

纳米银形状控制合成与聚合物纳米银复合材料

钟震¹ 路航¹ 任天斌^{1,2*}

(1. 同济大学材料科学与工程学院 上海 201804; 2. 同济大学先进土木工程材料教育部重点实验室 上海 201804)

摘要 纳米银(Ag NPs)由于其独特的物理、化学和生物学特性备受研究人员的关注。纳米银应用性能除了受到粒子尺寸、分布、纯度等因素影响,还与纳米银的形状密切相关。纳米银的形状对纳米银的抗菌性能、光学性能以及聚合物纳米银复合材料的综合性能都会产生重要影响。纳米银的形状控制合成可以进一步发挥聚合物纳米银复合材料的性能潜力。因此,不断发展纳米银新的合成方法,研究纳米银形状控制的机理就显得尤为重要。本文综述了纳米银合成方法和不同形状纳米银的最新研究进展,合成方法重点介绍了辐射法、激光烧蚀法、电化学法、光化学法和生物合成法,评述了这些方法的优缺点;同时从模板法、动力学、热力学以及氧化刻蚀4个方面介绍了纳米银形状控制的机理。介绍了聚合物纳米银复合材料的研究进展。

关键词 纳米银 形状控制合成 聚合物纳米银复合材料

中图分类号: O614.122;TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-281X(2014)12-1930-12

Shape Control Synthesis of Silver Nanoparticles and Silver Polymeric Nanocomposites

Zhong Zhen¹ Lu Hang¹ Ren Tianbin^{1,2*}

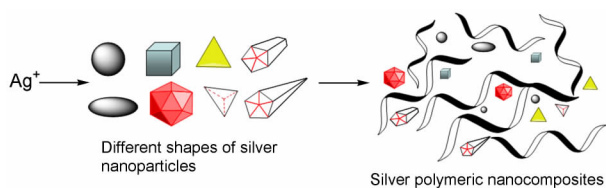
(1. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China; 2. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract Silver nanoparticles have been the focus of research in recent decades because of their distinct physical, chemical, and biological properties. The application properties of silver nanoparticles are influenced not only by their size, size distribution and purity but also the shape. The differently shaped silver nanoparticles have strong effects on its antibacterial properties, optical properties and the comprehensive performance of silver polymeric nanocomposites. More potential properties of silver polymeric nanocomposites will be achieved by shape control synthesis of silver particles. Thus, the development and improvement of the synthetic methods and the research of the mechanism of shape control of silver nanoparticles have become more and more important. In this paper, recent progress in synthetic methods of silver nanoparticles and different shapes of silver nanoparticles is reviewed. Radiolytic methods, laser ablation methods, electrochemical methods, photochemical methods and biosynthesis of silver nanoparticles have been discussed. Their advantages and disadvantages are highlighted. The mechanism of shape control, including template-directed methods, thermodynamic control, kinetic control and oxidative etching is presented. The development of silver polymeric nanocomposites has been introduced.

Key words silver nanoparticles; shape control synthesis; silver polymeric nanocomposites

收稿: 2014年6月, 收修改稿: 2014年9月, 网络出版: 2014年12月25日

* Corresponding author e-mail: rentianbin@yeah.net



Different shapes of silver nanoparticles could be synthesized by shape control synthesis, and the differently shaped silver nanoparticles have strong effects on the properties of silver polymeric nanocomposites.

Contents

- 1 Introduction
- 2 Shape control synthesis of silver nanoparticles
 - 2.1 Synthetic methods
 - 2.2 Shape control mechanism
 - 2.3 Different shapes of Ag NPs
- 3 Silver polymeric nanocomposites
 - 3.1 Engineering polymers
 - 3.2 Conductive polymers
 - 3.3 Biopolymers
 - 3.4 Amphiphilic polymers
 - 3.5 Liquid crystalline polymers
 - 3.6 Natural polymers
- 4 Conclusion and outlook

1 引言

纳米银由于自身独特的物理、化学和生物特性,在生物传感、生物医药、环境治理、催化、导电、导热等领域具有广阔的应用前景^[1-5]。近年来,成为材料学科学家研究的重点^[6-8]。纳米银的应用性能除了受到纳米银的粒子尺寸、分布和稳定性、纯度因素影响,还与纳米银的形状密切相关。纳米银的形状对于其抗菌性能、光学性能会产生重要影响,纳米银的形状还会影响到聚合物纳米银复合材料的综合性能。纳米银的形状控制可以进一步拓展聚合物纳米银复合材料的应用领域。纳米银的形状控制与其合成方法、形状控制机理以及纳米银的修饰剂紧密相连。本文重点阐述纳米银不同合成方法的优缺点,尤其是近年来在物理法和化学法中重点发展的新方法以及合成过程“绿色”的生物法,同时,本文还重点介绍了纳米银形状控制机理、不同形状纳米银的研究进展以及多种聚合物纳米银复合材料的研究进展。

2 纳米银形状控制合成

2.1 纳米银的合成方法

纳米银的形状控制合成是研究聚合物纳米银复合材料性能潜力的前提。传统的纳米银的合成方法包括物理法和化学还原法^[9],近些年又创新出一些新的“绿色”合成方法,包括电化学法^[10]、光化学法^[11]以及生物合成法^[12]等方法。每种方法都有相应的优缺点,主要体现在成本、规模化生产、粒径控制、原材料便利性、环保等方面,同时,在实现纳米银的理想形状时也是各有所长。

2.1.1 物理法

物理法原理简单,绝大多数遵循蒸发-冷凝原理,所得产品杂质少,质量好,但是对仪器设备要求高,生产费用昂贵,一般物理法很难实现理想形状的纳米银。近年来物理法也发展了更多新的方法。

辐射法,是利用高能辐射产生的还原性粒子还原金属的前驱体制备纳米材料的方法。一般是利用高能 γ 射线、高能电子束或激光辐照反应体系,体系中水分子接受辐射后被激发,并发生电离,离解成了两类粒子:(1)还原性粒子如氢原子和水合电子($e^{-}aq$);(2)氧化性粒子如 H_2O_2 和 $OH\cdot$ 。辐射法最大的优势就是无需添加还原剂。Mukherjee等使用辐射法制备纳米银,反应体系中只有Ag的前驱体和溶剂, $AgClO_4$ 在水-乙醇体系中使用7 MeV电子束进行辐射反应。实验结果表明,纳米银的粒径与溶剂体系的极性有关^[13]。

溅射法,是在惰性气氛或活性气氛下,在阳极和阴极蒸发材料(银块)间加上几百伏的直流电压,使之产生辉光放电,放电中的离子撞击阴极的蒸发材料靶,靶材上的银原子就会由其表面蒸发出来,蒸发出来的银原子被惰性气体冷却而凝结成纳米银粒子。溅射法制备纳米银有如下优点:蒸发面积大,粒子形成速度快,产量大;缺点是粒度分布宽,形貌不规则。Švorčík等使用溅射法将银块溅射至甘油中制备纳米银,制备的纳米银分散在1:20的甘油-水相中具有很好的稳定性^[14]。

激光烧蚀法,是利用一束高能激光辐射靶材表面,使其表面迅速融化蒸发,随后冷却结晶生长制备纳米材料的一种方法。Sawbe等采用激光烧蚀法在水溶液中制备了纳米银胶体颗粒(装置示意图如图1所示)^[15],并提出了纳米银的生长机制,粒子尺寸是由表面活性剂的浓度和激光能量密度控制。

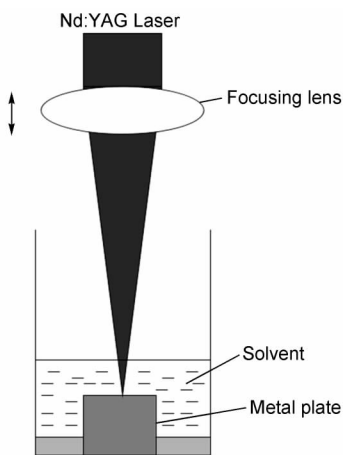
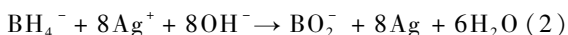
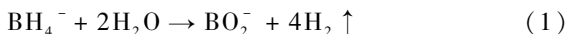


图1 激光烧蚀法制备纳米银装置图^[15]

Fig. 1 Scheme of a unit for laser ablation in liquid media^[15]

2.1.2 化学还原法

化学还原法在纳米银的制备方法中是应用最为广泛的一种方法,同时也是制备各种形状纳米银时应用最多的方法,化学还原法制备工艺简便。常用的液相化学还原法中还原剂有柠檬酸钠、硼氢化钠、氢气、水合肼等^[16]。其中,硼氢化钠最为常用,硼氢化钠与银的前驱体反应时所需浓度很低,无需苛刻的反应条件,其反应方程式如下:



传统化学还原法有其固有的缺点,如使用有毒化学物,残留还原剂,产品需要纯化等。近年来发展了电化学法、光化学法和微波辅助法等。

电化学法,是利用 Ag 的高反应活性,在电化学条件下,得到电子发生氧化还原反应。银离子可以被还原为零价态(蒸馏水中电化学法合成纳米银示意图如图 2 所示)^[17],生成的金属粒子可以通过加入稳定剂修饰,得到稳定的纳米粒子。电化学法合成的特点是操作方便、反应条件温和、得到的纳米颗粒纯度高、对环境污染少等,并且通过改变电流密度可以精确控制纳米颗粒的尺寸。López-Quintela 等发现,电流密度不仅可以控制纳米银的尺寸还会对纳米银合成的速率产生影响^[18]。

光化学还原法,是常温条件下使用不同波长的光源(UV,白光,蓝光,绿光,青光,橙光)进行照射还原^[19]。光化学还原的纳米银具有特殊的光学性能。主要原因是光源对纳米银的粒径和形状产生影响。Wei 等用 UV 光在碱溶液中还原 AgNO_3 /羧甲基壳聚糖(CMCTS),制备的纳米银在 CMCTS 的碱溶液

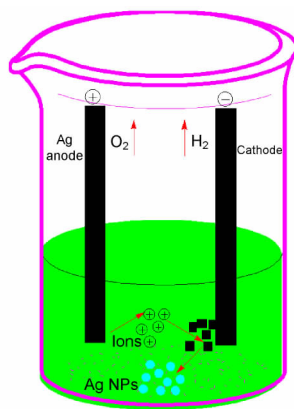


图2 蒸馏水中电化学法合成纳米银示意图^[17]

Fig. 2 Schematic of electrochemical formation of Ag NPs in distilled water^[17]

中可以保存超过 6 个月^[20]。

微波法,是通过电磁场和偶极分子之间的相互作用来实现加热。由于微波的穿透能力强,加热均匀,将微波应用于纳米材料的合成具有简便、快速、纳米晶粒易于成核等优点。Devi 课题组利用微波辅助法还原了纳米银粒子,制备了球形纳米银^[21]。

2.1.3 生物合成法

化学还原法在生物相容性、低毒以及环境友好方面需要进一步提升。研究人员近年来发展了生物合成法。生物合成法就是利用微生物体细胞或者植物提取物合成纳米银的方法^[22]。与物化方法相比,生物法具有高效、快速、稳定、简单易行、环境友好、无毒及价格低廉等诸多优点。

Sastry 等报道了 *Fusarium oxysporum* 类真菌在水溶液中细胞外还原 AgNO_3 得到纳米银^[23]。Esposito 等研究了 *Fusarium oxysporum* 真菌细胞外合成纳米银的机理,并提出合理的假设(合成机理解释如图 3 所示)^[24]。NADPH(还原型辅酶 II)是广泛存在于微生物的活细胞内的一种辅酶,在硝酸根的诱导下,微生物产生并分泌出 NADP 依赖性硝酸还原酶,硝酸还原酶将硝酸盐还原成亚硝酸盐,该酶直接参与纳米银粒子的合成过程。NADPH 为电子供体,硝酸还原酶为电子载体,硝酸盐还原成亚硝酸盐,电子传递给 Ag^+ ,银离子得到电子被还原为金属态银。

利用植物提取物合成纳米银是生物合成法中另外一个重要的分支,无论在经济上还是环境友好方面都有重要的优势。植物提取物还原纳米银大多为一些黄酮类化合物、生物碱、多酚类化合物等^[25],替代一般液相化学还原法中的还原剂(类似 NaBH_4

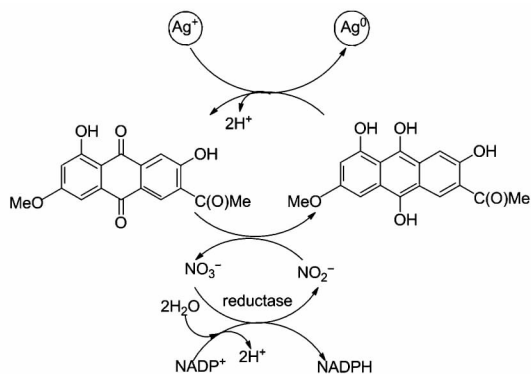


图3 *Fusarium oxysporum* 真菌胞外还原纳米银的机理推测^[24]

Fig. 3 A probable mechanism of extracellular reduction of silver ions by a strain of fungus *Fusarium oxysporum*^[24]

等)。植物提取物生物合成方法相对于其他生物合成方法免去了复杂的生物细胞培养过程。在大规模合成纳米银上具有广阔的前景。表1总结了已经报道的一部分可用于纳米银合成的植物。

表1 用于生物合成的部分植物提取物^[26~33]

Table 1 Biosynthesis of Ag NPs using some plant extracts^[26~33]

plant	size of Ag NPs (nm)
leaf of <i>Catharanthus</i>	5 ~ 10
<i>Ocimum tenuiflorum</i>	25 ~ 40
crude <i>Piper nigrum</i>	20 ~ 50
flowers of <i>Rosa damascene</i>	10 ~ 30
fruits of <i>Carica papaya</i>	25 ~ 50
seeds of <i>Jatropha curcas</i>	15 ~ 50
peel of <i>Punica granatum</i>	10
banana peel	20

2.1.4 其他合成方法

热分解法,也是一种常用的制备纳米材料的方法,是通过加热金属氧化物、碘化物、羰基化合物或者有机金属化合物,使其分解得到金属纳米颗粒。Lee等使用热分解法制备了纳米银粉末^[34]。此外,超声波法^[35]、微乳液法^[36]和气溶胶法^[37]等方法也可用于纳米银的制备。

2.2 纳米银的形状控制

在新的合成方法不断涌现下,不仅可以合成规则的球形纳米银粒子,片状、立方体、棱柱状、棒状、纳米线、管状、树枝状等形状的纳米银也相继被报道(如图4所示)^[38~43]。这些不同形状的纳米银在性能应用方面表现出来的差异性很大,例如,纳米银在等离子共振和表面增强拉曼散射(SERS)方面的应

用^[44]。片状三角形纳米银在表面增强拉曼散射(SERS)应用中的光谱范围为700~800 nm,而球形纳米银的最佳应用范围为530~570 nm^[45]。棒状纳米银在等离子共振应用中随着长径比的提高,红移现象增大。对于L型棒状纳米银与直纳米银棒,同等条件下提高臂长,透光率降低的程度不完全一样^[46]。此外,纳米银的形状对其抗菌性能也会产生重要影响,以{111}晶面为基面的三角形片状纳米银对于大肠杆菌的杀菌性能优于球形纳米银和棒状纳米银^[47]。可见,纳米银的形状对于纳米银应用性能影响甚大,但是,系统性的控制方法和合成手段的研究仍然有很大的挑战。研究纳米银的形状控制就成了材料研究人员的一个重要的课题。

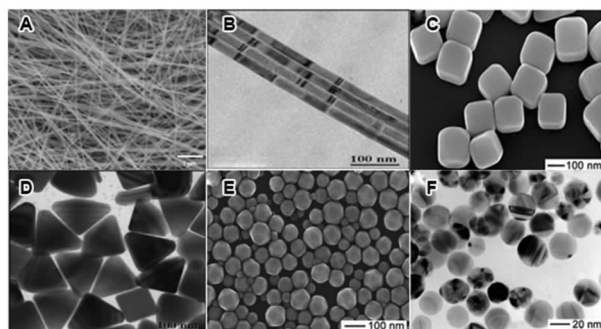


图4 不同形状的纳米银颗粒^[38~43]

Fig. 4 Different shapes of Ag NPs^[38~43]

研究纳米银的形状控制,核心是研究纳米银的生长过程。Emmerling等通过实验推导出了纳米银的生长一般分为4个阶段(如图5所示)^[48]。首先是纳米银离子被还原成银原子,第二阶段是这些原子自发聚集直到形成稳定的晶核,晶核生长到一定尺寸就会有稳定的结构称为晶种,第三个阶段是一个过渡态,超过2~6 nm的晶粒不再生长,直到合成反应的一个拐点,胶体的稳定性急剧下降,第四阶段,晶粒会进一步聚集,直到最终形成稳定的纳米颗粒。

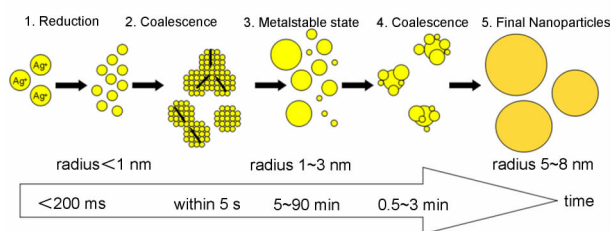


图5 纳米银4步生长的示意图^[48]

Fig. 5 Schematic illustration of the deduced four-step growth mechanism deduced for Ag NPs systems^[48]

影响纳米银粒子形状的因素非常复杂,最常见的控制方法仍然是模板法。从纳米银的自身生长过程考虑,一般是控制生长过程中的动力学和热力学。近年来,有研究人员又发现了氧化刻蚀作用对于纳米银粒子的形状有重要影响。

2.2.1 动力学控制

纳米晶体的晶种晶型主要由原子生成速率决定^[41],当金属前驱体还原和生成原子的速率很快时,晶粒的尺寸快速增长,生成的晶种一般为单晶;当金属前驱体还原速率和原子生成速率很慢时,就会生成更多的孪晶。主要是因为较快的反应速率会导致体系中纳米金属前驱体浓度迅速下降,因此,整个成核阶段相对缩短,从而有利于生成尺寸均匀的晶体。基于反应速率对生成的纳米粒子尺寸、形状的影响,有些学者将快、慢反应结合起来,采用分步法动力学控制制备非球形纳米银颗粒。Siekkinen等在多元醇还原 AgNO_3 的体系中引入了 S^{2-} 和 HS^- ,整个还原反应的时间从 16 ~ 26 h 缩短为 38 min,纳米银的形状基本为单晶立方体,这种方法为大规模制备立方体纳米银提供了思路^[49]。Xia 课题组在典型的多元醇化学法中引入了聚丙烯酰胺(PAM),PAM 在整个体系中既起到稳定剂作用,同时还能与 Ag^+ 形成配位键,使得 Ag^+ 的还原速率降低。在这种情况下,动力学对于纳米银的形状的影响更大,最终制备了片状纳米银^[50]。Xia 课题组还通过控制反应物的浓度和比例,达到调节晶体成核速度和生长速度的作用^[42]。Jiang 等在纳米银晶体成核阶段混合使用三种不同的还原剂,L-抗坏血酸、柠檬酸钠和硼氢化钠,通过还原剂的强弱控制成核速度合成了片状纳米银^[51]。

2.2.2 热力学控制

晶粒的长大是通过晶面生长来实现的。成核与晶面的生长都需要克服一定的热力学势垒,不同的晶面的表面自由能有所不同,晶面的表面自由能的顺序是 $\{111\} < \{100\} < \{110\}$ 的能量顺序^[52]。晶体的形貌与不同晶面的比例密切相关。如立方体是由 $\{100\}$ 表面晶面组成,而八面体是由 $\{111\}$ 表面晶面组成。根据热力学原理,低表面自由能的立方八面体在气相中呈现最稳定的状态。纳米银粒子成核和生长都趋向于孪晶或者多重孪晶,主要和最低表面能的 $\{111\}$ 晶面相关^[53]。其他晶面的生长则需要改变表面能实现,在液相反应中,一般是添加表面修饰剂,与金属表面相互作用,改变不同晶面的自由能。这种改变可以实现不同晶面的生长速率调控,

从而使生长速率较慢的晶面被保留下来。Prezhdo 等发现,柠檬酸在纳米银晶面的生长过程中更易于与 $\{111\}$ 晶面结合,晶体沿着 $\{100\}$ 晶面生长^[54]。Xia 等根据此原理使用柠檬酸制备出了棱柱状和八面体纳米银^[44]。Zeng 等通过分子动力学模拟,计算出几种不同的表面活性剂,2-乙基己基琥珀酸酯磺酸钠(AOT),十二硫醇(C_{12}SH),溴化十六烷基三甲基铵(CTAB)与 Ag 晶体不同晶面的相互作用能,负值表示相互之间的吸引力,绝对值越大,相互作用的强度越大(见表 2)^[55]。在 AOT 的体系中 AOT 分子与 Ag $\{111\}$ 晶面作用能更强,纳米银晶体更倾向于沿着 $\{100\}$ 晶面和 $\{110\}$ 晶面生长,最终形成盘状纳米银;而在 CTAB 体系中,CTAB 分子与三个晶面相互作用能的平衡,最终形成了球形纳米银。

表 2 不同表面活性剂-银晶面相互作用能($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[55]

Table 2 The calculated interaction energies ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) for various surfactant-silver plane systems^[55]

	AOT	C_{12}SH	CTAB
Ag(100)	-249.9	-308.6	-397.9
Ag(110)	-323.4	-361.1	-428.8
Ag(111)	-460.1	-959.0	-503.6

2.2.3 氧化刻蚀

氧化刻蚀(oxidative etching)是将被还原成的零价态金属原子氧化回到金属离子的过程,可进一步调控纳米晶种中单晶与孪晶的比例和分布。Xiong 等发现,孪晶晶种表面金属原子与刻蚀剂 Cl^-/O_2 作用后,可被氧化并溶解到溶液中^[56]。单晶晶种由于没有孪晶界,其表面原子更具抗蚀性。氧化刻蚀对于单晶-孪晶具有选择性(如图 6 所示)^[57]。Camargo 等利用 HCl 作为刻蚀剂合成了一系列不同宽度的纳米银线(65 ~ 765 nm)^[58]。Xia 等在 Br^-/O_2 刻蚀的条件下制备了右双锥形状纳米银^[59]。Xia 等还使用 Fe^{3+} 作为氧化刻蚀剂控制纳米银的形状,研究发现,当 Fe^{3+} 浓度在 0.22 μM 时,得到的是五边形截面的纳米银线,而当 Fe^{3+} 浓度接近 0.44 μM 时,纳米银的形状是单晶立方体^[60]。此外,研究发现, H_2O_2 , CuCl 和 CuCl_2 对于纳米银的形状选择同样符合氧化刻蚀的机理^[61,62]。

2.2.4 模板法控制

模板法控制,即在纳米材料的合成过程中,选择合适的模板使纳米晶体的生长受到约束,从而形成特定的形状。模板法一般分为软模板和硬模板。软模板通常使用胶束和反相胶束,统称微乳液。有一

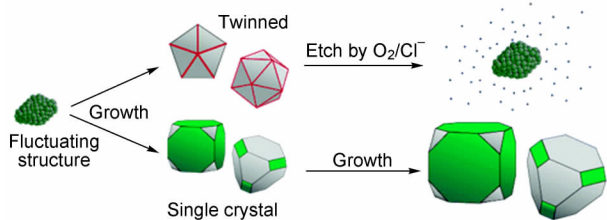


图6 Cl^-/O_2 氧化刻蚀在单晶-孪晶选择性作用的示意图^[57]

Fig. 6 Use of chloride and oxygen to promote the formation of single-crystal^[57]

些表面活性剂分子,两端的亲水亲油基团可以形成规则的定向结构,如空心球,可以作为合成的软模板使用^[63]。在软模板中,除了胶束和反相胶束以外,像DNA,各种形状的聚合物,肽同样可以被用于不同形状纳米银的合成。Reches等利用可降解肽的空心管作为软模板合成了纳米银线^[64]。软模板合成不同形状纳米银,具有非常多的优势。首先,反应条件温和,可以选择更加“绿色”的反应物和溶剂^[65];其次,软模板的微反应器在空间上使得纳米粒子的成核点相互分离,抑制了颗粒之间的聚集^[66]。但是软模板目前遇到的挑战同样存在,如目前使用软模板合成的纳米银,大多是多晶结构。微乳液中的一些杂质离子(像 Cl^- 的氧化刻蚀作用)会引起纳米银晶体的意外各向异性生长^[67]。硬模板通常具有更刚性的结构,可以严格控制纳米银的尺寸、形状。在硬模板中,多孔阳极氧化铝(AAO)膜最为常见。AAO的优点是有纳米尺寸的通道(5~250 nm),高孔隙密度(可以达到 10^{11} 孔/ cm^2),同时AAO膜的通道长度可控(可以从几纳米到几百微米)^[68]。可以用作一定收率的纳米银线的合成。硬模板目前的缺点和局限在于,硬模板材料需要后端去除,一般是通过刻蚀剂的方法去除;另外,硬模板法可以合成的纳米银的形状有限。

2.3 各种非球形纳米银

2.3.1 片状纳米银(棱柱状)

片状纳米银,是在三维空间维度上有一维是纳米尺度。Zheng研究小组利用光诱导种子法高产量制备片状纳米银(也有研究人员称为柱状纳米银),在晶面吸附剂存在的条件下利用单色激光诱导小尺寸的球形银纳米颗粒形态转变,从而获得片状单晶纳米银^[69]。此外,Mirkin课题组还研究出了多色激光对片状纳米银尺寸的调控^[70]。Kawazumi等研究发现,使用 H_2O_2 作为氧化刻蚀剂,可以实现各种形

状的纳米银到三角形棱柱纳米银的转变(如图7所示)^[61]。目前,限制片状纳米银进一步应用的主要因素是其结构的稳定性。Song等通过液相化学还原法制备了片状纳米银,对比了片状纳米银与球形纳米银以及棒状纳米银对于大肠杆菌的抗菌性能。研究发现,片状纳米银对于大肠杆菌具有最好的抗菌性能,球形纳米银次之,而棒状纳米银抗菌性能最弱。纳米银的抗菌性能取决于纳米银的粒径以及 $\{111\}$ 晶面的比例^[47]。

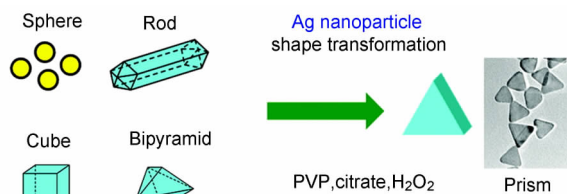


图7 H_2O_2 氧化刻蚀作用下各种形状纳米银向三角形棱柱纳米银转化^[61]

Fig. 7 Transformation from spherical nanoparticles, nanorods, cubes, or bipyramids to triangular prisms of silver with PVP, citrate and H_2O_2 ^[61]

2.3.2 立方体纳米银

立方体纳米银由于其独特的光学性能而受到广泛关注。Xia课题组提出在乙醇溶液中还原纳米银,聚吡咯烷酮以及它的单体单元和硝酸银的摩尔比对于形成单晶立方体纳米银至关重要^[41]。此外,为了获得更加完美的立方体纳米银,Xia等还在多元醇合成法中引入HCl刻蚀剂实现目的^[71]。Chen等用简便的溶解热法合成了立方体纳米银^[72]。Yam等在水溶液中通过银镜反应制备了立方体纳米银^[73]。Saraf等利用纳米金作为种子,通过UV法合成了立方体纳米银^[74]。Sun等研究发现,温度和前驱体浓度对合成的立方体纳米银有明显影响^[75]。

2.3.3 纳米银线

纳米银线属于一维金属纳米结构,大多通过硬模板法合成,用于纳米银线硬模板法合成常用的有多孔氧化铝膜、碳纳米管和一些嵌段共聚物^[68,76-78]。但是这些纳米银线的直径受限于模板的尺寸,考虑到成本以及产量,硬模板法无法实现大规模应用。所以新的低成本湿化学法合成纳米银线的研究也在不断深入进行。传统的纳米银线的化学法合成,为了确保一维结构的生长,一般使用弱还原剂,耗时长。Zaleski等尝试有氧微波辅助的方法成功合成了尺寸为 $45\text{ nm} \times (4 \sim 12)\ \mu\text{m}$ 的纳米银线。在3 min的时间内,纳米银线的产率可以达~

80%^[38]。Wei 等利用 UV 法制备了纳米银线,制备出的纳米银线对大肠杆菌、金葡菌和枯草芽孢杆菌都表现出了很好的抗菌性能^[79]。

2.3.4 树枝状纳米银

树枝状纳米银,由于其分形结构和较大的表面积,在催化、生化传感和 SERS 中有重要应用^[80]。Gedanken 等使用超声波电还原法合成了树枝状纳米银,AgNO₃ 作为纳米银的前驱体,AgNO₃ 的浓度影响纳米银的形状,当其浓度达到 20 g/L 时,TEM 中可以观察到明显的树枝状的纳米银,低于 2 g/L 时,纳米银呈现规则的球形,而 AgNO₃ 的浓度在此之间时,纳米银的形状高度选择为棒状^[81]。Jiang 等研究了三嵌段共聚物 PEO-*b*-PPO-*b*-PEO (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) 作为软模板,通过电沉积的方法制备了树枝状纳米银^[82]。Prakash 等通过光还原法制备了树枝状纳米银,研究发现,这种形状的纳米银可应用于安培检测,其对于 NO₂⁻ 具有非常好的敏感性^[83]。

2.3.5 棒状纳米银

Murphy 等以 C₁₆TAB 胶束为模板通过两步法制备了棒状纳米银粒子。首先以柠檬酸钠为保护剂,用 NaBH₄ 还原 AgNO₃ 制备 4 nm 的 Ag 晶种,然后以 C₁₆TAB 胶束为模板,用抗坏血酸钠缓慢还原 AgNO₃,使这些晶种长大成为棒状纳米银^[84]。对于棒状纳米银,长径比是影响其性能的一个非常重要的参数。El-Sayed 等研究棒状纳米银长径比对于其等离子体激元传感性能的影响,研究的结论是:棒状纳米银的长径比与等离子体激元峰的位置呈线性关系^[85]。Ojha 等研究了不同长径比的棒状纳米银的抗菌性能,研究结果是:长径比为 1.8 的棒状纳米银对于枯草芽孢杆菌和大肠杆菌具有最好的杀菌效果^[86]。Ghaderi 等研究发现,通过给棒状纳米银外加电场可以增强棒状纳米银的抗菌性能^[87]。

2.3.6 其他形状的纳米银

随着材料工作者的不断深入研究,更多形状的纳米银被制备出来。Kitaev 等通过光还原法合成了十面体纳米银^[88]。Lombard 等同样利用光还原法制备四面体形状纳米银^[89]。八面体、右双锥体、长方体等形状的纳米银近年来也不断被合成出来^[90-92]。

3 聚合物纳米银复合材料

聚合物纳米银复合材料是材料领域的一个重要分支。引入聚合物官能团制备纳米银修饰的聚合物复合材料,通过聚合物的每一个分子提供多个连接

部位,同时与纳米银颗粒作用,非常有效地将其固定,并且还能通过静电、氢键、电荷转移及其它作用来形成各种纳米结构的自组装,对纳米微粒起到很好的保护作用。这种复合材料既能避免纳米银材料本身应用的受限因素,又具备了纳米银和聚合物的双重特性,并且赋予了复合材料一些新的特性能。同时,纳米银的形状控制合成可以进一步发挥这类复合材料的性能优势。制备聚合物纳米银复合材料的一般方法有:直接共混法^[93]、原位生成法^[94]、离子交换法^[95]、LB(Langmuir-Blodgett)膜技术^[96]和界面聚合法等^[97]。最为常用的方法是原位生成法,原位生成法制备聚合物纳米银复合材料具有两大优势:(1)使用的聚合物大分子链可以起到软模板的作用,改善纳米银的分散性,部分防止纳米银聚集;(2)可以部分实现纳米银的形状控制,进一步发挥聚合物纳米银复合材料的性能潜力^[98]。目前,已经报道了非常多的聚合物可以用作这类复合材料的基体聚合物。

3.1 工程塑料

各种通用工程塑料可用作制备复合材料的基体聚合物。纳米银填充工程塑料主要是改善聚合物的导电、耐热、流变学、力学方面的性能,同时赋予复合材料一定的抗菌性能。Gedanken 等使用超声波辅助还原法,制备纳米银/尼龙-66 复合材料。但是,这种复合材料的载银量非常低,很难直接用于抗菌领域。但是该复合材料可以用作尼龙纺丝的母料,生产尼龙纱,最终的纱针织物表现出优异的抗菌性能^[99]。Jang 等使用透明性非常优异的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为纳米银的基体,制备复合材料,得到了一种半透明的抗菌涂层^[100]。Ramos-deValle 等使用超声波法在丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)薄膜表面包覆了一层厚度为 1mm 的纳米银。这种 ABS 的薄膜也有很好的抗菌性能^[101]。Faghihi 等制备了聚酰亚胺(PI)/Ag NPs 复合材料,添加纳米银能够提高材料的极限氧指数^[102]。

3.2 导电聚合物

Bertino 等在聚苯胺纤维上通过 γ 辐射修饰了纳米银粒子,制备的复合材料的导电性能比聚苯胺本体聚合物的电导率高出 50 倍^[103]。Drury 等在 AAO 膜中引入纳米银的前驱体和苯胺单体,制备了聚苯胺纳米银线复合材料^[104]。Jang 等在硬模板 AAO 膜的基础上通过气相沉积聚合制备了纳米聚吡咯/纳米银复合材料,纳米聚吡咯的膜厚 15 nm,分布在聚吡咯基体上的纳米银的粒径为 7 nm。这

类复合材料可应用于生物胶黏剂、生物医疗设备的涂层、生物膜等^[105]。Morávková 等通过导电聚合物聚吡咯与纳米银复合制备了聚吡咯/纳米银复合胶体。这种胶体成膜的导电性非常有限,主要是因为纳米银的含量过低,但是这种复合胶体的成膜性明显优于聚吡咯本身^[106]。

3.3 生物聚合物

生物聚合物是聚合物中非常重要的一个分支,生物聚合物一般都具有可再生、低成本和生物相容性等特性^[107]。Pandey 等使用生物聚合物多糖(GG)作为还原剂制备了 GG/Ag NPs 复合材料,这种复合材料可以用于传感应用,可以检测到低至 1 ppm 的氨水浓度^[108]。Youngs 等报道了亲水性的脂肪族聚氨酯(商标 Tecophilic, 一种医用级聚合物)包覆银(I)咪唑环芳偕二醇配合物($[Ag_2C_{36}N_{10}O_4]_2 + 2(x), x$ 为 OH^- 或者 CO_3^{2-}), Tecophilic 作为包覆银的配合物的基体, Tecophilic 可以在乙醇中进行静电纺丝,纳米银的合成是在聚合物基体通过静电纺丝暴露于水蒸气的条件下完成。TEM 照片显示了整个过程(如图 8 所示)。研究发现,材料暴露于水蒸气后,会释放和分解银离子,并不断聚集形成纳米银。这种复合纤维材料具有优异的抗菌性能^[109]。Djoković 等从牛肝中提取糖原作为纳米银合成的稳定剂,利用微波法和传统加热还原法合成。研究发现,制备纳米复合材料的光学性能取决于合成方法,微波法合成的纳米银复合材料具有更窄的等离子共振峰。另外,微波法制备的复合材料的抗菌性能优于用传统热还原法^[110]。Joseph 等在超微结构的生物聚合物孢粉素基体中原位制备纳米银。由于纳米银粒子的存在,可以运用 SERS 光谱研究孢粉素的一些未知的分子结构^[111]。

3.4 两亲性聚合物

本课题组利用原子转移自由基聚合(ATRP)的方法合成一种全新的两亲性嵌段聚合物 PEO-(DMA-*stat*-*t*BA)及其水解产物 PEO-*b*-P(DMA-*stat*-AA-*stat*-*t*BA),通过自组装的方法制备不同结构的聚合物胶束和囊泡。然后在聚合物囊泡和胶束上沉积纳米银(如图 9 所示),制备的复合纳米粒子对大肠杆菌具有很好的杀菌效果^[112]。此外,本课题组还利用原子转移自由基聚合以及水解方法制备了两亲性嵌段聚合物 PEO-*b*-P(*t*BA-*stat*-AA),通过自组装技术中的溶剂交换制备聚合物囊泡,采用一种全新的模板转换的方法制备了在水溶液中可以长期稳定存在的纳米银溶液。该纳米银溶液对大肠杆菌以

化学进展, 2014, 26(12): 1930 ~ 1941

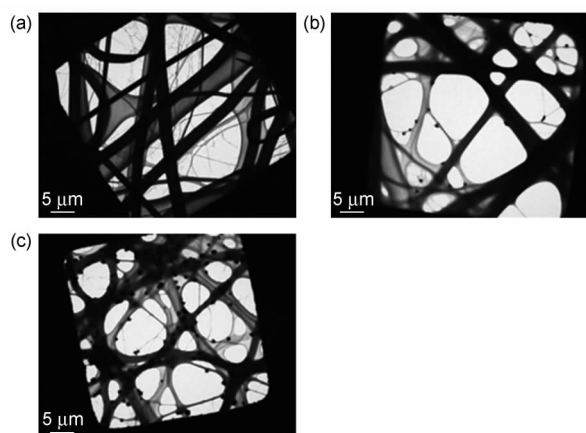


图 8 聚合物包覆材料暴露于水蒸气中,银的配合物分解和释放银离子形成纳米银,聚合物包覆材料的组成为 Tecophilic: 银(I)咪唑环芳偕二醇配合物 = 50:50,重量比。(a)静电纺丝复合材料,(b)复合材料静电纺丝暴露于水蒸气中 30 min,(c)复合材料静电纺丝暴露于水蒸气中 65 h^[109]

Fig. 8 TEM images showing the release of silver particles by exposing fibers of silver(I)-imidazole cyclophane gem-diol and Tecophilic (weight ratio 50:50) to water vapor environment. (a) As-spun fiber, (b) fibers in water vapor environment for 0.5 h, and (c) fibers in water vapor environment for 65 h^[109]

及金葡萄菌都具有良好的抗菌效果^[113]。

Lang 等使用两亲性星状高聚物,由聚己内酯(PCL),甲基丙烯酸-2-(*N,N*-二甲氨基)乙酯(DMAEMA 或 DMA)和低聚(乙二醇)单甲醚甲基丙烯酸酯(OEGMA 或 OEG)单元组成,该复合材料不要外加还原剂,在 $pH < 7$ 时,直接由星状高聚物还原得到纳米银,制备的球形纳米银的粒径 10 ~ 20 nm,该复合材料具有很好的催化性能^[114]。Yan 等使用氨基封端的超支化聚合物(HPAMAM- NH_2),通过一种“绿色”的方法制备了 HPAMAM- NH_2 /Ag NPs 复合材料,该超支化聚合物既可以充当还原剂又可以作为稳定剂基体材料^[115]。

3.5 液晶聚合物

液晶聚合物纳米银复合材料在信息存储、光学器件等领域广泛应用,它既具有液晶聚合物的光学各向异性又有纳米粒子量子尺寸效应等综合性能。Barmatov 等研究在侧链液晶聚合物中原位制备纳米银复合材料,研究了侧链液晶聚合物纳米银复合材料的相行为。纳米银粒子会降低液晶清亮点,并且认为其主要原因是液晶基元化学吸附在纳米银的表面^[116]。Barmatov 课题组同时还

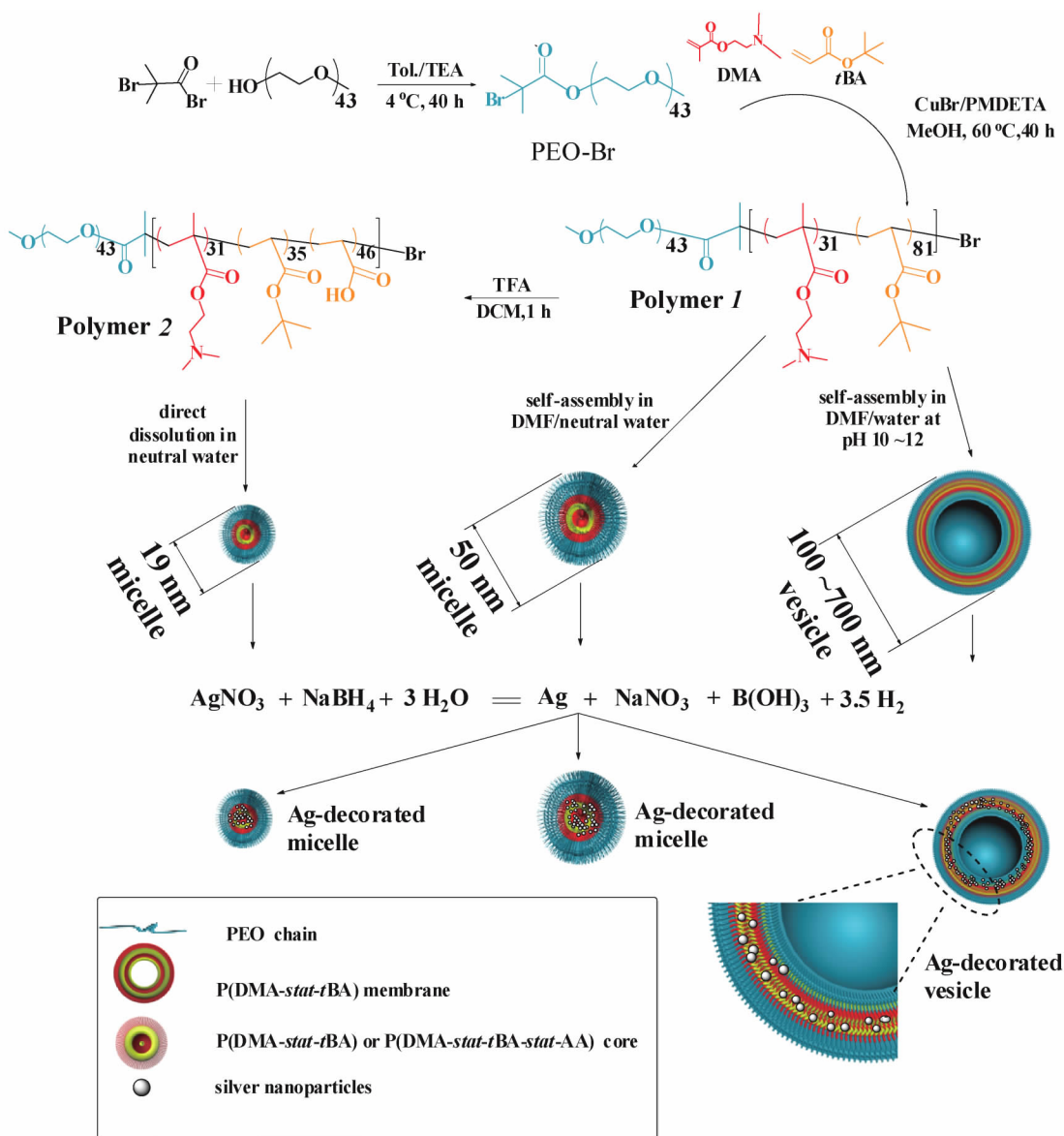


图9 PEO₄₃-b-P(DMA₃₁-stat-tBA₈₁)和PEO₄₃-b-P(DMA₂₇-stat-tBA₃₂-stat-AA₄₉)嵌段共聚物的合成过程,得到的聚合物自组装形成不同结构的囊泡与胶束,以硝酸银为银源,硼氢化钠为还原剂在胶束的内核以及囊泡的膜上沉积纳米银^[112]

Fig. 9 Synthetic route to silver-decorated polymer vesicles and micelles. PEO₄₃-b-P(DMA₃₁-stat-tBA₈₁) block-statistical copolymer (polymer 1) is synthesized by ATRP, which self-assembles into polymer vesicles in basic water-DMF and polymer micelles in neutral water-DMF. After partial hydrolysis, PEO₄₃-b-P(DMA₂₇-stat-tBA₃₂-stat-AA₄₉) block-statistical copolymer (polymer 2) is obtained, which forms small polymer micelles by direct dissolution in neutral water. Silver nanoparticles are formed in situ among the vesicle membrane or the micelle core after introduction of AgNO₃ and subsequent reduction of NaBH₄^[112]

研究了纳米银对于液晶聚合物取向性的影响,在纳米银的含量为4.64%时,液晶聚合物纳米银复合材料的有序参数提高~15%^[117]。Schenning等在纳米多孔结构的近液晶聚合物中制备纳米银(如图10所示),这种复合材料可以用于图案化的聚合物薄膜应用^[118]。

3.6 天然高分子

壳聚糖(chitosan)又称脱乙酰甲壳素,是由自

自然界广泛存在的几丁质(chitin)经过脱乙酰作用得到。Farag等在壳聚糖接枝丙烯腈的聚合物溶液中原位化学法制备了壳聚糖-接枝聚丙烯腈/纳米银复合材料^[119]。淀粉是另一种最常见的天然高分子,价廉而无害。Xu等在淀粉溶液中通过葡萄糖还原AgNO₃制备了5~20 nm的核壳结构Ag/淀粉纳米复合材料,这种复合结构具有超强的稳定性^[120]。

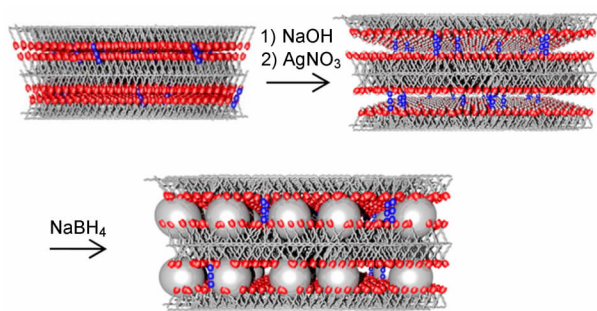


图 10 纳米多孔近液晶聚合物中还原纳米银示意图^[118]

Fig. 10 Schematic representation of the fabrication method of the silver nanoparticles containing nanoporous smectic liquid crystalline polymer network^[118]

4 结论与展望

纳米银材料性能优异,具有广阔的应用前景。但是纳米银的性能影响因素复杂,本文综述了纳米银形状控制合成以及聚合物纳米银复合材料的研究进展,这些研究进展推动着纳米银材料的发展。

然而本文综述的载体,包括各种形状的纳米银仅仅停留在微量的实验室阶段,本课题组一直致力于纳米银下游材料的应用开发,深知各种形状的纳米银量产化的实际应用缺乏。同时,在较宽的 pH 值范围内合成稳定的水性纳米银,也仍然是困扰研究人员的难题。另外,关于纳米银的抗菌性能,大多停留在细胞实验水平,对于人体或者动物的生物学评估非常有限。实际上,纳米银在一定条件下(尽管是非常小的可能),也会对有机体产生有害甚至是不可逆的危害。因此,未来我们更全面地了解和应用纳米银材料需要更多的研究和探索。

参考文献

- [1] De M, Ghosh P S, Rotello V M. *Adv. Mater.*, 2008, 20: 4225.
- [2] Murray B J, Walter E C, Penner R M. *Nano Lett.*, 2004, 4: 665.
- [3] Jiang X C, Yu A B. *Langmuir*, 2008, 24(8): 4300.
- [4] Dubas S T, Pimpan V. *Talanta*, 2008, 76: 29.
- [5] Rashid H, Mandal T K. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111: 16750.
- [6] Sharma V K, Yngard R A, Lin Y. *Adv. Colloid Sur. Interface*, 2009, 145: 83.
- [7] Chaudhuri G, Paria S. *Chem. Rev.*, 2012, 112: 2373.
- [8] Liu W J, Zhang Z C, He W D, Zheng C, Ge X W, Li J, Liu H R, Jiang H. *J. Solid State Chem.*, 2006, 179: 1253.
- [9] Krutyakov Y A, Kudrinskiy A A, Olenin A Y, Lisichkin G V.

Russ. Chem. Rev., 2008, 77: 233.

- [10] Olga S I, Francis P Z. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132(1): 70.
- [11] Pietrobon B, Kitaev V. *Chem. Mater.*, 2008, 20: 5186.
- [12] Lengke M F, Fleet M E, Southam G. *Langmuir*, 2007, 23(5): 2694.
- [13] Jacob J A, Kapoor S, Biswas N, Mukherjee T. *Colloids Surf. A*, 2007, 301: 329.
- [14] Siegel J, Kvítek O, Ulbrich P, Kolská Z, Slepíčka P, Švorchík S. *Mater. Lett.*, 2012, 89: 47.
- [15] Mafuné F, Kohno J, Takeda Y, Kondow T, Sawbe H. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104: 9111.
- [16] Nickel U, Castell A Z, Poppl K, Schneider S. *Langmuir*, 2000, 16: 9087.
- [17] Shenashen M A, El-Safty S A, Elshehy E A. *Part. Part. Syst. Charact.*, 2014, 31: 293.
- [18] Rodríguez-Sánchez L, Blanco M C, López-Quintela M A. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104(41): 9683.
- [19] Sato -Berrú R, Redón R, Vázquez-Olmos A, Saniger J M. *J. Raman Spectrosc.*, 2009, 40: 376.
- [20] Huang L, Zhai M L, Long D W, Peng J, Xu L, Wu G Z, Li J Q, Wei G S. *J. Nanopart. Res.*, 2008, 10: 1193.
- [21] Pal A, Sha S, Devi S. *Mater. Chem. Phys.*, 2009, 114: 530.
- [22] Mohanpuria P, Rana N K, Yadav S K. *J. Nanopart. Res.*, 2008, 10: 507.
- [23] Ahmad A, Mukherjee P, Senapati S, Mandal D, Khan M I, Kumar R, Sastry M. *Colloids Surf. B*, 2003, 28: 313.
- [24] Durán N, Marcató P D, Alves O L, Souza G I D, Esposito E. *J. Nanobiotechnol.*, 2005, 3: 8.
- [25] Mittal A K, Chisti Y, Banerjee U C. *Biotech. Adv.*, 2013, 31: 346.
- [26] Velayutham K, Rahuman A A, Rajakumar G, Santhoshkumar T, Marimuthu S, Jayaseelan C. *Parasitol. Res.*, 2012, 111: 2329.
- [27] Patil R S, Kokate M R, Kolekar S S. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2012, 91: 234.
- [28] Shukla V K, Singh R P, Pandey A C. *J. Alloys Compd.*, 2010, 507: 13.
- [29] Ghoreishin S M, Behpour M, Khayat Kashani M. *Phys. E*, 2011, 44: 97.
- [30] Jain D, Daima H K, Kachhwaha S, Kothari S. *Digest J. Nanomater. Bios.*, 2009, 4: 557.
- [31] Bar H, Bhui D K, Sahoo G P, Sarkar P, Pyne S, Misra A. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2009, 348: 212.
- [32] Edison T J I, Sethuraman M G. *Adv. Mater. Lett.*, 2013, 104: 262.
- [33] Bankar A, Joshi B, Kumar A R, Zinjarde S. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2010, 368: 58.
- [34] Lee D K, Kang Y S. *ETRI J.*, 2004, 26: 252.
- [35] He C D, Liu L L, Fang Z G, Liu J, Guo J B, Wei J. *Ultrason. Sonochem.*, 2014, 21(2): 542.
- [36] Wani I A, Khatoun S, Ganguly A, Ahmed J, Ahmad T.

- Colloid. Surf. B: Biointerfaces, 2013, 101: 243.
- [37] Harra J, Mäkitalo J, Siikanen R, Virkki M, Genty G, Kobayashi T, Kauranen M, Mäkelä J M. J. Nanopart. Res., 2012, 14 (6): 870.
- [38] Gou L F, Chipara M, Zaleski M F. Chem. Mater., 2007, 19: 1755.
- [39] Dabin Y, Vivian W Y. J. Phys. Chem. B, 2005, 109(12): 5497.
- [40] Samanta S, Sarkar P, Pyne S, Sahoo G P, Misra A. J. Mol. Liq., 2012, 165: 21.
- [41] Sun Y, Xia Y N. Science, 2002, 298: 2176.
- [42] Wiley B, Sun Y, Mayers B, Xia Y N. Chem. Eur. J., 2005, 11: 454.
- [43] Liu J J, Hu M G, Song Y, Wang F, Ji J, Li Z L. Synth. Met., 2014, 187: 185.
- [44] Zeng J, Zheng Y, Rycenga M, Tao J, Li Z Y, Zhang Q, Zhu Y, Xia Y N. J. Am. Chem. Soc., 2010, 132: 8552.
- [45] Kottmann J P, Martin O J F, Smith D R, Schultz S. Phys. Rev. B, 2001, 64: 235402.
- [46] Zhou Q, He Y P, Abell J, Zhang Z J, Zhao Y P. J. Phys. Chem. C, 2011, 115: 14131.
- [47] Pal S, Tak Y K, Song J M. Appl. Environ. Microbiol., 2007, 73: 1712.
- [48] Polte J, Tuavev X, Wuithschick M, Fischer A, Thuenemann A F, Rademann K, Kraehnert R, Emmerling F. ACS Nano, 2012, 6(7): 5791.
- [49] Siekkinen A R, McLellan J M, Chen J Y, Xia Y N. Chem. Phys. Lett., 2006, 432: 491.
- [50] Xiong Y J, Siekkinen A R, Wang J G, Yin Y D, Kim M J, Xia Y N. J. Mater. Chem., 2007, 17: 2600.
- [51] Jiang X C, Chen C Y, Chen W M, Yu A B. Langmuir, 2010, 26(6): 4400.
- [52] Wang Z L. J. Phys. Chem. B, 2000, 104: 1153.
- [53] Allpress J G, Sanders J V. Surf. Sci., 1967, 7: 1.
- [54] Kilin D S, Prezhdo O V, Xia Y N. Chem. Phys. Lett., 2008, 458: 113.
- [55] Zeng Q H, Jiang X C, Yu A B, Lu G Q. Nanotechnology, 2007, 18: 035708.
- [56] Xiong Y J, Chen J Y, Wiley B, Xia Y N, Aloni S, Yin Y D. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127: 7332.
- [57] Wiley B, Herricks T, Sun Y G, Xia Y N. Nano Lett., 2004, 4 (9): 1733.
- [58] Oliveira C C S, Ando R A, Camargo P H C. Phys. Chem. Chem. Phys., 2013, 15: 1887.
- [59] Wiley B J, Xiong Y J, Li Z Y, Yin Y D, Xia Y N. Nano Lett., 2006, 6(4): 765.
- [60] Wiley B, Sun Y G, Xia Y N. Langmuir, 2005, 21(18): 8077.
- [61] Tsuji M, Gomi S, Maeda Y, Matsunaga M, Hikino S, Uto K, Tsuji T, Kawazumi H. Langmuir, 2012, 28: 8845.
- [62] Korte K E, Skrabalak S E, Xia Y N. J. Mater. Chem., 2008, 18: 437.
- [63] Burda C, Chen X, Narayanan R, El-Sayed M A. Chem. Rev., 2005, 105: 1025.
- [64] Reches M, Gazit E. Science, 2003, 300: 625.
- [65] Ohde H, Hun F, Wai C M. Chem. Mater., 2001, 13: 4130.
- [66] Zhang W Z, Qiao X L, Chen J G, Chen Q Y. Mater. Lett., 2008, 62: 1689.
- [67] Maillard M, Giorgio S, Pileni M P. J. Phys. Chem. B, 2003, 107: 2466.
- [68] Yang R, Sui C, Gong J, Qu L. Mater. Lett., 2007, 61: 900.
- [69] Jin R C, Cao Y W, Mirkin C A, Kelly K L, Schatz G C, Zheng J G. Science, 2001, 294: 1901.
- [70] Jin R C, Cao Y C, Hao E C, Metraux G S, Schatz G C, Mirkin C A. Nature, 2003, 425: 487.
- [71] Im S H, Lee Y T, Wiley B, Xia Y N. Angew. Chem., 2005, 117: 2192.
- [72] Chen D P, Zhu G, Zhu X G, Qiao X L, Chen J G. J. Mater. Sci. Mater. Electron., 2011, 22: 1788.
- [73] Yu D, Yam W V. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 13200.
- [74] Kundu S, Maheshwari V, Niu S, Saraf R F. Nanotechnology, 2008, 19: 065604.
- [75] Sun Y, Yin Y, Mayers B T, Herricks T, Xia Y N. Chem. Mater., 2002, 14: 4736.
- [76] Govindaraj A, Satishkumar B C, Nath M, Rao C N R. Chem. Mater., 2000, 12: 202.
- [77] Zhang D, Qi L, Ma J, Cheng H. Chem. Mater., 2001, 13: 2753.
- [78] Zong R L, Zhou J, Li Q, Du B, Li B, Fu M, Qi X W, Li L T, Buddhudu S. J. Phys. Chem. B, 2004, 108: 16713.
- [79] Liu L L, He C D, Li J, Guo J B, Yang D, Wei J. New J. Chem., 2013, 37: 2179.
- [80] Rashid M H, Mandal T K. J. Phys. Chem. C, 2007, 111: 16750.
- [81] Zhu J J, Liu S W, Palchik O, Kolytyn Y, Gedanken A. Langmuir, 2000, 16: 6396.
- [82] Zhou Q, Wang S, Jia N Q, Liu L, Yang J J, Jiang Z Y. Mater. Lett., 2006, 60: 3789.
- [83] Gupta S, Prakash R. RSC Adv., 2014, 4: 7521.
- [84] Jana N R, Gearheart L, Murphy C J. Adv. Mater., 2001, 13: 1389.
- [85] Mahmoud M A, El-Sayed M A. J. Phys. Chem. Lett., 2013, 4 (23): 1541.
- [86] Ojha A K, Forster S, Kumar S, Vats S, Negi S, Fischer I. J. Nanobiotech., 2013, 11: 42.
- [87] Akhavan O, Ghaderi E. Sci. Technol. Adv. Mat., 2009, 10 (1): 015003.
- [88] Pietronbon B, Kitaev V. Chem. Mater., 2008, 20: 5186.
- [89] Zhou J, An J, Tang B, Xu S, Cao Y, Zhao B, Xu W, Chang J, Lombardi J R. Langmuir, 2008, 24: 10407.
- [90] Habas S E, Lee H, Radmilovic V, Somorjai G A, Yang P. Nat. Mater., 2007, 6: 692.
- [91] Zhang J, Li S, Wu J, Schatz G, Mirkin C. Angew. Chem. Int. Ed., 2009, 121: 7921.
- [92] Wiley B, Chen Y, McLellan J, Xiong Y, Li Z Y, Ginger D, Xia

- Y N. *Nano Lett.*, 2007, 7: 1032.
- [93] Ramirez B M L G, Glorieux C, Martinez E S M, Cuautle J J A F. *Appl. Therm. Eng.*, 2014, 62(2): 838.
- [94] Maity D, Bain M K, Bhowmick B, Sarkar J, Saha S, Acharya K, Chakraborty M, Chattopadhyay D. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011, 122(4): 2189.
- [95] Domenech B, Vignes N, Mas J, Munoz M, Muraviev D N, Macanas J. *Solvent Extr. Ion Exc.*, 2014, 32(3): 301.
- [96] Netzer N L, Tanaka Z, Chen B, Jiang C Y. *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117: 16187.
- [97] Harun M K, Yahya M Z A, Abdullah S, Chan C H. *Adv. Mater. Res.*, 2013, 686: 86.
- [98] Dallas P, Sharma V K, Zboril R. *Adv. Coll. Int. Sci.*, 2011, 166: 119.
- [99] Perkas N, Amirian G, Dubinsky S, Gazit S, Gedanken A. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, 104: 1423.
- [100] Kong H, Jang J. *Langmuir*, 2008, 24: 2051.
- [101] Avila - Alfaro J A, Sánchez-Valdes S, Ramos-deValle L F, Ortega-Ortiz H, Méndez-Nonell J, Patiño-Soto A P, Narro-Céspedes R I, Perera-Mercado Y A, Avalos-Belmontes F. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 2013, 23: 673.
- [102] Faghihi K, Hajibeygi M, Shabaniyan M. *Chin. Chem. Lett.*, 2010, 21: 1387.
- [103] Pillalamarri S K, Blum F D, Tokuhiko A T, Bertino M F. *Chem. Mater.*, 2005, 17: 5941.
- [104] Drury A, Chaure S, Kröll M, Nicolosi V, Chaure N, Blau W J. *Chem. Mater.*, 2007, 19: 4252.
- [105] Park E, Kim H Y, Song J Y, Oh H, Song H, Jang J. *Macromol. Res.*, 2012, 20(10): 1096.
- [106] Omastová M, Bober P, Morávková Z, Peřinka N, Kaplanová M, Syrový T, Hromádková J, Trchová M, Stejskal J. *Electrochimica Acta*, 2014, 122: 296.
- [107] Steinbuechel A. *Curr. Opin. Biol.*, 2005, 16: 607.
- [108] Pandey S, Goswami G K, Nanda K K. *Int. J. Bio. Macromol.*, 2012, 51: 583.
- [109] Melaiye A, Sun Z, Hindi K, Milsted A, Ely D, Reneker D H, Tessier C A, Youngs W J. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127: 2285.
- [110] Božžanić D K, Dimitrijević-Branković S, Bibić N, Luyte A S, Djoković V. *Carbo. Polym.*, 2011, 83: 883.
- [111] Joseph V, Schulte F, Rooch H, Feldmann I, Dorfel I, Osterle W, Panne U, Kneipp J. *Chem. Commun.*, 2011, 47(11): 3236.
- [112] Lu H, Fan L, Liu Q M, Wei J R, Ren T B, Du J Z. *Polym. Chem.*, 2012, 3: 2217.
- [113] Lu H, Yu L, Liu Q M, Du J Z. *Polym. Chem.*, 2013, 4: 3448.
- [114] Huang X J, Xiao Y, Zhang W, Lang M D. *Appl. Surf. Sci.*, 2012, 258: 2655.
- [115] Zhang Y W, Peng H S, Huang W, Zhou Y F, Zhang X H, Yan D Y. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112(7): 2330.
- [116] Barmatov E B, Pebalk D A, Barmatova M V. *Langmuir*, 2004, 20: 10868.
- [117] Barmatov E B, Pebalk D A, Barmatova M W. *Liq. Crys.*, 2006, 33(9): 1059.
- [118] Dasgupta D, Shishmanova I K, Ruiz-Carretero A, Lu K B, Verhoeven M, Kuringen H P C, Portale G, Leclère P, Bastiaansen C W M, Broer D J, Schenning A P H J. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135: 10922.
- [119] Hebeisha A A, Ramadana M A, Montasera A S, Farag A M. *Int. J. Bio. Macromol.*, 2014, 68: 178.
- [120] Gao X H, Wei L Q, Yan H, Xu B S. *Mater. Lett.*, 2011, 65: 2963.