

## 多形貌纳米银的研究进展\*

何鑫<sup>1,2</sup>,张梅<sup>1</sup>,尹荔松<sup>1</sup>,王忆<sup>1</sup>,范海陆<sup>1</sup>,阳素玉<sup>1,3</sup>,赵修建<sup>2</sup>,宋明霞<sup>2</sup>

(1 五邑大学功能材料研究所,江门 529020; 2 武汉理工大学硅酸盐材料工程教育部重点实验室,武汉 430070;  
3 中南大学物理科学与技术学院,长沙 410083)

**摘要** 按粒子的维度分别介绍了纳米银的制备方法及其研究现状。一维纳米银包括纳米线、纳米棒、纳米带、纳米管和纳米链;二维纳米银主要指纳米棱柱、纳米片和纳米盘;而三维纳米银则有纳米球、纳米树枝、纳米立方体、纳米十面体和纳米双棱锥等。提出了纳米银产业化进程中存在的一些问题,认为多形貌纳米银是实现未来纳米器件多功能化的重要材料。

**关键词** 纳米材料 金属银 多形貌 制备

## Advances in Nano Silver with Various Morphologies

HE Xin<sup>1,2</sup>, ZHANG Mei<sup>1</sup>, YIN Lisong<sup>1</sup>, WANG Yi<sup>1</sup>, FAN Hailu<sup>1</sup>,  
YANG Suyu<sup>1,3</sup>, ZHAO Xiujian<sup>2</sup>, SONG Mingxia<sup>2</sup>

(1 Functional Materials Institute, Wuyi University, Jiangmen 529020; 2 Key Laboratory of Silicate Materials Science and Engineering, Ministry of Education, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070;  
3 College of Physics Science and Technology, Central South University, Changsha 410083)

**Abstract** According to the particles dimension, the synthesis methods and research status of nano silver are introduced. 1D nanostructured silver include nanowires, nanorods, nanobelts, nanotubes and nanochains. Nanoprisms, nanoplates and nanodisks could be classified into 2D nanostructured silver. 3D nanostructured silver include nanospheres, nanodendrites, nanocubes, nanodecahedrons, nanobipyramids and so on. The questions existing in industrialization processes of nanostructured silver are also discussed. Nano silver with various morphologies is considered as a significant material for nanodevices with different functions.

**Key words** nanomaterials, metallic silver, various morphologies, synthesis

### 0 前言

近年来,金属纳米材料已被广泛应用于光显影、催化、生物标记、光子学、光电子学、信息存储以及表面增强效应等诸多领域<sup>[1,2]</sup>。其中,贵金属银由于具有优良的导电和导热性,以及在不同环境下的高稳定性而成为研究重点。如 Ag 纳米材料被用作纳米电子器件中的导线和开关,开发新型的导电或生物医药复合材料,或开发高效催化剂等<sup>[3]</sup>。研究表明,金属纳米材料的性能很大程度上取决于粒子的形状、尺寸、组成、结晶度和结构,理论上人们可通过控制以上参数来精细调整纳米粒子的性质。目前,合成尺寸可控的单分散金属纳米粒子已取得一定的成果,而对金属纳米材料的形貌控制的合成吸引着人们更多的关注<sup>[4,5]</sup>。

纳米时代的研究热点已逐渐从纳米材料的制备转向纳米功能器件的开发,而纳米器件日趋微型化和复杂化必然对纳米材料形貌的多元化提出更高的要求。因此,制备形貌可控、研发新形貌的金属纳米粒子仍然是现今科学工作者研究

的热点与重点。本文主要介绍多形貌纳米银的制备方法和研究现状,并简述了其产业化进程中存在的一些问题。

按粒子的维度,可将纳米 Ag 分为一维、二维和三维纳米粒子,下面将分别详述之。

### 1 一维金属纳米银

一维纳米材料由于其独特的量子传输效应而在纳米器件设计与应用方面备受关注,而纵横比均匀、具有一定长度的贵金属纳米线更是在纳米光电器件以及生物分光学上有着重要用途<sup>[6]</sup>。一维纳米银主要包括纳米棒、纳米线、纳米带、纳米管和纳米链等。合成 Ag 纳米棒和纳米线的方法较广泛,如利用纳米孔 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[7]</sup>、扁平 AgBr 晶体<sup>[8]</sup>、介孔 MCM-41<sup>[9]</sup>等模板制备具有均匀长径比的 Ag 纳米线,但物理模板常需用腐蚀性介质除去,后处理过程繁琐且模板的大小限制了所得纳米线的尺寸。因此,发展了一系列无需模板的液相化学法,如 Jana 课题组<sup>[10-13]</sup>利用晶种法,以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)棒状胶束为软模板,通过控制晶种浓度制备

\* 国家自然科学基金委员会创新研究群体科学基金(50721003);教育部“长江学者和创新团队发展计划”(705036)

何鑫:女,1981年生,博士,讲师,从事金属纳米材料的研究 Tel:0750-3296426 E-mail:hexin1981@126.com

出长径比不同的 Ag 纳米线和棒,如图 1(a)和(b)所示;或在 Au 晶种存在下,快速微波加热柠檬酸钠( $C_6H_5Na_3O_7$ )和  $AgNO_3$  的混合溶液,得到 Ag 纳米棒<sup>[14]</sup>。Y. G. Sun 等<sup>[15, 16]</sup>以 Pt 为晶种,乙二醇(EG)为还原剂,制备出长径比高达 1000 的 Ag 纳米线。也可不需要晶种,利用添加剂(如表面活性剂、吸附剂、钝化剂等)<sup>[17, 18]</sup>以实现纳米粒子的一维定向生长,如在混合表面活性剂 CTAB 和十二烷基硫酸钠(SDS)中,通过弱还原剂抗坏血酸(AsA)还原  $AgNO_3$ ,制备 Ag 纳米线和树枝状粒子<sup>[19]</sup>;或利用多羟基还原法制备高长径比的 Ag 纳米线,同时注入聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和  $AgNO_3$  的 EG 溶液到回流处理的 EG 中,通过调节注入速率,可控制 Ag 纳米颗粒在反应的初始阶段形成,为 Ag 纳米线的生长提供晶种粒子<sup>[20]</sup>。也可在无晶种、无表面活性剂的情况下制备 Ag 纳米线,如 Murphy 等<sup>[21]</sup>利用湿化学法通过  $C_6H_5Na_3O_7$  还原金属银盐制备长达  $12\mu m$  的 Ag 纳米线。赵启涛等<sup>[22]</sup>在钛酸丁酯和乙酰丙酮存在的条件下得到高产量的 Ag 纳米线。Li 等<sup>[23]</sup>利用葡萄糖在水热条件下合成 Ag 纳米线。还有利用特定外场辅助制备 Ag 纳米棒和线的方法<sup>[14-16, 24-26]</sup>,如微波、电化学、超声电化学、光化学、超声辅助等。

目前,大部分报道的 Ag 纳米线均为以{111}晶面为孪晶面的五次孪晶,纳米线长轴方向为 $\langle 110 \rangle$ ,5个侧面均为{100}面。对这种五次孪晶纳米线的生长机理至今尚未形成统一的认识,现有如下3种观点:第一种观点认为溶液中的表面活性剂分子对金属的不同晶面具有选择性吸附能力,可阻止金属原子增加到特定的晶面上,从而限制纳米线沿这些晶面的法线方向生长。一般认为五次孪晶 Ag 纳米线沿{111}面生长,纳米线的长轴沿 $\langle 110 \rangle$ 向<sup>[17, 18]</sup>,也有研究表明 Ag 纳米线是沿着与其长轴 $\langle 110 \rangle$ 向垂直的{110}面生长<sup>[24]</sup>。第二种观点认为面心立方金属中孪晶面的存在和取向导致了纳米线的形成<sup>[27]</sup>。第三种观点认为处于临界胶束浓度以上的表面活性剂可形成一维棒状胶束,充当纳米线或棒生长的软模板<sup>[28]</sup>。

相对而言,关于 Ag 纳米管、纳米带和纳米链的报道则较少,Y. N. Xia 等<sup>[29]</sup>报道了多壁金属纳米管的制备,首先利用聚合还原法制备 Ag 纳米线,然后通过取代还原反应将单质 Au 沉积于纳米线表面,再将纳米线中的单质 Ag 氧化成离子态,即得到 Au/Ag 合金纳米管结构,如图 1(c)所示,利用此法可得到多壁金属纳米管结构。南策文等<sup>[30]</sup>利用有机辅助溶剂热法,以 PVP 为吸附剂和软模板制备大长径比的 Ag 纳米管,他们认为这种新型 Ag 纳米管是由小纳米颗粒自组装而成。袁志好等<sup>[31]</sup>报道了一种通过  $SiO_2$  辅助相分离法制备 Ag 纳米管和纳米环的方法。

Y. N. Xia 等<sup>[32]</sup>通过回流处理小尺寸的球形 Ag 胶体粒子,得到三角形纳米片,同时 Ag 纳米带以副产物形式存在,产量约为 5%,此纳米带非常薄且趋于碎裂。Y. Qin 等<sup>[33]</sup>报道以聚丙烯酸(PAA)为导向在低温下合成高产量 Ag 纳米带和由纳米片堆垛而成的纳米柱结构,如图 1(d)所示。陈利娟等<sup>[34]</sup>以聚乙二醇(PEG)或聚乙二醇和水作溶剂,制备出 Ag 纳米颗粒和纳米级 Ag 链。B. X. Han 等<sup>[35]</sup>利用溶剂热

法,在氨水存在下分解乙醇中的  $AgNO_3$ ,分别制备了 Ag 纳米板、链状纳米板和微米线,图 1(e)为链状 Ag 纳米板的形貌图。本实验组采用溶剂热法也制备了长达几十微米的 Ag 纳米带和结构新颖的链状 Ag 纳米片聚集体<sup>[36]</sup>,如图 1(f)和(g)所示。

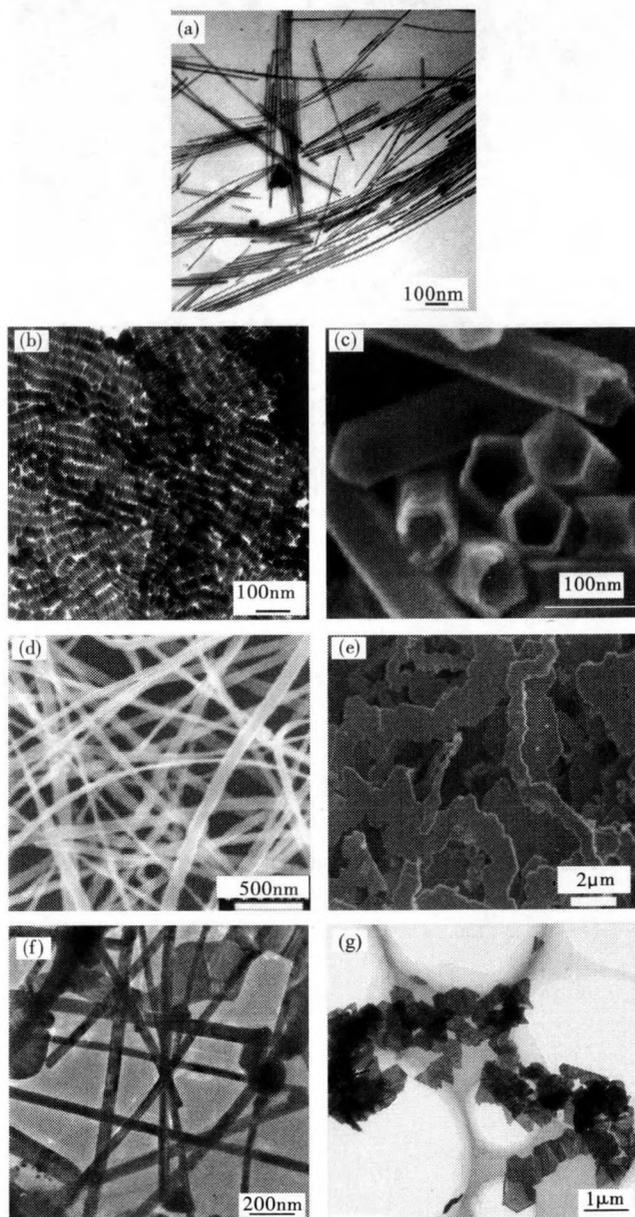


图 1 多形貌 Ag 纳米粒子的形貌图

Fig. 1 Images of silver nanoparticles with variopous morphologies

## 2 二维金属纳米银

目前已报道的二维金属纳米银有纳米三棱柱、纳米片和纳米盘等结构。由于其特殊的表面等离子体共振性能,使它们表现出与球形粒子及体相材料截然不同的光学性质,在催化、表面增强拉曼、金属增强荧光、红外热疗、生物标记等领域具有极大的应用价值<sup>[37]</sup>。

Mirkin 等<sup>[38]</sup>于 2001 年首次报道利用光诱导法将球形

Ag 纳米粒子转变为三角形纳米棱柱(图 2 为形貌转化过程及示意图),并采用离散偶极逼近法对三角形棱柱进行理论计算,首次确认单个纳米粒子的 2 个不同的四极等离子体共振,如图 3 所示。

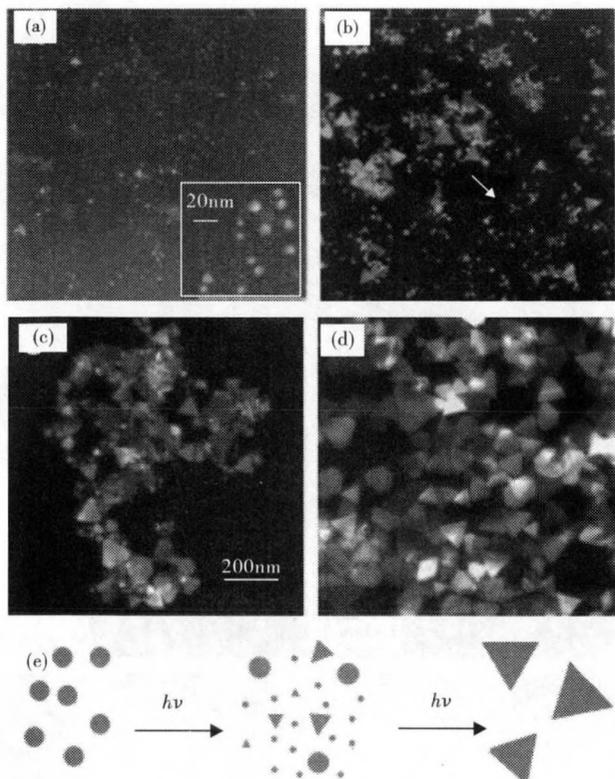


图 2 光诱导法将球形 Ag 纳米粒子转变为三角形纳米棱柱的过程<sup>[38]</sup>

Fig. 2 Process of photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms<sup>[38]</sup>

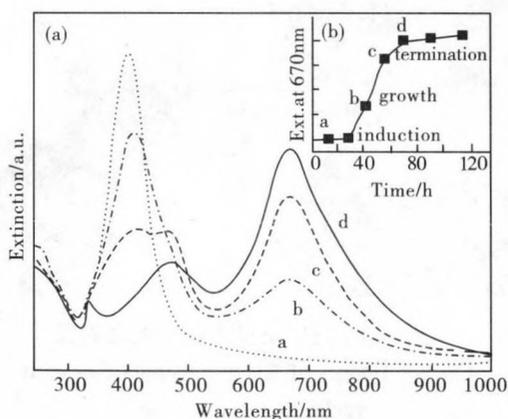


图 3 球形 Ag 纳米粒子向纳米棱柱转变过程的紫外-可见吸收谱<sup>[38]</sup>

Fig. 3 Time-dependent UV-Vis spectra showing the conversion of silver nanospheres to nanoprisms<sup>[38]</sup>

由图 3 可知,当球形粒子转变为纳米棱柱,其光学吸收峰的个数由 1 个变为 4 个,从低波长到高波长,4 个吸收峰分别对应着面外四极、面外偶极、面内四极和面外偶极等离子

体共振。此 Ag 纳米棱柱的发现及其特殊的光学性质为多色生物诊断标记的发展提供了一条有效的途径,同时也可作为实验中初步判断所制备金属粒子形貌与尺寸的一个依据。此后,出现了多种利用光诱导法制备 Ag 纳米棱柱的相关报道<sup>[39]</sup>。Cao 等<sup>[40]</sup>在制备 Ag 纳米棱柱的基础上,进一步利用 H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> 腐蚀 Ag 纳米棱柱,制备 Au-Ag 合金框架结构,如将框架进行回填,可形成具有纳米孔的新型纳米棱柱。Rocha 等<sup>[41]</sup>对光诱导合成三角形 Ag 纳米片的动力学形成过程进行了细致的研究。

除光诱导法外,也有关于利用表面活性剂合成 Ag 纳米棱柱或纳米片的报道,如 Pastoriza-Santos 等<sup>[42]</sup>在 PVP 存在下,煮沸 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)的 AgNO<sub>3</sub> 溶液制备三角形 Ag 纳米棱柱。S. H. Chen 等<sup>[43]</sup>利用 CTAB 液相合成大量缺角三角形 Ag 纳米片,且这些纳米片可自组装成链状结构;梁焕珍等<sup>[44]</sup>在 EG 介质中以 PVP 为保护剂,H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 为催化剂,AgNO<sub>3</sub> 为前驱物,经化学还原法制备单分散、大小从几微米至几十微米不等的、厚度为 0.1~0.2 μm 的片状银粉;钱雪峰等<sup>[45]</sup>通过微波辅助溶液合成法,在有机溶剂中以 PVP 作为稳定剂制备 Ag 纳米棱柱。Kappor 等<sup>[46]</sup>在室温下以 PEG 为溶剂,利用甲酰胺还原 AgClO<sub>4</sub> 得到 Ag 纳米三棱柱。吴青松等<sup>[47]</sup>在聚氧乙烯十二烷基醚(BRIJ35)的存在下,以 NaBH<sub>4</sub> 和 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 为还原剂,在不同温度范围内反应形成各种尺度的三角形 Ag 纳米片。Lee 等<sup>[48]</sup>利用 PVP 和 AgNO<sub>3</sub> 在啉啉中反应分别制备球形粒子、四边形和三角形 Ag 纳米片。此外,还有利用其他外场制备 Ag 纳米片的报道,如 J. M. Zhu 等<sup>[49]</sup>利用超声辅助法制备 Ag 纳米片和 Au 纳米环;Haes 等<sup>[50]</sup>利用纳米球印刷术液相制备三角形 Ag 纳米粒子。本实验组利用溶剂热法也成功制备了高产量的 Ag 纳米片<sup>[36]</sup>,如图 4(a)所示。

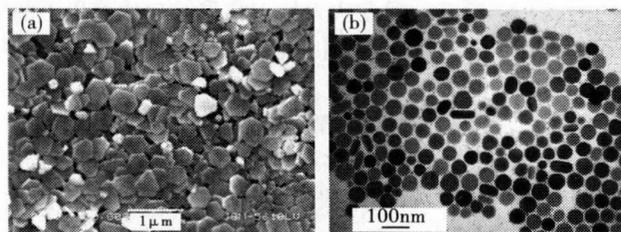


图 4 银纳米片<sup>[36]</sup>(a)和纳米盘<sup>[51]</sup>(b)的形貌图  
Fig. 4 Images of silver nanoplates<sup>[36]</sup>(a) and nanodisks<sup>[51]</sup>(b)

Ag 纳米盘为圆形片状结构,其制备方法类似于三角形 Ag 纳米片,如 S. H. Chen 等<sup>[51]</sup>在 CTAB 存在下,利用晶种法制备 Ag 纳米盘,如图 4(b)所示。Brus 等<sup>[52]</sup>利用光还原法得到 Ag 晶种,液相合成 Ag 纳米盘。Germain 等<sup>[53,54]</sup>通过对不同尺寸 Ag 纳米盘的研究指出,(111)晶面堆垛层错缺陷的存在很可能是形成片状纳米结构的重要原因,并解释了 1/3{422}衍射指数和相应 3×{422}超晶格条纹出现的原因,此研究对二维纳米 Ag 的结构研究具有重要的指导作用;同时,他们也提出了利用离心分离的方法可分离出尺寸不同的 Ag 纳米盘,并对其光学性质进行了研究。

### 3 三维金属纳米银

目前已报道的三维 Ag 纳米粒子包括纳米球、纳米树枝、纳米立方体、纳米十面体、纳米双棱锥等结构。球形 Ag 纳米粒子的制备工艺较成熟,已成功应用于陶瓷、环保材料和涂料等诸多领域<sup>[55]</sup>,其制备方法多种多样,有化学还原法、光还原法、电化学法、激光烧蚀法、化学电镀法、辐射法、微乳液法等<sup>[56-58]</sup>。

树枝状结构 Ag 常可通过调节制备纳米线的实验参数来得到,如 Zhou 等<sup>[59]</sup>报道采用紫外光还原法,以聚乙烯醇(PVA)为保护剂,制备单晶 Ag 纳米棒和树枝状超分子纳米结构 Ag,其中 AgNO<sub>3</sub> 和 PVA 的浓度是形成不同形貌纳米结构的重要影响因素。Y. Xie 等<sup>[19]</sup>在 CTAB 和 SDS 共同存在下,利用弱还原剂 AsA 还原 AgNO<sub>3</sub>,不仅可得到 Ag 纳米线,还可制备树枝状纳米 Ag,其中 AsA 的浓度是决定产物最终形貌的关键参数。Z. X. Xie 等<sup>[60]</sup>将 Fe 板浸渍于不同浓度的 AgNO<sub>3</sub> 溶液时,在 Fe 板表面可得到纳米线和树枝状纳米 Ag。X. H. Zhang 等<sup>[25,61]</sup>采用晶种法和光化学还原法在 PVP 存在下,制备多晶纳米线和树枝结构 Ag,其中晶种的添加量对产物最终形貌起重要作用。

除以上提到的光还原法<sup>[59,61]</sup>、还原沉淀法<sup>[60,62]</sup>和微乳液法<sup>[19]</sup>,电化学还原法和外场辅助法也是制备树枝状 Ag 的重要手段。如 E. B. Wang 等<sup>[63]</sup>利用 PEG 电化学还原制备了树枝状 Ag,其树干为 1~2 μm,树枝长 40~100 nm,且每个树枝还可作为小的树干来支撑 Ag 纳米棒的生长。J. S. Qiu 等<sup>[64]</sup>利用在 Ag<sup>+</sup>和金属固态物之间发生的自电流取代,水热合成高质量的树枝状 Ag,如图 5 所示。

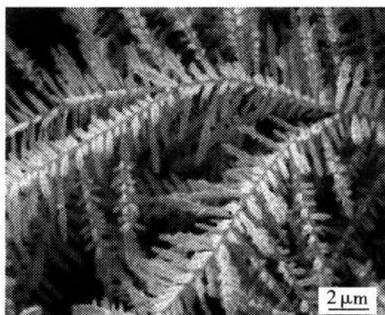


图 5 树枝状银结构形貌图<sup>[64]</sup>

Fig. 5 Image of dendrites silver<sup>[64]</sup>

J. J. Zhu 等<sup>[65]</sup>利用超声辅助,电化学还原法制备树枝状 Ag,其中加入的 DNA 分子作为促进 Ag 纳米粒子形成的稳定剂。X. F. Qian 等<sup>[66]</sup>利用微波辐射法,以 PVP 为稳定剂,以 DMF 为溶剂和还原剂,制备树枝状 Ag 和纳米棱柱。在理论研究方面,J. X. Fang 等<sup>[67]</sup>对树枝状 Ag 生长过程中的热力学与动力学之间的竞争进行研究,结果表明在相对较短的反应时间内,动力学生长占主要地位,产物倾向于形成树枝状 Ag;而在相对较长的反应时间内,热力学控制反应,有利于六角片状 Ag 纳米结构的形成。这些高产量、高质量的树枝状 Ag 在作为活性表面拉曼增强(SERS)衬底时取得

了较大的成功<sup>[68]</sup>。

Y. N. Xia 等<sup>[69]</sup>于 2002 年在 Science 上最先报道了 Ag 纳米立方体的合成,将 EG 加热到 160℃保温 1h,然后同时注入 AgNO<sub>3</sub> 和 PVP 的 EG 溶液,反应 45min 后,经适当的后续处理得到产量较高的单晶 Ag 纳米立方体,由{100}、{110}和{111}混合晶面组成,有轻微的缺角现象,此立方体 Ag 还可以作为牺牲模板合成单晶纳米 Au 盒子。这种表面结构和晶型确定的立方体结构有望为表面增强拉曼光谱的理论研究和应用提供理想的表面模型体系。2006 年,该实验组<sup>[70-74]</sup>进一步发展了这种多元醇法,从理论上解释了形成纳米立方体、纳米双棱锥和纳米线的原因。他们提出 PVP 在反应过程中不仅作为稳定剂起到阻止粒子团聚的作用,同时也充当还原剂,是决定产物形貌的重要因素。控制实验参数,当添加的离子为 Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>和 Fe<sup>3+</sup>时,晶种分别为单晶、单孪晶和多孪晶粒子,所得产物形貌则为纳米立方体、纳米双棱锥和纳米线,其形貌与示意图如图 6 所示。

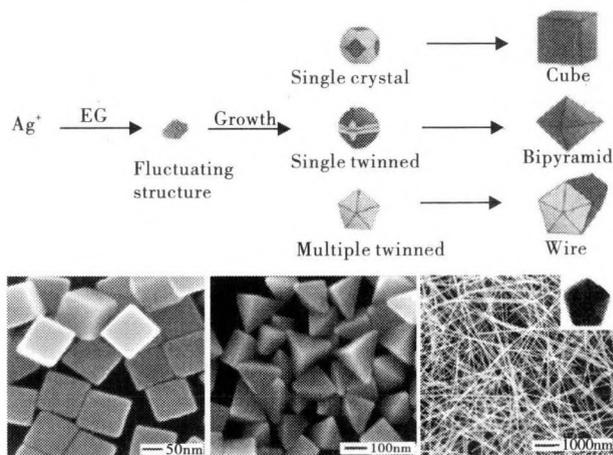


图 6 纳米立方体、纳米双棱锥和纳米线形成过程示意图<sup>[70]</sup>

Fig. 6 Illustration of the reaction paths leading to well-defined silver nanocubes, bipyramids and nanowires<sup>[70]</sup>

他们对缺角程度不同的 Ag 纳米立方体的表面增强拉曼散射能力进行了比较<sup>[72]</sup>,同时在 Nano. Lett.<sup>[74]</sup>上详细报道了双棱锥的制备及结构,认为具有单个(111)孪晶 Ag 纳米颗粒的选择性成核是形成双棱锥结构的关键,球形颗粒和孪晶晶种通过(100)晶面的扩大生长形成了双锥体结构,双棱锥的尖角结构使得它们在拉曼散射增强方面有着巨大的潜在应用前景。最近,Taguchi 等<sup>[75]</sup>在此基础上提出在还原过程中通入 O<sub>2</sub>,通过调节 O<sub>2</sub> 的注入量可有效地控制产物的形貌,选择性地得到 Ag 纳米立方体、双棱锥、纳米线和球形纳米颗粒。他们认为可以通过调节注入 O<sub>2</sub> 的流量,来取代改变添加离子或反应物的浓度。W. C. Zhang 等<sup>[76]</sup>利用类似的溶剂热法,以 PVP 为稳定剂,以 EG 为还原剂,添加不同浓度的 NaCl,合成 Ag 纳米线、纳米立方体和纳米双棱锥。D. B. Yu 等<sup>[77]</sup>以传统的银镜反应路线在 CTAB 的存在下,也合成了 Ag 纳米立方体结构。王悦辉等<sup>[78]</sup>在适量的晶种和 CTAB 存在的条件下,在水溶液中采用 AsA 还原 AgNO<sub>3</sub> 法合成 Ag 纳米立方体。Gao 等<sup>[79]</sup>利用液相还原法在 PVP 的

存在下,以 DMF 为还原剂,首次制备了大量的 Ag 纳米十面体,其边长约为 80nm,如图 7 所示,研究表明此十面体很可能是由 5 个四面体逐步组装而成。

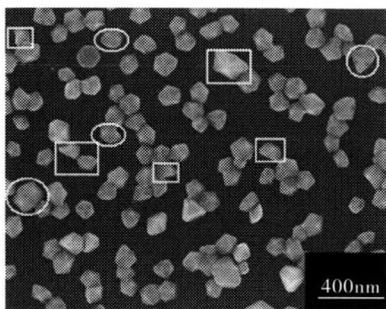


图 7 纳米十面体形貌图<sup>[79]</sup>

Fig. 7 Images of silver nanodecahedrons<sup>[79]</sup>

总之,对于多形貌纳米银的可控合成,尤其是液相合成,晶体形貌的控制主要通过调整晶体的成核与生长过程来实现的。化学反应受热力学因素(温度和还原势)和动力学因素(反应物浓度、扩散性、溶解性和反应速率)共同影响。因此,很难用精确的机制去描述晶体的生长过程。

#### 4 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有待提高,尤其对于现在普遍使用的化学法而言,尽管操作简单、成本低廉,但由于在制备过程中所需调控参数过多,且对其精度要求较高,因而使得单一形貌纳米银的产量较低;此外,纳米银生长机理的研究也有待统一和完善。因此,提高纳米银的产量,制备结构更为精细,甚至合成人们所需特定微观结构的纳米银,并将其用作未来纳米光电器件的组装材料,这些都是纳米 Ag 研究与发展的方向。多形貌纳米银的广泛应用将为纳米光电器件功能多元化的实现提供可能。

#### 参考文献

- Xie J P, Lee J Y, Wang D I C, et al. *Small*, 2007, 3(4): 672
- Zhang J, Gryczynski I, Gryczynski Z, et al. *J Phys Chem B*, 2006, 110(18): 8986
- Wang Q Q, Han J B, Gong H M, et al. *Adv Funct Mater*, 2006, 16(18): 2405
- Lee G J, Shin Seung-Il, Kim Young-Chai, et al. *Mater Sci Phys*, 2004, 84(2-3): 197
- Bonacina L, Callegari A, Bonati C, et al. *Nano Lett*, 2006, 6(1): 7
- Ferry D K. *Science*, 2008, 319(5863): 579
- Green S, Cortes A, Riveros G, et al. *Phys Stat Sol*, 2007, 4(2): 340
- Liu S W, Wehmschulte R J, Lian G D, et al. *J Solid State Chem*, 2006, 179(3): 696
- Adhyapaka P V, Karandikar P, Vijayamohanab K, et al. *Mater Lett*, 2004, 58(7-8): 1168
- Jana N R, Gearheart L, Murphy C J. *Chem Commun*, 2001, (7): 617
- Murphy C J, Jana N R. *Adv Mater*, 2002, 14(1): 80
- Jana N R, Gearheart L, Murphy C J. *J Phys Chem B*, 2001, 105(19): 4065
- Jana N R, Gearheart L, Murphy C J. *Adv Mater*, 2001, 13(18): 1389
- Liu F K, Huang P W, Chang Y C, et al. *Cryst Growth*, 2005, 273(3-4): 439
- Sun Y G, Gates B, Mayers B, et al. *Nano Lett*, 2002, 2(2): 165
- Sun Y G, Yin Y D, Mayers B T, et al. *Chem Mater*, 2002, 14(11): 4736
- Gao Y, Jiang P, Liu D F, et al. *Chem Phys Lett*, 2003, 380(1-2): 146
- Sun Y G, Mayers B, Herricks T, et al. *Nano Lett*, 2003, 3(7): 955
- Zheng X W, Zhu L Y, Yan A H, et al. *J Colloid Interf Sci*, 2003, 268(2): 357
- Sun Y G, Xia Y N. *Adv Mater*, 2002, 14(11): 833
- Caswell K K, Bender C M, Murphy C J. *Nano Lett*, 2003, 3(5): 667
- Zhao Q T, Qiu J R, Zhao C J, et al. *Chem Lett*, 2005, 34(1): 30
- Sun X M, Li Y D. *Adv Mater*, 2005, 17(21): 2626
- Tsuji M, Matsumoto K, Miyamae N, et al. *Cryst Growth Des*, 2007, 7(2): 311
- 邹凯, 张晓宏, 吴世康, 等. *化学学报*, 2004, 62(18): 1771
- Zhang J L, Han B X, Liu M H, et al. *J Phys Chem B*, 2003, 107(16): 3679
- Lofton C, Sigmund W. *Adv Funct Mater*, 2005, 15(7): 1197
- Gao J X, Bender C M, Murphy C J. *Langmuir*, 2003, 19(21): 9065
- Sun Y G, Xia Y N. *Adv Mater*, 2004, 16(3): 265
- Wei G D, Nan C W, Yu D P. *Tsinghua Sci Tech*, 2005, 10(6): 736
- 谭永恒, 段月琴, 袁志好. *天津理工大学学报*, 2007, 23(1): 60
- Sun Y G, Mayers B, Xia Y N. *Nano Lett*, 2003, 3(5): 675
- Bai J W, Qin Y, Jiang C Y, et al. *Chem Mater*, 2007, 19(14): 3367
- 陈利娟, 李省, 张平余, 等. *河南大学学报(自然科学版)*, 2006, 36(1): 17
- Du J M, Han B X, Liu Z M, et al. *Cryst Growth Des*, 2007, 7(5): 900
- 何鑫. 多形貌银纳米粒子的化学法制备及其在荧光增强中的应用 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2008
- Zhang J T, Li X L, Sun X M, et al. *J Phys Chem B*, 2005, 109(25): 12544
- Jin R C, Cao Y W, Mirkin C A, et al. *Science*, 2001, 294(30): 1901
- Jia H Y, Xu W Q, An J, et al. *Spectrochim Acta A*, 2006, 64(4): 956
- Métraux G S, Cao Y W C, Jin R C, et al. *Nano Lett*, 2003,

- 3(4):519
- 41 Rocha T C R, Winnischofer H, Westphal E, et al. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 2885
- 42 Pastoriza-Santos I, Liz-Marzán L M. *Nano Lett*, 2002, 2(8): 903
- 43 Chen S H, Carroll D L. *Nano Lett*, 2002, 2(9): 1003
- 44 梁焕珍, Kim Dong Jin, Chung Hun S, 等. *物理化学学报*, 2003, 19(2): 150
- 45 贺蓉, 钱雪峰, 印杰, 等. *高等学校化学学报*, 2003, 24(8): 1341
- 46 Sarkar A, Kapoor S, Mukherjee T. *J Colloid Interf Sci*, 2005, 287(2): 496
- 47 吴青松, 赵岩, 张彩碚. *高等学校化学学报*, 2005, 26(3): 407
- 48 Deivaraj T C, Lala N L, Lee J Y. *J Colloid Interf Sci*, 2005, 289(2): 402
- 49 Jiang L P, Xu S, Zhu J M, et al. *Inorg Chem*, 2004, 43(19): 5877
- 50 Haes A J, Zhao J, Zou S L, et al. *J Phys Chem B*, 2005, 109(22): 11158
- 51 Chen S H, Fan Z Y, Carroll D L. *J Phys Chem B*, 2002, 106(42): 10777
- 52 Maillard M, Huang P, Brus L. *Nano Lett*, 2003, 3(11): 1611
- 53 Germain V, Li J, Ingert D, et al. *J Phys Chem B*, 2003, 107(34): 8717
- 54 Germain V, Brioude A, Ingert D, et al. *J Chem Phys*, 2005, 122(12): 124707
- 55 司民真, 武荣国, 张鹏翔. *化学物理学报*, 2001, 14(4): 465
- 56 Raveendran P, Fu J, Wallen S L. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 13940
- 57 Han M H, Lin H F, Yuan Y H, et al. *Chem Eng J*, 2003, 94(3): 179
- 58 Tsuji T, Kakita T, Tsuji M. *Appl Surf Sci*, 2003, 206(1-4): 314
- 59 Zhou Y, Yu S H, Wang C Y, et al. *Adv Mater*, 1999, 11(10): 850
- 60 Jiang Z Y, Xie Z X, Zhang S H, et al. *Phys Lett*, 2003, 374(5-6): 645
- 61 Zou K, Zhang X H, Duan X F, et al. *J Cryst Growth*, 2004, 273(1-2): 285
- 62 Gao X L, Gu G H, Hu Z S, et al. *Colloids Surf A*, 2005, 254(1-3): 57
- 63 Kang Z H, Wang E B, Lian S Y, et al. *Mater Lett*, 2005, 59(18): 2289
- 64 Wang Z Y, Zhao Z B, Qiu J S. *J Phys Chem Solids*, 2008, 69(5-6): 1296
- 65 Zhu J J, Liao X H, Chen H Y. *Mater Res Bull*, 2001, 36(9): 1687
- 66 He R, Qian X F, J Yin, et al. *Chem Phys Lett*, 2003, 369(3-4): 454
- 67 Fang J X, You H J, Zhu C, et al. *Chem Phys Lett*, 2007, 439(1-3): 204
- 68 Ye W C, Shen C M, Tian J F, et al. *Electrochem Commun*, 2008, 10(4): 625
- 69 Sun Y G, Xia Y N. *Science*, 2002, 298(5601): 2176
- 70 Wiley B J, Im S H, Li Z Y, et al. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 15666
- 71 Siekkinen A R, McLellan J M, Chen J Y, et al. *Chem Phys Lett*, 2006, 432(4-6): 491
- 72 McLellan J M, Siekkinen A R, Chen J Y, et al. *Chem Phys Lett*, 2006, 427(1-3): 122
- 73 Lee Y T, Im S H, Wiley B, et al. *Chem Phys Lett*, 2005, 411(4-6): 479
- 74 Wiley B J, Xiong Y J, Li Z Y, et al. *Nano Lett*, 2006, 6(4): 765
- 75 Taguchi A, Fujii S, Ichimura T, et al. *Chem Phys Lett*, 2008, 462(1-3): 92
- 76 Zhang W C, Wu X L, Chen H T, et al. *Acta Mater*, 2008, 56(11): 2508
- 77 Yu D B, Yam V W W. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(41): 13200
- 78 王悦辉, 张琦, 周济. *材料导报*, 2008, 22(3): 144
- 79 Gao Y, Jiang P, Song L, et al. *J Cryst Growth*, 2006, 289(1): 376

(责任编辑 杨帆)

## 长春应化所高性能有机染料敏化太阳电池研究获新进展

近日,中科院长春应化所王鹏课题组在有机染料敏化太阳电池研究方面取得重要进展,相关成果在线发表于英国化学会《化学通讯》上(*Chem. Commun.*, 2009, DOI: 10.1039/b822325d)。该论文报道了一种具有高吸收系数的有机染料 C217,该染料在以乙腈为电解质溶剂的器件中达到了 9.8% 的光电转换效率;结合无溶剂离子液体电解质,实现了光电转换效率达 8.1% 的长期光热稳定的染料敏化太阳电池。这两项指标均为有机染料敏化太阳电池的最好结果。其性能已经非常接近钎染料。此工作被 *Technology Review* 在 3 月 12 日进行了报道并被其他媒体转载。

目前,通过共轭系统的结构设计来调控染料的能带和吸收光谱等特性是实现高性能有机染料的主要手段,C217 以 3,4-乙炔二氧基噻吩与二并噻吩的偶联结构作为染料的共轭单元,结合三芳胺给体和氰基乙酸受体,实现了染料的宽光谱吸收。该染料在氯仿溶液中的最大吸收波长达到了 552nm,器件的光谱响应范围接近钎染料的水平,量子转换效率(IPCE)在 440~590nm 范围内超过了 90%。这一研究成果将进一步促进有关宽光谱、高效率、低成本的纯有机染料敏化太阳电池的开发和应用研究。

本研究得到国家自然科学基金、国家重大科学研究计划、中科院“百人”计划、中科院知识创新工程重要方向项目的资助。

(来源:中国聚合物网)