

核壳纳米复合材料的光催化和抑菌性能研究

徐启杰 郭状状 王康康 柳 准 李 伟 张 宁*

(黄淮学院化学与制药工程学院,驻马店 463000)

摘 要 通过溶胶-凝胶法制备了银(Ag)@氧化锌(ZnO)纳米复合材料(Ag@ZnO),并采用激光粒度分布仪(DLS)、透射电子显微镜(TEM)、X-射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、紫外-可见分光光度计(UV-Vis)和热重分析仪(TGA)等仪器设备对制得的样品的形貌、晶型、热稳定性等进行了测试。结果表明:Ag@ZnO 纳米复合材料呈现出良好的复合结构,粒径约 50nm,具有良好的热稳定性能。研究了 Ag@ZnO 纳米复合材料对亚甲基蓝的光催化性能和对大肠杆菌等生物细菌的抑制性能。Ag@ZnO 纳米复合微粒对亚甲基蓝溶液具有良好的光催化降解性能,降解率达到 85%;对大肠杆菌具有很好的抑制性能。

关键词 银@氧化锌纳米复合材料,光催化,亚甲基蓝,抑菌性能

Study on the photocatalysis and bacteriostasis property of Ag@ZnO nanocomposite with core-shell structure

Xu Qijie Guo Zhuangzhuang Wang Kangkang Liu Zhun Li Wei Zhang Ning

(College of Chemistry Pharmaceutical Engineering, Huanghuai University, Zhumadian 463000)

Abstract Ag@ZnO nanocomposite was prepared by sol-gel method, as-obtained Ag@ZnO was characterized by laser particle size distribution (DLS), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), ultraviolet-visible spectrophotometer (UV-Vis) and thermogravimetric analyzer (TGA) and so on in order to study its morphology, crystal type, and thermal stability. Finding showed that Ag@ZnO possessed perfect composite structure, thermal stability, and the size of 50nm. The photocatalytic degradation performance of Ag@ZnO nanocomposite on methylene blue and its inhibition performance on escherichia coli and other biological bacteria were studied. The results showed that Ag@ZnO had photocatalytic degradation rate of 85% on methylene blue. Furthermore, Ag@ZnO also indicated antibacterial properties on escherichia coli.

Key words Ag@ZnO nanocomposite, photocatalysis, methylene blue, bacteriostasis

核壳微粒是由一种纳米材料通过化学键或其他作用力将另一种纳米材料包覆起来所形成的具有纳米尺度的有序组装结构^[1]。因其特殊的光、电、热、磁、催化和抑菌等特性^[2-5],备受研究者的关注。具有核壳特殊结构的纳米复合微粒因其组成成份、结构构成等不同而体现出较为特殊的光电^[2]、化学催化^[4]和生物抑菌^[5-6]等特性,因此一直作为研究者的研究焦点之一。而且,通过调整核层与壳层之间的配合比^[7],可以控制合成出形貌特征不同、性能差异的目标产物。同时,可以对内层粒子起到很好的表面修饰^[8]和改性的目的。其中,氧化锌(ZnO)与金属形成的复合结构因其特殊的性能引起研究者的

注意。Aguirre 等^[9]研究了银(Ag)@氧化锌(ZnO)(Ag@ZnO)对 9-苯基-2,3,7-三羟基-6-荧光酮的光催化降解行为。Li 等^[10-15]研究了四氧化三铁(Fe_3O_4)@ZnO 对铁离子(Fe^{3+})的检测,用于测试溶液中 Fe^{3+} 的含量;金(Au)、铜(Cu)、铈(Eu)、铟(In)和铝(Al)等金属与 ZnO 复合也体现了很好的综合性能。基于此,本研究采用凝胶-溶胶法制备 Ag@ZnO 纳米复合材料,并采用激光粒度分布仪(DLS)、透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)、X-射线衍射仪(XRD)、紫外-可见分光光度计(UV-Vis)等测试手段对所制备的材料进行表征,并探讨 Ag@ZnO 纳米复合材料对亚甲基蓝的光催

基金项目:河南省青年骨干教师培养计划项目(2017GGJS172);河南省科技计划项目(182102311053、192102310492);驻马店市科技计划项目(17203、17309)

作者简介:徐启杰(1981-),男,副教授,主要从事新型功能材料的开发与应用。

联系人:张宁(1964-),男,教授,主要从事精细化学品的开发与应用。

化降解性能和对大肠杆菌及其他细菌的抑制效果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸银(分析纯),南京化学试剂股份有限公司;七水硫酸锌(分析纯),天津市凯通化学试剂有限公司;抗坏血酸(分析纯),天津市凯通化学试剂有限公司;十二胺(分析纯)、去离子水,国药集团化学试剂有限公司;亚甲基兰(分析纯),郑州尚隆化工产品有限公司;Colitag 型大肠杆菌检测试剂,北京格维恩果科技影响公司;Petrifilm6406 菌落总数测试片,上海迈哲电子科技有限公司。

磁力搅拌器(JB-3 型),江苏澳华有限公司;马弗炉(XL-100 型),上海意丰电炉有限公司;紫外实验装置(30W),实验室自制;透射电子显微镜(TEM,HT7700 型),日本岛津公司;扫描电子显微镜(SEM,Nova Nano SEM 450 型),美国 FEI 公司;热重分析仪(TGA,SDT Q600 型),美国 TA 公司;激光粒度分布仪(DLS,NanoBrook 型),美国布鲁克海文仪器公司;X 射线衍射仪(XRD,D8 Advance 型),德国布鲁克公司;短弧氙灯/汞灯照射装置(CHF-XM-500W 型),北京畅拓科技有限公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis,725 型),上海仪电分析仪器有限公司。

1.2 Ag@ZnO 纳米复合材料的制备

准确称取硝酸银溶液 0.15mL 于烧瓶中,加入 10mL 去离子水,混合后采用磁力搅拌器(JB-3 型,江苏澳华有限公司)90℃ 磁力搅拌 0.5h,加入抗坏血酸溶液,40min 后加入十二胺的醇溶液,继续反应 0.5h;加入氢氧化锌絮状沉淀悬浮液,2h 后抽滤、洗涤、干燥,采用马弗炉(XL-100 型,上海意丰电炉有限公司)550℃ 煅烧 3h,即制得 Ag@ZnO 纳米复合材料。

1.3 样品的测试

采用透射电子显微镜(TEM,HT7700 型,日本岛津公司)对样品进行测试。采用扫描电子显微镜(SEM,Nova Nano SEM 450 型,美国 FEI 公司)观察样品的形貌。采用激光粒度分布仪(DLS,NanoBrook 型,美国布鲁克海文仪器公司)对样品的粒度分布进行测试。采用 X 射线衍射仪(XRD,D8 Advance 型,德国布鲁克公司)对样品进行测试。采用热重分析仪(TGA,SDT Q600 型,美国 TA 公司)对样品的热性能进行测试。采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis,725 型,上海仪电分析仪器有限公司)

对样品的吸光度进行测试。

光催化性能测试。称取一定量 Ag@ZnO 纳米复合材料,加入 100mL(0.02mol)亚甲基蓝溶液中,采用紫外实验装置(30W,实验室自制)照射 180min 后;取上层清液,离心,测其吸光度,计算溶液浓度和光催化降解率。另外,分别以 Ag 单质和 ZnO 为光催化剂,对比 3 种材料对亚甲基蓝的光催化降解性能。

抑菌性能测试。根据 GB 15979—2002《一次性使用卫生用品卫生标准》的相关标准与要求^[16],选用 Colitag 型大肠杆菌检测试剂和 Petrifilm6406 菌落总数测试片,在一定条件下,对 Ag@ZnO 纳米复合材料的生物抑菌性能进行测试。

2 结果与讨论

2.1 TEM 分析

Ag@ZnO 纳米复合材料的 TEM 图见图 1。从图可以看出,Ag@ZnO 纳米复合材料的粒径小于 100nm,集中于 50nm 左右,且粒径呈分散均匀状态。

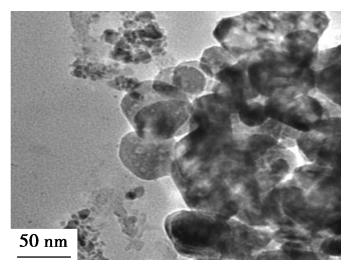


图 1 Ag@ZnO 纳米复合材料的 TEM 图

2.2 SEM 分析

Ag@ZnO 纳米复合材料的 SEM 图见图 2。从图可以看出,Ag@ZnO 纳米复合材料中的 Ag 分散很均匀。

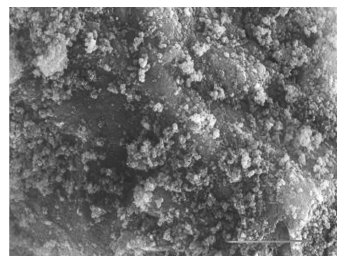


图 2 Ag@ZnO 纳米复合材料的 SEM 图

2.3 粒径分布分析

Ag@ZnO 纳米复合材料的粒径分布图见图 3。从图可以看出,图 Ag@ZnO 纳米复合材料具有均匀的粒径,且粒径小于 100nm,集中于 50nm。

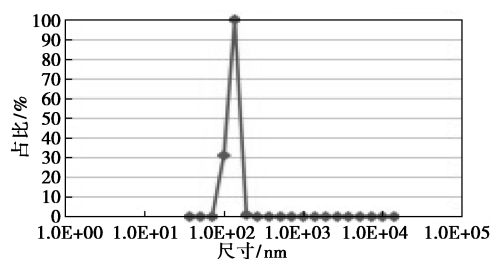


图 3 Ag@ZnO 纳米复合材料的粒径分布图

2.4 XRD 分析

Ag@ZnO 纳米复合材料的 XRD 谱图见图 4。从图可以看出,在 38.1° 、 44.3° 、 64.5° 和 77.5° 的 2θ 角为纳米 Ag 面心立方结构的特征衍射峰,分别对应纳米 Ag 的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 4 个晶面^[17],但在图中没有出现 ZnO 的衍射峰,说明 ZnO 在复合结构中以无定型状态存在^[18]。

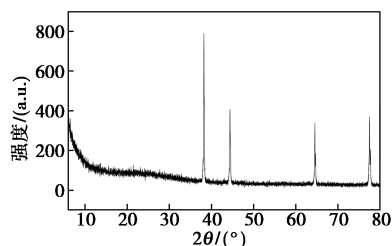


图 4 Ag@ZnO 纳米复合材料的 XRD 谱图

2.5 热性能分析

Ag@ZnO 纳米复合材料的热失重曲线见图 5。从图可以看出,Ag@ZnO 纳米复合材料在 $<100^\circ\text{C}$ 条件下约有 5% 的失重率,主要是 Ag@ZnO 纳米复合材料吸附水分造成;在 $100\sim400^\circ\text{C}$ 条件下,几乎没有失重现象,说明 Ag@ZnO 纳米复合材料在此温度范围内能够稳定存在;在 $>400^\circ\text{C}$ 条件下,Ag@ZnO 纳米复合材料出现了明显的失重现象,主要是由于 Ag@ZnO 纳米复合材料表面的羟基缩水造成的。由此可见,Ag@ZnO 纳米复合材料可以在很宽的温度范围内使用。

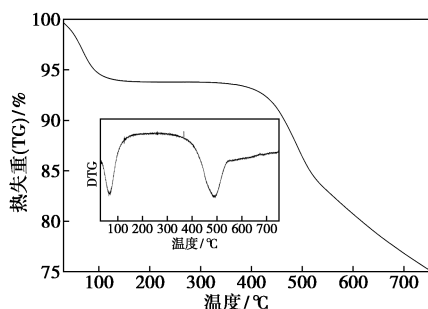


图 5 Ag@ZnO 纳米复合材料的热失重曲线图

2.6 光催化性能分析

样品对亚甲基蓝的光催化降解曲线见图 6。从

图可以看出,纳米 Ag 和亚甲基蓝不添加光催化剂(见图中空白样品)的条件下,随光照时间的延长亚甲基蓝几乎不发生光催化降解,而 Ag@ZnO 纳米复合材料和纳米 ZnO 对亚甲基蓝有很好的光催化降解性能,并且随着光照时间的延长光催化降解率呈逐渐升高态势,在光照时间达到 150min 条件下,降解率变化较小,Ag@ZnO 纳米复合材料和纳米 ZnO 对亚甲基蓝的降解率分别达到 85% 和 50%,并且 Ag@ZnO 纳米复合材料的光催化降解性能明显优于纳米 ZnO。由此得出,光催化剂是亚甲基蓝的光降解的必要因素。另外,Ag@ZnO 纳米复合材料具有最好的光催化降解性能。主要原因:(1)在光照条件下,能够在纳米 ZnO 的表面发生氧化还原反应,亚甲基蓝分子降解为中间产物或无机小分子,然而,纳米 ZnO 高的禁带宽度极大限制了其光催化降解的效果;(2)由于 ZnO 的费米能级比 Ag 低,这 2 种物质相互接触时,为达到费米能级的均衡,Ag 中的电子会迁移到 ZnO 导带中,同时在界面处会产生肖特基势垒;(3)在产物作为催化剂时由于 ZnO 晶体的禁带宽度低于紫外灯的光子能量,ZnO 的价带中的电子会被激发到导带中,从而在价带中产生数量相同的空穴^[19-20];(4)由于 Ag@ZnO 纳米复合材料的费米能级能量小于 ZnO 材料的导带底能量,在势能作用下,受激发的电子从 ZnO 转移到 Ag,光生空穴向 ZnO 表面迁移,促进了光生电子和空穴的分离,光生电子和空穴对复合几率下降,产生的光电子作为受体吸附 O_2 ,使之变为过氧阴离子,从而和氢离子反应生成羟基自由基,而羟基自由基是一种很强的氧化剂,可以有效降解亚甲基蓝,将其氧化分解为二氧化碳和水,进而提高其光催化效率^[21-23]。

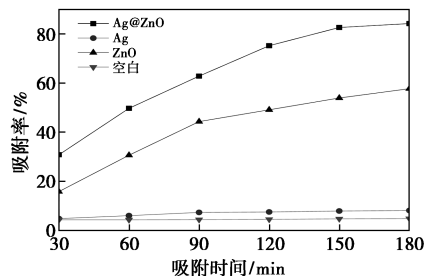


图 6 样品对亚甲基蓝的光催化降解曲线图

2.7 抗菌性能分析

Ag@ZnO 纳米复合材料对大肠杆菌培养基稀释液的抑菌效果对比图见图 7。从图可以看出,1 号样品、2 号样品和 3 号样品为添加 Ag@ZnO 纳米复合材料的大肠杆菌培养基稀释液的样品,4 号样品

和 5 号样品为大肠杆菌培养基稀释液对照样品,4 号样品和 5 号样品呈现出明显的黄色,根据 GB15979—2002《一次性使用卫生用品卫生标准》的相关标准,说明对照样品中含有大量的大肠杆菌^[16];而 1 号样品、2 号样品和 3 号样品呈明显的紫色或深紫色,说明相同条件下该样品中未有大肠杆菌的出现,并且检测结果呈阴性,结果表明 Ag@ZnO 纳米复合材料对培养基稀释液中的大肠杆菌具有很好的抑菌性能。



图 7 Ag@ZnO 纳米复合材料对大肠杆菌的抑菌效果对比图

Ag@ZnO 纳米复合材料对大肠杆菌的菌种数测试片图见图 8。从图 8(a)可以看出,未添加 Ag@ZnO 纳米复合材料的测试片中出现了大量的菌落,形成明显的菌落群,在培养基中滋生了大量的细菌^[23]。从图 8(b)可以看出,添加 Ag@ZnO 纳米复合材料的测试片中没有发现任何菌落的出现。以上分析可知,Ag@ZnO 纳米复合材料对大肠杆菌具有很好的抑制性能,该材料可望作为添加剂应用于衣服、餐饮和衣柜等物品的材料中,可达到长时间抑制细菌生长的作用。

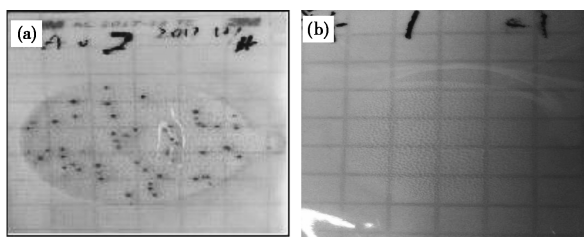


图 8 Ag@ZnO 纳米复合材料对大肠杆菌的菌种数测试片图

[(a) 未添加 Ag@ZnO 纳米复合材料;
(b) 添加 Ag@ZnO 纳米复合材料]

3 结论

采用溶胶-凝胶法制备了 Ag@ZnO 纳米复合材料,在模拟太阳光条件下,Ag@ZnO 纳米复合材料对亚甲基蓝溶液具有良好的光催化降解性能,降解率达到 85%,对大肠杆菌具有很好的抑制性能。该材料既可实现对亚甲基蓝的降解,又具有环保、经济

的特性,在污水净化、环境改善、生物抑菌、医药卫生、织物、家具和办公用品等领域具有较好的应用前景。

参考文献

- [1] Ansari S A, Khan M M, Lee J, et al. Highly visible light active Ag@ZnO nanocomposites synthesized by gel-combustion route[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2013, 20(4): 1602-1607.
- [2] Ansari S A, Khan M M, Ansari M O, et al. Biogenic synthesis, photocatalytic, and photoelectro-chemical performance of Ag-ZnO nanocomposite [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(51): 27023-27030.
- [3] Munoz-Rojas D, Oro-Sole J, Gomez-Romero P. Spontaneous self-assembly of Cu₂O@PPy nanowires and anisotropic crystals[J]. Chemical Communications, 2009, 39(39): 5913-5915.
- [4] Li X, Zuo J, Guo Y L, et al. Preparation and characterization of narrowly distributed nanogels with temperature-responsive core and pH-responsive shell [J]. Macromolecules, 2004, 37(26): 10042-10046.
- [5] Jang J, Xiang L L, Oh J H. Facile fabrication of polymer and carbon nanocapsules using polypyrrole core/shell nanomaterials[J]. Chemical Communications, 2004, 10(7): 794-795.
- [6] Encina E R, Pérez M A, Coronado E A. Synthesis of Ag@ZnO core-shell hybrid nano structures: an optical approach to reveal the growth mechanism [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2013, 15(6): 1-12.
- [7] Wu H P, Liu J F, Wang Y W, et al. Preparation of genanocrystals via ultrasonic solution reduction [J]. Materials Letter, 2006, 60(7): 986-989.
- [8] 时天昊, 李艳萍, 刘晨江. 超声辐射下合成 4,5-二氢-1-取代胺亚甲基-3-(2-三氟甲基苯并[d]咪唑-1-亚甲基)-4-芳基-1,2,4-三唑-5-硫酮[J]. 有机化学, 2007, 27(7): 874-879.
- [9] Aguirre M E, Rodriguez H B, Roman E S, et al. Ag@ZnO Core-shell nanoparticles formed by the timely reduction of Ag⁺ ions and zinc acetate hydrolysis in N, N-dimethylformamide: mechanism of growth and photocatalytic properties [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(50): 24967-24974.
- [10] Li J S, Wang Q, Guo Z K, et al. Highly selective fluorescent chemosensor for detection of Fe³⁺ based on Fe₃O₄@ZnO [J]. Scientific Reports, 2016, 6: 23558-23562.
- [11] 黄凯, 吕建国, 刘先松, 等. 溶胶-凝胶法制备 Mg 掺杂 ZnO 薄膜的微结构与光学性质 [J]. 人工晶体学报, 2010, 39(5): 1171-1175.
- [12] 吴兆丰. Co, Cr, Cu, Mn 等过渡金属掺杂 ZnO 薄膜的合成与性能研究 [D]. 苏州: 苏州大学, 2010.
- [13] 戴结林. In 掺杂量对 ZnO 薄膜微结构和光学性质的影响 [J]. 人工晶体学报, 2010, 39(2): 486-489.
- [14] 解晓君. Eu³⁺、Li⁺ 共掺杂 ZnO 薄膜结构与性质的研究 [D]. 曲阜: 曲阜师范大学, 2010.

(下转第 273 页)