

文章编号:0253-9721(2012)02-0080-05

## 介孔硅载银抗菌剂的结构及其抗菌性能

姚云飞<sup>1</sup>, 朱海霖<sup>1</sup>, 冯新星<sup>2</sup>, 陈建勇<sup>1</sup>

(1. 浙江理工大学 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 浙江 杭州 310018;  
2. 总后勤部军需装备研究所, 北京 100088)

**摘要** 利用介孔氧化硅 SBA-15 的特殊孔道结构, 采用在介孔载体制备过程中掺入银的方法, 一步合成介孔硅载银抗菌剂 Ag/SBA-15。通过 X 射线衍射 (XRD)、透射电镜 (TEM)、电子能谱 (EDS)、原子吸收光谱 (AAS) 和 N<sub>2</sub> 吸附/脱附等表征方法对 Ag/SBA-15 的结构进行研究; 测试了 Ag/SBA-15 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌效果。结果表明: 制备的抗菌剂具有规则有序的介孔孔道结构且银在介孔孔道内分布均匀, 其载银量可达 14.8%, 并具有良好的缓释性能; Ag/SBA-15 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的最小抑菌浓度 (MIC) 均为 40 μg/mL, 具有良好的抗菌效果。

**关键词** 介孔; 银; 抗菌剂; 抗菌性能

中图分类号: O 613.72 文献标志码: A

## Structure and antibacterial performance of silver-supported mesoporous silica antibacterial agent

YAO Yunfei<sup>1</sup>, ZHU Hailin<sup>1</sup>, FENG Xinxing<sup>2</sup>, CHEN Jianyong<sup>1</sup>

(1. The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China;  
2. The Quartermaster Equipment Institute of General Logistics Department of CPLA, Beijing 100088, China)

**Abstract** Owing to special channels of mesoporous silica SBA-15, a novel silver-supported mesoporous silica antibacterial agent (Ag/SBA-15) was synthesized by one-step method with adding Ag into the process of preparing mesoporous carrier. Ag/SBA-15 structure was characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), electron spectroscopy (EDS), atomic absorption spectrometry (AAS) and N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm. And the antibacterial property of Ag/SBA-15 against Bacillus coli and Staphylococcus aureus was also studied. The results showed that the prepared antibacterial agent with the content of Ag accounting to 14.8% still remained an ordered mesoporous structure with Ag evenly dispersing in the mesoporous carrier and possessed good controlled release behavior. Meanwhile, Ag/SBA-15 antibacterial agent was shown to be an effective bactericide against Bacillus coli and Staphylococcus aureus even with the minimal inhibitory concentration (MIC) of 40 μg/mL, indicating that it has good antibacterial effect.

**Key words** mesoporous; silver; antibacterial agent; antibacterial performance

无机抗菌剂具有安全性、耐热性、耐久性、持续性、抗菌谱广等优点, 已成为抗菌剂领域的研究热点, 其在内衣、鞋袜、手术服、老年人及儿童服装等制

品的应用十分引人注目<sup>[1]</sup>。由于银无毒、广谱及良好的抗菌性能, 目前载银抗菌剂在众多无机抗菌剂中占主导地位<sup>[2]</sup>, 如载银沸石无机抗菌剂<sup>[3-4]</sup>, 载银

收稿日期: 2011-04-27 修回日期: 2011-09-06

作者简介: 姚云飞 (1986—), 女, 硕士生。研究方向为纺织功能复合材料、生物材料。陈建勇, 通信作者, E-mail: cjj@zstu.edu.cn。

二氧化钛无机抗菌剂<sup>[5-7]</sup>,载银氧化锌无机抗菌剂<sup>[8]</sup>和载银二氧化硅无机抗菌剂<sup>[9-10]</sup>等;其中以沸石、二氧化钛、氧化锌为载体时,存在介孔小,银离子无法与载体形成紧密的结合,且价格昂贵等缺点,在一定程度上限制了它们的广泛使用。

介孔氧化硅具有有序的孔道结构且孔径分布均一、可控,高的比表面积与孔容,化学稳定性好,而且合成该种介孔材料的模板简单易得,有效降低了制造成本,因而在金属离子改性、催化与吸附、介孔薄膜材料、纳米材料装载等方面有广泛的应用<sup>[11]</sup>。基于银和介孔氧化硅的这些优点,目前介孔硅载银材料是抗菌剂领域的研究热点。载银介孔氧化硅主要通过离子交换法、物理吸附法、沉淀法制备<sup>[2]</sup>。银建中等<sup>[12]</sup>用超临界流体沉积法以无机盐为前驱物制备了Ag/SBA-15纳米复合材料;田冬等<sup>[13]</sup>用原位还原法制备了SBA-15介孔分子筛负载纳米银颗粒。以上方法合成的材料均有良好的介孔孔道,但操作复杂,无法在工业上广泛应用。TU Caihua等<sup>[14]</sup>通过后修饰法将SBA-15表面改性后载入银离子,该法银负载量低,无法达到很好的抗菌效果。

为了克服以上缺点,本文采用在介孔载体制备过程中掺入银的方法,一步法合成介孔硅载银抗菌剂Ag/SBA-15,并采用XRD、EDS、TEM、N<sub>2</sub>吸附/脱附、原子吸收等测试方法对Ag/SBA-15的结构、缓释性和抗菌性进行研究。该方法操作简单,且制备出的抗菌剂载银量高,抗菌性能优异。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

三嵌段共聚物(P123),硝酸(HNO<sub>3</sub>),硝酸银(AgNO<sub>3</sub>),正硅酸乙酯(TEOS)等,均为分析纯。氯化钠(NaCl),磷酸氢二钠(Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O),磷酸二氢钾(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>),无水乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)等,均为分析纯。牛肉浸膏,蛋白胨,营养琼脂。

### 1.2 抗菌剂的制备

取适量P123溶解在HNO<sub>3</sub>(15 mL)和H<sub>2</sub>O(136.5 mL)的混合溶液中于35℃搅拌至澄清,加入1.00 g AgNO<sub>3</sub>避光继续搅拌4~5 h,再逐滴加入9.15 mL TEOS,搅拌均匀后将温度升至60℃继续搅拌2~3 d,将反应物清洗、过滤、干燥,最后在600℃条件下煅烧去除模板剂,即得抗菌剂粉体Ag/SBA-15。

### 1.3 抗菌剂的表征和性能测试

采用Rigaku D/Max 2550V型X射线衍射仪对

材料进行小角物相分析;采用Thermo Electron ARL-X'TRA型X射线衍射仪对材料进行广角物相分析;采用Philip CM200型透射电镜观察材料介孔结构;采用Micromeritics Tristar 3000型比表面仪对介孔性质进行分析;采用SOLAAR M6型原子吸收光谱仪测定抗菌剂载银量及缓释性能。

### 1.4 抗菌性能测试

选用大肠杆菌和金色葡萄球菌进行抗菌性能测试,参照GB/T 20944.1—2007《纺织品抗菌性能的评价》及消毒技术规范,采用振荡法测其最小抑菌浓度(MIC)。实验用药品以及玻璃仪器经高压釜121℃灭菌15 min。取1~2个菌种加入到肉汤培养液中于37℃恒温培养18 h,将该细菌培养液稀释后分别加入到装有100 mL磷酸盐缓冲液(PBS)和不同质量抗菌剂粉体的锥形瓶中,得到不同浓度的样品培养液。样品培养液于37℃恒温振荡24 h后取出涂板,将培养皿继续于37℃恒温培养24 h后取出计数,若从某个浓度开始培养皿上没有菌落生成,该浓度即为最小抑菌浓度(MIC)。

## 2 结果和讨论

### 2.1 X射线衍射(XRD)分析

图1为SBA-15和Ag/SBA-15的小角X射线衍射(SAXRD)图谱。从曲线a可以看出,2θ=1°左右出现1个较强的主衍射峰,对应(100)面;同时在2θ=1.5°附近可以看到2个比较弱的衍射峰,对应(110)面和(200)面<sup>[15]</sup>,说明该材料具有六方有序的介孔结构。曲线b为采用一步法合成的Ag/SBA-15的SAXRD图,在2θ=1°左右有1个强的衍射峰,在2θ=1.5°左右有2个弱的衍射峰,这与SBA-15相似,表明一步法合成的抗菌剂仍能保持良好的六方有序介孔结构。

图2为SBA-15和Ag/SBA-15的WAXRD图谱。图中曲线a呈现的是SBA-15的非晶态弥散峰。曲线b除2θ约为23°时有1个无定形SiO<sub>2</sub>的非晶态弥散峰外,38.2°、44.2°、64.4°、77.1°左右有4个尖锐的衍射峰,分别对应于金属Ag的(111)、(200)、(220)、(311)晶面,与文献[13]报道一致,表明Ag已经成功负载到介孔硅材料中,并以单质形式存在。

### 2.2 透射电镜和能量散射谱分析

图3为SBA-15和Ag/SBA-15的透射电镜图。从图3(a)可以看到SBA-15具有明显的孔道,其排

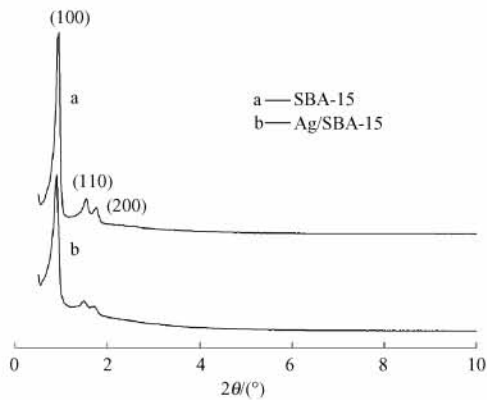


图 1 SBA-15 和 Ag/SBA-15 的小角 X 射线衍射图谱  
Fig. 1 Small-angle powder XRD patterns of SBA-15 and Ag/SBA-15

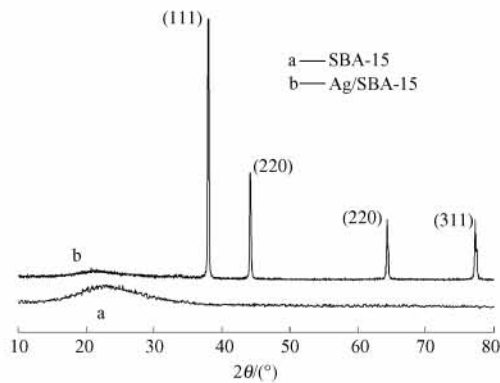


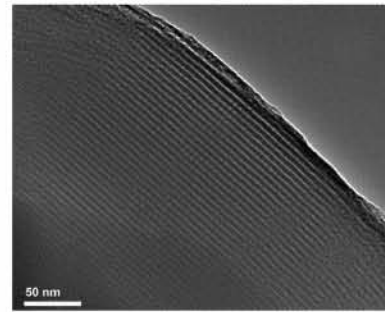
图 2 SBA-15 和 Ag/SBA-15 广角 XRD 图谱  
Fig. 2 Wide-angle powder XRD patterns of SBA-15 and Ag/SBA-15

列高度有序,且具有比较规整的六方介孔结构,这与小角 XRD 的表征结果一致。从 Ag/SBA-15 透射电镜图可以观察到,Ag 单质均匀分散在介孔孔道中,其平均直径为 5 ~ 8 nm,同时仍能保持有序的介孔结构。

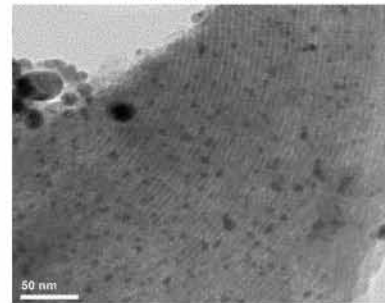
同时采用 EDS 对样品进行了表征,结果如图 4 所示。可以看到,除 Si、O 元素外,还出现了大量的 Ag 元素含量峰,说明银已经负载到介孔硅材料中。

### 2.3 N<sub>2</sub> 吸附/脱附分析

图 5 为 SBA-15 和 Ag/SBA-15 的 N<sub>2</sub> 吸附/脱附曲线。可以看出,二者的物理吸附等温线都是 IV 型。等温线由 3 个显著不同的吸附过程构成:1) 单分子层和多分子层吸附过程 ( $p/p_0 = 0 \sim 0.55$ ); 2) 毛细管凝聚过程 ( $p/p_0 = 0.55 \sim 0.8$ ); 3) 外表面多层吸附过程 ( $p/p_0 = 0.8 \sim 1.0$ ), 是典型的介孔固体吸附<sup>[16]</sup>。从吸附和脱附等温线可以计算得出 SBA-15 的比表面积为 405 m<sup>2</sup>/g, 孔体积为 0.51 cm<sup>3</sup>/g, 而



(a) SBA-15



(b) Ag/SBA-15

图 3 SBA-15 和 Ag/SBA-15 的透射电镜照片  
Fig. 3 TEM images of SBA-15 and Ag/SBA-15

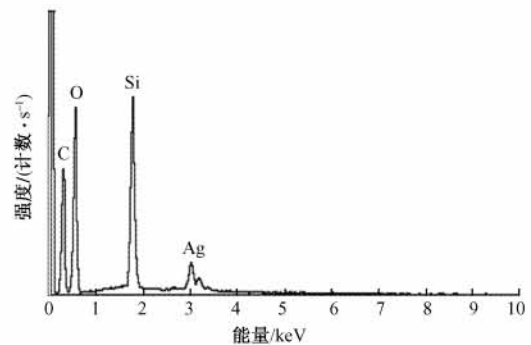
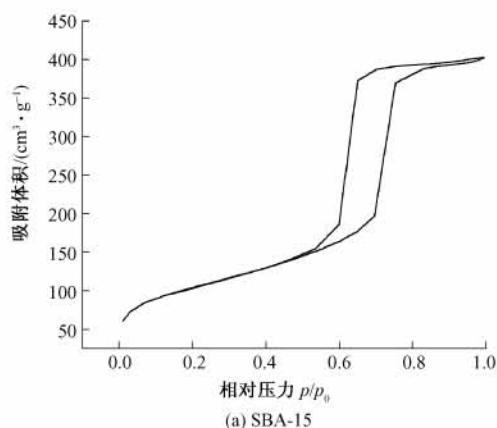


图 4 Ag/SBA-15 能谱分析图  
Fig. 4 EDS spectrum of Ag/SBA-15

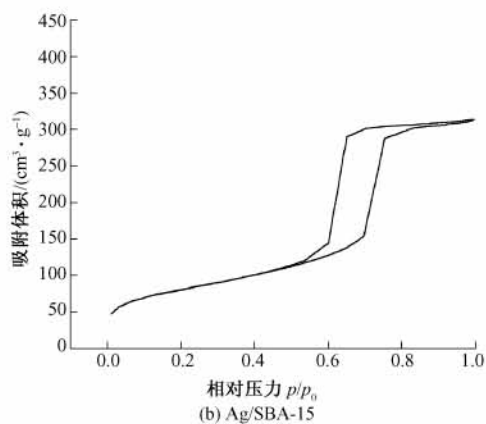
Ag/SBA-15 的比表面积为 309 m<sup>2</sup>/g, 孔体积为 0.42 cm<sup>3</sup>/g, 说明在制备过程中, 由于 Ag 负载到介孔孔道内导致介孔硅材料的比表面积和孔体积有所下降, 但 Ag/SBA-15 仍能保持介孔材料的吸附特性。

### 2.4 载银量及 Ag<sup>+</sup> 缓释性能分析

上述分析测试结果表明银已经成功负载到介孔硅材料中。采用硝酸和氢氟酸对样品进行消解并用原子吸收光谱对消解后的样品进行载银量的测定。结果表明通过一步法合成的 Ag/SBA-15 的载银量为 14.8%。另外, 对抗菌剂中 Ag<sup>+</sup> 缓释性能进行了分析, 图 6 为 Ag/SBA-15 在去离子水中释放 Ag<sup>+</sup> 的缓释曲线。可以看出, 释放过程分为 2 个阶段, 初期



(a) SBA-15



(b) Ag/SBA-15

图5 SBA-15和Ag/SBA-15的N<sub>2</sub>吸附/脱附曲线

Fig. 5 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of SBA-15 and Ag/SBA-15

的短暂快速释放阶段和中后期的长期缓慢释放阶段,这是具有介孔孔道结构的材料释放装载物的典型行为。浸泡10 d内释放Ag<sup>+</sup>速度较快,10 d后释放速度开始减慢,100 d后累计释放总量达到载银量的30.28%。从Ag/SBA-15的Ag<sup>+</sup>缓释曲线可以看出,Ag<sup>+</sup>可以从抗菌材料中缓慢持续释放。

## 2.5 抗菌性能分析

最小抑菌浓度(MIC)是指能够抑制培养基内细菌生长所需药剂的最低浓度,反映的是抗菌材料在体外的抗菌活性或抗菌潜能<sup>[17]</sup>。表1示出不同浓度的Ag/SBA-15作用下大肠杆菌和金色葡萄球菌的成活情况,实验结果显示,Ag/SBA-15对大肠杆菌和金色葡萄球菌的MIC均为40 μg/mL。与同类产品相比具有较高的抗菌性能<sup>[17-18]</sup>,这与抗菌剂本身的结构有重要关系:Ag/SBA-15有大的比表面积,良好的分散性,这增加了抗菌剂与细菌接触的概率;Ag/SBA-15具有六方有序的介孔孔道结构,Ag<sup>+</sup>能顺利从孔道中游离出来,从而使其具有良好的抗菌性能。

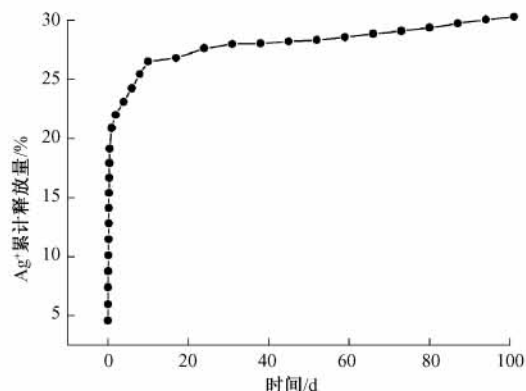


图6 Ag/SBA-15在水中的释放行为

Fig. 6 Cumulative Ag<sup>+</sup> release from Ag/SBA-15 in distilled water

表1 Ag/SBA-15的抗菌性能

Tab. 1 Antibacterial performance of Ag/SBA-15

Ag/SBA-15/ (μg·mL <sup>-1</sup> )	抗菌性能	
	大肠杆菌	金色葡萄球菌
0	+	+
20	+	+
40	—	—
80	—	—
120	—	—

注: +代表有细菌生长;—代表无细菌生长。

## 3 结论

本文通过一步法合成的介孔硅载银抗菌剂Ag/SBA-15仍能保持与介孔分子筛相似的六方有序的介孔结构,且银能在介孔孔道中均匀分布;缓释实验表明,Ag<sup>+</sup>可以从抗菌材料中缓慢持续释放,延长了抗菌效果的持久性;抗菌实验结果表明,Ag/SBA-15对大肠杆菌和金色葡萄球菌均有良好的抑菌杀菌效果,最小抑菌浓度(MIC)均为40 μg/mL。FZXB

### 参考文献:

- [1] 孙剑,乔学亮,陈建国. 无机抗菌剂的研究进展[J]. 材料导报,2007,21(7):344-348.  
SUN Jian, QIAO Xueliang, CHEN Jianguo. Advancement in research on inorganic antibacterial materials [J]. Materials Review, 2007, 21(7): 344-348.
- [2] 陈娜丽,冯辉霞,王毅,等. 纳米载银无机抗菌剂的研究进展[J]. 应用化工,2009,38(5):717-720.  
CHEN Nali, FENG Huixia, WANG Yi, et al. Advances of nano-inorganic antibacterial agents loaded silver [J]. Applied Chemical Industry, 2009, 38(5): 717-720.
- [3] 王洪水,乔学亮,王小健,等. 载银沸石抗菌剂的制备

- 及其抗菌性能[J]. 材料科学与工程学报, 2006, 24(1):40-44.
- WANG Hongshui, QIAO Xueliang, WANG Xiaojian, et al. Preparation of Ag loaded zeolite antimicrobial and antibacterial property [J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2006, 24(1):40-44.
- [4] 侯文生, 魏丽乔, 戴晋明, 等. 载银 4A 沸石抗菌剂的制备及其抗菌性能的研究[J]. 无机材料学报, 2005, 20(4):907-913.
- HOU Wensheng, WEI Liqiao, DAI Jinming, et al. Preparation and antibacterial performance of zeolite loaded silver antibacterial agent [J]. Journal of Inorganic Materials, 2005, 20(4):907-913.
- [5] YU Jianguo, XIONG Jianfeng, CHENG Bei, et al. Fabrication and characterization of Ag-TiO<sub>2</sub> multiphase nanocomposite thin films with enhanced photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B, 2005, 60:211-221.
- [6] 周新文, 李东亮, 郑红霞, 等. 化学还原法制备 Ag-TiO<sub>2</sub> 光催化抗菌材料的研究[J]. 无机盐工业, 2005, 37(5):31-33.
- ZHOU Xinwen, LI Dongliang, ZHENG Hongxia, et al. Study on the preparation of Ag-TiO<sub>2</sub> photocatalytic antibacterial material by chemical reduction method[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2005, 37(5):31-33.
- [7] 陶振华, 张海丽, 韩德新, 等. 载银纳米 TiO<sub>2</sub> 抗菌剂的制备及抗菌性能研究[J]. 功能材料, 2007, 38:3433-3436.
- TAO Zhenhua, ZHANG HaiLi, HAN Dexin, et al. Preparation and antibacterial activity study of Ag-embedded nano-titania material [J]. Journal of Functional Materials, 2007, 38:3433-3436.
- [8] 庾度. 载银氧化锌复合纳米粒子的制备与表征[J]. 包装学报, 2010, 2(2):14-17.
- TUO Du. Silver loaded zinc oxide nanocomposites fabrication and characterization[J]. Packaging Journal, 2010, 2(2):14-17.
- [9] 汪海晴. 二氧化硅载银抗菌剂制备的研究[J]. 化学工程与装备, 2009(8):43-47.
- WANG Haiqing. A study on the formulation of silver-carrying silicon dioxide antibacterial agents [J]. Chemical Engineering & Equipment, 2009(8):43-47.
- [10] 侯文生, 魏丽乔, 戴晋明, 等. 载银纳米二氧化硅抗菌剂的制备及应用[J]. 合成纤维工业, 2004, 27(3):4-6.
- HOU Wensheng, WEI Liqiao, DAI Jiming, et al. Preparation and application of nano-silicon dioxide antibacterial agent carrying silver and zinc[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2004, 27(3):4-6.
- [11] 王连洲, 施剑林, 禹剑, 等. 介孔氧化硅材料的研究进展[J]. 无机材料学报, 1999, 14(3):333-342.
- WANG Lianzhou, SHI Jianlin, YU Jian, et al. Recent progress of mesoporous silica materials [J]. Journal of Inorganic Materials, 2004, 27(3):4-6.
- [12] 银建中, 张传杰, 徐琴琴, 等. Ag/SBA-15 纳米复合材料的超临界流体沉积法制备、性能表征和催化特征[J]. 无机材料学报, 2009, 24(1):129-132.
- YIN Jianzhong, ZHANG Chuanjie, XU Qinqin, et al. Preparation, characterization and catalysis properties of Ag/SBA-15 nanocomposite by supercritical fluid deposition [J]. Journal of Inorganic Materials, 2009, 24(1):129-132.
- [13] 田冬, 雍国平, 刘少民. 原位还原法制备 SBA-15 介孔分子筛负载纳米银颗粒[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(12):2367-2370.
- TIAN Dong, YONG Guoping, LIU Shaomin. In situ formation of silver nanoparticles hosted in mesoporous SBA-15 [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2009, 30(12):2367-2370.
- [14] TU Caihua, WANG Aiqin, ZHENG Mingyuan, et al. A novel active catalyst Ag/SBA-15 for CO oxidation [J]. Journal of Catalysis, 2005, 26(8):631-633.
- [15] 郑修成, 袁程远, 赵文平, 等. 介孔分子筛 SBA-15 的合成与表征 [J]. 郑州大学学报: 理学版, 2008, 40(1):101-106.
- ZHENG Xiucheng, YUAN Chengyuan, ZHAO Wenping, et al. Synthesis and characterization of mesoporous molecular sieves SBA-15 [J]. Journal of Zhengzhou Universities; Nat Sci Ed, 2008, 40(1):101-106.
- [16] 徐如人, 庞文琴, 于吉红, 等. 分子筛与多孔材料化学 [M]. 北京: 北京科学出版社, 2004:145-155.
- XU Ruren, PANG Wenqin, YU Jihong, et al. Chemistry-Zeolites and Porous Materials [M]. Beijing: Beijing Science Press, 2004:145-155.
- [17] 王彦, 陈绚丽, 文利雄, 等. 介孔二氧化硅包覆银纳米颗粒的制备及抗菌性能[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2010, 3(4):57-61.
- WANG Yan, CHEN Xuanli, WEN Lixiong, et al. Preparation and antibacterial performance of silver nanoparticles encaged in mesoporous silica [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science Edition, 2010, 3(4):57-61.
- [18] 蔡晓慧, 朱广山, 高波, 等. Ag/SBA-15 复合材料的制备及其抗菌性质 [J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(11):2042-2044.
- CAI Xiaohui, ZHU Guangshan, GAO Bo, et al. Preparation of Ag/SBA-15 nanocomposite and its bactericidal activity [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2006, 27(11):2042-2044.