

# 银纳米片的室温合成及其生长机理

武慧芳 马艳芸 谢兆雄\*

(厦门大学化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005. \* 联系人, E-mail: zxxie@xmu.edu.cn)

**摘要** 以硝酸银、氨水和聚乙烯吡咯啉酮(PVP)为原料, 在室温条件下采用溶液法合成了银纳米片, 根据扫描电子显微镜和高倍透射电子显微镜对样品进行分析的结果, 提出银纳米片中大量层错是形成纳米片的关键.

**关键词** 银 纳米片 层错

银是一种重要的贵金属材料, 它在微电子、光电子、催化、信息存储、医药能源和磁性器件等方面具有重要用途<sup>[1]</sup>. 目前制备银纳米材料的方法主要有: 化学沉淀法<sup>[2,3]</sup>, 辐射还原法<sup>[4,5]</sup>, 电化学沉积法<sup>[6,7]</sup>, 模板法<sup>[8,9]</sup>. 由于银纳米颗粒的性质与形貌和尺寸有关, 所以银纳米片也是研究的热点之一. 目前, 银纳米片的制备方法有: 光诱导转化法<sup>[10]</sup>、热转化法<sup>[11]</sup>、模板法<sup>[12]</sup>和溶液法<sup>[13-15]</sup>等; 其中光诱导转化法、热转化法和模板法操作比较复杂, 产率较低; 溶液法产量高、成本低, 是备受关注的方法. 如最近 Xia 研究小组<sup>[14,15]</sup>在控温的条件下, 采用聚乙烯吡咯啉酮(PVP)直接还原硝酸银制备出了银纳米片; 本文在室温条件下, 以聚乙烯吡咯啉酮、硝酸银和氨水为原料, 合成了大量的银纳米片, 并在高分辨电子显微镜表征和分析的基础上提出室温条件下银纳米片的生长机理.

## 1 实验

将 5 mL 0.1 mol/L  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  加入到 2.5 mL 0.1 mol/L 的硝酸银中, 搅拌 5 min, 形成银氨溶液, 再将 5 mL 0.5 mol/L 的 PVP 加入到银氨溶液中, 搅拌 5 min, 随着搅拌的进行出现了淡蓝色浑浊, 表明在 PVP 的还原下已经有银颗粒生成, 然后在室温下静置 12 h, 将产物离心、洗涤, 以待表征. X 射线衍射实验是在 PANalytical X'Pert PRO X 射线衍射仪上进行的, 采用  $\text{Cu K}\alpha$  射线; 扫描电子显微镜是 LEO 1530 型热场发射扫描电子显微镜, 工作电压为 20 kV; 透射电子显微镜观察在 FEI Tecnai F30 场发射透射电子显微镜上进行.

## 2 结果与讨论

图 1 为室温下所制备的银纳米样品的扫描电子显微镜(SEM)图片, 从图中可以看出产物的形貌为片状, 大小约为 200 nm, 厚度约 20~40 nm. 产物的 X 射线衍射(XRD)分析(图 1(b))表明产物为金属银, 没有

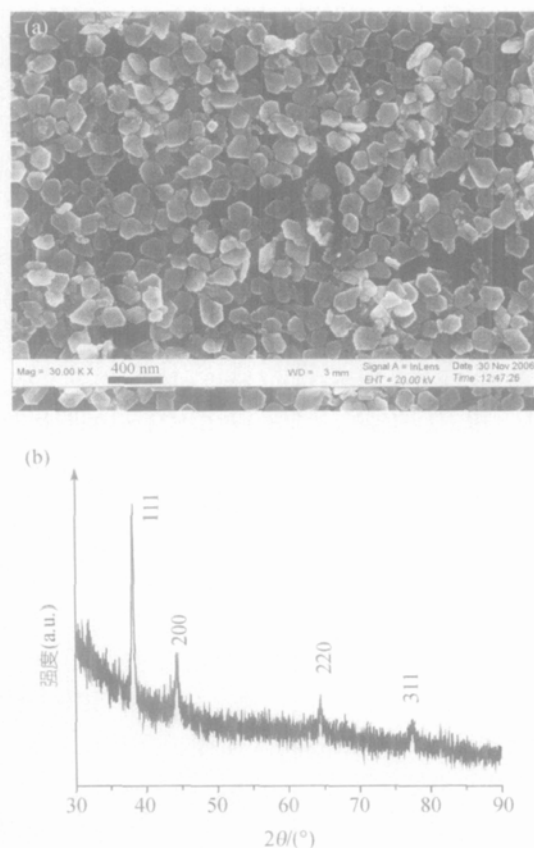


图 1 银纳米片的 SEM 图片(a)和 X 射线衍射图(b)

2007-07-08 收稿, 2007-08-26 接受

国家自然科学基金(批准号: 20473069, 20673085)、国家重点基础研究发展计划(批准号: 2007CB815303)和福建省重大科技专项(批准号: 2005HZ01-3)资助项目

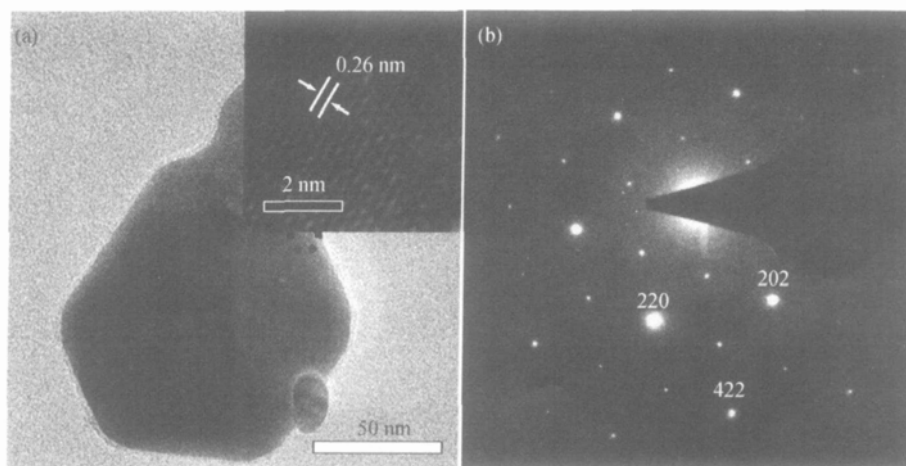


图2 银纳米片的高倍 TEM 图片和高分辨照片(a)及选区电子衍射图(b)

发现其他杂相的衍射。

图2是这些银片状产物的高分辨透射电子显微(TEM)和选区电子衍射(SAED)照片。图2(b)的电子衍射斑点可以指标为银的 $\langle 111 \rangle$ 晶带轴的衍射,进一步证实了该纳米片为银纳米片,同时表明了纳米片的裸露表面为 $\{111\}$ 面。但是,电子衍射图中除了可指标的较强衍射点外(如 $\langle 220 \rangle$ 和 $\langle 422 \rangle$ ),还有些弱的衍射点无法指标成整数指标。这些弱的衍射点分别对应于 $1/3$ 和 $2/3$ 的 $\langle 422 \rangle$ 衍射。详细分析所对应的高分辨晶格像图(图2(a)中插图),可以发现晶格像中存在 $0.26$  nm的周期;周期为 $0.26$  nm的晶格条纹是银的 $\langle 422 \rangle$ 晶面间距的3倍,与 $1/3$ 的 $\langle 422 \rangle$ 衍射相对应。

$1/3$ 和 $2/3$ 的 $\langle 422 \rangle$ 衍射点的出现有两种可能性:一种是由于薄片引起的<sup>[15,16]</sup>;另一种可能是 $\{111\}$ 面发生了大量的层错导致沿 $\langle 211 \rangle$ 方向的周期变大<sup>[14,17-19]</sup>。近期,越来越多的研究认为 $1/3$ 和 $2/3$ 的 $\langle 422 \rangle$ 衍射点是由于 $\{111\}$ 面的层错导致的<sup>[17-19]</sup>。我们<sup>[18]</sup>曾详细分析了层错会导致立方面心金属沿 $\langle 211 \rangle$ 方向的周期会增大3倍,并导致出现 $1/3$ 和 $2/3$ 的 $\langle 422 \rangle$ 衍射,且衍射强度会较强等。从图2(b)电子衍射强度分析可以看出, $1/3$ 和 $2/3$ 的 $\langle 422 \rangle$ 衍射与 $\langle 422 \rangle$ 衍射点的强度相当;另外,高分辨晶格像也证实了 $\langle 211 \rangle$ 方向的周期增大了3倍(出现了是 $\langle 422 \rangle$ 晶面间距3倍的周期为 $0.26$  nm的晶格条纹);因此,可以认为在我们的实验条件下制备的银纳米片沿 $\langle 111 \rangle$ 方向具有大量的层错。根据上述实验结果,我们认为,由于 $\langle 111 \rangle$ 方向存在大量层错,使得银无法长成完整的晶体,而沿 $\{111\}$ 面侧向生长成片

状结构。最近,Xia研究小组<sup>[15]</sup>也提到银纳米片是由具有层错的晶核生长而成的,但他们并没有给出银纳米片层错的直接证据。

对于 fcc 金属而言,热力学稳定的结构是 ABC-ABC 密堆积方式。 $\{111\}$ 面的层错是指密堆积层发生错位,如形成 ABCBCA 等堆积层错位结构。 $\{111\}$ 面的层错结构是热力学亚稳定结构。当反应温度升高时,还原的银原子具有较高的动能,很容易跨越动力学位垒而达到热力学最稳定态。因此,随着温度升高,银的产物颗粒中层错将大大减少,颗粒的形貌将不再维持片状。为了验证这一推论,我们在保持其他反应条件的情况下,将反应温度提高到 $100$  °C,图3示出了该条件下产物的扫描图片,从图中可以看出,此时产物的形貌为颗粒状,而不再是片状。进一步的高分辨透射电子显微镜表征(图3(b))可以看出,所有的银颗粒为数个小晶粒组成,图中箭头所指的位置为晶界。从高分辨晶格相(图3(c))可以看出,图3(b)中箭头位置确实是晶界。在图3(b)所示的银纳米颗粒中,只有晶界有少量缺陷。因此,与纳米片相比,高温生长的银纳米颗粒中层错等缺陷大大减少了。这一实验事实也从另一角度证明了纳米片的层错生长机理。

总之,我们在常温条件下用简单的溶液法制备了银纳米片,用选区电子衍射和高分辨对银纳米片进行了表征和分析。实验结果表明,银纳米片不是一个完整的面心立方单晶,而是有大量层错的密堆积结构,由此我们提出大量的层错是形成银纳米片的关键。

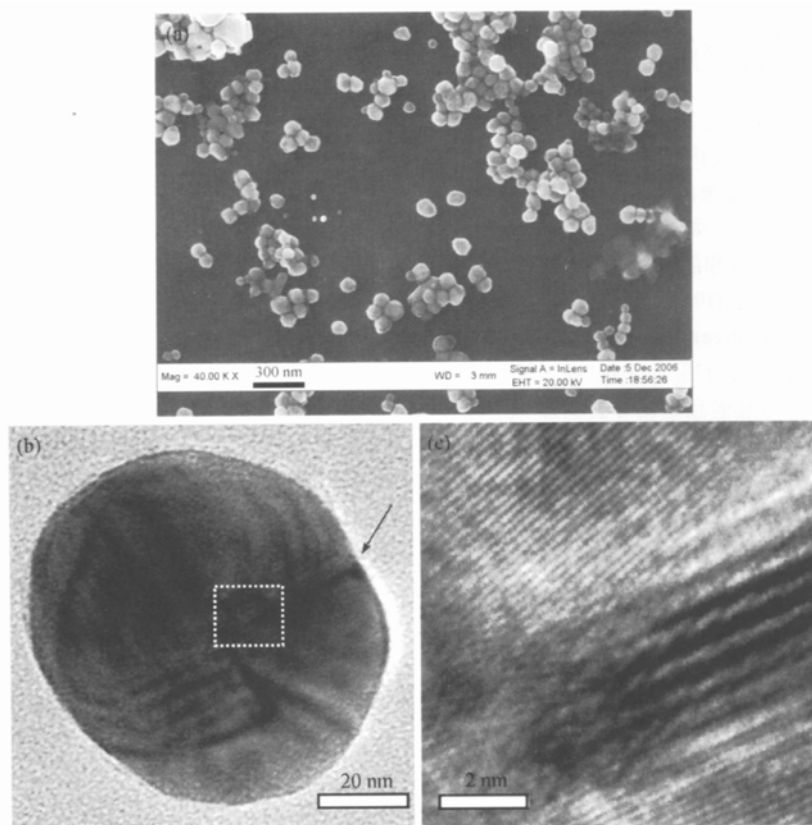


图 3 100 时样品的 SEM 图片(a)、高倍 TEM 照片(b)和晶界的高分辨 TEM 照片(c)

### 参 考 文 献

- Pileni M P. Magnetic fluids: Fabrication, magnetic properties, and organization of nanocrystals. *Adv Funct Mater*, 2001, 11(5): 323—397
- Wiley B, Herricks T, Sun Y G, et al. Polyol synthesis of silver nanoparticles: Use of chloride and oxygen to promote the formation of single-crystal, truncated cubes and tetrahedrons. *Nano Lett*, 2004, 4(9): 1733—1739
- Imai H, Nakamura H, Fukuyo T. Anisotropic growth of silver crystals with ethylenediamine tetraacetate and formation of planar and stacked wires. *Cryst Growth Des*, 2005, 5(3): 1073—1077
- Huang H H, Ni X P, Loy G L, et al. Photochemical formation of silver nanoparticles in poly(n-vinylpyrrolidone). *Langmuir*, 1996, 12: 909—912
- Zhou Y, Yu S H, Wang C Y, et al. A novel ultraviolet irradiation photoreduction technique for the preparation of single-crystal Ag nanorods and Ag dendrites. *Adv Mater*, 1999, 11(10): 850—852
- Zheng X J, Jiang Z Y, Xie Z X, et al. Growth of silver nanowires by an unconventional electrodeposition without template. *Electrochem Commun*, 2007, 9: 629—632
- Tian M L, Wang J G, Kurtz D R. Electrochemical growth of single-crystal metal nanowires via a two-dimensional nucleation and growth mechanism. *Nano Lett*, 2003, 3(7): 919—923
- Mock J J, Schultz D A, Schultz S. Composite plasmon resonant nanowires. *Nano Lett*, 2002, 2(5): 465—469
- Wang J G, Tian M L, Favier F, et al. Microtwinning in template-synthesized single-crystal metal nanowires. *J Phys Chem B*, 2004, 108(3): 841—845
- Jin R C, Cao Y W, Mirkin C A, et al. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms. *Science*, 2001, 294: 1901—1903
- Sun Y G, Mayers B, Xia Y N. Transformation of silver nanospheres into nanobelts and triangular nanoplates through a thermal process. *Nano Lett*, 2003, 3(5): 675—679
- Sun Y G, Xia Y N. Triangular nanoplates of silver: Synthesis, characterization, and use as sacrificial templates for generating triangular nanorings of gold. *Adv Mater*, 2003, 15(9): 695—699
- Pastoriza-Santos I, Liz-Marzán L M. Synthesis of silver nanoprisms in DMF. *Nano Lett*, 2002, 2(8): 903—905
- Xiong Y J, Washio I, Chen J Y, et al. Poly(vinyl pyrrolidone): A dual functional reductant and stabilizer for the facile synthesis of noble metal nanoplates in aqueous solutions. *Langmuir*, 2006, 22(20): 8563—8570
- Washio I, Xiong Y J, Yin Y D, et al. Reduction by the end groups of poly(vinyl pyrrolidone): A new and versatile route to the kinetically controlled synthesis of Ag triangular nanoplates. *Adv Mater*, 2006, 18(13): 1745—1749
- Jin R, Cao Y W, Mirkin C A, et al. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms. *Science*, 2001, 294: 1901—1903
- Germain V, Li J, Ingerd D, et al. Stacking faults in formation of silver nanodisks. *J Phys Chem B*, 2003, 107(34): 8717—8720
- Zhang S H, Jiang Z Y, Xie Z X, et al. Growth of silver nanowires from solution: A cyclic penta-twinned-crystal growth mechanism. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 9416—9421
- Rocha T C R, Zanchet D. Structural defects and their role in the growth of Ag triangular nanoplates. *J Phys Chem B*, 2007, 111(19): 6989—6993