

不同交联剂对明胶静电纺丝膜性能的影响

田哲玮 王琬莹 陈希亮 颜廷亭 陈庆华*

(昆明理工大学材料科学与工程学院,昆明 650000)

摘要 采用静电纺丝法制备的明胶组织工程支架耐水性和力学性能较差,无法直接作为软骨组织工程支架使用。为改善其物理化学性能,分别采用1-乙基-3-(3-二甲基氨丙基)-碳化二亚胺(EDC)与戊二醛(GA)对明胶电纺膜进行交联,分析对比了两种交联方法对纤维形貌、溶胀比、交联度、力学性能、细胞毒性及降解性能的影响,并考察了不同交联剂浓度对明胶膜物理和化学性能的影响。结果表明,与GA交联相比,采用1.5% EDC交联可以维持明胶膜的表面形貌,交联度可以达到65%,并且无细胞毒性,更有利于其作为骨及软骨组织工程支架的生物学应用。体外降解实验结果表明,采用GA和EDC交联的明胶膜在降解60d时降解率均为70%左右,基本符合软骨的修复要求。

关键词 交联,明胶,静电纺丝,1-乙基-3-(3-二甲基氨丙基)-碳化二亚胺,戊二醛

Influence of different crosslinking agents on the performance of gelatin electrospun film

Tian Zhewei Wang Wanying Chen Xiliang Yan Tingting Chen Qinghua

(School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650000)

Abstract Gelatin tissue engineering scaffold prepared by electrospinning exhibits poor water resistance and mechanical properties, it must be crosslinked in practice. Crosslinking of gelatin electrospun membranes via 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide (EDC) and glutaraldehyde (GA) were conducted, respectively, and the effect of two crosslinking methods on fiber morphology, swelling ratio, crosslinking degree, mechanical properties, cytotoxicity and degradation performance were investigated. The results shown that compared with GA crosslinking, the surface morphology of the gelatin film could be maintained by EDC crosslinking method, the degree of crosslinking could reach 65% when the degradation time of 60d, and there was no cytotoxicity, which was beneficial to biological application.

Key words crosslinking, gelatin, electrospinning, 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide, glutaraldehyde

明胶是用碱或酸处理胶原蛋白后得到的可生物降解的变性蛋白质。在生理环境中,明胶具有促进细胞的粘附和生长,活化巨噬细胞和止血的作用,有良好的生物相容性和生物降解性^[1],已被广泛用于组织工程支架。但明胶静电纺丝膜(以下简称明胶膜)的力学性能和耐水性能较差,在潮湿环境中容易受到细菌的侵蚀而变质。因此,在实际的应用中,往往需要对其进行改性,以提高明胶膜的性能^[2]。目前,明胶的改性方法主要有交联改性、共混改性和接枝共聚改性^[3]。

交联改性是提高明胶性能的重要方法之一,包

括化学交联、物理交联和酶法交联等^[4],其原理是在明胶中引入新的三维网络结构,增加其机械性能及热稳定性^[5]。其中,化学交联是指使明胶分子间通过共价键结合,以提高明胶纤维的张力和稳定性。常见的交联剂包括戊二醛^[6]、京尼平和水溶性碳化二亚胺等。京尼平提取于梔子果实中,其交联产物具有良好的生物相容性,但京尼平价格昂贵,实验及应用成本较高^[7]。1-乙基-3-(3-二甲基氨丙基)-碳化二亚胺(EDC)是一种毒性相对较低、生物相容性较好的交联剂,在交联过程中首先与羧基偶合,形成O-异酰基脲结构,这一活化中间物受到—NH₂基团

基金项目: 云南省科技厅基金(国家三类医疗器械植入支架 KHC 临床研究); 云南省大学生创新创业训练项目(PCL/PVA 复合人造皮肤的制备及应用基础研究)

作者简介: 田哲玮(1993-),男,硕士研究生,主要从事生物医用材料方面的研究。

联系人: 陈庆华,教授,主要研究方向为生物医用材料。

进攻形成酰胺交联,而 *N*-羟基琥珀酰亚胺(NHS)的加入可以增强该中间产物的稳定性^[8],交联产物细胞毒性很小,并可被清洗掉。戊二醛(GA)的醛基可以与明胶的游离氨基反应,生成 Schiff 碱($-N=C-$),从而提高明胶的稳定性,虽然戊二醛的细胞毒性较大,但可以通过降低戊二醛溶液的浓度来改善^[9]。同时,由于戊二醛价格低,交联效率高,因此是一种被广泛使用的交联剂。Jalaja 等^[10]采用氧化蔗糖交联明胶膜,但这种方法尚不成熟,交联效率低。Tonda-Turo 等^[11]通过在纺丝液中加入戊二醛进行交联,这种方法虽然方便,但容易造成针头堵塞,难以纺丝。

目前,在 GA 和 EDC 交联的研究中,Bigi 等^[12]采用 0.05%~2.5%(wt,质量分数)GA 交联胶原,结果表明,当 GA 浓度为 1%时,交联度达到最大;当 GA 浓度继续升高时,材料的交联度和杨氏模量没有明显变化。王迎军等^[13]采用 0.5~2g/L 的 EDC/NHS 交联胶原,结果表明,当 EDC 的质量浓度大于 2g/L 时,自由氨基数变化缓慢,交联度没有明显变化。

基于以上研究,本课题组分别采用 3 种不同浓度的 EDC 和 GA,对明胶膜进行交联,并对交联处理后的明胶膜进行 SEM、FT-IR 表征,以及溶胀比、交联度、细胞毒性测试和降解性能等测试,比较 EDC 和 GA 的交联效果,并得出最具应用价值的优选交联方案。

1 实验部分

1.1 原料与设备

明胶(化学纯),国药集团化学试剂有限公司;冰乙酸(分析纯),天津风船化学试剂科技有限公司;EDC(分析纯),北京索莱宝科技有限公司;NHS(分析纯),上海麦克林生化科技有限公司;2-(*N*-吗啉)乙磺酸(MES,分析纯),北京索莱宝科技有限公司;GA(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;模拟体液(SBF),自制;去离子水,自制。

静电纺丝设备(SS-1334),北京永康乐业科技发展有限公司;扫描电镜(SEM, Quanta200),美国 FEI 公司;红外光谱仪(FT-IR, EQUINOX55),德国 Bruker 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 明胶膜的制备

在 60℃ 水浴加热条件下,将一定质量的明胶溶于冰乙酸中,磁力搅拌 3h,配制成 24%(wt,质量分

数)的明胶静电纺丝溶液;对纺丝液进行脱泡处理后,用静电纺丝法制备明胶膜。静电纺丝条件:负电压-3.5kV,正电压 17kV,接收距离 15cm,推注速度为 0.2mm/min。

1.2.2 GA 交联明胶膜的制备

分别配制体积分数为 0.5%、1.0%和 1.5%的 GA 乙醇溶液各 50mL,然后用冰乙酸调节 pH 至 5 左右;分别将等质量的明胶膜(20mg)浸入上述 3 种 GA 的乙醇溶液中,在 25℃ 下交联 12h 后,用去离子水洗涤至少 3 次;最后,冷冻干燥得到 GA 交联明胶膜样品,分别记为 GA1、GA2 和 GA3。

1.2.3 EDC/NHS 交联明胶膜的制备

分别配制质量分数为 0.5%、1.0%和 1.5%的 EDC 乙醇溶液各 50mL,然后用 MES 缓冲液将 pH 调至 5.5;分别将等质量的明胶膜(20mg)浸入上述 3 种 EDC 的乙醇溶液中,反应 10min 后加入一定量的 NHS(EDC 与 NHS 的质量比为 5/1);在 25℃ 下交联 12h 后,用去离子水洗涤至少 3 次,冷冻干燥得到 EDC/NHS 交联明胶膜样品,分别记为 EDC1、EDC2 和 EDC3。

1.3 表征与测试

1.3.1 形貌分析

首先采用照相机对明胶膜进行宏观形貌观察,然后采用扫描电镜观察交联前后电纺膜的表面形貌。

1.3.2 FT-IR 分析

采用红外光谱仪对交联前后的明胶膜进行 FT-IR 测试,分析明胶膜交联前后的成分变化。

1.3.3 交联度测试

以未交联组为参照,采用 TNBS 法^[14]测量各交联组的交联度。称取 2mg 样品,先加入 4%(w/v)的碳酸氢钠溶液 1mL,再加入 0.5%新配制的三硝基苯磺酸(TNBS)溶液 1mL;在 40℃ 下反应 2h 后,加入 3mL HCl(6mol/L),升温至 60℃,1h 后用蒸馏水稀释;最后用分光光度计检测 346nm 处的吸光度(OD)值。交联度的计算公式见式(1)^[15]。

$$\text{交联度} \% = [1 - (\text{被测样品 OD 值} / \text{被测样品质量}) / (\text{未交联组 OD 值} / \text{未交联组质量})] \times 100 \% \quad (1)$$

1.3.4 溶胀比测试

分别取相同质量交联后的明胶膜,并称量其质量(W_0),然后将其浸泡在 SBF 中;在 37℃ 恒温箱中放置 24h 后取出,用滤纸擦去表面多余液体,称取其质量(W_1)。溶胀比(E)计算公式见式(2)。

$$E = [(W_1 - W_0) / W_0] \times 100 \% \quad (2)$$

式中, E 为溶胀比, %; W_0 为交联后明胶膜质量, g; W_1 为浸泡于 SBF 溶液后明胶膜质量, g。

1.3.5 力学性能测试

采用 HY-0230 型力学性能测试仪对交联前后的明胶膜进行力学性能测试。取交联前后的明胶膜, 分别制成 $10\text{mm} \times 50\text{mm}$ 的矩形试样(拉伸速度为 $10\text{mm}/\text{min}$, 有效夹持距离为 30mm), 测量其拉伸强度和断裂伸长率, 每组进行 5 次重复试验, 取平均值。

1.3.6 细胞毒性测试

采用 cck-8 法对明胶膜进行细胞毒性分析, 将 293T 细胞作为实验细胞, 依据国家标准 (GB/T 16886.12—2005), 检测细胞在待测材料的培养液中的增殖情况。通过测量的 OD 值进行计算, 得到细胞相对增殖度 (RGR), 并根据国家标准 (GB/T 14233.2—2005) 判定待测材料的毒性等级。

1.3.7 体外降解实验

将交联后的各组明胶膜样品剪成规格为 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的大小, 记录初始重量 (W_0), 放入离心管内, 每个离心管加入 5mL SBF; 然后放入 37°C 恒温箱中进行降解实验, 期间每隔 1d 更换一次 SBF, 并在不同时间点进行取样; 用超纯水反复清洗, 并进行冷冻干燥后测量恒重 (W_T)。明胶膜样品的降解率 (D) 计算公式见式(3)。

$$D = [(W_0 - W_T) / W_0] \times 100\% \quad (3)$$

式中, D 为降解率, %; W_0 为明胶膜初始重量, g; W_T 为经过降解实验并处理后的明胶膜质量, g。

2 结果与讨论

2.1 宏观分析

图 1 为交联前后的明胶膜光学照片。实验中发现, 与未交联的明胶膜[图 1(a)]相比, GA 交联的明胶膜[图 1(b)]颜色变为淡黄色, 并且膜表面凹凸不平; 而 EDC 交联的明胶膜[图 1(c)]颜色几乎没有变化, 且表面较为平整。因此, 从宏观分析的角度看, 采用 EDC 交联法对明胶膜的宏观形貌没有产生较大改变, 有利于后续应用。

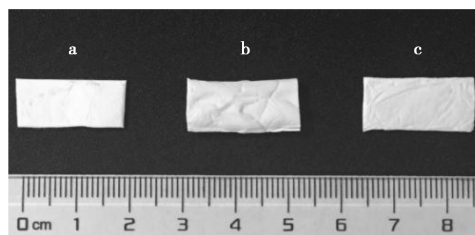


图 1 交联前后明胶纤维膜照片
(a: 未交联; b: GA 交联; c: EDC 交联)

2.2 微观结构分析

对交联前后明胶膜的形貌进行 SEM 测试, 并使用 Image J 软件进一步分析 SEM 照片, 可以得到每种膜的平均纤维直径和纤维直径分布(图 2)。由于 GA 的添加, 使明胶分子链上的氨基与 GA 的醛基之间发生了席夫碱反应, 使得明胶纤维发生了一定程度的溶胀与弯曲。而 EDC 与明胶中的羧基发生偶合反应, 使明胶纤维发生了一定程度的溶胀。

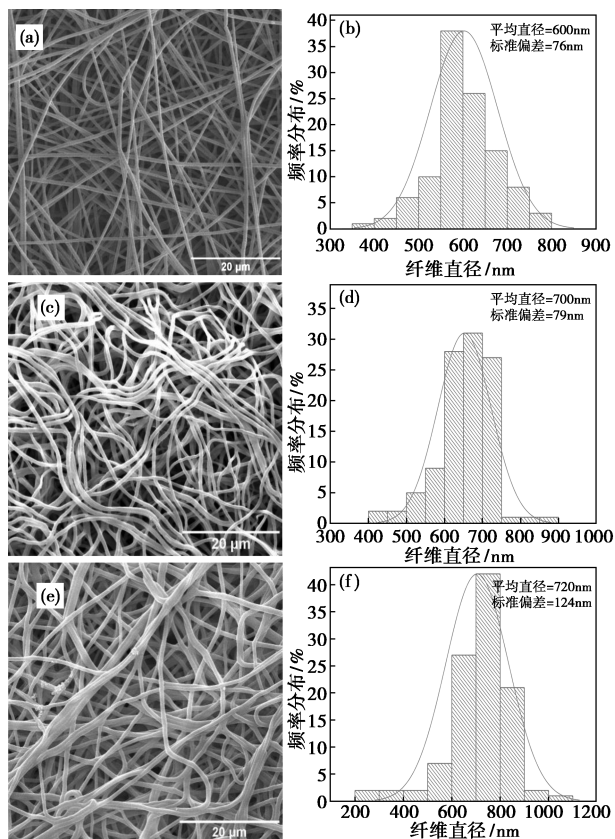


图 2 交联前后明胶纤维膜的 SEM 图(a、c、e)和直径分布图(b、d、f)

[(a, b) 未交联; (c, d) GA3; (e, f) EDC3]

由图 2 可见, 与未交联的明胶纤维[图 2(b)]相比, 交联后明胶[图 2(d)、2(f)]的平均纤维直径从 600nm 上升到 $700 \sim 720\text{nm}$ 左右, 并且纤维之间均有一定程度的合并。比较图 2(c, d)与图 2(e, f)可知, EDC3 的平均纤维直径比 GA3 的大 20nm 左右; 而且采用 GA 交联, 明胶纤维的弯曲程度较大, 因此采用该方法交联会使明胶膜表面变得不平整, 这与宏观分析的结果一致。

2.3 FT-IR 分析

图 3 为未交联、 1.5% GA 交联和 1.5% EDC/NHS 交联的明胶膜 (GA3 和 EDC3) 的 FT-IR 谱图。由图可见, 在 1448cm^{-1} 、 1449cm^{-1} 和

1451 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 的吸收峰,1080 cm^{-1} 处出现 $-\text{C}-\text{O}-$ 的伸缩振动峰,在2925 cm^{-1} 处为酰胺B带的 $\nu_{\text{N}-\text{H}}$ 伸缩,3282 cm^{-1} 处的峰为酰胺A带的 $\nu_{\text{N}-\text{H}}$ 伸缩。

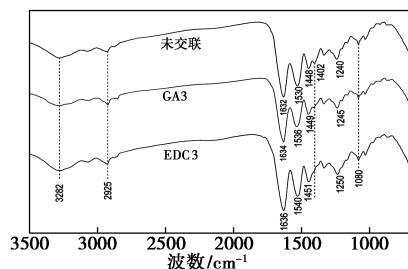


图3 交联前后明胶膜的 FT-IR 谱图

由图可见,在交联后,明胶的酰胺基吸收峰发生了如下变化:酰胺Ⅱ带吸收峰由1530 cm^{-1} 蓝移至1536 cm^{-1} 和1540 cm^{-1} 处,酰胺Ⅲ带吸收峰由1240 cm^{-1} 蓝移至1245 cm^{-1} 和1250 cm^{-1} ,这种蓝移变化证明了进行交联反应后对应基团变得更加稳定。另外,未交联明胶膜在1402 cm^{-1} 处出现了明胶侧链氨基的振动峰,而在GA和EDC交联后该振动峰减弱甚至消失,这是由于在交联时GA和EDC与明胶的侧链氨基发生了反应。

由于交联后的 FT-IR 谱图中没有新的峰出现,说明交联后明胶的化学组成并未发生改变,交联过程中的中间产物已经被全部除去。

2.4 交联度测试

交联度不仅反映了交联剂与样品内氨基残基的化学反应效率,还反映出交联剂对样品微观结构和化学键的改变及其对性能的提升^[16]。如果交联度过低,明胶的三维网状结构未完全形成,力学及耐水性能差;而交联度过高,则会造成明胶膜硬化,柔性降低。交联的程度可以通过调节交联剂的浓度来控制。不同交联剂处理明胶膜的交联度结果如图4所示。由图可见,明胶膜的交联度随着交联剂浓度的升高而升高,其中用1.0%和1.5%GA(GA2和GA3)交联达到的交联度没有显著的差异,EDC浓度为1.5%时(EDC3)交联度最高,说明其与明胶氨

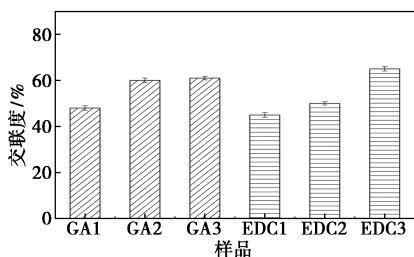


图4 不同交联剂下明胶膜的交联度

基残基的反应效率最高。

2.5 溶胀比测试

材料在含水环境中吸水膨胀可以提高自身的孔隙率和表面积,有利于细胞附着,因此材料的溶胀行为在生物相容性中起着重要的作用^[17]。明胶膜在用于引导组织再生时,其溶胀比太高会影响膜的物理结构和力学强度,太低则不适合营养物质传递。

图5为不同交联剂下明胶膜的溶胀比,由图可知,对于同种交联剂,交联剂浓度每升高0.5%,明胶膜的溶胀比会降低15%左右。这主要是由于交联剂浓度提高,明胶膜的交联程度增大,明胶分子链间的交联点增多,吸水膨胀受到抑制,进而使明胶膜的溶胀比减小。因此,通过调节交联剂的浓度可以控制明胶膜的交联度,进而改变材料的溶胀比。

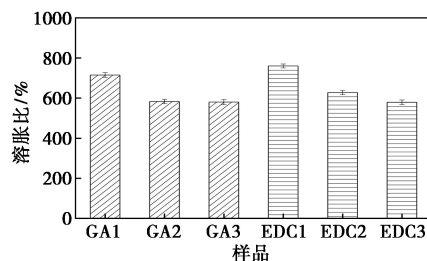


图5 不同交联剂下明胶膜的溶胀比

2.6 力学性能测试

图6为明胶膜交联前后的拉伸强度测试结果,由图可知,交联后明胶膜的拉伸强度提高了20%~40%,在同种交联剂下,明胶膜的拉伸强度与交联剂浓度成正比关系。这是由于随着交联反应的进行,明胶分子间生成新的化学键,使得明胶分子间作用力增强,明胶膜拉伸强度增加。而交联剂浓度增大,使明胶与交联剂的交联程度随之提高,因此拉伸强度提高。

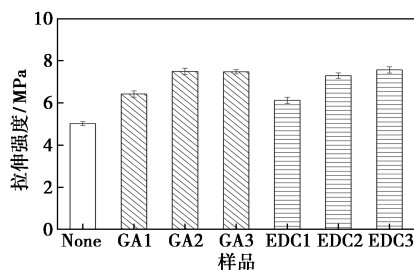


图6 交联前后明胶膜拉伸强度

图7所示为明胶膜交联前后的断裂伸长率测试结果。由图可知,与未交联的明胶膜相比,交联后明胶膜的断裂伸长率降低了10%~50%。主要原因在于交联剂与明胶反应生成了网状结构,这种结构

限制了明胶大分子链的移动,从而使明胶膜的断裂伸长率降低。而交联剂浓度增大,网状结构的密度增大,增强了对明胶大分子链移动的束缚,因此断裂伸长率减小。

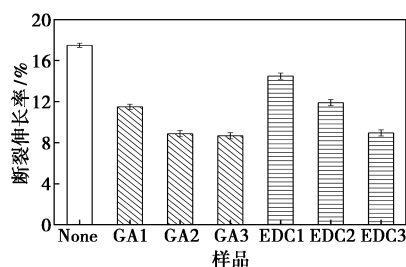


图 7 交联前后明胶膜断裂伸长率

比较 EDC 与 GA 交联对明胶膜力学性能的影响可知,两种方法交联的明胶膜拉伸强度差别不大;但 GA 交联的明胶膜断裂伸长率有明显的减小,即韧性明显降低。因此,采用 EDC 交联更能维持明胶膜的力学性能,有利于后续应用。

2.7 细胞毒性测试

采用 cck-8 法对明胶膜进行细胞毒性分析,分别检测 0.5、1.0、1.5 和 2.0 mg/mL 不同浓度的浸提液对 293T 细胞的毒性作用,每个浓度设 3 个重复。通过测量 OD 值,得到细胞相对增殖度 (RGR),结果如图 8 所示。待测材料的毒性等级的判定依据国标 GB/T 14233.2—2005 进行。

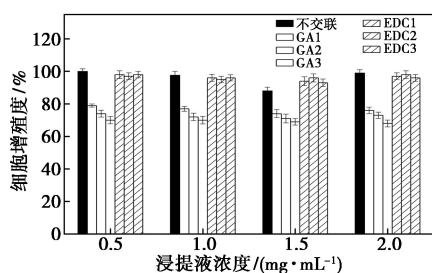


图 8 不同明胶膜交联组的细胞增殖度

由图 8 可见,GA 交联与 EDC 交联的明胶膜相比,细胞的增殖度有明显的差别。采用 GA 交联的明胶膜,毒性反应分级属于 1 级或 2 级,表示有轻度毒性;而 EDC 交联与未交联的明胶膜细胞增殖度相近,毒性反应分级属于 0 级或 1 级,表示无明显毒性。以上结果表明,明胶膜中残存的 GA 释放会导致材料存在轻微毒性,且毒性随 GA 浓度的升高而增大,因此采用 EDC 交联的明胶膜更有利于生物学应用。

2.8 体外降解性能测试

生物医用材料应用于不同植入部位时,需要有

对应的最优降解周期。本研究的明胶膜降解性能测试采用 SBF 溶液作为体外降解液,对 1.5% GA 和 1.5% EDC 交联的明胶膜进行体外降解实验,通过计算其降解率并结合扫描电镜观察形貌变化,分析明胶膜的降解行为。

图 9 为明胶膜降解曲线图,由图可以看出,两种明胶膜在前 7 天降解率较低,降解速率缓慢,失重不明显;从第 7 天以后,降解速率加快,主要原因是 SBF 溶液进一步浸润明胶膜,使材料发生了明显的降解行为;在降解 60d 后称重时发现,明胶降解为大量碎片,降解率达到 70%。与 GA 交联的明胶膜相比,采用 EDC 交联的明胶膜交联度较大,因此降解速率较低,更能满足医用材料的降解周期。

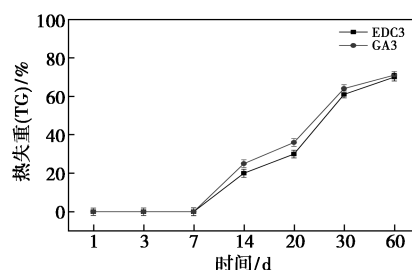


图 9 明胶膜的降解曲线

图 10 为明胶膜降解 28d 后的 SEM 图,由图可知,该两种方法交联的纤维在降解 28d 时,发生了大面积融合,此时明胶分子链段逐渐被分离,材料开始加速降解。

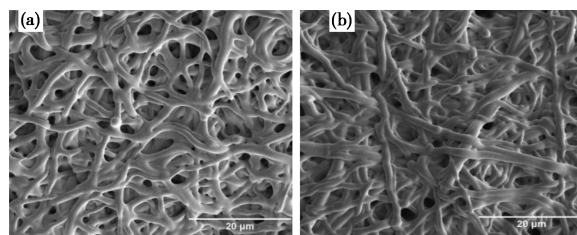


图 10 交联明胶膜降解 28d 后的 SEM 图

[(a) EDC3; (b) GA3]

3 结论

(1)与 GA 交联相比,EDC 交联明胶膜的断裂伸长率高 20%~40%,因此材料的韧性较高。并且 EDC 交联后明胶膜在宏观形貌上无明显改变,有利于后续应用。

(2)细胞毒性测试表明,采用 GA 交联的明胶膜有轻微毒性,而 EDC 交联的明胶膜无细胞毒性,有利于生物学应用。

(3)体外降解实验的结果表明,采用 GA 和

EDC 交联的明胶膜在降解 60d 时降解率均为 70% 左右,基本吻合软骨的修复周期;而采用 EDC 交联的明胶膜交联度较大,因此降解速率较低,有希望应用于软骨的修复中。

参考文献

- [1] 卢伟鹏,张兵,郭燕川.明胶静电纺丝的研究进展[J].明胶科学与技术,2013,33(1):8-14.
- [2] Migneault I, Dartiguenave C, Bertrand M J, et al. Glutaraldehyde: behavior in aqueous solution, reaction with proteins, and application to enzyme crosslinking[J]. Biotechniques, 2004, 37(5): 790-806.
- [3] Ulubayram K, Aksu E, Gurhan S I D, et al. Cytotoxicity evaluation of gelatin sponges prepared with different cross-linking agents[J]. Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 2002, 13(11): 1203-1219.
- [4] Jayakrishnan A, Jameela S R. Glutaraldehyde as a fixative in bioprotheses and drug delivery matrices[J]. Biomaterials, 1996, 17(5): 471-484.
- [5] Zhang Y, Zhang Y, Jiang J, et al. Surface derivatization with spacer molecules on glutaraldehyde-activated amino-microplates for covalent immobilization of β -glucosidase[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(7): 2712-2716.
- [6] Jaiswal D, Brown J L. Nanofiber diameter-dependent MAPK activity in osteoblasts[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2012, 100(11): 2921-2928.
- [7] Bakhsheshi-Rad H R, Hadisi Z, Hamzah E, et al. Drug delivery and cytocompatibility of ciprofloxacin loaded gelatin nanofibers-coated Mg alloy[J]. Materials Letters, 2017, 207: 179-182.
- [8] 陆伟,俞洁,郭红丽,等.EDC 交联的明胶微球支架制备及其生物相容性研究[J].北华大学学报(自然科学版),2014,15(1): 49-53.
- [9] 封占增,京尼平,戊二醛或 EDC/NHS 的交联对构建胶原/壳聚糖真皮支架的作用[D].浙江大学,2014.
- [10] Jalaja K, James N R. Electrospun gelatin nanofibers: a facile cross-linking approach using oxidized sucrose[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 73: 270-278.
- [11] Tonda-Turo C, Cipriani E, Gnani S, et al. Crosslinked gelatin nanofibers: preparation, characterisation and in vitro studies using glial-like cells[J]. Materials Science and Engineering: C, 2013, 33(5): 2723-2735.
- [12] Bigi A, Cojazzi G, Panzavolta S, et al. Mechanical and thermal properties of gelatin films at different degrees of glutaraldehyde crosslinking[J]. Biomaterials, 2001, 22(8): 763-768.
- [13] 王迎军,杨春蓉,汪凌云.EDC/NHS 交联对胶原物理化学性能的影响[J].华南理工大学学报(自然科学版),2007,35(12): 66-70.
- [14] Biscarat, Jennifer, et al. Effect of chemical cross-linking on gelatin membrane solubility with a non-toxic and non-volatile agent: terephthalaldehyde[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 74: 5-11.
- [15] 丁慧芬,滕方君,韩雨亭,等.乙醇浴“一步交联”法制备明胶三维大孔纳米纤维支架[J].口腔医学研究,2015,31(5): 437-440.
- [16] Mallick S P, Singh B N, Rastogi A, et al. Design and evaluation of chitosan/poly (L-lactide)/pectin based composite scaffolds for cartilage tissue regeneration[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 112: 909-920.
- [17] Salvatore L, Carofiglio V E, Stufano P, et al. Potential of electrospun poly (3-hydroxybutyrate)/collagen blends for tissue engineering applications[J]. Journal of Healthcare Engineering, 2018, 2018.
- [8] Lin H C, Jiang M D, Wang L Y, et al. Dopant effects of photo-reactive ZnO nanoparticles on fast response LC materials in optical compensated bend (OCB) mode liquid crystal displays [J]. Journal of the Chinese Institute of Engineers, 2010, 33(7): 1069-1074.
- [9] Liang Y M, Guo N, Li L L, et al. Facile synthesis of Ag/ZnO micro-flowers and their improved ultraviolet and visible light photocatalytic activity[J]. New Journal of Chemistry, 2016, 40(2): 1547-1594.
- [10] 孙悦,王超越,王宏浩,等. Ag 修饰纳米氧化锌的制备及光催化活性分析[J].人工晶体学报,2018,47(12): 2509-2514.
- [11] Li Z J, Fan X Y, Meng A, et al. Porous nanofibers formed by heterogeneous growth of ZnO/Ag particles and the enhanced photocatalysis[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2019, 19(11): 7163-7168.
- [12] Parvathiraja C, Shailaja S, Abinaya G, et al. Modified polymer network gel preparation on Ag/ZnO quasi sphere nanostructure with enhanced structural and optical properties[J]. Materials Research Express, 2019, 6(9), DOI: 10.1088/2053-1591/ab337b.
- [13] Wang M H, Cai H L, Guo Z L, et al. Synthesis of hexagonal-like ZnO/Ag composite with excellent photocatalytic activity [J]. Micro & Nano Letters, 2019, 14(6): 656-660.
- [14] Gustav M. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen[J]. Annalen Der Physic, 1908, 3(25): 377-445.
- [15] Sun Y G, Xia Y N. Gold and silver nanoparticles: a class of chromophores with colors tunable in the range from 400 to 750nm[J]. Analyst, 2003, 128(6): 686-691.
- [16] Aslan K, Lakowicz J R, Geddes C D, et al. Nanogold-plasmon-resonance-based glucose sensing[J]. Analytical Biochemistry, 2004, 330(1): 145-155.
- [17] Sindram J, Volk K, Mulvaney P, et al. Silver nanoparticle gradient arrays: fluorescence enhancement of organic dyes[J]. Langmuir, 2019, 35(26): 8776-8783.
- [18] Zhang Z L, Zhang X Y, Xin Z Q, et al. Synthesis of monodisperse silver nanoparticles for ink-jet printed flexible electronics[J]. Nanotechnology, 2011, 22(42): 425601.
- [19] 朱影. ZnO 单晶中离子注入杂质与缺陷的发光光谱学研究[D].杭州:浙江大学,2018.

收稿日期:2019-01-07

收稿日期:2019-10-23