

纳米银粒子在微乳液中的制备及其抗菌性能

林 峰, 苏 伟, 许利剑, 汤建新

(湖南工业大学 绿色包装与生物纳米技术应用重点实验室, 湖南 株洲 412007)

摘要: 在以二丁酸二异辛酯磺酸钠为表面活性剂、异辛烷为油相形成的 W/O 型微乳体系中, 以 AgNO_3 为银源、抗坏血酸为还原剂, 讨论了 AgNO_3 浓度、抗坏血酸浓度以及水核半径 (W) 对制备纳米银粒子的影响, 利用紫外-可见光谱分析 (UV-Vis)、透射电镜 (TEM) 和纳米粒度仪对制得的纳米银进行表征。结果表明, 在 AgNO_3 浓度为 0.2 mol/L, 抗坏血酸浓度为 0.2 mol/L, W 值为 10 的条件下, 得到大小为 10 nm 左右, 单分散性好的均匀球状纳米银溶胶。抗菌性能测试表明, 当纳米银粒子质量浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$ 时, 对大肠杆菌的杀菌率达 98% 以上。

关键词: 微乳体系; 纳米银粒子; 抗菌性能

中图分类号: TN604; TF832

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2010)01-0028-05

Preparation of Silver Nanoparticles in Microemulsion System and Its Antibacterial Property

Lin Feng, Su Wei, Xu Lijian, Tang Jianxin

(Key Laboratory of Green Packaging and Biological Nanotechnology of Hunan Province,
Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Silver nanoparticles were synthesized in water-in-oil microemulsion using silver nitrate solubilized in the water core of a microemulsion as source of silver ions, ascorbic acid solubilized in the water core of another one as reducing agent, isooctane as the continuous phase, and sodium bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate as the surfactant. The influence of AgNO_3 concentration, ascorbic acid concentration and the molar ratios of water to surfactant (W) in microemulsion on the silver nanoparticles have been investigated by TEM, UV-Vis spectra and Zetasizer Nano. As a result, the silver nanoparticles possessed good dispersivity, and their diameters were about 10 nm when the concentration of AgNO_3 was 0.2 mol / L, the concentration of ascorbic acid was 0.2 mol / L and the water core radius (W) was 10. The antibacterial property of the silver nanoparticles indicated the E.coli was completely killed when the concentration of the silver nanoparticles was 10 $\mu\text{g/mL}$.

Key words: microemulsion system; silver nanoparticles; antibacterial property

0 引言

纳米尺寸的金属材料因有独特的量子尺寸效应和表面效应, 以及在催化、磁学和电子学等方面的潜在应用而倍受物理学、化学和生物学等领域的关注^[1-3]。

金属纳米颗粒的光学、电学和磁学性质强烈地依赖于它们的大小和形貌。为了实现对纳米晶体大小和形貌的控制合成, 表面活性剂常被用来作为纳米晶体的稳定剂或引导剂, 这主要是因为它们在具有不同结构形态的纳米晶体的形成过程中能够扮演重要角色。

收稿日期: 2009-12-20

基金项目: 国家“863”十一五专项计划基金资助项目(2006AA03Z357), 国家自然科学基金资助项目(60871007), 湖南省教育厅基金资助重点项目(2008SK2008), 湖南省科技重大专项基金资助项目(2009FJ1008-3)

作者简介: 林 峰(1985-), 男, 浙江台州人, 湖南工业大学硕士研究生, 主要从事纳米功能材料方面的研究工作,

E-mail: linfeng_1985@163.com

纳米银粒子因其贵金属的特性和在纳米尺寸下所表现出来的新性能使其越来越多地被应用到各种工业技术之中。纳米银粒子因贵金属特性包括化学稳定性、优良电导率、优良的催化活性, 加上其作为纳米粒子所表现出来的抗菌性能、非线性光学性能等使其在催化剂^[4]、玻璃和陶瓷的着色剂^[5]、介电材料^[6]、抗菌材料^[7]以及表面增强拉曼散射技术^[8]等方面有着广泛的应用。因此, 近年来, 随着纳米银粒子研究的不断深入, 合成银纳米粒子的方法越来越多, 常用的方法有化学还原法^[9]、光化学法^[10]、超声波法^[11]、电化学法^[12]及辐射法^[13]等。

自从 Boutonnet 等人^[14]首次使用反相微乳液体系制备了金属纳米粒子, 这种方法就越来越受到人们的关注。该制备方法是表面活性剂溶解在有机溶剂中, 当表面活性剂浓度超过临界胶束浓度 (CMC) 时, 形成亲水极性头向内、疏水有机链向外的液体颗粒结构, 其内核可增溶水分子或亲水物质。其反应机理见图 1^[15]: 含有反应物 I、II 的 2 个微乳液混合, 由于胶团颗粒的碰撞, 发生了水核内物质的相互交换或物质传递, 引起化学反应, 化学反应就在水核内进行 (成核和生长)。由于水核半径是固定的, 不同水核内的晶核或粒子之间的物质交换受阻, 在其中生成的粒子尺寸也就得到了控制。这样, 水核的大小控制了纳米颗粒的最终粒径。

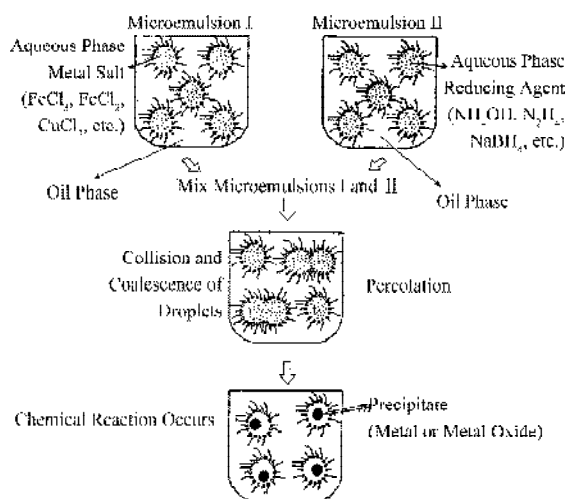


图 1 微乳液法制备金属粒子的形成机理

Fig. 1 Proposed mechanism for the formation of metal particles by the microemulsion approach

表面活性剂的选择对于在微乳液中制备纳米粒子有着至关重要的作用。二丁酸二辛酯磺酸钠是形成反相微乳液理想的表面活性剂, 这种表面活性剂填充系数较大, 在适宜的油相溶剂中和水能自发形成三元反相微乳液, 不需要添加助表面活性剂。因此, 二丁酸二辛酯磺酸钠作为性能优良表面活性剂, 在微乳液法制备纳米材料等领域应用非常广泛^[16]。本文利用二

丁酸二辛酯磺酸钠与异辛烷形成的微乳体系, 以抗坏血酸为还原剂制备纳米银粒子。采用紫外-可见 (UV-Vis) 光谱、透射电镜 (TEM) 和纳米粒度仪对纳米银粒子进行表征, 并对纳米银的抗菌性能进行测试。

1 实验

1.1 试剂与仪器

二丁酸二辛酯磺酸钠 (AR), 阿法埃莎 (天津) 化学有限公司; AgNO_3 (AR), 上海精细化工材料研究所; 异辛烷 (AR), 株洲风华贸易有限公司; 抗坏血酸 (AR), 天津市化学试剂研究所; 蛋白胨 (BR), 国药集团化学试剂有限公司; 酵母浸出膏 (BR), 杭州微生物试剂有限公司; 琼脂粉 (BR), 国药集团化学试剂有限公司; NaCl (AR), 上海试四赫维化工有限公司。

TU-1901 双光束紫外可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司; 透射电镜 JEOL-1230, 日本日立公司; 纳米粒度仪 ZEN3600, 英国马尔文公司; 超净工作台, 上海天恒医疗器械公司; TGL20M 台式高速冷冻离心机, 湖南开达科学仪器公司。

1.2 纳米银的制备

将二次提纯的二丁酸二辛酯磺酸钠样品溶于异辛烷中, 配成物质的量浓度为 0.1 mol/L 的二丁酸二辛酯磺酸钠溶液。常温下, 取 10 mL 该溶液 2 份, 在恒温磁力搅拌器上高速搅拌, 并分别向 2 份试液中滴加 1 mL 一定物质的量浓度的 AgNO_3 溶液和抗坏血酸溶液, 分别制得含 AgNO_3 和抗坏血酸的反相微乳液。再将含有抗坏血酸微乳液缓慢地滴加到 AgNO_3 微乳液中, 继续搅拌直至反应完全。

1.3 纳米银抗菌性能测试

采用 2 倍稀释法将纳米银溶液稀释成各种浓度, 在各培养皿内分别加入 2 mL 不同浓度的纳米银溶液。然后往每个培养皿中倒入 20 mL 已溶化的固体培养基充分混匀, 待凝固后, 再往每个培养皿中加入 0.2 mL 菌悬液涂布均匀。然后将各培养皿放入各菌适宜的温度下培养相应的时间, 观察大肠杆菌的生长情况。

2 结果与讨论

2.1 AgNO_3 浓度对纳米银形成的影响

图 2 为不同浓度的 AgNO_3 对纳米银粒子影响的 UV-Vis 吸收光谱图。

由图 2 可看出, 纳米银的最大吸收峰均为 410 nm 左右, 这和文献^[17-18]提到的结果基本保持一致。随着 AgNO_3 初始浓度的增加, 最大吸收峰的强度明显增强, 这说明所形成的银纳米粒子浓度增加。当 AgNO_3 的浓度达到 0.4 mol/L 时, 最大吸收峰出现了红移, 吸收峰的位置由 408 nm 移到 417 nm , 这说明形成的纳米

粒子在变大,这可能是由于当 AgNO_3 浓度过大时,反应速度加快,形成的银晶核碰撞几率增大,易发生相互聚并,形成大颗粒,导致产品粒径变大。为制得颗粒均匀的纳米银,本实验中 AgNO_3 浓度选 0.2 mol/L 。

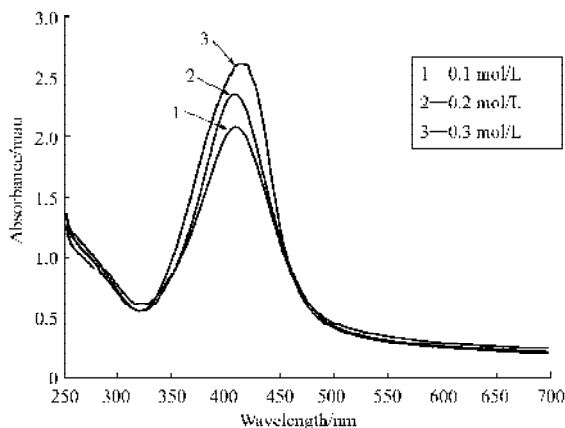


图2 AgNO_3 初始浓度对纳米银粒子的 UV-Vis 光谱的影响
Fig. 2 UV-Vis spectra of silver nanoparticles showing the effect of the concentration of AgNO_3

2.2 抗坏血酸浓度对纳米银形成的影响

图3为不同抗坏血酸浓度对纳米银粒子影响的 UV-Vis 吸收光谱图。

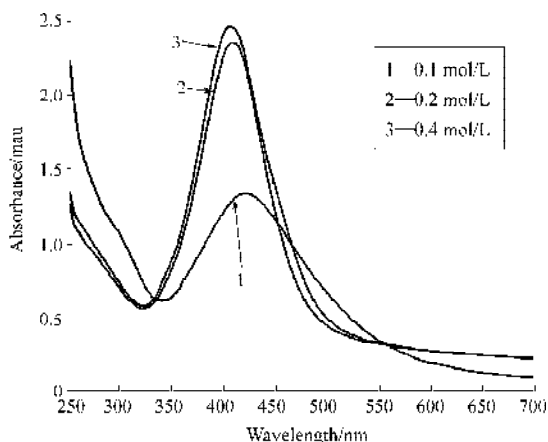


图3 抗坏血酸浓度对纳米银粒子 UV-Vis 光谱的影响
Fig. 3 UV-Vis spectra of silver nanoparticles showing the effect of different concentrations of ascorbic acid

由图3可看出,抗坏血酸浓度由 0.1 mol/L 增加到 0.2 mol/L 时,紫外光最大吸收峰的强度有明显的增强,这可能是由于还原剂含量较低时,反应生成纳米粒子的速度较快,容易导致纳米粒子快速团聚,溶胶中纳米粒子含量减少。当抗坏血酸浓度由 0.2 mol/L 增加到 0.4 mol/L 时,最大吸收峰的位置和强度均没有明显的变化,这说明反应中还原剂已经过量,再增加还原剂的浓度对纳米银的形成影响不大,所以本实验选择抗坏血酸的浓度为 0.2 mol/L 。

2.3 W 值对纳米银形成的影响

纳米微粒的粒径与微乳液的水核半径密切相关,

水核半径是由 $W=[\text{H}_2\text{O}]/[\text{表面活性剂}]$ 决定的。微乳液组成的变化将导致水核的增大或减小,水核的大小直接决定了纳米微粒的尺寸。一般来说,纳米微粒的直径要比水核直径稍大,这可能是由于微乳液间快速的物质交换导致不同水核内沉淀的集聚所致。

图4所示是不同 W 值对纳米银粒子影响的 UV-Vis 光谱图。

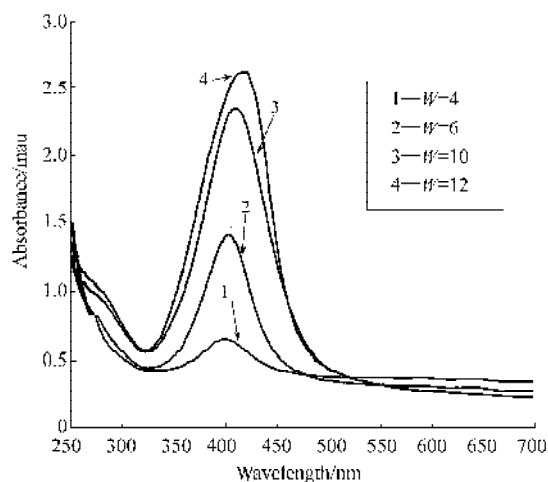


图4 W 值对纳米银粒子的 UV-Vis 光谱的影响
Fig. 4 UV-Vis spectra of silver nanoparticles showing the effect of the molar ratio of water to sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate

由图4可看出,随着 W 值的增大,银粒子的紫外光吸收峰强度不断增大,这可能是由于随着含水量的增加, Ag^+ 的含量也大大增加,以至于溶液中纳米银的浓度也有所增加。当 W 值为12时,银粒子的紫外光吸收峰强度增大不明显,而且最大吸收峰发生红移,说明形成了较大粒径的纳米银粒子,这可能是由于溶水量越大,单位体积微乳液所溶解的银离子浓度也变大,随之被还原成纳米银粒子的量也会增加,形成的银粒子碰撞几率增大,易发生团聚现象。

图5是 W 值对纳米银粒子影响的粒径分布图。

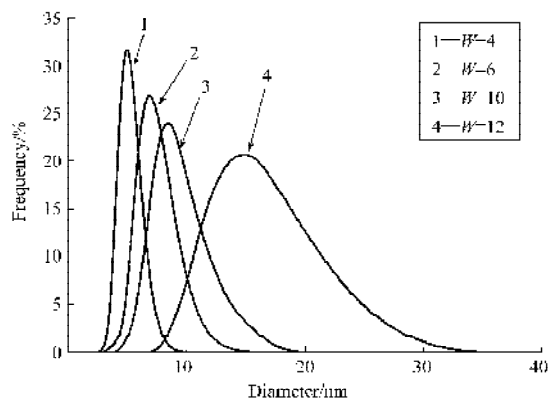
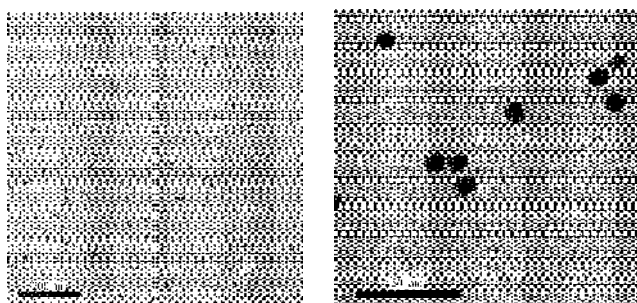


图5 W 值对纳米银粒子影响的粒径分布图
Fig. 5 Number size distribution of silver nanoparticles showing the effect of the molar ratio of water to sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate

由图5可看出,随着 W 值的增大,银粒子的大小有不同程度的增大,而且银粒子的粒径分布也有所变宽,这也证实了图4中随着 W 值的增大,形成的纳米银粒子的粒径不断增大,从而使得纳米银粒子的紫外吸收峰发生红移。当 $W=12$ 时,纳米银粒子的粒径分布达到 $8 \sim 30 \text{ nm}$ 。这可能跟微乳液滴的界面强度有关,随着 W 值的增大,液滴的界面强度减小,液滴在相互碰撞中,截面膜易破碎,导致水核与水核之间的颗粒接触,使得颗粒粒径的大小难以控制,那么纳米银粒子的粒径分布也会变宽。虽然 W 为4、6时,所得纳米银粒子的粒径较小且粒径分布较窄,但是由图4中1、2曲线可知,紫外吸收峰的强度较小,说明只有少量的纳米银粒子生成。这可能是由于 W 值减少,液滴的界面强度过大,液滴之间难以发生物质交换,使反应无法进行。所以只有当界面强度适当时,才能对生成的纳米颗粒起到保护作用,得到理想的纳米颗粒。综合各因素,本实验选择 W 的值为10。

2.4 纳米银的TEM表征

图6是 AgNO_3 浓度为 0.2 mol/L ,抗坏血酸浓度为 0.2 mol/L , $W=10$ 的条件下制得的纳米银粒子放大不同倍数的TEM图。由图6可看出,所制得的纳米银呈球形,颗粒比较均匀,大小为 10 nm 左右,且无明显的团聚现象。



a) 放大15万倍

b) 放大50万倍

图6 银纳米粒子的TEM图

Fig. 6 The TEM micrograph of Ag monodisperse nanoparticles

2.5 纳米银的抗菌性能

图7为按上述方法制备的纳米银粒子对大肠杆菌的杀菌试验结果,图中从a)~c)培养皿中纳米银粒子的质量浓度分别为 $0 \mu\text{g/mL}$ 、 $5 \mu\text{g/mL}$ 、 $10 \mu\text{g/mL}$ 。

由图7可看出,当纳米银粒子的质量浓度为 $5 \mu\text{g/mL}$ 时,大多数大肠杆菌已被杀灭,而当纳米银粒子的质量浓度为 $10 \mu\text{g/mL}$ 时,对大肠杆菌的杀灭率为98%以上。实验表明,所制得的纳米银粒子对大肠杆菌有很好的抑制作用。

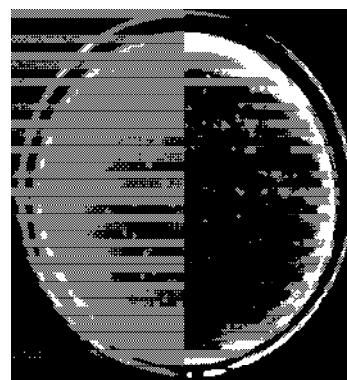
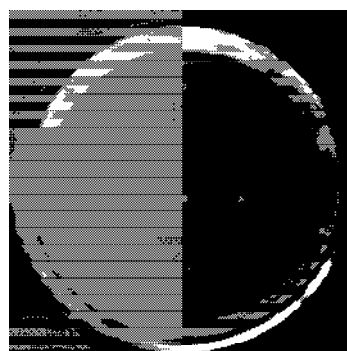
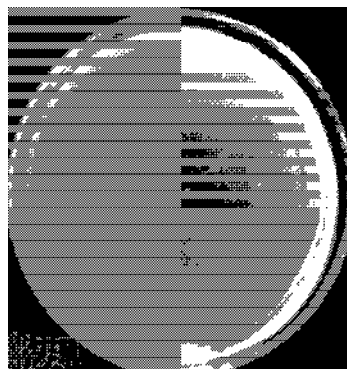
a) $0 \mu\text{g/mL}$ b) $5 \mu\text{g/mL}$ c) $10 \mu\text{g/mL}$

图7 纳米银粒子的抗菌照片

Fig. 7 Antibacterial photos of silver nanoparticles

3 结论

在二丁酸二辛酯磺酸钠和异辛烷的微乳体系下,用抗坏血酸为还原剂,以 AgNO_3 为原料采取微乳液法制备了球形纳米级银溶胶,通过试验研究,得到如下结论:

1) 通过TEM对纳米银粒子进行表征,发现试验所得纳米银平均粒径为 10 nm 左右,且粒度分布均匀,无团聚现象。

2) 在一定的浓度范围内,增加 AgNO_3 的浓度有利于形成更多纳米银粒子,较适宜的 AgNO_3 浓度为 0.2

mol/L。当 AgNO_3 的浓度过高时, 生成的粒子之间容易发生聚集而形成大尺寸的纳米颗粒。

3) 抗坏血酸在微乳液中的溶解性能较好, 更有利于微乳液中 Ag^+ 的还原, 当抗坏血酸浓度为 0.2 mol/L 时, 形成的粒子的粒径较小。

4) 纳米银的吸收光谱强度随 w 值的增大而增大。随着 w 值的增大, 微乳液中 AgNO_3 物质的量明显提高, 因此, 形成粒子的平均粒径和粒子数量明显增加。

5) 纳米银具有优良的抗菌性能, 当纳米银粒子的质量浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$ 时, 其对大肠杆菌的杀灭率为 98% 以上。

参考文献:

- [1] Zhou X G, Yuan W K. Modeling Silver Catalyst Sintering and Epoxidation Selectivity Evolution in Ethylene Oxidation [J]. *Chemical Engineering Science*, 2004, 59(8): 1723-1731.
- [2] Jiang H, Moon K S, Lu J, et al. Conductivity Enhancement of Nano Silver-Filled Conductive Adhesives by Particle Surface Functionalization[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2005, 34(11): 1432-1439.
- [3] Ma Z Y, Liu H Z. Synthesis and Surface Modification of Magnetic Particles for Application in Biotechnology and Biomedicine China Particuology[J]. *China Particuology*, 2007, 5(1): 1-10.
- [4] Qu Z P, Huang W X, Cheng M J, et al. Restructuring and Redispersion of Silver on SiO_2 under Oxidizing/Reducing Atmospheres and Its Activity toward CO Oxidation[J]. *J. Phys. Chem B*, 2005, 109(33): 15842-15848.
- [5] Magdassi S, Bassa A. Silver Nanoparticles as Pigments for Water-Based Ink-Jet Inks[J]. *Chem. Mater*, 2003, 15(11): 2208-2217.
- [6] Mukherjee P K, Chakravoty D. Growth of Silver Nanowires Using Mica Structure as A Template and Ultrahigh Dielectric Permittivity of the Nanoposite[J]. *J. Mater Res.*, 2002, 17(12): 3127-3132.
- [7] Lee H J, Yeo S Y, Jeong S H. Antibacterial Effect of Nano-Sized Silver Colloidal Solution on Textile Fabrics[J]. *J. Mater Sci.*, 2003, 38(10): 2199-2204.
- [8] Li Y, Wang Y, Cheng J. Interaction Effects on Surface-Enhanced Raman Scattering Activities in Silver Sols[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2001, 27(1): 65-74.
- [9] 赵婷, 戴红, 肖尧, 等. 冠醚交联壳聚糖吸附原位还原制备纳米银[J]. *中国皮革*, 2006, 35(9): 26-29.
- [10] Zhao Ting, Dai Hong, Xiao Yao, et al. Preparation of Nanometer Silver In-Situ Reduction by Absorption of Crown Ether Crosslinked Chitosan[J]. *China Leather*, 2006, 35(9): 26-29.
- [11] Li H X, Lin M Z, Hu J G. Electrophoretic Deposition of Ligand-Stabilized Silver Nanoparticles Synthesized by the Process of Photochemical Reduction[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2000, 2(12): 222-226.
- [12] 钟福新, 蒋治良, 李芳, 等. 纳米银胶的光化学制备及其共振散射光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2000, 20(5): 724-726.
- [13] Zhong Fuxin, Jiang Zhiliang, Li Fang, et al. The Preparation of Nanometer Silver Colloid by Photochemical Method and Its Resonance Scattering Spectroscopic Study[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2000, 20(5): 724-726.
- [14] 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, 21(12): 1837-1839.
- [15] Liao Xuehong, Zhu Junjie, Zhao Xiaoning, et al. Synthesis of Silver Nanoparticles by Electrochemical Method[J]. *Chemical Research In Chinese Universities*, 2000, 21(12): 1837-1839.
- [16] 熊金钰, 徐国财, 吉小利, 等. 纳米银的超声合成及分形研究[J]. *安徽理工大学学报*, 2004, 24(3): 69-72.
- [17] Xiong Jinyu, Xu Guocai, Ji Xiaoli, et al. Synthesis of Nano-Silver and Its Fractal by Ultrasound[J]. *Journal of Anhui University of Science and Technology*, 2004, 24(3): 69-72.
- [18] Boutonnet M, Kizling J, Stenius P. The Preparation of Monodisperse Colloidal Metal Particles From Microemulsions [J]. *Colloids Surf*, 1982, 5(3): 209-225.
- [19] Zhang W Z, Qiao X L, Chen J. Synthesis of Nanosilver Colloidal Particles in Water/Oil Microemulsion[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2007, 299(1-3): 22-28.
- [20] Seo D, Yoon W, Park S, et al. The Preparation of Hydrophobic Silver Nanoparticles Via Solvent Exchange Method[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2008, 313-314.
- [21] Chen Z T, Gao L A. A Facile and Novel Way for the Synthesis of Nearly Monodisperse Silver Nanoparticles[J]. *Materials Research Bulletin*, 2007, 42(9): 1657-1661.

(责任编辑: 廖友媛)