

聚合物表面银纳米颗粒的大面积均匀沉积及其应用 *

谢 裳¹⁾ 温建忠¹⁾ 汪国平^{1)†} 王建波^{1,2)}

¹⁾ 武汉大学物理科学与技术学院, 武汉 430072

²⁾ 武汉大学电镜中心, 武汉 430072

(2003 年 11 月 27 日收到, 2004 年 3 月 4 日收到修改稿)

通过化学浸润和光还原法在聚合物薄膜基片(三醋酸纤维树酯)上直接沉积制备出大面积范围内颗粒大小、表面密度等分布均匀的纳米金属银颗粒. 紫外吸收光谱和高分辨透射电镜分析表明, 在室温实验条件下调整化学溶液浓度, 可获得颗粒直径在 2—5 nm 范围内的球形金属纳米银颗粒. 通过接触拷贝方式, 获得了基于银纳米颗粒形成的全息光栅.

关键词: 银纳米颗粒, 聚合物薄膜, 浸润, 光还原

PACC: 6164, 4270J, 8115L, 9575

1. 引言

金属纳米颗粒具有大的比表面积, 由此所引起的小尺寸效应, 表面效应, 量子尺寸效应以及宏观量子隧道效应等性质使其在材料、生命、化学、光子学、信息科学等领域具有广阔的应用前景^[1]. 掺杂纳米金属颗粒的聚合物基复合材料, 不仅透明度高, 制作简便, 兼容性好, 而且和玻璃基复合材料相比, 具有更强的非线性光学效应, 因而大量应用于光学数据存储、光学信号检测、光子器件等方面^[2,3]. 此外, 由金属纳米颗粒在聚合物膜上构成的纳米结构表面, 在蛋白质吸附、高灵敏生物传感、表面光集成等领域, 也显示出巨大应用潜力. 所有上述应用都要求金属纳米颗粒粒径及密度分布等有良好的均匀性. 目前较常见的制备方法如溶胶-凝胶法, 化学沉积法等化学方法^[4,5], 以及射频溅射和脉冲激光沉积等物理方法^[6,7]所制备的金属纳米颗粒在颗粒的分散性, 大面积分布均匀性等方面仍存在着较多的不足. 本文报道一种不用任何涂布成膜技术, 只需通过简单的化学浸润方式和光还原法, 直接在普通照相底片三醋酸纤维树酯(CTA)薄膜表面沉积出大面积均匀分布的纳米银颗粒的方法. 该方法在常温下可使颗粒扩散入薄膜中或直接生成于薄膜表面, 具有制备过

程简单, 易于大面积有效控制粒径大小和颗粒分布均匀性等优点, 而且原材料可直接来源于含银离子的工业废水, 因而具有广阔的应用前景.

2. 实验过程

2.1. 材料制备

首先, 将 CTA 基片浸入用 5g KOH, 2.5g KBr, 25ml 去离子水, 以及 100ml 乙醇配置而成的预处理溶液中, 于室温下静置 6min 左右, 使基片在碱和醇的作用下在表面生成一层均匀的亲水层, 同时还使大量的 Br 离子渗透进基片中或吸附在片基表面. 然后, 将上述预处理后的基片用去离子水漂洗, 再放入由 2.5g AgNO₃ 和 25ml 去离子水, 50ml 乙醇配成的溶液中, 在无光室温条件下静置 15min, 使 Ag 离子和 Br 离子在基片中充分反应生成 AgBr. 取出反应后的基片, 用大量清水冲洗, 经汞灯(GGQ50Hg)曝光之后, 通过常规的显影和定影过程, 完成材料的制备. 通过改变 KBr 和 AgNO₃ 的浓度, 考察纳米银颗粒大小与试剂用量之间的关系. 具体的试剂配方见表 1.

2.2. 紫外吸收光谱和 TEM 测试

紫外-可见吸收光谱由日本岛津公司的 UV-240

* 国家自然科学基金(批准号 60278018, 9607005)和武汉大学创新基金(批准号 [2002]12)资助的课题.

† E-mail: kp_wang@hotmail.com

型紫外-可见光分光光度计测得,测量的波长范围是350—700nm。电镜照片拍摄所用仪器是日本JEOL公司生产的Ω能量过滤型发射枪超高分辨透射电子显微镜JEM-2010FEF(HRTEM)。透射电镜样品通过

将制备完成的基片置于乳酸中加热溶解后,取适量滴于微栅孔上获得。通过剥离薄膜表面层,则可得到银纳米颗粒在聚合物表面上的分布情况。

表1 实验试剂配方及反应条件

样品	KBr浓度(g/ml)	AgNO ₃ 浓度(g/ml)	预处理时间/min	反应时间/min	曝光时间/min	反应温度/℃	颗粒直径/nm
1	0.04	0.100	6	14	19	23.5	13±0.5
2	0.02	0.067	6	15	24	17.0	8±0.6
3	0.02	0.033	8	17	25	18.0	3.25±0.15

2.3. 光存储实验

通过接触拷贝方式,以汞灯发出的部分相干光作为记录光源,可复制出各种性能良好的全息光学元件^[8]。因此,本实验将含AgBr的CTA基片与一振幅型全息光栅紧密贴合在一起,在汞灯下曝光15min,曝光后的基片经显影和定影,完成全息光栅的记录过程。

3. 结果与讨论

3.1. 紫外吸收光谱

图1中曲线1,2,3分别对应于样品1,2,3(实验条件见表1)的吸收光谱。由图可见,三个样品都在430nm附近出现了明显的吸收峰,该峰值位置与银颗粒的等离子体共振吸收峰一致,由此初步证明基片中含有金属银颗粒。曲线4,5则分别对应于不进行曝光及后处理和未经任何处理的原CTA基片的吸收光谱,两条谱线平滑无吸收峰,表明基片的本征吸收峰不在测试范围之内。

分析图中样品1,2,3的吸收光谱可以发现,其吸收峰对称性较好,表明纳米银颗粒的大小分布比较均匀。若颗粒大小分布范围较大,各颗粒的表面张力的差别将影响晶格畸变程度,导致纳米结构材料键长有一个分布,从而会引起吸收峰的非均匀展宽。此外,由于纳米颗粒的形状和大小决定着吸收峰的具体位置,颗粒直径变大时,吸收峰也会随之红移。当AgNO₃浓度分别为0.100,0.067,0.033g/ml时,各样品吸收峰依次为440,435和425nm,对应的银颗粒大小依次为13±0.5,8±0.6和3.25±0.15nm。可见随着AgNO₃浓度的降低,样品中银颗粒直径呈逐渐减小的趋势。

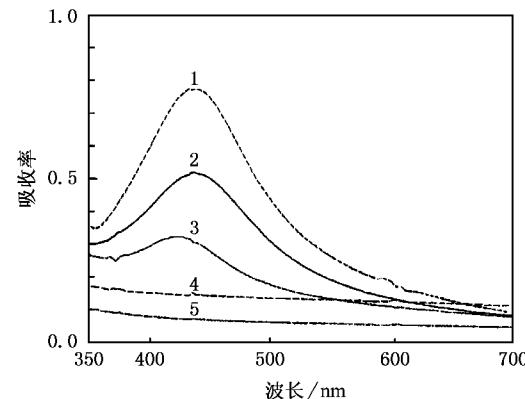


图1 紫外吸收光谱(曲线1,2,3分别是样品1,2,3的吸收光谱,曲线4和5分别是CTA基片未经曝光及后处理,和未经任何预处理的吸收谱)

3.2. HRTEM照片分析

通过HRTEM,可更加准确地确定金属纳米颗粒的种类、几何性质及其变化规律。图2是样品1中的纳米金属颗粒的HRTEM照片(图2a)及其对应的傅里叶变换图(图2b)。比较银原子的特征晶格衍射花样可知,聚合物基片上分布的纳米颗粒为金属银。此外,比较样品1,2,3中银颗粒大小分布可知,在本文实验条件下,溴化钾浓度的改变对银颗粒直径基本上没有影响,而硝酸银浓度的升高将直接导致纳米银颗粒变大。一种可能的解释是,当基片中溴化钾浓度足够高时,硝酸银浓度越高,在相同的反应时间内渗透到基片内的硝酸银就越多,从而生成的溴化银颗粒的密度越大。经曝光、显影处理时,最初获得的银颗粒由于局部增强效应,形成了还原中心,这就导致银颗粒在原有基础上继续生长,粒径变大。因此,通过控制硝酸银的浓度,可以实现纳米银颗粒大小的有效控制。在本文实验条件下,当硝酸银浓度小于0.033g/ml时,聚合物薄膜上分布的银颗粒直

径可控制在 5 nm 以下(约 3.25 nm, 见表 1, 样品 3).

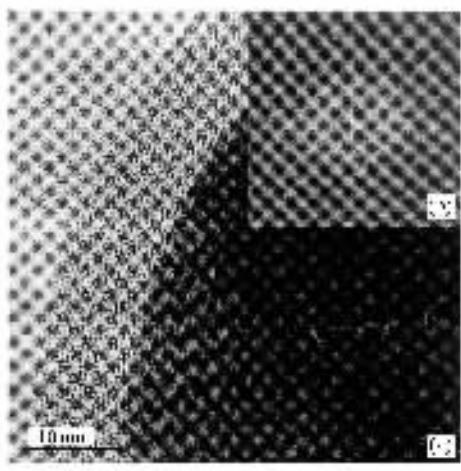


图 2 银纳米颗粒的 HRTEM 照片(a)及其傅里叶变换图(b)

剥离 CTA 薄膜表面层, 可以通过 HRTEM 得到银纳米颗粒在聚合物表面的分布情况. 结果表明, 尽管金属银颗粒的粒径大小会因 AgNO_3 溶液浓度的不同而有所变化(见表 1), 但聚合物基片上银颗粒的密度分布均匀性都较好, 没有通常制备方法中出现的颗粒聚集效应(图 3 是样品 1 表面银纳米颗粒分布的 HRTEM 照片).

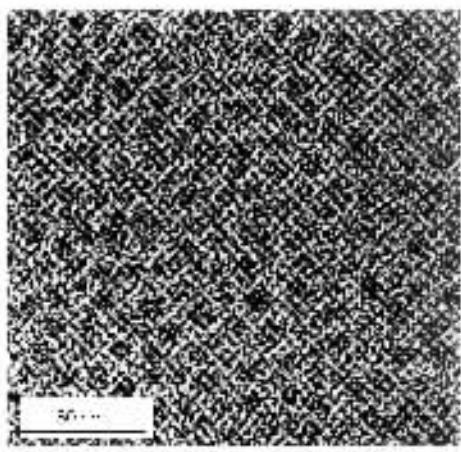


图 3 CTA 基片上银纳米颗粒分布的 HRTEM 照片(样品 1)

3.3. 光存储结果

CTA 是普通照相和全息记录材料的一种基底材料. 通过在该基底上涂布各种光敏介质, 即可获得各种记录胶片. 很显然, 通过涂布技术获得均匀性、重

复性好的大面积光敏胶片, 制备工艺和设备要求较复杂. 我们曾实现在 CTA 基片上直接生成非银盐光敏介质并成功记录了各种全息光栅^[9], 其成像机理是通过交联聚合引起的折射率调制^[10]. 而直接在该聚合物基片上制备金属纳米颗粒形成的全息光栅, 迄今为止, 还未见相关文献报道. 图 4 为通过接触拷贝方式在 CTA 基片上复制的振幅型全息光栅, 光栅面积大小约 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$. 由图可看见, 光栅明暗相间, 条纹对比度较高, 分布均匀性良好. 这为大面积均匀简化制备聚合物基片光存储材料, 为廉价、快捷加工各种轻便、高性能衍射光学元器件, 以及光加工聚合物-金属纳米结构功能材料, 如金属-电介质光子晶体等^[11, 12]创造了一条新途径.



图 4 金属纳米银颗粒在 CTA 基片上形成的光栅条纹分布

4. 结 论

本文提出并实现了一种制备大面积均匀分布的纳米银颗粒-聚合物复合膜的简单制作方法. 通过控制化学浸润和光还原过程中的实验条件, 成功获得了颗粒直径在 5 nm 以下, 颗粒密度和直径大小分布均匀的纳米银颗粒-CTA 复合膜. 该制备方法不仅适用于本文所用的 CTA 基片, 还可以进一步推广到聚乙烯醇(PVA), 聚苯乙烯(PS)等各类常用聚合物衬底, 因此在聚合物非线性光学材料, 纳米结构表面, 光电子信息功能结构材料的制备等诸多方面具有广阔应用前景.

- [1] Zhang L D and Mou J M 2001 *Nanomaterials and Nanostructures* (Beijing : Science Press) p79 (in Chinese) [张立德、牟季美 2001 纳米材料和纳米结构 (北京 科学出版社) 第 79 页]
- [2] Kaneko K , Sun H B , Duan X M and Kawata S 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 1426
- [3] He S T , Jiang P , Xie S Y , Pang S J , Gao H J and Yao J N 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 765 (in Chinese) [何声太、江 鹏、解思远、庞世瑾、高鸿钧、姚建年 2001 物理学报 **50** 765]
- [4] De Gusso G M , Tapfer L , Catalano M , Gonella F , Mattei G , Mazzoldi P and Battaglin G 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 6734
- [5] Ruckschlos M , Landkammer B and Veprek S 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 1474
- [6] Ding R Q , Wang H , Yu Y M , Wang N J , She W L , Li R H , Qiu Z R , Luo L and Cai Z G 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 882 (in Chinese) [丁瑞钦、王 浩、于英敏、王宁娟、余卫龙、李润华、丘志仁、罗 莉、蔡志岗 2002 物理学报 **51** 882]
- [7] Serna R , Afonso C N , Ballesteros J M , Naudon A , Babonneau D and Petford-Long A K 1999 *Appl. Surf. Sci.* **138** 91
- [8] Pascual I , Belendez A and Fimia A 1992 *Appl. Opt.* **31** 3312
- [9] Wang G P 1995 *Appl. Opt.* **34** 6666
- [10] Wang G P , Guo L , Zhou L and Zhu J 1996 *Appl. Opt.* **36** 6369
- [11] Zhou J , Zhou Y , Ng S L , Zhang H , Que W X , Lam Y L , Chan Y C and Kam C H 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3337
- [12] Wang G P , Tan C and Yi Y 2003 *J. Mod. Opt.* **50** 2155

Large area deposition of homogeneous Ag nanoparticles on polymeric surface and their applications^{*}

Xie Jiang¹⁾ Wen Jian-Zhong¹⁾ Wang Guo-Ping^{1)†} Wang Jian-Bo^{1,2)}

¹⁾ Department of Physics , Wuhan University , Wuhan 430072 , China)

²⁾ Center for Electron Microscopy , Wuhan University , Wuhan 430072 , China)

(Received 27 November 2003 ; revised manuscript received 4 March 2004)

Abstract

Silver nanoparticles with homogeneous size and density were deposited on the surface of a cellulose triacetate film through chemical dipping and photoreduction. UV-VIS absorption spectra and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) show that spherical silver nanoparticles with 2—5nm diameter were formed effectively at room temperature by properly modulating the concentration. By contact copying technique , holographic gratings were constructed with metallic nanoparticles embedded in the polymer film.

Keywords : silver nanoparticles , polymer films , dipping , photoreduction

PACC : 6164 , 4270J , 8115L , 9575

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant Nos. 60278018 ,9607005) and the Knowledge Innovation Foundation of Wuhan University(Grant No. [2002]12).

[†] E-mail : kp_wang@hotmail.com