

# 溶胶凝胶-模板法制备一维金纳米材料

邵桂妮, 张兴堂, 刘兵, 黄亚彬, 杜祖亮

(河南大学特种功能材料重点实验室, 河南开封 475001)

**摘要:**采用  $\text{HAuCl}_4$  水溶液和柠檬酸三钠水溶液制备了金溶胶, 利用多孔氧化铝(AAO)为模板, 采用浸泡金溶胶-凝胶的方法, 制备了一维金纳米材料。利用扫描电镜、透射电镜、选区电子衍射、X射线衍射对产物进行了表征。结果表明通过控制金胶的浓度和模板的浸泡时间, 可分别获得管状和线状结构的一维金纳米材料, 其直径为 200 nm 左右, 长度可达几十微米, 由细小的金晶粒组成。

**关键词:**溶胶-凝胶法; 阳极氧化铝(AAO)模板; 一维金纳米材料

中图分类号: 0614.123

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)01-0044-03

## Synthesis of one-dimension nanosized gold materials by sol-gel template method

SHAO Gui-ni, ZHANG Xing-tang, LIU Bing, HUANG Ya-bin, DU Zu-liang

(Key Laboratory for Special Functional Materials, Henan University, Kaifeng 475001, China)

**Abstract:** Highly ordered one-dimension nanosized gold materials were prepared from  $\text{HAuCl}_4$  and trisodium citrate solution with the pores of anodic aluminum oxide(AAO) templates based on a sol-gel method. Gold nanotubes and nanowires can be obtained by increasing the concentration on the gold sol and the time of immersing AAO in the sol. The morphology and structure of the gold materials were characterized by SEM, TEM, SAED and XRD: their diameter was about 200nm, and the length can be up to several dozens nanometers. The formation mechanism of the 1D gold nanomaterials was discussed briefly.

**Key words:** sol-gel method; AAO template; one-dimension nanosized gold materials

一维纳米材料因可用于构造纳米器件基本单元而备受关注<sup>[1]</sup>, 其中金纳米线可作为纳米结构单元间的连线而在微电子学和纳米结构器件方面具有广阔前景, 同时一维金纳米材料的形状结构还对其等离子吸收产生巨大影响。在用金纳米线构成的电路中已观察到了电流相对于电压的非线性关系<sup>[2]</sup>, 在不同长径比的金纳米(线)棒上观察到了大的等离子吸收峰的移动<sup>[3]</sup>。制备一维纳米材料的方法很多, 模板法由于设备简单而且所得材料有序可控等优点而受到人们的重视<sup>[4-5]</sup>, 迄今通过模板法已制备了各种长径比的金属<sup>[6]</sup>、半导体<sup>[7]</sup>以及绝缘体<sup>[8]</sup>的一维纳米结构。在用多孔膜为模板制备纳米材料时, 实现原料在模板孔洞中方便、高效填充是这种方法的关键技术, 目前主要采用电化学法、溶胶-凝胶法、电泳法、化学气相沉积法等, 其中溶胶-凝胶法具有胶体制备技术成熟、设备简单、可控性好, 且均匀性好等优点, 但其在制备一维金属纳米材料上还未见报道。笔者尝试用脱胶-凝胶法制备一维金纳米材料, 通过简单控制模板在溶胶中的浸泡时间以

及金溶胶的浓度分别得到金纳米线和纳米管。与电沉积等<sup>[9-10]</sup>方法相比, 该法简便易行, 对实验条件没有苛刻的要求, 可用于规模生产。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

采用日本电子的 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察一维金纳米材料阵列的形貌; 采用日本电子的 JEM-100CX-II 型透射电子显微镜(TEM)观察单根金纳米材料的形貌; 采用荷兰 Philips 生产的 XPertPro MPD 型 X 射线衍射仪(XRD)表征金纳米材料的晶体结构, 辐射源为  $\text{Cu K}\alpha_1$ ,  $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ 。

实验使用英国 Whatman 公司生产的 AAO 模板, 模板孔径 200 nm 左右。实验中所用的三水合四氯金酸与柠檬酸三钠均为分析纯, 水为去离子水。

### 1.2 实验过程

利用单步法<sup>[11]</sup>制备金溶胶: 取  $\text{HAuCl}_4$  水溶液 1 mL 加入到一定量的水中加热沸腾, 然后迅速加入 2 mL 1% (质量分数) 的柠檬酸三钠水溶液, 保持溶

收稿日期: 2005-10-24

基金项目: 国家自然科学基金(90306010&20371015)和国家重点基础研究发展计划(973)前期专项(2002CCC02700)资助

作者简介: 邵桂妮(1976-), 女, 硕士生; 杜祖亮(1966-), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为分子组装与纳米结构材料, 通讯联系人, 0378-2867282, zld@henu.edu.cn。

液沸腾 30 min 即可。制得金的水溶胶为红色,通过添加不同量的水可以来控制金溶胶浓度的大小,通过添加不同量的还原剂还可以来控制金纳米颗粒大小。在实验过程中发现,颗粒的分布范围与加入还原剂的快慢有关系,加入还原剂的速度越快,生成的颗粒粒径分布越窄,这符合胶体化学中的胶体生长理论。

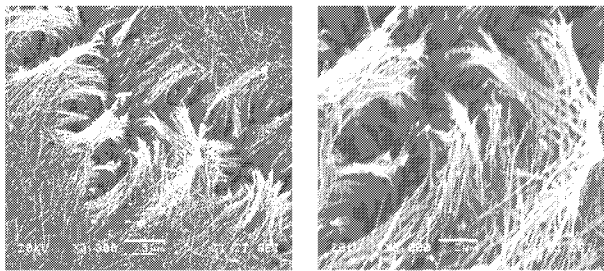
将 AAO 模板浸入溶胶内,分别于一段时间后取出,发现模板均变红,颜色随金溶胶浓度的增大或浸泡时间的延长由浅入深。用去离子水多次冲洗 AAO/Au,以去除其表面的溶胶。空气中自然干燥后,放于马弗炉内,100℃/h 阶梯升温至 400℃,保温 2 h,再自然冷却至室温。

用 1 mol/L 的 NaOH 水溶液溶 AAO 模板,20 min 后取出作扫描电镜分析,溶完后乙醇超声分散并将几滴溶液滴于铜网上,自然干燥后作透射电镜分析。

## 2 结果和讨论

### 2.1 扫描电子显微镜(SEM)分析

图 1 为溶去部分模板后的扫描电镜照片,显示了 AAO/Au 有序阵列的整体形貌。图 1(a)所示为大范围的扫描照片,图 1(b)为图 1(a)中的局部放大。由图可以看出溶去了部分 AAO 模板的金纳米材料,顶部因失去模板的支撑和纳米线本身高的表面能而塌陷了下来,而底部因模板的限制作用仍然排列有序、致密而且均一。



(a)大范围 (b)局部放大

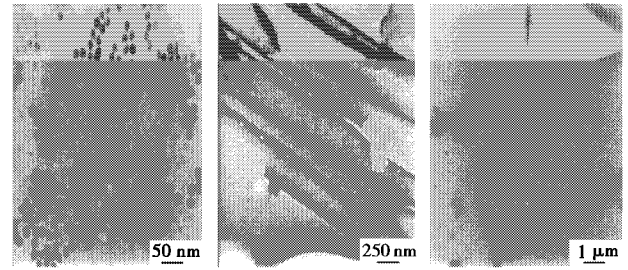
图 1 AAO/Au 复合结构的扫描电镜图

### 2.2 透射电子显微镜(TEM)分析

#### 2.2.1 金纳米材料的大范围的透射电镜照片

图 2(a)为所制备的金纳米颗粒,对图像的分析得到粒子的平均粒径为十几纳米。图 2(b)和图 2(c)分别为金纳米管和金纳米线,所得的纳米线和管长度可达几十微米,其直径都在 200 nm 左右,这是因为模板的限制作用所致。由于模板的孔径大小不是很均匀,纳米材料的粗细也不太一样。另外,

超声分散使得某些纳米材料产生了断裂。

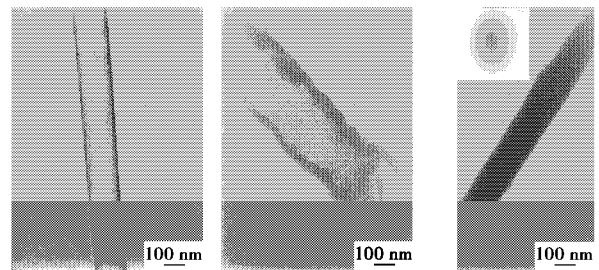


(a)纳米颗粒 (b)纳米管 (c)纳米线

图 2 金纳米材料的大面积透射电镜图

#### 2.2.2 改变浸泡时间所得的单根金纳米材料的形貌

图 3 所示为保持其他条件相同的情况下改变浸泡时间所得的结果。水用量均为 97 mL,AAO 在胶体中的浸泡时间分别为 1、3 h、两周。图 3(a)所得为金纳米管,其管壁很薄。图 3(b)模板的浸泡时间稍微延长,金纳米管管壁有所增厚,图 3(c)为长时间浸泡所得的金纳米材料,已由纳米管变成为纳米线,其结构非常致密。图 3(c)左上角的插图为该图所示的金纳米线的选区电子衍射图,显示出金纳米材料具有明显的多晶结构。

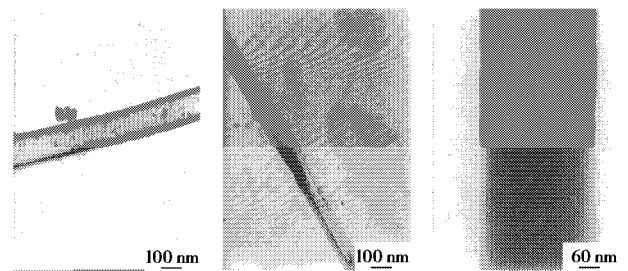


(a)AAO 浸泡于溶胶 1 h (b)AAO 浸泡于溶胶 2 h (c)AAO 浸泡于溶胶 2 周

图 3 单根金纳米材料的透射电镜图

#### 2.2.3 水用量不同所得的单根金纳米材料的形貌

如图 4 所示为保持其他条件相同而去离子水不同的情况下所得结果,模板的浸泡时间均为 3 h。



(a)用水 105 mL (b)用水 65 mL (c)用水 50 mL

图 4 单根金纳米材料的透射电镜图

图 4(a)的用水量为 105 mL,所得为管状结构,由于金溶胶浓度比较稀,纳米管的管壁很薄;图 4(b)的用水量为 65 mL,胶体浓度增大使纳米管的管壁大大增厚,几乎要长成线状;图 4(c)的用水量为 50 mL,所得为致密均匀的纳米线。实验还发现当去离子水用量过少,由于胶体浓度太大,模板孔洞被堵塞使纳米颗粒无法进入孔中,从而无法形成连续的管或线。由图 3、图 4 可以看到,随着浸泡时间的延长或金溶胶浓度的提高,管状发展为线状结构。

### 2.3 X 射线衍射(XRD)分析

图 5 是金纳米线和 AAO 模板的复合结构的 XRD 图。衍射角  $2\theta$  为  $38.18^\circ$ 、 $44.39^\circ$ 、 $64.58^\circ$ 、 $77.55^\circ$ 、 $81.72^\circ$ , 分别对应于 Au 的 (111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面的衍射峰。由标准数据库可知,所制备的 Au 纳米材料为面心立方晶体结构(PCPDF 编号为 040784)。由 Sherrer 公式可以估算出组成金纳米材料的金晶粒的平均粒径约为十几纳米。

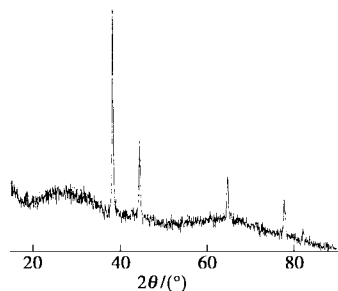


图 5 AAO/Au 的 X 射线衍射图

### 2.4 生长机理分析

阳极氧化铝模板的孔洞内壁为 Lewis 酸位,存在着大量的氧缺位,能够接受带负电的粒子。而采用柠檬酸三钠修饰的方法制备金溶胶,能使金胶体颗粒表面带负电。当模板浸入到相当浓度的带负电的金溶胶中一段时间后,溶胶通过毛细作用进入模板孔内。由于静电相互作用,金纳米颗粒首先吸附

在模板孔壁上,随着时间的延长可充满整个模板孔。将模板取出自然干燥,溶胶在模板孔内凝胶化。经热处理可使凝胶在模板孔内结晶,用化学方法除去模板后,即得线状或管状结构。若胶体浓度小或作用时间短会使吸附层薄而成管状结构,胶体浓度大或作用时间长都可能导致吸附层过厚使孔洞被充满而形成棒状或线状结构。这里控制胶体表面的带电性、浓度及模板与胶体的作用时间是关键性因素。

### 参考文献

- [1] Kovtyukhova N I, Mallouk T E. Nanowires as building blocks for self-assembling logic and memory circuits[J]. Chem Eur J, 2002, 8(19): 4354 - 4363.
- [2] Pena D J, Mbindyo J K N, Carado A J, et al. Template growth of photoconductive metal-CdSe-metal nanowires[J]. J Phys Chem B, 2002, 106(30): 7458 - 7462.
- [3] Yu Yu-Ying, Chang Ser-Sing, Lee Chien-Liang, et al. Gold nanorods: electrochemical synthesis and optical properties[J]. J Phys Chem B, 1997, 101(34): 6661 - 6664.
- [4] Penner R M, Martin C R. Preparation and electrochemical characterization of ultramicroelectrode ensembles[J]. Anal Chem, 1987, 59(21): 2625 - 2630.
- [5] Tierney M J, Martin C R. Transparent metal microstructures[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1989, 93(8): 2878 - 2880.
- [6] TIAN Mingliang, WANG Jinguo, Kurtz J, et al. Electrochemical growth of single-crystal metal nanowires via a two-dimensional nucleation and growth mechanism[J]. Nano Lett, 2003, 3(7): 919 - 923.
- [7] XU Dongsheng, SHI Xuesong, GUO Guolin, et al. Electrochemical preparation of CdSe nanowire arrays. [J]. J Phys Chem B, 2000, 104(24): 5061 - 5063.
- [8] Kovtyukhova N I, Mallouk T E, Mayer T S. Templated surface sol-gel synthesis of SiO<sub>2</sub> nanotubes and SiO<sub>2</sub>-insulated metal nanowires[J]. Adv Mater, 2003, 10(15): 780 - 785.
- [9] 迟广俊,姚素薇,范君,等. 铝阳极氧化铝膜模板组装铜纳米线及其 TEM 表征[J]. 材料科学与工艺, 2003, 11(3): 233 - 235.
- [10] 陈庆春. 水热还原制备铜纳米棒和纳米线[J]. 现代化工, 2005, 25(1): 43 - 44.
- [11] Lee P C, Meisel D. Adsorption and surface-enhanced raman of dyes on silver and gold sols[J]. J Phys Chem, 1982, 86(17): 3391 - 3395. ■

## 欢迎订阅 2006 年《中国石油和化学工业经济运行分析报告》

定期以月度分析报告、季度报告和年度报告的形式出版(全年 11 期)。本报告的特点是以数据为依据,从定量分析入手,对我国石油和化学工业发展的基本状况作出评价和判断,全面、真实、准确、及时地反映经济运行动态,揭示增长、结构、效益及其相互关系。报告分为四个部分:基本数据与效益指标、中化信指数、化工进出口贸易分析、专题分析,全年 11 期。定价:电子版 860 元/年;印刷版 860 元/年。

订阅汇款办法:可以通过银行转账或邮局汇款

通讯地址:北京市安定门外小关街 53 号《现代化工》编辑部(100029)

电话:010-64444025/033 转 842

传真:010-64437104

E-mail: yangry@cheminfo.gov.cn

开户行:农行亚运村支行营业室

户名:北京中化信通达信息技术有限责任公司

账号:230101040001610

注 意:请注明所订书名