

光诱导转化法制备单晶 Ag 纳米三棱体和立方体*

刘恒权^{a,c}, 姚素薇^{a**}, 宋仁峰^b, 唐建军^c, 张卫国^a, 王宏智^a, 李荣先^c

(a. 天津大学化工学院杉山表面技术研究室, 天津 300072;

b. 鞍山钢铁集团公司, 鞍山矿业公司研究所, 鞍山 114001; c. 深圳清华大学研究院, 深圳 518057)

摘要: 分别以柠檬酸三钠(TSC)及 N-聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为稳定剂, 首先采用 KBH_4 化学还原法制得球形 Ag 纳米粒子溶胶(粒径 12~18 nm); 再将两种溶胶置于 500 W 卤钨灯下进行光诱导转化实验, 一定转化时间后, 球形 Ag 纳米粒子分别转化为单晶 Ag 纳米三棱体(边长 80~120 nm)和立方体(边长 90~200 nm). 利用透射电子显微镜(TEM)、电子衍射(ED)和紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)等手段对单晶 Ag 纳米三棱体和立方体进行了表征, 对光转化过程中 Ag 粒子由球形到三棱体和立方体的转变原因进行了初步的分析和探讨. 认为主要原因在于不同种类稳定剂在 Ag 的不同晶面吸附作用不同, 从而形成沿某一晶面取向生长的 Ag 单晶体.

关键词: 光诱导转化; 三棱体; 立方体; 单晶体

中图分类号: O614, O646 文献标识码: A

Preparation of Single-Crystal Ag Nanoprisms and Nanocubes by Photoinduced Conversion*

Liu Hengquan^{a,c}, Yao Suwei^{a**}, Song Renfeng^b,

Tang Jianjun^c, Zhang Weiguo^a, Wang Hongzhi^a, Li Rongxian^c

(a. Sugiyama Laboratory of Surface Technology, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072;

b. Institute of Anshan Mining Company, Anshan Iron and Steel Group Corporation, Anshan 114001;

c. Research Institute of Tsinghua in Shenzhen, Shenzhen 518057)

Abstract The preparation of Ag nanoparticles with the non-spherical shape has been conducted from aqueous solution by photoinduced conversion. Ag nanoprisms(80~120 nm) and nanocubes(90~200 nm) were respectively obtained in the presence of trisodium citrate (TSC) or polyvinyl pyrrolidone (PVP). These Ag nanoparticles were single-crystals. The results showed that Ag nanoprisms had a preferential growth direction along the Ag(111) axis and Ag nanocubes had a preferential growth direction along the Ag(100) axis. By means of characterization with TEM, ED and UV-Vis Spectra, the fundamental analyses and discussion about the changing causes of nanoparticles shape from spherical to non-spherical have been carried out in the photoinduced process.

Keywords Photoinduced conversion, Nanoprism, Nanocube, Single-crystal

1 引言

纳米粒子的热、光、电、磁、催化和敏感等特性与

粒子的尺寸、形状和晶型密切相关, 所以控制其尺寸、形状和晶型是纳米粒子制备的一个重要步骤, 也是调控粒子性质的一个重要手段^[1,2]. 相对于控制

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (50071039, 50271046), the United Institute of Nankai and Tianjin Universities, Founding Program of the Ministry of Education of China.

** Corresponding author, E-mail: gongzl@public.tpt.tj.cn Received 12 June 2003; in final form 23 June 2004.

粒子尺寸而言,控制粒子形状和晶型更加困难.这是由于粒子达到纳米尺度时,表面处于高能量,有强烈的相互团聚、长大倾向,容易形成多晶结构的球形粒子,以降低其表面能量.制备非球形纳米材料的方法主要包括两大类:一类是硬模板(如多孔氧化铝模板)法,即通过一定形状的模板控制粒子的生长方向,故纳米材料的形状及尺寸与模板形状密切相关^[3];另一类是稳定剂法,也称软模板(如棒状胶束)法^[4],即在合适的稳定剂存在条件下,通过化学还原、微乳液溶剂蒸发、超声电化学、电解、 γ 射线辐射和紫外光还原等手段,利用稳定剂控制粒子选择性生长的方法.迄今为止,采用稳定剂法已成功地制备了三角形 Ni 纳米粒子^[5]、六角形 ZnO 亚微米粒子^[6]、长方形 PbSe 纳米粒子^[7]、PbSe 纳米枝晶^[8]、Au 纳米棒^[9]、六边形 Au 纳米粒子^[10]、正方形 Pt 纳米粒子^[11]、Ag 纳米棒^[12,13]、Ag 纳米枝晶^[14-16]、Ag 纳米线^[14]和正方形 Ag 纳米粒子^[17]等,而采用光诱导转化方法制备非球形纳米粒子的研究并不多见.

本研究首次以卤钨灯为光源,采用柠檬酸三钠(TSC)为稳定剂,制备出单晶 Ag 纳米三棱体;在上述工作基础上,首次选择 N-聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为稳定剂,以卤钨灯为光源,成功地制备出单晶 Ag 纳米立方体;并用透射电子显微镜(TEM)、电子衍射(ED)研究了 Ag 纳米粒子的形状和晶体结构.

2 实 验

2.1 试剂与仪器

试剂:柠檬酸三钠($C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$), N-聚乙烯吡咯烷酮($[OC(CH_2)_3NCHCH_3]_n$),硝酸银($AgNO_3$),硼氢化钾(KBH_4),均为分析纯,实验用水采用二次蒸馏水.

仪器:光源采用 500 W 卤钨灯,工作波段为 250~2500 nm;JEM-100CXII 型透射电镜(日本电子公司);UV-1100 紫外/可见分光光度计(北京瑞利分析仪器有限公司).

2.2 单晶 Ag 纳米三棱体的制备

配制含 2.0 mmol/L TSC 和 0.1 mmol/L $AgNO_3$ 的水溶液,取 100 mL 加入烧杯中,在搅拌下加入 2 mL 的 KBH_4 水溶液(20 mmol/L),得到黄色球形 Ag 纳米粒子溶胶.将溶胶置于 500 W 卤钨灯下,保持卤钨灯与液面间距为 20 cm,进行光诱导转化实验,16 h 后,得到单晶 Ag 纳米三棱体.

2.3 单晶 Ag 纳米立方体的制备

称取 0.01 g PVP,加入到 100 mL $AgNO_3$ 水溶液(0.1 mmol/L)中,充分溶解后,加入 2 mL KBH_4 水溶液(20 mmol/L),得到浅黄色球形 Ag 纳米粒子溶胶.光诱导转化实验方法同前.光转化 110 h 后,得到部分单晶 Ag 纳米立方体.

3 结果与讨论

在 TSC 稳定剂存在下,化学还原的 Ag 纳米粒子溶胶呈黄色,粒子的 UV-Vis 吸收光谱如图 1 曲线 a 所示,最大吸收峰 λ_{max} 在 390 nm 处,显示出典型的球形 Ag 纳米粒子特征;TEM 测试表明,球形粒子直径为 12~18 nm.将球形 Ag 纳米粒子置于 500 W 卤钨灯下进行光诱导转化实验,随着光转化时间的增加,溶液颜色依次由黄色转变为绿色,灰色,蓝灰色,16 h 呈蓝色,此后颜色不再发生改变.溶液颜色的变化反映 Ag 纳米粒子的尺寸或形状发生了改变^[18].图 1 曲线 b 为光诱导转化 16 h 的 Ag 粒子的 UV-Vis 吸收光谱,在 $\lambda_{max} = 335$ nm 处出现弱的肩峰,600 nm 至近红外区出现宽范围的吸收平台,与文献^[19]中的三吸收峰($\lambda_{max} = 335, 420$ 和 670 nm)测试结果区别较大.

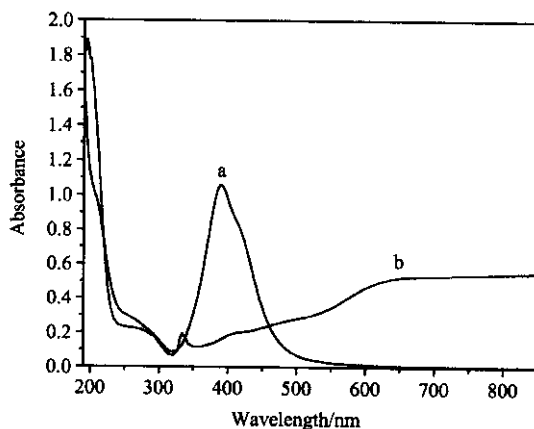


图 1 光诱导转化单晶 Ag 纳米三棱体过程中胶体溶液的紫外-可见吸收光谱图
a. 光照前, b. 光照 16 h.

Fig. 1 UV-Vis spectra of colloidal solution in the photoinduced conversion of single-crystal Ag nanoprisms (a) before irradiation (b) after 16 h of irradiation

图 2 为光电诱导转化 110 h 前后的 Ag 核子的 UV-Vis 吸收光谱.光照前后 λ_{max} 红移了 15 nm,吸光度减弱.

图 3 a 和 b 是 Ag 纳米三棱体的 TEM 照片,其

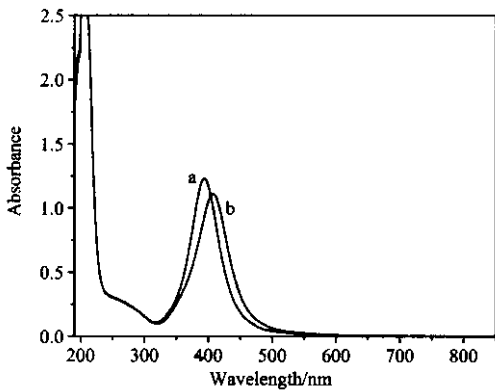


图 2 光诱导转化单晶 Ag 纳米立方体过程中胶体溶液的紫外-可见吸收光谱图
a. 光照前, b. 光照 110 h.

Fig. 2 UV-Vis spectra of colloid solution in the photoinduced conversion of single-crystal Ag nanocubes (a) before irradiation (b) after 110 hours of irradiation

边长约为 80~120 nm,同时还存在少量未被光转化的球形粒子. 单个 Ag 纳米三棱体的电子衍射图

(ED)如图 3c 所示,衍射斑点为六边形,表明光转化得到的 Ag 纳米三棱体为面心立方单晶体,晶体沿(111)面择优取向生长^[13];经计算其晶面间距为 1.44 Å.

Jin 等人以荧光灯为光源,采用 BSPP 和 TSC 两种稳定剂制备单晶 Ag 纳米三棱体^[19],本实验首次以卤钨灯为光源,仅采用 TSC 一种稳定剂,得到相同的结果.这说明,在光诱导转化过程中,TSC 稳定剂对控制单晶 Ag 纳米三棱体的形成起主要作用.由于本实验未加入 BSPP 稳定剂,这可能是造成 UV-Vis 吸收光谱与 Jin 等人测试结果不同的原因.单晶 Ag 纳米三棱体有着不同于球形粒子的光学特性,在非线性光学、表面增强拉曼基底和金属纳米粒子光散射探针等方面有着重要的应用前景^[19].

以 PVP 为稳定剂时,光转化 110 h 得到棕红色溶胶.溶液中出现 Ag 纳米立方体,如图 4 a 和 b 所示.图 4 是由图 3 经统计,其所占粒子总数百分比约为 18%,其它粒子均为球形.立方体粒子的边长在

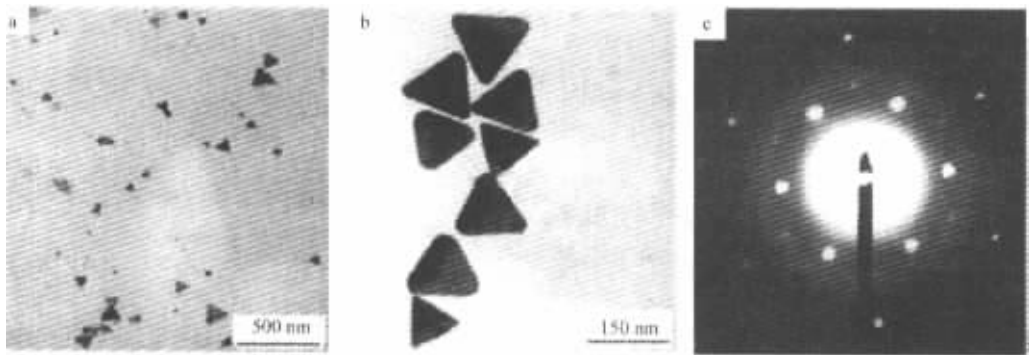


图 3 以 TSC 为稳定剂制备的单晶 Ag 纳米三棱体的 TEM 和 ED 照片

Fig. 3 TEM images and ED pattern of triangular single-crystal Ag nanoprisms in the presence of TSC
(a) low- and (b) high-magnification TEM images (c) corresponding ED pattern

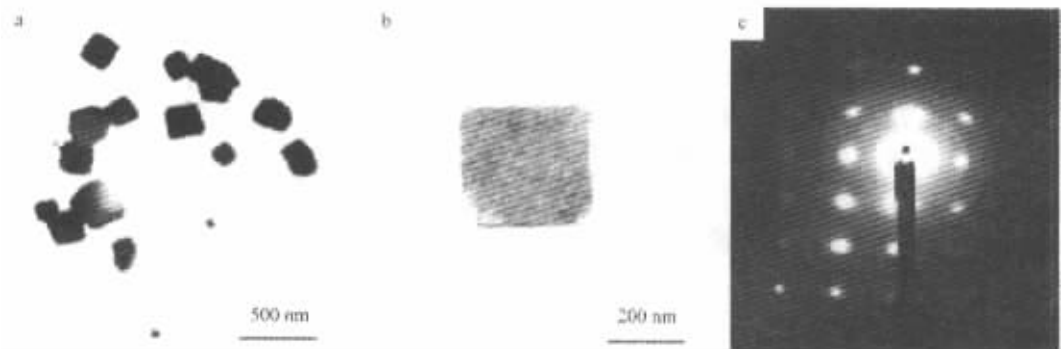


图 4 以 PVP 为稳定剂制备的单晶 Ag 纳米立方体的 TEM 和电子衍射照片

Fig. 4 TEM images and ED pattern of single-crystal Ag nanocubes in the presence of PVP
(a) low- and (b) high-magnification TEM images (c) corresponding ED pattern

90~200 nm,立方体粒子的大小可以通过调整光诱导转化时间进行控制.单个 Ag 纳米立方体电子衍射图(ED)呈四方形衍射斑点,见图 4c,表明单晶 Ag 纳米正方体沿(100)面择优取向生长^[17];经计算其晶面间距为 4.086 Å.未见采用 PVP 为稳定剂光诱导转化方法制备单晶 Ag 纳米立方体的报道.对比光转化前后 Ag 粒子的 UV-vis 吸收光谱(图 2 曲线 a、曲线 b)发现, λ_{\max} 由 395 nm 红移至 410 nm 处,吸光度略有降低.这与形成部分正方形 Ag 纳米粒子的 TEM 测试结果相吻合,而光谱吸收曲线变化不如单晶 Ag 纳米三棱体明显的原因,在于溶液中单晶 Ag 纳米立方体所占比例偏低.

目前,光诱导转化的机理还不完全清楚,其可能的作用机理分析如下:球形 Ag 纳米粒子在光能的诱导作用下,发生熔化和再结晶过程,由于稳定剂在 Ag 的不同晶面吸附作用不同,造成各晶面生长速度的差异,从而形成沿某一晶面取向生长的 Ag 单晶体.TSC 稳定剂在 Ag(111)面优先发生吸附,光转化可以得到沿(111)面取向生长的单晶 Ag 纳米三棱体,而 PVP 稳定剂在 Ag(100)面优先发生吸附,光还原可以得到沿(100)面取向生长的单晶 Ag 纳米立方体^[20,21].由于 Ag(100)晶面不如 Ag(111)晶面稳定^[5],相对制备单晶 Ag 纳米三棱体而言,获得单晶 Ag 纳米立方体更加困难,这也是导致本实验制备单晶 Ag 纳米立方体比例低于单晶 Ag 纳米三棱体主要原因.

4 结 论

1. 以 TSC 为稳定剂,卤钨灯为光源,将球形 Ag 纳米粒子光诱导转化 16 h 可以得到单晶 Ag 纳米三棱体;以 PVP 为稳定剂时,光诱导转化 110 h 可以得到单晶 Ag 纳米立方体.

2. 与球形 Ag 纳米粒子溶胶相比较,Ag 纳米三棱体和立方体胶体溶液的 UV-Vis 吸收曲线形状、峰形、峰位以及胶体颜色等明显不同,充分表明 Ag 纳米三棱体和立方体有着异常的光学特性.

3. 初步分析后认为,Ag 纳米三棱体和立方体形成的主要原因在于不同种类稳定剂在 Ag 的不同晶面吸附作用不同,从而形成沿某一晶面取向生长的 Ag 单晶体.

参 考 文 献

[1] Si Minzhen (司民真), Wu Rongguo (武荣国), Zhang

Pengxiang (张鹏翔). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 465

- [2] Hu Huifang (胡慧芳), Li Yibing (李义兵), He Hongbo (何红波), Barojas E B, Papaconstantopoulos D A. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 293
- [3] Han W Q, Fan S S, Li Q Q, Hu Y D. *Science*, 1997, **277**: 1287
- [4] Murphy C J. *Science*, 2002, **298**: 2139
- [5] Bradley J S, Tesche B, Busser W, Maase M, Reetz M T. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**: 4631
- [6] Wang Xiaojuan (王晓娟), Zhang Xianxi (张宪玺), Ma Changqin (马长勤), Zhang Jianhua (张建华), Zhu Qingzeng (朱庆增), Jiang Jianzhuang (姜建壮). *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 2003, **19**: 29
- [7] Zhu J J, Wang H, Xu S, Chen H Y. *Langmuir*, 2002, **18**: 3306
- [8] Jiang Liping (姜立萍), Zhang Jianrong (张剑荣), Wang Jun (王骏), Zhu Junjie (朱俊杰). *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 2002, **18**: 1161
- [9] Qi Hang (齐航), Zhu Tao (朱涛), Liu Zhongfan (刘忠范). *Acta Phys. Chim. Sin.* (物理化学学报), 2000, **16**: 956
- [10] Zhou Y, Wang C Y, Chen Z Y. *Chem. Mater.*, 1999, **11**: 2310
- [11] Zhao S Y, Chen S H, Xu S, Wang S Y, Li D G, Ma H Y. *Langmuir*, 2002, **18**: 3315
- [12] Zhu J J, Liao X H, Zhao X N, Chen H Y. *Mater. Lett.*, 2001, **49**: 91
- [13] Zhou Y, Yu S H, Wang C Y, Li X G, Zhu Y R, Chen Z Y. *Adv. Mater.*, 1999, **11**: 850
- [14] Zhu J J, Liao X H, Chen H Y. *Mater. Res. Bull.*, 2001, **36**: 1687
- [15] Zhu J J, Qiu Z Q, Wang H, Zhang J Z, Zhu J M, Chen Z Q. *Inorg. Chem. Commun.*, 2002, **5**: 242
- [16] Yao Suwei (姚素薇), Ban Chunmei (班春梅), Liu Hengquan (刘恒权), Yu Bitao (余碧涛), Zhang Weiguo (张卫国). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**: 148
- [17] Sun Y G, Xia Y N. *Science*, 2002, **298**: 2176
- [18] Mayer A, Antonietti M. *Colloid Polym. Sci.*, 1998, **276**: 769
- [19] Jin Y C, Cao Y W, Mirkin C A, Kelly K L, Schatz G C, Zheng J G. *Science*, 2001, **294**: 1901
- [20] Petroski J M, Wang Z L, Green T C, El-Sayed M A. *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**: 3318
- [21] Yu Yingtao (于迎涛), Xu Baiqing (徐柏庆). *Chin. Sci. Bull.* (科学通报), 2003, **18**: 1920