

单分散核-壳型银包覆二氧化硅微球的制备及复合机理研究

洪 阳, 诸跃进*

(宁波大学 理学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 基于 Stober 水解法制备得到纯二氧化硅微球, 通过以 PVP 为保护剂和还原剂的可控还原法制备得到银包覆二氧化硅复合微球. 该复合微球的单分散性好, 且均匀而稳定, 其中核的平均粒径在 255 nm, 壳层银纳米粒子粒径约为 8 nm. 根据银源溶液的浓度、反应温度以及反应液 pH 值等 3 个主要因素对复合微球的生长和形貌的重要影响, 研究了该核-壳型复合微球的合成机理, 得到最优合成条件: 最佳离子浓度为 $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 主要生长温度为 $40 \sim 50^\circ\text{C}$, 且最适酸碱度在 $\text{pH}=12.12$ 处. 该复合微球在光学和催化等诸多领域都有广泛的潜在应用前景.

关键词: SiO_2/Ag ; 核-壳结构; 形貌影响因素; 复合机理

中图分类号: O469

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2015) 03-0084-06

纳米粒子在电学、磁学、光学和催化等方面通常具有不同于宏观材料的独特性质, 而由 2 种或多种元素组成的复合纳米粒子通过对每种元素进行调节可能会产生新的性质^[1]. 所以, 复合粒子尤其是壳层包覆了纳米粒子的复合粒子具有更广泛的应用领域, 近年来成为了一个热门的课题, 引起了很多研究者的关注^[2-7].

迄今为止, 二氧化硅微纳结构因其较大的比表面积和良好的生物结合性能被广泛地应用于催化、分离和生物医学等领域^[8], 贵金属(金、银、铂、钯等)纳米粒子在机械、光学、电学、磁学和催化等方面具有特殊的性质^[9]. 所以, 在近几年时间里, 人们对二氧化硅/银复合粒子的制备及其表现出的新奇特性进行了许多研究. 有人研究了二氧化硅与银纳米粒子复合过程中的颗粒尺寸、复合比率、结构演化等因素, 及其这些因素对吸光性能所产生的影响^[10-12]. Chen 等人^[13]采用粒径约 5 nm 银纳米粒子环绕在球状二氧化硅基质的周围形成了 $\text{SiO}_2\text{-Ag}$ 卫星式纳米组装层, 制备了固体型薄膜电化学传感器, 该传感器除检测有机分子外, 还具有更好的感官应用性. Wu 等人^[14]通过静电作用的离子吸附并还原银离子制备得到 SiO_2/Ag 复合微球,

二氧化硅表面的银纳米粒子作为电子传递系统中的氧化剂和还原剂, 支持电子的转移从而促使了紫外可见光谱的变化, 很好地表现了其催化性能; 而且该复合微球的加入明显增强了拉曼信号的现象, 也证实了其表面拉曼散射特性. Chen 等人^[15]对银纳米粒子包覆的二氧化硅纳米球的等离子体介导光催化性能进行了研究, 其表现出了很好的催化活性. 以上研究工作提出了银包覆二氧化硅复合粒子的多种合成方法, 并探讨了复合粒子的各种特性, 拓展了其应用的领域. 所以, 银纳米粒子包覆的二氧化硅复合微球的研究具有十分广泛的现实意义和应用前景.

然而, 由于包裹在复合颗粒上的银粒子的大小及其分布的均匀性和致密性对颗粒的物理特性有很大影响, 因而如何控制银粒子的尺寸, 制备均匀和致密的银包裹的复合颗粒, 进而获得特殊的物理性能是一个值得深入研究的重要问题. 笔者采用了 Stober 水解法制备得到纯二氧化硅微球, 再以硝酸银和氨水为原材料, PVP 同时作为保护剂和还原剂制备了单分散、致密且均匀的银包覆二氧化硅复合微球. 详细分析了影响该复合粒子形状结构的三个主要因素——银源溶液的浓度、反应温度

收稿日期: 2014-04-30.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journal.lg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(11174163, 11374168); 宁波大学王宽诚基金.

第一作者: 洪阳(1987-), 男, 浙江淳安人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 微纳米复合材料. E-mail: nbu_hongyang@163.com

*通信作者: 诸跃进(1958-), 男, 浙江临安人, 教授, 主要研究方向: 软凝聚态物理及纳米材料. E-mail: zhuyuejin@nbu.edu.cn

和反应液的pH,并基于以上3种主要影响因素,对该核-壳型复合微球反应过程中的作用机理进行了详尽的分析和研究,发现了完整核-壳型包覆结构合成的最优条件。

1 实验部分

1.1 实验材料

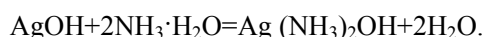
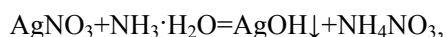
正硅酸乙酯、氨水、无水乙醇、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷、硝酸银、氢氧化钠都是分析纯级别,聚乙烯吡咯烷酮(PVP, MW(分子量)=40 000)直接使用。所有其他试剂均购自中国国药集团化学试剂有限公司。银氨溶液由硝酸银和氨水溶液现配现用。整个实验过程中使用的超纯水(去离子水)均由实验室的Milli-Q水系统提供。

1.2 二氧化硅微球的制备

根据Stober水解法^[16-17],将氨水和无水乙醇以3:10的体积比混合于两颈烧瓶中,然后将正硅酸乙酯和无水乙醇以体积比3:11混合并转移至滴液漏斗中,在25℃的反应温度下,以0.08滴每秒的滴速滴加到氨水混合液中,滴加完后继续反应1 h。最后,以4 000 r·min⁻¹的转速分离该微乳液20 min,然后用无水乙醇洗涤数次,在60℃下干燥6 h,密封保存,以备后用。

1.3 核-壳型银包覆二氧化硅复合粒子的制备

一种典型的银包覆二氧化硅复合颗粒的制备方法如下:首先,量取7.5 mL 0.1 mol·L⁻¹的氨水逐滴加入到2.5 mL 0.1 mol·L⁻¹的硝酸银溶液中,直到滴加过程产生的沉淀再次完全溶解为止,其主要基于以下反应原理:



然后,将0.5 g 巯基化的二氧化硅粉末分散到该银氨溶液中,在磁力搅拌条件下继续搅拌1 h。在该搅拌过程中,在静电作用下的银离子被吸附在二氧化硅微球的表面。此后,将上述混合溶液转入含有0.25 g 聚乙烯吡咯烷酮和50 mL 无水乙醇的烧瓶中。然后在50℃水浴条件下反应6 h,反应过程中继续磁力搅拌。在该反应过程中,没有使用任何额外还原剂,聚乙烯吡咯烷酮同时起到了保护剂和还原剂作用。作为还原剂,它将银离子还原成银粒子,并包覆在二氧化硅微球的表面;作为保护

剂,它保证了颗粒的高度分散性,没有出现黏连现象。在反应过程中,该反应液的颜色经历了一系列变化,从最开始的乳白色变成米黄色,然后变成棕黄色,最终变成棕褐色。最后,收集该棕褐色溶液,在3 500 r·min⁻¹的转速下离心20 min,然后用无水乙醇和去离子水分别洗涤数次,进而在60℃真空条件下干燥8 h,得到银包覆二氧化硅复合粉末。

为能更好地控制反应条件并得到理想的核-壳型复合微球颗粒,银源溶液浓度从0.1 mmol·L⁻¹增加到了4 mmol·L⁻¹,且分别在30、40、50、70℃的反应温度下进行了可控还原反应实验,实验中还分别调节反应液的pH值从9.28逐渐增大到14.06。通过这些条件的改变,可以获得不同形貌特征的复合粒子,然后分析得到了该合成过程中复合粒子的生长规律及包覆结构的形成机理,对今后在这方面的研究甚至其他合成领域的研究都会起到一定的指导意义。

1.4 表征

二氧化硅微球和银包覆的二氧化硅核-壳型复合粒子的表面形貌主要通过SU-70型扫描电子显微镜(日立公司)观察得到,其配备了5 kV加速电压的能量色散X射线光谱仪。通过透射电子显微镜(JEOL2100 HR)可以表征出该产物的结构和尺寸。使用铜靶X射线衍射仪(Bruker D8 Advance)对该样品进行X射线衍射图谱测试,样品的测试区间的2 θ 值为10°到90°。

2 结果和讨论

基于Stober水解法原理,先制备得到单分散的纯二氧化硅微球,然后对二氧化硅微球表面进行巯基官能团的修饰,使银离子在静电力的作用下定向吸附在二氧化硅微球的表面,再通过对反应条件的调节和控制,实现对复合粒子的包覆过程及该核壳结构的可控性。在这种可控还原法的调节基础上,可以制备得到理想的单分散银包覆二氧化硅核-壳型复合颗粒材料。

笔者在对该核-壳型复合微球的性能进行表征的同时,还研究了影响该复合粒子形貌结构的重要因素,并发现主要有银源溶液的浓度、反应温度和反应液的酸碱度这3个主要条件。进而分析和讨论了这些反应条件对该复合微球合成过程中的作

用机理,找到了最佳的浓度、温度和 pH 值。

2.1 复合粒子包覆结构的证实

如图 1 所示,纯二氧化硅球表面光滑,而经银包覆后的复合粒子表面有很多纳米小颗粒,呈杨梅状。由于银纳米粒子在二氧化硅球表面的沉积和生长使二氧化硅球成为了该复合微球的核芯,而表面的银纳米粒子层成为了该复合微球的包覆壳层,从而形成了一种典型的核-壳型包覆结构。通过观察扫描电镜图(a)和(b),可以清晰地看出所合成的纯二氧化硅和包覆后的复合微球颗粒的单分散性都非常好,其中二氧化硅核平均粒径约为 255 nm,壳层的银纳米粒子的平均粒径约为 8 nm。图 1 的透射电镜图(c)和(d)就很好地验证了它们粒径以及复合微球颗粒典型的核-壳结构。

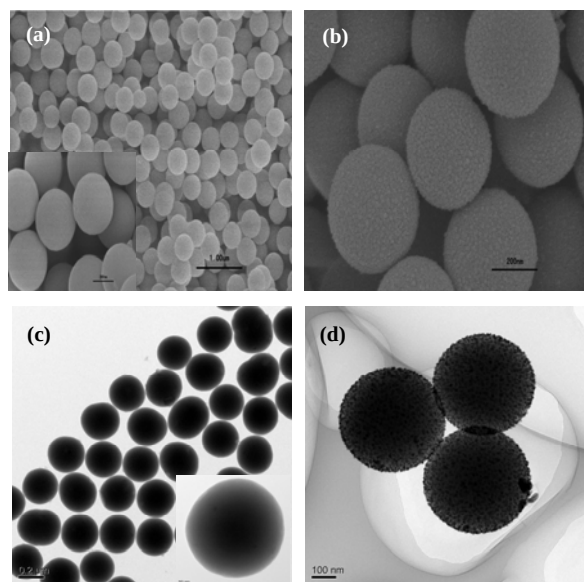


图 1 二氧化硅与银包覆二氧化硅复合粒子的扫描电镜(a 和 b)和透射电镜(c 和 d)

图 2 为纯二氧化硅(曲线 a)和银包覆二氧化硅复合粒子(曲线 b)的 X 射线衍射图谱。曲线 a 中只有 1 个特征峰,经检索是特征峰为(150)四面体面心立方。根据布拉格方程:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda,$$

可知每个原子层间距 d_{hkl} 都有 1 个相应的晶格角度,而二氧化硅作为原子晶体^[18],其原子层间距是固有的,所以曲线 a 中只有 1 个特征峰。曲线 b 中有 5 个特征峰,分别是(111), (200), (220), (311)和(222)的完整面心立方结构(fcc, PDF: 04-0783),银峰的角度分别为 38.14° , 44.27° , 64.44° , 77.49° 和 81.48° 。

这是一种典型的银峰位值图谱,而且跟他人研究结果能很好地吻合^[10,12]。此结果很好地验证了二氧化硅和银纳米粒子的所有峰位,证实了核-壳型银包覆二氧化硅复合微球材料的组成和结构。

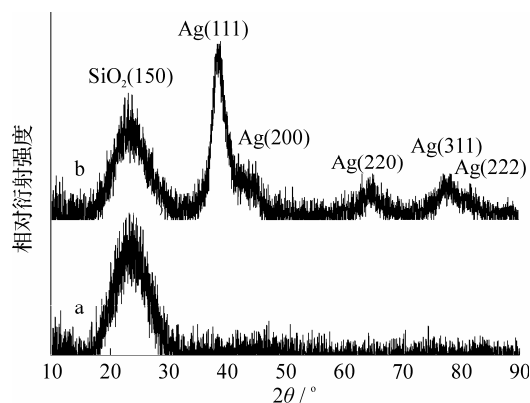


图 2 纯二氧化硅(曲线 a)和银包覆二氧化硅复合粒子(曲线 b)的 X 射线衍射图谱

2.2 不同因素对包覆结构的影响

为了能够找到各影响因素对核-壳型包覆结构的作用规律,进一步做了几个系列的实验研究。就反应液浓度而言,银源溶液浓度从 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 逐渐增加到 $4.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。如图 3 所示,可发现得到的样品表面形貌有所差异:当银源溶液的浓度太低时,只是在二氧化硅微球表面点缀了少量的银粒子,而不能形成完整的核-壳型包覆结构;随着浓度的逐渐增大,越来越多的银粒子沉积在二氧化硅的表面,并形成典型的核-壳型包覆结构;且当浓度为 $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,包覆在二氧化硅表面的银纳米粒子的均匀性和致密性是最好的。

当保持其他条件不变,而只改变银离子浓度时,通过对复合粒子表面形态变化的观察,可以大致推测出包覆过程中的作用机理。如图 3(b)所示,当浓度太低时,由于银粒子太少以致于不能形成完整的包覆结构;随着银浓度逐渐增大,越来越多银粒子沉积出来,并包覆在二氧化硅表面,从而使包覆的致密性越来越好。如图 3(c)所示,随着银离子继续增加,在反应液中就有更多的银粒子来形成二氧化硅的包覆层,银纳米粒子的粒径也会随之慢慢长大。而且,当单位体积内的银源浓度足够充裕时就会产生一种多层包覆结构。如图 3(d)所示,在二次包覆过程中,新沉积出来的银粒子银以原先沉积出来的银粒子为晶核继续生长,随着银粒

子的生长其粒度变得越来越大。

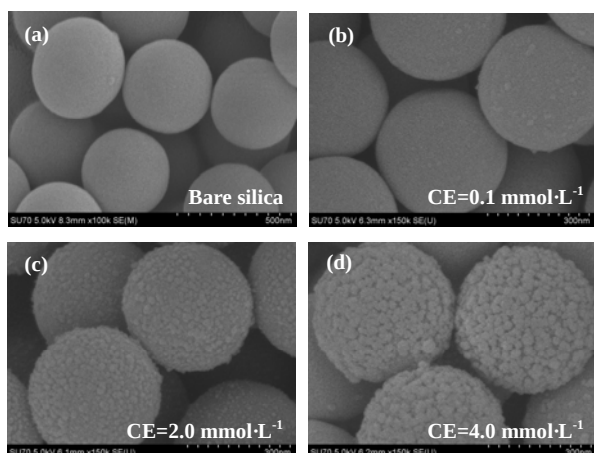


图3 不同浓度下的复合粒子表面形态的变化

当只控制反应温度的变化而其他条件保持不变, 重点关注不同反应温度的影响时, 可以发现在一定温度范围内反应温度促进了包覆反应的进行。但是当温度太高时, 单位时间内被还原出来的银粒子太多, 由于银粒子的快速生长导致复合粒子的表面变得粗糙, 从而使其致密性降低。如图4所示, 根据EDX(能量色散X射线光谱)分析, 我们

还发现复合粒子中银的质量分数和原子分数都随着反应温度从30℃升高到70℃而有所增长。

由图4还能看出, 无论质量分数还是原子分数都随着反应温度的增长有增加的趋势, 这表明一定范围内的合适温度能促进还原反应的进行得以证实。此外, 可从温度对反应过程影响的机理进行分析。金属离子活性在30℃到70℃的温度条件下有所增强, 而金属离子的活性越强, 单位时间内被还原出来的金属粒子就越多。况且, 纳米贵金属材料是天然的催化剂, 因此先前沉积出来的银纳米粒子在一定程度上能催化反应的进行, 而此时温度对提高催化活性也起到了一定的作用。对图4数据进一步分析, 可见在40~50℃的升温过程中, 质量分数和原子分数都得到了快速的增长, 而50~70℃之间的差距并不明显。所以, 40~50℃的温度区间被认为是最有利于银粒子生长的温度, 50℃之后新沉积出来的银纳米粒子的数量有限, 可视为生长饱和温度。

由于反应中有离子吸附过程, 溶液中的离子比率在一定程度上影响着该吸附过程。当溶液呈

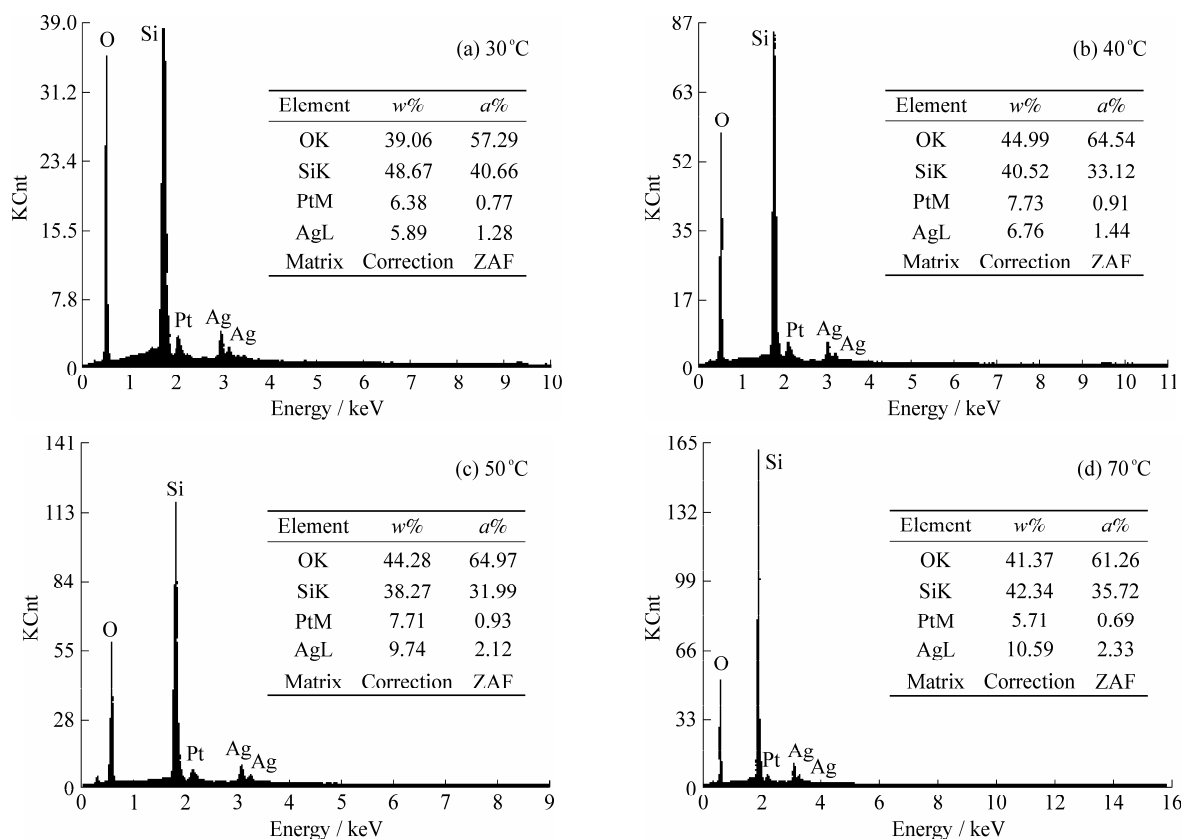


图4 不同温度下复合粒子中银的质量和原子分数

酸性时,溶液中有大量氢离子,而这些氢离子会占据银离子在二氧化硅表面的位子,换句话说,就是二氧化硅表面的银离子减少了.因此碱性条件对离子的吸附更有益,但是,当氢氧根离子浓度太大时,银离子会与氢氧根离子结合产生沉淀,从而导致最终沉积出的银粒子数减少.同时,当氢氧根离子浓度太大时,二氧化硅会参与到反应中并生成可溶性盐.在这种情况下,就不能得到核-壳型银包覆二氧化硅复合粒子了,而得到的将是由银粒子结晶生长而成的物质,其中可能会夹杂了少量的二氧化硅粒子.

所以,在碱性条件下的一定 pH 值范围内,随着 pH 值的增大,复合粒子的致密性变得越来越好,这正好吻合之前提出的离子吸附理论.但是,当 pH 值突破一定值后,复合粒子的核-壳结构将被破坏.当氢氧根浓度太高时,二氧化硅粒子在被包覆之前就已经参与了反应,反应生成的可溶性盐会再洗涤过程中被除去,而其中剩下的银粒子还可能结晶生长成其他形貌的材料.

如图 5(a)和(b)分别是 pH=12.12 和 pH=14.06 时的能谱分析图,可以明显看出,图 5(a)的能谱跟图 4 中形成完成核-壳型包覆结构的复合微球的能谱图相近;而图 5(b)则发生了很大的变化,硅和氧

总而言之,反应液的 pH 值对复合粒子形成的最终结构有着重要的影响,当 pH 在 10~12 之间时,该复合粒子的核-壳结构相对均匀而致密,其中最好的核-壳结构出现在 pH=12.12 的时候.因此,为了能获得均匀而致密的银包覆二氧化硅核-壳型复合粒子,必须控制好反应液的 pH 值.

3 结语

基于 Stober 水解法合成了纯二氧化硅球,然后以硝酸银和氨水为原材料,无水乙醇为溶剂, PVP 为保护剂和还原剂,通过可控还原法制备得到银包覆二氧化硅复合微球.对颗粒尺寸、结构和成分的分析显示,所得到的银包覆二氧化硅复合微球单分散性良好,且均一而稳定,其中核的平均粒径在 255 nm,壳层银纳米颗粒的粒径约为 8 nm.影响复合微球结构的主要因素分别是银源溶液的浓度,反应温度和反应液的酸碱度.其中,最佳离子浓度为 $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,主要生长温度为 $40 \sim 50^\circ \text{C}$,且最好的核-壳结构出现在 pH=12.12 处.这种复合微球颗粒材料预期在非线性光学材料,光学传感器材料以及光催化材料等领域有广阔的潜在应用空间.

参考文献:

- [1] Lee C C, Chen D H. Large-scale synthesis of Ni-Ag core-shell nanoparticles with magnetic, optical and anti-oxidation properties[J]. Nanotechnology, 2006, 17(13): 3094-3099.
- [2] Shanmugam S, Gabashvili A, Jacob D S, et al. Synthesis and characterization of TiO_2/C core-shell composite nanoparticles and evaluation of their photocatalytic activities[J]. Chemistry of Materials, 2006, 18(9):2275-2282.
- [3] Zhao J, Zhang D, Song X. Simple and eco-friendly preparation of silver films coated on copper surface by replacement reaction[J]. Applied Surface Science, 2012, 258:7430-7434.
- [4] Portales H, Saviot L, Duval E, et al. Resonant Raman scattering by quadrupolar vibrations of Ni-Ag core-shell nanoparticles[J]. Physical Review B, 2002, 65(16): 165422-165427.
- [5] Pastoriza S I, Koktysh D S, Mamedov A A, et al. One-pot synthesis of $\text{Ag}@\text{TiO}_2$ core-shell nanoparticles and their layer-by-layer assembly[J]. Langmuir, 2000, 16(6):2731-2735.

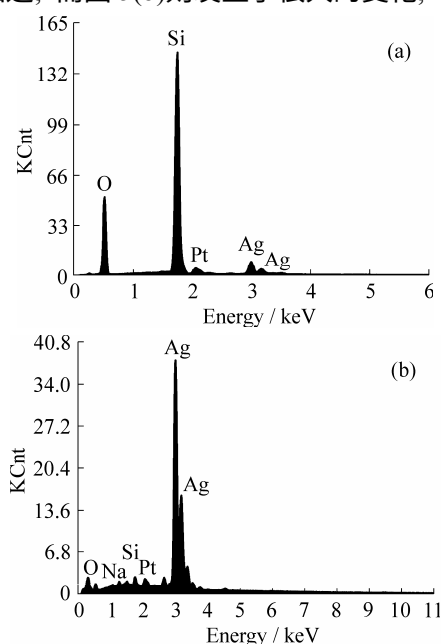


图5 pH 对复合粒子的组成和结构的影响

的峰值骤减,而银的峰值骤增,这个现象正与上面的 pH 作用机理不谋而合.

- [6] Aslan K, Wu M, Lakowicz J R, et al. Fluorescent core-shell Ag@SiO₂ nanocomposites for metal-enhanced fluorescence and single nanoparticle sensing platforms[J]. J Am Chem Soc, 2007, 129 (6):1524-1525.
- [7] He J H, Sheng H W, Schilling P J, et al. Amorphous structures in the immiscible Ag-Ni system[J]. Physical review letters, 2001, 86(13):2826-2829.
- [8] Trewyn B G, Nieweg J A, Zhao Y, et al. Biocompatible mesoporous silica nanoparticles with different morphologies for animal cell membrane penetration[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 137(1):23-29.
- [9] Zhou Q F, Liu W Q, Shang T M, etc. Precious nanomaterials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008:58-86.
- [10] Flores J C, Torres V, Popa M, et al. Preparation of core shell nanospheres of silica silver: SiO₂@Ag[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 2008, 354 (52/54):5435-5439.
- [11] Li C, Mei J, Li S, et al. One-pot synthesis of Ag@SiO₂@Ag sandwich nanostructures[J]. Nanotechnology, 2010, 21(24):245602-245608.
- [12] Garnica R M G, Torres J H, Flores L L D, et al. Structural evolution of the SiO₂-Ag system prepared by the Sol-gel process with incorporation of Ag particles[J]. Cerámica Y Vidrio, 2011, 50(1):23-30.
- [13] Chen T H, Jean R D, Chiu K C, et al. Transparent SiO₂/Ag core-satellite nanoparticle assembled layer for plasmonic-based chemical sensors[J]. Applied Physics Letters, 2012, 100(22):223101-223106.
- [14] Deng Z, Chen M, Wu L. Novel method to fabricate SiO₂/Ag composite spheres and their catalytic, surface-enhanced Raman scattering properties[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(31):11692-11698.
- [15] Chen K H, Pu Y C, Chang K D, et al. Ag Nanoparticle-decorated SiO₂ nanospheres exhibiting remarkable plasmon-mediated photocatalytic properties[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116:19039-19045.
- [16] Bogush G H, Tracy M A, Zukoski C F. Preparation of monodisperse silica particles: Control of size and mass fraction[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 1988, 104 (1):95-106.
- [17] Bogush G H, Tracy M A, Zukoski C F. Preparation of monodisperse silica particles: Control of size and mass fraction[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 2007, 33 (30):2932-2933.
- [18] shigami M, Chen J H, Cullen W G, et al. Atomic structure of graphene on SiO₂[J]. Nano Lett, 2007, 7(6): 1643-1648.

Preparation of Monodisperse Core-Shell Type Silver-coated Silica Composite-spheres and its Mechanism

HONG Yang, ZHU Yue-jin *

(Faculty of Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: The synthesis of bare silica is achieved based on Stober method and the synthesis of SiO₂@Ag has been obtained by controlled-reduction of silver nitrate and ammonia in ethyl alcohol with PVP as a protective and reducing agent. The particles size, structure and composition analyses reveal that the resultant SiO₂@Ag composite-spheres are monodisperse which is well-proportioned and stable with a mean silica core diameter of 255 nm and the silver shell nanoparticles diameter of 8 nm. The synthesis mechanism of the core-shell type composite-spheres is studied in terms of the impact on growth and morphology from these the main factors that are silver source solution, reaction temperature and pH of the reaction solution. The optimal synthesis conditions are finally obtained as follows: the optimum ion concentration is about 2.0 mmol·L⁻¹, the main growth temperature is 40~50°C, and the best core-shell structure appears in pH=12.12.

Key words: SiO₂@Ag; core-shell structure; factors; mechanism

(责任编辑 章践立)