

载银氧化锌复合纳米粒子的制备与表征

唐 度

(湖南工业大学 专业设计中心, 湖南 株洲 412008)

摘 要: 采用沉淀法制备了纳米氧化锌, 并以它为前驱物, 采用高温分解法对纳米氧化锌进行了载银改性处理, 制备了载银氧化锌复合纳米粒子, 考察了载银前后纳米粒子的粒径与结构。研究发现, 采用沉淀法制备的纳米氧化锌尺寸较为均匀, 粒径约为 170 nm, 分散性也较好; 载银后的复合纳米粒子粒径略有增加, 这来源于银在纳米氧化锌粒子外的成功包覆。

关键词: 氧化锌; 载银; 复合纳米粒子; 抗菌剂

中图分类号: TB333

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2010)02-0014-04

Silver Loaded Zinc Oxide Nanocomposites Fabrication and Characterization

Tuo Du

(Packaging Engineering Design Centre, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412008, China)

Abstract: A precipitation approach is utilized to prepare nanoscale zinc oxide as precursor. Subsequently, silver loaded zinc oxide nanocomposites (ZnO/Ag) are prepared by hydrolysis method. The sample prior to silver loading and that thereafter are compared in terms of average diameter and structure. The results show the zinc oxide powder presenting good dispersity and uniform size with average diameter about 170 nm. Successful Silver coating on the parent powder increases the nanocomposites' diameter slightly.

Key words: zinc oxide; silver loading; nanocomposites; antibacterial agent

0 引言

纳米氧化锌 (ZnO) 作为一种被广泛应用的多功能无机材料, 在光催化降解有机物污染和抗菌方面有着独特的优势。ZnO 的禁带宽度为 3.37 eV, 相当于波长为 368 nm 光子的能量^[1-2]。在无机光催化材料中, ZnO 光催化效果较好, 且同 TiO₂ 相比, 具有更好的生物相容性; 同时, ZnO 作为传统的无机抗菌材料之一, 由于其原料来源广、消毒灭菌作用见效快、耐久性好、没有二次污染, 因而使得纳米氧化锌研究成为目前光催化剂与抗菌剂研究的热点^[3-4]。一般认为, ZnO 的抗菌机理有金属离子溶出机理和光催化抗菌机理 2 种^[5]。1995 年, 日本学者 Sawai 等在研究中发现, ZnO 粉体与

大肠杆菌 (*Escherichia coli*, *E. coli*) 和金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*, *S. aureus*) 接触时, 显示出了其强抑菌抗菌能力^[6]。随后, Yamamoto 研究了 ZnO 尺度 (粒径范围: 100~800 nm) 与其抗菌性能之间的关系, 发现随着颗粒尺寸的减小和粉末浓度的增加, ZnO 的抗菌能力也随之增大^[7]。

以银为主要添加物质的抗菌剂统称载银无机抗菌剂或银系无机抗菌剂。显然, 纳米银的加入可使 ZnO 材料的抗菌性能提高, 能扩大其在抗菌制品中的应用范围, 作为一种新型无机抗菌材料载体, 将具有广阔的应用前景和市场价值。然而, 目前国内将 ZnO 作为纳米银的载体来研究其作为抗菌材料的报道还很少^[7]。

本文采用控制沉淀法制备了 ZnO 纳米粒子, 在此

收稿日期: 2010-03-12

作者简介: 唐 度 (1974-), 女, 湖南澧县人, 湖南工业大学教师, 中南林业科技大学硕士生, 主要研究方向为纳米材料,

E-mail: tuodul108@163.com

基础上,通过高温分解法合成了以氧化锌为载体的载银氧化锌复合纳米粒子。这对于研究载银氧化锌的形貌、制备工艺对其抗菌性能的影响,从而扩展氧化锌的应用范围,具有至关重要的意义。同时也为开发纳米 ZnO 的银系抗菌剂,提供了更多的理论与实践参考价值。

1 实验试剂与仪器

二水合乙酸锌 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分析纯), 硝酸银 (AgNO_3 , 分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; 氢氧化钠 (NaOH , 分析纯), 天津科密欧试剂有限公司; 无水乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 分析纯), 湖南汇虹试剂有限公司; 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 分析纯), 天津市同鑫化工有限公司; 碳酸氢氨 (NH_4HCO_3 , 分析纯), 天津科密欧试剂有限公司。实验用水为超纯水 ($18.25 \text{ M}\Omega$), 自制。

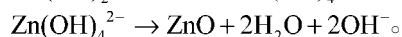
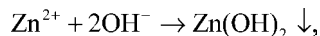
集热式恒温磁力加热搅拌器, DF-101S, 巩义市予华仪器有限公司; 数控超声波清洗器, KQ-500DB, 昆山市超声仪器有限公司; 台式大容量冷冻离心机, TDL5, YINTAI instrument; 真空干燥箱, 北京市永光明仪器有限公司。箱式电阻炉, SX-4-10, 天津市泰斯特仪器有限公司; 马尔文 Nanosizer (ZEN3600) 纳米粒度分析仪, 英国马尔文仪器有限公司; Bruker Advance-D8 粉末衍射仪, 德国布鲁克 AXS 公司; 透射电子显微镜, JEOL 1230, 日本电子公司; pH 酸度计等。

2 测试与表征

利用马尔文纳米粒度分析仪对所得到的纳米氧化锌与载银氧化锌样品进行了粒度分析, 以初步确定样品粒径大小; 利用 Bruker Advance-D8 粉末衍射仪分析样品结构, 确定其晶型。将获得的纳米粉体超声分散到无水乙醇中, 用透射电子显微镜 (TEM) 观察其形貌和粒径。

3 纳米氧化锌的制备

沉淀法制备原理的一般反应过程如下:



控制沉淀法: 将一定量的 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和表面活性剂加入 50 mL 无水乙醇中, 80°C 条件下回流至溶解。室温下将一定量的 NaOH 加入 50 mL 无水乙醇中, 超声使其溶解。在剧烈搅拌下, 将 NaOH 乙醇溶液加入等体积浓度等体积的乙酸锌乙醇溶液中, 调节溶液 $\text{pH}=6$, 80°C 条件下剧烈搅拌 3 h, 得到 ZnO 胶体。在此胶体溶液中加入等体积的正己烷, 生成白色

沉淀。待沉淀完全, 离心除去上清液, 并用无水乙醇洗涤, 真空下干燥得到纳米氧化锌样品。

4 载银氧化锌复合纳米粒子的制备

按不同物质的量之比称量 ZnO 与 AgNO_3 , 用超声波将纳米 ZnO 粉体分散在去离子水中, 然后边搅拌边加入 AgNO_3 , 在温度为 $40\sim 100^\circ\text{C}$ 条件下, pH 值为 $2\sim 6$ 范围内, 恒温搅拌反应 $3\sim 5 \text{ h}$, 用蒸馏水滤洗掉多余的硝酸根离子, $120\sim 150^\circ\text{C}$ 下干燥 $1\sim 2 \text{ h}$ 。然后放入马弗炉, 于 400°C 温度下焙烧 3 h, 自然冷却后, 取出研磨制成复合粉体试样, 即载银氧化锌复合纳米粒子。

5 结果与讨论

5.1 粒度分析

图 1 为纳米氧化锌载银前后的粒度分析图, 其中曲线 1 为纳米氧化锌 (载银前) 的粒度分析图, 曲线 2 为氧化锌载银后的复合纳米粒子的粒度分析图。

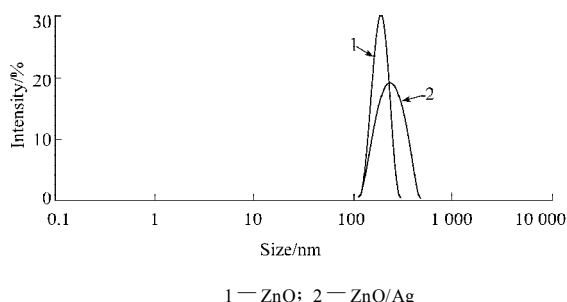


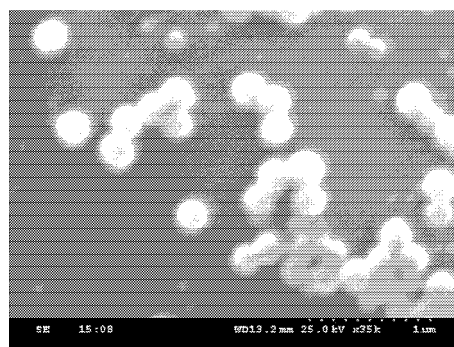
图 1 ZnO 与 ZnO/Ag 的粒度分析图

Fig. 1 The size distribution of ZnO and ZnO/Ag

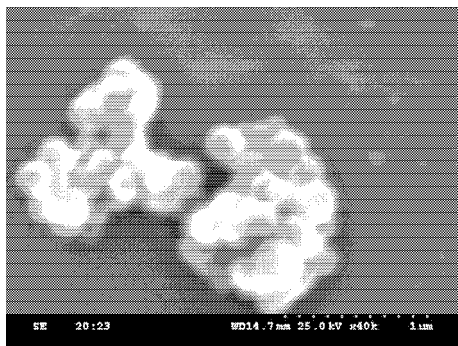
由图中曲线 1 可见, 纳米氧化锌粒径分布窄, 较为集中, 平均粒径约为 170 nm。载银后, 粒径略有增大, 由曲线 2 可见, 该复合粒子的粒径约为 192 nm, 这也初步证实了纳米氧化锌载银的成功。

5.2 SEM 分析

图 2 为 ZnO 纳米粒子载银前后的扫描电镜图。



a) 载银前



b) 载银后

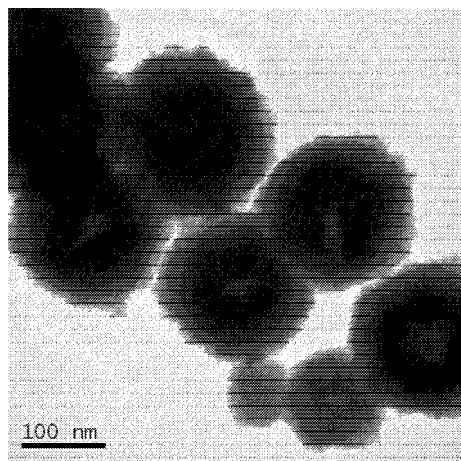
图2 纳米粒子的扫描电镜图

Fig. 2 The SEM images of nanoparticles

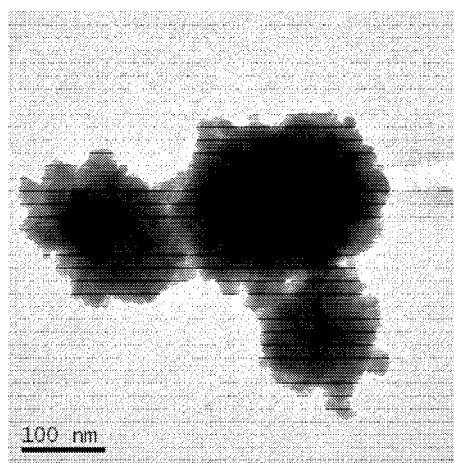
从图2中可看出,粒子在形态上没有明显改变,均呈现球形分布,但载银前较载银后分散性好,b)图中部分纳米粒子出现了团聚,粒径有所增加,推断可能是Ag的存在增加了整个粒子的尺寸。在扫描电镜(SEM)的表征过程中,几乎没有发现游离的Ag纳米粒子存在,可以判定被还原的Ag被牢固地固定于纳米氧化锌的表面。为了确认粒子的组成,对相应样品进行了原位组成分析。收集自样品的EDS组成分析结果表明,沉淀法样品中只含有Zn和O两种元素,这是单纯的氧化锌。而载银后结果表明,复合粒子中不仅含有元素Zn和O,还有元素Ag。不过Ag元素的质量分数较少,仅为13.2%。这也说明Ag的固定只是部分“沾附”于纳米氧化锌的表面。

5.3 TEM分析

为了更细致地确认载银前后的纳米粒子形貌,拍摄了ZnO和ZnO/Ag纳米颗粒的透射电镜(TEM)图,见图3。由图3可看出,复合粒子的形貌也趋近于球形,较原来并没有明显改变,并且在乙醇溶液中同样分散良好。



a) ZnO



b) ZnO/Ag

图3 纳米粒子透射电镜图

Fig. 3 The TEM images of nanoparticles

从图3中b)可看出,最初的纳米氧化锌颗粒周围被星星点点地围了一圈细小的粒子,由于银在被负载之前,首先是以 Ag^+ 形势被吸附于纳米氧化锌颗粒表面,随着还原剂的加入, Ag^+ 被不断还原成Ag沉积,使得载银后粒子直径明显增大,平均粒径约为187 nm。这也证实了纳米氧化锌表面载银成功。

5.4 XRD分析

图4给出了纳米氧化锌载银前后的X射线衍射(XRD)图谱,其中曲线1为纳米氧化锌的XRD图谱,曲线2为氧化锌载银后的复合纳米粒子的XRD图谱。

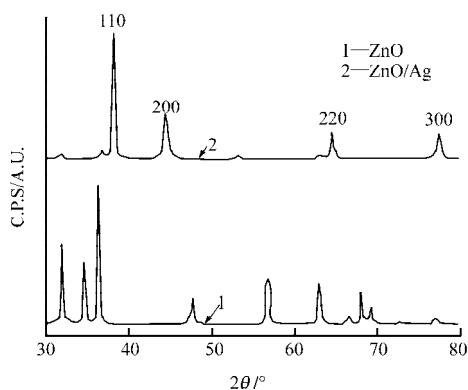


图4 纳米粒子X射线衍射图谱

Fig. 4 The XRD patterns of nanoparticles

从图4中的曲线1可看出,其衍射峰位面(100),(002),(101),(102),(110),(103),(112)等与氧化锌XRD标准卡片一致,且为简单立方结构,不存在其它杂相。根据Scherrer公式对粒径大小进行推算,以(100)晶面为依据,计算得到其粒径大小为172.4 nm。该结果与TEM观察的结果几乎一致。

从图4中的曲线2可明显看出,其峰位与纳米氧

化锌完全不一样, 2θ 在 38.4° , 44.6° , 64.8° 和 77.8° 出现很尖锐的峰, 而且和单质银的特征衍射峰吻合, 分别对应的单质银位面 (100), (200), (220) 和 (300), 与纳米银的标准 PDF 卡片 (87-0509) 对应一致, 而氧化锌载体的衍射峰强度极弱, 近乎于背景噪声, 这说明纳米氧化锌的表面已被覆盖上一层银。

5.5 紫外可见光谱分析

为了对纳米粒子的光学性质进行分析, 采用紫外分光光度计对载银前后的粒子进行了紫外-可见光谱表征, 其结果如图 5 所示。

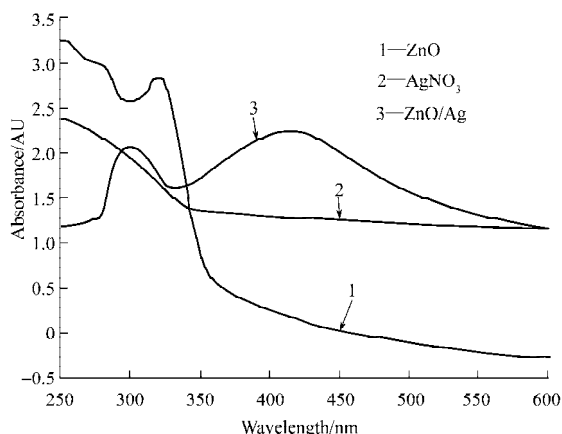


图 5 ZnO, AgNO₃ 与 ZnO/Ag 的紫外-可见光谱

Fig. 5 The UV-vis spectra of ZnO, AgNO₃ and ZnO/Ag solutions

图 5 中, 曲线 1 为纳米氧化锌的紫外-可见光谱, 在紫外可见区域, 有较强吸收; 曲线 2 为硝酸银溶液的紫外-可见光谱, 在 300 nm 左右有 Ag⁺ 的特征吸收峰, 而在 350~500 nm 可见光范围内没有吸收峰出现; 曲线 3 为纳米氧化锌载银后的紫外光谱图, 可看出在 408 nm 处出现了 Ag 的吸收峰。如此说明, 随着反应进行, Ag⁺ 被还原沉积至纳米氧化锌的表面。这与相关文献报道一致^[8], 但峰形宽化和红移, 这是因为载银前的纳米氧化锌的粒径相对较大, 对可见光部分也有较强的吸收。同时, 在载银后, 溶液颜色由乳白色变成灰黄色, 这也从侧面印证了载银成功。

6 结语

本文通过沉淀法制备了纳米氧化锌颗粒, 并以氧

化锌为载体, 成功制得载银氧化锌复合纳米粒子。而且载银氧化锌复合纳米粒子保持了氧化锌原有的形貌, 显示了良好的光学性质。该方法不但简单, 而且有利于该复合粒子的下一步应用开发, 也有利于拓宽氧化锌在银系抗菌剂领域中的应用。

参考文献:

- [1] Williams R E A, Gibson A G, Aitchiso T C, et al. Assessment of A Contact-Plate Sampling Technique and Subsequent Quantitative Bacterial Studies on Atopic Dermatitis[J]. British Journal of Dermatology, 1990, 123(4): 493-501.
- [2] Xu C K, Rho K H, Chun J H, et al. Low Temperature (~250 °C) Route to Lateral Growth of ZnO Nanowires[J]. Applied Physical Letters, 2005, 87(25): 253104-253106.
- [3] Behnajady M A, Modirshahla N, Daneshvar N, et al. Photocatalytic Degradation of C.I. Acid Red 27 by Immobilized ZnO on Glass Plates in Continuous-Mode[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 140(1/2): 257-263.
- [4] Behnajady M A, Modirshahla N, Hamzavi R. Kinetic Study on Photocatalytic Degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO Photocatalyst[J]. Journal of Hazardous Materials B, 2006, 133(1): 226-232.
- [5] 孟阿兰, 岑伟, 李镇江, 等. ZnO/Ag 纳米复合材料光催化性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(S2): 299-301.
Meng A' lan, Cen Wei, Li Zhenjiang, et al. Study of ZnO/Ag Nanocomposites Photocatalysis[J]. Rare Metal Material and Engineer, 2007, 36(S2): 299-301.
- [6] Liu B, Zeng H C. Room Temperature Solution Synthesis of Monodispersed Single-Crystalline ZnO Nanorods and Serived Hierarchical Nanostructures[J]. Langmuir, 2004, 20(10): 4196-4204.
- [7] Zheng SHI. Research Advances in Antibacterial PET Fiber[J]. Polyester Industry, 2009(3): 1-5.
- [8] 王耀明, 贾光耀, 薛友祥. 陶瓷抗菌剂及其应用[J]. 现代技术陶瓷, 1998 (2): 19-22.
Wang Yaoming, Jia Guangyao, Xue Youxiang. Ceramic Antibacterial Agents and Application[J]. Modern Technical Ceramic, 1998 (2): 19-22.

(责任编辑: 廖友媛)