

蔗糖酯 - 纳米氧化银的制备及结构表征

韦巧艳, 郭海蓉*, 谢丽燕, 邓立高, 李坚斌
(广西大学轻工与食品工程学院, 广西 南宁 530004)

摘要: 以无毒、可生物降解的蔗糖酯作为表面活性剂, 以氢氧化钠和硝酸银为原料, 采用化学沉淀法制备纳米氧化银。考察不同因素对产物粒径的影响。结果表明: 在硝酸银浓度 0.04mol/L、氢氧化钠浓度 0.04mol/L、蔗糖酯质量浓度 1.2g/L、反应时间 60min 和温度 40℃ 条件下电动搅拌制得的纳米氧化银的粒径为 76.5nm, 粒度分布均匀, 分散性较好。说明蔗糖酯能有效地分散纳米粒子并防止其团聚。

关键词: 纳米氧化银; 蔗糖酯; 表面活性剂; 粒径

Preparation and Structural Characterization of Sucrose Ester-Nano Silver Oxide

WEI Qiao-yan, GUO Hai-rong*, XIE Li-yan, DENG Li-gao, LI Jian-bin
(College of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: Nano-scaled silver oxide was synthesized from sodium hydroxide and silver nitrate with non-toxic and biodegradable sucrose ester as a surfactant by chemical precipitation. The effects of different factors on particle size of nano silver oxide were investigated. The results showed that nano silver oxide with an average size of 76.5 nm was prepared under the conditions of 0.04 mol/L AgNO₃, 0.04 mol/L NaOH, 1.2 g/L sucrose ester, reaction time of 60 min and reaction temperature at 40 °C with the aid of electric mixing. The prepared nanoparticles had uniform size distribution and good dispersion, which suggested that sucrose ester could effectively disperse nanoparticles and prevent aggregation.

Key words: nano silver oxide; sucrose ester; surfactant; particle size

中图分类号: TS216

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)17-0072-04

蔗糖脂肪酸酯(SES)俗称蔗糖酯, 是包含有一个亲水的蔗糖基团和亲油性的脂肪酸基团的非离子型小分子乳化剂^[1-2]。蔗糖酯中的脂肪酸链作为疏水基赋予了蔗糖酯表面活性剂一些独特的功能, 如具有杀虫和广谱抗菌活性^[3-4]。蔗糖酯除具有离子表面活性剂所具有的优良的表面活性外, 还具有良好的生物相容性、可生物降解性以及无毒对环境友好等优点, 已被广泛应用于食品、日用化学、医药、生化及农业等行业^[5]。

纳米材料是指尺寸介于原子簇、分子簇和宏观体系之间, 粒径在 1~100nm 之间的材料。众所周知, 当材料达到纳米级时, 较大的比表面积使得它们基本的物理和化学性能发生剧烈的变化, 从而具有与传统的材料不同的独特性质, 在化工、生物医学、光电子学、环境保护等领域具有广阔的应用前景。氧化银是带隙接近 1.2eV 的 P 型半导体, 已被广泛应用于摄影和电池中的

阳极材料和光学存储器中^[6]。纳米氧化银作为电极材料已被应用在军事、航空航天、宇宙探测等领域^[7-8]。另外, 纳米氧化银还是一种纳米抗菌材料, 具有安全、高效、广谱、不易产生抗药性和耐热性等特点。纳米氧化银的制备方法主要是化学合成法, 有固体研磨法、醇法、氨法、聚合物分子保护法等, 但各种方法在实际应用中都存在着许多值得关注的问题, 如价格昂贵、难以制备、稳定性差、易团聚、环境不友好等, 从而限制了其大规模应用。随着对环境保护意识的提高, 促使纳米材料的研究者们努力寻找纳米材料合成的“绿色”方法。无毒安全的蔗糖酯作为非离子表面活性剂已被用作表面活性剂在微乳液中用于合成纳米材料。如 Khiew 等^[9-10]在食品级蔗糖酯非离子表面活性剂形成的微乳液合成纳米级的 CdS 和 PdS 半导体材料和纳米金属硫化物 NiS; Noritomi 等^[11]在含有不同酯化度的脂肪酸

收稿日期: 2011-07-12

基金项目: 广西科学研究与技术开发项目(桂科能 10100025); 广西自然科学基金项目(2011GXNSFA018058; 2011GXNSFA018124); 广西大学科研基金项目(XJZ110663)

作者简介: 韦巧艳(1986—), 女, 硕士研究生, 研究方向为糖类物质生物利用及其污染控制。

E-mail: yimi3580@sina.com

* 通信作者: 郭海蓉(1962—), 女, 副教授, 研究方向为糖料资源功能与综合利用。E-mail: ghrnn@126.com

酯的反胶束体系中制备出了相对均一的球形 Pd 纳米粒子; Huang 等^[12-13]采用蔗糖酯作为表面活性剂制备出了直径范围为 10~25nm 的银纳米胶粒和棒状纳米 PbS; Sarkar 等^[14]用油包水微乳液法成功合成了多种形状的纳米氧化锌; Lim 等^[15]首次利用蔗糖酯反相微乳液法制备了一维的透钙磷石纳米材料。本实验尝试使用环境友好型的蔗糖酯作为表面活性剂制备纳米氧化银, 利用蔗糖酯分子的空间位阻作用抑制晶粒的生长, 防止纳米粒子的团聚, 为蔗糖酯合成小粒径、高稳定性的纳米氧化银提供一种简单、“环保”的方法。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

蔗糖酯 广西柳州高通有限公司; 氢氧化钠(片状)、硝酸银(AR) 国药集团化学试剂有限公司; 无水乙醇(AR) 廉江市爱康化试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

JY92-II N 超声波细胞粉碎机 宁波新芝生物科技股份有限公司; D40-2F 型电动搅拌机 杭州仪表电机厂; Zetasizer Nano S 纳米粒度分析仪 英国马尔文公司; S-3400N 型扫描电子显微镜 日本日立公司; 4153B172 型 X 射线衍射仪 日本理学公司。

1.3 样品的制备

将不同质量的蔗糖酯加入到一定体积陈化 24h 的 NaOH 溶液中, 配制成不同质量浓度的蔗糖酯溶液, 将配制好的硝酸银溶液缓慢滴加到上述混合液中, 在电动搅拌条件下恒温反应一定时间, 溶液有黑褐色混浊生成。反应结束后, 在表征之前放置 1d。在此之后, 用低速自动平衡离心机在 4000r/min 离心分离, 产物依次用无水乙醇、蒸馏水各洗涤 3 次以除去残留的离子和蔗糖酯。洗涤后的产物置于 60℃ 真空干燥箱中干燥 1d, 得到最终的纳米氧化银粉末。

1.4 样品分析

将产品置于马弗炉中, 在 320℃ 条件下焙烧 1h, 根据产品焙烧前后的质量, 由化学式: $2\text{Ag}_2\text{O} = 4\text{Ag} + \text{O}_2 \uparrow$ 计算产品中氧化银的含量。

1.5 样品的表征

产物的粒径及其分布采用马尔文 Zetasizer Nano S 激光粒度仪进行测量, 物相鉴定采用 X 射线衍射法(XRD), 形貌和显微结构采用扫描电子显微镜进行表征。

2 结果与分析

2.1 搅拌方式对粒径的影响

在蔗糖酯质量浓度 1.0g/L、氢氧化钠 0.04mol/L、硝酸银 0.04mol/L、反应温度 30℃、反应时间 30min 的条件下, 采用磁力搅拌、电动搅拌、超声清洗、超声

细胞破碎等方式制备纳米 Ag_2O , 考察不同制备方式对纳米 Ag_2O 粒径的影响。

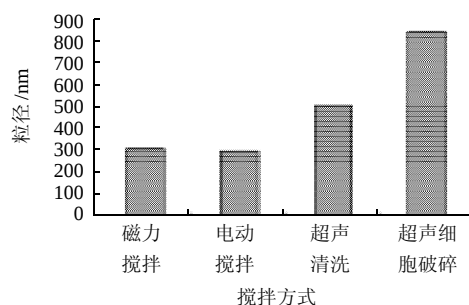


图1 搅拌方式对 Ag_2O 粒径的影响

Fig. 1 Effect of mixing mode on particle size of Ag_2O

由图 1 可见, 电动搅拌制得的 Ag_2O 粒径最小, 其次是磁力搅拌和超声清洗器搅拌, 超声细胞粉碎机处理制得的产物粒径最大。这个原因可能是由于超声细胞粉碎机超声功率较大, 产生的空化效应过强, 导致颗粒表面的能量增大, 颗粒间相互碰撞的几率增加从而使得制备出来的 Ag_2O 粒子发生二次团聚, 造成颗粒粒径增大。鉴于以上结果, 搅拌方式采用电动搅拌。

2.2 AgNO_3 浓度和 NaOH 浓度对粒径的影响

在电动搅拌、蔗糖酯质量浓度 1.0g/L、氢氧化钠浓度 0.04mol/L、反应温度 30℃、反应时间 30min 的条件下考察硝酸银浓度 0.02~0.10mol/L 对产物粒径的影响。

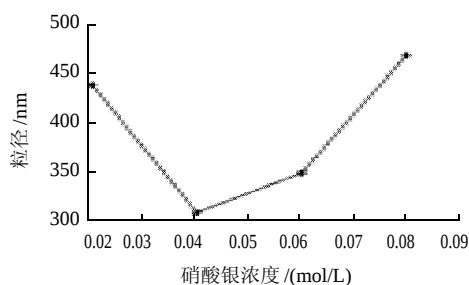


图2 AgNO_3 浓度对粒径的影响

Fig. 2 Effect of AgNO_3 concentration on particle size

由图 2 可见, 随着 AgNO_3 浓度的增大, 纳米氧化银的粒径先减少后增大。这是因为在纳米粒子开始生长时, 较高的银离子浓度能够产生更高的晶核生长率, 从而有利于粒径较小的纳米氧化银粒子的形成。初始阶段晶核的较快的增长速度和数量是制备粒度分布窄的纳米粒子必不可少的^[16]。当继续增加 AgNO_3 浓度时, 体系中的银离子浓度处于过饱和状态, 它们之间相互碰撞的几率增大, 从而导致纳米粒子容易团聚, 粒径增大, 故在电动搅拌下 AgNO_3 浓度为 0.04mol/L 时, Ag_2O 的粒径最小。

在电动搅拌, 硝酸银浓度 0.04mol/L、蔗糖酯质量浓度 1.0g/L、反应温度 30℃、反应时间 30min 的条件下, 考察氢氧化钠浓度 0.02~0.10mol/L 对产物粒径的影响。

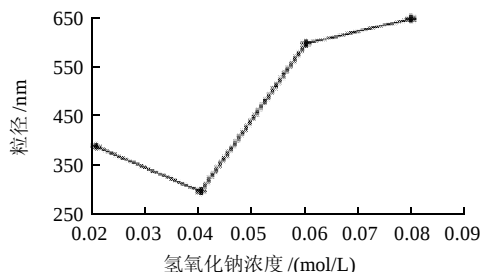


图3 NaOH 浓度对粒径的影响

Fig.3 Effect of NaOH concentration on particle size

由图3可知, Ag_2O 粒径随着 NaOH 浓度的增加, 呈先减小后增大的趋势。由此可见反应液 pH 值过低或是过高, 都会造成产物粒径的增大, 当 NaOH 浓度为 0.04mol/L 时, 制得的 Ag_2O 粒径最小, 为 298.4nm。

2.3 蔗糖酯质量浓度对粒径的影响

在电动搅拌、硝酸银浓度 0.04mol/L、氢氧化钠浓度 0.04mol/L、反应温度 30℃、反应时间 30min 的条件下, 考察蔗糖酯质量浓度 0.8~1.4g/L 对合成产物粒径的影响。

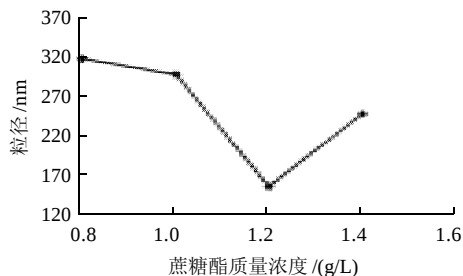


图4 蔗糖酯质量浓度对粒径的影响

Fig. 4 Effect of sucrose ester concentration on particle size

由图4可知, 蔗糖酯用量对产物粒径影响很大, 当蔗糖酯质量浓度 0.8g/L 增至 1.2g/L 时, 氧化银粒径由 320.1nm 降至 156.5nm, 这是由于蔗糖酯吸附到新生成的氧化银晶核表面, 抑制了氧化银晶核的继续长大。随着蔗糖酯用量继续增大, 则其扩散、吸附到氧化银晶核表面的速率增加, 抑制氧化银晶核长大的能力增大。但当蔗糖酯质量浓度由 1.2g/L 增至 1.4g/L 时, 氧化银的粒径反而增大, 这是因为更多的蔗糖酯不仅起不到更强的抑制银晶核长大的作用, 反而可能会使溶液黏度增大, 使得后期氧化银粉的洗涤变得困难。因此, 制备纳米氧化银合适的蔗糖酯质量浓度为 1.2g/L。

2.4 反应时间对粒径的影响

在电动搅拌、硝酸银浓度 0.04mol/L、氢氧化钠浓度 0.04mol/L、蔗糖酯质量浓度 1.2g/L、反应温度 30℃的

条件下, 考察反应时间(30~70min)对产物粒径的影响。

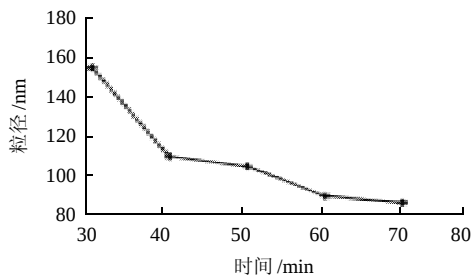


图5 反应时间对粒径的影响

Fig. 5 Effect of reaction time on particle size

由图5可知, Ag_2O 的粒径随着反应时间的延长而减小。这可能是由于实验所用的蔗糖酯中含有少量残留的二甲基甲酰胺, 把部分的氧化银还原成银单质^[12], 在表面活性剂和电动搅拌的作用下, 将生成的银单质从大颗粒中剥离出来分散到溶液中, 使得大颗粒的粒径变小。当反应时间达到 50min 后, Ag_2O 的粒径降到了 100nm 以下, 从 60min 到 70min, 纳米氧化银的粒径由 89.39nm 降到 85.91nm, 但是减小的幅度降低, 从能耗和经济方面考虑, 选择定电动搅拌的时间为 60min。

2.5 反应温度对粒径的影响

在电动搅拌、硝酸银浓度 0.04mol/L、氢氧化钠浓度 0.04mol/L、蔗糖酯质量浓度 1.2g/L、反应时间 60min 的条件下, 考察反应温度(30~70℃)对产物粒径的影响。

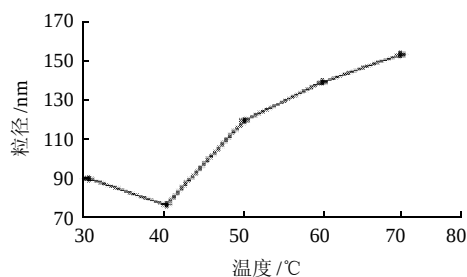


图6 反应温度对粒径的影响

Fig. 6 Effect of reaction temperature on particle size

由图6可知, 反应温度对粒径的影响也比较大, 在 40℃时粒径最小, 为 76.5nm。当温度超过 40℃时, 随着温度升高, 纳米氧化银的粒径增大。这是由于过高的温度导致布朗运动加剧使得颗粒间碰撞机会增大, 增大了颗粒团聚的几率, 使得粒径增大; 而过低的温度导致较慢的反应速率, 这时颗粒的成核过程主要是由扩散过程控制, 从而使得颗粒的大小不均匀, 局部出现团聚现象。

2.6 纳米氧化银的结构表征

2.6.1 最优条件下 Ag_2O 的粒径分布

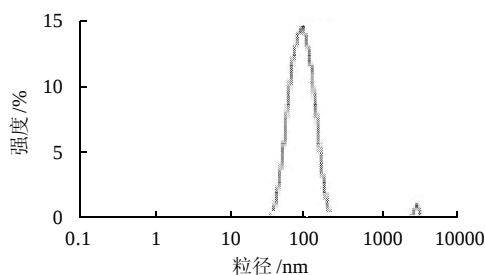


图7 Ag_2O 的粒径
Fig. 7 Particle size of Ag_2O

在最优化条件下制得的 Ag_2O 的粒径分布测试结果如图7所示。制得的纳米粒子的平均粒径为 76.5nm, 分布呈正态分布, 分布较窄。

2.6.2 纳米 Ag_2O 的电子扫描显像(SEM)图

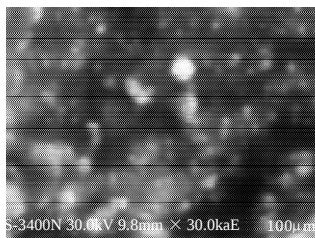


图8 纳米 Ag_2O 的SEM图
Fig. 8 SEM photograph of Ag_2O particles

图8中白色亮点为纳米 Ag_2O , 从图中可见, 所得 Ag_2O 粒子为近球形, 分散良好基本上没有出现团聚现象。

2.6.3 纳米 Ag_2O 的X射线衍射(XRD)结果

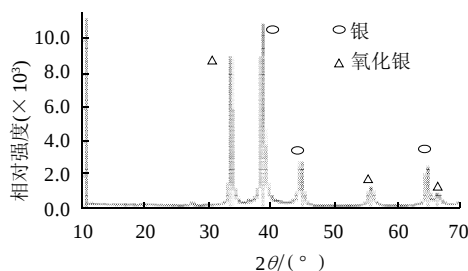


图9 纳米 Ag_2O 的X射线衍射图谱
Fig. 9 XRD pattern of Ag_2O particles

图9为最终产物纳米 Ag_2O 的XRD图谱, 在 $2\theta = 10^\circ \sim 70^\circ$ 有6个特征衍射峰, 与单质银的标准(JCPDS卡编号为65-2871)和氧化银的标准卡(JCPDS卡编号65-6811)对照可知, 所制备的样品为银和氧化银的混合物。银纳米粒子的产生, 可能是由于实验所用的蔗糖酯中具有少量残留的二甲基甲酰胺的缘故^[12]。通过分析计算, 得出产品中氧化银的含量为97.0%。

3 结论

本实验采用蔗糖酯保护法, 在 AgNO_3 浓度 0.04mol/L、NaOH 浓度 0.04mol/L、蔗糖酯质量浓度 1.2g/L, 反应温度 40°C 、搅拌时间 60min 的条件下, 合成粒径为 76.50nm, 粒径分布均匀, 分散性较好, 近球形纳米氧化银和银混合物的颗粒。该项研究为利用对环境友好、生物相容性较好的蔗糖酯合成纳米粒子, 提供了一种简单、方便、“绿色”的方法, 拓展蔗糖酯的应用领域, 为提高甘蔗糖厂产品附加价值和纳米粒子的绿色环保合成方法提供理论依据。

参考文献:

- [1] LEONG W F, MAN Y B C, LAI O M, et al. Effect of sucrose fatty acid esters on the particle characteristics and flow properties of phytosterol nanodispersions[J]. Journal of Food Engineering, 2011, 104(1): 63-69.
- [2] 余构彬. 非离子表面活性剂蔗糖脂及其分析方法[J]. 甘蔗糖业, 2006 (5): 48-50.
- [3] GORGAS G, BRENT S M, DOUGLAS B S. Surface activity and critical aggregation concentration of pure sugar esters with different sugar headgroups [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 229(2): 391-398.
- [4] TANYA G, PUGH ROBERT J P. The role of the surfactant head group in the emulsification process: single surfactant systems[J]. Journal of Colloid Interface Science, 2003, 257 (2): 337-343.
- [5] 陈雪, 徐虎君, 沈丹丹, 等. 蔗糖脂肪酸酯的合成与性能研究[J]. 化学试剂, 2009, 31(8): 631-634.
- [6] PIERSON J F, ROUSSELOT C. Stability of reactively sputtered silver oxide films[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 200 (1/4): 276-279.
- [7] FLEISCHER A, LANDER J J. Zinc-silver oxide batteries[M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1971.
- [8] 吕鸣祥, 黄长保, 宋玉瑾. 化学电源[M]. 天津: 天津大学出版社, 1992.
- [9] KHIEW P S, RADIMAN S, HUANG N M, et al. Studies on the growth and characterization of CdS and PbYS nanoparticles using sugar-ester nonionic water-in-oil microemulsion[J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 254 (1/2): 235-243.
- [10] KHIEW P S, HUANG N M, RADIMAN S, et al. Synthesis of NiS nanoparticles using a sugar-ester nonionic water-in-oil microemulsion[J]. Materials Letters, 2004, 58 (5): 762-767.
- [11] NORITOMI H, KAGITANI K, MURATSUBAKI Y, et al. Effect of composition of sucrose fatty acid esters on formation of palladium nanoparticles in reverse micelles[J]. Colloid Polym Science, 2009, 287 (7): 795-799.
- [12] HUANG N M, LIM H N, RADIMAN S, et al. Sucrose ester micellar-mediated synthesis of Ag nanoparticles and the antibacterial properties [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 353(1/5): 69-76.
- [13] HUANG N M, RADIMAN S, LIM H N, et al. Synthesis and characterization of ultra small PbS nanorods in sucrose ester microemulsion[J]. Materials Letters, 2009, 63(3/4): 500-503.
- [14] SARKAR D, TIKKU S, THAPAR V, et al. Formation of zinc oxide nanoparticles of different shapes in water-in-oil microemulsion[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, 381(1/3): 123-129.
- [15] LIM H N, KASSIM A, HUANG N M, et al. Fabrication and characterization of 1D brushite nanomaterials via sucrose ester reverse microemulsion[J]. Ceramics International, 2009, 35(7): 2891-2897.
- [16] ZHANG Wanzhong, QIAO Xuiliang, CHEN Jiangguo. Formation of silver nanoparticles in SDS inverse microemulsions[J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 109(2/3): 411-416.