



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103702730 B

(45)授权公告日 2016.11.23

(21)申请号 201280021921.5

(72)发明人 T·普拉迪普 A·乔杜里

(22)申请日 2012.03.23

M·U·桑卡尔 G·拉亚拉彦
安什普

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103702730 A

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

(43)申请公布日 2014.04.02

代理人 王媛 钟守期

(30)优先权数据

947/CHE/2011 2011.03.25 IN

(51)Int.Cl.

B01D 24/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

B01D 39/00(2006.01)

2013.11.05

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2012/001079 2012.03.23

(56)对比文件

US 2008/0121584 A1, 2008.05.29,

(87)PCT国际申请的公布数据

WO 2006/072944 A2, 2006.07.13,

W02012/140520 EN 2012.10.18

CN 101084163 A, 2007.12.05,

(73)专利权人 印度理工学院

US 2010/0006508 A1, 2010.01.14,

地址 印度泰米尔纳德

WO 2010/003267 A1, 2010.01.14,

审查员 李现荣

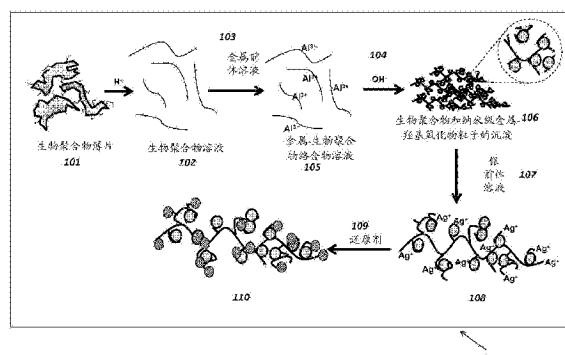
权利要求书2页 说明书10页 附图9页

(54)发明名称

用于水净化的银持续释放组合物

(57)摘要

本文描述了用于制备用于银离子持续释放的吸附剂组合物的方法和组合物。所述方法包括在有机模板化纳米金属羟基氧化物上浸渍银纳米粒子。所述银纳米粒子的粒径小于约50nm。所述吸附性组合物在水中是抗微生物的。一方面，所述有机模板化纳米金属羟基氧化物为有机模板化勃姆石纳米架构(OTBN)。所得的吸附剂组合物用作水净化装置中的水过滤器。



1. 一种用于制备吸附剂组合物的方法,所述方法包括:

在有机模板化纳米金属羟基氧化物上浸渍银纳米粒子,其中所述吸附剂组合物通过持续和连续的银离子释放来杀死水中的微生物。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述有机模板化纳米金属羟基氧化物为有机模板化勃姆石纳米架构(OTBN)。

3. 如权利要求2所述的方法,其中用凝胶状态的OTBN浸渍银离子。

4. 如权利要求3所述的方法,其进一步包括通过使用还原剂来将所述银离子还原成零价状态。

5. 如权利要求4所述的方法,其中所述还原剂包括硼氢化钠、抗坏血酸、柠檬酸三钠或水合肼或其混合物。

6. 如权利要求4所述的方法,其中所述还原剂的浓度为0.001M至1M。

7. 如权利要求2所述的方法,其中用固体状态的OTBN浸渍银离子。

8. 如权利要求2所述的方法,其中将外部制备的银纳米粒子浸渍在呈凝胶状态和固体状态中的至少一种的OTBN中。

9. 如权利要求2所述的方法,其中浸渍银离子或银纳米粒子包括将银离子或银纳米粒子逐滴添加到所述OTBN中。

10. 如权利要求2所述的方法,其进一步包括用选自p-区金属、过渡金属和稀土金属系列的金属前体浸泡所述吸附剂组合物。

11. 如权利要求1所述的方法,其进一步包括将所述吸附剂组合物用选自p-区金属、过渡金属和稀土金属系列的金属前体浸泡30分钟至12小时。

12. 如权利要求11所述的方法,其中将所述吸附剂组合物用选自p-区金属、过渡金属和稀土金属系列的金属前体浸泡1小时的时间。

13. 如权利要求1所述的方法,其中所述有机模板包括壳聚糖、香蕉丝或纤维素或其混合物。

14. 如权利要求1所述的方法,其进一步包括使用银前体来制备所述银纳米粒子。

15. 如权利要求14所述的方法,其中所述银前体包括硝酸银、氟化银、乙酸银、硫酸银或亚硝酸银或其混合物。

16. 如权利要求1所述的方法,其中在有机模板化纳米金属羟基氧化物上浸渍的银的浓度为0.001M至1M。

17. 如权利要求1所述的方法,其中所述吸附剂组合物用于持续和连续地释放低于100十亿分率(ppb)的银离子到水中。

18. 如权利要求1所述的方法,其中所述银纳米粒子的粒径为3nm至10μm。

19. 一种包括水过滤器的水净化装置,其中所述水过滤器由通过在有机模板化纳米金属羟基氧化物上浸渍银纳米粒子而制备的吸附剂组合物制成,并且其中所述吸附剂组合物通过持续和连续的银离子释放来杀死水中的微生物。

20. 如权利要求19所述的水净化装置,其中所述水过滤器为烛形物、模塑多孔砖、滤床和柱中的一种。

21. 如权利要求19所述的水净化装置,其中所述有机模板化纳米金属羟基氧化物为有机模板化勃姆石纳米架构(OTBN)。

22. 如权利要求19所述的水净化装置,其中用凝胶状态的OTBN浸渍银离子。
23. 如权利要求22所述的水净化装置,其中通过使用还原剂来将所述银离子还原成零价状态。
24. 如权利要求23所述的水净化装置,其中所述还原剂包括硼氢化钠、抗坏血酸、柠檬酸三钠或水合肼或其混合物。
25. 如权利要求24所述的水净化装置,其中所述还原剂的浓度为0.001M至1M。
26. 如权利要求21所述的水净化装置,其中用固体状态的OTBN浸渍银离子。
27. 如权利要求21所述的水净化装置,其中将外部制备的银纳米粒子浸渍在呈凝胶状态和固体状态中的至少一种的OTBN中。
28. 如权利要求21所述的水净化装置,其中浸渍银离子或银纳米粒子包括将银离子或银纳米粒子逐滴添加到所述OTBN中。
29. 如权利要求19所述的水净化装置,其中将所述吸附剂组合物用选自p-区金属、过渡金属和稀土金属系列的金属前体浸泡30分钟至12小时。
30. 如权利要求29所述的水净化装置,其中将所述吸附剂组合物用选自p-区金属、过渡金属和稀土金属系列的金属前体浸泡一小时的时间。
31. 如权利要求19所述的水净化装置,其中所述有机模板包括壳聚糖、香蕉丝或纤维素或其混合物。
32. 如权利要求19所述的水净化装置,其中使用银前体来制备所述银纳米粒子。
33. 如权利要求32所述的水净化装置,其中所述银前体包括硝酸银、氟化银、乙酸银、硫酸银或亚硝酸银或其混合物。
34. 如权利要求19所述的水净化装置,其中在有机模板化-纳米金属羟基氧化物上浸渍的银的浓度为0.001M至1M。
35. 如权利要求19所述的水净化装置,其中所述吸附剂组合物持续延长的一段时间连续地释放低于100十亿分率(ppb)的银离子到水中。
36. 如权利要求19所述的水净化装置,其中所述银纳米粒子的粒径为3nm至10μm。

用于水净化的银持续释放组合物

[0001] 背景

技术领域

[0002] 本公开涉及水净化领域并且确切地说涉及用于水净化的与银持续释放相关的组合物和方法。

技术背景

[0003] 饮用水污染是全世界,特别是在发展中国家和欠发达国家中的一个主要健康问题。多种污染物会影响水的质量,包括生物种类(例如,细菌和病毒)、无机物种类(例如,氟化物、砷、铁)和有机物种类(例如,杀虫剂、挥发性有机物)。在水中的这些污染物是世界庞大人口的多种疾病的来源。与污染水对健康的影响有关的沉重费用负担仍压在穷人的肩膀上。通过开发用于除去这些污染物的负担得起的且有效的解决方法可解决这个问题。

[0004] 银因其抗菌特性而被广泛已知并且已被用作用于处理污染水的无机银盐、有机银盐以及其盐、氧化物和金属状态的胶体。尽管众所周知银是良好的抗菌剂,但是存在于水中的银的性质确定其抗菌功效。最近,银已被广泛以金属纳米粒子的形式来使用。银纳米粒子的抗菌特性通过纳米粒子-细菌表面相互作用或通过从纳米粒子释放的银离子或通过二者而显露出来。

[0005] 银纳米粒子的抗菌特性已在多个专利申请中予以讨论,其中已公开了银纳米粒子的合成方法的改进(Pal等在Appl Environ Microbiol中,2007,73(6),1712;De Windt等在美国专利申请20100272770中;Sastry等在936/MUM/2008中),已使用了用于在非水的介质中合成它们的方法(Chen等,在美国专利7329301中),并且已讨论了用于在不同基底上负载银纳米粒子的方法(Rautaray等,在印度专利申请1571/MUM/2008中)。银纳米粒子提高的抗菌特性归因于银金属的尺寸限制。尽管已开发了多种方法用于银纳米粒子的合成,但是在由不同种类组成的真水中使反应性粒子长时间保持纳米尺寸是非常困难的。这是因为离子诱导的聚集、表面改性、盐沉积等等。因此,在水净化中采用反应性银纳米粒子时的一个重要要求是在延长时间内的尺寸稳定和防止表面改性。

[0006] 使用银纳米粒子的抗菌性能的另一个重要方面为释放的银离子的分数(释放的银离子的量/使用的银纳米粒子的量)。已知的是,尽管使用了大量的银纳米粒子,但是仅少量的银离子释放到污染水中。例如,Hoek等(Environ.Sci.Technol.2010,44,7321)报道了在总溶解固体(TDS)为约340百万分率(ppm)的再生产真水中,溶解的银的分数小于所添加的银的总质量的0.1%,不管初始来源是什么(即,AgNO₃或银纳米粒子)。此现象归因于水中不同阴离子的存在,如氯化物(很多银盐具有非常低的稳定性)。因此,在水过滤器中使用的银纳米粒子的量多于最佳量并引起过滤器尺寸和装置成本的增加。

[0007] 银离子从纳米粒子中释放的速率决定了纳米粒子可用作抗微生物剂多久。银离子持续更长时间从银纳米粒子中恒定释放对于在水过滤器中有效使用是至关重要的。这确保了一致的抗微生物性能和低于如世界卫生组织(WHO)所规定的容许限度的银离子释放。已

在文献中讨论了银离子释放的速率。例如,Epple等(Chem.Mater.2010,22,4548和Hurt等Environ.Sci.Technol.2010,44,2169)证明在蒸馏水中银离子从银纳米粒子中的释放取决于温度、孵育天数和存在于水中的种类如溶解氧的水平、盐和有机物质。溶解速率随着时间而变并在短时间内达到饱和。

[0008] 因此,反应性纳米粒子在水中长时间的稳定性对于银离子的控制释放是至关重要的。金属氧化物已被广泛视为良好的基底。银纳米粒子已被异位和原位地负载到金属氧化物中/上。在金属氧化物中的原位负载已显示有前景的稳定性,即使是在高负载百分比下。例如,早前已报道了在金属氧化物基质中银纳米粒子的原位合成。Chen等Environ.Sci.Technol.2009,43,2905证明了负载到TiO₂纳米复合材料上的银纳米粒子(<5nm)的溶胶-凝胶合成(其中TiO₂粒子用作抗聚集载体),并且显示负载到TiO₂中的7.4wt%Ag具有针对大肠杆菌的高效抗菌特性。通过使用谷壳灰获得了相似的结果(Rautaray等1571/MUM/2008)。由此组所获得的结果表明,沥滤的银的浓度在1.3ppb至65ppb的广泛范围内变化(在3000L的体积上测量)。

[0009] 已做出各种尝试来在低成本的基底上合成银纳米粒子。例如,Shankar等(J Chem Technol Biotechnol.2008,83,1177)以高的银负载百分比将银负载到活性炭上。在高达350L的流水(流速:50mL/min)的接触模式中,负载在活性炭(5g)中的最佳为9wt%至10.5wt%的Ag是具有针对大肠杆菌(浓度:10³CFU/ml)的有效抗菌特性所必须的。因此,应将约0.5g银用于350L无菌水中,其成本为10派萨/升(US\$.0088/加仑)水。

[0010] 如上文所述,目前的系统不能解决银纳米粒子在支撑基质上的稳定性的问题。此外,在延长时间内银离子控制释放系统中表面化学被改变,从而需要使用大量的银。银控制恒定释放决定了装置的长期使用、有效性和使用时间以及低成本。

[0011] 通过本文所述的组合物和方法解决了上文所提及的缺点。

[0012] 概述

[0013] 一方面,本文所述的组合物和方法涉及水净化。具体地说,本文所述的公开组合物和方法涉及用于水净化的银持续释放组合物。

[0014] 本文所述的组合物和方法的一个目的为提供来自银纳米粒子的银离子在水中的溶解,以用于长期使用(用于银离子持续释放的组合物)。

[0015] 本文所述的组合物和方法的另一个目的为增加可用银纳米粒子进行处理的水的体积,同时维持大致上恒定的来源于银纳米粒子的银离子在水中的浓度。银纳米粒子可负载在有机聚合物-金属氧化物/氢氧化物复合物如有机模板化勃姆石纳米架构(OTBN)上。

[0016] 本文所述的组合物和方法的再一个目的为:使用有机聚合物-金属氧化物/氢氧化物复合物作为用于合成高度分散且稳定的银纳米粒子的双重稳定剂。在约0.1wt%至1wt%的负载下,银纳米粒子可为抗微生物剂,例如抗菌剂。

[0017] 本文所述的组合物和方法在延长时间内将存在于纳米粒子中的至少10%的银从负载银纳米粒子的OTBN中释放到具有适度高的TDS的水中。本文所述组合物和方法的一方面包括处理的水的体积和银离子从Ag-OTBN基质中的时间无关性恒定释放。

[0018] 一方面,公开了一种用于制备吸附剂组合物的方法。所述方法包括在有机模板化纳米金属羟基氧化物上浸渍银纳米粒子。银纳米粒子的粒径可小于约50nm。吸附剂组合物在水中具有抗微生物特性。一方面,有机模板化纳米金属羟基氧化物可为有机模板化勃姆

石纳米架构(OTBN)。

[0019] 在本文所述的组合物和方法中,当在有机-模板化金属氧化物/氢氧化物纳米架构中合成银纳米粒子时获得用于长期使用的有效抗菌材料。银纳米粒子在水中持续更长时间的稳定性决定了其随时间推移的抗菌特性。经由在OTBN基质中纳米粒子的原位合成可获得稳定的银纳米粒子。本文公开了一种提高银纳米粒子在水中的抗微生物(即抗菌)特性的OTBN基质。所述基质控制尺寸并使粒子稳定以防聚集,并且防止可溶性配体、有机物质和溶解固体在银纳米粒子上吸附/沉积/结垢。

[0020] 通过壳聚糖和金属氧化物/氢氧化物二者可维持银纳米粒子的表面反应性。由壳聚糖包封的银纳米粒子可分散在金属氧化物载体中,并且反之亦然。双重稳定在一段时间内防止了表面改性以及还有盐沉积。通过材料特征研究可进一步对此进行解释。

[0021] 一方面,本文所公开的组合物可含有负载在OTBN中的具有抗微生物特性的0.5wt% Ag。例如,在使用非常高流速的数百升(例如100、200、300、400、500、600或700升)流水的接触模式中,所述组合物和方法可杀死 10^5 CFU/mL的大肠杆菌。这可通过持续长时间的银离子控制恒定释放来实现,例如50mL/min、100mL/min、200mL/min、300mL/min、400mL/min、500mL/min或1000mL/min。

[0022] 一方面,本文所述的银纳米粒子可在自来水中杀死 10^5 CFU/mL的大肠杆菌。另一方面,用所公开的组合物和方法杀死微生物不要求微生物与纳米粒子之间进行接触。

[0023] 另一方面,公开了包括水过滤器的水净化装置。水过滤器可由通过在有机模板化纳米金属羟基氧化物上浸渍银纳米粒子而制备的吸附剂组合物制成,其中银纳米粒子的粒径小于约50nm。吸附剂组合物可在水中杀死微生物,即具有抗微生物特性。水过滤器可呈烛形物、模塑多孔砖、滤床和柱的形式。另一方面,水过滤器可呈小袋或多孔袋的形式。

[0024] 本发明另外的方面和优点将部分陈述在详述和所附任何权利要求中,并且部分将来源于详述或可通过实践本发明来学习。下文所述的优点将通过在所附权利要求中特别指出的要素和组合而实现并达成。应理解,以上概述和以下详述二者都仅为示例性和解释性的且并未限制公开的本发明。

[0025] 附图简述

[0026] 并入本说明书并构成本说明书的一部分的附图示出了若干方面并与描述一起用于解释本发明的原理。

[0027] 图1是根据本发明的一个实施方案的与用于制备负载银纳米粒子的有机模板化勃姆石纳米架构(OTBN)的方法有关的化学反应的示意图。

[0028] 图2描绘了根据本公开的不同方面的有机模板化勃姆石纳米架构(OTBN)和负载银纳米粒子的OTBN的X-射线衍射图。

[0029] 图3描绘了根据本公开的不同方面的负载银纳米粒子的OTBN系统的高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)显微照片和负载银纳米粒子的OTBN的能量色散X-射线(ED AX)光谱。

[0030] 图4描绘了根据本公开的不同方面的负载银纳米粒子的OTBN基质的TEM-EDAX元素成像。

[0031] 图5描绘了负载银纳米粒子的OTBN的FESEM图像、颗粒复合物的SEM图像和相对应的基于SEM-EDAX的元素组成。

[0032] 图6描绘了根据本公开的不同方面以分批模式测试的负载银纳米粒子的OTBN的抗

菌活性。

[0033] 图7描绘了根据本公开的不同方面以柱模式测试的负载银纳米粒子的OTBN的抗菌活性。

[0034] 图8描绘了根据本公开的不同方面在大肠杆菌污染水中沥滤的银离子的电感耦合等离子体光学发射光谱法(ICP-OES)数据。

[0035] 图9描绘了根据本公开的不同方面以分批模式测试的负载银纳米粒子的OTBN的抗病毒活性。

[0036] 描述

[0037] 通过参考本发明的以下详述和包括在其中的实施例可更容易地理解本发明。

[0038] 在公开并描述本化合物、组合物、物品、系统、装置和/或方法之前,应理解,它们不局限于特定的合成方法(除非另外说明)或局限于具体的试剂(除非另外说明),因此它们当然可以改变。还应理解,本文所使用的术语仅出于描述特定方面的目的且并不意在是限制性的。尽管可在本发明的实践或测试中使用与本文所述的那些相似或等同的任何方法和材料,但是现在描述了示例性方法和材料。

[0039] 本文提到的所有公布以引用方式并入以便公开并描述与所引用的公布有关的方法和/或材料。

[0040] 定义

[0041] 除非另外定义,否则本文所使用的所有技术和科学术语均具有与本发明所属领域的普通技术人员通常所理解的相同的意思。尽管可在本发明的实践或测试中使用与本文所述的那些相似或等同的任何方法和材料,但是现在描述了示例性方法和材料。

[0042] 如本说明书和所附权利要求所使用,除非上下文另外明确规定,否则单数形式“一个(种)”和“所述”包括复数指代物。因此,例如,提及“一种金属”包括两种或更多种金属的混合物。

[0043] 在本文中范围可表示为从“约”一个特定值和/或至“约”另一个特定值。当表示这样的范围时,另一方面包括从一个特定值和/或至另一个特定值。相似地,当通过使用先行词“约”将数值表示为近似值时,应理解所述特定值形成了另一个方面。还将理解,每个范围的端点无论是与另一个端点相关还是与另一个端点无关都是重要的。还应理解,本文公开了多个值,并且在本文中每个值还被公开为除该特定值本身之外的“约”值。例如,如果公开了值“10”,那么也公开了“约10”。还应理解,也公开了两个特定单位之间的每个单位。例如,如果公开了10和15,那么也公开了11、12、13和14。

[0044] 如本文所使用,术语“任选的”或“任选地”意指其后描述的事件或情况可能发生或可能不发生,并且本描述包括所述事件或情况发生的情况和它不发生的情况。

[0045] 本文公开了待用于制备本发明的组合物的组分以及待用于本文所公开的方法的组合物本身。本文公开了这些材料和其它材料,并且应理解,当公开这些材料的组合、子集、相互作用、组等而不能确切公开这些化合物的各种不同的单独和集体组合和排列的具体指代时,本文明确涵盖并描述了其中每一个。例如,如果公开并讨论了特定的化合物并且讨论了可对包括所述化合物的多个分子进行的多种修改,则明确涵盖了所述化合物的每一个组合和排列以及可能的修改,除非明确相反地规定。因此,如果公开了一类分子A、B和C以及一类分子D、E和F并且公开了组合分子A-D的实例,那么即使没有单独列举每一个,也单独和集

体地涵盖每一个,这意味着组合A-E、A-F、B-D、B-E、B-F、C-D、C-E和C-F被视为得到公开。同样地,还公开了这些的任意子集或组合。因此,例如,A-E、B-F和C-E的子组被视为得到公开。此概念适用于本申请的所有方面,包括但不限于制备和使用本发明的组合物的方法中的步骤。因此,如果存在可执行的多种另外的步骤,则应理解这些另外的步骤中的每一个可与本发明的方法的任何特定实施方案或实施方案的组合一起执行。

[0046] 本文所公开的每种材料是可商购的和/或用于生产其的方法对于本领域技术人员是已知的。

[0047] 应理解,本文公开的组合物具有某些功能。本文公开了用于执行所公开的功能的某些结构要求,并且应理解存在可执行相同功能的与公开的结构相关的多种结构,并且这些结构通常将实现相同的结果。

[0048] 一方面,描述了浸渍银纳米粒子的有机模板化勃姆石纳米架构(Ag-OTBN)的合成、特征和应用。使用多种程序来演示将银纳米粒子浸渍在OTBN中。如此合成的Ag-OTBN组合物通过多种光谱技术和显微技术来表征。通过分别使用大肠杆菌和MS2噬菌体作为细菌和病毒的模式生物来证明Ag-OTBN从饮用水中除去微生物的能力。

[0049] 可在掺杂p-区金属、过渡金属和稀土金属的有机模板金属羟基氧化物组合物中浸渍银纳米粒子。还应注意,它可具有混合的金属氧化物/氢氧化物/羟基氧化物纳米架构。混合物可以是二元的或可以是所有上文提到的金属氧化物/氢氧化物/羟基氧化物的混合物。

[0050] 一方面,本发明中所定义的Ag-OTBN可具有在5%与50%之间的壳聚糖聚合物与金属氧化物/氢氧化物重量比。另一方面,Ag与OTBN的重量比可在0.1%至10%之间。

[0051] 另一方面,可使用任何还原剂在任何温度下针对任何应用在OTBN中合成银纳米粒子。一方面,所述还原剂可为抗坏血酸、柠檬酸三钠、葡萄糖、肼等,并且处于40°C至200°C之间的温度下。

[0052] 图1示出了用于制备负载银纳米粒子的金属羟基氧化物粒子-生物聚合物的颗粒复合物的方案100。步骤101至106已描述在Pradeep等的PCT申请PCT/IB2011/001551中,所述申请的全部内容以引用方式并入本文。其后将过滤的复合物凝胶106均匀地分散在蒸馏水中。然后将银前体溶液107添加到金属羟基氧化物粒子-生物聚合物复合物106中。金属羟基氧化物粒子-生物聚合物复合物106与银前体溶液107的银离子通过多个官能团彼此进行相互作用,以便获得银离子络合的金属羟基氧化物粒子-生物聚合物复合物108。此外,将还原剂109添加到108中。添加还原剂109时,前体溶液107中的银粒子经受还原并在金属羟基氧化物粒子-生物聚合物复合物108上成核,以便形成负载银纳米粒子的金属羟基氧化物粒子-生物聚合物复合物。最后,获得半固态沉淀物110,将所述沉淀物用大量的水洗涤并在30°C至60°C之间的温度下干燥。

[0053] 图2示出了根据本公开的不同方面的有机模板化勃姆石纳米架构(OTBN)和负载银纳米粒子的OTBN的X-射线衍射图。在图2中,标记*的峰与有机模板即壳聚糖相对应。

[0054] 如此合成的OTBN示出了与(120)、(013)、(051)、(151)、(200)、(231)和(251)平面相对应的峰(参考曲线(a))。这些峰可被索引为正交晶系-A100H(JCPDS21-1307)。变宽的XRD峰表明OTBN粒子的微晶尺寸非常小。通过谢乐公式计算的平均微晶尺寸显示纳米晶体具有3.5nm的平均尺寸。在XRD数据中也可以看出有机模板(即壳聚糖)的存在。在图2中相对应于 2θ (以度数计)=18.7°、20.6°和41.2°的标记*的峰是归因于有机模板的存在。清楚地

是,与AlOOH和有机模板相对应的峰的半峰全宽(FWHM)存在明确差异。

[0055] 当将银纳米粒子浸渍在OTBN中时,在衍射图中没有观察到新的峰(参考曲线(b))。这归因于银纳米粒子在OTBN中的低负载百分比和银纳米粒子在OTBN中的均匀分布。比较OTBN和浸渍银纳米粒子的OTBN的衍射峰,观察到 2θ 值的负位移。在负载银纳米粒子之后OTBN的晶面间距增大。这是负载了增大晶面间隙的外部材料的明显证据。

[0056] 图3示出了根据本公开的不同方面的负载银纳米粒子的OTBN系统的高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)显微照片和负载银纳米粒子的OTBN的能量色散X-射线(EDAX)光谱。图3(a)至图3(c)示出了负载Ag纳米粒子的OTBN系统的HRTEM显微照片并且光谱3(d)示出了负载Ag纳米粒子的OTBN的EDAX光谱。

[0057] 为了确定OTBN与银纳米粒子之间的相互作用,在透射式电子显微镜下分析浸渍银纳米粒子的OTBN基质。TEM图像示出了在Ag-OTBN中的三种组分,即银纳米粒子、有机聚合物和金属氧化物/氢氧化物纳米粒子。OTBN基质使银纳米粒子稳定免于聚集,这导致银纳米粒子在基质中均匀分布。从TEM图像中可清楚的是,均匀尺寸的银纳米粒子固定在有机聚合物-金属氧化物/氢氧化物纳米粒子基质中(图(b)和图(c))并且银纳米粒子尺寸为5nm至10nm(图(c))。清楚地看出薄片状有机聚合物壳聚糖(图3(a)、图3(b)和图3(c))。在不受保护的银纳米粒子中这种均匀性是困难的。通常,通过单层保护带来均匀性。

[0058] 所述组合物的此HRTEM还显示银纳米粒子陷入在生物聚合物-金属羟基氧化物笼中。这允许纳米粒子通过减少与形成水垢的化学种类接触而得到保护同时允许纳米粒子与水进行充分的相互作用,这引起 Ag^+ 离子的持续释放。

[0059] 图表(d)示出了由图(b)中所示的区域测量的EDAX光谱。由此,证实银的存在。

[0060] 图4示出了根据本公开的不同方面的负载银纳米粒子的OTBN基质的EDAX元素成像。在图4中,左上角顶端为TEM图像并且其它为来自此区域的元素图。

[0061] 使用结合TEM的EDAX来作出负载Ag的OTBN的元素绘图(elemental mapping)的图像。绘制了存在于Ag-OTBN中的元素如C、N、O、Al和Ag的图。证实了三种组分,即壳聚糖(C、N和O)、勃姆石(Al和O)以及银纳米粒子(Ag)的存在。

[0062] 图5示出了负载银纳米粒子的OTBN及其化学组成的SEM显微照片。银纳米粒子在组合物表面上不可见(注意:来自基底(钢锡氧化物)的相似尺寸(10nm至30nm)的粒子在突出红色圈中可清晰观察到)(图5(a))。这证实了银纳米粒子嵌入到OTBN基质中并在其中受到很好的保护。所述组合物的颗粒形式也是可见的(图5(b))。元素组成证实了必需元素的存在:碳、氮、氧、铝和银(图5(c))。插图示出了说明性浸渍银纳米粒子的OTBN的元素组成和EDAX光谱约为3keV的扩展区域,从而证实了银的存在(注意:因为在背景中存在导电碳带,所以碳含量更高)。

[0063] 图6示出了根据本公开的不同方面以分批模式测试的负载银纳米粒子的OTBN的抗菌活性。在图6中,曲线(a)描绘了输入的大肠杆菌浓度并且曲线(b)描绘了输出的大肠杆菌浓度。

[0064] 使用如实施例1所解释的Ag-OTBN材料用于分分批研究。如实施例7所解释的,对于分批模式测试抗菌活性。图6示出了在多个试验下Ag-OTBN的抗菌功效。曲线(a)示出了大肠杆菌的输入浓度并且曲线(b)示出了在1小时振动之后大肠杆菌菌落数。由曲线(b)证实了Ag-OTBN完全杀死了存在于水中的大肠杆菌。对于高达30个试验,看出完全杀死大肠杆菌。

应注意,试验数或输出的大肠杆菌计数没有表明Ag-OTBN材料的饱和点,但是显示出银离子以恒定速率持续释放。还应注意,在持续振动1小时的情况下,从银纳米粒子中释放的银离子浓度更高。在分批模式中的Ag-OTBN的抗菌活性间接证明了在柱模式中Ag-OTBN有希望的长期抗菌活性。

[0065] 还在无接触模式下测试了所述材料以用于抗菌研究。过滤100mL振动的水并将 1×10^5 CFU/mL的细菌负载量添加到所述水中。如前述说明书中所述那样对它进行铺板。在无接触模式下测试的材料的性能与接触模式下测试的材料相似(数据未显示)。它显示抗菌特性是归因于从银纳米粒子中释放的银离子。

[0066] 图7描绘了根据本公开的不同方面以柱模式测试的负载银纳米粒子的OTBN的抗菌活性。在图7中,曲线(a)描绘了输入的大肠杆菌浓度并且曲线(b)描绘了输出的大肠杆菌浓度。如实施例8所解释的,对于填充Ag-OTBN的柱测试抗菌活性。图7示出了在大量污染水通过下Ag-OTBN的抗菌功效。在图6中,曲线(a)示出了 10^5 CFU/mL大肠杆菌的输入浓度并且曲线(b)示出了在过滤之后存活的大肠杆菌菌落数。曲线(b)显示在1000mL/min流速下Ag-OTBN材料杀死了1500L中的大肠杆菌。应注意,在10mL/min、100mL/min和1000mL/min流速下分别观察到完全杀死。因此,本发明证明,即使在非常高的流速(如约1000mL/min)下使用Ag-OTBN材料也可实现浓度为约 10^5 CFU/mL的大肠杆菌的完全杀死。

[0067] 图8描绘了根据本公开的不同方面在大肠杆菌污染水中沥滤的银离子的电感耦合等离子体光学发射光谱仪(ICP-OES)数据。在图8中,根据本发明的一方面,曲线(a)示出了每WHO标准饮用水中所允许的银离子浓度并且曲线(b)示出了在输出水中释放的银离子浓度。

[0068] 使用如实施例1所解释的Ag-OTBN材料用于柱研究。如实施例8所解释的,对于柱模式中的Ag-OTBN测试抗菌活性。定期将 1×10^5 CFU/mL浓度的大肠杆菌掺入以0L、250L、500L、750L、1000L、1250L和1500L通过的挑战水中。使污染水以10mL/min至2000mL/min、优选以1000mL/min的流速通过。在规律的间隔下,收集消除微生物污染的输出的水。使用电感耦合等离子体光学发射光谱仪(ICP-OES)对从Ag-OTBN材料中释放的银离子的浓度进行定量检测。图8示出了释放到污染的挑战水中的银离子浓度与通过的水的体积之间的关系。在图8中,曲线(a)示出了饮用水中所允许的银离子浓度并且曲线(b)示出了从Ag-OTBN中释放的银离子浓度。图8显示银离子以恒定速率持续释放到污染的挑战水中并且所发现的浓度显著低于饮用水中所允许的银离子水平。本发明证明,从Ag-OTBN中释放到挑战水中的银离子足以杀死水中存在的所有大肠杆菌。通过ICP-OES,发现在通过1500L挑战水时10%以上的银从Ag-OTBN中释放到水中。

[0069] 图9示出了根据本公开的不同方面以分批模式测试的负载银纳米粒子的OTBN的抗病毒活性。在图9中,曲线(a)描绘了输入的MS2大肠杆菌噬菌体浓度并且曲线(b)描绘了输出的MS2大肠杆菌噬菌体浓度。使用如实施例1所解释的Ag-OTBN材料用于分批研究并且如实施例9所解释的那样测试抗病毒活性。图9示出了在多个试验下Ag-OTBN的抗病毒功效。在图8中,曲线(a)示出了MS2大肠杆菌噬菌体的输入浓度并且曲线(b)示出了在1小时振动之后MS2大肠杆菌噬菌体噬斑数。由曲线(b)证实了MS2大肠杆菌噬菌体完全从水中除去。对于高达35个试验,观察到MS2大肠杆菌噬菌体的完全除去。应注意,试验数或输出计数没有表明Ag-OTBN材料的饱和点,但是显示了其抗病毒特性的持续性能。在分批模式中的Ag-OTBN

抗病毒活性间接证明了在柱模式中Ag-OTBN的有希望的长期性能。

[0070] 本发明一方面，提供了一种用于制备用于水净化的抗微生物组合物的方法。将银纳米粒子浸渍在有机模板化纳米金属羟基氧化物如OTBN上。所述银纳米粒子的粒径优选小于约50nm。尺寸包括但不限于：小于50nm、40nm、30nm、20nm、10nm和5nm。如前述说明书中所解释的，使用抗微生物组合物用于杀死水中的微生物。用凝胶状态或固体状态的OTBN浸渍银离子。所述方法还包括通过使用还原剂如硼氢化钠、抗坏血酸、柠檬酸三钠、水合肼或其组合将银离子还原成零价状态。一方面，还原剂的浓度保持在约0.001M至约1M的范围内。在一个优选方面，还原剂浓度保持在0.001M至0.05M。此外，可使用有机模板如壳聚糖、香蕉丝和纤维素。本发明支持以下前体：硝酸银、氟化银、乙酸银、硫酸银、亚硝酸银及其组合。

[0071] 一方面，所述组合物和方法持续延长的一段时间释放银离子到水中。例如，所述组合物和方法可以恒定或大致上恒定的速率持续至少1天、1周、1个月、3个月、6个月、1年或3年地释放银离子。

[0072] 另一方面，提供了包括通过本文所述的方法制备的过滤器的水净化系统。所述过滤器可以烛形物、模塑多孔砖、滤床和柱的形式来实现。另一方面，水净化系统可包含本文所述的组合物，例如，布置在小袋或多孔袋中的浸渍银的勃姆石结构，这样使得所述小袋可被放置在污染水中并且允许水流通过所述小袋以便接触所述组合物。熟练的技术人员将了解的是，这些形式的过滤器在本领域是众所周知的并且已经省略了对它们的描述以便不使本公开模糊。

[0073] 所描述的方面说明了所述组合物和方法并且不是限制性的。对于本领域技术人员而言显而易见的设计、方法、结构、顺序、材料等的修改也属于本文所述组合物和方法的范围内。

实施例

[0074] 实验方法

[0075] 材料特征

[0076] 通过使用 $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ 的Cu-K α 辐射的X-射线粉末衍射(使用美国Bruker AXS的D8Discover)对如此制备的样本的一个或多个相进行识别。使用场发射扫描电子显微镜(使用FEI Nova NanoSEM600仪器)进行表面检查。为此，通过声波处理10分钟将样本重悬浮于水中并且滴注流延在铟锡氧化物(ITO)导电玻璃上。随后干燥样本。使用装备有X-射线能量色散分析(EDAX)的扫描电子显微镜(SEM)(使用FEI Quanta200扫描电子显微镜)进行表面形态、元素分析和元素绘图研究。通过将颗粒组合物附加在导电碳带上来使其成像。使用JEM3010(JEOL,日本)获得样本的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图像。将如上文所制备的样本沾点在支撑在铜载网上的非晶形碳薄膜上并在室温下干燥。使用0micron Nanotechnology的ESCA Probe TPD进行X-射线光电子光谱学(XPS)分析。将多色Mg K α 用作X-射线源($h\nu = 1253.6 \text{ eV}$)。收集所要求的结合能范围内的光谱并取平均值。通过调整X-射线通量减少对样本的光线诱导的损害。相对于284.5eV的C1s来校准结合能。使用电感耦合等离子体光学发射光谱法(ICP-OES)检测水中的银离子浓度。

[0077] 以下为说明本文所述的方法和组合物的一些实施例。所述实施例不应被解释为限制本文所述的方法和组合物的范围。

[0078] 实施例1

[0079] 此实施例描述了在OTBN上银纳米粒子的原位浸渍。一方面,如先前的印度专利申请1529/CHE/2010中所报道地来制备OTBN,所述申请的全部内容以引用方式并入本文。将洗涤盐分之后获得的OTBN凝胶用于形成银纳米粒子。再次将OTBN凝胶再分散于水中,向其逐滴添加1mM银前体(硝酸银、氟化银、乙酸银、高锰酸银、硫酸银、亚硝酸银、溴酸银、水杨酸银或以上任意组合)。Ag与OTBN的重量比可在0.1%至1.5%之间的任一点上变化。在将溶液搅拌过夜之后,将10mM硼氢化钠逐滴添加到溶液中(在冰冷条件下,温度<5°C)。其后,允许溶液搅拌半小时、过滤并用大量的水洗涤。然后在室温下干燥所获得的凝胶。

[0080] 实施例2

[0081] 此实施例描述了在OTBN粉末上银纳米粒子的原位浸渍。一方面,将干燥的OTBN粉末粉碎成粒径为100微米至150微米。使用适当的振动器在水中搅拌粉末。然后缓慢添加1mM银前体溶液。Ag与OTBN的重量比可在0.1%至1.5%之间的任一点上变化。在将混合物搅拌过夜之后,将10mM硼氢化钠逐滴添加到混合物中(在冰冷条件下,温度<5°C)。其后,允许混合物搅拌半小时、过滤并用大量的水洗涤。然后在室温下干燥所获得的粉末。

[0082] 实施例3

[0083] 此实施例描述了在OTBN上银纳米粒子的异位浸渍。一方面,将洗涤盐分之后获得的OTBN凝胶用于浸渍银纳米粒子。再次将OTBN凝胶再分散于水中,向其逐滴添加1mM银纳米粒子溶液(通过文献中所报道的任何路径来制备)。Ag与OTBN的重量比可在0.1%至1.5%之间的任一点上变化。在将溶液搅拌过夜之后,将其过滤并用大量的水洗涤。然后在室温下干燥所获得的凝胶。

[0084] 实施例4

[0085] 此实施例描述了在OTBN粉末上银纳米粒子的异位浸渍。一方面,将干燥的OTBN粉末粉碎成粒径为100μm至150μm。使用振动器在水中搅拌粉末。逐滴添加1mM银纳米粒子溶液(通过文献中所报道的任何路径来制备)。Ag与OTBN的重量比可在0.1%至1.5%之间的任一点上变化。在将溶液搅拌过夜之后,将其过滤并用大量的水洗涤。然后在室温下干燥所获得的粉末。

[0086] 实施例5

[0087] 在本文所述的方法和组合物中限定的有机模板化金属羟基氧化物/氧化物/氢氧化物基质是这样的,即所述金属选自p-区金属、过渡金属和稀土金属系列。金属前体可为Fe(II)、Fe(III)、Al(III)、Si(IV)、Ti(IV)、Ce(IV)、Zn(II)、La(III)、Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV)、Cu(II)或其组合。并且金属氧化物/氢氧化物/羟基氧化物纳米粒子可用作惰性填充剂材料或活性过滤介质。

[0088] 此实施例描述了浸渍在掺杂p-区金属、过渡金属和稀土金属的有机模板化金属羟基氧化物组合物中的银纳米粒子(如先前的印度专利申请1529/CHE/2010所公开的,所述申请的全部内容以引用方式并入本文)。P-区金属、过渡金属和稀土金属选自以下:铝、镁、铁、钛、锌、锆、镧、铈、硅。组合物的合成程序如下:将所选择的金属(例如:La)盐与硝酸铁盐溶液以适当比例、优选1:9(wt/wt)混合。将所述盐溶液缓慢添加到壳聚糖溶液中(溶解在1%至5%冰乙酸或HCl或其组合中)同时剧烈搅拌60分钟并保持过夜。将氨水或NaOH溶液缓慢添加到La-Fe-壳聚糖溶液中同时剧烈搅拌以促进金属-壳聚糖复合物的沉淀。持续搅拌两小时。

过滤沉淀物、将其洗涤以除去不需要的杂质并且干燥。

[0089] 再次将由此合成的沉淀凝胶再分散于水中,向其逐滴添加1mM银前体。Ag与OTBN的重量比可在0.1%至1.5%之间的任一点上变化。在将溶液搅拌过夜之后,将10mM硼氢化钠逐滴添加到溶液中(在冰冷条件下)。其后,允许溶液搅拌半小时、过滤并用大量的水洗涤。然后在室温下干燥所获得的凝胶。

[0090] 实施例6

[0091] 此实施例描述了在组合物中p-区金属、过渡金属和稀土金属前体的掺杂。此程序与实施例5中描述的程序相似,其中一个变化为:用选自p-区金属、过渡金属和稀土金属系列的金属前体浸泡在银纳米粒子浸渍之后获得的凝胶或干燥粉末。

[0092] 实施例7

[0093] 此实施例描述了用于浸渍银纳米粒子的OTBN组合物的抗菌活性的分批测试方法。一方面,将100mL水与所述材料一起振动并将 1×10^5 CFU/mL细菌负载量添加到水中。将具有与US NSF针对污染物去除要求所规定的相似的特定离子浓度的挑战水用于所述研究中。在振动一小时之后,使用倾注平板法将1mL样本与营养琼脂一起铺在无菌培养皿中。在37°C下孵育48小时之后,对菌落进行计数并记录。将此程序重复25至30次。

[0094] 实施例8

[0095] 此实施例描述了用于装在柱中的浸渍银纳米粒子的OTBN粉末的抗菌活性的测试方法。一方面,其中装了已知量的所述材料的柱具有约35mm至约55mm的直径。使供水以10mL/min至2000mL/min范围的流速通过。使挑战水定期经受 1×10^5 CFU/mL的大肠杆菌负载量。通过倾注平板法筛查从柱中收集的输出水的细菌存在。在37°C下孵育48小时之后,对细菌菌落进行计数并记录。

[0096] 实施例9

[0097] 此实施例描述了用于浸渍银纳米粒子的OTBN组合物的抗病毒活性的分批测试方法。一方面,将100mL水与所述材料一起振动并将 1×10^3 PFU/mL的MS2大肠杆菌噬菌体负载量添加到水中。将具有与US NSF针对污染物去除要求所规定的相似的特定离子浓度的挑战水用于所述研究中。在振动一小时之后,通过噬斑测定法获得病毒计数。在37°C下孵育24小时之后,对噬斑进行计数并记录。将此过程重复35至40次。

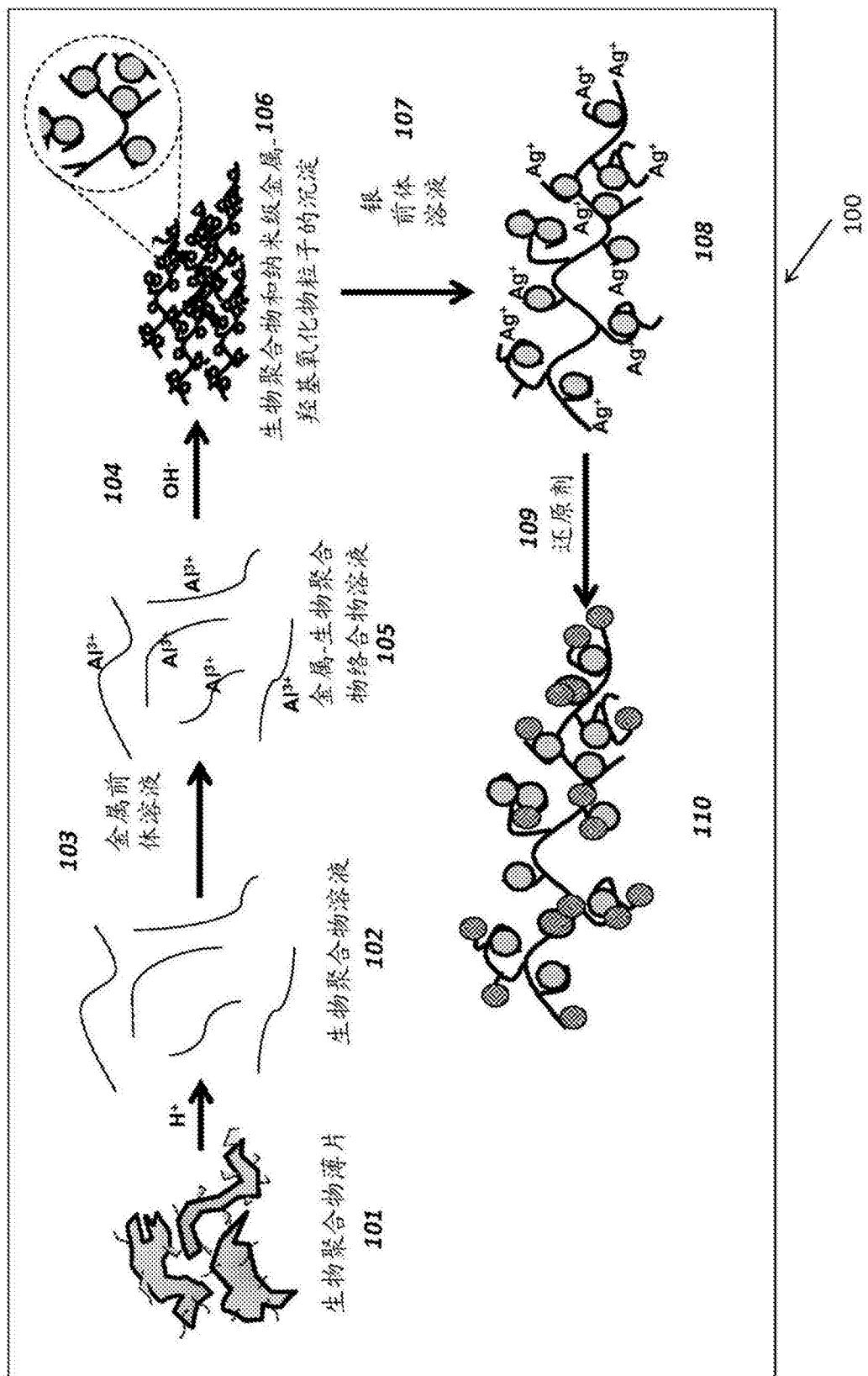


图1

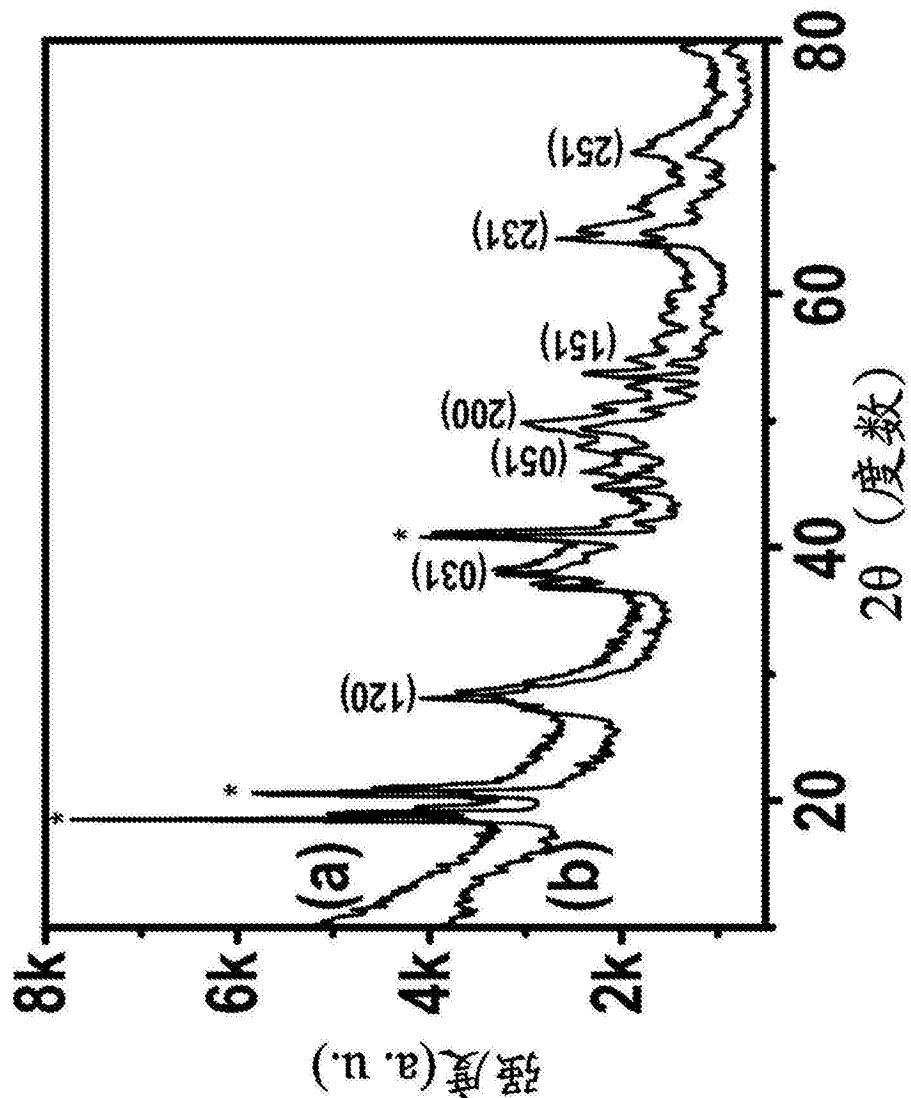


图2

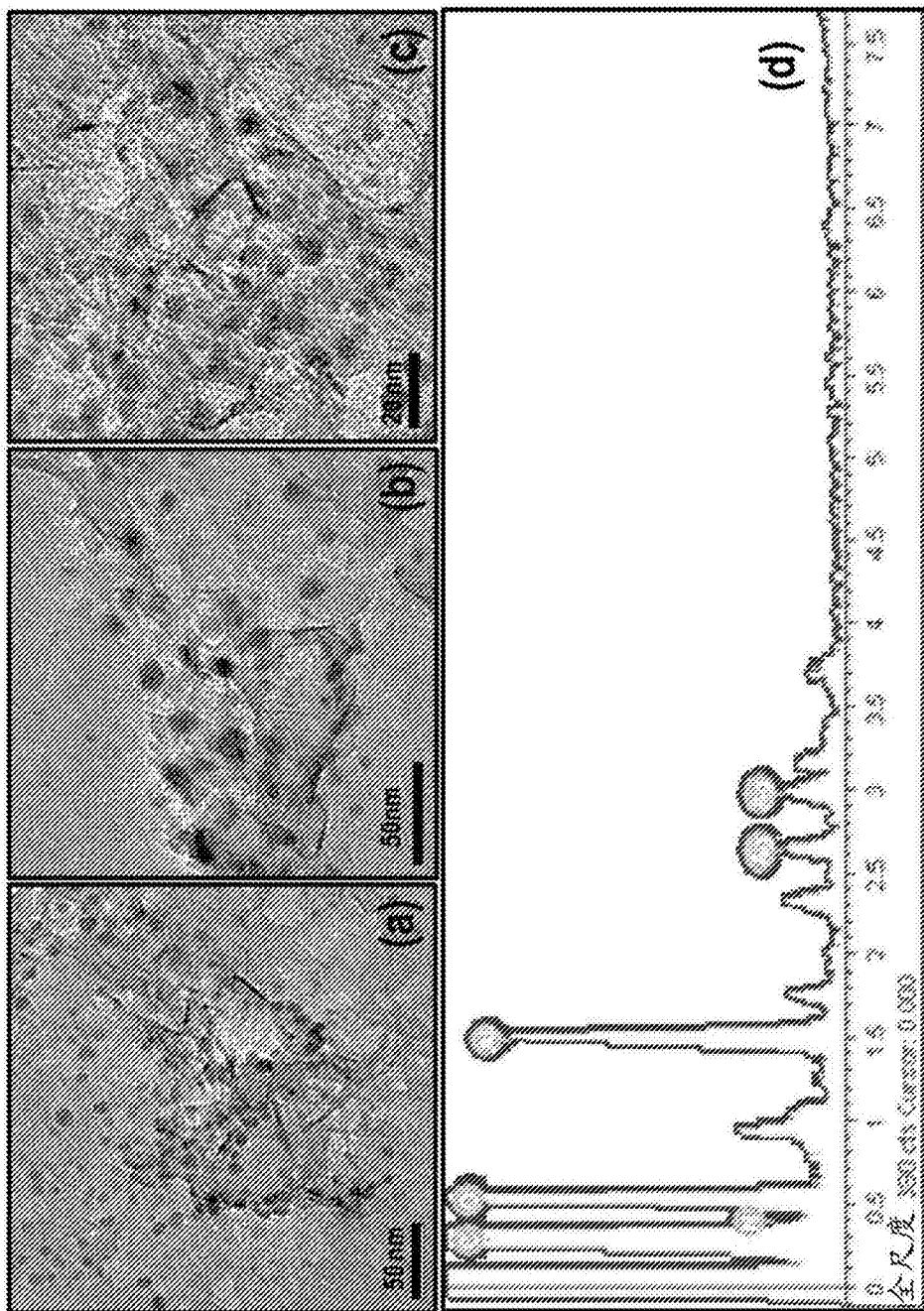


图3

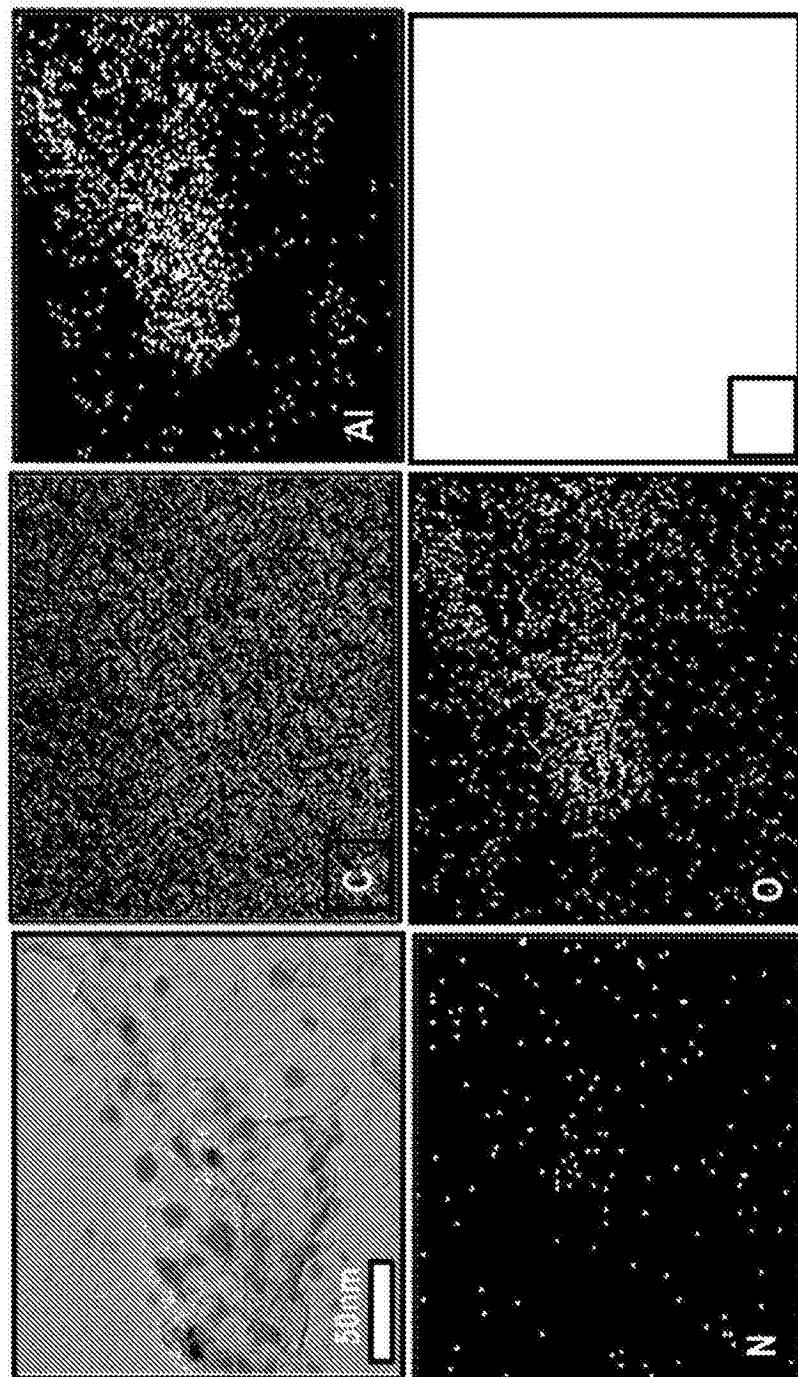


图4

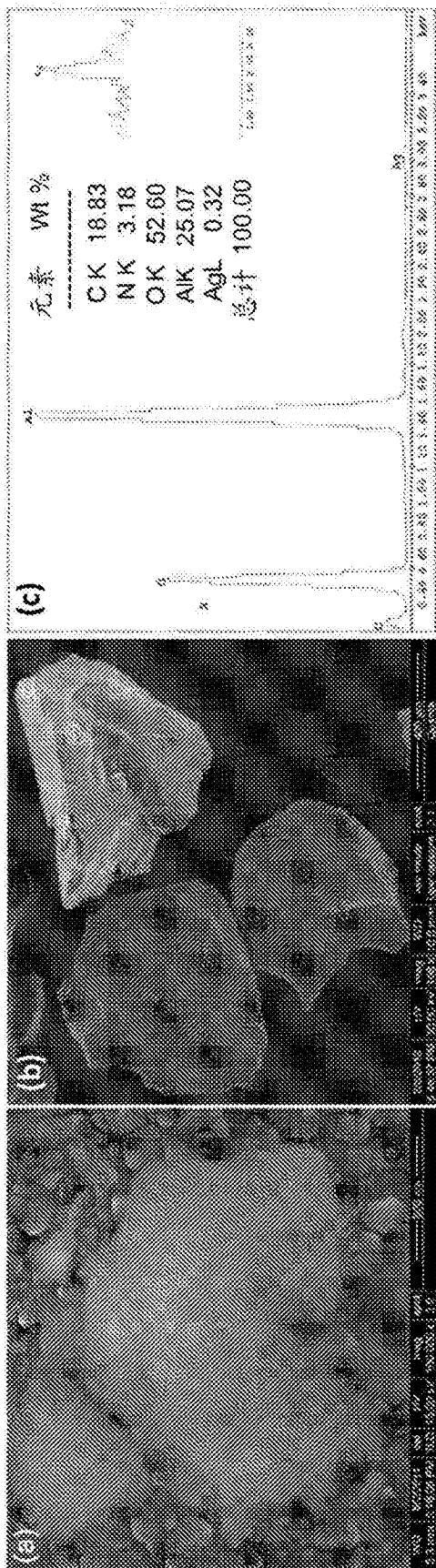


图5

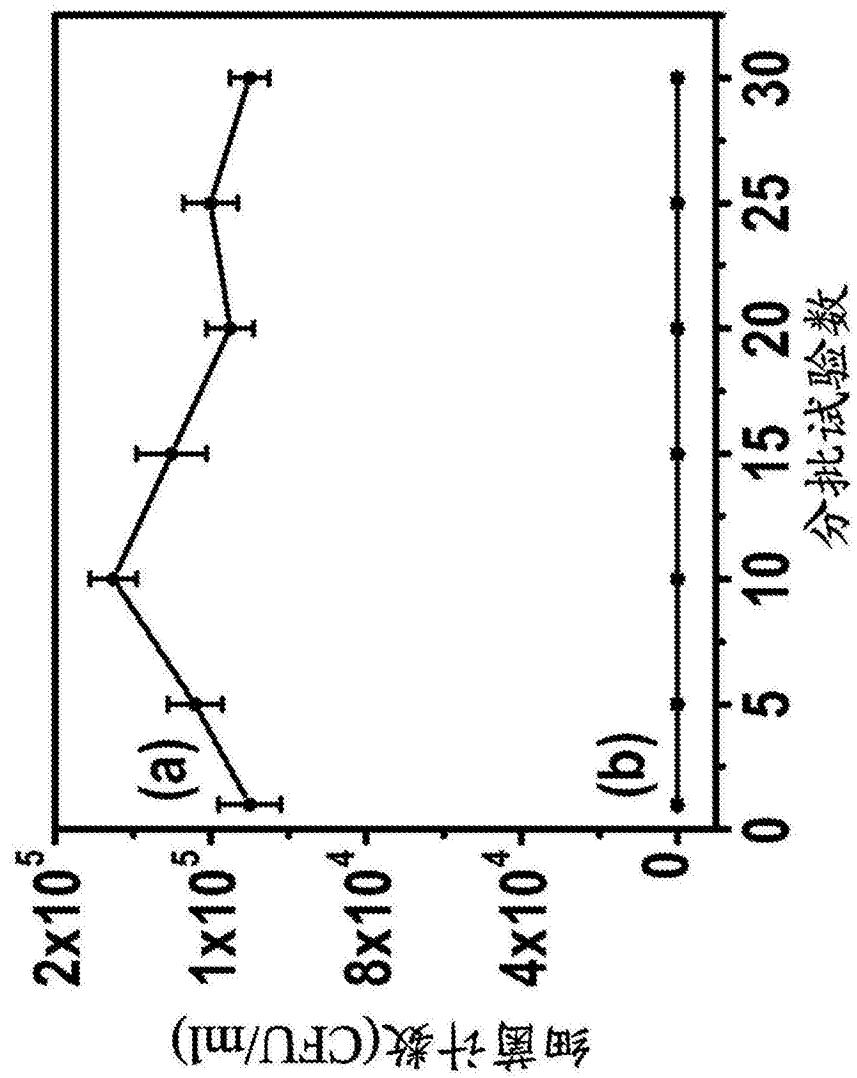


图6

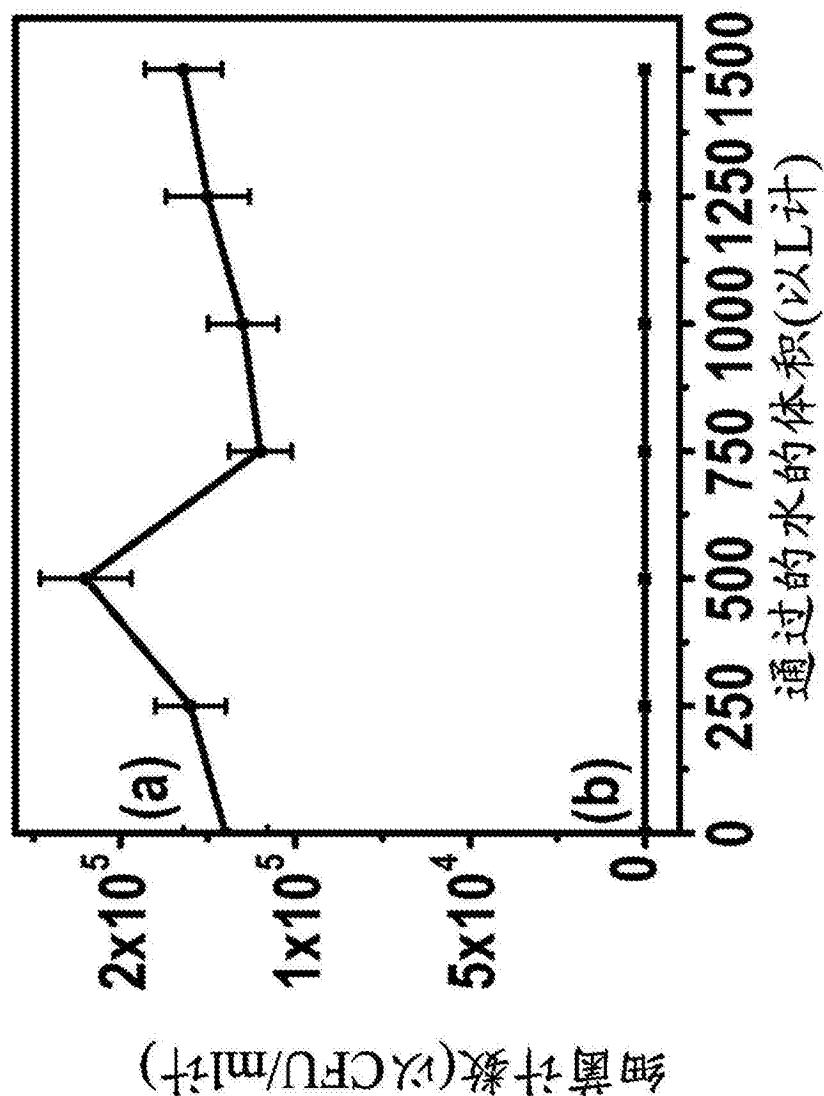


图7

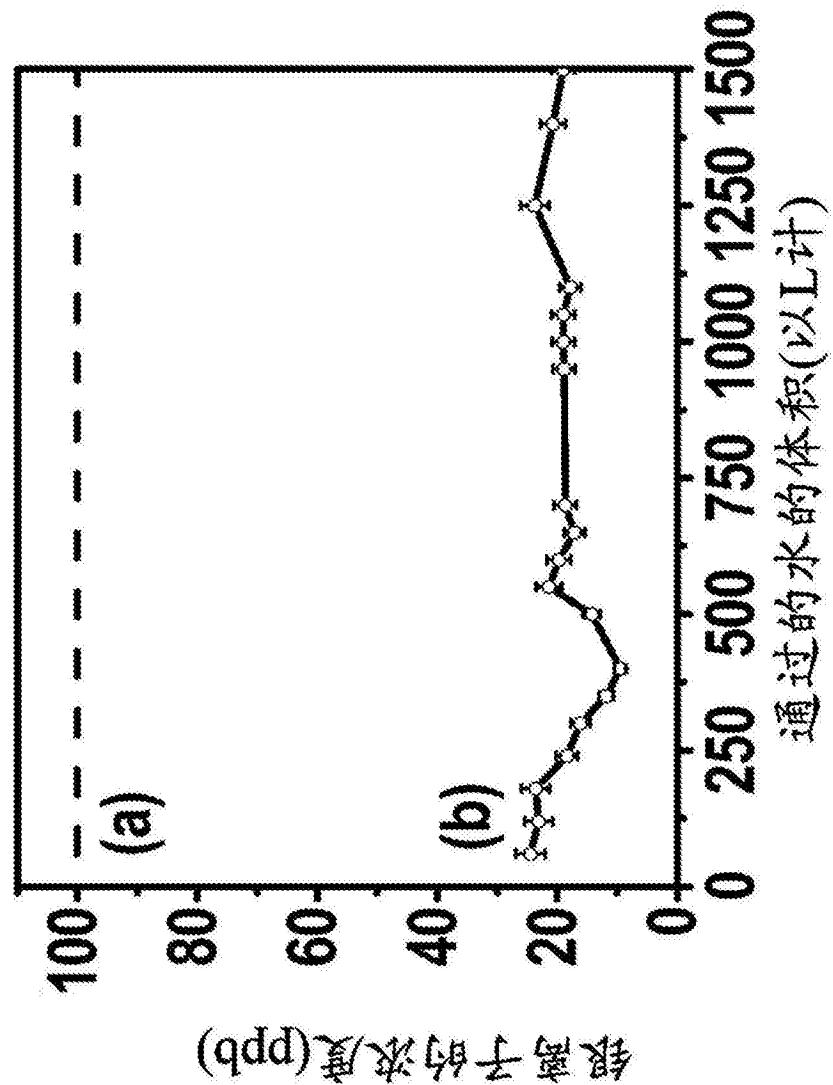


图8

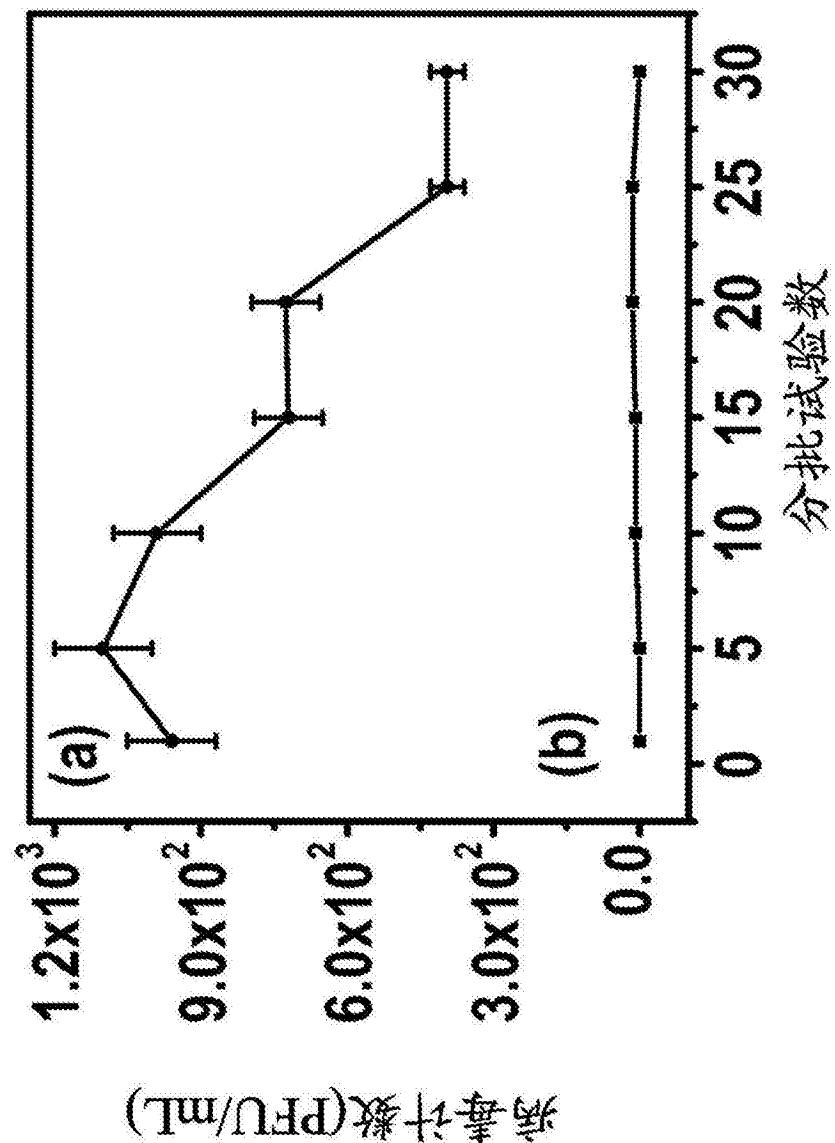


图9