

光催化合成金属 Ag 纳米颗粒的生长机制 ——晶核密度控制的生长模式转换

李 帅 陶 强 张庆瑜*

(大连理工大学三束材料改性教育部重点实验室, 大连 116024)

摘要: 利用 AgNO_3 水溶液, 通过严格控制 TiO_2 薄膜的化学活性, 系统研究了在 TiO_2 表面光催化合成金属 Ag 纳米颗粒的生长行为。研究发现, 光催化合成金属 Ag 纳米颗粒存在着两个完全不同的生长机制, 分别对应着金属 Ag 纳米颗粒的各向同性和各向异性生长。当溶液浓度较低时, Ostwald 熟化(OR)机制主导着金属 Ag 纳米颗粒的长大过程; 当溶液浓度较高时, 取向附生(OA)机制决定着金属 Ag 纳米颗粒长大成纳米片。原位消光光谱分析表明, OR 机制和 OA 机制生长的前期具有相近消光特征, 决定金属 Ag 纳米颗粒生长模式的关键是 AgNO_3 溶液的浓度, 更准确地说是金属 Ag 初级晶核的局域密度。在此基础上提出了有关光催化合成金属 Ag 纳米颗粒的生长模型。

关键词: Ag 纳米颗粒; 光催化合成; 生长模式转换

中图分类号: O644.15

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)07-1567-08

DOI: 10.11862/CJIC.2014.239

Transition of Growth Mode Controlled by the Density of Nuclei in Photocatalytic Synthesis of Ag Nanoparticles

LI Shuai TAO Qiang ZHANG Qing-Yu

(Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, School of Physics &
Opto-electronic Technology, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024, China)

Abstract: Using the aqueous solution of AgNO_3 , the growth behavior of Ag nanoparticles synthesized by photocatalytic method is studied by controlling the chemical activity of TiO_2 film. It is found that the Ag nanoparticles can grow up with two distinct growth modes, which correspond to the isotropic and anisotropic growth, respectively. When the concentration of AgNO_3 is low, Ostwald ripening (OR) dominates the growth of Ag nanoparticles. If the concentration of AgNO_3 exceeds a critical level, oriented attachment (OA) determines the Ag nanoparticles growing up into Ag nanoplates. The in-situ extinction spectra suggest that the Ag nuclei have the very similar features in the stage of nucleation before the growth of Ag nanoparticles is dominated by OR or OA mechanism. The transition of growth behavior is determined by the concentration of AgNO_3 in the solution, or the local density of Ag primary nuclei. On the basis of experimental results and theoretical analysis, a physical model is suggested for the growth of Ag nanoparticles in the photocatalytic synthesis.

Key words: Ag nanoparticles; photocatalytic synthesis; transition of growth mode

在光的作用下,贵金属纳米颗粒,如 Au、Ag 纳米颗粒,可以形成等离子激元(plasmon)共振效应,使其在催化、生物传感、光电子学和表面增强拉曼光谱(SERS)等众多领域有着广泛的应用^[1-9]。因为金属纳米颗粒的性质与其尺寸、形状和结构有关^[10-13],因此控制纳米颗粒的生长,从而形成各种各向异性的金属纳米颗粒是开展各种应用研究的基础^[14-15]。例如,在基于等离子体激元增强光催化与光伏方面的应用中,各向异性的金属纳米颗粒相对于各项同性的纳米颗粒通常在可见和红外光区域有更好的等离子体激元消光特性,这种特性将有助于光催化与光伏材料的光吸收性能向可见和红外区域扩展,进而增强其在太阳光下的性能^[16-18]。

在各种金属纳米颗粒的合成方法中,化学反应合成是制备金属纳米颗粒的主要方法。通过使用表面覆盖剂,如聚乙烯吡咯烷酮(polyvinyl pyrrolidone, PVP),纳米颗粒的生长动力学过程可以通过温度控制向完全不同的各向异性纳米结构方向进行^[19-21]。而且,与传统的 Ostwald 熟化机制(Ostwald Ripening, OR)不同,人们提出了一种以微小颗粒为基本单元,进而自组装生长成纳米颗粒的取向附生(oriented attachment, OA)解释纳米颗粒的各向异性生长行为^[22-26]。但是,化学合成方法中表面覆盖剂和活性剂往往会残留在纳米金属颗粒的表面,从而产生一些副作用。例如, SERS 是一种微量检测技术,甚至可以实现有机分子的单分子检测,而残留在金属纳米颗粒表面的有机分子将产生背景信号干扰,从而引起 SERS 检测灵敏度的下降。

光催化合成是制备金属纳米颗粒的一种有效手段。与化学反应合成不同,光催化合成是通过光生载流子还原溶液中的金属离子实现纳米金属颗粒的生长,从而有效避免了表面活性剂等有机分子的污染。利用 AgNO₃ 水溶液,光催化方法可以在一些半导体表面,如 TiO₂ 薄膜,制备出金属 Ag 纳米颗粒^[27-30]。但是,由于缺少表面覆盖剂的辅助,生长出的 Ag 纳米晶粒往往是不规则的球形,这对调控纳米金属颗粒的光学性质是非常不利的。因此,控制金属颗粒实现各向异性生长是光催化合成中的一个重要课题。最近, Tanabe 等通过光催化方法,利用 AgNO₃ 水-乙醇溶液合成了金属 Ag 纳米片^[29]。随后, Wang 等人报道了具有规则多面体形状和树枝状的 Ag 纳米颗粒的光催化合成^[27]。但是,有关光催化合成中金属 Ag 纳米颗粒的各向异性生长机制并

不十分清楚。

本文利用 AgNO₃ 水溶液,通过严格控制 TiO₂ 薄膜的化学活性,系统研究了光催化合成金属 Ag 纳米颗粒的生长行为。研究结果显示,光催化合成金属 Ag 纳米颗粒存在着两个完全不同的生长机制,即 OR 机制和 OA 机制,分别对应着金属 Ag 纳米颗粒的各向同性和各向异性生长。AgNO₃ 溶液的浓度,更准确地说是 Ag 初级晶核的局域密度是控制纳米颗粒生长动力学行为的重要因素。在此基础上,本文提出了有关光催化生长金属 Ag 纳米颗粒的物理模型。该模型或可为合成各向异性 Ag 纳米颗粒及其生长机理解释提供新的思路,同时这种简易的直接在 TiO₂ 表面合成 Ag 纳米片的方法有望在等离子体激元增强光催化与光伏,生物传感,表面增强拉曼与荧光等方面有潜在的应用。

1 实验方法

1.1 溶胶凝胶TiO₂薄膜的制备

利用溶胶凝胶方法来制备光还原沉积 Ag 纳米颗粒所用的 TiO₂ 薄膜。首先,量取 50 mL 的钛酸丁酯和 3 mL 的乙酰丙酮混合于烧杯中并于磁力搅拌器上搅拌,再将 0.21 mL 是硝酸,1.4 mL 的去离子水和 150 mL 的无水乙醇混合充分搅拌后配制成滴加液,将滴加液缓慢滴加入正在强烈搅拌的钛酸丁酯和乙酰丙酮混合溶液,再搅拌 0.5 h 后,放置 1 d 时间陈化待用。将清洗干净的玻璃基片浸渍于配好的 TiO₂ 溶胶后提拉成湿膜,湿膜于 550 °C 下退火 2 小时即得到结晶的 TiO₂ 薄膜。

1.2 光催化生长 Ag 纳米颗粒

将同一次制备的带有 TiO₂ 薄膜的载波片切割成小块用于金属 Ag 纳米颗粒的生长,以确保金属 Ag 纳米颗粒生长条件的一致性。金属 Ag 纳米颗粒的生长是在暗室中进行的,以避免杂散光对光催化过程的影响。将涂有 TiO₂ 薄膜的玻璃基片浸没在 AgNO₃ 水溶液中,膜面朝上。采用低压汞灯(Philips TUV, 8 W)为辐照光源。为了研究金属 Ag 纳米颗粒的生长行为,利用紫外-可见-近红外光纤光谱仪(Ocean Maya 2000-Pro)原位检测生长过程。原位光谱采集间隔为 10 s,波长范围为 200~1 100 nm。光照停止以后,将样品从溶液池中取出,并用干燥氮气吹干。利用扫描电子显微镜(SEM, S-4800)分析金属 Ag 纳米颗粒的形貌。利用透射电子显微镜(TEM, JEM-2000EX)分析 Ag 纳米片的结构。

2 结果与讨论

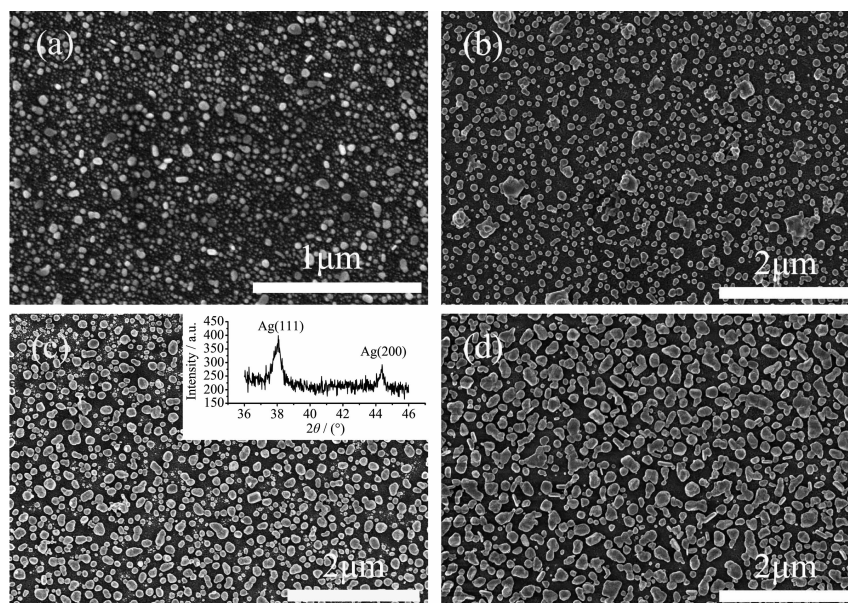
2.1 金属 Ag 纳米颗粒随时间的演化

图 1 是 AgNO_3 溶液浓度为 $180 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时金属 Ag 纳米颗粒的形貌随时间的演化。可以看到,金属 Ag 纳米颗粒呈不规则的球形,晶粒尺寸随生长时间的增加而增大,说明金属 Ag 纳米颗粒以各向同性的模式生长。我们注意到,在生长的初期,如图 1(a)所示,金属 Ag 纳米颗粒有两种完全不同的晶粒尺寸,其中尺寸较小的晶粒具有非常高的密度。当生长时间超过 4 min 以后,这种小尺寸晶粒的密度骤然下降,同时尺寸较大的晶粒呈现出明显的 OR 生长特征,如图 1(b)~(d)所示,说明此时的金属 Ag 纳米颗粒属于 OR 机制主导的生长。图 1(c)中插图为 Ag 纳米颗粒 8 min 样品的 XRD 结果,图中的 38° 和 44° 分别对应面心立方结构的 Ag 晶体的(111)与(200)面。

图 2 是 AgNO_3 溶液浓度为 $2800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时金属 Ag 纳米颗粒的形貌随时间的演化。与低溶液浓度时的生长完全不同,此时的金属 Ag 纳米颗粒呈现出片状形貌。金属 Ag 纳米片以三角形为主,此外还有一些不规则的多边形。从 SEM 照片中可以看出,这些金属 Ag 纳米片非常薄,下面的金属 Ag 颗粒依稀可见,说明纳米片的厚度非常薄。根据

垂直生长的 Ag 纳米片,可以估算出 Ag 纳米片的厚度在 10~20 nm 之间,而纳米片的尺寸在几百纳米到几微米量级,说明此时金属 Ag 纳米颗粒表现出非常强烈的各向异性生长。图 1(a)中插图为将样品超声后获得的单个的 Ag 纳米片的 TEM 图像以及其电子衍射图。图中衍射斑点的形状表明 Ag 纳米片的表面为(111)晶面。

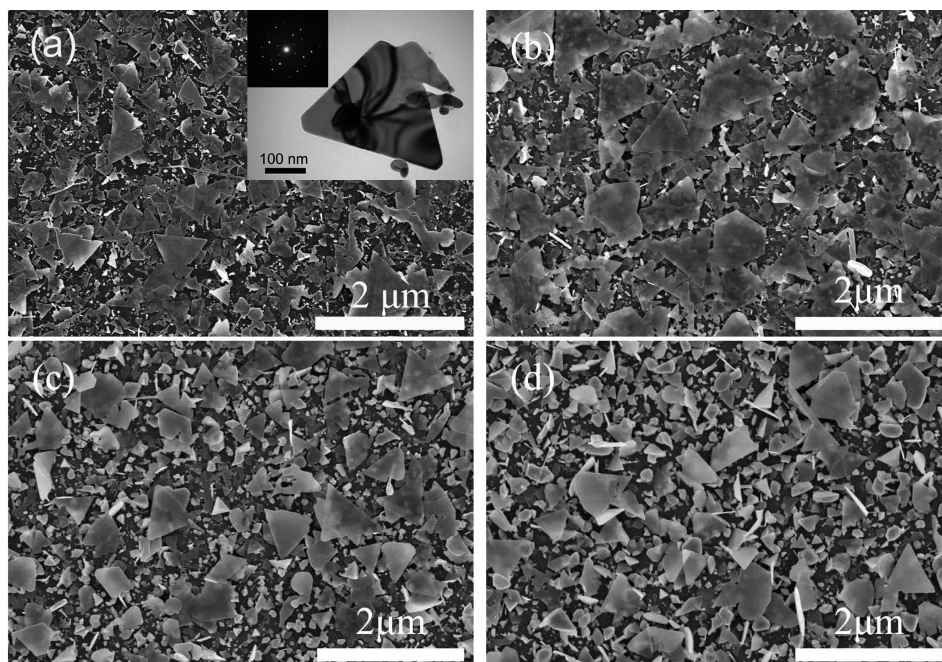
令人吃惊的是,光照时间仅为 2 min 时,Ag 纳米片就已经形成,但 Ag 纳米片的尺寸差异较大,最大 Ag 纳米片的边长达到微米量级,如图 2(a)所示,远远大于低浓度溶液($180 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)时的晶粒尺寸。随着光照时间的增加,小尺寸 Ag 纳米片的数量明显减少,而大尺寸 Ag 纳米片的数量有所增加,如图 2(b)和 2(c)所示。从形貌上看,此时三角形 Ag 纳米片的比例有所下降,而不规则多边形,如五边形、六边形以及锯齿形纳米片的比例明显增加,这意味着这些较大尺寸的多边形可能是通过小尺寸的三角形纳米片以 OA 机制合并而成的。从更高倍数的 SEM 电镜图片(图 3(a))中可以更明显的看到片与片之间相互连接合并的分界线以及一些三角片相互合并成锯齿形状的 Ag 纳米结构,如图 3(a)中圆圈所显示。利用 TEM 可以观察到片与片的相合并过程中留下了明显的晶界,如图 3(c)所示。高分辨 TEM(图 3(d))显示晶界两边具有着近乎一致取向的 Ag(111)



Inset in (c) shows the X-ray diffraction of Ag nanoparticles with the irradiation time of 8 min

图 1 $180 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 浓度下不同光催化生长时间的 Ag 纳米颗粒的扫描电镜图

Fig.1 Typical SEM images of Ag nanoparticles grown in $180 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 solution for different irradiation time: (a) 2 min, (b) 4 min, (c) 8 min, (d) 16 min



Inset in (a) shows the TEM image and the electron diffraction pattern of single Ag nanoplate

图 2 2 800 mg·L⁻¹ AgNO₃ 浓度下不同光催化生长时间的 Ag 纳米颗粒的扫描电镜图

Fig.2 Typical SEM images of Ag nanoparticles grown in 2 800 mg·L⁻¹ AgNO₃ solution for different irradiation time: (a) 2 min, (b) 4 min, (c) 8 min, (d) 16 min

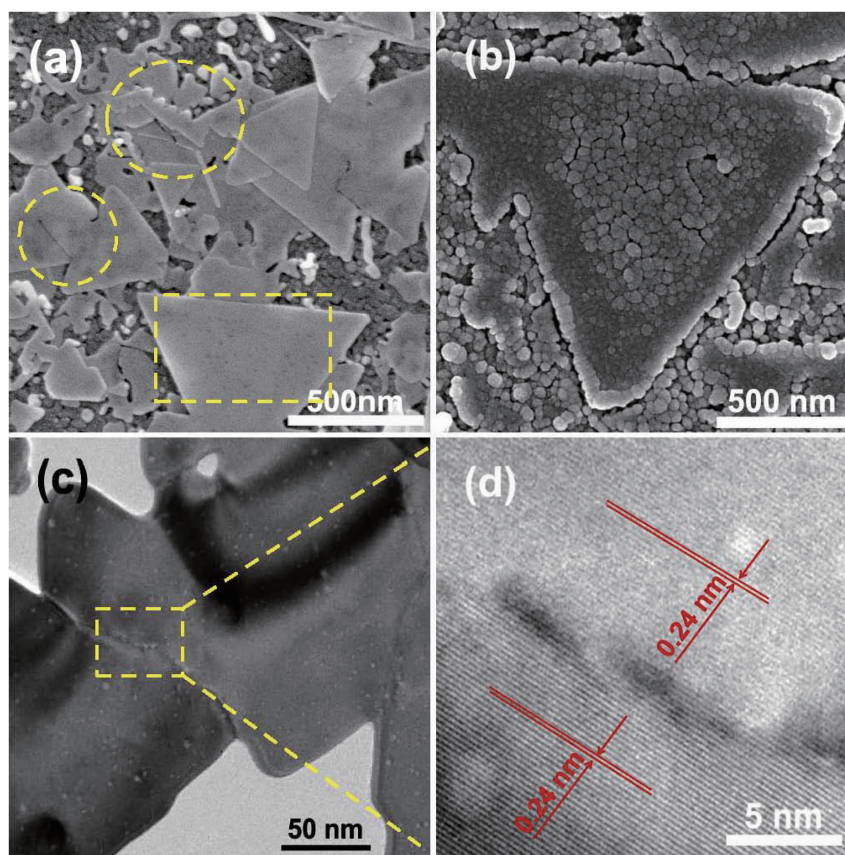


图 3 (a), (b) 更高倍数的 Ag 纳米片的扫描电镜图; (c), (d) Ag 纳米片相互合并位置的透射电镜图片

Fig.3 (a), (b) SEM images of Ag nanoplates; (c), (d) TEM and HRTEM images of Ag nanoplates

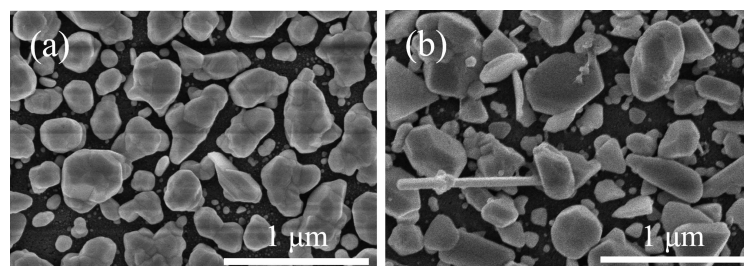


图 4 生长时间为 2 h 的 Ag 颗粒形貌

Fig.4 Typical SEM images of Ag nanoparticles grown in $180 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (a) and $2\,800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (b) AgNO_3 solution for 2 h

晶面。这些观察说明片与片之间合并是在一定的取向上来进行的。再仔细观察在一些 Ag 纳米片的表面并不完全的平整,而是存在一些坑洼的缺陷,如图 3(a)中方框中所示,这可以认为是颗粒在以 OA 机制合并未完全所留下来的。而我们确实也在一些 Ag 纳米片的表面发现了更为明显的颗粒构成片的结构,如图 3(b)中所示。上述实验现象充分的证明了我们所制备的 Ag 纳米片的生长过程是一个由 OA 机制所主导的由小的初级颗粒合并为纳米片,再由小的纳米片逐渐合并成大的纳米片的过程。

当光照时间达到 16 min 时,金属 Ag 纳米片的厚度明显增加,但尺寸有所减小。同时,出现了一些比较规则的多面体 Ag 纳米晶粒,如图 2(d)所示。我们推测,随着金属 Ag 纳米片尺寸和厚度的增加,纳米片内部的应力逐渐增大。当内应力增加到足够大时,大尺寸纳米片将分裂成小片,这可能是 Ag 纳米尺寸减小的主要原因。进一步延长光催化生长时间发现,光催化产物与低溶液浓度的结果类似,但片状 Ag 颗粒的比例相对较大,如图 4 所示,说明金属 Ag 纳米片的生长后期确实存在一个分裂过程,进而转变为以 OR 机制生长为主。

2.2 金属 Ag 纳米颗粒的消光光谱分析

图 5 是金属 Ag 纳米颗粒的消光光谱随时间的变化。从图中可以看出,各向同性生长的金属 Ag 纳

米颗粒的透射光谱中呈现出明显的球状金属颗粒消光特征,如图 5(a)所示,其中 370 nm 附近的消光峰对应着金属 Ag 纳米颗粒中局域表面等离子激元 (LSP) 的四极矩共振消光,450~550 nm 的长波消光峰是 LSP 的偶极矩共振消光^[31]。当金属颗粒尺寸较小时,偶极共振消光占主导,随着晶粒尺寸的长大,四极共振逐渐增强,这与 SEM 形貌观察的结果是一致的。同时,随着单位面积上金属 Ag 质量密度的增加,长波波段(1 000~1 100 nm)的背景消光逐渐增强,这是 LSP 有效介质密度变化的结果^[32-33]。与各向同性生长的金属 Ag 纳米颗粒不同,金属 Ag 纳米片的消光光谱在 370~1 100 nm 的波长范围内均比较平坦,如图 5(b)所示,更接近金属 Ag 薄膜的消光光谱。但辐照时间达到 8 min 以后,消光光谱中出现了金属 Ag 纳米颗粒的消光趋势,370~600 nm 波段的消光逐渐增强,这可能与 Ag 纳米片分裂成小片有关。

由于 SEM 形貌观察的非原位特征以及分辨率的限制,无法获得更短时间尺度上有关金属 Ag 纳米颗粒生长的可靠信息。为了进一步了解两种不同生长模式的金属 Ag 纳米颗粒的生长行为,我们对比了它们生长初期的原位消光光谱,如图 6 所示,其中消光光谱的数据采集间隔为 10 s。由于原位消光光谱的采集是在水溶液环境下进行的,与图 5 中

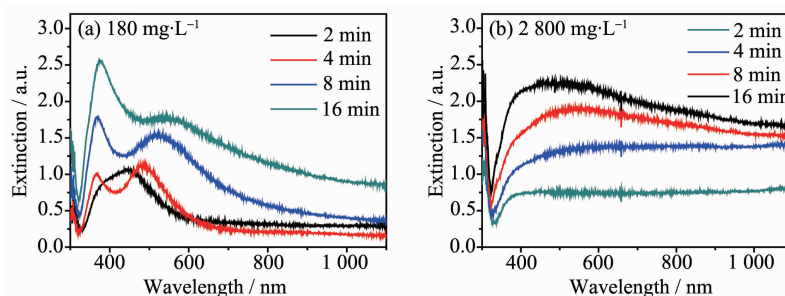


图 5 不同生长时间的 Ag 纳米颗粒的消光光谱

Fig.5 Extinction spectra of Ag nanoparticles in $180 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (a) and $2\,800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (b) AgNO_3 solution for different irradiation time

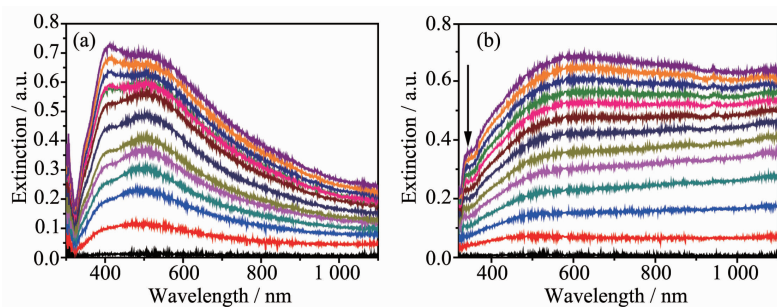


图 6 Ag 纳米颗粒的原位实时消光光谱

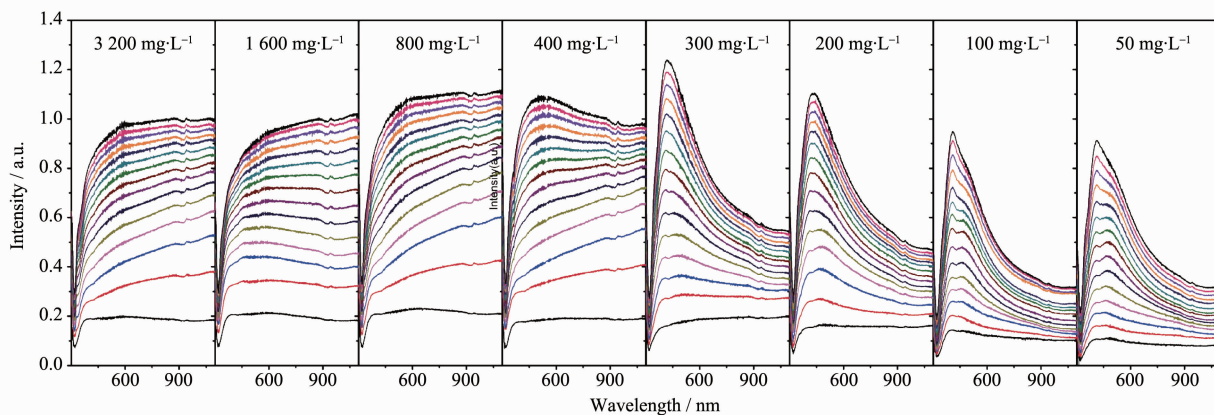
Fig.6 *In situ* and real-time extinction spectra of Ag nanoparticles in 180 mg·L⁻¹ (a) and 2 800 mg·L⁻¹ (b) AgNO₃ solution

的空气环境有所不同,消光光谱的形状发生了一些变化。不过,这两种生长模式的差异仍十分明显。从图中可以看到,当光照时间仅为 10 s 时,就已经出现了明显的金属 Ag 颗粒的 LSP 消光。为了避免概念的混淆,我们定义初期生长的小尺寸纳米颗粒为晶核。在低浓度溶液中,消光峰有 2 个,分别位于 380 nm 和 500 nm,说明消光来源于球状金属 Ag 晶核,由于部分晶核尺寸较大,出现了四极共振消光;在高溶液浓度中,尽管消光光谱比较平坦,在 500 nm 附近仍可以看到 1 个比较弱的消光峰,但观察不到 380 nm 附近的肩峰,说明此时溶液中的金属 Ag 晶核也是球状的,但尺寸相对较小,密度较大。随着光照时间的增加,低浓度溶液一直保持着类球状的消光特征,但 LSP 的四极共振消光的贡献逐渐增强,说明晶核以各向同性的模式长大成金属 Ag 纳米颗粒。然而,在高浓度溶液中,10~30 s 的消光光谱发生了较大变化,长波波段(800~1 100 nm)的消光急剧增强,同时在 330 nm 附近出现了 1 个小的肩峰,如图中箭头所示。大量实验结果显示,AgNO₃ 水溶液中 340 nm 出消光峰与三角片状金属 Ag 纳米片的 LSP 面外(out-of-plane)四极共振有

关^[31]。同时,三角片状金属 Ag 纳米片的 LSP 面内(in-plane)偶极共振将随着边长的增加而向长波方向移动^[26],这应该是长波波段消光急剧增加的主要原因。上述分析表明,在高浓度溶液中,存在着一个从晶核到金属 Ag 纳米片的转变,这种转变显然不属于 OR 生长机制,而应该与 OA 生长机制有关。

2.3 光催化制备 Ag 纳米颗粒的生长机制

上述研究结果表明,AgNO₃ 溶液的浓度是控制金属 Ag 纳米颗粒生长模式重要因素。不同 AgNO₃ 浓度下的实时消光光谱的研究结果表明(图 7),对于特定的 TiO₂ 薄膜,控制金属 Ag 纳米颗粒形貌的转变存在一个临界浓度,介于 300~400 mg·L⁻¹ 之间。当 AgNO₃ 溶液浓度小于 300 mg·L⁻¹ 时,光催化合成产物呈现各向同性生长特征,为不规则的金属 Ag 纳米颗粒;当 AgNO₃ 溶液浓度大于 400 mg·L⁻¹ 时,光催化合成产物呈现各向异性生长特征,为金属 Ag 纳米片。这一结果与化学反应合成金属纳米颗粒有着本质的不同。在化学反应合成中,一般认为,表面覆盖剂对金属 Ag 纳米颗粒的各向异性生长起着至关重要的作用,表面覆盖剂通过抑制某些晶面的生长或取向附生而实现各向异性生长。然而,在

图 7 不同 AgNO₃ 浓度下光催化生长的 Ag 纳米颗粒的原位实时消光光谱Fig.7 *In situ* and real-time extinction spectra of Ag nanoparticles in AgNO₃ solutions with different concentration

我们的光催化合成过程中,没有人为添加的表面覆盖剂及其它有机分子,金属 Ag 纳米颗粒的生长模式完全通过溶液浓度控制。同时,我们的研究结果表明,各向同性生长的金属 Ag 纳米颗粒为 OR 机制主导的生长过程,而各向异性生长的金属 Ag 纳米片为 OA 机制主导的生长过程。决定光催化产物以 OR 机制生长还是以 OA 机制生长的关键是 AgNO₃ 溶液浓度,或更准确地说是初期晶核的尺寸和密度。因此,一定存在一个与化学反应合成不同的各向异性生长控制机制。

晶体生长理论表明,晶体的成核自由能与溶液中离子的过饱和度有关。对于自发成核过程,成核自由能为^[34]

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{kT}{v_a} \ln(1+S) + 4\pi r^2 \sigma \quad (1)$$

其中, v_a 是原子或分子的体积, r 是晶核半径, k 是玻尔兹曼常数, σ 是晶核表面自由能密度, $S=C/C_0-1$ 是过饱和度, C 和 C_0 分别是原子和分子的过饱和浓度和饱和浓度。临界成核自由能、临界晶核半径及临界晶核密度分别为^[31]

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\sigma^3}{3} \left[\frac{v_a}{kT\ln(1+S)} \right]^2 \quad (2)$$

$$r_c = 2\sigma \frac{v_a}{kT\ln(1+S)} \quad (3)$$

$$n_c = n_s \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{kT}\right) \quad (4)$$

可以看到,过饱和度越高,晶核的形成自由能越低,成核越容易,晶核的尺寸越小,晶核密度越大。异质成核与自发成核类似,但受基片的影响,成

核自由能更低,与接触角有关。

在光催化合成金属 Ag 纳米颗粒的过程中,Ag 原子是通过溶液中 Ag⁺离子与 TiO₂ 薄膜表面产生的光生载流子(电子)复合而形成的。因此,Ag 原子的产生率正比于光生载流子的产生率和溶液中 TiO₂ 薄膜表面附近的 Ag⁺离子浓度。在光催化合成开始之前,TiO₂ 薄膜表面附近的 Ag⁺离子浓度等于溶液中 Ag⁺离子的平均浓度。因此,溶液浓度决定了光催化合成初期 TiO₂ 薄膜表面附近 Ag 原子的浓度。还原的 Ag 原子既可以吸附在薄膜表面,也可能脱附重新进入溶液。而吸附在 TiO₂ 薄膜表面上的 Ag 原子有可能被空穴重新氧化成 Ag⁺离子而重新进入溶液。考虑到原子和离子扩散的影响,我们认为光催化初期的 Ag 原子浓度如图 8(a)所示。一旦 Ag 原子在 TiO₂ 薄膜表面附近的局域浓度过饱和,成核过程开始。所以,AgNO₃ 溶液浓度越高,晶核的尺寸越小,晶核密度越大是必然的。我们的结果也充分证明了这一结论。但现有的晶体生长理论无法解释晶核尺寸和密度不同所导致的生长模式的改变。

我们认为,光催化合成金属 Ag 纳米颗粒过程中生长模式的改变主要与薄膜表面附近 Ag 原子的不均匀分布有关。当 AgNO₃ 溶液浓度较低时,由于 Ag 原子的产生率较小,所以薄膜表面的 Ag 原子的过饱和度相对较小,晶核尺寸较大,晶核密度较小,但分布较宽,因此晶核的长大更接近均匀分布的晶核长大过程,即 OR 生长机制。当 AgNO₃ 溶液浓度较高时,Ag 原子的产生率较大,使得薄膜表面附近的 Ag 原子尚未充分扩散就已经达到了较高的过饱和度,

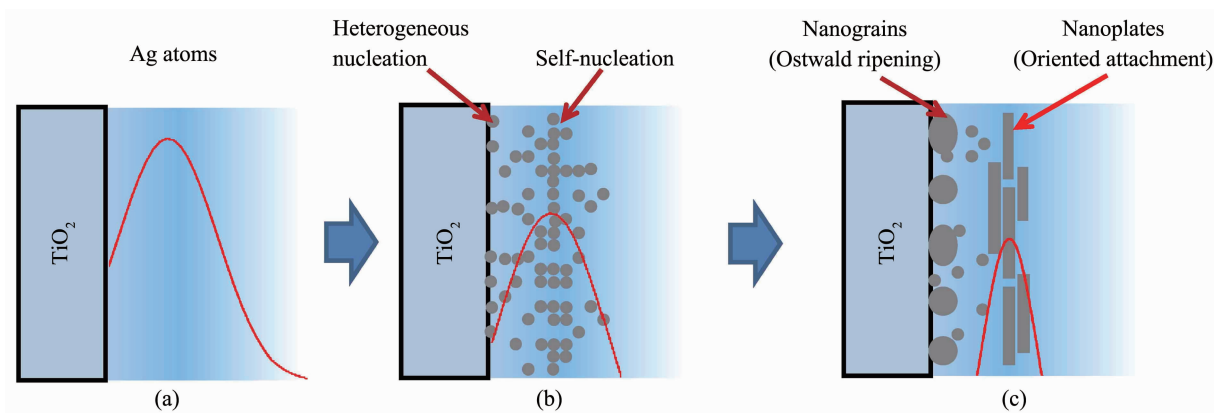


图 8 光催化合成金属 Ag 纳米颗粒的生长机制示意图: (a)还原 Ag 原子的密度分布, (b)Ag 初级晶核的密度分布, (c) Ag 纳米片的密度分布

Fig.8 Schematic illustration of photocatalytic growth of Ag nanostructures on titania films in AgNO₃ solution: (a) Photocatalytic reduction, (b) Nucleation of primary particles, (c) self-assembly growth via oriented attachment

因此晶核的分布沿薄膜法向方向是高度不均匀的,如图 8(b)所示。由于平行于膜面方向的晶核密度较大,而尺寸差异较小,从而导致晶核优先沿平行于膜面方向发生联并。同时,由于此时的晶粒尺寸较小,晶核比较容易调整联并方向使得自由能最低,从而出现了 OA 机制主导的各向异性生长,如图 8 (c)所示。从图 2 的 SEM 照片中可以看出,金属 Ag 纳米片显然不是异质成核生长的结果,这有利支持了我们关于 Ag 纳米片形成的物理机制。OA 生长机制可能不仅仅发生在晶核之间或晶核与 Ag 纳米片之间,而且也可能发生在 Ag 纳米片之间,这样才可能对金属 Ag 纳米片形貌的演化行为给出正确的解释。

3 结 论

本文用简单的光催化还原方法,通过控制 AgNO₃ 浓度,在 TiO₂ 薄膜表面分别得到了 Ag 的不规则类球形和片状纳米颗粒。通过 SEM 和原位的消光光谱研究了 Ag 在 TiO₂ 薄膜表面的光催化生长行为。研究结果发现:光催化合成金属 Ag 纳米颗粒存在着两个完全不同的生长机制,即 OR 机制和 OA 机制,分别对应着金属 Ag 纳米颗粒的各向同性和各向异性生长。较高的 AgNO₃ 浓度更有利于 OA 机制的产生,从而使 Ag 纳米颗粒各向异性生长成为片状颗粒。在此基础上,本文提出了有关光催化生长金属 Ag 纳米颗粒的物理模型。这个模型表明:AgNO₃ 溶液的浓度决定了 Ag 初级晶核的大小和局域密度,从而达到了对纳米颗粒不同的生长动力学行为的控制。

参考文献:

- [1] Dieringer J A, Wustholz K L, Masiello D J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**(2):849-854
- [2] Tam F, Goodrich G P, Johnson B R, et al. *Nano Lett.*, **2007**,**7**:496-501
- [3] Liu M, Qu S W, Yu W W, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2010**,**97**(23):1906-1908
- [4] Haruta M. *Gold Bull.*, **2004**,**37**(1-2):27-36
- [5] Tripp R A, Dluhy R A, Zhao Y P. *Nano Today*, **2008**,**3**(3/4):31-37
- [6] Wu H P, Liu J F, Wu X J, et al. *Int. J. Adhes. Adhes.*, **2006**,**26**:617-621
- [7] TONG Jian-Bo (佟建波), HUANG Xi (黄茜), ZNANG Xiao-Dan (张晓丹), et al. *Acta Phys. Sin.*(物理学报), **2012**,**61**(4):2753-2759
- [8] YU Mei(于美), LIU Peng-Rui(刘鹏瑞), SUN Yu-Jing(孙玉静), et al. *J. Inorg. Mater.*(无机材料化学), **2012**,**27**(1):89-94
- [9] WANG En-Hua(王恩华), LIU Su-Wen(刘素文), LI Tang-Gang(李堂刚), et al. *Chinese. J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**,**27**(3):537-541
- [10] Lu Y, Liu G L, Lee L P. *Nano Lett.*, **2005**,**5**:5-9
- [11] Zhang J T, Li X L, Sun X M, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**(25):12544-12548
- [12] Mock J J, Barbic M, Smith D R, et al. *J. Chem. Phys.*, **2002**,**116**:6755-6759
- [13] Kelly K L, Coronado E, Zhao L L, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2003**,**107**:668-677
- [14] LAI Wen-Zhong(赖文忠), ZHAO Wei(赵威), YANG Rong(杨蓉), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2010**,**26**(4):1177-1183
- [15] WANG Yue-Hui(王悦辉), ZHANG Qi(张琦), WANG Ting(王婷), et al. *Chinese. J. Inorg. Chem*(无机化学学报) **2010**,**26**(3):365-373
- [16] Kulkarni A P, Noone K M, Munechika K, et al. *Nano Lett.*, **2010**,**10**(4):1501-1505
- [17] Nishijima Y, Ueno K, Yokota Y, et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**,**1**(13):2031-2036
- [18] Christopher P, Ingram D B, Linic S. *J. Phys. Chem. C*, **2010**,**114**(19):9173-9177
- [19] Sun Y, Mayers B, Herricks T, et al. *Nano Lett.* **2003**,**3**(7):955-960
- [20] Lim B, Yu T, Park J, et al. *Angew Chem. Int. Ed.*, **2011**,**123**(27):6176-6179
- [21] Liu Z, Zhou H, Lim Y S, et al. *Langmuir*, **2012**,**28**(25):9244
- [22] Banfield J F, Welch S A, Zhang H Z, et al. *Science*, **2000**,**28**(9):751-754
- [23] Li D S, Nielsen M H, Lee J R I, et al. *Science*, **2012**,**336**(6084):1014-1018
- [24] Zhang Q, Liu S J, Yu S H, et al. *J. Mater. Chem.*, **2009**,**19**(2):191-207
- [25] Liang H Y, Zhao H G, Rossouw D, et al. *Chem. Mater.*, **2012**,**24**(12):2339-2346
- [26] Lu L H, Kobayashi A, Kikkawa Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**(46):23234-23241
- [27] Wang R, Liu D, Zuo Z, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**:2410-2418
- [28] Mills A, Hill G, Stewart M. *Appl. Spectrosc.*, **2004**,**58**(8):922-928
- [29] Tanabe I, Matsubara K, Standridge S D, et al. *Chem. Commun.*, **2009**,**24**:3621-3623
- [30] Matsubara K, Kelly K L, Sakai N, et al. *J. Mater. Chem.*, **2009**,**19**:5526-5536
- [31] Jin R, Cao Y C, Hao E, et al. *Nature*, **2003**,**425**(2):487-490
- [32] Ung T, Liz-Marzan L M, Mulvaney P. *J. Phys. Chem. B*, **2001**,**105**(17):3441-3452
- [33] Moores A, Goettmann F. *New J. Chem.*, **2006**,**30**:1121-1132
- [34] Ohring M. *Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure*. San Diego(USA): Academic Press, **2002**:45