

2006-11-28

Novel Electrochemical Method for Synthesis of Nanostructured Materials of Noble Metals Based on Poly(N-Vinylpyrrolidone) (PVP)

Wei PAN

Recommended Citation

Wei PAN. Novel Electrochemical Method for Synthesis of Nanostructured Materials of Noble Metals Based on Poly(N-Vinylpyrrolidone) (PVP)[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2006 , 12(4): 398-402.

DOI: 10.61558/2993-074X.1760

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol12/iss4/9>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

聚合物 PVP保护的贵金属纳米结构材料 电化学合成新方法

潘伟¹, 张晓凯², 黄明湖³, 黄绍鑫¹, 冯兴丽¹, 马厚义^{*1}

(1. 山东大学化学与化工学院, 山东 济南 250100; 2 山东师范大学理化分析测试中心, 山东 济南 250014;

3. 哈尔滨工业大学(威海)海洋学院, 山东 威海 264209)

摘要: 以不同聚合度的聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)作为金纳米团簇的稳定剂和形状控制剂,应用电化学还原方法制备尺寸可控的金纳米晶体.借助 PVP聚合物的动态伸缩和卷曲特性将电化学还原得到的金纳米粒子前驱体组装成线状和环状的纳米粒子聚集体,再由不稳定前驱体粒子的定向聚集制备厚度为几十纳米的金纳米棱柱.并用分步电化学还原法合成核壳结构的金银纳米复合粒子.本文为制备不同形状和结构的贵金属纳米结构材料提供了一种可行的电化学合成新方法.

关键词: 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP); 纳米粒子; 稳定剂; 电化学合成; 核壳结构

中图分类号: O 646

文献标识码: A

贵金属 (特别是金、银、铂)纳米结构材料因其具有优异的光学、催化、电子等性能以及它们在不同领域的潜在应用而受到众多研究者的关注^[1-4].贵金属纳米粒子的物理和化学性质因形状、大小、结构和组成的不同而表现出很大的差异性^[1-3,5-6].核壳结构的纳米材料具有特殊的物理和光学性能,其稳定性和光学非线性都比单一同质的纳米材料有明显的增强,这类纳米材料的相关研究于近年来取得了较大进展^[7-13].

如何制备具有特定尺寸、形状,并且粒度均匀、无团聚的纳米微粒,一直是国内外纳米研究者努力解决的问题^[1-3,5,14].电化学方法 (特别是电化学沉积法)因其自身的特点 (如可选择性地控制电位或电流、实施电位或电流阶跃、外加交流微扰信号等),为制备形状和尺寸可控的纳米微粒提供了一种方便可行的实验方法^[14],而且具有设备简单、反应条件温和、所得纳米微粒纯度高、对环境污染小等优点.

鉴于水溶性高分子聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP)对金、银、铂等多种过渡金属离子具有较强的配位

作用,同时还对还原后形成的金属原子或者团簇具有强烈的亲和作用^[1].本文作者于先前研究选择了以 PVP作为贵金属纳米团簇的稳定剂,旋转电极为阴极,建立了水溶性聚合物保护的银纳米粒子的电化学合成新方法^[1].与目前国际上通常使用的季铵盐稳定剂相比较^[4,14],PVP极大地抑制了金属粒子在电化学还原中的沉积倾向,使得金属粒子的形成占据明显优势,而旋转阴极的使用则能及时将阴极附近生成的金属纳米团簇转移到体相中去,很好地解决了金属纳米微粒合成过程的粒子聚集问题.

本文进一步利用不同聚合度的 PVP作为纳米粒子稳定剂,制备或组装了线状、环状的一维金纳米粒子聚集体以及厚度为纳米级、底面尺寸为微米级的金纳米棱柱,并由分步电化学还原的手段制备了核壳结构的金银纳米粒子.

1 实验

1.1 实验装置

两电极电解池体系,阳极为表观面积 1 cm ×

2 cm 的高纯铂片,阴极为直径 2 mm 的高纯铂棒,将铂棒嵌入四氟乙烯模具套中,仅留其顶端接触溶液,旋转速率 1000 r/min 支持电介质为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KNO_3 溶液. 实验用的化学试剂均为分析纯,使用前未经纯化,溶液由试剂和三次蒸馏水配制.

1.2 一维金纳米粒子聚集体的制备

选取具有较长聚乙烯链的 PVP 聚合物 K90 (聚合度 $n = 3240$; 平均分子量 $\bar{M}_w = 360000$) 作金纳米团簇的稳定剂,电解液的组成是 KNO_3 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) + PVPK90 ($30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) + HAuCl_4 ($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 合成过程控制电流为 100 mA, 电解时间 5 min

1.3 金纳米棱柱的制备

选取链长较短的 PVP 聚合物 K17 ($n = 90$; $\bar{M}_w = 10000$) 制备不稳定的金纳米粒子前驱体. 电解液由 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 、 $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ PVPK17}$ 和 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HAuCl}_4$ 组成. 通电电流仍然为 100 mA, 电解时间也为 5 min

1.4 核壳结构的金银纳米粒子的合成

选取中等链长的 PVP 聚合物 K30 ($n = 360$; $\bar{M}_w = 40000$) 作纳米粒子的稳定剂,于电解池中注入 50 mL 含 $6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 和 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ PVPK30}$ 的水溶液. 控制电流 50 mA, 通电 10 min, 此步形成银纳米粒子核, 然后加入氯金酸溶液 (浓度 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 继续通电 10 min, 此步包裹金壳, 从而得到具有金银核壳结构的纳米粒子溶胶.

1.5 纳米粒子的表征

纳米粒子的大小、形状由透射电镜 (TEM) (Hitachi H-800) 观测, 于 200 kV 的加速电压下拍摄照片. 以 PVPK17 作保护剂制备的金纳米粒子前驱体薄膜的表面形貌用场发射扫描电镜 (FESEM) (型号: JSM-6700F) 表征. 紫外-可见分光光度计 (Hitachi U-4100) 测定纳米粒子的紫外吸收光谱.

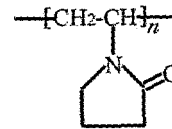
2 结果与讨论

2.1 一维纳米结构材料

纳米粒子的电化学合成同时存在两个相互竞争的阴极反应过程: (i) 金属粒子的形成; (ii) 金属离子在阴极表面的电沉积. 纳米粒子稳定剂的主要作用就是抑制金属离子的电沉积, 以利于金属粒子

的形成^[1,4,14]; 同时还可充当粒子的“形状控制剂”, 引导金属原子团簇长成不同形状的纳米结构材料. 电化学合成的金属纳米粒子产物的最终大小和形状与稳定剂的结构和类型密切相关.

作者先前发现, 如以中等链长的 PVPK30 作为金、银纳米粒子的稳定剂, 则得到的金、银纳米粒子是分散性很好的球形粒子^[1]. 但新近研究进一步表明, PVP 的链长对纳米粒子的大小、形状有非常重要的影响. 例如当以聚乙烯链较长的 PVPK90 充当金纳米粒子的稳定剂时, 除了形成多面体结构的金纳米晶体外 (图 1), 还观察到为数不少的线状和环状的一维纳米粒子聚集体, 即如图 2 (这是一张较为典型的 TEM 照片) 所见, 相互接触的粒子于其相连的部位发生熔合, 形成了珍珠项链式 (pearl-necklace) 的结构. PVP 的单元结构如下所示:



其中己内酰胺基团上的 N、O 原子极易与 Au (III) 离子配位, 并且对电化学还原后产生的 Au 原子具有很强的亲和力. 由于 PVP 大分子一直处于动态的伸缩和卷曲状态, 而且其碳链越长, 形成环状结构的可能性就越大, 这就很可能引导多个金纳米粒子团簇形成线状和环状聚集体. 至于珍珠项链式 (pearl-necklace) 结构的形成, 则可能起因于金纳米粒子前驱体之间发生晶面定向聚集时伴随出现

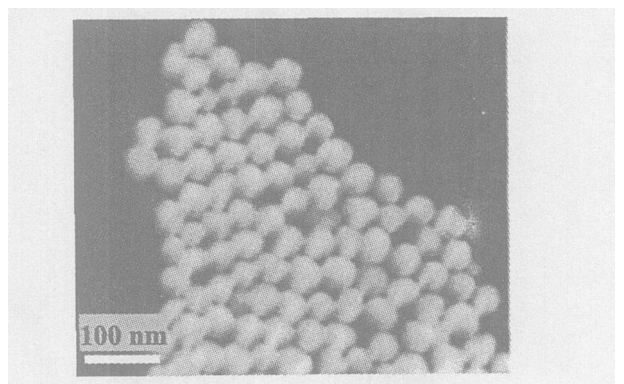


图 1 PVPK90 保护下电化学合成的多面体金纳米晶体 TEM 照片 (实验条件参见 1.1)

Fig 1 TEM image of the polyhedral gold nanocrystals electrochemically synthesized by using protection of PVPK90 (Experimental conditions are described in Section 1.1)

某些晶面的熔合 (很可能是 (100)面熔合)^[6].

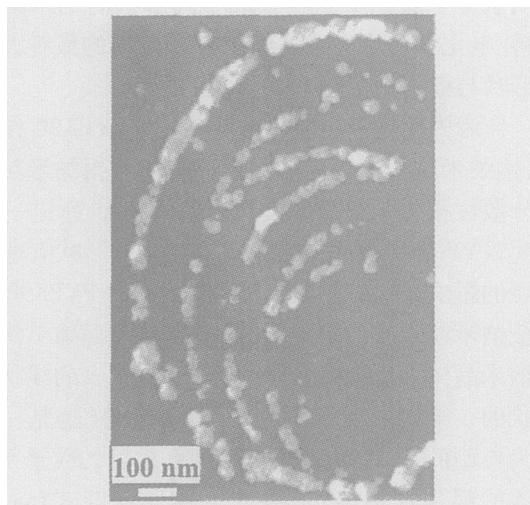


图 2 金纳米粒子电化学合成形成的环状纳米粒子聚集体 TEM 照片

Fig 2 TEM micrograph of the ring-shaped gold nanoparticle aggregates formed during the electrochemical synthesis of gold nanoparticles

2.2 扁平的金纳米棱柱

图 3 示出以 PVPK17 作稳定剂电化学合成金纳米粒子的 TEM 照片,如图可见,除了常见的球形颗粒外,还有少量三角形和六角形的金纳米盘 (更确切些是扁的纳米棱柱). 与 PVPK90 和 PVPK30 不同的是,金粒子之间发生了明显的聚集. 当这样的金溶胶放置 72 h 后,金粒子即在溶液中沉降,并

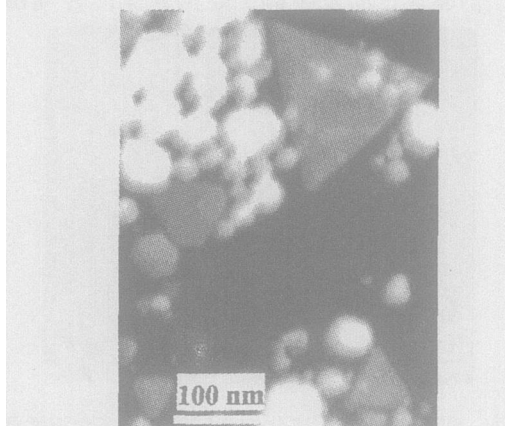


图 3 以 PVPK17 作稳定剂电化学还原合成的扁平状纳米棱柱 TEM 照片

Fig 3 TEM image of the flat nanoprisms electrochemically synthesized by using PVPK17 as the stabilizer

于容器底部形成一层微红色的薄膜. 图 4 示出在玻璃载片表面形成的金纳米粒子薄膜的一个局部 SEM 照片. 其数量相当的微米级金棱柱之存在进一步证明了金纳米粒子前驱体沉降期间通过定向聚集和熔合生长,形成较大尺寸、扁平的纳米棱柱^[6]. 据图,从棱柱的倾斜度可估算棱柱的厚度约为 50 nm 左右. 另据电子衍射实验,棱柱的两个底面被确定为 (111)面,从而证明以此方式制备的棱柱体具有单晶结构.

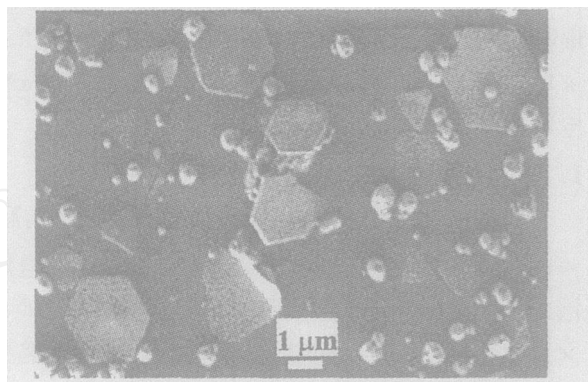


图 4 金纳米薄膜的 SEM 表面形貌

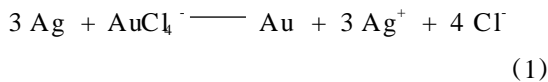
Fig 4 SEM image of the morphology of gold nanofilms

虽然金纳米棱柱形成的原因目前尚不清楚,但是与 PVP 聚合物在金纳米前驱体晶面的选择性吸附以及 PVP 对金 (100)面生长速率的提升和对金 (111)面生长速率的限制作用有很大关系. 就立方面心结构的金属而言,(111)面是能量最低的面. 图 4 中金棱柱具有大的 (111)底面,从能量最低原理来讲这样的结构有利于前驱体的增长^[3].

2.3 核壳结构纳米粒子

图 5 分别给出金、银纳米粒子以及金银核壳纳米粒子的紫外吸收光谱,其中金、银单金属纳米粒子是使用与制备核壳纳米粒子相同浓度的金属盐溶液经电化学还原得到的. 如图可见,金纳米粒子的紫外吸收峰在 520 nm、银纳米粒子的紫外吸收峰在 457 nm 处,二者都很好地对应用于各自的特征吸收峰. 而核壳结构的纳米粒子,其吸收峰在 500 nm 处,这也符合此前的文献报道^[7-10]. 这是由于 AuCl_4^- 离子和银纳米粒子之间发生了化学反应,导致银纳米粒子的组成以及结构和形状均发生了变化,特征吸收峰的位置也因此发生了移动. 单一吸收峰的存在还表明所形成的产物是双金属的金银纳米粒子,而非金和银纳米粒子的混合物. 银纳

米粒子和氯金酸离子的反应可由以下反应式表示:



如式,随着取代反应的不断进行,金原子会不断沉积在银核的表面形成一层包裹的壳.核的直径和壳的厚度与金银离子的浓度有关.

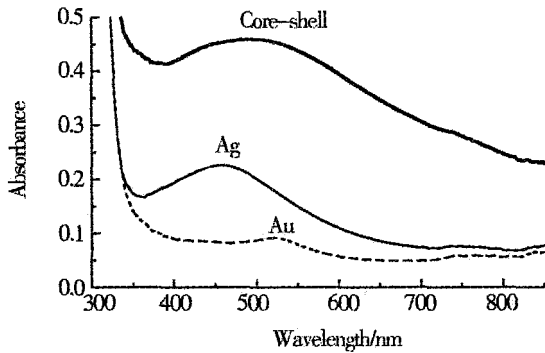


图 5 金、银纳米粒子以及金银核壳纳米粒子的紫外-可见吸收光谱(实验条件参见 1.3 部分)

Fig 5 UV-Vis Spectra of the Au, Ag and core-shell Au-Ag nanoparticles (Experimental conditions are described in Section 1.3)

图 6 是核壳纳米粒子的透射电镜照片,不难看出内层和外层的亮度有着明显的差别.颜色比较深的内层为银核,而比较浅的外层为金壳.又 UV-Vis 和 TEM 实验都表明,该金银核壳纳米粒子,并不是之前文献报道的混合均匀的金银纳米合金粒子^[15].

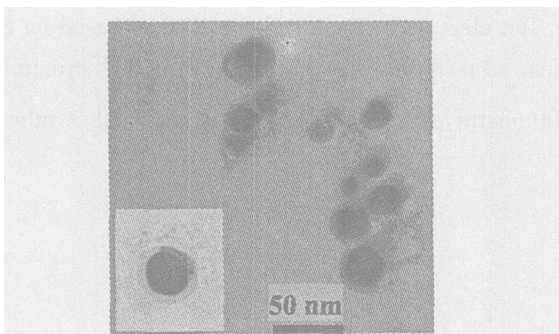


图 6 金银核壳纳米粒子的 TEM 图像 插图更清楚的表明了核壳纳米粒子的结构

Fig 6 TEM image of the core-shell Au-Ag nanoparticles (the inset shows more clearly the structure of an individual particle)

3 结 论

以不同聚合度的 PVP 聚合物作稳定剂,由电化学还原法制备不同形状和结构的贵金属纳米材

料,包括多面体的金纳米晶、金纳米环、扁平状的金纳米棱柱和金银核壳纳米粒子.方法简单、条件温和、易于控制.

参考文献 (References):

- [1] Ma H Y (马厚义), Yin B S (尹秉胜), Wang S Y (王书运), et al Synthesis of silver and gold nanoparticles by a novel electrochemical method [J]. Chem. Phys. Chem., 2004, 5 (1): 68 ~ 75.
- [2] Sun Y, Xia Y. Shape-controlled Synthesis of gold and silver nanoparticles [J]. Science, 2002, 298: 2176 ~ 2179.
- [3] Kim F, Connor S, Song H, et al Platonic gold nanocrystals [J]. Angew. Chem. Int Ed., 2004, 43, 3673 ~ 3677.
- [4] Rodriguez-Sanchez L, Blanco M C, Lopez-Quintela M A. Electrochemical synthesis of silver nanoparticles [J]. J. Phys. Chem. B, 2000, 104: 9683 ~ 9688.
- [5] Xue C, Li Z, Mirkin C A, Large-scale assembly of single-crystal silver nanoprisms monolayers [J]. Small, 2005, 1: 513 ~ 516.
- [6] Giersig M, Pastoriza-Santos I, Liz-Marzan L M. Evidence of an aggregative mechanism during the formation of silver in N, N-dimethylformamide [J]. J. Mater. Chem., 2004, 14: 607 ~ 610.
- [7] Itakura T, Torigoe K, Esumi K. Preparation and characterization of ultrafine metal particles in ethanol by UV irradiation using a photoinitiator [J]. Langmuir, 1995, 11: 4129 ~ 4134.
- [8] Aihara N, Torigoe K, Esumi K. Preparation and characterization of gold and silver nanoparticles in layered laponite suspensions [J]. Langmuir, 1998, 14: 4945 ~ 4949.
- [9] Treguer M, de Cointet C, Remita H, et al Dose rate effects on radiolytic synthesis of gold-silver bimetallic clusters in solution [J]. J. Phys. Chem. B, 1998, 102: 4310 ~ 4321.
- [10] Link S, Wang Z L, El-Sayed M A. Alloy formation of gold-silver nanoparticles and the dependence of the plasmon absorption on their composition [J]. J. Phys. Chem. B, 1999, 103: 3529 ~ 3533.
- [11] Mallik K, Mandal M, Pradhan N, et al Seed mediated formation of bimetallic nanoparticles by UV irradiation: A photochemical approach for the preparation of "core-shell" type structures [J]. Nano Lett., 2001, 1: 401 ~ 404.

- 1(6): 319 ~ 322
- [12] Hapeness R, Gedanken A. Microwave synthesis of core-shell gold/palladium bimetallic nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2004, 20: 3431 ~ 3434.
- [13] Yang J, Lee J Y, Too H P. Core-shell Ag-Au nanoparticles from replacement reaction in organic medium [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109: 19208 ~ 19212.
- [14] Yin B S(尹秉胜), Ma H Y(马厚义), Chen S H(陈慎豪). New progress in electrochemical preparation of nanomaterials[J]. *Progress in Chemistry*, 2004, 16(2): 196 ~ 203.
- [15] Mallin M P, Murphy C J. Solution-phase synthesis of sub-10 nm Au-Ag alloy nanoparticles [J]. *Nano Lett*, 2002, 2(11): 1235 ~ 1237.

Novel Electrochemical Method for Synthesis of Nanostructured Materials of Noble Metals Based on Poly(N-Vinylpyrrolidone) (PVP)

PAN Wei¹, ZHANG Xiao-ka², HUANG Ming-hu³,
HUANG Shao-xin¹, FENG Xing-li¹, MA Hou-yi^{*1}

- (1. *School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, Shandong, China,*
2. *Analysis and Testing Center, Shandong Normal University, Jinan 250014, Shandong, China,*
3. *School of the Ocean, Harbin Institute of Technology at Weihai, Weihai 264209, Shandong, China*)

Abstract: Gold nanocrystals with controllable size were synthesized through a simple electroreduction method using poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP) of different polymerization degree as both stabilizer and shape-controller for gold nanoclusters. Individual gold nanoparticles spontaneously assembled into the wire- and ring-shaped nanoparticle aggregates depending on the PVP's dynamic stretching and curling, and precursor nanoparticles grew into flat, single-crystalline nanoprisms with thickness of dozens of nanometers based on the oriented aggregation between particles. Besides, core-shell Au/Ag nanoparticles were conveniently synthesized through two-step electroreduction of noble metal ions in the presence of PVPK30. The electrochemical synthetic method based on PVP provides a new path for preparation of noble metal nanostructured materials with different shape and structure.

Key words: Poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP), Nanoparticle, Stabilizer, Electrochemical synthesis, Core-shell