

# 银纳米材料的合成及应用的新进展

孙德武, 刘建新, 翟宏菊\*, 郭灏怡, 史明慧, 李桐, 李亚丽, 孔晓宇

(吉林师范大学环境友好材料制备与应用教育部重点实验室, 吉林四平 136000)

**摘要:**介绍了银纳米粒子的形貌的可控合成方法, 概述银纳米材料在催化、光学以及抗菌领域的应用, 综述了银纳米材料的最新研究成果, 对其未来的发展方向进行了展望。

**关键词:**银; 纳米材料; 合成方法; 应用

**中图分类号:** O6-1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2016)03-0046-03

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.03.011

## A review of synthesis and application of silver nanomaterials

SUN De-wu, LIU Jian-xin, ZHAI Hong-ju\*, GUO Hao-yi, SHI Ming-hui, LI Tong,  
LI Ya-li, KONG Xiao-yu

(Key Laboratory of Preparation and Applications of Environmental Friendly Materials of the Ministry of Education, Jilin Normal University, Siping 136000, China)

**Abstract:** The synthesis methods for silver nanoparticles with controllable morphologies have been introduced. An overview of the catalytic properties of nanosilver materials is presented. Recent research progress of silver nanomaterials is described as well. The development directions of silver nanomaterials in the future are also proposed.

**Key words:** silver; nanomaterials; synthesis; application

作为一种新兴的功能材料, 纳米材料由于颗粒尺寸小、比表面积大、表面能高、表面原子所占比例大, 而表现出特有的表面效应、小尺寸效应、宏观量子隧道效应三大效应。而能否充分发挥上述性能则强烈依赖于纳米银粒子的形貌、大小及稳定性等物理性质。纳米材料由于优异的性能在光学、电学、磁学、传感、生物医学等诸多方面具有巨大的应用潜力, 越来越多的人投身研究纳米材料。纳米银粒子在表面增强拉曼光谱、表面增强共振反射光谱、分子生物学光谱、超分子体系等研究领域占有极为重要的地位, 是基础研究的重要材料<sup>[1]</sup>。近年来, 有关纳米银的研究也得到了迅速发展, 因此, 对于银纳米材料的研究与制备方法显得尤为重要。本文中综述银纳米材料的合成方法及其应用进展, 并对银纳米材料未来发展方向做以展望。

## 1 纳米银的合成方法

银纳米材料的合成一直是研究者关注的焦点, 目前纳米银的合成方法主要有化学还原法、电化学方法<sup>[1]</sup>、化学气相沉积法、化学电镀法、水热法、超声法、模板法、晶种法、多元醇法等<sup>[2]</sup>。

在某种意义上说, 多元醇法在制备金属纳米材

料中优势显著, 该方法能达到的金属纳米形貌最为丰富, 而且适用于不同的金属, 这引起了广大研究人员的极大兴趣。由于多元醇法最常使用的是乙二醇, 其介电常数比较高, 除了可以溶解多种无机盐以外, 还可以溶解部分高分子(如 PVP), 因此许多研究都将 PVP 引入多元醇法中作为稳定剂。Gomez-Acosta 等<sup>[3]</sup>以硝酸银为银源, 加入乙二醇和 PVP 作为稳定剂, 合成了直径为 150 nm 的银纳米棒。多元醇法合成纳米银的缺点是反应经历过程比较漫长, 为了提高反应速度, 常采用微波法与多元醇法相结合的方式来进行处理。郭瑞萍等<sup>[4]</sup>利用  $\text{CuCl}_2$  为控制剂,  $\text{AgNO}_3$  为银源, 乙二醇(EG)同时作为还原剂和溶剂, 合成了直径约为 100 nm 的银纳米线。

电化学方法具有简单、环保、无污染等特点, 是合成纳米材料的一种有效方法。电化学合成过程中溶液里产生的自由电子为还原过程提供了保证。Rodríguez-Sánchez 等<sup>[5]</sup>采用非质子溶剂溶解金属阳极, 通过改变电流密度获得了 2~7 nm 的银颗粒。此外, 若配位剂存在, 对纳米银的形成也起着一定的作用。廖学红等<sup>[6]</sup>以 EDTA 为配体在超声波存在下制备出不同粒径的球形纳米粒子和树枝状的纳米银。此外, 还可以利用其他辅助技术, 如 Liu 等<sup>[7]</sup>采

收稿日期: 2015-08-23

基金项目: 国家自然科学基金(61308095); 吉林省科技发展计划项目(20130102004JC); 吉林师范大学青年创新人才计划(JSDCXRC2011-13); 吉林省大学生创新创业计划资助项目(x2014-20)

作者简介: 孙德武(1971-), 男, 硕士, 副教授; 翟宏菊(1973-), 女, 教授, 主要从事贵金属-半导体复合材料的合成及性能研究, 通讯联系人, hjzhai1016@163.com。

用FTO导电玻璃用柠檬酸钠作络合剂、稳定剂的电沉积法制备了球形、树枝状纳米银。

化学还原法是制备纳米材料的常用方法,优点是设备工艺简单、产率高,以金属盐为前驱体,选择合适的还原剂,将金属离子还原成金属,从而进一步合成目标材料。通过该法可以在溶液中加入分散剂来控制产物的形貌,常用的分散剂有PVP(聚乙烯吡咯烷酮)、PVA(聚乙烯醇)、明胶等<sup>[8]</sup>。Vigneshwaran等<sup>[9]</sup>以硼氢化钠、水合肼、葡萄糖作为还原剂还原银的化合物。由于金属银容易从它的化合物或盐类中还原出来,因此制备纳米银常采用化学还原法。Zhang等<sup>[10]</sup>在PVP和乙醇为保护剂和分散剂的溶液中,加入硝酸银,反应4 h,得到了边长为50 nm的银三角片,其产率为99%。Panacek等<sup>[11]</sup>在聚乙烯酸(PAA)溶液中利用麦芽糖还原配合物( $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ),一步合成了不同尺寸的银纳米晶。为了避免银纳米粒子的团聚,人们常加入适当的表面活性剂。陈为亮等<sup>[12]</sup>将电解银粉用硝酸溶解去离子水稀释至指定浓度,然后在碱性条件和适当表面活性剂保护及高速搅拌下,将银还原出来,经过滤、洗涤,于70℃真空干燥箱中得到银粉。Sun等<sup>[13-14]</sup>报道了PVP存在下用乙二醇还原 $\text{AgNO}_3$ 制备纳米立方体银的方法,得到的主要产品是纳米立方体银。

水热-溶剂法也是其中的一种有效的制备方法。刘艳娥等<sup>[15]</sup>以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作保护剂,以葡萄糖作还原剂,采用水热法制备球形银纳米颗粒。尹荔松等<sup>[16]</sup>以 $\text{AgNO}_3$ 为银源,以葡萄糖作还原剂,在聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的分散作用下,水热分解形成球形纳米银粒子。Yu等<sup>[17]</sup>采用水热法通过调节实验参量合成了三角形、立方状和线状等多种形貌的银纳米粒子。

Zhou等<sup>[18]</sup>以聚乙烯醇为保护剂,采用紫外光辐照硝酸银溶液,制备出直径为15~20 nm的棒状和树枝状纳米银晶体。He等<sup>[19]</sup>采用独特的斜角共沉技术,获得了直径为100 nm的银纳米粒子嵌入 $\text{TiO}_2$ 复合纳米棒。

## 2 银纳米材料的应用

纳米技术的出现使银的粒径变小,保留了银纳米粒子本身具有良好的导电性和抗菌性能,并使其在催化、光学以及抗菌性等领域具有广阔的应用前景。

### 2.1 催化领域的应用

纳米粒子作为催化剂用于增强化学发光,是近年来迅速发展的领域。随着粒径的减小、比表面积急剧增大,表面原子数占总原子数目的比例也大大增加,这导致了表面原子配位不饱和性的提高,使得纳米材料具有比常规材料优越得多的吸附潜力,同时多相催化领域体现出了明显的优势<sup>[20]</sup>。例如乙烯选择性氧化制备环氧乙烷、二烯烃及炔烃选择性加氢制备单烯烃、芳烃等反应,用纳米银作催化剂,均可取得良好的催化效果<sup>[21]</sup>。Lin等<sup>[22]</sup>采用光还原沉积贵金属的方法制备了 $\text{Ag}@\text{TiO}_2$ 复合材料,并应用在光催化降解臭氧的反应中。Jiang等<sup>[23]</sup>通过原位电解法已经制出了沸石膜包覆的银纳米颗粒并表现出较高的催化活性和选择性。Anand等<sup>[24]</sup>使用蔗糖作为唯一试剂制备混合 $\text{Ag}@\text{AgCl}$ 纳米电极,制备出的 $\text{Ag}@\text{AgCl}$ 电极的纳米材料显示出对甲基橙和在可见光的水溶液亚甲基蓝偶氮染料的水溶液降解的光催化能力,该催化剂进行了4次循环再利用,并没有表现出催化活性的显著下降。

### 2.2 光学领域的应用

基于银纳米材料的光学性能的常用领域之一是表面增强拉曼散射光谱检测技术(SERS)。金属特别是金、银能大大提高拉曼光谱的灵敏度,其机理主要是检测光的强度在金属表面受激发作用影响而提高,因而可用在表面科学、单分子层分析、痕量分析和传感等领域<sup>[25]</sup>。Zeng等<sup>[26]</sup>研究了1,4-苯二硫醇(1,4-BDT)包覆的银纳米颗粒在银纳米片衬底上的拉曼散射信号,发现银纳米片能够有效增强银纳米颗粒的拉曼信号,并且拉曼信号的增强效果随着银纳米尺寸、厚度的增大而增强,但当银纳米片的厚度大于其颗粒直径后,其增强效果不再明显,该现象与早期的理论计算结果一致。

### 2.3 抗菌性能

银离子能强烈杀菌,在所有金属中其杀菌活性居第2位(汞居第一,但有毒被禁用),银系抗菌剂是抗菌材料的主要研发方向。Thanqavelu等<sup>[27]</sup>采用活性胆盐脱氧胆酸钠(NADC)修饰纳米银,从而来控制经济植物炭疽病的爆发。此外,用含纳米银的敷料覆盖于伤口,不仅能对抗微生物感染起到很重要的保护作用,同时释放在敷料表面的活性银离子也对伤口炎性分泌液的分泌起着重要作用<sup>[28]</sup>。Tobaldi等<sup>[29]</sup>通过使用紫外和可见光曝光评估发现,采用银改性的二氧化钛纳米颗粒的光催化和抗菌性能明显增强,当用UV光源,样品显示出对大肠

杆菌抗菌效果(大肠杆菌、革兰阴性)比耐甲氧西林金黄色葡萄球菌(革兰氏阳性)更明显,并且该材料保持优良的抗菌性能,可以用于医疗,从而有助于大大地降低革兰氏阴性的细菌,如大肠杆菌等。

### 3 展望

纳米银材料作为一种新型的功能材料,如何制备出尺寸、形貌完全可控的纳米银颗粒,从而获得高质量高性能的纳米银材料是关键所在。随着制备手段的不断完善,制备纳米银的方法越来越多种多样。运用现有的方法人们早已合成出多种形貌和结构的纳米银材料。但在合成的过程中大多所采用的方法中使用的都是有毒试剂,对环境及生物具有潜在危害性,从绿色化学的角度出发,选用无毒或低毒材料制备是目前的发展趋势。此外,人们可以进一步拓宽银纳米材料的应用范围,如将银纳米颗粒与其他功能材料复合,充分发挥二者的协同作用,进而拓宽其在催化、光学领域的应用。

### 参考文献

- [1] Liu W, Lu J, Xu H, *et al.* Silver nanoparticles: Synthesis, properties, and therapeutic [J]. *Drug Discovery Today*, 2015, 20(5): 595 - 601.
- [2] Marco C, Stuart R C, Mallikarjuna N N, *et al.* A green chemist-based classification model for the synthesis of silver nanoparticles [J]. *Green Chem*, 2015, 17: 2825 - 2839.
- [3] Gomez-Acosta A, Manzano-Ramirez A, Lopez-Naranjo E J. Silver nanostructure dependence on the stirring-time in a high-yield polyol synthesis using a short-chain PVP [J]. *Mater Lett*, 2015, 138: 167 - 170.
- [4] 郭瑞萍, 郑敏, 章海霞. 微波辅助多元醇法快速制备 Ag 纳米线的研究[J]. *太原理工大学学报*, 2013, 44(1): 77 - 80.
- [5] Rodríguez-Sánchez L, Blanco M C, López-Quintela M A. Electrochemical synthesis of silver nanoparticles [J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 9683 - 9688.
- [6] 廖学红, 朱俊杰, 邱晓峰, 等. 类球形和树枝状纳米银的超声电化学制备[J]. *南京大学学报*, 2002, 38(1): 120 - 123.
- [7] Liu S P, Liang Z F, Wang H, *et al.* Electrochemical preparation of leaf-shaped silver nanoparticles and surface enhanced raman scattering [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2014, 43(7): 1751 - 1755.
- [8] 樊新, 黄可龙, 刘素琴, 等. 化学还原法制备纳米银粒子及其表征[J]. *功能材料*, 2007, 38(6): 997 - 1002.
- [9] Vigneshwaran N, Nachane R P, Balasubramanya R H, *et al.* A novel one-pot 'green' synthesis of stable silver nanoparticles using soluble starch [J]. *Carbohydrate Res*, 2006, 341(12): 2012 - 2018.
- [10] Zhang Q, Yang Y, Li J, *et al.* Citrate-free synthesis of silver nanoparticles and the mechanistic study [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 6333 - 6345.
- [11] Panacek A, Prucek R, Kvitik L, *et al.* Polyacrylate-assisted size control of silver nanoparticles and their catalytic activity [J]. *Chem Mater*, 2014, 26: 1332 - 1339.
- [12] 陈为亮, 闫建英, 宋宁, 等. 采用有机还原剂化学还原法制备纳米银粉的研究[J]. *贵金属*, 2006, 27(2): 15 - 17.
- [13] Sun Y G, Xia Y N. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles [J]. *Science*, 2002, 298(5601): 2176 - 2179.
- [14] Sun Y G, Xia Y N. Mechanistic study on the replacement reaction between silver nanostructures and chloroauric acid in aqueous medium [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(12): 3892 - 3901.
- [15] 刘艳娥, 尹荔松, 范海陆. 水热法制备球形纳米银粒子及其表征[J]. *材料导报*, 2010, 24(16): 132 - 134.
- [16] 尹荔松, 阳素玉, 何鑫, 等. 球形纳米银粒子制备新方法及其表征[J]. *纳米技术与精密工程*, 2010, 8(4): 296 - 299.
- [17] Yu D B, Vivian Wing-Wah Yam. Hydrothermal-induced assembly of colloidal silver spheres into various nanoparticles on the basis of HTAB-Modified Silver Mirror Reaction [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 5497 - 5503.
- [18] Zhou Y, Yu S H, Wang C Y, *et al.* A novel ultraviolet irradiation photoreduction technique for the preparation of single-crystal Ag nanorods and Ag dendrites [J]. *Adv Mater*, 1999, 11: 850 - 852.
- [19] He Y Z, Basnet P, Simona E, *et al.* Ag nanoparticle embedded TiO<sub>2</sub> composite nanorod arrays fabricated by oblique angle deposition: Toward plasmonic photocatalysis [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5(22): 11818 - 11827.
- [20] 郭云驰, 李宏煦, 李安, 等. 纳米银的生物制备及其应用[J]. *材料导报*, 2010, 24(12): 76 - 80.
- [21] 曾琦斐, 李绍国, 谭荣喜, 等. 纳米银的制备及其应用研究进展[J]. *应用化工*, 2014, 43(5): 920 - 922.
- [22] Lin Y C, Lin C H. Catalytic and photocatalytic degradation of ozone via utilization of controllable nano-Ag modified on TiO<sub>2</sub> [J]. *Environ Progress*, 2008, 27: 496 - 502.
- [23] Jiang S, Wei S, Zhang Y H, *et al.* A novel catalyst with high activity for polyhydric alcohol oxidation: Nanosilver/zeolite film [J]. *Chem Commun*, 2004, 24(24): 2008 - 2881.
- [24] Anand A, Kulkarni, Bhalechandra M, *et al.* Ag@AgCl nanomaterial synthesis using sugar cane juice and its application in degradation of azo dyes [J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2014, 2(4): 1007 - 1013.
- [25] 王超, 贺跃辉, 彭超群, 等. 一维金属纳米材料的研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(1): 129 - 138.
- [26] Zeng J, Xia X H, Rycenga M, *et al.* Successive deposition of silver on silver nanoplates: Lateral versus vertical growth [J]. *Angew Chem Int Edit*, 2011, 123(1): 258 - 263.
- [27] Thanqavelu R, Chandrasekar S, Dharanivasan G, *et al.* Bioactive bile salt-capped silver nanoparticles activity against destructive plant pathogenic fungi through in vitro system [J]. *Rsc Adv*, 2015, 5: 71174 - 71182.
- [28] 徐进之, 蔡继业. 银纳米的制备及应用研究进展[J]. *材料导报*, 2009, 23(14): 15 - 18.
- [29] Tobaldi D M, Piccirillo C, Pullar R C, *et al.* Silver-modified nanotitanium as an antibacterial agent and photocatalyst [J]. *Phys Chem C*, 2014, 118(9): 4751 - 4766. ■