

银系磷酸锆抗菌剂晶体结构与其制备及性能关系初探

魏 国¹, 郑庆晖²

(¹北京艾斯尔科技有限公司, 北京海淀区北三环西路 25 号 302 室 100098 ²南京大学现代工程与应用科学学院, 江苏省南京市栖霞区仙林大道 163 号学生宿舍 1 幢 A253 室 210046;)

摘要: 银系磷酸锆抗菌剂是无机载银抗菌剂的一个重要分类。在现在的市场上, 从晶体结构来划分主要分为层状磷酸锆抗菌剂和立方体磷酸锆抗菌剂两类。由于晶体结构存在差异, 离子交换机制和离子产生机制不同, 两者在制备方法, 变色性, 银离子产生率和交换率等多方面抗菌剂性能均有所不同。本文试着从两者的晶体结构角度出发, 通过理论分析和文献查阅两种方法探究载银磷酸锆抗菌剂的制备方法与抗菌性能, 进而从一个新的方面来探究抗菌剂的性质。

关键词: 材料物理与化学; 载银磷酸锆; 抗菌剂; 抗菌剂性能; 晶体结构

Study on the relationship between the crystal structure of silver zirconium phosphate antibacterial and its performance

Guo WEI¹, Qinghui ZHENG²

(¹Beijing SR Technology Ltd. Room 302, No.25 North third ring west road,Haidian District Beijing
²Nanjing University Modern Engineering and Applied Sciences Room A253, 1st dormitory building,No.163 Xianlin road,Qixia District Nanjing,Jiansu province)

Abstract: Silver zirconium phosphate vector antibacterial is one of the common kind of inorganic silver vector antibacterial, and it have already got some important market shares. However, the importance of the crystal structure of this kind of antibacterial has been underestimated. In the market nowadays, The crystal structure of silver vector antibacterial made of zirconium phosphate can be divided into two types: Layered zirconium phosphate and hexahedral Zirconium phosphate. As for the differences in crystal structure, They have different mechanism on the ion exchangeability and ion conductivity, which will lead to the differences in discoloration, preparation, the ion silver exchangeability and conductivity in this two type, and these different factors will have important influences on the performance of the antibacterial.

Key word: physical chemistry of materials,zirconium phosphate ,silver antibacterial,performance of the antibacterial,crystal structure

1 序言

磷酸锆是一种具有离子交换性能的无机载体, 被广泛应用于离子交换体, 特别是作为载银抗菌剂载体。国内磷酸锆抗菌剂市场中的银系磷酸锆主要的晶体结构主要分为层状磷酸锆和立方体磷酸锆两大类。其中, 层状磷酸锆的晶格结构为 α -ZrP 构型。其交换位存在于层状间隙中。间隙中羟基为活性中心, 可用于离子交换。立方体磷酸锆其结构为六面体形。主要通过六面体表面的微孔进行离子交换。下图为层状磷酸锆和立方体磷酸锆的电镜图片。

作者简介: 魏国 男 本科 北京艾斯尔科技有限公司 总经理 多年从事抗菌剂技术和市场研究开发
SAC/TC 305/WG4“鞋类和微生物”专业工作组成员 Tel: +86-21-64133900 Email: weiguowin@263.net

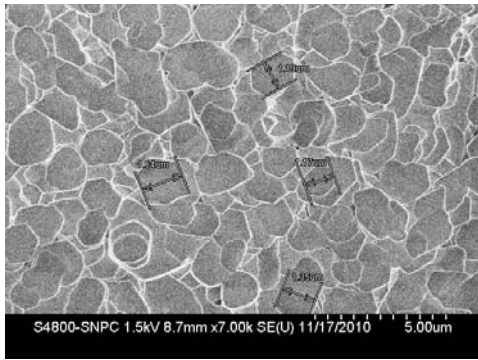


图 1：层状磷酸锆图片

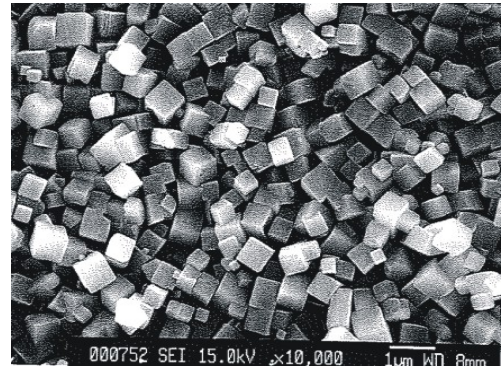


图 2：立方体磷酸锆图片

我们针对这两种不同晶型的磷酸锆，对它们的结构进行探究，进而解释它们在制备和性能上的差异。

1.1 层状磷酸锆的晶体结构

1964 年，Clearfield 等人采用溶胶回流法首次合成了晶体磷酸锆 $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ 。并命名为 α -ZrP。该晶体的晶格结构为单斜。一个磷原子上的三个氧原子构成与三个不同的锆原子连接，因此锆原子形成了一个扭曲的等边三角形。每个锆原子因此与来自六个不同磷原子四面体的氧原子形成锆原子八面体。 α -ZrP 晶体结构图如下图所示。^[1]

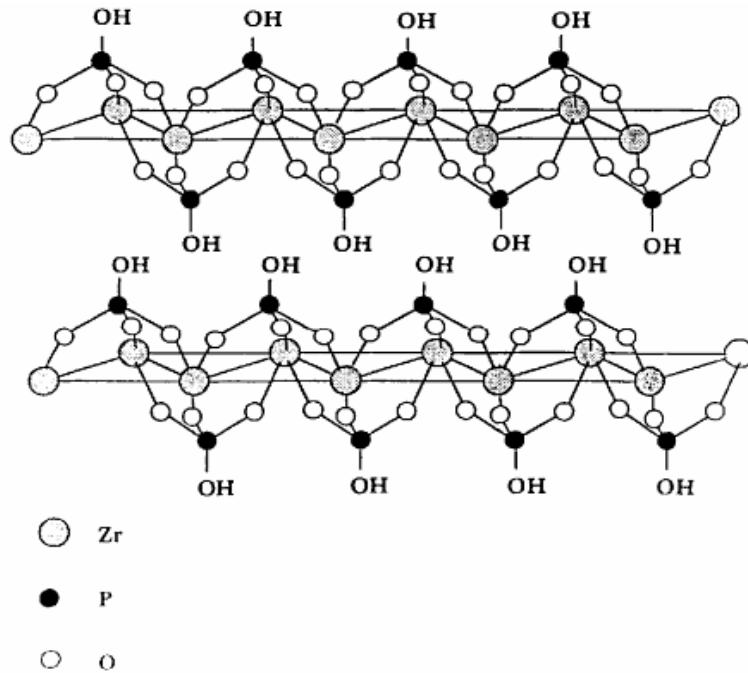


图 3： α -ZrP 结构图

在这个结构中，磷原子连接的第四个氧与质子相连，都指向层间。由此形成一个松散的层间结构。两层之间仅由范德瓦耳兹力连接。两层之间的间隙极窄，最大程度仅能容许钾离子的进入。这种层状结构的离子交换速率与两层之间的间隙宽度有极大的关系。^[2]因此，在制备载银层状磷酸锆抗菌剂时，获得较大的间隙对提高制备速度和提升产品质量有重要意义。另一方面，由于离子交换速率与离子产生速率有一定的关系，因此，间隙的宽度对银离子的产生速率会有一定影响，进而对抗菌剂的杀菌效果产生影响。

1.2 立方体磷酸锆的晶体结构

1996 年，Kemnitz 首次合成了具有三维空旷骨架结构的磷酸锆晶体 $[(enH_2)_{0.5}][Zr_2(PO_4)_2(HPO_4)F] \cdot H_2O$ 。该晶体具有中等大小的孔状结构，因此可以通过六面体表面的微孔进行离子的面交换来将银离子导入晶体。日本的立方体晶体磷酸锆产品 Novaron 如下图所示。

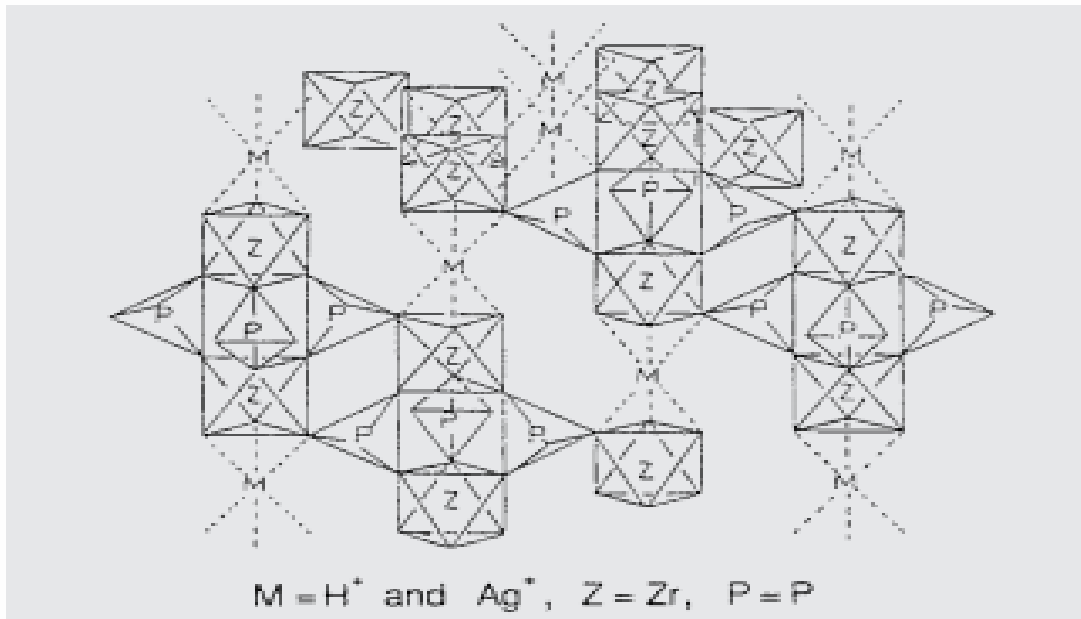


图 4: Novaron 晶体结构图

由该图可知，立方体结构磷酸锆的银离子主要在产品内部的孔状结构当中。银离子被固定在两个平行的锆原子八面体之间。由于三维网状结构的存在，立方体磷酸锆的离子交换率主要与六面体的面交换率以及孔状结构的大小有关。当温度升高时，微孔增大，因此离子交换率将大大增加。（实际上，三维多孔结构的类似载体，如果想要提高离子交换率，普遍的方法就是升温^[2]）因此高温对立方体磷酸锆的制备有重要意义。^[3]

抗菌剂制备条件与磷酸锆晶体结构之间的联系

目前制备载银磷酸锆抗菌剂的方法主要是通过离子交换反应来将银离子固定

在制备磷酸锆载银抗菌剂的过程中，最关键的问题在于载银量和银离子交换率。（载银量=银元素质量/载体质量，银离子交换率=载体银元素质量/投料银元素质量）其中，载银量关系着抗菌剂的杀菌效果及持续时间，而银离子交换率则与产品的成本和最终的载银量有密切的联系。

在层状磷酸锆抗菌剂中，在酸性高温条件下，间隙宽度极小，离子交换速率很低，导致银离子交换率在一段时间内极低，载银量也远达不到饱和值。因此，在制备层状磷酸锆抗菌剂的过程中，可以使用间隙调节剂，扩大间隙，来极大的提高银离子交换速率，进而提高银离子交换率并达到较高的载银值。

在立方体磷酸锆抗菌剂中，银离子的交换可能主要是依靠六个表面进行交换的。由于磷酸锆六面体的结构为刚性，间隙调节剂无法对立方体磷酸锆的离子交换速率进行调节。因此，如果想要增加银离子交换速率，必须提高温度，以增加银离子扩散速度和六面体表面微孔的大小，来获得较高的银离子交换率和产品载银量。

2 耐光，耐热性与磷酸锆晶体结构的探究。

由于银离子在光照条件下，银离子易被还原成银，并随即被氧化成氧化银而降低了抗菌的效果。于此同时也会因为氧化银的出现而导致抗菌剂的变色。^[4]因此，如何耐光，耐热，是抗菌剂应用的一大挑战。层状磷酸锆的晶体结构为 α -ZrP。在离子交换过程中，随着离子的进入，外层的间隙会变大，具体原理如下图所示。

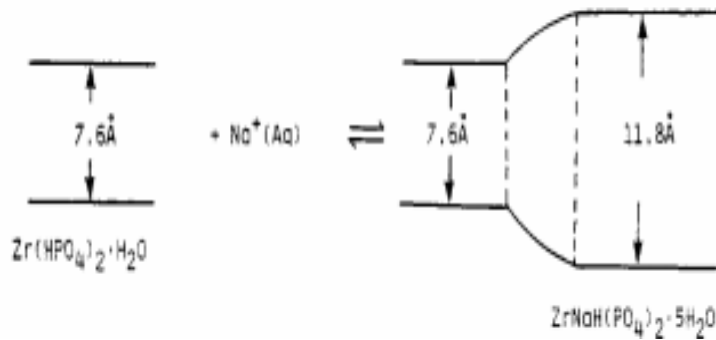


图 5：离子进入间隙示意图

在制备银系层状磷酸锆抗菌剂的过程当中，通常会产生较大的间隙。这就导致银离子在拥有较高的离子交换速率的同时，也会有较高的离子产生速率。根据文献，在这种层状结构中，表面的离子产生速率能达到内部的 1000 倍。^[5]这就很有可能导致银离子溶出速率过快导致银离子失活。同时，较大的间隙及较高的溶出率也可能使氧容易接触银离子，导致表面银离子生长过快使得银离子在表面偏聚导致变色的产生。

立方体磷酸锆的离子交换面有 6 个面。银离子产生速率主要取决于克服离子从多孔结构中的活化能。而孔洞结构对银离子的吸附力相对较大。在常温和一定粒度下，银离子的产生速率是相对稳定的，具有相对较好的缓释性能。因此，立方体磷酸锆相对于层状磷酸锆，可能较不容易发生变色。

3 抗菌性能与磷酸锆抗菌剂晶体结构联系的探究

抗菌剂的抗菌性能与银离子产生速率以及载银量有关。载银量和银离子产生速率很大程度上决定了抗菌效果持续的时间，而银离子产生速率更是与银离子浓度有关，因此会影响实际的抗菌效果。

从晶体结构上来说，层状磷酸锆与银离子结合的位置较多，因此最大理论载银量要高于立方体。在实际生产过程中，只需要加入间隙调节剂，使银离子充分交换，即可获得较高的载银量，从而有较好的抗菌性能。

从银离子释放速率来说，由于表面释放速率较快，层状磷酸锆在初始阶段可能可以获得更高的银离子浓度。因此，层状磷酸锆相对于立方体磷酸锆可拥有更低的最小抑菌率。在一定时间后，随着表面银离子浓度的降低，层状磷酸锆释放银离子的速度也可能会趋于稳定。因此，也能像立方体磷酸锆一样，保持长时间的杀菌效果。

根据日本东亚的内部数据，在粒径相似的情况下，某粒径和均匀度，载银量等其他条件均类似的层状和立方体载银磷酸锆抗菌剂的最小浓度如下表所示。该表较好的符合了理论的预期。

表 1：两种立方体对不同菌种杀菌效果比较

实验菌种	性状	层状结构磷酸锆抗菌剂	立方体结构磷酸锆抗菌剂
大肠杆菌	引起食品、饮料水污染的指标菌	120	125
金黄色葡萄球菌	导致化脓、败血症、食物中毒的菌种	120	250
白色念珠菌	引起念珠菌症的病原性的酵母	130	250

4 总结

经过我们的理论探究，因为无机载体的结构与离子交换速率和离子产生速率有很大关系，因此，载银磷酸锆抗菌剂的制备与性能和磷酸锆的晶体结构也可能存在着一定的联系。

在制备过程中，由于层状磷酸锆和立方体磷酸锆的离子交换机理不同，故在离子交换制备磷酸锆的过程中，层状磷酸锆适合于加入间隙扩张剂，而立方体结构在高温酸性的环境下交换速率较高。针对两种不同的抗菌剂，应采用不同的方法来制备。

在抗菌性能上，层状磷酸锆在离子释放速率和理想载银量上超过立方体磷酸锆。这也使得载银层状磷酸锆与载银立方体磷酸锆在变色性，最小抑菌率等方面上可能存在不同。为了获得更好的抗菌剂，我们可以针对两种抗菌剂的不同特点，在制备时添加变色抑制剂等添加剂，以获得更好的抗菌性能。

参考文献

- [1] Kenneth D. Karlin .Progress in inorganic chemistry[M],America, 1998:373-374
- [2]A Clearfield .Role of ion exchange in solid-state chemistry[EB/OL]. 1982. <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr00083a007>
- [3]翟介明.陶志清.顾海滨等.对两种不同晶型磷酸锆载银工艺的探讨[J].化工新型材料，2009，38卷：59-60
- [4]汪山.程继健.载银型无机缓释抗菌材料的研究与应用[M].中国陶瓷，2000，36卷：7-9
- [5]A Clearfield .Role of ion exchange in solid-state chemistry [EB/OL].1982. <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr00083a007>