

# KCl 对银胶形态影响的电子显微镜研究\*

方炎<sup>1)</sup> 王卫宁<sup>2)</sup> 倪东海<sup>2)</sup> 傅石友 张鹏翔

中国科学院物理研究所,北京,100080

1989年2月27日收到

借助透射电子显微镜研究了银胶中加入 KCl 时对银胶的影响,发现 KCl 的加入引起了银原子的输运,使胶体颗粒变大,表面上覆上一层疏松原子集团.同时引起胶体发生链状凝聚.和加入吡啶引起的银胶的变化做了比较,表明 KCl 和吡啶对银胶的作用结果有很大差异.同时也讨论了这些差异对表面增强喇曼散射信号的影响.

PACC: 3320F;6845;7830

## 一、引言

人们对银胶的研究已有近百年的历史<sup>[1]</sup>.自 1979 年 Creighton 等人<sup>[2]</sup>首次在银胶体系中观察到吸附分子的表面增强喇曼散射 (SERS) 效应以来,重又激起了人们对银胶性质的兴趣<sup>[3]</sup>.以前的许多实验发现在银胶中加入 KCl 会使吸附分子的 SERS 信号发生戏剧性的改变,信号强度增强.例如银胶中吡啶的 SERS 信号强度会因 KCl 的加入而获得进一步的增强<sup>[4]</sup>.还有其他一些分子也表现出类似的增强过程<sup>[6,7]</sup>.对此人们有不同的理解,有些人认为是 KCl 改变了银胶的凝聚程度<sup>[6]</sup>;也有人认为是氯离子促使银颗粒表面活化,形成 SERS “活位”<sup>[7]</sup>.结果 KCl 的加入就造成了吸附分子 SERS 信号的大幅度增强.但我们最近的实验却表明<sup>[8]</sup>,有些吸附分子(比如水杨酸)的 SERS 强度却因 KCl 的加入而减小.为了弄清 KCl 的加入对胶体系统的影响,我们认为必须直接观察加入 KCl 前后银胶状态的变化,以及由此而引起的吸附分子 SERS 信号的变化.

本文借助透射电子显微镜象,电子衍射象对银胶颗粒尺寸、形状、凝聚状态和凝聚方式进行了全面研究,发现 KCl 的加入明显地改变了银胶中银颗粒的尺寸、形貌、凝聚状态和凝聚方式.在一些情况下为了解颗粒及表面成份,还对颗粒进行了能谱分析.这些观察结果不仅对胶体性质的研究很重要,同时也为 SERS 机制研究提供了新信息.我们还发现在银胶中改变吡啶和 KCl 的加入次序时,吡啶的 SERS 信号有明显的差异,并对此做了讨论与分析.

\* 国家自然科学基金资助的课题.

1) 陕西师范大学物理系.

2) 北京师范学院物理系和实验中心.

## 二、实 验

银胶的制备: 采用氧化-还原反应制备银胶, 将 90mg  $\text{AgNO}_3$  溶于 500ml 去离子水中并加热煮沸, 然后将 1% 的柠檬酸钠水溶液 (10ml) 逐滴加入, 再继续煮沸约 10 min, 之后静置几天. 这种银胶颜色灰绿 (后面称为灰银胶), 光吸收谱峰值极大在 480 nm, 很适合于 SERS 实验.

我们使用的是日立 H-600 型透射电子显微镜. 加速电压为 100kV, 能谱分析仪是 EDAX pV9900.

把有支持膜的电子显微镜铜网置于滤纸上, 其上滴加不同胶体样品. 胶体颗粒留在网上, 而溶液将流失. 待干燥后放在样品台上, 即可进行电子显微镜观测.

我们还使用了美国 Spectra Physics 171-07 型氩离子激光器, 以及带有 Spex 103-Datamat 微机控制系统的 Spex-1403 型双光栅喇曼谱仪, 采用  $90^\circ$  散射配置.

## 三、结果与讨论

图 1 至图 8 (见图版 I 和 II) 示出了五种情况下银胶的电子显微镜和电子衍射照片: 1) 原始银胶 (见图 1 至图 3); 2) 银胶中分别加 KCl (见图 4 和图 5); 3) 吡啶 (见图 6) 和 4) 先加吡啶后加 KCl (见图 7) 以及 5) 先加 KCl 后加吡啶 (见图 8) 的电子显微镜照片. 为描述和相互比较的方便, 我们把观察结果列于表 1 中.

从图 1 至图 3 可知, 在银胶中存在着各种形状的晶体银颗粒, 但以接近球形的棱角分明的多面体晶体结构最多. 电子衍射象表明, 这些颗粒多数是生长不够完整的单晶或孪

表 1 银胶及其加入 KCl、吡啶的电子显微镜结果

银胶及处理	颗粒形状描述	颗粒尺寸 (nm)	凝聚的描述
银胶(放置两周后) (图 1 至图 3)	大多为六边形多面体和少量棒状的单晶体或多孪晶体. 颗粒的边角轮廓分明、清楚.	多数颗粒对角线度为 $94^\circ$ . 棒: 中棒长 186; 直径 44; 长棒长 1500, 直径 21.	分散单颗粒和偶然的颗粒堆.
2ml 银胶中加入浓度为 0.2mol 的 KCl 0.25ml (图 4 和图 5)	边缘平滑、模糊的不规则椭圆形. 无棱角. 在椭圆中心隐约可见原来颗粒结构的轮廓. 长棒都没有了.	直径 114	链状凝聚. 单链和卷曲长链 (呈团状). 各颗粒间明显的紧密粘连, 间距不清.
2ml 银胶中加入浓度为 1mol 的吡啶 2ml (图 6)	多为六边形颗粒, 少量棒状晶体. 颗粒的边缘和棱角分明.	对角线度 $90^\circ$	少量团状松散凝聚, 各颗粒间轮廓分明.
银胶中先加吡啶后加 KCl (图 7)	形状大体与加吡啶相同, 边棱结构稍有模糊.		团状和链状凝聚. 比单独只加吡啶的凝聚链要长且凝聚规模增大.
银胶中先加 KCl 后加吡啶 (图 8)	与银胶中加入 KCl 的情况大体相似.		大多为链状凝聚, 再形成网格状. 凝聚剧烈.

生单晶(见图 3),少数为棒状或针状晶体.将银胶稀释、进行超声处理或加入吡啶等使晶体周围条件变化时,棒状、针状晶体基本消失,银颗粒基本上变成棱角分明的不规则近球状多面体结构.这些结果也同时说明银胶是不稳定系统.

对比未加(见图 1)和加入(见图 4 和图 5) KCl 的银胶电子显微镜照片可以发现三点明显的变化: 1)银颗粒的形状从棱角分明的晶体变形成了无棱角的边缘模糊的不规则椭球体,原来棒状、针状晶体几乎全部消失. 2)银颗粒的尺寸(按多面体晶体的近似直径和椭球尺度比较)有明显增加(见表 1,颗粒尺度从 94nm 增加到 114nm). 3)未加 KCl 的胶体颗粒是分散的,也有偶然的几个堆集在一起;而加入 KCl 后胶体银颗粒几乎全部项链似地被穿在一起.后面我们将称其为链状凝聚.

观察发现,在银胶中加入吡啶时,主要形成某种松散的堆集式的团状凝聚(见图 6);如果再加入 KCl 时,会形成部分较长链的链状凝聚(见图 7),但各颗粒轮廓棱角仍分明.如果改变吡啶和 KCl 的加入顺序,即先加 KCl,后加吡啶,则 KCl 作用在先,形成较紧密的链状与团状结合体——由链折迭起来的网状凝聚.同时各颗粒的形貌变成了较平滑、无棱角的形状(见图 8).

从以上实验结果可以看到一个重要的事实:吡啶是一种凝聚剂,它可以使银胶发生凝聚,但却不能改变单个银颗粒的形貌.而 KCl 既是凝聚剂,同时又能改变银颗粒的形貌以及单个银颗粒尺寸的大小.这一事实对于研究 KCl 能促使吡啶的 SERS 信号进一步增强的机制,无疑是一个重要的信息.

从上面的实验结果看,一个重要的推论就是必须假定:KCl 的加入最终导致银原子被从一些位置输运到新的位置.因为在制备银胶的过程中,作为还原剂的柠檬酸钠稍稍过量,可以认为已使所有的银离子被还原成银原子.而且电子显微镜照片提供的事实表明 KCl 的加入确使棒状、针状晶体消失,使棱角分明的晶体颗粒变形.这说明 KCl 加入后,一些银原子被移动了,那么问题归结为是钾离子还是氯离子对银原子的输运起作用.在多数 SERS 论文中<sup>[5-7,9]</sup>,人们曾论证过,对银胶性质和吸附分子的 SERS 有很大影响的是氯离子.因此可以认为是氯离子担当了输运银原子的角色.为更直观起见,我们把输运过程分成银原子的脱附和向银颗粒表面的重新吸附两个过程来考虑.具有极强吸附力的氯离子在银颗粒表面形成 Ag-Cl 键<sup>[5-7]</sup>,而处在颗粒的某些表面位置上的表面能较大的银原子与其它银原子的结合可能不那么紧密,从而比较容易地被形成的 Ag-Cl 键拉下来,进而迁移到能量更合适的位置上.另一方面,显然由于 KCl 的加入使银颗粒的双电层变薄,各颗粒间的碰撞加剧<sup>[9]</sup>,这也会改变颗粒的形态.其它的原因可能是 KCl 的加入使颗粒表面张力增加,这样只有表面积更小的、表面更接近球形的颗粒在能量上才更为有利,这就促使颗粒棱角部分的银原子发生迁移.总之,无论如何,必须有银原子的迁移,上述变化结果(见图 4 和图 5)才可能实现.从电子显微镜照片看,迁移后银原子与银颗粒的再结合似乎不那么整齐和紧密了,以致于单晶表面的那种特征的棱角分明不见了,而是出现了一层不规则的、可能很疏松的原子团层.从电子显微镜照片看,该层厚约 20 Å.对于这一层的分析是困难的,我们还不知道它的确切结构和组成.光吸收实验<sup>[10]</sup>也验证了该覆盖层的存在,并发现它对各种波长都是高度光吸收的.在该膜层产生的同时,也观察到了 SERS.

许多文献曾报道<sup>[4,5]</sup>银胶中加入吡啶时凝聚的产生及 SERS 信号增强的事实。我们的实验也表明(见图 6),吡啶的加入的确使银胶发生了凝聚,但是与加 KCl 相比有两点不同。其一是加入吡啶时晶体颗粒的鲜明的棱角并未消失。其二是吡啶对银胶的凝聚主要是团状堆集而不是颗粒穿成长项链状。而 KCl 则主要造成银颗粒呈更多的长链状凝聚,同时改变了颗粒形貌(见图 4)。如果在银胶中先加入吡啶然后再加入 KCl 时,其照片显示只形成部分较长链凝聚,但各颗粒仍棱角分明(见图 7)。反之若先加 KCl 再加吡啶,则 KCl 作用在先,吡啶作用在后,形成了由链穿起来的网状结构,同时各颗粒的形貌变成了较平滑、无棱角的形状(见图 8)。在两种顺序下,我们观察到吡啶的 SERS 有很大差别(见图 9)。尽管两种情况下吡啶的 SERS 信号都获得很大增强,但先加吡啶的 SERS 信号比后加吡啶的要强约两倍。造成这种差异的原因还很难理解,但从电子显微镜结果看,这两种情况下银胶状态的主要区别在于前者(即先加吡啶后加 KCl 的情况)颗粒仍棱角分明(见图 7);而后一种情况下其颗粒形貌变得平滑且无棱角,并且可能覆盖上了某种结构的疏松原子团层。推测起来很可能是先加吡啶时,吡啶吸附在银颗粒表面,再加入 KCl 则形成 Cl-Ag-吡啶络合物,共同吸附于银颗粒表面,这时吡啶更靠近银颗粒表面,因而 SERS 信号强度更大<sup>[9]</sup>。而先加 KCl 时,氯离子使银颗粒表面形成的疏松原子团层使得后加入的吡啶在银颗粒表面的吸附距离变大,因而 SERS 较小。目前这还只是一种推测,有待进一步实验证实。

#### 四、结 论

##### 1. KCl 的加入,造成银颗粒形貌的明显变化

这表现为: 1)银颗粒的形状从棱角分明的晶体变形成了无棱角的边缘模糊的不规则椭球体,原来的棒状晶体几乎全部消失; 2)银颗粒的尺寸有明显增加。我们认为可能是氯离子的存在帮助银颗粒表面的一些银原子先脱附下来,后又以原子集团的方式吸附在银颗粒表面,并形成某种疏松结构的原子集团膜层,这层膜的形成使分子在银颗粒表面的吸附方式发生改变,进而引起其 SERS 信号的明显变化。例如先加吡啶后加 KCl 时系统的 SERS 信号增强最强,而先加 KCl 后加吡啶时则 SERS 信号增强较弱。

2. KCl 的加入使银胶凝聚状态发生变化,导致银胶形成紧密的长链状凝聚。这是一种相当典型的凝聚方式,与吡啶在银胶中形成的较松散的团状凝聚方式有很大差别。一些理论分析指出<sup>[11]</sup>,银胶中单链状凝聚对吸附分子的 SERS 信号强度有明显影响,而这种

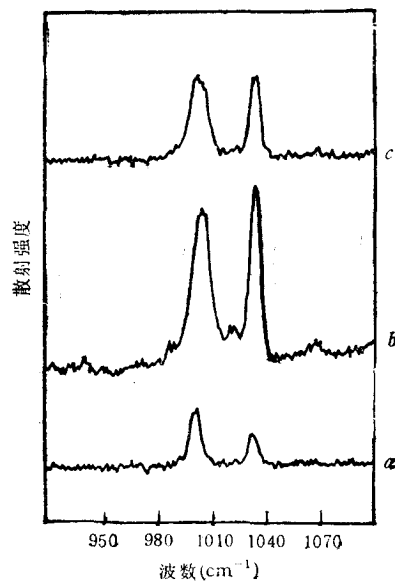


图 9

曲线 a 为吡啶在银胶中的 SERS 银胶与吡啶以 1:1 的体积比混合;曲线 b 为在 2ml 银胶中先加 2ml 吡啶,再加 KCl 后,吡啶的 SERS;曲线 c 为在 2ml 银胶中先加 KCl,然后再加吡啶时,吡啶的 SERS. SERS 实验中,  $\lambda = 514.5\text{nm}$ ;入射于样品池上的激光功率为 40mW;吡啶浓度为 1mol; KCl 浓度为 0.2mol

单链凝聚正是我们在电子显微镜下观察到的情况。

3. KCl 和吡啶对银胶的作用有很大的差别。吡啶只是一种凝聚剂。相比之下, KCl 不但是使银胶产生链状凝聚的凝聚剂, 同时也能使银胶颗粒形貌发生明显的变化。这也许是分子和离子对银胶作用的差别所在。

4. 我们还对用 Creighton<sup>[2]</sup> 方法制备的黄银胶进行了类似实验, 结果与灰银胶符合。

- [1] M. C. Lea, *Amer. J. Sci.*, **37**(1889), 476.
- [2] J. A. Creighton, C. G. Blatchford and M. G. Albrecht, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **75**(1979), 790.
- [3] M. Kerker, *J. Colloid & Interface Sci.*, **105**(1985), 5.
- [4] M. Moskovits, *Rev. Mod. Phys.*, **57**(1985), 783.
- [5] H. Wetzel and H. Gerischer, *Chem. Phys. Lett.*, **76**(1980), 460.
- [6] B. Pettinger and K. Krischer, *J. Elec. Spectrosc. & Relat. Phenom.*, **45**(1987), 133.
- [7] P. Hildebrandt and M. Stockburger, *J. Phys. Chem.*, **88**(1984), 5935.
- [8] P. X. Zhang *et al.*, *J. Raman Spectr.*, in press.
- [9] C. P. Hiemenz eds., "Principle of Colloid and Surface Chemistry." Marcel Dekker INC., (1977).
- [10] 王卫宁等, 物理学报, 待发表.
- [11] D. Fornasiero and F. Grieser, *J. Chem. Phys.*, **87**(1987), 3213.

## TEM INVESTIGATION ON SILVER SOLS AFTER ADDITION OF KCl

FANG YAN    WANG WEI-NING    NI DONG-HAI  
FU SHI-YOU    ZHANG PENG-XIANG

*Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing, 100080*

(Received 27 February 1989)

### ABSTRACT

The influence of adding KCl on the silver sols was studied by transmission electron microscopy (TEM). It was found that the Ag atoms on the surfaces of the colloidal silver particles were transported to other positions of the silver surfaces after adding KCl, and the surfaces of colloidal silver particles were covered with an atomic group layer which had some kind of structure. At the same time, a chain-like colloidal aggregation in Ag sols was induced by KCl. This was compared with the case of adding pyridine. Also we discussed the effect of adding KCl on the SERS signals of molecules adsorbed on colloidal silver particles.

**PACC:** 3320F; 6845; 7830