

特约专栏

纳米银液相可控制备的研究进展

郭志睿¹, 柏婷婷², 陆鹏¹, 蔡诗昆¹

(1. 南京医科大学第二附属医院, 江苏 南京 210003)

(2. 东南大学 江苏省生物材料与器件重点实验室, 江苏 南京 210096)

摘要: 纳米银(银纳米颗粒)是一类新兴的银基功能材料。近15年来,随着液相纳米制备技术的快速发展,纳米银的光学、电学性能以及广谱抗菌等生物活性得以深入地研究,并在光电以及生物医学领域获得了重要应用。大量的研究表明,纳米银的上述优异特性强烈依赖于其尺寸、形貌和结构。因此,纳米银的可控制备将是对其特性的合理调控及后续应用的前提。评述了基于液相的纳米银可控制备的研究进展:首先讨论了液相体系中纳米银的生长机制,之后介绍了主要的制备方法,包括直接化学还原法、种子介导生长法、模板法、光诱导法、微波辅助还原法等。在此基础上,根据颗粒的维度,将纳米银分为零维、一维和二维结构,对上述纳米银的代表性结构的可控制备方法及研究现状分别进行了评述。最后简述了纳米银液相可控制备的未来发展方向。

关键词: 纳米银; 液相; 可控制备; 晶面; 配体

中图分类号: TG146.3⁺ **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2016)01-0001-09

Research Progress on the Controllable Solution-Synthesis of Nanosilver

GUO Zhirui¹, BAI Tingting², LU Peng¹, CAI Shikun¹

(1. The Second Affiliated Hospital of Nanjing Medical University, Nanjing 210003, China)

(2. Jiangsu Key Laboratory for Biomaterials and Devices, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: Nanosilver, comprising silver nanoparticles, is an emerging silver-based functional material. Over the past fifteen years, the progress of solution-synthesis of nanosilver developed rapidly and the excellent properties of nanosilver, including plasmonics, electronics and broad-spectrum antibacterial bioactivities, were extensively investigated and used. Numerous studies indicated that the properties of nanosilver are highly dependent on their size and shape. Therefore controllable synthesis of nanosilver is crucial for optimizing their corresponding properties and expanding the field of applications. This review provides a brief account of solution-synthesis of methods that produce nanosilver controllably. It is organized into four sections: The first section discusses the nucleation and formation of seeds from which nanosilver evolved into their final morphologies under proper reaction kinetics. The second section summarizes the main methods for solution-synthesis of nanosilver. The third section discusses the synthesis and research progress of the nanosilver with different dimensional structures. In the fourth section, some perspectives on the controllable solution-synthesis of nanosilver for future work are presented.

Key words: nanosilver; solution; controllable synthesis; crystal face; ligand

1 前言

纳米材料因其小尺寸效应而呈现出其体相并不具备的新的理化特性,在工业和生活的众多领域具有广泛的应用前景。纳米银是一类新兴的银基功能材料,又称为银纳米颗粒,其特征尺寸至少有一维处于1~100 nm(即纳米尺度)的范围内。随着21世纪初以来液相纳米制备技术的持续进步,纳米银基于表面等离子共振的光学特性、电学特性以及广谱抗菌和抗病毒的生物活性

收稿日期: 2015-07-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(81471783); 江苏省科技支撑计划项目(BE2013725); 江苏省“六大人才高峰”项目(2013-WSN-055)

第一作者: 郭志睿,男,1975年生,博士,副研究员,Email: zhiruiguo@njmu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.01.01

得以充分地研究,并被应用于光学传感、表面增强拉曼、电子工程和生物医学等多个领域^[1-2]。目前,纳米银已经成为纳米技术类消费性产品中采用最多的材料(据统计,截止 2016 年 1 月 1 日,全球已有基于纳米银的消费性产品 442 项)^[3]。大量的研究表明,纳米银的性能强烈依赖于其形状和尺寸^[4-5]。因此,纳米银的可控制备是实现纳米银新特性的调控及后续的实际应用的先决条件。本文概述了液相体系中纳米银的生成机制,介绍了纳米银的液相制备方法,并分别对零维、一维和二维的纳米银的液相可控制备的近期研究进展进行了评述,最后对纳米银的液相可控制备的研究前景进行了展望。

2 液相体系下纳米银的生成机制

纳米银和块体银在物质构成上是一致的,都是面心立方的金属晶体。纳米银在液相中的生成过程中,化学过程属于简单的氧化-还原反应,即先驱体被还原成为银原子,而银原子最终形成不同形状、尺寸的纳米银且伴随着复杂的晶体形成的物理过程。

被广为接受的解释成核的理论是 LaMer 和 Dinegar 在液相制备单分散纳米硫溶胶的大量精确实验的基础上提出的模型^[6]:如图 1 所示,一般地,在均相反应体系中,

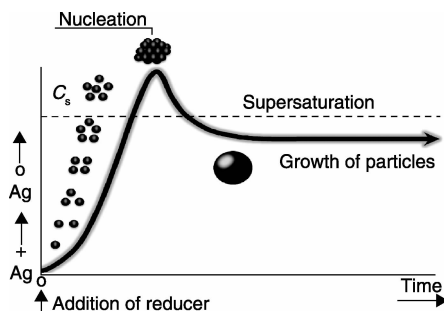


图 1 银原子浓度与时间的关系,描述了纳米银在液相中的形成过程:生成银原子,成核以及后续的生长^[6]

Fig. 1 Plot of silver atomic concentration as a function of time, illustrating the generation of atoms, nucleation, and subsequent growth^[6]

纳米颗粒的形成主要经历两个过程,即成核过程和生长过程。这两个过程强烈地依赖于反应体系中组成颗粒物质的过饱和度,也就是组成物质的浓度 C 与溶解度 C_s 之差 $C - C_s$ 。当过饱和度较小时,颗粒的生长速度大于成核速度,这样的条件下颗粒以生长为主;当过饱和度较大时(此时溶液中组成颗粒的物质的浓度大于临界成核浓度)粒子以成核为主。随着对 LaMer - Dinegar 的纳米晶体成核和生长模型研究的进一步深化,人们进一步认识到,纳米晶的形成应该进一步细分为 3 个部分:

① 溶液中的原子或离子在过饱和浓度下聚集成表面结构具有波动性 (Fluctuation) 的晶核;② 上述的晶核进一步发展成为种子;③ 种子进一步生长成为具有特定形貌的纳米晶^[5]。在这里,种子被定义为尺寸大于晶核,并且表面结构不再具有波动性。

在纳米晶形成的整个过程中,热力学因素和动力学因素同时起作用。一般而言,成核的过程主要是热力学控制,即最稳定的晶体结构比率最大。快速成核时,通常形成为准球形形状的单晶的种子,其表面主要由表面能较低的 $\{111\}$ 和 $\{110\}$ 晶面构成以使得整个结构具有较低的表面能。较慢速度成核时,易形成表面全部由表面能最低的 $\{111\}$ 晶面覆盖的,具有五重孪晶结构的呈十面体形状的具有多重孪晶面的种子,而纳米晶的继续生长并获得最后特定的形状则与反应体系的动力学条件密切相关。通过调节反应参数,包括引入合适的晶面吸附剂配体,可以有效地进行控制不同晶面的生长速度(主要是 $\{111\}$ 晶面和 $\{100\}$ 晶面的竞争生长)和种子的晶型,继而影响产物最终的形状^[7]。如图 2 所示^[8],纳米银的种子类型可统分为 3 种:单晶型、单重孪晶型和多重孪晶型。上述纳米银的种子在后续的继续生长过程中,根据反应动力学的不同,同一种类型的种子可发展成具有不同形状的产物。

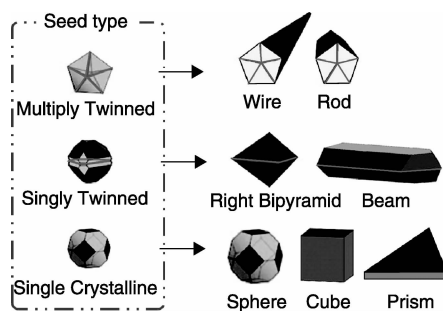


图 2 纳米银种子的类型:多重孪晶、单重孪晶和单晶型。不同的种子会生长成最终不同形状的纳米银。而同一种类型的种子在不同的反应动力学下,也会生长成不同形状的纳米银。示意图中的孪晶面用灰色线条表示^[8]

Fig. 2 Typical silver seeds: multiply twinned, singly twinned, or single-crystal seed. Different seeds grow into nanosilver with different shapes. The same seeds can also grow into different shaped ones under different kinetic parameters. Twin planes are delineated in the drawing with gray lines^[8]

3 液相制备纳米银的方法

纳米银的制备广义上分为两种策略,即自上而下 (Top-down) 和自下而上 (Bottom-up) 的方式。Top-down 的方式属于物理制备方法,即采用高能消耗的方式,“强制”宏观块体银“细化”而得到所需的纳米尺度的材

料,例如惰性气体蒸发法、电弧法、激光溅射法、球磨法等。Top-down 方式制备纳米银的优点是产品的纯度高,但是产量低,产品的单分散和多样化也有限,设备的投入大。Bottom-up 方式属于化学制备方法,即金属的前驱体(如金属盐类)通过还原变成原子,再进一步生长为纳米尺度的银颗粒。Bottom-up 方式中重要的是液相化学法,即纳米银的合成都在溶液中进行,制备技术也丰富多样,通过对银的前驱体(通常作为氧化剂)、还原剂、溶剂、稳定剂或吸附剂的种类以及反应条件(如反应温度、氧化剂和还原剂的比率、加料的次序和方式等)的合理选择,可以获得不同形状和尺寸的纳米银。液相制备方法的优点是其工艺形式灵活多样,所合成的产物粒径均匀,可以大量生产,设备投入小,这也是工业生产中最常用的方法。

3.1 直接化学还原法

根据目标金属前驱体的氧化还原电位的不同,采用合适的还原剂直接在溶液中还原该前驱体,以获得纳米颗粒的化学还原法是制备纳米金、银最常用的合成策略。目前普遍使用的还原剂包括柠檬酸钠、硼氢化钠、单宁酸、水合肼、次亚磷酸钠、油胺等。在反应过程中,通常需要加入表面修饰剂以稳定所生成的纳米银。通过调节反应温度、反应物浓度、反应时间以及表面修饰剂的种类等可以得到不同的反应产物。

3.2 种子介导生长法

如前所述,纳米银纳米在液相中的形成可以被更细致的分为3个阶段:成核,种子形成,晶体继续生长。种子是一种晶体结构不可逆,尺寸比晶核更大的热力学稳定结构。在液相化学还原法中,尤其是在水相体系,种子的形成和晶体的生长同时发生,因而反应过程不易控制,往往难以得到高单分散的纳米颗粒。另一方面,极快的反应速率可以使成核阶段维持较高的单体过饱和度,因而有利于生成小尺寸的并且具有窄尺度分布的纳米颗粒。因此可以预先通过强还原剂快速生成这些极小的纳米颗粒,并将其作为后续生长的“种子”然后采用合适的反应条件使这些小纳米颗粒逐步生长,最终达到所需的尺寸。通过在“种子生长”阶段控制种子晶型的不同,以及在“晶体生长”过程中抑制或活化某些晶面,可以得到多种多样的纳米银颗粒。种子生长法已经成为通过液相化学法制备纳米颗粒的极为重要的方法^[9]。

3.3 光化学合成法

光诱导法制备纳米银,包括两种类型。第一类是利用能量较高的紫外光的辐照,基于分子对特定波长的紫外光的吸收,引起分子的电离,进而引发化学反应。光化学法的必要条件是,体系中必须含有在紫外区域能够

吸收并释放出自由基之类的还原性物质,例如水、抗坏血酸、异丙醇等。紫外光的高能辐照使溶液产生水化电子(e^-_{aq})和还原性的自由基团, e^-_{aq} 和自由基可将溶液中的银离子还原为银原子,在均匀搅拌下,整个反应是在均相中首先产生较少的晶核,晶核再逐渐被后继还原的银原子沉积形成种子并继续生长,颗粒相对均匀。因此,紫外光辐照条件下制备出的银溶胶具有高度分散性,但是尺寸通常小于5 nm,在能量较低的可见光的照射下,尺寸可达几十纳米,但是单分散性较差^[10]。第二类是利用银本身对光敏感的特性,利用能量较低的可见光照射溶液中已经形成的小尺寸球形纳米银,诱导其转化成非球形的纳米银,如片状的纳米银等,相关工作将在4.2节评述。

3.4 电化学合成法

在溶液产生自由电子,还原银的前驱体制备得到纳米银。Yin 及其合作者等报道利用电化学方法,在水相中采用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为稳定剂合成得到球形的纳米银,通过改变电解质溶液的组分可以实现对颗粒的尺寸进行有效调节^[11]。研究发现,PVP的用量对所制备得到的银纳米粒子有一定影响,PVP用量太少时不能起到稳定剂的作用,太多则会使体系粘度增大,延长反应时间不利于电化学还原反应。实验发现,PVP单体/银离子的摩尔比为50~500时,最有利于反应的进行。电化学方法制备银纳米颗粒具有反应易于控制、反应条件温和、对环境污染少等优点。最近,Huang 及其合作者提出了电化学连续可控合成纳米银的策略^[12]。他们将电化学反应器设计在一个连续流的系统中,并通过电极极性的交替变化控制,实现电解法连续制备球形纳米银,从而实现了实验室级的批量合成。通过调节溶液流速,可以调节反应液在反应器中的停留时间,从而方便地调控制备纳米银的尺寸。为了进一步提高单位时间内的合成产量,他们又进一步改进设计了多电极电解反应装置,使合成效率进一步提高。

3.5 微波合成法

微波合成法广泛地用于快速制备纳米金属。微波作为电磁波谱的一部分,其频率在300 MHz~300 GHz之间。通常用于合成的频率是2.45 GHz。在微波频段的作用下,极性溶剂分子如水分子试图沿着电场取向,当双偶极分子沿着变化的电场重新取向时,它们因分子摩擦而损失的能量,即以热的方式传递出来分子的介电损耗常数的大小决定其微波辐照热效应的高低^[13]。具有速度快、受热均匀、精确控温等特点,因此能够在短时间内实现快速加热,制备得到较为理想的反应产物,近年来在纳米材料的制备上受到广泛青睐。例如,Hu 及

其合作者利用微波合成法在 150 ℃ 的水热体系下以 L-赖氨酸或 L-精氨酸还原硝酸银并以水溶性淀粉作为稳定剂, 获得了稳定性良好的平均尺寸为 26 nm 的球形纳米银, 整个反应时间只有 10 秒钟^[14]。

3.6 生物还原法

环境保护是人类发展的永恒主题。目前, 发展环境友好的纳米颗粒的“绿色”制备方法已成为纳米银液相制备领域的一个重要分支, 其中最具特色的是生物还原法, 即利用微生物体系, 如细菌^[15]、真菌^[16]以及植物提取液^[17]等作为还原体系等来还原银的前驱体而获得纳米银。相比较而言, 利用细菌体系合成纳米银的报道较多, 这是因为细菌体系易于操控并且可以较方便地进行基因改良而获得新的还原品性。生物还原法具有原料来源广、价廉易得、绿色环保、反应条件温和的优点, 但其目前上述生物体系的总体还原能力较弱, 在高效、高产率地可控制备纳米银方面还有很大的挑战。

4 纳米银的液相可控制备研究进展

根据纳米银颗粒在空间的维度情况, 可以将其分为 3 类: ①零维结构, 指银颗粒的三维空间尺度均在纳米尺度, 如球形纳米银, 银纳米立方; ②一维结构, 指纳米银颗粒有两维处于纳米尺度, 如纳米纳米棒、纳米线等; ③二维结构, 指纳米银颗粒有一维处于纳米尺度, 主要是银纳米片(也称为纳米棱柱)等。下面将就最具代表性的纳米银颗粒的可控制备研究进展情况分别加以评述。

4.1 零维纳米银

零维纳米银中最为常见的是球形的纳米颗粒, 属于表面能趋于最低的热力学稳定结构。1982 年, Lee 和 Meisel 以硝酸银为前驱体, 将 Turkevich 发明的柠檬酸钠还原法应用于水相球形纳米银的合成^[18]。柠檬酸根在这一反应体系中除了作为还原剂和稳定剂外, 还起着缓冲剂的作用。柠檬酸钠稳定的纳米银因具有如下的优点而被广泛应用: ①柠檬酸钠具有良好的生物相容性, 因而易于表面修饰生物功能分子并保持其活性; ②柠檬酸根分子与颗粒表面是以非共价键的方式吸附, 易于被其他含有巯基分子的配体(如抗体蛋白, 巯基聚乙二醇等)取代和进一步功能化; ③柠檬酸根在纳米颗粒表面的修饰层厚度小于 0.5 nm^[19], 非常有利于拉曼活性分子在其表面的修饰并高效地增强其拉曼散射信号。然而, 上述柠檬酸钠还原法制备的球形纳米银的单分散性较差, 尺寸分布在 60 ~ 200 nm 之间, 并且含有大量的棒状、片状等其他形状的颗粒。这主要是由于银的前驱体(如硝酸银、乙酸银等)在水体系下具有高反应活性,

使得银纳米颗粒的成核和生长过程的平衡难以控制, 这也是至今水相制备纳米银所普遍面临的挑战。2013 年, Wan 及其合作者在种子生长法和 Lee-Meisel 法的基础上, 发展了一种水体系下步进式(Stepwise)调控准球形银纳米颗粒尺寸的合成策略^[20]。首先, 通过快速成核-生长-熟化的合成机制, 成功获得了稳定性良好的平均尺寸为 4 nm 的银纳米颗粒作为初始种子(即生长中心), 经过步进式的控制生长, 即上一阶段获得的银纳米颗粒作为下一阶段生长的种子, 可以将银纳米颗粒的尺寸由起初的 4 nm 调控到至少 80 nm, 同时保持了良好的尺寸分布(见图 3)^[20]。在上述银纳米颗粒的制备过程中, Wan 及其合作者通过对银种子的量以及反应温度的控制, 成功地避免了副产物纳米棒的生成以及二次成核。制备全程没有采取通常需要的 pH 调制、引入表面活性剂或者激光消融等繁杂的辅助操作。

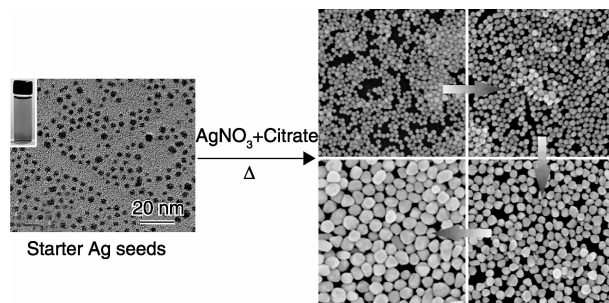


图 3 以平均直径为 4 nm 的纳米银为初始的种子, 通过步进式生长获得尺寸可控的纳米银^[20]

Fig. 3 Size-controllable nanosilver were synthesized by a stepwise growth approach using 4 nm nanosilver as starter seeds^[20]

另一方面, 以有机介质下制备银纳米颗粒则有效地克服了成核和生长过程的平衡问题, 从而成为银纳米颗粒可控制备的一个重要策略。

在非亲水的有机溶剂体系中(如甲苯和油酸)制备球形纳米银, 单分散性好, 但是产量低并且难以在较大范围内调节尺寸, 此外还存在反应体系环境不友好的缺点^[21-22]。

在亲水的有机介质中, 以乙二醇为代表的多醇类介质的采用最为广泛。这主要是基于以下几点: ①多醇作为极性有机溶剂, 可以无需相转移剂即可充分溶解硝酸银、氯金酸等常规金属前驱体; ②多醇兼具还原性, 因此可以作为还原剂使用, 并且其还原能力随着温度的升高而增大, 由于多醇的高沸点特性, 可以通过控制反应温度而控制体系反应的速率; ③多元醇是许多极性有机功能分子良溶剂, 而上述分子的极性功能团对金属纳米颗粒的稳定和形状控制具有重要作用; ④多醇的亲水并且环境友好, 所制备的纳米颗粒可以在水相分散。

最近, Wang 小组采用 PVP 为稳定剂, 通过优化反应条件, 在乙二醇体系下成功地制备了尺寸在 25 ~ 70 nm 之间可调的准球形纳米银^[23]。

多元醇-PVP 体系更大的优势是可以获得多种具有明确的晶面类型和规则的几何形状的纳米颗粒。2002 年, Xia 研究组报道了通过乙二醇-PVP 体系, 采用以双流道注射泵同时向装有高温乙二醇(160 °C)的烧瓶中分别注入 PVP 和硝酸银的乙二醇溶液的给料方式, 高产率地获得了银纳米立方(Nanocube)结构。如图 4a 所示^[24], 银纳米立方呈正立方的美观外形, 其扫描电镜照片和娱乐用具“骰子”极为类似。银纳米立方为单晶结构, 其 6 个表面均由 {111} 晶面构成, 而 6 个截角则由 {111} 晶面构成。银纳米立方的晶面构成说明, 在其形成过程是由动力学所控制, 还原生成的银原子首先生成单晶的“核”, 继而发展成不可逆的单晶“种子”, 而溶液中存在的 PVP 则特异性地吸附银晶体的 {100} 晶面。根据晶体生长的二面角守恒定律, 新生成的晶面与原有的晶面互相平行, 即晶体表面的二面角具有保持不变的趋势。由于 PVP 的吸附导致 {100} 晶面的生长速率比 {111} 晶面慢, 因此生长较快的 {111} 晶面在晶体表面所占的比例会随着晶体的长大逐渐减小; 最后晶体表面将主要由生长速率较慢的 {100} 晶面构成, 同时整个晶体会由于面心立方本征晶型的对称性而呈现出立方体

形状。Xia 小组进一步的研究表明^[25], 通过在反应体系中引入适量的 Cl^- , Cl^- 会和体系中从空气中溶解的 O_2 形成具有强腐蚀能力的 O_2/Cl^- 对, 可以有效地将反应初始中生成的具有孪晶结构的种子刻蚀、溶解掉而提高银纳米立方的产率。Xia 小组进一步发现, 在反应体系中引入痕量的 Na_2S 后, S^{2-} 将首先和硝酸银形成 Ag_2S 纳米晶并高效催化硝酸银的还原过程, 从而显著提高了反应速度, 进而导致反应体系中的种子完全是单晶结构, 从而高效地、尺寸可控地提高了银纳米立方的产率, 并且反应时间缩短为 15 min^[26]。

水相体系下也可以成功地制备银纳米立方。Yu 和 Yam 利用阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)介导的银镜反应(银氨络合物的溶液被醛类化合物还原为金属银的化学反应), 在 120 °C 条件下获得了单分散的平均尺寸为 55 nm 的银纳米立方(图 4b)^[27]。

4.2 一维纳米银

相对于零维的纳米颗粒, 一维的纳米颗粒(纳米棒、纳米线等)在介观物理和纳米器件中具有着独特的地位和应用。特别地, 一维纳米颗粒或结构也是人们研究物质的电学、热传导、光导和机械等性能与维度关系的理想研究对象。此外, 一维纳米颗粒或结构也是纳米尺寸的光、电子器件和传感器的制作中重要的连接和功能单元^[28]。

例如, 球形纳米银的表面等离子共振位于 400 nm 左右, 并且随尺寸的增减变化较小。而对于银纳米棒(长径比位于 2 ~ 20), 其纵向等离子共振峰可以随着长径比的增大而持续地从可见光区红移到近红外区, 极大地拓展了纳米银的光学应用, 这也是球形纳米银所无法实现的。而液相体系下制备的银纳米线(长径比大于 20)则具有与其宏观块体银相似的优异的导电特性, 并且还具有良好的透光性、耐曲折的特性。因此被视为是非常可能替代传统 ITO(铟锡氧化物)透明电极的材料, 为实现柔性、可弯折 LED 显示器和触摸屏等提供了可能, 也有研究将其应用于薄膜太阳能电池。值得一提的是, 利用光刻等物理方法制备的多晶型银纳米线, 因其表面具有亚纳米级的粗糙度, 导致其导电特性远逊色于液相体系法获得的表面为原子级平整的银纳米线^[29]。

银纳米棒的液相可控制备, 目前最为可靠的策略是种子介导结合光化学辅助的方法, 其中最具代表性的工作是由 Kitaev 和 Mirkin 小组做出的。2009 年, Kitaev 小组利用金属卤化物灯诱导经硼氢化钠还原, 柠檬酸钠和 PVP 为稳定剂的小尺寸球形纳米银转变为具有五重孪晶结构的尺寸为几十纳米的银的十面体结构。再以纳米银十面体为种子, 在加热以及柠檬酸钠为还原剂,

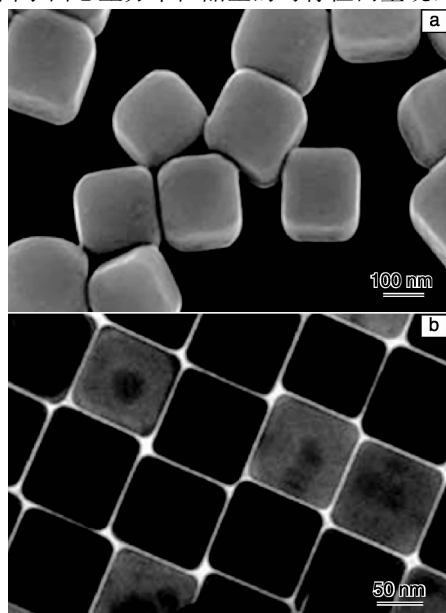


图4 在乙二醇体系下制备的银纳米立方的扫描电镜照片(a)^[24]和在水体系下制备的银纳米立方的透射电镜照片(b)^[27]

Fig. 4 SEM image of silver nanocubes obtained in ethylene glycol solution(a)^[24], and TEM image of silver nanocubes obtained in aqueous solution(b)^[27]

PVP 为稳定剂的情况下, 加入合适量的硝酸银, 最终生成生长径比可控的银纳米棒^[30]。其反应机理在于, 由于 PVP 对于 $\{100\}$ 晶面的特异性吸附作用, 反应中的银原子将取向沉积在表面能较高的五重孪晶面的缝线上, 最终形成 5 个侧面为 $\{100\}$ 晶面, 前后 10 个端面为 $\{111\}$ 晶面的棒状纳米银 (图 5a)^[30]。2011 年, Mirkin 小组先以 254 nm 的紫外光辐照硝酸银的反应体系, 原位生成了尺寸约为 8 nm 的具有五重孪晶结构的球形纳米银, 以其为种子, 分别以 600 ~ 750 nm 的低能激光诱导生长液 (由硝酸银和柠檬酸钠组成), 生成了长径比可调的银纳米棒^[31]。值得注意的是, 由于没有 PVP 对 $\{100\}$ 晶面的特异性吸附, 上述五重孪晶的种子侧向和横向均生长, 只是侧向速度取优。

2002 年, Xia 研究组发现, 当保持制备银纳米立方反应体系中的 PVP 与硝酸银的摩尔比率基本不变, 而将体系中硝酸银的浓度降至 1/3 时, 反应的主要产物则由长度达几十微米的银纳米线构成^[32]。对上述银纳米线的晶型分析表明 (图 5b)^[33], 银纳米线为五重孪晶结构, 它的 10 个三角形端面均由 $\{111\}$ 晶面构成, 而 5 个侧面则由 $\{100\}$ 晶面构成。通过对反应的中间产物晶型

的分析, 可推测如下的银纳米线的形成机制: 当初始体系中 AgNO_3 的浓度显著下降时, 随之银晶体的成核速率也降低, 有利于发展成具有孪晶面的“种子”, 通常为具有五重孪晶的十面体结构。在晶体的生长阶段, 体系中生成的银原子将取向沉积在十面体结构的表面能较高的孪晶面的缝线部位, 导致十面体结构沿着中轴线拉长生长, 而 PVP 则特异性地吸附银晶体的 $\{100\}$ 晶面, 即拉长的十面体结构的侧面, 最终形成了长度达微米级, 横截面为五重孪晶结构的银纳米线。

具有单重孪晶面的种子也可以生长成为一维的纳米银。如前所述, 在 PVP-乙二醇体系下还原硝酸银, 如引入具有强刻蚀能力的 O_2/Cl^- 对, 将会有助于清除具有孪晶结构的种子, 有利于单晶种子为主导。而当降低反应速度, 并引入刻蚀能力较 Cl^- 弱的 Br^- 时, 就会人为造成单孪晶结构的种子为主导的体系: 当后续反应的时间较短时, 就会生成表面均为 $\{100\}$ 晶面包覆的, 具有单重孪晶晶面的纳米银正三角双锥结构 (图 5c)^[34]。当继续降低反应速度并延长反应时间, 单孪晶的种子就会转化为具有单重孪晶面的银纳米束的结构 (图 5d)^[35]。

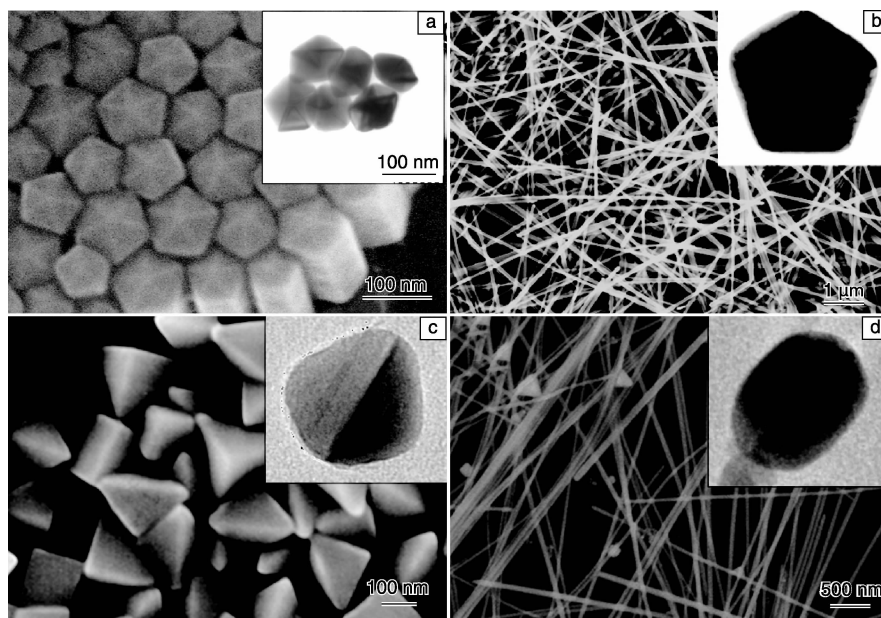


图 5 由具有五重孪晶的银纳米十面体种子生长而成的银纳米棒 (a)^[24] 和银纳米线 (b)^[33], 由具有单重孪晶的纳米银种子生长而成的纳米银正三角双锥 (c)^[34] 和银纳米束 (d)^[35] 的扫描电镜照片

Fig. 5 SEM images of silver nanorods^[24] (a) and silver nanowires (b)^[33] grown from the five-fold twinned seeds; SEM images of nanosilver right bipyramids (c)^[34] and silver nanobeams (d)^[35]

4.3 二维纳米银

二维纳米银是一类几何形状为正三棱柱或圆柱体 (统称为三角片和盘) 的片状纳米颗粒, 一般地, 构成基面的边长 (对圆柱体而言是指基面的直径) 为 40 nm 到

几微米, 高度为 5 ~ 50 nm^[36]。由于纳米银三角片可能通过热熟化方式转化为银纳米盘, 因此本节主要讨论银三角片的制备进展。

早在 1964 年, Milligan 和 Morriss 就曾报道利用柠檬

酸做还原剂而获得金纳米三角形片的工作^[37]，但因产量较少，其光学性质未显示与球形纳米的不同之处，而未受到广泛关注。直到2001年，Mirkin小组发表了光诱导下“种子法”高产率制备银纳米三角片的方法^[38]。即在柠檬酸钠存在的情况下，用双（对2-磺苯基）苯膦二水和二甲盐（BSPP）作为稳定剂，用硼氢化钠作还原剂，还原硝酸银形成平均尺寸为8 nm的球形纳米银（图6a）^[38]，利用荧光诱导该球形银纳米颗粒，从而获得单晶的银的三角形片状纳米结构（图6b）^[38]。由于这种片状纳米银的光学响应在可见光区到近红外连续可调，并且具有原子级平整的上下平行的由{111}晶面构成的基面，使得其在生物检测、光热转换、标记、纳米器件/零件的制备等多个领域具有重要的应用前景^[36]。

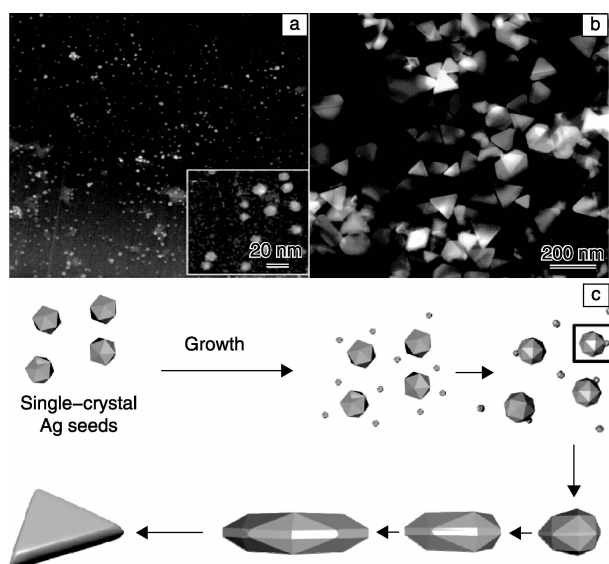


图6 初始的球形纳米银(a)和经荧光照射后转化成纳米银三角片(b)的透射电镜反差倒转换图片^[38]。纳米银三角片的形成机制(c)：在合适的反应动力学条件下，新生成的银原子或团簇选择性地吸附在单晶纳米银种子的特定位点，并发展成为孪晶面，最终导致了纳米三角片的形成^[47]

Fig. 6 Inverse contrast TEM images of the initial spherical nanosilver (a) and the final silver triangular nanoprisms after fluorescent light irradiation (b)^[38]. Schematic illustration of the formation mechanism of silver nanoprisms (c): by careful control of the reaction kinetics, newly formed atoms and clusters can be selectively added to specific sites rather than the entire surface of the growing single crystal seeds. This favors the creation of twin plane, leading to nanoprisms formation^[47]

在光化学诱导合成纳米银三角片方面，Mirkin小组在后续的工作中还采用了双光束法和pH辅助控制方法，获得尺寸均一、可调（边长30~120 nm）的银纳米片^[39-40]。

在非特定光照条件的方法中，Xia研究小组通过长时间热回流法将平均直径小于5 nm的由柠檬酸钠和PVP稳定的球形纳米银转化为纳米银三角片（产率为95%的颗粒数）和少量的银纳米带^[41]。他们的研究结果表明：①在只有柠檬酸钠稳定下制备的球形纳米银尺寸将增大，导致不能被转化为纳米银三角片；②光照（即使是实验室中的自然光线）是将球形纳米颗粒有效转化为纳米三角片的必要条件；③回流作为一种驱动力能够促进小的球形银纳米粒子的消耗和小的三角片长大的奥斯伍德熟化过程；④柠檬酸根对纳米三角片的形成具有重要作用，没有柠檬酸根的参与，将主要形成大的球形纳米银和极少量的纳米银三角片。

2011年，Zeng及其合作者对纳米银三角片在生长过程中柠檬酸钠和PVP的特定吸附作用进行了系统的研究^[42]。首先，利用PVP和柠檬酸钠共存的水相体系制备了平均边长为45 nm，高度为5 nm的纳米银三角片，并将其充分离心、提纯以除去溶液中的PVP和柠檬酸钠分子，再重新以去离子水分散用作继续生长的种子。之后，在相同种子量的情况下，他们做了如下对比实验：实验1，生长液中只包含硝酸银，稳定剂柠檬酸钠和还原剂抗坏血酸，之后重复生长周期的次数；实验2，生长液中只包含硝酸银，稳定剂PVP和还原剂抗坏血酸，之后重复生长周期的次数。研究结果发现，实验1中纳米银三角片在多次生长周期中，每个三角片的高度基本保持不变，而是边长逐渐增大，即三角片是沿着侧向生长的；而实验2的纳米银三角片在多次生长周期中，每个三角片的边长基本保持不变，而是高度增加增大。上述实验结果充分说明，在纳米银三角片的生长过程中，柠檬酸钠特异性吸附{111}晶面，而PVP则特异性吸附{100}晶面。

随后，Yin小组的系统工作则进一步提示柠檬酸根并不是制备银纳米三角片不可替代的分子，许多含有二羧酸或是三羧酸基团的小分子，如果存在其位置最近的两个羧酸基团被两到3个碳原子隔开的结构，如丙二酸根、琥珀酸根、酒石酸根和丙三酸等均可参与制备出高质量的纳米银三角片^[43]。Yin小组的研究进一步拓展了制备纳米银三角片的合成策略。

通过前面对液相法制备高质量纳米银三角片合成策略的评述，人们可以发现，无论是光化学合成法还是非特定光照法（但是伴有自然光），在制备工艺中都需要如下两个条件：①小尺寸（通常小于8 nm）的纳米银作为种子或转化起始物；②柠檬酸钠等多羧酸分子对{111}晶面的特异性吸附。但对小尺寸的纳米银转化为银纳米三角片的生长机制，研究人员们还存在争议。

Mirkin 小组提出了光转化过程的可能机制,即为球形纳米银的氧化腐蚀-再生长过程^[44]。该机理认为小尺寸纳米银在光作用下发生氧化刻蚀反应,生成银离子,再经过光催化柠檬酸钠还原过程生长到大颗粒表面,其中 BPSS 为配体,在光氧化和光还原过程中起到稳定剂的作用,最终形成纳米银三角片。

另一方面,不同研究组利用高分辨电镜对形成的纳米银三角片的侧面进行细致观察时发现,三角片的侧面存在着与基面平行的层状孪晶面(Lamellar Twins)^[45-46]。因此,对于非特定光照条件的方法形成银纳米三角片的形成机制,人们普遍解释为在小尺寸的纳米银中存在着这种具有层状孪晶面的片状颗粒,在继续生长的过程中,由于柠檬酸根等分子特异性吸附{111}晶面,溶液中新生成的银原子将取向地向表面能较高的层状孪晶面的缝线沉积,形成了纳米银三角片的结构^[5]。然而上述的解释矛盾之处在于,具有层状孪晶面的小尺寸片状颗粒,尽管其基面由表面能最低的{111}晶面构成,但是由层状孪晶面所导致的晶格应变能则非常高,导致整个颗粒的表面能相对于其它晶型的颗粒更高,这样的高表面能结构无论在特定光照或是热回流下极易被优先刻蚀或溶解。

2014 年,Tréguer-Delapierre 及其合作者对上述问题进行了系统的研究^[47]。他们从生长纳米银三角片的种子入手,研究了以硼氢化钠为还原剂,单纯由柠檬酸钠稳定、单纯由 PVP 稳定、由柠檬酸钠和 PVP 共同稳定以及由柠檬酸钠和聚苯乙烯磺酸钠(PSS)共同稳定的小尺寸纳米银的尺寸和晶体结构。结果发现,单纯由柠檬酸钠稳定的纳米银尺寸最大,平均尺寸为 10 nm,单晶颗粒和孪晶各占总数的 50%。由 PVP 稳定的纳米银则呈现双尺寸分布的状态,平均尺寸分布为 10 nm 和 5 nm。由柠檬酸钠和 PVP 共同稳定的纳米银平均尺寸为 4.9 nm。而由柠檬酸钠和 PSS 共同稳定的纳米银平均尺寸最小,为 2.5 nm,单晶颗粒占总数的 87%。当将上述 2.5 nm 的纳米银作为种子(生长中心),在非特定光照条件下继续生长时,最终获得产率达 95% 的纳米银三角片。该实验结果充分说明,小尺寸的纳米银中并不存在具有堆叠层错的片状颗粒,而是在生长过程中特定的动力学条件下,新生成的银原子选择性地吸附在单晶纳米银种子的特定位点,并发展成为孪晶面,并在柠檬酸钠特定吸附{111}晶面的情况下,最终形成纳米银三角片的过程(图 6c)^[47]。该机制也可以合理解释 Mirkin 小组提出的特定光照下生成纳米银三角的过程:在光的辐照下,小尺寸纳米银溶液中的孪晶结构的颗粒,因其表面能较高,首先在光的诱导下被刻蚀溶解,形成

的银离子被还原并向单晶的银颗粒取向沉积,最终形成三角片。而对于尺寸在 10 nm 级以上的纳米银,不仅含有单晶的颗粒量显著降低,而且由于其大尺寸导致其表面原子数比率急剧降低(2.5 nm 的颗粒表面原子数比率大于 50%,而 10 nm 颗粒的则小于 20%)^[48],从而导致活性位点显著降低,从而无论在光照还是热回流的条件下,溶液中的银原子将不再取向沉积,最终形成的是尺寸增大的准球形纳米银。

5 结 语

自 1959 年物理学家理查德·费曼发表“*There is Plenty of Room at the Bottom*(在底部有广阔空间)”的演讲^[49]成为纳米科学与技术概念的发端以来,纳米科技历经近一个甲子的发展与进步,各种纳米材料的合成与制备策略相继建立,相应的各类表征与检测技术也逐步成熟。与此同时,纳米材料广泛的应用前景也为人类努力解决日趋紧迫的能源、环境等问题提供了新的途径。而进一步发挥纳米材料的优异性能,实现纳米材料在各个领域的实际应用将是纳米科技未来发展的方向。由于纳米银的各项特性与其形状和尺寸紧密相关,因此纳米银的可控的、高质量的制备将是获得并深入研究纳米银的功能特性和后续实际应用的前提。自 21 世纪初以来,纳米银在液相制备领域获得了极为迅猛的进步,各种新结构和新工艺层出不穷,本篇综述仅涉及到了其中具有代表性的一部分。在今后的纳米银的液相可控制备发展过程中,还需要面对和解决两个主要的挑战:①在基础研究方面,仍需深入理解纳米银制备过程中成核和生长的机制,尤其是在晶体成核到转变为种子的这一关键过程,仍有大量未知的空间。而理解和掌握对这一过程的调制,将会极大地推动对制备纳米银新结构及相应的新性能的研究;②在工艺技术方面,对已具有广泛应用前景的纳米银,如银纳米线和银纳米球等,应在现有的实验室级工艺的基础上,大力研发可宏量制备、产品同质化、产品批次之间无差异并且环境友好的新工艺,以适应工业化应用的迫切需求。

参考文献 References

- [1] Rycenga M, Cobley C M, Zeng J, et al. *Chemical Reviews* [J], 2011, 111(6): 3 669 - 3712.
- [2] Chaloupka K, Malam Y, Seifalian A. *Trends in Biotechnology* [J], 2010, 28(11): 580 - 588.
- [3] <http://www.nanotechproject.org/cpi/search-products/>
- [4] Sun Y, An C. *Frontiers of Materials Science* [J], 2011, 5(1): 1 - 24.
- [5] Xia Y, Xiong Y, Lim B, et al. *Angewandte Chemie-International*

- Edition*[J], 2009, 48(1): 60–103.
- [6] Lamer V, Dinegar R. *Journal of The American Chemical Society* [J], 1950, 72(11): 4 847–4 854.
- [7] Wiley B, Sun Y, Chen J, et al. *MRS Bulletin*[J], 2005, 30(5): 356–361.
- [8] Wiley B, Sun Y, Xia Y. *Accounts of Chemical Research*[J], 2007, 40(10): 1067–76.
- [9] Skrabalak S, Xia Y. *ACS Nano*[J], 2009, 3(1): 10–15.
- [10] Machado G, Beppu M, Feil A, et al. *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2009, 113(44): 19 005–19 0010.
- [11] Yin B, Ma H, Wang S, et al. *The Journal of Physical Chemistry B*[J], 2003, 107(34): 8 898–8 904.
- [12] Huang Z, Jiang H, Liu P, et al. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 3(5): 1 925–1 929.
- [13] Tsuji M, Hashimoto M, Nishizawa Y, et al. *Chemistry-A European Journal*[J], 2005, 11(2): 440–452.
- [14] Hu B, Wang S, Wang K, et al. *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2008, 112(30): 11 169–74.
- [15] Saifuddin N, Wong C, Nur yasumira A. *E-Journal of Chemistry* [J], 2009, 6(1): 61–70.
- [16] Gade A, Bonde P, Ingle A, et al. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*[J], 2008, 2(3): 243–247.
- [17] Jiale H, Qingbiao L, Daohua S, et al. *Nanotechnology*[J], 2007, 18(10): 105 104.
- [18] Lee P, Meisel D. *The Journal of Physical Chemistry*[J], 1982, 86(17): 3 391–3 395.
- [19] Lee Z, Jeon K, Dato A, et al. *Nano Letters*[J], 2009, 9(9): 3 365–3 369.
- [20] Wan Y, Guo Z, Jiang X, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2013, 394: 263–268.
- [21] Hiramatsu H, Osterloh F. *Chemistry of Materials*[J], 2004, 16(13): 2 509–2 511.
- [22] Zhang Q, Xie J, Yang J, et al. *ACS Nano*[J], 2008, 3(1): 139–148.
- [23] Li L., Sun J., Li X., et al. *Biomaterials*[J], 2012, 33(6): 1 714–1 721.
- [24] Sun Y, Xia Y. *Science*[J], 2002, 298(5601): 2 176–2 179.
- [25] Im S, Lee Y, Wiley B, et al. *Angewandte Chemie-International Edition*[J], 2005, 44(14): 2154–7.
- [26] Skrabalak S, Au L, Li X, et al. *Nature Protocols*[J], 2007, 2(9): 2 182–2 190.
- [27] Yu D, Yam V. *Journal of The American Chemical Society*[J], 2004, 126(41): 13 200–13 201.
- [28] Xia Y, Yang P, Sun Y, et al. *Advanced Materials*[J], 2003, 15(5): 353–389.
- [29] Ye S, Rathmell A, Chen Z, et al. *Advanced Materials*[J], 2014, 26(39): 6 670–6 687.
- [30] Pietrobon B, Mceachran M, Kitaev V. *ACS Nano*[J], 2009, 3(1): 21–26.
- [31] Zhang J, Langille M, Mirkin C. *Nano Letters*[J], 2011, 11(6): 2 495–8.
- [32] Sun Y, Gates B, Mayers B, et al. *Nano Letters*[J], 2002, 2(2): 165–168.
- [33] Wiley B, Sun Y, Mayers B, et al. *Chemistry-A European Journal* [J], 2005, 11(2): 454–463.
- [34] Wiley B, Xiong Y, Li Z, et al. *Nano Letters*[J], 2006, 6(4): 765–768.
- [35] Wiley B, Wang Z, Wei J, et al. *Nano Letters*[J], 2006, 6(10): 2 273–2 278.
- [36] Millstone J, Hurst S, Metraux G, et al. *Small*[J], 2009, 5(6): 646–64.
- [37] Milligan W O, Morriss R H. *Journal of the American Chemical Society*[J], 1964, 86(17): 3 461–3 467.
- [38] Jin R, Cao Y, Mirkin C, et al. *Science* [J], 2001, 294(5548): 1 901–1 903.
- [39] Jin R, Cao Y, Hao E, et al. *Nature*[J], 2003, 425(6957): 487–490.
- [40] Xue C, Mirkin C. *Angewandte Chemie-International Edition*[J], 2007, 46(12): 2 036–8.
- [41] Sun Y, Mayers B, Xia Y. *Nano Letters*[J], 2003, 3(5): 675–679.
- [42] Zeng J, Xia X, Rycenga M, et al. *Angewandte Chemie-International Edition*[J], 2011, 50(1): 244–9.
- [43] Zhang Q, Li N, Goebel J, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2011, 133(46): 18 931–9.
- [44] Xue C, Métraux G, Millstone J, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2008, 130(26): 8 337–8 344.
- [45] Germain V, Li J, Ingert D, et al. *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2003, 107(34): 8 717–8 720.
- [46] Xiong Y, Siekkinen A, Wang J, et al. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2007, 17(25): 2 600–2 602.
- [47] Le Beulze A, Duguet E, Mornet S, et al. *Langmuir*[J], 2014, 30(5): 1 424–1 434.
- [48] Goesmann H, Feldmann C. *Angewandte Chemie-International Edition*[J], 2010, 49(8): 1 362–1 395.
- [49] Feynman R. *Engineering and Science*[J], 1960, 23(5): 22–36.

(编辑 盖少飞)