

特约专栏

三明治结构银碳复合材料的制备与表征

郝亚敏^{1,2}, 杨维佳^{1,2}, 闫翎鹏^{1,2}, 杨永珍^{1,2}, 刘旭光^{1,3}, 许并社^{1,2}

(1. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024)

(2. 太原理工大学 新材料工程技术研究中心, 山西 太原 030024)

(3. 太原理工大学化学化工学院, 山西 太原 030024)

摘要: 随着材料技术的不断发展, 纳米银逐渐进入研究者的视野, 由于其具有高表面能、量子尺寸效应及体积效应, 因而在光学材料、电化学材料、生物传感器材料和抗菌材料等领域得到了广泛的应用。采用一步水热法, 以葡萄糖为碳源、硝酸银为银源, 在水热温度 190 °C 的条件下制备出三明治结构的银碳复合材料, 该材料同时实现了碳微球对银纳米粒子的包覆与负载。利用场发射扫描电子显微镜、透射电子显微镜、傅立叶红外光谱仪、X-射线衍射仪及热重分析仪等检测手段表征了产物的形貌和结构特征。结果表明: 在水热条件下碳微球同时实现了对银纳米粒子的包覆与负载; 所得三明治结构复合物表面含有大量含氧官能团且表面显负电性; 热重分析表明复合物的含银量约为 5.51%。抗菌实验分析表明样品对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有良好的抗菌性, 可以作为抗菌材料。

关键词: 水热法; 碳微球; 银纳米粒子; 包覆; 负载

中图分类号: TB333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2015)05-0363-04

Preparation and Characterization of Sandwich-Like Ag-C-Ag Nanocomposites

HAO Yamin^{1,2}, YANG Weijia^{1,2}, YAN Lingpeng^{1,2},
YANG Yongzhen^{1,2}, LIU Xuguang^{1,3}, XU Bingshe^{1,2}

(1. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials,
Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. Research Center on Advanced Materials Science and Technology,
Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: With the development of materials technology, nano-silver material has gradually entered the view of researchers, because of its high surface energy, quantum size effect and volume effect, it was widely used in the optical materials, electrochemical materials, biological sensors and antibacterial materials and other fields. Silver nanoparticles were encapsulated in and loaded on a carbonaceous shell under hydrothermal condition at 190 °C. In this one-pot synthesis, glucose was used as the reducing agent to react with Ag⁺, and also served as the source of carbonaceous shells. The morphologies and microstructures of the products were characterized by field emission scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, Fourier transformation infrared spectrometry, X-ray diffraction and thermogravimetry. These results indicate that the products are negatively charged and there are lots of functional groups on the surface of the products. The silver content of products is about 5.51%. Moreover, the sandwich-like Ag-C-Ag nanocomposites showed strong antibacterial activity against both Gram-negative Escherichia coli and Gram-positive Staphylococcus aureus.

Key words: hydrothermal condition; carbon microspheres; Ag nanoparticles; encapsulate; load

收稿日期: 2014-06-19

基金项目: 国家自然科学基金(21176169); 国家国际科技合作专项项目(2012DFR50460); 山西省科技创新重点团队(2012041011); 山西省回国留学人员科研资助项目(2012-038)

第一作者: 郝亚敏, 女, 1990年生, 硕士

通讯作者: 杨永珍, 女, 1969年生, 教授, 博士生导师, Email: yyztyut@126.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.05.06

1 前言

人们早已经发现银有光谱杀菌能力不易产生耐药性, 并且对人体的伤害小。在我国古代宫廷中, 为了防止细菌的滋生蔓延, 常用银器来盛放食物^[1]。本草纲目中即记载有“银本无毒, 其毒则诸物之毒也”。随着科学技术的发展, 纳米材料逐步进入人们的视野, 纳米银

因具有高表面能、量子尺寸效应及体积效应,在光学材料^[34]、电化学材料^[30]、生物传感器材料和抗菌材料^[6-7]等领域得到了广泛的应用,并且凭借其大的比表面积,能够达到几百倍于普通银的抗菌效果^[6],但是在实际应用中,由于纳米银比较容易流失会逐渐失去抗菌性能,因此常常利用载体将纳米银固定以起到长效抗菌的效果。本文涉及到的碳微球(CMSs)因其具有良好的化学稳定性、热稳定性和优异的导电性,在电学、光学和磁学材料、生物医药等方面应用前景广阔^[7-9],是一种很好的纳米银载体。

近年来,对银纳米粒子与碳微球的复合主要有银在碳球表面的负载和碳对银的包覆两种形式。Xu 等^[10]利用强酸和二氯化锡对 CMSs 进行活化,然后通过还原法制备载银碳微球复合材料,将其用于水的净化处理方面。Zhao 等^[11]用真空浸渍法在碳球表面负载了银,并探讨了其抗菌性能。Sun 等^[12]利用一步水热法实现了碳球对银的包覆,并在此基础上用超声还原法在包覆银的碳球上负载了银纳米粒子,制备了三明治碳银复合材料,但过程较为复杂。

本文采用一步水热法以葡萄糖为碳源、硝酸银为银源,在 190 °C 条件下同时实现了碳微球对银纳米粒子的包覆与负载,并对这种复合材料的微观形貌、热稳定性及抗菌性能进行了表征分析。

2 实验

2.1 Ag-C-Ag 复合材料的制备

将 30 mL 0.45 M 的葡萄糖溶液加入到 50 mL 水热釜中,向上述澄清溶液中逐滴加入 2 mL 0.03 M 的硝酸银溶液,混合溶液超声 10 min 后放入电热鼓风干燥箱内于 190 °C 下反应 4 h,所得棕色产物在 5 500 rpm 离心 20 min 后用水和乙醇洗涤 5 次,最终产物通过 60 °C、8 h 烘干,得到三明治结构的 Ag-C-Ag 复合材料。

2.2 结构表征

采用 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜(FESEM, 加速电压 0.5 ~ 30 kV, 分辨率 1.0 nm (15 kV)/2.2 nm (1 kV))研究样品的表面形貌;采用 JEM-2010 高分辨透射电子显微镜(TEM)观察样品微观结构;用日本岛津 FTS-165 型傅立叶红外光谱仪(FTIR)表征产物表面官能团;用 Y-2000 X 射线衍射仪(XRD, Cu-K_α 辐射源, λ = 0.154 018 nm, 扫描速度为 0.05 °/s)对所得粉末样品进行 XRD 分析,分析产物的晶体结构;采用 Netzsch TG-209 F3 型热重分析仪(TG),在空气气氛中,升温速率 10 °C/min,在温度 100 ~ 900 °C 范围内对粉末进行 TG 分析,以确定产物的热分解机制和高温稳定性。

2.3 抗菌性能测试

通过抑菌环法定性实验评价所制备 Ag-C-Ag 复合材料的抗菌性能。实验所用菌株为大肠杆菌(ATCC11229)和金黄色葡萄球菌(ATCC6538),均由山西医科大学微生物教研室提供,依照卫生部《消毒技术规范》2.1.8.2 抑菌环试验方法,对样品进行抗菌试验。

将琼脂培养基倒入培养皿中固化,用磷酸盐缓冲液调节菌悬液浓度至 5×10^5 cfu/mL ~ 5×10^6 cfu/mL,用无菌棉棒蘸取试验悬菌液(大肠杆菌或金黄色葡萄球菌),在营养琼脂培养基平板表面均匀涂抹 3 次,每涂抹一次,平板转动 60°,最后将无菌棉棒绕平板边缘涂抹一周,盖好培养皿,干燥 5 min。把灭菌后的试验样片加工成直径为 7 mm 的圆片,放置于培养皿中做对照。在另一样片上粘满一定量的 Ag-C-Ag 复合材料后置于培养皿上,于 37 °C 恒温箱中培养 16 h 后观察实验结果。

3 结果与讨论

3.1 FESEM 和 TEM 分析

图 1a 是产物的 SEM 图像,由图可以看出产物均为球形,粒径约为 573 nm。图 1b 是 Ag-C-Ag 复合材料的 TEM 图像,其中深色的区域为银,浅色的区域为碳,可以看出银纳米粒子不仅被碳层包覆到了中心而且还负载到了碳层的表面。中心银核的尺寸约为 100 nm,碳层厚度约 250 nm,负载的银纳米粒子粒径约为 23.7 nm。

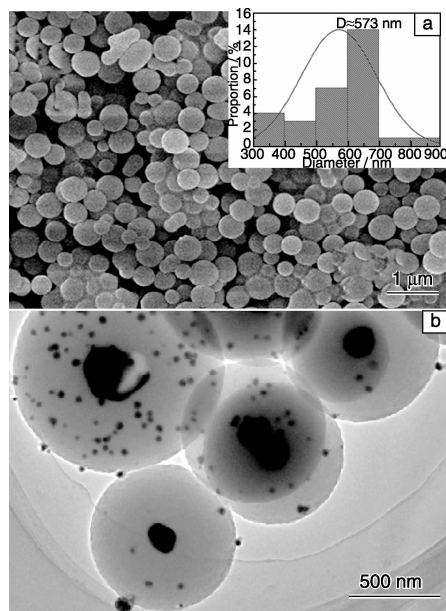


图 1 Ag-C-Ag 复合材料的 FESEM 图像(插图为粒径分布直方图)(a)和 TEM 图像(b)

Fig. 1 FESEM image (inset is the particle size distribution histogram) (a) and TEM image (b) of as-synthesized Ag-C-Ag nanocomposites

3.2 FTIR 分析

FTIR 谱图用来测定水热反应后产物表面的官能团。图2中 $3\,423\text{ cm}^{-1}$ 处的强峰对应碳球表面 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰, $1\,701\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,625\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,514\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,385\text{ cm}^{-1}$ 波数处的特征峰, 分别为 $-\text{C}=\text{O}$ 吸收振动峰、 $-\text{C}=\text{C}$ 吸收振动峰、 $-\text{COO}^-$ 对称伸缩振动吸收峰以及苯环吸收振动峰。这些含氧活性基团的存在能提高 Ag-C-Ag 复合材料的亲水性和化学还原性, 拓展材料在生物化学中的应用。Zeta 电位分析显示 Ag-C-Ag 复合材料表面带负电性 ($\text{pH}=7$, $\xi = -25\text{ eV}$)。

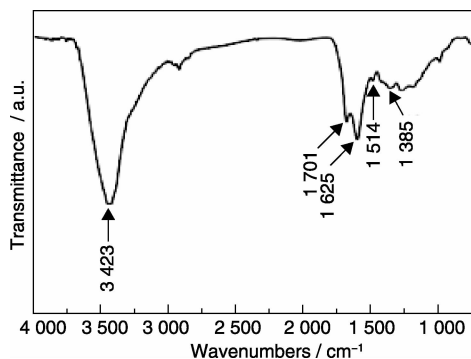


图2 Ag-C-Ag 复合材料的 FTIR 图谱

Fig. 2 FTIR spectrum of as-synthesized Ag-C-Ag nanocomposites

3.3 XRD 分析

为研究样品晶体结构, 进行了 XRD 分析。图3中 2θ 约为 $15^\circ \sim 24^\circ$ 的馒头峰为芳香族中碳层结构的衍射峰, 对应碳的(002)晶面, 表明水热法制备的产物石墨化程度较低, 碳主要以无定形形式存在。而 38.15° 、 44.30° 、 64.45° 和 77.30° 处出现衍射峰, 分别对应 Ag 的(111)、(200)、(220)和(311)晶面, 表明所得 Ag 纳米粒子为标准面心立方结构, 其中(111)面衍射峰最强, 表明 Ag 纳米粒子沿[111]方向上优先生长。

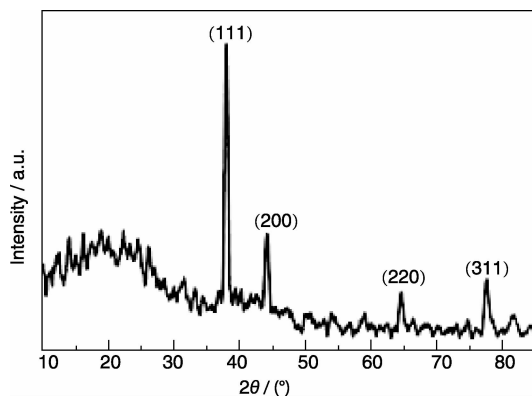


图3 Ag-C-Ag 复合材料的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of as-synthesized Ag-C-Ag nanocomposites

3.4 TG 分析

图4为在空气气氛中, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度

范围为 $100 \sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 的 Ag-C-Ag 复合材料的 TG 曲线。当 Ag-C-Ag 复合材料在空气气氛下加热到 $367\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 材料中的碳组分被完全氧化成 CO_2 以及少量的 H_2O ; 之后曲线平整没有变化, 主要是因为含银氧化物在高温下不稳定分解为含银单质, 由图可得原产物中含银率约为 5.51% 。

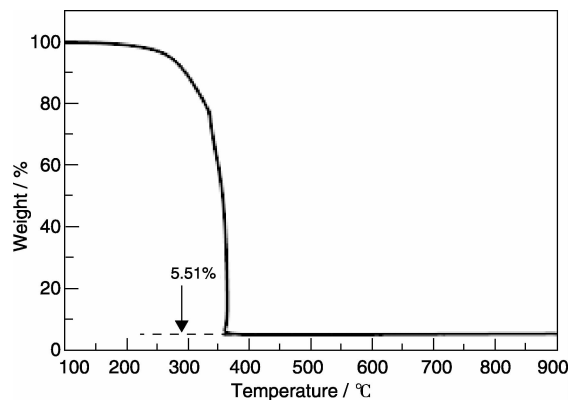


图4 Ag-C-Ag 复合材料的 TG 曲线

Fig. 4 TG curve of as-synthesized Ag-C-Ag nanocomposites

3.5 抗菌性分析

为了拓展复合材料的应用, 用抑菌环法对材料的抗菌性能进行测试分析。由图5所示, 空白样没有抗菌性能, Ag-C-Ag 复合材料在培养皿中形成了抑菌环, 且对大肠杆菌的抑菌环直径为 11.5 mm (图5a), 金黄色葡萄球菌的抑菌环直径为 19.8 mm (图5b)。参考《消毒技术规范》规定, 只要抑菌环直径大于 7 mm , 即认为此物质具有抗菌性能, 反之则无抗菌性能。所以实验所得三明治结构 Ag-C-Ag 复合材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均有良好的抑菌效果, 可以作为抗菌材料, 而且对金黄色葡萄球菌的抗菌效果优于大肠杆菌。

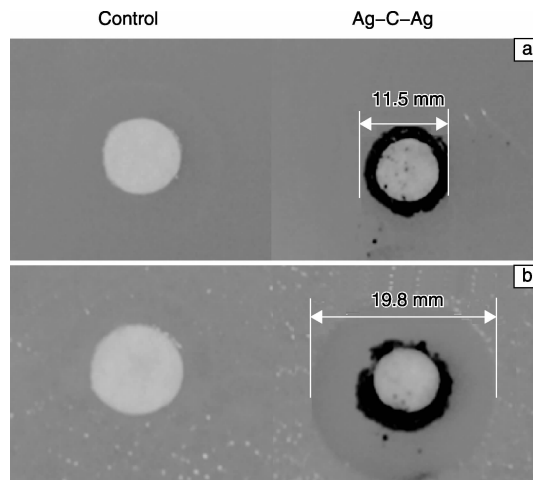


图5 空白样、Ag-C-Ag 复合材料对大肠杆菌(a)和金黄色葡萄球菌(b)的抗菌性能分析

Fig. 5 Antibacterial activity of control sample and Ag-C-Ag nanocomposites against *E. coli* (a) and *S. aureus* (b)

4 结 论

以葡萄糖为碳源, 硝酸银为银源, 采用一步水热法于 190 ℃ 制备了三明治结构 Ag-C-Ag 复合材料, 同时实现了碳微球对银纳米粒子的包覆与负载。通过 FESEM、TEM、FTIR、XRD 和 TG 等手段对产物进行表征分析, 并通过抑菌环法定性实验对产物的抗菌性能进行评价。

结果表明:

(1) 在葡萄糖用量为 0.45 M 30 mL, 硝酸银用量为 0.03 M 2 mL, 温度 190 ℃, 时间 4 h 的反应条件下, 用一步水热法制备 Ag-C-Ag 复合材料。所得材料为 Ag-C-Ag 三明治结构, 微球粒径均匀, 直径约为 570 nm, 中心银核的尺寸约为 100 nm, 碳层厚度约 250 nm, 负载的银纳米粒子粒径约为 23.7 nm; 微球表面带有含氧官能团且显负电性;

(2) TG 分析表明复合材料中的含银量约为 5.51% ;

(3) 复合材料有对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均有抗菌效果, 且对金黄色葡萄球菌的抗菌效果优于大肠杆菌。

参考文献 References

- [1] Cheng Yanghong(程央虹). 纳米银的医学应用[J]. *China Licensed Pharmacist*(中国执业药师), 2005, (1): 5.
- [2] Jiao L, Wang X, Diankov G, *et al.* Facile Synthesis of High-Quality Graphene Nanoribbons[J]. *Nature nanotechnology*, 2010, 5 (5): 321–325.
- [3] Cote L J, Cruz Silva R, Huang J. Flash Reduction and Pattern-
ing of Graphite Oxide and Its Polymer Composite[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(31): 11 027–11 032.
- [4] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, *et al.* Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene [J]. *Science*, 2008, 320(5 881): 1 308–1 308.
- [5] Song J C, Rudner M S, Marcus C M, *et al.* Hot Carrier Transport and Photocurrent Response in Graphene[J]. *Nano letters*, 2011, 11(11): 4 688–4 692.
- [6] Zhang Wenzheng(张文钲), Wang Guangwen(王广文). 纳米银抗菌材料研发现状[J]. *New Chemical Materials*(化工新型材料), 2003, 31(2): 42–44.
- [7] Yang Yongzhen(杨永珍). *Surface Chemistry of Carbon Microbeads*(碳微球表面化学)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [8] Kang Z C, Wang Z L. Chemical Activities of Graphitic Carbon Spheres [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1997, 118(2): 215–222.
- [9] Wang Q, Li H, Chen L Q, *et al.* Novel Spherical Microporous Carbon as Anode Material for Li-Ion Batteries [J]. *Solid State Ionics*, 2002, (152–153): 43–50.
- [10] Xu Bingshe(许并社), Luo Qiuping(罗秋苹), Yang Yongzhen(杨永珍), *et al.* 银碳复合材料的制备和表征[J]. *Materials China*(中国材料进展), 2009, 28(2): 35–38.
- [11] Zhao Y, Wang Z Q, Zhao X, *et al.* Antibacterial Action of Silver-Doped Activated Carbon Prepared by Vacuum Impregnation[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 266: 67–72.
- [12] Sun X M, Li Y D. Colloidal Carbon Spheres and Their Core/Shell Structures with Noble-Metal Nanoparticles [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 597–601.

(编辑 盖少飞)