

边长为微米级的银纳米片的简易合成与形成机理

段君元 章桥新 王一龙 官建国*

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 用低温(60 °C)溶剂热法,以 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)为主还原剂和溶剂,以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为辅助还原剂和晶面生长控制剂,以硝酸银为前驱物,大量制备了高纯度的、边长为微米级、宽厚比 ≥ 10 的单晶银纳米片.采用粉末X射线衍射(PXRD)、场发射扫描电镜(FE-SEM)、透射电子显微镜(TEM)等表征和分析了合成产物的成分、形貌和结构.结果表明,合成的银纳米片为面心立方单晶,边长为1–4 μm ,厚度为50–100 nm.考察了不同溶剂对银纳米结构的影响,并提出了大尺寸的银纳米片的形成机理.本文为调控单晶银纳米片的边长和宽厚比提供了一种新的可靠的动力学方法,制备的长边长、大宽厚比的单晶银纳米片在聚合物基导电复合材料和电磁屏蔽材料方面有潜在的重要应用.

关键词: 纳米晶; *N,N*-二甲基甲酰胺; 聚乙烯吡咯烷酮; 银纳米片; 导电复合材料
中图分类号: O642

Facile Synthesis and Formation Mechanism of Silver Nanoplates with Edge Lengths of Several Micrometers

DUAN Jun-Yuan ZHANG Qiao-Xin WANG Yi-Long GUAN Jian-Guo*

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China)

Abstract: We developed a low temperature solvothermal approach to synthesize single crystal silver nanoplates with edge lengths of 1–4 μm , thicknesses of 50–100 nm and aspect ratios ≥ 10 in a large-scale. In this solvothermal approach, *N,N*-dimethylformamide (DMF) was used as a main reducing agent and as a solvent, polyvinylpyrrolidone (PVP) was used as a supplementary reducing agent and capping agent, and silver nitrates were used as precursors. The as-obtained silver products of high-purity were characterized by powder X-ray diffraction (PXRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and transmission electron microscopy (TEM). We investigated the impact of different solvents on the morphologies of these silver nanostructures and proposed a possible growth mechanism for the as-synthesized silver nanoplates with large edge lengths and high aspect ratios. The current work provides a new reliable kinetic approach to tune the edge lengths and aspect ratios of silver nanoplates. The as-obtained silver nanoplates with large edge lengths and high aspect ratios have potential important application in polymer-based conductive composites and electromagnetic shielding materials.

Key Words: Nanocrystal; *N,N*-dimethylformamide; Polyvinylpyrrolidone; Silver nanoplates; Conductive composite

在所有的金属中,银有最好的电导率和热导率. 作为一种极端的各向异性纳米结构^[1–4],银纳米片一

Received: March 2, 2009; Revised: April 14, 2009; Published on Web: May 11, 2009.

*Corresponding author. Email: guanjq@whut.edu.cn; Tel: +86-27-87218832.

The project was supported by the National Defense Fundamental Scientific Research Project, China (A1420080185), National High-Tech Research and Development Program of China (863) (2006AA03Z461), and Young Teacher Grant from Fok Ying Tung Education Foundation, China (101049). 国防基础科研项目(A1420080185), 国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA03Z461)和霍英东青年教师基金项目(101049)资助

方面具有特殊的形状和尺寸依赖性的局域表面等离子体共振(LSPR)等物理性质,在光电子^[5]、生物和化学传感^[6]等方面有重要应用;另一方面,银纳米片具有较好的流动性,较大的比表面积,颗粒间易形成面接触或线接触,接触面大,比表面能较低,抗氧化性好,挠度范围较宽和抗折裂伸张特性好等特点,作为导电填料在柔性导电聚合物基复合材料中也有重要应用^[7-10].近年来,人们发展了一系列合成银纳米片的方法^[11],主要有:光或热诱导转化法^[12,13]和直接化学还原法^[14-19].但是目前国内外合成的银纳米片的大小(横向尺寸,边长)大多在100 nm左右,宽厚比(边长和厚度之比) ≤ 6 ;而很少有文献报道边长为微米级($\geq 1 \mu\text{m}$)的银纳米片^[20,21].

本文采用简单的低温(60 °C)溶剂热法,以 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和硝酸银为原料,通过 DMF 和 PVP 共同还原硝酸银,采用 PVP 控制晶面的生长,大量制备了边长为微米尺度的银纳米片.同时在考察溶剂对 Ag 纳米结构影响的基础上,提出了大尺寸的银纳米片的形成机理.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

所用仪器为粉末 X 射线衍射(PXRD)(D/Max-RB, 日本 Rigaku 公司), S-4800 场发射扫描电镜(Hitachi S-4800, 日本日立公司),透射电子显微镜(FEI TECNAI G20, 荷兰飞利浦公司). 二甲基甲酰胺(分析纯, 99.5%, 上海试剂一厂), 乙二胺(EDA, 分析纯, 99.0%, 国药集团化学试剂有限公司), AgNO_3 (分析纯, 99.8%, 上海化学试剂有限公司), 聚乙烯吡咯烷酮(PVP K30, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 实验用水为去离子水($10 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$).

1.2 实验过程

将0.12 g AgNO_3 加入到20 mL含 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PVP的DMF溶液中(以PVP的重复单元来计算),磁力搅拌10 min后,转移到25 mL的反应釜中,密封,置于60 °C的烘箱中反应24 h,自然冷却到室温.反应完毕后得到银白色沉淀,以 $3500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心20 min,并用去离子水洗涤,如此重复离心、洗涤5次,60 °C真空干燥12 h,得到边长为微米级的银纳米片样品.作为对比试验,用水或乙二胺替代溶剂 DMF,重复上述实验制备不同形貌和尺寸的银纳米结构.

2 结果与讨论

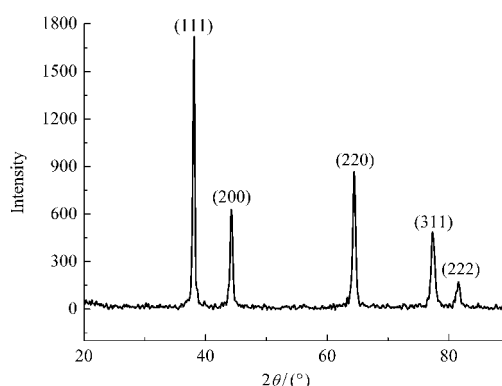


图1 制备的银纳米片的 X 射线衍射图

Fig.1 XRD pattern of the as-synthesized silver nanoplates

图1为所得产物的X射线衍射图.由图可见,产物为面心立方银.通过衍射图计算晶格常数为0.40856 nm,这和标准值相当接近($a=0.40869 \text{ nm}$, JCPDS Card File No. 040783).XRD图中没有发现其他杂相衍射峰,说明在该合成条件下得到的银为纯相.

图2(a, b)为合成产物的场发射扫描电镜(FE-SEM)照片.由图可见,产物的形貌有六边形和三角形,但均为片状,没有其他结构.片的上下表面均光滑平整,边长约为1–4 μm ,厚度约为50–100 nm,宽厚比 ≥ 10 .图2(c)为单个银纳米片的TEM图,从图2(c)中可以看出,得到的银纳米片的边缘是凹凸不平的.图2(d)是用垂直纳米片平面的电子束照射单个银纳米片得到的选区电子衍射(SAED)图.由图可见,SAED图是由明显的衍射斑点组成的,这说明得到的是单晶银纳米片.分析表明SAED图中框有三角形、平行四边形、正方形的衍射斑点分别对应银纳米片的 $\{220\}$ 、 $\{422\}$ 、 $1/3\{422\}$ 晶面族,这说明垂直该纳米片的方向为 $[111]$ 方向.

从以上表征结果中可以看出,以DMF为溶剂,用低温(60 °C)溶剂热法能大量制备高纯度的、边长为微米级的单晶银纳米片.这与以前文献^[11-19]中合成的单晶银纳米片的边长(横向尺寸)大多在100 nm左右有明显不同.Zhang 研究组^[20]曾报道在160 °C的水热条件下,用双甘氨酸作为晶面选择性吸附剂和还原剂制备了边长 $>100 \text{ nm}$ 的银纳米片.他们指出用该法制备的Ag纳米结构对双甘氨酸的用量和温度均非常敏感,当温度降低到130 °C时就不能实现Ag纳米片的各向异性生长.另外,Qi 研究组^[20]曾报道在20 °C下,通过抗坏血酸还原硝酸银,阴离子右旋糖苷来控制生长合成了银微米片,但该种方法

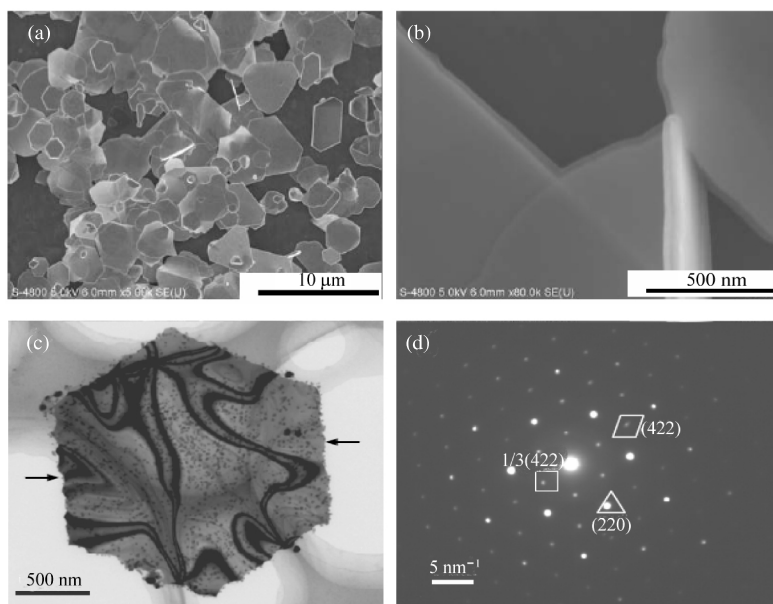


图2 制备的银纳米片的 FE-SEM 图(a, b), 单个银纳米片的 TEM 图(c)和电子束垂直入射单个纳米片平面的选区电子衍射图(d)

Fig.2 FE-SEM (a, b) and TEM (c) images of the as-synthesized silver nanoplates and the selected-area electronic diffraction pattern taken by the electron beams perpendicular to the flat faces of a single silver nanoplate (d)

得到的银微米片表面粗糙并有孔状结构. 这说明本文的方法具有制备温度低, 得到的 Ag 纳米片具有尺寸大, 表面缺陷少, 而且光滑平整等特点. 由于增加 Ag 纳米片的尺寸会提高其导电性和抗氧化性以及熔点^[22], 因此本文合成的这种边长为微米尺度的银纳米片是制备高性能导电涂料和电磁屏蔽涂料的理想填料^[10], 在导电、导热和电磁屏蔽方面将会有重要应用^[9,23].

为了阐明这种大尺寸的银纳米片(如图 2 所示)的形成机理, 我们改变溶剂的种类做了对比试验. 图 3 是用水或乙二胺替代溶剂 DMF 得到的产物的 FE-SEM 照片. 可见, 当溶剂为水时, 产物主要是边长为 250 nm 的三角形纳米片; 当溶剂为乙二胺时, 产物主要为形貌不规则的、微米级的多面体粒子. 这

说明溶剂对银纳米片结构有很大的影响.

聚乙烯吡咯烷酮的末端有两个—OH 基团, 是弱还原剂^[18], 能缓慢还原出 Ag 原子, 同时 PVP 是一种盖帽剂(capping agent), 由于含有大量酰氨基, 很容易在 Ag 纳米结构的{111}面上发生分子吸附^[15,24-26], 从而抑制{111}面的生长, 形成三角形或六边形的 Ag 纳米片. 图 3(a)在水为溶剂时得到的 Ag 纳米片就是这种情况, PVP 在反应过程中同时起还原剂和晶面生长控制剂的作用^[18]. 而当溶剂换成乙二胺时, 由于乙二胺的氨基(—NH₂)有较强的还原性^[27], Ag⁺的氧化性很强, 因而 Ag⁺极易被还原, 形成 Ag 晶核和原子束. 此时由于还原反应速率非常快, PVP 还来不及吸附在 Ag 核或原子束的{111}晶面上以控制[111]的生长, 从而使得各向同性生长优于各向异性

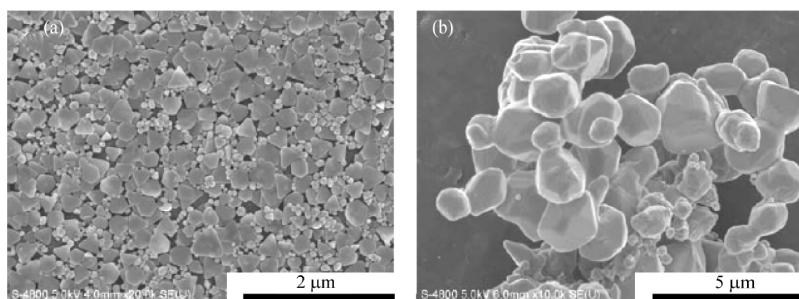


图3 以水(a)和乙二胺(b)作溶剂获得的产物的 FE-SEM 照片

Fig.3 FE-SEM images of the products obtained by using water (a) and ethylenediamine (b) as solvents

生长,并通过 Ostwald 熟化生长过程^[29]迅速长成了形状不规则的微米级的银多面体颗粒(图 3(b)).当溶剂为 DMF 时,首先 DMF 中酰氨基^[14]和 PVP 中端羟基^[18]会共同还原银离子形成银核.此时,尽管 DMF 中酰氨基的还原性^[29]较 PVP 中端羟基的还原性强,但比乙二胺中氨基的还原性弱得多,因而银离子的还原速率并不是很快,PVP 分子仍来得及吸附在纳米 Ag 的{111}晶面上,抑制[111]方向的生长,从而使得 Ag 原子主要沿着{111}侧面方向(图 2(c)箭头所示)生长形成银纳米片.在这种情况下,DMF 中酰氨基对 Ag⁺较强的还原能力能加快银原子在{111}侧面方向上的选择性生长速率是提高最终形成的银纳米片的横向尺寸的主要原因.另外,也不排除 DMF 作为溶剂能影响 PVP 在纳米 Ag 的{111}晶面上的选择性吸附,从而更有利于银原子在{111}侧面方向上的选择性生长,增大银纳米片的尺寸.这说明以 DMF 作为还原剂和溶剂能有效控制 Ag 原子的生成速率和 PVP 分子在 Ag{111}面上的选择性吸附效应(或模板效应),是制备出宽厚比大的 Ag 纳米片的关键.

3 结论

用简单的低温(60 °C)溶剂热法,以 DMF 为主还原剂和溶剂,PVP 为辅还原剂和盖帽剂,制备了纯度高,表面光滑,厚度均一,边长为微米尺度,宽厚比 ≥ 10 的单晶银纳米片.结果表明溶剂种类对产物形貌有重要的影响.以 DMF 作为还原剂和溶剂能有效控制 Ag 原子的生成速率和 PVP 分子在 Ag{111}面上的选择性吸附效应(或模板效应),是制备出横向尺寸与厚度比大的,边长为微米尺度的 Ag 纳米片的关键.本文的研究结果提供了一种新颖的调控银纳米片尺寸的动力学方法,合成的银纳米片在柔性导电聚合物基复合材料和电磁屏蔽材料中将会有重要应用.

References

- Jin, R. C.; Cao, Y. C.; Hao, E. C.; Metraux, G. S.; Schatz, G. C.; Mirkin, C. A. *Nature*, **2003**, *425*: 487
- Murphy, C. J.; San, T. K.; Gole, A. M.; Orendorff, C. J.; Gao, J. X.; Gou, L.; Hunyadi, S. E.; Li, T. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*: 13857
- Cao, Z. W.; Fu, H. B.; Kang, L. T.; Huang, L. W.; Zhai, T. Y.; Ma, Y.; Yao, J. N. *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*: 673
- El-Sayed, M. A. *Accounts Chem. Res.*, **2001**, *34*: 257
- Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*: 668
- Murphy, C. J.; Gole, A. M.; Hunyadi, S. E.; Stone, J. W.; Sisco, P. N.; Alkilany, A.; Kinard, B. E.; Hankins, P. *Chem. Commun.*, **2008**: 544
- Tan, F. T.; Qiao, X. L.; Chen, J. G. *Materials Review*, **2006**, *20*: 102 [谈发堂, 乔学亮, 陈建国. 材料导报, **2006**, *20*: 102]
- Jiang, W. Y.; Zhang, C. F.; Zhang, Y. L. *Materials Research and Application*, **2008**, *2*: 181 [蒋伟燕, 张传福, 张银亮. 材料研究与应用, **2008**, *2*: 181]
- Li, R. B.; Bin, W.; Xiao, A. Y. Conductive coating formulations with low silver content. In: Master, R. N.; Morrison, G. Ed. *Electronic components and technology conference. 57th Electronic Components and Technology Conference*, New York: IEEE, 2007: 494-500
- Yu, C. Q.; Tian, M. J.; Jiang, X. F.; Jiang, Y.; Hu, D. W. *Electrical Engineering Alloy*, **2004**, *2*: 15
- Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzan, L. M. *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*: 1724
- Jin, R. C.; Cao, Y. W.; Mirkin, C. A.; Kelly, K. L.; Schatz, G. C.; Zheng, J. G. *Science*, **2001**, *294*: 1901
- Sun, Y. G.; Mayers, B.; Xia, Y. N. *Nano Lett.*, **2003**, *3*: 675
- Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzan, L. M. *Nano Lett.*, **2002**, *2*: 903
- Chen, S. H.; Carroll, D. L. *Nano Lett.*, **2002**, *2*: 1003
- Lofton, C.; Sigmund, W. *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, *15*: 1197
- Xiong, Y. J.; Siekkinen, A. R.; Wang, J. G.; Yin, Y. D.; Kim, M. J.; Xia, Y. N. *J. Mater. Chem.*, **2007**, *17*: 2600
- Washio, I.; Xiong, Y. J.; Yin, Y. D.; Xia, Y. N. *Adv. Mater.*, **2006**, *18*: 1745
- Wu, H. F.; Ma, Y. Y.; Xie, Z. X. *Chinese Science Bulletin*, **2007**, *52*: 2217 [武慧芳, 马艳芸, 谢兆雄. 科学通报, **2007**, *52*: 2217]
- Yang, J. H.; Qi, L. M.; Zhang, H. B.; Ma, J. M.; Chen, H. M. *Cryst. Growth Des.*, **2004**, *4*: 1371
- Yang, J. H.; Lu, L. H.; Wang, H. S.; Shi, W. D.; Zhang, H. J. *Cryst. Growth Des.*, **2006**, *6*: 2155
- Zhu, C. Y. Master Dissertation. Beijing: Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, 2008 [朱纯阳. 硕士学位论文. 北京: 中国科学院研究生院, 2008]
- Jin, B. J.; Zhu, X. Y.; Guo, Z. C. *Electronic Components & Materials*, **2006**, *25*: 62
- Xiong, Y. J.; Washio, I.; Chen, J. Y.; Cai, H. G.; Li, Z. Y.; Xia, Y. N. *Langmuir*, **2006**, *22*: 8563
- Sun, Y. G.; Mayers, B.; Herricks, T.; Xia, Y. N. *Nano Lett.*, **2003**, *3*: 955
- Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzan, L. M. *Langmuir*, **2002**, *18*: 2888
- Wyrwalski, F.; Lamonier, J. F.; Perez-Zurita, M. J.; Siffert, S.; Aboukais, A. *Catal. Lett.*, **2006**, *108*: 87
- Redmond, P. L.; Hallock, A. J.; Brus, L. E. *Nano Lett.*, **2005**, *5*: 131
- Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzan, L. M. Reduction of silver nanoparticles in DMF: formation of monolayers and stable colloids. The 1st IUPAC Workshop on Advanced Material (WAMI), Int. Union Pure Applied Chemistry, Hong Kong, China, 1999: 83-90