

文章编号: 0258-7025(2009)Supplement 2-0386-04

环境对激光烧蚀银纳米粒子胶体的影响

徐 兵^{1,2} 宋仁国¹

(¹ 浙江工业大学机械制造及自动化教育部重点实验室, 浙江 杭州 310014)

² 台州科技职业技术学院, 浙江 黄岩 318020

摘要 为了研究环境对 Ag 纳米粒子胶体的影响,在优化过的激光参数下,分别采用了在不同的环境中(有、无表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS),不同体积配比的蒸馏水和乙醇混合液)烧蚀 7.5 min 来制备 Ag 纳米粒子胶体。对胶体进行了紫外-可见分光光度计和透射电镜测量,同时由 Image-ProPlus 软件来分析计算粒子的平均粒径及其分布。研究表明,在含有表面活性剂 SDS 的蒸馏水中,脉冲激光(重复率为 10 Hz,能量密度为 4.2 J/cm²)烧蚀 7.5 min 后制备出 Ag 纳米粒子胶体的特征是最好的,其平均粒径最小($D=11.88$ nm),粒径分布最窄($\delta=19.6$ nm),且形貌均匀。这些发现可以通过胶体粒子吸收入射激光脉冲能量产生爆炸以及熔化再团聚来解释。

关键词 激光技术;纳米粒子;胶体;激光烧蚀;银

中图分类号 O532⁺.25;TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL200936s2.0386

Effects of the Experimental Conditions on Laser Ablating Silver Nanoparticles Colloids

Xu Bing^{1,2} Song Renguo¹

(¹ Key Laboratory of Mechanical Manufacturing and Automation, Ministry of Education, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310014, China
² Taizhou Vocational College of Science and Technology, Huangyan, Zhejiang 318020, China)

Abstract On the basis of optimized laser parameter, the effect of laser ablation parameters on the silver nanoparticles colloid was analysed. Particles size, morphology and absorption spectroscopy of the obtained nanoparticles colloids are obtained by ultraviolet to visible(UV-vis) spectrophotometer and transmission electron microscopy. The average diameter and distribution of the colloids are analyzed by Image-ProPlus software. The results show that the Ag nanoparticles with best characterization are those produced at the repetition rate of 10 Hz and laser fluence of 4.2 J/cm² by ablating for 7.5 min in the distilled water with SDS, with the least average diameter ($D=11.88$ nm), the narrowest distribution of particle size ($\delta=19.6$ nm) and more homogeneous morphologies. That effects of experimental conditions on the silver nanoparticles colloid can be explained by explosion and melt inducing aggregation of colloidal particles by self-absorption of laser pulses.

Key words laser technique; nanoparticles; colloid; laser ablation; Ag

1 引 言

纳米材料是一种迅速发展新型材料,金属胶体就是其中一种重要的纳米材料,其特殊的性能,已经引起了材料工作者的极大关注^[1,2]。金属胶体的制备技术有很多种,如化学氧化还原法、微乳液法、

电解法等。但是这些技术在制备过程中无法避免化学试剂对金属胶体的污染,导致获得的金属胶体纯度受到影响。液相中脉冲激光烧蚀法^[3,4]是一种新型有前景的技术,可以克服上述方法的缺点。因此,这种方法提供的纯净金属胶体更有利于进一步

基金项目: 浙江省自然科学基金青年科技人才培养项目(R405031)及浙江省教育厅专项任务(20051441)资助课题。

作者简介: 徐 兵(1982—),男,助教,硕士研究生,主要从事脉冲激光烧蚀制备纳米材料方面的研究。

E-mail: xubing198287@msn.com

导师简介: 宋仁国(1965—),教授,博士,主要从事纳米复合材料等材料工程方面的研究。E-mail: songrg@hotmail.com

应用。

另外,由于金属胶体的特性对其粒子特征很敏感,因此控制金属胶体纳米粒子特征就变得很重要。早期的工作^[5,6]研究了激光参数、激光烧蚀时间对制备 Ag 胶体纳米粒子的影响。本实验继续研究通过改变烧蚀液体环境(有无表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS),不同体积配比的蒸馏水和乙醇混合液)来控制 Ag 粒子特征。关于 Ag 粒子特征的影响是根据金属纳米粒子烧蚀效率和自吸收来讨论的。

2 实验方法

Ag 纳米粒子胶体的制备:将 Ag 靶(纯度 99.99%,试样大小 10 mm×10 mm,厚度 1 mm)先用乙醇清洗,再用蒸馏水去除有机杂质,接着由 10%盐酸冲洗 10 min 后去除氧化层,然后由超声波清洗 10 min 去除表面杂质,之后重复上述步骤 3 次。最后将处理过的 Ag 靶装入直径为 50 mm 的烧蚀室(经过蒸馏水洗净)中,并注入 10 mL 的蒸馏水。实验中使用的 KrF 准分子激光器(Lamban Compex-102 型)脉宽为 30 ns,激光波长 248 nm,输入电压为 20 kV,重复率为 10 Hz,能量密度为 4.2 J/cm²。

实验前先将激光光束调好焦距(使得激光光斑最亮),然后将装有 Ag 靶的烧杯放上。通过改变烧蚀环境来烧蚀 Ag 靶,烧蚀时间为 10 min。激光照射过程中伴有浑浊物冒出,同时有响声,蒸馏水的颜色从微黄-深黄-银灰,并最后稳定下来。

实验结束后,将获得的胶体溶液安置在铜网上,然后由真空室蒸发来烘干,重复 5 次以保证有足够的 Ag 纳米粒子沉积下来。制备好的粒子粒径和形貌用 JEM200CX 透射电镜(TEM)来观察,同时粒径分布及大小可以在 TEM 图像中测量超过 300 个的纳米粒子来获得。紫外吸收光谱由 JASCO V-550 扫描分光光度计对安置在石英单元(3.0 mL)中的胶体进行扫描来获得。

3 结果和讨论

3.1 不同环境液体对烧蚀纳米 Ag 粒子特征的影响

使用 KrF 气体激光器(脉宽 30 ns,波长 248 nm,重复率 10 Hz,原始光斑尺寸 24 mm×5 mm,脉冲能量 168 mJ/pulse)在聚焦光斑尺寸为 4 mm×1 mm 的条件下,其激光能量密度为 4.2 J/cm²,激光照射到浸

在 10 mL 的混合液(有、无 SDS,且蒸馏水和纯乙醇的体积配比分别为 1:0,3:1,1:1)中的 Ag 靶,照射时间为 7.5 min。

在激光烧蚀过程中,当蒸馏水的最高温度达到 420 K 时,仍未出现沸腾气泡,但有一股烟状物从金属靶表面缓缓上浮,而未有任何声音发出;当混合液中乙醇体积配比为 0.25 时,有少数直径较小的气泡瞬时出现,且伴有微弱的声音;当乙醇体积配比为 0.5 时,有一串直径较大的气泡在金属靶表面出现,上浮,并出现剧烈的沸腾,液滴溅射,烧杯壁上出现液滴,同时也可以听到强声。总之,当向纯乙醇中加入蒸馏水后,可以使沸腾气泡直径变小,沸腾剧烈程度降低,声音也降低。

由图 1 可知,Ag 纳米粒子胶体特征完全受到溶液特性的影响。在上述条件下,蒸馏水中获得的粒径 $D_1=14.48$ nm,粒径分布 $\delta_1=25.8$ nm;混合液(蒸馏水与乙醇比例为 3:1)中获得的粒径 $D_2=49.12$ nm, $\delta_2=132.8$ nm;混合液(蒸馏水与乙醇比例为 1:1)中获得的粒径 $D_3=89.23$ nm, $\delta_3=180.4$ nm;即 $D_1 <$

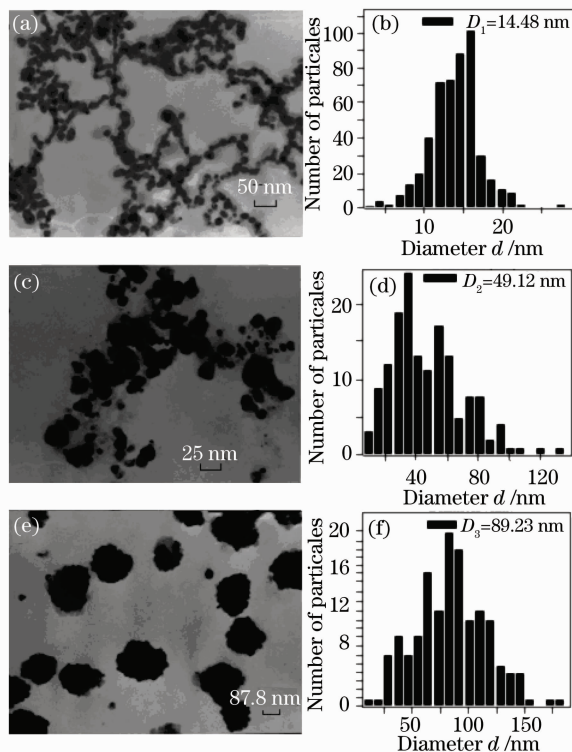


图 1 各种体积配比下混合液获得的 Ag 胶体粒子的 TEM 像及尺寸。(a),(b)1:0;(c),(d)3:1;(e),(f)1:1
Fig. 1 TEM images and size distributions of Ag nanoparticles colloid prepared in various liquid with different proportional relations between ethanol and distilled water. (a) and (b) 1:0; (c) and (d) 3:1; (e) and (f) 1:1

$D_2 < D_3, \delta_1 < \delta_2 < \delta_3$ 。总之随着蒸馏水中乙醇体积配比的增加,获得的粒子粒径增大且分布加宽,烧蚀效率和吸收率减少。

假设不同蒸馏水体积配比(1:0,3:1,1:1)的混合液在激光烧蚀 7.5 min 时爆炸作用等于团聚作用,此时获得的平均粒径分别为 D'_1, D'_2, D'_3 和粒径分布分别为 $\delta'_1, \delta'_2, \delta'_3$ 。由于乙醇的粘度比蒸馏水高,即乙醇的流动性差,因此随着混合液中乙醇体积配比的增加,混合液的流动性变差,激光烧蚀靶材后获得的 Ag 纳米粒子扩散时受到的阻力增加。当激光继续照射时,在激光光路上发生团聚的纳米粒子数目增加,因而获得的粒子胶体平均粒径也增加($D'_1 < D'_2 < D'_3$),粒径分布加宽($\delta'_1 < \delta'_2 < \delta'_3$)。

另一方面,烧蚀过程中,脉冲激光能量在蒸馏水中消耗比较少,反射的也较少,几乎全部被水中的 Ag 纳米粒子吸收。当蒸馏水中加入乙醇后出现了一种不同于常规沸腾的超急速升温沸腾的现象^[7,8],即液体在极短时间内达到极高温条件下条件的沸腾,其升温率达 $10^3 \sim 10^7$ K/s 或更高,并转换为热量。这种混合液通过气泡运动带走热量,并使其冷却的传热方式称为沸腾换热。也就是说,由于乙醇沸点低,易挥发,激光烧蚀时沸腾换热极大地衰减了激光能量,使得激光照射到混合液中 Ag 纳米粒子的能量大幅减少。因此,在激光烧蚀 7.5 min 时,对于蒸馏水(乙醇体积配比 0:1)来说,其熔化作用等于爆炸作用,即获得了最小的粒子,粒径为 D_1 和粒径分布为 $\delta_1, D_1 = D'_1, \delta_1 = \delta'_1$ 。而对乙醇体积配比为 1:3 和 1:1 的混合液来说,由于胶体粒子吸收的激光能量大幅减少,使得熔化作用和爆炸作用未达到平衡,从而没有获得最小的粒子。设此时获得的粒子平均粒径分别为 D_2, D_3 , 粒径分布分别为 δ_2, δ_3 , 且 $D_2 > D'_2, D_3 > D'_3, \delta_2 > \delta'_2, \delta_3 > \delta'_3$ 。另外随着乙醇体积配比的增加,混合液中纳米粒子吸收的能量减少,故 $D_2 < D_3, \delta_2 < \delta_3$ 。

由此, $D_1 = D'_1 < D'_2 < D_2 < D_3, \delta_1 = \delta'_1 < \delta'_2 < \delta_2 < \delta_3$ 。显然,相比乙醇而言,蒸馏水中得到的 Ag 纳米粒子胶体的平均粒径要更小,尺寸分布更窄。

3.2 表面活性剂对烧蚀纳米 Ag 粒子特征的影响

KrF 气体激光器(脉宽 30 ns, 波长 248 nm, 重复率 10 Hz, 原始光斑尺寸 24 mm×5 mm, 脉冲能量 168 mJ/pulse)在聚焦光斑尺寸为 4 mm×1 mm 的条件下,其激光能量密度为 4.2 J/cm², 激光照射到浸在 10mL 的混合液(无 SDS 和有 SDS)中的 Ag 靶,照射时间为 7.5 min。

图 2 给出 Ag 纳米粒子胶体特征完全受到 SDS 表面活性剂的影响^[9,10]。如图 2(a), (b) 所示, 在无 SDS 下, 获得的 Ag 纳米粒子粒径为 14.48 nm, 粒径分布为 25.8 nm; 如图 2(c), (d) 所示, 在有 SDS 下, 获得的 Ag 纳米粒子粒径为 11.88 nm, 粒径分布为 19.6 nm。相比没有 SDS 而言, 加有 SDS 的蒸馏水中获得了较为分散的 Ag 纳米粒子胶体(与紫外可见吸收光谱的对称性相一致), 且平均粒径有所增加, 粒径分布相对窄化, 形貌更加球化, 并无出现图 2(a) 中所示的团聚趋势。

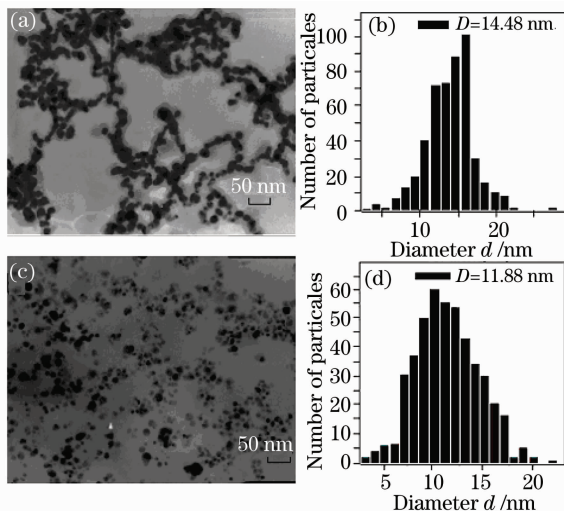


图 2 溶液中获得 Ag 纳米粒子胶体的 TEM 图像和尺寸。(a), (b) 无 SDS; (c), (d) 有 SDS

Fig. 2 TEM images and size distributions of Ag nanoparticles colloid prepared in various liquids (a) and (b) with not SDS; (c) and (d) with SDS

上述结果表明表面活性剂 SDS 对液相中激光烧蚀制备金属纳米粒子胶体有极大的帮助。这可以由 SDS 分子压制粒子成长的机制来解释。在先前的研究中, 已经根据爆炸^[11]和熔化生长机制解释了 Ag 纳米粒子的形成过程^[6]。首先考虑到纳米粒子是按时间顺序来形成的。激光烧蚀开始后, 金属纳米粒子是通过爆炸-吸附-再爆炸^[12]-再吸附来完成的。另外, 由于 SDS 包覆受到了一定的限制, 成长相当缓慢并最终停止^[13], 所以形成了较小的 Ag 纳米粒子。

4 结 论

1) 在相同的激光参数下, 对不同的蒸馏水和乙醇混合液进行观察, 发现纯蒸馏水中获得的 Ag 纳米粒子胶体的特征最优。

2) 在相同的激光参数和环境液体下, 发现当

加入了 SDS 表面活性剂后所制备的 Ag 纳米粒子胶体的特征最优。

3) 改变环境条件和加表面活性剂来控制 Ag 纳米胶体粒子的特征是可行的。

参 考 文 献

- 1 Yao Jianhua, Zhang Wei. Ni-coated nano- Al_2O_3 composite coating prepared by laser cladding[J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(5): 705~708
姚建华, 张伟. 激光熔覆镍包纳米氧化铝[J]. 中国激光, 2006, **33**(5): 705~708
- 2 Ding Zhanlai, Zhang Jianmin, Qi Fangjuan *et al.*. Synthesis of indium nanoparticles and indium nanowires [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, **16**(1): 105~109
丁占来, 张建民, 齐芳娟 等. 铜纳米颗粒及纳米线的制备[J]. 中国有色金属学报, 2006, **16**(1): 105~109
- 3 A. P. Alivisatos. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**(31): 13226~13239
- 4 F. Mafuné, J. Kohno, Y. Takeda *et al.*. Structure and stability of silver nanoparticles in aqueous solution produced by laser ablation[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**(35): 8333~8337
- 5 Xu Bing, Song Renguo, Tang Putong *et al.*. Preparation of silver nanoparticles colloids by pulsed laser ablation [J]. *Chinese J. Laser*, 2007, **34**(11): 1582~1588
徐 兵, 宋仁国, 唐普洪 等. 脉冲激光烧蚀法制备 Ag 纳米粒子胶体[J]. 中国激光, 2007, **34**(11): 1582~1588
- 6 Xu Bing, Song Renguo, Tang Putong *et al.*. Ag nanoparticles colloids produced by pulsed laser ablation in distilled water[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, **17**(9): 1543~1549
徐 兵, 宋仁国, 唐普洪 等. 蒸馏水中采用脉冲激光烧蚀制备 Ag 纳米粒子胶体 [J]. 中国有色金属学报, 2007, **17**(9): 1543~1549
- 7 A. Asai. Bubble dynamics in boiling under high heat flux pulse heating[J]. *J. Heat Transfer*, 1991, **113**: 973~979
- 8 Z. Zhao, S. Gold, D. Poulikakos. Pressure and power generation during explosive vaporization on a thin-film microheater[J]. *Int J. Heat Mass. Tran.*, 2000, **43**(2): 281~296
- 9 Y. H. Chen, C. S. Yeh. Laser ablation method: use of surfactants to form the dispersed Ag nanoparticles[J]. *Colloids Surfaces A*, 2002, **197**(1): 133~139
- 10 C. Liang, T. Sasaki, Y. Shimizu *et al.*. Pulsed-laser ablation of Mg in liquids: surfactant-directing nanoparticle assembly for magnesium hydroxide nanostructures[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **389**(1-3): 58~63
- 11 V. Craciun, N. Bassim. Laser-induced explosive boiling during nanosecond laser ablation of silicon[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2002, **186**(1-4): 288~292
- 12 F. Mafuné, J. Kohno, Y. Takeda *et al.*. Dissociation and aggregation of gold nanoparticles under laser irradiation[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**(38): 9050~9056
- 13 F. Mafuné, J. Kohno, Y. Takeda *et al.*. Formation of gold nanoparticles by laser ablation in aqueous solution of surfactant [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**: 5114~5120