

Ag 表面对聚乙烯吡咯烷酮的 吸附及纳米结构表面选择机制

刘 波¹, 孙红娟¹, 彭同江¹, 何 嵘², 竹文坤³

(1. 西南科技大学固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 绵阳 621010;

2. 西南科技大学国防科技学院, 绵阳 621010; 3. 西南科技大学四川省军民融合研究院, 绵阳 621010)

摘 要: 为了查明 Ag 纳米线的选择形成机制以及与表面活性剂之间的相互作用, 本文采用了基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了不同 Ag 晶面结构在聚乙烯吡咯烷酮(PVP)体系中稳定性及吸附影响。结果表明: PVP 分子体系严重影响不同 Ag 晶面结构的稳定性, 对 Ag(200)和 Ag(111)晶面结构具有选择性。此外, 随着 PVP 分子聚合度的增加, PVP 与 Ag(200)晶面的结合比 Ag(111)更强, 这有助于 Ag(200)纳米结构的形成。本文从分子和原子的角度查明了长链 PVP 分子对 Ag 纳米结构的调控机制主要受 PVP 分子中的酮基氧与表面 Ag 原子之间的成键作用, 以及 PVP 与 Ag(200)表面之间的范德华力的影响。

关键词: 聚乙烯吡咯烷酮; Ag; 密度泛函理论; 吸附; 范德华力

中图分类号: O561 **文献标识码:** A **DOI:** 10.19907/j.0490-6756.2022.045001

Adsorption of polyvinylpyrrolidone on Ag surface and mechanism of selective growth of Ag nanostructures

LIU Bo¹, SUN Hong-Juan¹, PENG Tong-Jiang¹, HE Rong², ZHU Wen-Kun³

(1. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Ministry of Education,

Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. National Defense Science and Technology, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

3. Sichuan Civil-military Integration Institute, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: To elucidate the mechanism of selective growth of Ag nanowires in capping agents, we investigated the interaction between polyvinylpyrrolidone (PVP) molecules and various Ag crystal surfaces by first-principles calculations. The results show that PVP molecules severely affect the stability of Ag surfaces. Only Ag(200) and Ag(111) facets well maintain their structures upon the absorption of PVP molecules, suggesting their preferential growth in this capping agent. With the increase of PVP concentration, the binding of PVP molecules to the Ag(200) facet becomes stronger than that of Ag(111), which may facilitate the formation of Ag(200) nanostructure. The regulation mechanism of long-chain PVP molecules on the Ag(200) nanostructure is mainly governed by the van der Waals force as well as the chemical bonding between ketone oxygen and Ag atoms.

Keywords: Polyvinylpyrrolidone; Ag; Density functional theory; Adsorption; Van der Waals force

1 引言

Ag 作为一种贵金属,早期曾被用于货币. 因其优异的光泽性和延展性,Ag 被广泛应用于珠宝及装饰等领域. Ag 较高的导电和导热性,使得它可替代金、铂、钯等贵金属用于集成电路及电子器件等. 相对于传统金属,Ag 纳米材料具有较小的尺寸和较大的比表面积,这极大地提升了 Ag 的化学反应性及催化活性,拓宽了其在电子、化工及生物等领域的应用^[1-3].

近年来,Ag 纳米线因其独特的纳米结构和优异的理化性质而备受关注^[4-6]. 高透明性、低表面强度、良好的机械柔性以及较高的导电和导热等特性,使得 Ag 纳米线成为制作柔性透明电极的关键材料,并被认为是取代氧化铟锡(ITO)的主要候选材料之一^[7-8]. Ag 纳米线的制备方法主要有模板法、水热法、溶剂热法和多元醇法等^[9-12]. 多元醇法具有成本低、效率高、合成工艺简单等优点,被认为是宏量制备高质量 Ag 纳米线的理想方法之一. Fahad 等^[13]以硝酸银为前驱体,乙二醇为还原剂和溶剂,以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为生长控制剂成功制备了分散均匀、形貌可控的 Ag 纳米线,并将其制成柔性导电薄膜. Bao 等^[14]在超重力反应体系中利用多元醇法成功制备出尺寸均匀、长径比大、平均长度 55 μm 、平均直径 20 nm 的柔性 Ag 纳米线,其产率可达 95%. 相关研究表明,不同反应参数对采用多元醇法合成的 Ag 纳米线的形貌和尺寸影响较大. Coskun 等^[15]在采用多元醇法合成 Ag 纳米线的过程中,发现纳米线直径随搅拌速度、PVP 与硝酸银的摩尔比以及反应温度的升高而减小,而随注射速率的增加而增大. 同时,Ran 等^[16]和 Sonntag 等^[17]也发现多元醇法中的 PVP 对于 Ag 纳米线的形貌和尺寸控制起着至关重要的调控作用: PVP 的摩尔质量以及 PVP 的链长会直接影响银纳米线的直径和长度. PVP 是一种广泛用于液相合成金属纳米线的结构导向剂,对选择性纳米晶体生长具有重要作用. 尽管这些研究评价了 PVP 对多元醇合成 Ag 纳米线的影响,然而 PVP 与 Ag 相互作用以及 PVP 对纳米结构定向能力的内在机制还有待进一步探索.

为了查明 PVP 体系中 Ag 纳米线的选择形成机制以及 PVP 对 Ag 表面的影响,本文采用了基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了 PVP 与不同晶面的吸附形态、差异性以及 Ag 纳米结构的

演变,从分子水平上揭示 PVP 与不同晶面之间选择性及纳米线形成内在机制.

2 计算与方法

由 Ag 的晶体结构和理论 X 射线衍射谱图(图 1)可知,在 $3^\circ\sim 120^\circ$ 的衍射范围内共有 8 个不同晶面的衍射峰. 其中 (222) 和 (400) 衍射峰分别为 (111) 和 (200) 的 2 级衍射峰,其对应晶面相互平行,表面原子结构排布相同. 因此,为了查明 PVP 分子与不同 Ag 晶面的选择性,本研究主要选择 (111)、(200)、(220)、(311)、(331) 和 (420) 等 6 个晶面进行模拟研究. 其中 Ag(hkl) 表面结构模型是由 Ag 晶体沿(hkl)方向切割的 4 层 Ag 金属层和 15 $\text{\AA}$ 真空层构成,具体结构如图 2 所示.

密度泛函计算主要采用开源 CP2K 程序完成^[18]. 我们选择高斯平面波基组(GPW)中具有极化函数的双精度坐标的 DZVP-MOLOPT-SR-GTH 基组^[19,20],辅以广义梯度近似(GGA)中的 Perdew, Burke 和 Ernzerhof (PBE) 交换关联泛函^[21-22]进行计算. 为了描述分子间的相互作用力,我们采用了 Grimme 的 DFT-D3 色散校正方法进行计算^[19],平面波截断能为 1.50×10^5 eV. 在此截断能下,Ag 晶体、Ag(hkl) 表面结构以及孤立的 PVP 分子等结构的自洽能量收敛标准为 8.16×10^{-7} eV. 对于几何优化,采用 BFGS 最小化算法对所有原子位置进行优化. 结构优化达到平衡态收敛标准为原子位移和原子之间力分别小于 5.29×10^{-4} $\text{\AA}$ 和 2.57×10^{-3} eV/ $\text{\AA}$. PVP 分子与 Ag 晶面结构之间的弱相互作用以及基于分子力场理论的能量分解均由 Multiwfn 软件分析完成^[23-26].

PVP 分子与不同 Ag 晶面表面结构之间的相互作用能力大小,由公式(1)计算所得的吸附能(E_{ads})表示.

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{pvp+Agslab}} - E_{\text{Agslab}} - E_{\text{pvp}} \quad (1)$$

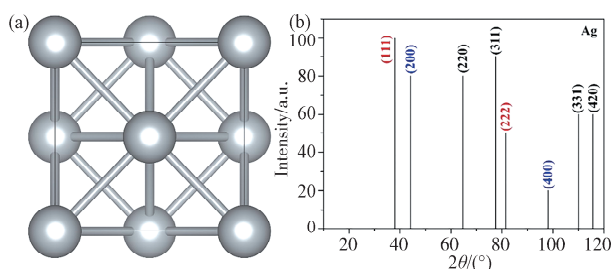


图 1 Ag 的晶体结构(a)与理论 X 射线衍射谱图(b)
Fig. 1 Crystal structure of Ag (a) and its theoretical X-ray diffraction pattern (b)

式中, E_{Agslab} , E_{pvp} 和 $E_{\text{pvp+Agslab}}$ 分别表示不同晶面 Ag 表面结构、PVP 分子以及 PVP 分子吸附在不同晶面 Ag 表面结构上的总能量。

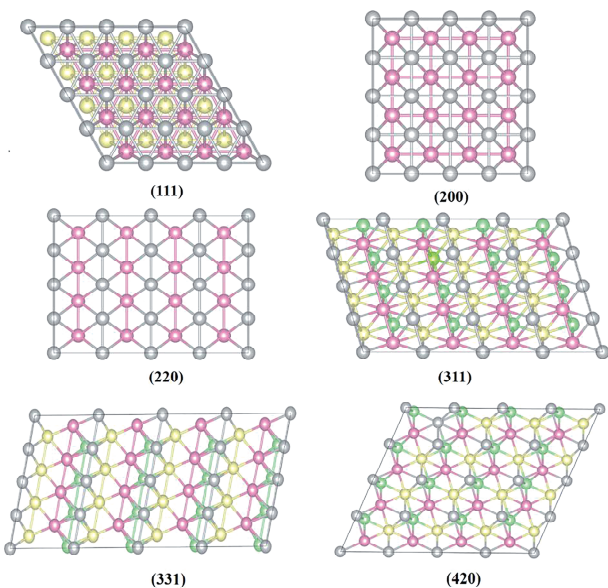


图 2 不同 Ag 晶面原子结构(不同颜色的原子代表不同的高度的 Ag 原子)

Fig. 2 Atomic structure of different Ag crystal planes (different color represent different heights of Ag atoms)

3 结果与讨论

3.1 不同晶面优化前后结构变化

在预设的 6 种晶面结构中,超晶胞结构表面由 16 个 Ag 原子组成,呈现出良好的结构周期性,如图 2 所示. 当对这 6 种晶面结构进行弛豫和优化后(图 3),其表面结构与预设结构基本保持一致,并未发生表面重构,表明这些表面结构是相对稳定的. 在 6 种结构中,不同面网高度 Ag-Ag 键长略有差异,而对于同一高度面网中 Ag-Ag 键长基本保持在 $2.856 \text{ \AA}$. 这表明所采用的计算方法是稳定和可靠的.

3.2 PVP 分子对不同 Ag 晶面结构的影响

基于 Delle Site 等^[27]提出的方法,我们首先考虑了 PVP 的聚合单体 N-乙基吡咯烷酮(NVP)与 Ag 表面的相互作用. 图 4 为优化前后的不同 Ag 晶面与 NVP 分子相互作用构象. 在初始构象中(图 4a、4c、4e、4g、4i 和 4k),NVP 分子都是垂直放置于不同 Ag 晶面的表面上. 经过结构优化和能量最小化后,NVP 分子通过范德华力和吡咯烷酮环上的 O 原子与不同晶面的 Ag 原子相互作用,以一定倾斜角度吸附在 Ag 晶面上. 这与实验光谱技术表征分析结果相一致^[28, 29]. 对比优化前后

的结构模型,我们发现 Ag(111)和 Ag(200)晶面在 NVP 分子体系中仍保持初始构象的结构周期性,而其他 Ag 晶面在 NVP 分子环境中,并未保持初始结构的周期性,出现了重构现象(图 4e~4l). 这表明在 NVP 分子体系中,Ag 的(220)(311)(331)和(420)晶面是不稳定的.

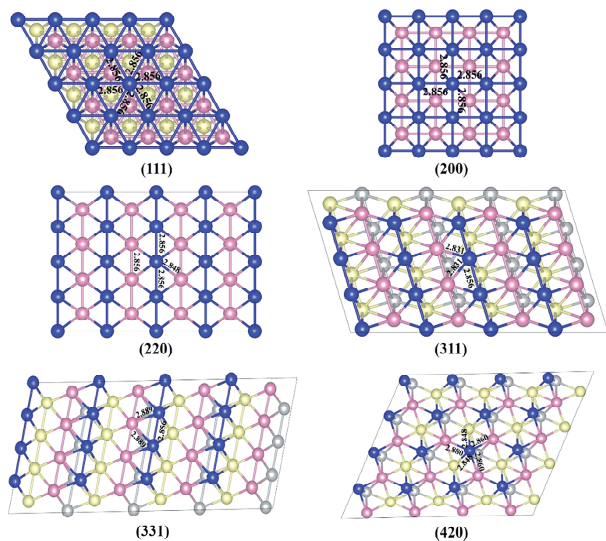


图 3 优化后的不同 Ag 晶面原子结构(蓝色为第一层 Ag 原子层,粉红色为第二层 Ag 原子层,黄色为第三层 Ag 原子层,灰色为第四层 Ag 原子层)

Fig. 3 Optimized atomic structures of different Ag crystal planes (blue is the first Ag atomic layer, pink is the second Ag atomic layer, yellow is the third Ag atomic layer, gray is the fourth Ag atomic layer)

为进一步查明在多聚合 PVP 分子体系中 Ag 纳米结构的稳定性,我们对 PVP 四聚体与不同晶面 Ag 表面结构进行了理论计算. 图 5 为结构优化后的 PVP 四聚体与 Ag 表面相互作用的原子结构图(沿 a 轴视角). 由图 5 可知,不同晶面的 Ag 表面结构在多聚合度的 PVP 分子体系中稳定性具有明显差异. 与 NVP 单体分子体系相类似,在多聚合度的 PVP 分子体系中,Ag 保持良好周期性的表面结构仍为(111)和(200)晶面,而 Ag 的(220)(311)(331)和(420)等晶面稳定性较差,发生了倾向于六角形的结构重构现象. 这与 Sun 等^[30]在多元醇 PVP 体系下制备出的 Ag 纳米线只具有(111)和(100)晶面的实验结果相一致. 同时,这也进一步表明 PVP 分子对纳米 Ag 结构起着明显的晶面选择调控作用.

3.3 不同聚合度的 PVP 分子对 Ag 晶面吸附能的影响

图 6 为 Ag(111)和(200)晶面对不同聚合度

PVP 分子的吸附能图. 由图 6 可知,Ag(111)和(200)晶面对 PVP 的吸附能均为负值. 这表明 Ag(111)和(200)晶面在能量上均有利于对 PVP 分子的吸附. 且吸附能的值随 PVP 分子聚合度的增加而变小,这就更有利于对 PVP 分子的吸附,从而保证了 Ag(111)和(200)晶面的完整性. 我们对比不

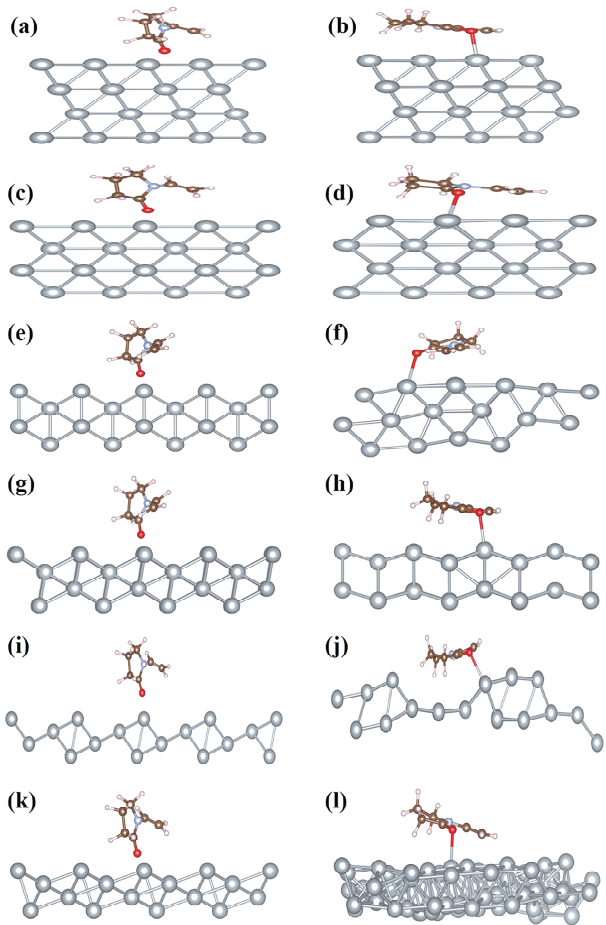


图 4 优化前后的 NVP/Ag 原子结构(沿 a 轴视角): (a)和(b)分别是 NVP/Ag(111)优化前后结构; (c)和(d)分别是 NVP/Ag(200)优化前后结构; (e)和(f)分别是 NVP/Ag(220)优化前后结构; (g)和(h)分别是 NVP/Ag(311)优化前后结构; (i)和(j)分别是 NVP/Ag(331)优化前后结构; (k)和(l)分别是 NVP/Ag(420)优化前后结构

Fig. 4 NVP/Ag atomic structure before and after optimization (perspective along a-axis): (a) and (b) are the structures of NVP/Ag(111) before and after optimization; (c) and (d) are the structures of NVP/Ag(200) before and after optimization; (e) and (f) are the structures of NVP/Ag(220) before and after optimization; (g) and (h) are the structures of NVP/Ag(311) before and after optimization; (i) and (j) are the structures of NVP/Ag(331) before and after optimization; (k) and (l) are the structures of NVP/Ag(420) before and after optimization respectively

同晶面对 PVP 分子的吸附能可知,当 PVP 聚合度增加后,Ag 的(200)晶面对 PVP 的吸附强于(111)晶面,且 Zhou 等^[31]基于分子力场的动力学模拟也表明 PVP 十聚体对 Ag(100)的吸附比对 Ag(111)的吸附更强. 由于 Ag 的晶体结构为等轴晶系,(200)晶面与(100)晶面原子排布完全一致,这表明 PVP 的聚合度在溶液相合成(200)晶面的 Ag 纳米结构具有明显的择优取向. 由于 Ag(200)对高聚合度的 PVP 吸附性较强,因而 PVP 能有效地覆盖在(200)晶面上,从而抑制该晶面的生长而被显著保留在 Ag 纳米线结构中. 同时,汤显杰^[32]通过多元醇法制备 Ag 纳米线的实验也证实了低聚合度的 PVP 不能形成 Ag 纳米线,且随着 PVP 聚合度的增加产物依次出现 Ag 颗粒、棒状 Ag 和 Ag 纳米线的结论.

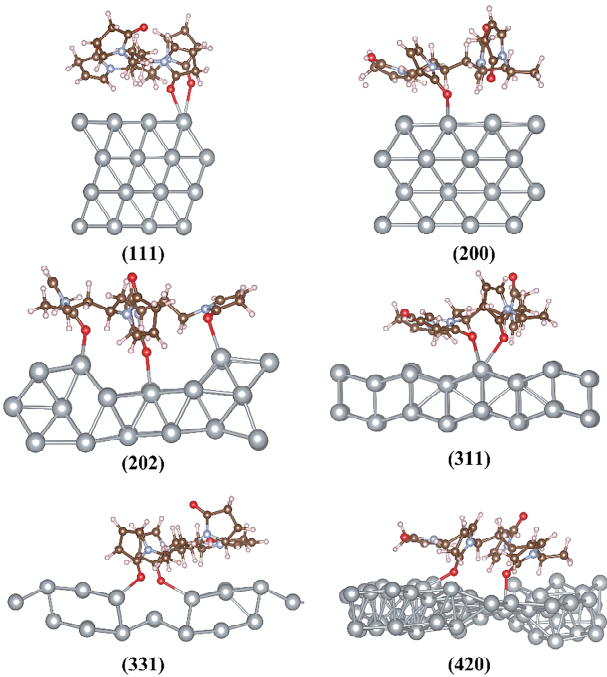


图 5 优化后的 PVP 四聚体与 Ag 表面相互作用的原子结构图(沿 a 轴视角)

Fig. 5 Optimized atomic structure of PVP tetramer interaction with Ag surface (perspective along axis a)

图 7 为不同聚合度的 PVP 分子在 Ag(200)晶面上的非共价分子间相互作用等值面图. 由图 7 可知,PVP 与 Ag(200)分子间相互作用的等值面主要呈现绿色. 这表明两者之间具有明显的非共价相互作用,且随着 PVP 分子聚合度的增加,PVP 与 Ag(200)的非共价分子间相互作用增强. 而 PVP 分子中酮基氧与(200)表面 Ag 原子之间的等值面呈现蓝色,表明 PVP 与 Ag 原子存在显著的吸引作用. 此外,Ag 与 O 之间的键长(0.270

nm)比 Ag 与 Ag 之间的键长(0.286 nm)短,也进一步证实 Ag 与酮基氧之间存在强键力作用。

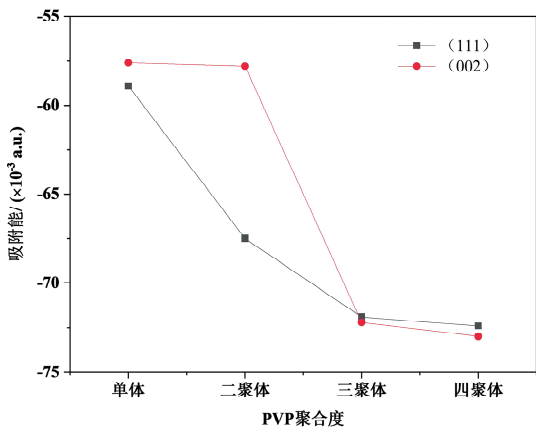


图 6 不同 Ag 晶面对 PVP 分子的吸附能

Fig. 6 Adsorption energy of PVP molecules on different Ag crystal planes

为了进一步查明 PVP 与 Ag(200)表面之间非共价相互作用的本质,本文基于分子力场对相互作用能按静电作用、互斥作用以及与吸引相关的色散作用进行能量分解. 如图 8 所示,在 PVP 体系中 Ag(200)表面 Ag 与 PVP 分子之间的静电作用较弱,且随 PVP 分子聚合度的增加其变化不大. 而 Ag(200)与 PVP 分子之间的非共价相互作用主要为范德华作用,即排斥作用和色散作用的叠加. 由 PVP 与 Ag(200)表面分子间相互作用的能量分解结果可知,具有吸引特性的色散作用在 PVP 分子与 Ag(200)表面相互作用中占主导地位,且随着 PVP 分子聚合度的增加,色散作用增强.

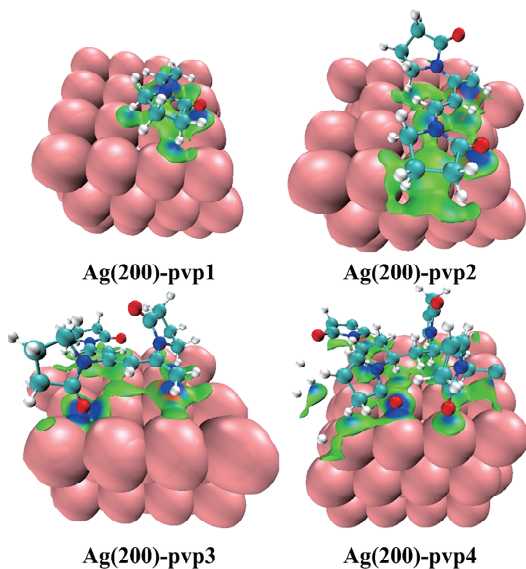


图 7 不同聚合度的 PVP 分子在 Ag(200)晶面上的相互作用图

Fig. 7 Interaction diagram of PVP molecules with different polymerization degrees on the Ag (200) crystal plane

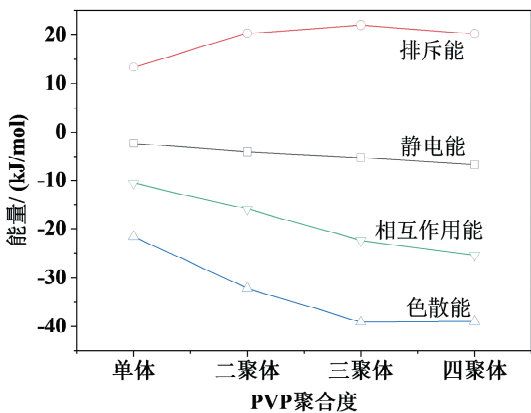


图 8 PVP 分子与 Ag(200)表面相互作用的能量分解图

Fig. 8 Energy decomposition of the interaction between PVP and Ag (200) surface

4 结 论

本文采用了基于密度泛函理论的第一性原理方法,研究了不同 Ag 晶面与 PVP 分子之间的相互作用,以及 PVP 分子聚合度对 Ag 纳米结构晶面的选择调控的影响,获得了如下结论:

(1) 不同 Ag 晶面结构稳定性在 PVP 分子体系差异较大. Ag 的(111)和(200)表面结构在 PVP 分子体系中能够稳定存在,而其他晶面结构则发生不同程度的重构现象.

(2) PVP 分子聚合度对 Ag 稳定晶面的吸附性具有显著的影响. 随着 PVP 分子聚合度的增加,PVP 与 Ag(200)晶面的结合比 Ag(111)更强,有助于 Ag(200)纳米结构的形成.

(3) 长链 PVP 分子对 Ag(200)纳米结构的调控主要受 PVP 分子中的酮基氧与表面 Ag 原子之间的成键作用和 PVP 与 Ag(200)表面之间的范德华力的影响.

参考文献:

[1] Jia K, Xie J, He X, *et al.* Polymeric micro-reactors mediated synthesis and assembly of Ag nanoparticles into cube-like superparticles for SERS application [J]. Chem Eng J, 2020, 395: 125123.

[2] Zeng P, Tian B, Tian Q, *et al.* Screen-printed, low-cost, and patterned flexible heater based on Ag fractal dendrites for human wearable application [J]. Adv Mater Technol-US, 2019, 4: 1800453.

[3] Ebrahimzadeh M A, Naghizadeh A, Amiri O, *et al.* Green and facile synthesis of Ag nanoparticles using Crataegus pentagyna fruit extract (CP-AgNPs) for

- organic pollution dyes degradation and antibacterial application [J]. *Bioorg Chem*, 2020, 94: 103425.
- [4] Azani M R, Hassanpour A, Torres T. Benefits, problems, and solutions of silver nanowire transparent conductive electrodes in indium tin oxide (ITO)-free flexible solar cells [J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 2002536.
- [5] Han J, Yang J, Gao W, *et al.* Ice-templated, large-area silver nanowire pattern for flexible transparent electrode [J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2010155.
- [6] Li W, Zhang H, Shi S, *et al.* Recent progress in silver nanowire networks for flexible organic electronics [J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8: 4636.
- [7] Abbas S, Kumar M, Kim H S, *et al.* Silver-nanowire-embedded transparent metal-oxide heterojunction schottky photodetector [J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2018, 10: 14292.
- [8] 孙明辉, 肖菲, 徐梦楠, 等. 纳米银线可拉伸透明导电薄膜研究进展: 材料、器件与应用 [J]. *中国科学: 化学*, 2021, 51: 1549.
- [9] Berchmans S, Nirmal R G, Prabakaran G, *et al.* Templated synthesis of silver nanowires based on the layer-by-layer assembly of silver with dithiodipropionic acid molecules as spacers [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2006, 303: 604.
- [10] Zhang Y, Guo J, Xu D, *et al.* One-pot synthesis and purification of ultralong silver nanowires for flexible transparent conductive electrodes [J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2017, 9: 25465.
- [11] Azani M R, Hassanpour A, Plaia N, *et al.* Movement-reactor oven and wire mesh filter for large-scale solvothermal preparation and purification of silver nanowires with high uniformity in length and diameter for the fabrication of low and high haze transparent conductive films [J]. *Nanoscale Adv*, 2019, 1: 2732.
- [12] Patil S, Kate P R, Deshpande J B, *et al.* Quantitative understanding of nucleation and growth kinetics of silver nanowires [J]. *Chem Eng J*, 2021, 414: 128711.
- [13] Fahad S, Yu H, Wang L, *et al.* Synthesis of silver nanowires with controlled diameter and their conductive thin films [J]. *J Mater Sci: Mater El*, 2019, 30: 12876.
- [14] Bao J, Wang J, Zeng X, *et al.* Large-scale synthesis of uniform silver nanowires by high-gravity technology for flexible transparent conductive electrodes [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 20630.
- [15] Coskun S, Aksoy B, Unalan H E. Polyol synthesis of silver nanowires: an extensive parametric study [J]. *Cryst Growth Des*, 2011, 11: 4963.
- [16] Ran Y, He W, Wang K, *et al.* A one-step route to Ag nanowires with a diameter below 40 nm and an aspect ratio above 1000 [J]. *Chem Commun*, 2014, 50: 14877.
- [17] Sonntag L, Eichler F, Weiß N, *et al.* Influence of the average molar mass of poly(N-vinylpyrrolidone) on the dimensions and conductivity of silver nanowires [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2019, 21: 9036.
- [18] Hutter J, Iannuzzi M, Schiffmann F, *et al.* CP2K: Atomistic simulations of condensed matter systems [J]. *Wires Comput Mol Sci*, 2014, 4: 15.
- [19] Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction [J]. *J Comput Chem*, 2006, 27: 1787.
- [20] Hartwigsen C, Goedecker S, Hutter J. Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn [J]. *Phys Rev B*, 1998, 58: 3641.
- [21] Perdew J P, Wang Y. Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas [J]. *Phys Rev B*, 1992, 46: 12947.
- [22] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865.
- [23] Lu T, Chen F. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. *J Comput Chem*, 2012, 33: 580.
- [24] Lu T, Liu Z, Chen Q. Comment on “18 and 12-member carbon rings (cyclo [n] carbons)-a density functional study” [J]. *Mater Sci Eng B*, 2021, 273: 115425.
- [25] Lefebvre C, Rubez G, Khartabil H, *et al.* Accurately extracting the signature of intermolecular interactions present in the NCI plot of the reduced density gradient versus electron density [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 17928.
- [26] Lu T, Chen Q. Independent gradient model based on Hirshfeld partition: a new method for visual study of interactions in chemical systems [J]. *J Comput Chem*, 2022, 43: 539.
- [27] Delle Site L, Abrams C F, Alavi A, *et al.* Polymers near metal surfaces: selective adsorption and global conformations [J]. *Phys Rev Lett*, 2002, 89: 156103.

[28] Bonet F, Tekaiia-Elhsissen K, Sarathy K V. Study of interaction of ethylene glycol/PVP phase on noble metal powders prepared by polyol process [J]. B Mater Sci, 2000, 23: 165.

[29] Huang H, Ni X, Loy G, *et al.* Photochemical formation of silver nanoparticles in poly (N-vinylpyrrolidone) [J]. Langmuir, 1996, 12: 909.

[30] Sun Y, Mayers B, Herricks T, *et al.* Polyol synthesis of uniform silver nanowires; a plausible growth mechanism and the supporting evidence [J]. Nano Lett, 2003, 3: 955.

[31] Zhou Y, Saidi W A, Fichthorn K A. A force field for describing the polyvinylpyrrolidone-mediated solution phase synthesis of shape-selective Ag nanoparticles [J]. J Phys Chem C, 2014, 118: 3366.

[32] 汤显杰. 不同 PVP 体系合成银纳米线及生长机理研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2020.

引用本文格式:

中 文: 刘波, 孙红娟, 彭同江, 等. Ag 表面对聚乙烯吡咯烷酮的吸附及纳米结构表面选择机制[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2022, 59: 045001.

英 文: Liu B, Sun H J, Peng T J, *et al.* Adsorption of polyvinylpyrrolidone on Ag surface and surface selection mechanism of Ag nanostructures [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2022, 59: 045001.