

Ag-SiO₂ 纳米复合颗粒的脉冲激光控制合成

陈岁元, 梁 京, WELLBURN Dan, 刘常升
(东北大学 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 分别以质量分数为 0%, 3%, 20% 微米尺寸的 SiO₂ 粉末与微米尺寸的 Ag 粉末形成混合靶材, 利用脉冲激光气相蒸发-液相收集控制合成 Ag 及 Ag-SiO₂ 纳米复合颗粒. 采用透射电镜、X 光衍射、红外光谱等分析技术, 对制备样品的形貌、组织结构及其合成机理等进行了研究. 结果表明, 制备的 Ag-SiO₂ 纳米复合颗粒外观呈球形, 主要粒径在 15~25 nm 范围, Ag-SiO₂ 纳米复合颗粒具有比单相 Ag 颗粒更好的分散性; Ag-SiO₂ 纳米复合颗粒呈混合复合结构, 随着 SiO₂ 含量的增加纳米复合颗粒的光谱吸收峰出现了蓝移现象, SiO₂ 复合具有调节纳米 Ag 颗粒光学性能的功能; 液相中的乙二醇起到了原位分散纳米复合颗粒的作用.

关 键 词: 脉冲激光; Ag-SiO₂ 纳米复合颗粒; 控制合成; 蓝移; 原位分散

中图分类号: TG 146.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2015)03-0378-05

Pulsed Laser Control Synthesis of Ag-SiO₂ Nano-composite Particles

CHEN Sui-yuan, LIANG Jing, WELLBURN Dan, LIU Chang-sheng

(Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: CHEN Sui-yuan, chensy@smm.neu.edu.cn)

Abstract: Ag-SiO₂ nano-composite particles were synthesized by pulsed laser gas phase evaporation control and liquid phase collection, and the mixture targets were composed of 0%, 3%, and 20% content micron-sized Ag powders and micron-sized SiO₂ powders. The morphology, structure and synthesis mechanism of the samples were studied by means of TEM, XRD, infrared spectroscopy and other techniques. The results indicated that the Ag-SiO₂ nano-composite particles prepared with this method are spherical. The diameters of the primary particles are from 15 nm to 25 nm. By comparison, Ag-SiO₂ nano-composite particles are better than Ag nanoparticle in dispersion. Ag-SiO₂ nano-composite particles have mixed composite structure. The spectral absorption peaks of Ag-SiO₂ nano-composite particles show blue shift with the increase of SiO₂ content, which proves that optical properties of Ag nanoparticles are adjusted by SiO₂ composited in Ag. The ethylene glycol in the liquid phase is adsorbed on the surface of nano-composite particles which plays a role insitu dispersing nano-composite particles.

Key words: pulsed laser; Ag-SiO₂ nano-composite particles; control synthesis; blue shift; in situ dispersing

银纳米粒子可在数分钟内杀死包括大肠杆菌在内的 650 多种细菌, 具有杀菌性能强、抗菌性持久和无毒等特点, 在催化剂、杀菌抗菌、空气净化、生命科学等领域具有广阔的应用前景^[1-3]. 然而, 纳米尺寸银在光照和高温条件下易变色发黑, 不

仅影响产品的外观形貌, 而且由于高表面活性, 往往容易形成团聚态, 使其抗菌持效性大幅度降低, 且银的价格昂贵, 使用成本较高. 针对这些问题, 国内外研究发现通过其他元素、氧化物等的掺杂和复合改性后, 形成双相或者多相复合结构的纳

米颗粒,能够达到既可以改善银纳米粒子的分散性、稳定性,降低成本,又可获得 Ag 单粒子未有的性质^[4-6].

纳米二氧化硅具有优越的稳定性、补强性、增稠性和触变性,是纳米粒子进行复合的重要成分之一.将二氧化硅与银复合可以降低成本,并且可以减小纳米银的团聚,克服银易变色的不足.近年来,利用激光烧蚀液相中的固体靶制备 Ag 及其复合纳米颗粒正成为国内外热点研究课题之一^[7-10],研究在合成方法、颗粒尺寸控制和复合结构等方面取得了重要进展,但迄今利用激光合成方法研究 Ag - SiO₂ 纳米复合颗粒的报道较少.本文在前期激光控制合成纳米颗粒方法研究的基础上^[11],以不同数量的微米级的 SiO₂ 粉末和 Ag 粉末形成混合靶材,利用脉冲激光气相蒸发-液相收集控制合成方法制备 Ag - SiO₂ 复合纳米颗粒.

1 研究方法

1.1 实验材料与靶材制备方法

实验采用的 Ag 粉末和 SiO₂ 粉末是粒径为 74 μm 的化学纯原料,实验的液相体系为体积分数为 20% 的乙二醇+80% 的去离子水组成.用电子天平分别称量 100 g 的 3%,20% 的 SiO₂ 和余量的 Ag 粉末,将两种材料放进球磨罐中,加入适量的乙醇搅拌 1 h 后,将球磨罐放到球磨机中进行混料,时间为 10 h;混料结束之后,立即将其烘干.取少量的复合粉末加入适量的 504 胶水搅拌形成糊状,放入 Φ20 mm × 10 mm 圆柱形模具中,

使其干燥 12 h,制备成为复合靶材.

1.2 Ag - SiO₂ 纳米复合颗粒的激光控制合成过程

选用的激光为 JHM - IGY - 400 型脉冲激光器,波长为 1 064 nm,频率 10 Hz,脉宽为 3 ns,功率密度 50 ~ 60 J/mm².将靶材置于气相蒸发装置中,在液相收集烧杯中加入适量的 80% 的乙二醇+20% 的去离子水溶液,然后将气相蒸发-液相收集装置组装,形成合成系统,打开氮气阀门通入气体,气体流量为 0.5 ~ 1 L/min,脉冲激光轰击靶材产生含靶材成分的等离子体,等离子体在载体氮气运输下,导管导入液相收集杯中合成为纳米复合颗粒.

1.3 纳米复合颗粒的表征方法

利用 TECNAI G220 透射电子显微镜(TEM)对激光控制合成的 Ag - SiO₂ 纳米复合颗粒样品的形貌、尺寸和成分进行分析;采用 KBr 压片法利用 Spectrum RX1 型傅里叶变换红外分光光度计测量 Ag - SiO₂ 纳米复合颗粒的红外光谱;采用 Lambda 750 紫外/可见/近红外分光光度计对样品进行光谱分析,测其吸收光谱曲线.

2 实验结果与分析

2.1 Ag 纳米颗粒的形貌与尺寸

图 1 是激光控制合成的纯 Ag 纳米颗粒的透射电镜照片和直径分布图. Ag 纳米颗粒形貌为不规则的球形和少量的椭球形,其粒径分布比较宽,大部分颗粒的粒径集中在 15 ~ 35 nm,颗粒之间出现了少量的团聚,但颗粒的边界可以清晰地看到.

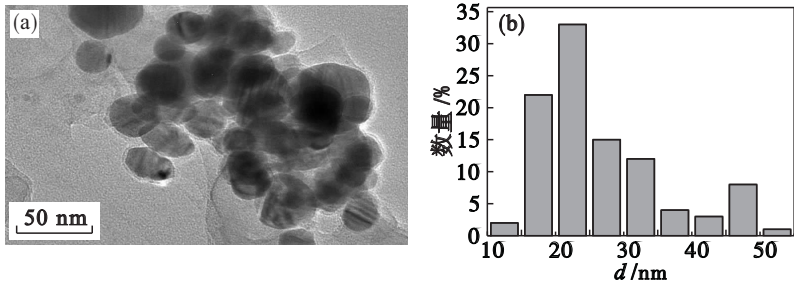


图 1 Ag 纳米颗粒 TEM 照片和粒径分布图
Fig. 1 TEM image and size distribution of Ag nanoparticles
(a)—形貌;(b)—粒径分布.

2.2 Ag - SiO₂ 纳米复合颗粒的形貌与组织结 构分析

图 2 为复合 3% SiO₂ 靶材激光控制合成的 Ag - SiO₂ 纳米复合颗粒的透射电镜照片和直径分布图.根据图 2 可以得出,Ag - SiO₂ 纳米复合

颗粒形状为规则球形,粒径分布在 5 ~ 20 nm 的范围内. Ag - SiO₂ 纳米复合颗粒的分散性比纯 Ag 纳米颗粒的分散性要好,说明二氧化硅的复合减小了纳米银颗粒的团聚.图 3 为复合 20% SiO₂ 合成的 Ag - SiO₂ 纳米复合颗粒的透射电镜照片.

颗粒粒径比较均匀,复合颗粒的粒径分布在 10 ~ 30 nm 的范围内,大部分颗粒的粒径在 20 nm 附近.

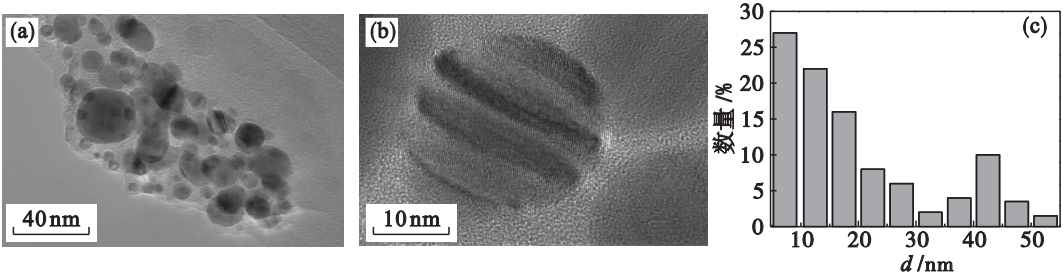


图 2 3% SiO₂ 复合靶材激光合成的 Ag-SiO₂ 纳米复合颗粒的 TEM 照片与粒径分布图
Fig. 2 TEM images and size distribution of Ag-SiO₂ nanoparticles prepared by using target with 3% SiO₂
(a)—形貌; (b)—形貌; (c)—分布图.

图 4 为纳米复合颗粒的面分析,从图片上可以看到 Si, O 元素的分布位置基本相同,说明 Si, O 元素是以化合物的形式存在的,即 SiO₂. 复合纳米颗粒是由 Si, O, Ag 三种元素组成的,从纳米复合颗粒图中可以看到 Ag-SiO₂ 纳米复合颗粒为混合物结构.

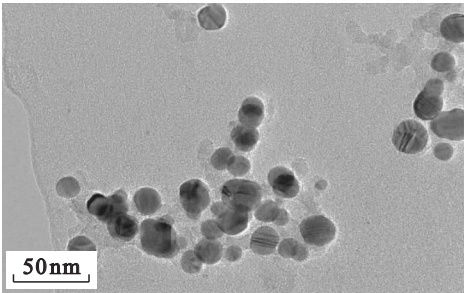


图 3 20% SiO₂ 复合靶材激光控制合成的 Ag-SiO₂ 纳米复合颗粒 TEM 照片
Fig. 3 TEM image of Ag-SiO₂ nanoparticles prepared by using target with 20% SiO₂

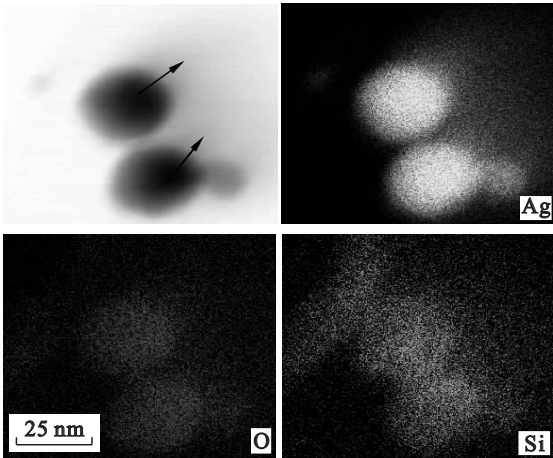


图 4 20% SiO₂ 复合靶材激光控制合成的 Ag-SiO₂ 纳米复合颗粒的面扫描分析
Fig. 4 The elemental mapping of Ag-SiO₂ nanoparticles prepared by using target with 20% SiO₂

Ag-SiO₂ 纳米复合颗粒的红外光谱分析如图 5 所示. 从图上可以看到, 3 451 cm⁻¹ 处的吸收峰为水的 O—H 伸缩振动峰, 1 623 cm⁻¹ 处的吸收峰对应水的 O—H 键的弯曲振动峰, 可能是样品吸收了空气中的水蒸气造成的. 1 104 cm⁻¹ 处的吸收峰为 Si—O—Si 反对称伸缩振动峰, 806 cm⁻¹ 处的吸收峰对应 Si—O—Si 对称伸缩振动峰, 476 cm⁻¹ 处的吸收峰为 Si—O—Si 弯曲振动峰, Si—O—Si 反对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰都发生了轻微的蓝移. 由此可见合成的 Ag-SiO₂ 纳米复合颗粒中含有少量的二氧化硅, 无其他杂质, 说明制备的纳米复合颗粒纯度高.

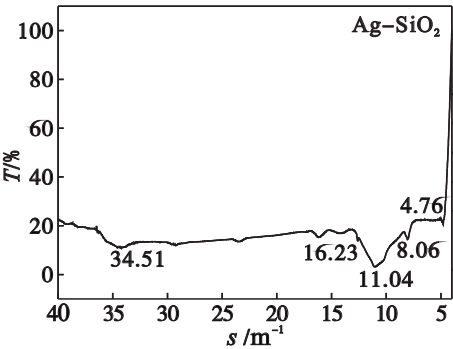


图 5 Ag-SiO₂ 纳米复合颗粒的红外光谱
Fig. 5 IR spectrum of Ag-SiO₂ nano-composite particles

纳米 Ag 及 Ag-SiO₂ 纳米复合颗粒的紫外-可见吸收光谱如图 6 所示. 无论是 Ag 还是 Ag-SiO₂ 纳米复合颗粒都在 400 nm 附近有特征吸收峰, 复合颗粒的吸收峰出现了蓝移现象, 这与纳米粒子的尺寸效应和量子效应紧密相关, 证明 SiO₂ 复合能够调节 Ag 纳米颗粒的光学性能. 另外, 从所合成的纳米颗粒只有一个强的吸收峰看出, 实验所采用的激光控制合成方法合成的纳米 Ag 及 Ag-SiO₂ 纳米复合颗粒具有相同的形貌

结构,即为球形形貌,因为不同形状的纳米银颗粒,其吸收峰不同^[12]。

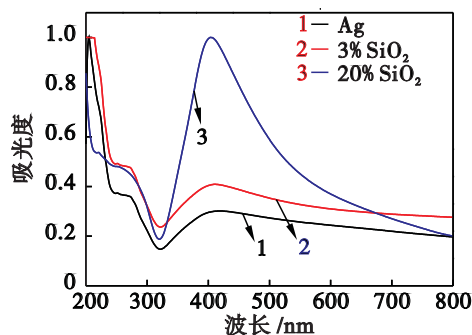


图6 纳米Ag与Ag-SiO₂纳米复合颗粒的紫外-可见吸收光谱

Fig. 6 UV-visible absorption spectra of Ag-SiO₂ nano-composite particles and Ag

2.3 Ag-SiO₂ 纳米复合颗粒的形成机理分析

1) 复合等离子体的产生: 高能脉冲激光辐照气相烧蚀蒸发室里的Ag-SiO₂复合靶材、银原子、二氧化硅分子等克服靶材表面的结合能, 逃离靶材表面, 从而在短时间内产生了含有Ag, Si, O元素的中性原子、分子、大量离子和电子的等离子体^[13]。

2) 气相形核: 由于复合靶材成分中银的沸点为2 213℃, 二氧化硅的为2 230℃, 二者相近, 脉冲激光几乎同时蒸发出Ag原子和SiO₂分子组成的混合等离子体, 混合等离子体与氮气分子发生碰撞, 使其迅速损失能量, 导致复合靶材成分蒸汽出现很高的局域过饱和, 由气相形核理论得出, 气相生长的驱动力取决于气相的饱和度, 因此出现Ag-SiO₂的均匀形核过程。

3) 液相中生长机制: 气相中形成的Ag-SiO₂复合晶核和未形核的小团簇在氮气的带动下进入液相体系中, 被溶液冷却降低能量后, 经凝并长大为纳米尺寸的复合颗粒, 即纳米复合颗粒主要依靠复合晶核的凝并方式生长而成, 随着载气不断把气相蒸发的复合等离子团簇或者复合晶核带入液相中, 在液相中就收集控制合成了粒径分布较小的纳米复合颗粒, 如图1至图3所示。

4) 液相中原位分散: 由于在液相溶液中加入乙二胺表面活性剂, 当纳米复合颗粒合成后表面吸附的乙二胺分子形成一层高分子包裹层, 降低了复合纳米颗粒的表面活性, 达到了控制合成纳米颗粒出现团聚的目的。

3 结 论

1) 采用气相蒸发-液相收集控制合成法成

功合成出了分散良好的纳米尺寸银及其复合颗粒。Ag-SiO₂纳米复合颗粒外观呈球形, 主要粒径在15~25 nm范围, Ag-SiO₂纳米复合颗粒具有比单相Ag颗粒更好的分散性; Ag-SiO₂纳米复合颗粒呈混合复合结构, 随着SiO₂含量的增加纳米复合颗粒的光谱吸收峰出现了蓝移现象, SiO₂复合具有调节纳米Ag颗粒光学性能的作用。合成的Ag-SiO₂纳米复合颗粒中含有少量的二氧化硅, 制备的纳米复合颗粒具有高的纯度。

2) Ag-SiO₂纳米复合颗粒的合成机制为高能激光在气相中辐照复合靶材产生含Ag, SiO₂的复合等离子体, 复合等离子体首先在气相中形成Ag-SiO₂的混合结构团簇, 被N₂载入液相中收集, 主要通过凝并生长方式生长成为纳米复合颗粒; 同时, 由于液相中的乙二醇高分子对合成的纳米复合颗粒具有良好的分散作用, 起到了原位控制纳米颗粒出现团聚的作用。

参考文献:

- [1] Whang T J, Hsieh M T, Chen H H. Visible-light photocatalytic degradation of methylene blue with laser-induced Ag/ZnO nanoparticles [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(7): 2796-2801.
- [2] Wei C S, Hua C C, Sarani Z, et al. Antibacterial performance of Ag nanoparticles and AgGO nanocomposites prepared via rapid microwave-assisted synthesis method [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2012, 7: 1-7.
- [3] Tarasenko N V, Butsen A V. Laser synthesis and medication of composite nanoparticles in liquids [J]. *Quantum Electronics*, 2010, 40(11): 986-1003.
- [4] Jiang J, Gu H W, Shao H L, et al. Bifunctional Fe₃O₄-Ag heterodimer nanoparticles for two-photon fluorescence imaging and magnetic manipulation [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20: 4403-4407.
- [5] 李贵安, 邓仲勋, 焦飞, 等. Ag/SiO₂复合颗粒的溶胶-凝胶法制备与表征 [J]. *硅酸盐通报*, 2010, 29(1): 17-20. (Li Gui-an, Deng Zhong-xun, Jiao Fei, et al. Preparation and characterization of Ag/SiO₂ composite grains by sol-gel technology [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2010, 29(1): 17-20.)
- [6] Mahfouz R, Cadete-Santos A F J, Brenier A, et al. Elaboration and characterization of bimetallic nanoparticles obtained by laser ablation of Ni₇₅Pd₂₅ and Au₇₅Ag₂₅ targets in water [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2010, 12(8): 3123-3136.
- [7] Kalyva M, Kumar S, Brescia R, et al. Electrical response from nanocomposite PDMS-Ag NPs generated by in situ laser ablation in solution [J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(3): 0357-0364.
- [8] 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): 1582-1587.

(Xu Bing ,Song Ren-guo,Tang Pu-hong,et al. Preparation of silver nanoparticles colloid by pulsed laser ablation [J]. *Chinese Journal of Lasers*,2007,34(11):1582 – 1587.)

[9] Hajiesmaeilbaigi F,Mohammadalipour A,Sabbaghzadeh J,et al. Preparation of silver nanoparticles by laser ablation and fragmentation in pure water [J]. *Laser Physics Letters*,2006,3(5):252 – 256.

[10] Tsuji T,Thang D H,Okazaki Y,et al. Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in polyvinylpyrrolidone solutions [J]. *Applied Surface Science*,2008,254 (16):5224 – 5230.

[11] Chen S Y,Zhang Y K,Han W L,et al. Synthesis and

magnetic properties of Fe₂O₃-TiO₂ nano-composite particles using pulsed laser gas phase evaporation-liquid phase collecting method [J]. *Applied Surface Science*,2013,283:422 – 429.

[12] Kevin G S,Juan C S. Light emitting diode irradiation can control the morphology and optical properties of silver nanoparticles [J]. *Journal of the American Chemical Society*,2010,132(6):1825 – 1827.

[13] Tan X Y,Zhang D M,Li Z H,et al. Ionization effect to plasma expansion study during nanosecond pulsed laser deposition[J]. *Physics Letters A*,2007,370(1):64 – 69.



(上接第 367 页)

[6] Mukhopadhyay A,Sikdar S. Implementation of an on line run-out table model in a hot st rip mill [J] . *Journal of Materials Processing Technology*,2005,169(2):164 – 172.

[7] 刘伟嵬,李海军,王昭东,等. 热轧带钢轧后冷却过程卷取温度的设定策略[J]. 东北大学学报:自然科学版,2011,32(1):56 – 59.

(Liu Wei-wei,Li Hai-jun,Wang Zhao-dong,et al. Strategy of temperature setting for hot rolled strip cooling after rolling [J]. *Journal of Northeastern University : Natural Science*,2011,32(1):56 – 59.)

[8] Liu W W,Li H J,Wang Z D,et al. Mathematical model for cooling process and its self-learning applied in hot rolling mill [J]. *Journal of Shanghai University:English Edition*,2011,15(6):48 – 552.

[9] Liu X H ,Yu M ,Zhi Y,et al. Temperature rise on flat surface after rapid cooling [J]. *Journal of Iron and Steel Research*,2008,20(10):25 – 28.

[10] 张大志,叶海丽,项晓菲,等. 升速轧制对热轧带钢层流冷却出口温度的影响[J]. 北京工业大学报,2012,38(1):33 – 38.

(Zhang Da-zhi,Ye Hai-li,Xiang Xiao-fei,et al. Influence of accelerating rolling on the laminar cooling exit temperature in hot strip mill [J]. *Journal of Beijing University of Technology*,2012,38(1):33 – 38.)

[11] Li H J,Li Z L,Yuan G,et al. Development of new generation cooling control system after rolling in hot rolled strip based on UFC[J]. *Journal of Iron and Steel Research, International*,2013,20(7):29 – 34.