

## 水处理用纳米银/硅藻土复合抗菌陶瓷的制备与性能

李 倩<sup>1</sup>, 漆小鹏<sup>1</sup>, 邓 城<sup>1</sup>, 邓扬悟<sup>2</sup>, 宋秋华<sup>2</sup>, 王 平<sup>1</sup>

(1. 江西理工大学材料科学与工程学院, 江西 赣州 341000;  
2. 江西理工大学资源与环境工程学院, 江西 赣州 341000)

**摘 要:** 以硅藻土和硝酸银为主要原料, 采用预先真空浸渍法和压制成型工艺, 在 1 050 °C 煅烧, 制备了纳米银/硅藻土复合抗菌陶瓷。用 X 射线衍射谱、扫描电子显微镜、压汞仪和电感耦合等离子体质谱仪等材料性能进行表征, 并测试了材料的抗菌性能。结果表明: 纳米银/硅藻土复合抗菌陶瓷平均孔径 2.6 μm, 孔隙率为 58%; 银以 AgO 的形式存在于材料中, AgO 颗粒分散均匀, 粒径在 20 nm 左右, 在水介质中材料能够持续稳定微量的释放出银; 纳米银/硅藻土复合抗菌陶瓷对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均有很强的抑菌和杀菌能力, 有望应用于终端水处理系统。

**关键词:** 硅藻土; 银; 抗菌; 水处理

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)03-0425-07

网络出版时间: 网络出版地址:

## Preparation and Characterization of Silver Nanoparticle/Diatomite Antibacterial Ceramic Composites for Water Treatment

LI Qian<sup>1</sup>, QI Xiaopeng<sup>1</sup>, DENG Cheng<sup>1</sup>, DENG Yangwu<sup>2</sup>, SONG Qiuhua<sup>2</sup>, WANG Ping<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China;  
2. School of Resources and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

**Abstract:** Silver nanoparticle/diatomite antibacterial ceramic composites were firstly prepared by a pre-vacuum dipping method and a dry pressing process, and then sintered at 1 050 °C. The composites were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, mercury injection analysis and inductively coupled plasma mass spectrometry, respectively. The antimicrobial properties against *E.coli* and *S.aureus* were tested. The results show the average pore diameter and porosity of prepared silver nanoparticle/diatomite antibacterial ceramic composites are 2.6 μm and 58%, respectively. The state of silver in the material is divalent silver oxide (AgO) with a particle size of around 20 nm, and the trace amount of silver ions can be released continuously and stably in water. The prepared composite exhibits a high inhibiting effect and antibactericidal ability against *E.coli* and *S.aureus*. Hence, the silver nanoparticle/diatomite antibacterial ceramic composites prepared are a promising candidate material for point-of-use water treatment.

**Keywords:** diatomite; silver; antibacterial activity; water treatment

自 20 世纪 80 年代以来, 我国水源污染问题日益严重, 给城市供水水质保障带来较大困难<sup>[1]</sup>。为了解决终端用水问题, 陶瓷滤水器的运用越来越广泛。陶瓷滤水器主要由黏土加造孔剂烧制而成的多孔陶瓷组装。与其他过滤材料相比, 多孔陶瓷具有孔隙率高、孔径分布均匀且易控制、化学性质稳定、

耐腐蚀高温、强度高、自身清洁性好等特点<sup>[2]</sup>。传统滤水用多孔陶瓷材料的过滤机理是利用陶瓷自身孔隙结构的筛选和吸附作用, 来去除水中的病原微生物, 以及一定量的有机物和金属离子<sup>[3-5]</sup>。多孔陶瓷虽然可以去除水中的细菌, 但无法将细菌完全杀死, 长期使用会导致细菌在陶瓷表面和内部富集,

收稿日期: 2015-10-19。 修订日期: 2015-12-04。

第一作者: 李 倩(1991—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 漆小鹏(1977—), 男, 副教授。

Received date: 2015-10-19. Revised date: 2015-12-04.

First author: LI Qian(1991—), male, Master candidate.

E-mail: yanpy@tsinghua.edu.cn

Correspondent author: QI Xiaopeng(1977—), male, associate Professor.

E-mail: qxpai@163.com

造成出水的二次污染。

硅藻土是一类具有巨大比表面积、吸附性强的非金属矿产,其本质是含水的无定形  $\text{SiO}_2$ ,硅藻土来源广泛、价格低廉,特别是其拥有独特的硅藻原始孔洞结构,使其成为制备多孔陶瓷的理想原料<sup>[6-8]</sup>。银及其化合物以其优良的抑菌和抗菌能力已经在卫生、医学等领域得到了广泛应用,银系无机抗菌材料是当前研究的一个热点<sup>[9-10]</sup>。文献<sup>[11-13]</sup>运用不同方法,成功制备出银/硅藻土复合抗菌材料。但这些材料都属于载银硅藻土粉体,不具有多孔陶瓷的过滤作用。在实际应用过程中,银盐和纳米银应用于水处理用陶瓷滤芯中有3种方式:一是涂抹法,即将含银盐或纳米银的溶液涂刷于陶瓷滤芯表面;二是浸渍法,即将陶瓷滤芯浸渍于含银盐或纳米银溶液中;三是将纳米银、黏土和水混合在一起,而后烧结<sup>[14-15]</sup>。前2种方法,银主要富集于陶瓷的表面,陶瓷内部无抗菌作用,并且银与陶瓷的结合较弱,在后期使用过程中银很容易洗脱。第3种方法银与陶瓷的结合较好,但银在陶瓷中的分布很难均匀,并且在后期烧结过程中纳米银无法维持其原有形态。

利用硅藻土的多孔特性,采用预先真空浸渍法,将硝酸银溶液分散于硅藻土孔隙及表面,而后成型、烧结,原位制备水处理用纳米银/硅藻土复合抗菌陶瓷,并对其结构特点和抗菌性能进行了研究。

## 1 实验

### 1.1 原料

以分析纯的硅藻土、硝酸银、羧甲基纤维素钠为原料,用黏土、蒸馏水、LB 固体培养基培养大肠杆菌(*E.coli*)、营养琼脂培养基培养金黄色葡萄球菌(*S.aureus*)。

### 1.2 样品制备

取一定量硅藻土分别置于浓度分别为 0.05、0.10、0.15、0.20 mol/L 的  $\text{AgNO}_3$  溶液中,室温下避光磁力搅拌 2 h,将样品置于真空环境中避光浸渍 30 min,使硝酸银溶液均匀分布于硅藻土粉体表面及孔隙内,同时样品可以进行充分的离子交换和吸附。将反应完全后的样品洗涤干燥,得到载银量不同的硅藻土粉体。

将制备好的载银硅藻土和黏土按质量比 85:15 配成 15 g 粉料,混合均匀,羧甲基纤维素钠溶液作黏结剂,制备成干压成型粉料,用粉末压样机压制尺寸为  $\phi 60 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$  的圆柱状坯体。将成型后的

样品经 50 °C 干燥后,置于箱式高温烧制炉中于 1050 °C 煅烧,即得到纳米银/硅藻土复合抗菌陶瓷。

### 1.3 样品表征

用 PE 型原子吸收分光光度计(AAS)测定材料的载银量。用 D/MAX-2005 型 X 射线衍射仪分析材料物相组成。用 MLA-650F 型扫描电子显微镜观察材料微观形貌。用 X 型能谱仪分析材料表面化学成分。用 AutoPoreIV9500 型压汞仪测定材料孔径分布。用 Agilent8800 型电感耦合等离子体质谱仪分析材料在水介质中银离子的缓释性能。

### 1.4 抗菌性能测试

**抑菌圈法:**将制备的纳米银/硅藻土复合抗菌陶瓷置于固体培养基表面中央处恒温(37 °C)培养 24 h,然后从不同方向对样品产生的抑菌圈直径进行 6 次测量,取平均值。由抑菌圈的大小来定性评价样品的抑菌性能。

**杀菌率法:**杀菌率法是一种定量测试抗菌材料的抗菌效果,根据杀菌率大小来判断材料抗菌能力。将纳米银/硅藻土复合抗菌陶瓷在玛瑙研钵中研磨成粉体,取 0.5 g 研磨后的粉体样品放入 50 mL 菌悬液(菌浓度  $10^4 \sim 10^5$  CFU/mL)中,振荡均匀,取恒温(37 °C)振荡培养 3 h 后的菌液 0.1 mL,涂平板观察计数,测其杀菌率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{AgNO}_3$ 浓度对材料载银量的影响

反应液  $\text{AgNO}_3$  浓度分别为 0.05、0.10、0.15、0.20 mol/L,用原子吸收分光光度计测得陶瓷材料载银量,结果见表 1。由表 1 可见,随着反应液中  $\text{AgNO}_3$  浓度的增加,材料的载银量也随之增加。原因是在硅藻土骨架中存在碱金属阳离子,这些金属阳离子在一定条件下可以被其他金属离子所交换,如具有杀菌能力的银离子。硅藻土表面覆盖有大量的羟基,使其表面带有负电荷,对银离子有很好的吸附效果<sup>[16-17]</sup>。分散在  $\text{AgNO}_3$  溶液中的硅藻土与  $\text{Ag}^+$  进行离子交换和吸附,使  $\text{Ag}^+$  负载在硅藻土上。材料的载银量并没有达到饱和,材料中硅藻土仍然存在一些自由表面,可以吸收更多的  $\text{Ag}^+$ 。

表 1 纳米银/硅藻土复合抗菌陶瓷载银量

Table 1 Amounts of silver in nanosilver/diatomite antibacterial ceramic composites

$\text{AgNO}_3$ concentration/(mol·L <sup>-1</sup> )	0.05	0.10	0.15	0.20
w(Silver)/%	0.59	1.20	1.50	2.05

w—Mass fraction.

## 2.2 XRD 分析

图1为相同工艺条件下制备的纯硅藻土多孔陶瓷和硅藻土原料经过不同  $\text{AgNO}_3$  浓度的溶液处理制备的不同载银量纳米银/硅藻土复合抗菌陶瓷的X射线衍射(XRD)谱。

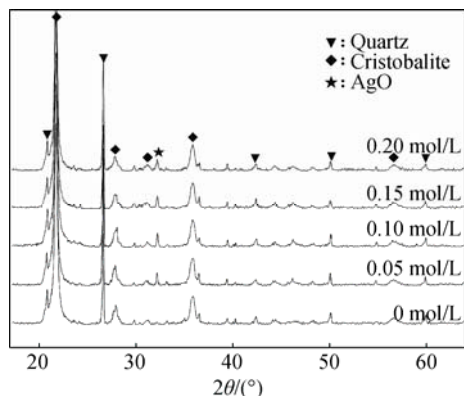


图1 不同浓度  $\text{AgNO}_3$  溶液处理制备陶瓷样品的 XRD 谱  
Fig. 1 XRD patterns of ceramics prepared with different concentrations of  $\text{AgNO}_3$

通过分析, 5条谱线均在  $2\theta$  为  $20.8^\circ$ 、 $26.6^\circ$ 、 $50.1^\circ$ 、 $59.9^\circ$  出现衍射峰, 分别对应于 PDF 86-2237 石英(Quartz)的(100)、(101)、(112)、(211)晶面; 在  $2\theta$  为  $21.7^\circ$ 、 $28.2^\circ$ 、 $30.9^\circ$ 、 $35.9^\circ$  出现的衍射峰, 分

别对应于 PDF 82-0512 方石英(Cristobalite)的(101)、(111)、(102)、(200)晶面, 说明材料在  $1050^\circ\text{C}$  煅烧过程中, 硅藻土中的不定形  $\text{SiO}_2$  受热转变为石英, 而且由于原料中黏土的加入, 降低了材料的烧结温度, 使部分石英发生晶型转变, 转化为方石英。从图1还可以看到, 纳米银/硅藻土复合抗菌陶瓷与纯硅藻土陶瓷材料相比,  $2\theta$  为  $32.2^\circ$  处出现了非常明显的  $\text{AgO}$  衍射峰, 对应 PDF 76-1489, 可能是材料在  $1050^\circ\text{C}$  煅烧过程中, 负载在硅藻土上的  $\text{Ag}^+$  在高温环境下被氧化成为  $\text{Ag}^{2+}$ , 然后与氧结合成化合物固载在硅藻土上。

## 2.3 SEM 分析

图2为纳米银/硅藻土复合抗菌陶瓷扫描电子显微镜(SEM)照片。由图2a可见, 材料中存在大量分布均匀的孔隙, 孔径为  $1\sim 10\mu\text{m}$ , 经  $1050^\circ\text{C}$  煅烧过的材料, 没有出现明显的烧结现象。从图2b和图2c可以看出, 材料中的硅藻土为圆盘状硅藻土, 硅藻土上保持了比较完整的孔洞结构, 孔洞直径在  $290\text{nm}$  左右, 这对材料的精细过滤非常有利。在图2d中可以看到, 材料表面出现了许多粒径为几十纳米的分散小颗粒, 推测这些颗粒是在材料煅烧过程中生成的  $\text{AgO}$ 。

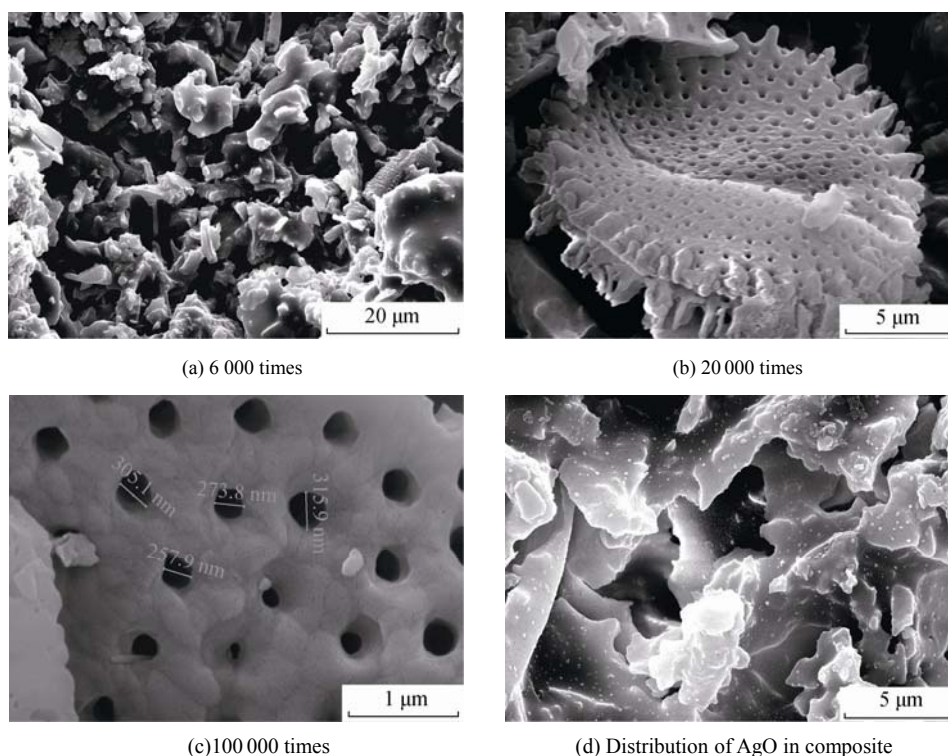


图2 纳米银/硅藻土复合抗菌陶瓷 SEM 照片  
Fig. 2 SEM micrographs of nanosilver/diatomite antibacterial ceramic composites

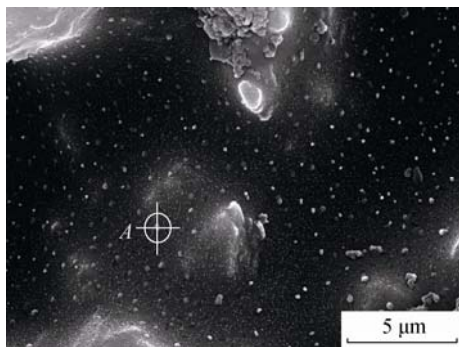
## 2.4 EDS 分析

图3为纳米银/硅藻土复合抗菌陶瓷能谱

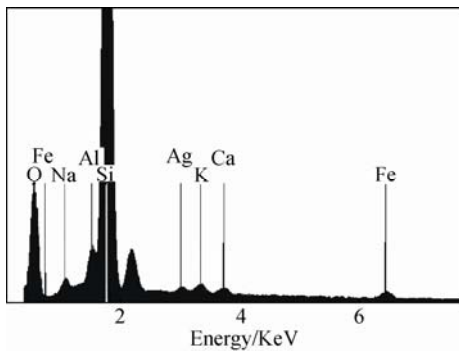
(EDS)。由图3可见, 材料中 Si、O 元素含量较高, 这与硅藻土主晶相为  $\text{SiO}_2$  一致。由于材料制备中有

黏土的加入，因此存在一些其它元素的能谱峰。Ag 元素能谱峰的出现，结合 XRD 分析结果，证明在材料表面出现的颗粒即为银的氧化物，这些颗粒分散均匀，无明显团聚现象。

相比于 Ren 等<sup>[18]</sup>采用纳米银作为银源加入到多孔陶瓷材料中，由于使用了更为廉价的 AgNO<sub>3</sub> 作为银源，充分利用硅藻土强大的表面吸附性，使 Ag<sup>+</sup> 负载在硅藻土中。当原料在 1050 °C 煅烧过程中，材料原位生成了纳米尺寸的 AgO，而如果采用纳米银作为银源加入到陶瓷材料中，并不能保证在高温煅烧条件下，陶瓷中的银保持为纳米尺寸，因为纳米银的熔点要远低于银单质的熔点(961 °C)。并且根据文献[19–20]，AgO 的抗菌能力均强于 Ag<sup>+</sup> 和银单质，这无疑会增强材料的抗菌活性。



(a) SEM image



(b) EDS analysis of point A in Fig.3(a)

图 3 纳米银/硅藻土复合抗菌陶瓷 EDS 谱  
Fig. 3 EDS spectrum of nanosilver/diatomite antibacterial ceramic composites

### 2.5 孔径分析

使用压汞法对纳米银/硅藻土复合抗菌陶瓷进行测试，所得孔径分布见图 4。可以看出，在 1050 °C 烧制的纳米银/硅藻土复合抗菌陶瓷孔径分布在 0.15~5.00 μm 之间，主要集中于 3.00 μm 左右。

表 2 为压汞法测得材料的孔容、孔径结果以及用 Archimedes 法测得材料的的孔隙率。由表 2 可知，

材料中位孔径为 3.1 μm，平均孔径为 2.6 μm，孔隙率达到 58%，这与图 2 观察结果一致。这样的孔径分布使材料既具有较高的过滤精度，同时保证了材料的过滤速率，使材料非常适合用于生活用水的过滤处理<sup>[21]</sup>。

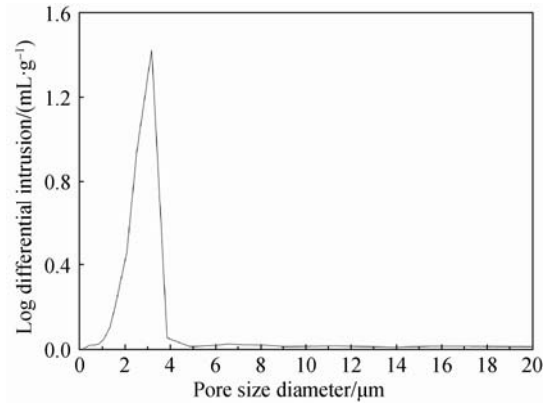


图 4 纳米银/硅藻土复合抗菌陶瓷孔径分布  
Fig. 4 Pore size distribution of nanosilver/diatomite antibacterial ceramic composites

表 2 纳米银/硅藻土复合抗菌陶瓷孔径分布及孔隙率  
Table 2 Pore size distribution and porosity of nanosilver/diatomite antibacterial ceramic composites

Total intrusion volume/(mL·g <sup>-1</sup> )	Total pore area/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Median pore diameter/μm	Average pore diameter/μm	Porosity/%
0.3309	0.507	3.089	2.609	58

### 2.6 银的缓释性能分析

材料在水介质中银的释放和银强有效的抗菌能力对于材料保持长久的抗菌能力非常重要，同时银低的释放速率和释放量能够使水介质中银含量处于一个安全范围，对人体不构成危害。将 1g 制备好的纳米银/硅藻土复合抗菌陶瓷(硝酸银浓度为 0.10 mol/L、载银量为 1.20%；硝酸银浓度为 0.20 mol/L、载银量为 2.05%)置于 500 mL 蒸馏水中，而后置于气浴恒温振荡机中，温度设为 30 °C，在振荡条件下研究纳米银/硅藻土复合抗菌陶瓷在水介质中银的释放情况，结果见图 5。从图 5 可以看出，相同时间段载银量高的陶瓷样品所释放的银要多于载银量低的陶瓷样品所释放的银，随着时间的延长，水中银含量呈缓慢增长，载银量为 1.20% 的样品 300 min 时，银释放量为 0.24 μg/L，载银量为 2.05% 的样品 300 min 时，银释放量为 0.44 μg/L，均远低于国家饮用水银离子标准限量值 50 μg/L，说明在水介质中银从材料溶出的速率非常缓慢。在实验条件



不变的情况下，载银量为 1.20% 的陶瓷材料，1 g 陶瓷样品银含量为 0.012 g，假设材料中的银释放维持 0.10 mol/L 的速率进行，则理论上大概需要 87 a 才能将 1 g 材料中的银释放完全。对于载银量为 2.05% 的陶瓷材料，1 g 陶瓷样品银含量为 0.020 5 g，假设材料中的银维持 0.20 mol/L 的速率进行释放，则理论上需要大概 93 年才能将 1 g 材料中的银释放完全。这与传统使用喷涂、浸渍方法直接多孔陶瓷材料上覆盖一层纳米银相比<sup>[22-23]</sup>，可以使银与多孔陶瓷材料的结合更为牢固，并且使银在陶瓷介质分布更为均匀，不仅保证了在水中银可以以较慢的速率从材料中持续溶出，并且可以使材料保持较为长久的抗菌能力。在实际应用中，多孔陶瓷用于水处理更多是一个流动水的状态，下一步工作将模拟多孔陶瓷在流动水中的过滤状态，来探讨银的释放性能。

2.7 抗菌测试结果分析

测试的菌株为大肠杆菌和金黄色葡萄球菌，分别为革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌的代表菌种，对抗菌药物的敏感性很强。由于所制备的 4 种不同载银量的纳米银/硅藻土复合抗菌陶瓷均具有良好的抗菌效果，其抑菌圈和杀菌率的图片基本类似，

因此选取了硝酸银浓度 0.10 mol/L、载银量 1.20% 的样品。

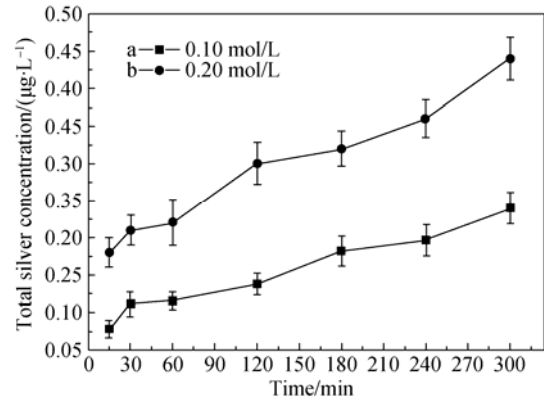


图 5 不同载银量复合陶瓷的银离子释放曲线  
Fig. 5 Curve of silver ions released from nanosilver/diatomite antibacterial ceramic composites

抑菌圈法是作为一种定性判断抗菌材料的抗菌性能的测试手段，其中，图 6a 和图 6b 为纯硅藻土陶瓷材料和纳米银/硅藻土复合抗菌陶瓷对 *E.coli* 作用的抑菌测试结果，图 6c 和图 6d 为 2 种材料对 *S.aureus* 作用的抑菌测试结果。由图 6 可见，纯硅藻土陶瓷材料中由于没有银的存在，对 *E.coli* 和 *S.aureus* 均不具有抑菌能力，没有产生抑菌圈；而纳米银/硅藻土复合抗菌陶瓷对 2 种菌都有显著的抑

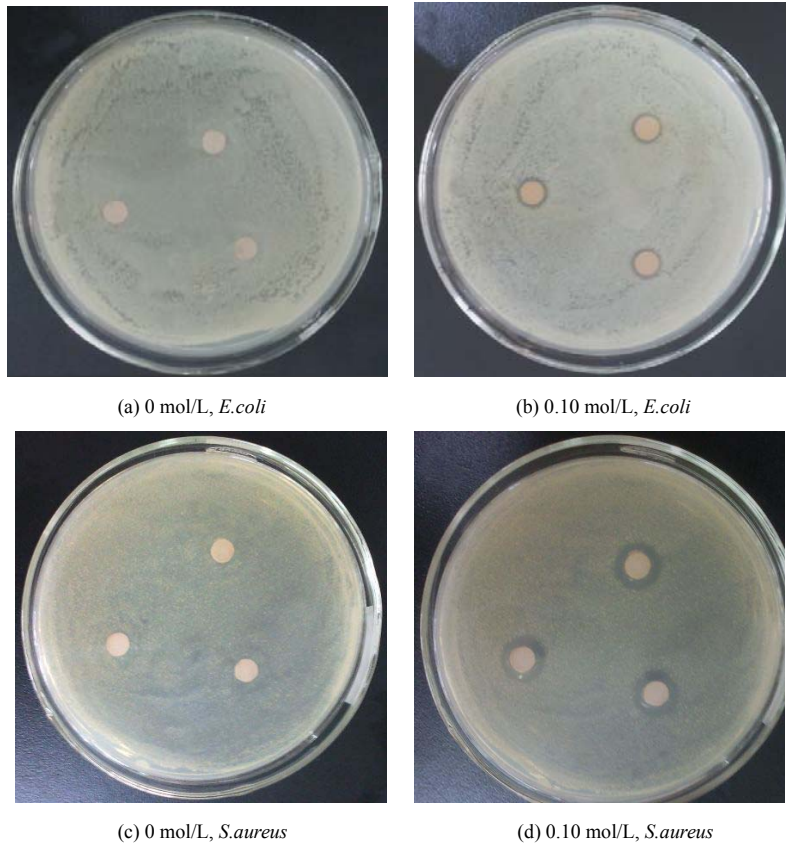


图 6 抑菌圈测试结果

Fig. 6 Testing results of inhibition zone

菌效果，产生了明显的抑菌圈，说明材料中的银发挥了抗菌效力。对 *S.aureus* 产生的抑菌圈直径要略大于 *E.coli* 的抑菌圈直径，说明材料对 *S.aureus* 的抑菌活性要强于 *E.coli*。

材料对 *E.coli* 和 *S.aureus* 杀菌率测试结果见图 7。纯硅藻土陶瓷材料对 *E.coli*(图 7a)和 *S.aureus*(图 7c)作用 3 h 后，培养基中布满了菌落，说明纯硅藻

土陶瓷材料中由于没有银的存在，完全不具备杀菌能力；而纳米银/硅藻土复合抗菌陶瓷则在 3 h 完全发挥了其杀菌能力，在 *E.coli*(图 7b)和 *S.aureus*(图 7d)培养基中均没有菌落存在，细菌完全被杀死，杀菌率达到 100%。说明抗菌陶瓷材料是由于银的存在，使材料具备了杀菌能力，材料对 *E.coli* 和 *S.aureus* 均有很强的杀菌效果。

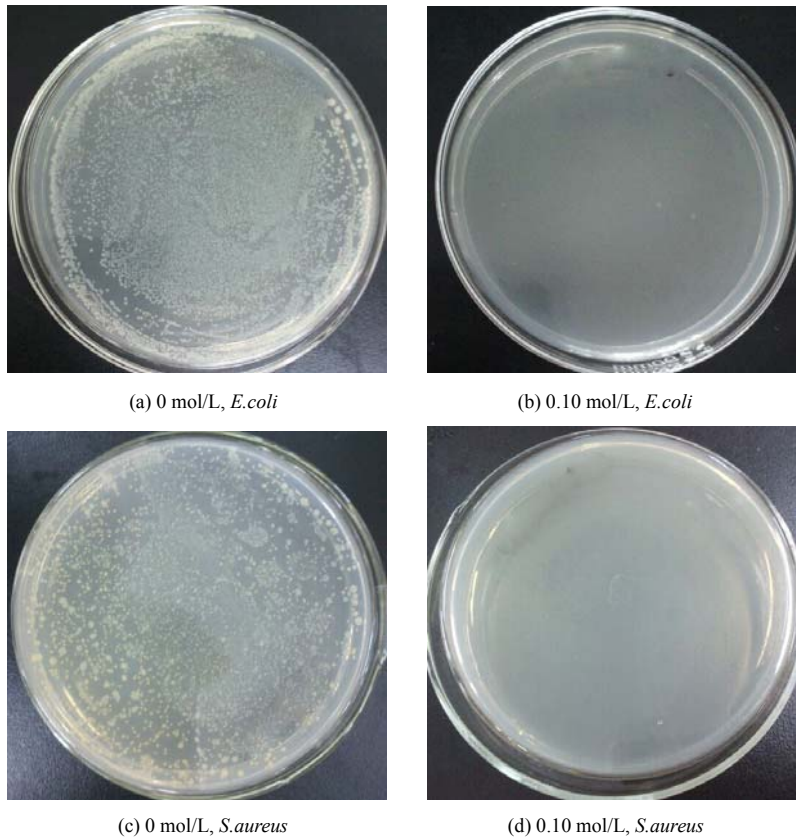


图 7 杀菌率测试结果  
Fig. 7 Testing results of sterilizing efficiency

### 3 结论

1) 在 1 050 °C 煅烧制备的纳米银/硅藻土复合抗菌陶瓷孔径分布窄，平均孔径 2.6 μm，孔隙率达到 58%。

2) 纳米银/硅藻土复合抗菌陶瓷中银以 AgO 纳米颗粒的形式分散在硅藻土陶瓷中，颗粒分布均匀，无明显团聚现象，与硅藻土结合牢固，在水介质中能稳定缓慢的释放银离子。

3) 纳米银/硅藻土复合抗菌陶瓷对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均有良好的抗菌活性，在终端水处理系统中具有良好的应用前景。

#### 参考文献:

[1] 张红振, 刘汉湖. 我国城市供水的水质现状、问题及对策[J]. 净水技术, 2005, 24(4): 56–58.  
ZHANG Hongzhen, LIU Hanhu. Water Pur Tech(in Chinese), 2005, 24(4): 56–58.

[2] 马晓雁, 戴长虹, 吴会中. 微孔陶瓷材料在水处理中的应用[J]. 中国陶瓷, 2003, 39(6): 46–48.  
MA Xiaoyan, DAI Changhong, WU Huizhong, et al. China Ceram(in Chinese), 2003, 39(6):46–48.

[3] BIELEFELDT A R, KOWALSKI K, SUMMERS R S. Bacterial treatment effectiveness of point-of-use ceramic water filters[J]. Water Res, 2009, 43: 3559–3565.

[4] BIELEFELDT A R, KOWALSKI K, SCHILLING C, et al. Removal of virus to protozoan sized particles in point-of-use ceramic water filters[J]. Water Res, 2010, 44: 1482–1488.

[5] MAHLANGU O, MAMBA B, MOMBA M. Efficiency of silver impregnated porous pot (SIPP) filters for production of clean potable water[J]. Int J Environ Res Public Health, 2012, 9: 3014–3029.

[6] 高如琴, 郑水林, 刘月, 等. 硅藻土基多孔陶瓷的制备及其对孔雀

- 石绿的吸附和降解[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(1): 21–24.  
GAO Ruqin, ZHENG Shuilin, LIU Yue, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2008, 36(1): 21–24.
- [7] 巫红平, 吴任平, 于岩, 等. 硅藻土基多孔陶瓷的制备及研究[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(4): 641–645.  
WU Hongping, WU Remping, YU Yan, et al. *Bull Chin Ceram Soc(in Chinese)*, 2009, 28(4): 641–645.
- [8] 兰琳. 负载活性炭硅藻土多孔陶瓷的制备和过滤性能研究[J]. 功能材料, 2013, 44(12): 1755–1757.  
LAN Lin. *Funct Mater(in Chinese)*, 2013, 44(12): 1755–1757.
- [9] 温昕, 安胜军, 侯志飞. 载银缓释型抗菌敷料[J]. 化学进展, 2009, 21(7/8): 1644–1653.  
WEN Xin, AN Shengjun, HOU Zhifei. *Prog Chem(in Chinese)*, 2009, 21(7/8): 1644–1653.
- [10] 王静, 水中和, 冀志江, 等. 银系无机抗菌材料研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(9): 59–64.  
WANG Jing, SHUI Zhonghe, JI Zhijiang, et al. *Mater Rev(in Chinese)*, 2013, 27(9): 59–64.
- [11] SUAREZ M, ESTEBAN-TEJEDA L, MALPARTIDA F, et al. Biocide activity of diatom-silver nanocomposite[J]. *Mater Lett*, 2010, 64(19): 2122–2155.
- [12] PANACEK A, BALZEROVA A, PRUCEK R, et al. Preparation, characterization and antimicrobial efficiency of Ag/PDDA-diatomite nanocomposite[J]. *Colloids Surf B*, 2013, 110: 191–198.
- [13] 胡粉娥, 陈吉书, 汪帆, 等. 载银硅藻土抗菌材料的制备及其抗菌性能研究[J]. 化工新型材料, 2011, 39(8): 57–59.  
HU Fen'e, CHEN Jishu, WANG Fan, et al. *New Chem Mater(in Chinese)*, 2011, 39(8): 57–59.
- [14] VAN DER LAAN H, VAN HALEM D, SMEETS P W M H, et al. Bacteria and virus removal effectiveness of ceramic pot filters with different silver applications in a long term experiment[J]. *Water Res.*, 2014, 51: 47–54.
- [15] CRAVER V O, NARKIEWICZ S, GENOVESI R. Effect of local materials on the silver sorption and strength of ceramic water filters[J]. *J Environ Chem Eng*, 2014, 2: 841–848.
- [16] 刘红艳, 李清涛. 铜型抗菌硅藻土的合成[J]. 实验室研究与探索, 2008, 27(9): 20–22.  
LIU Hongyan, LI Qingtao. *Res Explor Lab(in Chinese)*, 2008, 27(9): 20–22.
- [17] 谭凌智, 祁士华, 张家泉, 等. 改性硅藻土对水中DDTs的吸附机理[J]. 地球科学: 中国地质大学学报, 2012, 37(3): 621–626.  
TAN Lingzhi, QI Shihua, ZHANG Jiaquan, et al. *J Earth Sci: J China Univ Geosci(in Chinese)*, 2012, 37(3): 621–626.
- [18] REN D J, SMITH J A. Retention and transport of silver nanoparticles in a ceramic porous medium used for point-of-use water treatment[J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 3825–3832.
- [19] SHEN W N, FENG L J, FENG H, et al. Divalent silver oxide-diatomite hybrids: Synthesis, characterization and antibacterial activity[J]. *Ceram Int*, 2013, 39: 5013–5024.
- [20] 杨辉, 王可, 丁新更. 无机抗菌粉体中银价态与抗菌性能研究[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(5): 585–588.  
YANG Hui, WANG Ke, DING Gengxin. *J Chin Ceram Soc*, 2002, 30(5): 585–588.
- [21] 燕来荣. 探密多孔陶瓷纤维过滤技术[J]. 现代技术陶瓷, 2012(3): 42–47.  
YAN Lairong. *Adv Ceram(in Chinese)*, 2012(3): 42–47.
- [22] CRAVER V O, SMITH J A. Sustainable colloidal-silver-impregnated ceramic filter for point-of-use water treatment[J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(3): 927–933.
- [23] KALLMAN E, CRAVER V O, SMITH J A. Ceramic filters impregnated with silver nanoparticles for point-of-use water treatment in rural Guatemala[J]. *J Environ Eng*, 2011, 137(6): 407–415.