

纳米二氧化硅及载银抗菌剂制备与表征

唐 度

(湖南工业大学专业设计中心, 湖南 株洲 412008)

摘 要: 在不同的醇溶剂环境中, 采用水解法制备了粒径大小不同的纳/微米二氧化硅 (SiO_2), 研究了不同醇溶剂对 SiO_2 粒子大小的影响。实验结果表明, 随着醇溶剂分子量的增大, SiO_2 的粒径逐步增大。通过浸渍吸附和化学还原两步法成功制备了 SiO_2 载银抗菌剂, 并优化了制备工艺条件。抑菌实验检测显示, 二氧化硅载银 (SiO_2/Ag) 抗菌剂对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌圈大小分别为 15.3 mm 和 10.4 mm。

关键词: 二氧化硅; 载银; 复合纳米粒子; 抗菌剂

中图分类号: TQ127.2; TB333

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2011)01-0048-05

Preparation and Characterization of Silver Loaded Nanosilica Antibacterial Agent

Tuo Du

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

Abstract: The conventional Stober method is used to prepare silica microsphere in different alcohol solutions. The influence of different alcohol solvent on the size of silica is discussed. The results indicate that the diameter of silica is gradually increased with the molecular weight of methanol, ethanol, propyl alcohol and butanol and the mechanism is also discussed subsequently. Taking the silica prepared as a carrier, SiO_2/Ag composites by adsorption and chemical reduction are obtained. The SiO_2/Ag composites are very sensitive to golden brown staphylococcus and Escherichia coli with the inhibition zone diameter of 15.3 mm and 10.4 mm respectively.

Key words: silica(silicon dioxide); silver loading; nanocomposite; antibacterial agent

0 引言

纳米二氧化硅 (SiO_2) 疏松多孔, 由于 SiO_2 表面存在不饱和化学键以及不同键合状态的硅氧结构, 如它的表面硅醇基和硅烷基能形成强弱不等的氢键结合, 因此, 其表面具有很高的活性, 是一种性能优良的载体材料^[1]。将单质银负载在 SiO_2 上, 不仅可降低银系无机抗菌剂成本、充分利用载体的高比表面积, 还可将载银抗菌剂添加到衣物纤维、塑料、建材和家用电器中, 从而扩大抗菌材料的应用范围。如用含 SiO_2 的纤维制成的衣服具有抗菌性; 创可贴中的抗菌剂可防止伤口感染发炎; 含抗菌剂的餐用纸、婴幼儿纸尿裤可有

效防止细菌滋生; 含抗菌剂涂料具备自洁功效等^[2-4]。显然, 制备 SiO_2 载银抗菌剂能扩大其在抗菌制品中的应用范围, 具有广阔的应用前景。

目前, 制备载银 SiO_2 抗菌材料的主流方法为煅烧法和化学还原法。如 Wei Chen 等人采用煅烧法制备了负载在介孔 SiO_2 上的纳米银颗粒^[5]; Jiexin Wang 等人以中空 SiO_2 纳米球和纳米管为载体, 得到对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌有良好抑菌性能的抗菌材料。由于纳米管内部也能吸附银离子, 故载银量较纳米球多, 抗菌性能良好^[6]。D. B. Zhang 等人, 在 NP-5/水/环己烷反相胶束中水解正硅酸乙酯 (tetraethyl orthosilicate,

收稿日期: 2010-06-12

作者简介: 唐 度 (1974-), 女, 湖南澧县人, 湖南工业大学教师, 硕士, 主要研究方向为纳米材料, E-mail: tuodu1108@163.com

TEOS), 得到了粒径为 35 nm 左右的球状 SiO_2 颗粒, 成功地在 SiO_2 表面负载了粒径为 3 nm 左右的银颗粒^[7]。此外, 还有光化学法和热裂解法等用于制备载银 SiO_2 抗菌材料。如 Virginie Hornebecq 等人将介孔 SiO_2 浸渍银离子后用 γ 射线照射, 经还原生成 Ag 颗粒, 其稳定性非常高^[8]; 陈渊等人通过热裂解反应和界面张力作用, 在 SiO_2 核外生成纳米银壳^[9]。

可见, 目前制备载银 SiO_2 抗菌材料的方法多为将载体于银盐液相浸泡, 然后经热处理或其它还原处理以形成单质银。这种制备方法的能耗较高, 步骤较繁琐, 且制备时间较长。如果能通过化学还原法, 在溶液中直接将 Ag^+ 吸附在 SiO_2 表面, 同时将 Ag^+ 还原为单质银, 则不仅使生产工艺变得简单, 且反应条件温和, 能大大降低其生产成本, 因而更能方便其在工业上的生产和推广。因此, 本文拟在不同的醇溶剂环境中, 采用水解法制备一系列粒径大小不同的纳/微米结构的 SiO_2 , 并研究不同醇溶剂对 SiO_2 粒子大小的影响, 以期开发纳米 SiO_2 载银抗菌剂提供一定的理论与实践参考价值。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

TEOS, 分析纯, 天津天泰精细化学品有限公司; 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 北京北化精细化学品有限责任公司; 甲醇、乙醇(无水)、正丙醇、正丁醇, 均为分析纯, 北京化学试剂公司; 硝酸银 (AgNO_3), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)、戊二醛, 均为分析纯, 北京化工厂。实验用水为超纯水 (18.25 M Ω), 自制。

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), 上海四赫维化工有限公司; SiO_2 (为甲醇环境下所制得的颗粒, 自制); SiO_2/Ag 复合纳米粒子, 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。

可调式垂直单向洁净工作台, JJT-C315AA, 上海

天恒医疗器械有限公司; 恒温振荡器, HZQ-R, 哈尔滨东联电子科技开发有限公司; 立式电热压力蒸汽灭菌锅, LDZX-30KB, 上海申安医疗器械工厂; 生化培养箱, PYX-250S-A, 广东科力达仪器有限公司。

1.2 测试与表征

1) 利用马尔文纳米粒度分析仪对所得到的纳米 SiO_2 与载银 SiO_2 样品进行粒度分析, 以初步确定样品粒径大小。

2) 利用 Bruker Advance-D8 粉末衍射仪分析所得到的纳米 SiO_2 与载银 SiO_2 样品结构, 确定其晶型。

3) 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 (transmission electron microscope, TEM) 观察所得到的纳米 SiO_2 与载银 SiO_2 样品的形貌和粒径。

1.3 纳米 SiO_2 的制备

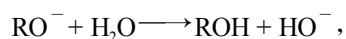
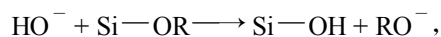
首先, 在烧杯中依次加入适量的醇、水和氨水, 混合均匀后, 再缓慢滴加 TEOS, 于 30 °C 恒温下用磁力搅拌器搅拌, TEOS、醇、氨水的浓度分别为 0.2, 10, 0.8 mol/L。保持反应 5 h, 使之反应完全, 再经洗涤、分离、干燥即得 SiO_2 粉体。

1.4 载银 SiO_2 抗菌剂的制备

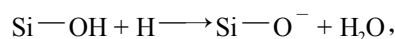
将一定量银氨溶液与甲醇溶剂下制备的 SiO_2 溶液混合搅拌 3 h。然后将得到的上述中间产物过滤、水洗, 得到吸附银氨络离子 ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$) 的二氧化硅粉末。将得到的吸附银氨络离子的 SiO_2 粉末分散在水中, 并向其中滴加一定浓度葡萄糖的水溶液, 保持水浴温度为 30 °C 条件下反应 2 h, 得到悬浮在水中的 SiO_2 -Ag 悬浮液。将得到的悬浮液分离、水洗, 所得的粉末经真空干燥后即可得以 SiO_2 为载体的纳米银粉末。

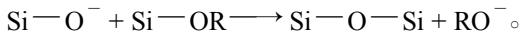
2 结果与讨论

常见制备微纳米 SiO_2 球颗粒的方法较多, 如化学沉淀法^[10]、微乳液法^[11]、溶胶-凝胶法^[12]、醇盐水解法^[13]等, 其中溶胶-凝胶法是制备单分散球形 SiO_2 颗粒的一种重要方法。该方法是以金属醇盐或无机盐为前驱物, 经水解缩聚反应而逐渐凝胶化, 最后经过一定的后处理 (陈化、干燥) 得到所需要的材料。其基本机理为碱催化为水解反应提供亲核羟基 -OH, 并使 Si-OH 失去质子, 从而加速缩合反应。碱催化机理示意如下:



缩合反应:





本实验使用氨水来催化TEOS的水解反应,同时氨水与硝酸银形成银氨络离子,银氨络离子与 $\text{Si}-\text{OH}$ 通过静电作用(离子-偶极)吸附在水解形成的 SiO_2 颗粒上;然后由葡萄糖还原 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 形成了负载在 SiO_2 表面的纳米银粒子。

2.1 不同醇溶剂对 SiO_2 粒度的影响

保持其它反应条件不变,分别采用甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇为溶剂来制备 SiO_2 粒子。并对粒子的平均粒径和粒径范围进行统计分析,所得结果见图1。

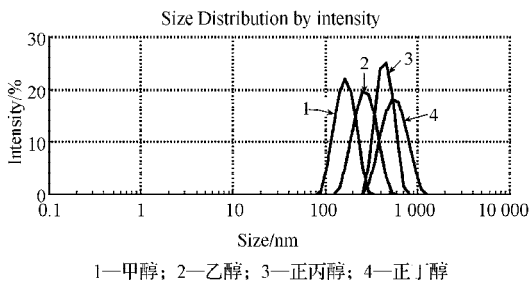


图1 不同溶剂下的 SiO_2 粒子粒径分布图

Fig. 1 The SiO_2 diameter sizes in different alcohols

从图1可看出, SiO_2 粒径随溶剂的不同而变化,具体为:随着醇分子中碳链的增长, SiO_2 粒子的粒径逐渐增大,且粒径的分布变宽。

图2给出了醇溶剂分子量与所制备 SiO_2 粒子的平均粒径和范围的关系曲线。

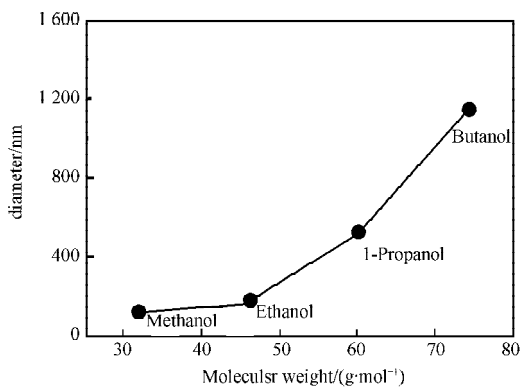


图2 不同醇溶剂下制备的二氧化硅粒径分布与溶剂分子量的关系曲线

Fig. 2 The relationship curve between SiO_2 size distribution and solvent molecular weight

从图2可看出,醇溶剂分子量与平均粒径和范围的关系曲线印证了上述结果。为什么会出这种规律变化呢?实际上,按照氨水催化TEOS的水解反应机理,反应物水和溶剂醇分子之间存在着氢键作用,水实际上是处于溶剂分子包围之中的。并且按甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇同系列醇的物理化学性质分布,其粘度是递增的。在粘度较小的体系中,当TEOS滴加

到水的醇溶液里,反应物分子的扩散速率大,成核速率快,瞬间形成大量核,用于核后续生长反应物相对较少,故而最后得到的粒子粒径较小。在粘度较大的体系中,反应物分子扩散速率小,成核速率慢,形成的初始核较少,体系中剩余较多的反应物会逐渐沉积到核表面生长,同时由于体系粘度大,反应物扩散过程中遇到的阻力大,造成了各个核周围浓度分布不均匀,最后得到粒径大、尺寸分布宽的微球。后续载银实验采用甲醇溶剂中制备的 SiO_2 纳米粒子(平均粒径为120 nm,粒径范围为120~140 nm)。

2.2 SiO_2 载银前后表征分析

2.2.1 SiO_2 载银前后的粒度分析

图3为采用甲醇溶剂制备 SiO_2 纳米粒子载银前后的粒度分析图。

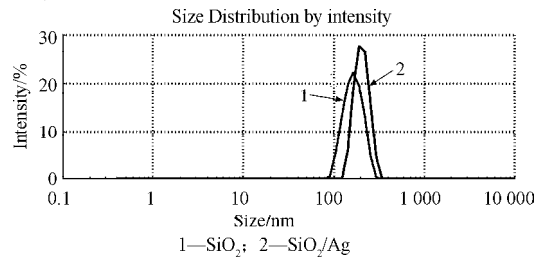


图3 SiO_2 与 SiO_2/Ag 的粒度分析图

Fig. 3 Size distribution of SiO_2 and SiO_2/Ag

从图3可看出,曲线1的峰值为160 nm,粒度分布较宽,约为182 nm。载银后粒子的粒径明显增大,粒度分布较窄,这初步验证了载银的成功。

2.2.2 SiO_2 载银前后XRD分析

实验分别对固定纳米银前后的 SiO_2 进行了X射线衍射分析,结果见图4。

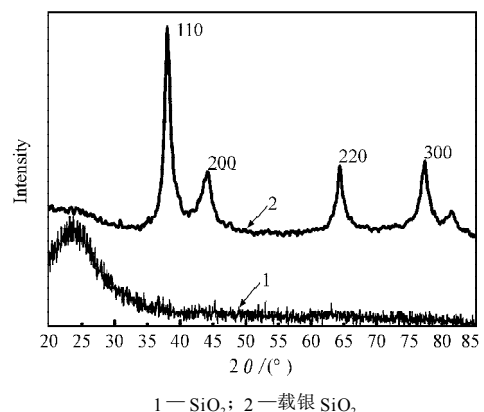


图4 二氧化硅及其负载银材料XRD图谱

Fig. 4 XRD patterns of SiO_2 and SiO_2/Ag

从图4中的曲线1可以看出,粒子的 2θ 在 $20\sim 25^\circ$ 之间出现宽衍射峰,这是由粒子的粒径小引起的,与晶型无关,是典型的无定型 SiO_2 的XRD谱图^[14];吸附纳米银后 SiO_2 的XRD图比吸附前多了4个衍射峰,

分别对应于银晶体的(111), (200), (220)和(300)晶面^[15-16]。并由此可看出银为面心立方结构, 峰位与纳米银的标准XRD卡片(JCPDS PDF: 4-0862)一致, 其中SiO₂/Ag复合粒子的2θ值以及银和氧化银的标准2θ值列于表1。

表1 SiO₂/Ag、银、氧化银的2θ值
Table1 2θ of SiO₂/Ag, Ag and Ag₂O (°)

晶体	典型衍射峰晶面		
	1	2	3
SiO ₂ /Ag	38.128	44.288	64.563
Ag	38.120	44.300	64.450
Ag ₂ O	17.140	33.660	36.330

由表1可知, SiO₂/Ag复合粒子的2θ值和银的标准2θ值一致, 而和氧化银的标准2θ值相差很大, 这表明所制备的复合粒子中, 银以单质而不是氧化物的形式存在。上述测试结果证明, 实验成功制备了以SiO₂为载体的纳米银剂。

2.2.3 不同还原剂对SiO₂载银影响分析

为了研究还原剂种类对实验结果的影响, 分别采用戊二醛和葡萄糖溶液进行反应。当把戊二醛加入反应体系后, 几分钟内溶液颜色就由乳白色变成黄褐色, 而葡萄糖溶液还原所需的时间要长得多, 这主要是由戊二醛较高的还原性所导致的。图5为采用这两种还原剂对银氨溶液浸润的SiO₂粒子包覆的TEM照片。

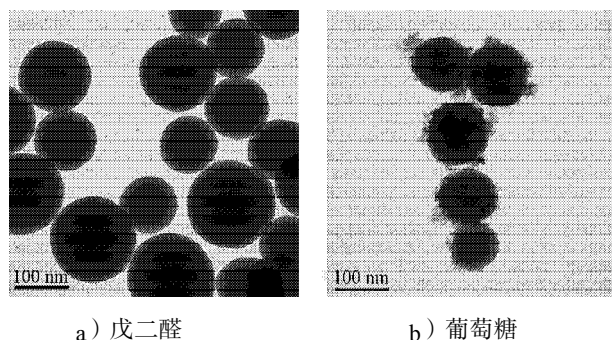


图5 用戊二醛和葡萄糖还原载银SiO₂的TEM

Fig. 5 TEM images of SiO₂/Ag reduced by glutaraldehyde, glucose respectively

图5的结果显示, 采用戊二醛作为还原剂进行银镜反应后得到的微球表面的纳米银粒子尺寸较小, 其粒径主要分布在2~10 nm之间, 但是包覆度较高。而采用葡萄糖作为还原剂制备的纳米银粒子包覆的SiO₂微球表面的纳米银粒子虽然尺寸也比较均一, 但是粒径却集中在20~30 nm之间, 明显大于图5a)中纳米银粒子的尺寸。这主要是因为戊二醛的还原性要明显大于葡萄糖的还原性, 从而使反应初期在短时间内微球表面生成的纳米银粒子的速度和种子数明显大于后

者。由于体系中银氨离子的数目基本相同, 所以采用戊二醛作为还原剂时生成的纳米银粒子的尺寸较小, 但是数量较多。

载银后的SiO₂纳米粒子的粒径明显增大, 较好地保留了其原始形貌特征。同时, 在载银后, 溶液颜色由乳白色变成灰黄色, 这也从侧面证实了载银成功。

2.3 载银SiO₂抗菌剂抑菌效果

抗菌性能检测以金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus* Rosenbach, ATCC25923)和大肠杆菌(*Escherichia coli*, ATCC 25922)作为革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌的代表, 采用抑菌圈法来评价材料的抗菌性能。

于无菌培养皿中加入15~20 mL已灭菌的营养琼脂培养基, 使之覆盖整个培养皿底部。然后取0.5 mL浓度约为10⁷ cfu/mL的菌悬液(大肠杆菌或金黄色葡萄球菌悬液)于培养基中, 在培养基表面用涂布棒均匀涂抹3次。每涂抹一次, 平板旋转60°, 盖好平皿, 置室温干燥5 min。将待测样品(SiO₂和SiO₂/Ag粉体)压片成直径约为10 mm的圆形物, 并分别小心放置于已涂布好菌悬液的培养皿中间, 将培养皿放入生化恒温培养箱, 于37 °C条件下培养24 h后观察结果, 用游标卡尺测量抑菌圈的直径, 抑菌环大小为外沿直径减去样品的直径。

对比之下, SiO₂对2种细菌均有明显的抑菌作用。经过测量, 得知SiO₂/Ag抗菌剂对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌圈大小分别为10.2 mm和15.3 mm。这说明该抗菌剂对这2种细菌均较为敏感。SiO₂载银抗菌材料培养1周后, 其抑菌圈的大小略有减小, 约减小0.4~0.5 mm, 由此可以定性验证所制备的纳米SiO₂载银抗菌剂具有较好的抑菌持久性。

3 结语

本文采用溶胶-凝胶法分别在甲醇、乙醇、正丙醇和正丁醇为溶剂的环境中制备了粒径大小不一的SiO₂纳米粒子, 且在甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇4种醇溶剂中, SiO₂的粒径大小逐步增大。并通过浸渍吸附和化学还原2步法成功制备了SiO₂载银抗菌剂, 优化了制备SiO₂载银抗菌剂的工艺条件。利用多种测试表征手段对所得材料进行了表征。比较分析了不同醇溶剂条件对SiO₂的粒径大小影响以及形成机理, 同时, 对SiO₂/Ag复合材料进行了载银前后的差异分析。结果表明: 载银后的SiO₂纳米粒子粒径明显增大, 纳米银颗粒“点缀”在SiO₂颗粒表面。通过对SiO₂/Ag抗菌剂进行抑菌性能初步研究, 得出SiO₂/Ag复合材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌圈大小分别为10.2 mm和

15.3 mm, 所得结果对于研究载银 SiO₂ 的形貌、制备工艺对其抗菌性能的影响, 从而扩展 SiO₂ 的应用范围, 具有至关重要的意义, 并为实现新型抗菌制品的开发奠定了一定的理论基础。

参考文献:

- [1] Iqbal Gild Antonio B. Encapsulation of Biologicals within Silicate, Siloxane, and Hybrid Sol-Gel Polymers an Efficient and Generic Approach [J]. Journal of America Chemistry Society, 1998, 120: 8587-8598.
- [2] 付伟, 吴卫华, 王黔平. 新型银系抗菌剂的现状和展望 [J]. 江苏陶瓷, 2006; 39(5): 26-28.
Fu Wei, Wu Weihua, Wang Qianping. New Silver-Based Antibacterial Agent Advancement and Progress[J]. Jiangsu Ceramics, 2006; 39(5): 26-28.
- [3] 罗文彬, 林向农, 张昭, 等. 中孔二氧化硅作无机抗菌剂载体的应用 [J]. 湿法冶金, 2003; 22(1): 28-33.
Luo Wenbin, Lin Xiangnong, Zhang Zhao, et al. Mesoporous Silicon Dioxide as Silver-Carrier for Antibacterial Agents Application[J]. Wet Metallurgy, 2003, 22(1): 28-33.
- [4] 侯文生, 魏丽乔, 戴晋明, 等. 载银新型纳米二氧化硅抗菌剂的制备及应用 [J]. 合成纤维工业, 2004, 27(3): 4-6
Hou Wensheng, Wei Liqiao, Dai Jinming, et al. Preparation and Application of New Silver-Carrying Silicon Dioxide as Antibacterial Agents[J]. Synthetic Fiber Industry, 2004, 27(3): 4-6
- [5] Chen Wei, Zhang Junying. Ag Nanoparticles in Monolithic Mesoporous Silica by Thermal Decomposition Method[J]. Scripta Materialia, 2003, 49: 321-325.
- [6] Wang Jiexin, Wen Lixiong, Wang Zhihui, et al. Facile Synthesis of Hollow Silica Nanotubes and Their Application as Supports for Immobilization of Silver Nanoparticles[J]. Scripta Materialia, 2004, 51: 1035-1039.
- [7] Zhang D B, Cheng H M, Ma J M. Synthesis of Silver-Loaded Silica Nanoparticles in Nonionic Reverse Micelles[J]. Journal of Materials Science Letters, 2001, 20: 439-440.
- [8] Virginie Hornebecq, Markus Antunietti, Thierry Cardinal, et al. Stable Silver Nanoparticles Immobilized in Mesoporous Silica[J]. Chem. Mater., 2003, 15: 1993-1999.
- [9] 陈渊, 曹静, 唐芳琼, 等. 在 SiO₂ 表面合成光滑纳米银壳的新方法——热裂解-熔流法 [J]. 无机化学学报, 2005, 21(6): 792-795.
Chen Yuan, Cao Jing, Tang Fangqiong, et al. New Route for Preparation of Smooth Silver Nanoshells on Silica Spheres [J]. Chinese Journal of Inorganic Materials, 2005, 21(6): 792-795.
- [10] 王子忱, 王莉伟, 赵敬哲, 等. 沉淀法合成高比表面积超细 SiO₂ [J]. 无机材料学报, 1997, 12(3): 391-396.
Wang Zichen, Wang Liwei, Zhao Jingzhe, et al. Preparation of Ultrafine SiO₂ Powders with Large Specific Surface Area [J]. Chinese Journal of Inorganic Materials, 1997, 12(3): 391-396.
- [11] 骆锋, 阮建明, 万千. 微乳液法制备纳米二氧化硅粉末工艺的研究 [J]. 硅酸盐通报, 2004, 23(5): 48-52.
Luo Feng, Ruan Jianming, Wan Qian. Study on Synthesis Technology for Nano-Sized SiO₂ Powder by Microemulsion Method[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2004, 23(5): 48-52.
- [12] 殷明志, 姚喜, 吴小清, 等. 溶胶-凝胶法制备纳米二氧化硅溶胶和多孔二氧化硅薄膜 [J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(6): 766-770.
Yin Mingzhi, Yao Xi, Wu Xiaoqing, et al. Microporous Silica Films Derived by Sol-Gel Granular Silicasol[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2002, 30(6): 766-770.
- [13] 赵丽, 余家国, 程蓓, 等. 单分散二氧化硅球型颗粒的制备与形成机理 [J]. 化学学报, 2003, 61(4): 562-566.
Zhao Li, Yu Jianguo, Cheng Bei, et al. Preparation and Formation Mechanisms of Monodispersed Silicon Dioxide Spherical Particles[J]. Acta Chimica Sinica, 2003, 61(4): 562-566.
- [14] 赵岚, 朱广山, 张大梁, 等. 孔壁部分有序化的介孔二氧化硅材料的合成与表征 [J]. 高等化学学报, 2006, 27(2): 208-211
Zhao Lan, Zhu Guangshan, Zhang Daliang, et al. Synthesis and Characterization of Mesoporous Silica Material with Partly-Ordered Pore Walls[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2006, 27(2): 208-211.
- [15] Jiang X C, Xie Y, Lu J, et al. Preparation, Characterization, and Catalytic Effect of CS2-Stabilized Silver Nanoparticles in Aqueous Solution[J]. Langmuir, 2001, 17(13): 3795-3799.
- [16] Wei G D, Nan C W, Deng Y, et al. Self-Organized Synthesis of Silver Chainlike and Dendritic Nanostructures Via a Solvothermal Method[J]. Chemistry of Materials, 2003, 15(23): 4436-4441.

(责任编辑: 廖友媛)