

文章编号: 0258-7025(2009)Supplement 2-0390-03

# 金属纳米粒子胶体的制备与表征

徐 兵<sup>1,2</sup> 宋仁国<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 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)

<sup>2</sup> 台州科技职业技术学院, 浙江 黄岩 318020

**摘要** 为了研究激光烧蚀法所制备的各种金属纳米粒子胶体的特征,在优化过的烧蚀条件下,利用重复率为 10 Hz,能量密度为 4.2 J/cm<sup>2</sup> 的激光脉冲在含有表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)的蒸馏水中烧蚀 7.5 min 来制备 Ag, Au 和 Ti 纳米粒子胶体,并对上述胶体进行了紫外可见分光光度计和透射电镜(TEM)测量。研究结果表明,在相同的条件下制备出 Au 纳米粒子胶体的特征是最好的,其平均粒径最小,粒径分布最窄,且形貌均匀。而产生此结果的机理不是很清晰,还有待进一步研究。

**关键词** 激光技术;金属;纳米粒子;胶体

中图分类号 TN249;TG156.99

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL200936s2.0390

## Preparation and Characterization of Metal Nanoparticles Colloids

Xu Bing<sup>1,2</sup> Song Renguo<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Key Laboratory of Mechanical Manufacturing and Automation, Ministry of Education, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310014, China

<sup>2</sup> Taizhou Vocational College of Science and Technology, Huangyan, Zhejiang 318020, China

**Abstract** In order to study the characterizations of different metal nanoparticles colloids produced by laser ablation, under optimized ablation conditions, the Ag, Au and Ti nanoparticles colloids are prepared and analysed. The measurement results of UV-vis and transmission electron microscope (TEM) show that the Au nanoparticles are of the best characterizations. the average diameter is the smallest, the distribution of particle size is the narrowest and the morphologies are homogeneous. The mechanism of the results is not yet clear and is the subject of further investigations.

**Key words** laser technique; metal; nanoparticles; colloid

## 1 引 言

最近,由于金属纳米材料的光、电、磁、机械性能的不同,因而受到了越来越多的关注<sup>[1,2]</sup>,并且在各种领域里都有了大量的应用。例如, Au 纳米材料被广泛地应用在很多敏感生物传感器中<sup>[3]</sup>。

另外,激光烧蚀法作为一种新型技术,由于其制备的纳米材料没有其他化学物质的污染,因此已经广泛地用来沉积氧化物薄膜<sup>[4,5]</sup>。本实验利用脉冲激光烧蚀法在液相中制备各种金属纳米粒子胶体,并研究了所获得的金属纳米粒子胶体的特征。

## 2 实验方法

金属纳米粒子胶体的制备:将金属靶(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。最后将处理过的金属靶装入直径为 50 mm 的烧蚀室(经过蒸馏水洗净)中,并注入 10 mL 的蒸馏水。

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

**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—),男,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(通信联系人)

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/cm<sup>2</sup>,激光照射到浸入在 10 mL 的混合液[无十二烷基硫酸钠(SDS)和有 SDS]中的金属靶(Ag,Au 和 Ti),照射时间为7.5 min。

在激光照射过程中,当激光照射到金属(Ag,Au 和 Ti)靶材表面时,冒出了浑浊物。实验开始时,蒸馏水为透明无色。当激光烧蚀后,烧蚀 Ag 靶的现象已介绍过了<sup>[6,7]</sup>。装有 Au 靶的蒸馏水颜色缓慢变为粉红色,随后颜色逐渐加为深红色,最后变成酒红色而稳定下来,同时在烧杯壁上出现了雾珠。装有 Ti 靶的蒸馏水颜色缓慢变为灰白色,并保持到最后。

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 次以保证有足够的金属纳米粒子沉积下来。制备好的粒子粒径和形貌由 JEM200CX 透射电镜(TEM)用来观察,粒径分布及大小可以在透射电镜图像中测量超过 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

图 1 所示为在相同条件下获得的 Ag,Ti 和 Au 纳米粒子胶体的紫外可见吸收光谱。从图中可见不同金属的吸收光谱有巨大的差别:Ag胶体的吸收

峰位于 390 nm,半峰全宽为 104 nm;Au 胶体的吸收峰位于 520 nm,半峰全宽为 25 nm;Ti 胶体的吸收峰不是很明显。从图中很难比较各金属胶体纳米粒子的形貌和尺寸。

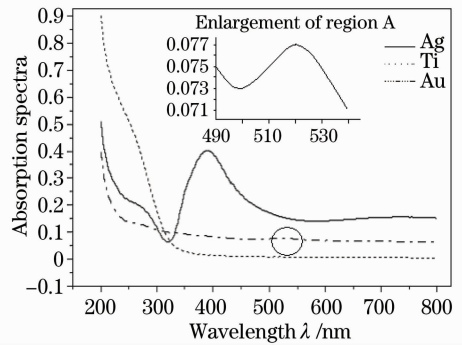


图 1 在相同条件下获得的 Ag,Ti 和 Au 纳米粒子胶体的紫外可见吸收光谱

Fig. 1 UV-vis absorption spectra of Ag,Ti and Au nanoparticles colloids prepared under the same conditions

图 2 所示为在相同条件下获得的 Ag,Ti 和 Au 纳米粒子胶体的透射电镜图像以及粒径分布图。其中,Ag 纳米粒子平均粒径为 14.48 nm,粒径分布为 25.8 nm;Ti 纳米粒子平均粒径为 12.06 nm,粒径分布为 22 nm;Au 纳米粒子平均粒径为 8.79 nm,粒径分布为 17.5 nm。因此,从 Ag→Ti→Au,平均粒径减少,粒径分布也减少。其中 Ti 纳米粒子的颜色最淡,且 3 种金属纳米粒子都有团聚的趋势,形成链状。

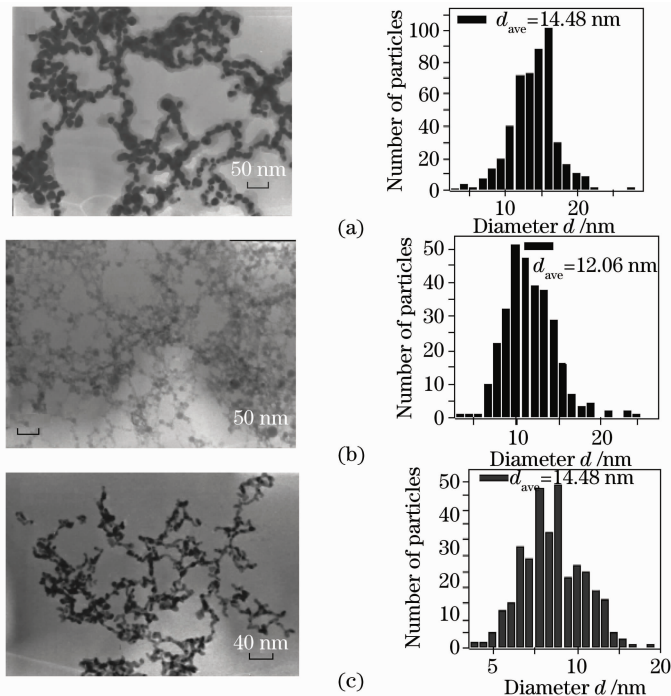


图 2 在相同条件下获得的金属纳米粒子胶体的透射电镜图像和尺寸分布。(a)Ag; (b)Ti; (c)Au

Fig. 2 TEM and size distribution of metal nanoparticles colloids prepared under the same conditions. (a)Ag; (b)Ti; (c)Au

在先前的研究中<sup>[6,7]</sup>,发现金属纳米粒子胶体的特征是与吸收入射激光脉冲能量产生爆炸以及熔化再团聚有关的,即与金属对激光的吸收率有关。而吸收率的高低是由激光的入射角、激光波长,环境温度以及金属靶材在高温时的电阻率决定的<sup>[8]</sup>。本实验所采用的激光参数和环境条件都是相同的,因此,图2表明纳米粒子尺寸及形貌是与金属种类有关的,尤其是与金属在高温时的电阻率有关。而其中具体的联系还有待进一步研究。

## 4 结 论

1)在相同的实验条件下,烧蚀制备的不同金属靶材,其形貌和尺寸是很难在紫外可见光吸收光谱中分析比较的。

2)在相同的实验条件下,烧蚀制备不同的金属靶材,发现获得的Au纳米粒子胶体的特征最优。

3)金属纳米粒子尺寸与形貌是与金属在高温下的电阻率有关的。

## 参 考 文 献

1 Yao Jianhua, Zhang Wei. Ni-coated nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 J. 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 Wang Qincheng, Yu Guoqing. Optical absorption properties of Au- $\text{SiO}_2$  nanocomposites[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(5): 783~786  
王勤诚,俞国庆. Au/ $\text{SiO}_2$ 纳米复合型材料的光吸收性质[J]. 光学期刊, 2006, **26**(5): 783~786  
4 L. Correrai, S. Nicaoletti. Large area deposition of thin films by UV pulsed laser ablation[J]. *Mat. Sci. Eng. B-Solid*, 1995, **32**(1-2): 33~38  
5 Nemeč P, Frumar M, Jedelsky J *et al.*. Thin amorphous chalcogenide films prepared by pulsed laser deposition[J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2002, **299-302**: 1013~1017  
6 Xu Bing, Song Renguo, Tang Puhong *et al.*. Preparation of silver nanoparticles colloids by pulsed laser ablation[J]. *Chinese J. Lasers*, 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  
7 Xu Bing, Song Renguo, Tang Puhong *et al.*. Ag nanoparticles colloids produced by pulsed laser ablation in distilled water[J]. *The Chinese J. 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  
8 Chen Jun, Zhang Qunli, Yao Jianhua *et al.*. Study on laser absorptivity of metal material[J]. *J. Applied Optics*, 2008, **29**(5): 793~798  
陈 君,张群莉,姚建华等. 金属材料的激光吸收率研究[J]. 应用光学, 2008, **29**(5): 793~798