

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.09.005

## 泡沫铜负载银/氧化铜复合材料的制备及抗菌性能

张红军<sup>1\*</sup>, 路亚娟<sup>1</sup>, 张官帅<sup>1</sup>, 李闪光<sup>1</sup>, 李晓征<sup>1</sup>, 刘永超<sup>1</sup>, 岳龙飞<sup>2</sup>

(1. 河南平高电气股份有限公司, 河南 平顶山 467001;

2. 佛山市顺德区美的饮水机制造有限公司, 广东 佛山 528000)

**摘要:** 以泡沫铜为基体, 采用强碱溶液、表面处理技术(电镀、化学镀工艺)的方法在基体表面生长分级结构的银/氧化铜复合纳米线。对制得的复合材料的结构及形貌进行了表征, 并研究其抗菌性能。研究表明: 电镀后纳米线消失, 化学镀后可保留氧化铜纳米线结构; 在磁力搅拌的条件下, 随着硝酸银浓度和镀银时间的增加, 复合材料的抗菌性能得到了显著提升; 当硝酸银浓度为 10 g/L, 镀银时间为 6 h 时, 得到的复合材料在 500 mL/min、1500 mL/min 和 2000 mL/min 的流速下的杀菌率分别为 99.9%、94.3% 和 85.7%。

**关键词:** 泡沫铜; 纳米线; 抗菌性能

中图分类号: TB34

文献标识码: A

## Synthesis and antibacterial properties of Ag/ Cu<sub>x</sub>O composite material on copper foam

Zhang Hongjun<sup>1\*</sup>, Lu Yajuan<sup>1</sup>, Zhang Guanshuai<sup>1</sup>, Li Shanguang<sup>1</sup>, Li Xiaozheng<sup>1</sup>,  
Liu Yongchao<sup>1</sup>, Yue Longfei<sup>2</sup>

(1. Henan Pinggao Electric Co., Ltd., Pingdingshan 467001, China;

2. Foshan Shunde Midea Dispenser Manufacture Co., Ltd., Foshan 528000, China)

**Abstract:** Taking copper foam as the substrate, Ag/ Cu<sub>x</sub>O composite nanowires with hierarchical structure were grown on the surface of the substrate using strong alkali solution treatment and surface treatment techniques (electroplating and electroless plating). The structure and morphology of the composite were characterized, and its antibacterial properties were studied. The results show that the nanowires disappear after electroplating, and the structure of copper oxide nanowires can be retained after electroless plating. Under the condition of magnetic stirring, with the increase of silver nitrate concentration and silver plating time, the antibacterial property of the composite was improved. When the concentration of silver nitrate is 10 g/L, and the silver plating time is 6 h, the sterilization rate of the composite materials obtained at the flow rate of 500 mL/min, 1500 mL/min, 2000 mL/min is 99.9%, 94.3% and 85.7%, respectively.

**Keywords:** copper foam; nanowire; antibacterial properties

泡沫铜作为一种多孔金属材料, 具有良好的物理性能、大比表面积、高孔隙率、大孔径尺寸、孔洞连通性好等优点<sup>[1-3]</sup>。泡沫铜经强碱溶液或高温处理

后, 可在表面生长出纳米尺度的氧化铜细线。纳米尺度氧化铜是金属基纳米抗菌材料之一, 制备成本低, 可有效抑制多种细菌<sup>[4-6]</sup>。铜廉价易得、使用范

收稿日期: 2023-02-21

修回日期: 2022-07-05

\*通信作者: 张红军(1975—), 男, 本科, 高级工程师, email: 3351095067@qq.com.

围广,但抗菌性能弱于银。银纳米是抗菌贵金属纳米材料之一,具有不同形状和尺寸的银纳米材料在抗菌方面表现出良好的应用前景<sup>[7-12]</sup>。然而,单一纳米银抗菌材料价格高昂,因而通过表面负载银粒子制备复合材料的方式应运而生<sup>[13-17]</sup>,并在抗菌、灭菌领域发挥着不可替代的作用。

目前研究表明:通过在基材表面负载银粒子可以有效提高复合材料的抗菌性能。Bao Q等<sup>[18]</sup>研究了纳米银/氧化石墨烯复合材料在水质净化方面的效果,结果表明该复合材料可有效过滤水中杂质并有效杀灭细菌。石燕花等<sup>[19]</sup>采用高压喷涂技术制备得到的载银纳米二氧化钛-聚氨酯复合纤维纸膜具备优异的抗菌性能,对大肠杆菌和枯草芽孢杆菌的抑菌效率分别可达97.7%、98.6%。朱兰芳等<sup>[20]</sup>制备了氧化石墨烯与银纳米线的复合材料,以大肠杆菌为试验菌株进行抗菌性能试验,结果表明:氧化石墨烯与银纳米线复合材料具有明显的抗菌作用。然而,鲜少有学者以泡沫铜为基材制备银/氧化铜纳米复合抗菌材料,且关于银/氧化铜纳米复合物的制备方法及其抗菌性能的研究鲜见报道。

本文利用强碱溶液处理、表面处理技术(电镀、化学镀工艺)的方法制备了泡沫铜负载银/氧化铜复合纳米抗菌材料,对复合材料的结构及形貌进行了表征,并研究了其抗菌性能,旨在为适用于家电的新型抗菌材料的生产制备提供理论指导。

## 1 实验

### 1.1 氧化铜纳米线的制备

将泡沫铜裁剪成2 cm×10 cm的泡沫铜片,经弱酸、弱碱洗除去表面杂质,在氢氧化钠和过硫酸钠混合溶液中处理后,于烘箱中以200℃的温度加

热1 h,自然冷却至室温。

### 1.2 银/氧化铜纳米结构的制备

#### (1)电镀

采用电镀方法,所用溶液为氰化银钾及氰化钾溶液,先使用小槽溶液辅以转子试镀,电流设定为1.0 A,镀至氧化铜片50%以上区域变白。

#### (2)化学镀

试验前处理溶液为2 g/L的多巴胺盐酸盐溶液,用三羟甲基氨基甲烷(Tris)调节溶液pH至碱性,倒入放有氧化铜片的烧杯中,室温下搅拌浸泡24 h,纯水清洗后待用。向10 g/L的硝酸银溶液中逐滴滴入氨水,待其颜色由无色变为深黄色再变成无色后,加入聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为稳定剂和分散剂,制得银氨溶液。将前处理后的氧化铜片放入银氨溶液活化0.5 h后,按1 L银氨溶液加入20 g葡萄糖的标准加入葡萄糖作为还原剂,在室温环境中反应,控制变量镀银溶液中的硝酸银浓度和镀银时间以及镀银反应条件,具体工艺参数如表1所示。

表1 化学镀银工艺条件

Tab.1 Technological conditions of electroless silver plating

工艺		硝酸银浓度/(g·L <sup>-1</sup> )	镀银时间/h
化学镀银	未搅拌	10	1
		10	2
	磁力搅拌	6	2
		8	4
		10	6

### 1.3 结构表征与抗菌性能测试

采用QUANTA-200型扫描电子显微镜观察样品的形貌和特征。采用过流式杀菌的方法进行抗菌率检测,示意图如图1所示。

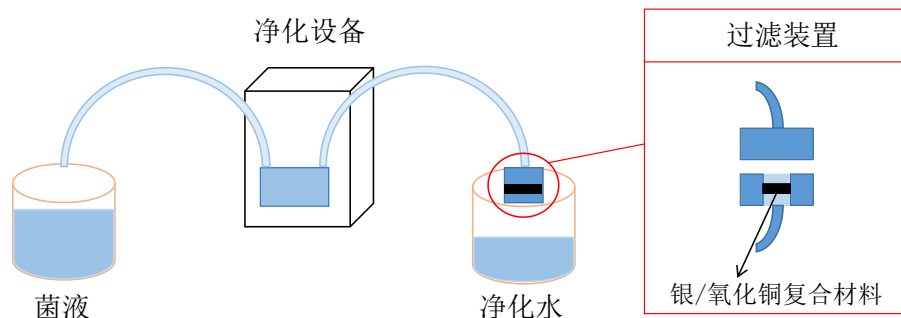


图1 过流式杀菌装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of overflow sterilization device

将不同状态下的样品组装到杀菌模块中,连接好电路;过滤设备进水口一侧的烧杯放置菌液,出水口一侧盛放处过滤理后的水;将菌液分别以 500 mL/min、1500 mL/min 和 2000 mL/min 的流速通过杀菌模块,收集通过后的菌液在显色培养基培养,生长 12 h 后计算细菌数量,并计算抗菌率,抗菌率计算如式(1)所示:

$$r = (a - b) / a \times 100\% \quad (1)$$

式中: $r$  为抗菌率,%; $a$  为空白对照平均菌数; $b$  为净化后样品的平均菌数。

## 2 结果与讨论

图 2 为银/氧化铜纳米复合物的合成示意图。泡沫铜为一种在铜基体中均匀分布着大量连通或不连接孔洞的材料,整体表现为三维立体连通结构。采用氢氧化钠和过硫酸钠混合溶液进行处理,使其在泡沫铜网架上生成大量氧化铜晶须;纳米尺度的晶须结构相互交叉在一起,形成开放的多孔网络结构。氧化铜纳米线的阵列为银纳米粒子的负载提供了一定的强度和支撑,通过表面处理技术在纳米线上负载银纳米粒子,形成核壳结构的复合材料。

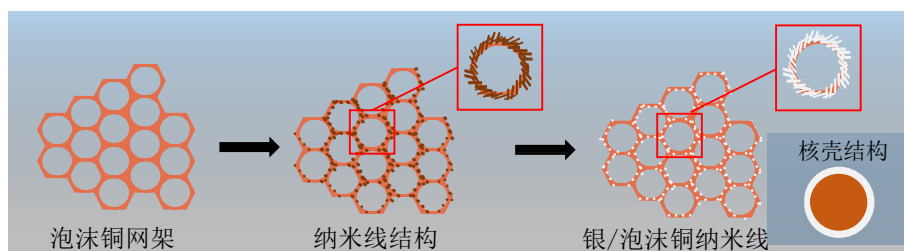


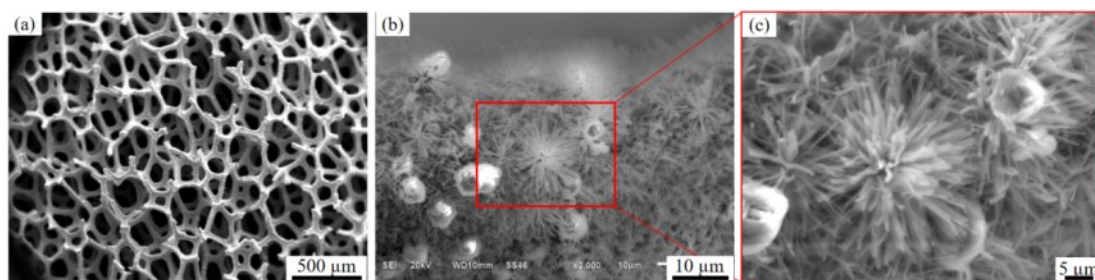
图 2 银/氧化铜纳米复合物的合成示意图

Fig.2 Schematic diagram of synthesis of Ag/Cu<sub>x</sub>O nanocomposites

### 2.1 扫描电镜分析

图 3 是氧化铜纳米线的 SEM 图片;图 3(a)、(b) 为低、高倍下 SEM 图片,图 3(c) 为图 3(b) 的局部放大图。从图 3(a) 中可以看出,经氢氧化钠和过硫酸

钠混合溶液处理后的材料仍保持泡沫铜的三维立体连通结构;由图 3(b) 可知,处理后的泡沫铜在基体上形成氧化铜纳米线,且纳米线的生长并无固定结构,呈放射状、丝状及缠绕线团状。



(a) 泡沫铜网架结构

(b) 氧化铜纳米线结构

(c) 放射状纳米线结构

图 3 氧化铜纳米线的 SEM 图片

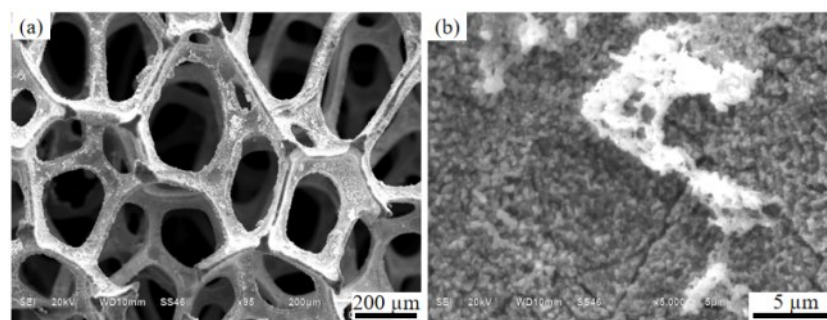
Fig.3 SEM diagrams of Cu<sub>x</sub>O nanowires

图 4 为电镀处理后样品的 SEM 图片,图 4(a)、(b) 分别在低、高倍下拍摄。从图 4(a) 中可以看出,电镀后泡沫铜基体上负载的银粒子分布不均匀,部分粒子偏聚于泡沫铜网架上,呈现出粒子团聚的现象;由图 4(b) 得知,氧化铜纳米线完全消失,银粒子呈块状结晶分布在基体上。

图 5 为化学镀处理后样品的 SEM 图片。从图中可以看出,未搅拌和磁力搅拌处理后,泡沫铜网架

表面均附着大量银粒子,且呈块状结晶分布。在未搅拌条件下,块状结晶之间的裂纹多且大,银层在纳米线表面分布的均匀性一般;在磁力搅拌的条件下,随着镀银浓度和时间的增加,块状结晶之间的裂纹减少,分布越来越均匀。同时,化学镀后,由于块状的银粒子结晶颗粒较大、银层较厚,无法清晰地看到纳米线的存在,但可见纳米线尖端附着的银离子造成银层表面的凸起,由此可知,纳米线在化学镀处理后得以保留。





(a) 泡沫铜网架粒子团聚

(b) 块状结晶结构

图4 电镀处理后样品的SEM图片

Fig.4 SEM diagrams of sample after electroplating

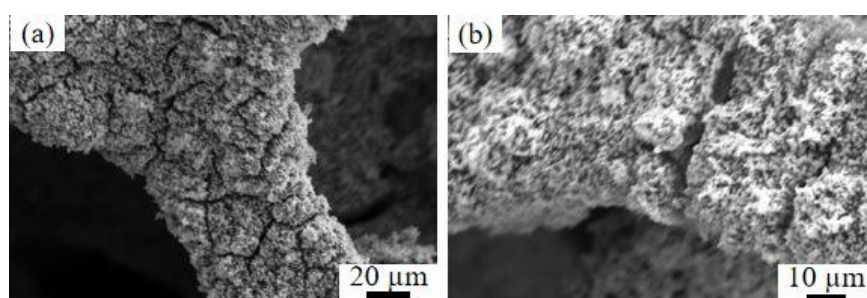
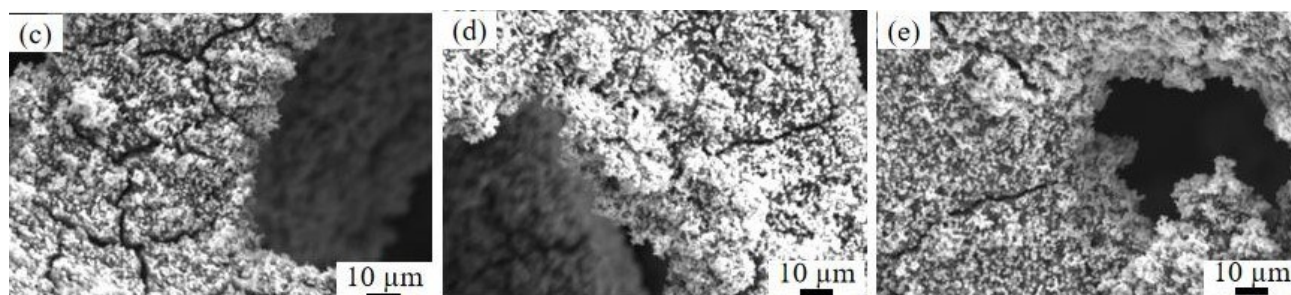
(a) 未搅拌  $\text{AgNO}_3$  10 g/L 电镀 1 h(b) 未搅拌  $\text{AgNO}_3$  10 g/L 电镀 2 h(c) 磁力搅拌  $\text{AgNO}_3$  6 g/L 电镀 2 h(d) 磁力搅拌  $\text{AgNO}_3$  8 g/L 电镀 4 h(e) 磁力搅拌  $\text{AgNO}_3$  8 g/L 电镀 8 h

图5 化学镀处理后样品的SEM图片

Fig.5 SEM diagrams of sample after electroless plating

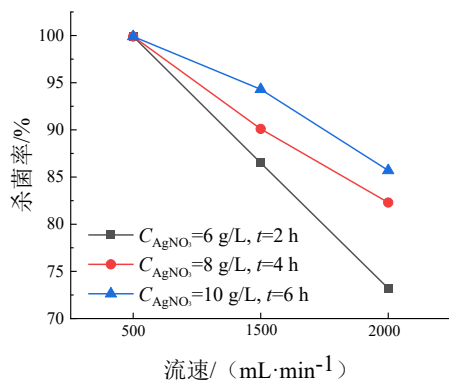
## 2.2 抗菌性能测试

图6所示为不同工艺处理得到的复合材料的杀菌率。从图6中可以看出,不同工艺处理后得到的复合材料的抗菌率存在较大差别。经检测,电镀得到的复合材料的杀菌率较低,无法达到抗菌使用要求。采用化学镀的方法,未搅拌条件下,硝酸银浓度为10 g/L时,材料的杀菌率随着镀银时间的增加而增大;如图6(a)所示。镀银时间为1 h,材料的杀菌率在500 mL/min的流速下可达99.9%,而在1500 mL/min的流速下的杀菌率仅有60.1%;镀银时间为2 h时,得到的复合材料的杀菌率

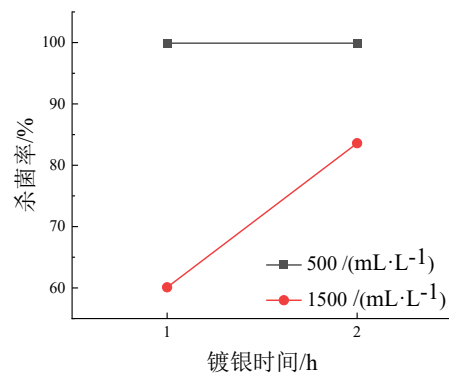
在500 mL/min的流速下为99.9%,在1500 mL/min的流速下的杀菌率为83.6%。从图6(b)可以看出,在500 mL/min的流速、磁力搅拌的条件下,不同工艺参数的杀菌率均为99.9%,随硝酸银浓度和镀银时间的增加,不同流速下的杀菌率逐渐增加;硝酸银浓度为6 g/L、镀银时间为2 h时,在1500 mL/min的流速下杀菌率为86.5%,在2000 mL/min的流速下的杀菌率为73.2%;硝酸银浓度为8 g/L、镀银时间为4 h时,在1500 mL/min的流速下的杀菌率为90.1%,在2000 mL/min的流速下的杀菌率为82.3%;硝酸银浓度为10 g/L、镀银时间为6 h时,在1500 mL/min的

流速下的杀菌率为 94.3%, 在 2000 mL/min 的流速下

的杀菌率为 85.7%。



(a) 未搅拌条件下不同镀银时间的杀菌率



(b) 磁力搅拌条件下不同流速的杀菌率

图 6 不同工艺处理得到的复合材料的杀菌率

Fig.6 Sterilization rate of composites prepared by different processes at different flow rates

基于泡沫铜衬底生长的氧化铜/银复合纳米线, 结合了纳米材料以及银的特性, 在水的净化抗菌方面发挥着重要作用。结合不同表面技术处理后的扫描电子图像, 通过对比制备得到的复合材料的抗菌率, 发现泡沫铜基体上生长的纳米线在电镀后消失, 材料的抗菌效果随着纳米线的消失而减弱; 化学镀后的银粒子以较厚的块状结晶形态分布于泡沫铜网架上, 银粒子的负载使材料的抗菌性能得到了提升。在同样未搅拌的条件下, 随着镀银时间的增加, 在 1500 mL/min 的流速下, 材料的杀菌率由 60.1% 提高至 83.6%, 表明镀银时间的增长可改善抗菌性能; 在磁力搅拌的条件下, 随着硝酸银浓度和镀银时间的增加, 在同一流速下材料的杀菌率逐渐增加, 当硝酸银浓度为 10 g/L, 镀银时间为 6 h 时, 得到的复合材料在不同流速下的杀菌率分别为 99.9%、94.3% 和 85.7%, 均保持较高的水平, 由此表明提高硝酸银浓度和镀银时间可显著改善所制得的材料的抗菌性能。

### 3 结论

(1) 化学镀后的泡沫铜网架表面银离子呈块状结晶分布, 仍可见纳米线尖端附着的银离子造成表面的凸起。

(2) 在磁力搅拌的条件下, 提高硝酸银浓度和镀银时间可显著改善材料的抗菌性能; 当硝

酸银浓度为 10 g/L, 镀银时间为 6 h 时, 得到的复合材料在 500 mL/min 的流速下的杀菌率为 99.9%, 流速 1500 mL/min 的下杀菌率为 94.3%, 当流速为 2000 mL/min 时杀菌率为 85.7%。

### 参考文献

- [1] 贾聪圆, 周罗肖, 何颖, 等. 泡沫铜负载氧化铜/钴锰氢氧化物复合纳米线阵列的制备及其电化学性能[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2018, 44(3): 323-330.
- [2] 安俊杰, 魏秋平, 叶文涛, 等. 泡沫铜表面改性对化学气相沉积高质量泡沫金刚石的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(3): 97-105.
- [3] 刘盛杰, 叶永杰, 刘银怡, 等. 基于泡沫铜的多孔碳均匀负载  $Cu_2P$  纳米颗粒的制备及其光催化降解染料性能[J]. 应用化学, 2022, 39(7): 1090-1104.
- [4] 缪玲玲, 杜文姬, 胡耀娟, 等. 微波水热法合成纳米氧化铜及抗菌性能[J]. 化工时刊, 2013, 27(8): 10-13.
- [5] 朱云龙, 孙芳, 姜宏伟, 等. 磁控溅射法制备纳米 Cu 薄膜及其微结构的研究[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(3): 29-34.
- [6] 孔秋晨, 余慧明, 杨粤军. 纳米抗菌材料的研究进展[J]. 生物化工, 2022, 8(1): 158-163.
- [7] 吕文静, 李媛娣, 杨悦, 等. 银对泡沫铜阴极电还原脱氮性能的影响及机制初探[J]. 应用化工, 2020, 49(9): 2214-2218.
- [8] 田亮亮. 银/氧化铜纳米带/泡沫铜复合电极的制备及其在双氧水电化学传感器中的应用[J]. 现代化工,

- 2020, 40(12): 127-131, 136.
- [9] Guo C C, Liu X J, Li T Q, et al. Electroless Ag deposition on the cell walls of carbon foam by a displacement method[J]. *New Carbon Materials*, 2018, 33(4): 364-369.
- [10] 马敏, 常江南, 杨润良, 等. 银基纳米合金的抗菌应用进展[J]. *化学研究*, 2022, 33(4): 299-305.
- [11] 樊晨, 倪琦, 朱婷, 等. 纳米银抗菌材料的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2022, 50(9): 229-234, 241.
- [12] 娄金钢, 李梦娜, 张桂书, 等. 铜合金酸盐活化工艺性能研究[J]. *电镀与精饰*, 2020, 42(12): 32-36.
- [13] 潘晓勇, 杜岩岩, 陈伟, 等. 载银纳米二氧化钛在抗菌塑料中的应用研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2012, 40(11): 101-105.
- [14] 谭小丽. 添加载银纳米  $\text{TiO}_2$  抗菌剂对两种软衬材料抗菌性能的影响[D]. 佳木斯: 佳木斯大学, 2015.
- [15] 陈良建, 黄冬梅, 张思慧, 等. 添加载银纳米  $\text{TiO}_2$  对硅胶抗菌性能及生物相容性的影响[J]. *中南大学学报* (自然科学版), 2010, 41(2): 526-531.
- [16] 宫雪. 载纳米银抗菌复合材料的研究[D]. 兰州: 西北师范大学, 2010.
- [17] 李硕. 多孔材料负载银基抗菌材料的制备及性能研究[D]. 桂林: 桂林电子科技大学, 2021.
- [18] Bao Q, Zhang D, Qi P. Synthesis and characterization of silver nanoparticle and graphene oxide nanosheet composites as a bactericidal agent for water disinfection[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 360(2): 463-470.
- [19] 石燕花, 杜西领, 曲溪, 等. 抗菌-超疏水性载银纳米二氧化钛-聚氨酯复合纤维素纸膜制备及油水乳化液分离的应用[J]. *东北林业大学学报*, 2022, 50(1): 116-122.
- [20] 朱兰芳, 陈鹏鹏, 毛昌杰. 银纳米线与氧化石墨烯复合物的制备及其抗菌性能研究[J]. *安徽大学学报* (自然科学版), 2021, 45(1): 83-91.