

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

## 液相脉冲激光烧蚀法制备高熔点的纳米金属粒子

余乐 姚佳 傅正文\*

(复旦大学化学系激光化学研究所, 上海市分子催化和功能材料重点实验室, 上海 200433)

**摘要:** 采用液相脉冲激光烧蚀法成功地制备了高熔点的金属 Pt, Ru 与 Ag 纳米粒子. 采用 SEM、TEM、ED 和紫外-可见吸收光谱表征了纳米粒子的特征. 纳米粒子的粒径基本在数个到数十个纳米的大小范围内. 发现含适量 PVP(poly(vinylpyrrolidone))的水溶液有利于纳米粒子的制备, 而且还能够提高纳米粒子悬浮液的稳定性. 该制备方法较简单, 在制备高熔点的纳米金属粒子方面有着其它方法所不能比拟的优势.

**关键词:** 铂; 钌; 银; 激光烧蚀; 液相; 纳米粒子

**中图分类号:** O649

## Laser Ablated Preparation of Noble Metal Nanoparticles in Liquid

YU Le YAO Jia FU Zheng-Wen\*

(Department of Chemistry and Laser Chemistry Institute, Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysts and Innovative Materials, Fudan University, Shanghai 200433, P. R. China)

**Abstract:** Nanoparticles were synthesized under pulsed laser ablation of Pt, Ru, and Ag in water with or without PVP(poly(vinylpyrrolidone)). Scanning electron microscopy, high resolution transmission electron microscopy, selected area electron diffraction and UV-Vis absorption spectroscopy were used to characterize the nanoparticles. Nano-sized particles were found to be in the range from several to tens nanometers. The plasma absorption bands of generated Pt, Ru, and Ag nanoparticles at around 254, 300, and 420 nm were observed. The water solution containing PVP with appropriate concentration was found to be in favor of the formation of noble metal nanoparticles and to be capable of stabilizing nanoparticle suspensions. Meanwhile, the mechanism of the formation of nanoparticles by laser ablation in liquid media was discussed. Results suggested that the colloidal solution of noble metal nanoparticles could be obtained simply by pulsed laser ablation of their bulk as targets in liquid, indicating the advantage over other methods especially for the synthesis of noble metals with high melting points.

**Key Words:** Platinum; Ruthenium; Silver; Laser ablation; Liquid phase; Nanoparticles

纳米尺度金属微粒不仅具有良好的催化性能, 而且有可能在新技术中得到应用<sup>[1,2]</sup>, 其制备和性质研究长期以来一直是很活跃的研究领域. 纳米金属粒子的制备方法大致可以归结为两大类: 化学方法和物理方法. 将金属离子或金属络合物还原为零价原子, 零价原子生长为纳米级颗粒的方法为化学方法, 如化学氧化还原法<sup>[3]</sup>、反胶束微团法<sup>[4]</sup>、辐射化学还原法<sup>[5]</sup>、电化学方法<sup>[6]</sup>等. 这些方法的共同特点是

通过控制化学反应速率和反应方向来控制产物粒子的大小, 粒子粒径分布受很多因素的影响, 但是制备得到的粒子均一性比较好. 采用蒸发和激光烧蚀块体金属来获得纳米尺度颗粒的方法属于物理方法, 这种方法根据实验条件分为气相和液相两种制备手段, 由于气相制备对真空度和温度有一定的要求, 设备较复杂, 成本高, 所以目前用液相激光烧蚀法制备纳米尺度金属粒子受到了较多关注.

Received: December 15, 2006; Revised: February 27, 2007; Published on Web: April 28, 2007.

\*Corresponding author. Email: zhengwen@sh163.net; Tel: +8621-65642522.

国家自然科学基金(20203006)资助项目

采用液相激光烧蚀法制备金属纳米粒子已有近十年时间,该方法是一种方便有效且适用性很广的材料制备方法<sup>[7]</sup>,它是利用激光脉冲轰击浸没在液体(水和其它溶剂)中的金属靶,使其表面发生热熔化和(或)汽化,由此产生的金属原子或团簇相互凝聚便形成了纳米颗粒.这些金属纳米颗粒悬浮且分散于溶液中形成纳米胶体.由于在制备过程中不涉及化学反应,所以该方法可以制备出纯净单一的金属纳米粒子,避免了像化学还原等方法所带来的其它物质的影响.另外,鉴于激光烧蚀的特点,激光烧蚀方法对制备高熔点的金属纳米粒子具有明显的优势.目前,已有报道采用该方法制备 Ag<sup>[8-13]</sup>、Au 及其合金<sup>[14,15]</sup>、Cu 及其与 Zn 的合金<sup>[16]</sup>、Zn 及其化合物<sup>[17-19]</sup>、硫化铪<sup>[20]</sup>等粒子,而制备熔点更高,化学性质也更加不活泼的 Pt 和 Ru 等金属则鲜有报道.前人研究表明,在液相脉冲激光烧蚀法中,激光的波长、能量密度、烧蚀时间、靶物质、溶液、溶液中的溶质及其浓度都会对制备出的产品有影响.本文利用此方法制备 Pt 和 Ru 纳米粒子,以拓展该方法在高熔点金属方面的应用.另外,为了便于与前人工作比较,也报道了 Ag 粒子的制备.同时,在含 PVP(poly(vinylpyrrolidone)) 的水溶液中制备 Pt、Ru、Ag 纳米粒子,并讨论了 PVP 对纳米粒子形成的影响.

## 1 实验

液相脉冲激光烧蚀实验装置见图 1.将 Ag (或 Pt、Ru 等)金属粉(99.99%)研磨后压成直径为 13 mm 的小圆片,作为脉冲激光烧蚀的靶.355 nm 激光由 Nd:YAG (DCR-150, Spectra Physics)产生的 1064 nm 基频经三倍频后获得,重复频率 10 Hz,脉宽 10 ns,能量密度约为  $3 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,烧蚀时间为 15–60 min.用水(或 PVP 的水溶液)作为液相介质,盛放在 5 mL 烧

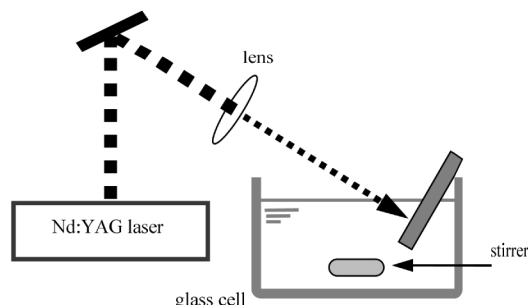


图 1 液相脉冲激光烧蚀法制备金属纳米粒子装置示意图  
Fig.1 Schematic illustration of experimental setup for the preparation of metal nanoparticles by pulsed laser ablation of solution

杯中.将靶固定在烧杯中,与光路垂直.激光聚焦在靶上、液面下 0.5 cm 处.激光烧蚀时用磁力搅拌溶液.

将悬浮液转移至 5 mL 离心试管,放入上海医疗器械(集团)有限公司手术器械厂生产的 800 型离心机中离心,沉淀用分析纯的乙醇洗涤 3 次,再加入少量乙醇超声分散成胶体溶液,用滴管吸取溶液滴在盖玻片上,在红外灯下烘干溶剂.制得的样品用 Philips XL30 型扫描电子显微镜(SEM)观察粒子形貌.另外,将制得的纳米粒子悬浮液滴在铜网上,溶剂自然挥发后用 Jeol JEM-2010 高分辨透射电子显微镜(HRTEM)观察粒子形貌及结构.将制备的纳米粒子悬浮液转移至 10 mm 厚的石英比色皿,放入 HP-8453 型 UV-Vis Spectroscopy 仪器中测试紫外可见吸收光谱,测试时用烧蚀前的溶液作为本底信号.

## 2 结果与讨论

为了观察水溶液中脉冲激光烧蚀 Pt 靶制备的粒子,图 2 给出经高速离心机离心分离前后 Pt 纳米粒子的 SEM 图.从图中可以看出,离心前的 Pt 粒子半径在 20 nm 左右,大小比较均一(图 2a),而离心后的粒子要大很多,半径约在 300 nm–5  $\mu\text{m}$  之间,且 Pt 粒子大小均一性较差(图 2b).这个结果说明,在离心过程中可能发生了团聚现象,粒子的粒径变大.离心

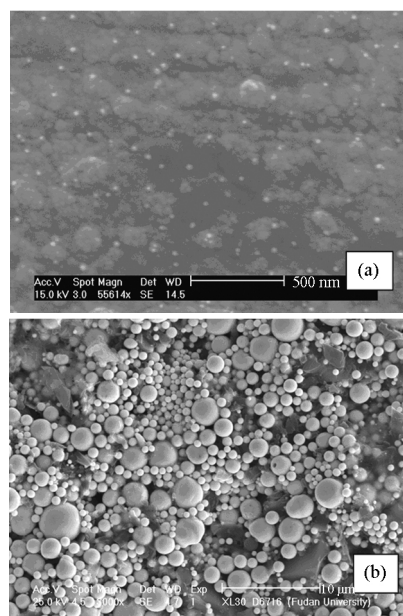


图 2 由水溶液脉冲激光烧蚀法制备的 Pt 纳米粒子的 SEM 图

Fig.2 SEM images of Pt particles from pulsed laser ablation Pt in water solution  
(a) before high-speed ultracentrifuge;  
(b) after high-speed ultracentrifuge

的过程改变了激光烧蚀后生成的粒子特征. 因此以下的研究对象是不经过离心的样品.

图 3 为在水溶液中脉冲激光烧蚀 Pt 靶制备的 Pt 粒子的高分辨透射电子显微镜图像与电子衍射图. 从图 3a 中可以看出, 制得的纳米小球球形较圆, 绝大多数是正圆形的. 其粒径分布为 3–20 nm, 大多数在 5 nm 左右. 用液相脉冲激光烧蚀法制备纳米粒子时, 粒子形成的机理非常复杂, 目前一般认为粒子是“从小到大”的形成机理<sup>[7]</sup>, 即在激光照射下, 高功率密度的激光脉冲作用于金属板, 烧蚀产生的原子或团簇组成了高密度的金属蒸汽羽流; 最初的纳米颗粒在由金属原子和团簇组成的蒸汽羽中快速形成, 此时金属原子间的相互作用力远大于原子与溶液中的溶剂分子之间的作用力, 因而附近的原子或团簇聚集成大的金属颗粒; 随后金属颗粒和溶液中的表面活性剂分子发生吸附, 同时也吸附溶液中远处扩散而来的金属原子或团簇, 纳米颗粒得到进一步的缓慢增长. 当溶液中的溶剂分子完全覆盖了金属颗粒表面时, 颗粒的生长结束, 于是就形成了稳定分散于溶液中的金属纳米粒子. 但 Yeh 和 Chen<sup>[10]</sup>提出了一个“从大到小”的粒子形成机理. 他们认为在激光照射溶液中的金属固体时, 有可能是金属表面吸收了入射激光能量后, 先熔化为小液滴, 在溶液中的溶剂分子作用下接着再形成纳米颗粒. “从大到小”的机理应该比“从小到大”的机理生成的粒子要大些. 小液滴的尺寸在微米级, 形成的纳米粒子可大于几百纳米. 从图 3 与图 2(a)的结果来看, 本方法制备出来的粒子的半径范围在 5 到 20 nm. 显然, 应该是“从小到大”机理为主. 从 HRTEM 图像中还可看到, 每个小球都不止有一个晶面方向, 而是由数个晶体所组成的. 电子衍射图样(图 3b)证实了这种小球

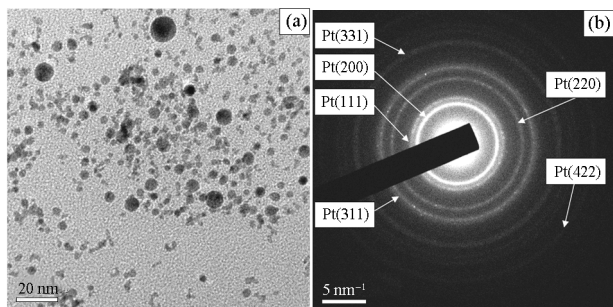


图 3 在水溶液中脉冲激光烧蚀法制备的 Pt 纳米粒子的 HRTEM 图像(a)和电子衍射图(b)

Fig.3 (a) HRTEM image and (b) ED pattern of Pt nanoparticles obtained by pulsed laser ablation of Pt in water solution

的成分就是金属 Pt.

由于纳米粒子在紫外-可见波段有等离子体共振, 因此它们的吸收光谱能够很好地描述溶液中纳米粒子特征. 图 4a 与图 4b 分别显示了不同的激光烧蚀时间与放置不同时间时, 在水溶液中脉冲激光烧蚀 Pt 后溶液的紫外-可见光谱. 从图中可见, Pt 纳米粒子悬浮液的紫外-可见吸收峰在 250–300 nm 处. 这与文献[21]报道的结果相一致. 另外, 由图 4a 可以看出, 随着烧蚀时间的延长, Pt 纳米粒子悬浮液的特征吸收峰也随之变强. 一般来说, 峰的强度是与纳米粒子的浓度成正比. 显然, 烧蚀时间越长, 则所得粒子越多, 溶液中粒子浓度也就越大. 而由图 4b 可以看出, 随着放置时间的延长, Pt 的特征吸收峰的强度随之减弱. 经过 11 天后吸收峰在 290 nm 左右的峰强度减弱. 这说明 Pt 纳米粒子悬浮液不是非常稳定, 其中悬浮的颗粒会自发地进行聚合, 从而造成总体粒子数减少, 同时平均粒子半径增大.

与脉冲激光烧蚀 Pt 同样的实验条件下, 在水溶液中脉冲激光烧蚀 Ru 与 Ag 靶制备 Ru 和 Ag 粒子, 得到的 HRTEM 图像与电子衍射图分别见图 5 与图

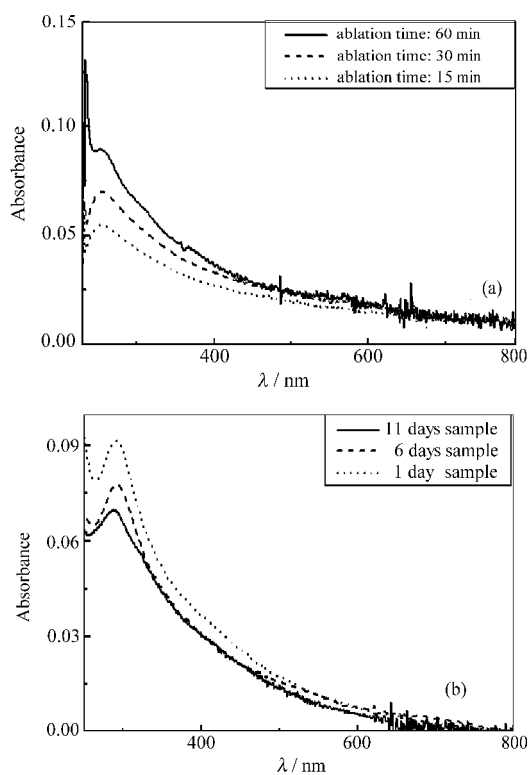


图 4 在不同的烧蚀时间(a)与放置不同的时间(b)Pt 纳米粒子的悬浮溶液的紫外-可见光谱

Fig.4 Absorption spectra of Pt nanoparticle suspensions in water (a) at different ablation times and (b) after different deposited times

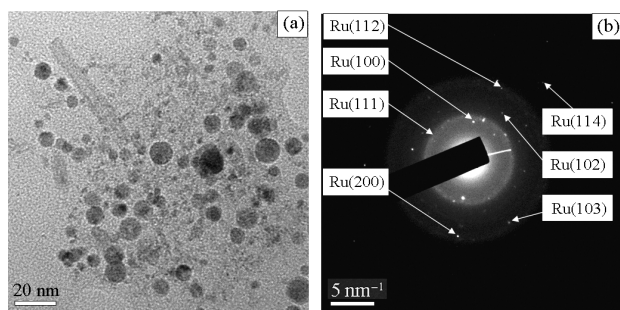


图 5 由水溶液中脉冲激光烧蚀法制备的 Ru 纳米粒子的 HRTEM 图像(a)和电子衍射图(b)

Fig.5 (a) HRTEM image and (b) ED pattern of Ru nanoparticles obtained by pulsed laser ablation of Ru in water solution

6 所示. 在实验过程中我们发现, Ag 粒子的生成速率比 Pt 和 Ru 要快得多. 激光的烧蚀时间调整为 5 min. 从图 5a 中可以看出, Ru 纳米粒子的球形较圆, 基本上都是正圆形, 粒径分布在 5–15 nm, 粒子大小比较均一, 其典型粒径为 10 nm, 同样是由多晶所组成. 电子衍射结果(图 5b)证明了粒子的成分是 Ru.

从图 6a 可以看到, 较大的粒子不是很圆, 而且还观察到了有类似杆状的颗粒的出现. 典型粒径为 20 nm 左右, 分布范围在 5–30 nm. 与 Pt 及 Ru 粒子的结果类似, HRTEM 图像显示, 单个颗粒不是单晶, 而是多晶. 电子衍射(图 6b)的结果表明粒子的成分是 Ag. 这些结果表明, 液相脉冲激光烧蚀法能够成功地制备高熔点的金属 Pt、Ru 与 Ag 纳米粒子.

为了考察溶液对粒子形成的影响, 在水溶液中加入不同浓度的高分子表面活性剂 PVP. PVP 是一种高分子非离子型表面活性剂, 其分子呈长链状, 浓度高时溶液有一定的粘性. 以液相脉冲激光烧蚀 Ru 靶为例. 图 7 为在不同 PVP 浓度的水溶液中脉

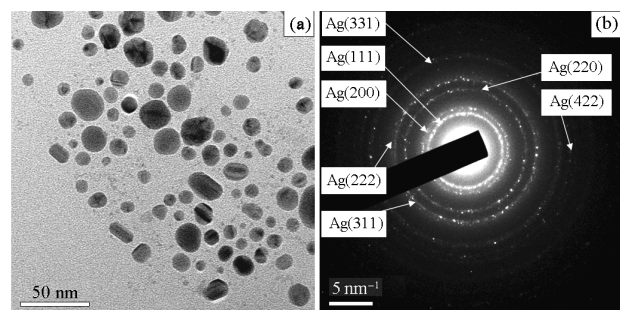


图 6 由水溶液中脉冲激光烧蚀法制备的 Ag 纳米粒子的 HRTEM 图像(a)和电子衍射图样(b)

Fig.6 (a) HRTEM image and (b) ED pattern of Ag nanoparticles obtained by pulsed laser ablation in water solution

冲激光烧蚀 Ru 靶后溶液的紫外-可见光谱. Ru 悬浮液的特征吸收峰在 300 nm 左右. 从图中可以看到, PVP 浓度为  $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时特征吸收峰的峰强最大, 显示了 Ru 悬浮液中粒子的浓度最大, 制备纳米粒子 Ru 悬浮液的产率最高, 当 PVP 浓度再度增加时, 粒子产率反而降低了. 这表明适量的 PVP 有利于粒子的生成. 实验结果显示, PVP 的浓度在  $10\text{--}30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  如此小范围的变化, 对 355 nm 激光的透过率影响不大. 显然, 在液相脉冲激光烧蚀法制备纳米粒子过程中, 溶液的物理性质起到了非常关键的作用. 这可能包括溶液的粘性与表面张力等. 根据目前液相中激光烧蚀产生纳米粒子的“从小到大”的形成机理<sup>[12]</sup>, 纳米粒子颗粒的形成来自于金属颗粒的生长. 这些金属颗粒是由激光烧蚀产生的原子或团簇聚集长大的. 尽管激光烧蚀产生了相同的金属蒸汽羽流, 包括大量的金属原子、离子与团簇, 但在太低浓度的 PVP 溶液或无 PVP 溶液中, 由于溶液的粘性太小, 部分扩散远的金属颗粒没有聚集形成 5–20 nm 的稳定粒子, 而以非常小的团簇游离在溶液中; 而太高浓度的 PVP 溶液, 由于溶液的粘性太大, 部分金属颗粒很快被包覆成更小的纳米粒子或团簇, 也没有聚集形成 5–20 nm 的稳定粒子. 但含适量 PVP 的溶液能够有效地包覆激光烧蚀产生的金属蒸汽羽流而形成稳定大小的纳米粒子颗粒, 从而提高了纳米粒子的制备效率.

另外, 实验中还发现, 含 PVP 的水溶液能够有效地稳定所制备的纳米粒子悬浮液. 以液相脉冲激光烧蚀 Ag 靶为例, 图 8a 与图 8b 分别显示了在水溶液与  $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  PVP 的溶液中脉冲激光烧蚀 Ag 后溶液的紫外-可见光谱. 从图中可看出, 纳米粒子 Ag 的

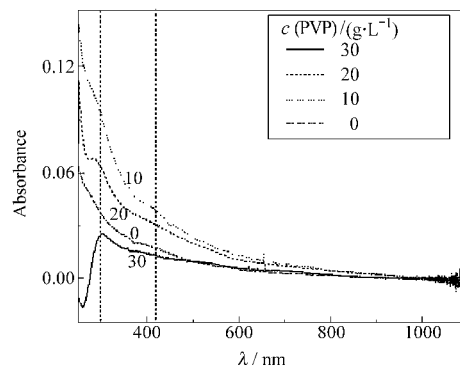


图 7 在不同 PVP 浓度下 Ru 纳米粒子的悬浮溶液的紫外-可见光谱

Fig.7 UV-Vis absorption spectra of Ru nanoparticle suspensions in different concentrations of PVP

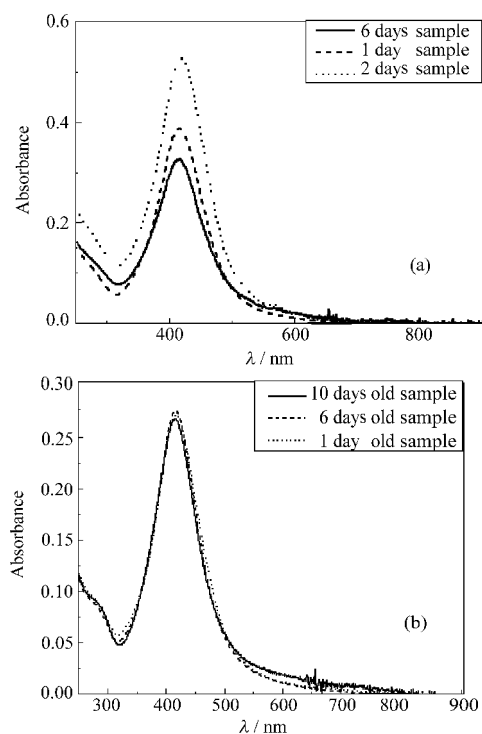


图8 Ag 纳米粒子的悬浮溶液的紫外-可见光谱  
Fig.8 Absorption spectra of Ag nanoparticles suspensions

(a) in water; (b) in  $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  PVP solution

特征吸收峰在420 nm左右, 与前人研究结果<sup>[4]</sup>一致。与在水溶液中 Pt 纳米粒子悬浮液相似, 放置不同时间后, 特征吸收峰的强度发生了明显的衰减。即该溶液放置时会发生粒子团聚的现象。图 8b 的结果显示, 在加入了 PVP 的溶液中, 特征吸收峰的强度在经过放置 10 天后, 变化不大, 表明了 Ag 的纳米粒子悬浮液能稳定存在较长时间。这可能由于在有足够浓度的表面活性剂存在的条件下, 粒子会被其包覆, 阻止了粒子之间的聚合, 使悬浮液中粒子不会生成更大的粒子而沉淀, 从而保持了纳米粒子悬浮液的稳定性。

### 3 结论

采用脉冲激光烧蚀法在液相中制备了 Pt、Ru、Ag 粒子。

(1) SEM 结果显示, 粒子在高速离心分离时会发生聚合。

(2) HRTEM 与 ED 的结果表明, 制得的粒子是纳米级的球形颗粒, 它们的结构是多晶, 成分和靶材

料相同, 都是纯的金属。

(3) 烧蚀后生成的悬浮液溶液的紫外-可见吸收光谱显示了 Pt、Ru、Ag 纳米金属粒子的特征吸收峰。

(4) 在水溶液中加入一定量的高分子非离子型表面活性剂 PVP, 有助于提高纳米粒子的产率, 并提高纳米粒子悬浮液的稳定性。

### References

- 1 Wang, Y.; Ren, J. W.; Deng, K.; Gui, L. L.; Tang, Y. Q. *Chem. Mater.*, **2000**, *12*: 1622
- 2 Shalaev, V. M.; Moskovits, M. E. *Nanostructured materials*. Washington D. C: American Chemical Society Press, 1997
- 3 Wiley, B.; Sun, Y.; Xia, Y. *Langmuir*, **2005**, *21*: 8077
- 4 Herrera, A. P.; Resto, O.; Briano, J. G.; Rinaldi, C. *Nanotechnology*, **2005**, *16*: S618
- 5 Itakura, T.; Torigoe, K.; Esumi, K. *Langmuir*, **1995**, *11*: 4129
- 6 Yamada, M.; Nishihara, H. *Comptes Rendus Chimie*, **2003**, *6*: 919
- 7 Chang, L.; Jiang, Y. J. *Laser Journal*, **2003**, *6*: 2 [常雷, 蒋毅坚. 激光杂志, **2003**, *6*: 2]
- 8 John, A. Y.; Kieran, T. L.; Anton, J. W.; Albert, A. R. *Proc. SPIE*, **2005**, *5824*: 138
- 9 Karavanskii, V. A.; Simakin, A. V.; Krasovskii, V. I.; Ivanchenko, P. V. *Proc. SPIE*, **2005**, *5850*: 328
- 10 Chen, Y. H.; Yeh, C. S. *Colloids Surf. A*, **2002**, *197*: 133
- 11 Bosbach, J.; Martin, D.; Stietz, F.; Wenzel, T.; Trager, F. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, *74*(18): 2605
- 12 Simakin, A. V.; Voronov, V. V.; Kirichenko, N. A.; Shafeev, G. A. *Appl. Phys. A*, **2004**, *79*: 1127
- 13 Ganeev, R. A.; Baba, M.; Rysanyansky, A. I.; Suzuki, M.; Kuroda, H. *Optics Communications*, **2004**, *240*: 437
- 14 Simakin, A. V.; Shafeev, G. A.; Voronov, V. V. *Proc. SPIE*, **2005**, *5850*: 251
- 15 Simakin, A. V.; Voronov, V. V.; Shafeev, G. A.; Brayner, R.; Bozon-Verduraz, F. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *348*: 182
- 16 Kazakevich, P. V.; Simakin, A. V.; Shafeev, G. A.; Voronov, V. V. *Proc. SPIE*, **2005**, *5850*: 301
- 17 Liang, C. H.; Yoshiki, S.; Mitsutoshi, M.; Takeshi, S.; Naoto, K. *Chem. Mater.*, **2004**, *16*: 963
- 18 Zeng, H. B.; Cai, W. P.; Li, Y.; Hu, J. L.; Liu, P. S. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*: 18260
- 19 Hiroyuki, U.; Yoshiki, S.; Takeshi, S.; Naoto, K. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*: 120
- 20 Manashi, N.; Rao, C. N. R.; Popovitz-Biro, R.; Albu-Yaron, A.; Tenne, R. *Chem. Mater.*, **2004**, *16*: 2238
- 21 Patel, K.; Kapoor, S.; Dave, D. P.; Mukherjee, T. *Res. Chem. Intermed.*, **2006**, *32*(2): 103