

纳米银/伊利石复合材料的制备及其性能研究

王树江, 杨永恒, 温春阳, 张国旭, 苑春晖

(长春工业大学 化学工程学院, 长春 130012)

摘 要: 采用水热合成法对伊利石进行改性, 再通过微波辅助和紫外灯还原法制备了高载银量的纳米银/伊利石复合材料。利用 X 射线衍射(XRD)、红外(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和抑菌圈试验等方法研究了复合材料的结构、形貌及抑菌性能。结果表明, 改性后伊利石具有较高的载银量, 最高可达 27.66%, 而且还原的纳米银在伊利石表面分布均匀。抑菌圈试验结果显示, 这种复合材料对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌均有良好的抑菌效果, 最大抑菌尺寸分别达到 5.68 mm 和 6.84 mm。

关 键 词: 纳米银; 伊利石; 水热合成法; 改性; 抑菌圈

中图分类号: P578; O614; TB33 文献标识码: A

Preparation and Property of Nano-Ag/illite Composite Material

WANG Shu-Jiang, YANG Yong-Heng, WEN Chun-Yang, ZHANG Guo-Kui, YUAN Chun-Hui

(School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

Abstract: High-content nano-Ag/illite composite was prepared through procedure of hydrothermal modification of illite, microwave-assisted upload and ultraviolet lamp irradiation reduction of Ag. Its structure, morphology, particle size, and affinity of Ag and illite were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectra (FT-IR), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), and laser particle size distribution analyzer. The results showed that the modified illite became thicker due to the distracted layers, showing flower-like shape. In the meantime, the adsorption performance and ion-exchange capacity of modified illite obviously are enhanced. Through microwave-assisted upload and ultraviolet reduction of Ag, the uniformed Ag nano-particles were dispersed highly on the surface of illite and interacted closely to illite. Ag content in nano-Ag/illite composite is up to 27.66%. The antibacterial activities of nano-Ag/illite composites against *Staphylococcus Aureus* and *Escherichia Coli* were investigated by the inhibition zone test. The results showed that this composite material had excellent antibacterial activity against both *Staphylococcus Aureus* and *Escherichia Coli*, and the maximum antibacterial sizes were up to 5.68 mm and 6.84 mm, respectively. Furthermore, the unique lamellar structure and significant adsorption capacities of illite helped a lot to immobilize more bacteria and improved the antibacterial activity.

Key words: nano-Ag; illite; hydrothermal synthesis; modified; inhibition zone

伊利石是一种富钾高铝且储量丰富的粘土矿物, 经不同改性处理^[1]可以广泛应用于塑料^[2]、橡胶^[3]、废水处理^[4]和重金属吸附^[5-6]等领域。如何高效利用

伊利石, 成为近年来学者们探讨的问题之一^[7]。纳米银粒子具有良好的催化性能、抑菌性能和表面活性, 在催化材料、医用抗菌材料和生物传感材料^[8-11]等

收稿日期: 2017-05-19; 收到修改稿日期: 2017-06-29

基金项目: 吉林省延边州科技创新项目(2016210013)

Foundation for Technology Innovation Program of Jilin Yanbian (2016210013)

作者简介: 王树江(1964—), 男, 教授. E-mail: wsj20091010@163.com

领域有着广泛应用。人们尝试用不同的方法^[12-15]将银离子还原成纳米银,并与其它材料复合^[16-17]来制备抗菌材料。但纳米银与伊利石的复合研究尚少。

伊利石易于在水溶液中分散,形成稳定的悬浮液,并且具有一定的吸附性,将纳米银负载到伊利石上,会使其具有较强捕捉催杀细菌和病毒的能力。普通伊利石吸附银离子仅依靠自身的电负性,结合能力较弱,并在还原成纳米银的过程中容易发生团聚,致使纳米银粒径增大,抑菌效果降低,不利于载银伊利石的应用。本工作对伊利石进行改性,采用微波辅助和紫外还原的方法制备高载银量的纳米银/伊利石复合材料,并通过抑菌圈试验测试其抑菌效果。

1 实验方法

1.1 仪器与试剂

氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, AR, 天津富宇精细化工研究所),硝酸银(AgNO_3 , AR, 北京化工厂),L-胱氨酸($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$, AR, 中国惠世生化试剂有限公司),聚乙烯吡咯烷酮($[\text{CH}_2\text{CH}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO})_n]$, AR, 天津光复精细化工研究所),伊利石(吉林安图尚洁环境科技有限公司),金黄色葡萄球菌、大肠杆菌(吉林大学白求恩第一医院)。

湖南湘仪 TG16-WS 型台式高速离心机,江苏荣华 HH-I 型数显式恒温水浴锅,巩义予华 MCR-3 型常压微波化学反应器,烟台曙光 KCF-10 型快开式迴转搅拌反应釜,昆山舒美 KQ3200V 型超声波清洗器。

1.2 样品制备

取若干伊利石,记为样 I,放入烧杯中,加入去离子水制成悬浮液,40℃下水浴搅拌 1 h,静止浮选后,倒弃上层清液。将所得产物进行洗涤抽滤,烘干并研磨。选取 15 g 浮选后的伊利石和 150 mL 30% 的氨水,将两者混合搅拌 1 h。再将所得浆液转移到内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,280℃下反应 2 h。反应结束后自然冷却至室温。对产物进行多次离心,并用去离子水反复清洗,在真空干燥箱中烘 12 h,再经研磨,制得改性伊利石,记为样 N。

为使伊利石具有更好的载银能力,在样 N 的水溶液中分别加入少许有机改性剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和胱氨酸,记为 P-N 和 C-N。取 5 g 伊利石或改性伊利石加入到 20 mL、0.4 mol/L 的硝酸银溶液中,在 70℃下搅拌反应 1 h,静止 1 h,倒弃上层清液,将所得产物置于微波反应器中,在 300 W 下反应 10 min,产物用去离子水洗涤至滤液不含银离

子。真空烘干,再经研磨,将得到的粉末置于 24 W 紫外灯下,用 365 nm 波长照射 48 h,最终得到产物,并分别记为 Ag-I, Ag-N, Ag-P-N 和 Ag-C-N。

1.3 样品表征

采用 Rigaku D/max 2000 型 X 射线粉末衍射仪对样品进行物相分析。测试条件为: $\text{CuK}\alpha$ 射线($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$),操作电压 60 kV,操作电流 300 mA,扫描速率 $5^\circ/\text{min}$,扫描角度 $5^\circ \sim 80^\circ$ 。将样品与干燥的溴化钾混合研磨,压制成圆片,在 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内使用 Thermo Nicolet iS50 型 FT-IR 光谱仪观测样品的红外光谱吸收情况。采用 JSM-5500LV 型扫描电子显微镜观察样品的微观形貌。将产物置于 300℃下真空脱气 3 h,使用 ASAP 2020 HD88 型比表面积分析仪,采用 BET 法对产物的比表面积进行测量。通过 IRIS Intrepid II 型电感耦合等离子体(ICP-AES)分析产物的含银量。将样品分散在乙醇中超声振荡 15 min 后滴加到有碳膜的铜网上,置于 JEM-2000EX 型高分辨透射电镜下观察样品中的纳米银粒子。将样品用蒸馏水稀释至合适浓度置于 Brookhaven 90 plus 型激光粒度分析仪中,采用动态光散射法对复合材料的细度进行测量。

1.4 结合强度和抑菌测试

将样品用去离子水洗涤过滤 3~5 次,滤液存入烧杯 1 中。再将过滤后的样品配制成悬浮液,分别在 30℃、50℃、70℃下超声振荡 30 min,洗涤 3~5 次,滤液分别存入烧杯 2, 3, 4 中。利用电感耦合等离子体分别测试烧杯 1~4 中滤液的银含量。分别对样 Ag-I、Ag-N、Ag-P-N 和 Ag-C-N 重复以上步骤。

将实验所需的溶剂、培养基、玻璃仪器等放入高压蒸汽灭菌锅中 121℃灭菌 30 min。对储存的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌进行活化,使用营养肉汤配制成含菌量为 $10^6 \sim 10^8 \text{ cfu/mL}$ 的菌悬液,放入恒温培养箱中 37℃培养 12 h,作为实验用的指示菌。用移液枪分别取培养好的指示菌 20 μL 和无菌水 100 μL 加入到固体营养琼脂培养基中,并用无菌涂布棒将其均匀平铺在培养基上。取 30 mg 样品和 100 μL 无菌水制成 8 mm 的圆片,涂在营养琼脂表面,盖好平皿。同时用相同尺寸的滤纸片当做载体,制备一组相同银含量的 AgNO_3 样品片,作为 Ag-C-N 的对照组。最终将培养基置于恒温箱中 37℃培养 18 h,观察并用游标卡尺量取抑菌圈大小。实验重复三次。

2 结果与讨论

2.1 改性效果分析

伊利石的晶体结构类似于白云母,结构单元层

为 2:1 型的二八面体。图 1 中在 $2\theta=8.96^\circ$ 、 17.98° 和 45.84° 处有三个明显的衍射峰, 衍射峰位置与 PDF 卡片 (26-0911) 数据一致, 所对应的晶面为 (002)、(004) 和 (136)。与原样相比还可以清楚地看出, 改性伊利石的 XRD 图谱中除了衍射峰的强弱有所不同, 衍射峰均向小角度发生了不同程度的偏移。根据 Bragg 方程 $2d\sin\theta=n\lambda$, 当 n (衍射级数) 与 λ (X 射线的波长) 不变, θ 变小时, 晶面间距 d 变大。由此可知, 改性后伊利石的原子间键长、键能及键角等发生变化, 导致晶格结构不断变形、调整, 层间距变大。

伊利石晶格中存在着异价类质间的置换, 即晶胞中的高价阳离子可被低价阳离子同象置换, 导致电荷失衡, 形成层间负电荷, 产生电势差。这时伊利石晶层中的化学键更偏向于离子键, 伊利石晶胞成为一个“大负离子”, 通过静电吸附低价阳离子保持电价平衡, 因此具备良好的吸附性能和离子交换能力^[18]。

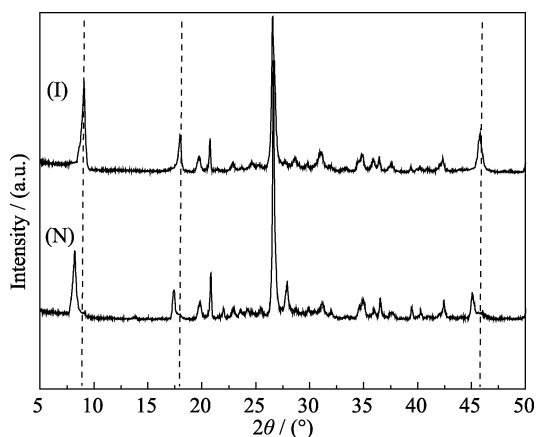


图 1 伊利石/改性伊利石的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of (I) raw illite and (N) modified illite

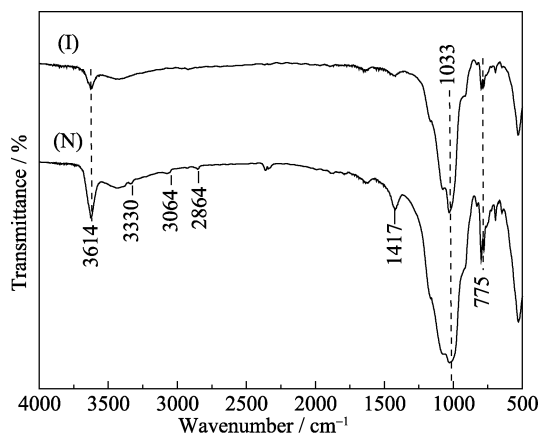


图 2 伊利石/改性伊利石红外谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of (I) raw illite and (N) modified illite

通过图 2 可以看出, 样 I 和样 N 均在 1033 和 775 cm^{-1} 处出现吸收峰, 这分别归属于 Si-O 和 Al-O 的伸缩振动峰; 而样 N 在 3330、3064、2864 和 1417 cm^{-1} 处出现 NH_4^+ 的特征吸收峰, 表明水热反应过程中 NH_4^+ 进入到伊利石的夹层中。而 NH_4^+ 与 H^+ 、 K^+ 、 Na^+ 和 Li^+ 等相比具有更强的交换能力, 能更好地置换出伊利石晶格中的 Si^{4+} 、 Al^{3+} 和 Ca^{2+} 等高价阳离子。特别是 Ca^{2+} 与伊利石晶格的结合能力较弱, 水化能低, 更容易被置换出去^[19]。这使得改性伊利石具有更强的吸附性能和离子交换能力。

通过 SEM 可以探究改性后伊利石的形貌变化, 从图 3(I) 中观察到, 伊利石原样是呈堆砌式的成晶方式, 片层之间紧密堆叠且间距狭小, 因此限制了伊利石的离子交换能力和吸附性能。从图 3(N) 可以观察到, 改性后伊利石层与层之间的距离变大。并且改性后的伊利石表面发生了翘曲, 结构较为疏松, 使伊利石的结构更为立体, 整体呈一种类似花瓣的状态。BET 测试结果显示, 改性后伊利石的比表面积达到 20 m^2/g , 是伊利石原矿 (5 m^2/g) 的 4 倍。

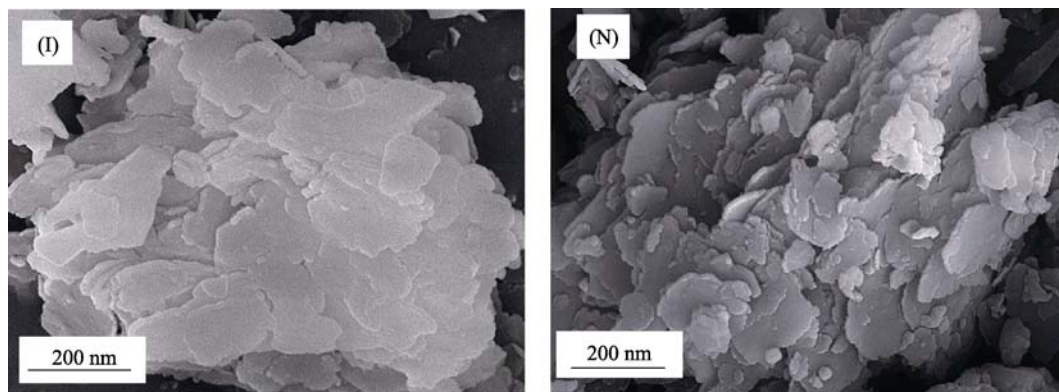


图 3 伊利石原样(I)和改性伊利石(N)的 SEM 照片

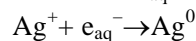
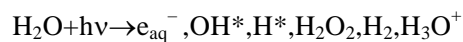
Fig. 3 SEM images of (I) raw illite and (N) modified illite

2.2 载银效果分析

通过电感耦合等离子体(ICP)对四组样品的载银量进行测试,从图4中可以看到Ag-I的载银量为2.09%,而Ag-N的载银量为9.60%。载银量增加一方面是由于水热合成改性后伊利石的比表面积变大,吸附性能明显提高。并且微波辅助具有分散性好、反应时间短、产物粒径分布均匀等优点^[20-21],通过微波的电磁场能量,能够消除内扩散的影响,并使银粒子活性增大,离子交换和化学反应平衡正向移动,使得银离子能更好地与伊利石结合;另一方面是由于氨水的加入,使得在碱性条件下伊利石晶格中的Al-O键和Si-O键发生断裂,端面形成破键,破键会吸附OH⁻而使晶格带更多的负电荷。随着OH⁻数目的增加,Al-O⁻和S-O⁻基团逐渐被去质子化,使得Ag⁺竞争吸附点位的能力提高,伊利石对Ag⁺的束缚能力增强,阳离子交换容量变大^[22],因此能够吸附更多的银离子。另外,加入有机改性剂的Ag-P-N和Ag-C-N载银量又明显优于样Ag-N,这是因为加入有机改性剂的伊利石对于银离子的吸附不再是单一依靠自身吸附性,还有化学配位^[23]。在Ag-P-N中,PVP分子的极性基团中N、O元素的孤电子对会进入到银离子的sp杂化轨道,与Ag⁺配位形成复杂的络合物,因此可以吸附更多的银离子。而Ag-C-N的载银效果又优于Ag-P-N,根据Pearson的软硬酸碱理论^[24],胱氨酸分子中含硫基团归属于软碱,PVP分子中吡咯归属于交界碱,属于软碱的含硫基团更容易和属于软酸的银配位,形成较强键结,使得Ag-C-N具有更高的载银量。

紫外辐照是一种成本低廉、绿色环保的还原方法^[25],与还原剂制备金属纳米颗粒相比具有效率高、条件缓和、产品纯度高优点。本实验中紫外光辐照样品时,体系中的水被激发产生各种初级自由基和水化电子e_{aq}⁻,将伊利石中的Ag⁺还原为银原

子Ag⁰,尤其是e_{aq}⁻的标准还原电位为-2.77 V,具有很强的还原能力。反应过程如下式所示:



复合材料的XRD图谱表明(图5),衍射角2θ=38.34°、44.22°、64.42°、77.38°处分别出现4个特征衍射峰,分别对应(111)、(200)、(220)和(311)晶面。根据布拉格方程(2dsinθ=nλ)计算特征衍射峰对应的晶面间距d,分别为0.2348、0.2048、0.1446、0.1233 nm,这与立方晶系单质银的标准PDF(87-0597)卡上数据一致,说明伊利石负载的是多晶结构的纳米银粒子。另外,图5的图谱中基线相对平稳,各衍射峰的峰型较为尖锐,半宽高小,表明负载的纳米银结晶性能良好。随着纳米银在样品中含量的增加,特征衍射峰的强度不断增强。而且在XRD图谱中没有出现Ag₂O的特征衍射峰,可见在本实验中银离子被还原得较为彻底。

从图6复合材料的TEM照片中可以观测到,Ag-P-N和Ag-C-N的载银量明显高于Ag-N,且Ag-C-N的负载量最多,这与载银量测试(ICP)的结果相吻合。并且负载的纳米银颗粒基本呈球形,粒径大小在5~30 nm之间,并在伊利石表面分布比较均匀。说明通过紫外灯辐照来还原纳米银过程比较温和,不会迅速形成大量的纳米银颗粒,因此不容易发生团聚,获得的纳米银粒径也较为均匀。

从激光粒度分析仪的测试结果可以看出(表1),改性后伊利石的粒径变小,这是因为,水热改性过程中NH₄⁺会进入到伊利石的夹层中,在高温高压的作用下会将原本聚集、团聚的伊利石颗粒分散开。同时,伊利石在溶液中由于带有相同的负电荷而相互排斥,当加入氨水使溶液呈碱性时,负电荷增多,伊利石彼此间排斥力变强,分散效果更好,有助于和纳米银更好的结合。

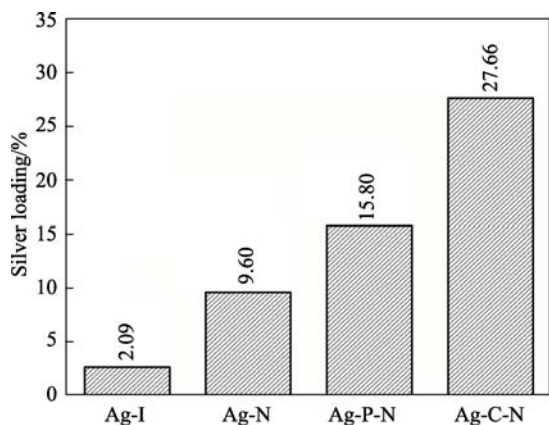


图4 纳米银/伊利石复合材料的载银量

Fig. 4 Silver loading of nano-Ag/illite composite

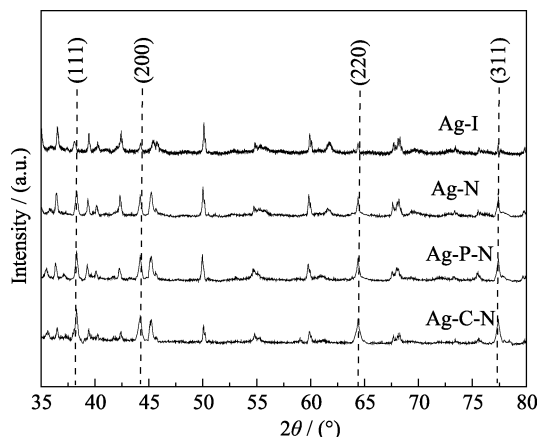


图5 纳米银/伊利石复合材料的XRD图谱

Fig. 5 XRD patterns of nano-Ag/illite composite

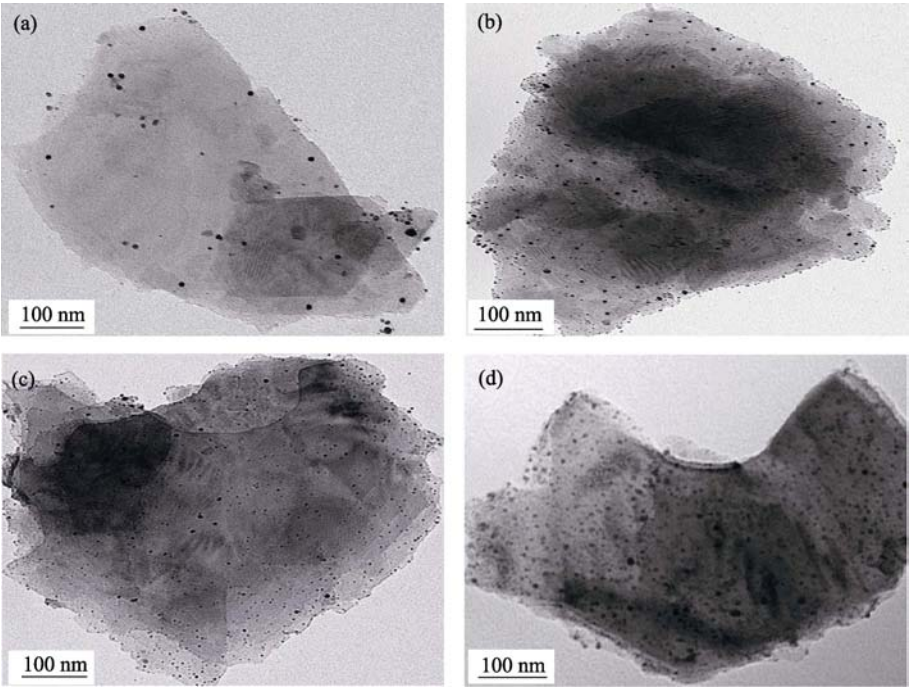


图 6 纳米银/伊利石复合材料的 TEM 照片
Fig. 6 TEM images of nano-Ag/illite composite
(a) Ag-I; (b) Ag-N; (c) Ag-P-N; (d) Ag-C-N

表 1 复合材料的粒径

Table 1 Particle size of the composite

No.	Sample	Average particle size/nm	D_{50} /nm
1	I	1068.3	877.7
2	N	884.8	630.7
3	Ag-I	1043.6	851.1
4	Ag-N	875.7	642.7
5	Ag-P-N	873.2	649.3
6	Ag-C-N	857.8	648.3

*Notes: D_{50} presents the particle size corresponding to the cumulative particle size distribution 50% of the sample

2.3 结合强度和抑菌效果分析

通过检测样品超声前后滤液中银含量来验证纳米银与伊利石的结合强度。结果显示, 在样 Ag-I 超声后的滤液中检测到微量的银元素, 说明普通伊利石与纳米银的结合仅依靠自身的电负性, 不太稳定。而在样 Ag-N、Ag-P-N 和 Ag-C-N 超声前后的滤液中均未检测到银元素, 说明改性后伊利石的吸附性能和离子交换能力明显提高, 尤其加入有机改性剂的伊利石与纳米银的结合不再是单一依靠自身吸附性, 还有化学配位, 因此伊利石对纳米银的束缚能力增强, 负载到伊利石上的纳米银不会轻易脱落, 具有较高的结合强度。

对样 I、Ag-I、Ag-N、Ag-P-N、Ag-C-N 和银离子含量为 27.66% 的 AgNO_3 进行抑菌圈试验, 选用

金黄色葡萄球菌代表革兰氏阳性菌, 大肠杆菌代表革兰氏阴性菌。样品的抑菌结果如图 7 和 8 所示, 中心的圆片为不同银含量的样品, 圆片以外的空白环状区域为抑菌环, 与圆片共同构成抑菌圈。图 7 中抑菌圈以外泛黄区域为金黄色葡萄球菌的菌落; 图 8 中抑菌圈以外灰白色区域为大肠杆菌菌落。表 2 中的 $D_1 \sim D_3$ 分别代表着样品的起始直径(均为 8 mm), 抑菌区直径和抑菌尺寸。从结果不难看出, 伊利石原矿对两种细菌基本没有表现出抑菌效果, 而随着样品中纳米银含量的增多, 抑菌圈直径呈逐渐增大的趋势, 抑菌尺寸变大。根据卫生部《消毒技术规范》中的相关标准, 证明本实验中, 样 Ag-N、Ag-P-N 和 Ag-C-N 对这两种细菌均表现出良好的抑菌性能。其中样 Ag-C-N 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌尺寸分别达到 6.84 mm 和 5.68 mm, 具有很强的抑菌性能。这一方面是因为伊利石中负载的纳米银颗粒能够破坏细菌的细胞膜, 造成胞内物质的渗漏和流失, 使 DNA 呈浓缩的紧张态, 无法自由分布在核区内, 不能有效地进行复制, 从而引起 DNA 的降解, 生物体的死亡, 抑制了细菌的生长繁殖^[26]; 另一方面是因为纳米银粒子释放出的银离子能和细菌中酶蛋白的巯基基团相结合, 降低生物酶的活性, 使细菌丧失分裂能力无法繁殖而死亡, 起到多重抑菌的作用^[27]。从实验结果中不难看出 Ag-C-N 的抑菌直径和抑菌尺寸又优于同等银含量

表 2 抑菌圈试验结果
Table 2 Result of inhibition zone test

No.	Sample	<i>Staphylococcus aureus</i>			<i>Escherichia coli</i>		
		D_1 /mm	D_2 /mm	D_3 /mm	D_1 /mm	D_2 /mm	D_3 /mm
1	I	8.00	8.32	0.32	8.00	8.52	0.52
2	Ag-I	8.00	10.14	2.14	8.00	10.06	2.06
3	Ag-N	8.00	11.44	3.44	8.00	11.28	3.28
4	Ag-P-N	8.00	12.48	4.48	8.00	12.38	4.38
5	Ag-C-N	8.00	13.68	5.68	8.00	14.84	6.84
6	AgNO ₃	8.00	12.80	4.80	8.00	11.48	3.48

*Notes: D_1 presents the starting diameter, D_2 presents the inhibition zone diameter, D_3 presents the antibacterial size

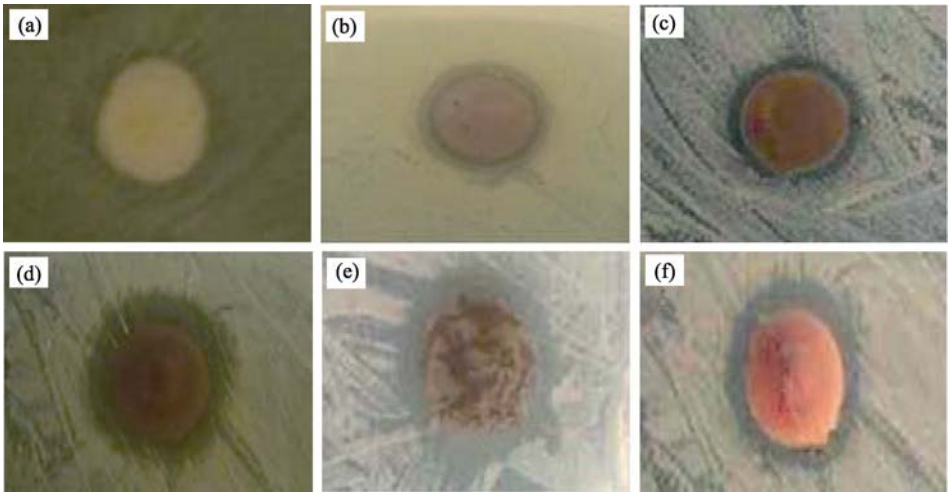


图 7 纳米银/伊利石复合材料对金黄色葡萄球菌的抑菌效果照片

Fig. 7 Typical photographs of nano-Ag/illite composite re-cultivated *Staphylococcus aureus* colonies on agar
(a) I; (b) Ag-I; (c) Ag-N; (d) Ag-P-N; (e) Ag-C-N; (f) AgNO₃

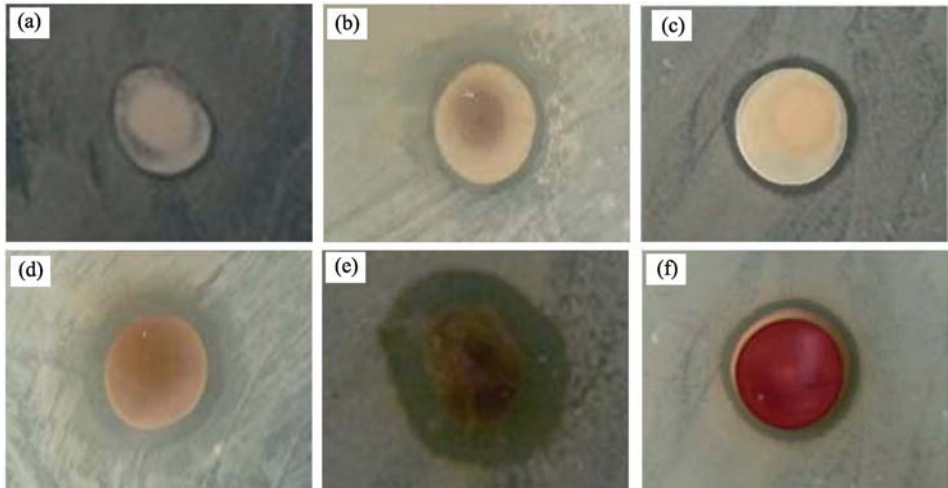


图 8 纳米银/伊利石复合材料对大肠杆菌的抑菌效果照片

Fig. 8 Typical photographs of nano-Ag/illite composite re-cultivated *Escherichia coli* colonies on agar
(a) I; (b) Ag-I; (c) Ag-N; (d) Ag-P-N; (e) Ag-C-N; (f) AgNO₃

的 AgNO₃, 这是因为伊利石具备良好的吸附性能和独特的层状结构, 能够吸附并杀死更多的细菌, 从而使得 Ag-C-N 表现出优良的抑菌性能^[28]。

3 结论

1) 通过水热合成法对伊利石进行改性, 结果

表明改性后伊利石的层间距变大, 形貌发生变化, 呈现一种类似花瓣状的形态。改性后伊利石的比表面积为 $20 \text{ m}^2/\text{g}$, 是原样的四倍, 离子交换能力和吸附性能得到明显提高。

2) 伊利石改性有助于银离子在伊利石表面的负载, 伊利石原样的载银量为 2.09%, 改性后伊利石的载银量提高到 9.60%, 加入少许有机改性剂 PVP (聚乙烯吡咯烷酮) 和胱氨酸的样品载银量分别达到 15.80% 和 27.66%。

3) 通过微波强化和紫外灯辐照来还原制备纳米银, 过程较为温和, 不发生团聚且还原比较彻底。获得的纳米银在伊利石表面分布均匀, 粒径均一。

4) 本实验制备的纳米银/伊利石复合材料具有较高的结合强度, 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的繁殖具有很强的抑制能力。这是因为伊利石良好的吸附性能和独特的层状结构, 能够吸附并杀死更多的细菌, 使得这种复合材料表现出更强的抑菌性能, 成为一种具有潜在应用价值的新型抗菌材料。

参考文献:

- [1] LIU XIN-HAI, LI YI-BO. Study on surface modification of illite. *Industrial Minerals & Processing*, 2004, **33**(2): 8–10.
- [2] SHI JUN, YU ZHI-WEI, ZHENG JU-GONG, *et al.* Research of the modified illite on reinforcing mechanical properties of flexible PVC. *Journal of East China Institute of Technology (Natural Science)*, 2014, **37**(1): 84–87.
- [3] HUANG JI-TAI, DAI JIN-CAO, BEI YI-LING, *et al.* Modification of illite fines and its application to rubber. *China Mining Magazine*, 1995, **4**(6): 52–55.
- [4] ÖZTOP B, SHAHWAN T. Modification of a montmorillonite-illite clay using alkaline hydrothermal treatment and its application for the removal of aqueous Cs^+ ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, **295**(2): 303–309.
- [5] WANG L, LI L. Illite spatial distribution patterns dictate Cr(VI) sorption macrocapacity and macrokinetics. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(3): 1374–1383.
- [6] BANIK N, MARSAC R, Lützenkirchen J, *et al.* Sorption and redox speciation of plutonium at the illite surface. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(4): 2092–2098.
- [7] LI XIAO-MIN, KOU XIAO-WEI. Illite: a new potential clay mineral material. *World Geology*, 2000, **19**(4): 346–349.
- [8] RAI M, YADAV A, GADE A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnology Advances*, 2009, **27**(1): 76–83.
- [9] WANG HUI-LEI, LIU XIAO-HENG. Preparation of silver nanoparticle loaded mesoporous TiO_2 and its photocatalytic property. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31**(5): 555–560.
- [10] TAN YING, TAN GUO-XIN, NING CHENG-YUN, *et al.* Bioinspired polydopamine functionalization of titanium surface for silver nanoparticles immobilization with antibacterial property. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(12): 1320–1326.
- [11] LI F, WEIR M D, CHEN J, *et al.* Comparison of quaternary ammonium-containing with nano-silver-containing adhesive in antibacterial properties and cytotoxicity. *Dental Materials*, 2013, **29**(4): 450–461.
- [12] SPADARO D, BARLETTA E, BARRECA F, *et al.* Synthesis of PMA stabilized silver nanoparticles by chemical reduction process under a two-step UV irradiation. *Applied Surface Science*, 2010, **256**(12): 3812–3816.
- [13] PAL A, SHAH S, DEVI S. Microwave-assisted synthesis of silver nanoparticles using ethanol as a reducing agent. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, **114**(2): 530–532.
- [14] HE B, TAN J J, KONG Y L, *et al.* Synthesis of size controlled Ag nanoparticles. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2004, **221**(1/2): 121–126.
- [15] YAO BAO-HUI, XU GUO-CAI, ZHANG HONG-YAN, *et al.* Synthesis of nanosilver with polyvinylpyrrolidone(PVP) by microwave method. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, **26**(9): 1629–1632.
- [16] VODNIK V V, BOŽANIĆ D K, DŽUNUZOVIĆ E, *et al.* Thermal and optical properties of silver-poly(methylmethacrylate) nanocomposites prepared by *in-situ* radical polymerization. *European Polymer Journal*, 2010, **46**(2): 137–144.
- [17] SHI ZHEN-WU, GUO SHAO-BO, XUE QUN-HU. Preparation, photocatalytic property and antibacterial property of $\text{Ag}@\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite nanomaterials. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31**(5): 466–472.
- [18] SÁNCHEZ F G, LOON L R V, GIMMI T, *et al.* Self-diffusion of water and its dependence on temperature and ionic strength in highly compacted montmorillonite, illite and kaolinite. *Applied Geochemistry*, 2008, **23**(12): 3840–3851.
- [19] 季桂娟, 张培萍, 姜桂兰. 膨润土加工与应用, 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2013: 15–19.
- [20] HU XIAO-XIA, ZHAO LIN, ZHAO SHU-YU, *et al.* Microwave-assisted preparation of copper hydroxyphosphate and characterization of Photocatalysis under visible light. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31**(4): 421–426.
- [21] HUANG XIANG-DONG, LI JIAN-BAO, XIE ZHI-PENG, *et al.* Microwave interaction with inorganic nonmetallic substance. *Journal of Inorganic Materials*, 1998, **13**(3): 282–290.
- [22] ZENG XIANG-FENG, ZHANG KAI, YU XIAO-MAN, *et al.* Adsorption behaviors of Cd on montmorillonite/illite in alkaline saline conditions. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, **27**(6): 2251–2257.
- [23] FOX B S, BEYER M K, BONDYBEY V E. Coordination chemistry of silver cations. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **124**(45): 13613–13623.
- [24] PEARSON R G. Hard and soft acids and bases. *Journal of The American Chemical Society*. 1963, **85**(22): 3533–3539.
- [25] SUN XIAO-FEI, WEI CHANG-PING, LI QI-YUAN, *et al.* Ag/ SiO_2 composite thin films: preparation by UV radiation deoxidation and optical properties. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, **24**(11): 1895–1899.
- [26] SONDI I, SALOPEK-SONDI B. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for gram-negative bacteria. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, **275**(1): 177–182.
- [27] GUZMAN M, DILLE J, GODET S. Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles against gram-positive and gram-negative bacteria. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2012, **8**(1): 37–45.
- [28] SADEGHI B, GARMARODI F S, HASHEMI M, *et al.* Comparison of the anti-bacterial activity on the nanosilver shapes: nanoparticles, nanorods and nanoplates. *Advanced Powder Technology*, 2012, **23**(1): 22–26.