中国科学: 化学 2012 年 第 42 卷 第 11 期: 1505 ~ 1512
SCIENTIA SINICA Chimica www.scichina.com chem.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

评 述 纳米结构生长机理专刊

以单晶银纳米方块为液相外延生长晶种的纳米晶形貌可控合成方法

曾杰[①], 夏晓虎[②], 张强[③], 王燚[②], 夏幼南[②*]

① 合肥微尺度物质科学国家实验室; 中国科学技术大学, 合肥 230026
② 佐治亚理工学院生物医学工程系, 亚特兰大 30332, 美国
③ 华东师范大学生命科学学院, 上海 200062
*通讯作者: E-mail: younan.xia@bme.gatech.edu

收稿日期: 2012-03-08; 接受日期: 2012-03-27; 网络版发表日期: 2012-07-03
doi: 10.1360/032012-128

摘要 本文简要综述了以单晶银纳米方块做为可控外延生长的晶种来合成各种银纳米晶的相关工作. 通过改变银前驱体和晶种颗粒的比例、表面包裹分子及其用量、还原剂浓度、添加欠电位金属阳离子等手段, 我们成功地控制了银纳米晶的外延生长方向和裸露晶面, 并合成出一系列尺寸、形貌可控的银纳米晶, 包括立方体、立方八面体、八面体、八足体、二十四面体、凹面立方八面体和凹面八面体等. 除了对合成方法和过程的介绍, 本文还简要讨论了每种纳米结构的形成机制.

关键词
银
纳米晶
晶种介导生长
多面体

1 引言

贵金属纳米材料随着其尺寸、形貌和表面结构的改变, 表现出与体材料截然不同的光、电及催化等性质[1~9], 使其在医学治疗[10~13]、生物成像[14~17]、化学传感[18~20]、光学器件[21~23]、高效催化[24~29]等领域有着良好的应用前景. 其中, 银纳米材料由于其独特的表面等离子共振特性及优越的表面增强拉曼活性在近些年更是被广泛而深入地研究. 迄今为止, 已经有大量文献报道了形貌可控的银纳米晶, 包括各种简单形貌(如球形、立方体、八面体、棒状、条状、及片状等)[30~38]以及复杂形貌(如双金字塔形、十面体、二十四面体、不对称切角八面体、及多足结构等)[39~41]. 在这些研究中, 制备体系多选用乙二醇相或水相, 制备方法包括一步合成法(one-pot synthesis)、晶种介导生长法(seed-mediated growth)及刻蚀法(eching)等.

在众多的合成方法中, 液相晶种介导生长法不失为最简单、最有效的方法之一, 在制备多种银(或其他贵金属)纳米晶及尺寸、结构和形貌的调控过程中发挥了至关重要的作用. 简而言之, 液相晶种介导生长法就是在同时含有待还原金属离子前驱体和弱还原剂的生长液中引入金属团簇, 或者已经具有特定形貌的纳米晶做为晶种, 亦即成核中心, 诱导纳米结构外延生长的方法. 在具体实施过程中, 可以先行混合金属离子前驱体和弱还原剂, 再将晶种溶液加入其中; 也可以将晶种溶液和金属离子前驱体混合在先, 加入弱还原剂在后. 晶种溶液中的金属团簇或纳米晶通常具有自催化性质, 可以有效地加速金属离子前驱体被还原和在晶种颗粒上生长的过程, 同时也能抑制同相成核. 跟传统的一步合成法相比, 这个方法的优越性主要体现在将成核阶段和生长阶段区分开, 可以更加有效地针对生长阶段的各种影响因素进行系统性地研究和筛选, 以得到特定尺寸和形貌的纳米晶. 晶种介导生长法起源于 2001~2002 年,

由两个研究组同时提出了相关概念并分别应用在金和银的一维(1D)材料合成体系. Murphy 研究小组首次借助金纳米晶的晶种合成出金的纳米棒和纳米线[42]; 同期, 本研究小组借助铂纳米晶的晶种合成出银的纳米线[43]. 随后几年, 该方法被多个研究小组广泛应用到包括金、银、铂、钯、铑、铜在内的多种金属纳米晶的可控合成中[32, 35~39, 44~50], 极大丰富了金属纳米晶体系.

本文以单晶银纳米方块作为晶种为例, 综述本研究小组近年来在借助液相晶种介导生长法可控合成银纳米结构过程中的调控原理和控制思路, 并对相关形貌的银纳米晶的形成机理进行研究和探讨.

2 单晶银纳米方块的可控外延生长

我们以 30~40 nm 大小的单晶银纳米方块做为晶种, 借助液相晶种介导生长法, 得到了多种尺寸和形貌的银纳米晶. 如图 1 所示, 晶种颗粒主要沿着两个晶体方向外延生长, 即<111>和/或<100>方向. 若沿着<111>方向完全生长(full development), 单晶银纳米方块在生长过程中将维持方块形状, 并逐渐长大, 得到一系列尺寸可控的银纳米方块; 若沿着<100>方向完全生长, 单晶银纳米方块则将逐渐转变为切角立方体、立方八面体、切角八面体和最终完整的八面体. 若沿着<111>方向部分生长(partial development), 单晶银纳米方块将逐渐转变为凹面的多面体, 包括凹面立方体、八足体和二十四面体; 若沿着<100>方向部分生长, 单晶银纳米方块则将逐渐转变为凹面立方八面体和凹面八面体. 银纳米晶在生长过程的形貌演变, 都伴随着尺寸的增加. 在实验中, 我们普遍采用硝酸银做为银的前驱体, 乙二醇或抗坏血酸做为还原剂, 聚乙烯吡咯烷酮或者柠檬酸三钠做为表面包裹分子, 并根据反应温度要求选择醇相或者水相体系. 以下将以不同反应体系和生长环境来阐述如何调控单晶银纳米方块的外延生长方向及如何得到各种形状的银纳米晶.

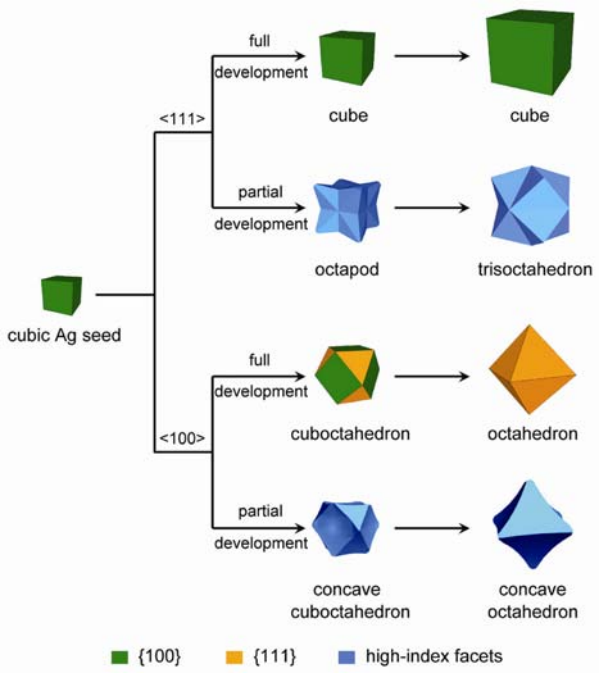


图 1 以银纳米方块为晶种液相外延生长多种银纳米结构的示意图

2.1 控制合成不同尺寸的银纳米方块

在乙二醇相体系中, 我们以 30 nm 的单晶银纳米方块做为晶种, 借助液相外延生长法得到了 30~200 nm 尺寸可控的银纳米方块[35]. 实验中, 预先将乙二醇、足够多的聚乙烯吡咯烷酮和少量银纳米方块放入反应瓶中, 并将反应瓶置于 150 ℃的油浴中充分搅拌, 接着加入溶有硝酸银的乙二醇溶液, 3 h 后用冰浴淬灭反应, 经离心、洗涤得到产物. 在这个体系中, 乙二醇即为溶剂也为还原剂, 在 150 ℃的高温下, 硝酸银逐渐被乙二醇还原并在银纳米方块的晶种上外延生长, 得到更大尺寸的银纳米方块. 此实验的关键之一是选用硝酸银做为银的前驱体. 我们发现, 乙二醇在还原硝酸银的过程中会产生少量硝酸, 而硝酸可以把银纳米晶生长过程中产生的孪晶颗粒氧化并刻蚀掉, 只留下正在长大的银纳米方块. 这种氧化刻蚀机理对单晶银纳米晶的可控外延生长尤其重要, 它可以避免同相成核, 又可以消除单晶晶种向孪晶方向的生长. 这一机理可以通过换用其他的银前驱体得到验证, 例如我们换用三氟乙酸银做为前驱体, 因其在被还原的过程中所产生的三氟乙酸的氧化刻蚀能力相对较弱, 使得反应产物中除了长大的银纳米方块外, 还存在大量的未被刻蚀掉的孪晶纳米颗粒. 同样, 如果我们在用三氟乙酸银做前驱体的体系中特地加入少量盐酸, 也可以有效地避免这些孪晶颗粒的生成, 这是因为盐酸和溶解在溶剂中的氧气形成了协同刻蚀对, 进而起到了跟硝酸类似的刻蚀效果.

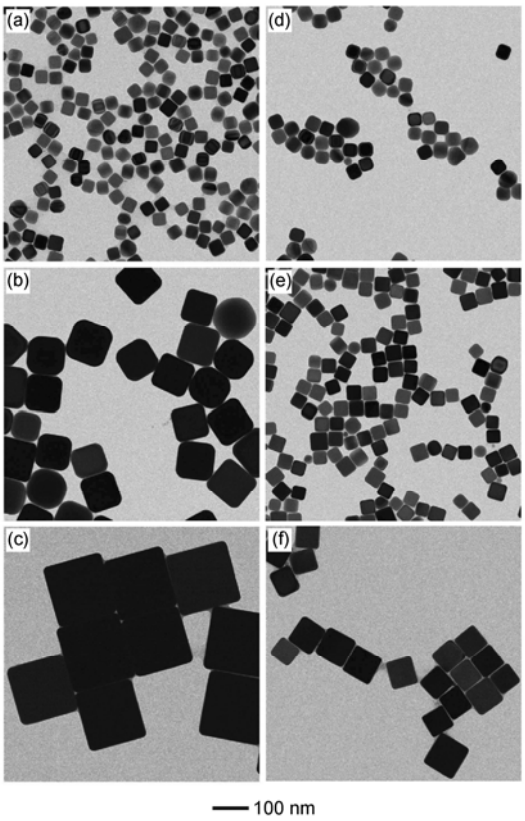


图 2　晶种介导生长法制备尺寸可控的银纳米方块[35]. (a~c)在含有 50 μL 的晶种溶液的反应体系中, 分别加入 10、75、200 μL 的硝酸银的乙二醇溶液(282 mmol/L)做为生长液, 在 150 ℃下反应 3 h 后所得到的产物. (d~f)分别在含有 300、100、20 μL 的晶种溶液的反应体系中, 加入 50 μL 硝酸银的乙二醇溶液(282 mmol/L)做为生长液, 在 150 ℃下反应 3 h 后所得到的产物. 版权所有: 2010 American Chemical Society

在外延生长银纳米方块的过程中, 可以通过 3 种方法来控制其尺寸. 首先, 可以选择在不同时间淬灭反应, 得到一定范围内可控的银纳米方块. 但这种方法所得到的控制范围有限, 而且有一定缺陷, 主要体现在反应超过 3 h 后纳米晶的熟化机制表现突出, 造成银纳米方块的角部变园, 尺寸分布增大. 其次, 可以通过改变加入的硝酸银前驱体的摩尔量来控制最终产物的尺寸, 如图 2(a~c)所示, 当分别加入 10、75、200 μL 的溶有 282 mmol/L 硝酸银的乙二醇溶液时, 我们得到了平均边长分别为 36、99、172 nm 的银纳米方块. 最后, 也可以通过引入不同量的晶种来控制产物的尺寸. 简单的规律是: 晶种越多, 所得银纳米方块的尺寸越小; 晶种越少, 其尺寸越大. 如图 2(d~f)所示, 若保持加入相同体积(50 μL)的硝酸银的乙二醇溶液, 当分别引入 300、100、20 μL 的晶种溶液时, 我们得到了平均边长分别为 38、45、76 nm 的银纳米方块.

2.2　控制合成银立方八面体和八面体

理论研究表明, 在没有表面包裹分子存在的情况下, 银的晶面自由能存在如下顺序: $\gamma_{\{111\}} < \gamma_{\{100\}} < \gamma_{\{110\}}$[51]. 在上述讨论的体系中, 银纳米方块的晶种在外延生长时之所以能够保持住其方块形状, 是因为体系中存在大量的聚乙烯吡咯烷酮, 这种表面包裹分子能选择性地吸附在银的{100}晶面, 进而有效地降低其晶面自由能, 致使$\gamma_{\{100\}} < \gamma_{\{111\}}$. 因此, 能量最低原则决定了反应中间和最终产物始终为被{100}晶面围绕的立方块. 然而, 如果降低表面包裹分子即聚乙烯吡咯烷酮的用量, 随着银纳米晶在生长过程中尺寸的增加以及因此造成的对表面包裹分子需求量的增加, 将有机会出现$\gamma_{\{111\}} \approx \gamma_{\{100\}}$乃至$\gamma_{\{111\}} < \gamma_{\{100\}}$的情况. 当$\gamma_{\{111\}} \approx \gamma_{\{100\}}$时, 银纳米方块将开始出现切角现象, {111}晶面开始在角部出现. 随着生长的继续, 晶体表面积越来越大, 体系中有限的表面包裹分子在银纳米晶表面的配位密度逐渐降低, 造成$\gamma_{\{111\}} < \gamma_{\{100\}}$. 这种情况下, 反应产物将从完全被{100}晶面围绕的立方块, 逐渐过渡到完全被{111}晶面围绕的八面体, 银纳米晶也会因此经历一系列的过渡态, 包裹切角立方体、立方八面体和切角八面体.

基于这个原理, 不仅可以合成出一系列的多面体银纳米晶(图 3), 还可以定量计算出聚乙烯吡咯烷酮在银纳米晶表面造成{111}和{100}晶面能顺序反转的临界包裹密度(ϕ_c)[49]. 实验中, 我们以 40 nm 的银纳米方块做为晶种, 乙二醇做为溶剂和还原剂, 设定反应温度为 140 ℃, 通过引入不同摩尔浓度的聚乙烯吡咯烷酮分子, 可观测不同阶段的生长产物. 我们发现, 当聚乙烯吡咯烷酮的初始浓度较高(如 1.0 mM)时, 40 nm 的银纳米方块在生长到 120 nm 时才开始出现切角现象, 如图 3(a~c)所示. 然而, 当聚乙烯吡咯烷酮的初始浓度降到某个临界点(0.1 mmol/L)时, 反应初期即开始出现切角现象, 随着反应的进行, 银纳米方块的晶种在 20 min 内便生长成边长约为 75 nm 的完整八面体, 如图 3(d~f)所示. 根据筛选出来的聚乙烯吡咯烷酮临界浓度点, 并结合其单体所占面积(0.21 nm^2), 可以计算出其造成银的{111}和{100}晶面能顺序反转的ϕ_c 值. 我们发现, 相对于晶种颗粒的

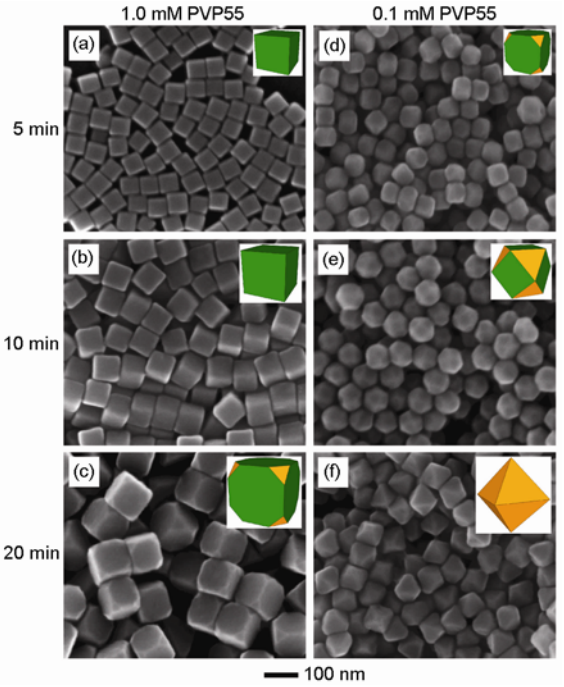


图 3 以 40 nm 的银纳米方块为晶种液相外延生长多种多面体银纳米晶[49]. (a~c)在聚乙烯吡咯烷酮的初始浓度为 1.0 mmol/L 的情况下银纳米晶的生长过程. (d~f) 在聚乙烯吡咯烷酮的初始浓度为 0.1 mmol/L 的情况下银纳米晶的生长过程. 插图为相应产物的形貌示意图. 版权所有: 2012 American Chemical Society

尺寸或者边长, ϕ_c 值更加依赖于聚乙烯吡咯烷酮的分子量: 对于 40 nm 的银纳米方块晶种, 分子量为 55000 和 10000 g/mol 的聚乙烯吡咯烷酮的 ϕ_c 值分别为 140 和 30 重复单元/nm^2; 而对于 100 nm 的银纳米方块晶种, 其 ϕ_c 值分别为 100 和 20 重复单元/nm^2. 这一系列数值对可控合成具有特定晶面比例的多面体银纳米晶有着重要的指导意义.

2.3 表面包裹分子对生长方向的诱导

特殊的表面包裹分子对某些特定晶面存在选择性, 其吸附在晶体表面后能有效地降低该晶面的自由能, 进而降低甚至抑制在该方向的外延生长速度, 达到对产物形貌控制的目的. 如上所述, 聚乙烯吡咯烷酮对银纳米晶的{100}晶面存在特定的选择性[52], 在晶种液相外延生长过程中有助于促进银纳米方块的形成. 类似地, 我们还发现另一种水溶性表面包裹分子, 柠檬酸三钠对银的{111}晶面存在更为强烈的选择性[53]. 在一定量柠檬酸三钠存在的情况下, 单晶

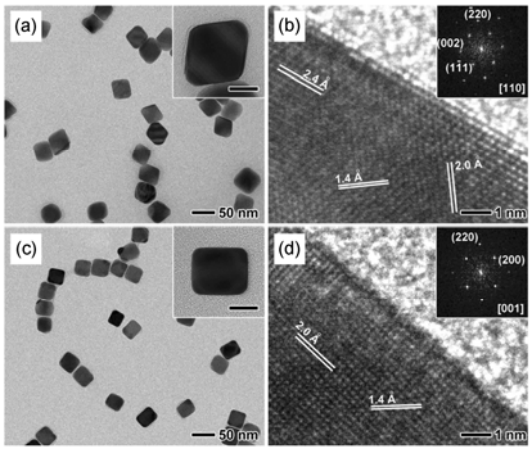


图 4 表面包裹分子对外延生长银纳米结构的筛选作用[37]. (a, b)在柠檬酸三钠为表面包裹分子的体系中可控合成银八面体. (c, d) 在聚乙烯吡咯烷酮为表面包裹分子的体系中可控合成银立方体. (a)和(c)图为透射电镜照片, (b)和(d)图为相应的单个颗粒的高分辨透射电镜照片, 其插图为该颗粒的选区电子衍射图像. 版权所有: 2010 American Chemical Society

银纳米晶沿着{111}方向的生长会完全被抑制, 从而得到晶种颗粒的外切八面体[37].

在这组实验中, 我们选取了更为简单的水相体系, 并在室温下完成. 我们采用平均尺寸为 30 nm 的银纳米方块或纳米球做为晶种, 硝酸银为银的前驱体, 抗坏血酸为还原剂, 并选用柠檬酸三钠或者聚乙烯吡咯烷酮为表面包裹分子对银纳米晶的外延生长进行调控. 如图 4(a, b)所示, 当选用柠檬酸三钠做为表面包裹分子时, 我们得到了平均边长约为 40 nm 的银八面体, 这也是迄今为止文献中所报道的最小尺寸的银八面体. 细致分析后我们发现, 这种银八面体实为 30 nm 银纳米球晶种的外切结构. 可见, 在这种情况下, 晶种颗粒沿着{111}方向的外延生长已经被完全抑制. 如果我们保持其他所有实验条件不变, 仅仅将柠檬酸三钠更换成聚乙烯吡咯烷酮, 我们则得到了银纳米方块(约占 25%比例)和轻度拉长型纳米方块即纳米条(约占 75%比例)的混合体, 如图 4(c, d)所示. 值得一提的是, 不管是纳米方块还是纳米条, 其表面裸露晶面均为{100}面. 这组实验为表面包裹分子对晶面的选择性提供了直接的证据, 在另一项针对银纳米盘的外延生长研究中, 我们也发现了类似的规律[36]. 但包裹分子为何以及如何选择特定的晶面, 尚需进一步研究. 我们猜测, 针对特定的晶面, 这种选择性跟包裹分子的对称性和尺寸均有关系.

2.4　制备凹面银纳米结构

借助晶种介导生长策略, 并结合对反应动力学的控制, 我们首次合成出一系列的银的凹面纳米晶[39]. 我们依旧选取较为简单的水相合成体系, 并选用 40 nm 的银纳米方块做为晶种、硝酸银做为银的前驱体、抗坏血酸做为还原剂, 在室温下完成所有实验. 因为没有引入聚乙烯吡咯烷酮等表面包裹分子, 如前所述, 晶种将倾向于沿着<100>方向外延生长. 我们发现, 还原剂抗坏血酸的浓度对反应产物有很大影响. 当其浓度较低时(0.05 mmol/L), 我们只能得到平整表面的银八面体结构, 其表面为低能晶面{111}面; 然而, 当其浓度较高时(2.0 mmol/L), 晶种沿着<100>方向的生长被加速, 并逐渐形成{111}晶面凹陷的不完全生长产物, 如图 5 所示. 在生长初期, 银主要沉积在{100}晶面形成切角的立方体(图 5(a)); 随着硝酸银的不断加入和因此造成的银的快速沉积, 逐渐形成了边角向外延伸的立方八面体(图 5(b))和切角八面体(图 5(c)). 最后, 我们得到了平均边长为 80 nm、且表面凹陷的银八面体, 其产率高达 95%. 基于透射电镜的研究表明, 该凹面的曲率半径为 130 nm.

在另一组平行的实验中, 我们通过引入硝酸铜来控制银纳米晶的外延生长方向, 产物如图 6 所示. 在生长初期, 银主要沉积在纳米方块的角部并造成角部隆起(图 6(a)); 随着前驱体硝酸银的不断加入和

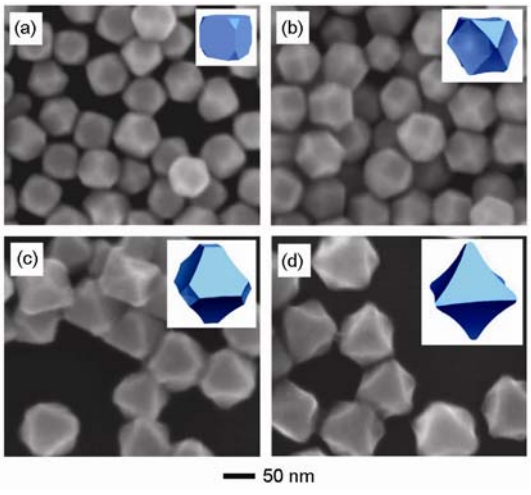


图 5　40 nm 银纳米方块沿着<100>方向不完全生长过程[39]. (a~d)分别加入 0.8、2.0、4.0 和 5.0 mL 浓度为 0.2 mmol/L 的硝酸银前驱体溶液所得到的产物. 插图为相应产物的形貌示意图. 版权所有: 2011 Wiley

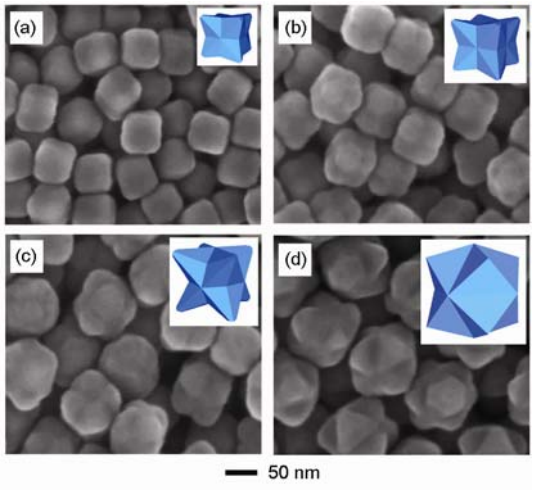


图 6　40 nm 银纳米方块沿着<111>方向不完全生长过程[39]. (a~d)分别加入 1.5、3.5、6.5 和 10 mL 浓度为 0.2 mmol/L 的硝酸银前驱体溶液所得到的产物. 插图为相应产物的形貌示意图. 版权所有: 2011 Wiley

因此造成的银在<111>方向的生长, 逐渐形成了八足体纳米结构(图 6(b, c)); 最后, 八足体继续演变成二十四面体(图 6(d)), 其平均尺寸约为 100 nm, 纯度接近 100%. 基于高分辨透射电镜的研究表明, 该二十四面体的表面为高指数晶面{221}面. 硝酸铜控制银纳米晶外延生长的机理尚不清楚, 可能跟铜离子造成的“欠电位沉积”有关[54]. 在对比实验中我们发现, 如果将硝酸铜等量更换为氯化铜或者硫酸铜, 均可以得到类似产物, 这也间接支持“欠电位沉积”的机理.

3　展望

银纳米晶因其具有大范围可调的表面等离子共振光学性质及优越的表面增强拉曼活性而在光学成像、生物检测、化学传感等领域有着广泛并重要的应用前景. 可控合成特定形貌的银纳米晶, 并有效地的调控其尺寸至关重要, 这也是搭建基于银纳米晶光学器件的基础. 在近期的工作中, 我们发展了一套卓有成效的晶种液相外延生长法, 用以合成多种形貌的银纳米晶, 包括低指数晶面围绕的柏拉图多面体和高指数晶面围绕的特殊几何体. 该方法既适用于高温的乙二醇体系, 也适用于常温的水相体系. 在实验中, 我们可以便捷地通过控制特定实验参数, 例如银前驱体或晶种的用量、反应时间、表面包裹分子及其浓度、还原剂浓度、外加离子等, 来有效地调控银

纳米晶的尺寸、生长方向和裸露晶面. 这些结果无疑将为银纳米晶的可控合成与性能研究开辟更为广阔的道路, 提供一些可供借鉴的经验.

然而, 在晶种介导生长法控制合成银纳米结构的体系中, 尚存一些悬而未解的问题值得我们进一步探索: 首先, 我们缺乏对晶种颗粒的有效控制手段, 尤其是对其尺寸的控制, 大多数情况下得到的晶种颗粒都已经超过 10 nm, 这就为可控合成小尺寸银纳米晶造成了困难; 第二, 虽然表面包裹分子对特定晶面的选择性为我们开启了一扇通往严格控制纳米晶形貌的大门, 但目前我们所了解的这种包裹分子与晶面之间的配对关系相当有限, 因此, 针对包裹分子的筛选与理论模拟工作迫在眉睫; 第三, 考虑到银原子在纳米晶表面的迁移性, 针对某些表面能较高的特殊银纳米晶, 例如高指数晶面围绕的凹面八面体、八足体和二十四面体等, 其稳定性有待进一步研究和确认. 这些亟待解决的问题都将为我们下一步的研究工作指明方向.

致谢 本工作得到美国国家自然科学基金(DMR 0804088 和 1104614)和美国国家卫生研究院(NCI, R01 CA13852701)的资助, 特此感谢!

参考文献

1 Rycenga M, Cobley CM, Zeng J, Li W, Moran CH, Zhang Q, Qin D, Xia Y. Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications. *Chem Rev*, 2011, 111: 3669–3712
2 Jain PK, Huang X, El-Sayed IH, El-Sayed MA. Noble metals on the nanoscale: Optical and photothermal properties and some applications in imaging sensing biology and medicine. *Acc Chem Res*, 2008, 41: 1578–1586
3 Xia Y, Xiong Y, Lim B, Skrabalak SE. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: Simple chemistry meets complex physics? *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 60–103
4 Park J, Joo J, Kwon SG, Jang Y, Hyeon T. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystal. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 4630–4660
5 Millstone JE, Hurst SJ, Métraux GS, Cutler JI, Mirkin CA. Colloidal gold and silver triangular nanoprisms. *Small*, 2009, 5: 646–664
6 Tao AR, Habas S, Yang P. Shape control of colloidal metal nanocrystals. *Small*, 2008, 4: 310–325
7 Talapin DV, Lee JS, Kovalenko MV, Shevchenko EV. Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications. *Chem Rev*, 2010, 110: 389–458
8 Wang X, Zhuang J, Peng Q, Li Y. A general strategy for nanocrystal synthesis. *Nature*, 2005, 437: 121–124
9 Zeng J, Zhang Q, Chen J, Xia Y. A comparison study of the catalytic properties of Au-based nanocages nanoboxes and nanoparticles. *Nano Lett*, 2010, 10: 30–35
10 Seo WS, Lee JH, Sun XM, Suzuki Y, Mann D, Liu Z, Terashima M, Yang PC, McConnell MV, Nishimura DG, Dai HJ. FeCo/graphitic-shell nanocrystals as advanced magnetic-resonance-imaging and near-infrared agents. *Nat Mater*, 2006, 5: 971–976
11 Peng HI, Strohsahl CM, Leach KE, Krauss TD, Miller BL. Label-free DNA detection on nanostructured Ag surfaces. *ACS Nano*, 2009, 3: 2265–2273
12 Xia Y, Li W, Cobley CM, Chen J, Xia X, Zhang Q, Yang M, Cho EC, Brown PK. Gold nanocages: From synthesis to theranostic applications. *Acc Chem Res*, 2011, 44: 914–924
13 Kong T, Zeng J, Wang XP, Yang XY, Yang J, McQuarrie S, McEwan A, Roa W, Chen J, Xing JZ. Enhancement of radiation cytotoxicity in breast-cancer cells by localized attachment of gold nanoparticles. *Small*, 2008, 4: 1537–1543
14 Loo C, Lowery A, Halas N, West J, Drezek R. Immunotargeted nanoshells for integrated cancer imaging and therapy. *Nano Lett*, 2005, 5: 709–711
15 Huang X, Tang S, Mu X, Dai Y, Chen G, Zhou Z, Ruan F, Yang Z, Zheng N. Freestanding palladium nanosheets with plasmonic and catalytic properties. *Nat Nanotechnol*, 2011, 6: 28–32
16 Qian X. M, Peng XH, Ansari DO, Yin-Goen Q, Chen GZ, Shin DM, Yang L, Young AN, Wang MD, Nie SM. *In vivo* tumor targeting and spectroscopic detection with surface-enhanced Raman nanoparticle tags. *Nat Biotechnol*, 2008, 26: 83–90
17 Lal S, Clare SE, Halas NJ. Nanoshell-enabled photothermal cancer therapy: Impending clinical impact. *Acc Chem Res*, 2008, 41: 1842–1851
18 Rosi NL, Mirkin CA. Nanostructures in biodiagnostics. *Chem Rev*, 2005, 105: 1547–1562
19 Haes AJ, Haynes CL, McFarland AD, Schatz GC, Van Duyne RP, Zou S. Plasmonic materials for surface-enhanced sensing and spectroscopy. *MRS Bull*, 2005, 30: 368–375

20 Willets KA, Van Duyne RP. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing. *Annu Rev Phys Chem*, 2007, 58: 267–297

21 Zeng J, Roberts S, Xia Y. Nanocrystal-based time-temperature indicators. *Chem Eur J*, 2010, 16: 12559–12563

22 He J, Ichinose I, Kunitake T, Nakao A, Shiraishi Y, Toshima N. A simple and efficient approach to a printable silver conductor for printed electronics. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 11034–11040

23 Brittman S, Gao H, Garnett EC, Yang P. Absorption of light in a single-nanowire silicon solar cell decorated with an octahedral silver nanocrystal. *Nano Lett*, 2011, 11: 5189–5195

24 Tian N, Zhou Z, Sun S, Ding Y, Wang Z. Synthesis of tetrahexahedral platinum nanocrystals with high-index facets and high electro-oxidation activity. *Science*, 2007, 316: 732–735

25 Peng Z, Yang H. Designer platinum nanoparticles: Control of shape composition in alloy nanostructure and electrocatalytic property. *Nano Today*, 2009, 4: 143–164

26 Yu T, Zeng J, Lim B, Xia Y. Aqueous-phase synthesis of Pt/CeO_2 hybrid nanostructures and their catalytic properties. *Adv Mater*, 2010, 22: 5188–5192

27 Narayanan R, El-Sayed MA. Shape-dependent catalytic activity of platinum nanoparticles in colloidal solution. *Nano Lett*, 2004, 4: 1343–1348

28 Huang X, Tang S, Zhang H, Zhou Z, Zheng N. Controlled formation of concave tetrahedral/trigonal bipyramidal palladium nanocrystals. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 13916–13917

29 Joo SH, Park JY, Tsung CK, Yamada Y, Yang P, Somorjai GA. Thermally stable Pt/mesoporous silica core–shell nanocatalysts for high-temperature reactions. *Nat Mater*, 2009, 8: 126–131

30 Jin R, Cao Y, Mirkin CA, Kelly KL, Schatz GC, Zheng JG. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms. *Science*, 2001, 294: 1901–1903

31 Zeng J, Tao J, Su D, Zhu Y, Qin D, Xia Y. Selective sulfuration at the corner sites of a silver nanocrystal and its use in stabilization of the shape. *Nano Lett*, 2011, 11: 3010–3015

32 Jana NR, Gearheart L, Murphy CJ. Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio. *Chem Commun*, 2001, 617–618

33 Sun Y, Xia Y. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. *Science*, 2002, 298: 2176–2179

34 Tao AR, Sinsermsuksakul P, Yang P. Polyhedral silver nanocrystals with distinct scattering signatures. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 4597–4601

35 Zhang Q, Li W, Moran C, Zeng J, Chen J, Wen L. P, Xia Y. Seed-mediated synthesis of Ag nanocubes with controllable edge lengths in the range of 30-200 nm and comparison of their optical properties. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 11372–11378

36 Zeng J, Xia X, Rycenga M, Henneghan P, Li Q, Xia Y. Successive deposition of silver on silver nanoplates: Lateral versus vertical growth. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 244–249

37 Zeng J, Zheng Y, Rycenga M, Tao J, Li ZY, Zhang Q, Zhu Y, Xia Y. Controlling the shapes of silver nanocrystals with different capping agents. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 8552–8553

38 Zeng J, Tao J, Li W, Grant J, Wang P, Zhu Y, Xia Y. A mechanistic study on the formation of silver nanoplates in the presence of silver seeds and citric acid or citrate ions. *Chem Asian J*, 2011, 6: 376–379

39 Xia X, Zeng J, McDearmon B, Zheng Y, Li Q, Xia Y. Silver nanocrystals with concave surfaces and their optical and surface-enhanced Raman scattering properties. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 12542–12546

40 Zhang J, Li S, Wu J, Schatz GC, Mirkin CA. Plasmon-mediated synthesis of silver triangular bipyramids. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 7787–7791

41 Mulvihill MJ, Ling XY, Henzie J, Yang P. Anisotropic etching of silver nanoparticles for plasmonic structures capable of single-particle SERS. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 268–274

42 Jana NR, Gearheart L, Murphy CJ. Wet chemical synthesis of high aspect ratio cylindrical gold nanorods. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 4065–4067

43 Sun Y, Gates B, Mayers B, Xia Y. Crystalline silver nanowires by soft solution processing. *Nano Lett*, 2002, 2: 165–168

44 Ma Y, Zeng J, Li W, McKiernan M, Xie Z, Xia Y. Seed-mediated synthesis of truncated gold decahedrons with a AuCl/oleylamine complex as precursor. *Adv Mater*, 2010, 22: 1930–1934

45 Habas SE, Lee H, Radmilovic V, Somorjai GA, Yang P. Shaping binary metal nanocrystals through epitaxial seeded growth. *Nat Mater*, 2007, 6: 692–697

46 Zhang H, Li W, Jin M, Zeng J, Yu T, Yang D, Xia Y. Controlling the morphology of rhodium nanocrystals by manipulating the growth

kinetics with a syringe pump. *Nano Lett*, 2011, 11: 898–903
47 Fan FR, Liu DY, Wu Y, Duan S, Xie ZX, Jiang ZY, Tian ZQ. Epitaxial growth of heterogeneous metal nanocrystals: From gold nano-octahedra to palladium and silver nanocubes. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 6949–6951
48 Jin M, He G, Zhang H, Zeng J, Xie Z, Xia Y. Shape-controlled synthesis of copper nanocrystals in an aqueous solution with glucose as a reducing agent and hexadecylamine as a capping agent. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 10560–10564
49 Xia X, Zeng J, Oetjen LK, Li Q, Xia Y. Quantitative analysis of the role played by poly(vinylpyrrolidone) in seed-mediated growth of Ag nanocrystals. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 1793–1801
50 Zhang Q, Hu Y, Guo S, Goebl J, Yin Y. Seeded growth of uniform Ag nanoplates with high aspect ratio and widely tunable surface plasmon bands. *Nano Lett*, 2010, 10: 5037–5042
51 Wang ZL. Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 1153–1175
52 Al-Saidi WA, Feng H, Fichthorn KA. Adsorption of polyvinylpyrrolidone on Ag surfaces: insight into a structure-directing agent. *Nano Lett*, 2012, 12: 997–1001
53 Kilin DS, Prezhdo OV, Xia Y. Shape-controlled synthesis of silver nanoparticles: *Ab initio* study ofpreferential surface coordination with citric acid. *Chem Phys Lett*, 2008, 458: 113–116
54 Personick ML, Langille MR, Zhang J, Mirkin CA. Shape control of gold nanoparticles by silver underpotential deposition. *Nano Lett*, 2011, 11: 3394–3398

Controlling the evolution of cubic Ag seeds into nanocrystals with different morphologies

ZENG Jie[1], XIA XiaoHu[2], ZHANG Qiang[3], WANG Yi[2], XIA YouNan[2*]

1 Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale; University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China
2 Department of Biomedical Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332, USA
3 School of Life Science, East China Normal University, Shanghai 200062, China
*Corresponding author (email: younan.xia@bme.gatech.edu)

Abstract: This review focuses on seed-mediated growth of Ag nanocrystals with defferent morphologies by using Ag nanocubes as the seeds. We specifically discuss how the growth habit of Ag cubic seeds can be controlled to maneuver the shape evolution of Ag nanocrystals during a seed-mediated synthesis. By controlling the reaction parameters, such as the ratio of Ag precursor to the seed, the capping agent, the reductant, and the foreign ions, we have successfully prepared a series of Ag nanocrystals with controlled sizes and shapes. The products include cubes, cuboctahedrons, octahedrons, octapods, trisoctahedrons, concave cuboctahedrons, and concave octahedrons. In addition to the synthetic protocols, we also provides a brief account of the mechanism responsible for the formation of each type of Ag nanocrystals.

Keywords: silver, nanocrystals, seed-mediated growth, polyhedron