

三元添加剂水溶液体系中金属银粒子的形貌控制合成

郭 静 邓少高 曹洁明* 郑明波 蒋锡华 王海燕 陶 杰
(南京航空航天大学材料科学与技术学院纳米材料研究所, 南京 210016)

关键词: 银; 空心盘; 仿生合成; 模板

中图分类号: O614.122

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)04-0693-05

Controlled Morphology Synthesis of Silver Microcrystals via a Bio-inspired Ternary-additive Strategy

GUO Jing DENG Shao-Gao CAO Jie-Ming* ZHENG Ming-Bo

JIANG Xi -Hua WANG Hai-Yan TAO Jie

(Nanomaterials Research Institute, College of Materials Science and Technology,
Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016)

Abstract: Single-crystal silver hollow disks and nanorods were prepared by controlled synthesis in a mixed aqueous solution of ternary additives (poly(ethylene glycol) (PEG), methacrylic acid (MAA) and sodium dodecylsulfate (SDS)). The Products were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM). SEM studies suggest that the well-separated silver microdisks with diameter of 2~3 μm and thicknesses of about 200 nm were obtained. The corresponding selected area electron diffraction (SEAD) reveals the single-crystal nature of these hollow silver disks.

Key words: Ag; hollow disk; biomaterial synthesis; template

具有特殊形貌、结构的无机材料的合成一直是现代材料科学、化学等领域所关注的课题^[1,2]。纳米金属粒子的性质不仅受到尺寸的影响,还与粒子的形状密切相关。近年来,金属粒子的形状控制合成受到越来越多的关注。金属银由于具有独特的光、热等化学物理性质,其合成及形貌控制也受到了重点关注^[3-8]。比如作为导体填料的银晶体,不仅要求它既纯又细,同时对其颗粒的形状还有特殊要求。人们熟知的球状银晶体具有最小的比表面积和较高的表面能,相对而言,它的氧化度和氧化趋势较高。但由于在导电层中的传导性依靠的是颗粒间的点接触,因此有电阻较高和导电性差的缺点。而盘状的银晶体

恰好相反,颗粒的比表面积相对较大,比表面能较低、较稳定、氧化度和氧化趋势较低,导电性较好,这就增加了电子元器件的可靠性^[9]。到目前为止,在溶液体系中通过形状控制已合成出纳米尺寸的银立方体、空心球、棒/线、带、树枝状晶体、片和盘等^[10-18],然而,在亚微米和微米尺度范围内进行银晶体形貌控制的研究仍比较少^[16]。而微米尺度范围的银晶体在催化、传感、表面增强拉曼光谱(SERS)以及光子晶体等方面起着很重要的应用^[10,19,20]。

溶液中的胶束能够很好的控制无机粒子的尺寸和形状。而与控制粒子的大小相比,利用传统胶体化学的方法来控制微粒的形态则显得有些困难^[21]。生物

收稿日期:2006-10-19。收修改稿日期:2007-01-28。

国家自然科学基金(No.50502020)、江苏省自然科学基金(No.BK2006195)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:jmcao@nuaa.edu.cn

第一作者:郭 静,女,24岁,硕士研究生;研究方向:仿生合成。

材料以其特殊的复杂形貌而具备独特的功能。人们对生物矿化的原理进行人工模拟,利用各类有机添加剂以及模板来控制无机粒子的成核、生长及排列。生物矿化过程中有机基质控制着无机材料的结晶模式,且这些有机基质一般包含多种有机分子^[23]。因此生物体通常采用复杂晶体生长调制剂的混合体来控制晶体的生长,从而产生了生物材料的多样性^[23]。为了模仿生物矿化过程的这一复杂特性,我们构建了多元添加剂水溶液体系,并且已经在聚乙二醇(PEG)、甲基丙烯酸(MAA)和十二烷基硫酸钠(SDS)三元添加剂水溶液体系中成功合成了具有复杂形貌的 CaCO_3 和 ZnS 空心球、片状粒子球形聚集体等结构^[24,25]。在前面工作的基础上,我们课题组将该方法引入到金属银晶体的形貌控制合成,探索了在不同实验条件下金属银晶体的合成,制备出了金属银的空心盘以及纳米棒。尽管目前已有可溶性大分子如多肽^[26]、DNA^[27]、葡聚糖^[19]、双亲水性嵌段共聚物加表面活性剂复合胶束^[9]等成功应用于银微晶的仿生合成上,但我们的工作是在亚微米和微米尺度范围内金属银晶体的合成。

1 实验部分

1.1 试剂

聚乙二醇(PEG, $M_n=4\ 600$, Sigma)、甲基丙烯酸(MAA, 上海永华特种化学试剂厂)、十二烷基硫酸钠(SDS, 汕头市光华化学厂)、硝酸银(AgNO_3 , 中国医药上海化学试剂公司)、维生素 C 酸(AA, 中国医药上海化学试剂公司),以上试剂均为分析纯,实验室用水为二次蒸馏水。将所有玻璃器皿,包括移液管、烧杯、锥形瓶、容量瓶用洗液洗涤 2~3 次,然后用蒸馏水清洗后,置于 50 °C 的烘箱中备用。

1.2 实验方法

室温 25 °C 下,首先配置 $0.125\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3

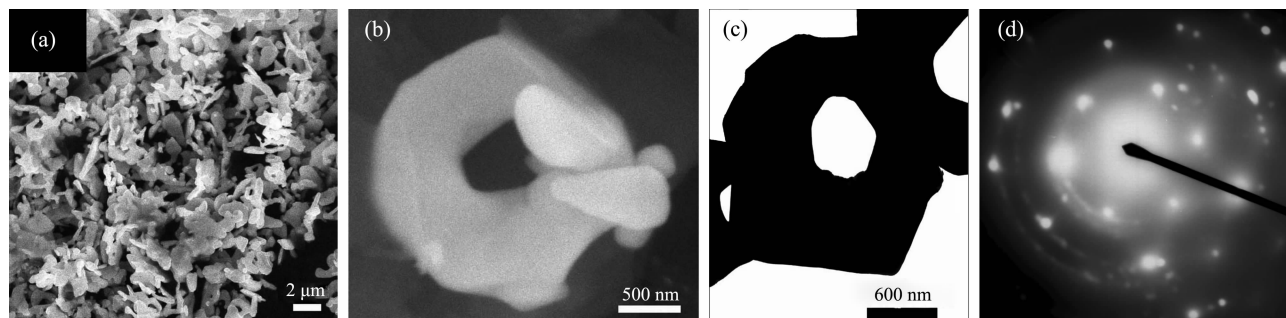
溶液备用;将 0.20 g 聚乙二醇(PEG)加入到 250 mL 甲基丙烯酸(MAA)水溶液中,中速搅拌,其中 PEG 与 MAA 的质量百分比为 4:1,其总浓度为 $1.0\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,配置好后备用;取 49 mL 上述溶液,将一定量的阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS, $2\sim 3.5\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)和维生素 C 酸(AA, 0.022 g)加入;待 SDS 和 AA 完全溶解后,再加入 1 mL $0.125\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 ,迅速搅拌。溶液的总体积为 50 mL,反应试剂的浓度为 $2.5\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。反应溶液在恒温下中速搅拌 24 h。经过一段明显的诱导过程后,溶液突然出现浑浊。反应结束后收集样品,所得灰白色沉淀用蒸馏水和乙醇反复洗涤,在 50 °C 下干燥备用,以待表征。

1.3 表征

采用 Bruker D8-Advanced X-ray 射线衍射仪(XRD)对样品进行了物相定性和结构分析, $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.154\ 178\ \text{nm}$),管流 50 mA,管压 30 kV,扫描速度 $2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,步长为 0.02° ;采用德国 LEO 公司生产的型号为 LEO1530VP 场发射扫描电子显微镜(SEM)对产物的形貌和尺寸进行了测试和表征,加速电压为 20 kV;采用 JEOL JEM-200CX 透射电子显微镜(TEM)进行选区电子衍射分析。

2 结果与讨论

当有机物的浓度为 $1.0\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,表面活性剂的浓度为 $2.0\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,得到的产物为金属银的微米盘,如图 1 所示。图 1(a)显示了产物的整体形貌,从图中可以看出,盘的直径为 $2\sim 3\ \mu\text{m}$,平均厚度为 200 nm。而且这些微米盘具有一个独特的结构,部分的盘中心具有孔洞。图 1(b)为一个典型的银盘的扫描电镜照片。从该图中可以清楚的看到银盘的空心结构,盘的表面比较平滑,中间孔洞的直径约为 400 nm,盘呈现出类似六边形的外形。样品的 TEM

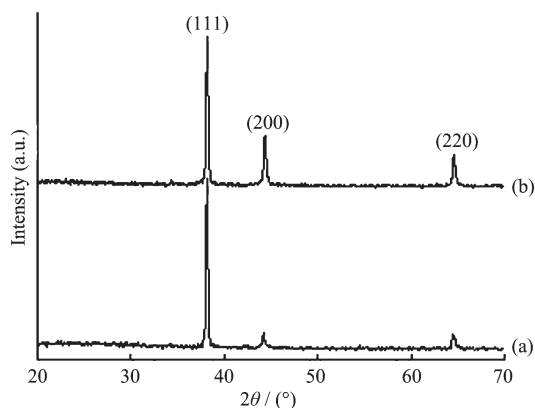


(a) Low-magnification SEM image; (b) High-magnification SEM image; (c) TEM image of the disk; (d) SAED pattern of the disk. $w=1.0\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{SDS}=2\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

图 1 PEG-MAA-SDS 水溶液中制得的金属银空心盘的 SEM、TEM 图

Fig.1 SEM and TEM images of the silver hollow disks prepared from PEG-MAA-SDS aqueous solution

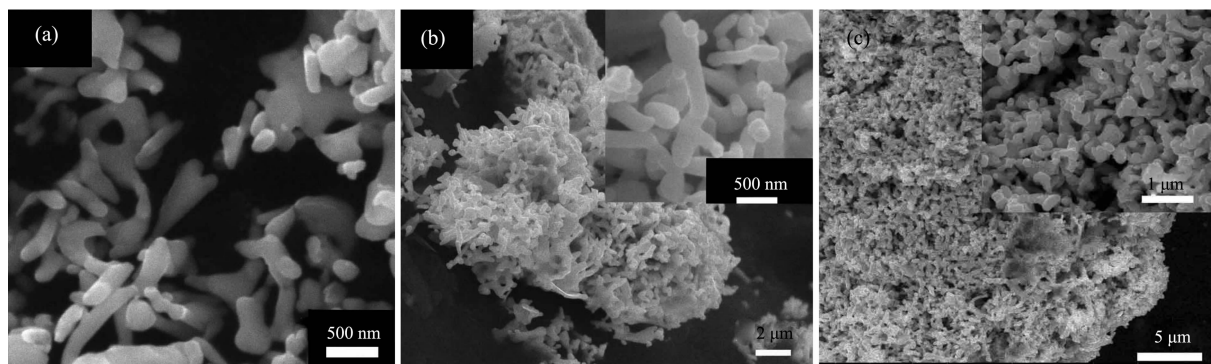
表征结果与 SEM 的表征结果相符,如图 1(c)所示。对单个空心盘的选区电子衍射(SAED)如图 1(d)分析发现,这些空心盘均为面心立方的单晶银。我们还对样品进行了 XRD 分析,结果如图 2(a),该图清楚地显示了样品为纯的金属银单质,并具有面心立方结构,这与 SAED 的表征结果一致,由此可以推测空心盘的表面为(111)晶面。此外,从图中还能看到,(111)



(a) silver hollow disks; (b) silver nanorods

图2 PEG-MAA-SDS 水溶液中制得产物的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the samples



(a) $w=1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{SDS}=2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; (b) $w=1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{SDS}=3.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; (c) $w=1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{SDS}=3.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

图3 不同条件下 PEG-MAA-SDS 水溶液中制得产物的 SEM 图。

Fig.3 SEM images of the samples obtained in different mixed PEG-MAA-SDS solutions.

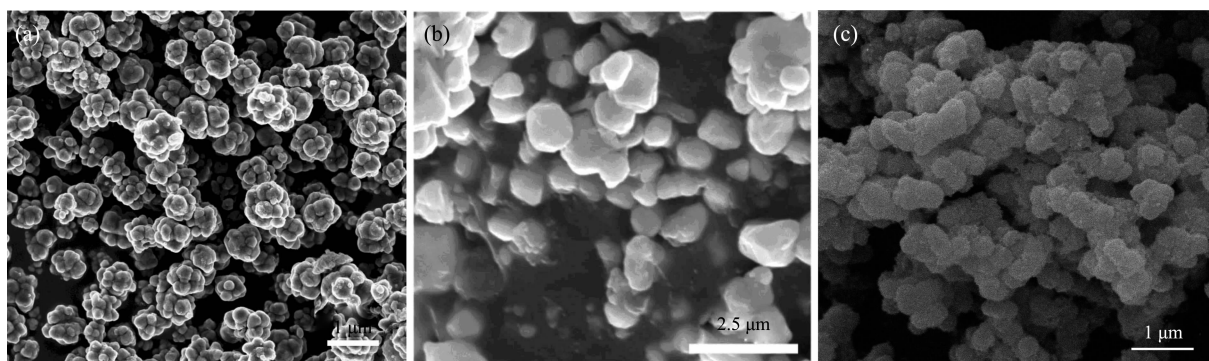
为了证实此三元体系对金属银晶体结晶的特殊控制作用,我们进行了3组对比实验。保持其它实验条件一致的情况下,我们在 PEG+SDS、MAA+SDS 以及 PEG+MAA 水溶液中分别进行了银的结晶实验。产物进行了 SEM 的表征,典型的形貌如图 4(a)(b)(c)所示,均为不规则的球形粒子,粒子分布也不均一。另外有文献报导,维生素 C 酸阴离子也仅是一种晶体生长的包覆剂,在相对较低的浓度下($20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$),只能得到银的球形粒子^[15]。上述实验结果与工作组以前的工作^[24,25]结合表明,PEG、MAA 和 SDS 在二元添加水溶

液体系中对银晶体的形貌控制均是必不可少的。它们通过协同作用,加强了对银晶体形貌的控制。

将 SDS 浓度增加至 $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,得到产物如图 3(a)所示。从该图我们可以看出,产物中不仅存在空心盘,并且出现了一定量的短棒。这表明随着 SDS 浓度增加,产物存在一个由空心盘结构向棒结构转变的趋势。增加 SDS 的浓度至 $3.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,得到的产物为纳米棒(图 3 a)。从图 3(b)可以看到,银棒的直径约为 150 nm ,长度可达数微米。若进一步增加 SDS 的浓度至更高(如 $3.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$),溶液中产物发生了团聚,出现了絮状沉淀。图 3(c)清楚地展示了所得产物的形貌,可以看出产物仍为纳米棒,相对于低 SDS 浓度下的产物来说长度已经变短,为短棒状的粒子。需要说明的是,上述 3 组实验中所得到的银纳米棒的 XRD 图基本相同,如图 2(b)所示。以上结果表明,溶液中表面活性剂浓度的变化(有机物与表面活性剂相对浓度也发生相应的变化)对产物的形貌有很大的影响。

液体系中对银晶体的形貌控制均是必不可少的。它们通过协同作用,加强了对银晶体形貌的控制。

据文献报导,均聚物 PEG 能够与阴离子表面活性剂 SDS 发生强烈的相互作用,其 EG 基团能够嵌入 SDS 胶束的表面头基区域^[28],从而形成复杂胶束。而在制备纳米晶体的过程中,小分子或聚合物通常被用来作为吸附剂选择性的吸附在某个特定晶面上,诱导晶体的各向异性生长^[29]。因此我们期望 MAA 分子能吸附在某个晶面上,起到稳定剂的作用,从而诱使晶体的各向异性生长。由于 MAA 分子



(a) in mixed PEG-MAA solutions; (b) in mixed MAA-SDS solutions;
(c) in mixed PEG-SDS solutions. PEG=0.8 g·L⁻¹, MAA=0.2 g·L⁻¹, SDS=2.0 mmol·L⁻¹

图 4 二元体系水溶液中制得产物的 SEM 图

Fig.4 SEM images of samples obtained in binary aqueous solution system

的 COO⁻基团能与 PEG 分子链上的 OH 基团的之间发生相互作用, 因此 MAA 分子可能吸附在 PEG-SDS 复合胶束表面。而 COO⁻基团与 Ag⁺之间存在静电相互作用, 这样复合胶束就为金属银的结晶提供了成核位置, 使得胶束周围具有一个高的 Ag⁺的过饱和度。同时, 溶液中还存在自由的 MAA 分子。这些自由的 MAA 分子可以作为潜在的银晶体生长的抑制剂。这样, 溶液中金属银的结晶就是在复合胶束和自由分子抑制剂的共同作用下进行。所以我们认为首先, 在反应的初始阶段 (即晶体生长的诱导阶段), 在胶束周围发生 Ag⁺的聚集, 随着 Ag⁺被维生素 C 酸(AA)的还原, 胶束周围银晶体迅速成核, 形成银的“晶种”粒子。随后, 随着 Ag⁺还原的数量增加, 过饱和的银将促使银晶体以“晶种”为中心向外生长。同时, 自由 MAA 分子能优先吸附在银晶体的(111)晶面上, 促使银晶体的各向异性生长。由于维生素 C 酸(AA)对 Ag⁺具有较强的还原能力, 反应速度较快。这样, 相对于复合胶束的模板作用, MAA 对(111)晶面的优先吸附在银晶体的形貌控制中将可能起到主导作用, 从而导致晶体银盘的形成, 并以(111)晶面为基面。在晶体银盘的生长过程中, 随着银盘的不断长大, 溶液中的 Ag⁺和 AA 的浓度不断降低, 银盘中心的“晶种”将会融化, 补充溶液中 Ag⁺离子的浓度, 从而导致银盘中心孔洞的出现。进一步提高表面活性剂 SDS 的浓度至 2.5 mmol·L⁻¹ 或更高, 水溶液中 PEG 与 SDS 将形成具有“珍珠项链结构”的复合胶束^[29], SDS 胶束附着在 PEG 的分子链上, SDS 胶束的表面磺酸基团也能与 Ag⁺发生静电相互作用, 为银晶体的形成提供成核位置。此外, MAA 分子也可能吸附在 PEG 分子链上, 与 SDS 胶束一起, 共同为银

晶体的形成提供成核位置。溶液中其它自由的 MAA 分子将作为潜在的晶体生长抑制剂。随着维生素 C 分子不断的将 Ag⁺离子还原成银原子, 银晶体沿着 PEG 分子链结晶生长, 最后形成了银的纳米棒。当表面活性剂 SDS 浓度为 2.5 mmol·L⁻¹ 时产物中既有银盘, 又有银的纳米棒, 说明随着 SDS 浓度的增加, 溶液中的胶束结构存在一个转变的过程。而当 SDS 浓度为 3.0 mmol·L⁻¹ 或更高时, 溶液中除了具有“珍珠项链结构”的复合胶束和自由分子抑制剂外, 还将出现许多独立的 SDS 胶束, 这些 SDS 胶束吸附了部分 Ag⁺离子, 从而存在更多的银晶粒, 而溶液中 Ag⁺的浓度没有提高, 导致了银纳米棒的长度变短。

3 结 论

本工作将仿生合成的方法引入了金属银单质的合成, 制备出了银的空心盘, 并制备出了具有不同尺度的银的纳米棒。结合本工作组以前提出的在银的结晶过程中存在一个复合胶束的模板作用与溶液中自由 MAA 分子在(111)晶面的优先吸附作用的竞争关系, 成功地解释了银空心盘的形成机制, 并根据“珍珠项链模型”对银纳米棒的形成进行了分析。随着表面活性剂 SDS 浓度的变化, 溶液中胶束的结构发生相应的变化, 从而对产物的最终形貌进行控制。

参考文献:

- [1] Peng X, Manna L, Yang W, et al. *Nature*, **2000**, *404*:59~61
- [2] (a) Mann S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*:3392~3406
(b) Colfen H, Mann S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*: 2350~2365

- [3] (a)Jin R, Cao Y, Mirkin C A, et al. *Science*, **2001,294**:1901~1903
(b)Jin R, Cao Y, Hao E, et al. *Nature*, **2003,425**:487~490
- [4] Sun Y, Xia Y. *Science*, **2002,298**:2176~2179
- [5] Hong B H, Bae S C, Lee C W, et al. *Science*, **2001,294**:348~351
- [6] Jiang X C, Xie Y, Lu J, et al. *Langmuir*, **2001,17**:3795~3799
- [7] Hoelderich W F. *Catal. Today*, **2000,62**:115~130
- [8] Ni C, Hassan P A, Kaler E R. *Langmuir*, **2005,21**:3334~3337
- [9] Liang H Z, Yu K N, Jin D Z. *Pow. Met. Tec.*, **2003,21**:218~223
- [10]Zhang D, Qi L, Ma J, et al. *Adv. Mater.*, **2002,14**:1499~1506
- [11]Zhang D, Qi L, Yang J, et al. *Chem. Mater.*, **2004,16**:872~876
- [12]Wang Z, Chen X, Liu J, et al. *Chem. Lett.*, **2004,33**:1160~1161
- [13]Sun Y, Mayers B, Xia Y. *Nano Lett.*, **2003,3**:675~679
- [14]Xiao J, Xie Y, Tang R, et al. *Adv. Mater.*, **2001,13**:1887~1891
- [15]Wang X, Naka K, Itoh H. et al. *Chem. Commun.*, **2004**:1300~1301
- [16]Yang J, Qi L, Zhang D, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2004,4**:1371~1375
- [17]Jiang L, Xu S, Zhu J, et al. *Inorg. Chem.*, **2004,43**:5877~5884
- [18]Zinchenko A A, Yoshikawa K, Baigl D. *Adv. Mater*, **2005,17**:2820~2823
- [19]Velikov K, Zegers G E, van Blaaderen A. *Langmuir*, **2003,19**:1384~1389
- [20]Fukuyo T, Imai H J. *Cryst. Growth.*, **2002,241**:193~199
- [21]Matijevic E. *Chem. Mater.*, **1993,5**:412~426
- [22]Gotliv B, Addadi L, Weiner S. *Chem. Bio. Chem.*, **2003,4**:522~529
- [23]Dickinson S R, McGrath K M. *Cryst. Growth Des.*, **2004,4**:1411~1418
- [24]Deng S G, Cao J M, Feng J, et al. *J. Phys. Chem. B.*, **2005**,11478~11492
- [25]CAO Jie-Ming(曹洁明), DENG Shao-Gao(邓少高), FENG Jie(冯杰). et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese. U.)*, **2005,26**:199~203
- [26]Naik R R, Stringer S J, Argarwal G, et al. *Nat. Mater.*, **2002**,1:169~172
- [27]Naka K, Keum D K, Tanaka Y, et al. *Chem. Commun.*, **2000**,16:1537~1538
- [28]Qi L, Li J, Ma J. *Adv. Mater.*, **2002,14**:300~303
- [29]Holmberg K, Jossion B, Kronberg B, et al. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. New York: Wiley, **2002**.49