原反应倾向于生成球形粒子
- ◆ 非球形粒子来源于晶种粒子的团聚
 - 晶种粒子在一维方向的团聚产生棒状粒子
 - 晶种粒子在二维方向的团聚产生盘状粒子
- ◆ 晶种粒子的团聚是由于 AuCl_4^- 取代吸附在表面的柠檬酸根所致
- ◆ 在纳米粒子表面还原 AuCl_4^- 的速率同吸附 AuCl_4^- 的速率之间的竞争决定了非球形粒子产生的几率

对于纳米粒子来说, 十面体 (decahedral) 以及二十面体 (icosahedral) 的多孪晶体 (Multiply twinned particles or MTPs) 是总表面能最低的^[28], 考虑到表面能 (surface energy) 比应力能 (detrimental strain energy) 对纳米粒子的形状起到更大的影响作用^[14], 因此通常 Au 纳米粒子总是以十面体以及二十面体多孪晶体, 如下图示意。用 TEM 观察, 这种形状的粒子呈球状, 这就是为什么通常合成的 Au 纳米粒子在 TEM 下观察为球形的原因。

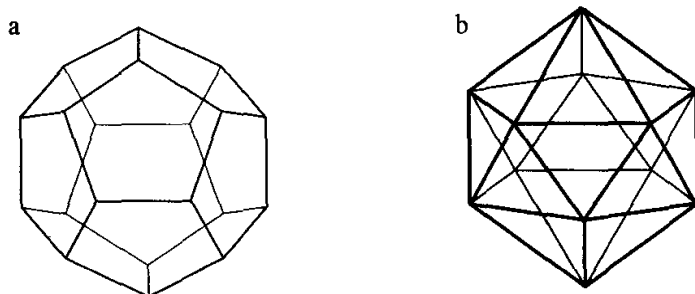
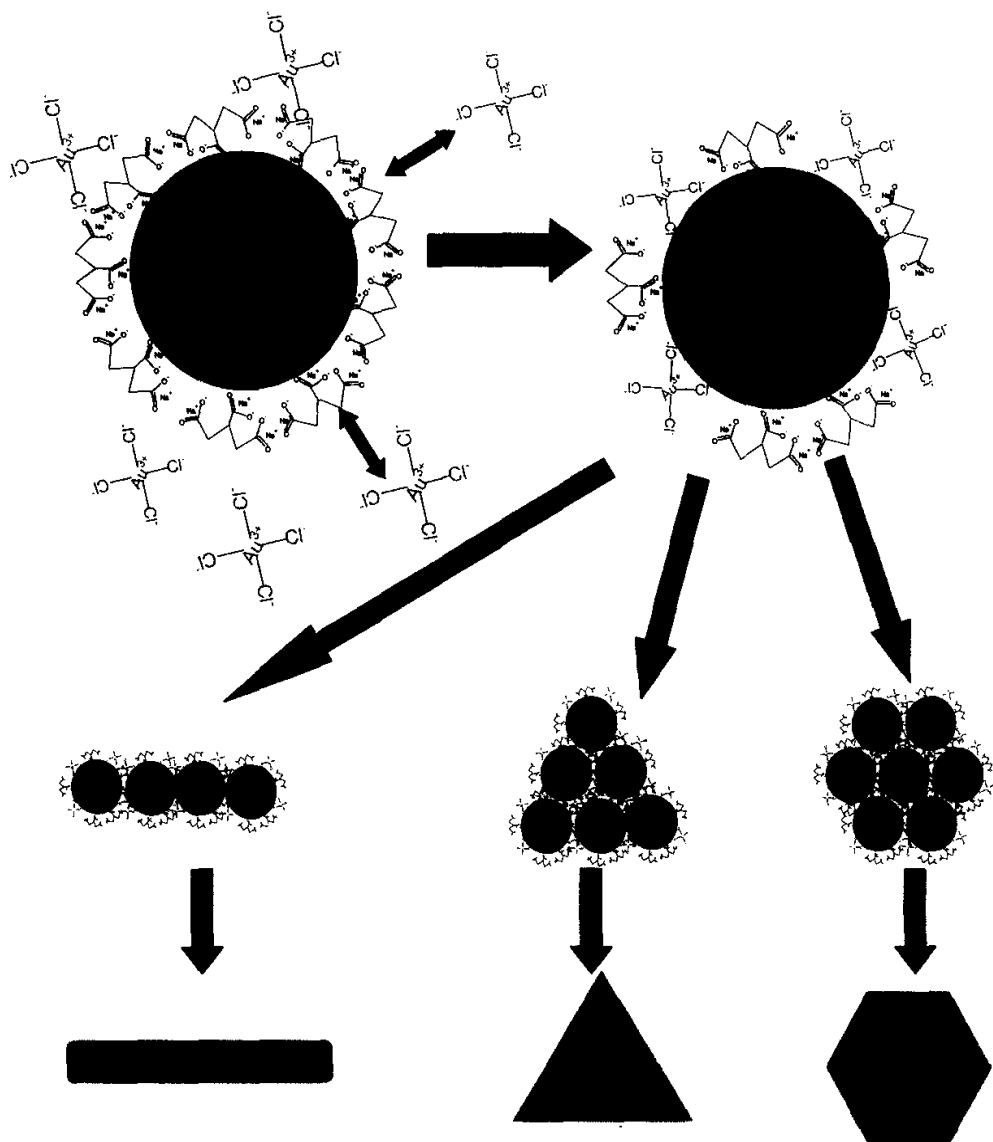


图 2-14 Au 纳米粒子结构示意图(a)十面体 or decahedral particle; (b)二十面体 or icosahedral particle



通常,用还原剂还原 HAuCl_4 制备 Au 纳米粒子,生成的纳米粒子总是十面体以及二十面体的多孪晶体形式存在,如前文中提到的柠檬酸钠还原法,这种结构形式可能来源于合成过程中原子的重排,如上图所示。

柠檬酸钠法合成的 Au 纳米粒子是包裹有柠檬酸根离子的,这也是其稳定存在的原因所在。Zukoski 小组报道 AuCl_4^- 在 Au 纳米粒子表面有强吸附作用^[32],能够取代已吸附的柠檬酸根,致使纳米粒子表面电势降低而发生团聚,当然, AuCl_4^- 带有一定的负电荷,而且在纳米粒子相互靠近时 AuCl_4^- 还能起到空间阻碍作用,因此 AuCl_4^- 引起的团聚是可逆的;当足量 AuCl_4^- 的吸附在 Au 纳米粒子表面时(65°C 时,后续加入的浓度大于晶种中含 Au 量的 0.28 左右,引发团聚的浓度阈值同温度有关),晶种纳米粒子发生团聚,其吸收峰位发生红移,而且 AuCl_4^- 量越多团聚越显著。 AuCl_4^- 引起的纳米粒子在一维方向团聚,将形成棒状纳米粒子,而在二维方向的团聚,将形成盘状纳米粒子,其过程示意图如上图所示。

至今,已有许多粒子合成过程中都发现首先生成的小粒子再团聚成大粒子的实验现象,这种大粒子不是单晶,利用不同的实验手段都证明了其中大部分是由更小的晶粒组成^[32, 34, 38, 39]。在 Au 纳米粒子的制备过程中,也有文献报道小粒子团聚成大粒子的实验现象,Uyeda 就认为柠檬酸钠还原法制备的 Au 纳米粒子是由于小 Au 纳米粒子团聚而成^[39];Zukoski 小组也发现柠檬酸钠还原法制备 Au 纳米粒子时,反应初始阶段粒子由于吸附了 AuCl_4^- 首先团聚成大粒子,只不

过在后期逐渐分解^[32];Turkevich 认为用有机还原剂制备 Au 纳米粒子时,产物中的盘状粒子的形成来源于粒子团聚^[34]。

我们认为,棒状粒子以及盘状粒子来源于晶种粒子的团聚,从 TEM 图片,可以发现棒状粒子以及盘状粒子都有明显的不同衬度条纹,下图为其中具有代表性样品的

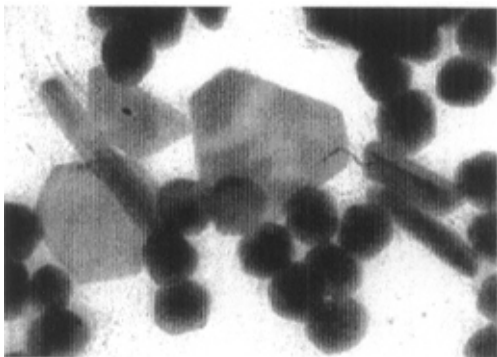


图 2-15 Au 纳米粒子 TEM 图

TEM

图。

纳米粒子的衬度差异原因之一就是因为有多个小粒子团聚而成，因此棒状粒子以及盘状粒子的衬度差异可以作为非球形粒子来自于晶种粒子的团聚。Uyeda 就是因为观察到类似的衬度条纹^[39]，所以认为柠檬酸钠还原法制备的 Au 纳米粒子是由于小 Au 纳米粒子团聚而成；Turkevich 也认为盘状 Au 纳米粒子的形成来源于粒子团聚^[34]。仔细查看 Au 纳米粒子合成的文献，我们可以发现 HAuCl_4 用量较多时，制备的纳米粒子通常都有明显的衬度条纹，这表明合成过程中发生了小粒子的团聚，这种团聚也是来源于 AuCl_4^- 在粒子表面的吸附引起粒子表面电势变化所致。至于为什么晶种粒子团聚成较为规则的棒状和三方或者六方形状，这可能同粒子之间的相互作用力有关，事实上，这种粒子形状形成机理的研究是纳米粒子合成领域最具挑战性的研究领域之一^[33]。

我们认为，在纳米粒子表面还原 AuCl_4^- 的速率同吸附 AuCl_4^- 的速率之间的竞争决定了非球形粒子产生的几率。如果还原反应速率很快，吸附在纳米粒子表面的 AuCl_4^- 很快就被还原成 Au^0 ，表面的 AuCl_4^- 浓度降低甚至为 0，此时 AuCl_4^- 引起的团聚作用就减小甚至消失；反之，反应速率较慢时，表面吸附的 AuCl_4^- 能够维持较高的浓度， AuCl_4^- 引起的团聚作用就很显著。

这从有关 Au 纳米粒子合成的文献中可以寻找到很多支持证据。只有使用抗坏血酸、 NH_2OH 、 H_2O_2 等弱还原剂（其氧化还原平衡电位相对较正），晶种法制备的 Au 纳米粒子产物中才有非球形粒子的存在，而 Henglein 小组^[40]以及 Pal 小组^[41]使用放射化学产生的自由基为还原剂（其氧化还原平衡电位在 -1.5V vs NHE），Au 纳米粒子产物中没有非球形粒子。Chen 小组在较高浓度 PVA 条件下用光解还原 HAuCl_4 得到了盘状纳米粒子，而在较低浓度 PVA 条件下纳米粒子大都为球形^[36]，我们认为这是因为 PVA 包裹纳米粒子阻碍了粒子表面还原 AuCl_4^- 反应的进行所致，这同 El-sayed 小组的报道是一致的^[29]。许多文献报道了盘状 Au 纳米粒子的生成，通常都是使用较弱的有机还原剂如水杨酸等^[8, 34]，还原反应速率一般都比较慢；而且，在酸性条件下盘形粒子含量更多，我们认为这是由于 H^+ 在粒子表面的吸附促进了粒子之间的团聚所致。对于其他金属纳米粒子，比如 $\text{Cu}^{(4)}$ ，也存在同样的实验现象。

通过以上的机理,我们可以解释前文中提到的实验现象。增加 NH_2OH 用量,则还原反应速率越大,按照前文所述,则粒子表面吸附的 AuCl_4^- 浓度越小,由其引起的团聚作用也就越小,所以非球形粒子的含量越少。增加 AuCl_4^- 用量越多,尽管还原反应速率增大,但 AuCl_4^- 在粒子表面的吸附增加更快,总体上 AuCl_4^- 引起的团聚作用增加,因此非球形粒子的含量越大。试剂加样方式的实际效果等同于改变试剂用量,不再赘述。柠檬酸钠的加入显然能够减少表面吸附的 AuCl_4^- ,也就是减少了 AuCl_4^- 引起的团聚作用,所以减少了非球形粒子的生成。晶种越多,吸附在晶种表面的 AuCl_4^- 量越多,因此需要增加 NH_2OH 用量以增大反应速率,从而减少表面吸附的 AuCl_4^- 量。

我们从前文中的实验结果出发,推导了非球形粒子的产生机理,认为在纳米粒子表面还原 AuCl_4^- 的速率同吸附 AuCl_4^- 的速率之间的竞争决定了非球形粒子产生的几率,并用机理对实验现象进行了解释。

第四节 晶种法合成单分散规则球状金纳米粒子

晶种法合成 Au 纳米粒子具有显著的优点:可以通过调节晶种以及金氯酸的量来控制粒子粒径。但是,之前利用化学还原法使得晶种长大的过程中总会有非球形粒子的生成,这些粒子不易分离,为后续实验带来麻烦,迄今为止没有理想的消除非球形粒子的方法。

本节主要是在前文基础上,利用前文的实验结果成功地以柠檬酸钠法合成的 Au 纳米粒子作为晶种,采用 step-by-step 方式逐步了合成形状规则、单分散性良好、粒径可控球状 Au 纳米粒子,消除了非球形粒子。

采用的方法主要特点是:提高 NH_2OH 用量;后加 HAuCl_4 引发反应;逐步滴加 HAuCl_4 。按照文献报道,采用 step-by-step 方式,具体路径为 14.2nm——25.5nm——56.9nm——80.6nm——133nm,第一步包含的晶种量最多,按照前文中的实验结果,需要较高的 NH_2OH 用量,此步合成过程 NH_2OH 用量为

HAuCl₄ 用量的 30 倍；而在后续步骤中，NH₂OH 用量为 HAuCl₄ 用量比例在 15~10 之间。

表 2-3 Au 纳米粒子的形貌数据

	[Au(total)] μ(0)]	理 论 值 nm	长 轴 尺 寸	短 轴 尺 寸	相对标准 偏差	偏心 (G)
A (seed)	—	—	14.2 (1.3)	13.0 (1.2)	9.15%	1.09
B (from A)	5	24.3	25.5 (2.4)	23.8 (2.1)	9.29%	1.07
C (from B)	10	54.9	56.9 (5.3)	51.7 (4.0)	9.39%	1.10
D (from C)	2.5	77.2	80.6 (7.5)	72.8 (7.0)	9.30%	1.11
E (from D)	5	128	133 (13)	120 (11)	9.52%	1.11

图 2-16 为不同粒径纳米粒子的 TEM 图，从图中可以看出粒子粒径均一，而且形貌规则，所有产物中均没有发现非球形纳米粒子。表 2-3 中列出了粒子的形貌参数。表中数据显示，Au 纳米粒子的长轴半径与短轴半径相差较小，通常在 1.20 以下，具有良好的规则球形；而且尺寸的标准偏差也较小，通常在 10 % 以下，具有良好的单分散性。

如前文所述，晶种法的优点在于能够通过调节所加金属离子溶液与晶种的比例来控制产物粒子的尺寸，通常产物粒子粒径可以用以下公式来进行计算：

$$r=r_s \times \{([Au(III)]+[Au(0)])/[Au(0)]\}^{1/3}$$

其中 r 为产物粒径， r_s 为所用晶种实际粒径， $[Au(III)]$ 为所加金氯酸的量， $[Au(0)]$ 为所用晶种的量。表 2-3 中数据表明，理论计算值以及实验值非常吻合，需要指出的是，样品 b 粒径的理论计算值是以样品 A 的粒径实验值为基准计算得出，而样品 c 粒径的理论计算值是以样品 B 的粒径实验值为基准计算得出，依此类推。

在前文对于非球形粒子产生的影响因素以及机理推导的基础上，通过调节实验条件，成功地合成了一系列的形状规则、单分散性良好、粒径可控的球状 Au 纳米粒子，产物中消除了非球形粒子。

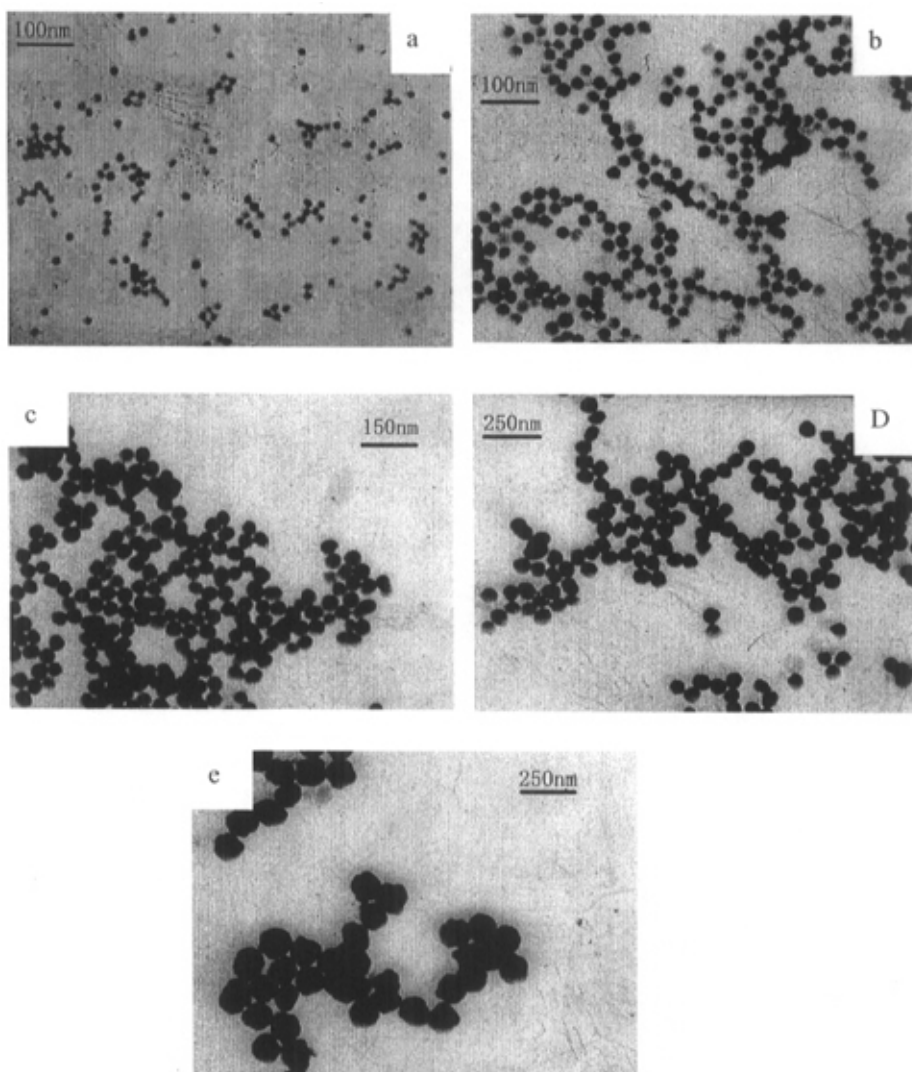


图 2-16 Au 纳米粒子的 TEM 图片，图片对应的粒径分别为 A (14.2nm), B(25.5nm), C(56.9nm), D(80.6nm), E(133nm)

本章小结

本章系统地研究了羟胺晶种法合成 Au 纳米粒子过程中试剂用量以及试剂加样方式等因素对于非球形粒子产生的影响，并提出了其产生的机理：

- ◆ 快速还原反应倾向于生成球形粒子
- ◆ 非球形粒子来源于晶种粒子的团聚
 - 晶种粒子在一维方向的团聚产生棒状粒子
 - 晶种粒子在二维方向的团聚产生盘状粒子
- ◆ 晶种粒子的团聚是由于 AuCl_4^- 取代吸附在表面的柠檬酸根所致
- ◆ 在纳米粒子表面还原 AuCl_4^- 的速率同吸附 AuCl_4^- 的速率之间的竞争决定了非球形粒子产生的几率

在此基础上制备了粒径均一可控的规则球状纳米粒子，其主要结论列举如下。

实验部分

一. 柠檬酸钠法合成 Au 纳米粒子

1. 试剂

金氯酸 ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 纯度大于 98% (Aldrich), 柠檬酸钠为分析纯, 所配置溶液在使用前用 0.2 μm 的滤膜过滤。实验用水均为超纯水装置 (Puric-

Z) 净化后的二次去离子水, 电阻率不小于 16.8 兆欧 cm。所用玻璃仪器均经过铬酸洗液充分浸泡处理, 使用前用超纯水充分洗净。

2. Au 纳米粒子的合成

在装有回流冷凝管的 100ml 三颈圆底烧瓶中加入 50ml 0.01% (g/ml) 的金氯酸溶液, 剧烈搅拌下加热至沸腾, 然后迅速加入一定量的 1% (g/ml) 柠檬酸三钠溶液, 保持沸腾状态反应 10min, 关闭热源, 继续搅拌 15min, 待反应液自然冷却。通过改变所加入的还原剂的量可以制备不同粒径的金纳米粒子

3. 仪器设备

TEM 采用 JEOL-200CX(Japan)透射电镜; UV-vis 吸收测试采用日本分光 V550 紫外可见吸收光度计

二. 晶种法合成 Au 纳米粒子

1. 试剂

$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 购自北京化学试剂公司, 分析纯。其余参见柠檬酸钠法相关内容

2. Au 纳米粒子合成

2.1 晶种粒子合成方法参见上

2.2 试剂比例对反应产物形貌的影响

- I. 将 3.2ml 晶种和 4.7ml 的 $1.0 \times 10^{-3} \text{g/ml}$ (2.5mmol/l) $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶液混合, 加水稀释至约 50ml, 充分搅拌, 然后按照摩尔比 $\text{NH}_2\text{OH}:\text{HAuCl}_4 = 1:1, 2:1, 5:1, 10:1$ 分别加入 0.47ml、0.94ml、2.4ml、4.7ml 的 25mmol/l NH_2OH
- II. 分别将 3.2ml 晶种和 4.7ml、9.4ml、19ml、38 ml 的 $1.0 \times 10^{-3} \text{g/ml}$ (2.5mmol/l) $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶液混合, 加水稀释至约 50ml, 充分搅拌, 然后加入 0.47ml 的 25mmol/l 羟胺
- III. 分别使用 15ml 和 3.2ml 晶种, 加入适量的 25mmol/l 羟胺, 加水稀释至约 50ml, 然后各自加入 3.5ml 和 4.7ml $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶液 (2.5mmol/l)。

2.3 试剂加样方式对反应产物形貌的影响

- I. 将 3.2ml 晶种和 4.7ml 的 $1.0 \times 10^{-3} \text{g/ml}$ (2.5mmol/l) $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶液混合, 加水稀释至 50ml, 然后按照摩尔比 $\text{NH}_2\text{OH}:\text{HAuCl}_4 = 3:1$ 、 $10:1$ 分别加入 1.4 ml、4.7ml 的 25mmol/l NH_2OH
- II. 分别将 3.2ml 晶种和 1.4 ml、4.7ml 的 25mmol/l NH_2OH 混合, 加水稀释至 50ml, 分别加入 4.7ml 的 $1.0 \times 10^{-3} \text{g/ml}$ (2.5mmol/l) $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶液
- III. 先将 3.2ml 晶种与 7ml 的 $1.0 \times 10^{-3} \text{g/ml}$ (2.5mmol/l) $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶液和 47ml 的 25mmol/l NH_2OH 溶液的二者之一混合, 然后加水稀释至约 50ml, 再以不同方式分别加入另外一种溶液
 - i. 逐滴加入, 加入速度小于 1 滴/10s
 - ii. 快速加入, 加试剂的时间不超过 2s
 - iii. 分五次等分加入

2.4 柠檬酸钠对反应产物形貌的影响

- I. 将 3.2ml 晶种和 4.7ml 的 $1.0 \times 10^{-3} \text{g/ml}$ (2.5mmol/l) $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶液混合, 再加入适量 0ml、10ml、20ml、30ml、40ml 的 2mmol/l 柠檬酸钠 (即 0.4mmol/l , 0.8mmol/l , 1.2mmol/l , 1.6mmol/l), 用水稀释至约 50ml, 加入 0.47ml 的 25mmol/l 羟胺溶液

2.5 单分散性规则球状金纳米粒子的制备

取适量晶种金溶胶, 加入一定量 25mmol/l 羟胺和水, 然后按照一定的摩尔比例加入 $2.5 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ 金氯酸; 以 step-by-step 方式依次合成一系列粒径的金纳米粒子, 即以反应产物作为下一步合成的晶种。反应过程中主要控制金氯酸和羟胺比例, 第一步羟胺对金氯酸的摩尔比例为 30:1, 后续过程添加适当的羟胺以维持羟胺和金氯酸的摩尔比例在 10~15 之间。

3. 仪器设备

参见柠檬酸钠法相关内容

参考文献

1. 张立德, 牟其美, 纳米材料和纳米结构, 科学出版社, 2002
2. Schmid,G.;Chi,L.F. *Adv. Mater.* **1998**,7,10
3. Schmid,G. *Chem.Rev.* **1992**, 92,1709
4. Xia, Y. N. ;Rogers, J. N. ;PAul, K. E;Whitesides, G. M. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1823
5. 陈泳, 北京大学硕士论文, **1997**
6. 王磊, 北京大学硕士论文, **1997**
7. Handley,G.D.A. *Colloidal Gold: principle,Methods and Applications*, Edited by Hayat,M.A. Acedemic Press,San Diego, **1989**
8. Turkevich, J.; Steverson, P.C.; Hiller, J. ; *J.Discuss.Faraday Soc.* **1951**, 11,55
9. Brust,M.;Walker,M.;Bethell,D.;Schiffrin,D.;Whyman,R. *J.Chem.Soc.,Chem.Comm.* **1994**, 801
10. 刘善堂, 北京大学博士论文, **2000**
11. Frens,G. *Nature Phys. Sci.*, **1973**, 241, 20
12. Brow, K. R. ;Lyon, L. A. ;Fox, A. P. ;Reiss, B. D. ;Natan, M. J. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 314
13. HAuser and Lynn, *Experiments in Colloid Chemistry*, McGraw Hill, **1940**
14. Curtis,A.C.;Duff,D.G.;Edwards,P.P.;Jefferson,D.A.;Johnson,B.F.G.;Kirkland,A.I.;Wallace,A. *S. Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **1988**,27,1530
15. Marks,L.D.;Smith,D.J. *J.Micros.* **1983**,130,249
16. Milligan, W.O.; Morriss, R.H. *J.Am.Chem.Soc.* **1964**, 863461
17. Duff,D.G.; Curtis,A.C.;Edwards,P.P.;Jefferson,D.A.;Johnson,B.F.G.;Kirkland,A.I. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **1987**,26,676
18. Link,S.;El-sayed,M.A. *J.Phys.Chem.B* **1999**,103,8410
19. Mie,G. *Ann.Phys.* **1908**,25,377
20. Gans,R. *Ann.Phys.* **1915**,47,270
21. Turkevich,J.;Gaarton,G.;Stevenson,P.C. *J.Colloid.Sco.;Suppl.*, **1954**,1,26
22. Zsigmondy,R.;Thiessen,P.A. *Das Kolloide Gold*, Verlagsges.:Leipzig,1925
23. Belloni,J. *Curr.Opin.Colloid.Interface Sci.* **1996**,1,184
24. Henglein,A. *J.Phys.Chem.* **1993**,97,5457
25. Brown, K.R.; Natan, M.J. *Langmuir* **1998**, 14, 726
26. Jana N.R., Gearheart L.,Murphy C.J., *J.Phys.Chem.B*, **2001**, 105,4065
27. Jana N.R., Gearheart L.,Murphy C.J., *Langmuir* **2001**, 17, 6782
28. Jana N.R., Gearheart L.,Murphy C. *Chem.Mater.* **2001**, 13, 2313-2322

29. Petroski, J.M.; Wang, Z.L.; Green, T.C; Henglein, A.; El-Sayed M.A.; *J.Phys. Chem.B* **1998**, 102,3316
30. Wiesner,J.;WokAun, A. *Chem.Phys.Lett.* , **1989**, 26,569
31. 朱梓华, 北京大学硕士论文, 2000
32. Chow,M.K.;Zukoski,C.F. *J.Colloid Interface Sci.* **1994**,165,97
33. Watzky,M.A.;Finke,R.G. *J.Am.Chem.Soc.* **1997**,119,10382
34. Chiang,Y.S.;Turkevich,J. *J.Colloid Sci.* **1963**,18,772
35. Ahmadi, T.S.; Wang, Z.L.; Green, T.C.; Henglein, A.; El-Sayed,M.A.;*Science* **1996** , 272,1924
36. Zhou,Y.;Wang,C.Y.;Zhu,Y.R.;Chen,Z.Y. *Chem.Mater.* **1999**,11,2310
37. Marks,L.D. *Phiosl.Mag.A* **1984**,49,81
38. Pirvman,V.;Goia,D.V.;Park,J.;Matijević,E. *J.Colloid Interface Sci.* **1999**,213,36
39. Uyeda,N.;Nishina,M.;Suito,E. *J.Colloid Interface Sci.* **1973**,42,264
40. Henglein, A.; Meisel D.; *Langmuir* **1998**, 14, 7392
41. Mallick,K.;Wang,Z.L.;Pal,T. *J.Photochem. Photobio.A: Chemistry* **2001**,140,75

第三章 化学沉积法制备金(核)-铂(壳)纳米粒子组装结构

纳米尺度结构的构建是当前纳米科技研究的重要领域之一，它对于发展各种纳米器件以及界面科学的研究等领域均具有关键性意义^[1]。

纳米粒子的化学自组装是 20 世纪 90 年代初期发展起来的纳米结构构建方法^[2,3]，其基本做法是：先用具有双官能团的有机分子修饰基底，然后纳米粒子以单层分布的形式吸附固定在有机分子自组装膜上。纳米粒子自组装阵列的物性同其组装形貌有着密切的关系，制备可控、均一的自组装结构是当前这个领域的研究热点之一。迄今为止，研究最为深入、最为系统的是 Au 纳米粒子组装体系^[3-7]，一方面是因为 Au 纳米粒子的粒径可控、单分散性良好，另一方面是因为 Au 纳米粒子组装阵列形貌均一、可控。然而对于其它金属或者半导体材料^[8,9]，因为可控性较差等原因，开展的研究相对较少。

解决上述问题的可能方案是以 Au 纳米粒子组装阵列作为模板沉积其它材料以制备其它材料的组装阵列，这样能够将 Au 纳米粒子及其组装阵列的均一可控性移植到其它材料的合成及组装上。

本章主要报道了化学沉积法构建 Au(core)-Pt(shell)[†] 纳米粒子组装阵列。首先简单介绍了基于 Au 纳米粒子组装阵列模板制备其它材料组装阵列的方法，然后考察了 Au(core)-Pt(shell) 纳米粒子的体相合成及其沉积反应动力学，在此基础上研究了在 Au 纳米粒子表面的金属 Pt 沉积，并用沉积动力学从理论上证明了实验结果。选用金属 Pt 是因为：第一，Au(core)-Pt(shell) 纳米粒子的体相合成已有较多的文献报道^[10-13]；第二，金属 Pt 在催化领域具有广阔的应用前景；第三，金属 Pt 是非 SERS 活性的，我们期望通过控制 Pt 壳层尺寸使得沉积粒子能够具有一定的 SERS 活性。

第一节 模板法构建核-壳型纳米粒子组装结构

在 Au 纳米粒子组装阵列上沉积其他材料构建 core-shell 纳米粒子组装阵列是一种新型的纳米结构的制备方法。这种方法的优点主要体现在以下几点：第一，这样能够将 Au 纳米粒子及其组装阵列的均一可控性移植到其它材料的合成及组装上，大大地扩大纳米粒子合成的范畴以及化学自组装方法构建纳米结构的使用范围；第二，沉积粒子具有 core-shell 结构，而 core-shell 纳米粒子具有许多单一成分纳米粒子所不具备的独特性质，通过调节 core 层和 shell 层尺寸以及组成可以改变粒子的各种物理、化学性质^[14]。

在 Au 纳米粒子组装阵列上沉积其它材料主要有两种方法：化学沉积法^[15]和电化学沉积法^[16-18]。化学沉积法的原理同上一章中的晶种法是一致的，也是使用某些特殊的还原剂在晶种表面将金属离子还原成单质，对这些还原剂的要求是没有晶种存在的条件下难以单独将金属离子还原成单质；二者之间的主要区别在于化学沉积法初始阶段晶种表面同金属离子不属于同一元素。电化学沉积法的原理在于有机单分子膜组装在导电基底上能够抑制导电基底的电极反应^[19]，而组装在有机单分子膜上的 Au 纳米粒子则具有良好的电化学响应特性^[4]，因此原则上说是可以将其它材料沉积在 Au 纳米粒子上的。图 3-1 分别为 Au 纳米粒子组装阵列上化学沉积以及电化学沉积的示意图。

比较化学沉积法以及电化学沉积法，从原则上说二者均互有利弊，列举在以下。化学沉积法的优点：

- 可适用于绝缘/半导体基底
- 受基底形貌以及有机单分子膜致密度影响较小，实验结果重复性好
- 影响因素较少，操作相对简单

化学沉积法的缺点：

- 可控性差，人为可控的影响因素较少，难以实现沉积形貌的精确可控
- 适用范围有限，难以寻找到合适的沉积条件，使得金属离子的还原

只在 Au 纳米粒子表面进行而不生成新核

电化学沉积的优点:

- 可控性好, 通过控制通过的电量能够控制沉积量, 还可以通过改变沉积速率等沉积条件, 以调节沉积金属的微观结构和形貌;
- 通用性好, 改变沉积电位即可沉积不同种类金属

电化学沉积的缺点:

- 不能用于绝缘/半导体基底
- 受基底形貌以及有机单分子膜致密度密切影响, 实验重复性较差

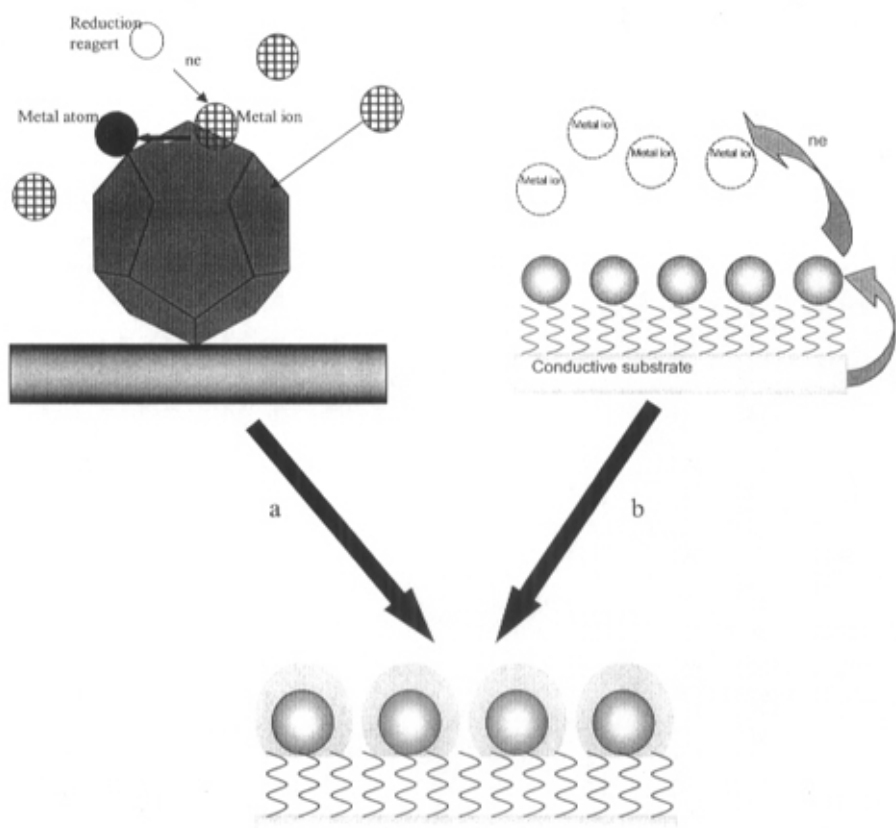


图 3-1 Au 纳米粒子组装阵列上化学沉积(a)以及电化学沉积(b)的示意图

实际上,无论是化学沉积还是电化学沉积,报道的实验研究并不多见,所以以上的利弊比较仅仅是从原则上来说的,能否实现对应的优点同具体的实验条件有关^[15]。迄今为止,已经有一些基于 Au 纳米粒子阵列沉积其它材料的报道,1996 年,Natan 小组分别用化学沉积方法和电沉积方法在组装在硅烷化 ITO 玻璃上的 Au 纳米粒子组装上沉积 Ag,希望得到同时具备 Au 纳米粒子阵列的形貌特性以及 Ag 纳米粒子强 SERS 增强效应的纳米粒子阵列,但两种方法他们均没有实现在 Au 纳米粒子组装阵列上沉积金属 Ag 的选择性及可控性^[15]。1999 年,Riley 小组报道了在与 Natan 小组同样的 Au 纳米粒子组装阵列上金属 Cu 的欠电位沉积^[16]。2001 年,Weaver 小组也是在同样的 Au 纳米粒子组装阵列上利用金属 Cu 的欠电位沉积以及金属 Cu 对 Pt、Pd 的置换反应,构建了表面覆盖单层 Pt、Pd 的 Au 纳米粒子组装阵列^[17,18]。但是,这些研究小组都没有对在 Au 纳米粒子组装阵列上沉积金属的实验条件以及影响因素作详细的探索,也没有实现沉积的选择性或者可控性。

显然,基于 Au 纳米粒子组装阵列模板制备 core-shell 纳米粒子组装阵列对于纳米粒子的应用以及物性研究具有重要意义,但是当前的研究报道非常有限,因此对于其的系统研究以实现沉积的选择性和可控性显得十分迫切和必要。正是基于此,我们分别选用金属 Pt 和金属 Cu 在 Au 纳米粒子阵列上的沉积研究了化学沉积和电化学沉积,体系选择的理由在各章的前言中均已经交代。

第二节 铂在溶液相金纳米粒子表面沉积的动力学

core-shell 纳米粒子的体相合成主要有两种方法:共还原法和顺序还原法。前者是指在体系中同时存在两种金属离子,加入还原剂后,由于不同金属的氧化还原能力不一致而形成 core-shell 结构的纳米粒子^[19];后者是指先还原

制备其中一种金属纳米粒子,然后在纳米粒子表面将另外一种金属离子还原成单质^[10]。显然,对于化学沉积法构建纳米粒子组装阵列来说,后者才是所需要的。

由于 Pt 在催化领域具有极为重要的应用价值,含 Pt 的 core-shell 纳米粒子得到较为广泛的关注^[9-12,19]。1991 年, Schmid 在 Au 溶胶中用 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 还原 PtCl_6^{2-} ,制备了 18nm Au 核和 5nm Pt 壳的 Au(core)-Pt(shell)粒子,并且研究了 Au 核对 Pt 壳催化作用的影响。由于 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 的弱还原性,这种方法能够避免单一 Pt 纳米粒子的生成,后文中的化学沉积金属 Pt 就是参照此法,所以我们首先考察了溶液相中 Au(core)-Pt(shell)粒子的合成及其动力学。

3.2.1 Au(core)-Pt(shell)粒子体相合成的 UV-vis 图谱

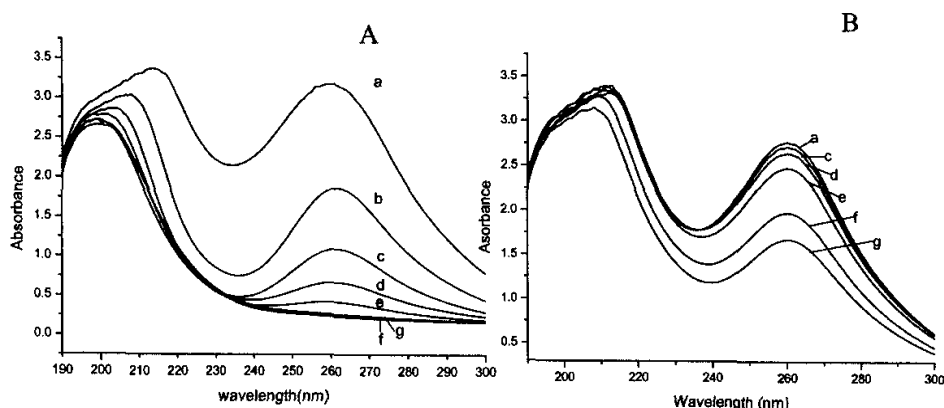


图3-2 不同反应时间后,反应体系的UV-vis谱图。反应体系的组成分别为(A) 30ml 0.01% H_2PtCl_6 + 0.01% $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ + 0.002% 金溶胶 和 (B) 30ml 0.01% H_2PtCl_6 + 0.01% $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 。反应时间依次为 a=0min b=5min c=30min d=60min e=90min f=150min g=180min

图 3-2 表示在有和没有 Au 纳米粒子存在的条件下,反应体系的 UV-vis 吸收随时间的变化。图中 260nm 处的吸收峰来源于 PtCl_6^{2-} ,通常用此峰强度变化来检测的 PtCl_6^{2-} 反应速率^[20]。在 Au 纳米粒子存在的反应体系中时,加入 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 引发反应后,260nm 处吸收峰迅速减小,同时体系颜色立即从黄色变为黄褐色,并随着反应的进行加深至褐色,这同文献的报道是一致的^[10]。150min 后反应体系的 UV-vis 谱已经不再变化,溶液颜色也不再变化,表明反应充分。而在没有 Au 纳米粒子的反应体系中,260nm 处吸收峰强度缓慢减小,而且即

使在 180min 后 PtCl_6^{2-} 特征吸收峰强降低至反应前的约一半, 反应体系的颜色仍然基本上没有观察到变化, 因此特征吸收峰强度的减小来源于 PtCl_6^{2-} 的水解而不是还原^[21]。在酸性条件下, $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 还原能力较弱^[22], 没有晶种存在的条件下, 不能将 PtCl_6^{2-} 还原成 Pt^0 , 但能够在 Au 纳米粒子表面还原沉积 Pt^0 , 同上一章提到的羟胺晶种法制备 Au 纳米粒子的自催化机理一致, 只不过参与反应的金属离子由 AuCl_4^- 换成 PtCl_6^{2-} 。

3.2.2 Pt 在溶液相沉积动力学分析

对于溶液体系中纳米粒子表面上的化学沉积, 其过程分为三步: 金属离子向表面的扩散, 金属离子在表面的还原, 被还原金属原子进入晶格。示意如下:

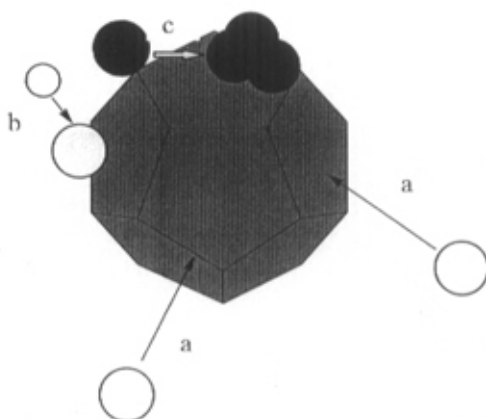


图 3-3 PtCl_6^{2-} 在纳米粒子表面沉积。(a) PtCl_6^{2-} 向纳米粒子表面的扩散, (b) PtCl_6^{2-} 在纳米粒子表面的还原, (c) 被还原 Pt^0 原子进入晶格

通常, 被还原金属进入晶格内重排过程是热力学过程, 同动力学有关的主要是金属离子的扩散以及金属离子在晶种表面的还原, 根据速控步骤的不同通常分为扩散控制过程和表面还原反应控制过程^[23]。

如前文所述, 我们用 260nm 处的吸收峰强度变化来检测的 PtCl_6^{2-} 反应速率, 图 3-4a 是 PtCl_6^{2-} 在 Au 纳米粒子表面还原反应体系中 260nm 处吸收峰强度随时间的变化, 可以看出吸收峰强度逐步减弱, 经过 150min 后, PtCl_6^{2-} 还原反应基本完成。图 3-4b 是同样的试剂比例条件下, AuCl_4^- 在 Au 纳米粒子表面还

原反应体系中 530nm 处吸收峰(Au 纳米粒子吸收峰)强度随时间的变化,以此来跟踪反应的进行,图示表明在 30s 中内即已反应完毕。显然,二者反应完毕所需时间相差在 300 倍以上,反应过程中体系均处于静止状态, PtCl_6^{2-} 同 AuCl_4^- 在水溶液中扩散系数相当,因此显然反应速率的差异不是来源于金属离子的扩散差异。Turkevich 小组通过考察粒径的变化认为 AuCl_4^- 在 Au 纳米粒子表面沉积既不符合扩散控制过程,也不符合表面还原控制过程^[22],但是更多的实验证据表明这个反应属于扩散控制^[7, 24]。据此,可以推断 PtCl_6^{2-} 在纳米粒子表面沉积的速控步骤是 PtCl_6^{2-} 在纳米粒子表面的还原。

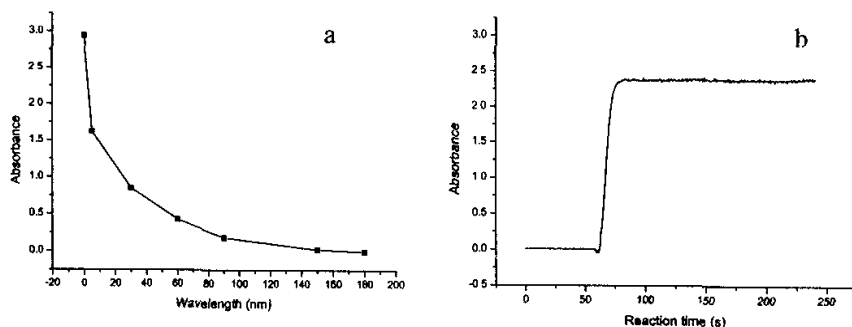


图 3-4 (a) PtCl_6^{2-} 在 Au 纳米粒子表面还原反应体系中 260nm 处 UV-vis 吸收峰强度随时间的变化 (b) AuCl_4^- 在 Au 纳米粒子表面还原反应体系中 530nm 处 UV-vis 吸收峰强度随时间的变化。0.01% H_2PtCl_6 (or HAuCl_4) + 0.01% $\text{NH}_3\cdot\text{OH}\cdot\text{HCl}$ + 0.002% 金溶胶

图 3-5 是 260nm 处吸收峰强度的自然对数随时间的变化,即 $\ln(\text{Abs}) \sim t$ (以 180min 时 260nm 处吸收峰强度为参照),可以看出吸收峰强度的自然对数同时间成线性关系:

$$\ln(\text{Abs}) = kt + a \quad (1)$$

k 为表征反应速率的常数,其数值等于图示曲线斜率,可求得:

$$k = -3.2 \times 10^{-2} (\text{t}^{-1}) \quad (2)$$

其中负号表示反应产物 PtCl_6^{2-} 的减少。

a 为同反应初始 PtCl_6^{2-} 260nm 处吸收峰强度的自然对数,从图 3-5 中拟合曲线同 Y 轴的截距可以直接得出:

$$a = 0.82 \quad (3)$$

根据比耳吸收定律:

$$Abs = C\beta L$$

(4)

其中 C 为反应液中 $PtCl_6^{2-}$ 浓度, β 为 $PtCl_6^{2-}$ 260nm 处吸光系数, L 溶液厚度, 即比色皿厚度。可知 $PtCl_6^{2-}$ 浓度的自然对数同时间成线性关系:

$$\ln(C) = kt + b$$

(5)

其中 b 为同反应初始 $PtCl_6^{2-}$ 浓度有关的常数, 代入边界条件: $t = 0 \ C = C_0$, 可求得:

$$b = \ln(C_0)$$

(6)

对(c)进行微分可得:

$$dC/C = kdt$$

(7)

$$dC/dt = kC$$

(8)

因此由(8)式可以看出,

在本反应条件下, $PtCl_6^{2-}$ 在 Au 纳米粒子表面的还原反应表观为对于 $PtCl_6^{2-}$ 来说是一级反应。文献报道, $NH_2OH \cdot HCl$ 在 Au 纳米粒子表面还原 $AuCl_4^-$ 的反应对于 $AuCl_4^-$ 来说也是一级反应^[22]。

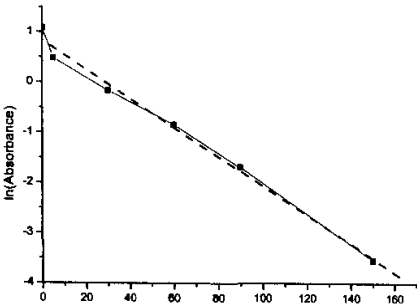


图 3-5 $PtCl_6^{2-}$ 在 Au 纳米粒子表面还原反应体系中 260nm 处 UV-vis 吸收峰强度自然对数随时间的变化
— 实验曲线, -- 拟合曲线

以上实验结果表明, Au 纳米粒子对于 NH_2OH 还原 H_2PtCl_6 的反应具有显著的催化作用, 本实验条件下 NH_2OH 难以单独还原 H_2PtCl_6 成单质 Pt。 NH_2OH 在 Au 纳米粒子上还原 H_2PtCl_6 的反应表观为 $PtCl_6^{2-}$ 来说是一级反应。

第三节 铂在金纳米粒子组装结构上的化学沉积

前文参照 Schmid 方法考察了金属 Pt 在金溶胶中的沉积, 实验结果表明金属 Pt 确实沉积在 Au 纳米粒子上, 同文献报道吻合。在此基础上, 我们将金属

Pt 的沉积移植到 Au 纳米粒子组装阵列上。实验结果表明,控制实验条件能够实现金属 Pt 在 Au 纳米粒子上的选择性沉积,而且沉积反应在各个 Au 纳米粒子上均匀进行。理论分析表明,实验结果同理论预测吻合很好。

3.3.1 Pt 在 Au 纳米粒子组装阵列上选择性沉积的形貌证据

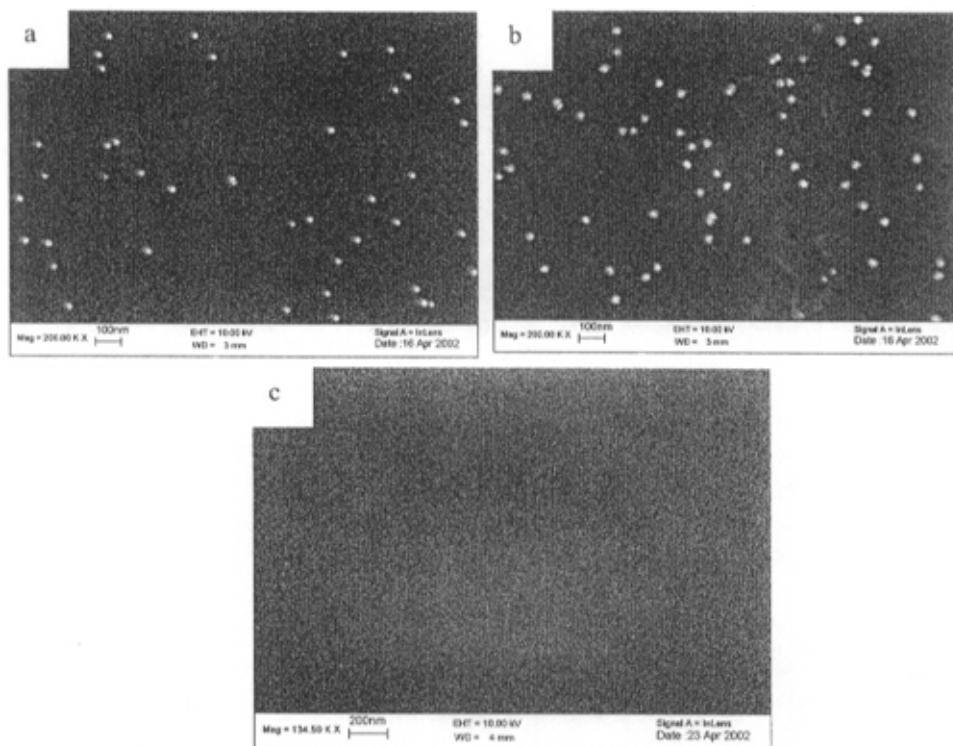


图 3-6 Au 纳米粒子组装阵列 (a) 沉积金属 Pt 前和 (b) 沉积金属 Pt 后的 SEM 图, 以及没有 Au 纳米粒子的有机单分子膜在沉积实验后的 SEM, 沉积时间 9h

图 3-6 为 Au 纳米粒子组装阵列沉积金属 Pt 前后以及没有组装纳米粒子的有机单分子膜上沉积实验后的 SEM 图, 沉积时间为 9h。从图中可以看出沉积前后 Au 纳米粒子组装阵列上的粒子形貌发生了变化, 其粒径明显增大, 这表明金属 Pt 沉积在纳米粒子表面, 使得粒子粒径增大; 而在没有组装 Au 纳米粒子的有机单分子膜上沉积实验后没有观察到任何粒子。显然, 在这种沉积条件下金属 Pt 只在 Au 纳米粒子上沉积, 这同前文中的体相沉积结果是一致的。Natan 小组在 Lisilver 溶液中在 Au 纳米粒子组装阵列上沉积 Ag 结果是不太一致的,

他们在巯基基团组装的 40nm Au 纳米粒子阵列上沉积时,能够观察到表面上存在 5~15nm 的小粒子,他们将此归结为 Ag 纳米粒子的生成^[14]。我们认为,其间

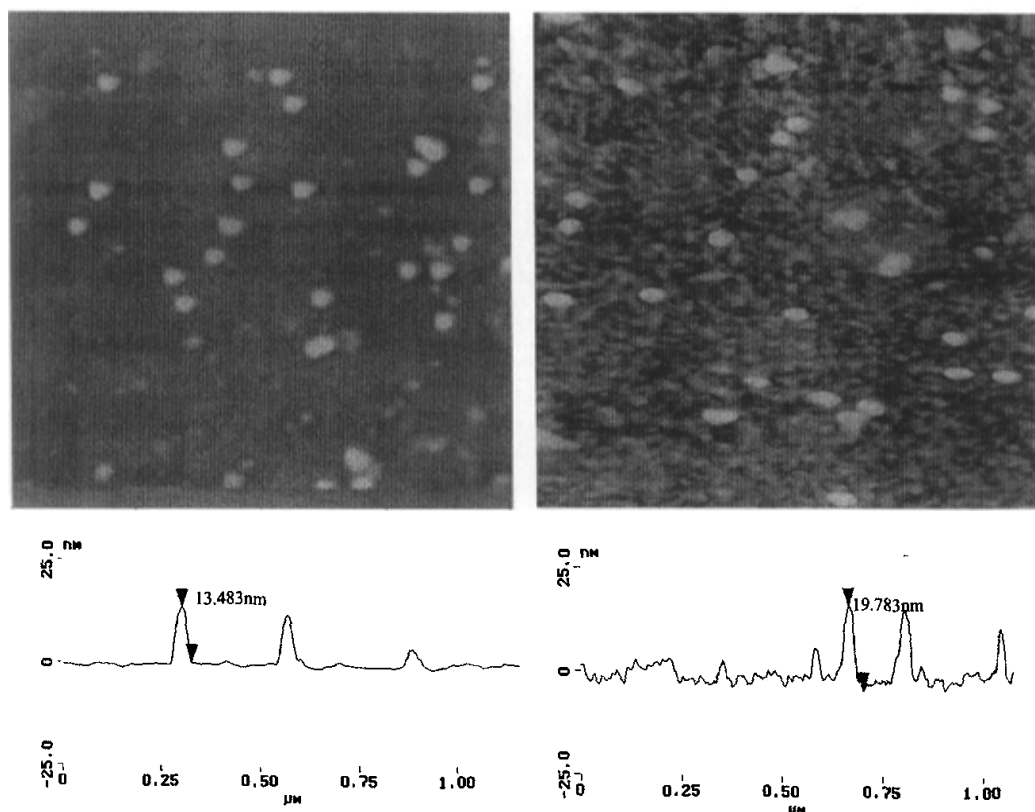


图 3-7 Au 纳米粒子组装阵列 (A) 沉积金属 Pt 前和 (B) 沉积金属 Pt 后的 AFM 图

的差别是因为反应体系不同所致,我们所用的是 NH_2OH 还原 H_2PtCl_6 的反应体系,在前文中已经充分证明没有 Au 纳米粒子存在的条件下, NH_2OH 不能还原 H_2PtCl_6 ; Natan 小组使用的是对苯二酚,还原能力较强,所以有可能能够生成新核,文献中他们也没有给出 Au 纳米粒子不存在的条件下还原反应不进行的充分证据^[14]。可以作为比较的是, Natan 小组还曾报道在 Au 纳米粒子组装阵列上用 NH_2OH 还原 HauCl_4 使得 Au 纳米粒子长大,他们也认为没有新核生成^[24]。

不过需要指出的是,在我们的实验体系中,长时间沉积后 (>48h),在膜上有时候也能够观察到粒子的存在,但是通常这些粒子粒径分布比较弥散,而且数目很少,分布密度小于 1 个/ μm^2 。我们认为,有两个可能原因,第一,硅

烷化过程中会生成高聚物颗粒留在有机单分子膜表面, 这些颗粒可以作为成核中心; 第二, 实验过程中可能有杂质颗粒吸附在表面, 这些杂质颗粒也可以作为成核中心。除了 SEM 外, 我们还有 AFM 对实验结果进行了表征。图 3-7 为 Au 纳米粒子组装阵列沉积金属 Pt 前后的 AFM 图。SEM 图表征的是粒子在 x-y 平面的形貌特征, AFM 表征的是粒子在 Z 轴的形貌特征, 二者互为补充。需要指出的是, 由于针尖的卷积效应, 粒子在 x-y 平面的图象是不真实的, 但其高度像是精确的。AFM 也可以看出, 纳米粒子的尺寸有显著的变化, 从约 13nm 大小变化至约 20nm 大小, 这同 SEM 的结果是一致的。

3.3.2 Pt 在 Au 纳米粒子组装阵列上选择性沉积的 SERS 证据

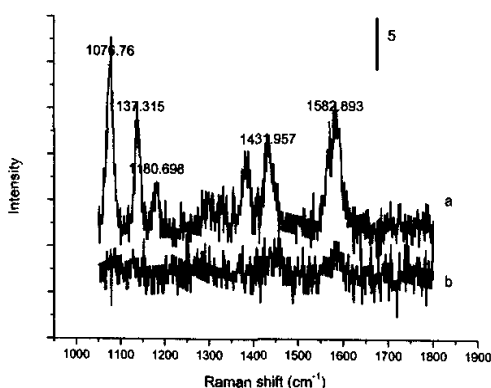


图 3-8 (a) 沉积金属 Pt 前和 (b) 沉积金属 Pt 后的 Au 纳米粒子组装阵列上 Raman 探针分子 PATP 的 Raman 光谱 AFM 图

图 3-8 为沉积金属 Pt 前后, Au 纳米粒子组装阵列上 Raman 探针分子 PATP 的 Raman 光谱。选用 PATP 作为探针分子主要是因为这种带有 -SH 的有机分子能够自发吸附到过渡金属上形成单分子膜^[25], 而且有较大的 Raman 散射截面, 其 Raman 光谱已被深入地研究^[7, 26, 26], 峰位归属见第四章 SERS 部分。

在沉积前, 对应探针分子 PATP 分子的特征振动峰如 1076cm^{-1} , 1180cm^{-1} , 1431cm^{-1} , 1582cm^{-1} 等清晰可见; 而在沉积后, 探针分子的振动峰几乎消失, 多次累计收集光谱能够观察到 1431cm^{-1} 和 1582cm^{-1} 的微弱峰。粗糙化的金属 Au 表面如 Au 纳米粒子组装阵列具有良好的 SERS 增强效应^[3], 而粗糙化的金属 Pt 表面只有在特殊的制备方式下才对吸附分子表现出一定的 SERS 增强效应^[16, 17]。显然, 对探针分子振动光谱的减弱表明了 Au 纳米粒子组装阵列上发生了金属 Pt 的沉积。

3.3.3 Au(core)-Pt(shell) 粒子组装阵列的形貌分析

图 3-9 是 Pt 在 Au 纳米粒子组装阵列上沉积不同时间后的 SEM 图。图 3

—10 是 Pt 在 Au 纳米粒子组装阵列上沉积不同时间后的 AFM 图，沉积时间分别为 45min、180min、540min、1080min。可以明显看出，随着沉积时间的延长，沉积粒子的粒径逐渐增大，表明 Pt 在 Au 纳米粒子组装阵列上沉积量的增加。

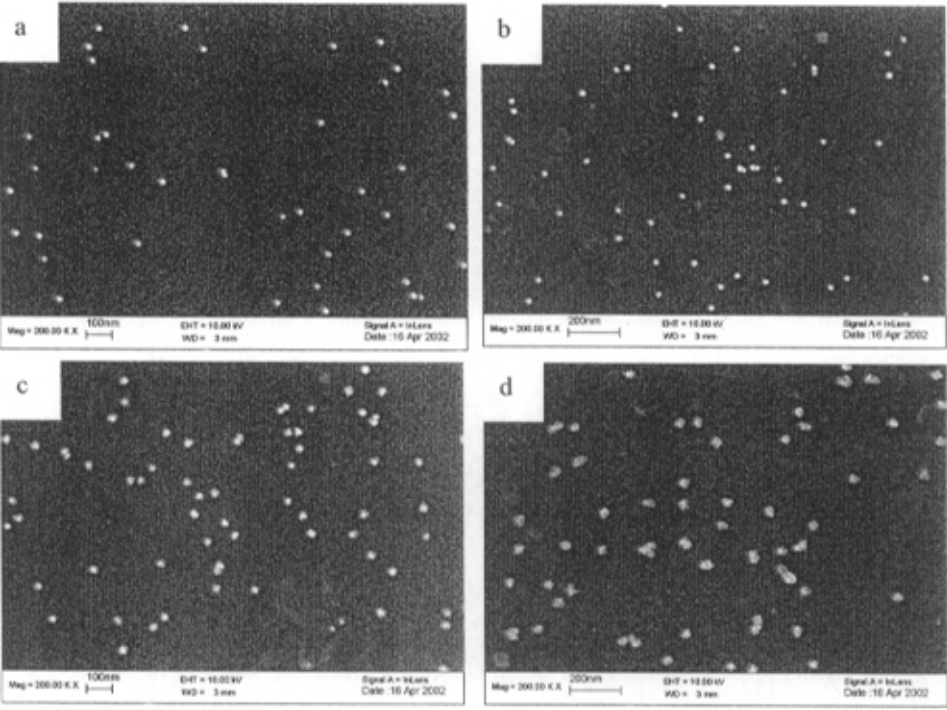


图 3-9 Au 纳米粒子组装阵列沉积金属 Pt 不同时间后的 SEM 图，(a) 45min; (b) 180min; (c) 540min; (d) 1080min

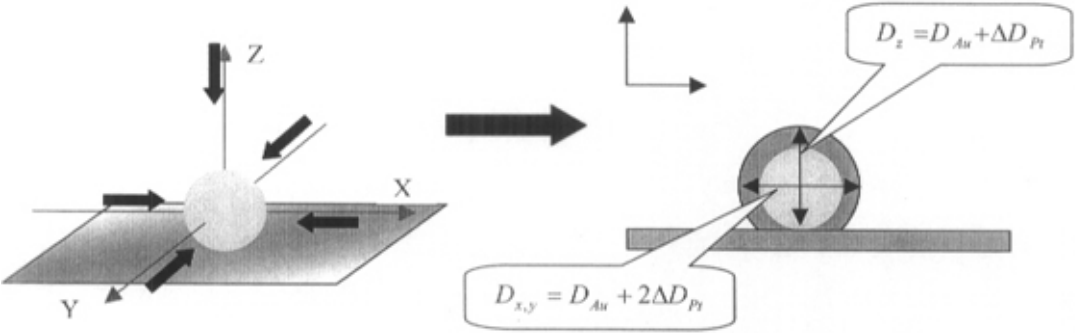


图 3-11 Pt 在 Au 纳米粒子组装阵列上沉积的示意图

前文已表，SEM 与 AFM 这两种表征手段的区别，不再赘述。通常从 SEM

图中可以统计出 X-Y 轴向的粒径值, 而从 AFM 图中可以统计出 Z 轴向的粒径值。

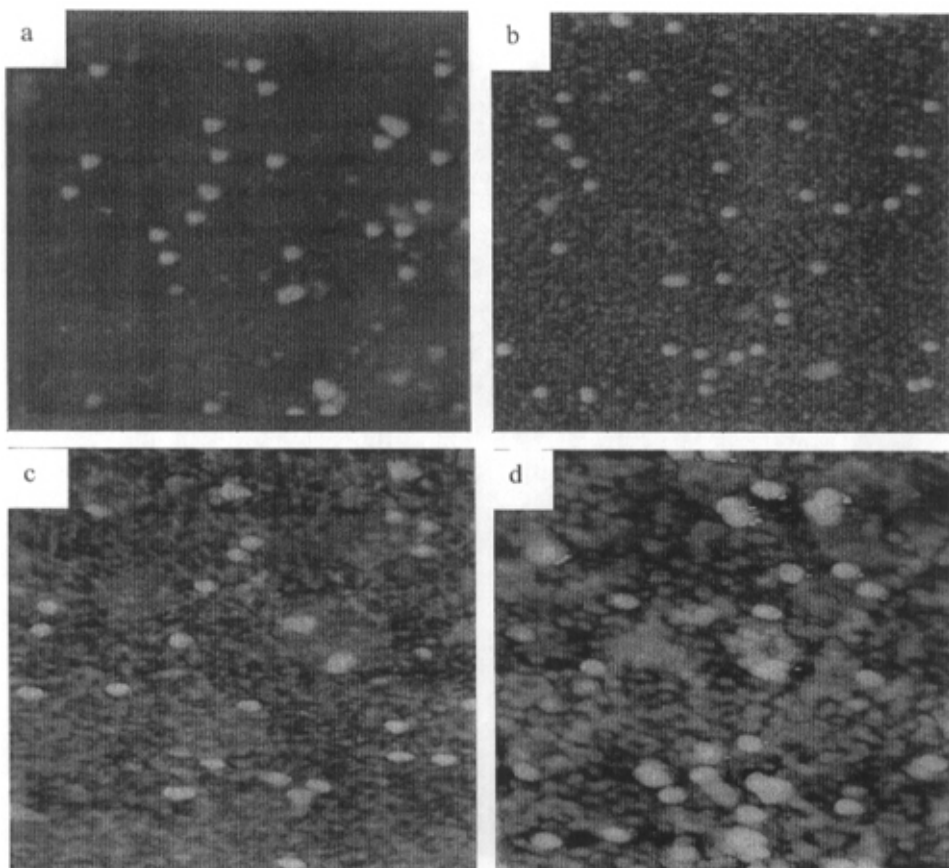


图 3-10 Au 纳米粒子组装阵列沉积金属 Pt 不同时间后的 AFM 图, (a)45min; (b)180min; (c)540min; (d)1080min

Au 纳米粒子是固定在表面上的, 由于组装表面的空间阻碍效应, 在 Z 轴方向上金属离子只能沿一个方向朝纳米粒子扩散, 如图 3-11 示意图所示, 所以金属 Pt 的沉积量在各个轴向是不一样的。按照示意图所示, 垂直表面方向 (Z 轴) 粒径可表示为:

$$D_z = D_{Au} + \Delta D_{Pt} \quad (9)$$

而平行表面方向粒径 (X, Y 轴方向) 粒径则表示为:

$$D_{x,y} = D_{Au} + 2\Delta D_{Pt} \quad (10)$$

其中分别 D_z 、 $D_{x,y}$ 表示沉积粒子 Z 轴和 X、Y 轴方向的粒径， D_{Au} 表示 Au 纳米粒子的粒径， ΔD_{Pt} 表示 Pt 沉积层的厚度。因此，在没有优先生长取向的条件下，粒子在各个轴向的粒径值应该符合 (9) (10) 式。

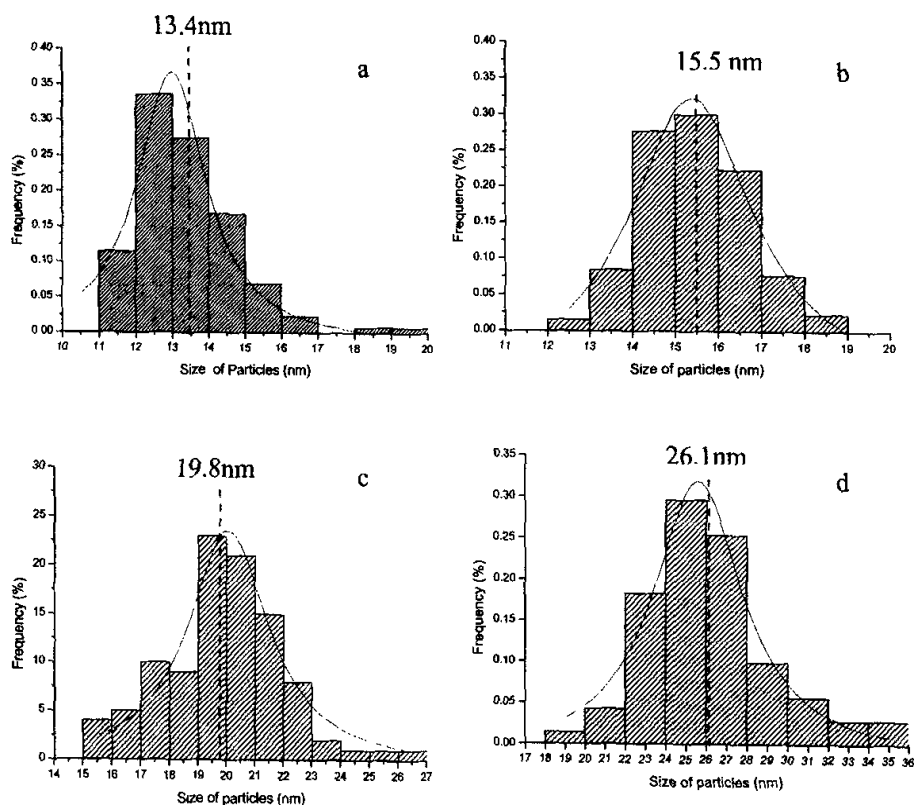


图 3-12 Au 纳米粒子组装阵列沉积金属 Pt 不同时间后沉积粒子的粒径分布图，
(a) 45min; (b) 180min; (c) 540min; (d) 1080min

分别从 AFM 以及 SEM 图片对沉积粒子的 Z 轴以及 XY 平面上粒子粒径进行统计。图 3-12 是纳米粒子的粒径分布图及其平均粒径，分别从 AFM 图片（图 3-10）中统计约 150 个粒子粒径得出；由于 SEM 自身的分辨率，只对沉积时间为 9h 和 18h 的沉积粒子做了 SEM 图粒径统计。沉积粒子的粒径参数值列于表 3-1 中。

表 3-1 沉积粒子粒径值

	D_{xy} (nm)	$D_z - D_{Au}$ (nm)	D_z (nm)	$D_{xy} - D_{Au}$ (nm)
样品 a	13.4	0.6	—	—
样品 b	15.5	2.7	—	—
样品 c	19.8	7.0	28.1	15.3
样品 d	26.1	13.3	41.5	27.7
品种 (D_{Au})	12.8nm			

表 3-1 中数据表明粒子在 Z 轴向以及 XY 平面的粒径值关系应该符合 (9) (10) 式, 这表明金属 Pt 没有明显的优势沉积方向。从沉积粒子的粒径分布图还可以, 本实验中沉积粒子粒径分布比较均一, 其相对标准偏差一般小于 10 % (见图 3-13)。

Natan 小组用在 Au 纳米粒子组装阵列沉积金属 Au 时观察到沉积粒子均一性较差, 而且金属 Au 优先沉积在 x-y 平面^[24], 我们认为这是沉积粒子的不均一性是由于金属 Au 在 Au 纳米粒子上的沉积是扩散控制, Au 纳米粒子组装密度较高时, 粒子间的扩散场会发生耦合现象, 而随机分布的粒子间的扩散耦合会造成粒子间沉积量的差别^[28, 29]; 而优势沉积方向是因为金属 Au 同有机分子自组装膜的末端功能基团-SH 易于形成 Au-S 键造成^[25]。在我们的体系中, 前文已经证明在 Au 纳米粒子表面沉积金属 Pt 是表面还原反应控制过程, 因此不存在扩散场耦合的问题, 从后文中的讨论将会看到粒子的良好单分散性在理论预期之中; 对于金属 Pt 不具有优先生长方向可能是因为金属 Pt 同有机分子自组装膜的末端功能基团-NH₂ 没有强相互作用。

理论上曾经指出, 对于表面还原反应控制的粒子生长, 其粒径随时间的变化是一个常数^[23]。图 3-13 是沉积粒子的粒径及其相对标准偏差随时间的变化。图示表明, 沉积粒子粒径变化同沉积时间成线性关系, 即存在关系式:

$$\frac{dD}{dt} = k \quad (11)$$

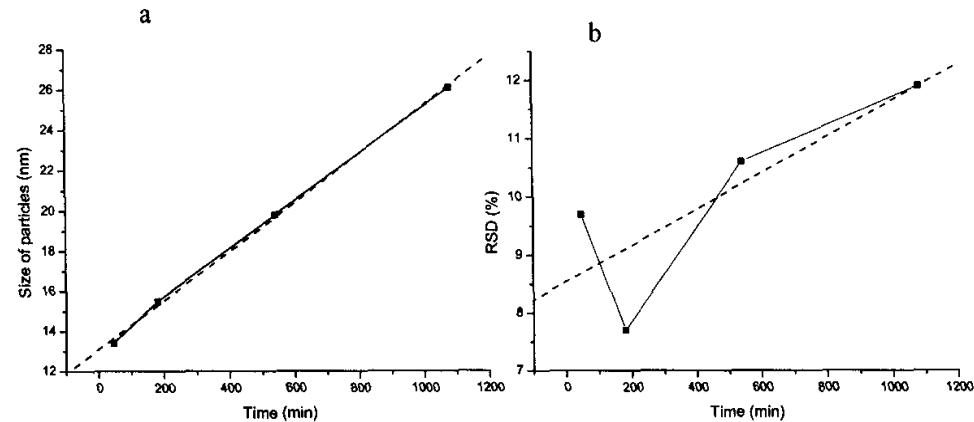


图 3-13 沉积粒子的平均粒径(a)及其粒径相对标准偏差(b)随时间的变化

k 为同表面反应、浓度以及 Pt 原子大小有关的常数^[23]。图 3-13b 的相对标准偏差随时间变化显示，沉积粒子的相对标准偏差约在 10% 左右，表明具有良好的单分散性；事实上，从理论上分析，相对标准偏差应该是逐渐减小，实验结果同理论预期的误差可能是统计误差造成。在后文中将详细分析其动力学，并从理论上预测实验结果是可预料的。

在上一节的基础上，本节将金属 Pt 在 Au 纳米粒子上的沉积移植到表面上进行，用 SEM、AFM、SERS 等实验手段确证了沉积的选择性，我们认为其关键在于还原剂的选择。实验结果表明，沉积粒子具有良好的单分散性，而且不存在优先生长方向，其粒径的变化同时间成线性关系，符合文献中的理论预期。

第四节 Pt 在 Au 纳米粒子组装结构上化学沉积动力学

对于二维纳米粒子阵列的生长动力学分析，已经有了许多报道^[28-30]，但大

都是关于基于扩散控制条件下粒子生长的分析。对于表面反应为速控步骤的二维纳米粒子阵列生长动力学分析,则报道较少。

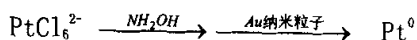
Overbeek 考察溶液中纳米粒子的生长动力学^[23],提出当表面反应为速控步骤时,粒子的粒径变化速率是常数。本节中将 Overbeek 的理论进行修正后,推导了 Pt 在 Au 纳米粒子上的沉积动力学。

图 3-15 为沉积粒子示意图。假设反应初始时,所有的 Au 纳米粒子的粒径均一致,为 r_0 ,它们将以同样的速率生长,因而某一时间沉积粒子粒径 r 可以写成时间 t 的函数:

$$r = r(t) \quad (12)$$

根据此假设,组装阵列中任何一个纳米粒子的生长代表了所有其他粒子的生长,因此,下文考察单个粒子的生长。

根据第一节可知, Pt 在 Au 纳米粒子上的沉积过程的速控步骤为 Pt 在表面的还原反应。对于表面还原反应可以表示为:



其反应速率同 PtCl_6^{2-} 浓度成正比,即

$$v_{\text{PtCl}_6^{2-}} = KC \quad (14)$$

其中 $v_{\text{PtCl}_6^{2-}}$ 是以 PtCl_6^{2-} 的消耗来表示的

反应速率, K 表示表面反应的反应常数,同第一节中的 k 涵义不完全一致, C 表示 PtCl_6^{2-} 浓度。

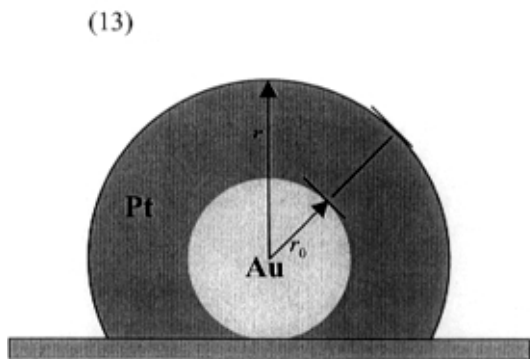
显然,

$$v_{\text{PtCl}_6^{2-}} = v_{\text{Pt}} \quad (15)$$

v_{Pt} 是以 Pt^0 的生成来表示的反应速率

则

$$v_{\text{Pt}} = KC \quad (16)$$



由于金属 Pt 的沉积是在纳米粒子表面发生, 故 v_{Pt} 表示单位面积单位时间内金属 Pt 的沉积量,

$$v_{Pt} = \frac{d^2 \Delta N_{Pt}}{dt dS} \quad (17)$$

其中, S 表示发生还原反应的纳米粒子表面积, 从图 3-15 可得出:

$$S = 2\pi r(t)(r(t) + r_0) \quad (18)$$

假设在纳米粒子表面的不同区域, 反应速率相同, 则(e)式可改写成:

$$\frac{d\Delta N_{Pt}}{dt} = v_{Pt} S \quad (19)$$

沉积粒子粒径变化同金属 Pt 沉积量有关, 存在以下关系式:

$$\Delta V_{Pt} = \frac{\Delta N_{Pt} M_{Pt}}{\rho_{Pt}} \quad (20)$$

其中, ΔV_{Pt} 沉积前后纳米粒子的体积变化, 也就是沉积金属 Pt 所占的体积, ΔN_{Pt} 为金属 Pt 的沉积量, M_{Pt} 为金属 Pt 的摩尔质量, ρ_{Pt} 为金属 Pt 的密度。

从图 3-15 可以得出:

$$\Delta V_{Pt} = \frac{2}{3} \pi r(t)^3 + \pi r(t)^2 r_0 - \frac{1}{3} \pi r_0^3 \quad (21)$$

则

$$\frac{d\Delta V_{Pt}}{dt} = [2\pi r(t)^2 + 2\pi r(t)r_0] \frac{dr(t)}{dt} \quad (22)$$

联立式(f) (g) (h) (i), 可得:

$$\frac{dr(t)}{dt} = v_{Pt} \cdot \frac{M_{Pt}}{\rho_{Pt}} \quad (23)$$

将(d)式代入(k)式, 则有,

$$\frac{dr(t)}{dt} = KC \cdot \frac{M_{Pt}}{\rho_{Pt}} \quad (24)$$

实验中沉积的金属 Pt 占 Pt 元素总量小于 1%, 故可认为实验过程中 $PtCl_6^{2-}$ 浓度不变。显然, 从式(l)中可以看出, 沉积粒子的粒径随时间的变化为一常数, 同实验事实 (图 3-13a) 吻合。

上文中的推导假设 Au 纳米粒子粒径完全相同, 事实上 Au 纳米粒子是存在一定的分布范围的, 考虑到此点, 则(12)式可修正为:

$$r = r(a, t) \quad (25)$$

其中 a 为粒子的初始粒径, 即相应 Au 纳米粒子的粒径。则式(1)改写成,

$$\frac{dr(a, t)}{dt} = KC \cdot \frac{M_{Pt}}{\rho_{Pt}} \quad (26)$$

从(n)式和(l)式可以看出, 沉积粒子的生长速率同初始粒径没有关系。令

$KC \cdot \frac{M_{Pt}}{\rho_{Pt}} = W$, 则由(n)式积分得:

$$r(a, t) = Wt + \lambda \quad (27)$$

代入边界条件,

$$t=0 \text{ 时, } r(a, t) = a \quad (28)$$

则,

$$r(a, t) = Wt + a \quad (29)$$

假定反应初始, Au 纳米粒子的粒径分布函数表示为 $n(a)$, 即有,

$$n = \int n(a) da \quad (30)$$

沉积金属 Pt 后, 沉积粒子的粒径分布函数设为 $m(r)$, 因为没有新核生成, 所以也有,

$$n = \int m(r) dr \quad (31)$$

因此,

$$n(a) da = m(r) dr \quad (32)$$

由(q)式可得出,

$$dr = da \quad (33)$$

将(u)代入(t)式, 可得,

$$n(r - Wt) = m(r) \quad (34)$$

从(v)式可以看出, 金属 Pt 沉积后粒子的分布保持着反应前 Au 纳米粒子的分布。

反应初始, Au 纳米粒子的粒径分布标准偏差计算公式为:

$$\frac{\sigma(a)}{\bar{a}} = \left\{ \int \left(\frac{a - \bar{a}}{\bar{a}} \right)^2 n(a) da \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (35)$$

其中,

$$\bar{a} = \frac{1}{n} \int n(a) a da \quad (36)$$

沉积金属 Pt 后, 纳米粒子的粒径分布相对标准偏差为:

$$\frac{\sigma(r)}{\bar{r}} = \left\{ \int \left(\frac{r - \bar{r}}{\bar{r}} \right)^2 m(r) dr \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (37)$$

其中,

$$\bar{r} = \frac{1}{n} \int m(r) r dr \quad (38)$$

联立(17)(21)(22)(24)(26), 可得,

$$\bar{r} = Wt + \bar{a} \quad (39)$$

将(17)(27)(20)代入(25), 可得

$$\frac{\sigma(r)}{\bar{r}} = \left\{ \int \left(\frac{a - \bar{a}}{Wt + \bar{a}} \right)^2 n(a) da \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (40)$$

比较式(23)和(28), 显然可知,

$$\frac{\sigma(r)}{\bar{r}} \leq \frac{\sigma(a)}{\bar{a}} \quad (41)$$

当且仅当 $t=0$ 时, 等号成立。

从式(28)还能够看出, 随着沉积时间的延长, 相对标准偏差逐渐减小。

本节从理论上对金属 Pt 在 Au 纳米粒子组装阵列上的沉积动力学进行了分析, 理论分析结果同实验结果中的平均粒径变化是相吻合的, 但是同实验结果中的粒径相对标准偏差变化有偏差, 我们认为这是由于粒径统计误差造成的。

本章小结

本章研究了金属 Pt 在 Au 纳米粒子结构上的化学沉积，主要结论如下：

1. 在没有晶种 Au 纳米粒子的存在时，反应体系不发生反应，因此，金属 Pt 选择性地沉积在 Au 纳米粒子上，制备了形貌均一可控得 Au(core)-Pt(shell)纳米粒子组装结构
2. 金属 Pt 的沉积反应为表面还原反应控制过程，在本实验条件下表现表现为金属离子 PtCl_6^{2-} 的一级反应
3. Au 纳米粒子的粒径变化随时间线性变化，这同理论计算是吻合的，因此通过控制沉积时间能够控制沉积粒子粒径；这也是首次从实验上证明了表面还原反应控制的粒子生长其粒径变化随时间线性变化。

实验部分

一. Pt 在溶液相 Au 纳米粒子上的沉积

1. 试剂：

H_2PtCl_6 购自北京化学试剂公司；其余参见第二章实验部分相关内容

2. Au 纳米粒子的合成：

参看第二章实验相关部分，透射电镜 TEM (JEOL-200CX, Japan) 表征得出 Au 纳米粒子平均粒径为 12.8nm。

3. Pt 在溶液相 Au 纳米粒子上的沉积

PtCl_6^{2-} 在 Au 纳米粒子上的还原参考 Schmid 小组方法[10]，在 600C 下，往

30ml 0.01% H_2PtCl_6 水溶液加入 1% $\text{NH}_2\text{OH HCl}$ 0.3ml, 然后加入 5ml 金溶胶。

4. 仪器设备

参看第二章实验部分相关内容

二. Pt 在 Au 纳米粒子组装阵列上的沉积

1. 试剂:

3-氨丙基-三甲氧基硅烷 (Aminepropyltrimethoxysilane, APS) 纯度为 98%, 购自 Aldrich。其余药品均为分析纯。

2. Au 纳米粒子组装阵列的制备:

硅片切割好后, 然后按如下步骤处理: (1) 依次在甲苯、丙酮、乙醇、超纯水中超声清洗 2min; (2) 用 Piranha 溶液 (体积比 30% H_2O_2 : 98% H_2SO_4 =3:7) 在 85°C 水浴中处理 5min, 取出后依次用超纯水和乙醇充分淋洗, 高纯氮气吹干。将经过上述处理的单晶硅片放入到 0.1% 的 APS 乙醇溶液中组装 1h, 取出后在乙醇中超声, 高纯氮气吹干。置于烘箱中 120°C 保温处理 2h 后, 超纯水中超声清洗 5min, 再用高纯氮气吹干。

将按上述步骤处理好的硅片放入到金溶胶组装, 适当时间后取出, 超纯水充分淋洗后, 自然晾干后使用。

3. Pt 在 Au 纳米粒子组装阵列上的沉积

在 60°C 下, 1000ml 0.01% H_2PtCl_6 水溶液加入 1% $\text{NH}_2\text{OH HCl}$ 水溶液 9ml, 然后将组装好 Au 纳米粒子的硅片悬空倒置在溶液中 (即组装 Au 纳米粒子的一面朝下), 适当时间后取出, 超纯水充分淋洗后自然晾干。

4. 仪器设备

参看第四章实验部分中相关内容

参考文献

1. Xia, Y.N.; Rogers, J.N.; Paul, K.E.; Whitesides, G.M. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1823
2. Colvin, V.L.; Goldstein, A.N.; Alivisatos, A.P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 5221

3. Freedman,R.G.;Grabar,K.C.;Allison,K.J.;Bright,R.M.;Davis,J.A.;Guthrie,A.P.;Hommer,M.B.;Jackson,M.A.;Smith,P.C.;Walter,D.G.;Natan,M.J. *Science*, **1995**, 267,1659
4. 王健, 北京大学博士论文, **1998**
5. 刘善堂, 北京大学博士论文, **2000**
6. 符小艺, 北京大学硕士论文, **1998**
7. 朱梓华, 北京大学硕士论文, **2000**
8. Bandyopadhyay,K.Patil,V.;Vijayamohanan,K.;Sastry,M. *Langmuir* **1997**,13,5244
Colvin,V.L.;Goldstein,A.N.;Alivisatos,A.P. *J.Am.Chem.Soc.*,**1992**,114,5221
9. Henglein,A.*J.Phys.Chem.B* **2000**,104,2201
10. Schmid,G.;Lehnert,A.;Malm,J.;Bovin,J. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **1991**,7,30
11. Remita,S.;Picq,G.;Khatouri,J.;Mostafavi,M. *Radiat.Phys.Chem.* **1999**,54,463
12. Damle,C.;Biswas,K.;Sastry,M. *Langmuir* **2001**,17,7156
13. Caruso,F. *Adv. Mater.* **2001**,13,11
14. Bright, R.M.;Walter, D.G.;Musick,M.D.;Jackson,M.A.;Allison,K.J.;Natan,M.J. *Langmuir* **1996**, 12,810
15. Hickey,S.G.;Riley,D.J. *Electrochem. Commun.* **1999**,1,116
16. Mrozek,M.F.;Xie,Y.;Weaver,M.J. *Anal. Chem.* **2001**,73,5953
17. Park,S.;Yang,P.X.;Corredor,P; Weaver,M.J. *J.Am.Chem.Soc.* **2002**,124,2428
18. Porter,M.C.;Bright,T.B.;Allara,D.L.;Chidsey,C.E.D. *J.Am.Chem.Soc.* **1987**, 109,3559
19. Wang,Y.;Toshima,N. *J.Phys.Chem.B* **1997**,101,5301
20. Duff,D.G.;Edwards,P.P.;Johnson,B.F.G.; *J.Phys.Chem.B* **1995**,99,15394
21. Chen,C.W.;Akashi,M. *Langmuir* **1997**,13,6455
22. Turkevich, J.; Steverson, P.C.; Hiller, J. ; *J.Discuss.Faraday Soc.* **1951**, 11,55
23. Overbeek,J.T.G. *Adv.Colloid Interf.Sci* **1982**,15,251
24. Brow,K.R.;Lyon,L.A.;Fox,A.P.;Reiss,B.D.;Natan,M.J. *Chem.Mater.* **2000**,12,314
25. Schreiber,F. *Prog.Surf.Sci.* **2000**,65,151
26. Joo,T.H.;Kim,M.S.;Kim,K. *J.Raman.Spectrosc.* **1987**,18,57
27. Osama,M.;Matsuda,N.;Yoshil,K.;Uchida,I.; *J.Phys.Chem.* **1994**, 98, 12702
28. Scharifker,B.R. *J.Electroanal.Chem.* **1998**,458,253
29. García-Pastoriza,E.;Mostany,J.; Scharifker,B.R. *J.Electroanal.Chem.* **1998**,441,13
30. Ngo,T.T.;Williams,R.S. *Appl.Phys.Lett.* **1995**,66,1906

第四章 电化学方法构建金(核)一铜(壳)纳米粒子组装结构

前文提出了以化学沉积方法构建核-壳纳米粒子组装结构,但是化学沉积存在以下主要缺点:

- 可控性较差,其沉积量的控制通常是通过控制沉积时间或者参与反应的试剂量来实现,其控制的精确程度较差;
- 难于寻找到合适的沉积条件,沉积条件必须满足不生成新核而只是使得原有晶种长大。

相对化学沉积而言,电化学沉积的优势主要体现在:

- 沉积量可控,通过控制通过的电量能够控制沉积量;
- 通用性好,改变沉积电位即可沉积不同种类的金属;
- 电化学沉积还可以通过改变沉积速率等沉积条件,以调节沉积金属的微观结构和形貌,这在现代微电子工艺已经得到广泛的应用^[1]。

1996年,Natan小组报道了用电沉积方法在组装在硅烷化ITO玻璃上的Au纳米粒子组装上沉积Ag,希望得到同时具备Au纳米粒子组装结构的形貌特性以及Ag纳米粒子强SERS增强效应的纳米粒子组装结构,但他们没有实现在Au纳米粒子上电化学沉积金属Ag的选择性及可控性^[2]。1999年,Riley小组报道了在与Natan小组同样的Au纳米粒子组装结构上金属Cu的欠电位沉积^[3]。2001年,Weaver小组也是在同样的Au纳米粒子组装结构上利用金属Cu的欠电位沉积以及金属Cu对Pt、Pd的置换反应,构建了表面覆盖单层Pt、Pd的Au纳米粒子组装结构^[4,5]。但是一方面他们都没有对金属Cu在Au纳米粒子组装结构上欠电位沉积的实验条件以及影响因素作详细的报道,也没有排除金属Cu在膜上沉积的可能性;另一方面从沉积壳层的尺寸可控性来说,显然体相沉积更具优势,而这种通过控制壳层尺寸来控制纳米粒子物性正是当前刚刚兴起的研

究热点之一^[6]。

基于此,我们研究了以 Au 纳米粒子组装结构电极为电化学沉积模板制备 Au(core)-Cu (shell)纳米粒子结构,系统地阐述了耦连分子层、过电位以及粒子组装密度对沉积结果地影响,通过选用致密的长链硫醇分子自组装膜和低过电位,实现了金属 Cu 在 Au 纳米粒子上的选择性及可控性沉积,沉积粒子结构具备了 Au 纳米粒子结构均一可控的形貌特性。

需要指出的是,选用 Cu 作为沉积材料,第一是因为 Cu 沉积实验有相当丰富的文献报道^[7-9];第二是因为 Cu 电沉积在当今微电子技术的重要工艺流程之一,对纳米尺度 Cu 的性质以及电沉积的研究具有重要的实际应用价值^[1,10];第三是因为粗糙化金属 Cu 基底具有良好的 SERS 活性,检测 Cu 纳米粒子组装结构的 SERS 活性对于 SERS 活性机理的研究具有重要意义^[11]。注

注:对本章中涉及到的一些简称作如下说明:

1. AUDT, 巯基十一胺分子及其自组装膜; DT, 巯基癸烷分子; AUDT+DT, 由 AUDT 和 DT 分子混合组装而成的有机单分子膜(有机分子自组装膜)。
2. 文中涉及的电位均指相对参比电极—饱和甘汞电极(SCE)电位

第一节 Au 纳米粒子组装电极电化学行为特性

组装在导电基底上的 Au 纳米粒子结构具有良好的电化学响应特性, 其电化学行为同纳米粒子的尺寸以及组装形貌有关, 至今已有许多报道^[12-14]。Natan 小组曾深入地研究了 Au 纳米粒子结构电极的电化学行为, 利用 p-NDMA 在不同电极材料上的伏安响应信号不同证明了电子传递发生在 Au 纳米粒子以及电解液之间的^[15]。Riley 小组比较在 Au 纳米粒子组装电极上欠电位沉积金属 Cu 通过的电量以及组装结构的 SEM 形貌图, 证明所有组装上的纳米粒子都是电活性的^[3]。本实验室曾系统地研究了不同组装密度地 Au 纳米粒子结构电极的伏安响应特性^[16], 研究结果表明其电化学行为呈现典型地微电极特性同文献报道地微电极伏安曲线是吻合的, 可以视作大量微电极的集合体。

作为整章工作的基础, 本节主要介绍了 Au 纳米粒子结构电极的电化学行为。首先考察了 Au 纳米粒子结构电极在 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 循环伏安响应特征, 实验结果表明 Au 纳米粒子结构电极具有良好的电化学响应, 其伏安曲线表现出平板电极扩散控制的循环伏安曲线特征。然后考察了 Au 纳米粒子电极在电解液 1mM $\text{CuSO}_4/0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ 中的循环伏安响应行为, 比较了裸金基底电极以及组装纳米粒子前后有机单分子膜修饰金基底电极的循环伏安响应差异, 探讨了循环伏安扫描过程中第一圈扫描的伏安曲线同后续扫描的伏安曲线的区别, 并观察了 Au 纳米粒子结构电极在电解液中的欠电位沉积现象。

4.1.1 Au 纳米粒子电极在 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 中的循环伏安响应

首先用 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 氧化还原对作为探针检测 Au 纳米粒子结构电极的电化学响应。图 4-1 为 Au 纳米粒子/AUDT+DT/金基底电极(c) 在电解液 0.5mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/0.5\text{M KCl}$ 中的循环伏安曲线, a、b、c、d 分别对应扫速: 200mV/s、100 mV /s、50 mV /s、10 mV /s。从图上可以看出, 峰值电流对应的峰位差值 (ΔE_{peak}) 不随扫速的变化而变化, 这表明 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 氧化还原在 Au 纳米粒子电极上是可逆的, 文献也有报道多层组装或者组装密度较

大时, 电极表面的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 反应会由不可逆逐步过渡到可逆反应^[16]。^[17] 图 4-1A 中循环伏安曲线形状以及图 4-1B 中 i_{pc} 同扫速的平方成线性关系表明这些伏安曲线是典型的平板电极扩散控制伏安曲线^[23]。Au 纳米粒子结构电极的电化学行为同其组装密度有关, 文献报道组装密度不高时, Au 纳米粒子结构电极的伏安曲线呈现球形电极的径向扩散控制特征^[16]。

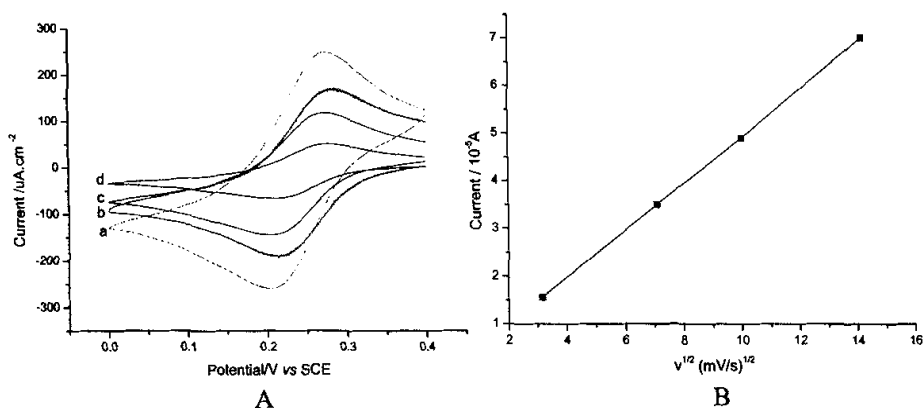


图 4-1 (A) Au 纳米粒子结构电极在在电解液 0.5M KCl+0.5mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 中的循环伏安曲线, a、b、c、d 分别对应扫速: 200mV/s、100 mV/s、50 mV/s、10 mV/s; (B) 峰值电流同扫描速率的平方根的关系

Au 纳米粒子电极可以看成大量微电极的集合, 而对于微电极结构的电化行为, 很多小组都对此进行过研究^[18-21], 可以用图 4-2 模拟 Au 纳米粒子电极扩散行为:

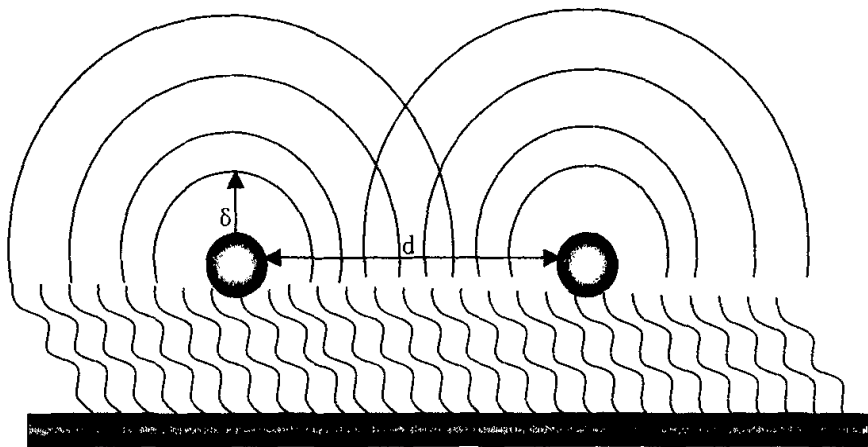


图 4-2 Au 纳米粒子结构电极扩散行为模型图, δ 为扩散层厚度, d 为纳米粒子平均距离

当扩散层厚度 δ 小于 $d/2$ 时, Au 纳米粒子表现出球形电极的径向扩散行为特征; 而当 δ 大于 $d/2$ 时, 单个 Au 纳米粒子的扩散层重叠, 电极表现出平板电极的线性扩散行为特征, 此时 Au 纳米粒子结构电极面积等同于电极金基底面积。图 4-3 为裸金基底电极以及 Au 纳米粒子结构电极同样条件下的循环伏安曲线, 二者峰值电流基本相同也证明了 Au 纳米粒子结构电极面积等同于电极金基底面积。根据可逆体系在电位扫描时峰值电流计算公式^[23]:

$$i_p = 269 A n^{\frac{3}{2}} D_R^{\frac{1}{2}} C_R^* v^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (1)$$

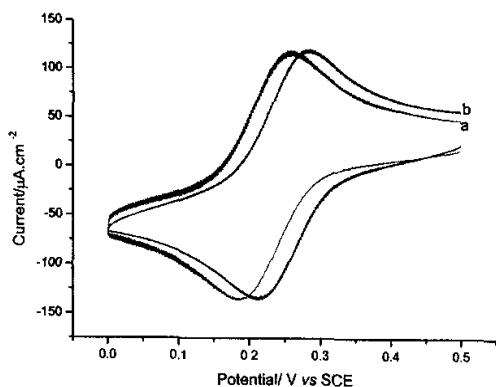


图 4-3 不同电极在 0.5mM $K_3Fe(CN)_6$ /0.5M KCl 中循环伏安曲线: (a) 裸金基底; (b) Au 纳米粒子/有机单分子膜/金基底. Scan rate: 100mV/s

其中 i_p 为峰电流, 单位为安培 (A); A 为电极面积, 单位为 cm^2 ; n 为单个离子还原所需电子数目; D_R 为扩散系数, 单位为 $cm^2 \cdot s^{-1}$; C_R^* 为体相金属离子的浓度, 单位 $mol \cdot l^{-1}$; v 为电位扫描速率, 单位为 $V \cdot s^{-1}$ 。代入图 4-3 中所示的数据, 可以求出裸金基底电极以及 Au 纳米粒子结构电极的面积, 列于表 4

—1。

表 4-1 电极面积的几何计算值以及电化学计算值

$A_{\text{Geom}} (cm^2)$	$A_{\text{Bare}} (cm^2)$	$A_{\text{nanoparticles}} (cm^2)$
0.283	0.289	0.277

其中, A_{Geom} 表示裸金基底电极的几何面积, A_{Bare} 表示裸金基底电极由图 4-3 根据(1)式计算所得面积, $A_{\text{nanoparticles}}$ 表示 Au 纳米粒子结构电极由图 4-3 根据(1)式计算所得面积。由此可见, 裸金基底电极以及 Au 纳米粒子结构电极的面积基本上相等, 确证 Au 纳米粒子结构电极上的线性扩散行为。

4.1.2 Au 纳米粒子电极在电解液 1mM CuSO₄/0.1M Na₂SO₄ 中的循环伏安响应

图 4-4 为裸金基底电极(a)、AUDT+DT/金基底电极(b)和 Au 纳米粒子/AUDT+DT/金基底电极(c)在电解液 1mM CuSO₄/0.1M Na₂SO₄ 中的循环伏安曲线。

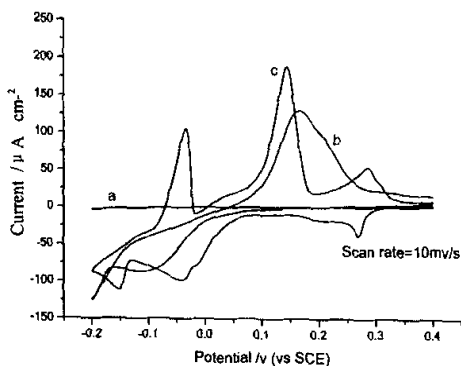
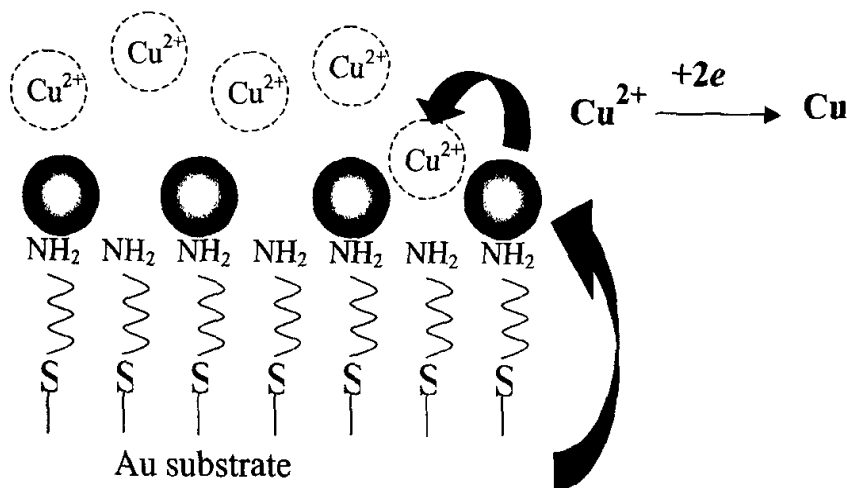


图 4-4 电极在 0.1M Na₂SO₄+1mM CuSO₄ 中循环伏安曲线: (a)有机单分子膜/Au 基底; (b) Au 纳米粒子/有机单分子膜/Au 基底; (c)裸金基底. Scan rate: 10mV/s

由曲线 a、b 可以看出, 裸金基底电极覆盖上有机分子自组装膜后, Cu 沉积峰和剥落峰完全消失, 表明有机分子在金基底表面形成一层致密、有序、稳定的自组装膜, 阻碍了电极反应的发生。当在 AUDT+DT 上组装 Au 纳米粒子后, 循环伏安曲线上又出现了明显的 Cu 沉积峰和剥落峰 (图 4-4c)。组装 Au 纳米粒子前后 AUDT+DT/金基底电极在 CuSO₄ 溶液中的电化学响应具有显著差异表明, Cu 的沉积反应只发生在 Au 纳米粒子上。Natan 小组曾研究了类似电极体系的电子传递机理, 在 Au 纳米粒子结构电极上的电子传递发生在纳米粒子与电解液之间^[15]。在本实验体系中, 电子首先由金基底隧穿有机分子自组装膜到达 Au 纳米粒子上, 再由 Au 纳米粒子传递给溶液中的 Cu²⁺, 如下图所示。

比较图 4-4 上 b、c 曲线, 显然可以看出 Au 纳米粒子组装电极和裸金基底



在电解液中 $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4 + 1\text{mM CuSO}_4$ 的电化学响应具有明显差异, 在 Au 纳米粒子组装电极上峰位同裸金基底电极不一样, 前者 Cu 沉积的循环伏安图出现两对沉积/剥落峰(沉积峰在 -0.21V 和 -0.11V ; 剥落峰峰位为 $+0.17\text{V}$, 显然为由两个峰叠加而成), 没有观察到明显的欠电位沉积/剥落峰是因为对应的电流比较小而被掩盖, 后文中将会看到欠电位沉积/剥落峰的存在。而裸金基底电极上出现三对 Cu 的沉积/剥落峰峰位, 其中一对欠电位沉积/剥落峰和两对体相沉积/剥落峰, 其峰位分别出现在 $+0.269\text{V}/+0.286\text{V}$ 、 $-0.04\text{V}/0.144\text{V}$ 、 $-0.151\text{V}/-0.033\text{V}$, Riley 小组也报道了金属 Cu 在 Au 纳米粒子组装电极和裸金基底电极上的欠电位沉积也有显著差异。其原因可能是 Au 纳米粒子表面吸附的离子或者纳米粒子电极与体相电极电化学行为差异所致^[3]。

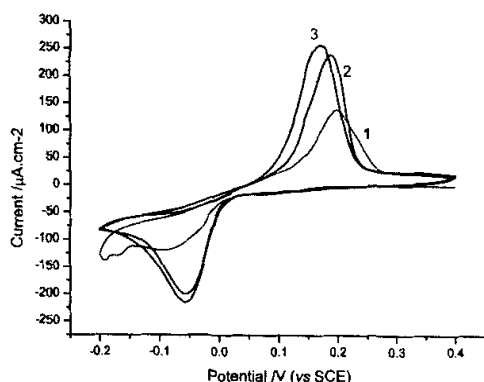


图4-5 Au纳米粒子结构电极在 $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4 + 1\text{mM CuSO}_4$ 循环伏安曲线: (1) 第一圈扫描循环伏安曲线; (2) 第二圈扫描循环伏安曲线; (3) 第三圈扫描循环伏安曲线。Scan rate: 10mV/s

Au 纳米粒子结构电极在电解液 $1\text{mM CuSO}_4/0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ 中的伏安响应随着扫描的进行是有差异的, 图 4-5 列出了前三圈循环扫描的伏安曲线。从图中可以看出, 第一圈扫描的循环伏安曲线同后续扫描的曲线有着明显差异, 主要表现在: 1. 沉积峰位以及剥落峰位都发生移动, 其中沉积峰位移向更正的方向, 而剥落峰位则移向更负的方向; 2. 沉积峰以及剥落峰

的峰值电流均增大。Penner 小组在石墨电极在电解液 $1\text{mM AgClO}_4/0.1\text{M LiClO}_4$ 和 $1\text{mM AgNO}_3/0.1\text{M NaNO}_3$ 中循环伏安曲线也发现有类似现象出现^[22], 他们经过研究认为第一圈扫描之后有部分 Ag 纳米粒子没有被剥落导致前后伏安响应的差异, 其原因可能是纳米粒子表面吸附有一层阴离子。我们认为, 可以用同样的理由对本实验结果进行解释。

Riley 小组以及 Weaver 小组都曾经观察到组装在硅烷化 ITO 玻璃上的 Au 纳米粒子结构电极上金属 Cu 的欠电位沉积^[3,4]。我们也考察了在本实验体系的 Cu 的欠电位沉积, 图 4-6 为相应的电极在电解液 $1\text{mM CuSO}_4/0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ 中

的循环伏安曲线, 曲线 a 为在 +0.8V~+0.05V 区间的循环伏安曲线, 在约 +0.27V 附近出现 Cu 剥落峰; 曲线 b 为在 +0.8V~-0.05V 区间的循环伏安曲线,

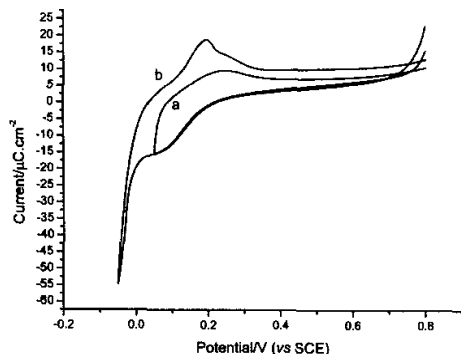


图 4-6 Au 纳米粒子结构电极在 0.1M Na₂SO₄+1mM CuSO₄ 中循环伏安曲线: Scan rate: 10mV/s

线, 在 +0.20V 附近出现 Cu 剥落峰。根据 Nernst 方程^[23], 可以计算出本实验条件下 Cu²⁺/Cu 的氧化还原平衡电位为 0.002V, 从曲线 b 也可以看出, 在 0V 附近开始出现明显的体相沉积, 因此曲线 a 对应的是欠电位沉积以及剥落过程。在曲线 b 中没有观察到类似曲线 a 中的欠电位剥落峰, 这是因为对应电流较小, 已被掩盖, 这也是为什么在图 4-1b 中没有观察到欠电位沉积/剥落峰的原因。

从曲线 a 上可以看出, 欠电位层剥落后的残余电流仍然较大, 这表明有部分沉积金属比较稳定, 剥落缓慢, 这一实验结果同前文中提到的有部分沉积金属在第一圈循环扫描过程中没有完全剥落是一致的。

从以上实验结果可以看出, Au 纳米粒子结构电极具有良好的电化学响应, 其在 Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ 中的循环伏安曲线表现出平板电极线性扩散控制特征。裸金基底电极同 Au 纳米粒子电极在电解液 1mM CuSO₄/0.1M Na₂SO₄ 中的伏安响应差异表明纳米粒子电极与体相电极电化学行为可能存在差异, 也有可能是因为 Au 纳米粒子表面吸附的离子所致。组装纳米粒子前后有机单分子膜修饰金基底电极的循环伏安响应差异表明 Cu 的沉积反应只发生在 Au 纳米粒子上。对于循环伏安扫描过程中第一圈扫描的伏安曲线同后续扫描的伏安曲线的区别, 则是因为第一圈扫描之后有部分 Cu 纳米粒子没有被剥落导致前后伏安响应的差异。并观察到了 Au 纳米粒子结构电极在电解液 1mM CuSO₄/0.1M Na₂SO₄ 中的欠电位沉积现象, 由于欠电位沉积/剥落电流较小, 常常被掩盖而观察不到。

第二节 沉积体系的选择

本节中我们从有机单分子膜、过电位以及粒子组装密度等几个方面考察了这些因素对于沉积反应的影响，初步选择了合适的沉积反应条件，并探讨了 Au 纳米粒子结构电极的稳定性。

4.2.1 有机单分子膜的选择

作为耦合层的有机单分子膜的致密性对于金属 Cu 沉积的选择性具有重要影响作用，文献报道金属 Cu 在有机单分子修饰的金基底上的沉积电位同单分子膜致密度有密切关系^[24-26]。我们认为 Natan 小组之所以没有实现金属 Cu 的选择性沉积重要原因之一就是其选用的有机单分子膜致密性较差^[2]。

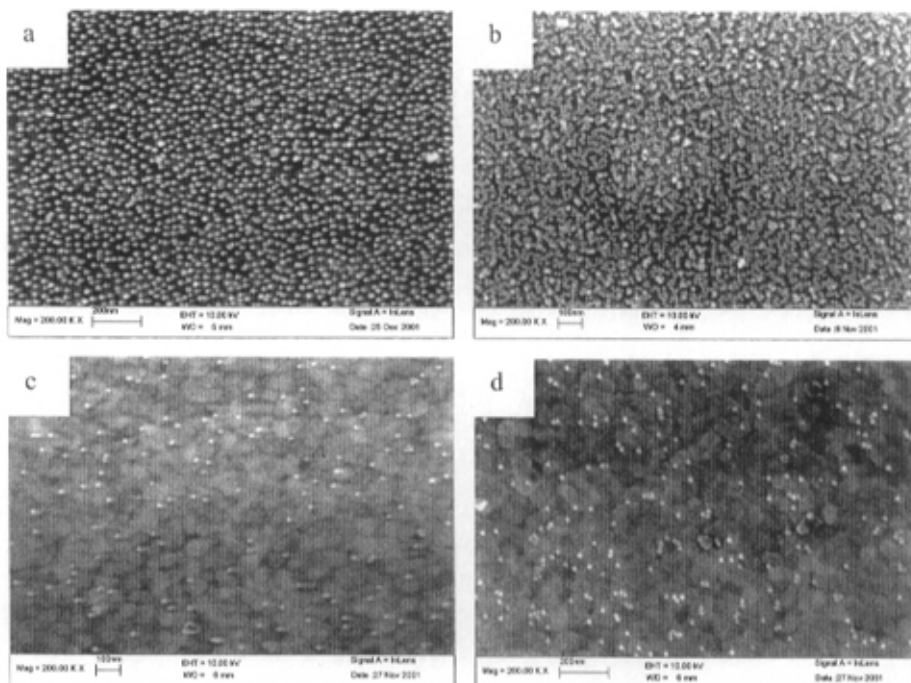


图 4-7 Au 纳米粒子在 AUDT+DT/裸金基底上组装 (a) 2h 和(c)3min 以及在 AUDT /裸金基底上组装 (b) 2h 和(d)3min 后的 SEM 图

长链硫醇分子能够自发地从溶液吸附到金基底上,在金基底表面形成一层致密、有序、稳定的自组装膜,可以有效地阻碍电极与电解液之间的电子传递以及电解液中离子向金基底电极表面的渗透,从而阻碍电化学反应在修饰电极表面的发生^[25, 27]。本实验体系中选用的硫醇分子是 AUDT 和 DT,图 4-4 表明金属 Cu 选择性地沉积在 Au 纳米粒子上。

我们希望通过改变 Au 纳米粒子的组装密度来实现控制 core-shell 纳米粒子的组装密度。通常对于纳米粒子组装密度的控制有两种方法:改变纳米粒子组装时间和混合组装以稀释有机单分子膜表面功能基团,我们分别考察了用这两种方法对于 Au 纳米粒子组装密度的控制效果。

图 4-7 为纯巯基十一胺(AUDT)自组装膜以及巯基十一胺与巯基癸烷(DT)的混合自组装膜表面上 Au 纳米粒子组装结构的 SEM 图。混合自组装膜的制备方法是先在金基底上组装 AUDT,再组装 DT,参照文献报道可以推论约有 1/3 左右 AUDT 分子被 DT 所代替^[28]。从图上可以看出,组装同样的时间后,混合自组装膜上的 Au 纳米粒子的分布明显比在纯 AUDT 自组装膜上更为均匀,在纯 AUDT 自组装膜上有相当一部分 Au 纳米粒子相互靠拢,事实上,纳米粒子组装形貌对于沉积粒子的均一可控性具有重要的影响作用,粒子分布

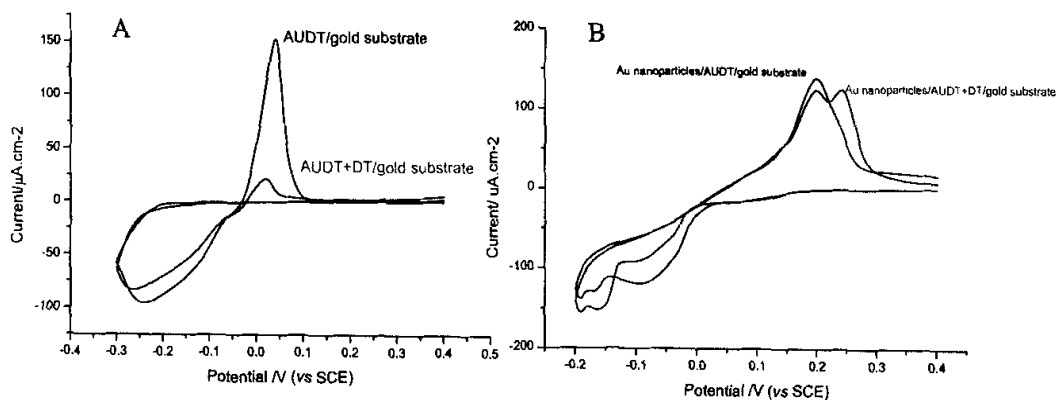


图 4-8 以不同的分子作为耦联层的电极在电解液 1mM $\text{CuSO}_4/0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ 中的循环伏安曲线, (A) 未组装纳米粒子; (B) 组装纳米粒子后。

越均匀,则沉积粒子的均一可控性会越好,后文中我们将就此展开讨论。显然,从组装粒子分布的均匀性来说,AUDT+DT 混合分子自组装膜要优于

AUDT 单一成分自组装膜。但是因为 DT 分子碳链短于 AUDT 分子, 因此用 DT 分子取代部分 AUDT 分子后可能会对金属 Cu 沉积电位产生影响^[25-27], 所以接下来我们比较了以上两种自组装膜作为耦联层时的电极电化学行为。

图 4-8A 分别为纯 AUDT 自组装膜以及 AUDT+DT 混合自组装膜修饰的金基底电极在电解液 1mM CuSO₄/0.1M Na₂SO₄ 中的循环伏安曲线, 二者均在约 -230mV 处膜上电流开始显著增大, 表明金属 Cu 在不同自组装膜上的沉积电位没有明显变化。图 4-8B 为相应有机单分子膜修饰金基底电极组装上 Au 纳米粒子后在电解液 1mM CuSO₄/0.1M Na₂SO₄ 中的循环伏安曲线, 这两条曲线形状相似, 表明自组装膜的改变对于金属 Cu 在 Au 纳米粒子结构电极上的沉积也没有明显影响。

从以上实验结果看出, 组装在 AUDT+DT 混合自组装膜上的 Au 纳米粒子结构分布更为均匀, 有利于金属 Cu 在纳米粒子电极上的均一沉积。AUDT+DT 混合自组装膜作为耦连层同以纯 AUDT 自组装膜为耦连层相比, 电极的电化学行为没有明显变化。因此, 本章的实验中在没有特别指出时有机单分子膜均选用巯基十一胺 (AUDT) 与巯基癸烷 (DT) 的混合自组装膜。

4.2.2 沉积电位窗口的选择

从上文中的图 4-8A 可以看出, 在一定的电位下, 有机单分子膜上也可能发生金属 Cu 的沉积, 其原因主要有两个方面^[25, 27]: 其一是因为自组装膜以及金基底本身存在缺陷, 电极与电解液中的金属离子之间的电子传递在缺陷处比较容易发生, 甚至电解液可能穿透缺陷直达金基底电极表面; 其二是因为自组装膜内部存在电位降, 电解液在自组装膜表面能够感受到一定的电位, 这样施加在电极的电位足够负时, 金属离子在自组装膜表面也能够被还原。对于 Cu 在巯醇分子膜修饰金电极的沉积, 许多小组进行了研究^[24-26], 尽管彼此之间的结果往往有很大的差异, 这可能因为由于各个小组所成膜质量以及金基底不一致所致; 但是各个研究小组普遍认为巯醇分子链越长, 对电化学反应的阻碍效应越大, 但 -200mV 以下也能够观察到金属 Cu 在长链巯醇分子膜修饰金电极上的体相沉积。

我们希望金属 Cu 只在组装的 Au 纳米粒子上沉积, 而不是在有机单分子膜

上, 电化学沉积选择性发生的前提条件是: 在一定的电位窗口下, 组装纳

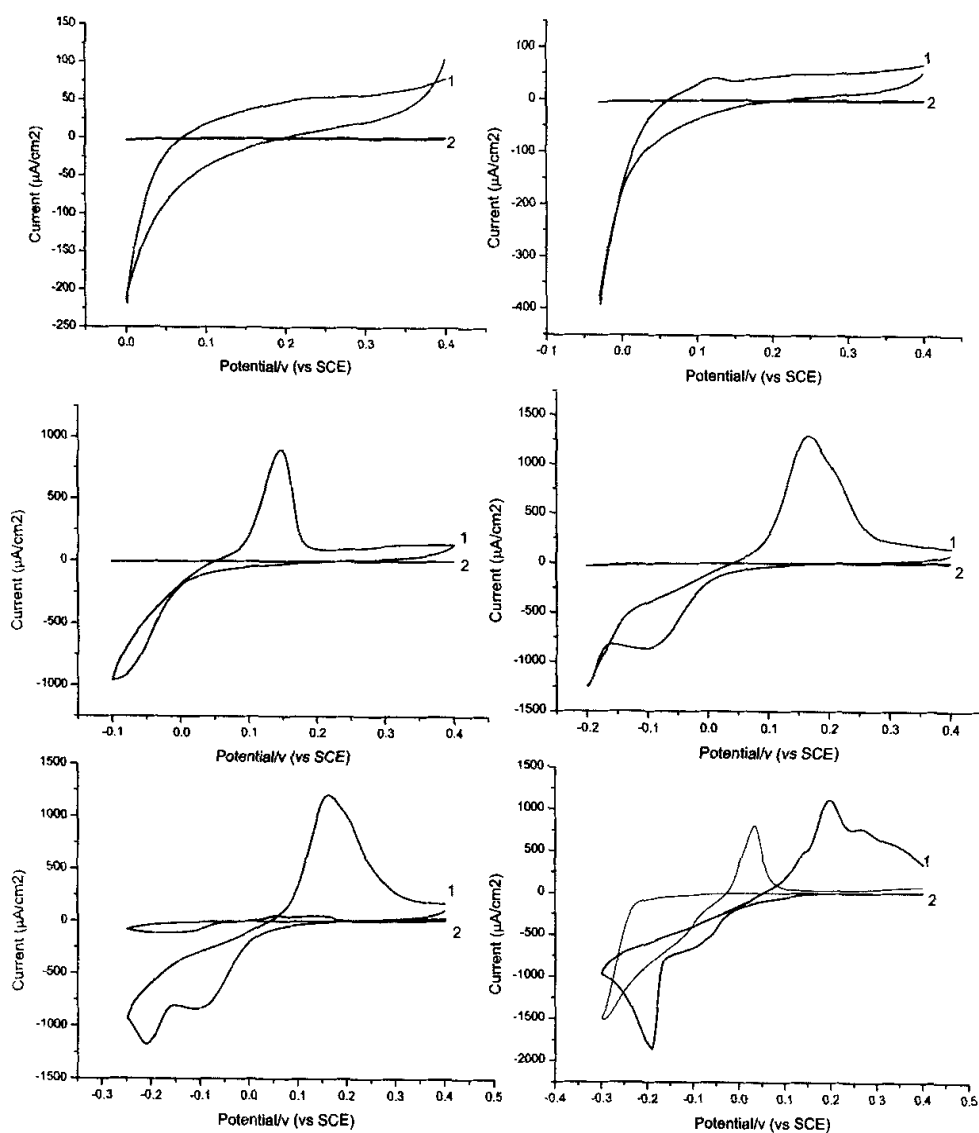


图 4-9 Au 纳米粒子结构电极以及有机单分子膜修饰金基底电极在 0.1M Na_2SO_4 +1mM CuSO_4 中循环伏安曲线: (1) Au 纳米粒子结构电极; (2) 有机单分子膜修饰金基底电极. Scan rate: 10mV/s

米粒子之前有机单分子膜电极的电化学响应很小, 而在组装纳米粒子之后电极的电化学响应则非常显著。显然电位对有机单分子膜修饰的金基底电极在电解

液中的电化学响应有很大影响,因此合适的电位窗口对于金属 Cu 沉积的选择性具有重要影响作用。为寻找合适的电位窗口,我们考察了不同电位下组装纳米粒子前后有机单分子膜电极在电解液中的伏安响应,如图 4-9 所示。

从图上可以看出,电极电位在大于 -250mV 时,有机单分子膜修饰金基底电极上有明显的金属 Cu 沉积/剥落峰,表明发生了金属 Cu 的沉积反应;电极电位小于 -200mV 时,没有观察到显著的金属 Cu 沉积/剥落现象,这同文献的报道^[24-26]是一致的,而在 Au 纳米粒子结构电极上则有较大的电流响应,表明金属 Cu 沉积/剥落反应的进行。从图 4-9 中的结果可以看出,比较理想的沉积电位窗口为 $0\text{V}\sim-200\text{mV}$ 。

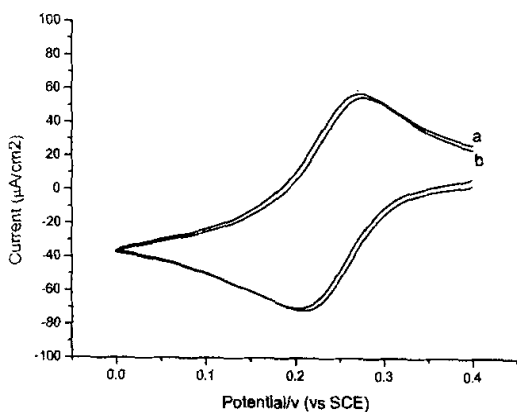


图 4-10 Au 纳米粒子阵列电极在空白电解液 $0.1\text{MNa}_2\text{SO}_4$ 中阶跃至 -0.2V 电位并稳定 600s 前后在 $0.5\text{M KCl}+0.5\text{mM K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 中循环伏安曲线: (a) 恒电位阶跃前; (b) 恒电位阶跃后 Scan rate: 10mV/s

4.2.3 电极体系稳定性证明

有机单分子膜以及 Au 纳米粒子组装结构都只能在一定的条件下稳定^[4, 29, 30], 因此我们考察了电极体系在实验条件下的稳定性。

首先考察了有机单分子膜的稳定性, 根据文献报道的吸附在金基底上巯醇有机分子膜的脱附条件^[29, 30], 有机分子自组装膜在本实验的条件下(电解液 $1\text{mM CuSO}_4/0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$, 电化学工作范围 $+0.4\text{V}\sim$

-0.2V , 工作温度 $10^\circ\text{C}\sim 20^\circ\text{C}$) 是稳定存在的。我们在此实验条件下连续循环扫描几百次, 有机分子自组装膜修饰电极的 $i-E$ 响应没有明显变化, 也确证了有机分子自组装膜在本实验条件下的稳定性。

然后, 考察了 Au 纳米粒子组装体系的稳定性, 文献报道在 $\text{pH}<2$ 条件下 Au 纳米粒子组装体系是不稳定的^[4], 所以体系中使用电解质使用 Na_2SO_4 。图 4-10 为在空白电解液 $0.1\text{MNa}_2\text{SO}_4$ 中阶跃至 -0.2V 电位并稳定 600s 前后, Au 纳米粒子结构电极在 $0.5\text{mM K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/0.5\text{M KCl}$ 中循环伏安曲线。从图上可以看出, 恒电位阶跃前后电极的伏安响应没有明显变化, 表明 Au 纳米粒子结构电极表面

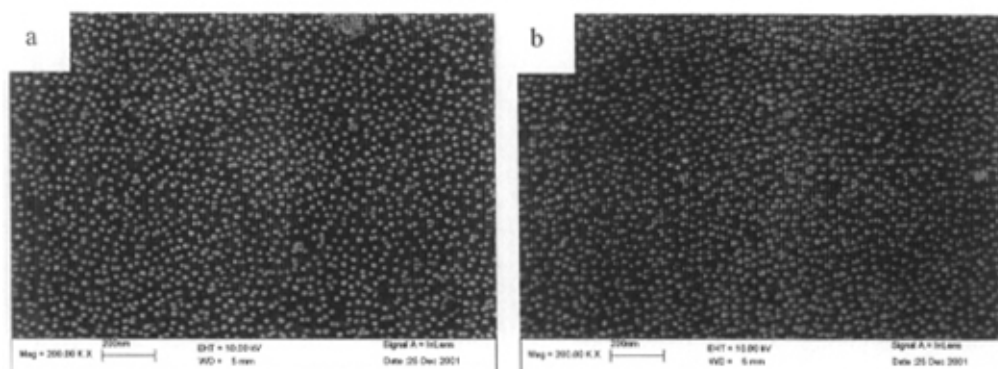


图 4-11 Au 纳米粒子结构电极在空白电解液 $0.1\text{MNa}_2\text{SO}_4$ 中阶跃至 -0.2V 电位并稳定 600s 前后的 SEM 形貌图：(a) 恒电位阶跃前；b) 恒电位阶跃后

积没有明显变化。图 4-11 为对应的在空白电解液 $0.1\text{MNa}_2\text{SO}_4$ 中阶跃至 -0.2V 电位并稳定 600s 前后的 Au 纳米粒子结构电极 SEM 图，从 SEM 图片上粗略统计恒电位阶跃前 Au 纳米粒子组装密度约为 790 个/ μm^2 ，恒电位阶跃后粒子组装密度约为 800 个/ μm^2 ，二者的差别在误差范围之内，因此可以认为恒电位阶跃前后纳米粒子组装形貌没有明显变化，也就是说在本实验条件下，Au 纳米粒子组装结构是稳定存在的。

本节中，我们从致密度以及 Au 纳米粒子组装形貌角度出发选择 AUDT 和 DT 混合自组装膜作为耦联层，并证明了此混合自组装膜同纯 AUDT 自组装膜相比电极体系的电化学响应没有明显区别。通过考察组装 Au 纳米粒子前后电极的电化学响应确定了合适的沉积电位窗口在 $0\text{V}\sim-0.20\text{V}$ 之间。因为体系的稳定性问题而选用 Na_2SO_4 作为支持电解质，并证明了电极体系在本实验条件下是稳定的。

第三节 Au 纳米粒子结构电极上 Cu 沉积的选择性

Natan 小组的报道中明确提出他们的电化学沉积遇到最大的问题就是没有实现在 Au 纳米粒子上电化学沉积金属 Ag 的选择性^[4]。我们认为这是因为他们所用有机单分子膜致密性较差所致，所以我们选用致密的长链巯醇分子自组装膜作为耦联层，前文中已经用电化学方法证明了金属 Cu 在这种 Au 纳米粒子结构电极上沉积的选择性。

本节主要是在前文的基础上，进一步用电化学、SEM、AFM、XPS、SERS 等证据证明了金属 Cu 选择性地沉积在 Au 纳米粒子上。

4.3.1 金属 Cu 选择性沉积的电化学证据

前文中图 4-4 中列出了组装纳米粒子前后有机单分子膜修饰金基底电极在电解液 1mM CuSO₄/0.1M Na₂SO₄ 中的循环伏安曲线，组装纳米粒子前后有机单分子膜修饰金基底电极的循环伏安响应差异表明 Cu 的沉积反应只发生在 Au 纳米粒子上。图 4-12 为在电解液 1mM CuSO₄/0.1M Na₂SO₄ 中进行恒电位阶跃至 -0.03V 并稳定 600s 前后电极的循环伏安曲线，其中 B 图对应的电极为未组装纳米粒子的有机单分子膜修饰金基底电极，C 图对应的电极为组装纳米粒子后的

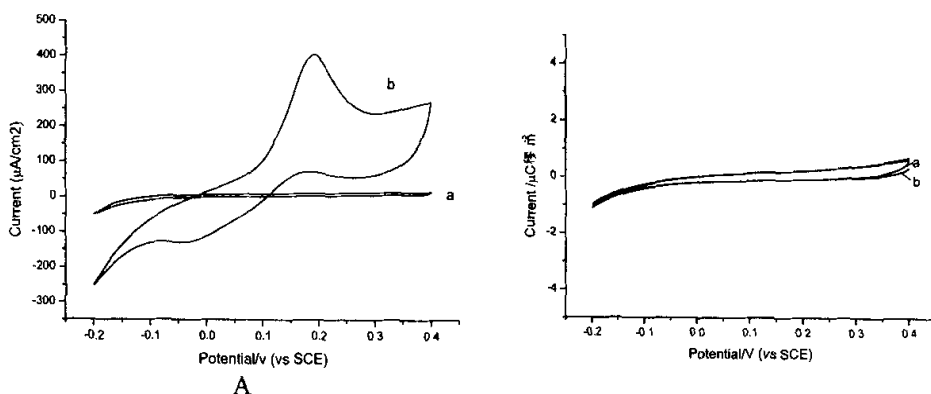


图 4-12 (A) Au 纳米粒子结构电极和 (B) AUDT-DT/金基底电极在电解液 1mM CuSO₄/0.1M Na₂SO₄ 中进行恒电位阶跃至 -0.03V 并稳定 600s 之前 (a) 和之后 (b) 电极在 0.1M Na₂SO₄ 中的循环伏安曲线 Scan rate: 10mV/s

有机单分子膜修饰金基底电极，而循环伏安实验是在空白电解液 0.1M Na_2SO_4 中进行。图 4-12A 在恒电位阶跃后的伏安曲线中在 +0.2V 附近有明显的金属 Cu 剥落峰，表明在恒电位阶跃过程中，Au 纳米粒子结构电极上发生了金属 Cu 的沉积；对于没有组装纳米粒子的有机单分子膜，恒电位阶跃前后的循环伏安曲线没有明显区别，没有出现金属 Cu 的剥落峰，表明在恒电位阶跃过程中没有发生金属 Cu 的沉积。实验结果同图 4-4 中的伏安响应结果是一致的。这进一步从电化学上证明金属 Cu 选择性的沉积在 Au 纳米粒子上。

4.3.2 金属 Cu 选择性沉积的形貌证据

图 4-13A、B 是组装 Au 纳米粒子前后的有机单分子膜修饰电极在电解液 1mM CuSO_4 /0.1M Na_2SO_4 中沉积后的 SEM 图，沉积电压为 -0.03V，沉积时间 50s；作为比较，也给出了沉积前组装纳米粒子电极形貌 SEM 图图 4-13C。

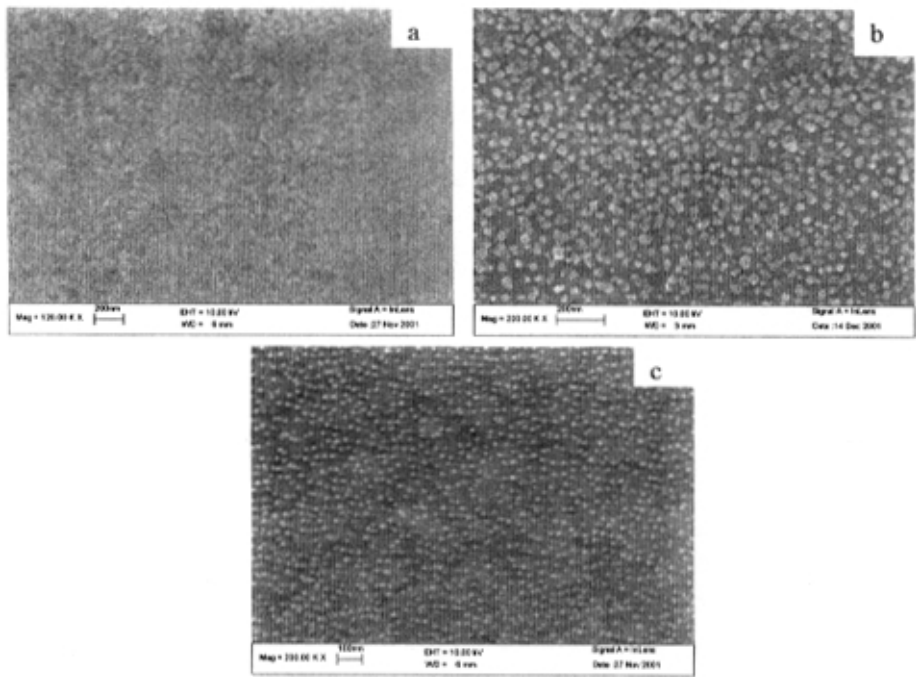


图 4-13 (a) AUST+DT/金基底沉积后的 SEM 图，(b) Au 纳米粒子/AUST+DT/金基底沉积后的 SEM 图，(c) Au 纳米粒子/AUST+DT/金基底沉积前的 SEM 图。沉积条件：电解液 1mM CuSO_4 /0.1M Na_2SO_4 ，沉积电位 -0.03V，沉积时间 50s

从图 4-13A 上可以看出, 在没有组装 Au 纳米粒子的 AUDT+DT/金基底电极上, 电沉积实验后表面没有发现任何粒子, 表明电极上没有 Cu 电沉积现象发生, 观测过程中我们在电极表面上大范围扫描, 也没有观察到明显的沉积粒子。而从组装了纳米粒子的电极沉积前后的形貌图图 4-13B 与图 4-13C 可以看出, 沉积前后纳米粒子的形貌有明显变化, 一方面粒径明显增大, 是因为沉积上的 Cu 覆盖在原有的金纳米粒子上, 使得粒子粒径增加; 另一方面其形状也有显著变化, 从原来的近似球状趋向变成近似方形, 与溶液相合成的 Cu 纳米粒子^[31]以及石墨电极上电沉积制备的 Cu 纳米粒子形状均不一样^[32], 这可能同 Au 纳米粒子表面原子排列以及 Au 纳米粒子晶格常数与晶体 Cu 晶格常数的差异造成的应力作用有关^[9, 33, 34]。

被沉积材料同基底之间的应力作用对沉积材料生长取向的影响有许多小组作了报道^[33, 34]。对于 Cu 电化学沉积以及超高真空蒸镀在其他金属基底上, 当金属基底晶面取向为 {100} 如: Ag {100}^[33]、Au {100}^[9]、Pt {100}^[34]时, Cu 在沉积的初始阶段总是采用体心立方堆积结构 (bcc), 表观为四方形。这是因为基底同被沉积金属 Cu 存在应力作用, Cu 的晶格排列倾向于基底保持一致, 以更好的缓解同基底原子晶格常数差异造成的应力作用。但是这种由应力作用引起的晶格取向只能维持在一定的限度以内, 例如在当体相金属基底 Au {100} 上沉积时, Cu 原子的体心立方堆积结构 (bcc) 只能延续约 10ML (monolayer)^[9], 一般在 2nm 以内, 但在本实验中, 一直到沉积约 70ML 也没有观察到粒子生长取向的转变, 这可能时因为金纳米粒子与体相金性质不同造成的。对于沉积粒子形貌的另外一种可能的解释是在本实验的 pH 值条件下 (pH=6.34), 被沉积的 Cu 可能有部分以 Cu₂O 形式沉积^[7], 文献报道在 pH=9 时沉积在多晶基底上的 Cu₂O 粒子在 {100} 面上是优先生长的^[35], 但是 Cu₂O 的这种优先生长特性同 pH 有关, 实验条件中的 pH 显然不符合文献报道要求, 另外用 XPS 也很难确认是否有 Cu₂O 存在, 一方面是因为对应的谱峰信号比较弱, 另一方面是可能存在的氧化态不能排除空气中氧气的影响。

除了用 SEM 表征了沉积粒子的形貌外, 我们还用 AFM 对沉积粒子的形貌进行了表征, 这两种形貌表征手段的区别在上一章中已经阐明。图 4-14 是 Au 纳

米粒子结构电极沉积前后 AFM 图, 沉积条件同上。可以看出, 沉积后纳米粒子的粒径明显增大, 从沉积前的约 12nm 增大至约 30nm, 这也表明了金属 Cu 沉积在 Au 纳米粒子上。需要指出的是, 对于没有组装 Au 纳米粒子的 AUDT+DT/金基底电极在沉积实验后也用 AFM 进行了表征, 但是没有观察到粒子的生成。

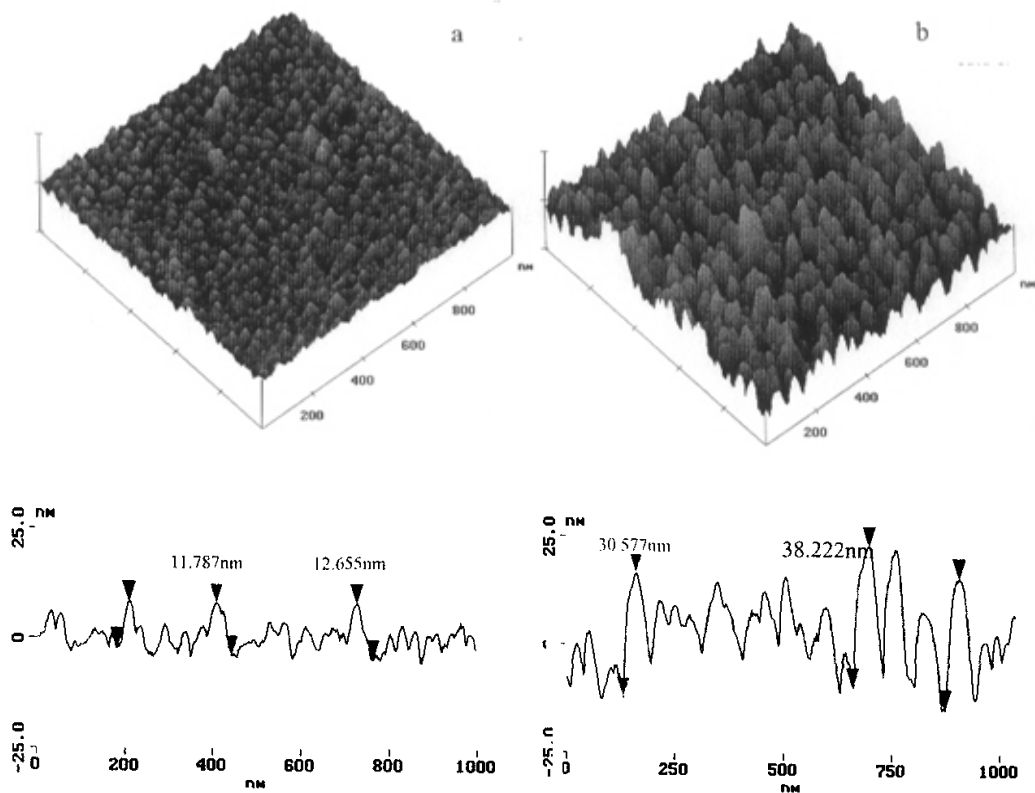


图 4-14 a) Au 纳米粒子/有机分子膜/Au 基底沉积前的 AFM 图, b) Au 纳米粒子/有机分子膜/Au 基底沉积后的 AFM 图。沉积条件: 电解液 1mM CuSO_4 /0.1M Na_2SO_4 , 沉积电位 -0.03V, 沉积时间 50s

以上 SEM 以及 AFM 表征的形貌结果表明, 金属 Cu 选择性的沉积在 Au 纳米粒子上。

4.3.3 金属 Cu 选择性沉积的 XPS 证据

除了形貌证据, 我们还用 XPS 对电沉积 Cu 实验后的电极进行了表征。图 4-15a、b 为在组装 Au 纳米粒子前后的电极上电沉积 Cu 实验后的 XPS 谱, 相应的形貌图分别对应图 4-13a、b。

AUDT+DT/金基底电极沉积 Cu 后的 XPS 谱没有检测到 Cu 元素信号, 确证了前文中形貌表征的结果, 也表明排除了 Cu^{2+} 渗透到膜里面在金基底同有机单分子膜之间沉积的可能; 但在 Au 纳米粒子结构电极沉积 Cu 后对应的 XPS 谱有 $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$ 峰出现, 表明发生了金属 Cu 的沉积, 也确证了前文中形貌表征结果。

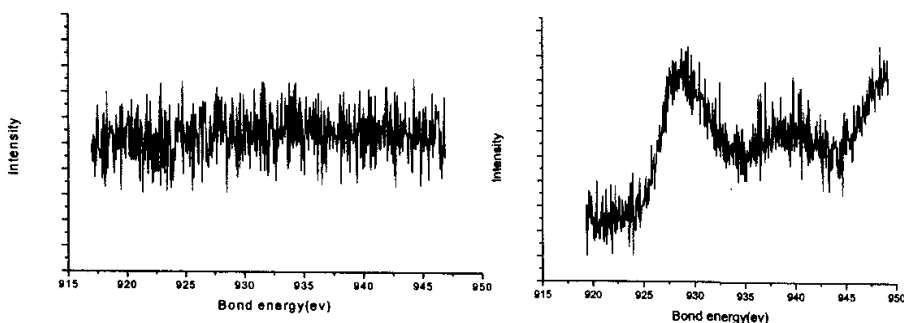


图 4-15 (a) AUDT+DT / 金基底电沉积金属 Cu 后的 XPS 谱; (b) Au 纳米粒子/AUDT+DT / 金基底电沉积金属 Cu 后的 XPS 谱. 沉积条件: 电解液 1mM CuSO_4 /0.1M Na_2SO_4 , 沉积电位 -0.03V, 沉积时间 50s

4.3.3 金属 Cu 选择性沉积的 SERS 证据

SERS 是近年来兴起的一种新型表面分析手段, 具有灵敏度高而且能够用于现场检测等优点, Weaver 小组用探针分子 CO 的 SERS 变化来检测非 SERS 活性金属在 SERS 活性基底电极的沉积^[36]。Cu 与 Au 都可以用来作为 SERS 活性基底, 但探针分子在不同的金属基底上其 SERS 光谱往往不一样, 因此通过探针分子 SERS 光谱的变化可以表征金属 Cu 的沉积。

我们在纳米粒子结构上组装巯基苯胺 (PATP) 作为 SERS 探针分子, 选用 PATP 作为探针分子主要是考虑如下几点: (1) 这种带有巯基的有机分子能够自发吸附在 Cu 和 Au 上形成自组装膜, 但是膜中有机分子的取向是不同的, 这样就会导致探针分子的 SERS 光谱有一定区别^[37]; (2) 巯基苯胺具有较大的 Raman 散射截面, 可以方便地检测出其 SERS 光谱; (3) 巯基苯胺的 Raman 光谱得到系统的研究, 有着丰富的文献数据^[38, 39]; (4) 巯基苯胺分子的 UV-vis 吸收主要落在紫外区^[38], 实验中用 632.8nm 波长的激光可以忽略其共振 Raman 效应。图 4-16 为 Au 纳米粒子结构电极沉积前后探针分子的 SERS 光谱以及没有组装纳米

粒子的 AUDT+DT/金基底电极沉积实验后探针分子的 SERS 光谱,图中标示的谱峰均为巯基苯胺的特征振动峰,其峰位归属见后文。

从图上可以看出,Au 纳米粒子结构电极沉积前后探针分子的 SERS 光谱有显著区别,没有组装纳米粒子的 AUDT+DT/金基底电极上没有观察到探针分子

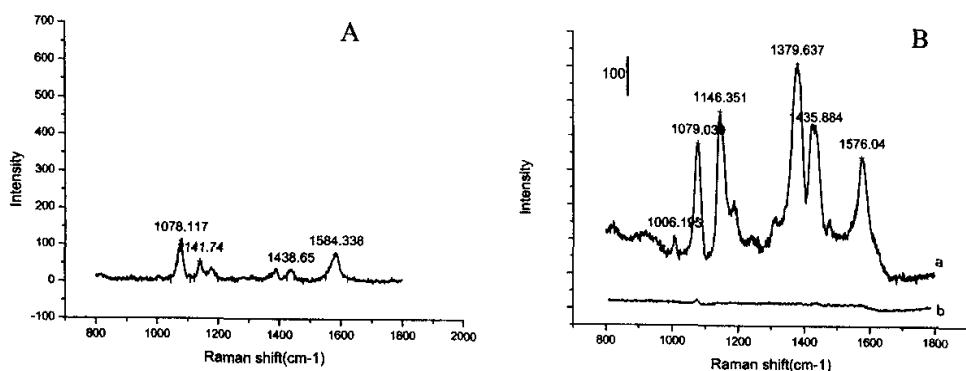


图 4—16 (A) Au 纳米粒子/AUDT+DT/金基底沉积前的 Raman 图, (B) Au 纳米粒子/AUDT+DT/金基底(a)以及 AUDT+DT/金基底电极(b)沉积后的 Raman 图。

沉积条件: 电解液 1mM $\text{CuSO}_4/0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$, 沉积电位 -0.03V, 沉积时间 50s

的 SERS 光谱,这表明了 Au 纳米粒子表面发生了 Cu 的沉积,而在 AUDT+DT/金基底电极上则没有明显的沉积现象发生。

Au 纳米粒子结构电极沉积前后探针分子的 SERS 光谱的区别主要体现在两个方面,其一是 1079cm^{-1} 附近的振动峰同 1146cm^{-1} 、 1379cm^{-1} 、 1438cm^{-1} 等振动峰的相对强度有明显变化;其二是振动峰强度在基底沉积金属 Cu 后显著增大。这些变化来源于金属 Cu 基底以及金属 Au 基底的不同 SERS 性质,具体分析将在后文中进行。

本节中,分别用电化学、SEM、AFM、XPS、SERS 等证据证明了金属 Cu 选择性地沉积在 Au 纳米粒子上。除了选择性外,我们还希望能够实现金属 Cu 在 Au 纳米粒子结构电极上沉积的可控性,事实上,正如前文所述,原则上电化学沉积的优势之一就是可控性好,通过控制电量能够控制沉积壳层的粒径。下文我们将对 Au 纳米粒子结构电极上电化学沉积的可控性进行探讨。

第四节 Au 纳米粒子结构电极上 Cu 沉积的可控性

纳米尺度的粒子,其性质同尺寸密切相关^[40];对于 core-shell 结构粒子来说,通过调节壳层以及核心的尺寸可以调节纳米粒子物性^[6]。因此,粒径可控、分布均一的纳米粒子的制备对于纳米粒子的性质研究以及应用都具有非常重要的意义。

以 Au 纳米粒子为沉积模板制备 core-shell 粒子是希望能够将 Au 纳米粒子非常理想的可控性以及单分散性移植到其他纳米粒子的合成及组装上。如前文所述,电化学沉积的优势不仅仅体现在其通用性,可以通过控制电位来还原或者氧化各种试剂;更重要的是体现在其可控性,不仅可以控制电位或者电流来控制沉积速率,还可以通过控制电量来精确控制 core-shell 粒子的尺寸,更进一步地,可以通过控制电位以及电流分布来控制沉积层的组成成分以及微观形貌^[1]。

本节主要探讨了 Au 纳米粒子结构电极上沉积金属 Cu 的可控性。首先阐述了沉积电位对于沉积形貌的影响,得出结论低过电位下纳米粒子电极上的沉积比较均一,然后在低过电位下通过控制电量实现了控制 core-shell 粒子尺寸的目标。

4.4.1 沉积电位对于沉积形貌的影响

显然,要实现沉积粒子的粒径可控,其前提条件是沉积在各个 Au 纳米粒子上均一进行,否则沉积粒子粒径分布弥散,谈何可控性?但是按照 4.1.1 所述,各个纳米粒子电极之间的扩散层随时间而增大并最终相互重叠耦合,文献报道扩散场相互耦合会影响到沉积量的均一性^[41]。

Penner 小组用布朗动力学模型(Brownian Dynamics)模拟了石墨电极上沉积纳米粒子扩散层耦合对于粒子形貌的影响^[42,43],理论结果以及实验结果表明随机分布的沉积粒子其粒径相对标准偏差随时间的延长而显著增大,但是规则排列粒子的粒径相对标准偏差则随时间的延长而减小,这归因于前者粒子之

间的距离不一致导致的粒子间扩散量差异所致。Penner 等人还提出在低电流情况下沉积能够改善扩散耦合造成的沉积量差异。正是参考了他们的实验结果以及理论预测,我们也考察了电位对于沉积形貌的影响。

图 4-17 为不同沉积电位下得到的产物粒子形貌图。从形貌上可以看出,沉积电位越高,粒子形貌越不规则;而且从图上也可以直接观察到过电位较大

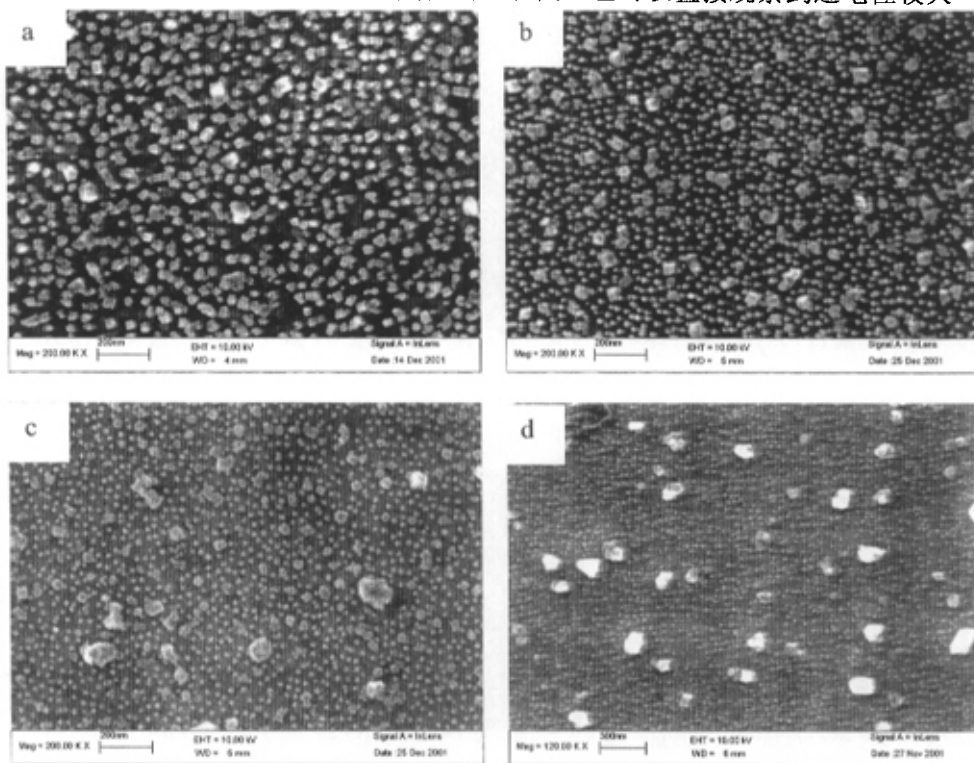


图 4-17 在不同电位下 Au/AuDT+DT/金基底沉积的 SEM: a) -0.03V , b) -0.10V , c) -0.15V , d) -0.20V , 沉积电量 $Q \approx 1.6 \times 10^{-3}\text{C}$ 。

时,较大粒径的粒子分布比较稀疏,其周围粒子的粒径则几乎没有变化,这证明粒子的生长受到粒子间扩散场耦合的影响。

自组装的 Au 纳米粒子虽然在宏观上表现为均一分布,但在微观上是随机分布,各个纳米粒子周围粒子的数目以及间距是不相同的。电沉积时纳米粒子微电极之间的 Cu^{2+} 扩散层存在耦合效应,这种耦合决定于纳米粒子的微观环境也即周围粒子的数目以及间距,由于各个纳米粒子的微观环境不同导致不同纳米粒子电极表面上 Cu^{2+} 扩散速率的差异,从而造成金属 Cu 在各个纳米粒子上沉

积量的差异, 如图 4-18 示意图所示。

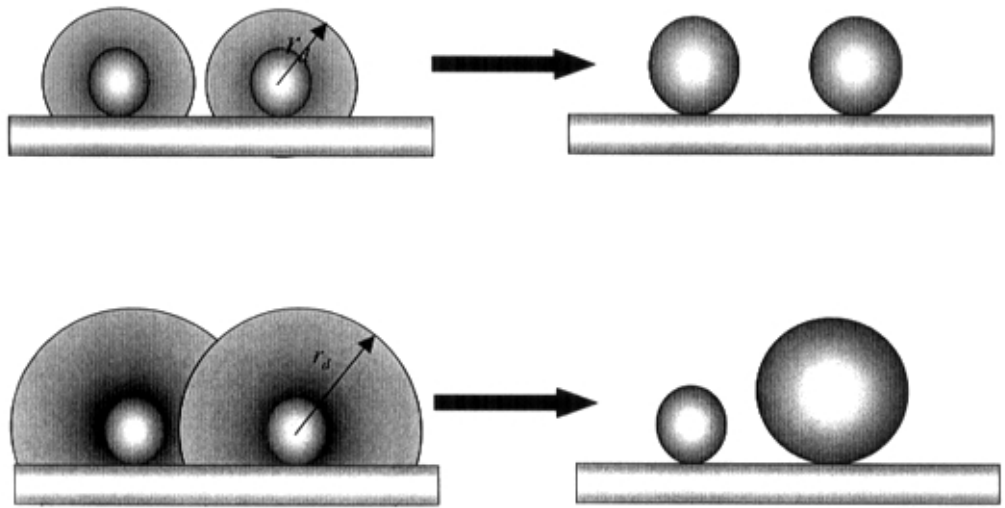


图 4-18 扩散场耦合对于沉积量均一性的影响, 图示灰色层为金属离子耗尽层, r_d 为其边界

其中灰色外围圈表示纳米粒子电极附近的金属离子耗尽层, 一般定义其边界为金属离子浓度为体相浓度的 90% 时的距离^[43]。

稳态条件下, 任何一点距离的金属粒子浓度 $C(r)$ 可表示成:

$$C(r) = C^* - \frac{(C^* - C_0)r_0}{r} \dots\dots\dots (2)$$

其中, C^* 表示体相溶液的金属离子浓度, C_0 为在 r_0 处的金属离子浓度 (即纳米粒子表面的金属离子浓度), r_0 为纳米粒子半径, r 为到纳米粒子中心距离, 如图 4-18 中标示。

由 (2) 式可以推导出耗尽层的厚度 r_d 计算公式如下:

$$r_d = \frac{(C^* - C_0)r_0}{0.1C^*} \dots\dots\dots (3)$$

图 4-19 分别为不同电位条件下沉积时电流随时间的变化, 从图上可以看出各个电流曲线在减小一段时间后都趋于稳定, 电沉积表明受物质传递过程控制。在稳定状态的电流随过电位的增大而增大, 而且在 $-0.15V$ 和 $-0.20mV$

时电流相差不大，由此可以近似认为 -0.20mV 时的稳态电流为物质传递控制的极限电流。由稳态条件下，物质传递过程控制的沉积电流 i 为^[23]：

$$i = nFAm_0(C^* - C_0) \dots\dots\dots (4)$$

其中， n 为单个金属离子还原所需电子数目， F 为法拉第常数， A 为电极面积，

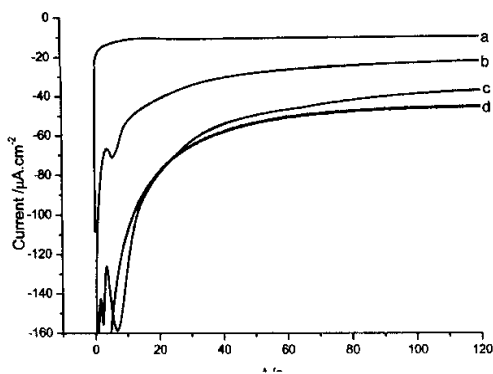


图 4—19 不同沉积电位下，Au 纳米粒子结构电极上电流随时间地变化。(a) -0.030V ；(b) -0.10 mV ；(c) -0.15 mV ；(d) -0.20 mV ；电解液 $1\text{mM CuSO}_4/0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ 。

积， m_0 为物质传递系数。可粗略地计算得知，在 -0.030V 时，纳米粒子表面的金属离子浓度 C_0 约为 $0.2\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ；而在 -0.10mV 时， C_0 约为 $0.5\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ 。代入 (3) 式，可以计算得出 r_d 分别为 r_0 和 $5 r_0$ 。

我们可以计算出在各个纳米粒子的耗尽层不重叠的情

况下最大可能限度组装密度和粒子粒径之间的关系。令粒子以密堆积方式排列，如右图：

$$A_{\text{electrode}} = S_{\text{nanoparticle}} \bullet N_{\text{nanoparticle}} \dots\dots\dots (5)$$

$A_{\text{electrode}}$ 为单位电极表面面积，取 $1\mu\text{m}^2$

$S_{\text{nanoparticle}}$ 为右图示 单个粒子及其耗尽层所占面积，表达式为：

$$S_{\text{nanoparticle}} = 2\sqrt{3}r_d^2 \dots\dots\dots (6)$$

$N_{\text{nanoparticle}}$ 为单位电极表面面积的组装密度，即 $1\mu\text{m}^2$ 的纳米粒子个数。

又令：

$$r_d = ar_0 \dots\dots\dots (7)$$

联立 (5) (6) (7) 可得：

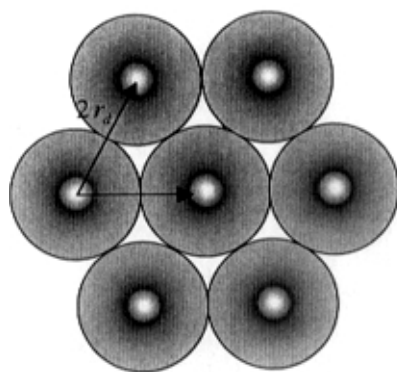


图 4—20 Au 纳米粒子密堆积示意图， r_d 为耗尽层厚度

$$r_0 = \frac{1}{a} \left(\frac{1}{2\sqrt{3}N} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (8)$$

图 4-21 为根据(8) 计算出来的耗尽层不重叠的情况下，最大可能限度组装密

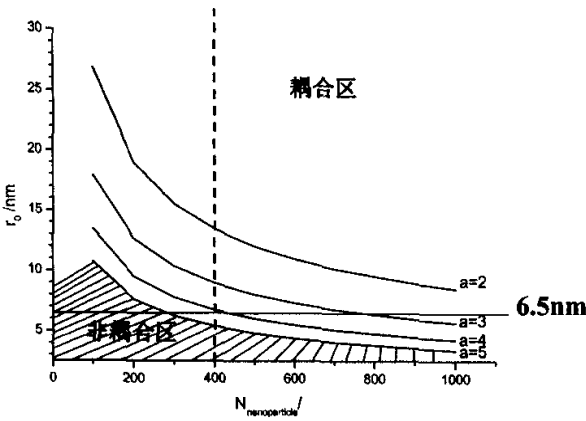


图 4-21 耗尽层不重叠的情况下，最大可能限度组装密度、粒子
粒径和耗尽层厚度之间的关系图

度、粒子粒径和耗尽层厚度（反映了沉积电位的大小）之间的关系图。从图上可以看出随着耗尽层厚度的增大（即沉积过电位的增大），保证不发生耦合的粒子粒径值以及组装密度都减小。图 4-17 对

应的粒子组装密度均在 400 左右, 反应开始前 Au 纳米粒子的半径为 6.5nm,

从图 4-21 可以看出，沉积电位-0.10V 时，体系处于耗尽层耦合状态，而沉积电位-0.030V 时，体系处于耗尽层非耦合状态。

从以上实验结果可知，Au 纳米粒子结构电极上沉积在各个纳米粒子上均一进行的前提条件是沉积反应在非耦合条件下进行，通常采用低过电位能够实现此目标。具体实验条件的选择，可以参照图 4-21，本实验体系一般采用在一30mV 的沉积电位，其组装密度在 400 左右。在下文中，可以看到在此实验条件下，能够较好的实现粒径控制的目标。

4.4.2 沉积电位对于沉积形貌的影响

图 4-22 为金属 Cu 在 Au 纳米粒子结构电极上沉积不同时间的 SEM 图，沉积电位为-0.030V。从图中可以看出，随着沉积时间的增加，纳米粒子的粒径逐渐增大。作如下假定：1) 沉积的 Cu 原子以密堆积方式排列，2) 沉积粒子能够保持 Au 纳米粒子的近似球形，3) 沉积在各个 Au 纳米粒子上均一进行，则通过的电量和粒子粒径之间存在以下化学计量关系：

$$Q = 0.74 [(V_{c-s} - V_{Au}) / V_{Cu}] ne N_{Au}$$

$$= 0.74 \{ [(D_{c-s}/2)^3 - (D_{Au}/2)^3] / r_{Cu}^3 \} ne \sigma_{Au} A_{electrode} \dots\dots (9)$$

整理可得：

$$D_{c-s} = 2 [Q r_{Cu}^3 (0.74 ne \sigma_{Au} A_{electrode})^{-1} + (D_{Au})^3 / 8]^{1/3} \dots\dots (10)$$

式中 Q 为工作电极上通过的法拉第电量，从恒电位沉积的伏安曲线积分得出；系数 0.74 为密堆积体积分数； V_{c-s} 为金(核)-铜(壳)粒子体积， D_{c-s}

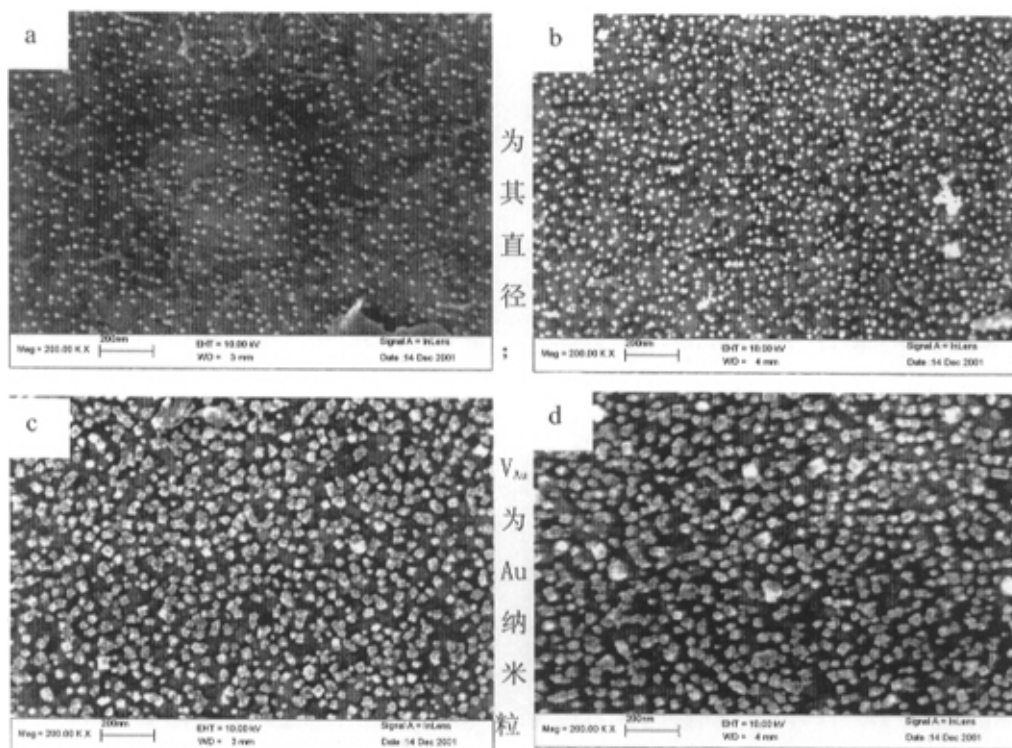


图 4-22 金属 Cu 在 Au 纳米粒子结构电极上沉积不同时间的 SEM 图：a) 2s；b) 15s；c) 50s；d) 150s，沉积条件：电解液 1mM CuSO₄/0.1M Na₂SO₄，沉积电位 -0.03V

子体积，其直径 $D_{Au} \approx 13\text{nm}$ ； V_{Cu} 为单个 Cu 原子体积，其半径 $r_{Cu} = 0.128\text{nm}$ ； $n=2$ 为单个 Cu^{2+} 还原所需的电荷数； e 为电子电量； N_{Au} 为工作电极上的 Au 纳米粒子总数； $A_{electrode}$ 为工作电极基底面积； σ_{Au} 为 Au 纳米粒子组装密度， $\sigma_{Au} \approx 350$ 个/ μm^2 （直接从 SEM 图片统计得出）。

图 4-23 为不同沉积时间后 core-shell 纳米粒子的粒径分布图，表 4-2

列出了沉积纳米粒子粒径的计算值和实验值。在沉积时间不超过 15s 时, 粒径的实验值和计算值非常吻合, 其相对标准偏差 $RSD_{d_{10}} < 10\%$, 具有良好的单分散性, 优于现有报道的溶液相合成制备的 Cu 纳米粒子的单分散性^[31], 同在石墨电极上沉积金属纳米粒子的单分散性相当^[44], 而且形貌规则, 基本保持了 Au 纳米粒子的近似球形(图 4-22a、b 所示)。然而, 随着沉积时间的延长, 粒子形貌发生变化(图 4-22c、d 所示), 粒径实验值与计算值之间的偏差以及相对标准偏差也都显著增大。

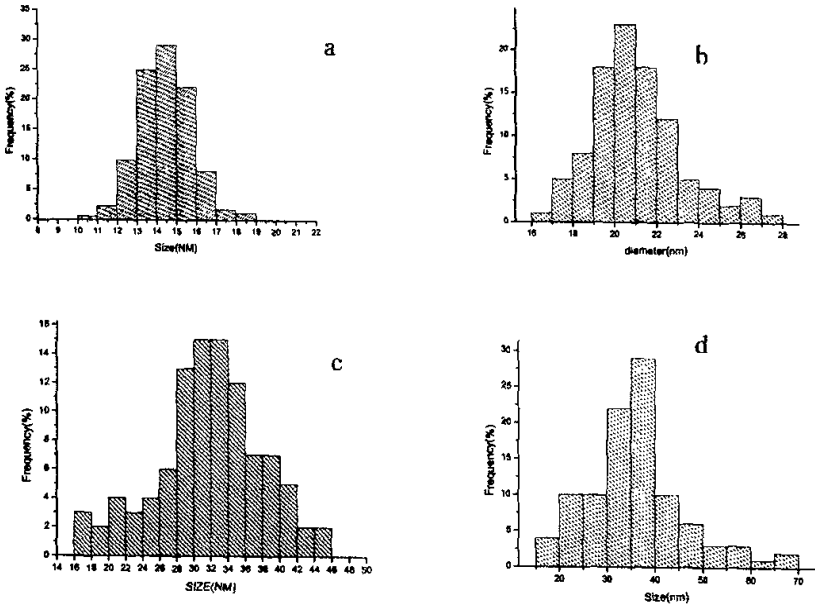


图 4-23 Au/AUDT/DT/金基底上沉积不同时间后的 core-Shell 粒子粒径分布图: (a) 沉积 2s, (b) 沉积 15s, (c) 沉积 50s, (d) 沉积 150s。沉积条件: 电解液 1mM $\text{CuSO}_4/0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$, 沉积电位 -0.03V。

对于粒径的实验值与计算值之间存在的较大偏差, 有以下几种可能的原因: 1. 沉积粒子之间出现融合, 显然融合的大粒子会使得统计粒径值偏大; 2. 粒子可能在沿电极表面优先生长, 而我们统计的是 SEM 图片上沉积粒子的尺寸, 这造成统计结果与实际结果之间的偏差。

对于粒径相对标准偏差的增大则是因为粒子之间的沉积量存在差异, 而且这种差异随时间变化而变化。从图 4-22c、d 中可以看出, 沉积 50s 后的沉积

粒子大多数为方形粒子, 还有约 10% 左右的粒子为球形。时间延长到 150s, 方形粒子粒径显著增大, 而球形粒子粒径基本上没有变化, 其比例也没有明显变化。显然球形粒子上的 Cu 沉积量少于方形粒子, 其差异随时间延长而增大。从图 4-22c、d 中还可以看出, 方形粒子粒径的单分散性随时间而变差, 表明其间也存在沉积量的差异。

表 4-2 沉积粒子粒径的计算值和实验值

	2s	15s	50s	150s
Q (C)	8.50×10^{-5}	5.42×10^{-4}	1.01×10^{-3}	1.61×10^{-3}
σ_{Au} (个/ μm^2)	~ 350	~ 350	~ 350	~ 350
$D_{\text{c-s}}$ (cal)	14nm	18 nm	21nm	24nm
$D_{\text{c-s}}$ (exp)	$15 \pm 1\text{nm}$	$20 \pm 2\text{nm}$	$26 \pm 5\text{nm}$	$31 \pm 8\text{nm}$
RSD_{dis} (exp)	6.9%	10%	20%	27%

在不同粒子上 Cu 沉积量的差异来源于两个方面: 第一, Au 纳米粒子组装在有机分子自组装膜上时各自结合的 AUDT 分子数量不同, 从而使金基底与各个 Au 纳米粒子间的隧穿电阻不同^[48], 隧穿电阻小的沉积速度快, 隧穿电阻大的沉积速度慢, 这种沉积速度造成的沉积量差异随着时间延长而增大; 第二, 尽管前文中阐述在 -0.030V 沉积电位下, 粒子耗尽层不会耦合, 但是此结论是在纳米粒子规则排列情况下得出, 实际上 Au 纳米粒子是随机分布, 会有部分粒子由于相互靠近而产生耦合效应, 从而造成金属 Cu 在纳米粒子上沉积量的差异。

扩散层耦合对于金属 Cu 在 Au 纳米粒子结构上沉积的均一性有着重要的影响作用, 理论计算和实验结果均表明采用低过电位能够消除纳米粒子之间的扩散耦合效应, 使得沉积在 Au 纳米粒子电极上更为均一。沉积电位-采用 0.030V 时, 在沉积初期 (t 15s, 沉积粒子粒径 20nm), 沉积粒子粒径实验值同计算值吻合, 具有良好的单分散性, 并且保持着 Au 纳米粒子的球形; 但随着时间的延长, 粒子的单分散性以及同粒径计算值的偏差均趋于不理想。

本章小结

本章主要着重研究了金属 Cu 在 Au 纳米粒子组装结构上的电化学沉积,系统地探索了实验条件对其沉积选择性及可控性的影响,主要结论如下:

1. 自组装膜的致密性对于金属 Cu 沉积的选择性具有关键性影响,采用长链硫醇分子作为耦联层能够阻止金属 Cu 在膜上的沉积
2. 粒子之间扩散场耦合影响了金属 Cu 沉积的均一性,消除扩散场耦合是获得均一沉积粒子的关键,采用低过电位即较正的沉积电位(-0.030V)能够消除纳米粒子之间的扩散耦合效应,使得沉积粒子更为均一
3. 沉积电位 -0.03V 时,在沉积初期($t=15\text{s}$,沉积粒子粒径 20nm),沉积粒子粒径实验值同计算值吻合,具有良好的单分散性,并且保持着 Au 纳米粒子的球形。随着沉积时间的延长,沉积粒子均一性变差,其形状也主要为方形

实验部分

1. 试剂

$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纯度大于 98%, 购自 Aldrich; 巯基十一胺(AUDT)购自日本同仁研究所; 巯基癸烷(DT)购自东京化成株式会社; 其余药品均为分析纯。金片基底为单晶硅衬底上磁控溅射的金膜(150nm)。

2. Au 纳米粒子组装结构的制备

采用柠檬酸钠还原法合成金溶胶(参考第二章实验部分), 透射电镜 TEM (JEOL-100X, Japan)表征得出 Au 纳米粒子平均粒径为 $13 \pm 1\text{nm}$ 。将金片基底用 piranha 溶液(体积比 $30\% \text{H}_2\text{O}_2: 98\% \text{H}_2\text{SO}_4=3:7$)在 85°C 水浴中处理

5min, 取出后依次用超纯水和乙醇充分淋洗, 放入 1mmol/L 的 AUDT 乙醇溶液中组装 24h, 取出后用乙醇充分淋洗, 再将组装金片放入到 1mmol/L 的 DT 乙醇溶液中组装 48h (文中 AUDT+DT、有机分子自组装膜、有机单分子膜均指这种混合自组装膜), 取出后用乙醇和超纯水依次充分淋洗, 再放入金溶胶中组装 2h。

3. 电化学沉积

电化学实验在 CHI660A 电化学工作站上进行, 采用三电极体系, Au 纳米粒子结构作为工作电极, 对电极和参比电极分别为铂丝和饱和甘汞电极 (SCE), 文中报道的电位均相对于 SCE。工作电极基底的面积为 0.28cm^2 。

4. SERS 光谱检测

将组装金纳米粒子电极放入 1mmol/L 的巯基苯胺乙醇溶液中组装 24h, 取出用乙醇充分淋洗, 然后采用 Renishaw System 1000 型显微激光 Raman 光谱仪搜集其 Raman 光谱, 激发光源为 He-Ne 激光 (632.8nm), 到达样品表面激发光功率为 6mw, 物镜为 50×短焦镜头。

5. 仪器设备

AFM 表征采用 Nanoscope III型 (DI 公司), 工作模式为轻敲模式 (Tapping mode); SEM 采用 LEO—1530 (Germany) 场发射扫描电镜; XPS 表征采用 VG ESCALAB 220-LXL 型多功能光电子能谱仪。

参考文献

1. Datta,M.;Landolt,D. *Electrochim. Acta* **2000**, 45,2535
2. Bright, R.M.;Walter, D.G.;Musick,M.D.;Jackson,M.A.;Allison,K.J.;Natan,M.J. *Langmuir* **1996**, 12,810
3. Hickey,S.G.;Riley,D.J. *Electrochem. Commun.* **1999**,1,116
4. Mrozek,M.F.; Xie,Y.;Weaver,M.J. *Anal. Chem.* **2001**,73,5953
5. Park,S.;Yang,P.X.;Corredor,P; Weaver,M.J. *J.Am.Chem.Soc.* **2002**,124,2428

6. Caruso, F. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 11
7. Texier, F.; Servant, L.; Bruneel, J. L.; Argoul, F. J. *Electroanal. Chem.* **1998**, 446, 189
8. Danilov, A. I.; Andersen, J. E. T.; Molodkina, E. B.; Polukarov, Y. M.; Møller, P.; Ulstrup, J.; *Electrochim. Acta* **1997**, 43, 733
9. Randler, R. J.; Kolb, D. M.; Ocko, B. M.; Robinson, I. K. *Surf. Sci.* **2000**, 447, 187
10. Heim, U.; Schwitzgebel, G.; *Nanostruct. Mater.* **1999**, 12, 19
11. Kudelski, A.; Bukowska, J.; Janik-Czachor, M.; Grochala, W.; Szummer, A.; Dolata, M. *Vib. Spectrosc.* **1998**, 16, 21
12. Brown, K. R.; Fox, A. P.; Natan, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1154
13. Grabar, K. C.; Freeman, G. R.; Hommer, M. B.; Natan, M. J. *Anal. Chem.* **1995**, 67, 735
14. Doron, A.; Katz, E.; Willner, I. *Langmuir*, **1995**, 11, 1313
15. Grabar, K. C.; Allison, K. J.; Baker, B. E.; Bright, R. M.; Grabar, K. C.; Freeman, G. R.; Fox, A. P.; Keating, C. D.; Musick, M. C.; Natan, M. J. *Langmuir*, **1996**, 12, 2353
16. 程广军, 北京大学硕士论文, 1998
17. Musick, M. C.; Peña, D. J.; Botsko, S. L.; McEvoy, T. M.; Richardson, J. N.; Natan, M. J. *Langmuir*, **1999**, 15, 844
18. Reller, H.; Kirawa-Eisner, E.; Gileadi, E.; *J. Electroanal. Chem.* **1982**, 138, 65
19. Sabatani, E.; Rubinstein, I.; *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 6663
20. Abbott, N. L.; Rolison, D. R.; Whitesides, G. M.; *Langmuir* **1994**, 10, 2672
21. Chailapakul, O.; Crooks, R. M. *Langmuir* **1995**, 11, 1329
22. Ng, K. H.; Liu, H.; Penner, R. M.; *Langmuir* **2000**, 16, 4016
23. A. J. 巴德, L. R. 福克纳[美], 谷林镁等译 电化学方法原理及应用,
24. 化学工业出版社, 1984
25. Schneeweiss, M. A.; Hagenström, H.; Kolb, D. M.; *Appl. Phys. A* **1999**, 69, 537
26. Sondag-Huethorst, J. A. M.; Fokkink, L. G. J. *Langmuir* **1995**, 11, 4823
27. Eliads, E. D.; Nuzzo, R. G.; Gewirth, A. A.; Alkire, R. C.; *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 96
28. Porter, M. C.; Bright, T. B.; Allara, D. L.; Chidsey, C. E. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3559
29. Chidsey, C. E. D.; Bertozzi, C. R.; Putvinski, T. M.; Muijsce, A. M. *ibid.* **1990**, 112, 4301
30. Weisshaar, D. E.; Walczak, M. M.; Porter, M. D. *Langmuir* **1993**, 9, 323
31. Bain, C. D.; Troughton, E. B.; Tao, Y. T.; Evall, J.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 321
32. Curtis, A. C.; Duff, D. G.; Edwards, P. P.; Jefferson, D. A.; Johnson, B. F. G.; Kirkland, A. I.; Wallace, A. S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 1530
33. Liu H, Favier N K, Zach M P, Penner R M. *J. Electrochim. Acta.*, 2001, 47, 671
34. Dietterle, M.; Will, T.; Kolb, D. M.; *Surf. Sci.*, **1998**, 396, 189
35. Zei, M. S.; Ertl, G. *Surf. Sci.*, **1999**, 442, 19
36. Barton, J. K.; Vertegel, A. A.; Bohannan, E. W.; Switzer, J. A.; *Chem. Mater.* **2001**, 13, 952
37. Zou, S. Z.; Weaver, M. J. *Anal. Chem.* **1998**, 70, 2387

38. Carron,K.T.;Hurley,L.G. *J.Phys.Chem.* **1991**, 95, 9979
39. Joo,T.H.;Kim,M.S.;Kim,K. *J.Raman.Spectrosc.* **1987**,18,57
40. Osama,M.;Matsuda,N.;Yoshil,K.;Uchida,I.; *J.Phys.Chem.* **1994**, 98, 12702
41. 张立德, 牟季美, 纳米材料和纳米结构, 科学出版社, 2002
42. García-Pastariza,E.;Mostany,J.;Scharifker,B.R.; *J.Electroanal.Chem.* **1998**,141,13
43. Penner,R.M. *J.Phys.Chem.B*, **2001**,105,8672
44. Gorer,S.;Penner,R.M. *J.Phys.Chem.B*, **1999**,103,5750
45. Liu,H.; Penner,R.M. *J.Phys.Chem.B*, **2000**,104,9131
46. Cui,X.D.;Primak,A.;Zarate,X.;Tomfohr,J.;Sankey,O.F.;Moore,A.L.;Moore,T.A.;Gust,D.;Harris,G.;Lindsay,S.M. *Science* **2001**, 294, 571

第五章 金(核)-铜(壳)纳米粒子组装结构的 SERS 性质

SERS 具有很高的增强因子, 又能给出分子的结构信息; 而且水分子几乎没有 SERS 效应, 因此 SERS 可以用来进行现场实时检测, 在表面科学中具有巨大的应用潜力^[1]。然而, 至今还没有严格完善的理论可以解释所有 SERS 实验特征, 已提出的 SERS 模型可分为两大类: 电磁增强^[2]和化学增强^[3]。所有电磁增强模型认为 SERS 的发生起源于金属表面局域电场的增强, 它们之间的不同在于所提出的局域电场增强的模型不同, 而化学增强模型则认为 SERS 与分子极化率改变有关。大多数研究者都认为这两种因素可能同时起作用, 它们对 SERS 产生的相对贡献随体系的不同而不同。由于难以区分 SERS 中电磁增强与化学增强两者的贡献。由于电磁增强与化学增强交织在一起, 给 SERS 机理研究带来了很大的困难。可以毫不夸张地说, SERS 机理研究是表面科学研究中一个极具挑战性的课题, 对它的深入研究将大大推动表面科学的发展。

SERS 效应同基底的粗糙度具有密切的关系, 寻找理想的 SERS 活性基底历来是 SERS 研究的重要领域, 对于其机理的探明有着关键性的意义。1995 年, Natan 小组首先提出利用化学自组装纳米粒子作为 SERS 活性基底^[4], 相对传统方法制备的基底, 这种基底较为理想的可控均一性为 SERS 机理的研究开辟了新的领域。然而, 不幸的是, 化学自组装构建金属纳米粒子二维结构基本上仅局限于 Au 纳米粒子, 这归因于 Au 纳米粒子及其化学自组装结构形貌比较理想的均一可控性, 而其他粒子组装结构的形貌则均一可控性较差。

以 Au 纳米粒子组装结构为模板制备其他材料的组装结构并研究其 SERS 性质, 近年来已有一些报道。1996 年, Natan 小组用电沉积方法在 Au 纳米粒子组装结构上沉积 Ag, 希望得到同时具备 Au 纳米粒子结构的形貌特性以及 Ag 纳米粒子强 SERS 增强效应的纳米粒子结构, 但他们没有实现在 Au 纳米粒子上电化

学沉积金属 Ag 的选择性及可控性^[5]。2001 年, Weaver 小组以组装在硅烷化的 ITO 玻璃的 Au 纳米粒子为模板, 在上面欠电位沉积金属 Cu, 再用化学置换法将 Cu 置换成金属 Pt 以及金属 Pd, 得到的纳米粒子结构保持了 Au 纳米粒子结构的形貌特性和 SERS 增强效应以及金属 Pt、Pd 壳层的化学性质^[6]。

如上文所述, 我们将金属 Cu 沉积在 Au 纳米粒子上, 实现了沉积的选择性以及可控性, 制备了粒径可控、形貌均一的 Au (core)-Cu(shell) 纳米粒子组装结构。本章就是在前文的基础上, 研究了 Au (core)-Cu(shell) 纳米粒子组装结构的 SERS 性质, 量化地得到了 SERS 光谱中化学增强的贡献, 并探讨了实验结果同电磁增强模型预测的最佳粒子粒径的偏差^[7], 实验结果初步表明这种结构在 SERS 机理研究领域具有重大的应用价值。

第一节 探针分子 SERS 光谱的化学增强

SERS 的机理研究中, 相对电磁增强机理的研究, 化学增强机理的研究要少的多。主要有两个原因^[8]: 第一, 相对电磁增强因子在 $10^4 \sim 10^7$ 量级来说, 化学增强因子通常只有 $10 \sim 10^2$ 量级, 检测比较困难; 第二, 几乎所有的可改变的实验参数都会同时对电磁增强和化学增强产生影响, 很难将化学增强作用从中分离出来。Kambhampai 和 Campion 较为系统地研究了吸附在原子级平整的金属 Cu 表面上的均苯四酸双酐 (pyromellitic dianhydride) 的 SERS 光谱^[8], 并用实验证明了中间能级的存在。他们利用原子级平整的表面基本上消除了电磁增强的影响, 但是这种方法的 SERS 强度过低, 不易检测。

本节比较沉积金属 Cu 前后探针分子的 SERS 光谱差异, 可以得出结论其差异来源于不同基底对于巯基苯胺分子的化学增强作用不同, 并且对化学增强作用初步做了量化分析。

5.1.1 探针分子 SERS 谱峰的化学增强选择性

上一章中曾经阐述沉积前后的纳米粒子结构上探针分子巯基苯胺的 SERS 谱图有着显著区别, 其中区别之一便是各峰间的相对强度的变化。为方便比较, 图 5-1 重新列出了沉积前后的纳米粒子结构上, 探针分子巯基苯胺的 SERS 谱图, 其中沉积前探针分子的 SERS 谱图强度为原始强度 $\times 5$ 。作为比较, 表 5-1 中列出了沉积前后纳米粒子结构上巯基苯胺的振动峰位及其相对 1079cm^{-1} 附近振动峰的相对峰强, 同时给出的还有固体巯基苯胺的振动峰位和相对峰强。表 5-1 括号中是相对 1079cm^{-1} 附近振动峰的相对峰强, 为简便起见用峰高来表征强度。表中峰位归属参考文献值^[9,10], 振动对称性是 C_{2v} 对称性, 选择 Z 轴为 C_{2v} 对称轴, 并令苯环分子处于 yz 平面, a_1 、 a_2 、 b_1 、 b_2 表征的是振动对称性。从图

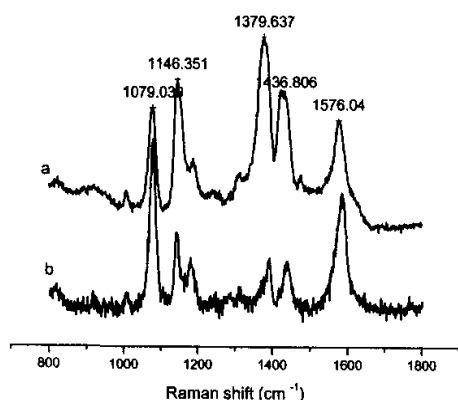


图 5-1 沉积金属 Cu 前后纳米粒子结构上吸附的探针分子巯基苯胺的 SERS 光谱。a) 沉积后; b) 沉积前

种: 第一、SERS 光谱总体强度的差异, 通常将此归因于不同金属在同一激发波长下的介电常数差异; 第二各峰的相对强度的差异, 这是来源于基底对探针分子增强的选择性, 这种选择性从机理上说有两种可能: 电磁增强选择性和化学增强选择性。

电磁增强选择性主要由 Creighton 提出^[11], 假定分子的对称性不因为吸附在基底上

5-1 及表 5-1 中均可以看出, 吸附在 Au 纳米粒子上的巯基苯胺的 SERS 光谱主要是 a_1 振动模式 (1080cm^{-1} , 1585cm^{-1}), 而吸附在金属 Cu 壳层上巯基苯胺的 SERS 光谱主要是 b_2 振动模式 (1146cm^{-1} , 1379cm^{-1} , 1436cm^{-1} , 1576cm^{-1})^[9,10]。

对于同一探针分子在不同基底上 SERS 光谱的差异主要有两

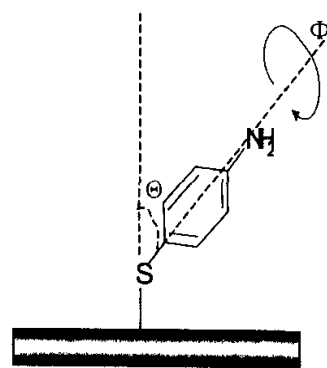


图 5-2 分子取向示意图 Φ , $\odot$ 涵义见正文

而改变,只有在垂直基底表面方向上具有动量偶极子(dynamic dipole)分量的振动才能被增强,因此探针分子的取向不同会引起振动峰间的相对强度差异;通常表征探针分子取向的有轴向角 Θ (分子平面Z轴方向同

表 5-1 巯基苯胺的固体粉末 Raman 光谱以及吸附在沉积前后的纳米粒子结构上的 SERS 光谱

powder ¹	wavenumber (cm ⁻¹)		sym ³	assignment ⁴
	before deposition ²	after deposition		
960vw			a ₂	π CH
1011w	1005(0.13)	1006(0.13)	a ₁	γ CC+ γ CCC
1089vs	1080(1.0)	1079(1.0)	a ₁	γ CS
1118w			b ₂	δ CH
1142c	1141(0.44)	1146(1.3)	b ₂	δ CH
1173m	1180(0.32)	1186(0.35)	a ₁	δ CH
1206m				
1266w				
1310w		1313(0.30)	b ₂	ν CC+ δ CH
	1392(0.32)	1379(1.5)	b ₂	δ CH+ ν CC
1403w				
1445c	1441(0.32)	1436(1.1)	b ₂	ν CC+ δ CH
1480w		1476(0.11)		
1490w			a ₁	ν CC+ δ CH
1572c		1576(0.94)	b ₂	ν CC
1595s	1585(0.72)		a ₁	ν CC

注: 1.来源于文献, vs=very strong,s=strong,m=medium,w=weak,vw=very weak,c表示在特定激发波长下才能观察到; 2.括号中数值为相对 1079cm⁻¹附近振动峰的相对峰高; 3. a₁、a₂、b₁、b₂为相对 C_{6v}对称轴的对称性 a₁和 b₂为面内振动模式, a₂和 b₁为面外振动模式; 4.振动方式, ν =stretching, δ and γ =bend, π =wagging

基底平面法线所成角度)以及方位转角 Φ (分子平面同基底法线与基底组成的平面间的夹角)^[12],如图 5-2 示。根据电磁增强的选择定律可以判断苯环分子的取向,如果 C_{2v}对称轴垂直于基底表面,则各个振动模式之间的增强因子应该存在以下顺序关系: a₂=b₁<b₂;而如果 C_{2v}对称轴平行于基底表面,则各个振动模

式之间的增强因子应该存在以下顺序关系： $b_2=b_1>a_2$ ， a_1 因为由 Raman 张量的三个对角分量线性组合 ($\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$) 而成，所以一般不用来判断分子取向^[9]。文献报道巯基苯在金属 Cu 基底以及 Au 基底的取向差异在 $10^\circ\text{C}\sim 15^\circ\text{C}$ 之间，可以推断巯基苯胺在二者之间的取向差异也类似^[12]。从以上分析可以推断，对于基底从金属 Au 换成金属 Cu 时探针分子 b_2 振动模式的选择性显著增大，很难用电磁增强模式进行解释。

化学增强的选择性主要由 Otto 小组提出^[13]，其原理基于化学增强机理模型^[13]如图 5-3 所示，图中 E_{vac} 为真空

能级能量， E_f 为金属基底 Fermi 能级能量，LUMO 为吸附分子最低未占轨道能级，HUMO 为吸附分子最高已占轨道能级，a、b、c 分别表示可能的电子跃迁过程。认为化学吸附在基底上的分子同基底相互作用产生新的电子能级，当波长合适的激光照到金属表面时，电子可以从金属的 Fermi 能级附近共振跃迁到

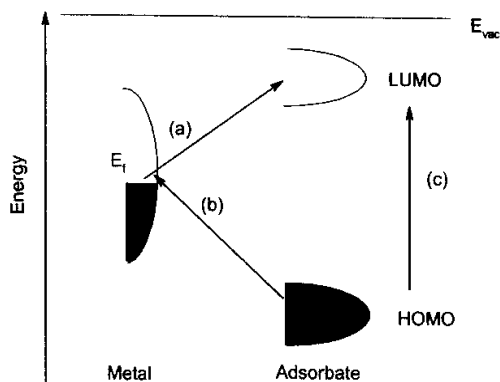


图 5-3 化学增强机理过程示意图，其中 (a)、(b)、(c) 为可能的电荷转移过程

吸附分子上或者从吸附分子共振跃迁到金属上在探针分子与基底之间存在电荷传递，同电荷转移涉及的轨道相关的振动会被增强。苯环上的 LUMO 轨道 (π^*) 是 b_2 对称性，从前文中的数据分析得知，沉积后相对峰强增加的都是 b_2 对称性的振动峰。

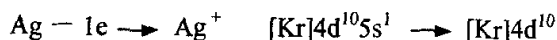
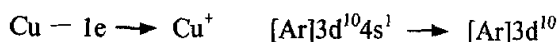
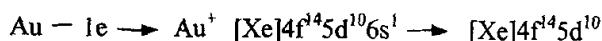
综上所述，可以得出结论，沉积前后探针分子的 SERS 光谱差异来源于基底的化学增强效应不同。对于同一探针分子在 Au、Cu、Ag 上的 SERS 光谱差异，迄今为止报道主要有分子相对基底取向不同造成的差异^[12]以及基底的氧化还原能力不同引发探针分子存在的氧化还原形式不同造成的差异^[14-16]，对于因为不同金属基底的化学增强效应不同造成的差异迄今未见报道。

5.1.2 探针分子的化学增强模型

文献报道^[9, 17]在电化学粗糙金属 Ag 基底上的巯基苯胺同固体巯基苯胺相比

较, 之间也存在 Raman 谱峰间相对强度的区别, 实验结果表明这种差异来源于 Ag 基底上对巯基苯胺的化学增强, 电荷转移方向是从金属的 Fermi 能级到吸收分子的 LUMO 轨道。我们注意到本实验体系中 Au 纳米粒子表面上巯基苯胺分子的 Raman 光谱同固体巯基苯胺分子的 Raman 光谱类似, 而金属 Cu 壳层上巯基苯胺分子的 Raman 光谱同 Osama 小组小组报道的电化学粗糙的金属 Ag 基底上巯基苯胺分子的 Raman 光谱类似。

由此可以推论, 粗糙化金属 Au 基底对于吸附其上的巯基苯胺分子几乎没有化学增强, 而粗糙化金属 Cu 基底对于吸附其上的巯基苯胺分子则有较强的化学增强, 我们认为这是由于金属基底的 Fermi 能级不同所致。根据 Kubo 理论可知^[18], 粒径在 10nm 以上的金属粒子其 Fermi 能级同体相金属相同。令真空能级能量为 0, 那么金属 Fermi 能级能量可以用其第一电离能代表, 金属 Au、Cu、Ag 的一级电离能分别为 9.225eV、7.726eV 和 7.576eV:



显然, Ag 与 Cu 之间的 Fermi 能级相差仅为 0.15eV, 而 Au 与 Cu 之间的 Fermi 能级相差仅为 1.499eV。参照

Osama 的实验结论, 电荷转移方向为金属 Fermi 能级向吸附分子 LUMO 轨道转移, 如图 5-4 所示, 图中表示参见正文对图 5-3 的说明。显然, 金属 Au 由于 Fermi 能级能量同吸附分子 LUMO 相差较大, 实验所用波长 632.8nm 的激发光难以将 Fermi 能级上的电子激发至 LUMO 轨道。需要指出的是, 单取代苯环

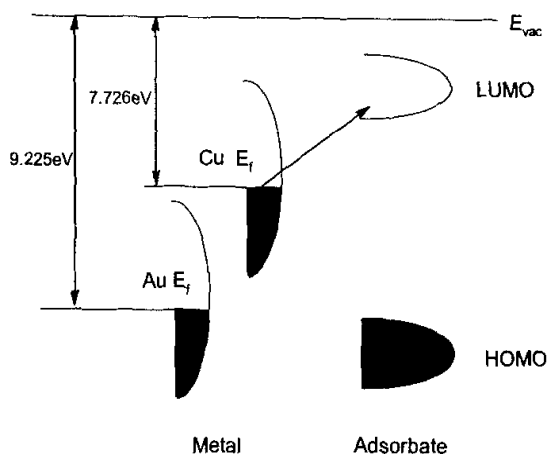


图 5-4 化学增强机理过程示意图, 图中标示参见图 5-3

化合物-巯基苯在电化学粗糙化的 Au、Cu 基底上, 1050~1800 cm^{-1} 区间的 SERS 光谱也是非常相似的, 区别的只是总体强度^[12]。显然, $-\text{NH}_2$ 带有一对孤对电

子, 为给电子基团, 因此巯基苯胺 LUMO 轨道能级比巯基苯的 LUMO 轨道能级要低。从图 5-4 也可以看出, 吸附分子的 LUMO 轨道能级下降, 也是有利于发生化学增强的。

5.1.3 探针分子化学增强作用的量化

文献中报道, 对于 1079cm^{-1} 的振动模式只受电磁增强作用, 因此表 5-1 中的强度均以该峰强度作归一化得出其他各峰的相对强度, 这样就扣除了沉积前后基底的电磁增强作用, 直接比较其他各峰的相对强度值就可以得出化学增强的大小。

从表 5-1 中可以看出, 对于沉积金属 Cu 前后探针分子 SERS 光谱中均出现的振动: 1146cm^{-1} , 1379cm^{-1} , 1436cm^{-1} , 其化学增强大小均在 3~5 左右。考虑到我们的以峰高表示强度, 过于简单, 如果以峰面积表示强度, 化学增强值大小在 10~20 之间, 这同文献报道的其他体系化学增强大小在同一数量级上。这样, 我们通过不同金属基底对于探针分子化学增强作用的不同, 并以内参扣除电磁增强的作用, 定量地得到了化学增强的作用大小。而且, 通过前文的分析得知, 这种化学增强唯一来源就是 Au 与 Cu 之间的 Fermi 能级差——1.499eV, 尽管当前并不清楚这种定量关系说明什么, 但我们相信揭示二者之间的关系必将大大推动 SERS 机理的研究进展。

本节主要是通过比较沉积金属 Cu 前后探针分子的振动峰间相对峰位的差别, 确认了差别来源于基底对于吸附其上的探针分子化学增强不同, 并构建模型基底不同的化学增强作用作了分析说明, 最后通过扣除电磁增强作用, 量化地得到了粗糙化金属 Cu 基底对于探针分子的化学增强作用。

第二节 不同组装形貌对探针分子 SERS 光谱的影响

粗糙化的金属 Cu、Ag、Au 都是常用的 SERS 活性基底，然而相对 Au、Ag 来说，对于 Cu 基底 SERS 性质的研究要少的多^[19]，至今没有基底 Cu 粗糙度同其 SERS 活性之间定量关系的报道，其主要原因在于难以寻找到良好的粗糙化金属 Cu 基底制备方法。研究粗糙化金属 Cu 形貌对其 SERS 活性的影响，无疑对于 SERS 机理的研究以及 SERS 应用领域的扩大都有重要意义。

本节主要是在前文中所制备的不同粒径的 Au (core) -Cu(shell) 纳米粒子组装结构基础上，研究了结构形貌对其 SERS 活性的影响。

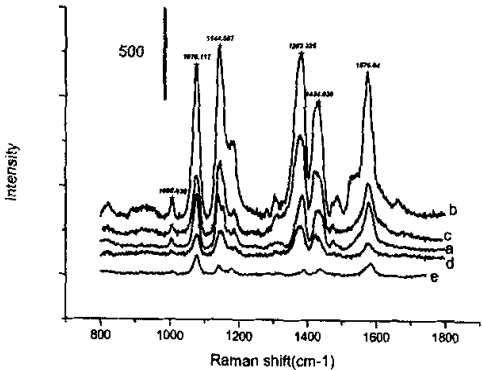


图 5-5 沉积不同时间后的 Core-Shell 粒子上，探针分子巯基苯胺的 SERS 谱图：a) 2s, b) 15s, c) 50s, d) 150s, e) 沉积前

图 5-5 为沉积不同时间的 Core-Shell 纳米粒子结构上，探针分子巯基苯胺的 SERS 谱图，峰位归属如前文所述。前一节中已经给出了相对应的 core-shell 纳米粒子结构的形貌图和粒径参数。

常温下粒径大于 3nm 的金属粒子的轨道能级处于准连续状态，其 Fermi 能级不随粒径的变化而变化，因此不同沉积时间的金属基底对应的 Fermi 能级没有变化。按照上文中给出的化学增强机理过程可知，不同基底的化学增强应该是相同的，因此强度的变化来源于电磁增强过程。而且，从图上可以看出，1079cm⁻¹吸收峰的强度变化同其他峰位强度变化一致也确证是电磁增强过程导致了强度变化。由于各峰位随粒径的变化是同步的，因此下文中的强度变化以 1079cm⁻¹吸收峰的强度变化为准。

表 5-2 基底粒径以及探针分子的吸附量

粒径 (nm)	13	15	20	26	31
探针分子相对量	1.0	1.3	2.4	4.0	5.7

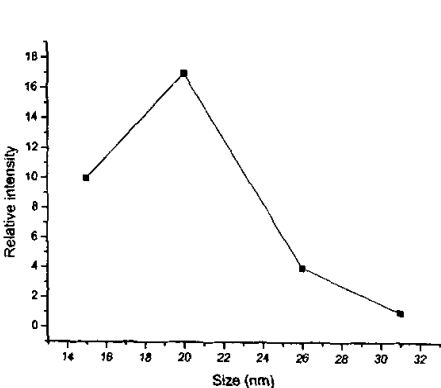


图 5-6 core-shell 粒子上探针分子巯基苯胺的 SERS 强度与粒径的关系图

显然，随着沉积时间的延长，沉积粒子的粒径增大，对相应的 SERS 光谱来说，其影响可能表现在以下几个方面：第一，粒子的增大，吸附的探针分子数量增加，不考虑可能存在的巯基化合物在金属 Cu 与金属 Au 上排列的密度差异^[20]，那么各个基底上的探针分子可以直接由其粒径计算出，

列于表 5-2 中，图中数值为相对沉积前探针分子吸附量的吸附量；第二，沉积粒子增大，单个粒子对于探针分子增强作用发生变化，理论上说存在最佳增强粒径，最佳粒径主要由两个因素决定^[17]：小粒径导致的导带电子同粒子表面碰撞致使能量损耗^[21]和大粒径引起的电偶极子辐射损耗^[22]；第三，沉积粒子粒径增大，之间间距减小，粒子间的电磁耦合增大^[23-26]。

图 5-6 为不同沉积时间后巯基苯胺分子的强度变化值，令 31nm 粒子上 SERS 强度为 1，其余粒子上强度变化以此为准作归一化，图中数据已经扣除探针分子吸附量的影响。从图 5-6 可以看出，core-shell 纳米粒子先是增大，然后再减小，

Natan 小组用化学沉积方法在 Au 纳米粒子结构上沉积金属 Ag 时也观察到类似

图 5-7 沉积不同时间后的 core-shell 粒子间距变化示意图 a) 2s, b) 15s, c) 50s, d) 150s

的现象。Schatz 用电磁增强的理论模型计算得出金属 Cu 纳米粒子作为 SERS 活性基底时的最佳粒径约为 80nm 左右, 这同我们的实验结果有很大的误差。

对于实验值与理论值的误差可能有以下几个原因:

第一, Au(core)-Cu(shell)粒子的 SERS 行为同单纯的 Cu 基底不同, Weaver 小组覆盖在粗糙化金基底表面上的 Pt 层受金基底影响, 表现出一定的 SERS 活性, Vo-Dinh 小组报道了覆盖在半导体上的金属 Ag 其 SERS 行为受核层半导体影响。但是, 如果存在影响的话, 往往这种影响只能在一定的距离内其作用, 因此对于探针分子在 core-shell 纳米粒子组装结构上的 SERS 光谱, 应该能够看出随金属 Cu 壳层厚度的变化趋势, 实际上并没有观察到这种影响。根据电磁增强随距离的衰减公式:

$$I = \left(\frac{r}{r+d} \right)^{10} \quad (1)$$

其中 r 为金属粒子粒径, d 探针分子距金属粒子距离。由 (11) 式可计算核心 Au 纳米粒子对于壳层上探针分子的增强作用不超过总强度的 3%, 忽略不计。

第二, 粒子之间的融合和电磁耦合。参照上一章给出的粒子组装密度及沉积粒子粒径, 假设粒子以密堆积方式堆积(模型参见上一章), 则粒子间随沉积时间的变化示意图如图 5-7。从图示看来, 在沉积 150s 时的 SERS 增强应该时最强, 但是图 5-7 的示意图中是假设粒子密堆积, 事实上粒子分布是随机的, 因此显然有相当一部分粒子已经融合。从上一章对应的形貌图图 4-22c、d 中也可以看出, 确有部分粒子已经融合, 而在图 4-22c、d 中没有明显融合现象, 因此我们认为, 最佳粒径值的实验结果与理论值偏差来源于粒子之间的融合和电磁耦合。

本节主要探讨了 Au(core)-Cu(shell)粒子的不同组装形貌对于探针分子 SERS 强度的影响, 分析表明, 探针分子 SERS 强度的变化主要来源于粒子间电磁耦合和粒子间的融合。

本章小结

本章探讨了 Au(core)-Cu(shell)纳米粒子组装结构上吸附的探针分子巯基苯胺的 SERS 光谱, 主要结论如下:

1. 沉积金属 Cu 前后探针分子的振动峰间相对峰位的差别来源于基底对于吸附其上的探针分子化学增强不同, 并构建模型对此作了分析说明
2. 以吸收峰为内标能够扣除扣除电磁增强作用, 定量化地得到了粗糙化金属 Cu 基底对于探针分子的化学增强作用
3. 不同沉积时间后基底上的探针分子 SERS 强度的变化来源于粒子间电磁耦合和粒子间的融合。

实验部分

参考第四章实验部分相关内容

参考文献

1. 朱自莹, 顾仁敖, 陆天虹, *拉曼光谱在化学中的应用* 东北大学出版社 1998
2. Moskovits, M. *Rev. Mod. Phys.* **1985**, 57, 783
3. Otto, A.; Mrozek, I.; Grabhorn, H.; Akemann, W. *J. Phys. Condens. Matter* **1992**, 4, 1143
4. Freedman, R.G.; Grabar, K.C.; Allison, K.J.; Bright, R.M.; Davis, J.A.; Guthrie, A.P.; Hommer, M.B.; Jackson, M.A.; Smith, P.C.; Walter, D.G.; Natan, M.J. *Science*, **1995**, 267, 1659
5. Bright, R.M.; Walter, D.G.; Musick, M.D.; Jackson, M.A.; Allison, K.J.; Natan, M.J. *Langmuir* **1996**, 12, 810
6. Mrozek, M.F.; Xie, Y.; Weaver, M.J. *Anal. Chem.* **2001**, 73, 5953

7. Zeman,E.J.;Schatz,G.C. *J.Phys.Chem.* **1987**,91,634
8. Campion,A.;Kambhampati,P. *Chem.Soc.Rev.* **1998**,27,241
9. Osama,M.;Matsuda,N.;Yoshii,K.;Uchida,I. *J.Phys.Chem.* **1994**,98,12702
10. Futamata,M. *J.Phys.Chem.* **1995**,99,11901
11. Creighton,J.A. *Surf.Sci.* **1985**,158,211
12. Carron,K.T.;Hurley,L.G. *J.Phys.Chem.* **1991**,95,9979
13. Person,B.N.J. *Chem.Phys.Lett.* **1981**,82,561
14. Palys,B.J.;Bukowska,J.;Jackowska,K. *J.Electroanal.Chem.* **1997**,428,19
15. Baibarac,M.;Cochet,M.;Lapkowski,M.;Mihut,L.;Lefrant,S.;Baltog,I. *Synlett.* **1998**,96,63
16. Angel,S.M.;Katz,L.F.;Archibald,D.D.;Honigs,D.E. *Appl.Spectrosc.* **1989**,43,367
17. Matsuda,N.;Yoshii,K.;Ataka,K.; Osama,M.;Matsue,T.;Uchida,I. *Chem.Phys.Lett.* **1992**,1385
18. 张立德, 牟其美 *纳米材料和纳米结构* 科学出版社, 2002
19. Kudelski,A.;Bukowska,J.;Janik-Czachor,M.;Grochala,W.;Szummer,A.;Dolata,M. *Vib.Spectrosc.* **1998**,16,21
20. Laibinis,P.E.;Whitesides,G.M.;Allara,D.L.;Tao,Y.T.;Parikh,A.N.;Nuzzo,R.G. *J.Am.Chem.Soc.* **1991**,113,7152
21. Vo-Dinh,T. *Trends Anal.Chem.* **1998**,17,557
22. Wokaun,A.;Gordon,J.P.;Liao,P.F. *Phys.Rev.Lett.* **1982**,48,957
23. García-Vidal,F.J.;Pendry,J.B. *Phys.Rev.Lett.* **1996**,77,1163
24. Kahi,M.;Voges,E. *Phys.Rev.B* **2000**,61,14078
25. Gunnarsson,L.;Bjernelid,E.J.;Xu,H.;Petronis,S.;Kasemo,B.;Käll,M. *Appl.Phys.Lett.* **2001**,78,802
26. 朱梓华, 北京大学硕士论文, 2000

第六章 结论与展望

纳米结构的构建对于推动纳米器件以及基础理论的研究具有十分重要的意义,正受到人们的广泛关注。在可预见的未来,化学自组装是构建 30nm 尺度以下纳米结构经济可行的方法。其中以纳米粒子为结构基元的组装结构的性质同纳米粒子的形貌密切相关,因此寻求尺寸可控、单分散性好的纳米粒子合成方法势在必行。

迄今为止,纳米粒子组装结构种研究最为深入系统的是 Au 纳米粒子组装体系,其主要原因是 Au 纳米粒子及其组装结构的形貌具有较为理想的均一可控性。然而对于其它金属或者半导体材料,因为可控性较差等原因,开展的研究相对较少,上述问题的解决对于扩大纳米粒子组装结构的应用及物性研究都具有重大意义。

基于以上理解,本论文以纳米粒子可控合成、纳米粒子组装结构的构建、组装结构的物性研究为研究主线,系统地进行了研究,其研究主要结果如下:

一、羟胺晶种法可控合成 Au 纳米粒子

1. 系统地研究了羟胺晶种法合成 Au 纳米粒子过程中非球形粒子产生的影响因素,并提出了其产生的机理:在纳米粒子表面 AuCl_4^- 的还原同吸附之间的竞争决定了非球形粒子产生的几率
2. 在此基础上,调节试剂用量以及加样方式制备了粒径均一可控的规则球状 Au 纳米粒子

二、金属 Pt 在 Au 纳米粒子组装结构上的化学沉积

1. 基于 Au 纳米粒子组装结构模板,利用化学沉积法制备了制备了形貌均一可控的 $\text{Au}(\text{core})\text{-Pt}(\text{shell})$ 纳米粒子组装结构,实现了金属 Pt 沉积的选择性和可控性

2. 分析了金属 Pt 在 Au 纳米粒子表面沉积的动力学, 结果表明这是表面反应控制过程; 利用金属 Pt 在 Au 纳米粒子组装结构上的沉积, 从实验上证明了表面还原反应控制的粒子生长其粒径随时间线性变化的理论预测

三. 金属 Cu 在 Au 纳米粒子组装结构上的电化学沉积

1. 系统地研究了自组装膜、沉积电位等各种因素对金属 Cu 沉积的影响, 耦联层的致密度是影响沉积选择性的重要原因, 而粒子间的扩散场耦合作用则是沉积不均一性的重要来源, 并从理论上计算了粒子之间扩散场的耦合作用
2. 用长链硫醇分子作为耦联层, 并采用低过电位即较正的电位(-0.030V)进行沉积, 实现了金属 Cu 沉积的选择性和可控性, 制备了形貌均一可控的 Au(core)-Cu(shell)纳米粒子组装结构。

四. Au(core)-Cu(shell)纳米粒子组装结构 SERS 性质

1. 比较了沉积金属 Cu 前后探针分子的振动峰间相对峰位的差别, 分析结果表明这来源于基底对于吸附其上的探针分子化学增强作用不同, 并构建模型对此作了分析说明
2. 以只受电磁增强作用的 1080cm^{-1} 吸收峰强度为内标, 扣除了电磁增强作用, 定量地分离出金属 Au 与 Cu 基底对于探针分子化学增强作用的差异, 这种差异归因于金属 Au 与 Cu 之间的 Fermi 能级差

基于 Au 纳米粒子组装结构模板构建其他材料的组装结构有效地扩大了化学自组装在纳米粒子二维结构构建上的应用范围, 对于纳米粒子的物性研究以及纳米器件的研究具有重要意义。进一步将化学沉积以及电化学沉积法适用于其他体系, 结合其他化学方法制备更为精细复杂的纳米结构并研究其物性应该是下一步研究的重点。

作者硕士期间论文发表及学术活动

1. **曹林有**, 刁鹏, 刘忠范 “电化学沉积法制备金（核）—铜（壳）纳米粒子阵列”, *物化学报*, (Accepted)
2. Peng Diao, **Linyou Cao**, Zhongfan Liu. “Electrodeposition of Copper onto Preformed Au Colloid Monolayers: An Approach to Uniformly-Sized Au (core)-Cu (shell) nanoparticle assemblies” *8th IUMRS International Conference on Electronic Material(IUMRS-ICEM2002)*, June 10-14, 2002, Xi'an, China. Poster session

拟投稿论文

3. **Cao L.Y.**, Zhu T., Liu Z.F. “Mechanism of nonspherical particles in the Chemical Reduction Seeding-growth of Gold nanoparticles” (In preparation)
4. **Cao L.Y.**, Zhu T., Liu Z.F. “Size-controlled synthesis of highly regular spherical Gold nanoparticles by Chemical Reduction Seeding-growth ” (In preparation)
5. **Cao L.Y.**, Diao P., Liu Z.F. “Experimental evidence for constant change rate of particles diameter with time in the surface reaction controlled growth ” (In preparation)
6. **Cao L.Y.**, Diao P., Liu Z.F. “Fabrication of Au(core)-Pt(shell) nanoparticles assemblies by chemical Pt deposition onto Au nanoparticles self-assembly monolayers” (In preparation)
7. **Cao L.Y.**, Diao P., Liu Z.F. “Electrochemical Cu deposition onto Au nanoparticles self-assembly monolayers: Selectively and controllably ” (In preparation)
8. **Cao L.Y.**, Diao P., Liu Z.F. “Quantitative analysis of Chemical enhancement in the Surface-enhanced Raman Scattering from p-Aminothiophenol on Gold and Copper ” (In preparation)

致谢

雁归有时，潮来有讯！

开始便注定要结束，终于，我要离开这里了，那么的自然，又是那么的突然！

我将永远铭记在纳米化学研究室的岁月，因为我的血液里已经长流着这里的精神。我无法忘记通宵的埋头苦干，无法忘记彻夜的冥思苦想，无法忘记导师的严格教诲，无法忘记学友的热烈讨论……无法忘记的总是太多，能够忘记的总是太少。

我没有感受到离别的愁绪，因为我似乎没有接受离开的现实，所以，我要时常提醒自己，要离开了，该整理整理思绪了，该对我的同仁师长说点什么了。

我要感谢我的导师刘忠范教授，刘老师为人者的正直、果断、高超的领导艺术、丰富的生活情趣、极富感染力的人格魅力；为学者的敏锐洞察力、雄厚的理论基础、开阔的视野、严谨的科研作风、高度的敬业精神令我高山仰止、钦佩之极，让我明白“人”字该怎么写，“学问”该怎么作。刘老师的言传身教领我步入科学的殿堂，也为我树立了日后的奋斗目标，令我终身受益无穷。

还要感谢远在德国的朱涛副教授，朱老师的严谨和细致对我帮助极大，无奈期间我懒惰怠慢，枉费朱老师对我倾注的大量心血，怎生一个“愧疚”了得？

感谢实验室幽默的张锦老师，忠厚的吴忠云老师，热情的王银川老师，师者与友者在你们身上得到了完美的统一，你们的高度敬业、为人处事让我学到了很多很多，你们无私关心帮助，时常让我感受到温馨。

感谢同组的刁鹏博士和武斌，感谢刁博士尽心尽责对我的帮助，感谢武斌，你的热心和风趣，还有乐观的生活态度让我学会了很多；感谢邹红玲、杨延莲，三年里，你们的才华还有对我的帮助都使我感受颇深；感谢李清文博士和李晓红，和你们的讨论还有你们家的饺子都让我受惠非浅。还要感谢已经离开实验室的朱梓华、郑激文、李启广、齐航、雷晓钧，谢谢你们在科研和生活上对我的关心与帮助，谢谢你们。

感谢陈芳、王璇、彭海琳、凌星、孙蕾、谭振权、冯昊、牛佳莉、童廉明、余学春、许向东博士，还有实验室其他的同仁，和你们一起度过的日子总是充满

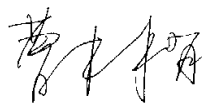
着欢声笑语。

感谢杨东宁，还有同室的王伟、张宇，和你们三年一起蜗居一室是我的幸运，谢谢你们在生活对我的关心和照顾，祝你们前程似锦，一路顺风。

感谢一切曾经帮助过我、关心过我的人们，祝你们好人一生平安。

感谢几十年如一日地默默支持我的父母、兄长和小妹，感谢时常鞭策和鼓励我的女友慧慧，你们的爱是我不息奋斗的动力之源。

子在川上曰：逝者如斯夫。往昔已然离去，未来依旧长远，用居里夫人的一句话作为结束，以同我的同仁和师长共勉：生活对于任何一个男女都非易事，我们必须有坚韧不拔的精神，最要紧的，还是我们自己要有信心；我们必须相信，我们对每一件事情都具有天赋的才能，并且，无论付出多大代价，都要把这件事完成；当事情结束的时候，你要能够问心无愧地说：“我已经尽我所能了。”



2002年5月23日于北京大学