

文章编号: 1000-324X(2003)02-0485-05

## 载银氟磷灰石抗菌剂的制备和耐高温性能研究

叶 彬<sup>1</sup>, 崔 凯<sup>1</sup>, 冯庆玲<sup>1</sup>, 陈国强<sup>2</sup>, 崔福斋<sup>1</sup>

(1. 清华大学材料科学与工程系; 2. 清华大学生物科学与技术系, 北京 100084)

**摘 要:** 以共沉淀法制备无定形纳米载银氟磷灰石粉体, 将其在 1000°C 下进行 3h 的热处理后, 得到载银氟磷灰石抗菌剂. 通过 TEM、XRD、AAS、SEM 等分析测试手段对该抗菌剂进行了表征, 摇瓶法抗菌实验证明该抗菌剂在经 1350°C 高温后仍具有 100% 的抗菌效果.

**关 键 词:** 抗菌剂; 银; 氟磷灰石; 耐高温

**中图分类号:** TQ 174 **文献标识码:** A

### 1 引言

目前在抗菌制品应用领域, 无机载银抗菌剂以其广谱高效抗菌能力、耐热性好、化学稳定性好、安全性高和抗菌药效持久等优点, 被认为是目前抗菌剂的主要发展方向<sup>[1,2]</sup>.

然而, 无机载银抗菌剂在应用中却存在着两个主要的性能问题<sup>[3]</sup>:

1. 耐高温性能: 目前大多数抗菌剂不能经受 1200°C 以上的高温, 但在陶瓷制品中的应用要求抗菌剂能够经受 1200°C 以上的高温.

2. 抗变色性能: 载体中的  $\text{Ag}^+$  在光照等条件下转化成银单质或者  $\text{Ag}_2\text{O}$ , 导致抗菌材料发生变色现象.

这两个性能相互联系, 它们都反应了银离子与载体的结合能力不强. 当增强银离子与载体的结合能力后, 抗菌剂的耐高温性能就会得以提高, 抗变色性能也会随之改善.

目前, 国际上已有的商用无机载银抗菌剂中, 载银羟基磷灰石抗菌剂以其突出的耐高温性能 (1200°C) 和抗变色性能引人注目<sup>[4]</sup>, 这与作为羟基磷灰石具有较高的稳定性和离子置换性能是密不可分的. 氟磷灰石具有与羟基磷灰石相同的结构, 但其高温稳定性更佳, 如果应用在抗菌剂中, 可望进一步提高其耐高温性能.

在本研究中, 选用氟磷灰石作为载体材料, 并且改善载银工艺, 以无定形纳米载银氟磷灰石粉体作为前驱体, 经过高温热处理工艺, 最终成功制得了经 1350°C 高温后仍然具有 100% 的抗菌效果的载银氟磷灰石抗菌剂.

### 2 实验

#### 2.1 抗菌剂制备

##### 2.1.1 前驱体制备

收稿日期: 2002-02-04, 收到修改稿日期: 2002-03-15

作者简介: 叶 彬 (1975-), 男, 硕士研究生. 通讯联系人: 冯庆玲. E-mail: biomater@mail.tsinghua.edu.cn

取相应摩尔比的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  和  $\text{NaF}$  溶于醇-水溶液中, 为溶液 A. 再将  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{AgNO}_3$  的混合水溶液 B 直接加入到在高速搅拌状态下的溶液 A 中进行反应, 得到半透明状沉淀. 通过高速离心得到沉淀, 反复醇洗后进行冷冻干燥, 所得样品称为粉体 A.

反应中的化学方程式为:



其中  $0 < x < 0.55^{[5]}$

### 2.1.2 热处理

将粉体 A 在  $1000^\circ\text{C}$  下进行 3h 的热处理, 得到最终抗菌剂样品, 称为粉体 B. 为测试作为抗菌剂的粉体 B 的耐高温性能, 将其在  $1350^\circ\text{C}$  下热处理 3h, 所得样品为粉体 C.

## 2.2 结构与成分分析

用 200CX 型透射电镜观察粉体 A 的形貌并做电子衍射; 用 JEM-2010F 型场发射扫描电镜观察粉体 B 的形貌; 用 Rigaku D/max-RB 型 X 射线衍射仪测定粉体 A、粉体 B 和粉体 C 的物相; 用 AAS VARIO6 型原子吸收光谱测定 Ca、Ag 元素含量.

## 2.3 抗菌性能测试

测试样品为粉体 C, 以纯氟磷灰石作为对比样品. 由于测试样品为粉末状, 因此采用摇瓶法进行抗菌测试<sup>[6]</sup>. 测试所用菌种为大肠杆菌 (8099) 和金黄色葡萄球菌 (ATTC 6538).

具体实验方法如下:

1. 取两个 10mL 的试管, 分别称取测试样品和对比样品各 10mg 放入试管中.
2. 取 1mL 含细菌数约为  $10^5$  个/mL 的磷酸盐缓冲液分别加入上述试管中.
3. 将上述试管放入  $37^\circ\text{C}$ , 200r/min 的摇床中摇动 24h.
4. 从上述试管中吸取 0.1mL 溶液涂布平板 (约含 20mL 肉汤蛋白胨固体培养基).
5. 将平板放入  $37^\circ\text{C}$  恒温箱中培养 24h.
6. 计数平板上的菌落数目.

## 3 结果和讨论

### 3.1 TEM 结果

粉体 A 为白色粉末, 但在空气中放置一周后就会逐渐由白色粉末变为棕黄色, 变色现象说明此时  $\text{Ag}^+$  并未与氟磷灰石载体形成稳定的结合, 所以必须通过热处理工艺改善粉体 A 的载银性能.

图 1 是粉体 A 的 TEM 照片. 由图 1 中可以看出粉体 A 的颗粒呈针状, 长 300nm, 宽 30nm, 每一个针形颗粒都是无定形态的, 它们由很多细小的颗粒组成. 从电子衍射图中也可以看出, 其电子衍射环很不明显, 是非晶状态.

由于粉体 A 为纳米颗粒, 具有大量表面不饱和键, 因此它具有极强的吸附效应, 可以吸附大量的  $\text{Ag}^+$ . 同时, 粉体 A 为无定形非晶状态, 为高能状态, 因此, 在后继的热处理过程中, 它也具有较高的反应活性, 可以使  $\text{Ag}^+$  很好的进入到氟磷灰石的晶格中并且稳定存在.

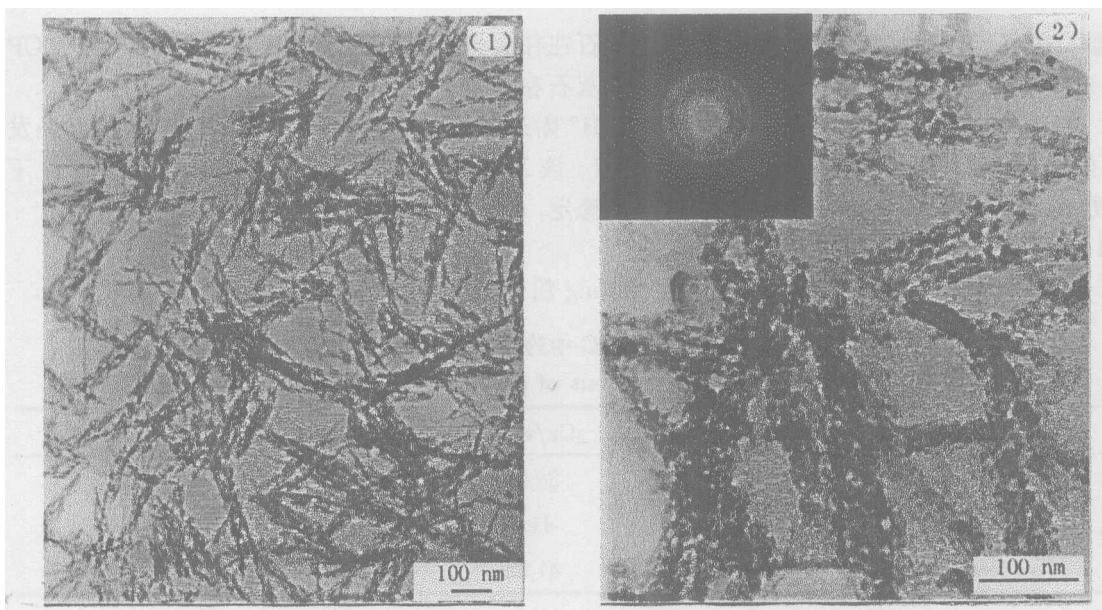


图 1 粉体 A 的 TEM 照片

Fig. 1 TEM photographs of powder A

### 3.2 SEM 结果

图 2 是粉体 B 的 SEM 照片. 由图中可以看出, 经过热处理后, 载银氟磷灰石颗粒长大, 颗粒直径大约为 100~500nm. 从宏观上看, 粉体 B 为白色粉末, 经过长时间放置, 没有变色现象发生.

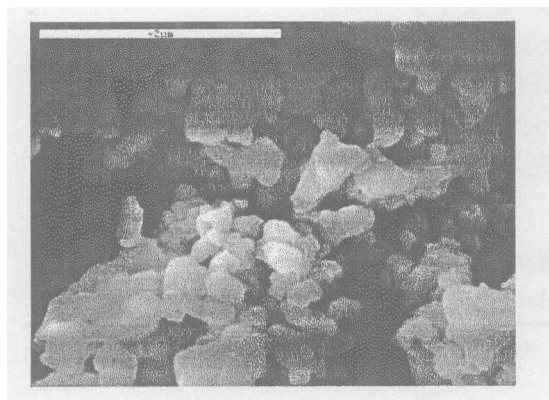


图 2 粉体 B 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photograph of powder B

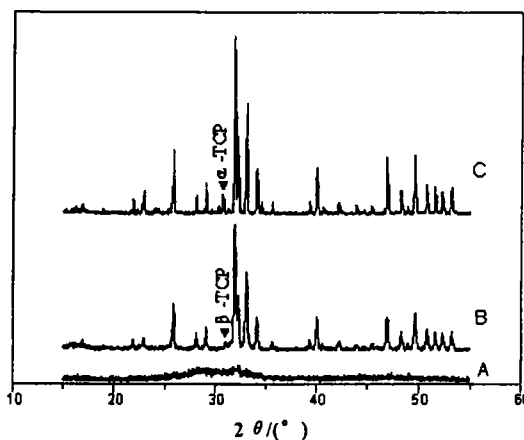


图 3 粉体 A、B、C 的 X 射线衍射图

Fig. 3 XRD patterns of powder A, B and C

### 3.3 XRD 结果

图 3 是粉体 A、B、C 的 X 射线衍射图. 粉体 A 的 X 射线衍射谱基本上看不出明显的峰形, 为非晶状态.

粉体 B 显示了标准的氟磷灰石 X 射线衍射谱, 说明抗菌剂粉体 B 为氟磷灰石相. 但在 31° 附近可以看出有一个很不明显的  $\beta$ -TCP 的小峰, 说明氟磷灰石载体发生了非常轻微的

分解. 在高温且缺水气的环境下, 羟基磷灰石往往会转变成  $\beta$ -TCP 和  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ , 其中  $\beta$ -TCP 于  $1180^\circ\text{C}$  后又会再转换成  $\alpha$ -TCP<sup>[7,8]</sup>, 氟磷灰石在高温作用下也发生同样的变化.

粉体 C 的 X 射线衍射谱中可以看到,  $31^\circ$  附近有比较明显的  $\alpha$ -TCP 峰, 粉体 C 已经发生了部分分解, 但绝大部分仍是氟磷灰石相. 该 X 射线衍射图可以说明, 在经过  $1350^\circ\text{C}$  下热处理 3h 后, 载银氟磷灰石的结构仍然很稳定, 只发生了少许分解.

### 3.4 原子吸收光谱结果

表 1 是通过用原子吸收光谱测定的 200mg 粉体 A、B、C 中的 Ca、Ag 元素含量.

表 1 粉体 A、B、C 中的 Ag 和 Ca 元素含量  
Table 1 Ag, Ca content of powder A, B and C

Sample	Ag/wt%	Ca/wt%	Ag(mol)/(Ca+Ag)(mol)
Powder A	8.46	36.86	0.078
Powder B	3.41	41.9	0.029
Powder C	0.779	41.92	0.0069

由表 1 可以看到, 粉体 A 的  $\text{Ag}/(\text{Ca}+\text{Ag})$  为 0.078. 在载银氟磷灰石中, 可以用  $\text{Ag}/(\text{Ca}+\text{Ag})$  来衡量  $\text{Ag}^+$  对  $\text{Ca}^{2+}$  的置换量. 根据文献 [5], 在载银羟基磷灰石  $\text{Ag}_x\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}$  中,  $\text{Ag}/(\text{Ca}+\text{Ag}) \leq 0.055$ , 当置换量  $> 0.055$  时, 载银羟基磷灰石则无法稳定存在. 由于载银羟基磷灰石的结构与氟磷灰石非常相似, 它们的最大银置换量应该相差不大. 然而, 在粉体 A 中,  $\text{Ag}/(\text{Ca}+\text{Ag})$  为 0.078, 大大超过载银羟基磷灰石中最大银置换量 0.055. 因此, 该定量分析的结果从一个侧面说明, 粉体 A 中的大量  $\text{Ag}^+$  并非与  $\text{Ca}^{2+}$  发生置换, 而是由于纳米颗粒的超强吸附作用, 被吸附在粉体 A 的表面. 由于  $\text{Ag}^+$  并未进入氟磷灰石的晶格位置, 从而说明了为什么粉体 A 中的  $\text{Ag}^+$  并不稳定, 会发生变色现象.

对于粉体 B, 作为抗菌剂, 银重量百分含量为 3.41%, 该含量已经相当高.

同时, 在表 1 中可以看到, 经过  $1350^\circ\text{C}$  下热处理 3h 后, 载银氟磷灰石抗菌剂中的银含量从 3.41% 下降到 0.779%. 虽然 Ag 的含量会发生大量减少, 但残留量仍然非常可观.  $\text{Ag}^+$  是抗菌的有效成分, 因此, 从该结果可以预期载银氟磷灰石抗菌剂在高温处理后仍然具有较强的抗菌性能.

表 2 粉体 C 的抗菌测试结果  
Table 2 Result of antibacterial test of powder C

Bacteria	Number of colonies (Comparison)	Number of colonies (Sample)	Antibacterial rate
Escherichia coli	319	0	100%
Staphylococcus aureus	258	0	100%

$$\text{Antibacterial rate} = (\text{A}-\text{B})/\text{A} \times 100\%$$

A: Number of colonies (Comparison); B: Number of colonies (Sample)

在高温热处理后, Ag 的含量会发生大量减少, 这是由于载银氟磷灰石抗菌剂作为一个固溶体, 其结构并不稳定.  $\text{Ag}^+$  通过置换  $\text{Ca}^{2+}$  而占据其晶格位置, 但  $\text{Ag}^+$  与  $\text{Ca}^{2+}$  本身电荷大小不一致, 而且离子半径相差太大 ( $\text{Ag}^+$  半径为 0.126nm,  $\text{Ca}^{2+}$  半径为 0.099nm<sup>[9]</sup>), 随着  $\text{Ag}^+$  的含量越多, 其结构越不稳定. 在常温下,  $\text{Ag}^+$  对  $\text{Ca}^{2+}$  的最大置换量为 5.5%, 氟磷

灰石载体中最大银含量为 5.93%。当温度升高时, 载银氟磷灰石的稳定性不可避免地受到破坏,  $\text{Ag}^+$  会从氟磷灰石载体中散逸掉,  $\text{Ag}^+$  的含量会逐渐减少。

### 3.5 抗菌测试结果

表 2 是粉体 C 的抗菌实验结果。结果表明, 粉体 C 对于大肠杆菌和金黄色葡萄球菌都具有 100% 的抗菌效果。由此可以表明, 该抗菌剂在经过  $1350^\circ\text{C}$  下热处理 3h 后, 仍然具有 100% 的抗菌效果。

## 4 结论

以共沉淀法制备出无定形纳米载银氟磷灰石粉体, 将其在  $1000^\circ\text{C}$  下进行 3h 的热处理后, 得到载银氟磷灰石抗菌剂。该抗菌剂为白色粉末, 颗粒直径为  $100\sim 500\text{nm}$ , 含银量为 3.41wt%。并且从三个方面: 抗菌实验的结果,  $\text{Ag}$  含量在高温作用后的变化, 以及作为载体的氟磷灰石相的稳定性, 证明了该抗菌剂在经受  $1350^\circ\text{C}$  高温后仍然具有 100% 的抗菌效果。

## 参考文献

- [1] 鹿长荣, 段 雪. 家用电器科技, 2000, 7: 29-32.
- [2] 戎红仁, 等. 化学世界, 2000, 7: 339-342.
- [3] 胡发社, 等. 矿产综合利用, 2000, 4: 28-32.
- [4] 张文钰, 等. 化工新型材料, 2000, 6: 25-27.
- [5] Badrour L, et al. *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 1998, 23: 61-64.
- [6] Kim T N, et al. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 1998, 9: 129-134.
- [7] Negas T, Roth R S. *Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and chemistry*, 1968, 72A (6): 783-785.
- [8] Newesely H, Osborn J F. *Mechanical Properties of Biomaterials, 1st Edition*, John Wiley & Sons Ltd., 1980. 465-465.
- [9] Ahrens L H. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1952, 2: 155-169.

## Synthesis and High Temperature Resistance Properties of Silver Loaded Fluorapatite Antibacterial

YE Bin<sup>1</sup>, CUI Kai<sup>1</sup>, FENG Qing-Ling<sup>1</sup>, CHEN Guo-Qiang<sup>2</sup>, CUI Fu-Zhai<sup>1</sup>

(1. Department of Materials Science and Engineering; 2. Department of Biological Sciences and Biotechnology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Amorphous silver loaded fluorapatite powders with nano-sizes were prepared by the coprecipitation method. The silver loaded fluorapatite antibacterial was obtained after calcining the powders at  $1000^\circ\text{C}$  for 3h. The antibacterial was characterized by TEM, XRD, AAS, SEM and antibacterial test. The results show that the antibacterial still has full antibacterial effect after calcining at  $1350^\circ\text{C}$  for 3h.

**Key words** antibacterial; silver; fluorapatite; high temperature resistance