

简易合成高活性碳酸钙/纳米银复合球

杨小红¹, 陈幸达², 刘金库², 卢 怡², 吴庆生³

(1. 池州学院, 安徽 池州 247000)

(2. 华东理工大学, 上海 200237)

(3. 同济大学, 上海 200092)

摘 要: 以简单高效的模板法, 成功获得了碳酸钙纳米组装球、纳米片状组装体和梭状结构。首次将具有大比表面积的方解石型的碳酸钙纳米组装球经过表面处理后, 与纳米银进行复合, 成功获得了碳酸钙/纳米银复合球, 该复合球在抗菌、卫生等领域具有广阔应用前景, 它不仅可以降低贵金属银的消耗, 更重要的是为纳米碳酸钙的实际应用提供了一个新的发展思路。

关键词: 碳酸钙; 组装; 纳米银; 复合材料

中图法分类号: O664; TQ59

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)03-0532-04

近年来, 随着碳酸钙的超细化、结构复杂化及表面改性技术的发展, 碳酸钙的应用价值快速提高, 新型产品层出不穷。纳米碳酸钙因其具有粒径小、比表面积大、表面活性高及分散性能良好等优点, 用途更为广泛。对不同形态的超细碳酸钙尤其是纳米级碳酸钙制备技术的研究, 已成为许多国家竞相研究开发的热点^[1-3]。目前, 已有较多关于碳酸钙纳米材料制备的报道, 如控制沉淀法、共聚物模板法、碳化法、液晶模板法、支撑液膜法、仿生合成法等^[2-8], 其中, 仿生合成法具有成本低廉、能耗少、无环境污染等优点, 符合绿色化学要求, 倍受业界青睐。利用仿生合成技术, 充分发挥生物学领域的某些特殊作用, 模拟生物体的奇异功能, 往往可以达到传统物理、化学方法无法实现的效果^[8,9]。

目前已见报道的碳酸钙结构有片状、立方状、球状等, 其中方解石型的纳米碳酸钙组装球, 具有二级结构尺寸为纳米量级, 材料比表面积大、物理化学活性高、易于与其他材料复合等优点, 因此在药物输送、组织培养、催化、气体吸附、复合功能材料等领域具有广阔的应用前景, 受到科研工作者的特别重视。本实验利用胶棉膜模拟生物体细胞膜传输环境, 通过与辅助模板剂的协同作用, 成功实现了对产物形貌的控制, 获得了一系列不同形貌的碳酸钙材料。首次将高活性纳米碳酸钙组装球与纳米银有机结合, 制备出高效稳定的碳酸钙/纳米银复合材料, 这种高活性纳米碳酸钙组装球具有强有力的吸附性能, 有望成为新型无

机纳米复合杀菌剂, 降低传统银系杀菌剂对贵金属的消耗。因此, 本研究如果加以完善用于规模化生产, 无论是对我国新型无机杀菌剂的研制, 还是对碳酸钙等非金属矿产资源的开发利用, 均具有重要的价值。

1 实验部分

取表面平整光滑的玻璃片浸没于胶棉液中, 重复提拉两次, 自然干燥, 得厚度均匀的胶棉膜模板(厚度约 0.2 mm)^[10]。将获得的半透膜固定在反应器中, 将反应器分隔成两部分, 将 20 mL 0.10 mol/L Na₂CO₃ 溶液和 20 mL 0.10 mol/L CaCl₂ 溶液分别置于隔膜组装体系的两侧(反应装置示意图见图 1, 胶棉模板的表面扫描电镜图见图 2), 室温下反应 10 h 后, 用离心分离机在 2500 r/min 的转速下分离产物, 并用去离子水和乙醇洗涤数次, 至产物中不再含有 Ca²⁺ 离子为止。洗净的产物置于干燥器中干燥, 即得到白色产物。量取 25 mL 0.1 mol/L AgNO₃ 溶液置于烧杯中, 搅拌使其溶解, 用乙二胺调节溶液的 pH=11, 向溶液中滴加 10 mL 水合肼, 并迅速搅拌, 得到土黄色悬浮液, 沉淀经离心分离后用去离子水、乙醇分别清洗两次, 获得银纳米粒子。

产物及模板形态用透射电子显微镜(TEM, Hitach-800)和 Philips XL-30E 扫描电子显微镜(SEM)进行分析。晶相结构由 X 射线粉末衍射仪(XRD, Shimadzu XD-3A)进行表征。光学性质用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)测定。

收稿日期: 2008-02-28

基金项目: 国家自然科学基金(20571051); 温州市科技计划项目(G20080001); 安徽省重大科技专项(08010202049)

作者简介: 杨小红, 女, 1961 年生, 教授, 池州学院化学系, 安徽 池州 247000, E-mail: czyxh2007@126.com; 通讯作者: 刘金库, 电话: 021-64253122, E-mail: jkliu@ecust.edu.cn

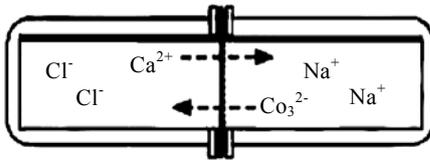


图1 反应装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the reaction system

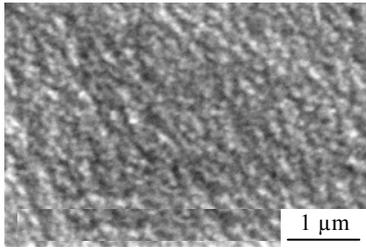


图2 胶棉膜模板的扫描电镜照片

Fig.2 SEM image of cellulose membrane as basic template

2 结果与讨论

2.1 形貌与结构

图 3a 是加入柠檬酸作为辅助模板剂时的产物透射电子显微镜(TEM)照片。从中可以看出, 产物为球状组装结构, 整体尺寸约为 $2.0\ \mu\text{m}$ 左右, 组成它的二级纳米粒子的尺寸约为 $40\ \text{nm}$ 左右, 呈现为组成松散但整体有序的结构。图 3b 为加入抗坏血酸作为辅助模板剂的产物 TEM 照片。该产物为梭状结构, 整体长度约 $1.5\ \mu\text{m}$ 左右, 中央宽度约 $650\ \text{nm}$ 。当加入磺基水杨酸作为辅助模板剂时, 获得片状组装结构(图 3c), 整体长度约 $1.6\ \mu\text{m}$ 左右, 组成该结构的片的宽度为 $70\sim 100\ \text{nm}$, 长度约 $1.1\ \mu\text{m}$ 左右。对碳酸钙形貌的有效控制, 主要依赖于胶棉膜半透性结构对离子传输的控制作用, 对晶体成核、生长的空间限制作用以及胶棉膜和辅助模板剂对晶体取向生长的协同诱导作用。另外, 辅助模板剂上所含官能团的种类、多少及官能团的极性, 也会对产物的形貌及尺寸产生影响。因此, 选择不同种类的辅助模板剂与半透膜基础模板协同作用, 构成类似于细胞膜传输的环境, 可以实现对产物结构的调控。有关该方面已有较多的理论研究报道, 这里不再赘述^[6~11]。

从图 3 可以看出, 碳酸钙纳米组装球相对于另外两种结构来说, 具有更高的表面积和流动性。根据 XRD 图谱的衍射数据可以确定, 3 种不同形貌的碳酸钙产物均为稳定的方解石结构。图 4 中的 a~c 依次是碳酸

钙纳米组装球、梭形结构、片状结构的 XRD 图谱。图中衍射数据与文献值(JC-PDS, No.05-0586)能够很好地吻合, 即在 $2\theta=29.4^\circ, 35.9^\circ, 39.5^\circ, 43.1^\circ$ 等处均有强衍射峰出现。XRD 谱图的研究结果表明, 该体系中得到的 CaCO_3 晶体结构显露出(104)晶面, 表现出了方解石型 CaCO_3 的典型结构特征。从图中衍射峰的形状可以看出, 产物碳酸钙的结晶度良好, 且具有较高的纯度。碳酸钙晶体有 3 种晶型: 方解石、球霏石和文石, 方解石是热力学最稳定的晶型, 其余二者都是亚稳晶型。本实验获得的碳酸钙组装体具有稳定的晶相结构, 同时兼具有高的物理化学活性, 为其实际应用奠定了基础^[12]。

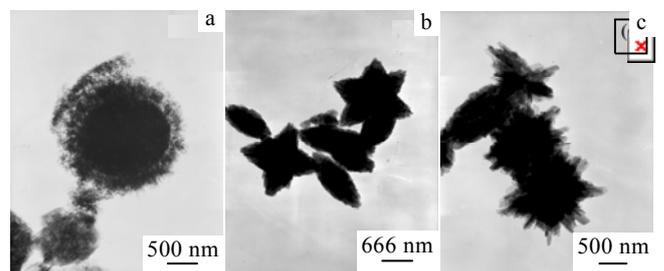


图3 不同形貌的碳酸钙产物的 TEM 照片

Fig.3 TEM images of calcium carbonates with different assembled

structures: (a) sphere, (b) shuttle-like, and (c) flake

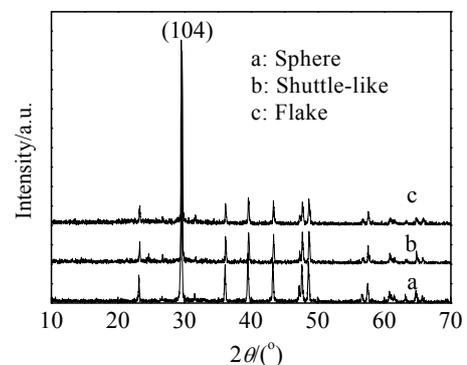


图4 不同形貌产物的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of products with different assembled structures

图 5 中 a~c 依次是碳酸钙纳米组装球、梭形结构、片状结构的红外光谱图。红外光谱也是作为碳酸钙表征的一种有效方法。标准碳酸钙在 $714, 874, 1418\ \text{cm}^{-1}$ 可以观察到有吸收, 分别对应为 C—O 键的面内弯曲、面外弯曲和不对称伸缩^[6]。通过图 5 产物的 FT-IR 图可以看出, 各种碳酸钙产物的吸收峰相对于体相材料在 $1418\ \text{cm}^{-1}$ 左右出现了不同程度的宽化现象, 表现出了纳米材料的量子尺寸效应和大比表面效应。

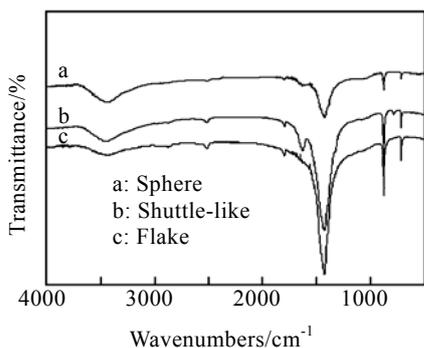


图 5 不同形貌产物的红外吸收光谱图

Fig.5 FT-IR spectra of products with different assembled structures

2.2 碳酸钙/纳米银复合材料的合成及表征

称取方解石型的碳酸钙组装球 0.1 g, 溶解在 10 mL 乙醇中。为了使碳酸钙更好地分散并且更牢固地与纳米银结合, 向其中加入 0.01 mL 聚乙二醇辛基苯基醚(曲拉通 X-100), 超声振荡 10 min 后, 向其中加入 0.002 g 的纳米银超声振荡 10 min, 离心分离, 再用乙醇清洗、离心沉淀物两次, 获得最后的复合产物。

图 6 为纳米银的 TEM 照片。从图 6 可以看出, 纳米银的直径为 15 nm 左右, 分散性良好, 该纳米粒子具有很大的比表面积和极高的表面能, 容易通过静电力等作用与其它材料结合在一起^[13,14]。图 7a 为碳酸钙纳米组装球负载了纳米银后的产物形貌图。从图中可以看出, 纳米银较为分散地“点缀”在纳米碳酸钙的表面, 而不是完全地占据其表面, 这种结构可有效地促进碳酸钙组装体与纳米银的协同吸附作用。另外, 曲拉通 X-100 属于非离子型表面活性剂(分子式为 t-Oct-C₆H₄-(OCH₂CH₂)_xOH), 结构中含有 -OH、-O- 等基团, 分子具有一定的极性, 能够与碳酸钙晶面间产生较强的静电吸引作用, 有利于碳酸钙纳米组装体的分散及晶相的稳定存在^[3]; 另一方面, 碳酸钙表面吸附的曲拉通 X-100 分子上富余的极性基团会与纳米银之间产生静电作用, 这也将有利于纳米银与碳酸钙更加牢固的结合(图 7b)。

通过称量干燥后的碳酸钙组装球的质量 W_{CC} 、负载时加入的纳米银的质量 $W_{Ag \text{ nanoparticle}}$ 以及负载后纳米银/碳酸钙复合材料的总质量 $W_{nanocomposite}$, 利用计算式 $A\% = (W_{nanocomposite} - W_{CC}) / W_{Ag \text{ nanoparticle}} \times 100\%$ (其中, $A\%$ 为银负载的质量分数, 该计算式中忽略了负载产物中含有的极少量的曲拉通 X-100 的质量), 可以近似求得, 在本实验中约有 65% 的纳米银与碳酸钙形成了复合材料。

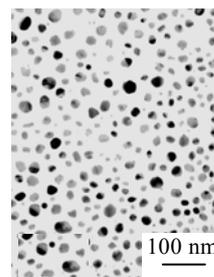


图 6 纳米银的 TEM 照片

Fig.6 TEM image of Ag nanoparticles

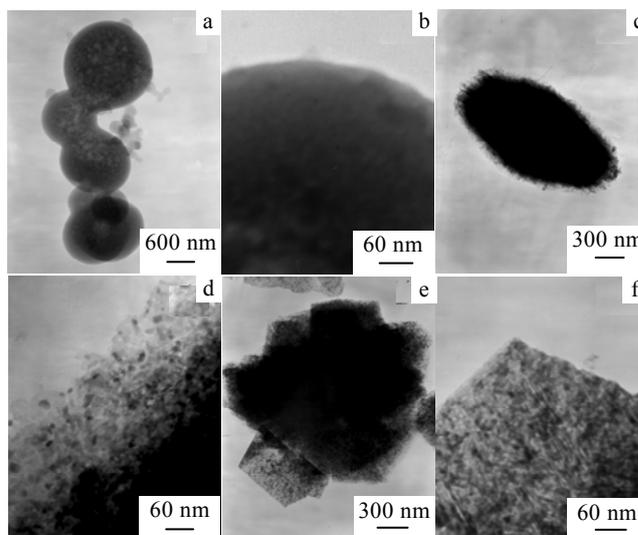


图 7 碳酸钙/纳米银复合材料的 TEM 照片

Fig.7 TEM images of CaCO₃/Ag nanoparticles composites: (a) sphere assembled structure composites, (b) amplificatory section of sphere assembled structure composites, (c) shuttle-like structure composites, (d) amplificatory section of shuttle-like structure composites, (e) flake assembled structure composites, and (f) amplificatory section of flake assembled structure composites

球形的复合材料往往会具有更高的表面活性和流动性。本实验还进行了其他两种形貌的负载对比研究, 发现球形结构的碳酸钙负载纳米银后, 复合产物具有更好的表面“光滑度”, 更加容易流动, 这有利于杀菌效果的充分发挥。通过对比实验发现, 另外两种结构虽然也能够较好地与纳米银复合在一起(图 7d 为梭形结构负载后的产物边缘部分放大图; 图 7f 为片状结构负载后的产物边缘部分放大图), 但由于自身形貌结构的限制, 负载后的产物基本保持原来的梭状或片状组装体结构(图 7c, 7e), 如果作为杀菌剂使用, 在流动

性、悬浮性等方面将远远不如球形结构好。因此, 建议采用具有大比表面积的方解石型碳酸钙纳米组装球作为复合杀菌剂的载体。

3 结 论

利用胶棉膜模板, 辅以不同的模板剂, 可以实现对碳酸钙形貌的控制, 并制得3种不同的碳酸钙结构; 从中筛选方解石型高活性纳米碳酸钙组装球作为载体, 可用于与纳米银形成碳酸钙/纳米银复合材料。

参考文献 References

- [1] Sun Ping(孙平), Yue Linhai(岳林海), Zheng Yifan(郑遗凡). *Chinese J Inorg Chem*(无机化学学报)[J], 2006, 22(7): 1191
- [2] Cui Aili(崔爱莉), Sun Xiaoming(孙晓明), Dong Yajie(董亚杰) et al. *Chinese J Inorg Chem*(无机化学学报)[J], 2001, 17(4): 518
- [3] Qi Limin(齐利民), Li Jie(李洁), Ma Jiming(马季铭). *Chem J Chinese U*(高等学校化学学报)[J], 2002, 23(8): 1595
- [4] Ma Jie(马洁), Li Chunzhong(李春忠), Chen Xuehua(陈雪花) et al. *Chinese J Inorg Chem*(无机化学学报)[J], 2005, 21(10): 1465
- [5] Sun Jianhua(孙建华), Ding Yuanhua(丁元华), Shang Tongming(尚通明). *Chinese J Inorg Chem*(无机化学学报)[J], 2007, 23(1): 75
- [6] Wu Q, Sun D, Liu H, Ding Y. *Cryst Growth Des*[J], 2004, 4(4): 717
- [7] Guo Yuming(郭玉明), Zhang Xiuying(张秀英), Jiang Kai(蒋凯) et al. *Acta Chimica Sinica* (化学学报)[J], 2001, 59(3): 755
- [8] Lin Rongyi(林荣毅), Zhang Jiayun(张家芸), Zhang Peixin(张培新), *Chinese J Inorg Chem*(无机化学学报)[J], 2001, 17(6): 787
- [9] Liu J, Wu Q, Ding Y. *Eur J Inorg Chem*[J], 2005, 20: 4145
- [10] Liu Jinku(刘金库), Wu Qingsheng(吴庆生), Ding Yaping(丁亚平) et al. *Chem J Chinese U*(高等学校化学学报)[J], 2003, 24(12): 2147
- [11] Liu J, Wu Q, Ding Y. *Cryst Growth Des*[J], 2005, 5(2): 445
- [12] Yang Xiaohong(杨小红), Wu Qingsheng(吴庆生), Ding Yaping(丁亚平) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(6): 959
- [13] Liao Li(廖立), Xiong Ji(熊继), Xie Kenan(谢克难). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(5): 558
- [14] Liu J, Yang X, Tian X. *Powd Technol*[J], 2008, 184(1): 21

Facile Preparation of High Action Calcium Carbonate/Silver Nanoparticles Composite Spheres

Yang Xiaohong¹, Chen Xingda², Liu Jinku², Lu Yi², Wu Qingsheng³

(1. Chizhou College, Chizhou 247000, China)

(2. East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

(3. Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Using simple and efficient template method, sphere assembled structure; shuttle-like structure and flake assembled structure of calcium carbonate were obtained. The morphologies of products were researched, and the sphere assembled calcium carbonate with large surface was modified and combined with silver nanoparticles to obtain the silver nanoparticle/calcium carbonate composite for the first time. The composite has extensive applications in sterilization and medicine areas etc. The composite can not only reduce the silver quantity, but also provide a good route for applications of calcium carbonate nanomaterials.

Key words: calcium carbonate; assembly; silver nanoparticle; composite material

Biography: Yang Xiaohong, Professor, Department of Chemistry, Chizhou College, Chizhou 247000, P. R. China, E-mail: czyxh2007@126.com