微纳米银花状球结构的化学制备技术现状与展望

孟宪伟，杨宏伟*，郭帅龙，胡昌义，杨宇雯
(稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室，昆明贵金属研究所，昆明 650106)

摘　要：近年来，微纳米银花状球结构的化学制备技术备受人们关注。阐述了微纳米银花状球结构的化学还原沉淀制备技术，探讨化学化学还原沉淀制备花状球的形成机理。银花状球由纳米片或棒等其他纳米形貌构成，因此表现出独特的光、催化等性能，在催化、生物等方面具有巨大潜在应用。
关键词：金属材料；花状球结构；微纳米银；化学还原沉淀法；表面拉曼增强
中图分类号：O614.122　**文献标识码：**A　**文章编号：**1004-0676(2016)S1-0122-05

Present Situation and Future of Chemical Preparation Technique of Flower Like Ag Micro-Nano Structures

MENG Xianwei, YANG Hongwei*, GUO Shuailong, HU Changyi, YANG Yuwen
(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: In recent years, the chemical preparation technology of flower like Ag micro-nano structures has attracted much comprehensive attention. Flower like Ag micro-nano structures prepared by chemical reduction aggradation and the formation mechanism of this structure are summarized in this paper. This structure is composed of other nanostructures such as nonoplates or nanorods and thus has huge potential application in catalysis, biology for unique optical and catalytic performances.
Key words: metallic material; flower like structures; micro-nano Ag; chemical reduction aggradation

纳米材料因其量子限域效应、高比表面积、小尺寸效应显示出与块体材料不同的独特性能，使其在光学、磁学和化学等领域得到广泛应用[1]。因此，近年来纳米材料的制备一直是研究的热点。在纳米材料的研究热浪中，贵金属尤其是金和银，因为在光、催化等方面表现出优于其他材料的特性而得到广泛重视[2]。众所周知，调节纳米粒子粒径大小、组分和形貌从而实现对材料性能的控制至关重要。过去的几年里，随着制备技术的发展和改进，表征手段的提高和多样化，纳米银粉在实验制备、特性研究、理论模拟和应用探索研究方面均取得了诸多突破性进展[3-5]。其中，纳米银形貌结构包括纳米片、纳米棒、纳米线、纳米花球等。纳米花球由于独特结构所表现出的特殊性能，使其制备成为银纳米结构研究领域的重要方向之一。本文将对花状球结构的微纳米银粉的化学制备、形成机理和潜在应用做简要介绍和评述。

1　微纳米银花状球结构的化学制备方法

化学法主要是指在银离子被还原为银原子的过程中，控制适当的条件，促使银原子发生定向生长并最终形成特定形貌的方法。目前制备的花状银结构复杂，一般由纳米片状或者线状等组装而成，因为结构复杂不能使用物理法制备，只能控制特定条件通过化学还原法进行制备。一般在液相条件下进

收稿日期：2016-08-30
基金项目：云南省面上项目(2013FB094)、云南省院所技术开发专项项目(2013DC033)、国家自然科学基金(21363011)。
第一作者：孟宪伟，男，研究生，研究方向：银微纳米的制备。E-mail：mxwd163yx@163.com
*通讯作者：杨宏伟，男，博士，副研究员，研究方向：贵金属微纳米材料的制备。E-mail：yhw@ipm.com.cn

行，在溶液中加入分散剂，并用抗坏血酸、过氧化氢、乙二醇等还原剂还原银的化合物。这种制备方法，在配制银溶液中加入分散剂，经过搅拌充分均匀后，在一定的温度下，将还原剂缓慢滴入或倒入，得到银的悬浊液和银溶胶，经过分离、洗涤、干燥，最后得到银颗粒。反应中，分散剂可控制反应的过程，降低银粒子的表面活性，从而控制银粒子的粒径。常用的分散剂有聚乙烯吡咯烷酮、柠檬酸钠、聚乙醇等。譬如，Chen 等[6]通过超声辅助，在室温下(20℃)过氧化氢还原银的络合物$[Ag(NH_3)_2]^+$得到具有疏水性的分层花状银。Zhang 等[7]用不锈钢辅助抗坏血酸合成自组装的微米级花状银，尺寸在 1~6 μm 间。在反应过程中，硝酸银和抗坏血酸反应生成银和硝酸，大部分硝酸侵蚀加入溶液中的不锈钢，一小部分用于侵蚀生成的片状银粉，通过控制加入不锈钢的量和温度来控制硝酸侵蚀银片的程度，从而合成由纳米片状或棒状自组装而成的微米花状银球(如图 1 所示)。

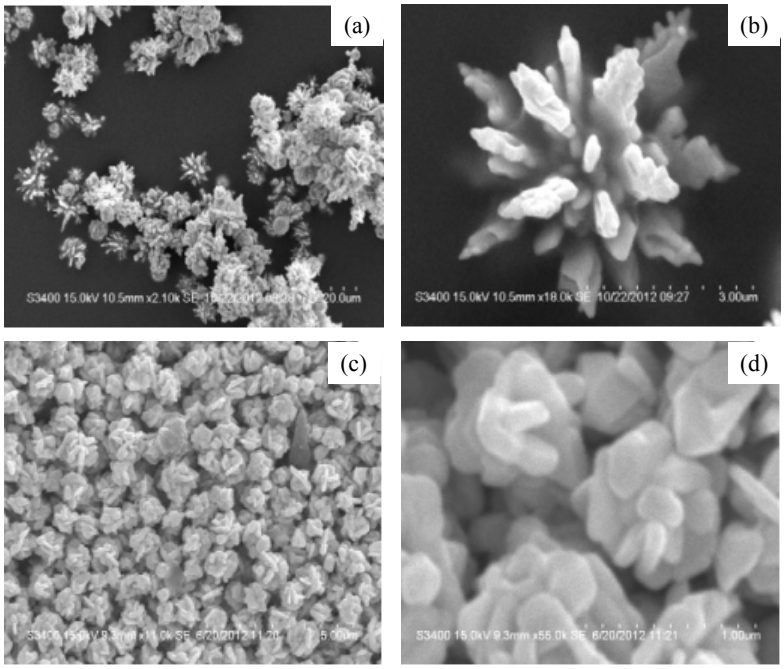

图 1　加入不锈钢时的扫描电镜图(a、b)和无不锈钢时的扫描电镜图(c、d)[7]

Fig.1 SEM images of the sample with stainless steel (a, b) and without stainless steel (c, d)[7]

吴会杰等[8]利用水溶液法，以柠檬酸和表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为辅助，在室温环境中反应 2 h 成功合成了产物结晶性良好，产率高，形貌规整平均粒径在 900 nm 的银花状球，通过对银花状球形成机理和实验条件进行系统探讨，得出银花状球的纳米片的面外四极共振导致紫外吸收峰在 243 nm 处(如图 2 所示)，同时发现柠檬酸和表面活性剂 PVP 对产物的形貌和尺寸起着关键作用。

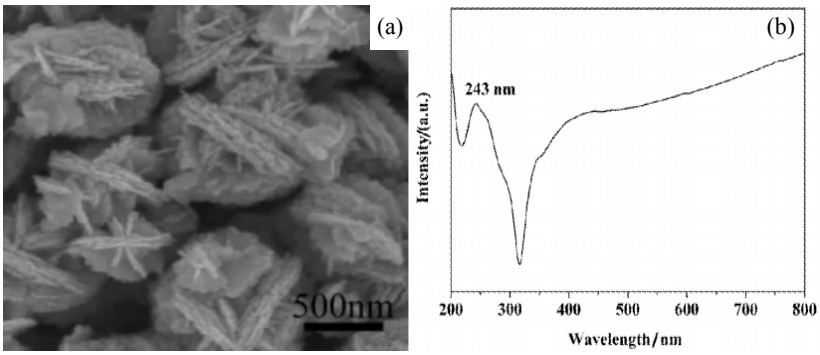

图 2　花状银的场发射电镜图和紫外吸收光谱[8]

Fig.2 FESEM images and UV-Vis absorption spectrum of Ag flower-like spheres

张波等[9]通过滴加抗坏血酸在 pH 为 3.5 左右的硝酸银和二水合柠檬酸的水溶液中，得到由许多纵横交错的纳米片组成的花状银微纳米结构。实验结果表明，银微纳米结构作为表面增强拉曼散射的基底具有很强活性，反应中溶液的 pH 值对产物的影响关键。

通过化学还原法得到结构复杂的微纳米花状结构银，具有以下优点：1) 制粉成本低；2) 方便控制各种反应变量，如温度、反应时间、pH 值等工艺参数从而控制晶形及尺寸；3) 对设备和环境的要求较低，且产率较高，易于实现工业生产。

2 化学制备花状银球的机理

化学还原法可制备出不同尺寸不同形貌的银花状球，但是在阐述其生长机理上不同学者根据实验条件和结果均提出较为合理的生长机制，但是总体来说，有 2 种生长模型较为常见。

第一种是自组装模型。在反应中加入的表面活性剂选择性吸附在银(111)晶面，限制了该晶面的生长，使晶核向片状结构生长；随溶液过饱和度增大，生成的银纳米由于其面外四极共振，界面自由能较高而不稳定，自组装成均匀的花状球，如图 3 所示。

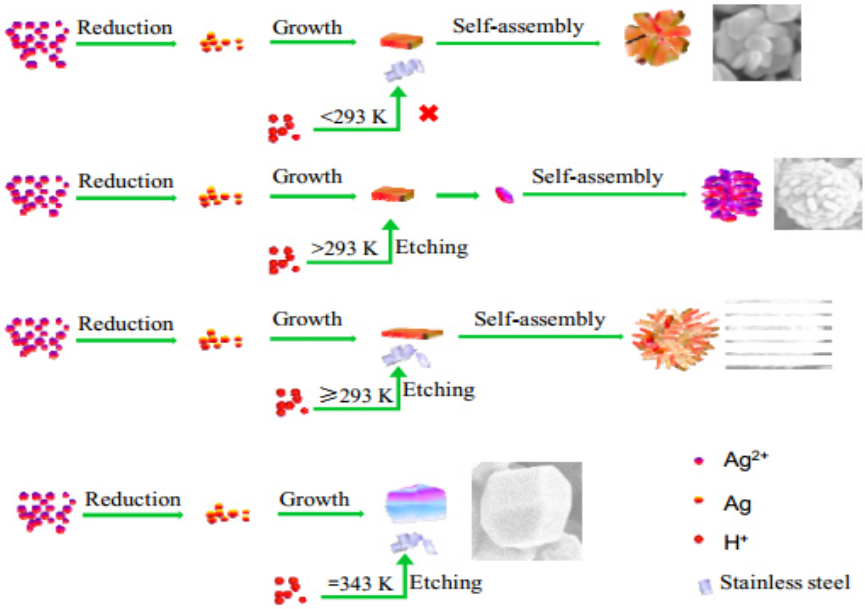

图 3 自组装形成机理图[7]

Fig.3 Schematic illustration of the formation procedure of the microsized flower Ag particles by self-assemble

第二种是晶核生长成山脊状模型。在反应初期，溶液中游离的银离子很多，反应速率很快，产物主要为各向同性成核的银颗粒，随着反应的进行，溶液中银离子的浓度下降很多，反应速率下降，而银(111)面的表面能最低，同时柠檬酸根离子选择吸附在银的(111)面上，所以各向异性生长时形成(111)面为优势晶面的纳米片，产物开始各向异性生长形成花状球。主要包括 3 个步骤：1) 银纳米颗粒的形成，它是各向同性成核过程；2) 在纳米粒子的表面出现许多山脊状凸起，这是各向异性生长过程；3) 山脊状凸起越来越高，最终形成花状银微纳米结构，这也是各向异性生长过程，如图 4 所示。

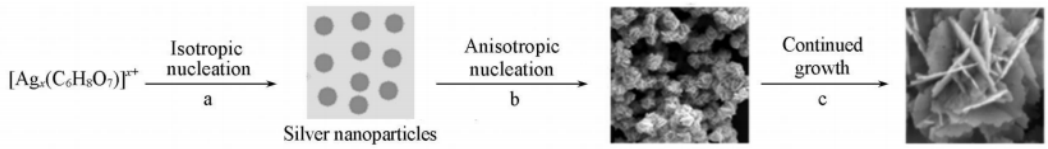

图 4 各向同性和异性生长形成机理图[8]

Fig.4 Schematic illustration of the formation procedure of the microsized flower Ag particles by isotropy and anisotropic growth[8]

3　花状银结构的应用

银的化学性质稳定、活跃性低、导热、电学性能优(优良的导电性、高温热电性能和稳定的电阻温度系数等)，不易受化学药品腐蚀、质软、富延展性、高的催化活性、强配位能力等反光率极高，可达 99%以上。我国电子电气、感光材料、化学试剂和化工材料每年所耗银约占总消耗量的 75%左右，银工艺品及首饰消耗量约占 10%，其它用途约占 15%。由此可见，银作为货币或饰品的职能已大大减小，而工业用银已成为最大的消耗去向[10]。银在工业中用途极广，因此，微纳米银研究的进步与当代高新技术的发展关系极其密切。

3.1　导电填料

目前，片状和球状银粉广泛应用于电子浆料、导电胶、滤波器、碳膜电位器、钽电容器、薄膜开关等电子元器件中。片状银粉是面接触相比较于球形的点接触电阻率低，从而获得较好的导电性。如果采用由纳米片组装而成的花状银球作为浆料的原材料，片与片形成面接触，在单位面积下的银含量显著提高，而且克服了片状银粉在潮湿的环境下易发生迁移的缺点。随着电子行业的发展，电子浆料的用量增加，以后可以形成包括导电、电极、电阻、电位器及介质浆料的包封材料的系列产品。

3.2　表面增强拉曼基底材料

表面增强拉曼散射(SERS)是指吸附在粗糙的金属面或者金属粒子表面的分子其拉曼信号显著增强的现象。它可以将吸附在材料表面的分子的拉曼信号放大 10^6 到 10^{14} 倍，在探测器的应用和单分子检测方面有着巨大的发展潜力。由于分子所吸附的基底表面形态是 SERS 效应能否发生和 SERS 信号强弱的重要影响因素，所以分子的承载基体是很关键的，因而 SERS 活性基底的研究一直是该领域的研究热点之一。从实际应用的角度出发，作为一种性能优良的 SERS 基底，它应该易于制备、便于使用、具有很高的增强能力，而且具有可重复性[11]。许多纵横交错的纳米片组成的花状银球，邻近纳米片之间形成许多楔形空间，而 SERS 是一个发生在粗糙表面上的空洞或间隙中非常局域性的现象[12]，当受到激光辐射时，邻近的纳米片表面电磁场相互耦合，在楔形空间中形成较强烈的局域电磁场[13]。因此，花状银球表现出很强的 SERS 活性，可以作为活性基底材料。若花状银球作为活性基底得以实现，对于定量研究 SERS 机理和提出正确的拉曼光谱的表面选择定律大有益处，同时推动 SERS 技术将成为表面科学和纳米科学的一个有力和通用的工具的发展。

3.3　其他应用

花状银结构在 243 nm 的紫外吸收峰来源于自组装成银花状球的纳米片面外四级共振，有特殊的光学性能[8]，可以作为感光材料；众所周知，微纳米金属颗粒由于尺寸小，表面所占体积百分数大，表面原子配位不饱和性导致大量的悬键和不饱和键，使得微纳米金属粒子具有很高的表面活性。纳米片组装成的银花状球比表面积大，增大了化学反应的接触面从而具有较高的吸附能力，使其具有优良的催化性能，因此可以作为催化剂提升化学反应；花状球银粉还可以满足电铸 Au 的工艺要求，并保证电铸 Au 工艺品的完美逼真和良好的复现性。

4　问题及展望

微纳米花状球银粉的化学制备技术及应用一直备受人们的关注。目前通过化学还原法制备的花状球结构的研发尚处于实验室研究阶段，不同生产者甚至同一生产者同一工艺生产不同批次的花状球银粉，在技术指标上往往难以一致。虽然可以避免像球磨法带来的进一步污染，生产的纯度高，但化学法的银粒子浓度偏低，成本相对高，难以满足以后的大量需求。目前，花状球结构银粉的制备方法在不断改善，新的方法仍在不断的探究当中，从而获得更加优质的花状球结构银粉。今后花状球结构银粉制备的研究发展方向大致为：

1) 在现有制备方法上进行改善并继续研究新的制备方法，着重从降低成本和加大产量入手研究。

2) 在生长机理上进一步深化研究，对现有的理论模型进一步优化，通过反应过程的生长机理模拟达到对球径更为精准的控制。

3) 有关花状球银粉的研究主要集中在微米级、亚微米级，需要综合生长机理和各种实验参数制备出分散性好、粒径分布均一、重复性高、性能稳定的银粉。

随着微纳米技术的发展和完善，化学还原法制备花状结构银粉存在的问题将逐步解决，其制备工艺也将走向成熟，花状结构银粉的应用领域将不断的扩展。

参考文献：

[1] 李芝华, 王炎伟, 卢健体. 片状纳米银粉的化学制备技术研究进展[J]. 化工学报, 2009, 60(6): 1351-1356.
LI Z H WANG Y W, LU J T. Progress of chemical preparation technique of silver nanoflake[J]. Journal of chemical industry and engineering (China), 2009, 60(6): 1351-1356

[2] 莫博, 阚彩侠, 柯善林, 等. 银纳米片的研究进展[J]. 物理化学学报, 2012, 28(11): 2511-2524.
MO B, KAN C X, KE S L, et al. Research progress in silver nanoplates[J]. Acta physico-chimica sinica, 2012, 28(11): 2511-2524.

[3] SARKAR P, BHUI D K, BAR H, et al. DDA-based simulation of UV-Vis extinction spectra of Ag nanorods synthesized through seed-mediated growth process plasmonics[J]. Plasmonics, 2011, 6(1): 43-51.

[4] ZHANG W, WANG C, ZHOU W, et al. The analysis of Ag nanospheres and arrays LSPR phenomena based on DDA and FDTD method[J]. Applied mechanics & materials, 2011, 110-116: 3860-3866.

[5] VIAL A, LAROCHE T. Comparison of gold and silver dispersion laws suitable for FDTD simulations[J]. Applied physics B, 2008, 93(1): 139-143.

[6] CHEN H J, KERN E, ZIEGLER C, et al. Ultrasonically assisted synthesis of 3D hierarchical silver micro-structures[J]. Journal of physical chemistry C, 2009, 113(44): 19258-19262.

[7] ZHANG C Y, GUAN M Y, ZHENG C Z, et al. High-concentration facile synthesis of self-assembled micronsized flower silver particles by stainless steel assisted vitamin C reduction method[J]. Rare metal materials & engineering, 2014, 43(12): 2943-2947

[8] 吴会杰, 张进, 李元, 等. 室温水溶液法制备银花状球及其光学特性[J]. 材料导报, 2014(1): 36-39.
WU HUIJIE, ZHANG JIN, LI YUAN, et al. Synthesis of Ag flower-like spheres in aqueous solution at room temperature and their optical properties[J]. Materials review, 2014(1): 36-39.

[9] 张波, 赵爱武, 王大朋, 等. 花状银微纳米结构的合成及 SERS 性质[J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(8): 1491-1495
ZHANG B, ZHAO A W, WANG D P, et al. Synthesis and SERS properties of flowerlike Ag micro-nano structures[J]. Chemical journal of chinese universities, 2010, 31(8): 1491-1495.

[10] 周全法, 谈永祥. 中国工业用银及其制品的发展现状与前景分析[J]. 再生资源研究, 2000(4): 18-22.

[11] 高书燕, 张树霞, 杨恕霞, 等. 表面增强拉曼散射活性基底[J]. 化学通报, 2007(12): 908-914.
GAO S Y, ZHANG S X, YANG S X, et al. Surface-enhanced raman scattering active substrates[J]. Chemistry, 2007(12): 908-914.

[12] KOTTMANN J P, MARTIN O J F, SMITH D R, et al. Plasmon resonances of silver nanowires with a nonregular cross section[J]. Physical review B, 2001, 64(23): 235402-1-235402-10.

[13] FANG J X, YI Y, DING B J, et al. A route to increase the enhancement factor of surface enhanced raman scattering (SERS) via a high density Ag flower-like pattern[J]. Applied physics letters, 2008, 92(13): 1115-1117.