

核壳结构纳米双金属粒子的制备进展

程志鹏, 杨毅, 刘小娣, 杨永林, 王建华, 李凤生

(南京理工大学国家特种超细粉体工程技术研究中心, 江苏南京 210094)

摘要:核壳结构纳米双金属粒子由于具有大量的潜在应用价值,近年来已引起人们极大的关注。综述了热分解-还原法、化学镀法、胶体粒子模板法等核壳结构纳米双金属粒子的制备方法,简述了各种方法的原理、优缺点和应用情况,并指出了今后的发展方向。

关键词:双金属;核壳结构;纳米材料

中图分类号:TB383;TB331

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)07-0018-04

Advances in preparation of nano-sized core@shell bimetallic particles

CHENG Zhi-peng, YANG Yi, LIU Xiao-di, YANG Yong-lin, WANG Jian-hua, LI Feng-sheng

(National Special Superfine Powder Engineering Research Center, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: In recent years nano-sized core @ shell bimetallic particles have received much attention because of their potential application. Various preparation methods for core @ shell bimetallic particles including thermal decomposition-reduction, chemical plating, template synthesis by virtue of colloid particles are introduced. The mechanisms, characteristics and application of these methods are discussed briefly. It also has been noticed that there are some problems that have to be solved for future application of core@shell bimetallic particles.

Key words: bimetal; core@shell; nano material

近年来,在对高性能新材料的不懈探索过程中,纳米材料以其特殊的优异性能吸引着众多研究者的兴趣,掀起了纳米材料的研究热潮。随着研究的不断深入,对纳米材料认识也不断加深和丰富,对其研究逐渐集中在具有功能性质的纳米材料方面。对于应用纳米技术制备具有某种功能特性的材料来说,有必要建立可靠的、可以预期结果的纳米功能材料的合成方法。制备具有核壳(记为“核@壳”)结构纳米材料的技术则是一种行之有效的手段^[1-2],这主要是因为其能够在纳米尺度上对材料的结构和组成进行设计和剪裁^[3]。在该领域一个引人注目的研究热点就是核壳结构纳米双金属材料。相对于单一金属和传统双金属组分(合金或二元金属)纳米颗粒而言,核壳结构双金属粒子具有特殊的电子结构及表面性质,其不仅保持了原有金属芯核的物化性能,而且还具有包覆层优良的金属特性^[4],所以核壳结构纳米双金属材料在电子、生物传感器、光学和催化等领域有着广泛的应用前景。

1 制备方法

1.1 热分解-还原法

该法主要是利用热分解、氢还原、激光或等离子电弧辐射法使得金属羰基化合物、氢化物、卤化物及有机化合物等分解沉积出金属颗粒,包覆在预先加入反应器内的芯核颗粒表面而得到核壳结构复合粉末。该法适用范围广,不仅可以制备核壳双金属,还可以制备金属包覆非金属或陶瓷的复合粉末。利用该法时,为了改善包覆效果,往往要考虑金属包覆层与芯核的影响因素,比如相间热力学相容性(化学反应、溶解度)、共存性以及润湿性等。表1给出了利用该法制备的典型金属包覆粉^[5]。

表1 利用热分解-还原法制备的典型金属包覆粉

| 类型 | 金属包覆粉名称 |
|--------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 金属@金属 | Al@Ni、W@Ni、W@Cu、Ni@Ag等 |
| 非金属@金属 | 金刚砂@Ni等 |
| 陶瓷@金属 | Al ₂ O ₃ @Ni、SiC@Ni、Al ₂ O ₃ @Cu、Cr ₂ O ₃ @Co等 |

收稿日期:2006-04-12

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50306008)

作者简介:程志鹏(1982-),男,博士生,nano301@126.com;杨毅(1973-),男,博士,副研究员,主要研究方向为微纳米复合材料的制备及其性能研究,通讯联系人,025-84315042,yyi301@126.com。

1.2 化学镀法

化学镀法^[6]是在没有外加电流的情况下,利用还原剂将溶液中的金属离子化学还原在具有催化活性的基体表面,使之形成金属镀层,因此,该法也被称为无电镀镀覆。起初,化学镀只是镀覆在块状或片状的材料表面,到了20世纪80年代中期,化学镀技术被借鉴到粉末的表面处理中,目前已有在粉末表面镀覆镍、铜、钴等的报道。该法操作方便,工艺简单,镀层厚度均匀且易于控制,外观良好。廖辉伟等^[7]以电子企业印刷电路板废液为原料,以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为保护剂、水合肼为还原剂在液相中还原制取了纳米铜粉;再用化学镀法在活化和敏化后的铜粉表面包覆一层银粉,得到包覆效果较好的核壳结构Cu@Ag双金属粉。该复合材料表面抗氧化性和导电性能接近单纯银粉,可作为银粉导电填料的替代材料。熊晓东等^[8]利用该法在活性铝粉表面包覆纯镍层制备出核壳结构Al@Ni双金属粉。该核壳结构Al@Ni复合材料在热喷涂材料、金属陶瓷复合材料、有机化工催化剂、高温合金的粉末成型材料、固体燃料等领域有着重要用途。

1.3 胶体粒子模板法

按照结晶学理论,均相成核的自由能要大于异相成核的自由能。因此只要条件控制得当,可以将胶体粒子作为成核和生长的中心,直接在芯核粒子表面沉积外壳层物质来获得核壳复合粒子。利用晶核生长理论发展起来的在胶体粒子表面定向沉积法,已成为一种应用非常广泛的制备核壳双金属复合粒子的方法。

核壳结构Au@Pt(Pt@Au)纳米粒子因催化性能优异而受到普遍关注^[9-10],另外,将Pt、Pd等贵金属制备成以其他金属颗粒为核的壳层,可显著提高贵金属的利用率。因此,以贵金属为壳层的核壳结构纳米颗粒的合成研究也引起了广泛关注。Henglein等^[11]以PtCl₄²⁻为前驱体、聚丙烯酸钠为保护剂,在Au胶粒上由氢气还原沉积Pt得到了一系列核壳结构Au@Pt纳米颗粒。Cao等^[12]在已制备的Au胶粒上由NH₂OH还原PtCl₆²⁻沉积Pt,并研究了沉积过程的动力学行为。结果发现,Pt沉积到Au核上是各向同性的,而且这个过程是受动力学控制的。Pt层的生长是受Pt前驱体浓度与Pt的摩尔质量和密度控制的。最近,Ah等^[13]用一种非常奇特的方法制备出核壳结构Pt@Au双金属粉,这种方法首先以制备出核壳结构Au@Pt为前提,由柠檬酸钠还原HAuCl₄溶液制备出粒径约15 nm的Au胶体,然后

在剧烈搅拌下将制备的Au胶体加入到老化2天的H₂PtCl₆水溶液中,利用抗坏血酸还原实现Pt在Au表面的沉积,制备出核壳结构Au@Pt双金属粒子;然后将其用激光照射,激光光子能量会使得Au表面的纳米Pt熔化,在Au颗粒表面铺展形成光滑的Pt层。因为Au的熔点比Pt低,进一步激光照射会造成芯核Au的熔化并溢出,反包覆在Pt的表面形成核壳结构Pt@Au。

Au、Ag纳米溶胶在表面增强拉曼光谱(SERS)中被广泛使用^[14]。在许多研究中发现,Ag溶胶与Au溶胶相比有很高的SERS增强因子,但在制备过程中难以控制Ag纳米粒子的形状和尺寸,因此,在很大程度上限制了SERS效应的定量研究^[15]。而Au纳米粒子却比较容易制备成单分散的各种尺寸的溶胶,因此,已经有一些研究工作开始在制备好的Au纳米粒子表面沉积Ag而获得复合纳米粒子。Selvakannan等^[16]利用NaBH₄还原HAuCl₄的水溶液制备出Au胶体,然后在体系中加入酪氨酸得到改性的Au,加热分解掉体系中过量的NaBH₄,并通过半透膜和大量的蒸馏水透析除去过量的酪氨酸,随后加入Ag₂SO₄和KOH溶液,煮沸,可制备出核壳结构Au@Ag双金属粉。Huang等^[17]在Au纳米棒上利用抗坏血酸还原Ag⁺沉积Ag,得到的是哑铃状的核壳结构Au@Ag,这是因为还原得到的Ag更容易沉积到Au纳米棒的(111)面(棒的两端),而非(110)面(棒的中间),从而导致了哑铃状的形成。另外值得注意的是,抗坏血酸的还原性随pH升高而逐渐增强,在pH较低的情况下是无法还原Ag⁺的。

1.4 多元醇还原法

自1985年Figlarz Michel^[18]首次报道用乙二醇还原法制备纳米金属粉以来,利用多元醇还原工艺制备纳米金属粉末已经取得了很大的进展,目前通过该法已制备出Cu、Ag、Pt等纳米粒子。具体工艺是:通过液相多元醇体系分散金属盐,一般常用的多元醇是乙二醇、三甘醇或四甘醇,然后升高温度使得能还原出金属原子,金属原子在体系中聚集,最终形成金属颗粒^[19]。反应速率一般根据反应液的温度来控制,液相多元醇在体系中即是溶剂也是还原剂,同时往往还是保护剂。多元醇还原法也可以用来制备核壳结构双金属粉。刘飏等^[20]采用多元醇还原工艺和自组装技术,经过表面反应和液相成核、生长,实现了纳米Co粉在微米Fe颗粒表面的还原和自组装,制备了一种具有核壳结构的复合磁性微球。用该法制备的核壳结构Fe@Co复合材料表面包覆

致密,可以作为微波吸收剂,从而改善了传统羰基铁粉易氧化、耐酸碱性能差、介电常数较大和低频段吸收性能差等缺点。另外,用多元醇同时还还原溶液中的多种金属离子,是一种很好的制备金属合金的方法,如制备 $\text{FePt}^{[21]}$ 、 $\text{PtSn}^{[22]}$ 等合金。

1.5 共沉积法

在含有 2 种或多种金属离子的溶液中加入强还原剂,由于金属离子的还原电位不同,使得溶液中金属离子将以不同的顺序被还原出来,后还原出来的金属颗粒便以先还原出来的颗粒为结晶芯核,而形成核壳结构的复合粉。该法工艺和设备非常简单,经济合算。但是需要严格控制体系反应温度、金属离子浓度、还原剂的种类及其用量,并且反应速度过快容易制得单纯的二元金属混合粉。

超细 Cu 粉和 Ag 粉由于其自身特性已被人们广泛应用于导电胶、导电涂料、电极材料及抗菌材料中。但是 Cu 粉、Ag 粉都有一定的缺点:超细 Cu 粉很容易被氧化,容易产生电迁移现象;超细 Ag 粉的成本又很高。因此将 Cu 粉、Ag 粉结合起来制成核壳结构 Cu@Ag 双金属粉,则在很大程度上克服了 Cu 粉的缺点,又降低了 Ag 粉的成本。吴秀华等^[23]用 PVP 作保护剂,用水合肼先后还原溶液中的 Cu^{2+} 和 Ag^+ ,制备出核壳结构 Cu@Ag 复合材料。

Cho 等^[24]利用微乳液法在十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、正丁醇、正辛烷和水组成的反胶束体系中,用 NaBH_4 作为还原剂先后连续还原 FeSO_4 和 HAuCl_4 ,在反胶束体系内先生成 Fe 核,由于过量的 NaBH_4 的存在,Au 在 Fe 外层被还原,生成核壳结构 Fe@Au 复合纳米粒子。

1.6 置换法

置换还原法即将还原性强的金属粉末加入到氧化性较强的金属盐溶液中,金属粉将金属离子置换成金属颗粒沉积在金属粉表面形成复合粒子。置换法具有工艺简单、反应速度快、成本低廉等优点,是一种优异的制备核壳双金属材料的方法。但是该法制备双金属材料的种类比较少,一般仅局限于强氧化性金属包覆强还原性金属的制备。

牟国俊等^[25]采用置换法制备出粒径在 50~100 nm 的颗粒状核壳结构 Cu@Sn 双金属粉。由于 Cu^{2+}/Cu 的标准电极电位是 0.337 V,而 Sn^{2+}/Sn 的只有 -0.136V,因此从电极电位上看,铜是不可能将活泼的锡置换出来的。该文献报道在含有 Sn^{2+} 的溶液中加入铜的特种配位剂——硫脲,其与 Cu^{2+} 形成稳定的配合物,使 Cu^{2+}/Cu 电对的电极电位大幅

度向负值移动,增强了铜的还原性,从而能够置换出 Sn^{2+} 。

高保娇等^[26]对用铜置换银氨络合离子制备核壳结构 Cu@Ag 双金属粉的过程进行了详细研究。研究发现,Cu 粉首先部分溶解生成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$,微细 Cu 粉具有很高的表面吉布斯自由能,因此在其表面发生了竞争吸附,且微细 Cu 粉优先吸附铜氨络合离子,排斥银氨络合离子与 Cu 粉的接触,从而阻碍 Ag 在其表面沉积,最终得到点缀型核壳结构 Cu@Ag 双金属粉末。

金属 Al 粉作为固体燃料广泛应用于复合固体推进剂中,可以有效提高推进剂的能量。但是 Al 粉尤其是纳米 Al 粉^[27]对氧有很强的亲和力。未经过有效保护而直接暴露在空气中的粒径为 30 nm 的 Al 粉中 Al_2O_3 的含量会占到 Al 粉的一半,这对于提高 Al 粉的能量而言是非常不利的。最近 Foley 等^[28]研究了在惰性气体保护下,以钛作为催化剂,通过热分解铝烷溶液的方法首先制备出粒径 50~500 nm 的未被钝化的 Al 粉。随后利用制备出来的纳米 Al 粉分别置换二甲氧基乙烷溶液中的 Pt^{2+} 、 Ag^{2+} 、 Au^{2+} 和 Ni^{2+} 离子,制备得到了核壳结构 Al@Pt、Al@Ag、Al@Au 与 Al@Ni 双金属粉。研究表明,金属层的包覆可有效阻止 Al 粉的氧化,并能提高 Al 粉的点火性能和改善 Al 粉的燃烧行为。

笔者所在课题组对铝粉的表面保护也开展了相关的研究。应用置换法制备出了以微米 Al 粉为核、以纳米 Cu 粉为壳的 Al@Cu 双金属复合粒子,核壳复合结构处理在很大程度上既能有效地保护芯核 Al 粉不被氧化,又能解决对高氯酸铵(AP)系固体火箭推进剂的热分解具有优异催化性能的纳米 Cu 粉在推进剂中的分散性问题,使得该复合材料在燃烧过程中既能释放出很高的能量,又具备良好的催化作用。

1.7 电化学法

电化学法是将待包覆的导电芯核作阴极,壳层金属作阳极,通电后溶液中镀层金属放电,并在阴极上析出而沉积在芯核表面形成金属包覆复合粉末。利用电化学法制备核壳结构双金属的报道并不多,值得一提的是,最近 Jin 等^[29]利用一种非常新颖的思路制备出了核壳结构 Au@Pt 双金属粉末,该法对于利用电化学法制备其他核壳结构双金属具有很好的借鉴作用。具体工艺流程是:首先将铟锡氧化物(ITO)电极于甲醇溶液中利用 3-氨丙基三甲氧基硅烷改性,使表面产生可以使 Au 颗粒组装的胺基端,

然后加入已制备好的 Au 颗粒中,这样可以将 Au 组装在改性过的铟锡氧化物电极表面。通过 CuSO_4 和 H_2SO_4 溶液中的欠电位沉积方法在 Au 颗粒表面沉积上单层 Cu 膜,然后转移到一定浓度的含 H_4ClO_4 的 K_2PtCl_4 溶液中,保持电极断路,表面的 Cu 颗粒与 K_2PtCl_4 发生置换反应,实现 Pt 在 Au 表面的沉积,制备出核壳结构 Au@Pt 纳米颗粒。

2 结语与展望

核壳结构双金属材料由于具有丰富的学术研究的内涵和潜在的应用价值,是今后研究的重要方向之一。本文中提及的制备核壳结构双金属材料的方法大多数还局限于实验室研究阶段,距离真正的工业化还有很长的路要走。为寻找制备材料成本低、过程简单、方便工业生产的制备方法,优化已有的制备方法并开发新的制备手段是今后研究的一个重要方向。目前,核壳结构双金属材料虽然已在电子、光学和催化等领域得到应用,但是仍处于初期发展阶段。为了充分发挥核壳结构双金属材料的优异性能,结合纳米金属材料自身的特点,不断开拓核壳结构双金属的应用领域也是一个值得研究的课题。

参考文献

- [1] Zhang H Z, Luo X H, Xu J, *et al.* Synthesis of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ core/shell nanocable arrays[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(39): 14866 - 14869.
- [2] Prakash A, McCormick A V, Zachariah M R. Tuning the reactivity of energetic nanoparticles by creation of a core-shell nanostructure[J]. *Nano Letters*, 2005, 5(7): 1357 - 1360.
- [3] Liz-Marzan L M, Giersig M, Mulvaney P. Synthesis of nanosized gold-silica core-shell particles[J]. *Langmuir*, 1996, 12(18): 4329 - 4335.
- [4] 刘志杰, 赵斌, 张宗涛, 等. 超细核壳铜-银双金属粉的制备[J]. *无机化学学报*, 1996, 12(1): 30 - 34.
- [5] 金永中, 吴卫. 热分解-还原法在制备金属包覆粉中的应用[J]. *稀有金属*, 2004, 28(1): 262 - 264.
- [6] 姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论及实践[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000.
- [7] 廖辉伟, 李翔, 彭汝芳, 等. 包覆型纳米铜-银双金属粉研究[J]. *无机化学学报*, 2003, 19(12): 1327 - 1330.
- [8] 熊晓东, 田彦文, 翟秀静, 等. 化学镀法制备镍包铝粉[J]. *中国有色金属学报*, 1996, 6(4): 39 - 42.
- [9] Angel P D, Dominguez J M, Angel G D, *et al.* Aggregation state of Pt-Au/C bimetallic catalysts prepared by surface redox reactions[J]. *Langmuir*, 2000, 16(18): 7210 - 7217.
- [10] Zhang J, Lima F H B, Shao M H, *et al.* Platinum monolayer on nonnoble metal-noble metal core-shell nanoparticle electrocatalysts for O_2 reduction[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(48): 22701 - 22704.
- [11] Henglein A. Preparation and optical absorption spectra of $\text{Au}_{\text{core}}\text{Pt}_{\text{shell}}$ and $\text{Pt}_{\text{core}}\text{Au}_{\text{shell}}$ colloidal nanoparticles in aqueous solution[J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104(10): 2201 - 2203.
- [12] Cao L Y, Tong L M, Diao P, *et al.* Kinetically controlled Pt deposition onto self-assembled Au colloids: Preparation of Au(Core)-Pt(Shell) nanoparticle assemblies[J]. *Chem Mater*, 2004, 16(17): 3239 - 3245.
- [13] Ah C S, Kim S J, Jang D J. Laser-induced mutual transposition of the core and the shell of a Au@Pt nanosphere[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(11): 5486 - 5489.
- [14] Hodak J H, Henglein A, Giersig M, *et al.* Laser-induced inter-diffusion in AuAg core-shell nanoparticles[J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104(49): 11708 - 11718.
- [15] 王连英, 纪小会, 袁航, 等. 一种乙肝病毒表面抗原和其单克隆抗体相互作用的 SERS 研究[J]. *化学学报*, 2002, 60(12): 2115 - 2119.
- [16] Selvakannan P R, Swami A, Srisathiyarayanan D, *et al.* Synthesis of aqueous Au core-Ag shell nanoparticles using tyrosine as a pH-dependent reducing agent and assembling phase-transferred silver nanoparticles at the air-water interface[J]. *Langmuir*, 2004, 20(18): 7825 - 7836.
- [17] Huang C C, Yang Z, Chang H T. Synthesis of dumbbell-shaped Au-Ag core-shell nanorods by seed-mediated growth under alkaline conditions[J]. *Langmuir*, 2004, 20(15): 6089 - 6092.
- [18] Universite Paris VII (Paris, FR). Process for the reduction of metallic compounds by polyols, and metallic powders obtained by this process: US, 4539041[P]. 1985 - 09 - 03.
- [19] Roychowdhury C, Matsumoto F, Mutolo P F, *et al.* Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity of PtBi nanoparticles prepared by the polyol process[J]. *Chem Mater*, 2005, 17(23): 5871 - 5876.
- [20] 刘彪, 官建国, 王琦, 等. 核壳型铁钴复合材料的制备及其微波吸收性能的研究[J]. *功能材料*, 2005, 36(1): 133 - 135.
- [21] Liu C, Wu X W, Klemmer T, *et al.* Polyol process synthesis of monodispersed FePt nanoparticles[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(20): 6121 - 6123.
- [22] Liu Z L, Guo B, Hong L, *et al.* Microwave heated polyol synthesis of carbon-supported PtSn nanoparticles for methanol electrooxidation[J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8: 83 - 90.
- [23] 吴秀华, 赵斌. 直接还原法制备超细铜银双金属粉及性能研究[J]. *无机化学学报*, 2002, 18(6): 597 - 601.
- [24] Cho S J, Shahin A M, Longy G J, *et al.* Magnetic and mossbauer spectral study of core/shell structured Fe/Au nanoparticles[J]. *Chem Mater*, 2006, 18(4): 960 - 967.
- [25] 牟国俊, 赵斌. 纳米核壳式铜-锡双金属的制备及性能研究[J]. *无机化学学报*, 2004, 20(9): 1055 - 1060.
- [26] 高保娇, 蒋红梅, 张忠兴. 用银氨溶液对微米级铜粉镀银反应机理的研究[J]. *无机化学学报*, 2000, 16(4): 669 - 673.
- [27] 杨毅, 李凤生, 刘宏英. 金属铝粉表面纳米膜包覆[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(5): 716 - 720.
- [28] Foley T J, Johnson C E, Higa K T. Inhibition of oxide formation on Aluminum nanoparticles by transition metal coating[J]. *Chem Mater*, 2005, 17(16): 4086 - 4091.
- [29] Jin Y D, Shen Y, Dong S J. Electrochemical design of ultrathin platinum m-coated Gold nanoparticle monolayer films as a novel nanostructured electrocatalyst for oxygen reduction[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(24): 8142 - 8147. ■