

S²⁻控制剂对 Ag 纳米产物的形貌及光学性能的影响

邵桂雪^{1,2,3} 梁 建^{1,2,3} 李天保^{1,2,3} 刘海瑞^{1,2,3} 赵君芙^{1,2,3} 许并社^{*,1,2,3}

(¹ 太原理工大学新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 太原 030024)

(² 山西省新材料工程技术研究中心, 太原 030024)

(³ 太原理工大学材料科学与工程学院, 太原 030024)

摘要: 采用改装的微波冷凝回流装置, 以乙二醇作为还原剂和溶剂, 在表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮的保护下, 添加 Na₂S 与 AgNO₃ 反应生成 Ag₂S, 对 Ag₂S 进行热分解即可获得 Ag 纳米产物。保持其它参数(加热功率、加热时间、表面活性剂浓度和反应物溶液浓度等)不变的条件下, 通过改变 Na₂S 的浓度得到不同形貌的 Ag 纳米产物。利用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪和紫外-可见分析仪对所得 Ag 纳米产物的形貌、物相和光学性能进行分析表征, 结果表明, 在微波冷凝回流作用下, Na₂S 浓度的逐渐增大使得银纳米产物经历了一个类球形-立方体-线形的形貌演变。此外, 通过分析反应过程, 对 S²⁻如何影响 Ag 纳米产物的形貌及 Ag 纳米线的生长机理作了进一步研究探讨。

关键词: Ag 纳米结构; 微波法; 冷凝回流

中图分类号: TG146.3; O614.122

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)01-0055-07

Effects of Sulfur Ion on Morphology and Optical Properties of Silver Nano-Products

SHAO Gui-Xue^{1,2,3} LIANG Jian^{1,2,3} LI Tian-Bao^{1,2,3} LIU Hai-Rui^{1,2,3} ZHAO Jun-Fu^{1,2,3} XU Bing-She^{*,1,2,3}

(¹Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials

(Taiyuan University of Technology), Ministry of Education, Taiyuan 030024, China)

(²Shanxi Research Center of Advanced Materials Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

(³College of Material Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Silver nanostructures were synthesized by decomposing silver sulfide via a modified microwave condensing reflux method by adding sodium sulfide (Na₂S) in the presence of polyvinyl pyrrolidone (PVP) as protecting agent and ethylene glycol (EG) as reductant and solvent. The different morphologies of silver nano-products were obtained through changing the concentration of Na₂S under the constant parameters such as: heating power, reaction time, surfactant, and reagent concentration. The morphology, crystalline phase, and optical property of the samples were examined by SEM, XRD, and UV-Visible spectrophotometer. The results show that the silver nanoproducts have gone through a spherical-cube-linear evolution in the morphology with gradually increasing Na₂S concentration. In addition, the effect of S²⁻ on the morphology of silver nanoproducts and the formation mechanism of silver nanowires are further discussed by analyzing the reaction process and the results obtained in this study.

Key words: silver nanostructure; microwave method; condensing reflux

收稿日期: 2011-06-27。收修改稿日期: 2011-08-05。

国家自然科学基金(No.51002102)和山西省回国留学人员重点科研(2009-03)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xubs@tyut.edu.cn, Tel: (0351)6011311; 会员登记号: E63080002GJ。

0 引言

由于金属纳米晶体的优异性能及在催化、生物传感、电子、光子和传感器等设备中的各种应用,使金属纳米晶体成为近年来研究者广泛关注的热点之一^[1-2]。然而,金属纳米晶体的性能主要依赖于其形貌和尺寸^[3-4],这是因为金属纳米粒子的形状和尺寸直接决定了其化学、物理、电学、光学、磁性和催化等特性^[5-9]。对于 Ag 纳米结构,控制其形貌可以优化化学传感器或提高表面增强拉曼散射(SERS)中的表面等离子共振及局部电场强度^[10-12]。由于 Ag 纳米线有很高的导电性、热导率以及较好的光学性能,因而它在光偏振镜^[13]、光子晶体^[14]、催化剂^[15]、表面增强拉曼散射(SERS)^[10]、透明电极^[16-17]和生物传感器^[11-12]等许多应用领域中的有很重要的应用。此外,纳米 Ag 具有较高的抗菌性,可广泛应用于提高羊毛的抗菌性^[18]。

对于如何获得可控的银纳米结构,首先需要考虑的是晶种的形貌与尺寸,因为两者均会对产物的最终形貌有很大影响。改变晶种的形貌及尺寸的通常方法有“引用外来晶种”、“晶种氧化蚀刻”、“添加控制剂”等。“引入外来晶种”是通过调节晶种制备过程来控制产物的形貌,是最早用于制备形貌可控的金属纳米材料的一种方法^[19]。“晶种氧化蚀刻”即引入 Cl^- ,在 O_2 存在的条件下,通过 Cl^-/O_2 氧化蚀刻原理促进不同结构晶种之间的转变,以获得不同形貌的银纳米产物^[20]。“添加控制剂”通常是在晶种初期成核过程中加入少量离子及有机分子(称为:控制剂)形成银盐胶体或改变银离子的还原速度,从而影响晶种初期成核过程^[21]。“控制晶种”通常采用氢气作保护氛围,从而具有一定危险性和复杂性^[21-22]。“晶种氧化蚀刻”过程比较缓慢^[23],而“引入控制剂”不仅实验过程简便、反应时间短,还有利于成核粒子的稳定,其离子或有机分子能吸附在晶种表面,降低其表面能,从而稳定和调节粒子尺寸^[24]。

目前,用于制备 Ag 纳米结构的方法有多种,包括多元醇法^[25]、微波辅助法^[26]、水热法^[27]、超声化学法^[28]、电化学法^[29]、模板法^[30]等。然而,要实现高产量、高纯度、高分散性和大规模的商业生产,这些方法还需进一步改进和完善。对于制备金属纳米粒子,多元醇方法简便、灵活且成本低^[31],但是要实现产物的高产量化,该方法的过程复杂且耗时^[32]。由于微波加热速度极快,近年来微波辅助法在化学合成方面

应用越来越多^[33-34]。例如姚宝慧等^[35]采用微波辐射硝酸银水溶液直接制备出了纳米银/PVP 复合物。最近,Chen 等将多元醇与微波加热结合起来,直接快速制备出了较纯 Ag 纳米立方体和纳米线^[36]。尽管微波辅助多元醇方法反应时间短、简便,但是往往采用密闭反应^[37],由于微波加热速度非常迅速且很难控制温度,反应溶液在短时间内达到沸腾,容易导致喷溅和爆炸,然而通过冷凝回流能使体系的温度和浓度恒定^[38],提高了反应装置的安全性和可靠性。本研究在微波辅助多元醇的基础上,加入冷凝回流,以 EG 作为还原剂和溶剂,PVP 为表面活性剂, Na_2S 为形貌控制剂, AgNO_3 为银源,通过改变 Na_2S 浓度来制备合成不同形貌的 Ag 纳米产物,研究 S^{2-} 对 Ag 纳米产物形貌的影响,并对 Ag 纳米线的形成机理进行初步探讨。

1 实验部分

研究所用的实验装置如图 1 所示:

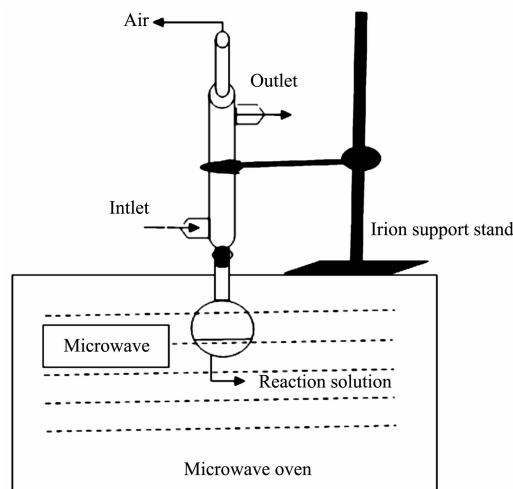


图 1 改装的微波冷凝回流装置图

Fig.1 Schematic diagram of modified microwave condensing reflux system

样品制备过程:本研究所采用的试剂均为分析纯。首先,分别将不同质量的 Na_2S 加入到 10 mL EG 溶液中,使 Na_2S 浓度分别为 $0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。随后,在磁力搅拌作用下分别加入一定量的 PVP,使 PVP 的浓度均为 $114 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。此外,将一定量的 AgNO_3 加入到 10 mL EG 溶液中,得到 AgNO_3 浓度为 $94 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

将不同浓度的 Na_2S /PVP/EG 溶液依次通过蠕动泵(转速为 $40 \text{ rad} \cdot \text{min}^{-1}$)逐滴滴入到 AgNO_3 /EG 溶

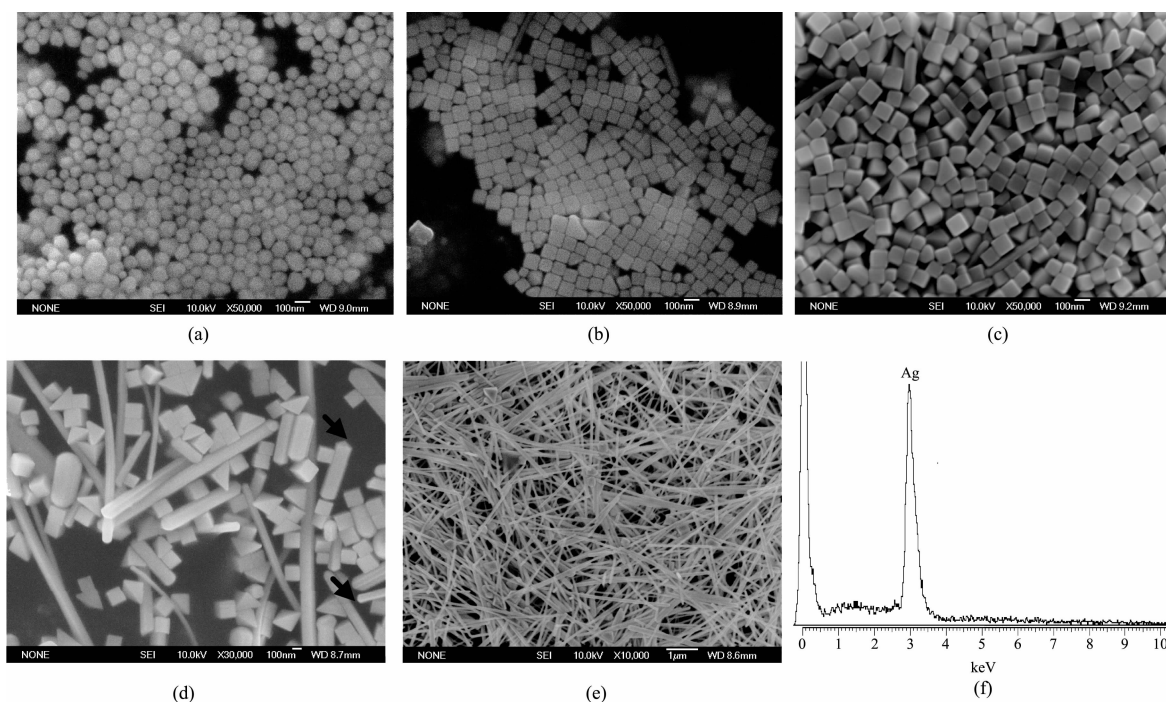
液中,其中 $AgNO_3/EG$ 溶液处于磁力搅拌作用下。由于在滴定过程中, Na_2S 与 $AgNO_3$ 反应生成 Ag_2S , 所以溶液的颜色逐渐由无色变为黄色。随后将混合溶液移入微波炉中进行加热反应, 以便得到 Ag 纳米产物。反应结束后, 溶液在空气中冷却至室温, 然后将其放入离心机中, 分别采用丙酮、乙醇和去离子水, 在转速为 $5000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心, 目的是为了除去溶液中剩余的 EG 和 PVP。最后将获得的 Ag 纳米产品分散到乙醇中便于以后分析测试。

样品测试表征设备: XRD 为 Y-2000 Automated X-Ray Diffractometer, 测试条件: $Cu\ K\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.154\ 18\text{ nm}$), 扫描速度 $0.05^\circ\cdot\text{s}^{-1}$, 扫描范围 $20^\circ\sim 80^\circ$, 以连续扫描方式收集数据; 扫描电镜为 JSM-6700 型场发射扫描电镜。紫外-可见光谱分析(UV-Visible spectrophotometer, UV-Vis) 采用北京普析通用仪器有限责任公司生产的 TU-1901 型双光紫外-可见分光光度计分析仪, 在装入乙醇的石英比色皿中滴加银纳米产物待测。

2 结果与讨论

图 2 是保持其它反应条件不变, 改变 Na_2S 的浓度进行试验所得 Ag 纳米产物的 SEM 图。由图 2(a) 可知, 未加 Na_2S 时, 所得产物为形貌规则、尺寸均

匀的类球形银纳米颗粒。平均晶粒尺寸约为 $90\sim 100\text{ nm}$ 。通过对应图 3(a) 的 TEM 图, 可知, 此过程所得银纳米颗粒含有孪晶十面体, 通过其 HRTEM 可以很明显的观察出其 5 个孪晶界 (见白色箭头), 对银纳米线的生长起到重要作用, 其作用见生长机理部分。当加入 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2S 时, 出现了许多大小均匀的 Ag 纳米立方体, 其平均晶粒尺寸约为 $80\sim 90\text{ nm}$, 但也有极少部分的不规则的 Ag 纳米颗粒 (如图 2(b)), 这表明了 Na_2S 的浓度对其产物的最终形貌有着决定的作用。增大 Na_2S 浓度到 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 发现银纳米立方体明显增多且形状规则, 平均边长为 $70\sim 80\text{ nm}$ 左右, 同时还发现了极少的银纳米棒 (见图 2(c))。继续增大 Na_2S 的浓度到 $1.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 可以发现立方体的数量明显减少, 得到了形貌混合的 Ag 纳米产物 (如图 2(d)), 其中包括纳米立方体、纳米棒、纳米线、纳米双锥体等, 同时, 从图 2(d) 中红色箭头所指的方向还可看出银纳米棒的头部和尾部为五角形。当 Na_2S 的浓度增大到 $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 发现生成了大量的银纳米线 (如图 2(e))。银纳米线平均直径约为 100 nm 。其 TEM 图见图 3(b), 银纳米线的 5 个对称边都与 $[1\bar{1}\bar{2}]$ 相一致^[36]。同其他文献相比, 例如 Chen^[36] 或 Liu^[39] 的研究组采用了微波辅助法快速制备, 只得到了立方体和线或者棒和颗粒



(a) $0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, (b) $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, (c) $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, (d) $1.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, (e) $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ and (f) EDS of silver nanowires

图 2 不同 Na_2S 浓度下所得 Ag 样品的 SEM 图

Fig.2 SEM images of silver samples prepared with different Na_2S concentrations

2 种形貌, 本研究采用的微波冷凝回流辅助多元醇法不仅能缩短反应时间, 而且通过调整 S^{2-} 、 $AgNO_3$ 和 PVP 三者浓度可以获得类球形、立方体和线等 3 种以上不同形貌的 Ag 纳米产物。图 2(f) 是图 2(e) Ag 纳米线的 EDS 谱图, 从图中可以看出生成的产物主要为 Ag, 并没有发现 Na 和 S, 表明了 Na_2S 的加入对控制银纳米产物的形貌起了主导作用。

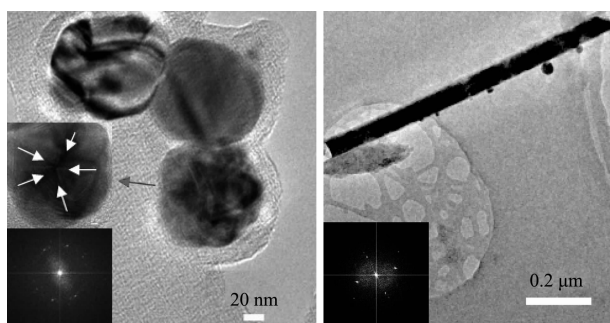


图 3 (a) Ag 纳米粒子的 TEM 图, 插入部分为孪晶的 HRTEM 及 FFT 图; (b) Ag 纳米线的 TEM, 插入部分为其 FFT 图

Fig.3 (a) A TEM image and the corresponding FFT pattern and HRTEM as the insets, taken from Ag nanoparticles; (b) A TEM image and a corresponding FFT pattern (inset) taken from Ag nanowire

图 4 显示的是微波功率为 400 W, 反应 3 min、PVP 浓度为 $114 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $AgNO_3$ 浓度为 $94 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 下得到的不同形貌的 Ag 纳米产物的 XRD 图。由图 3 可知, 在 38.1° 、 44.3° 、 64.4° 、 77.5° 出现的衍射峰分别对应于 Ag 晶体的 (111)、(200)、(220)、(311) 晶面, 与粉末衍射卡片 (PDF No. 04-0783) 的数据相一致, 表明所得 Ag 纳米产物均为纯面心立方

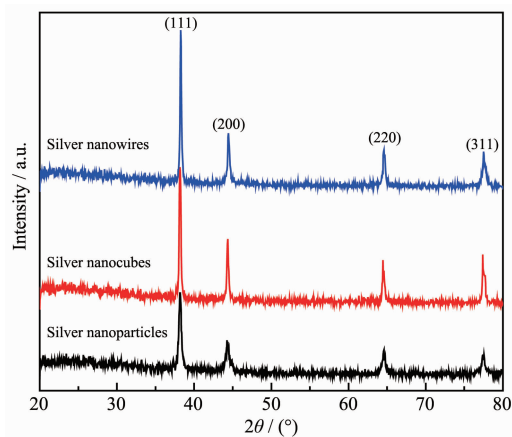


图 4 不同形貌的 Ag 纳米产物的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of Ag nanoproducs with different morphologies

晶体结构。其中 (111) 面衍射峰最强, 表明了 Ag 纳米产物均沿 [111] 方向上优先取向结晶。从图 4 还可以看出, 未加 Na_2S 所制备的 Ag 纳米颗粒的衍射峰最弱, 衍射峰半峰宽相对较大, 表明其颗粒的尺寸细小。随着添加 Na_2S 的浓度依次增加, Ag 纳米立方体和 Ag 纳米线衍射峰的强度逐渐增强, 表明结晶强度逐渐增大, 且衍射峰的峰形较尖锐、半峰宽小, 均表明微波冷凝回流辅助多元醇法制备所得的 Ag 产物具有很高的结晶度。尽管在最初阶段有 Ag_2S (根据最初滴定时颜色由无色变为黄色判定) 形成, 但是并未发现 Ag_2S 的衍射峰 (PDF No. 76-0134), 表明 Ag_2S 只是在最初阶段形成, 随后因释放出 Ag^+ 而分解, 从而缓解 Ag^+ 的减少量^[36]。实验结果表明, Na_2S 浓度的增大只是改变了 Ag 纳米产物的形貌, 并不改变其晶体结构。

银纳米结构的紫外-可见吸收光谱强烈的依赖于银纳米产物的形状和尺寸^[40-41], 且 UV-Vis 吸收光谱是分析界面现象和描述银纳米粒子的演变的一个重要工具^[42-43]。图 5(a) 为不同形貌银纳米产物的紫外-可见吸收光谱。所有样品均在大约 320 nm 左右出现了凹峰, 其峰为银的带间吸收峰^[44]。从图中看出, 对于银纳米粒子来说, 在 492 nm 处发现最强吸收峰, 该峰被认为是等离子体共振 (SPR) 峰。早期的实验和理论表明银纳米立方体的 3 个表面等离子体共振 (SPR) 峰位于 350 nm、390 nm、470 nm, 其中最大的峰 (470 nm) 是由于两级电荷分布导致的等离子体共振, 而其他 2 个峰则是由于较高的多级电荷分布激发导致而形成的^[45]。而银纳米线的 SPR 峰位于 350 nm 和 380 nm 处, 主要是由于含有五边形截面的一维产物的横向模式, 符合平面外的四级共振及两级共振模式^[46-47]。此外, 银纳米线吸收峰的波长在 400 nm 以后, 吸收峰的强度下降很少, 是因为银纳米线在 445 nm 及 514 nm 的平面四级与两级共振重叠所致^[45]。在近红外这么宽的吸收决定了由银纳米线制备的电极可被广泛应用于红外太阳能电池^[18]。图 5(b) 是最强 SPR 峰值与 Na_2S 浓度的关系曲线。从图中可以看出, 当 Na_2S 浓度从 0 到 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 发现 SPR 峰的最大值由 492 nm 转变为 506 nm, 产生这种现象的原因是由于所得产物的形貌改变所致。而当 Na_2S 浓度从 0.5 到 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 形貌主要是银纳米立方体, 其平均尺寸由 80~90 nm 降到 70~80 nm, 且 SPR 峰最大值发生了蓝移, 表明了银纳米立方体的尺寸随 Na_2S 浓度增大而变小。

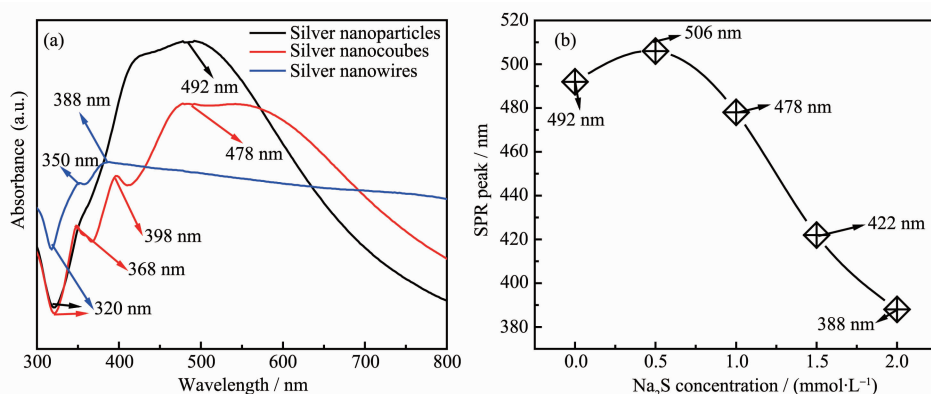


图 5 (a) 不同形貌银纳米产物的紫外-可见吸收光谱;(b) 银样品最强 SPR 峰与 Na_2S 浓度的关系曲线

Fig.5 (a) UV-Visible absorption spectra of silver samples with different morphologies;

(b) Relationship between the strongest SPR peak of silver samples and Na_2S concentrations

根据该变化规律, 当 Na_2S 的浓度继续增大到 $1.5 mmol \cdot L^{-1}$ 时, 银纳米产物的生成速度放缓, 其形貌从单一的立方体变成立方体与棒状物的多元形貌混合物; 当浓度达到 $2 mmol \cdot L^{-1}$ 就生成了银纳米线, 其最强吸收峰为 388 nm。

3 形貌演变过程及形成机理

3.1 银纳米产物形貌的演变过程

在表面活性剂 PVP 的保护和辅助作用下, 由于添加 Na_2S 后, S^{2-} 与 Ag^+ 反应生成 Ag_2S , 减少了 Ag^+ 自由离子的浓度, 从而对 Ag 纳米产物的生长起到了缓冲作用。根据 Nernst 方程, Ag^+ 的浓度降低导致了 Ag^+/Ag^0 电极阴极移动, 减缓了 Ag^0 的形成^[48], 从而促进了 Ag 纳米线的生长。图 6 为 Na_2S 的浓度与 Ag 纳米产物形貌的演变过程图解。从图中可以看出, 随着 Na_2S 浓度的增加, Ag 纳米产物的形貌经历了一个由类球形到立方体再到线的演变过程。即未加 Na_2S 时, 所得银纳米产物为类球形纳米颗粒, 由于微波辐射加热迅速, 在局部产生的高温将导致生成过度饱和的银纳米晶核。根据 Ostwald Ripening 过程, 这些过度饱和的晶核在 PVP 的存在下迅速长大, 从而生成尺寸均匀的银纳米颗粒, 此方法可用于快速制备大量尺寸均匀的银纳米颗粒。当加入 Na_2S 浓度较低时, 容易形成大量的银纳米立方体, 主要是因为初期形成的 Ag_2S 浓度比较低, 且 Ag_2S 为窄带系 n 型半导体, 在还原银时起显著的晶种催化作用^[49], 从而促进银纳米立方体的形成。而当 Na_2S 浓度较高时, 则容易产生大量的 Ag 纳米线。这是由于初期形成高浓度的 Ag_2S , 减少了自由 Ag^+ 的浓度, 对最初 Ag 晶种的形成起到了一个控制剂的

作用, 从而促进了 Ag 纳米线的形成。由此可见, 在表面活性剂 PVP 的保护和辅助作用下, 通过控制 Na_2S 的浓度, 可以用来制备不同形貌的 Ag 纳米产物。

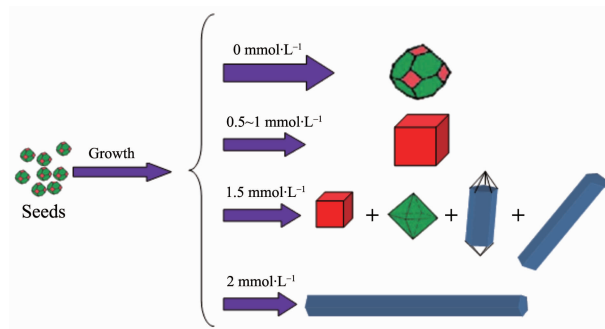


图 6 Na_2S 浓度对银纳米产物形貌的影响变化示意图

Fig.6 Schematic illustration of the shape evolution process of Ag nanocrystals as a function of the Na_2S concentrations

3.2 银纳米线的形成机理

图 7 给出了整个 Ag 纳米线形成的生长机理示意图。主要包含以下几部分:(1) 还原银离子。根据 Fie'vet^[31]最初提出的反应原理, 由于 EG 在反应中既是溶剂也是还原剂, 所以 EG 在高温下脱水生成乙醛, 然后乙醛将 Ag^+ 还原成 Ag^0 , 反应过程如下:



(2) 孪晶十面体晶种(MTPs)的形成。PVP 的吸附不仅使银表面{100}晶面钝化, 同时也是孪晶十面体晶种(MTPs)形成的驱动力^[25]。反应最初阶段形成的 MTPs 有 5 个对称折痕且其表面围绕着{111}。形成稳定晶核后的 MTPs 必然长大, 晶核长大过程是液相内原子不断向晶核表面迁移, 固液-界面向液相

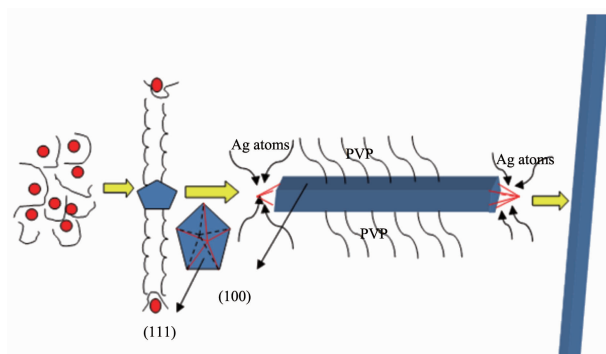


图 7 Ag 纳米线的生长机理

Fig.7 Proposed mechanism for the formation of Ag nanowires

推移的过程。从热力学考虑晶体长大过程中应该始终保持界面能的最低能态, 所以 MTPs 在 Ostwald Ripening 过程中容易产生十面体粒子, 由于角度缺口或楔板边度旋 7.5° 产生孪晶晶界^[45]。这种孪晶十面体晶种对于控制纳米线的直径以及纳米线的轴向生长起到非常大的作用。(3) PVP 的辅助作用。在 Ostwald Ripening 过程中, 由于孪晶边界有很高的能量, 吸引银原子不断靠近。表面活性剂 PVP 中其链上的 C=O 与银晶体表面形成 Ag-O 配位键, 不同晶面上的 Ag 原子的密度不同, 具有不同的表面能, 加上 PVP 具有一定的空间效应, 使其对于 (111) 的相互作用弱于 (100)^[50-51], 保证了纳米棒或纳米线沿着晶体的 (111) 晶面呈轴向生长。一旦纳米棒或线形成, 由于 PVP 强烈地吸附在 Ag 晶体的 (100) 面, 抑制了 Ag 在 (100) 面上的生长, 从而促使线性晶种快速长成纳米棒或纳米线。

4 结 论

为了提高微波反应装置的安全性和可靠性, 本研究在微波加热的基础上加装了冷凝回流装置, 该反应体系同传统的微波辅助装置和传统的加热装置相比, 装置简便安全, 体系温度恒定, 适应于制备各种纳米产物。通过添加 Na_2S , 在改进的体系装置中采用辅助多元醇法成功的制备出了不同形貌的银纳米产物。在微波冷凝回流作用下, 通过改变 Na_2S 浓度, 发现 Na_2S 的浓度对于 Ag 纳米产物的形貌有着密切的相关性, 即随着 Na_2S 浓度的增大, Ag 纳米产物经历了一个由类球形-立方体-线形的形貌演变过程。通过分析反应过程, 对 S^{2-} 如何影响 Ag 纳米产物的形貌以及 Ag 纳米线的生长机理作了进一步研究探讨。

参考文献:

- [1] Daniel M C, Astruc D. *Chem. Rev.*, **2004**, **104**(1):293-346
- [2] Rosi N L, Mirkin C A. *Chem. Rev.*, **2005**, **105**(4):1547-1562
- [3] Burda C, Chen X B, Narayanan R, et al. *Chem. Rev.*, **2005**, **105**(4):1025-1102
- [4] Kelly K L, Coronado E, Zhao L L, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**(3):668-677
- [5] Xia Y N, Yang P D, Sun Y G, et al. *Adv. Mater.*, **2003**, **15**(5):353-389
- [6] Salzemann C, Lisiecki I, Brioude A, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**(35):13242-13248
- [7] Jana N R, Gearheart L, Obare S O, et al. *Langmuir*, **2002**, **18**(3):922-927
- [8] Punties V F, Krishnan K M, Alivisatos A P. *Sci.*, **2001**, **291**(5511):2115-2117
- [9] Wang Z L, Ahmad T S, El-Sayed M A. *Surf. Sci.*, **1997**, **380**(2/3):302-310
- [10] Cao Y W, Jin R C, Mirkin C A. *Science*, **2002**, **297**(5586):1536-1540
- [11] Haes A J, Van Duyne R P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**(35):10596-10604
- [12] Wang H C, Wang X S, Zhang X Q, et al. *Biosens. Bioelectron.*, **2009**, **25**(1):142-146
- [13] Pang Y T, Meng G W, Fang Q, et al. *Nanotechnology*, **2003**, **14**(1):20-24
- [14] Hu X, Chan C T. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, **85**(9):1520-1522
- [15] Chimentao R J, Kirm I, Medina F, et al. *Chem. Commun.*, **2004**(7):846-847
- [16] Hu L B, Kim H S, Lee J Y, et al. *Nano Lett.*, **2010**, **4**(5):2955-2963
- [17] Lee J Y, Connor S T, Cui Y, et al. *Nano Lett.*, **2010**, **10**(4):1276-1279
- [18] Rai M, Yadav A, Gade A. *Biotechnology Advances*, **2009**, **27**(1):76-83
- [19] Wile B, Sun Y, Mayers B, et al. *Chem. Eur. J.*, **2005**, **11**(2):454-463
- [20] Wiley B, Herricks T, Sun Y, et al. *Nano Lett.*, **2004**, **4**(9):1733-1739
- [21] CHEN Chang (陈昌). *Thesis for the Master of Zhejiang University*(浙江大学硕士论文). **2006**.
- [22] Chen C, Wang L, Jiang G, et al. *Nanotechnology*, **2006**, **17**(2):466-474
- [23] Im S, Lee Y T, Wiley B, et al. *Angew Chem. Int. Ed.*, **2005**, **44**:2154-2157
- [24] Lin S, Tsai Y, Chen C, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**(7):2134-2139
- [25] Sun Y G, Mayers B, Herricks T, et al. *Nano Lett.*, **2003**, **3**

- (7):955-960
- [26]Liu F K, Ko F H, Huang P W, et al. *J. Cryst. Growth*, **2005**, **273**(3/4):439-445
- [27]Becker R, Söderlind F, Liedberg B, et al. *Mater. Lett.*, **2010**, **64**(8):956-958
- [28]SHAO Li(邵 丽), WANG Xi-Kui(王西奎), GUO Wei-Lin(国伟林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(10):1824-1828
- [29]Zhu J J, Liao X H, Zhao X N, et al. *Mater. Lett.*, **2001**, **49**(2):91-95
- [30]ZHANG Xiao-Guang(张晓光), YUAN Zhi-Hao(袁志好), XU Li-Ping(徐丽萍). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(10):1916-1920
- [31]Fievet F, Lagier J P, Figlarz M. *MRS Bull.*, **1989**, **14**:29-34
- [32]Li C C, Shuford K L, Chen M H, et al. *Nano Lett.*, **2008**, **2**(9):1760-1769
- [33]Komarneni S, Li D S, Newalkar B, et al. *Langmuir*, **2002**, **18**(15):5959-5962
- [34]Zhu J J, Palchik O, Chen S G, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**(31):7344-7347
- [35]YAO Bao-Hui(姚宝慧), XU Guo-Cai(徐国财), ZHANG Hong-Yan(张宏艳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(9):1629-1632
- [36]Chen D P, Qiao X L, Qiu X L, et al. *Nanotechnology*, **2010**, **21**(2):1-7
- [37]Nadagouda M N, Varma R S. *Cryst. Growth Des.*, **2008**, **8**(1):291-295
- [38]FU Min(付敏), JIANG Zhi-Dong(江志东), MA Zi-Feng(马紫峰), et al. *Chinese J. Inorg. Materials(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2005**, **20**(4):808-814
- [39]Liu F K, Huang P W, Chang Y C, et al. *J. Mater. Res.*, **2004**, **19**(2):469-473
- [40]Mock J J, Barbic M, Smith D R, et al. *J. Chem. Phys.*, **2002**, **116**(15):6755-6760
- [41]Wiley B J, Im S H, Li Z Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**(32):15666-15675
- [42]Sosa I O, Noguez C, Barrera R G. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**(26):6269-6275
- [43]Slistan-Grijalva A, Herrera-Urbina R, Rivas-Silva J F, et al. *Physica E*, **2005**, **25**(4):438-448
- [44]Henglein A. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**(21):5457-5471
- [45]Marks L D. *Rep. Prog Phys*, **1994**, **57**(6):603-649
- [46]Gao Y, Jiang P, Song L, et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2005**, **38**(7):1061-1067
- [47]Gao Y, Song L, Jiang P, et al. *J. Cryst. Growth*, **2005**, **276**(3/4):606-612
- [48]Yu D B, Yam V W W. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**(12):5497-5503
- [49]Kryukov A I, Stroyuk A L, Zin'chuk N N, et al. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2004**, **221**(1/2):209-221
- [50]Huang H H, Ni X P, Loy G L, et al. *Langmuir*, **1996**, **12**(4):909-912
- [51]Bonet F, Tekaia-Elhsissen K, Sarathy K V. *Bull. Mater. Sci.*, **2000**, **23**(3):165-168