

银纳米结构可控合成与应用研究进展

陈俊龙 李志航 梁宏富 叶倩楠 侯丹清
李锦雄 张旭 姚日晖 宁洪龙* 彭俊彪

(华南理工大学 发光材料与器件国家重点实验室 高分子光电材料与器件研究所, 广东广州 510641)

摘要: 随着纳米技术研究的不断深入,以银纳米材料为代表的贵金属纳米材料成为当前的热点。银纳米材料在化学催化、医学抗菌和光电器件等方面所表现出的独特性能都与其纳米结构、形貌和尺寸等息息相关。近年来,纳米材料及其器件的应用领域不断扩大,对银纳米结构、形貌和尺寸的可控合成提出了更高的要求。从纳米材料的三个维度出发,讨论了不同维度的银纳米结构形态可控合成的方法,指出了形貌可控合成方法的关键,分析比较了不同合成方法的优缺点,并对银纳米材料未来的发展趋势做出了展望。

关键词: 银纳米材料; 银纳米结构; 可控合成; 应用进展

中图分类号: O614; TB383 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-0312(2020)05-0070-08

纳米材料最早可追溯到20世纪50年代,美国物理学家 Richard Phillips Feynman 首次提出通过由下而上的方法,从单个分子或原子进行组装,实现纳米材料产品的设计^[1]。随着纳米技术研究的不断深入,以银纳米材料为代表的贵金属纳米材料在信息存储^[2]、光电器件^[3]、生物传感^[4]、生物医学^[5]、化学催化^[6]和表面增强拉曼散射^[7]等领域表现出巨大的发展潜力,成为当前研究的热点。研究表明,贵金属纳米材料在光学、电学和磁学等方面的性质与其纳米结构的形貌、尺寸、尺寸分布、聚集程度和介质环境等呈现出较强的相关性^[8-11]。目前,随着纳米器件朝着轻薄化和微型化发展,对纳米材料的结构、形貌和尺寸等提出了更高的要求,其研究也成为科研工作者关注的重点。

银纳米材料独特的物理化学性能主要得益于其纳米结构所产生的小尺寸效应、表面效应和量子尺寸效应等^[12]。在纳米尺度范围内,银纳米结构的形貌和尺寸变化对纳米效应有着较大的影响。譬如,银纳米材料的催化性能和抗菌性能受表面

效应的影响,随着银纳米颗粒粒径越小,其比表面积和表面能增大,表面原子数的比例急剧增加,因其表面原子裸露许多悬空键,与其他原子结合能力强,因此表现出高化学活性和催化活性^[13-14];由于小尺寸效应,银纳米材料具备良好的透光性,但同时因局部表面等离子体共振,易导致特定波段光的显著衰减,故通过对其尺寸分布的调控,可有效降低光学衰减,进而提高其光学性能^[15-16]。

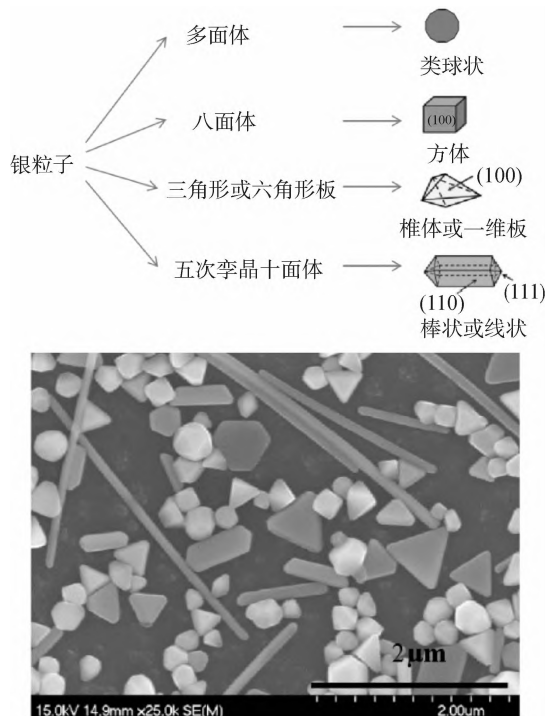
根据国际纳米材料标准,从三维空间尺度上,纳米材料可分为以下三类:1) 零维纳米材料,即三个维度都处于纳米尺寸,如纳米球、纳米立方体、纳米双锥体等;2) 一维纳米材料,即有两个维度处于纳米尺寸,如纳米线、纳米棒、纳米管等;3) 二维纳米材料,即有一个维度处于纳米尺寸,如纳米片、纳米板等^[17]。各种形貌的银纳米结构如图1所示^[18]。本文以银纳米材料为例综述了银纳米结构和形态控制合成的方法及研究现状,分析比较了不同方法的优缺点,并对主要银纳米结构产业化应用进行概述。

收稿日期: 2020-04-01

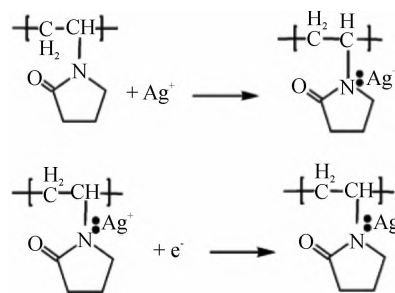
基金项目: 国家自然科学基金(51771074和61574061); 国家自然科学基金重大集成项目(U1601651); 广州市科技计划项目(201904010344); 中央高校基本科研业务费专项资金(2019MS012); 2019年广东大学生科技创新培育专项资金(“攀登计划”专项资金: pdjh2019a0028和pdjh2019b0041); 国家级大学生创新创业训练计划(201910561005和201910561007)和华南理工大学百步梯攀登计划研究项目(j2tw201902475和j2tw201902203)资助。

作者简介: 陈俊龙(1997—),男,广东揭阳人,主要从事基于银纳米结构的新型信息显示材料研究,Email: msjlchen@gmail.com。

* 通讯作者: 宁洪龙(1971—),男,湖南株洲人,教授,博士,主要从事新型信息显示材料与器件系统集成研究,Email: ninghl@scut.edu.cn。

图1 不同银纳米晶种及其对应产物形貌^[18]

一种常见的分散剂, 在纳米银合成过程中的作用机理主要依赖于 N 与 Ag^+ 的配位, 起到对纳米银的保护作用^[22], 具体如图 2 所示。而除了分散剂以外, 超声震荡同样能有效避免纳米银颗粒团聚。樊新等在研究中引入超声波作为进一步防止纳米银团聚的手段, 以 NaBH_4 和 NaOH 混合溶液为还原剂, PVP 为分散剂, 成功制备出平均粒径为 18 nm 的窄分布银纳米球^[23]。这说明了严格控制团聚过程是合成尺寸更加均一的银纳米球的关键之一。

图2 PVP 在纳米银球合成过程中的作用机理^[22]

1 零维银纳米结构

零维银纳米结构主要包括: 银纳米球和银纳米立方体。球形银纳米颗粒的制备工艺主要有化学还原法、光还原法、电化学法和微乳液法等^[19-23]; 银纳米立方体的形貌可控合成主要体现在表面活性剂的优化, 通过带配位基团有机化合物对银纳米晶体表面的选择吸附性, 从而导致不同晶面的生长速率不同, 进一步形成形态可控的银纳米立方体^[24-29]。

1.1 银纳米球

1999 年, Anjali Pal 等首次报道了一种在聚乙二醇辛基苯基醚 (Triton X-400) 水溶液中使用抗坏血酸光化学还原制备银纳米球的方法, 成功制备出粒径大小在 15 ~ 60 nm 之间的银纳米球^[19]。在早期的研究中, 光化学还原法由于操作简便而被广泛采用, 但实际上, 因存在制备时间长、产物尺寸分布宽等弊端, 渐渐被化学还原法所取代。2007 年, 宋永辉等以水合肼为还原剂, 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 为分散剂, 在 AgNO_3 溶液中制备出粒径在 50 nm 左右的均匀球形银纳米颗粒^[20]。一般来说, 避免团聚是银纳米结构合成过程中的关键问题, 分散剂在反应过程中起产生空间位阻的作用, 有效防止银纳米颗粒团聚^[21]。PVP 作为

1.2 银纳米立方体

2002 年, Sun 等首次报道了多元醇还原法制备银纳米立方体, 通过预热乙二醇, 选择 PVP 为表面活性剂, 在乙二醇溶液中还原硝酸银, 能得到高产率的单晶银纳米立方体, 并通过对硝酸银和 PVP 的摩尔比分析研究, 初步证明了低摩尔比的反应物有利于立方体的形成^[27]。作为一种特定结构的纳米晶体, 银纳米立方的形成强烈依赖于表面活性剂的选择。PVP 具有优先限制银纳米颗粒的 {100} 面的作用, 这种选择性稳定和钝化促进了其他面 (如 {111}) 的创建, 最终结构主要由 {100} 面终止, 促进了立方结构的形成。在后续的研究中, 为了得到尺寸可控的银纳米立方体, 不同的表面活性剂被进一步研究。2008 年, 王悦辉等则选用了十六烷基溴化铵 (CTAB) 为反应的表面活性剂, 以银晶种为诱导剂, 在水溶液中用抗坏血酸还原硝酸银的方法成功制备出高产率、分散良好的银纳米立方体^[28], 具体如图 3 所示。在这当中, CTAB 对银纳米晶体晶面生长具有良好的选择作用, 在加速 $\langle 111 \rangle$ 方向生长的同时抑制 $\langle 110 \rangle$ 方向的生长, 使得银纳米晶体朝着立方体结构生长^[29]。

这说明银纳米结构形貌主要受银晶种各向异性生长的影响, 而银晶种的选择性生长则取决于银纳米材料合成过程中添加剂的选择^[30]。添加剂可以是表面活性剂、封端剂、成核控制剂和配位

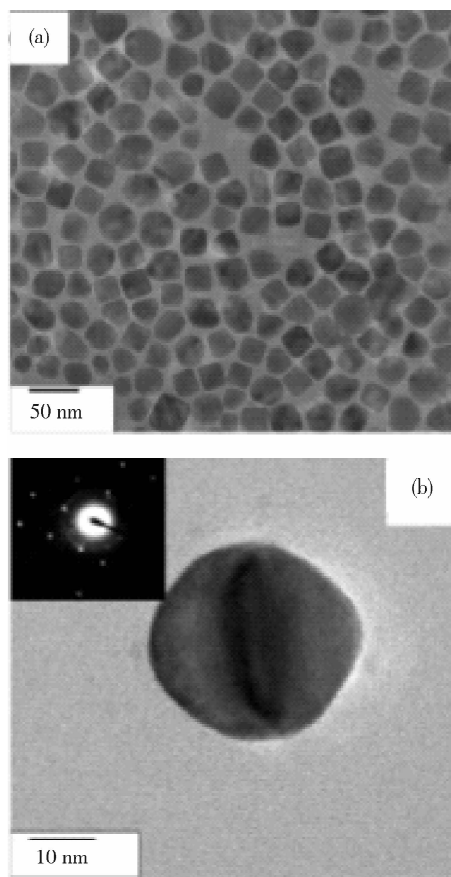


图3 银纳米立方体 (a) TEM图 (b) HTEM图^[28]

剂, 它们通过对晶核表面的选择性作用, 影响银晶种的形成及其各向异性生长, 因此选择添加剂的种类和体系是调控银纳米产物形貌及尺寸的另一关键。

2 一维银纳米结构

一维银纳米结构主要包括: 银纳米线和银纳

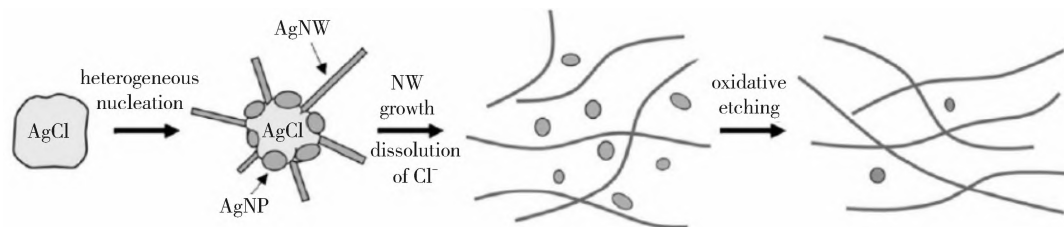


图4 卤素盐对银纳米线作用机理^[38]

细径银纳米线合成的目的在于提高其在可见光谱范围的透射率, 但是通常需要使用高压^[40]、化学活性模板 (如超分子纳米管)^[41] 或合成后分离等高成本和工艺繁杂的方法合成。2016年, Robson等报道了一种简单稳定的一步多元醇法合

米棒。银纳米线合成主要有模板法、化学还原法、电化学法和辐射法等^[31-47]; 一般来讲, 银纳米线的制备方法基本也适用于银纳米棒, 通过调控反应物浓度或工艺条件差异化来实现纳米线或纳米棒的制备, 本文将重点介绍晶种生长法合成银纳米棒^[48-49]。

2.1 银纳米线

2001年, Zhang等报道了一种使用多孔氧化铝 (AAO) 模板制备银纳米线的方法, 通过在孔中浸入硝酸银溶液, 在高温下对模板进行热处理, 使银沉积在孔道内, 定向生长为银纳米线^[31]。除此之外, 模板法常用的模板还有介孔 SiO_2 、DNA和多孔聚合物等^[32-33], 但模板法存在制备成本高、工艺步骤繁琐和产物形貌不均一的问题, 难以得到大规模的应用^[34]。

以多元醇合成法为代表的非模板法因制备方法简单、条件温和、产物形貌可控和后处理方便等优点, 被认为是银纳米线的低成本、高效制备方法。2002年, Sun等首次报道了利用多元醇法合成形貌尺寸均匀的银纳米线, 利用Pt晶种和PVP表面覆盖剂, 通过乙二醇还原, 在加热溶解过程中使银前驱体还原为形貌均匀的银纳米线, 长径比可达1 000以上^[35]; 后续研究发现了卤素盐可作为成核控制剂, 促进银纳米线生长, 实现了一步法制备银纳米线^[36-38], 其作用机理如图4所示。本课题组对多种成核剂对银纳米线形貌的影响进行了进一步的研究, 通过实验初步验证了 Cl^- 、 Br^- 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 等离子用作控制剂时对银纳米形貌的作用机理, 并探索了多成核控制剂协同作用银纳米线可控生长的可能性^[39]。

成直径小于20 nm、长径比大于1 000的银纳米线^[42]。具体方法是引入 Br^- 作为控制剂, 与PVP共同覆盖在银纳米线的 $\{100\}$ 面, 优化表面覆盖剂与 AgNO_3 的比例, 共同约束了纳米线向横向生长, 成功合成直径小于20 nm的银纳米线,

Br^- 作用机制具体见图5。

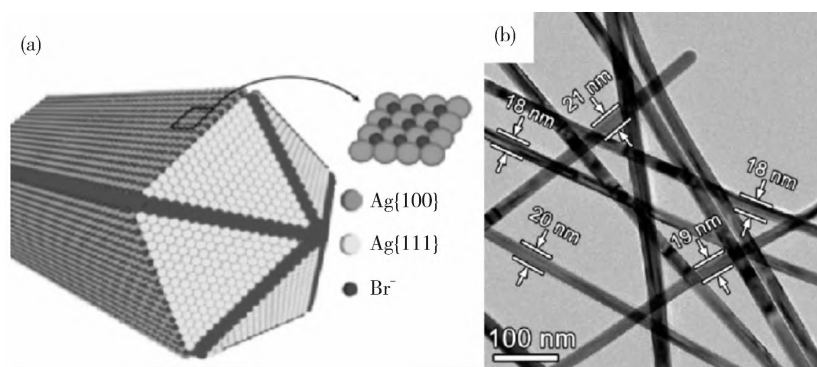


图5 (a) Br^- 作用机理; (b) 银纳米线 TEM 图^[42]

最近, 本课题组改用甘油和去离子水的混合溶剂取代乙二醇用作溶剂和还原剂, 在产物中发现了一种环状银纳米线结构, 并通过田口设计优化实验参数, 探索了最高银纳米环产率的实验条件^[43]。在相同薄层电阻下, 相比于银纳米线, 该环状结构被认为具有更优的光电性能^[44], 并在用作导电网络方面拥有更高的抗拉强度^[45]。

辐射法是一种以银盐溶液为前驱体, 利用高能辐射产生的粒子具有强还原性, 快速还原银生长为纳米颗粒, 进一步生长为各种银纳米结构^[46]。2011年, Lin 等报道了一种采用光辅助成核合成银纳米线的方法, 在银纳米线成核阶段采用 400 ~ 500 nm 的光照射反应悬浮液, 可以高产率生产银纳米线^[47]。

2.2 银纳米棒

作为制备银纳米棒的常见方法, 晶种生长法一般而言分为两步, 包括种子溶液和生长溶液的制备。利用种子溶液生成的晶种作为前驱体, 在生长溶液定向引导银纳米棒的生长, 通过晶种浓度的调控, 能有效调节银纳米棒合成的形貌和尺寸。2001年, Murphy 等使用 AgNO_3 和氨水所制备的络合物作为晶种前驱体, 以抗坏血酸为还原剂, CTAB 为表面覆盖剂, 在碱性环境中还原 AgNO_3 成功制备出形貌可控的银纳米棒^[48]。在这之后, 不同晶种在引导银纳米棒可控生长的表现上陆续被研究。2018年, Li 等则采用了金纳米双锥体作为晶种前驱体, 以抗坏血酸为还原剂, CTAB 为表面活性剂, 柠檬酸钠为稳定剂, 通过调控所添加种子溶液的体积成功制备出一系列长径比不同的形貌均匀的银纳米棒, 并初步证实了该方法合成的银纳米棒在直径上具有窄的分布, 表现出良好的形状选择性^[49], 具体如图6所示。

3 二维银纳米结构

二维片状纳米银一般呈现三角或六方片状, 常用的制备方法有高能球磨法、光化学还原法和化学还原法^[50-56]。

一般来说, 银纳米结构的合成多采用“自下而上”的制备方法, 高能球磨法是比较少见的一种“自上而下”制备银纳米片的物理方法^[50]。这种方法一般是以银纳米颗粒为原料, 采用机械高能球磨的方法, 使银纳米颗粒细化、压成片状^[51]。高能球磨法工艺简单、生产效率高, 但存在着产物形状不一、表面易受污染等缺陷^[52]。

光化学还原法制备银纳米片常用的反应物为柠檬酸盐, 在合成过程中同时起表面活性剂和还原剂的作用^[53]。2009年, Jin 等报道了一种利用光照射制备银纳米片的方法, 具体过程为以 NaBH_4 为还原剂, 柠檬酸钠为表面活性剂, 加入适量稳定剂使其生成银晶种, 采用荧光辐射的方法, 有效诱导球形银晶种生长为三角形银纳米片^[54], 具体机理如图7所示^[55]。

化学还原法是另一种高效合成银纳米片的方法, 相较于光化学还原法, 它合成周期短、效率更高。2011年, Zeng 等在室温下, 以柠檬酸钠和 PVP 为表面活性剂, 向种子溶液滴加抗坏血酸, 成功制备出形貌均匀的三角形银纳米片^[56]。

4 应用领域

4.1 化学催化

银纳米材料由于至少有一维处于纳米尺度, 因此具有极大的比表面积和高表面能, 表面原子易结合其他原子, 表现出很高的化学活性^[57]。银

纳米材料在作为气相苯乙烯、环氧乙烷等选择性加氢、选择性氧化合成过程中的催化剂有着出色的表现,并且证实了不同形貌和尺寸的银纳米结构对催化反应的活性和选择性有着较大的影响^[58]。除此之外,银纳米材料在醇燃料电池的催

化方面也表现出了很好的应用潜力。2012年,Alia等报道了一种银纳米线取代Pt基催化剂作为醇燃料电池工作电极的方法,有效促进了电池质子交换反应^[59]。

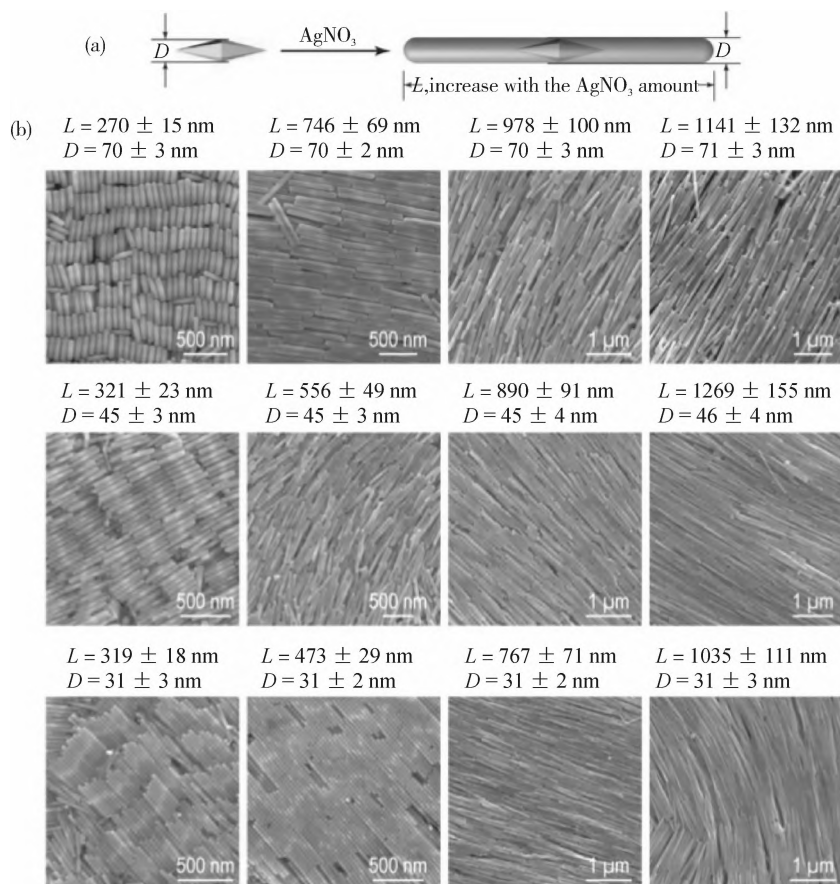


图6 (a) 金纳米双锥体引导银纳米棒生长机理; (b) 不同尺寸银纳米棒 SEM图^[49]

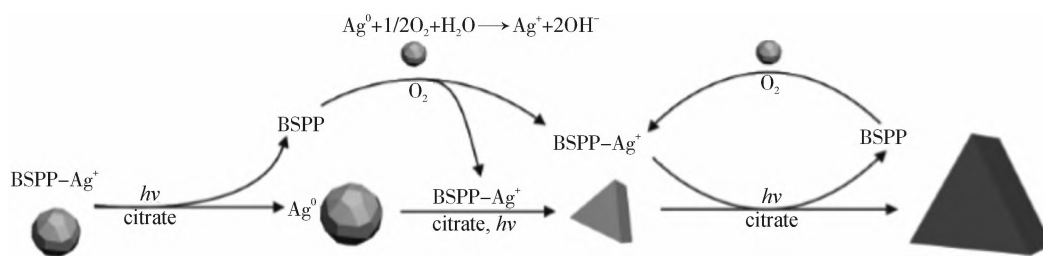


图7 球形银晶种生长为三角形银纳米片机理^[55]

4.2 抗菌性能

银离子具有高效杀伤细菌的能力,而银纳米材料在用作抗菌材料方面除了能缓慢释放银离子,还具有极大的比表面积,优异的表面效应使其抗菌能力几乎在微米级的200倍以上^[60]。纳米银为非抗生素类抗菌剂,并且具有优秀的广谱抗菌能力,能有效抗菌并且不产生抗药性。目前,银纳米材料在抗菌方面的应用基本处在外用层次上,

譬如医学上的纳米银抗菌敷料、纳米银乳胶制品^[61]等,以及生活中的纳米银纺织品^[62]、纳米银涂料等。2007年,Thomas等尝试将纳米银和水凝胶复合制备抗菌材料,发现该复合材料在对大肠杆菌的杀菌效果上比单一纳米银更为出色^[63]。这一研究推动了纳米银复合材料在生物抗菌上的应用进展。

4.3 光电性能

银纳米材料除了具有金属银优异的导电性能外,由于纳米尺寸效应的影响,还具有良好的透光性。以银纳米线为代表的银纳米材料在作为导电元件方面越来越受到人们的关注,常用于制造太阳能电池、触摸屏面板以及柔性显示器中的透明电极^[64-66]。目前,电极通常采用铟锡氧化物(ITO)为基材,但是,铟的有限供应和ITO膜的脆性限制了它们在柔性电子设备市场的应用^[67]。作为柔性器件优秀的候选材料,由银纳米线制成的薄涂层在高弯曲应变下表现出了卓越的性能,等效于甚至优于扁平基材上的ITO膜^[68]。为此,本课题组探索了银纳米线在透明电极的应用可能,通过旋涂制备玻璃基板的透明电极和柔性纳米纸透明电极,表征两个电极的光电性能,包括方阻和透射率,实验证明银纳米线在用作透明电极上表现出较为出色的性能^[69]。银纳米材料受纳米尺寸影响,还具有表面等离子体共振现象。研究表明,表面等离子体共振表现为光照时,金属表面电子波动集中,产生增强的电磁场^[70]。这种由于传导电子振荡引起的光学现象备受科研工作者的关注,被广泛应用于光学标签、近场光学探针、表面增强拉曼散射等领域^[71]。2007年,Sun等合

成的银纳米片,初步证实了具有表面增强拉曼散射的作用,并且增强作用受银纳米片表面粗糙度的影响^[72]。2012年,Liu等通过研究发现,调整对银纳米线入射光的不同极化形式,可以激发出不同组合形式的等离子体,这对其在新型生物探测器的应用上有着重要的意义^[73]。

5 结语

目前,银纳米结构合成方法多样,其中化学还原法在形貌、尺寸可控合成上有着出色的表现而被广泛研究和应用。银纳米结构形貌可控合成主要通过对表面活性剂、包覆剂和稳定剂等的选取来实现,另外通过调控反应产物种类、浓度和反应工艺等条件可以有效调节晶核生长的方向、不同晶面的生长速率等,从而得到银纳米结构尺寸大小的不同。随着纳米科技研究不断深入,纳米产品不断普及,银纳米材料的可控合成需要进一步的发展。提高银纳米材料合成的稳定性和产率,使其合成工艺更加低成本、绿色化、适应大规模生产,探索更高效的产物分离方法,使产品往高纯度、高精细方向发展,为其在日常生活的应用提供更多的可能。

参考文献

- [1] 徐伟. 银纳米结构可控合成及其光学性质研究 [D]. 南京: 南京航空航天大学, 2016.
- [2] XIA Y, XIONG Y, LIM B, et al. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics [J]. *Angewandte Chemie (International ed in English)*, 2009, 48(1): 60-103.
- [3] YOSHIHARA M, MORIYAMA S, GUERIN H, et al. Single electron transistors with ultra-thin Au nanowires as a single Coulomb island [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(20): 203117.
- [4] ZHANG J, YANG H, FANG J, et al. Synthesis and oxygen reduction activity of shape-controlled Pt₃Ni nanopolyhedra [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(2): 638-644.
- [5] PILENI M P. Magnetic Fluids: Fabrication, magnetic properties, and organization of nanocrystals [J]. *Advanced Functional Materials*, 2001, 11(5): 323-336.
- [6] ZHANG J, GRYCZYNSKI I, GRYCZYNSKI Z, et al. Dye-labeled silver nanoshell-bright particle [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(18): 8986-8991.
- [7] XIE J, LEE J Y, WANG D I C, et al. Identification of active biomolecules in the high-yield synthesis of single-crystalline gold nanoplates in algal solutions [J]. *Small*, 2007, 3(4): 672-682.
- [8] LUIS M, LIZ MARZÁN. Nanometals: formation and color [J]. *Materials Today*, 2004, 7(2): 26-31.
- [9] LARSSON E M, LANGHAMMER C, ZORIC I, et al. Nanoplasmonic probes of catalytic reactions [J]. *Science*, 2009, 326(5956): 1091-1094.
- [10] OKAMOTO H, IMURA K. Near-field optical imaging of enhanced electric fields and plasmon waves in metal nanostructures [J]. *Progress in Surface Science*, 2009, 84(7): 199-229.
- [11] TIRTHA S, BASUDEB K. Nano Au enhanced upconversion in dichroic Nd³⁺: Au-antimony glass nanocomposites [J]. *Solid State Sciences*, 2009, 11(5): 1044-1051.
- [12] XIANG X Z, GONG W Y, KUANG M S, et al. Progress in application and preparation of silver nanowires [J]. *Rare Metals*, 2016, 35(4): 289-298.

- [13] Vázquez-Vázquez C, Vaz B, Giannini V, et al. Nanoreactors for simultaneous remote thermal activation and optical monitoring of chemical reactions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(37): 13616–13619.
- [14] Kwak W J, Jung H G, Lee S H, et al. Silver nanowires as catalytic cathodes for stabilizing lithium-oxygen batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 311(15): 49–56.
- [15] Mohammad R A, Hassanpour A. Synthesis of silver nanowires with controllable diameter and simple tool to evaluate their diameter, concentration and yield [J]. *Chemistry Select*, 2019, 4(9): 2716–2720.
- [16] Azani M R, Hassanpour A. Silver nanorings: new generation of transparent conductive films [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2018, 24(72): 19195–19199.
- [17] Xia Y, Xia X, Peng H C. Shape-controlled synthesis of colloidal metal nanocrystals: thermodynamic versus kinetic products [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(25): 7947–7966.
- [18] 王娇羽. 银纳米线的制备及其在柔性导电膜中的应用 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [19] Pal A, Pal T. Silver nanoparticle aggregate formation by a photochemical method and its application to SERS analysis [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1999, 30(3): 199–204.
- [20] 宋永辉, 梁工英, 张秋利, 等. 球形纳米银粉的制备研究 [J]. *稀有金属材料与工程* 2007, 36(4): 709–712.
- [21] 廖立, 熊继, 谢克难. 液相还原法制备纳米银粉的研究 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2004, 33(5): 558–560.
- [22] Wang H, Qiao X, Chen J, et al. Mechanisms of PVP in the preparation of silver nanoparticles [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 94(2): 449–453.
- [23] 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): 996–999, 1002.
- [24] Chen S, Fan Z, Carroll D L. Silver nanodisks: synthesis, characterization, and self-assembly [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(42): 10777–10781.
- [25] Murphy C J, Jana N R. Controlling the aspect ratio of inorganic nanorods and nanowires [J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(1): 80–82.
- [26] Lofton C, Sigmund W. Mechanisms controlling crystal habits of gold and silver colloids [J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15(7): 1197–1208.
- [27] Sun Y, Xia Y. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles [J]. *Science*, 2003, 298(5601): 2176–2179.
- [28] 王悦辉, 张琦, 周济. 银纳米立方体的制备及其影响因素 [J]. *材料导报*, 2008, 22(3): 144–147.
- [29] Yu D, Yam V. Controlled synthesis of monodisperse silver nanocubes in water [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(41): 13200–13201.
- [30] Hwang J, Shim Y, Yoon S M, et al. Influence of polyvinylpyrrolidone (PVP) capping layer on silver nanowire networks: theoretical and experimental studies [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(37): 30972–30977.
- [31] Zhang Q, Li Y, Xu D, et al. Preparation of silver nanowire arrays in anodic aluminum oxide templates [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2001, 20(10): 925–927.
- [32] Sun X Y, Xu F Q. Controlling aspect ratio of copper group nanowire arrays by electrochemical deposition in the nanopores of AAO [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 335–336(2): 429–432.
- [33] Zong R L, Zhou J, Li Q, et al. Synthesis and optical properties of silver nanowire arrays embedded in anodic alumina membrane [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(43): 16713–16716.
- [34] Li X, Wang L, Yan G. Recent research progress on preparation of silver nanowires by soft solution method and their applications [J]. *Crystal Research and Technology*, 2011, 46(5): 427–438.
- [35] Sun Y G, Gates B, Mayers B, et al. Crystalline silver nanowires by soft solution processing [J]. *Nano Letters*, 2002, 2(2): 165–168.
- [36] Wang C, Cheng B, Zhang H, et al. Probing the seeded protocol for high-concentration preparation of silver nanowires [J]. *Nano Research*, 2016, 9(5): 1532–1542.
- [37] Schuettr W M, Buhro W E. Silver chloride as a heterogeneous nucleant for the growth of silver nanowires [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(5): 3844–3853.
- [38] Sim H, Bok S, Kim B, et al. Organic-stabilizer-free polyol synthesis of silver nanowires for electrode applications [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(39): 11814–11818.
- [39] 李志航, 宁洪龙, 李晓庆, 等. 基于多成核机制的银纳米线制备研究 [J]. *材料导报*, 2019, 33(S1): 303–306.
- [40] Lee E J, Chang M H, Kim Y S, et al. High-pressure polyol synthesis of ultrathin silver nanowires: Electrical and optical properties [J]. *APL Materials*, 2013, 1(4): 042118.
- [41] Eisele D M, Berlepsch H V, Böttcher C, et al. Photoinitiated growth of sub-7 nm silver nanowires within a chemically active organic nanotubular template [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(7): 2104–2105.
- [42] Silva R R D, Yang M, Choi S I, et al. Facile synthesis of sub-20 nm silver nanowires through a bromide-mediated polyol method [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(8): 7892–7900.

- [43] LI Z, GUO D, XIAO P, et al. Silver nanorings fabricated by glycerol-based co-solvent polyol method [J]. *Micromachines*, 2020, 11(3): 236
- [44] AZANI M R, HASSANPOUR A, TARASEVICH Y Y, et al. Transparent electrodes with nanorings: a computational point of view [J]. *Journal of Applied Physics*, 2019, 125(23): 234903.
- [45] ZHANG Y, GUO J, XU D, et al. Synthesis of ultrathin semicircle-shaped copper nanowires in ethanol solution for low haze flexible transparent conductors [J]. *Nano Research*. 2018, 11(7): 3899–3910.
- [46] 程敬泉, 姚素薇. 超声场下银胶体的制备(英文) [J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(11): 41–44.
- [47] LIN H, OHTA T, PAUL A, et al. Light-assisted nucleation of silver nanowires during polyol synthesis [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 2011, 221(2): 220–223.
- [48] JANA N R, GEARHEART L, MURPHY C J. Wet chemical synthesis of high aspect ratio cylindrical gold nanorods [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(19): 4065–4067.
- [49] LI N, YIN H, ZHUO X, et al. Infrared-responsive colloidal silver nanorods for surface-enhanced infrared absorption [J]. *Advanced optical materials*, 2018, 6(17): 1800436.
- [50] TSAO Y C, REJ S, CHIU C Y, et al. Aqueous phase synthesis of Au-Ag core-shell nanocrystals with tunable shapes and their optical and catalytic properties [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(1): 396–404.
- [51] 蒋伟燕, 张传福, 张银亮. 片状银粉的性能及其制备方法 [J]. *材料研究与应用*, 2008, 2(3): 183–186.
- [52] 周全法, 刘维桥, 尚通明. 贵金属纳米材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [53] WU X, REDMOND P L, LIU H, et al. Photovoltage mechanism for room light conversion of citrate stabilized silver nanocrystal seeds to large nanoprisms [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(29): 9500–9506.
- [54] JIN R C. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms [J]. *Science*, 2001, 294(5548): 1901–1903.
- [55] XUE C, METRAUX G S, MILLSTONE J E, et al. Mechanistic study of photomediated triangular silver nanoprism growth [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(26): 8337–8344.
- [56] ZENG J, TAO J, LI W, et al. A mechanistic study on the formation of silver nanoplates in the presence of silver seeds and citric acid or citrate ions [J]. *Chemistry, an Asian Journal*, 2011, 6(2): 376–379.
- [57] 舒东, 何春, 郭海福. 纳米 Ag-TiO₂/ITO 光催化膜的制备、表征及光催化活性的研究 [J]. *精细化工*, 2004, 21(6): 421–424.
- [58] CHIMENTAO R J, KIRM I, MEDINA F, et al. Different morphologies of silver nanoparticles as catalysts for the selective oxidation of styrene in the gas phase [J]. *Chemical Communications*, 2004, 7(7): 846–847.
- [59] ALIA S M, DUONG K, LIU T, et al. Supportless silver nanowires as oxygen reduction reaction catalysts for hydroxide-exchange membrane fuel cells [J]. *Chem Sus Chem*, 2012, 5(8): 1619–1624.
- [60] 胡滨, 刘国军, 刘素花, 等. 抗菌涂料中无机抗菌剂的研究进展 [J]. *现代涂料与涂装*, 2009, 12(1): 18–19.
- [61] 陈汝霖. 新型纳米银乳胶制品及其制作方法: 中国, 1727381A [P]. 2006–02–01.
- [62] 鞠剑峰, 李澄俊, 徐铭. 纳米 Ag/TiO₂ 复合材料的抗菌性能 [J]. *精细化工*, 2005, 22(1): 59–61.
- [63] THOMAS V, YALLAPU M M, SREEDHAR B, et al. A versatile strategy to fabricate hydrogel-silver nanocomposites and investigation of their antimicrobial activity [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 315(1): 389–395.
- [64] KANG M G, XU T, PARK H J, et al. Efficiency enhancement of organic solar cells using transparent plasmonic Ag nanowire electrodes [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(39): 4378–4383.
- [65] YIM J H, JOE S Y, PANG C, et al. Fully solution-processed semitransparent organic solar cells with a silver nanowire cathode and a conducting polymer anode [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(3): 2857–2863.
- [66] MILLER M S, OKANE J C, NIEC A, et al. Silver nanowire/optical adhesive coatings as transparent electrodes for flexible electronics [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(20): 10165–10172.
- [67] KUMAR A, ZHOU C. The race to replace tin-doped indium oxide: which material will win [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(1): 11–14.
- [68] NAM S, SONG M, KIM D H, et al. Ultrasoft, extremely deformable and shape recoverable Ag nanowire embedded transparent electrode [J]. *Scientific reports*, 2014, 4(25): 4788.
- [69] YAO R, LI X, LI Z, et al. Fabrication and properties of silver nanowire flexible transparent [C] // In proceedings of the 19th international conference on electronic packaging technology (ICEPT). Shanghai: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2018: 454–456
- [70] BRYANT G W, DE ABAJO F J G, AIZPURUA J. Mapping the plasmon resonances of metallic nanoantennas [J]. *Nano letters*, 2008, 8(2): 631–636.
- [71] KAN C X, ZHU J J, ZHU X G. Silver nanostructures with well-controlled shapes: synthesis, characterization and growth mechanisms [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, 41(15): 155304.
- [72] SUN Y, WIEDERRECHT G P. Surfactantless synthesis of silver nanoplates and their application in SERS [J]. *Small*, 2007, 3(11): 1964–1975.
- [73] LIU N, LI Z, XU H. Polarization-dependent study on propagating surface plasmons in silver nanowires launched by a near-field scanning optical fiber tip [J]. *Small*, 2012, 8(17): 2641–2646.

(下转第83页)

Effect of Nd and Zr Elements on the Structure and Corrosion Resistance of Cast Medical Magnesium Alloy

ZHANG Zhicheng TIAN Jun*

(School of Materials Science and Engineering , Dongguan University of Technology , Dongguan 523808 , China)

Abstract In this paper , the medical magnesium alloy ingots Mg-4Zn-0.5Ca-Nd and Mg-4Zn-0.5Ca-Zr containing Mg , Zn , CA , Nd and Zr elements were prepared by liquid forming technology. The tensile properties of the alloy were tested , and the highest tensile strength was 360 MPa. The microstructure of the alloy containing Nd and Zr elements was observed by SEM and XRD. The corrosion resistance of the alloy was tested by electrochemistry. The final results show that the medical magnesium alloy has good structure uniformity , and the magnesium alloy with Zr element can effectively improve the tensile strength of the alloy , and prove that the magnesium alloy with Nd element can effectively improve its corrosion resistance.

Key words medical magnesium alloy; corrosion resistance; Nd element; Zr element

(上接第 77 页)

Progress in Controllable Synthesis and Application of Silver Nanostructures

CHEN Junlong LI Zhihang LIANG Hongfu YE Qiannan HOU Danqing
LI Jinxiong ZHANG Xu YAO Fihui NING Honglong* PENG Junbiao

(Institute of Polymer Optoelectronic Materials and Devices , State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices , South China University of Technology , Guangzhou 510641 , China)

Abstract With the deepening of nanotechnology research , precious metal nanomaterials represented by silver nanomaterials have become the focus of current research. The unique properties of silver nanomaterials in chemical catalysis , medical antibacterial and optoelectronic devices are closely related to their nanostructure , morphology and size. In recent years , the application fields of nanomaterials and their devices have been continuously expanded , and higher requirements have been placed on the controllable synthesis of silver nanostructures , morphologies and sizes. Starting from the three dimensions of nanomaterials , this paper discusses the morphological controllable synthesis methods of silver nanostructures in different dimensions , pointing out the key of morphologically controllable synthesis methods , analyzing and comparing the advantages with disadvantages of different synthesis methods as well as forecasting the development trend.

Key words silver nanomaterial; silver nanostructure; controllable synthesis; application progress