

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2013.02.001

二氧化硅掺杂银复合抗菌颗粒的制备与表征

李 永, 马洪月, 赵 红

(齐齐哈尔大学 轻工与纺织学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘 要: 在二氧化硅形成的过程中, 利用硅烷偶联剂 KH-550 的特殊结构使银均匀地分布在二氧化硅表面, 然后通过甲醛还原, 制得了二氧化硅掺杂银复合抗菌颗粒。并通过扫描电子显微镜、透射电子显微镜等对所合成的纳米银抗菌材料的形貌进行了表征与分析。结果显示: 复合颗粒分散均匀, 直径约 350 nm, 尺寸稳定; 银颗粒直径约 10 nm, 均匀分布在二氧化硅的表面; 载银质量分数约为 13%。

关键词: 银; 二氧化硅; 复合抗菌颗粒; 硅烷偶联剂

中图分类号: O612.4

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2013)02-0001-04

Preparation and Characterization of Silica Doped Silver Antibacterial Particles

Li Yong, Ma Hongyue, Zhao Hong

(College of Light Industry and Textile, Qiqihar University, Qiqihar Heilongjiang 161006, China)

Abstract: The silver and the silica by the special structure of KH-550 were combined. The silver was distributed in silica surface during the formation of silica, and then through the reduction of formaldehyde, silica doped silver antibacterial particles would be got eventually. The formation mechanism of nano-silica doped silver antibacterial particles, combined with SEM、TEM and other means were applied for analysis and characterization. The results showed that the size of compound particle was about 350nm in diameter, and the silver doped on silica surface was about 10nm, and compound particles contained about 13% silver (mass).

Key words: silver; silica; antibacterial compound particles; silane coupling agent

0 引言

抗菌材料在保护人类的生存环境和提高人们的健康水平中发挥着重要作用。近年来, 科研工作者们对于纳米材料和抗菌材料的研究日益深入^[1-2]。

纳米 SiO₂ 是一种具有较大比表面积结构、性质稳定的有序纳米材料, 因具有较高的水热稳定性, 较大的比表面积, 且与其他材料的相容性较好, 而被

作为一种重要的载体材料, 在许多领域有着重要的应用^[3]。纳米 Ag 颗粒是一种抗菌性能良好、抗菌范围广泛的纳米抗菌材料, 因被作为无机抗菌剂在抗菌领域中的广泛应用而成为纳米抗菌材料领域中的研究热点^[4-7]。将纳米 SiO₂ 和 Ag 颗粒 2 种材料有效结合会赋予复合材料新的性质, 其掺杂方式决定了纳米 SiO₂ 掺杂 Ag 颗粒具有较持久的抗菌效果。纳米 SiO₂ 掺杂 Ag 抗菌复合颗粒与纳米 Ag 粒子相比, 避免了

收稿日期: 2012-08-24

基金项目: 齐齐哈尔大学青年基金资助项目(2010K-M34), 齐齐哈尔大学研究生创新基金资助项目(YJSCX2011-200HLJ)

作者简介: 李 永(1985-), 男, 山东日照人, 齐齐哈尔大学讲师, 硕士, 主要从事纳米材料和抗菌包装材料方面的研究,

E-mail: liyong8572599@sina.com

通信作者: 马洪月(1976-), 女, 黑龙江齐齐哈尔人, 齐齐哈尔大学讲师, 硕士, 主要从事抗菌包装材料方面的研究,

E-mail: 270214022@qq.com

随着时间增长而抗菌性能降低的缺点, 抗菌持久性更强。因此, 纳米 SiO_2 掺杂 Ag 抗菌颗粒可被作为强效持久抗菌材料广泛应用于抗菌材料领域。

硅烷偶联剂在溶胶凝胶体系中可以影响无机相粒子的数量、粒径及分布、界面状态等。为了获得性质优异的纳米 SiO_2 掺杂 Ag 抗菌颗粒, 本研究通过添加硅烷偶联剂对二氧化硅进行改性, 以提高其疏水性及与树脂的相容性, 最终将 Ag 纳米颗粒均匀地掺杂到 SiO_2 的表面。并通过扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM)、透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 等对所合成的纳米 SiO_2 掺杂 Ag 抗菌材料的形貌进行表征与分析, 以验证该合成方法的有效性。

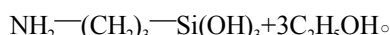
1 实验部分

1.1 实验药品

本研究中所选用的药品如下: 乙醇, 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂; 甲醛, 分析纯, 北京化工厂; 氨水, 分析纯, 扬州沪宝化学试剂有限公司; 正硅酸乙酯, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 硝酸银, 分析纯, 上海化学试剂有限公司; 硅烷偶联剂 KH-550, 分析纯, 上海耀华化工厂。

1.2 实验原理

KH-550 的分子式为 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, 其分子中同时存在亲有机和亲无机 2 种不同的官能团, 其中, 亲无机官能团氨基可和银离子形成配合物 $\text{Ag}^+[\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$, 偶联剂通过水解可水解基团获得反应产物硅烷醇与纳米 SiO_2 , 发生如下反应: $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3+3\text{H}_2\text{O}\rightarrow$



$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键在 SiO_2 粒子表面的羟基中形成, 在硅与羟基结合时, 硅与氧之间的结合力要小于原硅与氧之间的结合力。

在醇/水体系中, TEOS (tetraethylorthosilicate) 水解属于 OH^- 直接进攻硅原子核的亲核反应机理, 碱催化作用下, 硅烷偶联剂 KH-550 起到了连接 TEOS 和 Ag 的作用, 使得 TEOS 水解后缩聚的过程中将 Ag 直接掺杂在 SiO_2 中。

1.3 实验方法

首先, 配制 100 mL 浓度为 $1.25 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 甲醇溶液, 然后将一定量 KH-550 添加进去, 形成 KH-550/ Ag^+ 配合物, 记为 A 液; 在 50 mL 甲醇溶液中加入一定量 TEOS, 搅拌均匀, 记为 B 液; 将 40 mL 氨水加入 60 mL 甲醇中, 搅拌均匀, 记为 C 液。

先将一定量的 B 液滴加到 C 液中, 反应 10 min,

在将 B 液滴加到 C 液的过程中, 混合溶液会在某一刻瞬间变浑浊, 此时将 A 液和剩余的 B 液同时加入 C 液中。随着 2 种溶液的不断加入, 混合溶液逐渐变为淡黄色浑浊液体。将此混合溶液在 30 °C 条件下恒温搅拌 2 h, 再滴加 0.1 mL 甲醛, 搅拌 1 h, 反应完毕后抽滤、水洗 3 次, 常温干燥, 得到淡黄色粉末, 即为纳米 SiO_2 掺杂 Ag 复合抗菌颗粒。

根据偶联剂 KH-550 与正硅酸乙酯及硝酸银用量的不同进行实验, 整个实验的工艺流程见图 1。

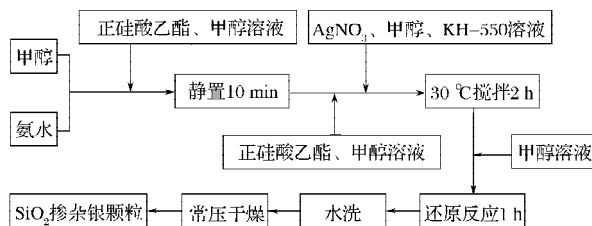


图 1 实验工艺流程图

Fig. 1 Experimental flow chart

2 结果与讨论

2.1 硝酸银对复合颗粒形貌及载银量的影响

各反应物用量 (TEOS 为 5 mL; $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为 40 mL; KH-550 为 0.2 mL) 及其他反应条件都不变的情况下, 改变 AgNO_3 用量进行实验, 所得纳米 SiO_2 掺杂 Ag 复合抗菌颗粒的 SEM 和 TEM 图片如图 2 和 3 所示。

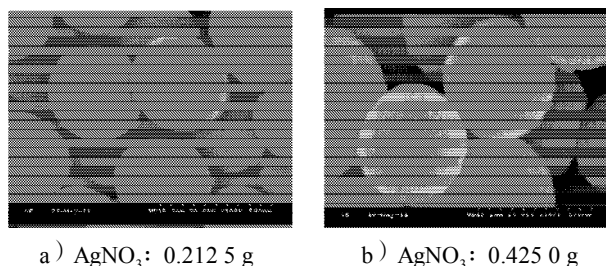


图 2 不同 AgNO_3 用量下纳米 SiO_2 掺杂 Ag 抗菌颗粒的 SEM 图

Fig. 2 SEM figure of Ag doped SiO_2 nano antimicrobial particle under different dosage of AgNO_3

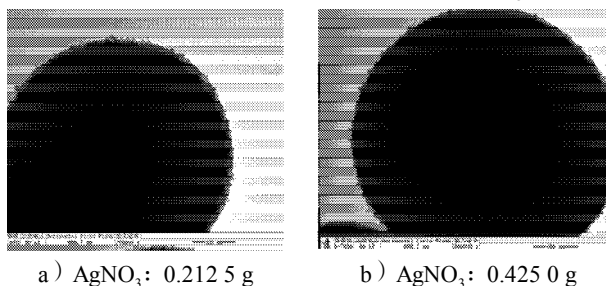


图 3 不同 AgNO_3 用量下纳米 SiO_2 掺杂 Ag 抗菌颗粒的 TEM 图

Fig. 3 TEM figure of Ag doped SiO_2 nano antimicrobial particle under different dosage of AgNO_3

在图2所示复合颗粒的SEM照片中,可以发现纳米 SiO_2 微球形状比较规则,颗粒间界限明显,颗粒非常均匀,尺寸稳定(约350 nm),分散性较好。 SiO_2 微球的形成过程是水解、成核及颗粒生长三者之间复杂的竞争过程^[8]。水解是整个反应的关键步骤,因此,实验中的滴加速度会在很大程度上影响复合颗粒的尺寸和形貌。

从图3所示TEM测试放大的图像中,可以清楚地看到银颗粒均匀地附在 SiO_2 的表面,其粒径约10 nm,因此可以长效持久地起到抗菌作用。由于硅烷偶联剂的加入,可以提高复合材料的疏水性及与树脂的相容性,因此,可以预测将此抗菌颗粒添加到塑料

材料中对其机械性能影响不大。

对比图a和b,可发现 AgNO_3 的用量对复合颗粒的形貌基本上没影响。随着 AgNO_3 用量的增加,复合颗粒的载银量也会随之增加,但并不是十分明显,因此可得出如下结论:当KH-550的用量一定时, AgNO_3 的用量对复合颗粒的形貌及载银量均无明显影响。

2.2 KH-550对复合颗粒形貌及载银量的影响

图4和5是在反应物用量(AgNO_3 为0.2125 g, TEOS为5 mL, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为40 mL)及其他反应条件都不变的情况下,只改变KH-550用量时,得到的样品SEM图片与TEM图片。

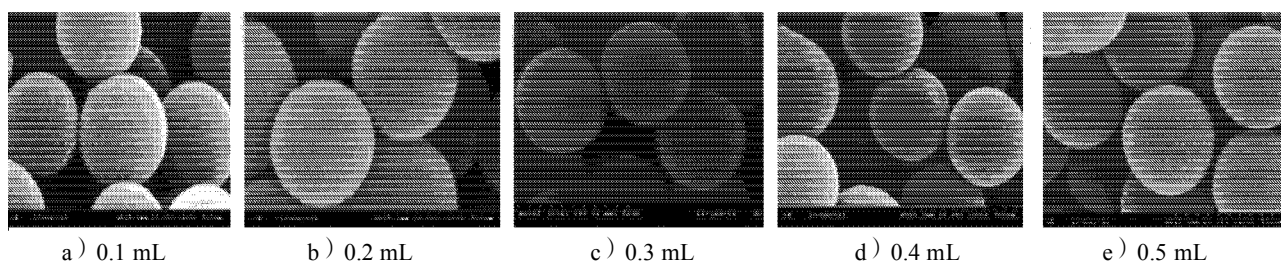


图4 不同KH-550用量下纳米 SiO_2 掺杂Ag抗菌颗粒的SEM图

Fig. 4 SEM figure of Ag doped SiO_2 nano antimicrobial particle under different dosage of KH-550

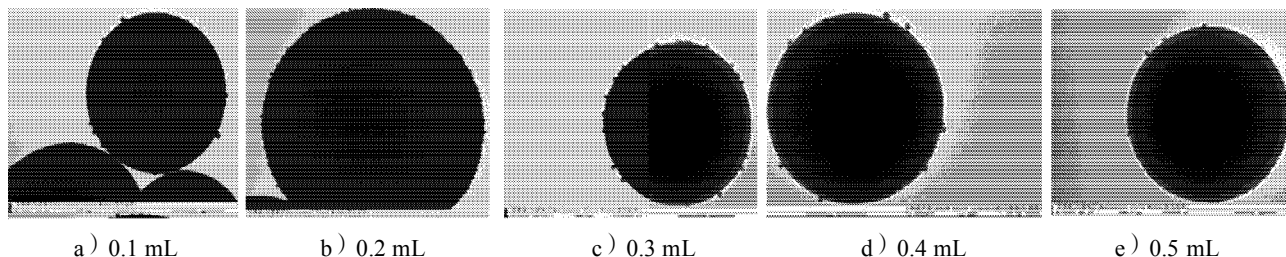


图5 不同KH-550用量下纳米 SiO_2 掺杂Ag抗菌颗粒的TEM图

Fig. 5 TEM figure of Ag doped SiO_2 nano antimicrobial particle under different dosage of KH-550

将图4所示样品的SEM图片进行对比分析可知:不同KH-550用量下制得的复合颗粒的形貌及其尺寸并无明显差异,这说明KH-550的用量对复合颗粒的形貌和尺寸并无太大影响。

从图5所示样品的TEM图片可看出,当KH-550的用量为0.2 mL时(如图b),复合颗粒的载银量最多。由此可得知,KH-550的用量主要影响复合颗粒的载银量。在纳米 SiO_2 掺杂Ag抗菌颗粒的TEM照片中还可以看出,在 SiO_2 的表面吸附着直径在3~6 nm之间的银粒子。Ag纳米颗粒的均匀性及尺寸都随着KH-550用量的增加发生着变化。当纳米复合颗粒中含有少量KH-550时,体系中的纳米 SiO_2 掺杂银复合抗菌颗粒分布比较分散(如图a)。随着纳米复合颗粒中KH-550的增加,体系的分散性会愈来愈好(如图b)。这是因为,在整个反应过程中,如果硅烷偶联剂KH-550的含量较少,它只能和一部分 Ag^+ 形成

配合物而存在于纳米复合粒子之中;而剩余的纳米 Ag^+ 则处于游离状态,这些游离状态的纳米 Ag^+ 将会被复合颗粒以静电吸引的方式吸附在其表面上。当加入硅烷偶联剂KH-550的量达到一定程度时,它刚好可以与全部的 Ag^+ 形成所需的配合物,此时银颗粒的分散性非常好(如图c)。而随着硅烷偶联剂KH-550用量的继续增加,会使得形成的体系不能保持稳定状态,复合颗粒间可能会发生团聚现象(如图e)。

2.3 能量分析光谱测试

图6为反应温度为35℃,配比为 AgNO_3 为0.24 g, TEOS为4.2 mL, KH-550为0.3 mL时,样品的EDX (energy dispersive spectrometry)图谱。从图谱上可以看出,其存在着C, Si, O, Ag, N的特征峰。其中,C, N峰的出现是由于硅烷偶联剂的存在;出现Ag的峰,证明加入KH-550之后,将Ag掺杂在了二氧化硅中。可以通过EDX粗略估计银的大体含量,复合颗粒中

银硅元素比为 12.62:39.06, 通过计算可得知, 制备的纳米 SiO_2 掺杂 Ag 复合抗菌颗粒中, 银的质量分数约为 13%。

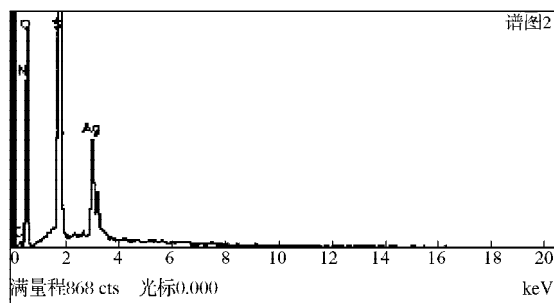


图 6 纳米 SiO_2 掺杂 Ag 复合抗菌颗粒的 EDX 能谱图

Fig. 6 SiO_2 doped with Ag nano-particles composite antibacterial spectrum of composite particles of the EDX

3 结论

1) 以正硅酸四乙酯为硅源, 通过添加硅烷偶联剂, 在较弱的碱性条件下合成了纳米银抗菌颗粒, 所合成的复合颗粒尺寸稳定, 直径约为 350 nm, 银粒子均匀地负载到 SiO_2 表面, 银颗粒直径约为 10 nm。

2) 通过 SEM, TEM, EDX 等测试分析可以看出, KH-550 在一定程度上影响了复合颗粒结构的同时, 也影响着复合颗粒的载银量。而当 KH-550 的用量一定时, AgNO_3 的用量对复合颗粒的形貌及载银量均无明显影响。

3) 随着硅烷偶联剂 KH-550 用量的增加, 体系的分散性较好。当 KH-550 的用量达到一定程度时, 随着其用量的增加, 复合颗粒的分散性降低。

4) 当反应温度为 35 $^{\circ}\text{C}$, AgNO_3 用量为 0.24 g, TEOS 用量为 4.2 mL, KH-550 用量为 0.3 mL 时, 所制备的复合颗粒的载银量约为 13%, 载银充足且银粒子分布均匀。

参考文献:

[1] 陈君华, 王 飞, 丁志杰, 等. 银改性六方介孔硅的合成及其抗菌性能研究[J]. 南京林业大学学报: 自然科学

版, 2009, 33(2): 107-112.

Chen Junhua, Wang Fei, Ding Zhijie, et al. Synthesis and Antibacterial Ability of Silver-Containing Hexagonal Mesoporous Silica[J]. Journal of Nanjing Forestry University: Natural Sciences Edition, 2009, 33(2): 107-112.

[2] 刘长玲, 郝军令. 碱性条件下介孔二氧化硅的制备[J]. 吉林化工学院学报, 2007, 24(3): 34-36.

Liu Changling, Hao Junling. Preparation of Mesoporous Silica Under Alkaline Condition[J]. Journal of Jilin Institute of Chemical Technology, 2007, 24(3): 34-36.

[3] 傅晓云, 黄 薇. 无机抗菌剂在包装材料中的应用[J]. 包装工程, 2009, 30(10): 194-196, 230.

Fu Xiaoyun, Huang Wei. Application of Inorganic Antimicrobial in Packaging Material[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(10): 194-196, 230.

[4] 郑佳聪, 刘 静, 谭 伟, 等. Ag/SiO_2 催化剂上气相合成 3-甲基吲哚[J]. 催化学报, 2008, 29(12): 1199-1201.

Zheng Jiacong, Liu Jing, Tan Wei, et al. Vapor Phase Synthesis of 3-Methylindole over a Ag/SiO_2 Catalyst[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2008, 29(12): 1199-1201.

[5] Jin Li, Qian Kun, Jiang Zhiquan, et al. Ag/SiO_2 Catalysts Prepared Via γ -Ray Irradiation and Their Catalytic Activities in CO Oxidation[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, 274: 95-100.

[6] Kong H Y, Jang J Y. Synthesis and Antimicrobial Properties of Novel Silver/Polyrhodanine Nanofibers[J]. Biomacromolecules, 2008, 9(10): 2677-2681.

[7] Morones J R, Elechiguerra J L, Camacho A, et al. The Bactericidal Effect of Silver Nanoparticles[J]. Nanotechnology, 2005, 16: 46-53.

[8] 赵瑞玉, 董 鹏, 梁文杰. 单分散二氧化硅体系制备中正硅酸乙酯水解与成核及颗粒生长的关系[J]. 石油大学学报: 自然科学版, 1995, 19(5): 89-92.

Zhao Ruiyu, Dong Peng, Liang Wenjie. Relation of Teos Hydrolysis with Nucleation and Particle Growth in Preparation of Monodisperse Silica System[J]. Journal of the University of Petroleum, China, 1995, 19(5): 89-92.

(责任编辑: 廖友媛)