



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105689727 B

(45)授权公告日 2017. 10. 03

(21)申请号 201610074288.6

(22)申请日 2016.01.29

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105689727 A

(43)申请公布日 2016.06.22

(73)专利权人 中国工程物理研究院流体物理研究所

地址 621900 四川省绵阳市919信箱111分箱

(72)发明人 陈黎亮 王宇航 南小龙 卢成嘉 孟川民 祝文军

(51)Int.Cl.

B22F 9/04(2006.01)

(56)对比文件

CN 103611928 A,2014.03.05,

CN 102649162 A,2012.08.29,

CN 104308166 A,2015.01.28,

CN 100999019 A,2007.07.18,

CN 102962466 A,2013.03.13,

JP 特开2006-314900 A,2006.11.24,

JP 昭59-129701 A,1984.07.26,

US 2013/0020297 A1,2013.01.24,

David G.BECK等.The Microstructure of Metastable Phases in Ag-Cu Alloys Generated by Continuous Laser Melt Quenching.《metallurgical transactions a》.1981,

审查员 程京京

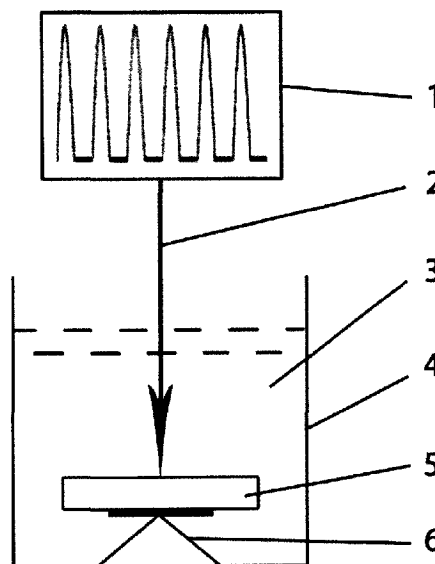
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

脉冲能量技术制备高杀菌性纳米Ag-Cu合金粉的方法

(57)摘要

一种脉冲能量技术制备高杀菌性纳米Ag-Cu合金粉的方法,其特征在于该方法的步骤依次是:A)将Ag和Cu按比例熔炼在一起,其中按原子百分比 $40\% \leq Ag \leq 90\%$ ,制得非固溶的Ag-Cu靶材;预备脉冲激光器(1)、不含氧元素的液体(3)、容器(4)、支架(6);B)将靶材固定在支架(6)上置于容器(4)中,容器(4)中倒入不含氧元素的液体(3),使靶材完全浸没在不含氧元素的液体(3)中;C)使脉冲激光器(1)产生脉冲激光(2)对靶材进行烧蚀,制得含有粉末的液体;D)在惰性气氛保护的条件下,对含有粉末的液体进行分离,提取出粉末,然后对粉末进行干燥处理就制得固溶的高杀菌性纳米Ag-Cu合金粉。



1. 一种脉冲能量技术制备高杀菌性纳米Ag-Cu合金粉的方法,其特征在于该方法的步骤依次是:

A) 将Ag和Cu按比例熔炼在一起,其中按原子百分比 $40\% \leq \text{Ag} \leq 90\%$ ,制得非固溶的Ag-Cu靶材;

预备脉冲激光器(1)、不含氧元素的液体(3)、容器(4)、支架(6);

B) 将靶材固定在支架(6)上,支架(6)置于容器(4)中,向容器(4)中倒入不含氧元素的液体(3),使靶材完全浸没在不含氧元素的液体(3)中;

C) 使脉冲激光器(1)产生脉冲激光(2)对靶材进行烧蚀,制得含有粉末的液体;

脉冲激光(2)烧蚀条件是:获得1s以下超短持续时间、 $5\text{J}/\text{cm}^2$ 以上超高能量密度、 $500\text{K}/\text{s}$ 以上超高冷却速率;

D) 在惰性气氛保护的环境下,对含有粉末的液体进行分离,提取出粉末,然后对粉末进行干燥处理就制得固溶的高杀菌性纳米Ag-Cu合金粉。

2. 根据权利要求1所述的脉冲能量技术制备高杀菌性纳米Ag-Cu合金粉的方法,其特征在于,所述靶材表面还应当抛光去除氧化层。

3. 根据权利要求1所述的脉冲能量技术制备高杀菌性纳米Ag-Cu合金粉的方法,其特征在于,不含氧元素的液体(3)是二甲苯或甲苯或液氮或液氦。

4. 根据权利要求1所述的脉冲能量技术制备高杀菌性纳米Ag-Cu合金粉的方法,其特征在于,脉冲激光器(1)的技术参数要求是 $308\text{nm}$ 、 $3\text{Hz}$ 。

5. 根据权利要求1所述的脉冲能量技术制备高杀菌性纳米Ag-Cu合金粉的方法,其特征在于,分离方法是离心或蒸馏方法。

## 脉冲能量技术制备高杀菌性纳米Ag-Cu合金粉的方法

### 一、技术领域

[0001] 本发明涉及一种纳米杀菌材料,具体为常规手段无法制备的Ag/Cu 固溶在一起、具有超高杀菌性能的纳米Ag-Cu合金粉的方法。

### 二、背景技术

[0002] 抗菌与人类活动息息相关,其重要性不言而喻。世界各国都在这个研究方向上集中和投入了很多的资源。目前发展出的很多抗菌技术,如热力灭菌、辐射灭菌、滤过灭菌、脉冲电场等,各有自己的技术特点和优势,但都离不开专用设备,在抗菌的应用上灵活性不高,严重限制了其应用范围。

[0003] 对于人类活动而言,高性能杀菌剂能帮助食物保存、疾病预防、清洁环保等。对于现代军事而言,抗菌的地位非常重要,其应用十分广泛。美国单兵武器系统中的军服都经过抗菌处理,急救包里配有专门的杀菌药物,用来进行必要时候的创伤消炎等战场医疗救护措施。抗菌剂在战场打扫时也很重要,能有效防止战后瘟疫的流行和传播。在和平年代,各国武器库,包括核武器库,都有明确的抗菌指南,防止库存武器失效三大因素之一的霉变的发生。

[0004] 抗菌剂作为一种比较灵活、不需要专用设备、能单独使用、达到除菌目的的物质,在抗菌领域的作用显得尤为重要。其中,相对于寿命短、易老化、高温下易分解的有机抗菌剂,无机抗菌剂受外界环境影响小、安全性高、持久、在较高温度下使用依然能发挥抗菌活性。

[0005] 无机抗菌剂杀菌作用机理主要有两种[J.C.Yu,W.Ho,J.Lin,H.Yip and P.K.Wong,Photocatalytic activity,antibacterial effect,and photoinduced hydrophilicity of TiO<sub>2</sub> films coated on a stainless steel substrate, Environ.Sci. Technol.,37(2003) 2296-2301.M.Shirkhazadeh,M.Azadegan and G.Q.Liu,Bioactive delivery systems for the slow release of antibiotics: incorporation of Ag<sup>+</sup> ions into micro-porous hydroxyapatite coatings,Mater. Lett.,24(1995) 7-12.]:

[0006] 1) 光催化型,当纳米无机抗菌剂受到紫外线照射时,可以分解出自由移动的带负电的电子(e<sup>-</sup>)和带正电的空穴(h<sup>+</sup>),电子使空气中的氧气还原成原子氧,空穴使空气中的水氧化成羟基自由基,生成的羟基自由基和原子氧具有很强的化学活性,能够氧化大多数致病细菌,生成CO<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>O,从而在很短的时间内杀死细菌。

[0007] 2) 溶出型,表面释放出的微量金属离子,依靠库伦引力,吸附在带负电荷的细胞膜,进而穿透细胞膜进入胞内,与巯基反应,使蛋白质凝固,破坏细胞合成酶的活性,在短时间内产生机能障碍,干扰DNA合成,令细胞丧失分裂繁殖能力而死亡。

[0008] 光催化型无机抗菌剂只有在外界能量作用下才能发挥抗菌活性,其应用范围受到一定影响。因此,溶出型无机抗菌剂,成为了抗菌领域的研究热点。

[0009] 含Ag材料,作为一种溶出型无机抗菌剂,具有光谱杀菌的功效,且无任何耐药性。

随着纳米技术的出现,Ag纳米化后,由于杀菌剂的表面积急剧增大,更有利于Ag离子溶出,杀菌能力产生了质的飞跃[K.Cho,J. Park,T.Osaka and S.Park,The study of antimicrobial activity and preservative effects of nanosilver ingredient, *Electrochim.Acta*,51 (2005) 956-960.],可在数十分钟内杀死650余种细菌。

[0010] 研究发现,除了Ag,元素Cu也有杀菌功效,虽然Cu离子杀菌活性没有Ag离子高。因此,一些工作中,把Ag和Cu混合起来,制成双元素纳米颗粒,以期得到复合杀菌的性能。然而,Ag-Cu这个体系很特殊。虽然这两种金属都具有fcc的晶体结构,并且原子尺寸差异小于15%,满足了双金属元素相互固溶的Hume-Rothery规则,但常态下Ag和Cu不能相互固溶的,会发生元素偏析和富集[W.Hume Rothery,The structure of metals and alloys, Institute of Metals,London(1947).]。

[0011] 实验上,喷溅急冷、气相沉积、高压扭转等技术[J.H.He,H.W.Sheng, J.S.Lin, P.J.Schilling,R.C.Tittsworth and E.Ma,Homogeneity of a supersaturated solid solution,*Phys.Rev.Lett.*,2002,89,125507.H.W.Sheng, G.Wilde and E.Ma,The competing crystalline and amorphous solid solutions in the Ag-Cu system,*Acta Mater.*,2002,50,475-488.S.Gohil,R.Banerjee, S.Bose and P.Ayyub,Influence of synthesis conditions on the nanostructure of immiscible copper-silver alloy thin films,*Scripta Mater.*,2008,58, 842-845.M.Pouryazdan,D.Schwen,D.Wang, T.Scherer,H.Hahn R.S. Averbach and P.Bellon,Forced chemical mixing of immiscible Ag-Cu heterointerfaces using high-pressure torsion,*Phys.Rev.B*, 2012,86,144302.] 能制备出固溶态的Ag-Cu薄膜。但是对于溶出型无机抗菌剂而言,薄膜难以进行粉末化,得到需要的高比表面积的纳米颗粒,并且在细化过程中,固溶状态易于向非固溶状态改变。

[0012] 目前,很多制备Ag-Cu粉末的实验,结果得到的都是这两种金属的非固溶状态,从原子尺度的微结构上来看,该两种元素的分布是相互分离[T.Itakura,K.Torigoe and K.Esumi,preparation and characterization of ultrafine metal particles in ethanol by UV irradiation using a photoinitiator, *Langmuir*,11(1995)4129-4134.H.Jiang,K.Moon and C.P.Wong, Synthesis of Ag-Cu alloy nanoparticles for lead-free interconnect materials, *Proceedings of the International Symposium and Exhibition on Advanced Packaging Materials Processes, Properties and Interfaces*, (2005) 173-177.] 或形成核壳[M.Tsuji,S.Hikino,R.Tanabe,M.Matsunaga and Y.Sano, Synthesis of Ag/Cu alloy and Ag/Cu alloy core Cu shell nanoparticles using a polyol method,*CrysEngComm*,12(2010)3900-3908.K.S.Tan and K.Y. Cheong,Advances of Ag,Cu,and Ag-Cu alloy nanoparticles synthesized via chemical reduction route,*J.Nanopart.Res.*,15(2013)1537.J.Zhao,D. Zhang and J.Zhao,Fabrication of Cu-Ag core-shell bimetallic superfine powders by eco-friendly reagents and structures characterization,*J.Solid State Chem.*,184(2011)2339-2344.K.D.Malviya and K.Chattopadhyay, Synthesis and mechanism of composition and size dependent morphology selection in nanoparticles of Ag-Cu alloys processed by laser ablation under liquid medium,*J.Phys.Chem.C*,118

(2014)13228-13237.E.Choi,S.Lee and Y.Piao,A solventless mix-bake-wash approach to the facile controlled synthesis of core-shell and alloy Ag-Cu bimetallic nanoparticles, CrystEngComm,17 (2015) 5940-5946.]的结构.Taner [M.Taner,N.Sayar,I. G.Yulug and S.Suzer,Synthesis,characterization and antibacterial investigation of silver-copper nanoalloys,J.Mater.Chem.,21 (2011)13150- 13154.]和Valodkar [M.Valodkar,S.Modi,A.Pal and S.Thakore, Synthesis and anti-bacterial activity of Cu,Ag and Ag-Cu alloy nanoparticles: A green approach,Mater.Res.Bull.,46 (2011) 384-389.]等人虽然声称获得了Ag-Cu的合金粉末,但其X射线结果等还不足以证明Ag和Cu是固溶的。

[0013] 2007年7月18日公开的公开号为CN100999019A的中国专利申请公开了一种液相中脉冲激光烧蚀制备金属纳米粒子胶体的装置,包括激光发生器、盛放液体的烧蚀容器、金属标靶,所述金属标靶固定在基座上,所述的基座贯穿烧蚀容器底部与置于烧蚀容器下方的底座内,所述基座与所述烧蚀容器液密封;所述底座内设有电机,所述电机的输出轴与所述基座固接;所述激光发生器的激光点偏离基座的旋转轴心点。本发明标靶可旋转,激光射击到靶材表面所形成的烧蚀区域是一个圆环,从而增加了激光一次性烧蚀制备的金属纳米粒子胶体;同时旋转的过程就相当于在搅拌,可谓一举两得。

### 三、发明内容

[0014] 本发明的目的是:利用液中脉冲激光技术,如类似于上述 CN100999019A公开的液相中脉冲激光烧蚀技术,采用在超短持续时间、超高能量密度、超高冷却速率的条件下,制备出常规下无法固溶在一起的纳米Ag-Cu合金粉,通过让Ag和Cu固溶,改变Ag离子释放能力,提高抗菌性能。

[0015] 本发明是这样实现的:

[0016] 一种脉冲能量技术制备高杀菌性纳米Ag-Cu合金粉的方法,其特征在于该方法的步骤依次是:

[0017] A) 将Ag和Cu按比例熔炼在一起,其中按原子百分比 $40\% \leq \text{Ag} \leq 90\%$ ,制得非固溶的Ag-Cu靶材;

[0018] 预备脉冲激光器、不含氧元素的液体、容器、支架;

[0019] B) 将靶材固定在支架上,支架置于容器中,向容器中倒入不含氧元素的液体,使靶材完全浸没在不含氧元素的液体中;

[0020] C) 使脉冲激光器产生脉冲激光对靶材进行烧蚀,制得含有粉末的液体;

[0021] 脉冲激光烧蚀条件是:获得1s以下超短持续时间、 $5\text{J}/\text{cm}^2$ 以上超高能量密度、500K/s以上超高冷却速率;

[0022] D) 在惰性气氛保护的环境下,对含有粉末的液体进行分离,提取出粉末,然后对粉末进行干燥处理就制得固溶的高杀菌性纳米Ag-Cu合金粉。

[0023] 进一步的方案是:所述靶材表面还应当抛光去除氧化层。

[0024] 进一步的方案是:不含氧元素的液体可以是二甲苯或甲苯或液氮或液氩等,或者其它常用液相物质。

[0025] 进一步的方案是:脉冲激光器的技术参数要求一般是308nm、3Hz。

[0026] 更进一步的方案是：分离方法是离心或蒸馏方法，或者其它常用方法。

[0027] 本发明的优点是：通过液中脉冲能量技术（超短持续时间、超高能量密度、超高冷却速率的极端条件），获得了均匀分布，平均尺寸在2nm、固溶的纳米Ag-Cu合金粉。而且如此分布均匀、粒度极小的合金纳米颗粒，在国际上的各类研究中都比较少见。

#### 四、附图说明

[0028] 图1为本发明所得固溶的纳米Ag-Cu合金粉的(a) HRTEM、(b) 粒度分布和(c) EDX图。

[0029] 图2为(a) 固溶的纳米Ag-Cu合金粉和(b) 初始非固溶Ag-Cu靶材的 XRD图。

[0030] 图3为(a) 固溶的纳米Ag-Cu合金粉、(b) 初始的非固溶Ag-Cu靶材和(c) 纯Ag的 XANES对比图。

[0031] 图4为固溶的纳米Ag-Cu合金粉与纯Ag、纯Cu、非固溶的Ag-Cu 纳米粉，针对(a) 革兰氏阳性菌大肠杆菌、(b) 革兰氏阴性菌金黄色葡萄球菌的杀菌性能对比图。

[0032] 图5为(a) 非固溶的Ag-Cu和(b) 固溶的纳米Ag-Cu合金粉的晶格模型和电荷转移图。

[0033] 图6为(a) 纯Ag、(b) 非固溶的Ag-Cu纳米粉和(c) 固溶的纳米Ag-Cu 合金粉的Ag离子释放能力（三种样品中的Ag含量都设为10ppm）。

[0034] 图7为本发明中所用的液中脉冲激光装置示意图。

[0035] 图中：1-激光器；2-脉冲激光；3-液体；4-容器；5-靶材；6-支架。

#### 五、具体实施方式

[0036] 下面通过具体实施例对本发明固溶的纳米Ag-Cu合金粉的制备进一步说明。

[0037] 一种脉冲能量技术制备高杀菌性纳米Ag-Cu合金粉的方法，其特征在于该方法的步骤依次是：

[0038] A) 将Ag和Cu按比例熔炼在一起，其中按原子百分比 $40\% \leq \text{Ag} \leq 90\%$ ，制得非固溶的Ag-Cu靶材5；预备脉冲激光器1、不含氧元素的液体3、容器4、支架6；

[0039] B) 将靶材5固定在支架6上，支架6置于容器4中，向容器4中倒入不含氧元素的液体3，使靶材5完全浸没在不含氧元素的液体3中；

[0040] C) 使脉冲激光器1产生脉冲激光2对靶材5进行烧蚀，制得含有粉末的液体；

[0041] 脉冲激光2烧蚀条件是：获得1s以下超短持续时间、 $5\text{J}/\text{cm}^2$ 以上超高能量密度、500K/s以上超高冷却速率；

[0042] D) 在惰性气氛保护的环境下，对含有粉末的液体进行分离，提取出粉末，然后对粉末进行干燥处理就制得固溶的高杀菌性纳米Ag-Cu合金粉。

[0043] 所述靶材5表面还应当抛光去除氧化层。

[0044] 不含氧元素的液体3是二甲苯或甲苯或液氮或液氩。

[0045] 脉冲激光器1的技术参数要求是308nm、3Hz。

[0046] 分离方法是离心或蒸馏方法。

[0047] 具体烧蚀方法如图7所示，通过对非固溶的Ag-Cu靶材5进行烧蚀，在进行前述后期处理就的到固溶的高杀菌性纳米Ag-Cu合金粉。

[0048] 通过对固溶的高杀菌性纳米Ag-Cu合金粉进行检测和分析，结果如下：

[0049] 如图1所示,其中Ag/Cu元素的原子百分比大概为1:1。该如此分布均匀、粒度极小的纳米颗粒在国际上的各类研究中都比较少见。

[0050] 图2中的X射线衍射(XRD)显示,初始的非固溶Ag-Cu靶材,其衍射峰对应的是纯Ag和纯Cu的衍射峰;而液中脉冲能量技术制备的纳米Ag-Cu合金粉,出现了偏移的处在Ag和Cu峰之间的新衍射峰,对应的是固溶态的Ag-Cu。

[0051] 图3中,同步辐射近边结构(XANES)的K边吸收谱数据表示,非固溶的Ag-Cu中上升沿的位置与纯Ag是重合在一起;而液中脉冲能量技术制备的固溶的纳米Ag-Cu合金粉,上升沿向左发生了2.1eV的偏移。

[0052] 因此,以上这两种X射线的结果,证明了制得的纳米Ag-Cu合金粉中,Ag和Cu是固溶在一起的。

[0053] 固溶的纳米Ag-Cu合金粉的杀菌性能与纯Ag、纯Cu和非固溶的Ag-Cu纳米粉进行了对比。

[0054] 由图4可见,针对菌群生长的琼脂涂板实验中,固溶的纳米Ag-Cu合金粉相对纯Ag、纯Cu、非固溶的Ag-Cu纳米粉,在针对(a)革兰氏阳性菌大肠杆菌、(b)革兰氏阴性菌金黄色葡萄球菌的杀菌性能上,有了明显的性能提升。

[0055] 由图5(a)非固溶的Ag-Cu晶格模型算得的电荷分布所示,Ag原子和Cu原子在相互相邻的界面处才会发生电荷转移,尺度大概在1nm左右。相较之下,图5(b)固溶的纳米Ag-Cu合金粉,Ag和Cu在原子尺度上均匀混合,基本上每个Ag和Cu原子都会发生电荷转移,基体中Ag带上了正电荷,促进了Ag离子的释放,增加了纳米Ag-Cu合金粉的杀菌活性。

[0056] 图6所示4小时和7小时细胞培养液中Ag离子释放实验的数据也证实,传统制得的非固溶的Ag-Cu中,由于Cu化学活性比Ag高,Cu会把Ag离子置换成Ag,阻碍Ag离子的释放;固溶的纳米Ag-Cu合金粉中,由于固溶产生的Ag和Cu间的电荷转移,Cu的加入反而促进了Ag离子的释放。

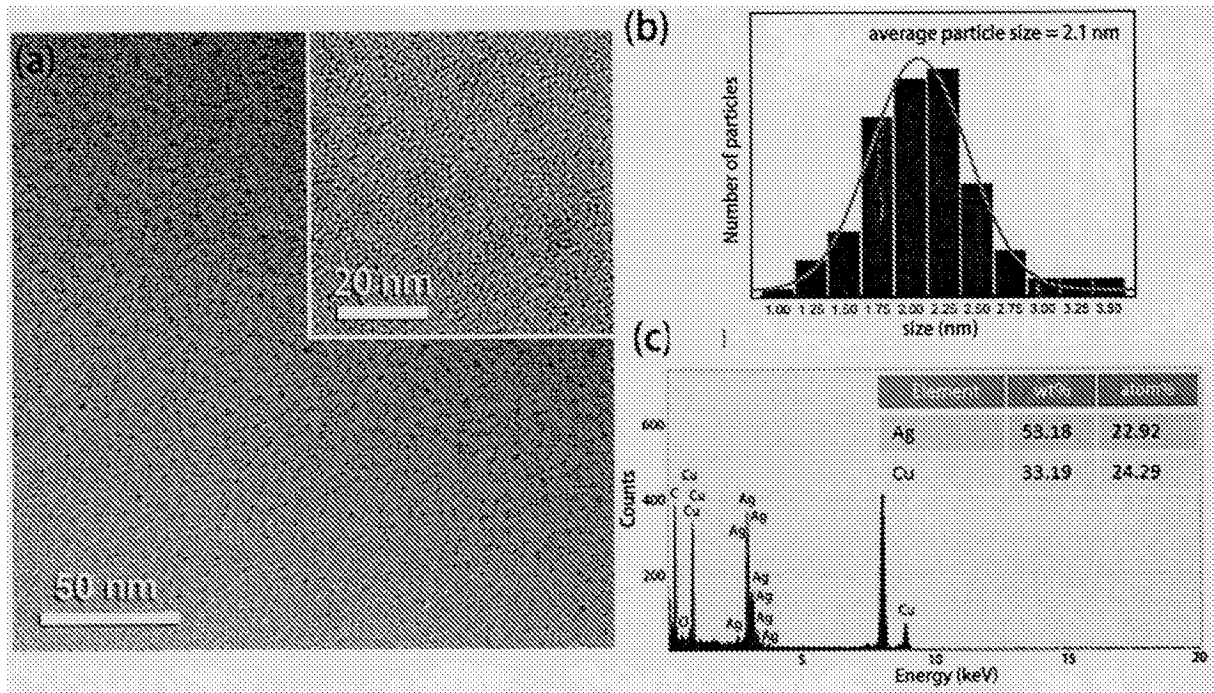


图1

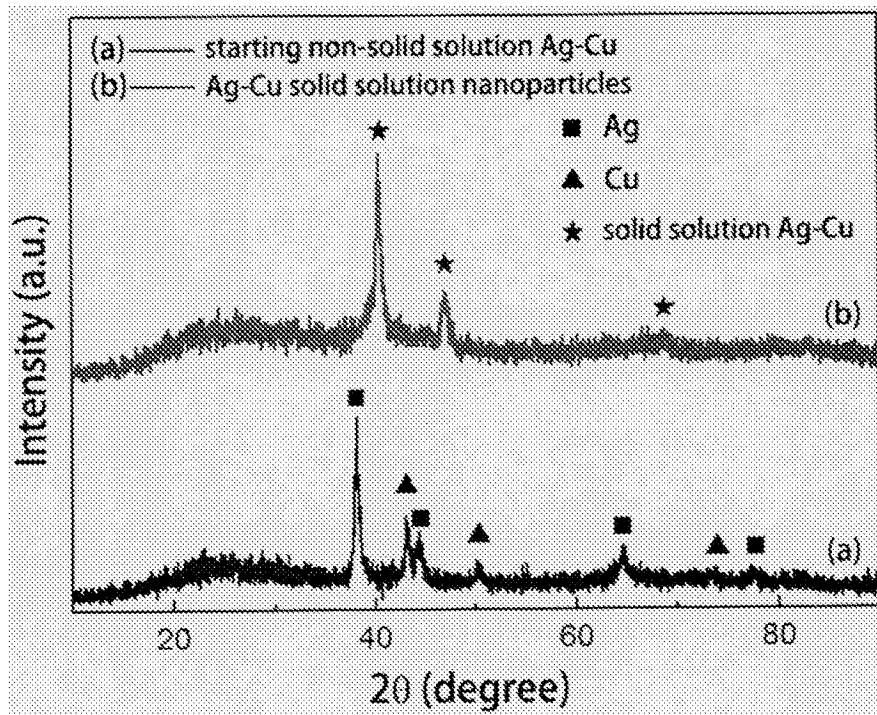


图2

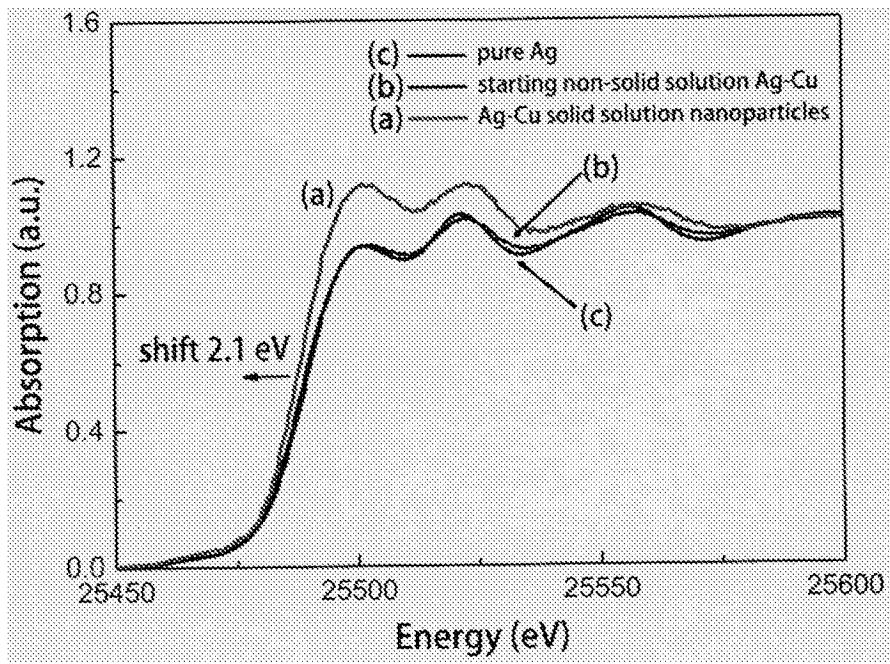


图3

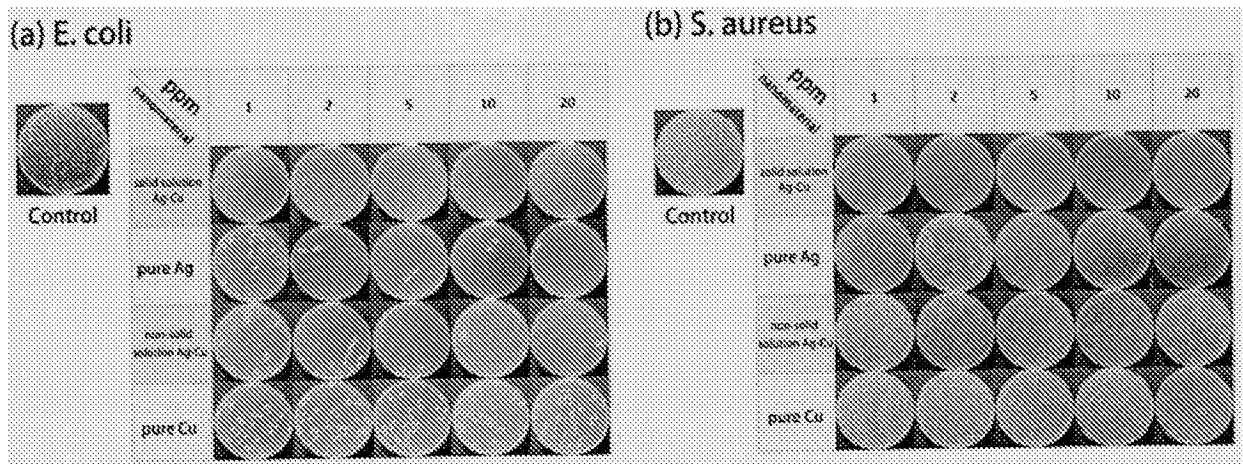


图4

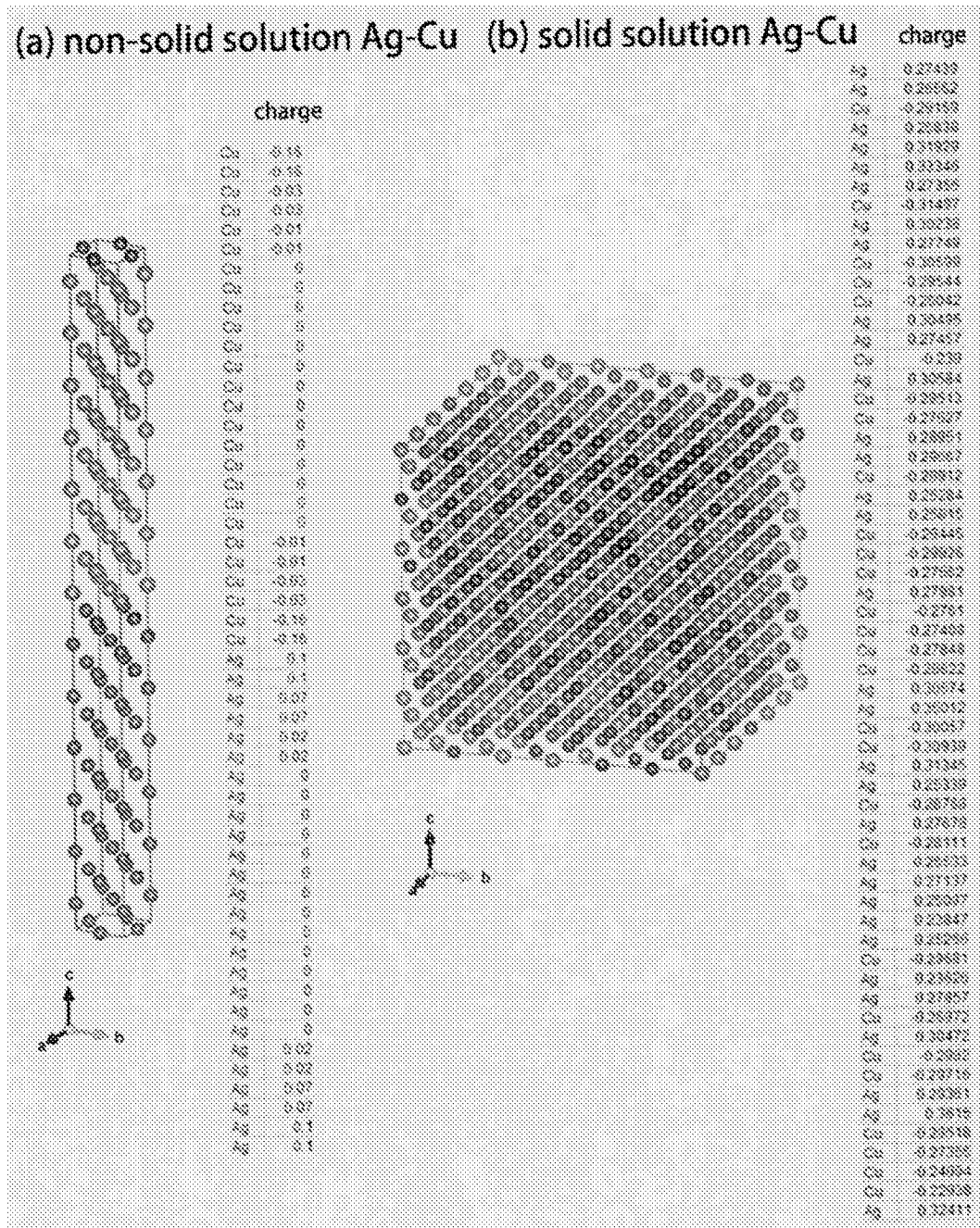


图5

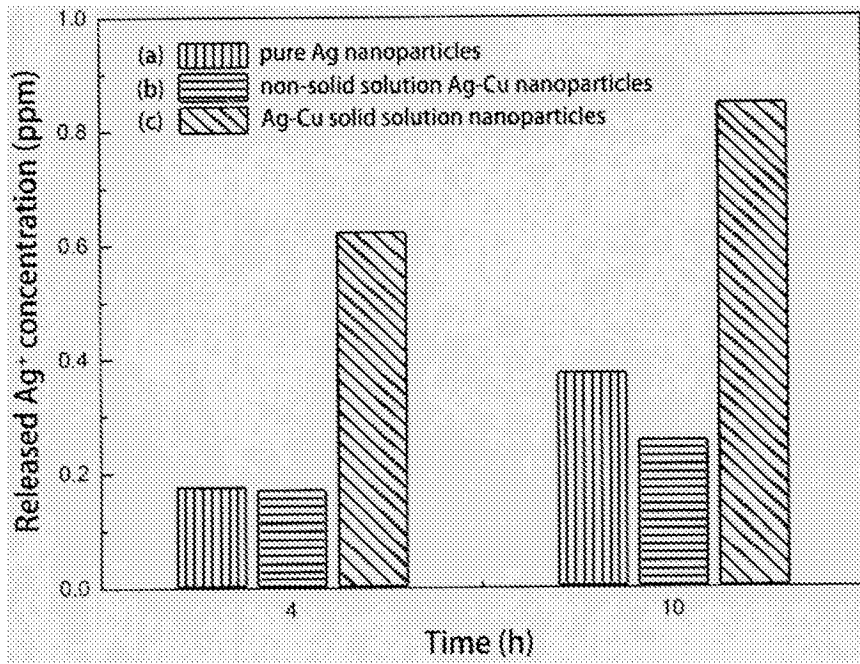


图6

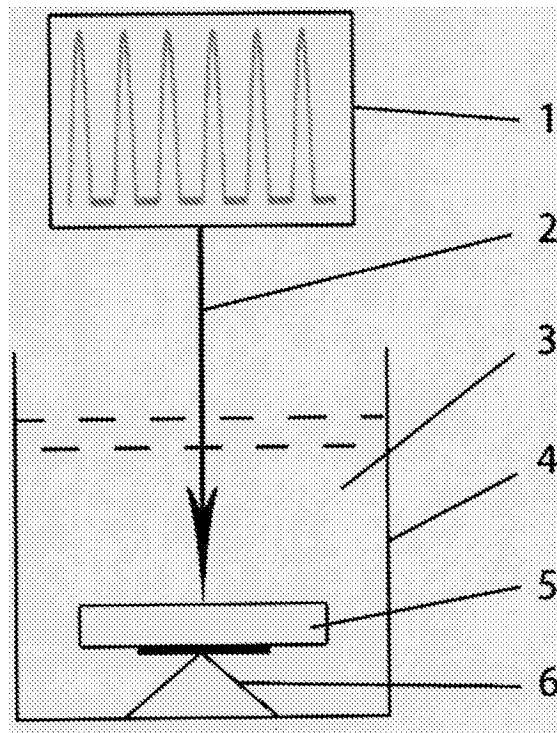


图7