

# 反应温度对蒙脱石载银量及其缓释性能的影响

徐光年<sup>a\*</sup> 乔学亮<sup>b</sup> 张文海<sup>a</sup> 金俊成<sup>a</sup> 常文贵<sup>a</sup>

<sup>a</sup>皖西学院, 纳米功能复合材料的制备与应用技术推广中心 安徽 六安 237012;

<sup>b</sup>华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室 武汉 430074)

**摘要** 以钠基蒙脱石(Na-MMT)为载体,氧化银与氨水反应形成的银氨络合物[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH]为前驱体,通过离子交换和三乙醇胺(TEA)还原两步法制备了载银蒙脱石(Ag-MMT)。用佛尔哈德法测定了载银蒙脱石(Ag-MMT)的载银量,探讨了反应温度对 MMT 载银量及其缓释性能的影响,并用 FI-IR、XRD 等技术手段对 Na-MMT 和 Ag-MMT 的结构进行了表征。结果表明,在蒙脱石与 Ag<sup>+</sup> 的质量比为 20:1、离子交换时间为 1 h、反应温度 50 ℃,然后再加入三乙醇胺和聚乙烯吡咯烷酮,50 ℃下反应 2 h, MMT 的载银量最大,银的利用率达到 86.89%,释放时间最持久,并且 MMT 的层状结构没有被破坏。

**关键词** 载银蒙脱石;制备;温度;缓释性能

中图分类号:O614

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2015)04-0453-05

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2015.04.140260

蒙脱石(MMT)是层状粘土矿物的一种,一个单位晶胞由两个硅氧四面体夹杂着一个铝氧八面体组成<sup>[1-2]</sup>。四面体层上的 Si<sup>4+</sup> 被 Al<sup>3+</sup>、八面体上的 Al<sup>3+</sup> 被 Mg<sup>2+</sup> 同晶取代,在 MMT 片层上产生过剩负电荷,这些负电荷可通过静电吸引键合在两片层间的 Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 等离子而达到静电平衡,但这些被吸附的金属离子也可被其它离子交换<sup>[3]</sup>。经金属离子交换的 MMT 分散在水中,能吸引和吸附水中带负电荷的细菌,提高材料的抗菌性能<sup>[4]</sup>;也能吸附带电或不带电的有机分子,如黄曲霉毒素、水杨酸、除草剂和杀真菌剂<sup>[5-7]</sup>。为了使 MMT 在吸附水中细菌的同时杀死细菌,可将具有广谱抗菌活性、相对高安全性、难以产生耐药性的银负载到 MMT 的片层间<sup>[8]</sup>。目前,文献报道的载银 MMT 的制备大多采用离子交换法<sup>[9-11]</sup>,所用的含银前驱体为硝酸银,利用银离子与钠离子进行交换,将银离子负载到 MMT 上<sup>[12-13]</sup>。但负载的银离子可能被其它离子再交换,使得载银蒙脱石的缓释能力下降。为了解决这个问题,本文拟在银离子与钠离子交换时,用还原剂将银离子还原成纳米银,从而防止 MMT 负载的银离子被其它离子再交换,同时探讨载银 MMT 制备的反应温度对银负载量及其缓释性能的影响。拟在不同温度下通过离子交换和三乙醇胺(TEA)化学还原两步法制备载银 MMT(Ag-MMT),用佛尔哈德法测定 MMT 的载银量及其缓释性能,探索制备 Ag-MMT 的最佳温度,并用红外光谱和 X 射线衍射表征 Na-MMT 和 Ag-MMT 的结构。通过单因素试验探讨反应温度对 MMT 载银量及其缓释性能的影响,未见文献报道。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

LDZM 立体式压力蒸汽灭菌锅;250HL 恒温恒湿培养箱;BS-1EA 恒温振荡培养箱,上述仪器均由(金坛市杰瑞尔电器有限公司)生产;TD-3500 型 X 射线衍射仪(西安朝熙电子科技有限公司),IS5 型傅里叶红外光谱仪(合肥森谱科学仪器有限公司)等。硝酸银、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、三乙醇胺、硫氰酸铵、铁铵矾,上述试剂均为分析纯。钠基蒙脱石(95%),阳离子交换容量 1 mmol/g,浙江丰虹粘土化工有限公司。

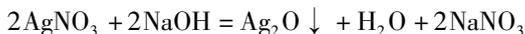
2014-07-24 收稿,2014-12-04 修回,2015-01-04 接受

安徽省自然科学基金(1308085ME57);华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室开放基金(P2014-17);国家自然科学基金(21271141)资助项目

通讯联系人:徐光年,副教授;Tel/Fax:0564-3305690;E-mail:xuguangnian@126.com;研究方向:纳米材料及纳米复合材料的制备及性能研究

## 1.2 Ag-MM 的制备

称取 1.5 g  $\text{AgNO}_3$ , 用 20 mL 去离子水溶解, 按  $\text{AgNO}_3$  与  $\text{NaOH}$  的摩尔比 1:1.1 滴加  $\text{NaOH}$  溶液, 滴加完毕后搅拌反应 10 min 后, 过滤、洗涤、60 °C 下干燥即可制备得到  $\text{Ag}_2\text{O}$ 。反应关系式为:



称取上述  $\text{Ag}_2\text{O}$  固体 0.7870 g 放入锥形瓶中, 量取一定量经稀释 10 倍的浓氨水滴加到锥形瓶中, 搅拌到  $\text{Ag}_2\text{O}$  完全溶解, 用蒸馏水定容至 100 mL, 得到银离子浓度为 5.0 g/L 的银氨络合物溶液。反应关系式为:



离子交换: 称取钠基蒙脱石 ( $\text{Na-MMT}$ ) 3.0 g 置于 500 mL 的锥形瓶中, 加入 5.0 g/L 银氨配合物溶液 30 mL 和 0.6 g PVP 以及 190 mL 去离子水; 分别在 30、40、50、60 和 70 °C 下进行离子交换反应 1 h; 再分别加入 30 mL 10% 三乙醇胺溶液反应 2 h; 抽滤, 反复用去离子水洗涤至滤液中无  $\text{Ag}^+$  (滴入 0.1 mol/L 氯化钠溶液无白色沉淀物出现) 为止; 60 °C 下干燥 2 h, 冷至室温, 粉碎后干燥器中保存备用。

## 1.3 表征方法

1.3.1 Ag-MMT 载银量的测定及缓释性能 分别称取 0.3 g 5 种温度下的反应产物 ( $\text{Ag-MMT}$ ) 放入到 5 个已编号的锥形瓶中, 各加入 20 mL 去离子水和过量的硝酸, 用佛尔哈德法测定各样品的载银量; 分别称取 1.5 g 上述反应产物 ( $\text{Ag-MMT}$ ) 放入到 5 个已编号的锥形瓶中, 各加入 100 mL 去离子水浸泡 24 h, 取上清液保存备用; 残渣再分别加入 100 mL 去离子水浸泡 24 h, 取上清液保存备用; 重复上述操作 5 次。然后取等体积的上述各清液放入不同的锥形瓶中, 用福尔哈德法测定各  $\text{Ag-MMT}$  样品每次释放银的量。

1.3.2 Na-MMT 及 Ag-MMT 的红外表征 利用傅里叶红外光谱仪分别测定 Na-MMT、不同温度制备的 Ag-MMT 在 4000 ~ 400  $\text{cm}^{-1}$  范围内的红外光谱。

1.3.3 Na-MMT 及 Ag-MMT 的 XRD 表征 用型 X 射线衍射仪对粉体进行物相鉴定分析,  $\text{CuK}\alpha$  辐射 ( $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ), 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA,  $2\theta$  从 20° 到 80°, 扫描速度 0.02°/s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同温度下制备的 Ag-MMT 载银量的分析

经佛尔哈德法分析测定不同温度下制备的 Ag-MMT 样品的载银量, 所得 Ag-MMT 载银量与反应温度的关系如图 1 所示。从图 1 可以看出, 随着温度的变化, MMT 的载银量的变化分为两个阶段, 当温度低于 50 °C 时, 蒙脱石的载银量随着温度的升高而增大, 银的利用率由 30 °C 的 75.72% 上升到 40 °C 的 80.69% 再上升到 50 °C 的 86.89%; 这可能是因为随着温度的升高, 离子活性增大, 导致  $\text{Ag}^+$  在反应体系的扩散速度加快, 并且温度升高, 还原反应速率也随之加快, 所以随着温度的升高 Ag-MMT 载银量也增加。而当温度大于 50 °C 时, 蒙脱石的载银量随着温度的升高而下降, 由 50 °C 银的利用率 86.89% 下降到 60 °C 的 81.93% 又下降到 70 °C 的 78.21%。这可能是因为反应过程中  $\text{Ag}^+$  最先是吸附到蒙脱石表面的, 而根据文献<sup>[14]</sup>的报道, MMT 对重金属离子的吸附为放热反应, 随着温度的进一步提高, 平衡向脱附方向移动, 当温度超过某一临界值时, 吸附速率将大于脱附速率, 结果使得蒙脱石的载银量随着温度的升高反而降低。由以上分析可知: 温度的高低对 MMT 的载银量起着非常重要的作用, 当温度小于 50 °C 时, 升高温度, 银离子扩散速率的增加较显著, 对离子交换有促进作用, 所以 MMT 的载银量随着温度的升高而增大; 而当温度大于 50 °C 时, 可能

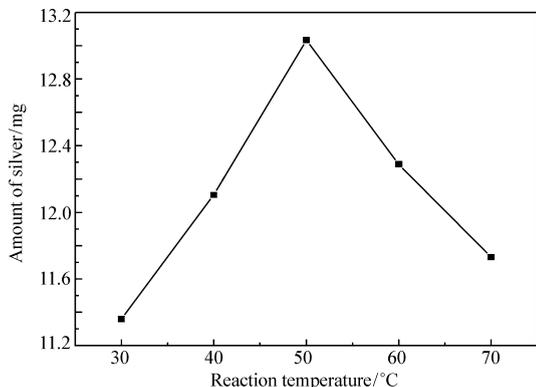


图 1 反应温度和 Ag-MMT 载银量的关系

Fig. 1 Relationship between reaction temperature and the silver content of Ag-MMT

温度对脱附的影响更显著,使得先前吸附的部分银离子或者纳米银脱附,导致蒙脱石的实际载银量反而有所降低。

### 2.2 不同温度下制备的 Ag-MMT 样品缓释性能的分析

经过对各 Ag-MMT 样品连续五次浸泡并取上层清液用佛尔哈德法进行分析测定,测得各样品的提取液中银的含量如图 2 所示。由图 2 可知,经过 5 次浸泡后,各 Ag-MMT 样品仍具有释放 Ag<sup>+</sup> (或纳米银) 的能力,这是由于蒙脱石粉末对纳米银粒子和 Ag<sup>+</sup> 均具有较强的吸附能力,且部分 Ag<sup>+</sup> 通过离子交换进入到 MMT 的片层间,正是由于 MMT 粉末的强吸附及 MMT 片层阻碍的双重作用,有效减缓了银粒子(Ag<sup>+</sup> 和纳米银)的释出速率,由图 2 可以看出,各温度下制备的 Ag-MMT 样品,第一次浸泡试验,各样品释放的银离子的量非常接近,这主要是 MMT 表面吸附的银离子的释出。从图 2 还可看出,从第二次浸泡试验开始,其它温度下制备的 Ag-MMT 样品的缓释能力显著小于 50℃ 时制备的样品,这是因为后续实验释放的主要是 MMT 层间交换的银离子和纳米银,这可能是由于在制备温度低于 50℃,MMT 通过离子交换或吸附的银离子在用 TEA 还原时形成的纳米银量较少,而纳米银相对于银离子而言,可能有更好的缓释性能,所以温度低于 50℃ 制备的 Ag-MMT 样品缓释性能较差;而当制备温度高于 50℃,尽管形成纳米银的速率更快,但同时也可能使得纳米银粒子发生团聚,导致形成的纳米银粒径增大,从而很难在 MMT 内均匀分布,从而也使得其缓释效果下降。

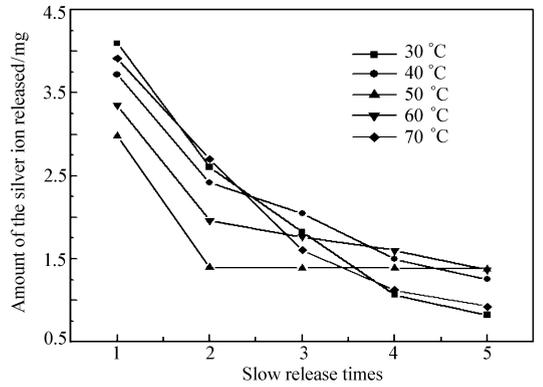


图 2 不同温度下制备的 Ag-MMT 的缓释性能  
Fig. 2 Sustained release performance of Ag-MMT prepared at different temperatures

### 2.3 Na-MMT 和各 Ag-MMT 样品的 FI-IR 图谱分析

图 3 谱线 a、b、c、d、e、f 分别对应 Na-MMT 和 30、40、50、60、70℃ 下制备的 Ag-MMT 的红外光谱图。图中在 3619 和 3443 cm<sup>-1</sup> 左右的宽吸收带分别为羟基的对称和不对称伸缩振动吸收峰,Na-MMT 在 1635 cm<sup>-1</sup> 处的吸收带是 MMT 的层间结合水 H—O—H 的弯曲振动吸收,而 Ag-MMT 相应的吸收带向高波数(由 1635 cm<sup>-1</sup> 移至 1654 cm<sup>-1</sup>) 移动,可能是 Na-MMT 上存在的羟基和三乙醇胺分子形成氢键的结果。与 Na-MMT 相比较,可看出在波数 1294 cm<sup>-1</sup> 处 Ag-MMT 出现了一个新的吸收峰,这就是银原子的

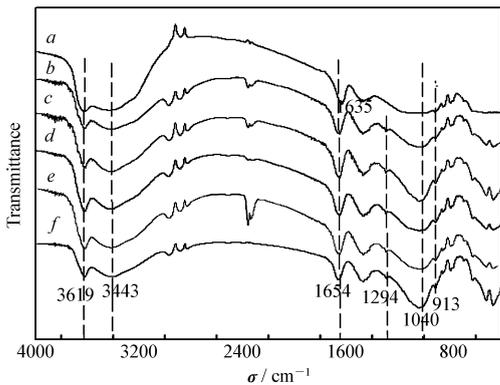


图 3 Na-MMT 和不同温度下制备的 Ag-MMT 的红外光谱

Fig. 3 IR spectra of Na-MMT and Ag-MMT prepared at different temperatures

a. Na-MMT, b, c, d, e, f are Ag-MMT prepared at 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C, respectively

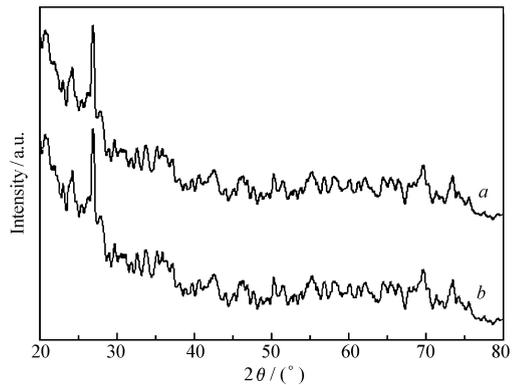


图 4 Na-MMT(a) 和 50℃ 制备的 Ag-MMT(b) 的广角 XRD 图

Fig. 4 Wide angle XRD diagrams of Na-MMT (a) and Ag-MMT prepared at 50 °C (b)

振动吸收峰。而在  $1040\text{ cm}^{-1}$  处的最大吸收是 Si—O—Si 的振动吸收,而在  $915\text{ cm}^{-1}$  处左右的吸收是 Al—O—Si 键的振动吸收。

## 2.4 Na-MMT 和 Ag-MMT 的 XRD 图谱分析

图 4 为 Na-MMT 和  $50^\circ\text{C}$  制备的 Ag-MMT 的广角 ( $20^\circ \sim 80^\circ$ ) X 射线衍射图。由图 4 可知,二者衍射峰的强度、数目、以及对应的  $2\theta$  角均未发生变化,表明在制备 Ag-MMT 过程中,Na-MMT 的层状结构没有被破坏。

## 3 结 论

通过离子交换和 TEA 还原两步法制备了 Ag-MMT,设计试验探讨了离子交换温度对 MMT 载银量和缓释性能的影响,结果表明,在  $50^\circ\text{C}$  时制备的 Ag-MMT 不仅载银量最大,银的利用率达到了 86.89%,而且银粒子 ( $\text{Ag}^+$  和纳米银)的缓释效果最好。FT-IR 吸收光谱分析表明,制备的 Ag-MMT 中含原子态的金属银。金属银的溶解性远小于  $\text{Ag}^+$ ,尤其是处于 MMT 片层间的纳米银粒子,由于 MMT 片层的阻隔作用,使得银粒子有很好的缓释效果。通过比较 Na-MMT 和  $50^\circ\text{C}$  时制备的 Ag-MMT 的 X 射线衍射图,可知 MMT 的层状结构没有被破坏。本研究为无机粉体材料提高金属离子负载量和改善其缓释性能提供了一个新的参考路径。

## 参 考 文 献

- [1] Pal A, Shah S, Devi S. Preparation of Silver, Gold and Silver-gold Bimetallic Nanoparticles in W/O Microemulsion Containing TritonX-100[J]. *Colloids Surf A*, 2007, **302**(1/3):483-487.
- [2] Magana S M, Quintana P, Aguilar D H, et al. Antibacterial Activity of Montmorillonites Modified with Silver[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2008, **281**:192-199.
- [3] Filho N L D, Carmo D R D. Study of an Organically Modified Clay: Selective Adsorption of Heavy Metal Ions and Voltammetric Determination of Mercury( II)[J]. *Talanta*, 2006, **8**(3):919-927.
- [4] Hu C H, Xia M S. Adsorption and Antibacterial Effect of Copper Exchanged Montmorillonite on *Escherichia coli* K88[J]. *Appl Clay Sci*, 2006, (31):180-184.
- [5] Lombardi B, Baschini M, Torres Sanchez RM. Optimization of Parameters and Adsorption Mechanism of Thiabendazole Fungicide by a Montmorillonite of North Patagonia Argentina[J]. *Appl Clay Sci*, 2003, (24):43-50.
- [6] Damonte M, Torres Sanchez R M, dos Santos Afonso M. Some Aspects of the Glyphosate Adsorption on Montmorillonite and Its Calcined Form[J]. *Appl Clay Sci*, 2007, **36**(1/2/3):86-94.
- [7] Jaynes J W, Zartman R, Hudnall W, et al. Adsorption by Clays from Water and Corn Meal[J]. *Appl Clay Sci*, 2007, **36**(1/2/3):197-205.
- [8] Yoshio O, Shunji S, Abhijit C, et al. Bactericidal Allophanic Materials Prepared from Allophane soil II. Bactericidal Activities of Silverphosphorus-silver-loaded Allophanic Specimens[J]. *Appl Clay Sci*, 2001, **18**:135-144.
- [9] LIU Jianjun, YU Yingchun, WU Qu, et al. Preparation and Characterization of High Dispersed Nano Silver Montmorillonite Composites[J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2004, **20**(3):321-323 (in Chinese).  
刘建军, 于迎春, 吴曲, 等. 高分散纳米银蒙脱土复合材料的制备及表征[J]. *无机化学学报*, 2004, **20**(3):321-323.
- [10] Zhou Y H, Xia M S, Ye Y, et al. Antimicrobial Ability of  $\text{Cu}^{2+}$ -Montmorillonite[J]. *Appl Clay Sci*, 2004, **27**(3/4):215-218.
- [11] Zhao D F, Zhou J, Liu N. Preparation and Characterization of Mingguang Palygorskite Supported with Silver and Copper for Antibacterial Behavior[J]. *Appl Clay Sci*, 2006, **33**:161-170.
- [12] ZHAO Bing, WU Xin, WANG Guoqing. Study on the Antimicrobial Properties of Ag-carrying Montmorillonite[J]. *Bull Chinese Ceram Soc*, 2009, **28**(5):951-954 (in Chinese).  
赵兵, 武昕, 王国清. 载银蒙脱土无机抗菌剂的抗菌性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 2009, **28**(5):951-954.
- [13] DUAN Shue, ZHAI Yunhui, QU Yingjuan, et al. Synthesis and Antibacterial Activity of Silver-histimine Complex Doped Montmorillonite Antibacterial Agent[J]. *Chem J Chinese Univ*, 2012, **33**(12):2617-2622 (in Chinese).  
段淑娥, 翟云会, 屈颖娟, 等. 银-组氨酸配合物-蒙脱石抗菌剂的制备及抗菌活性[J]. *高等学校化学学报*, 2012, **33**(12):2617-2622
- [14] LIU Hui, ZHU Xiaping, FU Xiaojun, et al. Adsorption and Desorption Kinetics and Thermodynamics of Cadmium in Montmorillonite[J]. *Multipurp Util Miner Resour*, 2013, **20**(1):73-76 (in Chinese).  
刘慧, 朱霞萍, 付小君, 等. 镉在蒙脱石上的吸附解吸动力学与热力学研究[J]. *矿产综合利用*, 2013, **20**(1):73-76.

# Influence of Reaction Temperature on the Amount of Silver Loaded on Montmorillonite and Its Sustained Release Performance

XU Guangnian<sup>a\*</sup>, QIAO Xueliang<sup>b</sup>, ZHANG Wenhai<sup>a</sup>, JIN Juncheng<sup>a</sup>, CHANG Wengui<sup>a</sup>  
(<sup>a</sup>*The Promotion Center for Preparation and Application Technology of Nano-functional Composite Materials, West Anhui University, Liuan, Anhui 237012, China;*  
<sup>b</sup>*State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China*)

**Abstract** Silver loaded montmorillonite (Ag-MMT) was prepared by ion-exchange and triethanolamine reduction two-step approach using  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}]$  as the precursor for silver oxide and ammonia. The silver content in Ag-MMT was determined by the Volhard method. The effects of reaction temperature on silver loading, its release properties, and the structures of Na-MMT and Ag-MMT were characterized by FI-IR and XRD, respectively. The results show that the amount of silver loaded on the montmorillonite is maximum, the utilization rate of silver reaches up to 86.9% and the layered structure of MMT is remained under the optimized conditions; the mass ratio of montmorillonite to  $\text{Ag}^+$  is 20:1, the ion exchange time is 1 h, and the reaction temperature is 50 °C, then triethanolamine and polyvinylpyrrolidone are added and react for 2 h at temperature of 50 °C.

**Keywords** silver loaded montmorillonite; preparation; temperature; sustained release

Received 2014-07-24; Revised 2014-12-04; Accepted 2015-01-04

Supported by the Natural Science Foundation of Anhui Province (No. 1308085ME57), State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology (No. P2014-17), the National Natural Science Foundation of China (No. 21271141)

Corresponding author: XU Guangnian, associate professor; Tel/Fax: 0564-3305690; E-mail: xuguangnian@126.com; Research interests: preparation and properties of nano- and nano-composite materials