

DOI: 10.13475/j.fzxb.20171000408

纳米银制备及其在纺织品中的应用研究进展

高党鸽^{1,2}, 李亚娟^{1,2}, 吕斌^{1,2}, 马建中^{1,2}

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021;
2. 轻化工程国家级实验教学示范中心(陕西科技大学), 陕西 西安 710021)

摘要 为将纳米银更好地应用于纺织品功能整理及促进其在多功能纺织品领域的产业化发展,系统介绍了近年来国内外关于纳米银的制备方法以及不同制备方法获得的纳米银的特点,其制备方法主要包括液相化学还原法、光化学合成法、电化学合成法、生物合成法以及微波辅助法等;综述了纳米银在纺织品领域的研究进展,将纳米银应用于纺织品可赋予其良好的抗菌、紫外防护、自清洁、疏水、电磁屏蔽和抗静电等性能,并对纳米银实现这些功能的作用机制进行阐述;最后对纳米银在纺织品应用中存在的问题进行深入分析,对其在纺织品中的应用前景进行了展望。

关键词 纳米银; 抗菌纺织品; 功能整理; 电磁屏蔽性能

中图分类号: TS 195.5 文献标志码: A

Research progress in preparation of nano silver and its application in textiles

GAO Dangge^{1,2}, LI Yajuan^{1,2}, LÜ Bin^{1,2}, MA Jianzhong^{1,2}

(1. College of Bioresources Chemical and Material Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an, Shaanxi 710021, China; 2. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an, Shaanxi 710021, China)

Abstract In order to better apply nano silver to the functional finishing of textiles and promote the industrialization development of nano silver in the field of multifunctional textiles, the preparation methods of nano silver and the characteristics of nano silver prepared by various methods in recent years were systematically introduced. The preparation methods mainly comprises liquid chemical reduction, photochemical synthesis, electrochemical synthesis, biosynthesis and microwave assisted process. At the same time, the research progress of nano silver in the field of textiles was reviewed, and nano silver utilized in the textiles can endow textiles with antibacterial, UV protection, self-cleaning, hydrophobicity, electromagnetic shielding and antistatic properties. The mechanism of nano silver to realize the functions was elaborated in detail. Finally, the problems existing in the application of nano silver in textiles were further analyzed and summarized, and the prospect of its application in textiles is forecasted.

Keywords nano silver; antibacterial textile; functional finishing; electromagnetic shielding property

纯银是一种银白色的金属,具有优良的导电性、导热性和感光性等,纳米银是纳米级别的金属银单质,属于零维材料,除具有银的优异性能之外,还兼具纳米材料所特有的性能,如小尺寸、高比表面积,存在体积效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子

隧道效应等,在诸多领域都得到了广泛应用^[1]。

纳米银的发展最早可追溯到古罗马和古希腊,被作为抗菌剂用在纱布上包扎伤口。1960年,纳米银以胶体形式作为疾病抗菌剂;2004年之后,关于纳米银的系统性研究被大量报道,除作为抗菌剂之

收稿日期: 2017-10-09 修回日期: 2018-04-27

基金项目: 陕西省重点研发计划项目(2017GY-487); 陕西省教育厅服务地方专项计划项目(17JF002); 陕西科技大学科研团队项目(TD12-03)

第一作者简介: 高党鸽(1982—),女,教授,博士。主要研究方向为有机/无机纳米复合材料的合成及性能研究。E-mail: dangge2000@126.com。

外,其在传感器^[2]、电磁屏蔽器件^[3]、医用消毒产品^[4]、自清洁产品等领域表现出的优异性能也受到了研究者的广泛关注。

基于纳米银的多种优异性能,将其应用于纺织行业中获得功能化的纺织品引起了研究者的关注,其优异的导电性能可赋予纺织品抗静电性能以及电磁屏蔽性,高效广谱的抗菌活性可应用于医用纺织品领域等。本文主要介绍了纳米银的制备方法及其在纺织品中的应用,并对其在纺织品中的应用前景进行了展望。

1 纳米银的制备方法

纳米银的制备方法趋向多样化,主要有液相化学还原法^[5]、光化学合成法^[6]、电化学合成法^[7]、生物合成法^[8]、微波辅助法^[9-10]等。

1.1 液相化学还原法

液相化学还原法是指直接在银的前驱体溶液中加入还原剂原位生成纳米银^[11],是制备纳米银粒子最为广泛的方法,液相法还可分为还原剂直接还原法和模板法等。

1.1.1 还原剂直接还原法

还原剂直接还原法是指采用硼氢化钠、抗坏血酸、葡萄糖、羧甲基纤维素钠、多元醇类等化学还原剂直接在液相中制备纳米银的方法。Eby 等^[12]将溶菌酶和硝酸银溶解在甲醇溶液中,其中溶菌酶充当还原剂得到了尺寸为 40 nm 的纳米银胶体。

由于不同种类还原剂的还原程度不同,可对纳米银的晶型构成影响。孔茉莉等^[13]研究了不同还原剂种类对纳米银晶型的影响,结果表明:以羧甲基纤维素钠为还原剂可得到平均粒径在 20~30 nm 之间的多晶结构纳米银;以葡萄糖为还原剂可获得平均粒径在 25~35 nm 之间的面心结构纳米银。

利用还原剂直接还原法制备过程简单,能量消耗较小,但存在获得的纳米银粒径分布宽,易发生团聚等缺点。

1.1.2 模板法

模板法是指在银的前驱体溶液中加入表面活性剂或大分子化合物用于稳定和分散纳米银的方法,避免了直接加入还原剂而导致还原速率过快引发团聚的问题。

表面活性剂一般为双亲性的长链分子,其长链的位阻效应可有效防止纳米粒子发生团聚,同时在溶液中形成的胶束、反胶束、囊泡等作为微型反应器,为纳米银的生成提供模板^[14]。其中十六烷基三甲基氯化铵是常用的阳离子表面活性剂,常被用来

作为模板和助稳定剂制备纳米材料^[15-16]。

阴离子表面活性剂作为保护剂生成纳米银的尺寸与阳离子有所不同。由于纳米银表面带有正电荷,阴离子型表面活性剂更易吸附在其表面而使生成的纳米银粒径更小。朱晋华等^[17]以阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠为保护剂,得到的纳米银粒径在 30.0 nm 左右,小于以阳离子表面活性剂十六烷基三甲基氯化铵得到的纳米银的粒径。

树状大分子是一种高度支化的线性分子,相比于长链的线性分子具有更高的溶解度,含有大量的空腔结构,对于稳定和分散纳米银有良好的效果。Abhijit 等^[18]以聚酰胺树状大分子为模板稳定纳米银,得到了尺寸在 6~12 nm 之间的纳米银粒子。

然而利用树状大分子制备纳米银由于其生产工艺复杂,不利于工业化生产,目前已被超支化聚合物所取代。超支化聚合物中存在大量的异构体,其分子内独特的纳米微孔可螯合离子或吸附小分子,分子外围的末端基团有利于分散和控制纳米银的尺寸,以超支化聚合物作为模板制备纳米银,可获得尺寸均一分布的纳米银粒子。Zhang 等^[19]将二乙烯三胺和过量的丙烯酸甲酯通过缩聚反应得到了改性聚酰胺超支化聚合物(PNP),将其作为模板,其内部空腔结构能够有效控制纳米银的尺寸,得到的纳米银平均粒径为 4.34 nm。

利用模板法获得的纳米银相对于还原剂直接还原法所获得的粒径更为均一,分散程度高。高效高产制备超支化聚合物对于获得均匀分散的纳米银具有重要的意义。

1.2 光化学合成法

光化学合成法是指在室温条件下,采用不同波长的光源对银的前驱体进行照射,诱导其产生自由电子或还原性自由基,再将其还原形成金属原子态的晶核,然后逐渐形成纳米颗粒。不同光源(UV、蓝光、红光、日光、橙光)、不同时间对银的前驱体溶液进行照射均会对生成的纳米银有一定影响^[20]。张伟等^[21]在紫外灯照射下发现,随着光照时间的延长,纳米银的尺寸逐渐增加。

光化学法不仅可使纳米银在无水溶剂中分散良好,且纳米银对不同程度的光源会产生不同程度的吸收和散射,导致其光学性能有所差异,在光学方面存在潜在的应用前景^[22]。

1.3 电化学合成法

电化学合成法是指在通电条件下,银的前驱体溶液会产生一定的自由电子,为银离子的还原提供条件形成纳米银,常用的装置如图 1 所示。Xu

等^[23]以高纯度银片作为电极,通过化学电解法快速制备尺寸在1~3 nm的高纯度纳米银溶胶。Thuc等^[24]以蒸馏水和银靶为原料,在体系中加入还原剂柠檬酸钠,通入直流电源获得尺寸约为19.7 nm的高纯度球状纳米银胶体。

电化学法制备过程简单环保,纳米银粒子稳定性高,可用于大批量生产,然而存在生产所需能量高、消耗大的缺点。

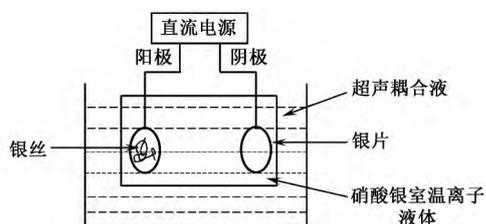


图1 电化学法制备纳米银装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of silver nanoparticles prepared by electrochemical method

1.4 生物合成法

随着全球环境问题的日益凸显,越来越多研究者将目光转移至通过自然界中已有的生物体和微生物获得纳米银。生物合成法是指利用生物体枝叶提取物或微生物体作为还原剂,在银的前驱体溶液中生成纳米银的过程。该方法制备的纳米银生物相容性良好,简单高效,可在一定程度上缓解环境问题^[25-28]。

植物提取液中含有的多糖类或多酚类物质在一定条件下可被氧化为醛基,为纳米银的还原提供条件。Kumar等^[29]利用安第斯蓝莓水果提取物作为还原剂,同时作为交联剂得到尺寸分布在12~50 nm之间的纳米银颗粒,具有优异的抗氧化性。Kulkarni等^[30]以硝酸银为前驱体,无需交联剂,以甘蔗汁提取液作为还原剂制得尺寸在37 nm左右的纳米银粒子。为降低成本,可将植物废弃物加以利用。杨宁等^[31]以芒果皮提取物为还原剂,得到大小在7~27 nm之间的纳米银,其结晶为立体对称晶体。

此外,微生物的菌液和上清液也可用于合成纳米银,且该方法操作相对简单。Priyabrata等^[32]在硝酸银溶液中放入真菌轮枝菌发现,银离子在真菌细胞内被还原成为纳米银。

由于同种植物提取物的化学成分在不同地区采集时会有显著差异,因此,将其作为稳定剂和还原剂制备纳米银时,不同的实验室可能得到不同的实验结果^[33],目前关于微生物制备纳米银的工作只停留在研究阶段,不适用于大规模生产。

1.5 微波辅助法

微波辅助法制备纳米银是以银的前驱体为银源,以水为溶剂,添加具有还原性的保护剂,在微波辅助下快速加热迅速合成纳米银粒子的方法^[34-35],是近年发展起来的新兴技术。Rong等^[36]用硝酸银、硫脲、氯化钠为反应物,以乙醇胺为还原剂,利用微波辅助无模板法制备了高纯度规整均一的硫化银中空微球;Joseph等^[37]借助简单高效的微波辅助合成法在水溶液中以六亚甲基四胺为还原剂,以琼脂作为稳定剂,制备了尺寸约为10.16 nm的纳米银颗粒。

为适应国际社会环保节能要求,Joseph等^[38]将植物提取物引入反应物中,以感应草提取物和硝酸银为原材料,其中感应草可作为还原剂和稳定剂,借助微波辅助法快速合成了可长期放置而不发生团聚的纳米银颗粒。

微波法制备纳米银加热速度快,化学反应速率高,可快速高效地合成分散性好、尺寸均匀的纳米粒子,但所需能量和成本较高。

2 纳米银在纺织品中的应用

随着生活水平的提高,人们对纺织品的要求已经不仅仅局限于保暖御寒的功能。纳米技术的出现为纺织品的多功能性提供了新思路^[39],将纳米银涂覆于各种纺织品上,开发多功能、高附加值的织物备受关注。

2.1 抗菌性能

由于纺织品孔隙较大,可储存大量水分,为细菌的滋生和繁殖提供了有利的生长环境,因此,迫切需求提高纺织品的抗菌性能^[40]。将纳米银应用于纺织品能够达到良好的抗菌效果。

纳米银具有广谱高效的抗菌性能,但由于其价格昂贵,稳定性相对较差,所以研究者通常将纳米银与其他无机或有机化合物复合应用于织物。Firoz等^[41]利用原位法将纳米银和聚吡咯聚合物作用在棉布纤维表面,织物对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌都能表现出良好的抗菌活性。

为进一步加强纺织品抗菌的长效性,Goli等^[42]先对聚丙烯纤维进行蛋白质改性,随后将纳米银粒子通过静电吸附作用于聚丙烯纤维上,使织物的抗菌持久性得到了有效提高。Zhang等^[43]先对棉织物表面进行氧化预处理,然后将氨基功能化的银纳米粒子接枝到棉织物表面,结果表明经50次水洗后,其抗菌率仍可维持在96%左右。

关于纳米银抗菌机制的研究,相关学者也做了

许多工作^[44]。目前被认可的几种观点为: 1) 纳米银在溶液中受 O_2 和质子(H^+) 协同作用释放出银离子, 或被 O_2 氧化形成纳米 Ag_2O , 再释放银离子发挥抗菌作用^[45-46]; 2) 纳米银会破坏细胞壁进入菌体内, 阻断细菌内的电子传输系统进而增强细菌 DNA 的稳定性, DNA 无法解开其双螺旋结构, 无法完成复制, 阻止了细菌的再生和繁殖^[47-48]; 3) 纳米银可诱导 O_2 获得电子生成 O^{2-} , 最终转化为 H_2O_2 , 诱导 H_2O 产生 $\cdot OH$ 和其他活性氧(ROS) 等强活性的物质, 影响细菌赖以生存的环境, 与细菌所需要的一些养分发生相互作用, 降低细菌生长和繁殖所需要的营养物质的浓度, 对细胞膜的通透性造成破坏, 引起细菌的病变和死亡^[49]。

2.2 抗紫外线性能

当人的皮肤长时间暴露在强紫外线下, 会发生不同程度的损伤, 一般情况下, 当纺织品的 UPF > 40 时, 即认为该纺织品具有良好的紫外屏蔽效果。纳米银具有量子尺寸效应, 可在较宽的范围内屏蔽紫外线, 保护皮肤免受伤害。Nateghi 等^[50] 通过反复浸渍-干燥的过程, 在纺织品表面沉积纳米银粒子, 沉积纳米银的纺织品其 UPF 值从 4.27 大幅增加至 113.14, 在紫外区域, 99% 的紫外线辐射可被载银的棉织物吸收, 表现出了优异的紫外线屏蔽性, 同时这种反复浸渍-干燥的整理工艺简单高效, 也可应用于其他功能型纺织品制备工艺中。

纳米银能抵抗紫外线有 2 个原因: 一是纳米银涂覆在织物上可引起织物颜色变化而对光产生一定折射; 另外一个原因是纳米银具有高的折射率, 可对照射在织物上的紫外线起到散射作用^[51]。

2.3 疏水性能

纺织品的超疏水性是指纺织品表面与液滴之间的接触角大于 150° , 滞后角小于 10° 的现象^[52-55]。将纳米银作用于织物表面会形成一种纳米级别的微凸结构, 水滴只和织物表面的这种微凸结构发生点接触, 同时水滴自身也存在一定的表面张力, 由此形成疏水效果^[56-58]。Xue 等^[59] 首先用质量分数为 10% 的氢氧化钠溶液处理棉织物, 然后将棉织物浸渍在银氨溶液中, 得到了涂覆纳米银的纺织品, 经过涂覆后纺织品表面粗糙化, 其接触角在 153° 左右, 形成超疏水效果, 同时也兼具优异的导电和抗菌性能。与其他方法相比, 这种通过单一材料获得多功能纺织品的的方法具有更大的应用前景。

2.4 自清洁性能

纺织品在人们的穿着过程中不可避免地会被有色油污等污染, 多次洗涤将会降低物理力学强度等

而缩短其使用寿命, 因此, 将具有光催化降解功能的纳米材料应用于纺织品, 可赋予纺织品一定的自清洁作用而方便人们的生活。

ZnO 是一种半导体材料, 在光照条件下产生的电子对和空穴赋予了其优异的光催化活性, 但是光诱导产生的电子和空穴也有可能发生重组而降低光催化效率, 限制了其在光催化方面的应用^[60]。纳米银粒子可改变半导体纳米材料的光催化活性, 将纳米银粒子负载到纳米氧化锌表面, 会带走纳米氧化锌表面的部分电子^[61], 阻止其与空穴发生重组^[62-63]。Ibănescu 等^[64] 在异丙醇溶液中将硝酸银还原在氧化锌表面, 然后沉积在纺织品表面研究其光催化活性发现, 其光催化活性会随着银含量的提高而增强, 对亚甲基蓝的降解效果也随之越显著; 当银的质量分数为 0.1% 时, 亚甲基蓝在 664 nm 处的紫外吸收强度明显降低, 自清洁效果最好。Manna 等^[65] 利用一种多胺介导的仿生矿化湿化学法在纺织品表面制备了银/氧化锌纳米结构涂层, 其中在 ZnO 基体中包覆的多胺可充当还原剂在室温下将银离子还原为纳米银。当银的质量分数为 0.019% 时, 复合材料的光催化性能表现出最高的活性, 在 1.5 h 内可将染料降解完毕, 达到自清洁效果。这种多胺介导的仿生方法也可为其他柔性基材的功能化制备提供可行性。

2.5 电磁屏蔽性能

随着科技的发展, 各种电子设备给人们生活带来方便的同时, 也产生了电磁辐射污染, 对人们的身体健康带来了危害。开发电磁屏蔽纺织品是保护人体免受电磁辐射危害的有效途径之一。纳米银因其优异的电学性能对电磁波具有超强的反射作用, 将其引入纺织品中可使人体处于电磁真空状态, 从而使人体远离电磁波辐射的危害^[66]。Wang 等^[67] 将聚丙烯腈纤维氨基化改性, 再通过化学电镀的方法将硝酸银作用于纤维上, 结果表明其屏蔽效能(SE) 为 40~80 dB, 可用于减少电磁屏蔽危害。

纺织品作为日常生活用品, 不可避免地需经历多次洗涤, 因此, 增加导电成分与织物基材之间的连接力, 提高导电织物的耐洗性可在一定程度上延长其寿命^[68]。为获得更长效的电磁屏蔽纺织品, Kardarian 等^[69] 在纺织品表面原位合成了纳米银粒子, 纳米银粒子和纺织品表面的结合牢度大大提高, 赋予织物一定的导电和电磁屏蔽性的同时, 其耐水洗性也得到提升, 可作为长效电磁屏蔽织物。

研究者认为纳米银具有电磁屏蔽性, 主要是当镀银纺织品受到电磁波作用时, 其表面的银层会产生感应电流, 继而产生与外界磁场相反方向的感应

磁场,与外界的电磁场产生的作用相互抵消,达到电磁屏蔽的效果^[70]。

2.6 抗静电性能

纺织品在穿着过程中不可避免地产生摩擦,引起电子的转移而产生静电,影响人们的着装体验,消除或减弱静电引起了学者的关注^[71-73]。纳米银由于具备超强的导电性能,可在短时间内消除因摩擦而产生的静电,将静电转化为磁场,促进血液循环。俞巧珍等^[74]利用纳米银处理聚酯织物,对比了一浴法和二步法整理工艺对抗静电性能的影响,结果表明当纳米银质量分数为1.5%时,采用一浴法处理会大大降低聚酯织物的静电电压值,具有非常优良的抗静电效果。谢勇等^[75]采用真空镀的方法在涤纶基体上镀银层,研究了银对导电纤维抗静电性能的影响,结果表明银的嵌入可明显提高其抗静电性能,但随着洗涤次数增加,其表面的银层脱落可导致抗静电性能下降。

3 结束语

将纳米银应用在纺织品中所表现出来的优异性能是不容忽视的,随着纳米银制备技术和应用领域的逐步推进,其在卫生材料、抗菌纺织品、电磁屏蔽织物、功能性医用敷料等成品中有很高的应用价值。如何进一步发展纳米银在纺织品中的研究,本文认为可从以下几个方面进行:

1) 将纳米银直接作用于纺织品上通常会引起纺织品颜色变化,若将纳米银与其他具有光催化和抗紫外线性能的纳米氧化锌,或具有电磁屏蔽性的稀土金属氧化物等功能性材料复合使用,可在达到纺织品功能化的目的后,不改变纺织品的颜色,拓宽其应用范围。

2) 将纳米银涂覆于纺织品主要有直接沉积、化学电镀等方式:直接沉积纳米银在纺织品上,其后期的耐水洗性较差;而化学电镀法在一定程度上会破坏棉织物内部纤维的结构,对其力学强度、耐摩擦等造成一定的破坏。如何长效发挥纳米银的优异特性是日后研究的重点,新兴的利用聚多巴胺将纳米银涂覆于纺织品表面,或在聚合物原位生成纳米银,利用聚合物官能团和纺织品表面发生共价结合,可更加长效持久地发挥纳米银的优异性能。 **FZXB**

参考文献:

[1] 钟震,路航,任天斌. 纳米银形状控制合成与聚合物纳米银复合材料[J]. 化学进展,2014(12): 1930-1941.

- ZHONG Zhen, LU Hang, REN Tianbin. Shape control synthesis of silver nanoparticles and silver polymeric nanocomposites [J]. Chemical Progress, 2014(12): 1930-1941.
- [2] KWON S, MA R, KIM U, et al. Flexible electromagnetic interference shields made of silver flakes, carbon nanotubes and nitrile butadiene rubber [J]. Carbon, 2014, 68: 118-124.
- [3] LEE C L, YANG H L, CHEN C W, et al. Silver nanoparticles: tetradecyltrimethyl ammonium ions as additives in seed-growth synthesis and their potential application as catalysts for glucose oxidation reaction [J]. Electrochimica Acta, 2013, 106: 411-417.
- [4] 周培才,罗辉泰,杜泳怡,等. 纳米银的合成方法及其医学应用[J]. 广东化工,2016,43(6): 93-94. ZHOU Peicai, LUO Huitai, DU Yongyi, et al. Synthesis methods and medical application of silver nanomaterial [J]. Guangdong Chemical Industry, 2016, 43(6): 93-94.
- [5] CDIAZ-CRUZ C, NUNEZ G A, ESPINOZA-GÓMEZ H, et al. Effect of molecular weight of PEG or PVA as reducing-stabilizing agent in the green synthesis of silver-nanoparticles [J]. European Polymer Journal, 2016, 83: 265-277.
- [6] 梁诗宇,朱晓云. 光诱导法制备片状纳米银的机制研究[J]. 稀有金属,2016(6): 528-533. LIANG Shiyu, ZHU Xiaoyun. Mechanistic study on preparation of silver nanoplates by photoinduced method [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2016(6): 528-533.
- [7] 李德伟,蔡微,商广义,等. 多种形貌纳米银的电化学制备及其表面增强拉曼光谱研究[J]. 电子显微学报,2011,30(1): 33-38. LI Dewei, CAI Wei, SHANG Guangyi, et al. Electrochemical preparation and SERS study of silver nanostructures with multiple morphologies [J]. Journal of Electron Microscopy, 2011, 30(1): 33-38.
- [8] LENGKE M F, FLEET M E, SOUTHAM G. Biosynthesis of silver nanoparticles by filamentous cyanobacteria from a silver(I) nitrate complex [J]. Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids, 2007, 23(5): 2694-2699.
- [9] 曹雪玲,鲍长坤,陈颖,等. 微波法制备纳米银胶及其在葡萄保鲜中的应用[J]. 北京联合大学学报,2016(4): 58-62. CAO Xueling, BAO Changkun, CHEN Ying, et al. Microwave-assisted synthesis nano-silver colloids and its fresh-keeping of grape [J]. Journal of Beijing Union University, 2016(4): 58-62.
- [10] 张宏艳,王艳丽,于秀华. 微波辐射快速制备聚合物基纳米银复合材料[J]. 辐射研究与辐射工艺学报,2015,33(3): 42-46. ZHANG Hongyan, WANG Yanli, YU Xiuhua. Rapid preparation of polymer-nanoparticle composites of silver by microwave radiation [J]. Journal of Radiation

- Research and Radiation Processing, 2015, 33(3): 42–46.
- [11] 程菲,董春法,李宏等. 月桂酸钠修饰纳米银颗粒的化学还原法制备与表征[J]. 湖北理工学院学报, 2016, 32(1): 18–22.
CHENG Fei, DONG Chunfa, LI Hong, et al. Synthesis and characterization of sodium laurate capped silver nanoparticles by chemical reduction method[J]. Journal of Hubei Institute of Technology, 2016, 32(1): 18–22.
- [12] EBY D M, SCHAEUBLIN N M, FARRINGTON K E, et al. Lysozyme catalyzes the formation of antimicrobial silver nanoparticles. [J]. ACS Nano, 2009, 3(4): 984–994.
- [13] 孔茉莉,高冠慧,常雪婷等. 液相化学还原法制备纳米银及抗菌性能研究[J]. 材料导报, 2011, 25(18): 51–54.
KONG Moli, GAO Guanhui, CHANG Xueting, et al. Preparation of silver nanoparticles by the liquid-phase chemistry reducing method and their antimicrobial properties[J]. Materials Review, 2011, 25(18): 51–54.
- [14] JOSE M, DHAS S A M B, DAISY A D, et al. Synthesis and characterization of nano spheres decorated silver bromide nanorods using a two-step chemical reduction route[J]. Optik-International Journal for Light and Electron Optics, 2016, 127(19): 8019–8023.
- [15] CHAKRABORTY M, HSIAO F W, NASKAR B, et al. Surfactant-assisted synthesis and characterization of stable silver bromide nanoparticles in aqueous media[J]. Langmuir, 2012, 28(25): 7282–7290.
- [16] HIDEKI Sakai, TAKASHI Kanda, HIROBUMI Shibata, et al. Preparation of highly dispersed core/shell-type titania nanocapsules containing a single Ag nanoparticle[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(15): 4944–4945.
- [17] 朱晋华,薛永强,崔子祥等. 基于液相还原法不同粒径纳米银制备实验研究[J]. 太原理工大学学报, 2015(5): 514–519.
ZHU Jinhua, XUE Yongqiang, CUI Zixiang, et al. Preparation of nano-sized silver with different particle size based on liquid phase reduction method [J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2015(5): 514–519.
- [18] ABHIJIT Manna, TOYOKO Imae, KEIGO Aoi, et al. Synthesis of dendrimer-passivated noble metal nanoparticles in a polar medium: comparison of size between silver and gold particles [J]. Chemistry of Materials, 2001, 13(5): 1674–1681.
- [19] ZHANG D, TOH G W, LIN H, et al. In situ synthesis of silver nanoparticles on silk fabric with PNP for antibacterial finishing[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(15): 5721–5728.
- [20] ROBERTO S B, REDON R, AMERICA V, et al. Silver nanoparticles synthesized by direct photoreduction of metal salts. Application in surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2009, 40(4): 376–380.
- [21] 张伟,谈发堂,乔学亮等. 光化学还原法制备纳米银溶胶[J]. 材料导报, 2012, 26(12): 32–35.
ZHANG Wei, TAN Fatang, QIAO Xueliang, et al. Preparation of nano-silver sol by photochemical reduction method[J]. Materials Review, 2012, 26(12): 32–35.
- [22] YANG Z, ZHAI D, WANG X, et al. In situ synthesis of highly monodispersed nonaqueous small-sized silver nano-colloids and silver/polymer nanocomposites by ultraviolet photopolymerization[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2014, 448(4): 107–114.
- [23] XU G, QIAO X, QIU X, et al. Green synthesis of highly pure nano-silver sols-electrolysis[J]. Rare Metal Materials & Engineering, 2013, 42(2): 249–253.
- [24] THUC D T, HUY T Q, HOANG L H, et al. Green synthesis of colloidal silver nanoparticles through electrochemical method and their antibacterial activity[J]. Materials Letters, 2016, 181: 173–177.
- [25] BAGHERZADEE G, TAVAKOLI M M, NAMAEE M H. Green synthesis of silver nanoparticles using aqueous extract of saffron (crocus sativus L.) wastages and its antibacterial activity against six bacteria [J]. Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine, 2017, 7(3): 227–233.
- [26] REN Y Y, YANG H, WANG T, et al. Green synthesis and antimicrobial activity of monodisperse silver nanoparticles synthesized using Ginkgo Biloba, leaf extract [J]. Physics Letters A, 2016, 380(45): 3773–3777.
- [27] MOLDOVAN B, DAVID L, ACHIM M, et al. A green approach to phytomediated synthesis of silver nanoparticles using Sambucus nigra, L. fruits extract and their antioxidant activity [J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 221: 271–278.
- [28] GOVINDASAMY Rajakumar, THANDAPANI Gomathi, MUTHU Thiruvengadam, et al. Evaluation of anti-cholinesterase, antibacterial and cytotoxic activities of green synthesized silver nanoparticles using from Millettia pinnata flower extract [J]. Microbial Pathogenesis, 2017, 103: 123–128.
- [29] KUMAR B, SMITA K, CUMBAL L, et al. Green synthesis of silver nanoparticles using Andean blackberry fruit extract [J]. Saudi Journal of Biological Sciences, 2015, 50(7): 669–675.
- [30] KULKARNI A A, BHANAGE B M. Ag @ AgCl nanomaterial synthesis using sugar cane juice and its application in degradation of azo dyes [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 2(4): 1007–1013.
- [31] 杨宁,郝林,杨鹏等. 芒果皮提取物合成纳米银及抑菌性研究[J]. 山西农业大学学报(自然科学版),

- 2013, 33(1): 59–65.
- YANG Ning, HAO Lin, YANG Peng, et al. Mango peel extract mediated novel route for synthesis of silver nanoparticles and antibacterial application of silver nanoparticles [J]. *Journal of Shanxi Agricultural University (Natural Science Edition)*, 2013, 33(1): 59–65.
- [32] PRIYABRATA Mukherjee, ABSAR Ahmad, DEENDAYAL Mandal, et al. Fungus-mediated synthesis of silver nanoparticles and their immobilization in the mycelial matrix: a novel biological approach to nanoparticle synthesis [J]. *Nano Letters*, 2001, 1(10): 515–519.
- [33] AHMED S, AHMAD M, SWAMI B L, et al. A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: a green expertise [J]. *Journal of Advanced Research*, 2016, 7(1): 17–28.
- [34] 吉小利, 徐国财, 谭德新, 等. 微波辐照纳米银的制备与表征 [J]. *化工新型材料*, 2011, 39(9): 53–56.
- JI Xiaoli, XU Guocai, TAN Dexin, et al. Preparation and characterization of nano-silver particles via microwave irradiation [J]. *New Chemical Materials*, 2011, 39(9): 53–56.
- [35] MA Y, PANG Y, LIU F, et al. Microwave-assisted ultrafast synthesis of silver nanoparticles for detection of Hg^{2+} [J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 153: 206–211.
- [36] SU W, LI R, XING Y J. Preparation and characterization of hollow carambola-shaped silver sulfide microspheres using a microwave-assisted template-free method [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2016, 27(3): 451–453.
- [37] JOSEPH S, MATHEW B. Microwave-assisted green synthesis of silver nanoparticles and the study on catalytic activity in the degradation of dyes [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, 204: 184–191.
- [38] JOSEPH S, MATHEW B. Microwave-assisted facile synthesis of silver nanoparticles in aqueous medium and investigation of their catalytic and antibacterial activities [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2014, 197: 346–352.
- [39] YETISEN A K, QU H, MANBACHI A, et al. Nanotechnology in textiles [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(3): 3042–3068.
- [40] CHEN S G, CHEN S J, JIANG S, et al. Environmentally friendly antibacterial cotton textiles finished with siloxane sulfopropylbetaine [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(4): 1154–1162.
- [41] FIROZ B K, DHANDAPANI P, MARUTHAMUTHU S, et al. One pot synthesis of polypyrrole silver nanocomposite on cotton fabrics for multifunctional property [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 90(4): 1557–1563.
- [42] GOLI K K, GERA N, LIU X, et al. Generation and properties of antibacterial coatings based on electrostatic attachment of silver nanoparticles to protein-coated polypropylene fibers. [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(11): 5298–5306.
- [43] ZHANG D, CHEN L, ZANG C, et al. Antibacterial cotton fabric grafted with silver nanoparticles and its excellent laundering durability. [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92(2): 2088–2094.
- [44] DURAN N, DURAN M, JESUS M B, et al. Silver nanoparticles: a new view on mechanistic aspects on antimicrobial activity [J]. *Nanomedicine Nanotechnology Biology & Medicine*, 2016, 12(3): 789–799.
- [45] 吴宗山, 胡海洋, 任艺, 等. 纳米银的抗菌机理研究进展 [J]. *化工进展*, 2015, 34(5): 1349–1356.
- WU Zongshan, HU Haiyang, REN Yi, et al. Progress of antibacterial mechanisms of silver nanoparticles [J]. *Chemical Progress*, 2015, 34(5): 1349–1356.
- [46] 于晓旭. 纳米银抗菌机制的研究 [D]. 天津: 天津医科大学, 2015: 28.
- YU Xiaoxu. Study on antimicrobial mechanism of nano-silver [D]. Tianjin: Tianjin Medical University, 2015: 28.
- [47] MATSUMURA Y, YOSHIKATA K, KUNISAKI S, et al. Mode of bactericidal action of silver zeolite and its comparison with that of silver nitrate. [J]. *Applied & Environmental Microbiology*, 2003, 69(7): 4278–4281.
- [48] YU T, ANNA J L. Programmed cell death in bacteria and implications for antibiotic therapy [J]. *Cell*, 2013, 21(6): 265–270.
- [49] AGNIHOTRI S, BAJAJ G, MUKHERJI S, et al. Arginine-assisted immobilization of silver nanoparticles on ZnO nanorods: an enhanced and reusable antibacterial substrate without human cell cytotoxicity [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(16): 7415–7429.
- [50] NATEGHI M R, SHATERI-KHALILABAD M. Silver nanowire-functionalized cotton fabric [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 117(1): 160–168.
- [51] 倪敬达, 于湖生. 纳米材料在防紫外线纤维及其织物中的应用 [J]. *高科技纤维与应用*, 2005, 30(3): 29–31.
- NI Jingda, YU Husheng. Application of nanometer material in ultraviolet prevention fiber and fabrics [J]. *High-tech Fiber and Application*, 2005, 30(3): 29–31.
- [52] PI P, HOU K, WEN X, et al. A facile one-step fabrication of robust superhydrophobic/superoleophilic cotton fabric using a crosslinkable POSS-containing fluorinated copolymer [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 101: 522–529.
- [53] SUN D, WANG W, YU D. Preparation of fluorine-free

- water repellent finishing via thiol-ene click reaction on cotton fabrics [J]. *Materials Letters*, 2016, 185: 514 – 518.
- [54] GAO Q, HU J, RONG L, et al. Preparation and characterization of superhydrophobic organic-inorganic hybrid cotton fabrics via γ -radiation-induced graft polymerization [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 149: 308 – 316.
- [55] LIU X, XU Y, BEN K, et al. Transparent, durable and thermally stable PDMS-derived superhydrophobic surfaces [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 339(1): 94 – 101.
- [56] NOSONOVSKY M, BHUSHAN B. Superhydrophobic surfaces and emerging applications: non-adhesion, energy, green engineering [J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2009, 14(4): 270 – 280.
- [57] YAN Y Y, GAO N, BARTHOLOTT W. Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: a review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces [J]. *Advances in Colloid & Interface Science*, 2011, 169(2): 80 – 105.
- [58] 郭荣辉, 彭灵慧, 王翔. 纳米银涂覆织物研究进展 [J]. *成都纺织高等专科学校学报*, 2015(4): 5 – 11.
GUO Ronghui, PENG Linghui, WANG Xiang. Research progress of nanometer silver coated fabrics [J]. *Journal of Chengdu Textile College*, 2015(4): 5 – 11.
- [59] XUE C H, CHEN J, YIN W, et al. Superhydrophobic conductive textiles with antibacterial property by coating fibers with silver nanoparticles [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(7): 2468 – 2472.
- [60] JIA Z, PENG K, LI Y, et al. Preparation and photocatalytic performance of porous ZnO microrods loaded with Ag [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(4): 873 – 878.
- [61] ALADPOOSH R, MONTAZER M. Nano-photo active cellulosic fabric through in situ phytosynthesis of star-like Ag/ZnO nanocomposites: investigation and optimization of attributes associated with photocatalytic activity [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 141: 116 – 125.
- [62] AMORNPITOKSUK P, SUWANBOON S, SANGKANU S, et al. Synthesis, characterization, photocatalytic and antibacterial activities of Ag-doped ZnO powders modified with a diblock copolymer [J]. *Powder Technology*, 2012, 219(3): 158 – 164.
- [63] SARAVANAN R, KARTHIKEYAN N, GUPTA V K, et al. ZnO/Ag nanocomposite: an efficient catalyst for degradation studies of textile effluents under visible light. [J]. *Materials Science & Engineering C*, 2013, 33(4): 2235 – 2244.
- [64] IBANESCU M, MUSAT V, TEXTOR T, et al. Photocatalytic and antimicrobial Ag/ZnO nanocomposites for functionalization of textile fabrics [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2014, 610: 244 – 249.
- [65] MNNA J, GOSWAMI S, SHILPA N, et al. Biomimetic method to assemble nanostructured Ag@ZnO on cotton fabrics: application as self-cleaning flexible materials with visible-light photocatalysis and antibacterial activities. [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(15): 3868 – 79.
- [66] 洪剑寒. 磁控溅射制备电磁屏蔽纺织材料的性能研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2007: 2.
HONG Jianhan. Study on preparation of electromagnetic shielding textile material by magnetron sputtering [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2007: 2.
- [67] WANG W, LI W, GAO C, et al. A novel preparation of silver-plated polyacrylonitrile fibers functionalized with antibacterial and electromagnetic shielding properties [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 342: 120 – 126.
- [68] WU B, ZHANG B, WU J, et al. Electrical switchability and dry-wash durability of conductive textiles [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 11255.
- [69] KARDARIAN K, BUSANI T, OSORIO I, et al. Sintering of nanoscale silver coated textiles, a new approach to attain conductive fabrics for electromagnetic shielding [J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2014, 147(3): 815 – 822.
- [70] 赵凯. 纳米银离子镀银纤维的抗菌和防屏蔽性能研究 [D]. 青岛: 青岛大学, 2013: 46.
ZHAO Kai. Study on antibacterial and anti-shielding properties of nano-silver ion-Silver-plated [D]. Qingdao: Qingdao University, 2013: 46.
- [71] HASSAN M M. Enhanced antistatic and mechanical properties of corona plasma treated wool fabrics treated with 2,3-epoxypropyltrimethylammonium chloride [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(27): 10954 – 10964.
- [72] KELLY F M, JOHNSTON J H. Colored and functional silver nanoparticle-wool fiber composites [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(4): 1083 – 1092.
- [73] PRAMANIK S, HAZARIKA J, KUMAR A, et al. Green-silver nanoparticle-decorated multiwalled carbon nanotube: a precursor for fabrication of multifunctional biobased sustainable nanocomposites [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2(11): 2510 – 2518.
- [74] 俞巧珍. 纳米粒子处理对聚酯织物抗静电性能的影响 [J]. *纺织学报*, 2007, 28(12): 19 – 23.
YU Qiaozhen. Influence of nano-particles treatment on the antistatic property of polyester fabric [J]. *Journal of Textile Science*, 2007, 28(12): 19 – 23.
- [75] 谢勇. 镀银纤维嵌织织物抗静电性能研究 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2014: 15.
XIE Yong. Study on antistatic properties of silver-coated fiber woven fabric [D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2014: 15.