

一相在一个维度上为纳米尺度,从性能与应用的角度看,这种纳米结构既具有纳米微粒或纳米材料的特性,如量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应等特点,又存在由纳米结构组合引起的新的效应,如量子偶合效应和协同效应等。因此复合纳米结构材料实际上综合了物质本征特性、纳米尺度效应、组合效应引起的新功能等多项效应,可能具有一般单一纳米材料所不具备的特殊性能。异质复合纳米材料与单一同质纳米材料相比,其物理化学稳定性、半导体纳米材料的光学非线性、铁磁流体的易分散性、部分金属的催化特性等都明显增强,近年来这类材料在纳米尺度范围内组装与改性备受瞩目。这类复合材料包括准零维核壳(Core-Shell)纳米颗粒,准一维的纳米同轴光缆以及由纳米管(如碳纳米管)包裹形成的 Rod-Sheath 结构材料等。

核壳复合材料,顾名思义,就是由中心的核以及包覆在外部的壳组成。核壳部分可由多种材料组成,包括高分子、无机物和金属等,对于核与壳由两种不同纳米物质通过物理或化学作用连接的材料,都被称为核壳纳米复合材料,它们多为球形颗粒。由于核壳复合纳米粒子的结构和组成能够在纳米尺度上进行设计和剪裁,因而具有许多不同于单组分纳米粒子的独特的光、电、磁、催化等物理和化学性质^[84],例如,将 SiO_2 包覆在金颗粒表面,不但起到稳定作用,而且可以调控光学性质^[85]。核壳复合纳米粒子是构筑新型功能材料的重要基元,在光子带隙材料、微波吸收材料、微电子器件、磁性材料、生物传感器、催化、药物输送等领域都有重要的应用。国内外研究涉及的核壳型复合纳米粒子多种多样,包括半导体核-半导体壳、金属核-金属壳、半导体核-金属壳、金属核-半导体壳、电介质核-金属壳等复合颗粒^[86-92]。

核壳复合纳米粒子的独特结构和性质,使其在不同的领域有着广泛的应用。很早以前,人们就认识到对胶体粒子进行表面改性能改变它的电负性和它在溶液中的分散性;外壳也可以保护内核粒子不发生物理化学变化,提高它的化学稳定性。前几年,科学家又发现单分散的金属介电核壳复合粒子通过剪裁内核的直径与壳层厚度的比值,能表现出可调的光学性质,可用于开发光子晶体材料,实现对光的操纵^[93]。将催化剂以有机-无机混杂复合的形式制成空心核壳粒子材料,不但能大幅度提高催化剂的活性,而且能利用有机壳层的空间位阻、对映结构和静电作用的影响实现选择性催化,有时还能将多种催化剂有机地集成在一个系统

中^[94]。现对核壳纳米材料在以下几个方面中的应用作简要介绍。

1. 催化领域

在均相和异相催化反应中,大的比表面和特定的吸附点一直是发展纳米催化剂的驱动力。由于核壳材料具有比表面积大、形状规整、材料尺寸可控、性能稳定和产品易于回收再利用等诸多优点,这给催化领域带来了广阔的应用前景。

由于空心纳米结构具有相对低的密度和高的比表面,因此它们与实心的纳米材料相比也表现出了增强的催化活性。张洪杰课题组制备的空心 Au/Pt 纳米结构对六氰合铁酸钾和硫代硫酸钠的氧化还原反应表现出理想的催化活性^[95]。Sang-wook Kim 研究组利用二氧化硅微球作为模板,制备出了钯中空微球,利用它来催化碘代噻吩和苯基硼酸之间的 Suzuki 偶联反应。实验结果表明在整个催化过程中,钯中空微球具有较高的反应活性,并且很容易在反应后回收,再次使用时仍保持较高的催化性能,解决了以往在催化一次以后由于催化剂自身的凝结而导致再次使用时催化剂有较大失活的难题^[96]。由于更大的比表面和较轻的重量使得这种空心的复合贵金属纳米结构被期望对特定的化学反应会有增强的催化效果。

双金属纳米粒子,据推断,由于两种金属的结合和完好结构,具有一些有趣的物理化学性质。张洪杰和 Murali Sastry^[97]研究组分别报道了关于核壳结构 Au/Pt、Au/Pd 纳米粒子的催化反应研究。他们发现核壳结构 Au/Pt、Au/Pd 纳米粒子与单金属纳米粒子相比显示了更高的催化活性,更重要的是这种催化活性是可调的:随着铂、钯原子在核壳纳米粒子中摩尔分数的增加催化活性先增加,当铂或钯的摩尔分数占到 80%时催化活性达到最大,之后随之降低。这为核壳结构复合金属纳米催化剂的催化活性的调控提供了一个重要的依据。

2. 生物、医学领域应用

(1) 药物控制释放方面的应用

在药物控制释放方面,核壳材料可能是最有应用潜力的材料。核壳粒子由于微球的外壳与核由相同或完全不同的物质构成,这为不同物质键功能的组合提供了新思路和方法。由此思路设计可控药物释放体系,用药物做核,用可以控制药物缓释的材料做壳,就可以保持药物的定量持续释放,维持它在血液中浓度的相对平稳,减少给药次数和用量,有效的拓宽了给药途径,提高药物的生物利用度,

同时降低了某些药物的集中吸收对胃肠道所造成的刺激，特别是对肝肾的毒副作用。如果将核壳材料的核除掉，就得到了中空材料，形成了微胶囊、囊状物、粒子容器和空的粒子。当中空部分充满液体时，这些微胶囊可被用于制药工业、控制或维持药物释放，阻止挥发性化合物挥发、不稳定化合物氧化和有毒物质安全处理。

例如在多孔核壳材料的孔中接枝对环境 pH^[98-100]、温度^[101]等有体积响应的水凝胶。通过这种微球对 pH、温度的响应来决定是否释放内包物。这种核壳材料的制备在包裹药物和释放药物方面具有较大的应用价值。付守宽等人在 Fe₃O₄ 的种子乳液中水解 TEOS 得到 Fe₃O₄/SiO₂ 复合粒子，利用 MPS 对其进行表面改性，通过交链聚合在其外层包覆一层 PNIPAM 水凝胶。该法制备出的核壳复合微球，呈现出明显的超顺磁性和热响应，在特定磁场的作用下，双重响应的聚合物微球可以到达特定部位，在指定位置一定温度下引发可以保证药物的准确释放^[102]。

(2) 生物检测和诊断

包裹量子点^[103-106]和各种荧光染料的核壳型荧光复合纳米颗粒在细胞与活体光学成像方面得到了广泛的应用。Tan 等通过包埋无机荧光染料的硅壳荧光复合纳米颗粒探针实现了对淋巴细胞的活性染色^[107,108]；王柯敏等利用反向微乳液技术，以 CdTe 量子点为核、SiO₂ 为壳，一步制备了表面带有氨基和磷酸基团的核壳型量子点荧光纳米颗粒，并利用该颗粒成功实现了对肝实质细胞的识别。他们也证明了该颗粒能够根据需求进行不同的表面修饰(抗体、酶、DNA 等)，为细胞识别的研究提供了一种高效、便捷的检测手段^[109]。

磁性复合纳米颗粒因为可以改变生物组织纵向弛豫时间 (T₁) 和横向弛豫时间 (T₂)，而成为造影剂的理想选择^[110,111]。超顺磁性的氧化铁复合纳米颗粒在肝脏肿瘤的 MRI 检出和鉴别诊断、肝弥漫性疾病的诊断、肝脏磁共振血管成像等方面得到广泛应用。Mathias 等^[111]通过将含氧化铁的磁性颗粒包裹在脂质体内制备成复合颗粒，用这种复合颗粒标记鼠神经干细胞，再将标记细胞植入脑缺血模型的大鼠脑部，在 MRI 上观察到了移植细胞向缺血部位移行的路线，这一技术为中枢神经系统移植开辟了广阔的前景。

波长为 0.8 μm ~1.2 μm 范围的近红外，是活体组织不吸收的低能辐射，但经

过设计的纳米壳层可以吸收,利用这一特性可以杀死癌细胞,而不伤及周围正常细胞,用来治疗癌症^[112]。如在 Fe_3O_4 纳米颗粒表面修饰具有肿瘤靶向功能的生物分子而形成的生物功能化核壳型复合纳米颗粒,可用于肿瘤诊断和热疗^[113]。

此外,壳核纳米粒子还可以作为生物传感器,广泛应用于生物体系中的离子^[114-120]、DNA^[121-128]、蛋白质^[129-135]、细菌和病毒等的检测^[136-138]。

3. 光学晶体

近年来,光学晶体由于在光学仪器方面的巨大应用潜力,使光学晶体的研究引起了更大的关注^[139, 140]。单分散的核壳微球在形成光学晶体方面起到了十分重要的作用^[141-143]。

金属为壳的复合纳米颗粒结构可调,使其在光子学方面表现出良好的功能性和应用前景。人们发现当把纳米银掺杂在半导体或绝缘体中,可获得较大的三阶非线性极化率。利用这一特性可制作光电器件,如光开关、光过滤器、光截止器等。例如把 Au 纳米颗粒作为电介质或半导体颗粒的壳层时,当较小的 Au 颗粒(2nm~3nm)附在大粒径的载体上时,大大增加了载体的比表面积,因此可用于增强 SERS 分析仪器及非线性光学的光信号,促进电化学和催化剂反应的速率。当金属被细分到小于光波的尺寸时,即失去了原有的富贵光泽而呈黑色,尺寸愈小,颜色愈黑。当金属为壳时,金属的超微颗粒对特定波长的光吸收很强,反射率很低,通常可低于 1%。利用这个特性可以作为高效率的光热、光电等转换材料^[144-147],可以高效率地将太阳能转变为热能、电能,还有可能应用于红外敏感元件和红外隐身技术等。

1.3 本论文选题和主要内容

金纳米粒子具有独特的光学和电子学特性,在催化、生物等许多领域有良好的应用前景,引起了广泛的研究兴趣,特别是在表面增强拉曼研究中可以作为很好的 SERS 活性衬底。但金纳米颗粒由于其较高的表面能,存在易于聚集等问题;而将其包覆,形成具有核壳结构的金属纳米复合材料不仅大大改善了纳米粒子的稳定性,使其可方便地进行离心和再分散,并且这种核壳结构纳米颗粒还可以产生一些新的性质。在众多核壳材料中我们选择二氧化硅作为包裹金纳米颗粒的壳层,既可有效防止金纳米颗粒的聚集,又可以通过采用不同方法和控制反应条件来改变 SiO_2 壳层厚度。

SERS 机理的研究中,发现当检测分子处于两个间距很小的纳米粒子之间,且光路沿二聚体粒子方向时,SERS 效应有显著的增强,即热点效应。为了实现这种热点效应,可以采用多种方法合成 Au 纳米粒子的二聚体、多聚体,如用 DNA、有机桥联分子、固相方法、不对称修饰等得到 Au 纳米粒子的二聚、多聚体。我们在合成的 Au@SiO₂ 结构外,再生长一层 Au 壳,希望在两层 Au 之间产生热点效应。而且,这种 Au@SiO₂@Au 的三层结构,在生物体检测,药物释放等方面,有一定的潜在应用。

基于以上思路,本论文主要包括以下主要内容:(1)通过 Frens 法和晶种法合成不同粒径的金纳米粒子(15nm~100nm);(2)通过两种方法合成 Au@SiO₂ 结构,并通过改变反应条件,改变 SiO₂ 层厚度;(3)在 SiO₂ 层外继续吸附生长 Au 层,第一次得到了 Au@SiO₂@Au 三层结构,并且可以改变吸附 Au 的覆盖度和 Au 层厚度;(4)对以上合成的结构进行初步的 SERS 测试。

第二章 金纳米粒子的合成

2.1 引言

金纳米粒子制备的相关研究工作开展的时间较长,早在1951年,Turkevitch^[148]便报导了采用柠檬酸钠可以从金的三价化合物中还原出金纳米粒子。1973年,Frens通过改变柠檬酸钠与金之间的比例,制备出尺寸在16~147nm范围内连续变化的金纳米粒子^[149]。Frens法至今仍为制备溶剂包裹的金纳米粒子的经典方法。此后又发展了多种制备金纳米粒子的方法,总体上可划分为“top-down”(主要是物理法)和“bottom-up”(主要是化学法)两类。物理法主要是利用各种技术将块状固体金分散为金纳米微粒,包括真空蒸镀法、软着陆法及激光消融法等。化学法是将金的化合物通过还原反应生成金纳米颗粒,在形成金纳米颗粒时控制粒子的生长,使其维持纳米尺度,包括溶胶法、晶种生长法、反胶束法、相转移法及模板法等。

2.1.1 物理法

1. 真空蒸镀法

这是一种常见的金纳米粒子制备方法,在真空中高温加热或在等离子体中将金原子蒸发,金原子在冷的固体基底(如石英)上冷凝,便可得到纳米尺寸的金粒子^[150]。这种方法得到的金粒子粒径和形状不均匀,所以适用于对产物要求不高的合成。

2. 软着陆法

这种方法的基本原理和蒸镀法相同。不同点在于本法是在氩气流中产生金纳米粒子,金原子沉积在表面有一层氩气的冷的基底上。这样获得的金纳米粒子在外形上更趋于球形,一致性更好。

3. 激光消融法

Mafune^[151]等用此方法制备了金纳米粒子,将置于十二烷基磺酸钠(SDS)水溶液中的金盘用激光烧蚀获得金纳米粒子,在制备过程中采用表面活性剂阻止金纳米粒子聚集。实验表明:表面活性剂的浓度增加时,金纳米粒子的粒径变小,当表面活性剂的浓度 $>10^{-2}\text{mol/m}^3$,就能形成稳定的金纳米粒子,且粒径 $>5\text{nm}$ 的金纳米粒子可用532nm的激光粉碎成粒径为1~5nm的金纳米粒子。

2.1.2 化学法

1. 溶胶法

早在 19 世纪中期, Michael Faraday 以磷为还原剂, 在溶液中加热还原 AuCl_4^- 制得金溶胶^[152]。随后各种还原剂还原法, 如柠檬酸钠 (8~60 nm)、鞣酸-柠檬酸三钠 (3.3~15 nm)、抗坏血酸 (8~13 nm)、白磷 (5~12 nm)、硼氢化钠 (2~5 nm)、乙醇超声波法 (6~10 nm) 等^[153,154]相继被报道, 其中柠檬酸钠还原氯金酸(HAuCl_4)的方法是获取金纳米粒子最经典的方法之一。另一个常用的方法是在硫醇类物质存在的情况下, 利用还原剂还原氯金酸盐, 制得各种小粒径的金纳米粒子^[155]。近些年来, 人们已经尝试了利用各种硫醇类物质作为配体合成金纳米晶, 其中尤以 Brust 小组的工作最具代表性^[156], 所制得的金纳米晶尺寸一般在 1~5 nm 之间。

2. 晶种生长法

这种方法以事先合成的小尺寸的金纳米粒子为晶种, 再用还原剂在晶种表面继续还原氯金酸使粒子生长, 通过调节晶种和氯金酸的比例控制产物的粒径。Natan^[157]首先探讨了这种方法: 先用柠檬酸钠还原 HAuCl_4 制得粒径为 50 ± 5 nm, 长短轴之比为 1: 1 的水相金溶胶。以此金溶胶为晶种, 加入适量的 HAuCl_4 及羟胺, 利用金纳米粒子表面的自催化反应使晶种逐渐长大。通过控制适当的条件, 可以制造粒径在 50~110 nm 之间的金纳米粒子。由于大粒径的金溶胶易聚沉, 反应完毕后需加入适量的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为胶体稳定剂。朱梓华等^[158]在 Natan 反应的基础上, 进一步扩大了粒径范围, 制得了粒径为 60~160 nm 的一系列单分散金纳米粒子水溶胶。

3. 反胶束法或微乳液法

反胶束是指表面活性剂溶解在有机溶剂中, 当其浓度超过 CMC(临界胶束浓度)后形成亲水极性头朝内、疏水链朝外的液体结构。反胶束内核可增溶极性水分子, 其颗粒直径 < 10 nm 时称为反胶束, 颗粒直径介于 10~100 nm 时称为 W/O 型微乳。用于制备纳米颗粒的反胶团一般有 4 个组成部分: 表面活性剂(最常见的是 SDS、CTAB)、助表面活性剂(一般为脂肪醇)、有机溶剂(一般为烷烃或环烷烃)和水。它是一种热力学稳定体系, 可以合成大小均匀、粒径在 10~20 nm 左右的液滴。微乳液的组成确定以后, 液滴的粒径保持定值。适当调整反胶团或

微乳的组成和反应物的浓度,可以控制粒子的大小。Chiang^[159]报道了在异新烷中表面活性剂气溶胶和非离子表面活性剂脱水山梨(糖)醇-油酸酯形成的微乳液中,用肼还原 HAuCl_4 形成的稳定的、各向异性的金纳米粒子。Esumi^[160]在 2-乙烯基吡啶调聚物的存在下,在水中用 NaBH_4 还原 HAuCl_4 制得金纳米粒子。

4. 模板法

模板法以具有微孔结构的基质作为模板,在其微孔中制备金纳米粒子。该方法通过合成适宜尺寸和结构的模板,可获得所期望的窄粒径分布、粒径可控、易掺杂和反应易控制的金纳米粒子。模板合成法制备金纳米粒子是由Martin等首先采用的^[161-163],并在模板合成方法的基础上,制备出了金纳米盘式电极系统^[164]。这种直径只有10nm的盘式电极系统的出现使得在高电阻介质中进行电化学研究和材料制备成为可能,为氧化还原过程动力学机制的研究提供了强有力的手段。另外在聚碳酸酯薄膜上无电沉积Au到模板薄膜孔壁上,控制沉积时间,可以在每个孔内形成不同内径的Au纳米管,可作为分子筛,具有离子选择运输功能^[165]。Gomes^[166]等报道了用AuCl与长链胺($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$; $n=8,12,16$)形成复合物 $\text{AuCl}(\text{NH}_2\text{R})$, ($\text{R}=\text{C}_8\text{H}_{17}, \text{C}_{12}\text{H}_{25}, \text{C}_{16}\text{H}_{33}$)。他们用经典的方法在固体基底上自组装纤维状物质,在超分子的框架中,复合物发生分解产生单层有序的金纳米粒子。

5. 微波合成法

该方法有许多优点:反应速度快,可使某些反应的反应速率较常规方法显著提高;加热速度快,因为体系受热方式为体加热,其热效应来自于分子偶极矩的极高频率的振动,而非来自通常的热传导、对流等方式,因而可明显缩短反应时间,获得的粒子尺寸小、粒径分布窄,并且纯度高^[167]。如蒋治良等^[168]用微波法制备金纳米微粒:一定量的柠檬酸钠和 Au^{3+} 溶液,于微波罐中混匀,置于微波炉中辐照几分钟,取出冷却,即可获得不同粒径的金纳米粒子。覃爱苗^[169]等以聚丙烯酰胺作还原剂、分散剂和稳定剂,采用微波高压液相合成法,制备了深红色紫红色和蓝紫色的金纳米粒子,其粒径分别为 8.3nm、30nm 和 60 nm。

6. 相转移法

相转移法先将沉淀制成无机胶体,再用表面活性剂处理,然后用有机溶剂抽提,制得有机溶胶。经脱水、脱有机溶剂,即制得纳米材料。用这种方法制得的纳米材料优点是颗粒均匀、分散性好、原料回收率高。缺点是工艺复杂、有机溶

剂消耗较多, 需要注意回收。实验证明, 成胶的 pH 值、表面活性剂的类型与浓度、有机溶剂的类型与配比、金属盐的类型等对合成均有影响。Esumi^[170]报道了用水相中的 HAuCl_4 转移到甲苯或氯仿中, 加疏水的聚(酰胺基氨)树状物, 然后用二甲氨基硼烷还原 Au^{3+} 离子, 这样, 在甲苯或氯仿中便生成了 2~4 nm 范围的金纳米粒子。Tsutsui^[171]在水溶液中制得胶体金后, 把溶剂转换为有机溶剂, 制得粒径控制较好的有机胶体金纳米粒子, 同时他们考察到胶体金在水、乙醇、氯仿、苯中的稳定性依次降低。李亚栋等人^[172]利用亚油酸钠-亚油酸-乙醇水溶液体系, 也制备出分散性好、尺寸均一的金纳米粒子。

7. 电化学法

采用电化学法制备纳米微粒具有操作简便、可控程度高、产率高、易分离等优点, 可以通过改变表面活性剂(分散剂) 的浓度及用量、改变通电方式等方法, 制得不同形貌和粒径的金纳米粒子。沈明理等人^[173]以金片作阳极, 铂片作阴极, 以十六烷基三甲基溴化铵、四辛基溴化铵、丙酮、环己烷的混合体系为电解液, 超声电解 10 min, 制得粒径 10~40 nm 的金粒子。在电解过程中施加恒定电流增量, 可得到球形、哑铃形及棒状的金纳米粒子, 而恒电流电解所制备的主要是球形及哑铃形的金纳米粒子。Holt 等人^[174]将氯金酸溶解到稀王水溶液中, 用掺有硼的金刚石电极进行电化学还原, 制备出了金纳米粒子。

8. 物理辅助方法(光化学、超声化学法)

在制备金纳米粒子的过程中引入光波或者超声波通常可以改善粒子的尺寸及形状。Mallick^[175]利用紫外光照射技术制备金纳米粒子: 首先以制得的粒径较小的金纳米微粒作为晶种, 再利用光活化技术制得 20~80 nm 的纳米金颗粒。在 308nm 的激光辐射下, 即使不采用任何保护剂, 也可获得粒径分布均匀的金纳米粒子^[176]。将含有少量丙醇的 AuCl_4^- 水溶液置于 200kHz 超声场中, 不仅可以控制 Au(III) 的还原速率, 而且可以通过改变溶液温度、超声功率等参数来控制金纳米粒子的尺寸^[177]。该方法具有简便、快速、反应易控制的特点。

本文主要采用溶胶法中最经典的 Frens 法, 以及以 Frens 法合成的金纳米粒子为晶种, 巯基丁二酸为还原剂的晶种法两种方法, 制备尺寸在 15~100nm 的金纳米颗粒。

2.2 尺寸在 15nm~30nm 金纳米粒子的合成及表征

Frens 法主要参考 Handley 的专著^[51]: *Colloidal Gold: Principle, Methods and Applications*, pp23-24, Edit by Hayat M A. Academic Press, San Diego, 1989.

2.2.1 实验方法

1. 仪器和试剂

(1) 仪器

电热套 (DHT 型): 山东鄄城华鲁电热仪器有限公司

磁力搅拌器 (MMM-2 型): 北京昊诺斯生物公司

离心机 (TGL-16G 台式): 上海菲尔恰分析仪器有限公司

超声波清洗器 (KQ-100KDB 型数控): 昆山市超声仪器有限公司

(2) 试剂

三水合氯金酸 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99.99%, Au 49.93%): Alfa Aesar

柠檬酸三钠 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A.R.>99%): 北京化工厂

氢氧化钠 NaOH (A.R.): 北京化工厂

盐酸 HCl (A.R.36~38%): 北京化工厂

超纯水: Millipore Academic, $18 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$

2. 实验步骤

实验所用全部玻璃仪器均经过硫酸/重铬酸钾洗液及王水 (硝酸: 盐酸体积比 1:3) 充分浸泡处理, 使用前用超纯水洗净, 烘干。实验用水均为经超纯水装置 (Millipore-Q) 净化后的超纯水, 电阻率大于 $18.0 \text{ M}\Omega\text{cm}$ 。

如图 2-1 所示, 100ml 三口圆底烧瓶接回流冷凝装置, 其中加入 50ml $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水溶液, 剧烈搅拌下加热至沸, 保持沸腾 10 分钟, 然后一次性快速加入 1.75mL 1% (wt%) 的柠檬酸三钠水溶液, 氯金酸与柠檬酸钠的摩尔比近似为 1:5.4, 溶液经过一系列颜色变化, 最终为酒红色, 表明金纳米粒子形成。继续保持沸腾 10 分钟, 停止加热, 继续搅拌 15 分钟, 待反应液自然冷却至室温, 低温 4°C 左右保存备用。

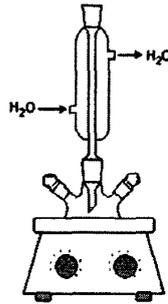


图 2-1 Frens 法合成金纳米粒子装置示意图

3. 表征方法及样品制备

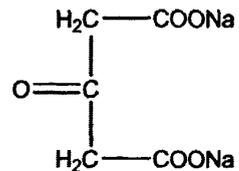
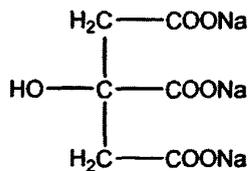
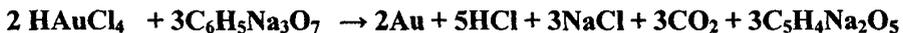
扫描电镜(SEM)样品的制备: 用滴管吸取产品溶液, 滴在切割为 5mm×5mm 的小硅片上, 在空气中自然干燥, 以导电胶将硅片固定在样品台上, 进行扫描电镜观察。扫描电镜观察是在冷场发射扫描电子显微镜(S4800, 日本日立公司)上进行。

透射电镜(TEM)样品的制备: 用滴管吸取产品溶液滴在喷有碳膜的铜网表面, 在空气中自然干燥。TEM 观察在 JEM-200CX 透射电子显微镜(JEM-2000FX TEM, JEOL Company)上进行, 工作电压为 160kV, 该仪器的点分辨率为 0.45nm。

紫外-可见吸收光谱(UV-Vis): 将样品溶液装入比色皿, 以超纯水为参比, 在紫外-可见吸收光谱仪(U-4100 spectrophotometer, HITACHI company)上进行测试, 波长范围为 300nm~800nm, 扫速 120nm/min。

2.2.2 实验结果及讨论

合成过程中的反应式如下:



在上述反应中, 柠檬酸钠是过量的, 它同时起两种作用: 一部分作为还原剂还原氯金酸, 而本身被氧化成酮戊二酸钠; 其余的作为稳定剂, 依靠静电吸附作用包裹在金纳米粒子表面, 使合成的金纳米粒子表面带负电, 并依靠静电排斥作

用避免粒子之间发生聚集，保持体系的稳定。

图2-2给出了Frens法合成的金纳米粒子的扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)表征结果。从图中可以清楚的看出，金纳米粒子都是均匀的球形结构，分散性良好，没有明显的团聚。粒径尺寸在15nm左右。Au的基本晶体学参数如下^[178]：原子半径 $r = 0.18\text{nm}$ ，堆积方式为面心立方(FCC)密堆积，晶胞参数 $a = 0.408\text{nm}$ 。假设生成的金纳米粒子都为15nm的球形粒子，根据所投入的氯金酸的总量，结合金纳米粒子的晶胞参数，大致估算出每个粒子所包含的金原子数目为 $\sim 1.1 \times 10^5$ 个，金纳米粒子的浓度为 $\sim 1.4 \times 10^{15}$ particles/L^[179]。

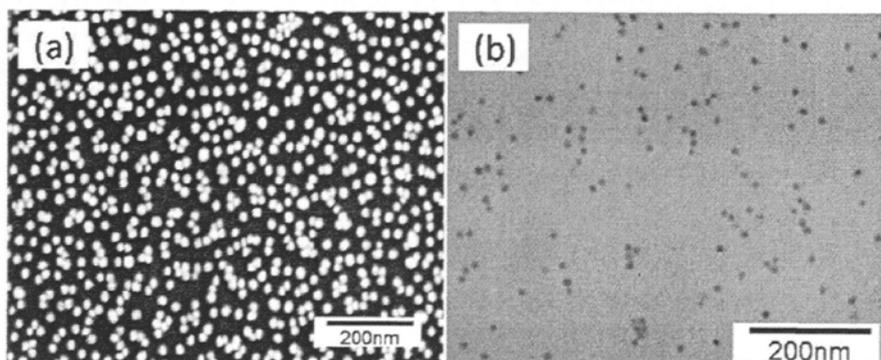


图 2-2 Frens 法合成金纳米粒子的 SEM(图 a)和 TEM(图 b)形貌表征

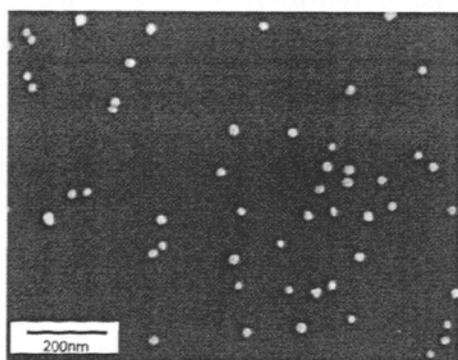


图 2-3 调节 Frens 法过程中 pH 得到的 AuNPs 的 SEM 形貌表征

如果调节反应液的 pH 值，可以得到粒径稍大的金纳米粒子，具体做法为：在加入 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水溶液后，用 1 mol/L 的 NaOH 和盐酸调节 pH 值到 7 左右，在此基础上再加入柠檬酸钠。利用此方法，我们得到了粒径在 20~30nm 的金纳米粒子。扫描电镜照片如图 2-3 所示。但利用此法制备较大的金纳米粒子(粒

径>30nm)时, 得到的粒子的单分散性差、容易聚集, 并且形貌不规则。

对以上通过 Frens 法得到的两种尺寸的金纳米粒子进行紫外-可见吸收光谱的表征, 如图 2-4 所示。图中显示 15nm 的金纳米粒子, 最大吸收峰在 520nm, 与文献报道^[51]相符合, 20~30nm 的金粒子, 吸收峰发生红移, 最高值在 530nm 左右, 且峰宽明显变大, 这些都与米氏理论(Mie's theory)所描述的吸收峰随纳米粒子尺寸的增加的变化规律一致。

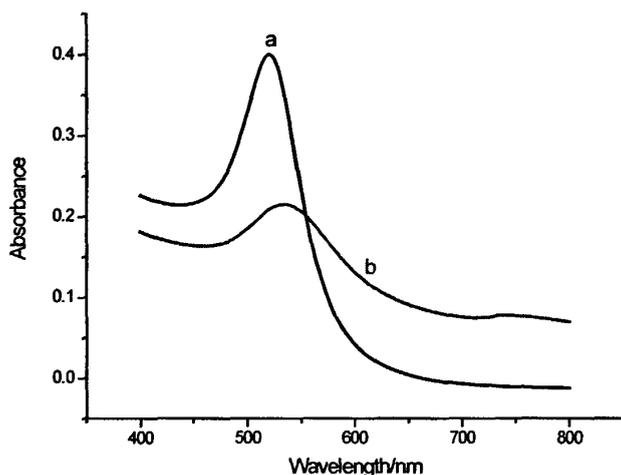


图 2-4 AuNPs 的 UV-vis 光谱: a.经典 Frens 法得到的 15nm AuNPs

b.调节 pH 值得到的 20~30nm AuNPs

金纳米粒子在化学性质上很稳定, 不易被氧化, 但由于它尺寸小, 表面能高, 因此在物理性质上不太稳定, 粒子之间容易发生聚集。通过 Frens 法合成的金纳米粒子, 在放置数月后, 分散性保持得较好, 没有发生明显的聚集。因此, 此法合成的金纳米粒子具有较好的稳定性, 适合作为晶种法中的晶种, 来合成更大粒径的金纳米粒子。

2.2.3 结论

综合以上结果, 我们通过水相合成的 Frens 法制备了平均直径 15nm 左右的金纳米粒子, 粒径尺寸可以通过改变反应中的 pH 值来调控。SEM 及 TEM 结果显示以上纳米粒子的单分散性可以满足, UV-Vis 吸收光谱显示金的表面等离子共振吸收峰随粒径的增加, 发生红移。由于金粒子表面吸附了柠檬酸根负离子作

为稳定剂,金溶胶可以稳定存在,因此,通过此法合成的金纳米粒子,可以在几周甚至数月内被作为晶种使用,并保证晶种不会发生变化。

2.3 尺寸在 30nm~100nm 金纳米粒子的合成及表征

采用 Frens 法合成金纳米粒子,最终的粒子的粒径尺寸,虽然可以通过改变柠檬酸钠和氯金酸的相对用量来调节,但是这种方法只是比较适合制备 10~30nm 粒径范围的金纳米粒子,产物的单分散性随粒径的增大而变差。当制备较大的金纳米粒子(粒径>30nm)时,粒子的单分散性差、容易聚集,并且形貌不规则。因此,为合成尺寸较大的金纳米粒子,我们采取晶种法:用以上 Frens 法合成的 15nm 左右的金纳米粒子为晶种,弱还原剂巯基丁二酸(MSA)为还原剂,一步晶种法^[180]合成 30~100nm 粒径的金纳米粒子。

2.3.1 实验方法

1. 仪器和试剂

(1)仪器

磁力搅拌器(MMM-2型):北京昊诺斯生物公司

离心机(TGL-16G台式):上海菲尔恰分析仪器有限公司

超声波清洗器(KQ-100KDB型数控):昆山市超声仪器有限公司

(2)试剂

三水合氯金酸 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99.99%, Au 49.93%): Alfa Aesar

柠檬酸三钠 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A.R.>99%): 北京化工厂

巯基丁二酸 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{S}$ (99%): ACRÖS organics

氢氧化钠 NaOH (A.R.): 北京化工厂

3-氨基丙基-三乙氧基硅烷(3-Aminopropyl)-triethoxysilane(98%): Alfa Aesar

双氧水 H_2O_2 (G.R.,>30%): 北京化工厂

浓硫酸 H_2SO_4 (G.R.,95%~98%): 北京化工厂

超纯水: Millipore Academic, $18\text{M}\Omega\text{cm}^{-1}$

2. 实验步骤

(1)晶种的制备

晶种采用 Frens 法制备的 15nm 金纳米粒子,具体方法参见 2.2.1 中的实验步骤。

(2) 巯基丁二酸还原晶种法合成金纳米粒子

取不同体积上述方法制备的金纳米粒子(A: 3.0mL; B: 480 μ L; C: 200 μ L; D: 50 μ L), 置于 100mL 具塞三角瓶中, 作为晶种, 用超纯水稀释到 50mL, 加入 2.5×10^{-3} mol/L 的 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水溶液 160 μ L, 混合均匀, 剧烈搅拌下, 向每个锥形瓶中分别加入 0.01mol/L 用氢氧化钠中和的巯基丁二酸(MSA) 240 μ L (MSA 和 NaOH 摩尔比 1:2), 使氯金酸和 MSA 的摩尔比为 1: 0.6。室温下搅拌一小时, 停止搅拌, 静置一段时间。将溶液离心, 弃去上清液, 取沉淀部分, 用水清洗 3 次以上, 将最终离心产物通过超声重新分散到水溶液中。

3. 表征方法及样品制备

扫描电镜(SEM)样品的制备: 由于金纳米粒子表面吸附了一层 MSA 分子, 带负电, 因此可以通过氨基自组装膜膜将金纳米粒子组装在 Si 片表面, 进行 SEM 表征。硅片切割为 5mm \times 5mm 的小片后, 首先经过水、乙醇清洗, 然后在 Piranha 溶液(30%双氧水: 浓硫酸体积比=3:7)中 90 $^{\circ}$ C 处理 10min, 之后分别用大量超纯水和乙醇冲洗, 然后迅速放入已配制好的 3-氨基丙基-三乙氧基硅烷(APTES)/乙醇溶液中(2 μ L /2mL), 30 $^{\circ}$ C 左右组装 30min; 取出硅片, 分别用乙醇、超纯水淋洗干净, 浸入金纳米粒子溶液中, 继续组装 30min。组装完成后, 取出硅片, 用大量超纯水反复冲洗表面, 自然晾干。以导电胶将组装好的硅片固定在样品台上, 进行扫描电镜观察。扫描电镜观察是在冷场发射扫描电子显微镜(S4800, 日本日立公司)上进行。

透射电镜(TEM)样品的制备: 用滴管吸取离心清洗后的产品溶液滴在喷有碳膜的铜网表面, 在空气中自然干燥。TEM 观察在 JEM-200CX 透射电子显微镜 (JEM-2000FX TEM, JEOL Company)上进行, 工作电压为 160kV, 该仪器的点分辨率 0.45nm。

紫外-可见吸收光谱(UV-Vis): 将样品溶液装入比色皿, 以超纯水为参比, 在紫外-可见吸收光谱仪(U-4100 spectrophotometer, HITACHI company)上进行测试, 波长范围为 300nm \sim 800nm, 扫速 120nm/min, 换灯位置 375nm。

2.3.2 实验结果及讨论

巯基丁二酸(MSA)的结构式如图 2-5 所示, 它的羧基以及巯基结构使它在一定条件下, 具有一定的还原能力, 是一种弱还原剂。根据文献^[154], MSA 在没有

晶种存在的条件下,并不能单独还原氯金酸,但在金晶种存在时,可以在晶种表面还原 HAuCl_4 ,使粒子长大。而且,由于巯基同金纳米粒子之间 Au-S 键作用力远远大过柠檬酸根同金纳米粒子的静电吸附作用,过量的 MSA 可以作为保护剂,吸附在 AuNPs 表面,维持体系的稳定性,避免 AuCl_4^- 离子在粒子表面不均匀的吸附,有效抑制非球形粒子的形成。因此,在一步晶种法中采用过量的巯基丁二酸,可以同时起到还原剂和保护剂的作用。

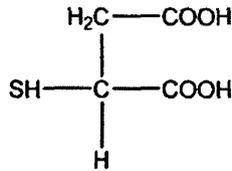


图 2-5 巯基丁二酸的结构式

通过以上晶种法,固定 $[\text{HAuCl}_4]:[\text{MSA}]=1:0.6$,改变金晶种和 HAuCl_4 的比值,可以得到不同粒径大小的金纳米粒子。图 2-6 中的 a, b, c, d 分别对应于实验步骤中加入金晶种量为 A, B, C, D 得到的产物 SEM 表征结果。从图中可以明显看出,随着晶种加入量的减少,得到的金纳米粒子的粒径逐渐增大,制得的纳米粒子近似呈球形,粒径分布较均匀,未观察到棒状、三角形等其他形状的金纳米粒子。估测 Au 纳米粒子的直径分别为: a、30nm; b、50nm; c、75nm; d、100nm,与理论计算值 28nm, 50nm, 78nm, 105nm 基本吻合。实验结果说明,在此氯金酸和 MSA 的比值下,MSA 还原 HAuCl_4 的反应是在晶种表面发生的,还原得到的金原子基本都用于晶种的生长,没有发生新的成核过程;粒子表面吸附 MSA 分子,但不会阻止氯金酸在粒子表面的进一步还原。

图 2-7 为上述晶种法合成的不同粒径的金纳米粒子的紫外-可见吸收光谱。曲线 a-d 对应样品 A-D,也即电镜照片中的 a-d。从曲线中可以看出粒子尺寸从 30nm 增加到 100nm 左右时,吸收峰位置发生明显红移,从 533nm 变为 566nm,并且发生明显的展宽。根据米氏理论,金溶胶的紫外-可见吸收峰由等离子共振吸收和散射两部分线性叠加组成,吸收峰位在散射峰位短波方向,且随金粒子粒径增加,两峰均向长波方向移动。当金纳米粒子粒径较小时,以吸收为主,出现单峰;并且随着粒子直径增大,谱峰发生红移展宽。随着粒径的进一步增大,吸收对总消光强度所起相对贡献逐渐减小,而散射逐渐增大,开始有显示双峰的趋势,100nm 的金粒子,其散射贡献已强于吸收,只是两者峰位相差不够大,总的

光谱来看还是单峰，但展宽明显。

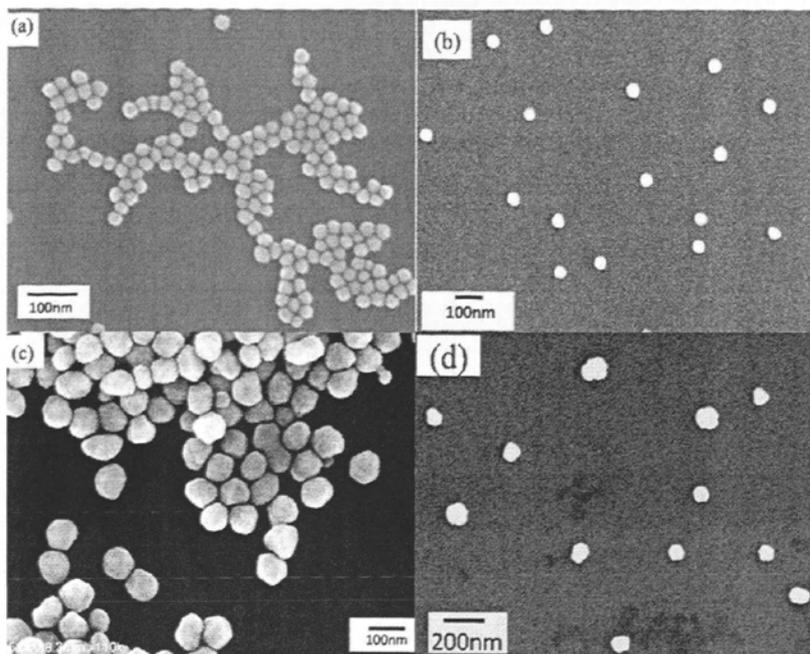


图 2-6 晶种法合成 AuNPs 的 SEM 表征结果: (a)30nm, (b)50nm, (c)70nm, (d)100nm

此法合成的金溶胶放置一段时间后，粒子容易发生沉降，观察到容器底部有紫红色的沉淀，此时纳米粒子只是发生了物理沉降，而非团聚，此时通过超声可以使底部沉淀再次分散在水溶液中，粒子本身的尺寸不会发生改变。

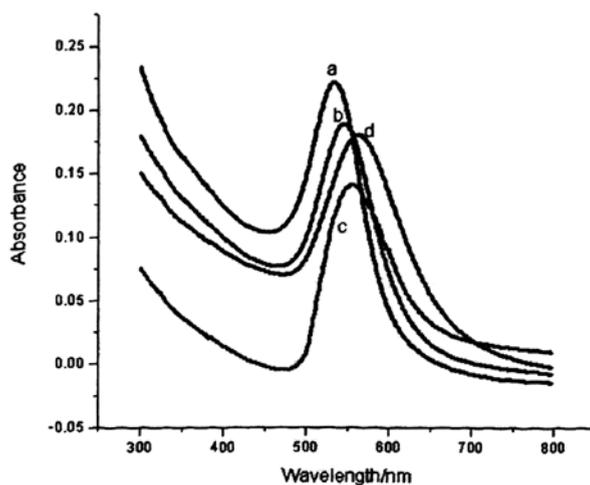


图 2-7 晶种法合成 AuNPs 的 UV-vis 光谱图: (a)30nm, (b)50nm, (c)70nm, (d)100nm

2.3.3 结论

通过水相合成的 Frens 法制备的 15nm 左右的金纳米粒子作为晶种，以弱还原剂巯基丁二酸同时作为还原和保护剂，得到了 30nm~100nm 的金纳米粒子，粒径尺寸可以通过改变金晶种和氯金酸的比例来调控。SEM 及 TEM 结果显示以上纳米粒子的单分散性较好，随粒径增加单分散性变差。UV-Vis 吸收光谱显示金的表面等离子共振吸收峰随粒径的增加，发生红移。

第三章 Au@SiO₂@Au 核壳纳米粒子的合成

3.1 引言

金纳米颗粒由于其较高的表面能,存在易于聚集等问题。因此,我们考虑将其包覆,形成具有壳结构的金属纳米复合材料。这样不仅大大改善了纳米粒子的稳定性,使其可以方便地进行离心和再分散,而且核壳结构的纳米颗粒还可产生一些新的性质。

核壳结构复合纳米粒子制备技术在近年来发展很快,构造核壳结构的方法也是多种多样,主要有以下几种:

1. 化学反应法

此方法主要用来制备金属型核壳复合纳米颗粒,加入一定量的还原剂,把金属离子还原为单质,包覆在某种纳米粒子表面,从而制得复合粒子。此方法的优点是实验方法简单,但是容易引进杂质,特别是金属离子容易与加入的还原剂生成合金。利用此方法在已制备好的Au 纳米颗粒表面还原Ag^[181,58],从而制备了粒度均匀且粒径可控的Au/Ag核壳结构复合纳米粒子,利用UV-vis吸收光谱和透射电子显微镜(TEM)直接观察了核壳结构纳米粒子的生长过程:一部分Ag⁺在Au核表面还原生长,溶液中其余Ag⁺还原形成银的纳米团簇向粒子表面继续沉积生长,壳层增厚。并由光谱的变化和TEM的研究结果提出了核壳结构形成机制的模型。

2. 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法即是将所需包覆的颗粒分散于所制备的溶胶中,再在一定的反应条件下完成凝胶化,即可在颗粒表面形成所需的包覆层。Ljubica等^[182]采用溶胶-凝胶法以硅酸为溶胶对氧化铝进行了包覆研究;滕枫等^[183]报道以巯基乙酸作为保护剂,在水溶液中合成了水溶胶CdSe量子点,然后在其表面又生长了一层宽带隙的CdS,制备出CdSe/CdS核壳结构的量子点,通过对其光学性质进行研究发现,CdSe量子点表面上包覆一层CdS之后,被很好地钝化,减少了引起发光淬灭的表面缺陷,增强了辐射复合,减少了由于表面缺陷引起的无辐射跃迁的几率,使CdSe/CdS核壳结构的发光强度与单独的CdSe量子点相比有明显的增强。

3. 聚合物自组装法

依靠静电作用或化学作用将大小有差异的两种粒子吸附到一起,利用两者之

间的玻璃化温度的不同,升温使玻璃化温度低的壳层粒子由玻璃态变为橡胶态,在内核粒子表面熔融从而形成核壳粒子。粒子的壳层厚度是由内核粒子表面与要吸附的外壳层胶体粒子的作用强弱及其吸附量来决定的^[184]。Flemmign等^[185]利用此法制备了聚苯乙烯包覆二氧化硅核壳粒子。聚合自组装方法制备壳层结构纳米粒子是一项比较新的技术,但这项技术的应用存在一定的难题。一般而言,所有的聚合物都带有一定量的电荷,由于电荷的存在,使得超微粒子不稳定,更容易聚凝,这种不稳定使得在粒子表面包裹均匀的聚合物难度非常大。但是,层层生长技术(Layer-by-layer, LBL)使聚电解质在超微粒子表面形成均匀的纳米尺度单层或多层包覆成为可能。近年来, Cueros等^[186-189]将自组装技术用于胶体粒子外包覆高分子层,并使其成为一套完整的技术。首先将胶体粒子的悬浮液加入到过量的与其带有相反电荷的聚合物溶液中,利用静电吸引作用在胶体粒子表面吸附一层聚电解质层,然后离心、洗涤;之后再选择另一种相反电荷的聚合物溶液或纳米溶胶重复上述操作,便可以得到核壳粒子。应当注意的是,在组装前要预先将纳米粒子悬浮分散在一定浓度的盐溶液中,并严格控制悬浮液的性质,否则容易引起纳米粒子聚集,导致组装失败。LBL组装法具有条件简便,适应性强等优点,但是聚电解质沉积与纯化过程费时费力,且聚电解质常被引入壳内。

4. 注入法

利用紫外线、放射线等对纳米颗粒进行包覆的方法,统称高能量法^[190,191]。该法常常是利用一些具有活性官能团的物质在高能粒子作用下实现在纳米颗粒的表面包覆。Vd lathD等^[192]在等离子体放射线下实现了在纳米ZrO₂表面包覆了无定形Al₂O₃,从而抑制了ZrO₂晶粒的长大。目前,有关这一方法报道比较少。离子注入法是通过将加速后的离子注入到物质内,从而使异种元素(杂质)进入物质表面层来改变物质表面性能的技术。有研究者利用离子注入法在非晶SiO₂基质中合成出Au/Cu、Au/Ag^[193]和Ag/Cd^[194]核壳结构纳米颗粒。

5. 气相包覆法

气相法是直接利用气体或通过各种手段将壳层物质转变成气体,使之在气态下发生物理或化学变化而实现纳米颗粒表面包覆的。气相包覆法包括物理气相沉积和化学气相沉积包覆法。前者借助范德华力的作用实现颗粒包覆,核-壳结合力不强;而化学气相沉积法则是利用气态物质在纳米颗粒表面反应生成固态沉积

物而达到纳米颗粒的包覆。如将载有三甲基铝的氮气通入悬浮核层颗粒的流化床反应器中，使颗粒表面被三甲基铝饱和，经进一步反应就可得到氧化铝包覆的颗粒。总体上说，这一方法已经具有一定的历史，只是目前将之应用于一个新的领域。因此，它具有较为完善的沉积理论^[195,196]，并且可以在任何形状的表面进行包覆，同时膜层的纯度高，且厚度可以通过调节温度、压力、气氛等参数较精确地调控。其缺点是对包覆前驱体有比较特殊的要求，对设备要求高、投入大。

在众多核壳材料中我们选择二氧化硅作为包裹金纳米颗粒的壳层，相比其他无机或有机包覆层，二氧化硅有以下优点：(1)硅氧层可对金核提供惰性的氛围，可以增加颗粒的稳定性，防止颗粒的聚集；(2)合成方法简单，其厚度可以通过反应条件方便地调节；(3)具有结合其他分子所需的功能团，易于被修饰，有很好的生物相容性。

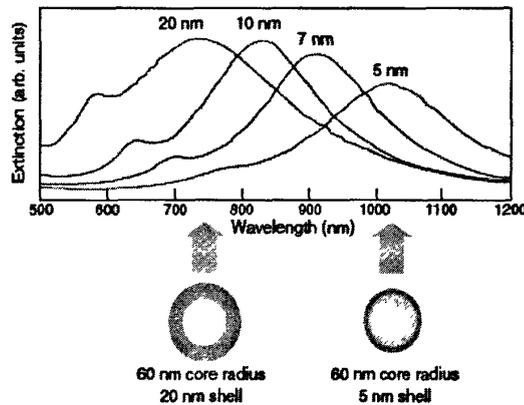


图 3-1 理论预测核壳结构的 Au-SiO₂ 胶球的光学等离子体共振峰^[198]

在合成的 Au@SiO₂ 结构外，可以再沉积生长一层金属层。根据文献报道将金属粒子沉积到固态的胶球表面，可以在广泛的范围内调控它的光学性质。Wei 等人的研究证明，通过调节金与核胶球的粒径尺寸比可以调控其光学共振峰^[197]。Halas 对该复合材料的光学性质进行了理论计算，在具体的实验研究中，固定核胶球的尺寸，通过增加金属的覆盖度来控制光学等离子共振峰，实验结果表明随金属覆盖度的增加，吸收峰可以在 500~800 nm 之间调控^[198]，如图 3-1 所示。这些特殊的光学性质，以及一些优异的导电、催化活性，表明将金属纳米粒子组装

到功能特性的纳米材料的表面，可以得到双功能或者多功能的复合材料。

我们通过图 3-2 所示的思路得到 Au@SiO₂@Au 的三层结构，这种特殊的结构在表面增强拉曼，生物体检测，药物释放，催化等方面，有一定的潜在应用。

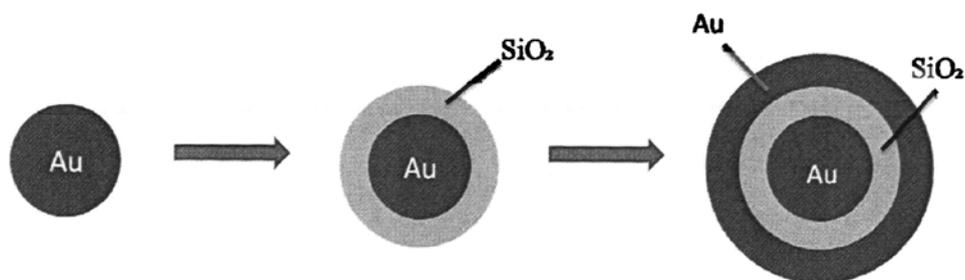


图 3-2 Au@SiO₂@Au 合成思路示意图

3.2 Au@SiO₂ 核壳结构的合成

3.2.1 实验方法

1. 仪器和试剂

(1) 仪器

磁力搅拌器 (MMM-2 型): 北京昊诺斯生物公司

离心机 (TGL-16G 台式): 上海菲尔恰分析仪器有限公司

超声波清洗器 (KQ-100KDB 型数控): 昆山市超声仪器有限公司

(2) 试剂

2.2.1 中 Frens 法制得 15nm 金纳米粒子及 2.3.1 中晶种法制得的 50nm 金纳米粒子

正硅酸乙酯 Si(OC₂H₅)₄(98%): Aldrich

3-氨基丙基-三乙氧基硅烷(3-Aminopropyl)-triethoxysilane(98%): Alfa Aesar

硅酸钠 Na₂SiO₃ · 9H₂O(C.R. 以 Na₂O 计 18.7~23.4%): 北京化学试剂公司

氨水 NH₃ · H₂O(A.R.25~28%): 北京化工厂

离子树脂 (732 阳离子交换树脂): 国药集团化学试剂有限公司

盐酸 HCl(A.R.36~38%): 北京化工厂

无水乙醇 CH₃CH₂OH(A.R.>99.7%): 北京化工厂

异丙醇(CH₃)₂CHOH(A.R. >99.7%): 北京化工厂

超纯水: Millipore Academic, 18 MΩcm⁻¹

2.实验步骤

(1)Stöber 方法

以合成 SiO₂ 壳层厚度为大约 50nm 为例: 取 2.2.1 中通过 Frens 法合成的 15nm 的金纳米粒子溶胶 4 mL, 离心后, 弃去上清液, 下部沉淀用乙醇多次冲洗, 重新分散到 6 mL 乙醇中。在剧烈搅拌下, 向其中依次加入 0.3 mL NH₃ · H₂O、8.7 mL 异丙醇、2.8 mL 超纯水, 搅拌混匀后, 加入 12 μL 正硅酸乙酯 (TEOS), 保持搅拌 2 小时, 10000rpm 下离心, 下部沉淀用乙醇多次清洗, 洗净未反应的 TEOS 等反应物, 以阻止 SiO₂ 壳的进一步生长, 最后重新分散到乙醇溶液中。

(2)两步法

①Au 核的硅烷化

取 2.2.1 中通过 Frens 法制备得到的 15nm 金纳米粒子溶液 20ml, 用水稀释到 40ml, (如采用晶种法合成的 50nm AuNPs 则不必稀释)经过离子树脂降低溶液的离子强度, 用 1mol/L 的盐酸调节 pH 值到 5.0。加入 260 μL 1×10⁻³mol/L 3-氨基丙基-三乙氧基硅烷 (APTES) 水溶液, 搅拌 15 分钟后, 加入 30 μL 27%硅酸钠水溶液, 室温下搅拌 24 小时后, 再加入 176mL 乙醇, 使之变为水和乙醇的混合溶剂, 以促进未反应的硅酸盐沉淀及便于后续反应的进行。

②硅壳的生长

加入乙醇搅拌 6 小时后, 加入 100 μL 氨水, 10 μL TEOS 以及 10 μL 1×10⁻³ mol/L APTES 的水溶液, 搅拌反应 16 小时。离心除去未反应的物质, 弃去上清液, 将沉淀部分, 用乙醇溶剂清洗 3 次以上, 并将最终离心产物重新分散到乙醇溶液中。

3.表征方法及样品制备

扫描电镜(SEM)样品的制备: 用滴管吸取产品溶液, 滴在切割为 5mm×5mm 的小硅片上, 以导电胶将硅片固定在样品台上, 进行扫描电镜观察。扫描电镜观察是在冷场发射扫描电子显微镜(S4800, 日本日立公司)上进行。

透射电镜(TEM)样品的制备: 用滴管吸取产品溶液滴在喷有碳膜的铜网上。TEM 观察在 JEM-200CX 透射电子显微镜(JEM-2000FX TEM, JEOL Company) 上进行, 工作电压为 160kV; HRTEM 的测试在场发射高分辨透射电镜(Tecnai F30

TEM, FEI Company)上进行, 工作电压为 300kV。

3.2.2 实验结果及讨论

1. Stöber 方法

Stöber 方法^[199]是早在 40 多年前提出的合成 SiO₂ 胶球的方法, 基本方法是利用正硅酸乙酯(TEOS)在氨水作为碱性催化剂的有机溶剂中水解, 此法操作简单、方便, 得到广泛的利用和发展, 也被用来在其他核材料(例如这里的 AuNPs)的基础上生长 SiO₂ 壳层。我们利用此法合成了 Au@ SiO₂ 的核壳结构, 通过调节 AuNPs 溶胶和 Si 源 TEOS 的配比, 尽可能的使主要产物为 Au-SiO₂ ——对应壳核结构, 而 SiO₂ 包裹多个 Au 或者未包 Au 的结构减少, 得到较优化的条件如 3.2.1 实验步骤中所述, 该条件下合成的 Au@ SiO₂ 结构的 SEM 及 TEM 表征结果如图 3-3 所示。

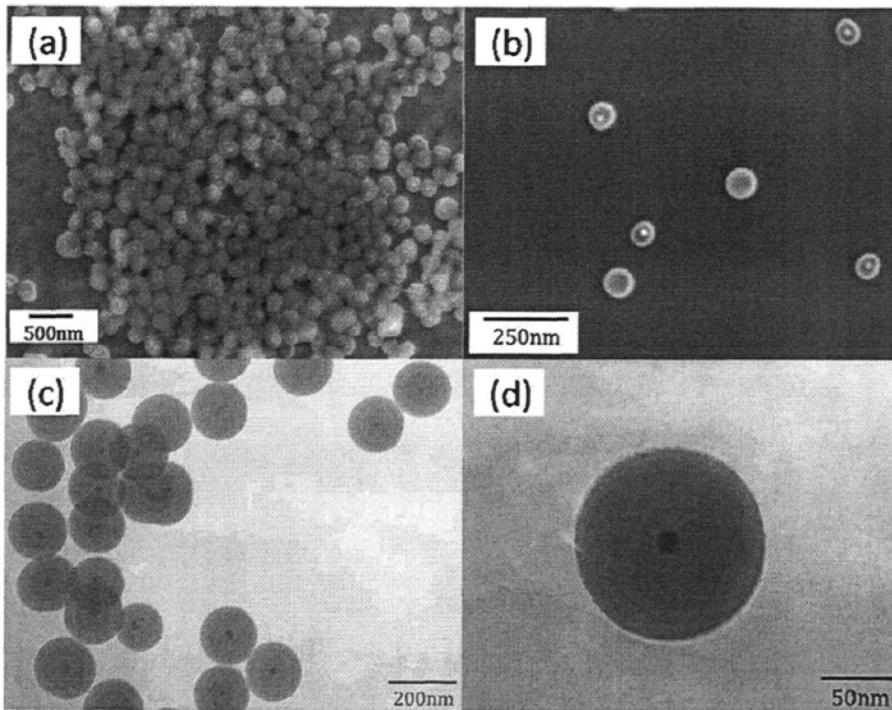


图 3-3 Stöber 方法合成的 Au@ SiO₂ 结构 SEM(a,b)及 TEM(c,d)表征结果

从图中可以看出多数 SiO₂ 壳包覆了 Au 纳米粒子, 成功合成了 Au@ SiO₂ 结构, 核为 15nm 左右的金纳米粒子, SiO₂ 壳厚约为 50nm。

通过该法合成 Au@ SiO₂, 简便、快捷, 并且通过改变反应的 pH 值(氨水用量)、反应温度、反应时间、溶剂等可以在一定范围内自由的调节 SiO₂ 的壳层厚