

醋酸银真空浸渍制备杀菌功能载银活性炭及其表征

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:通过醋酸银真空浸渍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. 以气体吸附仪测定活性炭的比表面积和孔结构, 以扫描电子显微镜 (SEM) 观察 Ag/AC 表面形貌, 以 X 射线衍射 (XRD) 考察 Ag/AC 晶体结构. 结果表明, 单质银均匀负载在活性炭表面. 随着 CH_3COOAg 浸渍浓度的增加, 活性炭的载银量和银颗粒的粒径也随着增加, 而比表面积、总孔容和平均孔径随之减少. 当载银量为 0.97% (质量分数) 时, 该法制备的 Ag/AC 在 120 min 内杀灭 10^7 CFU/mL 浓度的 *E. coli*, 展示出与浸渍法制备的 Ag/AC 相近的杀菌活性; 但在振荡 30 d 后, 其银流失百分量仅为 37.6%, 抗银流失性能远高于浸渍法制备的 Ag/AC. 在保持较高杀菌活性前提下, 可以实现银的缓释.

关键词:真空浸渍; 载银活性炭; 载银量; 抗菌; 缓释

中图分类号: X52; TQ424.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)01-0145-06

Preparation and Characterization of Activated Carbon-Silver Composite with Antibacterial Behavior via Vacuum Impregnation 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 performance by controlling silver release was prepared by silver acetate vacuum impregnation method. The antibacterial activity towards *E. coli* and resistance of water erosion was investigated through distilled water. Surface area and porosity analyzer, Scanning electron spectroscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) were used to characterize the surface morphology and pore properties. The results show that Ag^0 was deposited on AC symmetrically. The content of silver supported and particle size were increased by the increasing of the concentration of CH_3COOAg , while specific surface area, total pore volume and average pore size were decreased. Ag/AC prepared with silver content of 0.97% which killed 10^7 CFU/mL concentration of *E. coli* in 120 min exhibited the similar antibacterial activity for *E. coli* with that prepared by traditional impregnation method. However, the silver loss of the Ag/AC prepared with silver content of 0.97% was 37.6%, showing much higher resistance to water erosion. High antibacterial activity and control silver release can be simultaneously realized by the silver acetate vacuum impregnation method.

Key words: vacuum impregnation; activated carbon-silver composite; silver content; antibacterial; control release

活性炭 (activated carbon, AC) 具有高比表面积、优异的吸附性能以及发达的孔结构, 被广泛应用于饮用水深度净化^[1~4]. 但 AC 在净化过程中, 由于其良好的生物相容性和化学相容性^[5,6], 水中微生物很容易在吸附有机物的 AC 上繁殖, 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氮转化为亚硝酸盐, 致使水中亚硝酸盐增高^[7,8]. 为克服此缺点, 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, 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^[9~14]. 目前, 国内外饮用水深度净化 AC 通常以载银为主.

在实际应用过程中, 需要考虑载银活性炭

(Ag/AC) 3 个方面: ①载银后保持高比表面积; ②保持高抗菌活性; ③保持高抗银流失性能. 目前市售 Ag/AC 的制备方法主要以浸渍法为主, 方法简单但银极易流失, 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^[15~17]. 因此, 实现 Ag/AC 的高抗菌活性和银缓释具有重要意义.

本研究采用醋酸银真空浸渍法制备 Ag/AC, 利用物理吸附仪, XRD、SEM 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.

收稿日期: 2010-01-29; 修订日期: 2010-04-09

基金项目: 黑龙江省杰出青年基金项目 (JC200801); 黑龙江省科技攻关计划项目 (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

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, 先以蒸馏水洗以除去其表面浮尘和杂质, 在 105 ℃ 恒温干燥 12 h 后储于干燥器中备用 (标为 AC_{raw}). 在真空条件下, 将一定量的 AC_{raw} 分别浸渍到浓度为 1.0、2.0、4.0 和 8.0 g/L 的 CH_3COOAg 溶液中 12 h, 之后用蒸馏水洗涤直至洗涤液中无银离子检出, 然后将上述 AC 于 70 ℃ 在真空干燥箱中烘 4 h, 在氮气保护下, 于 500 ℃ 煅烧 2 h 制得 Ag/AC. 按照所采用 CH_3COOAg 溶液浓度的不同, 分别标记为 Ag/ AC_1 、Ag/ AC_2 、Ag/ AC_3 、Ag/ AC_4 .

1.2 银含量测定

把样品在 105 ℃ 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 ℃ 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. 载银量计算公式如下:

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

式中, x 为炭样中载银量 (质量分数, %), 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 ASAP2020 物理吸附仪测定载银活性炭的比表面积及孔容孔径, 采用低温液氮 (77 K) 吸附法, 相对压力 (p/p_0) 范围 0.01 ~ 1.0, 所有样品测试前在 300 ℃ 脱气 10 h. 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 Cu K α 射线, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA).

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 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 ℃,

培养 48 h). 每次抗菌实验均同时进行空白和对照实验 [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 ℃ 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 载银量及孔结构

银离子可以与活性炭发生氧化还原反应, 被还原成单质银而被吸附在活性炭表面 [22]. Ag/AC 的银含量、BET 比表面积、总孔容和平均孔径如表 1 所示. 随着 CH_3HOOAg 溶液浓度的增加, Ag/AC 的银含量随之增加, 而比表面积、总孔容和平均孔径减小. 其中 Ag/ AC_1 的比表面积和总孔容比 AC_{raw} 的大, 可能是因为 AC 在 500 ℃ 煅烧时, 能使 AC 发生再活化, 使 Ag/AC 比表面积和总孔容变大. 通过测量未煅烧前的 Ag/AC 的比表面积, 发现 500 ℃ 煅烧后, 不同的 Ag/AC 的比表面积和总孔容都有不同程度的增加. 银颗粒沉积于载体表面后, 总孔容和平均孔径减小, 可能是一些细小银颗粒分散于孔的孔道内所致. AC 负载银颗粒后比表面积下降, 这可能是由于银对氧有独特的亲和力, 只需很少能量就能克服银与氧的排斥力, 氧原子很容易通过银的晶格, 填充在银的八面体空穴中 [23, 24], 成为银生长的晶核, 并成长为银颗粒负载而堵塞 AC 孔隙, 导致 AC 比表面积降低. 该法制备 Ag/AC 的比表面积的下降率很低, 载银后仍可保持较高的比表面积, 而 $NaBH_4$ 还原法制备的相同载银量的 Ag/AC 的比表面积下降了近 50%.

表 1 AC 及 Ag/AC 的载银量、BET 比表面积、总孔容和平均孔径

Table 1 Results of silver content, S_{BET} , total pore volume and average pore size of AC and Ag/AC

样品	银含量 /%	BET 比表面积 / $m^2 \cdot g^{-1}$	总孔容 / $cm^3 \cdot g^{-1}$	平均孔径 /nm
AC_{raw}		876.205 8	0.452 6	2.066 2
Ag/ AC_1	0.093	904.237 0	0.466 8	2.064 8
Ag/ AC_2	0.38	824.481 9	0.409 2	1.985 3
Ag/ AC_3	0.97	779.536 2	0.398 8	1.965 9
Ag/ AC_4	1.65	655.183 3	0.320 0	1.954 08

图 1 为 AC_{raw} 及 Ag/AC 的氮气吸附-脱附等温线, 从中可知, AC_{raw} 在 $p/p_0 < 0.1$ 时 (p_0 是氮气的饱

和蒸汽压; p 是吸附平衡时的压力), 吸附等温线类似 Henry 吸附等温线, 说明有微孔的存在; 随着压力的增加又由多层吸附逐渐产生毛细凝聚, 在 p/p_0 为 0.45 ~ 0.97 范围内, 有一个典型的滞后环, 表明该 AC 有较小孔径的中孔, 且分布较广; 在较高的相对压力下 (>0.97), 氮气吸附量有阶跃增加, 意味着孔的尺寸较大, 且分布较窄. Ag/AC 的吸附等温线与 AC 类似, 随着载银量的增加, 低压区吸附等温线逐渐减小, 说明部分微孔被银颗粒堵塞. 并且 p/p_0 值向低压移动, 滞后环逐渐变小, 说明存在一些瓶颈结构, 银颗粒把部分中孔堵塞. 当载银量达到 1.65%, 其吸附-脱附等温线中只有一个滞后环, 这是因为随着 CH_3HOOAg 溶液浓度的增加, 银颗粒的团聚程度也随之增加, 在 AC 表面形成粒径较大的颗粒, 将大孔堵塞了.

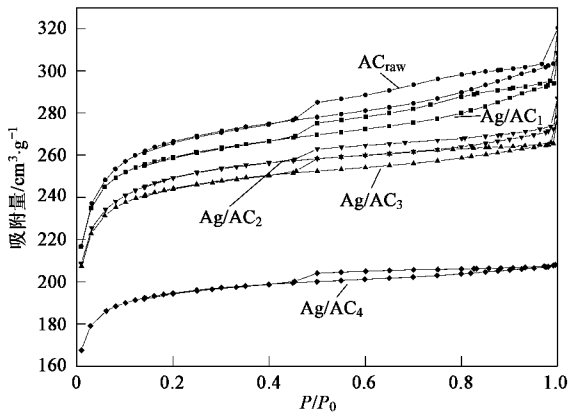


图1 样品的氮气吸附-脱附等温线及 BJH 孔径分布

Fig. 1 N_2 adsorption-desorption isotherms of AC_{raw} and Ag/AC

图2是 AC_{raw} 和 Ag/AC_4 的 BJH 孔径分布. 由图2可以看出 AC_{raw} 的中孔主要分布在 2 ~ 15 nm 范围, 且存在微孔孔道和大孔孔道. 而 Ag/AC_4 中各个尺寸孔径的数量相比 AC_{raw} 都有不同程度的减少, 说明负载的银颗粒对 AC 的空隙都不同程度的堵塞. 这与图1的分析结果相符.

2.2 SEM 分析结果

不同 Ag/AC 的 SEM 如图3所示. 银颗粒主要分布在 AC 表面, 少量分布在大孔孔道中, 其粒径在 300 ~ 500 nm 之间, 粒径大小主要取决于 CH_3COOAg 溶液浓度. 当初始浓度为 1.0 g/L 时, 制备的 Ag/AC_1 表面银粒子数量较少, 粒径在 300 nm 左右, 分布均一; 当浓度增加至 2.0 g/L 时, 制备的 Ag/AC_2 表面银粒子数量随之增加, 且其颗粒的尺寸

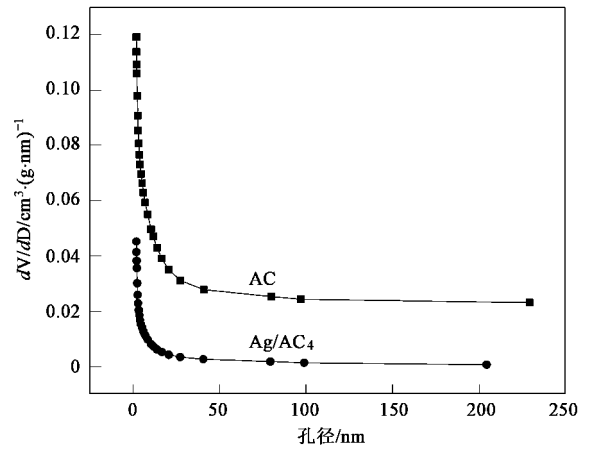


图2 AC 及 Ag/AC_4 的 BJH 孔径分布

Fig. 2 The pore size distribution curves from the adsorption of samples AC_{raw} and Ag/AC_4

由 300 nm 增加到 350 nm, 分布仍比较均一; 当 CH_3COOAg 溶液浓度增至 4.0 g/L 时, Ag/AC_3 中银粒子数量显著增多, 粒径在 350 nm 左右, 且出现一些粒径在 400 nm 的银颗粒, 说明随着浓度的增加, 负载在 AC 表面的银密度增加, 导致团聚的增加; 当浓度为 8.0 g/L 时, 团聚进一步加剧, 颗粒粒径增加至 500 nm, 但分布仍比较均匀.

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. 经载银煅烧后, 该衍射峰的强度增加, 且 (002) 晶面对应峰的衍射角有轻微右移, 衍射角增大, d_{002} 减小, 由此表明经载银煅烧后, 改变了活性炭的石墨微晶结构. 样品 Ag/AC_3 、 Ag/AC_4 的 XRD 谱图中 2θ 值为 38.1° 、 44.2° 、 64.4° 的衍射峰分别对应了 $\text{Ag}(111)$ 、 $\text{Ag}(200)$ 、 $\text{Ag}(220)$ 晶面, 与纯银的标准 XRD 谱图 (JCPDS 卡片 04-0783) 相对应^[25,26], 且随着载银量的增加衍射峰强度增强; 而 Ag/AC_1 、 Ag/AC_2 只有很弱的银衍射峰, 因为银含量比较少, 衍射峰不明显.

2.4 抗菌性能

Ag/AC 的抗菌测试结果如图5所示. 从图5中可以看出, 随着载银量的增加, Ag/AC 表现出由无活性、抑菌到杀菌活性的变化规律, 且载银量越高, 抗菌性能越好. 载银量为 0.093% 的 Ag/AC_1 , 没有抗菌活性, 培养 24 h 后 *E. coli* 浓度增加了一倍, 表明该样品没有抗菌活性. 对于载银量为 0.37% 的 Ag/AC_2 , 抗菌活性不强, 溶液培养 24 h 后 *E. coli* 浓度变化不大, 表明该样品对大肠杆菌只能起到抑制

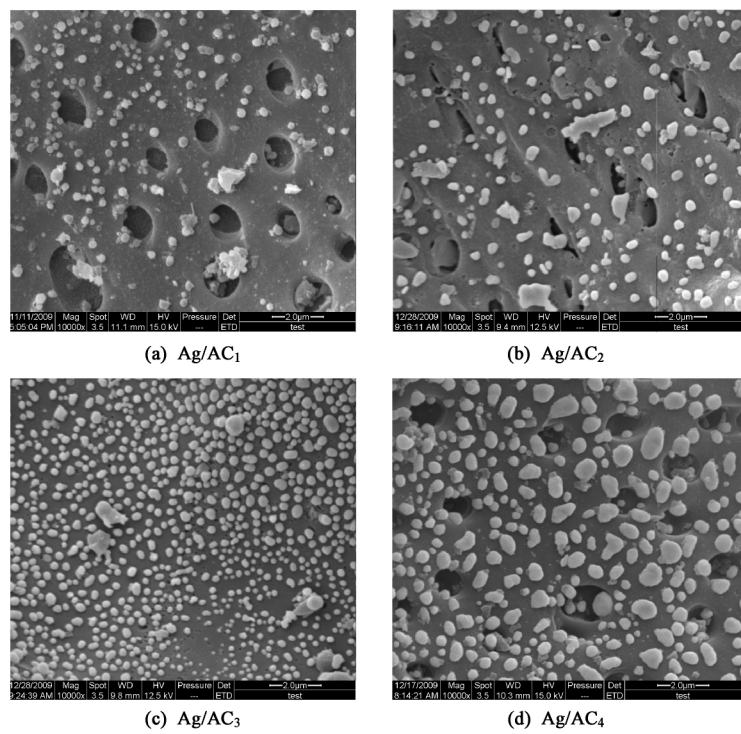


图 3 载银活性炭的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of the prepared Ag/AC

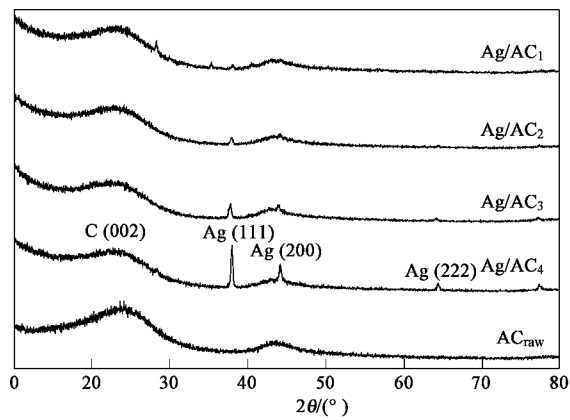


图 4 载银活性炭的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of the prepared Ag/AC

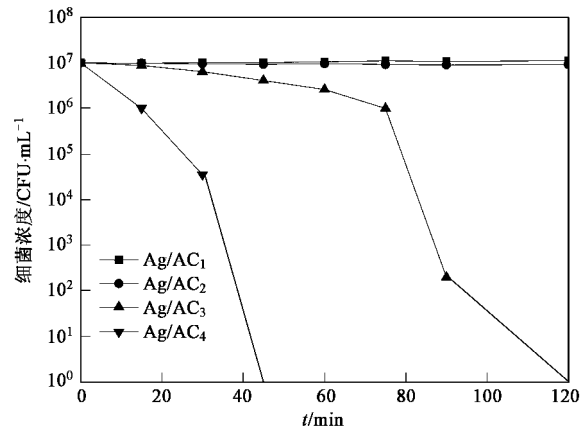


图 5 载银活性炭对大肠杆菌的抗菌性能

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

作用. 对于载银量为 0.97% 的 Ag/AC₃ 样品能在 120 min 内杀灭 10⁷ CFU/mL 浓度的 *E. coli*. 而 Ag/AC₄ 表现出很强的杀菌性能, 在 45 min 内杀灭 10⁷ CFU/mL 浓度的 *E. coli*. 与对照实验相比, 载银量 > 0.97% 的 Ag/AC 的活性与浸渍法制备的相同银担载量的 AC 相当. 该法制备的 Ag/AC 比本课题组以前研究的 NaBH₄ 还原法制备的 Ag/AC 的杀菌活性好, Ag/AC₃ 的杀菌活性与 NaBH₄ 还原法制备的载银量为 2.70% 的 Ag/AC 的杀菌活性相当.

2.5 抗银流失性能

抗银流失性能的测试结果如图 6 所示. 该法制备的 Ag/AC 表现出较高的抗银流失性能, Ag/AC₃ 和 Ag/AC₄ 在振荡 30 d 条件下银流失百分量分别为 37.6% 和 29.9%, 且随着时间的推移, Ag/AC 中的银越不易流失. 浸渍法制备的 Ag/AC (标记为 Ag/AC_{ref}) 在相同条件下银的担载百分量仅为 2.6%, 短时间内几乎已全部流失. 由此证明, 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。

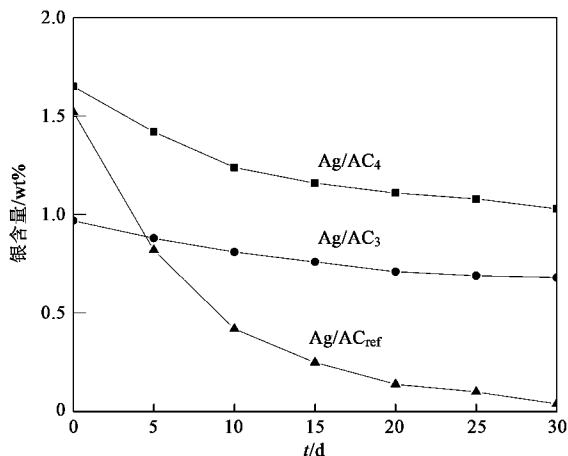


图 6 载银活性炭的银流失与时间的关系

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

3 结论

(1)载银活性炭随着载银量的增加,表现出由无活性、抑菌到杀菌活性的变化规律.载银量为 0.97% 时,该 Ag/AC 在 120 min 内杀灭 10^7 CFU/mL 浓度的 *E. coli*,且其振荡 30 d 后银流失百分量为 37.6%

(2)载银活性炭的载银量、比表面积、总孔容和平均孔径、生成单质银颗粒的粒径及分布取决于 CH_3COOAg 溶液浓度. Ag/AC 经过 500 °C 的煅烧,有利于 AC 的再活化,并使银颗粒更加均匀的分布在 AC 表面。

参考文献:

- [1] Jang J, Ryu S K. Physical property and electrical conductivity of electroless Ag-plated carbon fiber-reinforced paper[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2006, **180**(1-3): 66-73.
- [2] Lee Y S, Basova Y V, Edie D D, *et al.* Preparation and characterization of trilobal activated carbon fibers[J]. Carbon, 2003, **41**(13): 2573-2584.
- [3] Shi B, Meng W J, Evans R D, *et al.* Deposition of highly hydrogenated carbon films by a modified plasma assisted chemical vapor deposition technique[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, **200**(5-6): 1543-1548.
- [4] Urabe Y, Ishikura T, Kaneko K. Development of porosity in carbons from yeast grains by activation with alkali metal carbonates[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, **319**(2): 381-383.
- [5] Park J B. Biomaterials: An Introduction [M]. New York: Plenum Press, 1992. 67.

- [6] Blazewicz M, Blazewicz S, Wajler C. Mechanical and implant behaviour of chemically modified carbon braids [J]. Ceramics International, 1994, **20**(2): 99-103.
- [7] 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.
- [8] Oya A, Wakahara T, Yohsida S, *et al.* Preparation of pitch-based antibacterial activated carbon fiber[J]. Carbon, 1993, **31**(8): 1243-1247.
- [9] 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]. Journal of Inorganic Biochemistry, 2004, **98**(6): 1054-1060.
- [10] Tang H Q, Feng H J, Zheng J H, *et al.* A study on antibacterial properties of Ag^+ -implanted pyrolytic carbon [J]. Surface & Coating Technology, 2007, **201**(9-11): 5633-5636.
- [11] Miyana S, Hiwara A, Yasuda H. Preparation and high bacteriostatic action of the activated carbons possessing ultrafine particles[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2002, **3**(2): 103-109.
- [12] 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.
- [13] 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]. Chemical Communications, 2007, **28**: 2959 - 2961.
- [14] 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.
- [15] Kim B J, Park S J. Antibacterial behavior of transition-metals-decorated activated carbon fibers [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 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]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, **261**(2): 238-243.
- [17] 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.
- [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]. Journal of Ethnopharmacology, 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-可见光光谱法测定载银活性炭中的 Ag^+ 含量 [J]. 煤化工, 2006, **3**: 50-52.
- [22] Chen S X, Zeng H M. Improvement of the reduction capacity of activated carbon fiber[J]. Carbon, 2003, **41**(6): 1265-1271.

-
- [23] Outlaw R A, Wu D, Davidson M R, *et al.* Study of the oxygen transport through Ag (110), Ag (poly), and Ag₂O/Zr [J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 1992, **10** (4): 1497-1502.
- [24] Eberhart M E, Donovan M M, Outlaw R A. Ab initio calculations of oxygen diffusivity in group-IB transition metals [J]. Physical Review B, 1992, **46** (19): 12744-12747.
- [25] Grunwaldt J D, Atamny F, Gobel U, *et al.* Preparation of thin silver films on mica studied by XRD and AFM [J]. Applied Surface Science, 1996, **99** (4): 353-359.
- [26] Liu S W, Huang W P, Chen S G, *et al.* Synthesis of X-ray amorphous silver nanoparticles by the pulse sonoelectrochemical method [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, **283** (1-3): 231-236.