

高分散纳米银/蒙脱土复合材料的制备及表征

刘建军* 于迎春 吴 曲 张敬畅

(北京化工大学理学院, 北京 100029)

关键词: 纳米银 蒙脱土 限域合成
分类号: O614.122 O611.2

纳米粒子的制备方法通常包括物理法、化学法和综合法等,由于纳米粒子的比表面能非常高,如果在制备过程中不加以处理,得到的纳米粒子往往因团聚而丧失了纳米粒子应有的许多本征性质,使其研究和应用都受到了限制^[1]。为了克服纳米粒子的团聚,一般都在反应过程中通过加入稳定剂,如聚合物、表面活性剂等包覆在纳米粒子的表面,降低其表面能。近10年来,利用纳米反应器的限域效应,如胶束和微乳液液滴中心的纳米水心为反应介质,也可得到均匀分散、粒径较窄的纳米粒子^[2]。而具有纳米层状结构的硅酸盐矿物,如蒙脱土等天然粘土矿物由于具有大的内表面作为反应器和在水溶液中很好的溶胀性,特别适用于制备负载于其上的具有窄粒径和高分散性的纳米半导体或贵金属粒子^[3]。利用在固-液界面的吸附层作为纳米相反应器已制备出CdS、ZnS、TiO₂等半导体纳米粒子,由于粘土矿物的存在而使其稳定化,可以有效避免团聚的发生^[4]。Mastalir等人^[5]利用疏水蒙脱土合成了可在有机溶液中稳定悬浮的Pd纳米粒子。

银系列抗菌材料是一类具有持久性、广谱性,耐热性好、安全性高、不易产生耐药性等特点的无机抗菌材料,而纳米银的出现,突破了普通银制剂杀菌力弱的瓶颈,只用极少量的纳米银即可产生强力的杀菌作用,这给广泛应用纳米银抗菌开辟了广阔的前景。因而如何将少量纳米银负载到适当的载体上并发挥其独特的抗菌作用是一个研究热点^[6,7],但目前

还未见在蒙脱土中合成纳米银的报道。在本文中,研究了以具有层状结构的蒙脱土为纳米反应器和分散剂,得到了分散性好、热稳定性高的纳米银/蒙脱土复合材料,这对纳米银作为高活性和热稳定的抗菌剂或催化剂的应用具有重要意义。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

反应物AgNO₃和还原剂N₂H₄·H₂O均为分析纯;蒙脱土为钠型,分析纯;分散剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为化学纯,水为去离子水。用日本理学D/MAX-2500 VB2型X射线衍射仪和H-800型透射电子显微镜分别进行产物的物相和粒度分析。

1.2 纳米银/蒙脱土复合材料的制备

取一定浓度的AgNO₃溶液(0.05 mol·L⁻¹)100 mL,放入三口瓶中,室温搅拌下加入约2 g蒙脱土,0.5 h后加入约0.2 g的分散剂PVP,再过0.5 h缓慢滴加过量的N₂H₄·H₂O,使已通过离子交换到蒙脱土层间的Ag⁺还原为单质银。将反应后的悬浊液抽滤分离至滤液澄清,并用去离子水洗涤,然后将产品真空干燥(温度为55℃)后置于封口小瓶中保存。如果产品进行超临界干燥,则将反应后的悬浊液离心,并用无水乙醇交换,进行超临界乙醇(T_c=243℃,P_c=6.3 MPa)^[8]干燥,实际操作温度和压力分别为T=270℃,P=8.5 MPa,均高于其临界温度和临界压力,以确保系统达到超临界状态,详细实验步骤参见文献^[9]。

收稿日期:2003-07-15。收修改稿日期:2003-11-16。

北京化工大学青年教师基金资助项目(No.QN0134)。

* 通讯联系人。E-mail:lj-j-717@163.com

第一作者:刘建军,男,32岁,副教授;研究方向:纳米金属的合成及应用。

2 结果与讨论

2.1 纳米银/蒙脱土复合材料的表征

2.1.1 物相组成表征

按 1.2 中的制备条件,使蒙脱土层在 AgNO_3 溶液中均匀分散并发生溶胀,使 Ag^+ 和蒙脱土层间的 Na^+ 发生较为彻底的交换,然后滴加还原剂,使层间的 Ag^+ 还原为纳米单质银,而溶液中少量未被交换的 Ag^+ 则会沉降到蒙脱土的层外而形成纳米银,这样在反应溶液中就形成了棕黑色的纳米银/蒙脱土复合物的沉淀。考虑到在沉淀分离过程中,由于纳米粒子粒径小,比表面能高,具有本征的热稳定性差,对于纳米金属尤其如此,而且纳米金属还具有空气中易氧化的特性,故首先采用真空干燥($T=55\text{ }^\circ\text{C}$)的方法制得了纳米银/蒙脱土复合材料粉体,以避免纳米银粒子的长大和氧化,如图 1b 中的 XRD 衍射结果所示,与图 1a 中蒙脱土原土的衍射峰相比,除了蒙脱土的各衍射峰外,在 $2\theta=38.08^\circ, 44.32^\circ, 64.5^\circ, 77.48^\circ, 81.4^\circ$ (图 1 中 $\blacktriangle$ 所示峰位)出现了一组新的衍射峰,经峰位和峰强鉴定,完全符合银的标准衍射卡片^[10],相应峰形都有明显的宽化,说明制得的银粒子粒径很小,除蒙脱土和银的衍射峰外,没有发现任何其它 XRD 感量的杂质峰。

2.1.2 粒度表征

在同样还原条件下,对加蒙脱土前后合成产物银的粒度和分布变化用 TEM 进行了表征,粒度测

定表明,未加蒙脱土的银呈链状团聚分布,颗粒较大,粒径在 200~300 nm 间(如图 2a 所示),没有达到制得纳米级的高分散的银粒子的目的;而加了蒙脱土所得的产物粒径很小,而且粒子分布均匀,从图 2b 中可以清楚的看到,粒径为 20~30 nm 的纳米银粒子均匀的分布于蒙脱土层间或层外,颗粒间几乎没有团聚,具有高分散性。至此,我们成功的制备出具有高分散性的纳米银/蒙脱土复合材料。

2.2 纳米银/蒙脱土复合材料的热稳定性

2.2.1 纳米银的热稳定性

我们通过超临界乙醇的热处理过程考察了这种高分散纳米银粒子的热稳定性,如图 2c 所示,是经过类超临界乙醇干燥热处理过程,只是在此加热过程中仍保持常压,其它条件不变。可以看到,在蒙脱土层间的纳米银粒子粒径仍保持在 20~30 nm 间(图 2c 的左部),与图 2b 中 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 处理后的粒径基本相同,说明由于蒙脱土的层间限域效应使该高分散纳米银具有良好的热稳定性,而与此相应的层外纳米银粒子(图 2c 的右部)由于没有蒙脱土的限域作用而明显长大到 80~100 nm 左右。图 2d 中经过超临界乙醇处理的纳米银粒子与图 2c 相比,蒙脱土层内纳米银粒子粒径仍保持在 20~30 nm 间,而层外纳米银粒子的粒径也没有明显长大,约在 40~50 nm 间,只有极少的纳米银粒子粒径略大(约 80 nm),这说明在超临界条件下,蒙脱土外层纳米银的生长也受到了限制,这应当归因于超临界条件下,压力($p \geq 8.5\text{ MPa}$)对银纳米晶的生长有抑制作用^[11]。

2.2.2 蒙脱土的热稳定性

由图 1a 中看到,蒙脱土原土在 $2\theta=5.939^\circ$ 左右,对应的蒙脱土晶面间距 $d=1.4868\text{ nm}$ 是蒙脱土特定的层间距,在图 1b 的真空干燥过程中,由于层状蒙脱土在溶液中溶胀后解离,对应的晶面间距 $d=1.4868\text{ nm}$ ($2\theta=5.939^\circ$)不复存在,因此相应的衍射峰消失。而在图 1c 中该衍射峰又重复出现,但强度大大降低,说明在 $270\text{ }^\circ\text{C}$ 类超临界干燥条件较高的温度下,在溶液中离解的 $d=1.4868\text{ nm}$ ($2\theta=5.939^\circ$)晶面又发生重结晶而再次出现衍射峰。在图 1d 的超临界干燥过程中,除了出现 $d=1.4868\text{ nm}$ ($2\theta=5.939^\circ$)晶面外,又出现了 $d=2.2754\text{ nm}$ ($2\theta=3.880^\circ$)蒙脱土原土没有的新晶面,即对应着蒙脱土更大的层间距,这可能会进一步增强蒙脱土的层间限域效应。比较图 1b, c, d 的不同热处理过程,可以看到蒙脱土在 $2\theta>15^\circ$

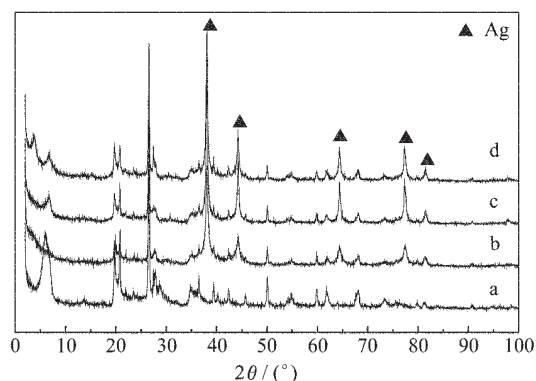


图 1 不同方法处理后纳米银的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of nanosilvers treated by different methods

(a): original montmorillonite; (b): vacuum drying at $55\text{ }^\circ\text{C}$; (c): supercritical ethanol drying-like at $270\text{ }^\circ\text{C}$; (d): supercritical ethanol drying at $270\text{ }^\circ\text{C}$ and 8.5 MPa

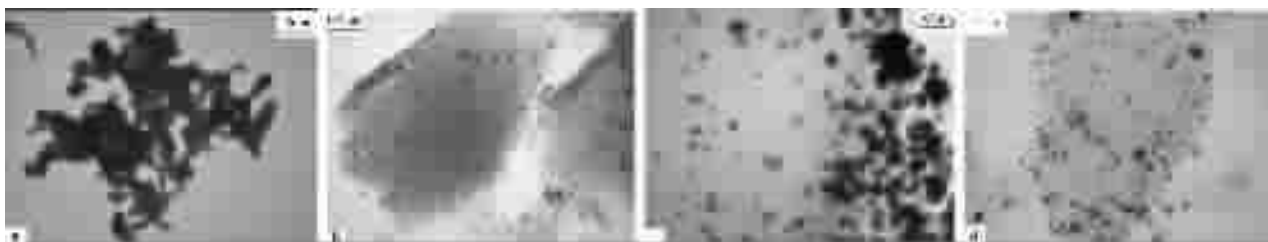


图 2 不同方法处理后纳米银的 TEM 图

Fig.2 TEM images of nanosilver after being treated by different methods

without montmorillonite (a); adding montmorillonite, drying at 55 °C (b), at 270 °C (c) and at 270 °C and 8.5 Mpa (d), respectively

的各主要衍射峰都没有发生明显的变化,这与文献报道^[12]的蒙脱土在 600 °C 以下具有结构稳定性的结论是一致的。

3 结 论

利用层状蒙脱土为限域反应器,可以在蒙脱土层内、外合成出粒径为 20~30 nm 的均匀分布的纳米银粒子;蒙脱土的层间限域效应使得超临界乙醇干燥工艺对层内的纳米银粒径大小影响不大,仍保持为 20~30 nm,而由于超临界条件下压力对银纳米晶生长的抑制作用,蒙脱土层外的纳米银粒子也只长大到 40~50 nm。

参 考 文 献

[1] Uedo A., Kakuta N., Park K. H. et al *J. Phys. Chem.*, **1985**, **89**,3828.

[2] Your H. C., Baral S., Fendler J. H. *J. Phys. Chem.*, **1988**,**92**, 6 320.
 [3] Dhas N. A., Gedanken A. *J. Mater. Chem.*, **1998**,**8**(2),445.
 [4] Aihara N., Torigoe K., Esumi K. *Langmuir*, **1998**,**14**,4 945.
 [5] Mastalir A., Szollosi G., Kiraly Z., Razga Z. *Appl. Clay Sci.*, **2002**,**22**,9.
 [6] Garza M. R., Olguin M. T., Sosa I. G., Alcantara D., Fuentes G. R. *Microporous and Mesoporous Mater.*, **2000**,**39**,431.
 [7] Soo J. P., Jang Y. S. *J. Colloid Interface Sci.*, **2003**,**261**,238.
 [8] Darr J. A., Poliakov M. *Chem. Rev.*, **1999**,**99**,495
 [9] ZHANG Jing-Chang(张敬畅), CAO Wei-Liang(曹维良), YU Ding-Xin(于定新), SHI Jin-Hua(石锦华), DOU Zheng-Cang(窦正仓) *Wuji Cailiao Xuebao (Chinese J. Inorg. Mater.)*, **1999**,**14**(1),29.
 [10] Powder Diffraction Files, No. JCPDS-04-0783.
 [11] Liu Jianjun, Wang Aimin, Zhang Haifeng, Ding Bingzhe, Hu Zhuangqi *J. Mater. Sci. Lett.*, **2001**,**20**,2 009.
 [12] KE Yang-Chuan(柯扬船), Stroeve Peter *Polymer-Inorganic Nanocomposite Materials* (聚合物-无机纳米复合材料), Beijing: Chemical Industry Press, **2003**,p427.

Preparation of Highdispersed Nanosilver/Montmorillonite Composites and Their Characterization

LIU Jian-Jun* YU Ying-Chun WU Qu ZHANG Jing-Chang

(Faculty of Sciences, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

In this paper, the nanosized silver particles with a narrow size distribution and high dispersivity located in both interior and exterior layers of montmorillonite as a confinement reactor by a chemical reduction method were prepared. It was found that the obvious changes of the particle size and dispersivity of the nanosilver located in both interior and exterior layers of montmorillonite did not occur after being treated by supercritical ethanol dried at the temperature of 270 °C and proven that the nanosilver/montmorillonite composites had a good thermal stability, which will have some potential applications as a high activity catalyst, antibacterial agents etc.

Keywords: nanosilver montmorillonite confinement synthesis