

# 银纳米链状材料的制备及近红外吸收性质

刘钟馨<sup>1</sup>, 宋宏伟<sup>2</sup>

(1. 海南大学热带生物资源教育部重点实验室 海南大学材料与化工学院, 海南 海口 570228

2. 吉林大学电子科学与工程学院 集成光电子学国家重点实验室, 吉林 长春 130012)

**摘要:** 报道了利用水/油相界面反应, 采用湿化学法合成银纳米链状材料的方法, 并对这种材料的近红外吸收性质和光热转换性质进行了研究。TEM 分析表明, 银纳米材料为链状结构, 直径约为 50 nm, 长度分布范围较宽, 从几十纳米至几百纳米。这种材料具有强的近红外吸收特性, 随着还原剂加入量的增加, 吸收带逐渐展宽 (800~1300 nm), 而且平坦。这种材料具有优异光热转换性质, 一经 808 nm 激光照射, 温度迅速提高。该材料优异的近红外吸收和光热转换性质, 使其在红外断层成像和近红外热疗等领域具有广阔的应用前景。

**关键词:** 银纳米链; SPR 红外吸收; 光热转换

中图分类号: O433.51; O434.34

PACC: 3320E

文献标识码: A

## 1 引言

金属纳米材料由于其具有优越的物理性能和广阔的应用前景<sup>[1~3]</sup>, 多年来一直是纳米材料性质研究的首选材料, 对于一维材料的研究也不例外, 贵金属一维纳米材料的制备与性质研究, 近几年来已成为纳米材料研究的焦点之一<sup>[4~7]</sup>, 银由于其突出的热传导和导电性能而引起了广泛重视, 一维银纳米材料的制备已取得了显著的进展<sup>[8~10]</sup>。随着纳米科技的发展, 很多科学家投身于贵金属纳米材料在生物医学方面的应用研究<sup>[11~13]</sup>。特别是特殊形貌的金属纳米材料近红外吸收性质的发现, 使人们看到了金属纳米材料在生物医学领域里的应用前景。制备性能稳定的, 具有近红外吸收性能的金属纳米材料已成为金属纳米材料研究的主要目标之一。银纳米材料的性能优越, 如果将这种材料的表面等离子共振吸收调制到近红外区, 就有可能具有更高的光热转换效率。一维的银纳米材料, 比如银纳米线或类线状结构的材料, 都具有横向的和纵向的表面等离子共振 (SPR) 吸收模式。横向的吸收峰位于 400 nm 左右, 而纵向的吸收峰位置与材料的长径比有关。因此, 如果通过调整材料的长径比, 纵向

吸收的位置就有可能发生不均匀展宽并红移至近红外区。我们利用水/油的相界面反应采用湿化学法合成了一种新型的银纳米材料。这种材料具有较宽的表面等离子共振吸收带 (400~1300 nm) 和优异的光热转换性质。有望在红外断层成像和近红外热疗中得到广泛应用。

## 2 实验

银的纳米链状材料是利用水/油的相界面反应制得的。在反应中, 选用甲苯作为油相。在这样的体系中, 在充分搅拌的状态下, 水相和油相形成巨大的相界面面积, 而且相界面是弯曲的不规则的。实验中, 将等体积的  $\text{AgNO}_3$  (0.02 mol/L) 溶液与柠檬酸 (0.02 mol/L) 溶液混合, 充分搅拌使其混合均匀, 再将等体积的甲苯一次性加入到上述混合溶液中。混合物继续剧烈搅拌 20 min 后, 分别将 0.3~2 mL 新配制的  $\text{NaBH}_4$  (0.01 mol/L) 一次性加入其中, 使其充分反应。反应体系在加入  $\text{NaBH}_4$  后颜色迅速由无色透明变成深蓝色并在界面逐渐生成不溶物。对于反应体系来说, 加入  $\text{NaBH}_4$  后, 在水相和油相界面发生还原反应。 $\text{NaBH}_4$  将穿过水/油界面并与水相中的  $\text{AgNO}_3$  发生反应, 还原出 Ag 纳米粒子。这些纳米

收稿日期: 2008-06-21; 修订日期: 2008-09-24

基金项目: 海南省自然科学基金 (807021); 海南省教育厅高等学校科研项目基金 (HJ200707); 海南省重点学科建设项目子项目基金 (xkxm0822-04) 资助项目

作者简介: 刘钟馨 (1976-), 女, 吉林省吉林市人, 副教授, 主要从事功能纳米材料制备与性质的研究。

E-mail: lzhongxin103@yahoo.com.cn Tel: (0898) 66279226

粒子沿着弯曲的水/油界面在表面张力的作用下,排列在一起形成一种不规则的链状结构。离心分离、水洗后,重新超声分散到去离子水中,就获得了银纳米链状材料。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 银纳米链状材料的形貌和结构

从 TEM 照片(图 1)可以清晰的看到许多不规则的交错相连的链状材料。由图 1(a)可见,反应 2 h 后许多的纳米粒子相互链接形成了项链一样的结构,可见在反应初期首先形成了球形的 Ag 纳米粒子(直径  $\sim 10$  nm),然后这些纳米粒子沿着反应曲面顺序地排列到一起,形成了这种链状结构,与纳米线不同的是这种链状材料是任意弯曲的,而且彼此相互交联形成了一种网络结构。加大  $\text{NaBH}_4$  的体积和反应时间后,这种链状材料的边缘球形的特征逐渐消失,变得平坦光滑,如图 1(b)所示,链的直径也增大到 30~50 nm。越来越多的纳米链交错在一起形成了复杂的链网状结构。

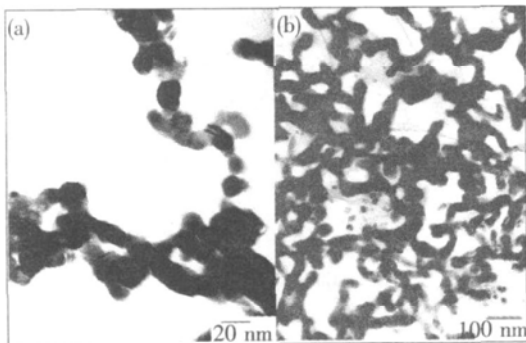


图 1 在不同反应条件下制备的 Ag 纳米链状材料的 TEM 照片 (a) 与 0.3 mL  $\text{NaBH}_4$  反应 2 h (b) 与 2 mL  $\text{NaBH}_4$  反应 4 h

Fig 1 The TEM images of the cross-sectional Ag nanochains prepared in different conditions (a) reacted with 0.3 mL of  $\text{NaBH}_4$  for 2 h (b) reacted with 2 mL of  $\text{NaBH}_4$  for 4 h

将样品离心分离,经乙醇洗涤、水洗、真空干燥后通过 X 射线衍射(XRD)测得 Ag 纳米链状材料的晶体结构。如图 2 所示,这种 Ag 纳米链状材料为面心立方晶系,所有的衍射峰均与 JCPDS 卡片 No 87-0597 相一致。从图可见,(111)晶面的衍射峰比(200)、(220)、(311)和(222)晶面的衍射峰强得多,这说明链状结构主要是沿着(111)

晶面生长的,随着反应时间的增长,(220)、(311)和(222)的衍射逐渐增强,这表明晶体在这些晶面上逐渐生长完全,也就是说横向的球状结构特性逐渐消失,链的边缘更加平滑,这与 TEM 照片的结果相一致。

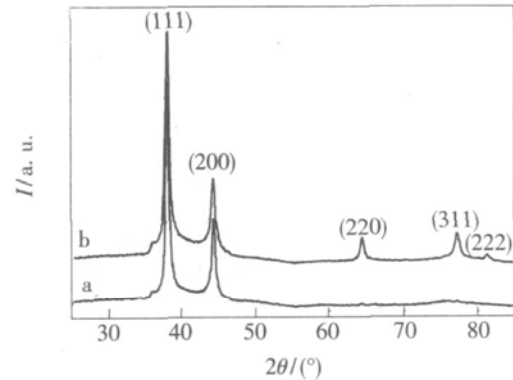


图 2 不同反应条件下制备的 Ag 纳米链状材料的 XRD 图 (a) 与 0.3 mL  $\text{NaBH}_4$  反应 2 h (b) 与 2 mL  $\text{NaBH}_4$  反应 4 h

Fig 2 The XRD patterns of the cross-sectional Ag nanochains prepared in different conditions (a) reacted with 0.3 mL of  $\text{NaBH}_4$  for 2 h (b) reacted with 2 mL of  $\text{NaBH}_4$  for 4 h

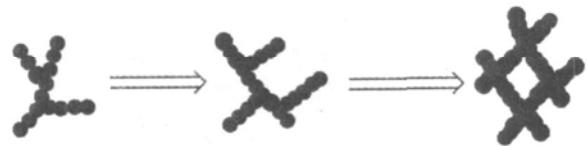


图 3 银纳米链状材料生成机理图

Fig 3 The formation mechanism of Ag nanochains

我们分析了这种纳米材料形成的机理(图 3),认为在反应过程中首先形成了银纳米颗粒,这些粒子沿着不规则的相界面排列,并在界面张力的作用下相互靠近,逐渐排列成与相界面具有相似特征的不规则的连续的网络结构,随着反应时间的延长,反应不断深入,晶体生长更加完全,使链接在一起的粒子特征逐渐减弱,纵向的边缘逐渐变得平滑,形成一种连续的类似于线的结构。

#### 3.2 银纳米链状材料的近红外吸收特性

图 4 为不同条件下制得的 Ag 纳米链状材料的吸收光谱。从图可见,在所有的样品中在  $\sim 400$  nm 处均可观察到一个吸收峰,这是 Ag 纳米链的横向表面等离子共振吸收峰。同时,在长波方向有一个明显的宽的吸收带,这个吸收带与 Ag 纳米链的纵向表面等离子共振模式相对应<sup>[14]</sup>。随着加入的  $\text{NaBH}_4$  的增加,横向吸收峰

逐渐减弱, 而纵向吸收峰逐渐展宽并红移, 从  $\sim 650 \text{ nm}$  逐渐红移到  $\sim 1000 \text{ nm}$ 。从光谱中可见, Ag 纳米链状材料吸收带宽、吸收峰更强, 特别是在近红外区  $800 \sim 1200 \text{ nm}$  的吸收峰十分平坦。我们认为, 这种宽的吸收带是由于在这种复杂的纳米链网状结构中, 链的长度范围分布较宽, 因此导致长径比分布展宽, 而纵向吸收峰的位置与长径比有关, 长径比分布展宽直接导致了吸收峰展宽。

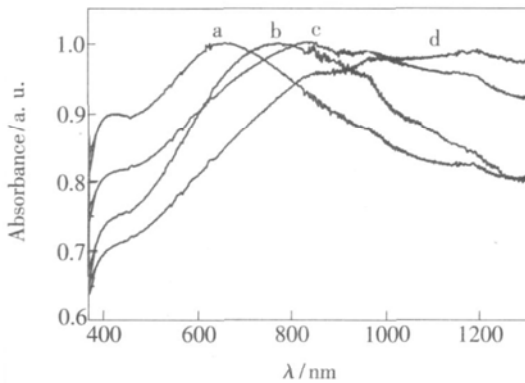


图 4 与不同体积  $\text{NaBH}_4$  反应 4 h 的 Ag 纳米链状材料的吸收光谱 (a 0.3 mL, b 1.0 mL, c 1.5 mL, d 2.0 mL)

Fig 4 Absorption spectra of the cross-sectional Ag nanochains reacted with different volume of  $\text{NaBH}_4$  (a 0.3 mL, b 1.0 mL, c 1.5 mL, d 2.0 mL) for 4 hours

### 3.3 银纳米链状材料的光热转换性质

图 5 为不同浓度的 Ag 纳米链状材料随辐照时间变化的温度变化图。从图可见, 样品一经照射, 温度立即开始升高。浓度越大, 辐照时间越长,

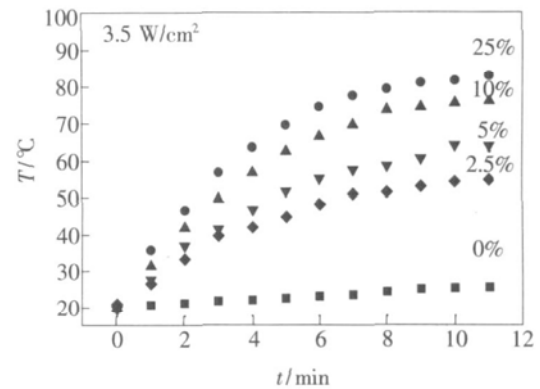


图 5 不同浓度 Ag 纳米链状材料经  $808 \text{ nm}$  激光辐照不同时间的温度变化图

Fig 5 Temperature dependence of the water containing different volume of Ag nanochains versus exposure time of the  $808 \text{ nm}$  light

温度升高的越快。经  $808 \text{ nm}$  的激光 (功率密度为  $3.5 \text{ W/cm}^2$ ) 照射 12 min 后, 温度升高 ( $\Delta T$ ) 最高可达  $65^\circ\text{C}$ 。可见, Ag 纳米链状材料具有优越的近红外吸收性能和优越的光热转换性质。Ag 纳米链状材料的近红外吸收和光热转换性能有可能在光热转换的红外热疗、光热药物释放和红外成像中具有更好的应用前景。

## 4 结 论

采用湿化学法利用水/油的相界面反应制备了 Ag 的纳米链网状材料。这种材料的直径约为  $50 \text{ nm}$ , 长度分布范围较宽, 从几十纳米至几百纳米。这种材料具有强的近红外吸收特性, 吸收带宽 ( $800 \sim 1300 \text{ nm}$ ) 而且平坦, 光热转换性质更加优越, 在光学成像和生物医学等领域有广阔的应用前景。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Sun Y, Xia Y. Mechanistic study on the replacement reaction between silver nanostructures and chloroauric acid in aqueous medium [ J ]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**(12): 3892-3901.
- [ 2 ] Sun Y, Gates B, Mayers B, et al. Crystalline silver nanowires by soft solution processing [ J ]. *Nano Lett.*, 2002, **2**(2): 165-168.
- [ 3 ] Xia Y, Yang P. Chemistry and physics of nanowires [ J ]. *Adv. Mater.*, 2003, **15**(5): 351-352.
- [ 4 ] Korgel B A, Fitzmaurice D. Self-assembly of silver nanocrystals into two-dimensional nanowire arrays [ J ]. *Adv. Mater.*, 1998, **10**(9): 661-665.
- [ 5 ] Liu S, Yue J, Aharon Gedanken. Synthesis of long silver nanowires from AgBr nanocrystals [ J ]. *Adv. Mater.*, 2001, **13**(9): 656-658.
- [ 6 ] Jana N R, Geaheart L, Murphy C J. Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio [ J ]. *Chem. Commun.*, 2001, (7): 617-618.
- [ 7 ] Sun Y, Xia Y. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles [ J ]. *Science*, 2002, **298**(5601): 2176-2179.

- [ 8 ] Chen Z, Zhan P, Wang Z, *et al* Two- and three-dimensional ordered structures of hollow silver spheres prepared by colloidal crystal templating [ J]. *Adv Mater*, 2004, **16**( 5): 417-422
- [ 9 ] Lahav M, Sehayek T, Vaskevich A, *et al* Nanoparticle nanotubes [ J]. *Angew. Chem.*, 2003, **115**( 45): 5734-5737.
- [ 10 ] Maddani M, Kumar A, D'Arcy-Gall *et al* Wet-chemical templateless assembly of metal nanowires from nanoparticles [ J]. *Chem. Commun.*, 2005, ( 15): 1435-1437.
- [ 11 ] Hirsch L R, Stafford R J, Bankson J A, *et al* Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance [ J]. *Proc Natl Acad Sci U. S. A.*, 2003, **100** 13549-13554
- [ 12 ] Wang Y, Xie X, Wang X, *et al* Photoacoustic tomography of a nanoshell contrast agent in the vivo rat brain [ J]. *Nano Lett*, 2004, **4**( 9): 1689-1692
- [ 13 ] Liu Z, Song H, Yu L, *et al* Fabrication and near-infrared photothermal conversion characteristics of Au nanoshells [ J]. *Appl Phys Lett*, 2005, **86**( 11): 113109-1-3
- [ 14 ] Sun Y, Yin Y, Mayers B T, *et al* Uniform silver nanowires synthesis by reducing AgNO<sub>3</sub> with ethylene glycol in the presence of seeds and poly(vinyl pyrrolidone) [ J]. *Chem. Mater.*, 2002, **14**( 11): 4736-4745

## Synthesis of Ag Nanochains and Near-infrared Absorption Property

LIU Zhong-xin<sup>1</sup>, SONG Hong-wei<sup>2</sup>

( 1 Key Laboratory of Tropical Biological Resources Ministry of Education,

College of Materials and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou 570228 China

2 State Key Laboratory of Integral Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering,

Jilin University, Changchun 130012 China)

**Abstract** Halas and her co-workers reported the gold nanoshells with strong surface plasma resonance (SPR) absorption band in near-infrared (NIR) region of 800~1200 nm, the transparent window of biological tissues. This kind of gold nanoshells was successfully used in thermal ablative therapy for cancer by NIR photothermal conversion. The noble metal nanomaterials with strong NIR absorption are also an ideal candidate for diffuse optical tomography, which is a promising imaging modality for early detection of diseases. Silver nanomaterials, as the metal with the highest electrical and thermal conductivity, if their SPR absorption were extended to NIR region, should have more excellent photothermal conversion property. One-dimensional silver nanomaterials, such as silver nanowires or wire-like nanostructures, have both transverse and longitudinal SPR absorption modes. The absorption location for the transverse SPR mode is fixed at ~400 nm, while that of the longitudinal SPR mode varies depending on the ratio of length to width of the nanostructures. Therefore, if the ratios of length to width of the silver nanowires are modified, then the longitudinal SPR absorption should be broadened inhomogeneously and may be extended to NIR region. In this work, cross-sectional Ag nanochains with diameters of 10~30 nm were prepared using the method of water/oil emulsion. This kind of Ag nanochains demonstrated strong and super-wide SPR absorption extending from 400 to 1200 nm. It exhibited better photothermal conversion property than that of the well-known gold nanoshells, and thus is more suitable to be used in biomedicine as the photothermal converters and in diffuse optical tomography as the contrast agent.

**Key words** Ag nanochains, SPR absorption, photothermal conversion