

杀菌功能载银活性炭的 NaBH_4 还原法制备及其表征

王自强, 刘守新*

(东北林业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

摘要:通过 NaBH_4 还原法制备了银缓释杀菌功能载银活性炭 (Ag/AC), 研究了其对大肠杆菌 (*E. coli*) 的杀灭性能和抗银流失性能. 以低温液氮吸附测定活性炭的比表面积, 以扫描电子显微镜 (SEM)-X 射线能谱仪 (EDS) 分析 Ag/AC 表面形态以及 Ag 的含量和分布, 以 X 射线衍射 (XRD) 观察 Ag/AC 晶体结构. 结果表明, 银以单质形式负载在活性炭上. 活性炭的载银量、\、面积、银颗粒的粒径及分布取决于 AgNO_3 溶液浓度. 在不同 AgNO_3 溶液浓度条件下, 银的晶核形成和生长机制发生改变. 随着 AgNO_3 溶液浓度的增加, 所制备 Ag/AC 表现出由无活性、抑菌到杀菌活性的变化规律. 载银量为 2.70% (质量分数) 时, Ag/AC 能在 90 min 内杀灭 2×10^6 CFU/mL 浓度的大肠杆菌, 且在水中振荡 600 h 的银流失量为 21.1%. 在保持较高杀菌活性前提下, 可以实现银的缓释.

关键词: NaBH_4 还原; 载银活性炭; 载银量; 抗菌; 缓释

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)09-2129-05

Preparation and Characterization of Activated Carbon-Silver Composite with Antibacterial Behavior via NaBH_4 Reduction Method

WANG Zi-qiang, LIU Shou-xin

(College of Material Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: Activated carbon-silver composite (Ag/AC) for antibacterial behavior with capability of controlling silver release was prepared by NaBH_4 reduction method. The antibacterial activity towards *E. coli* and resistance of water erosion was investigated through a point of view of water purification. N_2 adsorption isotherm, Scanning electron spectroscopy (SEM)-Energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) and X-ray diffraction (XRD) was used to characterize the surface morphology and pore properties. As an experiment result, silver was deposited on AC in the state of Ag^0 . The content of silver supported, specific surface area, nucleus formation and growth mechanism, particle size and distribution of the generated silver particles were determined by the concentration of the aqueous solution of AgNO_3 . With the increasing of AgNO_3 solution concentration, the activity of the obtained Ag/AC changed from non-active to inhibitory and then to high antibacterial. Ag/AC supported silver content of 2.70% killed all the concentration of 2×10^6 CFU/mL of *E. coli*. However, it showed high resistance to water erosion that silver loss was 21.1% in 600 h for surging. High antibacterial activity and control silver release can be simultaneously realized by the NaBH_4 reduction method.

Key words: NaBH_4 reduction method; activated carbon-silver composite; silver content; antibacterial; control release

由于水污染日益严重, 饮用水深度净化引起人们普遍关注. 在目前所采用的饮用水深度净化技术中, 吸附技术是完善常规处理工艺、去除水中微量有机物最成熟有效的方法之一^[1]. 由于活性炭 (AC) 具有良好的生物相容性和化学相容性^[2,3], 水中微生物很容易在吸附有机物的 AC 上繁殖, 使 AC 成为微生物繁殖的温床, 导致水中微生物数量明显增加; 另外, 吸附在 AC 上的某些微生物可将水中的氨转化为亚硝酸盐, 致使水中亚硝酸盐增高^[4,5].

为克服上述缺点, 通常将具有杀菌性能的物质负载在 AC 表面, 以消除饮用水深度净化过程中微生物繁殖所带来的二次污染. 银离子具有抗菌广谱、杀菌效率高、不易产生抗药性等优点^[6], 可以用来杀死或者抑制细菌、病毒、藻类和真菌, 甚至能阻止 HIV 与寄主细胞的结合, 对 HIV 病毒有一定的抑制

作用^[7-13]. 目前, 国内外饮用水深度净化 AC 通常以载银为主.

目前, 市售载银活性炭 (Ag/AC) 的制备方法主要以浸渍法为主. 该法制备 Ag/AC 成本低, 无污染, 银分布在 AC 表面, 有利于杀菌. 但 AC 对银主要是物理吸附, 银极易流失, 不能达到持久杀菌的效果, 并且短时间内释造成水体中银粒子浓度急剧升高, 从而对人体造成伤害^[14-16]. 因此, 实现 Ag/AC 的高抗菌活性和银缓释具有重要意义.

还原法是将多孔性载体浸渍在金属盐溶液中,

收稿日期: 2009-11-17; 修订日期: 2010-01-05

基金项目: 黑龙江省杰出青年基金项目 (JC200801); 黑龙江省科技攻关项目 (GB06B501-3)

作者简介: 王自强 (1985 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为载银活性炭, E-mail: tandu_3964@163.com

* 通讯联系人, E-mail: liushouxin@126.com

然后通过还原剂把金属还原、负载到多孔性载体中,得到多孔性复合材料. NaBH_4 还原法设备简单、操作方便,以该方法所合成的金属负载多孔性催化剂具有金属分散度高、结合牢固、活性高、不易失活的优点^[17].

本研究采用 NaBH_4 还原法制备 Ag/AC , 利用氮吸附等温线 (BET), X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜-X 射线能谱 (SEM-EDS) 对 Ag/AC 进行表征,通过对 *E. coli* 的杀菌实验和振荡法测量 Ag/AC 的抗菌性能和抗银流失性能.

1 材料与方法

1.1 载银活性炭的制备

以唐山建新活性炭厂的椰壳活性炭为原料. 使用前蒸馏水洗除去其表面浮尘和杂质,在 105°C 恒温干燥 12 h 后储于干燥器中备用 (标为 AC_{raw}). 在避光条件下,将一定量的 AC_{raw} 分别浸渍到浓度为 0.005、0.01、0.025、0.05、0.075 和 0.1 mol/L 的 AgNO_3 溶液中 24 h,之后用蒸馏水洗涤直至洗涤液中无 Ag^+ 检出,然后将上述 AC 浸渍在 0.2 mol/L 的 NaBH_4 溶液中还原 24 h. 之后水洗除去剩余 NaBH_4 ,于 70°C 真空干燥 6 h 制得 Ag/AC . 按照所采用 AgNO_3 溶液浓度的不同,分别标记为 Ag/AC_1 、 Ag/AC_2 、 Ag/AC_3 、 Ag/AC_4 、 Ag/AC_5 、 Ag/AC_6 .

1.2 银含量测定

把样品在 105°C 烘箱中干燥 2 h 后称取 10 g (精确至 0.01 g) 于瓷蒸发皿中,置于马弗炉中于 800°C 灼烧,灼烧完全后冷却取出,加入 250 mL/L 硝酸溶液,加热煮沸 5 min;冷却后过滤到锥形瓶中;再用 30 mL/L 稀硝酸溶液洗涤瓷蒸发皿,洗至锥形瓶中. 在上述锥形瓶中加入 80 g/L 硫酸铁铵溶液 5 mL 作为指示剂,用 0.1 mL/L 硫氰酸钠标准溶液滴定,溶液首先出现白色沉淀,继续滴定至溶液呈浅棕红色,保持 30 s,即为终点. 载银量计算公式为:

$$x = c \times V \times 0.1079 / m \times 100\%$$

式中, x 为炭样中载银量 (% , 质量分数, 下同), c 为硫氰酸钠标准溶液浓度 (mol/L), V 为硫氰酸钠标准溶液用量 (mL), 0.1079 为与 1.00 mL 硫氰酸钠标准溶液 (1.000 mol/L) 相当的银以 g 表示的质量, m 为炭样的质量 (g)^[18].

1.3 载银活性炭的表征

利用 QUATA200 扫描电镜观察银颗粒的形貌与大小. 利用日本理学 D/max-r B 型 X 射线衍射仪分析载银活性炭的结构 (测定条件为室温 $\text{Cu K}\alpha$ 射

线,管电压 40 kV,管电流 30 mA). 利用 ST-2000 比表面孔径测定仪测定载银活性炭的比表面积 [测定条件为液氮温度 (77 K) 下 N_2 吸附,以 Al_2O_3 作参比].

1.4 抗菌实验

配置大肠杆菌的肉汤培养基 (牛肉膏、蛋白胨、琼脂、NaCl、水、pH 为 7.2 ~ 7.4). 移取 100 mL 蒸馏水到锥形瓶,加入少量肉汤培养基,再加入 2.0 g Ag/AC ,用高压灭菌锅灭菌后,冷却至室温. 然后在锥形瓶中接入实验菌种,并每隔一段时间测一次细菌浓度. 细菌浓度用稀释平板法测定 (条件: 37°C , 培养 48 h). 每次抗菌实验均同时进行空白和平行对照实验^[19].

1.5 载银活性炭的抗银流失性能

取 100 mL 蒸馏水和 2.0 g 载银活性炭放入 250 mL 的锥形瓶中,于 25°C 条件下以 150 r/min 恒温振荡,并每隔一段时间测一次水中银的浓度,银的浓度通过双硫肿分光光度法于 TU-1900 型紫外-可见分光光度计上测量^[20,21].

2 结果与讨论

2.1 载银量及比表面积

银粒子通过物理吸附或与其表面的酚羟基、羧基、氨基、亚氨基等官能团键和化学吸附在活性炭表面,在 NaBH_4 作用下而还被原. 不同制备条件下制得 Ag/AC 的载银量及比表面积结果如图 1 所示. 随 AgNO_3 溶液浓度的增加, Ag/AC 的载银量随之增加,且与 AgNO_3 溶液浓度成正比趋势.

活性炭的比表面积与载银量呈相反变化趋势. Ag/AC_6 的比表面积仅为原料 AC 的 10%. 由于 AC 表面存在含氧官能团,而银对氧有独特的亲和力,只需要很少的能量就能克服银与氧的排斥力,因此氧原子很容易通过银的晶格,填充在银的八面体空穴中^[22,23],成为银生长晶核,并在 AC 上形成银颗粒负载,堵塞 AC 孔隙,导致 AC 比表面积降低.

2.2 SEM-EDS 分析结果

Ag/AC 的 SEM 图如图 2 所示. Ag^+ 在 AC 表面被还原成 Ag^0 ,其粒径在 0.1 ~ 2.0 μm 之间,粒径大小主要取决于 AgNO_3 溶液浓度. 当初始浓度 < 0.01 mol/L 时,制备的 Ag/AC_1 和 Ag/AC_2 表面银粒子数量较少,粒径在 100 nm 左右,分布弥散、均匀;当浓度增加至 0.025 mol/L 时,制备的 Ag/AC_3 表面银粒子数量随之增加,且其颗粒的尺寸由 100 nm 增加到 200 nm,分布均匀度、弥散度降低;当 AgNO_3 溶液浓

度增至 0.05 mol/L 或 0.075 mol/L 时, Ag/AC_4 和 Ag/AC_5 中银粒子数量显著增多, 粒径迅速增大, 粒子聚集现象严重; 当浓度为 0.1 mol/L 时, 除可以在 Ag/AC_6 表面观测到的银粒子数量显著增多现象外, 银粒子的形状由球状变成针状. 表明在高浓度的 AgNO_3 溶液条件下, 银在结晶过程中会抑制了晶核的横向生长, 而发生了纵向生长, 导致晶粒的形状发生变化.

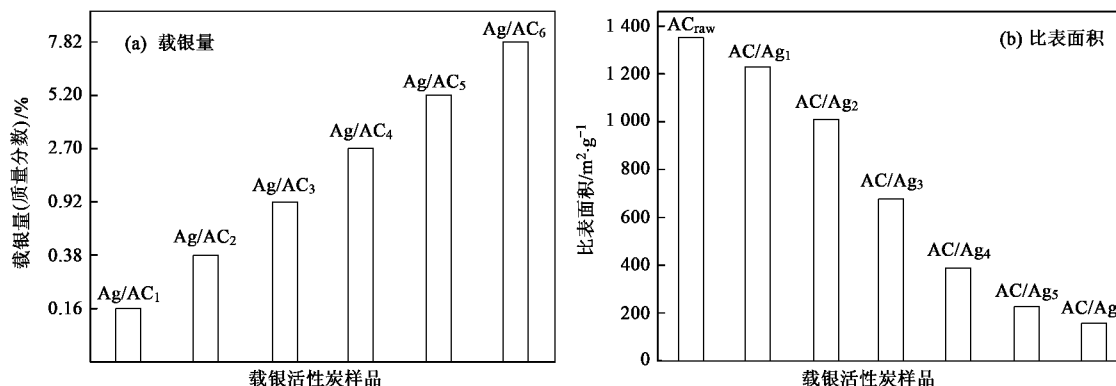
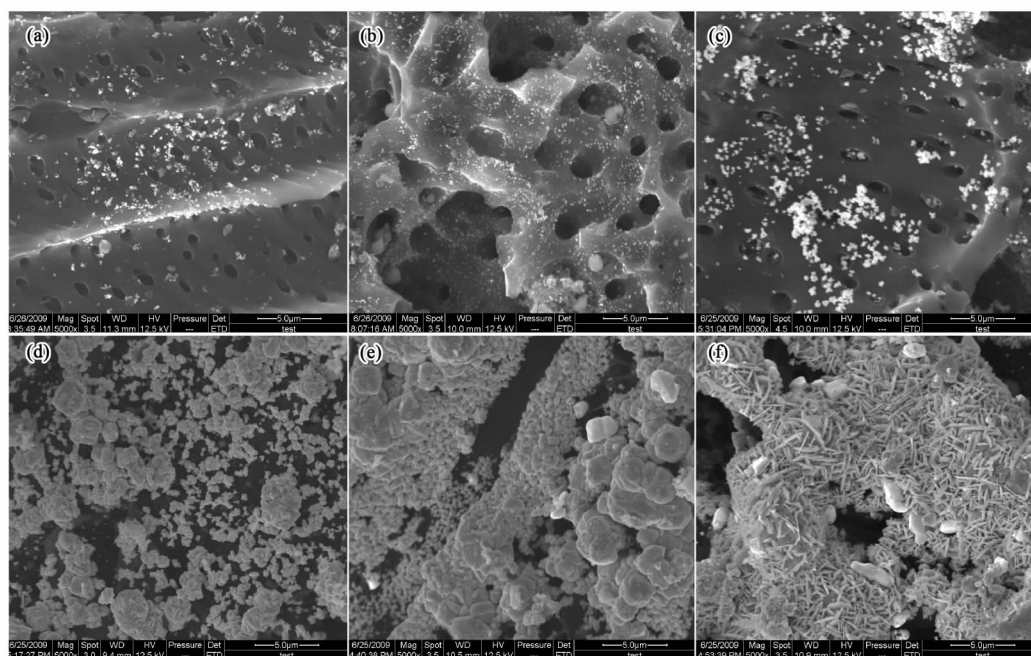


图 1 不同制备条件载银活性炭的载银量和比表面积

Fig. 1 Content of supported silver and the surface area of the prepared Ag/AC



(a) Ag/AC_1 , (b) Ag/AC_2 , (c) Ag/AC_3 , (d) Ag/AC_4 , (e) Ag/AC_5 , (f) Ag/AC_6

图 2 载银活性炭的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of the prepared Ag/AC

2.3 XRD 分析结果

图 4 是 Ag/AC 的 XRD 图. 2θ 值在 $20^\circ \sim 30^\circ$ 之间的宽峰对应的是石墨微晶 (002) 乱层结构. 负载

从图 2 中还可看出, AgNO_3 溶液浓度越高, AC 的孔隙被生成的 Ag^0 堵塞程度越严重. 由此也证实了前面的比表面积测试结果.

通过对 Ag/AC_4 做 EDS 分析, 结果显示选定区域 (图 3) 内的 Ag/AC_4 中主要有 C (46.78%)、 Ag (37.59%)、 O (2.34%) 元素. 再对该图中的标记点进行分析, 发现主要是 Ag (55.48%) 和 C (38.51%), 证实银的确负载在 AC 表面.

银后, 该峰强度变化不大, 衍射角没有明显的移动. 由此表明负载银不会改变石墨微晶结构. Ag/AC_4 、 Ag/AC_5 和 Ag/AC_6 样品的 XRD 谱图中 2θ 值为

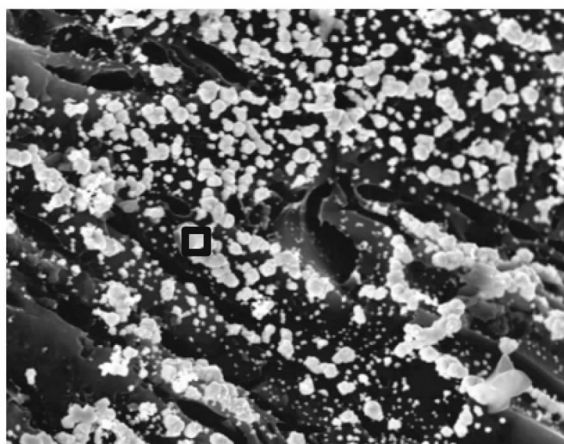
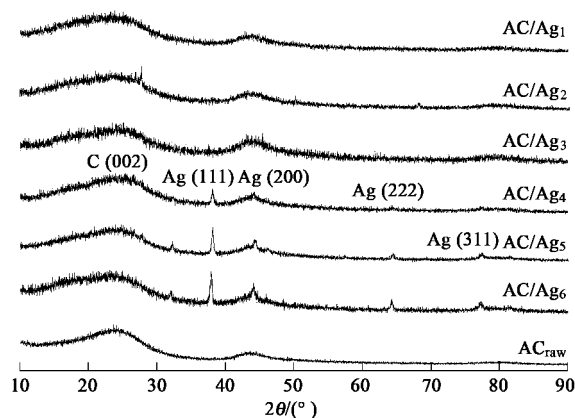
图3 Ag/AC₄ 的 SEM 图Fig. 3 SEM images of Ag/AC₄

图4 载银活性炭的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of the prepared Ag/AC

38.1°、44.3°、64.4° 的衍射峰分别对应了 Ag (111)、Ag (200)、Ag (220) 晶面^[24,25], 与纯银的 XRD 谱图相对应, 且随着载银量的增加, 衍射峰的强度也随之增强, 其中 Ag/AC₅ 和 Ag/AC₆ 样品中还出现了 2θ 值为 77.4° 的 Ag (311) 晶面的衍射峰. 但又发现 Ag/AC₆ 样品中银的衍射峰与 JCPDS 卡片 65-2871 号 silver 相的银完全一致, 而 Ag/AC₄ 和 Ag/AC₅ 中银的衍射峰与 JCPDS 卡片 04-0783 号 silver-3c. syn 相的银完全一致. 结合 SEM 结果认为在高浸渍浓度下, 银在结晶过程中会发生相变, 这也是导致 Ag/AC₆ 中银会出现针状结构的原因.

2.4 抗菌性能

Ag/AC 的载银量越高, 其释放的 Ag^+ 越多, 抗菌性能越好. Ag/AC 的抗菌测试结果如图 5 所示. 可以看出, 随着载银量的增加, Ag/AC₁ 到 Ag/AC₆ 表现出由无活性、抑菌到杀菌活性的变化规律. 对于载

银量 > 2.70% 的 Ag/AC₄、Ag/AC₅、Ag/AC₆, 它们表现出较高的抗菌性能; 而对于载银量为 0.92% 的 Ag/AC₃, 几乎无灭菌活性, 溶液培养 24 h 后 *E. coli* 浓度基本不变, 表明它对大肠杆菌只能起到抑制而无杀灭作用. 而载银量 < 0.38% 的 Ag/AC₁ 和 Ag/AC₂, 它们没有灭菌活性, 24 h 培养后 *E. coli* 浓度分别增加了 116% 和 93%, 表明它们几乎没有抗菌性能. 对照实验表明, 载银量 > 2.70% 的 Ag/AC 的活性与浸渍法制备的相同银担载量的 AC 相当.

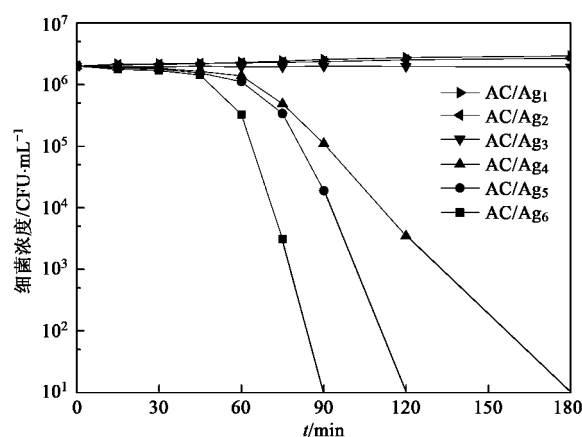


图5 载银活性炭对大肠杆菌的抗菌性能

Fig. 5 Anti-bacterial performance towards *E. coli* of the prepared Ag/AC

综合对样品的比表面积和杀菌性能分析, 为了兼顾 Ag/AC 吸附性能和杀菌功能, Ag 的担载存在最佳担载量, 本研究选定 Ag/AC₄ 样品为最佳.

2.5 抗银流失性能

抗银流失性能的测试结果如图 6 所示. NaBH_4 还原法制备的 Ag/AC₃、Ag/AC₄ 展示出较高的抗银

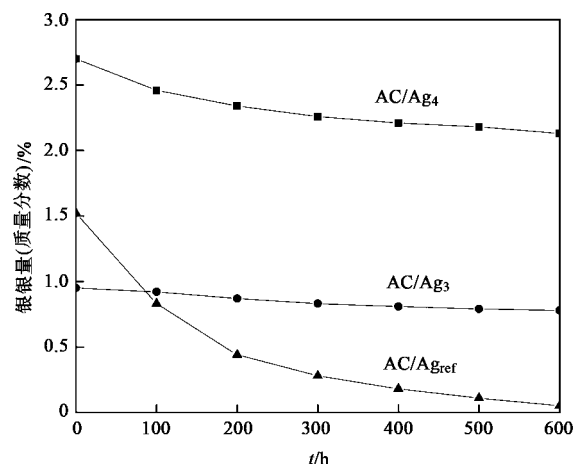


图6 载银活性炭的银流失与时间的关系

Fig. 6 Relation of silver loss of activated carbon supported with silver and time

流失性能,在振荡 600 h 条件下银流失量分别为 21.1% 和 17.9%。浸渍法制备的 Ag/AC (标记为 $\text{Ag}/\text{AC}_{\text{ref}}$) 在相同条件下银的担载量仅剩 3.3%,短时间内几乎已全部流失。由此证明, NaBH_4 还原法制备的 Ag/AC , AC 与银之间的结合力很强,抗银流失性能好,可以实现银的缓释。

3 结论

(1) NaBH_4 还原法是一种制备具有银缓释杀菌功能活性炭的适宜方法。随着载银量的增加,所制备活性炭表现出由无活性、抑菌到杀菌活性的变化规律。载银量为 2.70% 时,该法制备的活性炭展示出与浸渍法制备活性炭相近的杀菌活性,但其抗银流失性能远高于浸渍法制备活性炭。在保持较高杀菌活性前提下,可以实现银的缓释。

(2) NaBH_4 还原法制备的载银活性炭的载银量、比表面积、生成单质银颗粒的粒径及分布取决于 AgNO_3 溶液浓度。在不同 AgNO_3 溶液浓度条件下,银的晶核形成和生长机制发生改变。

参考文献:

- [1] 李芳,沈耀良,杨丽,等. 饮用水深度处理技术研究进展[J]. 净水技术, 2008, **27**(2): 32-35.
- [2] Park J B. Biomaterials: An Introduction [M]. New York: Plenum Press, 1992. 67.
- [3] Blazewicz M, Blazewicz S, Wajler C. Mechanical and implant behaviour of chemically modified carbon braids[J]. Ceram Int, 1994, **20**(2): 99-103.
- [4] Oya A, Yoshida S, Abe Y, *et al.* Antibacterial activated carbon fiber derived from phenolic resin containing silver nitrate[J]. Carbon, 1993, **31**(1): 71-73.
- [5] Oya A, Wakahara T, Yohsida S, *et al.* Preparation of pitch-based antibacterial activated carbon fiber[J]. Carbon, 1993, **31**(8): 1243-1247.
- [6] Powell T, Brion G M, Jagtoyen M, *et al.* Investigating the effect of carbon shape on virus adsorption[J]. Environ Sci Technol, 2000, **34**(13): 2779-2783.
- [7] Kawashita M, Tsuneyama S, Miyaji F, *et al.* Antibacterial silver-containing silica glass prepared by sol-gel method[J]. Biomaterials, 2000, **21**(4): 393-398.
- [8] Pape H L, Solano-Serena F, Contini P, *et al.* Involvement of reactive oxygen species in the bactericidal activity of activated carbon fibre supporting silver: Bactericidal of ACF (Ag) mediated by ROS[J]. J Inorg Biochem, 2004, **98**(6): 1054-1060.
- [9] Tang H Q, Feng H J, Zheng J H, *et al.* A study on antibacterial properties of Ag^+ -implanted pyrolytic carbon[J]. Surf Coat Tech, 2007, **201**(9-11): 5633-5636.
- [10] Miyanaga S, Hiwara A, Yasuda H. Preparation and high bacteriostatic action of the activated carbons possessing ultrafine particles[J]. Sci Technol Adv Mater, 2002, **3**(2): 103-109.
- [11] Zhang S T, Fu R W, Wu D C, *et al.* Preparation and characterization of antibacterial silver-dispersed activated carbon aerogels[J]. Carbon, 2004, **42**(15): 3209-3216.
- [12] Lee H Y, Park H K, Lee Y M, *et al.* A practical procedure for producing silver nanocoated fabric and its antibacterial evaluation for biomedical applications[J]. Chem Commun, 2007, **28**: 2959-2961.
- [13] Niño-Martínez N, Martínez-Castañón G A, Aragón-Piña A, *et al.* Characterization of silver nanoparticles synthesized on titanium dioxide fine particles[J]. Nanotechnology, 2008, **19**(6): 1-8.
- [14] Wang Y L, Wan Y Z, Dong X H, *et al.* Preparation and characterization of antibacterial viscose-based activated carbon fiber supporting silver[J]. Carbon, 1998, **36**(11): 1567-1571.
- [15] Kim B J, Park S J. Antibacterial behavior of transition-metals-decorated activated carbon fibers[J]. J Colloid Interf Sci, 2008, **325**: 97-299.
- [16] Park S J, Jane Y S. Preparation and characterization of activated carbon fibers supported with silver metal for antibacterial behavior[J]. J Colloid Interface Sci, 2003, **261**(2): 238-243.
- [17] Bandyopadhyaya R, Sivaiah M V, Shankar P A. Silver-embedded granular activated carbon as an antibacterial medium for water purification[J]. J Chem Technol Biotechnol, 2008, **83**(8): 1177-1180.
- [18] 韩苹. 载银活性炭的载银量分析[J]. 化学世界, 1999, **11**: 606-608.
- [19] Quiroga E N, Sampietro A R, Vattuone M A. Screening antifungal activities of selected medicinal plants [J]. J Ethnopharmacol, 2001, **74**(1): 89-96.
- [20] 万连印. 双硫脲-四氯化碳萃取分光光度法测定银[J]. 分析与环保, 2006, **27**(6): 54-56.
- [21] 曹云峰. 紫外-可见光谱法测定载银活性炭中的 Ag^+ 含量[J]. 煤化工, 2006, **3**: 50-52.
- [22] Outlaw R A, Wu D, Davidson M R, *et al.* Study of the oxygen transport through $\text{Ag}(110)$, $\text{Ag}(\text{poly})$, and $\text{Ag} 2.0 \text{ Zr}$ [J]. J Vac Sci Technol A, 1992, **10**(4): 1497-1502.
- [23] Eberhart M E, Donovan M M, Outlaw R A. Ab initio calculations of oxygen diffusivity in group-IB transition metals[J]. Phys Rev B, 1992, **46**(19): 12744-12747.
- [24] Grunwaldt J D, Atamny F, Gobel U, *et al.* Preparation of thin silver films on mica studied by XRD and AFM[J]. Appl Surf Sci, 1996, **99**(4): 353-359.
- [25] Liu S W, Huang W P, Chen S G, *et al.* Synthesis of X-ray amorphous silver nanoparticles by the pulse sonoelectrochemical method[J]. J Non-Cryst Solids, 2001, **283**(1-3): 231-236.