

# 银纳米材料制备和应用进展

朱桂琴<sup>1</sup>, 史建公<sup>2</sup>, 王万林<sup>1</sup>

1. 河北北方学院应用化学研究所, 河北张家口 075000

2. 中国石化催化剂北京燕山分公司, 北京 102400

**摘要** 银纳米复合材料由于其优良的综合性能而具有广阔的应用前景, 已成为纳米材料研究的热点。本文综述了银纳米颗粒和银纳米复合材料的化学制备方法, 包括化学还原法、光还原法、微乳液法、电化学法等, 指出了化学还原法由于容易控制粉末粒度和形貌, 生产成本相对较低, 是目前研究和应用最广的制备纳米银粉的方法, 在制备过程中加入保护剂是防止纳米银颗粒团聚的有效方法; 分析了银纳米材料在催化材料、抗菌材料、电子电路、表面增强拉曼光谱及其他领域的应用, 复合银纳米材料已经在乙烯氧化制环氧乙烷催化剂和抗菌塑料中得到商业化应用; 提出制备尺寸可控、形貌可控的银纳米粒子以及各种新型功能性银纳米材料将是今后研究的方向。

**关键词** 纳米银颗粒; 银纳米复合材料; 制备方法

**中图分类号** TG146.3<sup>2</sup>

**文献标识码** A

**文章编号** 1000-7857(2010)22-0112-06

## Progress in Preparation and Applications of Silver Nano-materials

ZHU Guiqin<sup>1</sup>, SHI Jiangong<sup>2</sup>, WANG Wanlin<sup>1</sup>

1. Institute of Applied Chemistry, Hebei North University, Zhangjiakou 075000, Hebei Province, China

2. Beijing Yanshan Catalyst Company, Sinopec Catalyst Company, Beijing 102400, China

**Abstract** Because of their excellent performance and broad application prospects, the researches of silver nano-composite materials have attracted intensive attention in recent years. The methods used for chemical preparation of silver nano-materials and silver nanocomposites are summarized, including chemical reduction method, light reduction method, microemulsion, and electrochemical method, in which the chemical reduction method is the most widely studied and used due to easily controlling size and morphology of nano-silverparticles and having relatively low preparation costs. The trend and potential applications of silver nano-materials are analyzed, including catalysis, antibacterial materials, electronic circuit, SERS and other areas in which silver nano-composites were used commercially in the oxidation of ethylene to ethylene oxide as catalyst and in antibacterial plastics as fungicide. Controlling the size and the morphology of silver nanoparticles and developing its new performances will be the direction of future researches.

**Keywords** nano-silver particles; silver nano composites; preparation methods

纳米超微粒子(1~100nm), 其本身具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应, 与普通大颗粒材料相比, 呈现出许多传统材料所不具备的物理、化学性质, 近年来已成为物理、化学、材料学科研究的前沿领域<sup>[1]</sup>。纳米银粒子在表面增强拉曼光谱、表面增强共振散射光谱、分子生物学、超分子体系等领域占有极为重要的地位, 是基础理论研究的重要材料之一。纳米银粉具有很高的表面活性及催化性能, 因而被广泛用于催化剂以及超低温制冷剂稀释剂。同

时, 由于其特殊的物理和化学性质, 在抗菌材料、传感器研制、电子电路、化纤等方面也得到了广泛的应用。本文重点介绍了近来国内纳米银材料的制备方法及其在工业和生活中的应用, 展望了今后研究的热点和方向。

### 1 银纳米材料的形式和制备

按组成划分, 纳米材料可分为银纳米颗粒材料和银纳米复合材料。

收稿日期: 2010-04-09; 修回日期: 2010-10-15

基金项目: 张家口市科学技术研究与发展计划(0911008B-5)

作者简介: 朱桂琴, 副教授, 研究方向为环境化学、纳米材料, 电子信箱: zgq008zl@sohu.com

## 1.1 银纳米颗粒材料的制备

银纳米颗粒按其形态,可分为粉末颗粒(球形与片状颗粒)、胶体和原子簇;按其组成可分为纯银和银合金(如 Ag-Pd, Ag-Cu 合金等)纳米颗粒材料<sup>[2]</sup>。根据制备原理的不同,银纳米材料的制备方法有物理法、化学法和生物法。本文主要介绍常用的化学法制备纳米银材料的方法,以下为常见的几种制备纳米银材料的化学法。

### 1.1.1 化学还原法

Ag 很容易从它的化合物或盐类中还原出来,因此制备银纳米粉末的主要方法是化学还原法。此法所采用的银盐主要为 AgNO<sub>3</sub> 或银氨络合物;常用的还原剂是 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、甲醛、水合肼、抗坏血酸、柠檬酸、乙醇、糖、有机胺、多元醇、亚铁盐等;常用的分散剂与保护剂有聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、明胶、一元醇、多元醇、山梨醇、芳香醇蜡、多元芳香烃。分散剂与保护剂的作用是使被还原出的 Ag 处于高度分散状态,以防止其团聚结晶。

彭子飞等<sup>[3]</sup>用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 还原银氨络离子制备银颗粒,研究中发现银的粒度随 AgNO<sub>3</sub> 浓度的增大而增大,控制不同浓度的 AgNO<sub>3</sub> 可得到不同粒度的纳米银粉末。通过对这种方法制备的粉体粒度的评估,确认此方法制备的纳米 Ag 颗粒分散性好,颗粒尺寸分布范围窄,最小粒径只有 15nm。在化学还原法中,如何防止颗粒团聚是重点要解决的问题,现在常用的方法之一是加入分散剂和保护剂,张宗涛等<sup>[4]</sup>以 PVP 为高分子保护剂,以水合肼为还原剂,在水溶液中制备了平均粒径为 30~100nm 的球形银粉。结果表明,水合肼和 AgNO<sub>3</sub> 的比例增大、反应时间适当延长,有利于提高银粉产率,较高的反应温度和添加细小晶种有利于形成小晶粒银粉;保护剂与银盐的比例是影响银粉团聚和形状的关键参数,该比例为 1:1 时效果最佳,银颗粒彼此相互不团聚,颗粒呈球形,粒度小于 100nm。除了采用分散剂产生空间位阻而防止粒子团聚外,利用超声波的分散作用也是近年来通常采用的手段<sup>[5]</sup>。

### 1.1.2 光还原法

光还原法的机制一般认为是在有机物存在下,金属阳离子在光照的条件下,由有机物产生的自由基使金属阳离子还原。Man 等<sup>[6]</sup>用 PVP 做保护剂,通过紫外光还原制备了纳米银粒子。经 TEM 观察,银粒子均匀分散到溶液中,粒度约 20nm。并成功地制备出纳米 Ag-环氧树脂的聚合物,电学特性研究结果表明,室温下聚合物的电阻率和击穿场强增加,介电损耗降低,介电常数基本不变,使聚合物的电气绝缘性能显著改善。李宏涛等<sup>[7]</sup>使用有机物作溶剂,从银盐和碘化物出发,利用光还原法制备了纳米银微粉。在温度为 30℃,28.26lx 光照 2min,λ<340nm,n(AgNO<sub>3</sub>):n(KI)=2:1,硫酸对甲胺基苯酚质量浓度为 0.5g/L,对苯二酚为 5g/L 条件下,制备纳米银微粉,并避免了干燥过程中纳米银粒子的表面收缩硬化。

### 1.1.3 微乳液法

微乳液通常由表面活性剂、助表面活性剂、有机溶剂和水组成。在此体系中,两种互不相溶的连续介质被表面活

剂双亲分子分割成微小空间形成微型反应器,其大小可控制在纳米级范围,反应物在其中反应生成固相粒子。由于微乳液能对纳米粒子的粒径和稳定性进行精确控制,限制了纳米粒子的成核、生长、团聚等过程,因而是制备单分散纳米银的重要手段<sup>[8-9]</sup>。梁海春等<sup>[10]</sup>利用在 SDS-正乙醇-环己烷(或甲苯)-水微乳体系中,用水合肼还原 AgNO<sub>3</sub> 制备纳米银时发现,溶剂对银纳米粒子的粒径分布有着显著影响。路林波等<sup>[11]</sup>在环己烷/异戊醇/SDS(十二烷基硫酸钠)/水所组成的反相微乳液体系里,微乳液由水、SDS、异戊醇组成,配比为 1:1.5:5,以水合肼为还原剂,常温下还原 [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 制得了纳米银粒子。经 X 射线衍射仪和透射电镜测试分析,产品系晶粒为 20~30nm 的银粉,可用于制备树脂基偏光镜片。

### 1.1.4 电化学法

直接用电解的方法制备纳米银,电解过程中需要加入配位稳定剂,以防止电解生成的单质颗粒团聚。廖学红等<sup>[12]</sup>将柠檬酸、半胱氨酸或 N'-羟乙基乙二胺-N,N,N' 三乙酸作为配体,与硝酸银混合配成电解液,在氮气保护下用铂电极直接进行电解,得到了树枝状和球形的纳米银晶体颗粒。司民真等<sup>[13]</sup>分别用柠檬酸三钠溶液、聚乙烯醇和硝酸银混合液作为电解液,用银棒作为电极,在 7V 电压下电解 1h,得到了纳米银溶胶。为测试该纳米银溶胶是否具有表面增强拉曼散射(SERS)活性,选用了阳离子型分子碱性品红、亚甲基蓝、离子型分子苯甲酸、甲基橙、中性分子苏丹红作为测试分子,进行 SERS 研究,结果发现,用两种电解液制备的纳米银都具有很强的 SERS 活性,但用 AgNO<sub>3</sub> 和聚乙烯醇混合液作为电解液制备的纳米银溶胶的 SERS 活性更广泛。在该方法制备的纳米银上,得到了用常规方法以及用柠檬酸三钠溶液作为电解液制备的纳米银上得不到的甲基橙分子的 SERS 谱,扩大了 SERS 的研究范围。

制备纳米银的其他方法还有超临界流体法、超声波法<sup>[14]</sup>等。化学法制备纳米银粉具有操作简单、条件容易控制、银粉粒度小、速率快等特点。特别是化学还原法,由于产量大,容易控制粉末粒度和形貌,生产成本相对较低,是目前应用和研究最广的制备纳米银粉的方法<sup>[15]</sup>,也是最有可能实现产业化的方法之一。但化学法生成的颗粒尺寸难以控制,粒径分布范围较宽,需要消耗大量的表面活性剂,不仅提高了生产成本,还容易污染环境,这也是今后重点要解决的问题。超临界流体法和射线辐照法虽不加入其他化学试剂,产品纯度较高,但产率低,对仪器设备的要求也较苛刻,目前还处于实验室探索阶段。

## 1.2 银纳米复合材料的制备

纳米复合材料是由两种或两种以上的固相至少在一维空间以纳米级大小复合而成的复合材料。这些固相可以是非晶质、半晶质、晶质或兼而有之。也可以是有机物、无机物或二者兼有。银纳米复合材料由于其优良的综合性能而有着广阔的应用前景,已成为材料科学研究的热点之一。对银纳米复合材料的研究主要有银纳米聚合物基复合材料、银纳米粒

子/载体复合材料、银纳米粒子/介孔固体复合材料、银纳米粒子/半导体 BaO(或 Cs<sub>2</sub>O)复合材料等<sup>[16]</sup>方面。制备银纳米复合材料常用的化学合成方法有化学镀法、溶胶-凝胶法、自组合法等。

### 1.2.1 化学镀法

化学镀是指不用电流,借助还原剂使溶液中的金属离子还原并沉积在具有催化活性的物体表面,使之形成金属或合金镀层。

史桂梅等<sup>[17]</sup>以平均直径约为 200nm 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉为原料,以氨基溶液为镀液,AgNO<sub>3</sub> 为初始材料,控制最佳的还原剂(甲醛 0.1mL/L、乙醇 95mL)浓度、反应时间等参数,使 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面获得均匀的金属 Ag 涂层。以 HRTEM,XRD,EDS 等手段研究了化学镀银所获得的 Ag-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合粉的结构,结果表明,所有的 Ag-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合粉具有壳-核结构,壳层由纳米非晶银和纳米银晶体颗粒构成,尺度分别是 5nm 和 10nm。所有的银颗粒较均匀地分散在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷粉中。黄八零等<sup>[18]</sup>采用超声波振荡分散,在镀液 pH=10~12,反应时间大于 60min,适当的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 用量下制备出粉末表面 Ag:Fe 物质的量比为 55.17:37.84,具备 Ag-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 壳-核结构且导电性良好的磁粉材料。

### 1.2.2 溶胶-凝胶法

金属化合物经溶液、溶胶、凝胶而固化,再经低温热处理而生成纳米粒子。其特点为反应物种多,产物颗粒均一,过程易控制,适于氧化物和氧化物中嵌埋金属的纳米复合材料的制备。

王翠英等<sup>[19]</sup>以 AgNO<sub>3</sub>、无水乙醇、正硅酸乙酯 (TEOS)、氨水、硼氢化钠为原料,通过溶胶-凝胶法制备了载有纳米银的二氧化硅粒子,并将其与尼龙 6 共混,得到了抗静电的尼龙/(Ag/SiO<sub>2</sub>) 复合材料。以扫描电子显微镜、X 射线衍射等手段对载银二氧化硅粒子进行了表征,纳米银的粒径为 10~50nm,二氧化硅粒径为 300nm 左右。测定了所制备的载银二氧化硅粒子和尼龙形成的复合材料的力学性能和电学性能,结果表明复合材料有较好的抗静电性能。许珂敬等<sup>[20]</sup>以多孔陶粒为载体,采用改进的溶胶-凝胶工艺成功地制备了具有可见光催化活性的纳米 Ag/N-TiO<sub>2</sub> 膜。研究了 Ag、N 或 Ag/N 的掺杂对 TiO<sub>2</sub> 的晶相结构、粒度、成分和光催化活性的影响;采用 X 射线衍射、紫外-可见分光光谱分析、X 射线能谱仪和扫描电子显微镜进行表征,结果表明,向 TiO<sub>2</sub> 内掺杂适量的 Ag、N 或 Ag/N 后,膜内颗粒粒度有所降低,且均小于 20nm,符合 TiO<sub>2</sub> 最佳粒度要求;以含油的废水和新鲜球菌为污染物模型估算其光催化活性和抗菌杀菌性。结果表明,银和氮的复合掺杂对纳米 TiO<sub>2</sub> 膜的光催化活性显著改善。负载 Ag/N-TiO<sub>2</sub> 膜的多孔陶粒对水中的油和细菌的降解速率是纯 TiO<sub>2</sub> 陶粒的 3 倍多。这种陶粒可用于油水处理和养鱼池的抗菌杀菌及过滤处理。

### 1.2.3 自组合法

自组合法是先利用自组装技术构筑为纳米壳-核结构,再用其他方法将核芯除掉,得到中空的纳米结构。

张华英等<sup>[21]</sup>以适当的温度、浓度,采用自组装方法,把重金属 Ag 负载到具有孔洞结构的螺旋藻内。经清洗和低温烘干处理后,研磨成粉即得到纳米银-螺旋藻复合材料。样品分别通过透射电子显微镜射线能谱成分分析、红外光谱等进行表征。结果表明,纳米银粒子以 1~12nm 均匀而无团聚的分散在螺旋藻中,平均粒径约 4nm,最小粒径 1nm。纳米 Ag-螺旋藻介孔复合材料有望展现其独特的理化性能,在医学、纺织、建材、环保等领域得到研究和广泛的应用。

其他方法还有共混法<sup>[22]</sup>、浸渍-还原法<sup>[23]</sup>、光还原法、化学气相沉积法等。

## 2 银纳米材料的应用

银纳米材料因具有很高的表面能和化学活性而显示出独特的热、电、光、声、磁、力学性能和催化性能,因此这类材料具有广阔应用前景。

### 2.1 催化性能

纳米粒子作为催化剂,有着许多优点。首先是粒径小,比表面积大,催化效率高。另外,纳米粒子生成的电子、空穴在到达表面之前,大部分不会重新结合。因此,电子、空穴能够到达表面的数量多,则化学反应活性高<sup>[24]</sup>。银催化剂可用于二烯烃、炔烃选择性加氢制单烯烃,乙烯选择性氧化制环氧乙烷,甲醇选择性氧化制甲醛等。其中,氧化铝负载纳米银是目前工业上乙烯氧化制备环氧乙烷的唯一催化剂,且发现纳米银的尺寸与环氧乙烷的选择性具有密切关系。李新平等<sup>[25]</sup>以层状蒙脱石为载体,以抗坏血酸为还原剂合成了纳米银/蒙脱石催化剂,在剥离后蒙脱石片层上均匀分散着粒径为 30~40nm 的银颗粒。该催化剂具有优异的室温降解亚甲基蓝的活性。郭俊怀等<sup>[26]</sup>在纳米 TiO<sub>2</sub> 表面负载质量分数为 0.5% 的银后,不但能较好地提高催化活性和使用寿命,而且表现出特有的絮凝作用,使催化剂易于分离,达到多次循环使用的目的。用这种材料可催化降解活性黑模拟污水,以及蒽酮类染料、糖等,具有活性高、寿命较长的特点,且能多次循环使用,降低了处理污水的成本。井立强等<sup>[27]</sup>采用光还原沉积贵金属的方法制备了 Ag/ZnO 复合纳米粒子,并应用在光催化氧化气相正庚烷反应中。实验表明,在 ZnO 纳米粒子的表面上沉积适量的银,其催化活性大幅度提高。沈江等<sup>[28]</sup>在包有超薄沸石膜的金属网上负载电解银纳米颗粒,制备了 Ag/沸石膜催化剂,该催化剂用于 1,2-丙二醇气相脱氢制备丙酮醛的反应,反应温度较低,工艺简单,催化脱氢的转化率可达 95.1%,选择性可达 75.6%。

### 2.2 抗菌材料

银离子能强烈杀菌,在所有金属中其杀菌活性居第二(汞居第一,但有毒禁用)。由于表面效应,纳米级银的抗菌能力是微米级的 200 倍以上<sup>[29]</sup>,因此银系抗菌剂是今后主要的研发和应用方向。王清宏<sup>[30]</sup>研制出含纳米银的内墙抗菌涂料,当纳米银的含量为 0.02%,涂料在 1h 的灭菌率达到 91.90%。王永忠等<sup>[31]</sup>将 2.5% 的纳米 Ag<sup>+</sup>/TiO<sub>2</sub> 添加到 PVC 塑料中,有效

提高了 PVC 塑料的力学性能和抗菌性,改善了加工流变性能,抗菌率超过 99%。毛爱丽等<sup>[32]</sup>研究了载银纳米抗菌竹炭,载银量为 2%,载抗菌剂量为 1%,热处理温度为 500℃,竹炭颗粒为 200 目时竹炭抗菌率在 99%以上。在医学领域,已研发出纳米银抗菌敷料、纳米银消毒凝胶、纳米银乳胶制品<sup>[33]</sup>、含纳米银骨水泥等材料,有的已应用于临床,具有很好的抗菌作用。其他方面抗菌耐磨地板<sup>[34]</sup>、抗菌纺织品<sup>[35]</sup>、抗菌陶瓷<sup>[36]</sup>等不断被研制出,极大丰富了人们的生活。

### 2.3 电子电路和导电浆料

银纳米颗粒因其特有的物理化学性质在集成电路中有广泛的应用。用纳米银粉替代微米银粉有着突出的优点。例如,纳米银粉作为电子浆料,可用孔径更小的丝网进行印刷,从而得到更致密的表面涂层,并提高丝印的工效;由于纳米微粒的表面活性高,很容易在电子材料的干燥和成型过程中形成链状导电结构,因此可以省料、降低成本和改进导电性能,同时使电子电路和电子元器件的工艺水平得到很大提高;银纳米颗粒熔点低,作为导电浆料可低温烧结,对基片材料的耐高温要求大大降低,甚至可采用塑料代替耐高温的陶瓷材料,因此导电银浆在电子工业中是一种重要的材料。研究表明,以片状结构的银粉制备高导低温银浆涂层性能优良,并且具有银的白色光泽。因此研究和制备光亮的片状银粉也是材料科学的热点领域。柴立元等<sup>[37]</sup>用添加表面活性剂的甲醛和苯甲醛混合悬浮液作还原剂,还原  $\text{KAg}(\text{CN})_2$ ,获得平均粒径为 9.6 $\mu\text{m}$  的光亮片状银粉,并探讨其还原机制;将还原制备的银粉调成银浆,其性能达到技术指标。周全法<sup>[38]</sup>等将银溶胶用 PVP 保护后,置于一定波长的可见光下进行辐照得到纳米级片状银粉;可见光的辐照时间以及波长和强度等对所得片状银粉的几何特征影响较大,整个光诱导过程可以分为诱导、生长和成熟 3 个时间段。光诱导法是替代现行球磨法制备片状银粉的可选方法之一,具有较大的发展前景。

此外,Ag/MeO 电接触材料具有优良的开关运行特性,较好的耐磨损性抗熔焊性和导电性,广泛应用于电子电路、低压电器、汽车继电器、航空航天电器中<sup>[39]</sup>。在  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面镀上银膜使非金属材料具有良好的相容性和结合力,在用于涂料或导电的填料上,具有质轻、导电导热性良好等诸多优点,在航空航天工业中可用于电磁波屏蔽材料和抗电磁波干扰材料<sup>[18]</sup>。

### 2.4 表面增强拉曼光谱领域

SERS 是现代分析化学研究领域的重要工具,由于具有超高的灵敏度而在生物化学、分子生物学、单分子研究领域有着良好的应用前景,因而纳米银在 SERS 研究中有重要作用。合成新型的具有 SERS 活性的银纳米材料也是研究的热点。周耀国等<sup>[40]</sup>采用自组装方法,分别以 1,4-二巯基苯和对巯基苯胺为偶联分子,在光滑银基底表面上构筑了银纳米粒子的单层和双层有序结构。SERS 研究表明,在有序银纳米粒子组装体中偶联分子的拉曼散射得到了显著增强,其中 1,4-对巯基苯的拉曼散射增强效应主要来自光滑银基底表面与单

层银纳米粒子间的电磁耦合,而对巯基苯胺的拉曼散射增强效应则主要由两层银纳米粒子之间耦合作用所致。两种不同的耦合作用所产生的增强效应大致相近。

SERS 近来也是研究碳纳米材料,特别是单壁碳纳米管(SWNT)的极有力工具。当 SWNT 样品与纳米结构的金属表面接触时,其有效的拉曼交叉部分比常规拉曼散射增强了几个数量级,使得应用 SERS 技术可以探测数量极少的碳纳米管,甚至是单根碳纳米管。于淼等<sup>[41]</sup>在白宝石、玻璃和石英不同材质基片上,利用化学沉积法和溶胶法制备了 SERS 活性银膜,研究了激光烧蚀和直流电弧放电两种不同方法制备的 SWNT 的表面增强拉曼光谱的 G 带和 D 带,同一样品的 G 带,在不同基片上的峰移量不同,在白宝石基片上移动更大,峰强更高,可以更敏感地反映 SERS 效应;D 带的峰形随基片不同而改变,金属性管的含量较高的样品,其 D 带光谱的峰移较半导体性管含量较高的样品更显著,表明金属性碳纳米管与 SERS 活性银膜的界面相互作用更强。

### 2.5 其他应用

纳米银由于独特的光、电、磁和催化等性能,其应用范围不断延伸。如纳米银粉可用来改性  $\text{TiO}_2$  以提高其光催化性能<sup>[42-43]</sup>;用纳米银制备的 Ag-BaO 功能薄膜,是一种全新的光发射材料,具有很高的光吸收系数,光发射性好;由银和 PVA<sup>[44]</sup>、PAM<sup>[45]</sup>等聚合物制备出的银纳米复合材料具有较高的电阻率和击穿场强,可显著改善聚合物的绝缘性能。

## 3 结语

纳米银的制备方法多种多样,但就目前的研究现状而言,纳米银的产业化生产和应用仍受到下列问题的制约:粒子极易发生团聚,难以得到单分散的纳米粒子,粒径分布小、形貌单一的纳米银产量不高,同时生产成本较高。因此,提高纳米银的产量,制备结构更为精细、尺寸可控、形貌可控的银纳米粒子,将是纳米银研究与发展的重要方向;各种新型功能性银纳米材料也是研发的热点,如银纳米陶瓷、低温导电材料、载于各种载体中的纳米银抗菌材料、载银催化剂等,并使其尽快工业化、实用化。此外新的制备方法和纳米银材料在表面增强拉曼光谱、单分子体系、生命科学中的应用仍是今后研究的热点和方向。

### 参考文献 (References)

- [1] 高雯雯, 兰新哲, 宋永辉, 等. 化学法制备形态可控纳米银的研究进展的研究[J]. 贵金属, 2009, 30(2): 64-65.  
Gao Wenwen, Lan Xinzhe, Song Yonghui, et al. Precious Metals, 2009, 30(2): 64-65.
- [2] 张昊然, 李清彪, 孙道华, 等. 纳米级银颗粒的制备方法 [J]. 贵金属, 2005, 26(2): 51-56.  
Zhang Haoran, Li Qingbiao, Sun Daohua, et al. Precious Metals, 2005, 26(2): 51-56.
- [3] 彭子飞, 汪国忠, 张立德, 等. 用银氨配离子还原法制备纳米银 [J]. 材料研究学报, 1997, 11(1): 104-106.

- Peng Zifei, Wang Guozhong, Zhang Lide, *et al. Chinese Journal of Materials Research*, 1997, 11(1): 104–106.
- [4] 张宗涛, 赵斌, 胡黎明, 等. 高分子保护化学还原法制备纳米银粉[J]. 华东理工大学学报, 1995, 21(4): 423–427.  
Zhang Zongtao, Zhao Bin, Hu Liming, *et al. Journal of East China University of Science and Technology*, 1995, 21(4): 423–427.
- [5] 彭少方, 张昭. 化学还原法制备纳米金属粉的几点考虑 [J]. 四川有色金属, 2003(2): 25–27.  
Peng Shaofang, Zhang Zhao. *Sichuan Nonferrous Metals*, 2003(2): 25–27.
- [6] Xu Man, Feng Junqiang, Cao Xiaolong. Study on preparation and dielectric properties of nano-Ag/epoxy resin composite [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2007, 36(8): 1369–1372.
- [7] 李宏涛, 宋晓秋, 宁志刚, 等. 非水溶剂法碘化物系银纳米微粉的制备 [J]. 长春工业大学学报: 自然科学版, 2002, 23(z1): 121–124.  
Li Hongtao, Song Xiaoqiu, Ning Zhigang, *et al. Journal of Changchun University of Technology: Natural Science Edition*, 2002, 23(z1): 121–124.
- [8] 于兵川, 吴洪特, 张万忠, 等. 纳米银的研究合成进展 [J]. 化工科技市场, 2005(3): 30–34.  
Yu Bingchuan, Wu Hongte, Zhang Wanzhong, *et al. Chemical Technology Market*, 2005(3): 30–34.
- [9] 徐冬梅, 张可达, 王平, 等. 微乳液法制备纳米粒子 [J]. 化学研究与应用, 2002, 14(5): 501–506.  
Xu Dongmei, Zhang Keda, Wang Ping, *et al. Chemical Research and Application*, 2002, 14(5): 501–506.
- [10] 梁海春, 容敏智, 章明秋, 等. 微乳液法制备纳米银粒子的结构及其荧光现象研究[J]. 物理学报, 2002, 51(1): 49–54.  
Liang Haichun, Rong Minzhi, Zhang Mingqiu, *et al. Acta Physica Sinica*, 2002, 51(1): 49–54.
- [11] 路林波, 陈建中, 高绍康, 等. 反相微乳液法制备纳米金属银粉[J]. 福州大学学报: 自然科学版, 2004, 32(2): 208–211.  
Lu Linbo, Chen Jianzhong, Gao Shaokang, *et al. Journal of Fuzhou University: Natural Science Edition*, 2004, 32(2): 208–211.
- [12] 廖学红, 朱俊杰, 赵小宁, 等. 纳米银的电化学合成[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(12): 1837–1839.  
Liao Xuehong, Zhu Junjie, Zhao Xiaoning, *et al. Chemical Journal of Chinese Universities*, 2000, 21(12): 1837–1839.
- [13] 司民真, 方炎, 彭家林, 等. 电解法制备纳米银溶胶及其 SERS 活性研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(5): 948–952.  
Si Minzhen, Fang Yan, Peng Jialin, *et al. Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, 27(5): 948–952.
- [14] 吴正翠, 邵明望, 孙益民. 微波辐照下聚苯乙烯/银核壳复合粒子的制备[J]. 安徽化工, 2001(5): 36–37.  
Wu Zhengcui, Shao Mingwang, Sun Yimin. *Anhui Chemical Industry*, 2001(5): 36–37.
- [15] 张健, 李广忠, 李程, 等. 金属多孔球形银粉的制备[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(7): 1250–1253.  
Zhang Jian, Li Guangzhong, Li Cheng, *et al. Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, 38(7): 1250–1253.
- [16] 宁远涛, 赵怀志. 银纳米材料[J]. 贵金属, 2003, 24(3): 54–57.  
Ning Yuantao, Zhao Huai zhi. *Precious Metals*, 2003, 24(3): 54–57.
- [17] 史桂梅, 张志东, 杨洪才, 等. 化学镀法合成纳米 Ag 包覆 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合粉[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2004, 25(8): 768–769.  
Shi Guimei, Zhang Zhidong, Yang Hongcai, *et al. Journal of Northeastern University: Natural Science Edition*, 2004, 25(8): 768–770.
- [18] 黄八零, 罗逸, 李平. Ag-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合粉末的制备研究 [J]. 材料保护, 2006, 39(9): 22–25.  
Huang Baling, Luo Yi, Li Ping. *Materials Protection*, 2006, 39(9): 22–25.
- [19] 王翠英, 袁铁, 曾钊, 等. 以 SiO<sub>2</sub> 为载体的纳米银粒子的制备及其在塑料中的应用[J]. 塑料工业, 2006, 34(11): 57–59.  
Wang Cuiyin, Yuan Tie, Zeng Fang, *et al. China Plastics Industry*, 2006, 34(11): 57–59.
- [20] 许珂敬, 杨赞中, 董抒华. 以多孔陶粒为载体的纳米 Ag/N-TiO<sub>2</sub> 光催化膜的制备与表征[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(8): 1361–1366.  
Xu Kejing, Yang Zanzhong, Dong Shuhua. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2009, 37(8): 1361–1366.
- [21] 张华英, 刘祥文, 蒋述兴. 自组合法制备纳米银-螺旋藻复合材料及其表征[J]. 化工新型材料, 2004, 32(10): 34–36.  
Zhang Huaying, Liu Xiangwen, Jiang Shuxing. *New Chemical Materials*, 2004, 32(10): 34–36.
- [22] 王燕, 孙友谊, 刘亚青, 等. PMMA/Ag/RB 复合材料制备及光学性质的研究[J]. 山西农业大学学报: 自然科学版, 2009, 29(4): 374–378.  
Wang Yan, Sun Youyi, Liu Yaqing, *et al. J Shanxi Agric Univ: Natural Science Edition*, 2009, 29(4): 374–378.
- [23] 赵银峰, 刘中民, 常福祥. 含有纤维状纳米银的介孔材料及其制备方法: 中国, 101024177A[P]. 2007–08–29.  
Zhao Yinfeng, Liu Zhongmin, Chang Fuxiang. Mesoporous material containing fiber-like nano silver and preparing method. CN101024177A[P]. 2007–08–29.
- [24] 舒东, 何春, 郭海福. 纳米 Ag-TiO<sub>2</sub>/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.  
Shu Dong, He Chun, Guo Haifu. *Fine Chemicals*, 2004, 21(6): 421–424.
- [25] 李新平, 刘建军, 于迎春, 等. 纳米银/蒙脱土催化剂的制备及对亚甲基蓝的催化降解[J]. 北京化工大学学报, 2006, 33(5): 86–89.  
Li Xinping, Liu Jianjun, Yu Yingchun, *et al. Journal of Beijing University of Chemical Technology*, 2006, 33(5): 86–89.
- [26] 郭俊怀, 沈星灿, 郑文君, 等. 载银纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化降解水中有机污染物[J]. 应用化学, 2003, 20(5): 420–423.  
Guo Junhuai, Shen Xingcan, Zheng Wenjun, *et al. Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2003, 20(5): 420–423.
- [27] 井立强, 蔡伟民, 孙晓君, 等. Pd/ZnO 和 Ag/ZnO 复合纳米粒子的制备、表征及光催化活性[J]. 催化学报, 2002, 23(4): 336–340.  
Jing Liqiang, Cai Weimin, Sun Xiaojun, *et al. Chinese Journal of Catalysis*, 2002, 23(4): 336–340.
- [28] 沈江, 山巍, 杜俊明. 一种用于 1,2-丙二醇相脱氢氧化合成丙酮醛的纳米银沸石膜催化剂的制备方法: 中国, 1586719A[P]. 2005–03–02.  
Shen Jiang, Shan Wei, Du Junming. Process for preparing nano silver zeolite film catalyst for 1, 2-propylene glycol gas phase dehydrogenation and oxidation to synthesize pyruvic aldehyde. CN1586719A [P]. 2005–03–02.
- [29] 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.  
Hu Bing, Liu Guojun, Liu Suhua, *et al. Modern Paint and Finishing*, 2009, 12(1): 18–19.
- [30] 王清宏. 纳米银粉的制备及其在内墙抗菌涂料中的应用 [J]. 粉末冶金工业, 2008, 18(4): 24–27.  
Wang Qinghong. *Powder Metallurgy Industry*, 2008, 18(4): 24–27.
- [31] 王永忠, 钟明强, 杨晋涛, 等. 纳米 Ag<sup>+</sup>/TiO<sub>2</sub> 聚氯乙烯抗菌塑料制备及其性能[J]. 材料科学与工程学报, 2009, 27(6): 862–864.  
Wang Yongzhong, Zhong Mingqiang, Yang Jintao, *et al. Journal of Materials Science & Engineering*, 2009, 27(6): 862–864.
- [32] 毛爱丽, 彭兵, 柴立元, 等. 载银纳米 TiO<sub>2</sub> 抗菌竹炭制备工艺研究[J].

- 材料导报, 2007, 11(21): 229-231.  
Mao Aili, Peng Bing, Chai Liyuan, *et al. Materials Review*, 2007, 11(21): 229-231.
- [33] 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.  
Chen Rulin. New type products of nano silver latex, and preparation method. CN1727381A[P]. 2006-02-01.
- [34] 王卫东, 钟家林, 卢晓宁. 抗菌耐磨实木复合地板的性能分析 [J]. 木材工业, 2004, 18(6): 36-37.  
Wang Weidong, Zhong Jialin, Lu Xiaoning. *China Wood Industry*, 2004, 18(6): 36-37.
- [35] 鞠剑峰, 李澄俊, 徐铭. 纳米 Ag/TiO<sub>2</sub> 复合材料的抗菌性能[J]. 精细化工, 2005, 22(1): 59-61.  
Ju Jianfeng, Li Chengjun, Xu Ming. *Fine Chemicals*, 2005, 22(1): 59-61.
- [36] 刘维良, 陈汴琨. 纳米抗菌粉体材料的制备与应用研究[J]. 江苏陶瓷, 2002, 35(1): 9-12.  
Liu Weiliang, Chen Biankun. *Jiangsu Ceramics*, 2002, 35(1): 9-12.
- [37] 柴立元, 钟海云, 吴辉云. 导电浆料用银粉的研究 [J]. 贵金属, 1993, 14(3): 36-41.  
Chai Liyuan, Zhong Haiyun, Wu Huiyun. *Precious Metals*, 1993, 14(3): 36-41.
- [38] 周全法, 李锋, 朱雯. 光诱导法制备纳米级片状银粉的研究 [J]. 贵金属, 2003, 24(1): 35-38.  
Zhou Quanfa, Li Feng, Zhu Wen. *Precious Metals*, 2003, 24(1): 35-38.
- [39] 张德林, 林晨光, 王家君, 等. Ag/SnO<sub>2</sub> 电接触材料的研究进展 [J]. 粉末冶金技术, 2008, 26(6): 459-463.  
Zhang Delin, Lin Chenguang, Wang Jiajun, *et al. Powder Metallurgy Technology*, 2008, 26(6): 459-463.
- [40] 周耀国, 郑军伟, 李晓伟, 等. 银纳米粒子有序自组装体中偶联分子的表面增强拉曼光谱研究 [J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(12): 2177-2180.  
Zhou Yaoguo, Zheng Junwei, Li Xiaowei, *et al. Chemical Journal of Chinese Universities*, 2003, 24(12): 2177-2180.
- [41] 于淼, 刘冰冰, 李冬妹, 等. 单壁碳纳米管在不同材质基片银膜上的表面增强拉曼光谱[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(7): 1285-1288.  
Yu Miao, Liu Bingbing, Li Dongmei, *et al. Chemical Journal of Chinese Universities*, 2003, 24(7): 1285-1288.
- [42] 阎建辉, 朱政斌, 刘强, 等. 纳米 Ag/TiO<sub>2</sub> 对烯酰吗琳的吸附与光催化降解[J]. 稀有金属, 2008, 32(1): 78-82.  
Yan Jianhui, Zhu Zhengbing, Liu Qiang, *et al. Chinese Journal of Rare Metals*, 2008, 32(1): 78-82.
- [43] 阎建辉, 朱裔荣, 李嗣明, 等. 纳米 Ag/TiO<sub>2</sub> 对溴虫腈的吸附与光催化降解[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2007, 38(6): 1140-1144.  
Yan Jianhui, Zhu Yirong, Li Siming, *et al. J Cent South Univ: Science and Technology*, 2007, 38(6): 1140-1144.
- [44] 冯军强, 徐曼, 郑晓泉, 等. Ag/PVA 纳米聚合物基复合材料的制备及其电性能研究[J]. 中国电机工程学报, 2004, 24(6): 92-95.  
Feng Junqiang, Xu Man, Zheng Xiaoquan, *et al. Proceedings of the CSEE*, 2004, 24(6): 92-95.
- [45] 冯军强, 徐曼, 曹晓珑, 等. 纳米 Ag/PAM/EVA 复合材料的制备及电特性[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(1): 85-88.  
Feng Junqiang, Xu Man, Cao Xiaolong, *et al. Rare Metal Materials and Engineering*, 2006, 35(1): 85-88.

(责任编辑 岳臣)



中国科学技术协会

# 新观点新学说学术沙龙

倡导大胆创新,  
交流互动, 争辩质疑

联系方式: 中国科学技术协会学会学术部 郭晓芹

联系电话: 010-68580342