

2005年6月
第26卷第2期

贵金属
Precious Metals

Jun. 2005
Vol. 26, No. 2

纳米级银颗粒的制备方法

张昊然, 李清彪*, 孙道华, 凌雪萍, 邓旭, 卢英华, 何宁
(厦门大学化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005)

The Preparation of Silver Nanoparticles

ZHANG Haoran, LI Qingbiao*, SUN Daohua, LING Xueping, DENG Xu, LU Yinghua, HE Ning
(Department of Chemical and Biochemical Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

Abstract: The main applications of silver nanoparticles in industry were briefly reviewed in the present paper. The methods used for preparation of silver nanoparticles were summarized and compared. The physical and chemical methods are relatively mature but they have some shortcomings. The biological method is recently developed as a promising method because of its special advantages such as sufficient material sources, mild reaction conditions, good dispersion of nanoparticles as well as few chemical additives and poisonous byproducts. The biological method for preparation of silver nanoparticles included two mechanisms, namely enzymatic catalysis mechanism and non-enzymatic reduction mechanism. The full understanding of two mechanisms would be necessary for developing it into a practical process to prepare silver nanoparticles.

Keywords: Metal materials; Silver nanoparticles; Preparation; Bioreduction

摘要: 在简要介绍纳米银在各个工业领域应用的基础上, 总结比较了各种制备纳米银颗粒的方法。物理和化学方法的工艺技术都比较成熟, 但也存在着一定的不足。新兴的生物还原法因其具有微生物原料来源广, 生物还原反应条件温和, 产物纳米颗粒不易团聚, 以及过程加入的化学试剂和产生的有毒副产物少等特点而开始受到关注。微生物还原金属离子有2种不同的机理: 微生物的酶催化机理和非酶还原机理。对生物还原法原理的充分认识是将该方法发展成为可实际应用的纳米银制备工艺的重要基础。

关键词: 金属材料; 纳米银; 制备; 生物还原

中图分类号: TG 146.3⁺2 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2005)02-0051-06

纳米级的单质银颗粒因其独特的理化性质在工业生产的许多领域有着广泛的应用前景, 其制备方法一直以物理和化学方法为主。尽管国内外对这两种方法的研究较为充分, 工艺技术也较为成熟, 但它们存在着生产成本较高和易污染环境等缺点。随着一些微生物被证实具有还原金属离子的能力, 人们意识到可以利用微生物对银离子的还原作用来制备纳米级的单质银。而这一新方法所具有的独特优势将可能使其发展成为一种不同于以往的纳米银制备手段。

收稿日期: 2004-04-08 基金项目: 国家自然科学基金(20376076)、中国石油化工股份有限公司项目(0041-K81042)资助。
作者简介: 张昊然, 男, 硕士研究生。E-mail: zhanghaorl@163.com * 通讯联系人: 李清彪, 教授。E-mail: kelqb@xmu.edu.cn

1 纳米银的用途

纳米材料因其大比热容、高硬度、大比表面积和多活性位点等特性而成为催化剂制备的理想材料。银一直是乙烯环氧化催化剂的主要成分,减小其粒径是提高催化剂效能的主要手段。因此纳米级银颗粒对于制备高效乙烯环氧化催化剂具有十分积极的意义。此外,纳米银还能提高甲烷选择还原 NO 的催化剂活性^[1]。

纳米银粉在集成电路中也有广泛的应用,掺入纳米级银颗粒能提高银基导电粘结剂和导电胶的质量。纳米级银颗粒的熔点约为 100℃,用其制成的导电浆料可在低温烧结,因此可采用塑料等普通材料代替耐高温的陶瓷材料作基片^[2]。此外,掺杂了纳米银颗粒的绝缘体和半导体具有优良的光学特性,适于制造光电器件^[3]。

用纳米银粉制备化学电池、燃料电池和光化学电池中的电极,可以增大电极与液体或气体之间的接触面积,提高电池效率,有利于电池的小型化。Nishimura 等人利用纳米银的这一特性,将纳米银粉沉积在石墨表面,制得具有优异循环特性的银石墨复合材料电极^[4]。

纳米银的低温导热系数高而比表面积大,这使得纳米银成为优良的低温导热材料^[5]。据报道,利用纳米银作稀释制冷剂的热交换器效率较传统材料高 30%^[6]。

另外,由于单质银具有广谱杀菌的能力,它在医药卫生领域也有一定的应用。陈水挟等发现负载了银颗粒的活性炭纤维具有很强的杀菌能力^[7]。而将负载的银制备成纳米级的颗粒后,由于其比表面积大幅提高,表面原子占更大比例,材料的反应活性即杀菌活性也相应提高。如姜会庆等将纳米级银材料附着在棉纱纤维上,将其作为杀菌消毒的烧伤敷料^[8]。

2 纳米银的制备

按照原理不同,纳米级银颗粒制备方法可以分为物理方法、化学方法和生物还原法 3 大类。

2.1 物理方法

制备纳米金属颗粒常用的蒸发凝聚法和离子溅射法很早就用于银纳米颗粒的制备。这两种方法不易引入杂质,获得的银颗粒平均粒径也较小^[9]。机械研磨也是一种较为简单常用的方法。Xu 等人在-196℃的低温下对银粉进行高能机械球磨,得到了平均粒径约为 20nm 的银颗粒粉末^[10]。另外,也可以利用激光溅射制备纳米银。如 Chang 等在 NaCl 溶液中使用激光烧蚀溅射银片,使其破裂,同时不断搅拌防止烧蚀形成的纳米银颗粒团聚,可以制得平均直径为 26nm 的银单质颗粒^[11]。

如需进一步将纳米银颗粒负载在一定的载体上,可利用脉冲激光将银单质烧蚀蒸发,将形成的纳米颗粒沉积在 Al₂O₃ 和 SiO₂ 核上,制成非常薄、均匀分散且不连续的表面涂层,赋予颗粒合适的表面性能^[12]。还可采用离子注入技术直接将纳米银颗粒负载在一定固体表面。如 Arai 等人将银负离子注入硅片上 50nm 厚的 SiO₂ 中,氩气中 900℃下退火 1h,制得粒径为 2~3nm 的银纳米颗粒^[13]。

一般说来,各种制备金属单质纳米颗粒的物理方法都适用于制备纳米银颗粒。物理方法原理简单,所得产品杂质少、质量高,但其缺点是对仪器设备要求较高,生产费用昂贵。

2.2 化学方法

化学法是目前纳米银材料最常用的制备方法,它是通过化学反应将 Ag⁺还原,使其形成纳米级颗粒。根据所得产物是否负载在其他载体上,该制备法又可分为负载型和非负载型银纳米颗粒 2 种。

2.2.1 负载型纳米银的制备:将制得的纳米银颗粒分散在固相载体中,利用载体对银颗粒的作用,减少生成银颗粒的团聚,保持产品粒径。它主要用于催化剂制备等需要引入载体的过程。根据还原银离子方法的不同,负载型纳米银的制备又可分为高温分解法、化学镀法和活性炭纤维还原法等。

(1) 高温分解法:若将浸渍过银盐溶液的载体在高温下处理,使银盐分解,则由于 Ag⁺离子、

Ag^0 原子和 Ag 金属粒子的移动都被限制在载体的微孔内, 生成的银单质就以纳米级颗粒的形式负载在载体上。如 Chen 等将硅片在 AgNO_3 溶液中浸渍并加热去除孔隙中的水分后, 在 773K 下反应 1h, 使 AgNO_3 分解生成的纳米级银颗粒留在硅片的孔中^[14]。

(2) 化学镀法: 将通过化学反应生成的银单质颗粒沉积在一定的载体上。如用甲醛-银氨溶液在超声波作用下对 10~20nm 的 Al_2O_3 粉末进行化学镀银, 可获得粒径为 50~60nm 的 Ag- Al_2O_3 复合粉末, 且具有很好的均匀性^[15]。

(3) 活性碳纤维还原法: 活性碳纤维不但具有丰富的微孔和巨大的比表面积, 其表面也含有大量的有机官能团, 因而在一定条件下易与金属离子反应。如果将浸渍了含银离子溶液的活性炭纤维真空干燥, 就可获得负载了金属银颗粒的活性碳纤维, 负载的银颗粒粒径为几十纳米^[16]。氧化还原过程机理是活性炭纤维表面的 C-OH 和 -C=O、C-H 等基团与吸附在其表面的银离子发生反应, 将银离子还原生成银单质^[17,18]。

2.2.2 非负载型纳米银的制备: 按还原银离子和防止银单质颗粒团聚的原理不同, 非负载型纳米银的制备方法又可分为化学还原法、射线辐照法、微乳液法、超临界流体法、电化学法等。

(1) 化学还原法: 是最常用的纳米银的制备方法之一, 其原理是将硝酸银、硫酸银等银盐与适当的还原剂如锌粉、水合肼、柠檬酸钠等在液相中进行反应, 使 Ag^+ 离子被还原 Ag^0 原子, 并生长为单质颗粒。化学还原法制得的纳米银颗粒中杂质含量相对较高。而且由于相互之间表面作用能大, 生成的银微粒之间易团聚, 所以化学还原法制得的银粉粒径一般较大, 分布很宽。加入分散剂能够降低生成的银单质颗粒的团聚作用, 减小颗粒粒径, 但增加了反应副产物, 提高了生产成本。

化学还原法常用的分散剂有聚乙烯吡咯烷酮^[19]、苯胺^[20]、甲醛磺酸萘盐^[21]和双十六烷基二硫代磷酸吡啶盐(PyDDP)^[22]等。另外, 某些物质如十二烷基四乙二醇醚^[23]在 Ag^+ 离子化学还原过程中能起分散剂和还原剂的双重作用。

糖取代的聚酰胺-胺树枝状大分子同样具有这两种作用。这种树枝状大分子也称为糖球, 它在 NaOH 存在下与 AgNO_3 混合, Ag^+ 与 NaOH 生成的 Ag_2O 或 AgOH 吸附在糖球表面, 糖球的葡萄糖残基提供电子将其还原。反应结束后, 糖球分子能够吸附在形成的银颗粒的表面, 并将其包裹, 使获得银颗粒粒径控制在纳米级^[24]。由于糖球的制备过程较复杂, 该方法的应用受到了限制。

(2) 射线辐照法: 水、乙醇等溶剂在 γ 射线辐照下可以产生具有很强还原能力的溶剂化电子, 能将金属离子还原成金属单质。利用 γ 射线这一特点可将溶液中的银离子还原。陈祖耀等人把可溶性银盐配制成一定浓度的水溶液, 同时加入适量表面活性剂和添加剂, 采用 7×10^4 居里的 Co^{60} -射线源辐照, 获得了平均粒径为 10nm 的银颗粒^[25]。Zhu 等进一步用 γ 射线和水热处理结合的方法制备出平均粒径约为 8nm 的银颗粒^[26]。

紫外光也能够促使化学还原银的反应发生。Zhou 等在保护剂聚乙烯醇存在下, 用紫外光辐照硝酸银溶液制得了银纳米棒和树枝状纳米晶体^[27]。Li 等人用紫外线照射硫酸银和聚丙烯酸(作配位稳定剂、表面活性剂)混合液, 形成配位稳定的银纳米颗粒蓝色胶体。再将其进行电泳沉积, 形成类似球形的配位稳定的银纳米颗粒沉积体^[28]。

(3) 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^[29, 30]。

(4) 微乳液法: 由于微乳液中微乳胶团上的表面活性剂所形成胶束限制了胶团粒子之间的物质交换, 这种胶团具有保持和稳定原有尺寸的特性, 因而微乳胶团内生成的产物颗粒尺寸得到控制。微乳液的这一特性可用来制备纳米银颗粒。Rong 等人用环己烷作溶剂, 聚环氧乙烷基壬基苯醚作表面活性剂, 在银盐水溶液中形成微乳液。用同样的方法制得 NaBH_4 微乳液。将两种溶液混合, 在微乳液中反应, 并在一定时间后离心分离获得纳米银产物^[31]。

(5) 超临界流体法: 该法与一般化学还原法的不同之处在于还原是在超临界流体环境中完成的。同其他化学方法相比, 超临界流体法具有许多优点。超临界流体能够提供高的反应物溶解度, 其密度、对其他物质的溶解力均可通过改变压力、温度调节。而且超临界流体的表面张力很小, 便于反应物和产物颗粒在其中的快速分散。反应结束后超临界流体易从产物中分离(降压成为气体), 不易残留在产物中, 同时分离出的流体可循环利用。因此, 用超临界流体可制备高质量的纳米银产品。

Kameo 等人在含氟表面活性剂存在下, 在超临界二氧化碳流体中用二甲胺-硼烷还原乙酰丙酮酸银, 制得平均粒径为 3~12nm 的银颗粒^[32]。Chang 等人把氧化银在氩气氛围下 500℃分解 60min, 再降温升压至水的超临界点, 加入去离子水, 形成水的超临界流体。氧化银分解形成的纳米级银单质晶体分散在超临界水中^[33]。

相对于物理方法而言, 化学方法较为灵活多样, 易于操作, 但也存在一定缺点。负载型纳米银的制备原理简单、原料银利用率高, 但工艺较为复杂。高温分解法需要在高温条件下才能够进行; 化学镀法和活性炭纤维还原法相对简单, 但由于缺乏控制产物晶体生长的手段, 所得产品的粒径较大。此外, 制备负载型纳米银需要适当的固相载体, 而载体的性质在一定程度上决定了产品的应用范围, 这些都限制了制备负载型纳米银技术的发展。

对非负载型纳米银的制备而言, 化学还原法、微乳液法和电化学法简便易行, 但生成的颗粒尺寸难以控制, 粒径分布范围较宽。同时这几种方法需要消耗大量的表面活性剂, 不仅提高了生产成本, 而且容易污染环境。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。

2.3 微生物法制备银纳米颗粒

微生物还原金属离子有 2 种不同的机理: 微生物的酶催化机理和非酶还原机理。

2.3.1 微生物的酶催化机理: 微生物体所产生的酶如细胞周质中的氢化酶起催化作用, 作为电子传递体将氢气、甲酸盐等还原性物质的电子传递给金属离子, 使之被还原。生物酶催化还原的位点可以在细胞周质中、细胞外表面和细胞体外。不同微生物参与金属离子的催化还原过程的酶也不同^[34]。

金属离子酶催化生物还原方面的研究较多, 如 Hg(II)的酶催化还原^[35]和脱硫弧菌对 U(VI)和 Pd(II)等金属离子还原作用的研究^[36-37]。但对银离子的微生物酶催化还原的研究却很少。Klaus 等将施氏假单胞菌 AG259 用含琼脂、高浓度 AgNO₃ 的培养基在 30℃避光培养 48h, 发现在细胞壁和细胞膜之间或细胞壁上沉积着许多液泡状小颗粒, 颗粒大小从几十到几百纳米不等。研究表明这些颗粒大多数是银的单质晶体。施氏假单胞菌 AG259 的抗银机制至今未有很好的解释, 但其他一些对抗银细菌的研究发现, 细胞能通过特殊的离子排出泵系统保护细胞质不受毒害, 同时细胞周质蛋白能特定地把银结合在细胞表面, 也就是说细胞中某些蛋白质参与了银离子还原过程^[38]。

2.3.2 非酶还原机理: 微生物细胞表面的一些官能团能够与溶液中的金属离子发生氧化还原反应, 反应过程主要通过细胞表面有机官能团的物理化学作用, 而不依赖于微生物的生物活性。金属离子被还原为零价原子后, 易团聚形成具有很大大表面能的小颗粒。细胞表面和这种小颗粒的强相互作用, 阻止了其迁移, 从而降低了团聚作用。目前, 文献报道的能以非酶方式还原银离子的菌种主要有 D01 和 A09 等。

1999 年傅锦坤等用由金矿区环境样品中分离筛选出的巨大芽孢杆菌 D01 干菌粉与 Au、Pt、Pd 和 Ag 等贵金属离子作用, 发现其具有还原 Ag⁺的能力^[39]。林种玉等认为, D01 细胞表面羟基化合物在酸性环境中大量电离, 形成带负电荷的表面。由于静电作用以及细胞壁酰胺基及羧基的络合作用, Ag⁺被吸附在带负电荷的细胞表面。D01 细胞壁的网状结构及其表面的多孔性也有利于这些活性基团对 Ag⁺的吸附。同时, D01 细胞壁肽聚糖层的多糖化合物在低 pH 值下部分水解成单糖。单糖的醛基或酮基都具有还原性, 能在细胞表面发生氧化还原反应将 Ag⁺还原为黑色 Ag⁰单质颗粒, 这些颗粒通过与细胞表面有机官能团的作用被吸附在细胞壁表面^[40]。

乳酸杆菌 A09 也具有还原溶液中 Ag⁺的能力。A09 干菌粉与硝酸银水溶液作用, 在菌体表面出

现银单质形成的多晶。傅锦坤等认为在酸性介质中, A09 表面肽链中氨基酸分子内或分子间形成的羧酸铵盐能够与 Ag^+ 络合。 Ag^+ 也能和 A09 细胞肽链的酰胺键中的羰基通过 $\text{C}=\text{O}\cdots\text{Ag}$ 键发生键合, 从而固定在细胞表面。同时, A09 表面具有还原性的半胱氨酸转化为胱氨酸, 释出 H^+ 和电子, 并通过电子转移系统, 将电子授予 Ag^+ , 使其还原为 Ag^0 。A09 表面肽链中的还原性功能基团的氨基酸和传递电子系统构成了 A09 电子给予体- Ag^+ 电子受体体系, 从而使 A09 具有还原 Ag^+ 的能力^[41]。

现有的研究结果表明金属离子的生物非酶还原是细胞壁上的某些含氧基团如羰基、羟基等, 而不是细胞内部的生物酶导致了金属离子还原过程的发生。活性碳纤维和糖球上的羟基能还原金属离子的事实证实了这些基团能够在一定条件下还原金属离子。Naik 等人进一步用噬菌体培养得到含有能还原银离子的活性基团的肽链, 这些银结合肽确实富含脯氨酸和具有羟基的氨基酸。这也证明了微生物体细胞结构上的羟基能在一定条件下将金属离子还原^[42]。因此, 了解微生物体上的羰基、羟基等含氧官能团与金属离子的作用机理将是人们最终深入了解生物非酶还原机理的关键。

与物理、化学方法相比, 微生物还原法制备纳米银颗粒有很多优点。微生物原料来源广, 价廉易得, 生物还原反应条件温和, 反应过程加入的化学试剂和产生的有毒副产物少, 而且产物纳米颗粒附着在菌体上不易团聚。目前主要的困难在于寻找新的具有较强酶还原或非酶还原银离子能力的菌种, 同时也要解决引入微生物菌体导致的纳米银产品的纯度问题。

3 展望

随着科技的进步, 未来的纳米银生产技术将向低成本、低消耗、低污染的方向发展。在物理、化学制备方法相对已经较为成熟的情况下, 具有独特的技术和成本优势的生物还原法将可能成为未来纳米银生产技术的突破口, 寻找新的具有较强银还原能力的菌种并优化其还原条件将是这种新技术的主要发展方向。而这些都是有赖于对生物还原金属离子机理的深入了解。同时, 对于生物还原金属离子的机理研究对回收贵金属、处理有害金属废水也都有着积极的意义。

参考文献

- [1] 石川, 程谟杰, 曲振平等. 纳米银催化的甲烷选择还原 NO 反应研究[J]. 复旦学报(自然科学版), 2002, 41(3): 269-279.
- [2] 董维国, 陈岁元, 张继良. 微细银粉的制备与应用[J]. 材料与冶金学报, 2002, 1(3): 171-205.
- [3] 司民真, 武荣国, 李世荣. 纳米银的制备及有关光学性质简介[J]. 楚雄师专学报, 1999, 14(3): 4-8.
- [4] Nishimura K, Honbo H, Takeuchi S, *et al.* Design and performance of 10 Wh rechargeable lithium batteries[J]. Journal of Power Sources, 1997, 68(2): 436-439.
- [5] Franco H, Bossy J, Godfrin H. Properties of sintered silver powders and their application in heat exchangers at millikelvin temperatures[J]. Cryogenics, 1984, 24(9): 477.
- [6] 何发泉, 李勇军. 银粉的用途和制备[J]. 中国粉体技术, 2001, 7(3): 45-47.
- [7] 陈水挟, 罗颖, 许瑞梅等. 银型抗菌活性碳纤维的结构及其抗菌性能的研究[J]. 材料科学与工程, 2001, 19(4): 66-79.
- [8] 姜会庆, 汪军, 胡心宝等. 纳米银敷料在烧伤创面的应用[J]. 医学研究生学报, 2001, (5): 439.
- [9] 曹茂盛. 超微颗粒制备科学与技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1996. 20-26.
- [10] Xu J, Yin J S, Ma E. Nanocrystalline Ag formed by low-temperature high-energy mechanical attrition[J]. Nanostructured Materials, 1997, 8 (1): 91-100.
- [11] Chang H B, Sang H N, Seung M P. Formation of silver nanoparticles by laser ablation of a silver target in NaCl solution[J]. Applied Surface Science, 2002, 197-198: 628-634.
- [12] Fitz-Gerald J, Pennycook S, Gao H, *et al.* Synthesis and properties of nanofunctionalized particulate materials[J].

- Nanostructured Materials, 1999, 12: 1167-1171.
- [13] Arai N, Tsuji H, Motono M, *et al.* Formation of silver nanoparticles in thin oxide layer on Si by negative-ion implantation[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2003, 206: 629-633.
- [14] Chen W, Zhang J. Ag nanoparticles hosted in monolithic mesoporous silica by thermal decomposition method[J]. Scripta Materialia, 2003, 49: 321-325.
- [15] 黄磊, 凌国平, 酃剑. 纳米 Ag-Al₂O₃ 复合粉末的制备[J]. 浙江大学学报(工学版), 2003, 37(1): 65-69.
- [16] 曾戎, 岳中仁, 曾汉民. 活性炭纤维对贵金属的吸附[J]. 材料研究学报, 1998, 12(2): 203-206.
- [17] 陈水挾, 黄镇洲, 梁瑾等. 银在活性炭纤维上的吸附及分布[J]. 新型炭材料, 2002, 17(3): 6-10.
- [18] 符若文. 活性炭纤维的氧化还原特性及其应用前景[J]. 新型炭材料, 1998, 13(4): 1-12.
- [19] 赵斌, 马海燕, 张宗涛等. 银超细粉末的制备[J]. 华东理工大学学报, 1996, 22(2): 221-226.
- [20] Tan Y, Li Y, Zhu D. Preparation of silver nanocrystals in the presence of aniline[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 258: 244-251.
- [21] Sondi I, Goia Dan V, Matijevic E. Preparation of highly concentrated stable dispersions of uniform silver nanoparticles[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 260: 75-81.
- [22] Sun L, Zhang Z, Dang H. A novel method for preparation of silver nanoparticles[J]. Materials Letters, 2003, 57: 3874-3879.
- [23] Qi L, Gao Y, Ma J. Synthesis of ribbons of silver nanoparticles in lamellar liquid crystals[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, 157: 285-294.
- [24] Esumi K, Hosoya T, Suzuki A. Formation of gold and silver nanoparticles in aqueous solution of sugar-persubstituted poly(amidoamine) dendrimers[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 226: 346-352.
- [25] 陈祖耀, 朱英杰, 陈敏等. γ -射线辐照制备金属和金属氧化物纳米级超细粉[J]. 化学通报, 1996, (1): 44-45.
- [26] Zhu Y J, Qian Y T, Zhang M W, *et al.* Preparation of nanocrystalline silver powders by γ -ray radiation combined with hydrothermal treatment[J]. Materials Letters, 1993, 17: 314-318.
- [27] Zhou Y, Yu S H, Wang C Y, *et al.* A novel ultraviolet irradiation photoreduction technique for the preparation of single-crystal Ag nanorods and Ag dendrites[J]. Advanced Materials, 1999, 11(10): 850-852.
- [28] Li H X, Lin M Z, Hou J G. Electrophoretic deposition of ligand-stabilized silver nanoparticles synthesized by the process of photochemical reduction[J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 212: 222-226.
- [29] 廖学红, 李鑫. 电化学制备纳米银[J]. 黄冈师范学院学报, 2001, 21(5): 58-59.
- [30] 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, 12(21): 1837-1839.
- [31] Rong M, Zhang M, Liu H. Synthesis of silver nanoparticles and their self-organization behavior in epoxy resin[J]. Polymer, 1999, 40: 6169-6178.
- [32] Kameo A, Yoshimura T, Esumi K. Preparation of noble metal nanoparticles in supercritical carbon dioxide[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2003, 215: 181-189.
- [33] Chang J Y, Chang J J, Lo B, *et al.* Silver nanoparticles spontaneously organize into nanowires and nanobanners in supercritical water[J]. Chemical Physics Letters, 2003, 379: 261-267.
- [34] Lloyd J R. Microbial reduction of metals and radionuclides[J]. FEMS Microbiology Reviews, 2003, 27(2-3): 411-425.
- [35] Barkay T, Miller S M, Summers A O. Bacterial mercury resistance from atoms to ecosystems[J]. FEMS Microbiology Reviews, 2003, 27: 355-384.
- [36] Payne R B, Gentry D M, Rapp-Giles B J, *et al.* Uranium reduction by *Desulfovibrio desulfuricans* strain G20 and a cytochrome c3 mutant[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2002, 68(6): 3129-3132.

(下转 71 页)

- [10] Spengler H. Dispersionshärtung von silber durch innere oxidation[J]. Metall., 1964, 18(7): 727-731.
- [11] Spengler H. Dispersionsgehärtete silberlegierungen- neue werkstoffe für electriche kontakte[J]. Metall., 1967, 21 (7): 728-731.
- [12] Whal H P, Wassermann G. Anomalien der eigenschaften dünner drähte aus eisen-silber-legierungen[J]. Z.Metallkd., 1970, 61(5): 326-339.
- [13] Stöckel D. Faserverbundwerkstoffe auf silberbasis[J]. Metall., 1972, 26(7): 683-692.
- [14] Schreiner H. Powder metallurgy production of AgMeO shaped contact pieces of internally oxidized alloy powder for switchgear in powder engineering[J]. Powder Metallurgy International, 1980, 12(1): 16-21.
- [15] Darling A S, Selman G L, Bourne A A. Dispersion strengthened platinum [J]. Platinum Metals Rev.,1968,12(1):1.
- [16] Selman G L, Day J G, Bourne A A. Dispersion strengthened platinum [J]. Platinum Metals Rev., 1974. 18(2): 46-57.
- [17] Selman G L, Bourne A A. Dispersion strengthened rhodium-platinum [J]. Platinum Metals Rev., 1976, 20(3): 86-90.
- [18] Szulczyk A, Böhm W, Clasing M. Schafteigenschaften einiger pulvermetallurgisch hergestellter Ag-metalloxidkontaktwerkstoffe[J]. Metall., 1982, 36(7): 740-742.
- [19] Böhm W, Behrens N, Clasing M. Pulvermetallurgisch hergestellte kontaktwerkstoffe für die energietechnik auf der basis Ag/SnO₂[J]. Metall., 1981, 35(7): 539-543.
- [20] Stöckel D. Verbundwerkstoffe[J]. Metall., 1986, 40(5): 456-462.
- [21] 沃丁柱. 复合材料大全[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [22] 曾汉民. 高技术新材料要览[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1993.
- [23] 师昌绪. 材料大辞典[M]. 北京: 化学工业出版社, 1993.
- [24] Warg J J, Matt R E. Infiltration of tungsten using silver, mater. sci. technology for advanced application[A]. Vol.2.552.Technical Papers Presented at 1964 Golden Gate Metals Conference[C]. San Francisco, California: American Society of Metals, 1964.
- [25] 宁远涛, 赵怀志. 银纳米材料[J]. 贵金属, 2003, 24(3): 54-60.
- [26] 宁远涛. 金属与陶瓷的固态反应结合[J]. 贵金属, 1988, 9(1): 57-60.
- [27] 胡昌义, 李靖华, 高逸群等. CVD 在钛涂层与薄膜制备中的应用[J]. 贵金属, 2002, 23(1): 53-56.
- [28] Allen R V, Bailey F P, Borbidge W E. Solid state bonding of ceramics with platinum foil[J]. Platinum Metals Rev., 25(4): 152.

(上接第 56 页)

- [37] Yong P, Rowson N A, Farr J P G, *et al.* Bioreduction and biocrystallization of palladium by desulfovibrio desulfuricans NCIMB 8307[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2002, 80(4): 369-379.
- [38] Klaus T, Joerger R, Olsson E, *et al.* Silver-based crystalline nanoparticles, microbially fabricated[J]. Applied Physical Science, 1999, 96(24): 13611-13614.
- [39] 傅锦坤, 张伟德, 刘月英等. 细菌吸附还原贵金属离子特性及表征[J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(9): 1452-1454.
- [40] 林种玉, 傅锦坤, 吴剑鸣等. 贵金属离子非酶法生物还原机理初探[J]. 物理化学学报, 2001, 17(5): 477-480.
- [41] 傅锦坤, 刘月英, 汤丁亮等. 乳酸杆菌 A09 吸附还原 Ag(I)的谱学表征[J]. 物理化学学报, 2000, 16(9): 779-782.
- [42] Naik R R, Stringer S J, Agarwal G, *et al.* Biomimetic synthesis and patterning of silver nanoparticles[J]. Nature Materials, 2002, 1(3): 169-172.