

文章编号:1674-2869(2017)03-0248-05

琼脂糖凝胶中树枝状银的生长研究

杨婉,王映桂,孙鹏,叶均章,吴江渝*

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

摘要:以琼脂糖凝胶作为模板、还原剂和稳定剂,通过溶胶-凝胶法制备琼脂糖/纳米银复合凝胶,对所得到的银纳米粒子进行了表征。在复合凝胶外侧使用铝箔破坏凝胶中银纳米粒子的平衡状态,实现银纳米粒子在凝胶中的聚集并生成三维树枝状结构,并对树枝状银进行了表征。结果表明,银纳米粒子为球形,粒径在20 nm左右,分散性好。以琼脂糖凝胶为模板生长的树枝状银形状完整,尺寸与复合凝胶的样品大小有关,可达厘米级。树枝状银的形貌可通过改变硝酸银浓度进行调控。树枝状银结构的形成是扩散限制凝聚的结果。

关键词:琼脂糖;银纳米粒子;树枝状银;复合凝胶;可控制备

中图分类号:O614.122 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2017.03.008

Controlled Growth of Silver Dendrites in Agarose Gel

YANG Wan, WANG Yinggui, SUN Peng, YE Junzhang, WU Jiangyu*

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: Agarose/nanosilver composite gel was prepared by sol-gel method using agarose gel as the template, the reducing agent and the stabilizer, and the obtained silver nanoparticles were characterized. Aluminum foil was used on the outsides of composite gel to alter the equilibrium state of the silver nanoparticles in the gel and to induce the aggregation of the silver nanoparticles and the formation of a three-dimensional silver dendritic structure. These silver dendrites were also characterized by optical microscopy and scanning electronic microscopy. The results show that the synthesized silver nanoparticles are spherical and homogeneous with a size of about 20 nm. The preparation process with agarose gel as template endows the silver dendrite an intact structure. The size of the silver dendrite, which depends on the dimension of the composite gel sample, can be up to several centimeters. The morphology of silver dendrites can be regulated by adjusting the concentration of the reagent silver nitrate. The formation of silver dendrites is supposed to follow the diffusion-limited aggregation mechanism.

Keywords: agarose; silver nanoparticles; silver dendrites; composite gel; controlled preparation

贵金属的形貌结构对其物理化学性质及应用领域有重要影响^[1-2]。现今,贵金属材料从微观结构上可以分为纳米球、纳米棒、纳米片、纳米管等^[3]。在形貌各异的结构中,树枝状结构具有独特的结构特点和物化性质。树枝状结构由一个长的主干

和许多分支组成,能提供大量活性原子,其典型的微米/纳米等级体系使之能够应用于表面增强拉曼散射(surface-enhanced Raman scattering, SERS)检测^[4-5]。其中,树枝状纳米银对脱氧核糖核酸(deoxyribonucleic acid, DNA)、核糖核酸

收稿日期:2017-02-16

基金项目:国家自然科学基金(51003081);武汉工程大学第七届研究生创新基金(CX2015004)

作者简介:杨婉,硕士研究生。E-mail:1098354116@qq.com

*通讯作者:吴江渝,博士,教授。E-mail:wujy@wit.edu.cn

引文格式:杨婉,王映桂,孙鹏,等.琼脂糖凝胶中树枝状银的生长研究[J].武汉工程大学学报,39(3):248-252.

YANG W, WANG Y G, SUN P, et al. Controlled growth of silver dendrites in agarose gel[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(3):248-252.

(ribonucleic acid, RNA)、叶酸等有着很好的拉曼增强效果,可作为超灵敏的表面拉曼增强光谱传感器探针使用^[6]。此外,纳米结构的树枝状银可用于催化剂^[7-8],含有树枝状银的复合水凝胶可构建用于水下监听的麦克风器件^[9]等。

树枝状银的制备方法有湿化学法^[4]、表面化学沉积法^[10]、外加磁场辅助法^[11]、模板法^[12-13]、浓度梯度法^[14]等。Song^[12]等以聚丙烯酸和聚乙烯吡咯烷酮为原料,以通过多层组装(layer-by-layer, LBL)方法组装得到的多层膜作为模板,以对苯二酚为还原剂,制备出了尺寸大于600 μm的二维树枝状银。Liu^[14]等通过梯度浓度改变从化学扩散和反应速率两方面实现了树枝状银的可控性生长。

琼脂糖是一种从生物中提炼的线性多糖聚合物,主要由1,3-β-D-半乳糖和1,4-α-L-3,6-脱水半乳糖组成,在水中一般加热到90℃左右完全溶解成无色透明溶液,温度下降到30℃~40℃时形成良好的半固体状凝胶^[15]。琼脂糖凝胶具有电中性、多孔性以及较好的化学稳定性,可作为制备纳米金属材料的模板和载体。

本文以琼脂糖为模板和还原剂,通过溶胶-凝胶法制备了含有银纳米粒子的琼脂糖/纳米银复合凝胶。通过在凝胶表面覆上铝箔,破坏原平衡环境,实现树枝状银在凝胶中的三维生长,制备琼脂糖/树枝状银复合凝胶。其中得到的树枝状银尺寸可达厘米级。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸银:分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;琼脂糖:分析纯,上海如吉生物科技有限公司;铝箔纸:申试化工;电子天平:赛多利斯科学仪器有限公司,BS223S型;双光束紫外可见分光光度计(ultraviolet and visible spectrophotometer, UV-Vis):美国Perkin Elmer公司, Lambda 35型;冷冻干燥机:北京博医康实验仪器有限公司,FD-1C-50型;粒度仪:美国Nicomp公司, PSSNicomp380型;透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM):日本电子公司, JEM-2100型;光学显微镜(optical microscope, OM):博士达光学, L2000A型;扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM):日本电子株式会社, JSM-5500型;超纯水仪:上海Rephile生物科技有限公司;其他实验常用仪器。

1.2 琼脂糖/纳米银复合凝胶的制备

称取0.15 g琼脂糖于25 mL烧瓶中,加入

8.8 mL去离子水,加热搅拌至琼脂糖完全溶解成均匀透明溶液,向其中加入1.2 mL浓度为0.5 mol/L的硝酸银溶液(硝酸银终浓度为60 mmol/L)。在100℃条件下持续加热搅拌20 min得到黄色透明琼脂糖/纳米银溶液。将溶液倒于10 mL烧杯中,冷却得到黄色琼脂糖/纳米银复合凝胶。为了比较硝酸银浓度对琼脂糖/纳米银复合凝胶的影响,用类似方法制备硝酸银终浓度为30 mmol/L的复合凝胶。

1.3 琼脂糖/树枝状银复合凝胶的制备

将铝箔在乙醇中浸泡一定时间,对其表面进行清洁,用蒸馏水冲洗2遍后干燥。将铝箔贴在琼脂糖/纳米银复合凝胶表面,一段时间后可以观察到从铝箔与凝胶接触的界面处生长出树枝状银。树枝状银在琼脂糖凝胶中以三维方式生长,而复合凝胶颜色逐渐变淡,直至完全变为乳白色。

1.4 材料表征

对制备的琼脂糖/纳米银复合凝胶采用紫外-可见光谱分析仪进行表征。对复合凝胶进行冷冻干燥处理,得到银纳米粒子,用纳米激光粒度仪进行粒度表征,用透射电子显微镜进行形貌观察。

对制备的琼脂糖/树枝状银复合凝胶,采用光学显微镜和扫描电子显微镜进行结构和形貌观察。

2 结果与讨论

2.1 琼脂糖/纳米银复合凝胶的表征

琼脂糖/纳米银复合凝胶呈均匀的黄色。对得到的琼脂糖/纳米银复合凝胶进行UV-Vis光谱分析,结果如图1所示。复合凝胶在420 nm左右处有吸收峰,为银纳米粒子的特征吸收峰,说明复合凝胶中有银纳米粒子生成。将复合凝胶处理后得到银纳米粒子,由透射电镜分析可知该银纳米粒子基本呈球形,粒径较均匀(见图2),通过纳米激光粒度仪检测可知其粒径在20 nm左右(见图3)。

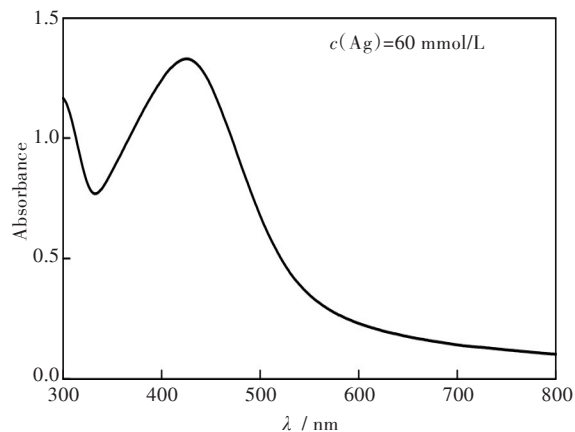


图1 琼脂糖/纳米银复合凝胶的UV-vis图

Fig. 1 UV-vis spectrum of agarose/nanosilver composite gel

(ribonucleic acid, RNA)、叶酸等有着很好的拉曼增强效果,可作为超灵敏的表面拉曼增强光谱传感器探针使用^[6]。此外,纳米结构的树枝状银可用于催化剂^[7-8],含有树枝状银的复合水凝胶可构建用于水下监听的麦克风器件^[9]等。

树枝状银的制备方法有湿化学法^[4]、表面化学沉积法^[10]、外加磁场辅助法^[11]、模板法^[12-13]、浓度梯度法^[14]等。Song^[12]等以聚丙烯酸和聚乙烯吡咯烷酮为原料,以通过多层组装(layer-by-layer, LBL)方法组装得到的多层膜作为模板,以对苯二酚为还原剂,制备出了尺寸大于600 μm的二维树枝状银。Liu^[14]等通过梯度浓度改变从化学扩散和反应速率两方面实现了树枝状银的可控性生长。

琼脂糖是一种从生物中提炼的线性多糖聚合物,主要由1,3-β-D-半乳糖和1,4-α-L-3,6-脱水半乳糖组成,在水中一般加热到90℃左右完全溶解成无色透明溶液,温度下降到30℃~40℃时形成良好的半固体状凝胶^[15]。琼脂糖凝胶具有电中性、多孔性以及较好的化学稳定性,可作为制备纳米金属材料的模板和载体。

本文以琼脂糖为模板和还原剂,通过溶胶-凝胶法制备了含有银纳米粒子的琼脂糖/纳米银复合凝胶。通过在凝胶表面覆上铝箔,破坏原平衡环境,实现树枝状银在凝胶中的三维生长,制备琼脂糖/树枝状银复合凝胶。其中得到的树枝状银尺寸可达厘米级。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸银:分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;琼脂糖:分析纯,上海如吉生物科技有限公司;铝箔纸:申试化工;电子天平:赛多利斯科学仪器有限公司,BS223S型;双光束紫外可见分光光度计(ultraviolet and visible spectrophotometer, UV-Vis):美国Perkin Elmer公司, Lambda 35型;冷冻干燥机:北京博医康实验仪器有限公司,FD-1C-50型;粒度仪:美国Nicomp公司, PSSNicomp380型;透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM):日本电子公司, JEM-2100型;光学显微镜(optical microscope, OM):博士达光学, L2000A型;扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM):日本电子株式会社, JSM-5500型;超纯水仪:上海Rephile生物科技有限公司;其他实验常用仪器。

1.2 琼脂糖/纳米银复合凝胶的制备

称取0.15 g琼脂糖于25 mL烧瓶中,加入

8.8 mL去离子水,加热搅拌至琼脂糖完全溶解成均匀透明溶液,向其中加入1.2 mL浓度为0.5 mol/L的硝酸银溶液(硝酸银终浓度为60 mmol/L)。在100℃条件下持续加热搅拌20 min得到黄色透明琼脂糖/纳米银溶液。将溶液倒于10 mL烧杯中,冷却得到黄色琼脂糖/纳米银复合凝胶。为了比较硝酸银浓度对琼脂糖/纳米银复合凝胶的影响,用类似方法制备硝酸银终浓度为30 mmol/L的复合凝胶。

1.3 琼脂糖/树枝状银复合凝胶的制备

将铝箔在乙醇中浸泡一定时间,对其表面进行清洁,用蒸馏水冲洗2遍后干燥。将铝箔贴在琼脂糖/纳米银复合凝胶表面,一段时间后可以观察到从铝箔与凝胶接触的界面处生长出树枝状银。树枝状银在琼脂糖凝胶中以三维方式生长,而复合凝胶颜色逐渐变淡,直至完全变为乳白色。

1.4 材料表征

对制备的琼脂糖/纳米银复合凝胶采用紫外-可见光谱分析仪进行表征。对复合凝胶进行冷冻干燥处理,得到银纳米粒子,用纳米激光粒度仪进行粒度表征,用透射电子显微镜进行形貌观察。

对制备的琼脂糖/树枝状银复合凝胶,采用光学显微镜和扫描电子显微镜进行结构和形貌观察。

2 结果与讨论

2.1 琼脂糖/纳米银复合凝胶的表征

琼脂糖/纳米银复合凝胶呈均匀的黄色。对得到的琼脂糖/纳米银复合凝胶进行UV-Vis光谱分析,结果如图1所示。复合凝胶在420 nm左右处有吸收峰,为银纳米粒子的特征吸收峰,说明复合凝胶中有银纳米粒子生成。将复合凝胶处理后得到银纳米粒子,由透射电镜分析可知该银纳米粒子基本呈球形,粒径较均匀(见图2),通过纳米激光粒度仪检测可知其粒径在20 nm左右(见图3)。

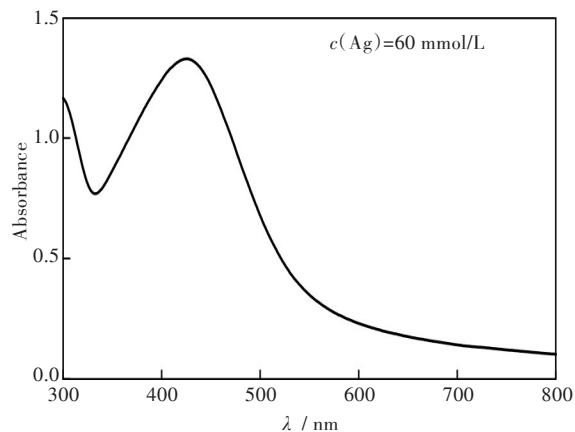


图1 琼脂糖/纳米银复合凝胶的UV-vis图

Fig. 1 UV-vis spectrum of agarose/nanosilver composite gel

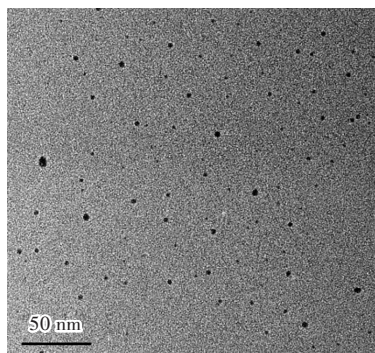


图2 银纳米粒子的TEM图

Fig. 2 TEM image of silver nanoparticles

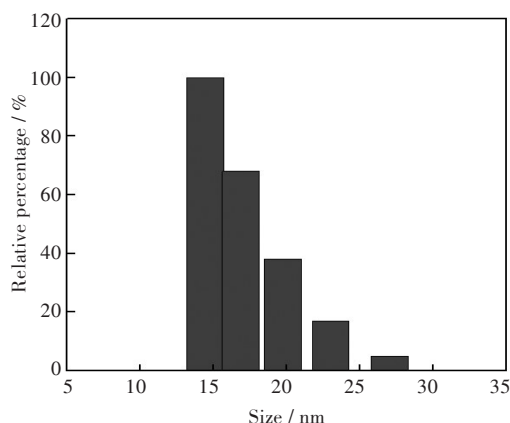


图3 银纳米粒子粒径分布图

Fig. 3 Size distribution of silver nanoparticles

2.2 琼脂糖/树枝状银复合凝胶的表征

图4为琼脂糖/树枝状银复合凝胶的实物照片

和OM图. 由图4(a)可知,复合凝胶整体呈黄色,凝胶中从覆盖铝箔的位置处开始生长出了三维的树枝状银. 靠近铝箔的位置树枝状银结构较丰富,而复合凝胶的黄色较浅,说明银纳米粒子消失,聚集成树枝状结构;在远离铝箔的位置,树枝状银结构较清晰,而复合凝胶的黄色也较明显,说明仍有大量银纳米粒子存在. 树枝状银因琼脂糖凝胶的模板作用而得到支撑,其生长尺寸较大,可达厘米级. 图4(b)为琼脂糖/树枝状银复合凝胶在400倍光学显微镜下的照片,可观察到较完整的树枝状结构.

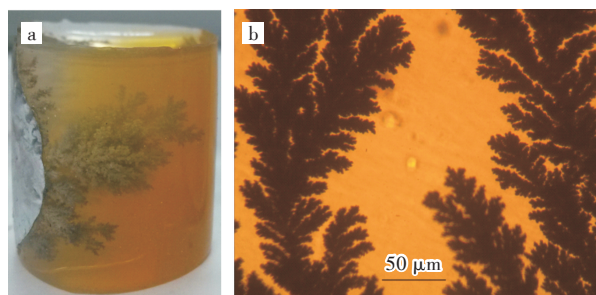


图4 (a)琼脂糖/树枝状银复合凝胶实物图;

(b)琼脂糖/树枝状银复合凝胶的OM图

Fig. 4 (a) Photograph of agarose/silver dendrites composite gel; (b) OM image of agarose/silver dendrites composite

图5是 AgNO_3 浓度分别为 60 mmol/L 和 30 mmol/L 条件下得到的琼脂糖/树枝状银复合凝胶的SEM图.

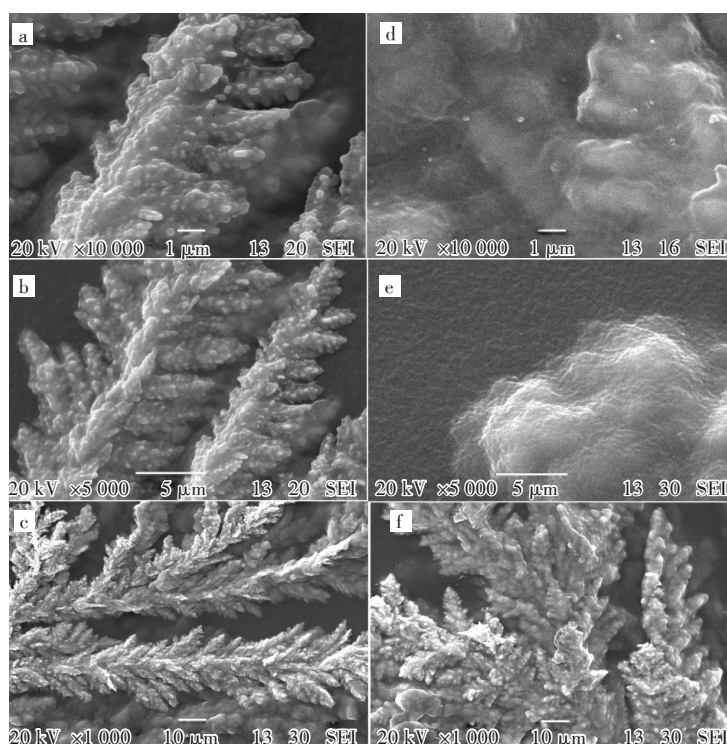


图5 (a-c)60 mmol/L 和(d-f)30 mmol/L 硝酸银浓度条件下得到的琼脂糖/树枝状银复合凝胶SEM图

Fig. 5 SEM images of agarose/silver dendrites composite gel at concentrations of silver nitrate of (a-c) 60 mmol/L and (d-f) 30 mmol/L

图5(a)、图5(b)、图5(c)分别是在 AgNO_3 浓度为 60 mmol/L 时不同放大倍数的 SEM 图,图5(d)、图5(e)、图5(f)分别是在 AgNO_3 浓度为 30 mmol/L 时不同放大倍数的 SEM 图. 在低放大倍数时, AgNO_3 浓度为 60 mmol/L 和 30 mmol/L 条件下均可以看到三维方向上树枝状银的生长,如图5(c)、图5(f)所示,但 AgNO_3 浓度较高时树枝状结构边界更分明,结构更好,如图5(c)所示. 当 AgNO_3 浓度为 30 mmol/L 时,高放大倍数条件下银的形貌是相对平滑地整片连在一起,无法观察到明显的树枝状银结构,如图5(d)、图5(e)所示,但是可以观察到银的厚度沿一定方向增加,这是银纳米粒子定向移动(扩散限制凝聚)所导致的. 当 AgNO_3 浓度为 60 mmol/L 时,放大倍数为 5 000 倍条件下,可以看到银的树枝状结构,且能看到较大的银粒子往“树枝”上堆积,如图5(b)所示,继续放大至 10 000 倍时,能够看到明显的银颗粒往“树枝干”方向上聚集,如图5(c)所示. AgNO_3 浓度较高时,大量的纳米银粒子聚集形成了更大的颗粒,因此可以看到银颗粒在“树枝”上的生长. 由图5可知, AgNO_3 浓度可对树枝状银形貌产生一定影响,当 AgNO_3 浓度较大时,树枝状银的树枝状结构更明

显,树枝更密集.

2.3 树枝状银的生长机理分析

树枝状银的生长符合扩散限制凝聚理论^[16]. 一般认为,粒子自动聚集形成树枝状结构的生长模式是受动力学和热力学共同控制的^[17-18]. 从动力学上讲,树枝状结构的主要形成原因是粒子向一定方向的聚集,聚集过程的推动力是高能表面的减少或消失,导致的结果是系统自由能的迅速降低. 从热力学角度讲,大量的纳米粒子具有高表面自由能,是一种热力学不平衡状态,相同量的树枝状结构的银具有的总表面自由能较纳米粒子更少,是一种趋近于热力学平衡状态的较为稳定的状态.

首先,银离子在琼脂糖作用下被还原成纳米银,形成琼脂糖/纳米银复合凝胶,如图6所示. 琼脂糖是一种多羟基的多糖类化合物,琼脂糖结构中的羟甲基具有一定的还原能力,在琼脂糖溶液中,羟甲基能够将硝酸银中的银离子还原成银单质. 琼脂糖分子中大量的羟基能够形成氢键,从而得到交联的网络结构,形成水凝胶. 琼脂糖凝胶中的交联结构可以作为银纳米粒子的模板,使其稳定存在于凝胶中.

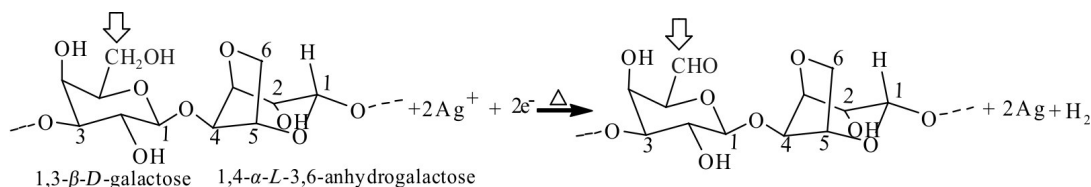


图6 银离子在琼脂糖作用下的还原过程

Fig. 6 Reduction process of silver ions by agarose

在复合凝胶表面覆上铝箔后,纳米银粒子在凝胶中的稳定状态被破坏,形成了热力学上的非平衡状态. 离铝箔越近的地方,纳米银的稳定性越差. 以这些银纳米粒子为活性点,凝胶中的其它银粒子会向此活性点周围不断聚集(见图7). 在聚集的过程中,这些银粒子又形成新的活性点,吸引其他银粒子的聚集. 与此同时,凝胶中未完全反应的银离子在纳米银的自催化作用下进一步形成新的银纳米粒子,并不断向活性点周围聚集. 如此反复进行,直至银纳米粒子完全聚集,因此树枝状银的结构不断增大. 银粒子在聚集过程中,使原本均匀分散在复合凝胶中的银原子形成了一定的浓度梯度,这种浓度梯度有利于树枝状结构的形成,最终导致了树枝状银在琼脂糖凝胶中的三维生长.

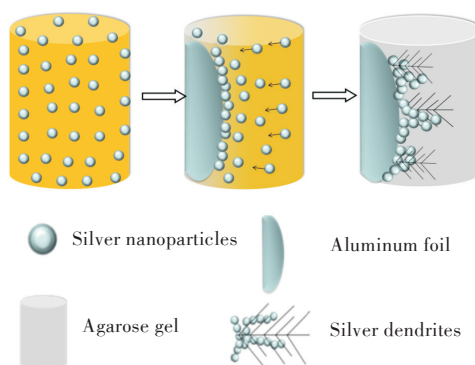


图7 树枝状银的扩散限制凝聚过程

Fig. 7 Diffusion limited aggregation process of silver dendrites

3 结 语

1) 琼脂糖结构上的羟甲基具有一定的还原性, 通过简单的混合及加热, 无需外加还原剂即可制

得琼脂糖/纳米银复合凝胶. 琼脂糖凝胶中的交联多孔结构可以作为纳米银形成的模板,使得到的银纳米粒子稳定存在于凝胶中. 制备得到的银纳米粒子呈球形,粒径20 nm左右,分散性较好.

2)通过在琼脂糖/纳米银复合凝胶表面覆上铝箔制备琼脂糖/树枝状银复合凝胶,凝胶中所得树枝状银呈三维结构,且尺寸可达厘米级.

3)可通过改变 AgNO_3 浓度,控制树枝状银的生长及形貌. 60 mmol/L AgNO_3 比30 mmol/L AgNO_3 浓度条件下得到结构更好的树枝状银.

参考文献:

- [1] HUNT S T, MILINA M, ALBA-RUBIO A C, et al. Self-assembly of noble metal monolayers on transition metal carbide nanoparticle catalysts[J]. *Science*, 2016, 352(6288):974-978.
- [2] YANG T, LIU J, DAI J, et al. Shaping particles by chemical diffusion and reaction [J]. *Crystengcomm*, 2017, 19(1):72-79.
- [3] ZHU Y, MEI T, WANG Y, et al. Formation and morphology control of nanoparticles via solution routes in an autoclave [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(31):11457-11463.
- [4] REN W, GUO S, DONG S, et al. A simple route for the synthesis of morphology-controlled and SERS-active Ag dendrites with near-infrared absorption [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(21):10315-10320.
- [5] 张晓彤,赵春柳,周雨萌,等. 树枝状银微米材料的制备及其表面增强拉曼光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(10):2952-2957.
- ZHANG X T, ZHAO C L, ZHOU Y M, et al. Preparation and SERS study of silver microstructures with dendritic shape[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(10):2952-2957.
- [6] FU J, YE W, WANG C. Facile synthesis of Ag dendrites on Al foil via galvanic replacement reaction with $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ for ultrasensitive SERS detecting of biomolecules[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2013, 141(1):107-113.
- [7] HUANG J, VONGEHR S, TANG S, et al. Ag dendrite-based Au/Ag bimetallic nanostructures with strongly enhanced catalytic activity [J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2009, 25(19):11890-11896.
- [8] 宋李红,易清风,唐梅香,等. 树枝状银纳米颗粒的电沉积法制备及其对葡萄糖的电催化氧化研究[J]. *分析科学学报*, 2013, 29(2):191-195.
- SONG L H, YI Q F, TANG M X, et al. Electrodeposition synthesis of dendrite-like Ag nanoparticles for electrocatalytic oxidation of glucose [J]. *Journal of Analytical Science*, 2013, 29(2):191-195.
- [9] GAO Y, SONG J, LI S, et al. Hydrogel microphones for stealthy underwater listening [J]. *Nature Communications*, 2016, 7:12316-1-12316-10.
- [10] AVIZIENIS A V, MARTINOLMO S, SILLIN H O, et al. Morphological transitions from dendrites to nanowires in the electrodeless deposition of silver [J]. *Crystal Growth & Design*, 2013, 13(2):465-469.
- [11] KATSUKI A, UECHE I, FUJIWARA M, et al. High magnetic field effect on the growth of 3-dimensional silver dendrites [J]. *Chemistry Letters*, 2002, 31(12):1186-1187.
- [12] CUI G, QI S, WANG X, et al. Interfacial growth of controllable morphology of silver patterns on plastic substrates [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 116(40):12349-12356.
- [13] SONG J, HOU J, TIAN L, et al. Growth of giant silver dendrites on layer-by-layer assembled films [J]. *Polymer*, 2015, 63:237-243.
- [14] LIU W, YANG T, LIU J, et al. Controllable synthesis of silver dendrites via an interplay of chemical diffusion and reaction [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(30):8319-8326.
- [15] ARNOTT S, FULMER A, SCOTT W E, et al. The agarose double helix and its function in agarose gel structure [J]. *Journal of Molecular Biology*, 1974, 90(2):269-284.
- [16] BOGOYAVLENSKIY V A, CHERNOVA N A. Diffusion-limited aggregation: a relationship between surface thermodynamics and crystal morphology [J]. *Physical Review E*, 2000, 61(2):1629-1633.
- [17] 翟爱霞,蔡雄辉,徐铨涛. 湿化学法制备微米级枝状银粉及其生长机理研究[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2012, 17(2):196-201.
- ZHAI A X, CAI X H, XU C T. Preparation and formation mechanism study of micro-sized silver dendritic crystal synthesized by wet-chemical method [J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2012, 17(2):196-201.
- [18] BEN JACOB E, GARIK P. The formation of patterns in non-equilibrium growth [J]. *Nature*, 1990, 343(6258):523-530.

本文编辑:苗 变