北京林业大学学报
JOURNAL OF BEIJING FORESTRY UNIVERSITY

纳米银/介孔氧化硅复合材料的制备及其抗菌性能

金晶 杨国超 张帆

Preparation of nano-silver/mesoporous silica composite materials and its antibacterial properties

Jin Jing, Yang Guochao, Zhang Fan

引用本文:
金晶, 杨国超, 张帆. 纳米银/介孔氧化硅复合材料的制备及其抗菌性能[J]. 北京林业大学学报, 2024, 46(6):145–153. doi: 10.12171/j.1000–1522.20230372
Jin Jing, Yang Guochao, Zhang Fan. Preparation of nano–silver/mesoporous silica composite materials and its antibacterial properties[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2024, 46(6):145–153. doi: 10.12171/j.1000–1522.20230372

在线阅读 View online: https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20230372

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

磁控溅射法制备纳米氧化锌/木材复合材料及其物理性能变化
Preparation of nano ZnO/wood composite by magnetron sputtering and its physical property change
北京林业大学学报, 2019, 41(1): 119–125. https://doi.org/10.13332/j.1000–1522.20180303

NaOH预处理制备介孔木糖渣活性炭及其性能
Preparation and properties of mesoporous activated carbons from NaOH–pretreated corncob residues
北京林业大学学报, 2018, 40(3): 128–134. https://doi.org/10.13332/j.1000–1522.20170431

纳米CuO/硅溶胶制剂处理杨木性能的研究
Research on the performance of poplar wood treated by nano–CuO/silica sol formulations
北京林业大学学报, 2021, 43(11): 109–117. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20210299

红花玉兰挥发油萃取及抗氧化、抗菌活性研究
Extraction, antioxidant and antibacterial activities of essential oils from *Magnolia wufengensis*
北京林业大学学报, 2020, 42(2): 96–105. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20190249

一步水热合成ZnO/水热炭复合材料及其性能表征
One–step hydrothermal synthesis and characterization of the ZnO/hydrothermal carbon composite material
北京林业大学学报, 2017, 39(7): 111–116. https://doi.org/10.13332/j.1000–1522.20170014

复合硅改性热处理杨木的制备及性能
Preparation and properties of heat–treated poplar wood modified with composite silicon modifier
北京林业大学学报, 2021, 43(1): 136–143. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20200266

DOI:10.12171/j.1000−1522.20230372

纳米银/介孔氧化硅复合材料的制备及其抗菌性能

金 晶　杨国超　张 帆
（北京林业大学材料科学与技术学院，北京 100083）

摘要:【目的】为了解决传统的木材银离子抗菌剂中的 Ag^+易氧化导致其抗菌耐久性有限以及新型纳米银抗菌剂的 AgNPs 易团聚等问题，制备了一种新型纳米银/介孔氧化硅（Ag/MCM-41-NH_2）复合抗菌材料。**【方法】**选取表面氨基改性的介孔氧化硅（MCM-41）作为 Ag^+的载体，将 Ag^+负载到改性载体上，并将其原位绿色还原成纳米银（AgNPs）。采用 SEM、TEM、N_2 吸附–脱附、XPS、XRD、FTIR 和 ICP-MS 等手段分析了复合抗菌剂的表面形貌、结构和 Ag^+的缓释性能。使用抑菌圈法和振荡法测试了复合抗菌剂的抗菌活性，分析了其抗菌性能和抗菌耐久性。**【结果】**改性后的 MCM-41 由于表面接枝了大量的氨基，可以与 Ag^+发生接枝，还原的 AgNPs 成功负载在 MCM-41 内部，呈均匀圆球状，分散均匀。抗菌试验和 Ag^+缓释结果表明，Ag^+/MCM-41-NH_2 和 Ag/MCM-41-NH_2 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的初始抗菌率均可以达到 99.00% 以上。但放置 90 d 后，Ag^+/MCM-41-NH_2 的 Ag^+流失率为 25.00%，对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌率分别下降到 88.75% 和 79.10%，而 Ag/MCM-41-NH_2 的 Ag^+流失率降低到 5.10%，且对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌率仍保持在 98.93% 和 96.93% 的较高水平。**【结论】**AgNPs 在载体 MCM-41-NH_2 上均匀分散，制备的 Ag/MCM-41-NH_2 复合抗菌剂具有良好的抗菌性能和抗菌耐久性。

关键词：复合材料；介孔；氧化硅；纳米银；抗菌；纳米载体
中图分类号：S781.7；TB34　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1000−1522(2024)06−0145−09
引文格式：金晶，杨国超，张帆. 纳米银/介孔氧化硅复合材料的制备及其抗菌性能［J］. 北京林业大学学报，2024，46(6)：145−153. Jin Jing, Yang Guochao, Zhang Fan. Preparation of nano-silver/mesoporous silica composite materials and its antibacterial properties［J］. Journal of Beijing Forestry University, 2024, 46(6): 145−153.

Preparation of nano-silver/mesoporous silica composite materials and its antibacterial properties

Jin Jing　Yang Guochao　Zhang Fan
(School of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract:［**Objective**］The traditional Ag^+ wood antibacterial agents have the problem that Ag^+ is easy to be oxidized, which leads to its limited antimicrobial durability, and the silver nanoparticles in novel nano-silver antibacterial agent also have the problem of easy aggregation. In order to solve these problems, a novel silver-loaded silica (Ag/MCM-41-NH_2) composite antibacterial material was prepared in this paper.［**Method**］The composite material was prepared by embedding silver ions into the modified carrier and in-situ green reduction to AgNPs. SEM, TEM, adsorption desorption of N_2, XPS, XRD, FTIR and ICP-MS were used to analyze the surface morphology, structure and slow release feature of it. The inhibition zone method and oscillating method were used to analyze the antibacterial properties and antibacterial durability of composite antibacterial agents.［**Result**］The modified MCM-41 was successfully grafted with a large number of –NH_2, which could graft with Ag^+. In addition, the spherical AgNPs were uniformly loaded inside the MCM-41-NH_2. The results of bacteriostatic test showed that the initial antibacterial rate of

收稿日期: 2023−12−25　**修回日期:** 2024−05−07
基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目（32301519），中国博士后科学基金项目（2022M710409）。
第一作者: 金晶。主要研究方向：家具抗菌材料。Email: jj87834@163.com　地址：100083 北京市海淀区清华东路 35 号北京林业大学。
责任作者: 张帆，教授。主要研究方向：家具功能性材料与家具设计。Email: zhangfan1976@163.com　地址：同上。
本刊网址: http://j.bjfu.edu.cn; http://journal.bjfu.edu.cn

Ag^+/MCM-41-NH_2 and Ag/MCM-41-NH_2 against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* was over 99.00%. However, the loss rate of Ag^+ in Ag^+/MCM-41-NH_2 was 25.00% and its antibacterial rates against *S. aureus* and *E. coli* were decreased to 88.75% and 79.10% after 90 d, while the loss rate of Ag^+ in Ag^+/MCM-41-NH_2 was 5.10% and its antibacterial rate against *S. aureus* and *E. coli* remained at a high level of 98.93% and 96.93%. [**Conclusion**] Ag-NPs can be uniformly dispersed on the carrier MCM-41-NH_2, and the Ag/MCM-41-NH_2 composite antibacterial agent has good antibacterial property and antibacterial durability.

Key words: compound material; mesopore; silicon oxide; nano silver; antibacterial; nano-carrier

近年来，人们对木材、木制品如木家具等林产品的抗菌需求日益增加，通过抗菌剂增强林产品表面抗菌性能，可使其表面对致病性微生物如细菌、霉菌产生抑制或杀菌作用，对保持健康生活环境有重要意义。银离子抗菌剂是目前使用最广泛的木材抗菌剂之一，具有广谱抗菌、渗透性强和安全无毒等特点，但是传统的银离子抗菌剂在实际应用过程中Ag^+易氧化，导致其抗菌耐久性有限，极大限制了其抗菌效果和应用范围。

纳米银（Ag nanoparticles，AgNPs）通过缓慢释放出Ag^+杀菌，因此有更长效的杀菌作用。此外，AgNPs 在空气中可以催化水或氧气产生大量的活性氧（reactive oxygen species，ROS），ROS 可诱发一系列氧化应激反应，使细菌死亡[1]。但是，AgNPs 由于粒径较小，易产生团聚现象，无法发挥较好的抗菌活性，需要通过物理吸附或化学接枝等方法进行载体负载，以提高其分散性。目前，Ag^+的载体主要是沸石、磷酸锆、黏土等传统无机载体[2]，结合方式主要是离子交换，稳定性较差，负载的Ag^+易脱落，在抗菌性和抗菌耐久性方面仍有待提升。

MCM-41 是一种有序介孔氧化硅材料，“蜂巢状”多孔结构，比表面积大、孔径分布范围窄，广泛应用于生物医药、催化吸附、环境工程等领域[3]。MCM-41 表面存在大量—OH，易于进行氨基和巯基等功能化修饰。Hu 等[4]使用 KH560 对 MCM-41 进行修饰并在其表面包覆壳聚糖，构建了 MCM-41 药物缓释系统；Chen 等[5]合成了具有平行六面中孔阵列的 Ag/MCM-41，用于提高其对甲醛的催化氧化活性和吸附能力，但对其抗菌性能缺乏进一步探讨。相较于传统载体，MCM-41 有较大的孔径和纳米级的粒径，有助于解决传统载体稳定性差、负载量少和负载药物过早消除等问题，在实现Ag^+的缓释上有较大的应用潜力。

因此，本研究选用新型 MCM-41 型介孔氧化硅作为 AgNPs 的载体，先对其进行表面氨基功能化修饰使Ag^+能够均匀分布在载体上，再在负载部位原位生长 AgNPs。通过对复合抗菌剂（Ag^+/MCM41-NH_2）的形貌、结构和抗菌性能作表征分析，探讨 MCM-41 型介孔氧化硅负载 AgNPs 的能力以及 Ag/MCM41-NH_2 的抗菌性能和抗菌耐久性能。

1 材料与方法

1.1 材 料

硝酸银（$AgNO_3$，0.05 mol/L）购自福州宏仓生物科技有限公司；MCM-41、抗坏血酸、柠檬酸钠、3-氨丙基三乙氧基硅烷（APTES）购自北京天宏盛世商贸有限公司；生理氯化钠溶液购自四川科伦药业股份有限公司；磷酸盐缓冲液（PBS）购自北京索莱宝科技有限公司；平板计数琼脂、营养琼脂培养基、营养肉汤购自青岛高科技工业园海博生物技术有限公司；金黄色葡萄球菌（*Staphylococcus aureus*）和大肠杆菌（*Escherichia coli*）购自北京保藏生物科技有限公司。实验室用水均为去离子水。

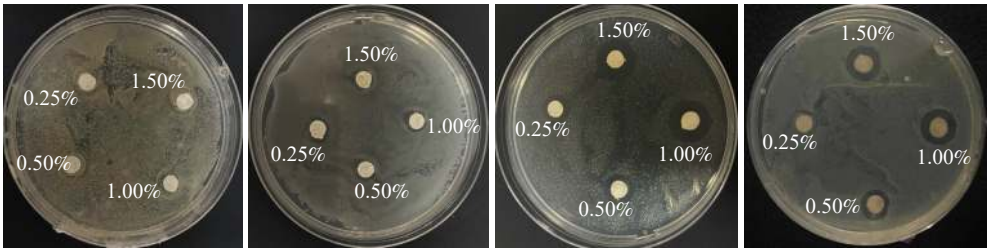
1.2 研究方法

1.2.1 Ag/MCM-41-NH_2 复合材料的制备

Ag/MCM-41-NH_2 复合材料的制备流程如图 1 所示。首先用 APTES 对 MCM-41 进行改性。将 3 g MCM-41 溶于无水乙醇中，逐滴加入 10 mL APTES，搅拌回流 12 h。将所得混合溶液抽滤并用乙醇和水分别洗涤 3 次，以去除过量的 APTES，得到表面氨基改性的分子筛 MCM-41-NH_2。

制备含Ag^+的 MCM-41-NH_2 复合材料。将 0.1 g MCM-41-NH_2 溶于无水乙醇中，配制 4 份，分别加入 0.25%、0.50%、1.00%、1.50% 的 $AgNO_3$，避光密封搅拌 4 h。将所得混合溶液抽滤，并用乙醇和水分别洗涤 3 次，得到负载Ag^+的改性分子筛 $Ag^+_{0.25}$/MCM-41-NH_2、$Ag^+_{0.5}$/MCM-41-NH_2、Ag^+_1/MCM-41-NH_2 和 $Ag^+_{1.5}$/MCM-41-NH_2。设置负载Ag^+的未改性分子筛 $Ag^+_{0.25}$/MCM-41、$Ag^+_{0.5}$/MCM-41、Ag^+_1/MCM-41 和 $Ag^+_{1.5}$/MCM-41 作为对照组。

采用原位生长法在 MCM-41-NH_2 上将Ag^+还原成 AgNPs。将 Ag^+/MCM-41-NH_2 溶于无水乙醇中，逐滴加入适量 0.01 mol/L 的抗坏血酸溶液，40 ℃ 避光密封搅拌 30 min；再逐滴加入适量 0.04 mol/L 的



a　　b　　c　　d

图 1　未改性载体制备的不同 $AgNO_3$ 添加量的抗菌剂样品对金黄色葡萄球菌（a）和大肠杆菌（b）的抑菌圈，改性载体制备的不同 $AgNO_3$ 添加量的抗菌剂样品对金黄色葡萄球菌（c）和大肠杆菌（d）的抑菌圈结果图

Fig. 1　Antibacterial ring images of the unmodified samples with different amounts of $AgNO_3$ against *S. aureus* (a) and *E. coli* (b), antibacterial ring images of the modified samples with different amounts of $AgNO_3$ against *S. aureus* (c) and *E. coli* (d)

柠檬酸钠溶液，40 ℃ 避光密封搅拌 30 min。将所得混合溶液抽滤，并用乙醇和水分别洗涤 3 次，得到负载 AgNPs 的改性分子筛 Ag/MCM-41-NH_2。

1.2.2　抗菌剂的表征

使用扫描电镜（scanning electron microscope, SEM；SU8010，日本日立公司）观察样品的表面形貌，发射电压 2 kV，在特定位置用 EDS 探测样品中各元素的含量和 Mapping 分布状况。使用透射电镜（transmission electron microscope, TEM；HT7800，日本日立公司）观察样品的微观形貌和纳米粒子的负载情况。使用全自动比表面积及孔隙度分析仪（Brunauer-Emmett-Teller, BET；ASAP 2460，美国 Micromeritics 公司），脱气温度 200 ℃，脱气时间 8 h，分析样品的结构、比表面积、孔体积和孔径变化。使用 X 射线光电子光谱仪（X-ray photoelectron spectroscopy，XPS；Thermo Fisher K-Alpha，美国赛默飞公司）结合分峰软件分析样品中金属元素的价态。使用 X 射线衍射仪（X-ray diffraction，XRD；Bruker D8 Advance，美国布鲁克公司）分析样品的晶体结构，扫描范围 2θ 为 5°～90°，扫描速率为 9 (°)/min。使用傅里叶变换红外光谱仪（Fourier transform infrared spectrometer，FTIR；Nicolet-6700，美国赛默飞公司）对样品在 500～4 000 cm^{-1} 范围内扫描，分析样品官能团的变化。使用电感耦合等离子体质谱仪（inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS；Agilent 7800，美国安捷伦公司）测试样品中的 Ag 元素含量，分析样品的缓释性能。

1.2.3　抗菌性能测试

根据《消毒技术规范》（2002 年版）的抑菌圈法测定粉末样品的抗菌活性，通过横向对比抑菌圈直径来确定 $AgNO_3$ 溶液的添加量。实验菌种选择金黄色葡萄球菌和大肠杆菌。将 0.1 mL 10^6～10^7 CFU/mL 的菌液均匀涂布在固体培养基上，并在上面放置浸有相同浓度抗菌剂的圆形滤纸片，温度 37 ℃、湿度 85% 培养 18～24 h。用游标卡尺测量抑菌圈直径。

根据 GB/T21510—2008《纳米无机材料抗菌性能检测方法》的振荡法计算粉末样品的抗菌率。实验菌种选择金黄色葡萄球菌和大肠杆菌。将 10^5～10^6 CFU/mL 的菌液滴到含有相同浓度的抗菌剂的 PBS 缓冲液中，温度 37 ℃、220 r/min 振荡培养 12 h 后，适当稀释后涂布在固体培养基上，温度 37 ℃、湿度 85% 培养 18～24 h。设置不含抗菌剂的纯 PBS 缓冲液样品作为对照。

培养完成后观察各样品的表面菌落数量，抗菌率（C, %）按照式（1）计算。

$$C = (A - B)/A \times 100\% \quad (1)$$

式中：A 为对照组的平均回收菌落数；B 为抗菌剂样品的平均回收菌落数。

2　结果与分析

2.1　硝酸银添加量确定

图 1 是负载不同 Ag^+含量的未改性分子筛和改性分子筛的抑菌圈测试结果。$Ag^+_{0.25}$/MCM-41、$Ag^+_{0.5}$/MCM-41、Ag^+_1/MCM-41 和 $Ag^+_{1.5}$/MCM-41 这 4 个样品的抑菌圈都很小，抑菌圈直径小于 1 mm，表明均没有抑菌活性，这可能是由于缺乏与 Ag^+结合的基团，导致 Ag^+没有负载成功。

对 MCM-41 氨基改性后，$Ag^+_{0.25}$/MCM-41-NH_2、$Ag^+_{0.50}$/MCM-41-NH_2、$Ag^+_{1.00}$/MCM-41-NH_2 和 $Ag^+_{1.50}$/MCM-41-NH_2 这 4 个样品均出现了较大的抑菌圈，抑菌圈直径见图 2。样品由于 Ag^+的扩散产生了抑菌区域[6]，且 $AgNO_3$ 的添加量越多，抑菌圈越大；当 $AgNO_3$ 和 MCM-41-NH_2 的质量比 1∶00，即 $AgNO_3$ 的添加量为 1.00% 时，抑菌圈趋于稳定，对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌圈直径为 15.96 mm 和 13.45 mm。这表明 MCM-41-NH_2 可作为 Ag^+的良好载体，制备的 Ag^+/MCM-41-NH_2 载银离子抗菌剂具有较好的抗菌性能。

2.2　表面形貌分析

观察 MCM-41 和 MCM-41-NH_2 样品，从 SEM

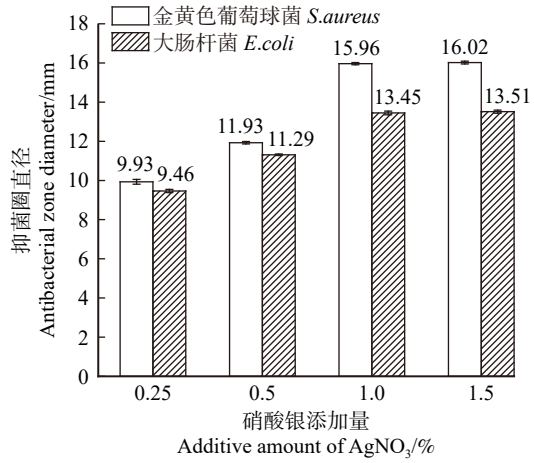


图 2 不同 $AgNO_3$ 添加量制备的载银离子抗菌剂对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌圈直径

Fig. 2 Antibacterial zone diameters of the samples prepared with different amounts of $AgNO_3$ against *S. aureus* and *E. coli*

图(图 3a、b)和 TEM 图(图 4a、b)可以看到:氨基改性后,MCM-41-NH_2 的形态结构没有发生明显的变化。此外,MCM-41 中几乎不含 N 元素,MCM-41-NH_2 样品中 N 元素的质量分数为 6.26%(表 1),这可能来自 MCM-41-NH_2 表面的氨基。

Si 元素是载体的主要构成元素,Ag 元素分别对应 Ag+和 AgNPs 在载体中的分布情况。观察 Ag^+/MCM-41-NH_2 和 Ag/MCM-41-NH_2 样品,从两个样品 Si 和 Ag 元素的 mapping 图(图 3d、h)可知 Ag 元素在载体上分布均匀。Si 元素和 Ag 元素具体含量见表 1。Ag/MCM-41-NH_2 的 SEM 图(图 3g)上可以观察到大量球形纳米颗粒,这可能是负载在 MCM-41-NH_2 载体上的 AgNPs。

从 TEM 图中可以更清楚地观察 AgNPs 的负载情况,Ag^+/MCM-41-NH_2 的 TEM 图(图 4c)上没有观察到颗粒,说明 Ag 元素可能以 Ag^+形式存在,Ag/MCM-41-NH_2 的 TEM 图(图 4d)上同样可以看到很多球形纳米颗粒,分布均匀,没有出现团聚现象,这可能是负载在载体上的 AgNPs。因此,结合 TEM 图、SEM 图和 Mapping 图可知:氨基改性、Ag^+的负载和还原均不会对载体的表面形貌产生影响,AgNPs 呈圆球状颗粒均匀分布在载体上。

2.3 N_2 吸附–脱附分析

为了进一步观察载体的孔结构变化及 Ag^+和 AgNPs 的负载情况,使用 BET 对 MCM-41、MCM-41-NH_2、Ag^+/MCM-41-NH_2、Ag/MCM-41-NH_2 进行了 N_2 吸附–脱附测试。观察 4 个样品的 N_2 吸附–脱附等温线(图 5),根据国际理论化学和应用化学联合会分类[7],4 个样品的等温线均属于 IV 型,这说明样品均具有很好的介孔骨架结构。此外,孔径分布图(图 6)显示:4 个样品孔径分布均匀,平均孔径均在 2 ~ 3 nm 左右。因此,MCM-41 载体在经过氨基改性及 Ag^+的负载和还原后,仍保持良好的介孔特性。

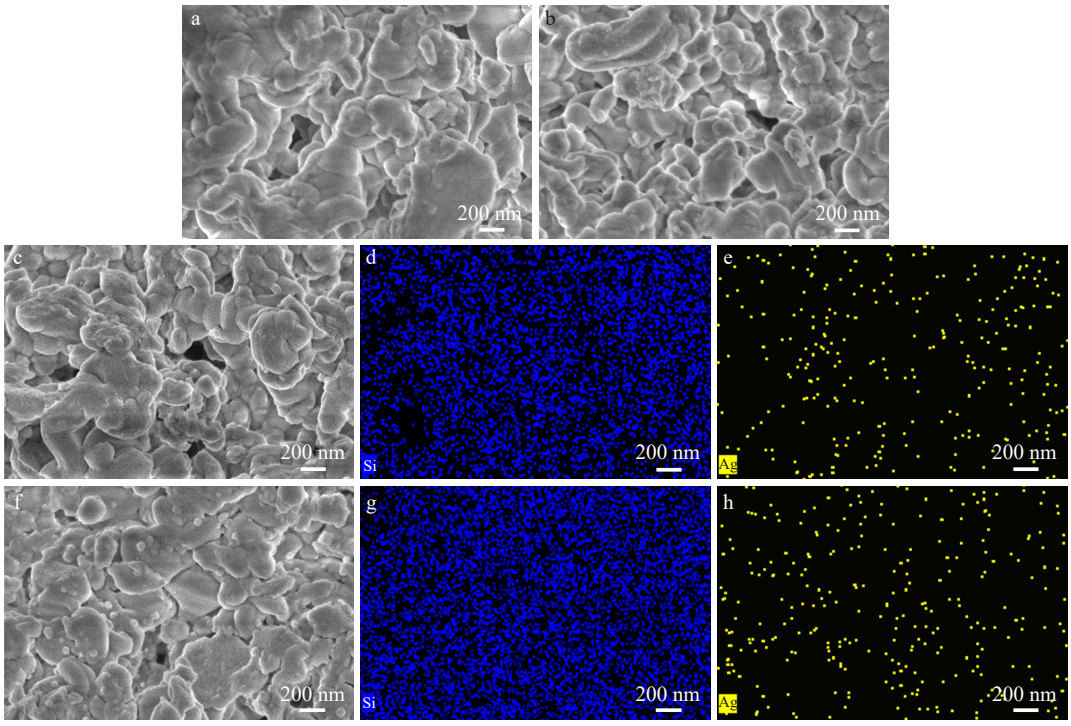


图 3 MCM-41(a)、MCM-41-NH_2(b) 的 SEM 图,Ag^+/MCM-41-NH_2 的 SEM 图(c)、Si 元素(d)和 Ag 元素(e)的 Mapping 图,Ag/MCM-41-NH_2 的 SEM 图(f)、Si 元素(g)和 Ag 元素(h)的 Mapping 图

Fig. 3 SEM images of MCM-41 (a) and MCM-41-NH_2 (b), Ag^+/MCM-41-NH_2's SEM image (c) and mapping images of Ag element (d) and Si element (e), Ag/MCM-41-NH_2's SEM image (f) and mapping images of Ag element (g) and Si element (h)

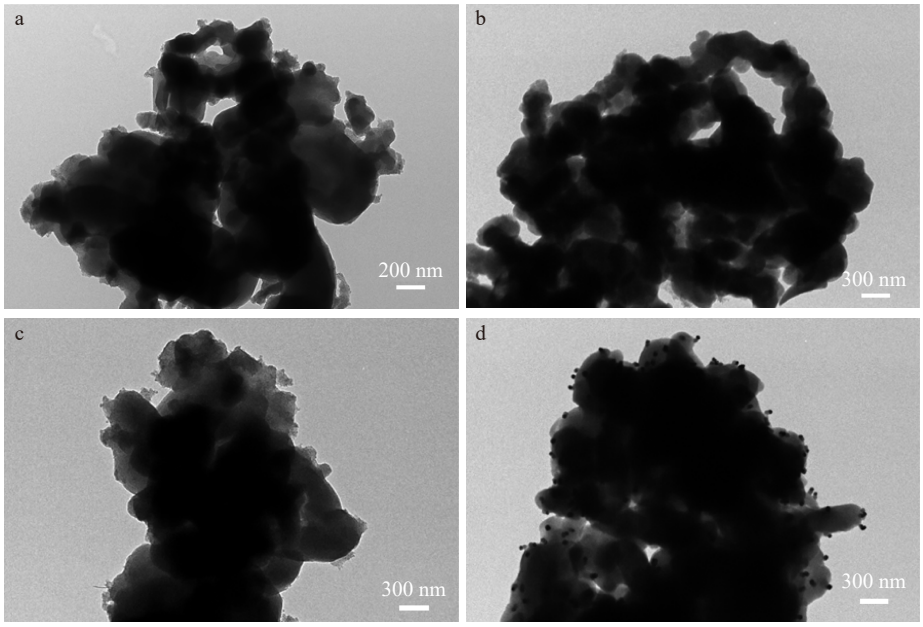


图 4　MCM-41（a）、MCM-41-NH_2（b）、Ag^+/MCM-41-NH_2（c）和 Ag/MCM-41-NH_2（d）的 TEM 图

Fig. 4　TEM images of MCM-41 (a), MCM-41-NH_2 (b), Ag^+/MCM-41-NH_2 (c) and Ag/MCM-41-NH_2 (d)

表 1　MCM-41、MCM-41-NH_2、Ag^+/MCM-41-NH_2 和 Ag/MCM-41-NH_2 中各元素的质量分数

Tab. 1　Mass fraction of each element of MCM-41, MCM-41-NH_2, Ag^+/MCM-41-NH_2 and Ag/MCM-41-NH_2

元素 Element	质量分数 Mass fraction/%			
	MCM-41	MCM-41-NH_2	Ag^+/MCM-41-NH_2	Ag/MCM-41-NH_2
O	62.45	55.31	53.64	53.32
N	0.30	6.26	3.58	3.44
Si	37.25	38.43	38.45	37.70
Ag	0	0	4.33	5.54

采用 BET 法计算 4 个样品的比表面积，比表面积分别为 1 081.41、810.08、547.47 和 570.38 m^2/g；采用 BJH 法计 4 个样品的孔体积，孔体积分别为 0.94、0.69、0.38 和 0.40 cm^3/g。较 MCM-41 而言，MCM-41-NH_2 的比表面积和孔体积显著降低，这是由于载体表面接枝了大量氨基；较 MCM-41-NH_2 而言，Ag^+/MCM-41-NH_2 和 Ag/MCM-41-NH_2 的比表面积和孔体积显著降低，这是由于 Ag^+和 AgNPs 的成功负载[7]。研究表明 MCM-41-NH_2 可有效负载 Ag^+和 AgNPs，发挥抗菌活性。

2.4　元素分析

MCM-41、MCM-41-NH_2、Ag^+/MCM-41-NH_2 和 Ag/MCM-41-NH_2 的 XRD 图谱如图 7 所示。4 个样品在 22.8°处均出现一个较宽的衍射峰，为无定形二氧化硅 MCM-41 的特征峰，这表明载体的结构和有序度没有受到影响。Ag^+/MCM-41-NH_2 样品的 XRD 谱图和 MCM-41-NH_2 基本没有差异，这表明银以 Ag^+存在于载体中，没有对其晶型产生明显影响。Ag/MCM-41-NH_2 样品在 38.0°、44.2°、64.3°、77.4°和 81.4°处出现新的衍射峰，分别对应 AgNPs 的（111）、（200）、（220）、（311）和（222）晶面[8]，这说明银元素以 AgNPs 存在于载体中，AgNPs 被成功还原并负载到 MCM-41-NH_2 中。

采用 XPS 表征 Ag/MCM-41-NH_2 中 Ag 元素的化学价态。Ag 元素的 X 射线光电子能谱如图 8 所示。对 Ag 元素的 X 射线光电子能谱进行分峰拟合处理，得到电子结合能为 368.1 和 374.2 eV 的特征峰。特征峰分别对应 $Ag3d_{5/2}$、$Ag3d_{3/2}$ 处的最大结合能，是 Ag 单质的参考峰位[9]。这说明 Ag 为零价态的单质形式，没有 Ag_2O 或其他的 Ag 的氧化物。此分析表明 Ag/MCM-41-NH_2 中所有 Ag 均为单质态，与 XRD 结果一致。

2.5　官能团分析

图 9 是 MCM-41、MCM-41-NH_2、Ag^+/MCM-41-NH_2 和 Ag/MCM-41-NH_2 这 4 个样品的 FTIR 图。图 9 显示：样品在 1 045、801 cm^{-1} 处均有吸收峰，吸收峰分别对应 Si—O—Si 的不对称和对称伸缩振动，是 MCM-41 型氧化硅的典型特征峰[10]。

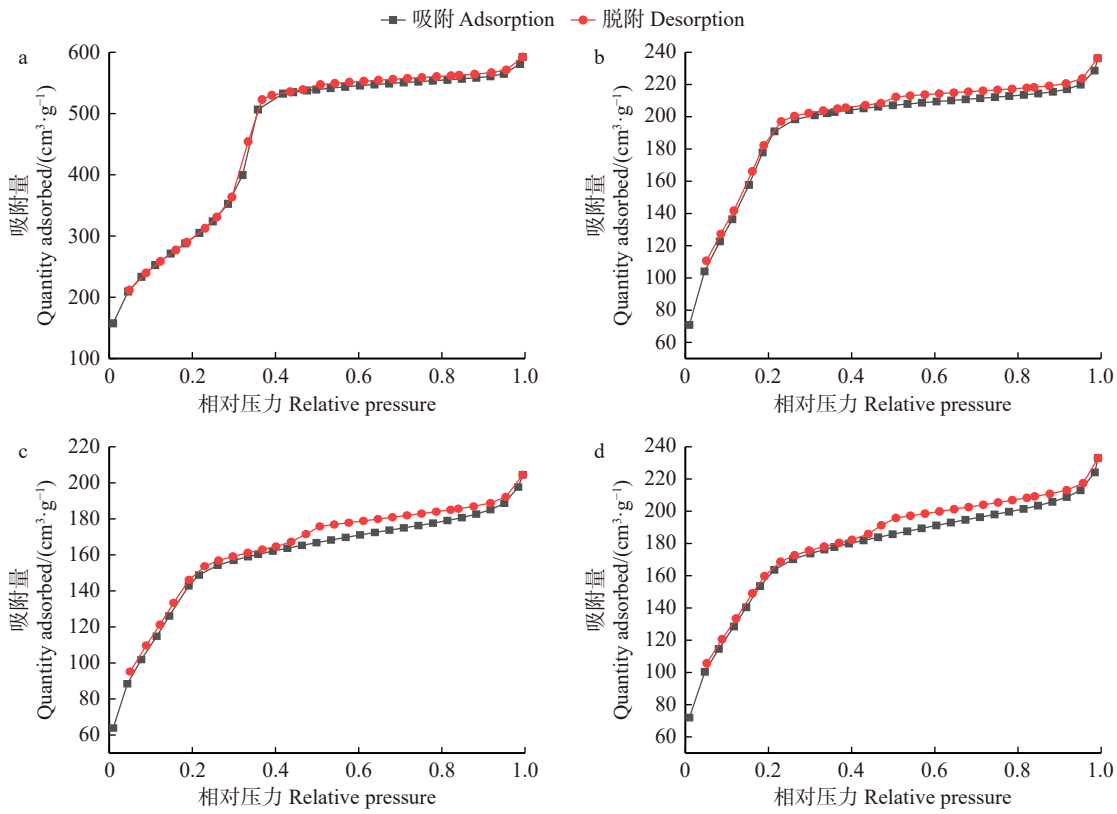


图 5 MCM-41（a）、MCM-41-NH_2（b）、Ag^+/MCM-41-NH_2（c）和 Ag/MCM-41-NH_2（d）的 N_2 吸附–脱附等温线

Fig. 5 N_2 adsorption-desorption isotherms of MCM-41 (a), MCM-41-NH_2 (b), Ag^+/MCM-41-NH_2 (c) and Ag/MCM-41-NH_2 (d)

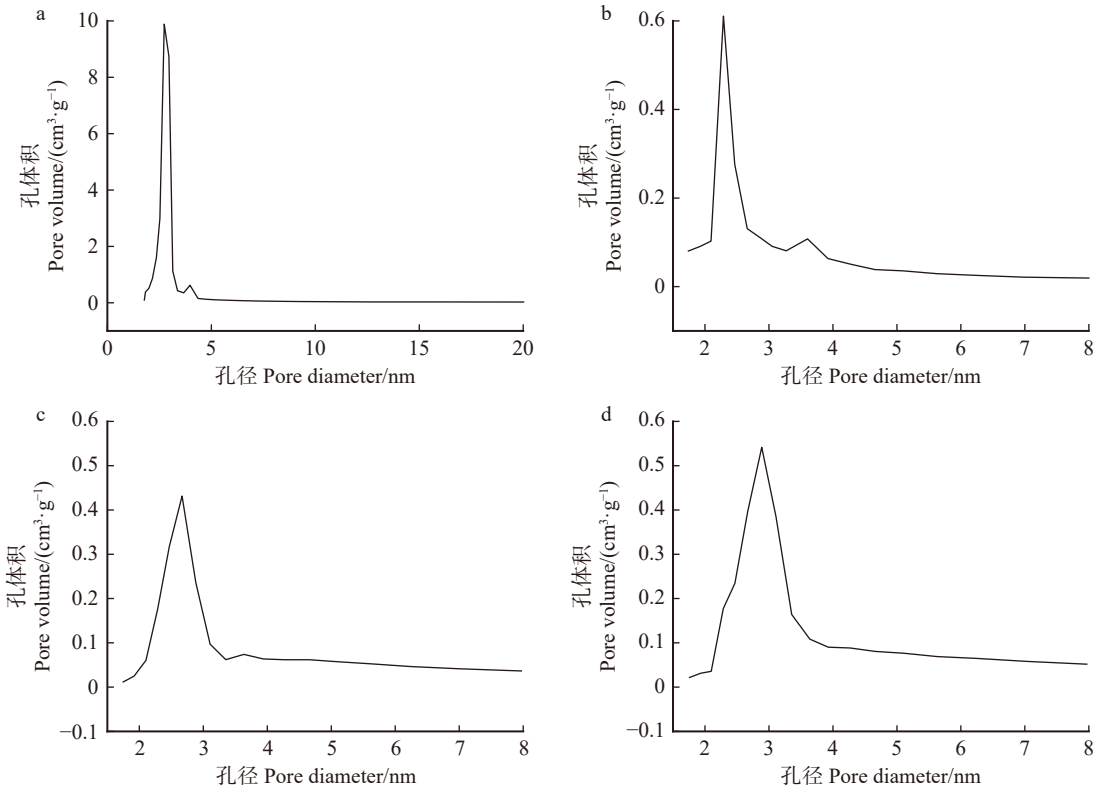


图 6 MCM-41（a）、MCM-41-NH_2（b）、Ag^+/MCM-41-NH_2（c）和 Ag/MCM-41-NH_2（d）的孔径分布图

Fig. 6 Pore diameter distribution curves of MCM-41 (a), MCM-41-NH_2 (b), Ag^+/MCM-41-NH_2 (c) and Ag/MCM-41-NH_2 (d)

MCM-41-NH_2 在 3 310、1 645、1 551 cm^{-1} 处均出现了新峰，3 310 cm^{-1} 处对应氨基的 N—H 伸缩振动，1 645、1 551 cm^{-1} 处对应氨基的 N—H 弯曲振动，来自 APTES 的—CH_2—CH_2—CH_2—NH_2 基团[10]。

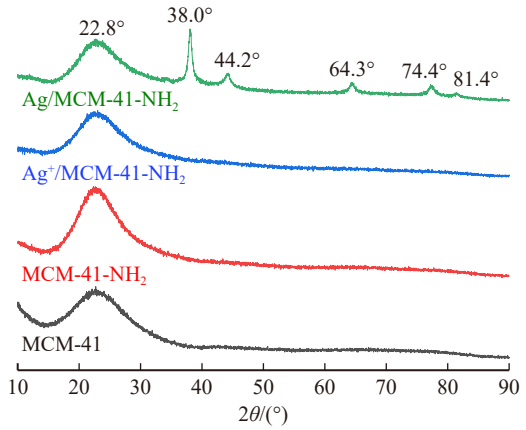


图 7　MCM-41、MCM-41-NH_2、Ag^+/MCM-41-NH_2 和 Ag/MCM-41-NH_2 的 XRD 图谱

Fig. 7　XRD spectra of MCM-41, MCM-41-NH_2 , Ag^+/MCM-41-NH_2 and Ag/MCM-41-NH_2

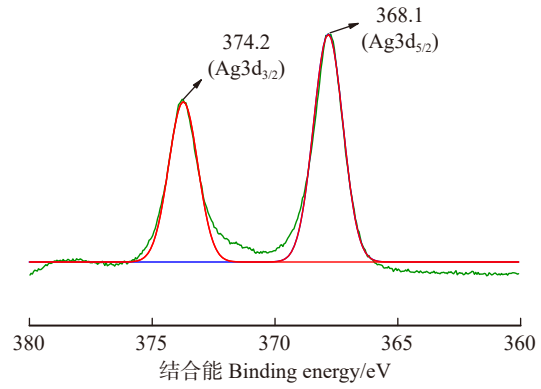


图 8　Ag/MCM-41-NH_2 中 Ag3d 的 X 射线光电子能谱图

Fig. 8　XPS spectra of Ag3d in Ag/MCM-41-NH_2

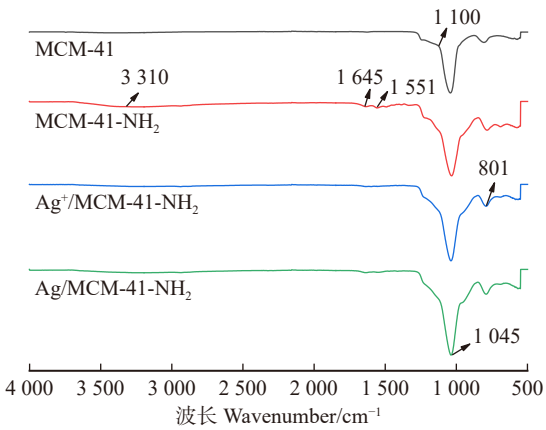


图 9　MCM-41、MCM-41-NH_2、Ag^+/MCM-41-NH_2 和 Ag/MCM-41-NH_2 的 FTIR 图

Fig. 9　FTIR spectra of MCM-41, MCM-41-NH_2, Ag^+/MCM-41-NH_2 and Ag/MCM-41-NH_2

这表明 MCM-41 氨基改性成功，也侧面说明了前文 EDS 在 MCM-41-NH_2 中检测到的 N 元素来自于其表面氨基。另外，MCM-41-NH_2、Ag^+/MCM-41-NH_2 和 Ag/MCM-41-NH_2 在 1 100 cm^{-1} 处均发生了红移，Si—O—Si 的不对称伸缩振动频率增加，这是由于 APTES 水解后与 MCM-41 表面羟基脱水缩合形成 Si—O—Si。

Ag^+/MCM-41-NH_2 在 3 310、1 645、1 551 cm^{-1} 处的特征峰减弱，因为 Ag^+与 MCM-41-NH_2 表面氨基结合形成了氨基银配合物，导致氨基数量减少。Ag^+/MCM-41-NH_2 在这 3 处的特征峰又有一定增强，表明 Ag^+被还原成功，导致部分氨基重新暴露出来。

2.6　缓释性能分析

为进一步考察 Ag^+/MCM-41-NH_2 和 Ag/MCM-41-NH_2 两种抗菌剂中 Ag^+的释放情况，通过 ICP-MS 定量分析样品中银元素含量，判断其缓释性能。图 10 显示：Ag^+/MCM-41-NH_2 抗菌剂在放置 90 天后，Ag^+的释放量由 2.32 mg/L 减少到 1.74 mg/L，Ag^+流失率较大，为 25.00%，可能是因为初始阶段 Ag^+释放速率较快，放置 90 天后 Ag^+含量显著降低，Ag^+大量流失，表明其缓释性能较差[11]。而 Ag/MCM-41-NH_2 抗菌剂在放置 90 天后 Ag^+释放量由 2.15 mg/L 减少到 2.04 mg/L，Ag^+流失率为 5.10%，Ag^+的释放速率明显减慢，在 90 天后仍然含有大量的银元素，这表明 Ag/MCM-41-NH_2 抗菌剂有良好的缓释性能，在长时间使用后仍能持续释放 Ag^+，发挥抗菌性活性。

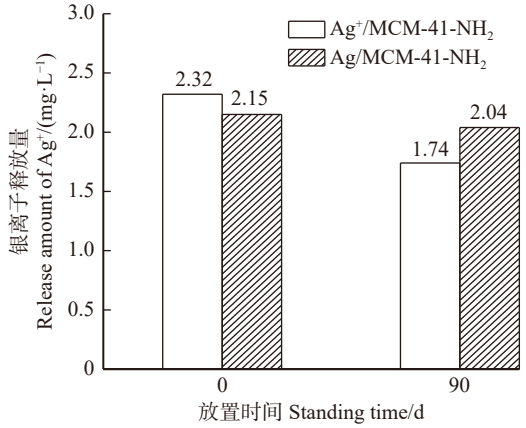


图 10　Ag^+/MCM-41-NH_2 和 Ag/MCM-41-NH_2 放置 90 天后的银元素含量

Fig. 10　Silver element contents of Ag^+/MCM-41-NH_2 and Ag/MCM-41-NH_2 after 90 d standing

2.7　抗菌性能分析

图 11 是 Ag^+/MCM-41-NH_2、Ag/MCM-41-NH_2 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的初始抗菌率以及自然放置 90 d 之后的抗菌率，图 11 显示：Ag^+/MCM-41-NH_2 和 Ag/MCM-41-NH_2 样品对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的初始抗菌率均达到了 99.00% 以上，拥有较高的抗菌性能。

但是，两个样品在放置 90 天后，Ag^+/MCM-41-

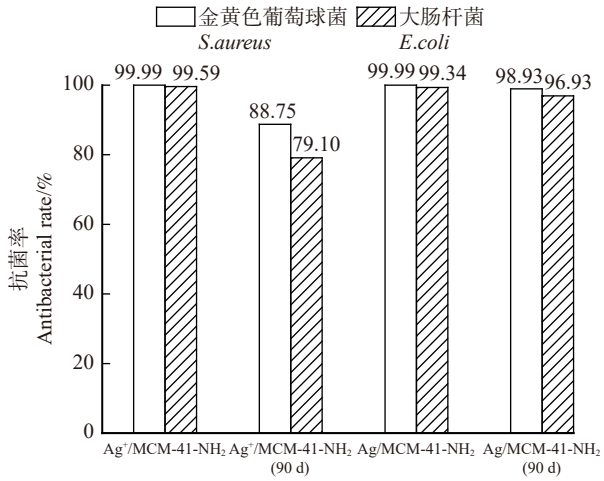


图 11 Ag^+/MCM-41-NH_2、Ag/MCM-41-NH_2、Ag^+/MCM-41-NH_2（90 天）和 Ag/MCM-41-NH_2（90 天）对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌率

Fig. 11 Antibacterial rates of Ag^+/MCM-41-NH_2, Ag/MCM-41-NH_2, Ag^+/MCM-41-NH_2 (90 d) and Ag/MCM-41-NH_2 (90 d) against *S. aureus* and *E. coli*

NH_2 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌率分别由 99.99% 和 99.59% 下降到 88.75% 和 79.10%，而 Ag/MCM-41-NH_2 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌率仍然保持在 98.93% 和 96.93% 的较高水平。抗菌剂主要通过释放 Ag^+实现抗菌。结合 ICP-MS 结果可知：Ag^+/MCM-41-NH_2 中 Ag^+损失严重，导致 3 个月后抗菌效果显著下载，抗菌耐久性较差。而 Ag^+/MCM-41-NH_2 通过 AgNPs 缓慢释放 Ag^+发挥抗菌活性，Ag^+释放速率被减弱，因此杀菌作用更加长效，导致 Ag/MCM-41-NH_2 的抗菌耐久性显著提高。

3 结 论

本研究通过载体负载和原位还原法制备了 Ag/MCM-41-NH_2 复合抗菌材料，方法简单，绿色环保，制备的复合抗菌剂具有良好的抗菌活性和抗菌耐久性，具体结论如下。

（1）利用 APTES 对 MCM-41 载体进行氨基改性，APTES 水解后可与 MCM-41 表面羟基发生脱水缩合反应，Ag^+通过与 APTES 中的氨基结合均匀负载在载体表面，氨基改性和 Ag^+的负载均不会对载体的表面形貌和介孔结构造成影响。这表明 MCM-41-NH_2 可有效负载 Ag^+，是 Ag^+的良好载体。

（2）采用绿色还原剂抗坏血酸，原位将改性 MCM-41 载体中的 Ag^+还原成 AgNPs，生成的 AgNPs 呈圆球形负载在改性 MCM-41 载体表面，无团聚现象，载体的表面形貌和介孔结构均没有发生明显变化。这表明 MCM-41-NH_2 可作为 AgNPs 的良好载体，有利于后续持续发挥抗菌活性。

（3）Ag^+/MCM-41-NH_2 和 Ag/MCM-41-NH_2 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的初始抗菌率均可以达到 99.00%，有较好的抗菌活性。但放置 90 天后，Ag^+/MCM-41-NH_2 的 Ag^+流失率为 25.00%，导致其对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌率显著下降。而 Ag/MCM-41-NH_2 的 Ag^+流失率为 5.10%，缓释性能显著提高，且对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌率仍保持在 98.93% 和 96.93% 较高水平。这表明 Ag/MCM-41-NH_2 具有优良的抗菌性能和抗菌耐久性。

参 考 文 献

[1] 金晶, 张帆. 纳米银复合抗菌剂及其载体的研究进展 [J/OL]. 复合材料学报, 2024[2024−02−02]. https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240003.005.
Jin J, Zhang F. Research status of AgNPs composite antibacterial agent and its carriers[J/OL]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024[2024−02−02]. https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240003.005.

[2] Hong S, Wang L, Rhim J. Preparation and characterization of nanoclays-incorporated polyethylene/thermoplastic starch composite films with antimicrobial activity[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2022, 31: 100784.

[3] 单驿轩. 二氧化硅微球负载纳米银复合材料的制备及其抑菌性能研究 [D]. 吉林: 吉林化工学院, 2020.
Shan Y X. Preparation of SiO_2 microspheres supporting Ag nanoparticles composites and their antibacterial activity[D]. Jilin: Jilin Institute of Chemical Technology, 2020.

[4] Hu X X, Wang Y, Peng B. Chitosan-capped mesoporous silica nanoparticles as PH-responsive nanocarriers for controlled drugrelease[J]. Chemistry-an Asian Journal, 2014, 9(1): 319−327.

[5] Chen D, Zhang J, He X Z, et al. Effect of interconnected mesoporous structure on HCHO catalytic oxidation over transition metal doped Ag/MCM-41[J]. Surfaces and Interfaces, 2023, 42: 103373.

[6] 崔吉星. 新型抗菌粉末涂料的制备和性能研究 [D]. 天津: 天津大学, 2021.
Cui J X. Preparation and characterization of novel antimicrobial powder coatings[D]. Tianjin: Tianjin University, 2021.

[7] 刘聪燕, 李瑞云, 马程遥, 等. 壳聚糖交联介孔二氧化硅固定化 β-葡萄糖苷酶生物转化淫羊藿苷研究 [J]. 中草药, 2021, 52(3): 685−691.
Liu C Y, Li R Y, Ma C Y, et al. Bioconversion of icariin by immobilized β-glucosidase in chitosan cross-linked mesoporous silica[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2021, 52(3): 685−691.

[8] Zhao M L, Gan G Y, Leng C Y, et al. Synthesis mechanism and deformation mechanism of silver nanowires with different aspect ratios[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2023, 52(1):

9−14.

［9］ Wu H, Yuan Y H, Kang S X, et al. Autophagy inhibitor-loaded mesoporous AgNPs@SiO_2 nanoplatform for synergistically enhanced glioma radiotherapy[J]. Science China-Materials, 2023, 66(7): 2902−2912.

［10］ Yu Y, Yu X, Tian D, et al. Thermo-responsive chitosan/silk fibroin/amino-functionalized mesoporous silica hydrogels with strong and elastic characteristics for bone tissue engineering[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 182: 1746−1758.

［11］ 张婧如, 初红涛, 陈嘉琪, 等. 树枝纤维介孔二氧化硅的功能化及其对结晶紫染料的吸附性能 [J]. 印染, 2023, 49(1): 57−61.
Zhang J R, Chu H T, Chen J Q, et al. Functionalization of dendritic fiber mesoporous silica and its adsorption of crystal violet[J]. China Dyeing & Finishing, 2023, 49(1): 57−61.

（责任编辑　吴　娟
责任编委　许　凤）