



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106830232 A

(43)申请公布日 2017.06.13

(21)申请号 201610125807.7

(22)申请日 2016.03.04

(30)优先权数据

62/128,160 2015.03.04 US

14/980,323 2015.12.28 US

(71)申请人 克里斯坦·瓦塞尔·齐斯

地址 法国阿莱斯

申请人 周栋 丹尼尔·托马斯·麦克拉肯

(72)发明人 克里斯坦·瓦塞尔·齐斯

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈文平 马慧

(51)Int.Cl.

C02F 1/50(2006.01)

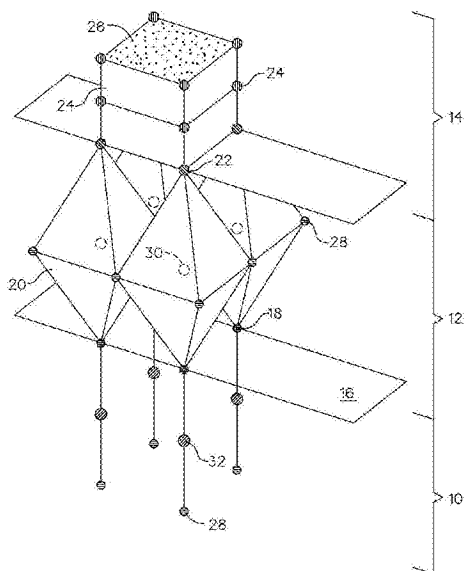
权利要求书1页 说明书11页 附图3页

(54)发明名称

具有杀菌表面的复合材料及消毒方法

(57)摘要

本发明涉及一种具有杀菌表面的复合材料，其包含含有一个表面的多孔陶瓷载体，任选为硅胶或氧化铝；所述表面上的一个二氧化钛聚集物层，所述聚集物包含氯化物分子；以及连接至氯化物分子上的银聚集物，其中所述银聚集物具有杀菌活性。本发明的具有杀菌表面的复合材料实现并高的银稳定性和高的杀菌活性，其能够对水进行消毒而不添加任何化学品。



1. 一种具有杀菌表面的复合材料,包含:
包含一个表面的多孔陶瓷载体,任选为硅胶或氧化铝;
所述表面上的一个二氧化钛聚集物层,所述聚集物包含氯化物分子;以及
连接至氯化物分子上的银聚集物,其中所述银聚集物具有杀菌活性。
2. 根据权利要求1所述的复合材料,其中所述多孔陶瓷载体包含硅胶或活性氧化铝,其中所述多孔陶瓷载体包含的表面积至少为 $250\text{m}^2/\text{g}$,并且不超过 $450\text{m}^2/\text{g}$ 。
3. 根据权利要求1或2所述的复合材料,其中所述含有氯化物分子的二氧化钛聚集物大于 1mm ,并且部分或完全覆盖多孔陶瓷载体的表面。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的复合材料,其中所述含有氯化物分子的二氧化钛聚集物层占所述复合材料重量的不超过5-7%。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的复合材料,其中所述银聚集物大于 250nm ,并且可以达到 1000nm (1微米),并且部分或完全地被 TiO_2 聚集物覆盖。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的复合材料,其中所述银聚集物不超过所述复合材料重量的15%。
7. 一种减少或消除水或液体中的微生物的方法,其中所述微生物包括革兰氏阳性或革兰氏阴性菌、小型真菌、微藻、酵母或病毒或它们的任意混合物,所述方法包括使含有微生物的所述水或液体与根据前述权利要求任一项所述的复合材料接触。
8. 一种装置,包括根据前述权利要求任一项所述的复合材料,以及过滤器、柱、床或任何可供水或液体流过所述复合材料的具有入口和出口的材料。
9. 根据前述任一项权利要求所述的复合材料用于水的消毒的用途,所述水如废水、中水、井水、冷却水、冷凝水、压舱水、制冰用水、饮用水、工业用水、空气、冷却油或其他任何易于含有微生物的液体。

具有杀菌表面的复合材料及消毒方法

技术领域

[0001] 本发明涉及去污和/或消毒领域,包括例如水的去污、空气的去污,或者其他液体的去污和/或生物材料的去污。

背景技术

[0002] 水或液体被微生物污染仍是一个全球范围内的问题。污染对废水、洗浴水、工业水、中水和/或饮用水都会带来问题。目前,主要的消毒方法是加入强氧化性的化合物,例如氯化物(活性物种是 ClO^-)或溴化物(活性物种是 BrO^-)。但是,这些化学品对于人体健康和环境都是非常有害的,特别是连续使用时更是如此。不幸的是,在许多应用中,例如热浴缸水的消毒,用于确保最低健康要求所需的高浓度化学氧化剂常常会引起眼睛和皮肤的不适和刺激。此外,对于废水处理厂中水或食物工业用水,它们排放的物质通常弃至当地的河流、湖泊或海洋中,因此加入化学品作为消毒剂是被禁止和/或需要被高度规范的。

[0003] 一些用于水消毒的其他解决方案包括反相渗透/臭氧反应器和/或UV照射。但是,它们均依赖于电子装置,因此依赖于电力。

[0004] 虽然未完全理解其原理,银(Ag)的杀菌性质很久以来都是已知的。银已经成功地以胶体银(Cecil W. Chambers et al., Ind. Eng. Chem., 1953, 45 (11), 2569-2571)的形式应用,或者最近作为银纳米颗粒(Mahendra Rai et al., 2009, Biotechnology Advances, 27 (1), 76-83)的形式应用。

[0005] 所有这些形式都是高活性的,但仍作为水的化学添加剂使用。近些年,一些研究在多孔载体负载银领域内进行,多孔载体例如活性炭(Shuting Zhang et al., 2004, Carbon, 42 (15), 3209-3216)、氧化硅(Xiaole Zhang et al., 2011, Colloids and Surfaces A.: Physicochemical and Engineering Aspects, 375 (1-3), 186-192)、氧化铝(R.K. Sharma et al., 1990, Journal of Environmental Science and Health. Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology, 25 (5), 479-486)或沸石(Bright Kwakye-Awuah et al., 2007, Journal of Applied Microbiology, ISSN 1364-5072)。所有这些物质都被认为是银的分配器。这些材料的工业成功由于银颗粒难于结合至载体并同时保持其杀菌活性而高度受限。目前,这种银的稳定性及其杀菌活性之间的平衡(如果太稳定则没有杀菌效果,如果不够稳定则导致银流失)使得这些材料仍处于实验室规模。

[0006] 本文公开了一种实现高的银稳定性和高的杀菌活性的材料,其能够对水进行消毒而不添加任何化学品。本文公开的物质还提供具有杀菌活性的表面。

发明内容

[0007] 概述部分列出了本文公开的主题的多个实施方式,并且在许多情况下列出了这些实施方案的改变和排列。这样的概述仅仅是多种不同的实施方案的示例。类似地,对于特定实施方案中一种或多种代表性特征的提及也是示例性的。这样的实施方式通常可以具有或不具有所提及特征;类似地,无论是否列在概述中,这样的特征也适用本发明公开主题的其

他实施方案中。为了避免大量重复,概述部分不会列出或启示这些特征的所有可能组合。

[0008] 本文公开了具有杀菌表面的复合材料及其用途,例如用于减少或从水中除去微生物。

[0009] 由此,本发明尤其涉及复合材料的用途,在一些实施方案中,所述复合材料包含以下组分(I)、(II)和(III):

[0010] (I) 多孔载体,其可以用于(II)的原位生长;

[0011] (II) 一个聚集物层,其包括 TiO_2 (Cl) 型含氯原子的二氧化钛,可以作为(III)的结合胶;

[0012] (III) 银(Ag) 聚集物层,其可提供杀菌表面。

[0013] 在一些实施方案中,形成部分(I)的多孔载体可以占复合材料总重量的约70%至约90%。在一些实施方案中,形成部分(II)的粘合剂可以占复合材料总重量的约3%至约10%。在一些实施方案中,形成部分(III)的杀菌表面占复合材料总重量的约10%至约20%。

[0014] 在一些实施方案中,多孔载体可以包含比表面积至少为 $440\text{m}^2/\text{g}$ 的硅胶。在其他实施方案中,多孔载体可以包含比表面积为至少 $260\text{m}^2/\text{g}$ 的氧化铝。

[0015] 根据另一个实施方案,由 TiO_2 (Cl) 型含氯原子的二氧化钛形成的聚集物可以具有天然构成的非常光滑的钻石形状,且粒径为至少5至10微米。

[0016] 根据另一个实施方案,银聚合物的粒径可以是至少250nm,以提供活性杀菌表面,并且在一些实施方案中可以高达约500nm至约750nm。

附图说明

[0017] 图1示意性地描述了复合材料的三种组分的结构排列和组合:由多孔陶瓷例如氧化硅或氧化铝代表的组分(I);由 TiO_2 与进入其结构的Cl原子的聚集物代表的组分(II),其作用是作为(III)的化学键合剂;由银聚集物代表的组分(III)形成材料的杀菌表面。图1中的部分附图标记如下:16——氧化硅或氧化铝主体(基本上是无定形的);18———OH——在 TiO_2 聚集物形成之前曾在多孔陶瓷载体表面上为OH位点的氧原子;20—— TiO_2 与Cl原子的聚集物(部分或完全结晶成锐钛矿金刚石);22——作为化学钉用于银聚集形成和化学结合的氯原子;24——银聚集物(部分或完全结晶成立方形状);26——所述复合材料的杀菌表面。

[0018] 图2示出了本发明中用于评价复合材料表面的杀菌能力的试验设置。

[0019] 图3示出了试验中的取样步骤,以评价本发明中的复合材料表面的杀菌能力。

[0020] 图4示出了根据实施例1和2描述的方法制备的4个样品在进行SEM-EDX显微镜分析之后获得的基础表面。

[0021] 附图中的标记如下:

[0022] 10:多孔陶瓷层

[0023] 12:二氧化钛聚集物层

[0024] 14:银聚集物层

[0025] 16:氧化硅或氧化铝主体

[0026] 18:在形成聚集物之前曾在表面的氧原子

- [0027] 20: 二氧化钛聚集体
- [0028] 22: 氯原子
- [0029] 24: 银聚集体
- [0030] 26: 杀菌表面
- [0031] 28: 氧分子
- [0032] 30: 钛分子
- [0033] 32: 硅或铝分子

具体实施方式

[0034] 下文中将描述本发明的主题,但所描述的是仅本发明的一些,而非全部的实施方案。事实上,本发明公开的主题可以以多种不同的形式体现,但不能够被解释成对本文公开的实施方案是限制性的;相反,提供这些实施方式的目的是使得本申请符合法律的规定,便于理解。

[0035] 本申请描述了复合材料或化合物,其通过特殊的化学组成和化合键合,实现了银活性聚集体在材料表面的高稳定性,这为材料本身提供了杀菌性能。

[0036] 另外,本申请描述了可以提供复合材料表面的银活性聚集体的形成和稳定性的成分。

[0037] 此外,本申请描述了具有杀菌表面的复合材料作为水消毒剂的条件。

[0038] 不囿于特定的理论解释,现认为在复合材料中,杀菌作用的一些方面由相(III)提供,即银聚集体。

[0039] 此外,不受限于任何特定的理论解释,在一些方面,相(II),即二氧化钛与氯分子的聚集体,可以用于接受和化学键合银聚集体(相(III)),而氯原子作为化学“钉”。

[0040] 再者,不限于特定的理论解释,陶瓷载体(相(I),无论是硅胶基或氧化铝基)的主要作用可以是促进和支持陶瓷载体表面和/或上方的二氧化钛聚集体与氯原子(相(II))的原位生长,这正是通过它们在陶瓷表面富含OH位点来实现的。在一些实施方案中,任何类型的在其表面具有与硅胶或氧化铝相同量的OH的陶瓷均可用作复合材料的载体。

[0041] 此外,仅是举例而非限制本发明的范围,在一些方面,所公开的复合材料可以含有相I、II和III,由此提供由材料表面的稳定银聚集体带来的杀菌能力,这些银聚集体在煅烧之后是材料整体的一部分。因此,复合材料具有杀菌表面。

[0042] 不受限于任何理论解释,用作载体的多孔陶瓷在一些方面可以是硅胶基的、氧化铝基的、沸石基的或任何其他陶瓷载体,只要其具有足够数量的OH位点。

[0043] 在一些实施方案中,陶瓷载体可以包括硅胶(SiO_2),其是完全无定形的,或是部分结晶成石英。

[0044] 在一些其他实施方案中,陶瓷载体可以为氧化铝(Al_2O_3),其为完全无定形的或部分结晶成 α 型($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)。

[0045] 在一些实施方案中,多孔陶瓷载体的比表面积可以为约150至约500 m^2/g 。在其他实施方案中,硅胶的比表面积为约420至约460 m^2/g ,或者更优选为约440 m^2/g 。在一些实施方案中,氧化铝的比表面积可以是约240至280 m^2/g ,或者更优选约260 m^2/g 。

[0046] 不受限于任何理论上的解释,用作载体的多孔陶瓷可以是单一孔径的,孔径为约5

至约15nm,更优选约10nm。

[0047] 将银(任何形式的银)化学键合至陶瓷或其他多孔材料,并同时保持银的杀菌能力是困难的。换言之,如果银与载体结合(在诸如添加银纳米颗粒至载体原材料作为载体制造方法之前的步骤等技术中),银在结合至载体之后不再具有杀菌性能。因此,仅有的方法是银纳米颗粒物理吸附在多孔载体上,或其在多孔载体上由银溶液原位生成,由此所产生的银纳米颗粒会物理连接至载体。在所有这些情形中,材料均实际上是活性银纳米颗粒的分配器。从这个角度讲,本发明的目的是提供二氧化钛聚集物,其中有氯原子嵌入 TiO_2 结构中,并作为多孔载体和银聚合物之间的化学“钉”。

[0048] 含Cl原子的 TiO_2 聚集物可以通过本领域技术人员熟悉的任何化学气相沉积-分子层方法沉积获得,包括,例如Malygin A.A.,1999在Natural Microporous Materials in Environmental Technology一书(Kluwer Academic Publishers,487-495)中公开的方法。唯一需要改变的参数是温度,在本发明中,CVD-ML反应器在所有CVD-ML方法期间在200至400°C的温度下运行,更优选在约300°C下。

[0049] 不限于任何理论或分析上的解释,申请人已发现至少一种原位生长 TiO_2 微聚集体的方法是化学气相沉积-分子层技术。此外,申请人已发现在二氧化钛前体被严格使用的一些实施方案中,可以使用氯化钛(TiCl_4)来提供剩余氯化物原子,其化学连接,即“订”住银。

[0050] 最优选地,用于化学气相沉积-分子层技术的提供氯化物原子的物质为 TiCl_4 。

[0051] 在一些实施方案中,结构中具有Cl的 TiO_2 聚集物是部分或全部结晶形成的锐钛矿结构。

[0052] 在其他实施方案中,结构中具有Cl的 TiO_2 聚集物的大小为0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14或15微米。在其他实施方案中,结构中具有Cl的 TiO_2 聚集物的大小为约5至约8微米,更优选6.5微米,由此在陶瓷载体的表面形成致密的层。

[0053] 在一些实施方案中,结构中具有Cl的 TiO_2 聚集物部分或完全地覆盖陶瓷载体的表面。本发明的发明人发现,活性更高的表面是结构中具有Cl的 TiO_2 聚集物完整地覆盖陶瓷表面的那些。

[0054] 不限于任何理论上的解释,发明人发现,一种适合于原位生长银聚集物的方法是干浸渍,例如由A.Jos van Dillen等人于2003,Journal of Catalysis,216(1-2),257-264公开的方法。此外,发明人还发现,银前体可以是硝酸银盐(AgNO_3)。

[0055] 在一些实施方案中,银纳米颗粒可以大于约250nm,并且可以达到约700nm,甚至例如约1微米。在一些实施方案中,发明人发现化学结合至陶瓷表面的银聚集物的大小约为500nm。

[0056] 在一些其他的实施方案中,银聚集物可以完全或部分地覆盖二氧化钛聚集物。发明人发现,活性最好的表面是其中银聚集物完全覆盖 TiO_2 聚集物的那些表面。

[0057] 再者,在一些实施方案中,银聚集物部分或完全地结晶成立方型。发明人发现,杀菌活性最高的表面是那些银聚集物完整结晶成立方型的那些表面。

[0058] 图1示意性地描述了复合物材料在分子水平上的物理-化学结构。图1的载体(复合物(I))由富含OH表面位点的多孔陶瓷表示。这些OH提供了氧(O),其成为化学钉用于 TiO_2 聚集物的原位生长,该 TiO_2 聚集物与氯原子形成菱形体,覆盖多孔陶瓷表面(复合物(II),图1)。

[0059] 在一些实施方案中,氯原子作为结合剂,或者“钉”,用于立方形的杀菌银聚集物的原位生长(复合物(III),图1)

[0060] 本发明公开的复合材料,包含三种组分(I、II和III),可以具有强力的杀菌表面,其可以不可逆地破坏直接与其接触的微生物。如以下的实施例所示,在一些情况下,所公开的复合材料的杀菌活性可以达到高达99.9%的效率。这些性能的达到不需要对复合材料进行任何能量激活(例如热、光、电力或其他)。

[0061] 本发明还描述了一种用于从水或者液体中减少或完全消除微生物的方法,包括将水或液体与具有杀菌表面的复合材料接触的步骤。

[0062] 在一些情况下,微生物可以包括革兰氏阳性或革兰氏阴性菌、小型真菌、微藻、酵母或病毒或它们的任意混合物。

[0063] 不限于任何理论解释,根据本发明具有杀菌表面的复合材料可以用于水,例如废水、中水、井水、冷却水、冷凝水或任何其他易于含有微生物的液体的消毒。

[0064] 我们相信以下的术语是本领域技术人员容易理解的,如下提供的定义有助于解释本申请公开的主题。

[0065] 除非另有定义,本文使用的所有科技术语具有本发明所属领域的技术人员所理解的常规含义。但任何与本文公开的那些类似于或等同的组合物、方法、装置和/或材料可以用于实施或测试本文公开的主题,代表性的组合物、方法、装置和/或材料。

[0066] 根据长期的专利法惯例,术语“一”,“一个”,和“该”在本申请中,包括权利要求书中使用时,指“一个或多个”。因此,例如,提及“一种微生物”包括多个这样的微生物,等等。

[0067] 除非另有说明,所有数字表示成分,反应条件的数量,因此,在本说明书和权利要求中使用时在所有情况下应被理解为由术语“约”修饰。因此,除非有相反的说明,说明书中提及的数值参数在本说明书和所附权利要求中是近似值,其可以根据本发明公开的主题所期望获得的性质而改变。

[0068] 如本文所用,术语“约”在修饰数值或组合物、剂量、质量、重量、温度、时间、体积、浓度、百分比等的量时,涵盖在一些变化方案中对所指定的量的 $\pm 20\%$,在一些实施方案中 $\pm 10\%$,在一些实施方案中 $\pm 5\%$,在一些实施方案中 $\pm 1\%$,在一些实施方案中 $\pm 0.5\%$,并且在一些实施方案中 $\pm 0.1\%$ 的变化量,因为这样的变化量对于实施所公开的方法或使用所公开的组合物是合适的。

[0069] 术语“包括”与“包含”、“含有”或“其特征在于”同义,是包括的或开放式的,并且不排除其他未引述的要素或方法步骤。“包括”是本领域中在权利要求中使用的术语,其表示所指定的要素是必需的,但其他要素可以被添加并仍然形成权利要求范围内的一种方案。

[0070] 如本文中所使用的,短语“由……组成”一词不包括在权利要求中未指明的任何要素、步骤或成分。当短语“由……组成”出现在权利要求主体的一个从句中,而不是紧接在前序部分之后,则它仅限制从句中所列的要素;而其他要素未从权利要求的整体中排除。

[0071] 如本文所用,短语“基本上由……组成”将权利要求的范围限制在指定的材料或步骤加上那些不实质上影响所要求保护主题的基本和(一个或多个)新特征。

[0072] 对于术语“包括”,“由……组成”和“基本上由……组成”,当这三个术语中的一个被用于本文时,本发明公开的和要求保护的主体可以包括使用的其它两个术语的方案。

[0073] 本文所使用的术语“和/或”,在用于实体的列表的中时,是指实体是单独存在或组

合使用的。因此,例如,短语“A、B、C和/或D”包括单独的A、B、C和D,但也包括任何和所有的组合,而A、B、C和D的子组合。

[0074] 实施例

[0075] 实施例1:制备具有杀菌表面的复合材料的方法

[0076] A:制造方案

[0077] 至少一种用于制造本发明所公开的具有杀菌表面的复合材料的方法可以按照如下步骤连续地进行:

[0078] 1.含Cl原子的TiO₂聚集物的原位沉积

[0079] 含Cl原子的TiO₂聚集物可以通过本领域技术人员熟悉的任何化学气相沉积-分子层方法沉积获得,包括,例如Malygin A.A.,1999在Natural Microporous Materials in Environmental Technology一书(Kluwer Academic Publishets,487-495)中公开的方法。唯一需要改变的参数是温度,在该实施例中,CVD-ML反应器在所有CVD-ML方法期间在200至400℃的温度下运行,更优选在约300℃下,而不是如Malygin A.A.,1999描述的在550-600℃下。

[0080] 这样的方法可以包括如下步骤:

[0081] 1.1硅胶(或氧化铝)多孔载体被引入CVD-ML反应器中(0.5至5kg,更确切地为3.3kg)。干燥的空气以不超过10L/分钟的连续速率流入反应器,以使陶瓷表面干燥。该步骤可以进行2至4小时,更确切地为3小时。

[0082] 1.2 TiCl₄蒸汽(其为TiO₂前体)被引入CVD-ML反应器(流速等于300ml/分钟),直到合成二氧化钛主要形式。该步骤可以进行2-4小时,更确切地为3小时。

[0083] 1.3水蒸汽以低流速(400ml/分钟)被引入CVD-ML反应器,以使剩余的氯分子水解,在此步骤中没有消失的剩余Cl原子则属于TiO₂化学结构。这些Cl原子是使得银沉积的那些。该步骤可以进行6-10小时,更确切地为8小时。

[0084] 2.银聚集物的原位沉积

[0085] 银聚集物可以通过干浸渍法沉积,例如由A.Jos van Dillen等人于2003,Journal of Catalysis,216(1-2),257-264公开的方法,其包括:

[0086] 2.1表面具有一层含Cl原子的TiO₂聚集物的硅胶(或氧化铝)多孔载体被干燥(110℃),之后与硝酸银溶液接触,使其完全填充载体的孔。AgNO₃溶液的浓度为15g/L,1kg的陶瓷需要1L的AgNO₃溶液。

[0087] 2.2浸渍的载体保存在酸性溶液(pickle)中,直至几乎干燥,该步骤可以进行至少1小时。

[0088] 2.3载体在至少550℃下煅烧,直到银聚集物在TiO₂表面上形成。

[0089] 3.样品洗涤

[0090] 煅烧后,具有杀菌表面的复合材料可以用双蒸水洗涤,以除去所有未与TiO₂聚集物表面结合的残余的银。该步骤是必须的,从而避免水消毒过程中发生浸沥。

[0091] B:样品列表

[0092] 基于硅胶和氧化铝的复合材料由申请人制造。

[0093] 样品的命名如下表所示出:

[0094]

编号	样品	命名
1	SiO ₂ -TiO ₂ (Cl) -Ag	S23
2	Al ₂ O ₃ -TiO ₂ (Cl) -Ag	A24

[0095] 实施例2:制造SiO₂-TiO₂-Ag基复合材料的方法,其中二氧化钛结构中不含有氯化物分子。

[0096] A:制造方案

[0097] 至少一种用于制造本发明所公开的具有杀菌表面的复合材料的方法可以按照如下步骤连续地进行:

[0098] 1.不含Cl原子的TiO₂聚集物的原位沉积

[0099] 不含Cl原子的TiO₂聚集物可以通过本领域技术人员熟悉的任何化学气相沉积-分子层方法沉积获得,包括,例如Malygin A.A.,1999在Natural Microporous Materials in Environmental Technology一书(Kluwer Academic Publishers,487-495)中公开的方法。在该实施例中,CVD-ML反应器在550-600℃的温度下运行,如Malygin A.A.,1999所描述的。

[0100] 制造方法严格按照实施例1中描述的相同步骤进行。

[0101] 2.银聚集物的原位沉积

[0102] 银聚集物可以通过干浸渍法沉积,例如由A.Jos van Dillen等人在2003,Journal of Catalysis,216 (1-2),257-264中公开的方法,其包括如实施例1中描述的相同的方法。

[0103] 3.样品洗涤

[0104] 煅烧之后,具有杀菌表面的复合材料可以用双蒸水洗涤,这与实施例1中描述的相同。

[0105] B:样品列表

[0106] 申请人制备了氧化硅和氧化铝基的复合材料。

[0107] 样品命名如下表中所示出:

[0108]

编号	样品	命名
1	SiO ₂ -TiO ₂ -Ag	S20
2	Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -Ag	A1

[0109] 实施例3:陶瓷样品的物理化学特性

[0110] A:陶瓷表面的基本表征

[0111] 实施例1和2所描述的所有4个制备样品可以使用SEM-EDX显微镜来分析。与该实施例相关的结果示于图4中。陶瓷基本上含有以下元素:Si (Al)、O、Ti和Ag。

[0112] 除了基本元素以外,在根据实施例1描述的方法制备的样品的表面鉴定到氯原子的存在。这些原子使得银结合在陶瓷表面。从质量定量可以看出,在这些实施方案中,两种样品(氧化硅基和氧化铝基)的Cl原子质量均不超过3重量%。

[0113] 使用SEM-EDX显微镜在2种由实施例2描述的方法制备的样品中均没有检测到氯原子。结果是,在陶瓷表面仅有一些痕量的银被观察到。这些结果可以证明,在该方案中,银仅物理吸附在陶瓷表面上并且不发生化学键合。

[0114] 实施例4:具有杀菌表面的复合材料用于水的消毒

[0115] A: 试验方案

[0116] 用于确定复合材料杀菌活性的实验室测试使用大肠杆菌作为试验菌获得。试验方案包含如下:

[0117] 两个容器(A和B,容积为5L)通过蠕动泵相连,其允许测试溶液(含细菌大肠杆菌的蒸馏水)从容器A经由一个含有陶瓷样品的反应器转移至容器B(图2)。对全部所有4个样品(实施例1中的S23和A24以及实施例2中的S20和A1)进行独立的测试。

[0118] 运行参数如下表中所示出:

[0119]

参数	数值
进入反应器的陶瓷样品的量(克)	60
测试溶液的量(升)	5
细菌浓度(CFU/ml)	10^4-10^5
蠕动泵流速(l/h)	5
测试时间(min)	60
每侧样品的数量(反应器的上游和下游)	4

[0120] B: 取样

[0121] 在不同的时间间隔(每20分钟)取两个5ml样品,一个获自反应器上游,另一个获自反应器下游。从这个5ml中,仅取25微升被转移并置于含LB营养凝胶的培养皿中。为了更精确,每个点取两个样品(分别为A'和A''以及B'和B'')。然后将板置于37℃下培养16小时以促进细菌菌落的生长,便于肉眼计数(图3)。

[0122] C: 结果

[0123] 结果以含有陶瓷样品的反应器中上游(烧杯A)和下游(烧杯B)的细菌浓度的平均数来表示。它们以百分比表示(%)。

[0124] 通过计数所有的细菌菌落,由根据实施例1描述的方法制得的氧化硅基复合材料(样品S23)获得的结果如下表所示:

[0125]

时间 (分钟)	烧杯A			烧杯B			活性
	A'	A''	平均	B'	B''	平均	(%)
0	650	632	641	0	0	0	100,00
20	680	660	670	0	1	0.5	99,93
40	645	638	641.5	3	1	2	99,69
60	676	760	718	0	0	0	100,00
平均A:			667.6	平均B:		0.6	
效率(%)							99.9
初始细菌浓度(CFU/ml)							26705
杀灭的细菌(CFU/ml)							26680

[0126] 通过计数所有的细菌菌落,由根据实施例1描述的方法制得的氧化铝基复合材料(样品A24)获得的结果如下表所示:

[0127]

时间 (分钟)	烧杯A			烧杯B			活性 (%)
	A'	A''	平均	B'	B''	平均	
0	650	632	641	1	1	1	99.84
20	680	660	670	0	1	0.5	99.93

[0128]

40	645	638	641.5	1	1	1	99.84
60	676	760	718	1	0	0.5	99.93
平均A:			667.6	平均B:		0.8	
效率(%)							99.9
初始细菌浓度(CFU/ml)							26705
杀灭的细菌(CFU/ml)							26675

[0129] 由此可以看出,申请人已发现,在这些操作条件下,由实施例1中描述的方法制备的两种复合材料(氧化硅基和氧化铝基复合材料)在其表面具有杀菌活性,经一次通过即达到了99.9%的效率。

[0130] 通过计数所有的细菌菌落,由根据实施例2描述的方法制得的氧化铝基复合材料(样品A1)获得的结果如下表所示:

[0131]

时间 (分钟)	烧杯A			烧杯B			活性 (%)
	A'	A''	平均	B'	B''	平均	
0	650	632	641	560	580	570	11.08
20	680	660	670	612	620	616	8.06
40	645	638	641.5	630	645	637.5	0.62
60	676	760	718	712	710	711	0.97
平均A:			667.6	平均B:		0.8	
效率(%)							5.1
初始细菌浓度(CFU/ml)							26705
杀灭的细菌(CFU/ml)							1360

[0132] 通过计数所有的细菌菌落,由根据实施例2描述的方法制得的氧化硅基复合材料(样品S20)获得的结果如下表所示:

[0133]

时间 (分钟)	烧杯A			烧杯B			活性 (%)
	A'	A''	平均	B'	B''	平均	
0	650	632	641	545	512	528.5	17.55
20	680	660	670	600	620	610	8.96
40	645	638	641.5	643	612	627.5	2.18
60	676	760	718	702	712	707	1.53
平均A:			667.6	平均B:		0.8	
效率(%)							7.4
初始细菌浓度(CFU/ml)							26705
杀灭的细菌(CFU/ml)							1975

[0134] 由此可以看出,申请人发现在这些操作条件下,由实施例2描述的方法制备的两种复合材料(氧化硅基和氧化铝基复合材料)的杀菌活性不超过7.5%的平均效率。此外,申请人发现,杀菌活性随时间逐渐降低,这可以证明银不是化学键合至陶瓷表面上的,而一旦从陶瓷载体上脱离,则样品失去其杀菌活性。

[0135] 下表对所获得的全部结果进行了重新分组总结:

[0136]

样品	陶瓷载体	TiO ₂ 结构中有 氯原子?	制造方法	杀菌活性 (平均%)
S23	氧化硅	是	实施例1	99.9
A24	氧化铝	是	实施例1	99.9
S20	氧化硅	否	实施例2	7.4
A1	氧化铝	否	实施例2	5.1

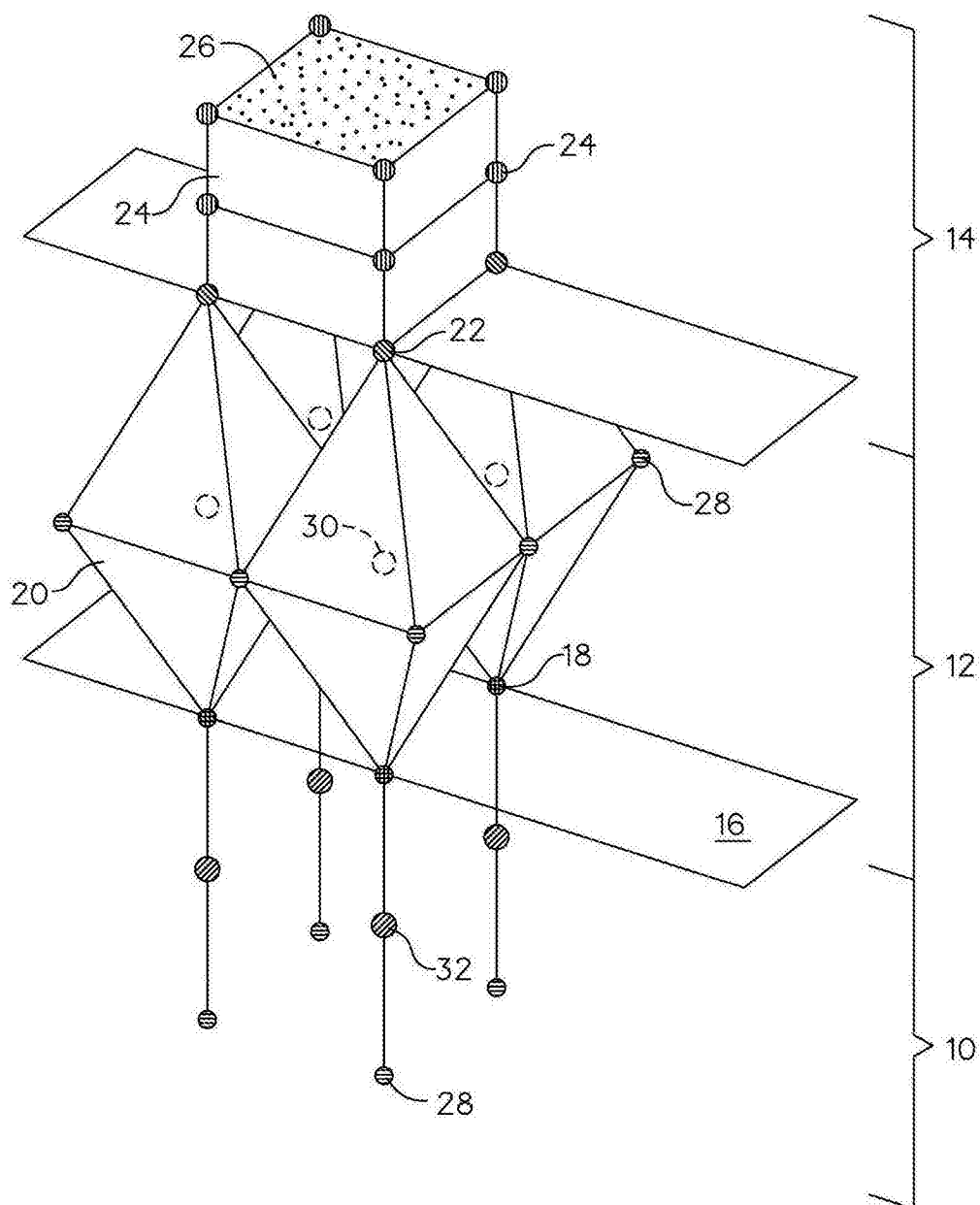


图1

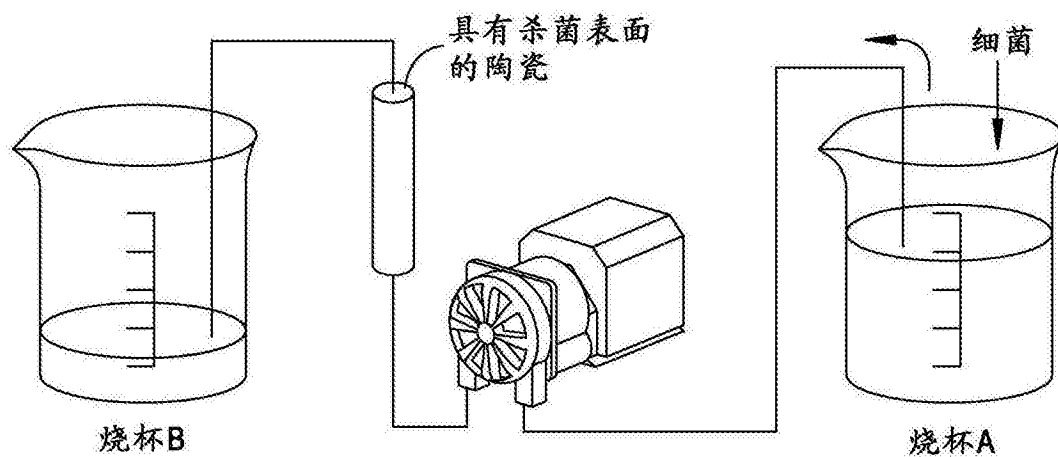


图2

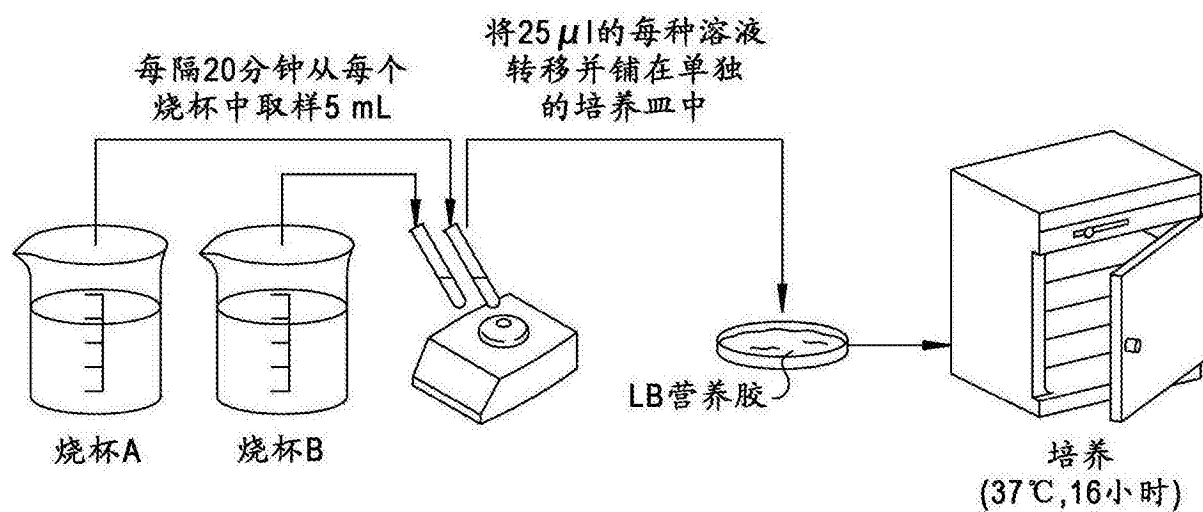


图3

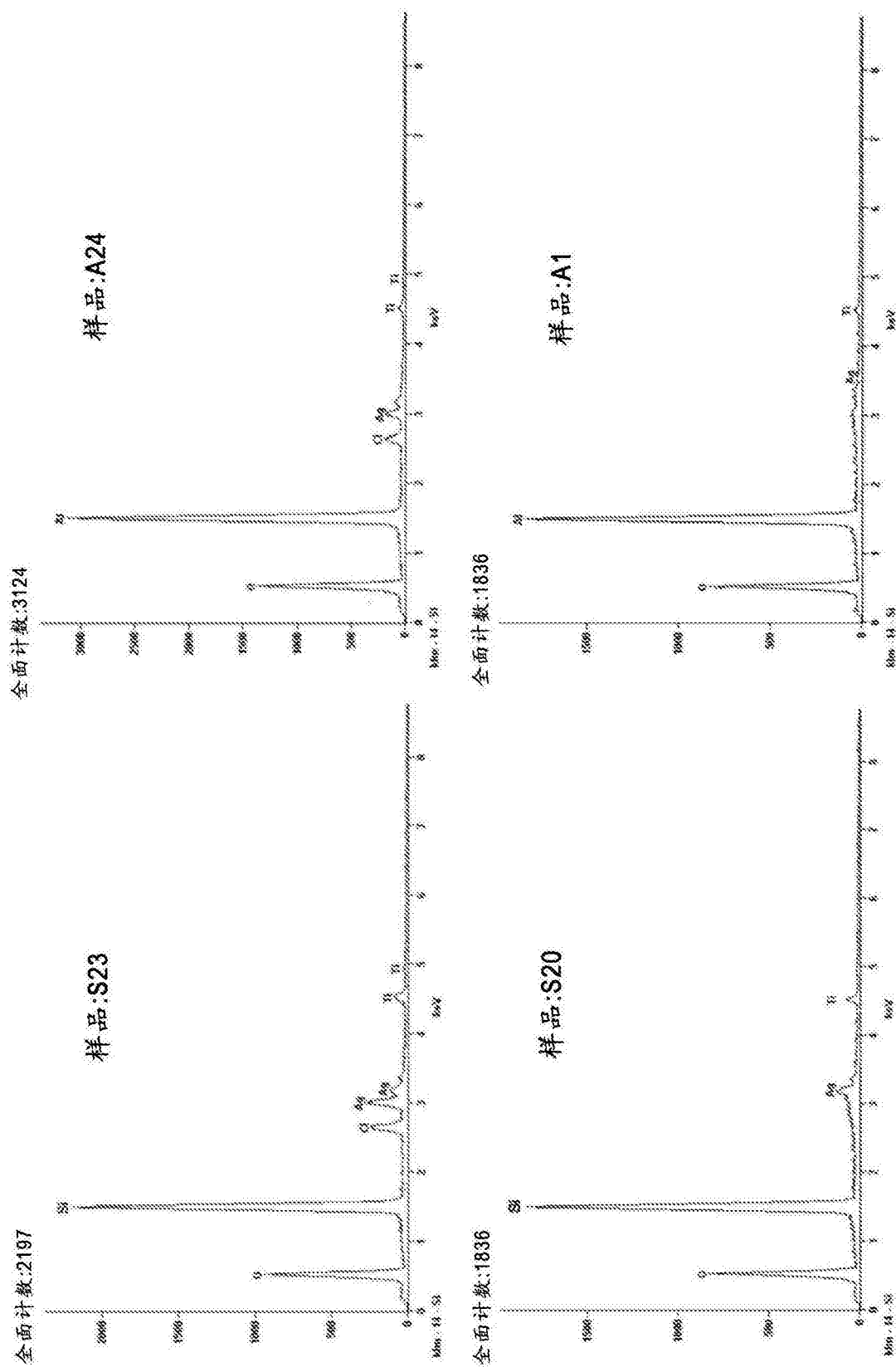


图4