

生物法制备纳米银溶胶的稳定性

孙道华, 李清彪, 何 宁, 黄加乐, 王惠璇

(厦门大学, 福建 厦门 361005)

摘 要: 利用生物还原法制备纳米银溶胶, 借助于UV-Vis表征技术对其热稳定性和化学稳定性进行考察。结果表明: 生物法制备的纳米银溶胶在100 °C下加热6 h, UV-Vis谱图未发生明显变化; H^+ 和具有高价阳离子的电解质对其稳定性的影响明显; OH^- 对银溶胶的稳定性影响相对较弱。生物法制备的纳米银溶胶在热稳定性、化学稳定性方面均略优于柠檬酸三钠法制得的银溶胶。

关键词: 生物还原; 银溶胶; 稳定性; 纳米颗粒

中图分类号: TG146.3⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2011)01-0148-04

纳米银溶胶指 1~100 nm 银粒子在溶液中形成的均相分散体系。其具有独特的物理化学性能, 广泛用作催化材料、防静电材料、抗菌材料和生物传感器材料等^[1,2]。从 1969 年 Frens^[3]第 1 次制备棕红色的银溶胶, Lee^[4]用加热法和 Creighton^[5]用逐滴添加、冰浴搅制等方法制备银溶胶, 至今已有多种银溶胶制备工艺, 如液相化学还原、光化学还原、电化学法、微乳液法及生物还原法等^[6]。其中, 生物还原法不仅过程条件温和、能耗低、不用外加化学还原剂和保护剂, 还可利用丰富的生物资源。因此, 近年来受到研究者的广泛关注^[7-13]。

胶体颗粒在水溶液中受到 Van der Waals 力和由于颗粒表面带电而引起的静电力的综合作用, 它们的大小决定胶体的分散稳定性, 而银溶胶的稳定性对后续应用具有重要影响。生物还原法作为一种新兴的制备方法, 利用该法所得银溶胶的稳定性研究至今未见报道。本研究利用生物还原法制备银溶胶, 借助于 UV-Vis 表征技术^[14]对其热稳定性和化学稳定性进行考察, 并与常见的柠檬酸三钠液相还原法制得的银溶胶进行比较。

1 实 验

菌种: 菌株 SH10 筛选自福建上杭紫金金矿冶炼厂总排污口污水; 经鉴定为气单胞菌(*Aeromonas sp.*)。

菌粉制备: 在 30 °C, 150 r·min⁻¹下摇瓶培养 24 h。培养物经离心(3600 r·min⁻¹) 20min 收集菌体, 用超纯水洗涤 2~3 次, 再于 60 °C 下烘干至恒重, 冷却研磨,

干燥备用。

所用主要试剂均为 AR 级。

生物还原法: 称取一定量菌粉于 250 mL 锥形瓶中, 加入超纯水, 于迷你振荡器中将其振荡分散均匀, 然后加入 NaOH 溶液, 再次振荡分散均匀后加入银氨溶液, 控制菌体浓度 C_b 和初始银浓度 C_i 均为 10 g·L⁻¹, 还原系统总体积为 150 mL, 60 °C 下于 125 r·min⁻¹摇床中避光反应 6 h。

化学法: 采用柠檬酸三钠法制备^[15]。向圆底烧瓶中加入银浓度为 100 mg·L⁻¹的 AgNO₃ 溶液 100 mL 和 1%柠檬酸三钠水溶液 2 mL, 于 100 °C 的油浴下, 磁力搅拌 30~60 min。

移取 50~100 mL 银溶胶置于三颈烧瓶中, 于 100 °C 的油浴下加热回流一定时间并磁力搅拌, 记录所得银溶胶的 UV-Vis 谱。

向干净试管中加入一定体积的银溶胶, 加入计量体积的去离子水, 再加入一定体积的电解质或酸、碱溶液, 控制最后银溶胶的浓度 C_{Ag} 、电解质的浓度 C_e , 观察 UV-Vis 谱的变化。

2 结果与讨论

2.1 银溶胶的制备

图 1a 为生物还原所得产物银溶胶的高倍透射电镜(HRTEM)照片。碱性条件下菌体细胞壁、细胞膜等诸如肽聚糖的糖苷键和多肽链的肽键发生水解断裂, 破坏了细胞的“外壳”, 从而使菌体中几乎所有成分均有机会参与反应。生物分子一方面充当还原剂, 另一

收稿日期: 2010-01-15

基金项目: 科技部“863”计划项目(2007AA03Z347); 福建省自然科学基金(2008J0169)资助

作者简介: 孙道华, 女, 1975 年生, 博士, 副教授, 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005, 电话: 0592-2183088, E-mail: sdaohua@xmu.edu.cn

方面还充当纳米颗粒的保护剂，其丰富的 N⁻、O⁻ 等配体包裹住形成的银颗粒，限制其团聚成块体银，而得到稳定的银溶胶。用 SigmaScan Pro 软件对照片进行处理，得到图片中每个颗粒的粒径，再以 Origin 7.5 软件进行粒径分布统计，结果表明生物法所得银颗粒的粒径分布在 1~14 nm 范围内，平均粒径为 6.1 nm。

图 1b 为化学法所得产物银溶胶的 HRTEM 照片。可见，2 种方法所得银溶胶的平均粒径相当，均在 10 nm 以下。

2.2 热稳定性

加热增强了胶粒的布朗运动，使胶粒碰撞机会增多，碰撞强度增大，有可能越过胶体聚沉所需克服的“势垒”。图 2 为化学法和生物法制备得到的银溶胶的 UV-Vis 谱。可见，随着加热时间的延长，2 种溶胶的表面等离子体共振吸收均有所下降，但下降程度均不是太大，峰形也无明显变化。试验还发现，将生物法制备得到的银溶胶于湿热灭菌锅(1.2×10⁵ Pa, 121 °C)中加热 30 min 仍不会沉淀，其 UV-Vis 谱也未发生

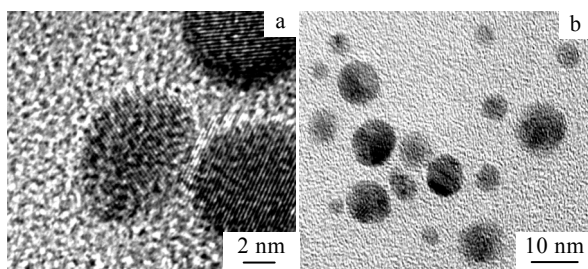


图 1 生物还原法和化学法所制备银溶胶的 HRTEM 照片

Fig.1 HRTEM images of the silver colloid prepared with the biological method (a) and the chemical method (b)

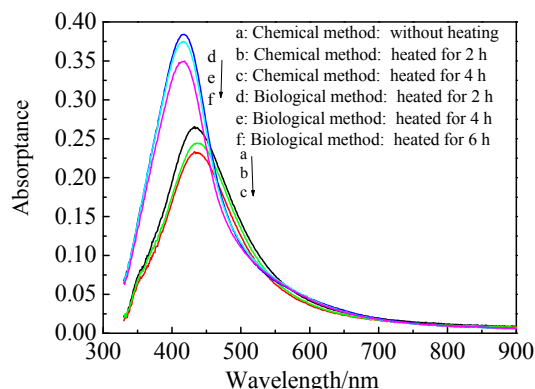


图 2 化学法和生物法所得银溶胶在不同热处理条件下的 UV-Vis 谱

Fig.2 UV-Vis spectra of the silver colloid prepared with the chemical method and the biological method under different heat treatment

明显变化，说明生物法制备所得银溶胶具有良好的热稳定性。

2.3 化学稳定性

2.3.1 电解质的影响

电解质的加入会压缩胶体粒子的扩散层，使斥力势能降低，同时若反应离子发生特性吸附时，施特恩层内的反离子数量增加，使胶体粒子的带电量降低，从而容易导致胶体聚沉。图 3a、3b 分别给出不同电解质对银溶胶稳定性的影响。其中，图 3a 中阳离子浓度 [Na⁺]=0.4 mol·L⁻¹，考察不同阴离子 NO₃⁻、CH₃COO⁻、CO₃²⁻、SO₄²⁻ 等对相同 C_{Ag} 银溶胶稳定性的影响。图 3b 中阴离子浓度 [SO₄²⁻]=[NO₃⁻]=1 mmol·L⁻¹，考察不同阳离子 NH₄⁺、Na⁺、Mg²⁺、Zn²⁺、Mn²⁺、Fe³⁺、Al³⁺ 等对相同 C_{Ag} 银溶胶稳定性的影响。

由图可见，不同阴离子的影响表现为：SO₄²⁻>CH₃COO⁻>CO₃²⁻>NO₃⁻；不同阳离子的影响则为：Mn²⁺>Zn²⁺>NH₄⁺，Al³⁺>Fe³⁺>Na⁺。此外，阳离子对银溶胶稳定性的影响远大于阴离子的影响，高价的阳离子影响大于低价阳离子的影响。

图 4 为电解质对 2 种方法制备银溶胶稳定性的影响。

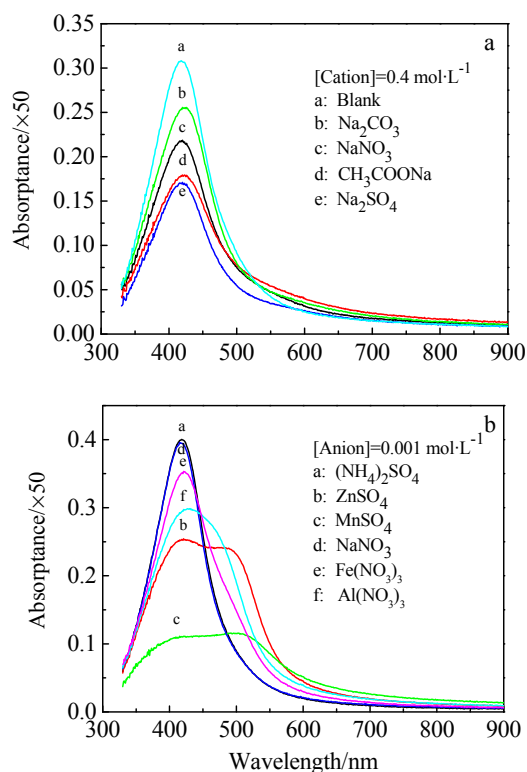


图 3 阴、阳离子对银溶胶稳定性的影响

Fig.3 Effects of cations (a) and anions (b) on the stability of the silver colloid (C_{Ag}=0.2 g·L⁻¹)

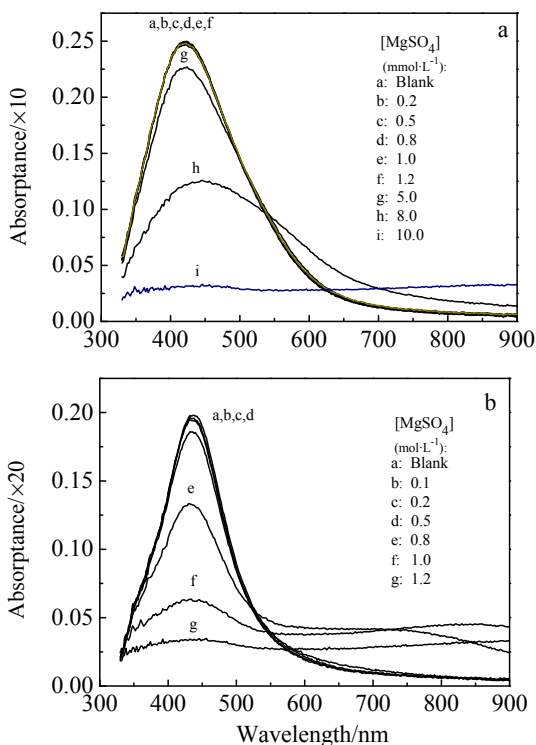


图 4 电解质对生物法和化学法制备得到的银溶胶稳定性的影响

Fig.4 Effect of the electrolyte on the stability of the silver colloid prepared by the biological method (a) and the chemical method (b) ($C_{Ag} = 0.04 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ in Fig.4a and $0.08 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ in Fig.4b)

可见,要明显沉淀 $0.04 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 生物法制备的银溶胶需 $8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 MgSO_4 ; 而明显聚沉 $0.08 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的由化学法制备得到的银溶胶只需 $0.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 MgSO_4 。因此,生物法制备得到银溶胶的化学稳定性较优。

2.3.2 酸的影响

酸通常对于胶体稳定性的影响更加显著,这是由于 H^+ 半径更小,穿透能力更强,更有利于破坏胶体的保护结构。图 5 为 H_2SO_4 浓度对生物法和化学法制备得到的银溶胶稳定性的影响。由 5a 可见, $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 就能使银溶胶发生明显沉淀,其影响能力比二价阳离子的影响更显著。 H^+ 的影响可能还与生物分子的等电点有关,当 H^+ 的加入使溶液达到生物分子的等电点,则生物分子本身就很容易发生沉淀,从而使银溶胶发生沉淀。

对比图 5a 与图 5b 可知,当 $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ 达到 $0.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,化学法制备的银溶胶已发生明显沉淀,而生物法制备的银溶胶稳定性仍很好,其 UV-Vis 谱几乎不变。当 $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ 继续升高达到 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,则生物法制得的银溶胶吸收峰也明显红移,峰值明显下降。

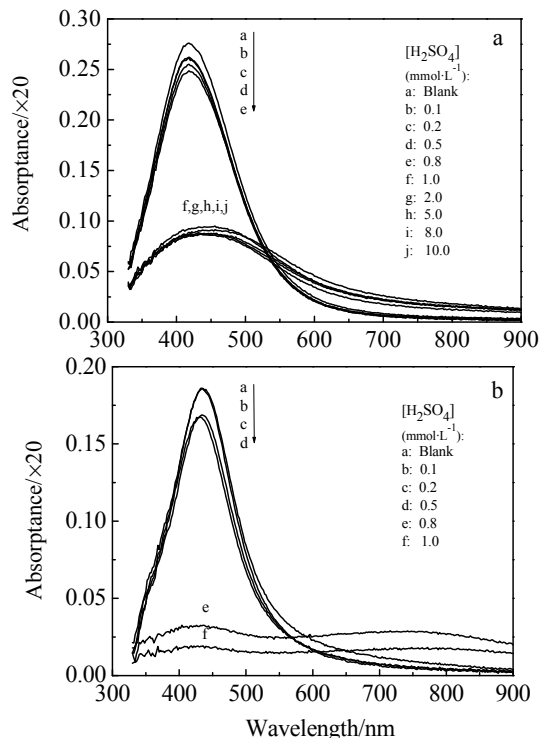


图 5 H_2SO_4 浓度对生物法及化学法制备的银溶胶稳定性的影响

Fig.5 Effect of different $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ on the stability of the silver colloid prepared by the biological method (a) and the chemical method (b) ($C_{Ag} = 0.08 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)

2.3.3 碱的影响

图 6 为不同浓度的 NaOH 对生物法制备得到的银溶胶稳定性的影响。可以看出, NaOH 的影响类似 Na_2SO_4 等一价阳离子盐的影响,银溶胶的最大吸收峰位没有发生明显变化,相比氢离子, NaOH 的影响弱得多。当 $[\text{OH}^-]$ 达到 $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸收峰有一定降低,当 $[\text{OH}^-]$ 达到 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,银溶胶才有较为明显的沉

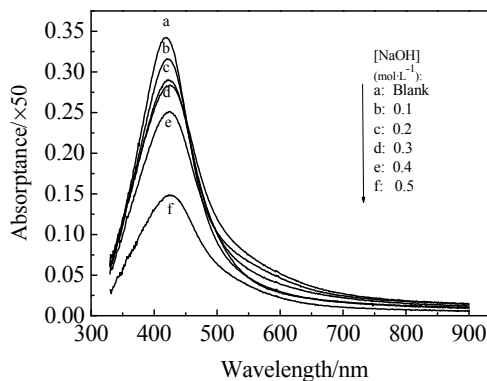


图 6 NaOH 浓度对银溶胶稳定性的影响

Fig.6 Effect of $[\text{NaOH}]$ on the stability of the silver colloid prepared with the biological method ($C_{Ag} = 0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)

淀。与生物还原银氨的实验结果一致^[16], 当还原过程中引入的 NaOH 的浓度过高时, 易使产物发生沉淀。

3 结 论

1) 生物法制备的银溶胶在 100 °C 下加热 6 h, UV-Vis 谱未发生明显变化, 在 1.2×10^5 Pa, 121 °C 的高压灭菌锅中加热 30 min, 也未发生明显聚沉, 热稳定性良好。

2) 阳离子对生物法制备的银溶胶稳定性的影响明显大于阴离子的影响, 离子价态越高, 其对银溶胶的聚沉能力越强。

3) H^+ 对银溶胶的稳定性影响明显, 其影响能力比二价阳离子的影响更显著。2 mmol·L⁻¹ H^+ 即可使银溶胶发生聚沉。

4) OH^- 对银溶胶的稳定性影响相对较弱, 0.4 mol·L⁻¹ 以上 NaOH 才会对银溶胶稳定性产生较大的影响。

5) 生物法制备的银溶胶在热稳定性、化学稳定性方面均略优于柠檬酸三钠法制得的银溶胶。

参考文献 References

- [1] Shi Chuan(石川), Cheng Mojie(程谟杰), Qu Zhenping(曲振平) et al. *Journal of Fudan University*(复旦学报)[J], 2002, 41(3): 269
- [2] Ren Xiangling(任湘菱), Tang Fangqiong (唐芳琼). *Acta Chimica Sinica* (化学学报) [J], 2002, 60(3): 393
- [3] Frens G, Overbeek J T, Carey L. *Kolloid Zeitschrift and Zei*

- Zeitschrift Fur Polymere* [J], 1969, 233(1-2): 922
- [4] Lee P C, Meisel D. *Journal of Physical Chemistry* [J], 1982, 86: 3391
- [5] Creighton J A, Blatchford C G, Albrecht M G. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions II*[J], 1979, 75: 790
- [6] Zhang Haoran(张昊然), Li Qingbiao(李清彪), Sun Daohua(孙道华) et al. *Noble Metal* (贵金属) [J], 2005, 26(2): 51
- [7] Nair B, Pradeep T. *Crystal Growth & Design* [J], 2002, 2(4): 293
- [8] Zhang H R, Li Q B, Lu Y H et al. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* [J], 2005, 80 (3): 285
- [9] Mukherjee P, Ahmad A, Mandal D et al. *Nano Letters*[J], 2001, 1: 515
- [10] Ahmad A, Mukherjee P, Senapati S et al. *Colloids and Surfaces B-Biointerface* [J], 2003, 28: 313
- [11] Chen J C, Lin Z H, Ma X X. *Letters in Applied Microbiology* [J], 2003, 37: 105
- [12] Kuber C, Bhainsa, S F, Souza D. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* [J], 2006, 47: 152
- [13] Kowshik1 M, Ashtaputre S, Kharrazi S et al. *Nanotechnology* [J], 2003, 14: 95
- [14] Tian X L, Wang W H, Chen K et al. *Chinese Journal of Chemical Physics* [J], 2007, 19(4): 362
- [15] Zeena S P, Prashant V K. *Journal of Physics Chemistry B* [J], 2004, 108(3): 945
- [16] Fu M X, Li Q B, Sun D H et al. *Chinese Journal of Chemical Engineering* [J], 2006, 14(1): 114

Stability of Colloidal Silver Nanoparticles Prepared by Bioreduction

Sun Daohua, Li Qingbiao, He Ning, Huang Jiale, Wang Huixuan

(Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The thermal and chemical stabilities of the colloid silver nanoparticles prepared by bioreduction were investigated in virtue of UV-Vis spectrometer. The results indicate that UV-Vis spectra of silver colloid prepared by bioreduction have not significant change after heat treatment at 100 °C for 6 h. Hydrogen ion and the electrolyte with multivalent cation markedly influence stabilities of the silver colloid, while hydroxide anion has a weak influence on its stability. Thermal and chemical stabilities of the silver colloid prepared by bioreduction are superior to that of the silver colloid prepared by the sodium citrate reduction method.

Key words: bioreduction; silver colloid; stability; nanoparticle

Corresponding author: Sun Daohua, Ph. D., Associate Professor, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, P. R. China, Tel: 0086-592-2183088, E-mail: sdaohua@xmu.edu.cn