

DOI:10.16356/j.1005-2615.2023.03.011

多孔 SiO₂ 负载纳米 ZnO 抗菌材料的制备及其性能研究

陈超, 沈凯, 陈照峰, 李曼娜, 杨丽霞

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 211106)

摘要: 针对纳米 ZnO 在制备以及使用的过程中极易发生团聚从而影响其抗菌性能这一缺点, 设计实验使得纳米 ZnO 在溶胶凝胶过程中与多孔 SiO₂ 进行复合。通过扫描电子显微镜 (Scanning electron microscope, SEM) 以及透射电子显微镜 (Transmission electron microscopy, TEM) 等可以发现, ZnO 很好地复合在多孔 SiO₂ 的骨架上并且分散得较为均匀。通过表面积测试 (Brunner-emmet-teller measurement, BET) 以及光致发光光谱 (Photoluminescence spectrum, PL) 的测试可以发现, 复合材料的比表面积得到提高且光学性能加强。通过菌落计数法探究复合材料与单组分纳米 ZnO 的抗菌性能差异以及复合材料中纳米 ZnO 含量的变化导致的抗菌性能的变化。结论证明, 当纳米 ZnO 与多孔 SiO₂ 进行复合之后, 材料的抗菌性能得到了极大的提高, 抑菌率超过了 99%。

关键词: 纳米氧化锌; 多孔二氧化硅; 分散性; 光催化性能; 抗菌性能

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-2615(2023)03-0461-10

Preparation and Properties of Porous SiO₂ Supported Nano ZnO Antibacterial Materials

CHEN Chao, SHEN Kai, CHEN Zhaofeng, LI Manna, YANG Lixia

(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 211106, China)

Abstract: Aiming at the disadvantage that nano ZnO is easy to agglutinate in the process of preparation and use, which will affect its antibacterial performance, experiments are designed to make nano ZnO compound with porous SiO₂ in the sol-gel process. Through scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), it can be found that ZnO is well combined on the porous SiO₂ skeleton and dispersed evenly. The BET and PL tests show that the specific surface area of composites is improved and the optical properties are enhanced. The difference of antibacterial properties between composites and single-component nano ZnO, and the change of antibacterial properties caused by the change of nano ZnO content in composites are investigated by the colony counting method. Conclusion is proved that the antibacterial properties of nano ZnO and porous SiO₂ are greatly improved with the antibacterial rate of more than 99%.

Key words: nano ZnO; porous SiO₂; dispersibility; photocatalytic property; antibacterial property

细菌的感染和传播一直是一个巨大的社会隐患, 其对人类的危害与日俱增。自从细菌被发现以来, 人类已经与它们斗争了数百年^[1-2]。最初, 人类使用抗生素来抑制和灭活细菌, 特别是青霉素和氯霉素。但随

着抗生素的过度使用, 一些细菌逐渐产生耐药性, 而另一些细菌则出现了基因突变, 如耐万古霉素肠球菌、耐万古霉素葡萄球菌和耐甲氧西林金黄色葡萄球菌^[3-8]。随着社会的快速持续发展和科学技术的不断

基金项目: 国家自然科学基金 (U2167214, 92160202); 江苏省科技国际合作项目 (BZ2021055); 江苏省产业前瞻与关键核心技术竞争项目 (BE2022147); 科技部外国专家项目 (G2022181024L)。

收稿日期: 2022-09-06; **修订日期:** 2022-12-06

通信作者: 沈凯, 男, 副教授, E-mail: shenkai84@nuaa.edu.cn。

引用格式: 陈超, 沈凯, 陈照峰, 等. 多孔 SiO₂ 负载纳米 ZnO 抗菌材料的制备及其性能研究 [J]. 南京航空航天大学学报, 2023, 55(3): 461-470. CHEN Chao, SHEN Kai, CHEN Zhaofeng, et al. Preparation and properties of porous SiO₂ supported nano ZnO antibacterial materials [J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2023, 55(3): 461-470.

进步,越来越多的新型抗菌杀菌方法逐渐出现,如紫外线杀菌、氯杀菌、有机抗菌材料和无机抗菌材料等。然而,一方面,由于紫外线需要持续消耗一定的能量,不能保证其杀菌持久性;另一方面,紫外线本身对人体也有相当程度的伤害,所以紫外线杀菌不能作为长期抗菌的首选。氯在杀灭细菌时也会对人体有害。最后,有机抗菌材料在高温高压的极端环境下分解,生物毒性相对较差,限制了其广泛应用。因此,开发无机抗菌材料显得尤为重要^[9]。

无机抗菌材料主要包括金属抗菌材料和金属氧化物抗菌材料,一般通过生成活性氧离子、释放抗菌离子和纳米颗粒内化等方式^[10]对大肠杆菌以及金黄色葡萄球菌进行抗菌。目前流行的无机抗菌材料主要有银(Ag)、氧化钛(TiO₂)、氧化亚铜(Cu₂O)和氧化锌(ZnO)。Li等^[11]将Ag纳米颗粒作为主要的抗菌材料植入TiO₂纳米管中,使Ag纳米颗粒从自由态自动转变为固定化态。结果表明,Ag-Ti共轭微纳米结构具有较好的生物抗菌性能和时间依赖性抗菌性能。Chen等^[12]利用丰富的天然纤维素衍生物醋酸纤维素合成了高抗菌性能的RGO/Cu₂O纳米复合材料,证明了其强大的抗菌性能。Zhang等^[13]在Ti-Cu合金表面沉积了具有纳米结构的TiO₂/CuO/Cu₂O复合镀层。实验结果表明,复合涂层提高了Ti-Cu合金对金黄色葡萄球菌的抗菌性能。同时,复合涂层促进Mc3t3-e1细胞的初始黏附和扩散,增强碱性磷酸酶活性和细胞外基质矿化。氧化锌纳米颗粒在光学和生物学方面具有非常独特的性质。许多国际研究团队正在进行氧化锌在抗菌领域的应用研究^[14-17]。例如在纺织品涂层方面,Nazari^[18]在棉织物表面涂覆氧化锌/还原性氧化石墨烯纳米复合材料,制备多功能复合织物。经处理的纺织品对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有较强的抗菌活性。在医疗材料领域,Yao等^[19]利用电沉积法将ZnO纳米颗粒掺杂到TiO₂纳米管(TNTs)中。ZnO纳米颗粒释放的Zn²⁺与纳米颗粒的形貌有协同作用。与TiO₂纳米管相比,其抗菌效果提高了99.3%。此外,TNTs/ZnO能明显抑制巨噬细胞的增殖和黏附,可用于预防慢性炎症,控制炎症反应。Shu等^[10]将高岭土纳米管(HNTs)和银与纳米氧化锌纳米颗粒结合,制备了一种新型抗菌纳米复合材料。将粒径分别为100 nm和8 nm的ZnO纳米颗粒和Ag纳米颗粒分散固定在HNTs上,HNTs促进ZnO纳米颗粒的分散和稳定性,使其与细菌密切接触,Ag纳米颗粒促进光生电子-空穴对的分离,增强ZnO纳米颗粒的抗菌活性。

作为一种抗菌材料,ZnO不仅价格低廉,而且具有优良的光学性能,能有效吸收光能对微生物进

行催化灭活。此外,特别是在水介质中,ZnO可以缓慢释放Zn²⁺,Zn²⁺可以与蛋白质上的一SH基团发生反应,并破坏细菌、病毒等微生物细胞膜上电子传递系统的酶。此外,研究表明ZnO比其他氧化物纳米材料更容易产生活性氧。因此,氧化锌对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、白色念珠菌和沙门氏菌具有较好的灭活作用。但是氧化锌也一直存在一些致命的缺陷。一方面,由于ZnO纳米颗粒的表面效应,ZnO纳米颗粒容易团聚,其活性位点隐藏;另一方面,纯ZnO在水中的分散性较差^[20]。以上研究大多也采用了TiO₂纳米管或氧化石墨烯复合的方法来增加ZnO的分散性,但对ZnO在溶液体系中分散性差的原因解释得不够充分。

多孔SiO₂材料因其孔隙结构优秀、合成制备方法简单便捷、性能比较稳定等优点可以作为一种良好的催化载体,其骨架结构主要由二氧化硅纳米颗粒组成。这种参考SiO₂气凝胶的多孔SiO₂材料具有孔隙率高、比表面积高以及密度低等结构特点^[21-22]。Xie等^[23]利用十二胺和聚乙烯吡咯烷酮作为模板剂制备了多孔SiO₂微球,用以作为对巴豆醛的催化吸收。当ZnO纳米颗粒与多孔SiO₂结合时,ZnO纳米颗粒被负载在多孔SiO₂的骨架上,与溶液和光的接触面积增加,反应活性位点增加,反应效率提高。

本文将ZnO纳米颗粒添加到二氧化硅凝胶前驱体中,然后将其混合干燥制备多孔SiO₂负载纳米ZnO复合材料,ZnO纳米颗粒负载多孔SiO₂网状结构上,增强纳米颗粒的分散性。由于ZnO纳米颗粒的分散性加强,其与细菌的接触面积也因此而增大,此外,ZnO纳米颗粒与光的接触面积也会增大,光催化效率有所提高,综合导致了抗菌性能的增强。采用XRD、EDS、SEM和TEM对多孔SiO₂负载纳米ZnO复合材料的物相组成、微观结构进行了表征。采用紫外-可见吸收光谱和光致发光光谱对多孔SiO₂负载纳米ZnO复合材料的光学性能进行测试。最后,在研究复合材料的抗菌性能时,主要抑制的细菌是大肠杆菌和金黄色葡萄球菌。

1 实验

1.1 材料准备与合成

室温下称取14.2 g九水合硅酸钠3份,放入3个烧杯中,加入去离子水20 g。将烧杯放入搅拌机中磁力搅拌6 h,使其完全溶解。考虑到ZnO会与盐酸发生反应,在不同烧杯中加入不同含量略过量的ZnO纳米颗粒。第一个烧杯中加入8 g ZnO纳米颗粒,第二个烧杯中加入10 g ZnO纳米颗粒,第三个烧杯中加入12 g ZnO纳米颗粒。通过滴管,向烧杯中

逐滴加入3 mol/L的盐酸,直到烧杯中的溶液开始凝胶,然后停止加入。制备了纳米ZnO/SiO₂凝胶,接着在烧杯中加入20 ml丙酮溶液,促进复合凝胶在烧杯中的老化。然后在烧杯中加入20 ml无水乙醇,促进复合凝胶的老化和溶剂交换,浸泡时间为12 h;将烧杯放入烘箱中,烘箱温度设置为80 °C烘干4 h,再将烘箱温度设置为120 °C烘干2 h,最终成功制备出多孔SiO₂负载纳米ZnO复合材料。

1.2 表征与测试

通过X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)测定复合材料的物相组成。在XRD表征中,选择铜靶作为辐射源,辐射波长为1.540 56 Å,步长为0.02。衍射过程中2θ角的测量范围为5°~80°。

采用扫描电镜(Scanning electron microscope, SEM) (Hitachi Limited, s-4800)观察复合材料的微观结构。将导电条提前粘在样品杯上,然后将纳米复合材料固定在导电条上。首先对它们进行喷金处理,然后放在扫描电子显微镜下观察。同时,其内置的X射线能谱仪(Energy disperse spectroscopy, EDS)可以分析复合材料中元素的分布和含量,确定是否有杂质以及各元素的原子百分比。

采用高分辨透射电镜(Transmission electron microscopy, TEM)对复合材料的微观结构进行表征。用超声波和分散剂将粉末分散,并将其滴在载体网上,在电子显微镜下观察。

1.3 抗菌性能分析

采用菌落计数法对多孔SiO₂负载纳米ZnO复合材料的抗菌性能进行测试和分析。具体的实验方法是参照GB/T 21520—2008《纳米无机材料抗菌性能检测方法》附录A,即对纳米粉体抗菌性能的测定本标准进行测试。试验的具体步骤如下:首先取12 g琼脂粉体溶解于500 ml去离子水中,而后121 °C高压蒸气消毒后备用。将琼脂溶液均匀涂覆在培养皿中,待冷却待用。取第5代~第7代的菌液作为实验使用的菌株。取0.01 g的测试样品放置于小试样管中,而后用移液枪取500 μl的菌液滴加进试样管中与测试样品接触抗菌。分别在1、3、6和12 h四个时间段使用移液枪吸取100 μl的样品液体滴加在琼脂培养基上,而后使用三角玻璃棒将琼脂培养基上的样品液体涂覆均匀。将琼脂培养基放置在恒温培养箱中,培养箱的温度设置为37.5 °C,待12 h后取出琼脂培养基对其上的菌落数进行计数。

$$R = \frac{A - B}{A} \times 100\% \quad (1)$$

式中: R 为抗菌率,单位为%; A 为对照组存活菌落数量,单位为个; B 为实验组存活菌落数量,单位为个。

2 结果与讨论

2.1 组分分析

多孔SiO₂负载纳米ZnO复合材料的XRD测试结果如图1所示。复合材料的衍射峰对应于JCPDS标准卡(JCPDS36-1451)。衍射峰的2θ角分别为32.11°、34.36°、36.17°、48.73°、56.63°、62.86°、66.37°、67.38°、69.09°、72.56°和76.95°,与ZnO纳米颗粒的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)、(201)、(004)和(202)晶面完全对应^[24-26]。另外,从22°附近凸起的峰可以看出,本文制备的多孔SiO₂具有非晶态特征,没有明显的特征峰^[27-30]。

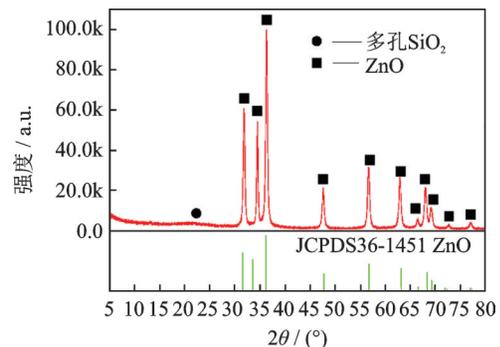


图1 多孔SiO₂负载纳米ZnO复合材料的XRD图谱

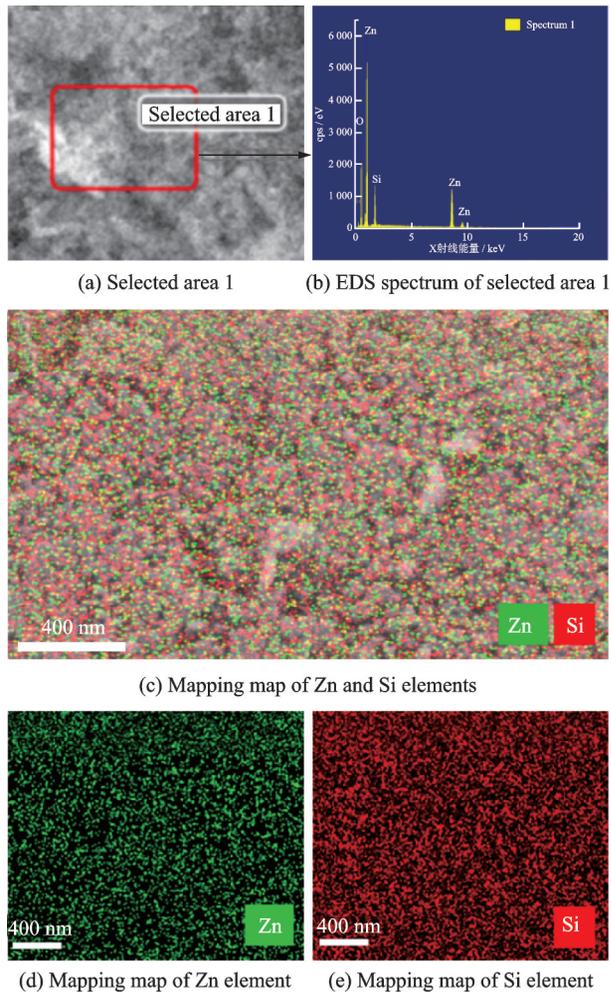
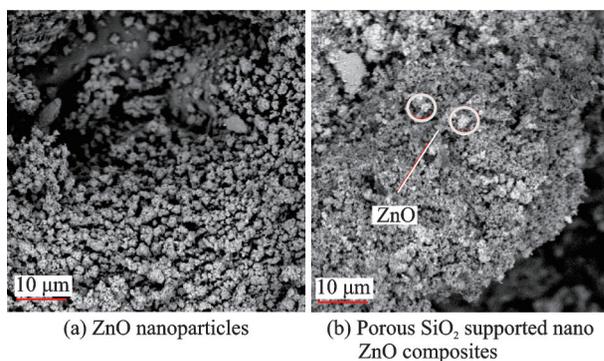
Fig.1 XRD pattern of porous SiO₂ supported nano ZnO composites

图2显示了扫描电镜的选区图像、选区图像的能谱以及Si元素和Zn元素的映射图像。从图2(b)可以看出,材料的主要成分是Zn、Si和O,制备的材料相对纯净,几乎不含其他杂质元素。从图2(c)中选取的Si元素和Zn元素的映射图像中可以发现,Zn元素十分均匀且广泛地分布在多孔SiO₂上,特别是图2(d)中几乎没有大规模的Zn元素的团聚^[17],从图2(e)中也可以看到Si元素也没有团聚,分散较为均匀。

2.2 形貌与结构

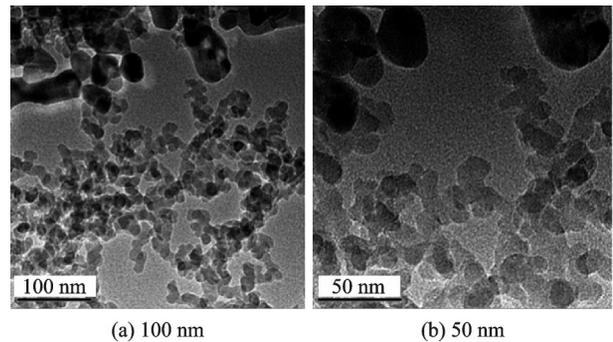
从图3(a)中可以看出,纳米ZnO的微观形貌多为颗粒状,但也可以看到纳米ZnO在制备过程中发生了团聚现象,这对纳米ZnO的性能有很大的影响。另外,从图3(b)可以看出,复合材料在微观上呈现蜂窝结构。与多孔SiO₂复合后,从红圈标记的部分可以看出,纳米ZnO附着在多孔SiO₂纳米骨架上,两者结合紧密^[31-32]。

图4为合成的多孔SiO₂负载纳米ZnO复合材料的透射电镜图像。从图中可以看出,ZnO纳米颗粒呈球形颗粒结构,而多孔SiO₂是由大量Si—O纳米颗粒构建而成的骨架。从图中还可以看出,ZnO纳米颗粒的尺寸为20~30 nm,可以证明ZnO没有发生大规模的团聚。ZnO均匀分散在复合多孔材

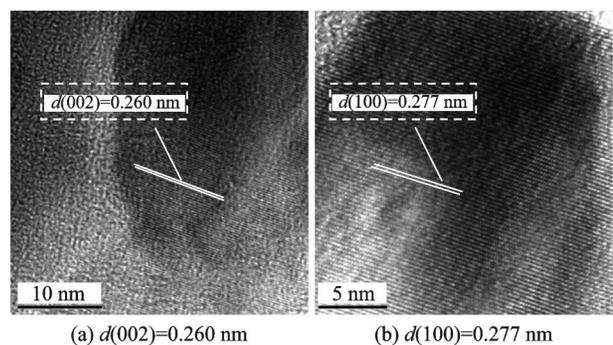
图2 多孔SiO₂负载纳米ZnO复合材料的EDS图像Fig.2 EDS images of porous SiO₂ supported nano ZnO composites图3 ZnO纳米颗粒和多孔SiO₂负载纳米ZnO复合材料的SEM图像Fig.3 SEM images of ZnO nanoparticles and porous SiO₂ supported nano ZnO composites

料的骨架上,其比表面积大大提高^[33]。

图5为制备的多孔SiO₂负载纳米ZnO复合材料的高分辨率透射电镜图像。观察上面的高分辨率透射显微镜图像,可以更清楚地看到ZnO纳米颗粒在多孔SiO₂上的分布。通过对图像中晶格条纹间距的分析计算,得到晶格条纹间距分别为0.260 nm和0.277 nm,分别对应34.46°和32.29°的 2θ 角,正好对

图4 不同尺度的多孔SiO₂负载纳米ZnO复合材料的TEM图像
Fig.4 TEM images of porous SiO₂ supported nano ZnO composites at different scales

应XRD图谱中的(002)和(100)晶面^[33-34]。

图5 不同晶格间距的多孔SiO₂负载纳米ZnO复合材料的HRTEM图像Fig.5 HRTEM images of porous SiO₂ supported nano ZnO composites with different lattice spacing

2.3 比表面积

图6给出了不同ZnO纳米颗粒含量复合材料的氮气吸附-脱附等温线。可以看出,根据IUPAC分类,本文中的复合材料的氮吸附和脱附等温线均为典型的IV型等温线。从图6(a)中可以看出,当只有氧化锌纳米颗粒时,氮的吸附和解吸量很小。当与多孔SiO₂结合时,随着ZnO含量的增加,氮吸附量也随之增加。从图6(b)中可以证实复合材料为一种介孔材料,平均孔径为30 nm左右,其比表面积都在70~95 m²/g,而ZnO的比表面积只有25.69 m²/g。由表1还可以看出,随着ZnO纳米颗粒含量的不断增加,材料的比表面积、平均孔径和孔体积都有不同程度的增大。产生这种现象的主要原因是在大气压下干燥凝胶时,凝胶的内部骨架会发生坍塌,纳米孔结构被破坏而无法形成。与ZnO纳米颗粒复合后,由于ZnO纳米颗粒与多孔SiO₂骨架的良好结合,在一定程度上阻止了骨架的坍塌,并且ZnO纳米颗粒与Si—O骨架共同支撑了纳米多孔结构。与ZnO对比,复合材料的比表面积以及平均孔径等均有明显提升,使得ZnO与光的相互作用面积增大,对光的吸收能力更强,因此,活性氧基团产生效率也得到提

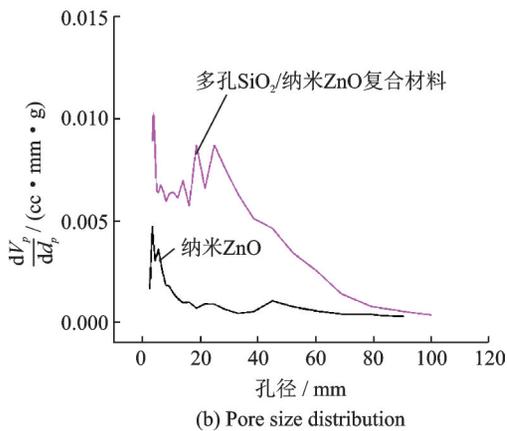
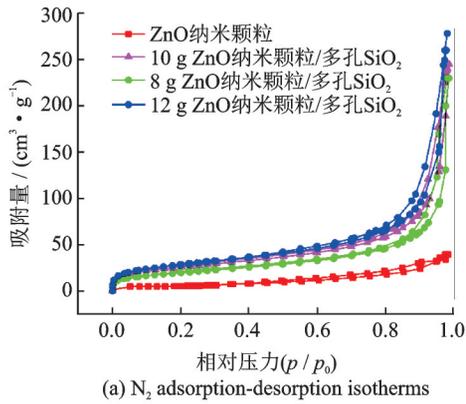


图 6 ZnO 纳米颗粒及多孔 SiO₂ 负载纳米 ZnO 复合材料的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布图

Fig.6 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of ZnO nanoparticles and porous SiO₂ supported nano ZnO composites

表 1 ZnO 纳米颗粒和 多孔 SiO₂ 负载纳米 ZnO 复合材料的孔隙性能

Table 1 Porous properties of ZnO nanoparticles and porous SiO₂ supported nano ZnO composites

项目	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm	孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)
ZnO 纳米颗粒	25.69	3.29	0.09
8 g ZnO 纳米颗粒/ 多孔 SiO ₂	76.22	29.65	0.30
10 g ZnO 纳米颗粒/ 多孔 SiO ₂	82.33	34.59	0.40
12 g ZnO 纳米颗粒/ 多孔 SiO ₂	94.59	35.61	0.40

高。与此同时,由于比表面积的提升,ZnO 与细菌的接触面积增大,抗菌性能也由此提升。

2.4 光催化性能

通过对 ZnO 纳米颗粒以及不同含量多孔 SiO₂ 负载纳米 ZnO 复合材料进行光致发光光谱(Photoluminescence spectrum, PL)测试来评估光生电子空穴对的分离效率。通常,低 PL 强度通常表示光生电子空穴对的重组率较低,半导体光催化剂的光催化活性较高。半导体光催化剂的光催化活性取决于光生载流子的捕获和寿命。图 7 显示了不同样品的 PL 光谱的比

较。ZnO 纳米颗粒以及不同含量多孔 SiO₂ 负载纳米 ZnO 复合材料的光致发光光谱都是以 λ=360 nm 的光进行激发,发射光谱的开始波长为 380 nm,结束波长为 540 nm。随着 ZnO 纳米颗粒掺杂的含量越来越多,PL 强度在不断地下降,但还是可以明显看出,多孔 SiO₂ 负载纳米 ZnO 复合材料的 PL 强度要明显低于 ZnO 纳米颗粒的 PL 强度;其可能的原因是,当与多孔 SiO₂ 进行复合之后,由于多孔 SiO₂ 的多孔蜂窝状结构可以充当光子捕捉陷阱,使得入射光在材料内部的孔隙中多次散射以及反射,极大地增强了光的吸收。同时,连续的 Si-O 骨架可以作为电子受体,进一步阻碍了其内的电子和空穴的直接重组^[35-36]。

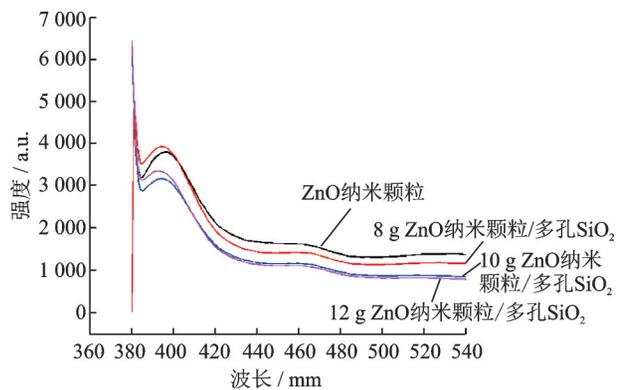


图 7 ZnO 纳米颗粒及不同含量的多孔 SiO₂ 负载纳米 ZnO 复合材料的光致发光光谱图谱

Fig.7 PL profiles of ZnO nanoparticles and porous SiO₂ supported nano ZnO composites with different contents

图 8 为多孔 SiO₂ 负载纳米 ZnO 复合材料的荧光发射衰减图谱,通过荧光发射衰减来表征复合材料的光生电子与空穴的复合效率。表征的激发光波长为 325 nm,监测波长为 380~400 nm。多孔 SiO₂ 负载纳米 ZnO 复合材料的荧光衰减曲线采用双指数函数进行拟合效果最佳,荧光衰减拟合度为 0.991 12,其拟合最终结果与实际最为贴合。复合材料的荧光寿命计算表达式为

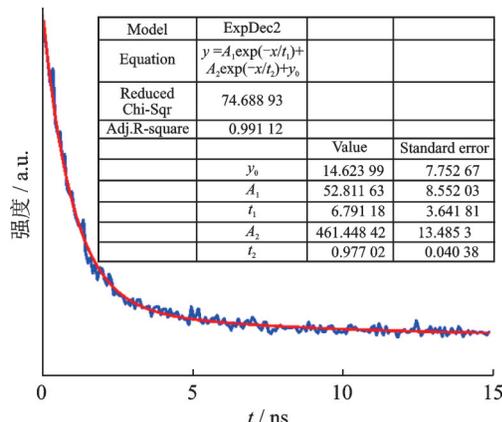


图 8 多孔 SiO₂ 负载纳米 ZnO 复合材料的荧光发射衰减图谱
Fig.8 Fluorescence emission attenuation pattern of porous SiO₂ supported nano ZnO composites

$$\tau = \frac{A_1 \times t_1 \times t_1 + A_2 \times t_2 \times t_2}{A_1 \times t_1 + A_2 \times t_2} \quad (2)$$

式中 τ 为复合材料的荧光寿命,单位为纳秒 (ns); t_1 、 t_2 分别为双指数函数拟合中的长寿命、短寿命; A_1 、 A_2 为前两者的权重系数。

经过计算得出,多孔 SiO_2 负载纳米 ZnO 复合材料的荧光寿命为 3.565 8 ns。由已报道的研究^[37] 可以得知, ZnO 纳米颗粒的荧光寿命一般为 1.98 ns 左右。所以,多孔 SiO_2 负载纳米 ZnO 复合材料相比于原来的 ZnO 纳米颗粒的荧光寿命提升了 80.15%,提升效果极为明显,为光学性能的增强提供了强有力的证明。

2.5 亲水性测试

为了评价复合材料在水中的分散性,对复合材料做了亲水性测试,图9为复合材料对不同介质的接触角测试的结果。从图中可以看出,不论是二甲碘烷、二乙醇,还是甘油,包括水,复合材料的接触角均小于 90° ,复合材料总体表现为亲水性。众所周知, ZnO 纳米颗粒无法充分分散在水中。当 ZnO 纳米颗粒与多孔 SiO_2 结合时,由于 SiO_2 的亲水性, ZnO 可以很好地分散在水中,这有助于 ZnO 抗菌性能的发挥。

2.6 抗菌性能结果

本文中用于抗菌实验的细菌为大肠杆菌以及金黄色葡萄球菌。从图10可以看出,多孔 SiO_2 的平板法抗菌结果中,无论是大肠杆菌还是金黄色葡萄球菌,随着抗菌时间的不断加长,平板中的菌落数几乎没有减少,与前者保持着相同水平的菌落数

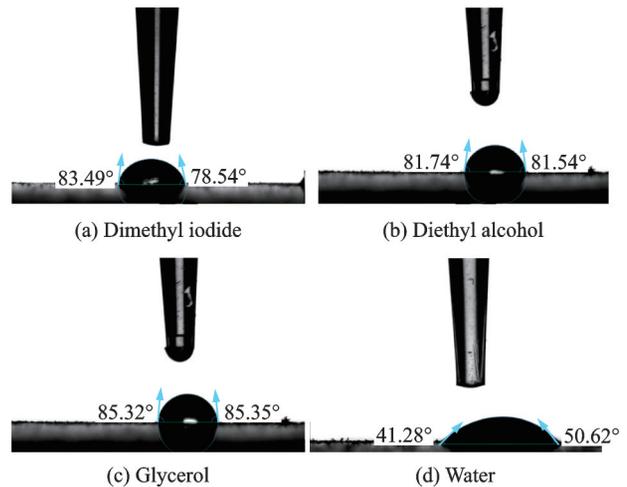


图9 多孔 SiO_2 负载纳米 ZnO 复合材料的不同介质的接触角测试

Fig.9 Contact angles of porous SiO_2 supported nano ZnO composites with different media

量,其抑菌率 $< 1\%$,多孔 SiO_2 几乎没有抗菌性能。图11为 ZnO 的平板法抗菌结果,从图中可以看出, ZnO 具有一定程度的抗菌性能,随着与细菌接触时间的不断增长,平板中大肠杆菌以及金黄色葡萄球菌的菌落数均有一定程度的降低,但是总体上数量还是很多,其抑菌率 $< 5\%$ 。这是因为 ZnO 本身虽然具有抗菌的性能,但是由于 ZnO 纳米颗粒的高表面活化能导致 ZnO 纳米颗粒极易容易团聚,其抗菌性能无法充分释放。

图12~14为不同含量的多孔 SiO_2 负载纳米 ZnO 复合材料的抗菌性能结果。将 ZnO 与多孔 SiO_2 进行复合之后,复合材料的 1 h 抗菌率并没有明显提

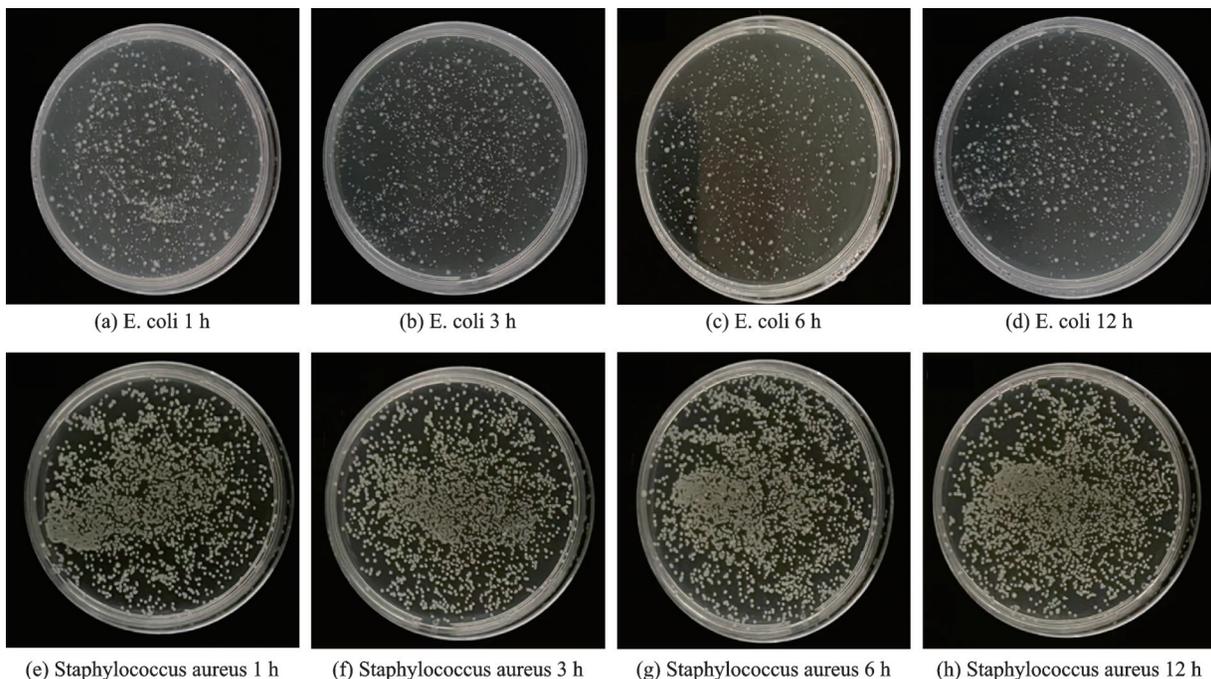


图10 多孔 SiO_2 的抗菌测试:平板计数法

Fig.10 Antibacterial test of porous SiO_2 : Plate counting method

升,当抗菌时间延长到 6 h 之后,抗菌率明显得到了显著提高,12 h 之后,复合材料对大肠杆菌以及金黄色葡萄球菌的抗菌率几乎都达到了 100%,此时的平板中已经没有了菌落的存在,即多孔 SiO₂无抗菌能力,单组分 ZnO 的抗菌能力较弱,而两者进行复合之后的材料具有良好的抑菌、灭菌作用以及广谱的抗菌性。对于大肠杆菌而言,ZnO 含量的变化对 1 h 抗菌率以及 3 h 抗菌率并没有太大的影响。当抗菌时长为 6 h 的时候,图 13 与图 14 相比于图 12 中的菌落数有了明显减少,抗菌率有一定程度的提

高,12 h 抗菌率都几乎为 100%。对于金黄色葡萄球菌,ZnO 含量的变化对 1 h 抗菌率以及 3 h 抗菌率也没有太大的影响,但是当抗菌时长为 6 h 的时候,菌落数反而有一定程度的增加,这一部分可能是由于复合材料对于不同的菌种有着不同的杀灭效果,对金黄色葡萄球菌,ZnO 的灭杀能力不足,当然最主要的是因为,当 ZnO 含量过多的时候,ZnO 纳米颗粒会发生团聚,从而在在复合材料中形成大颗粒,进而在一定程度上反而降低了抗菌性能。

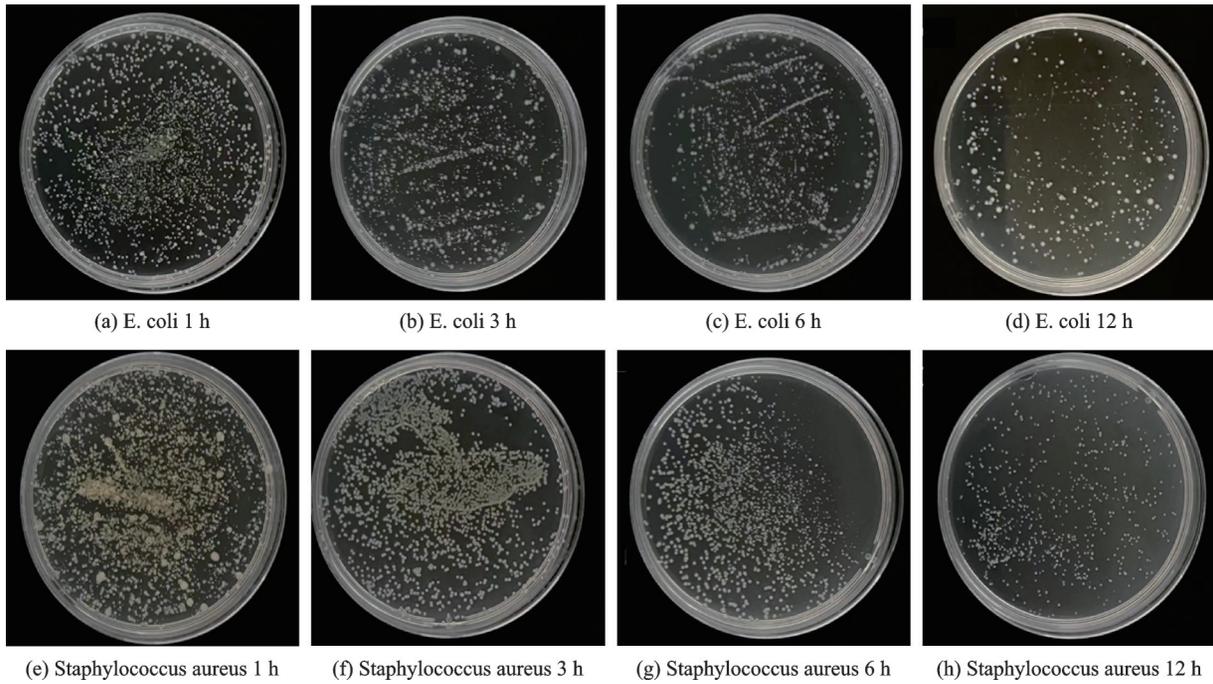


图 11 ZnO 的抗菌测试:平板计数法

Fig.11 Antibacterial test of ZnO: Plate counting method

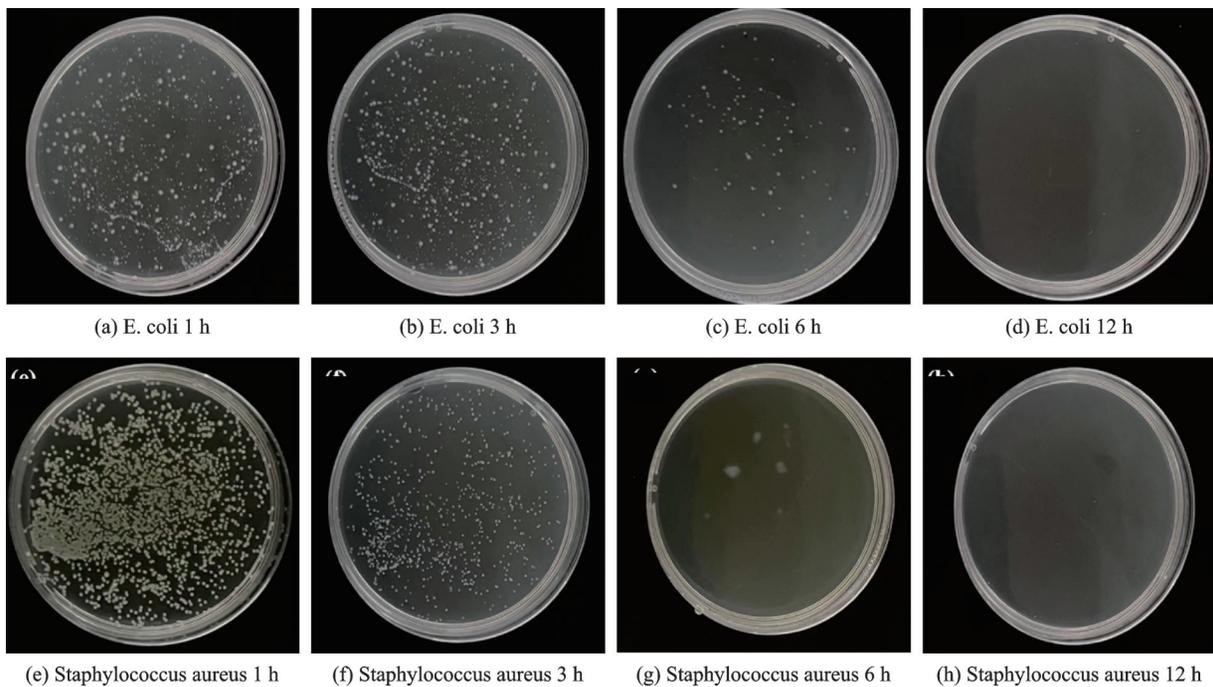
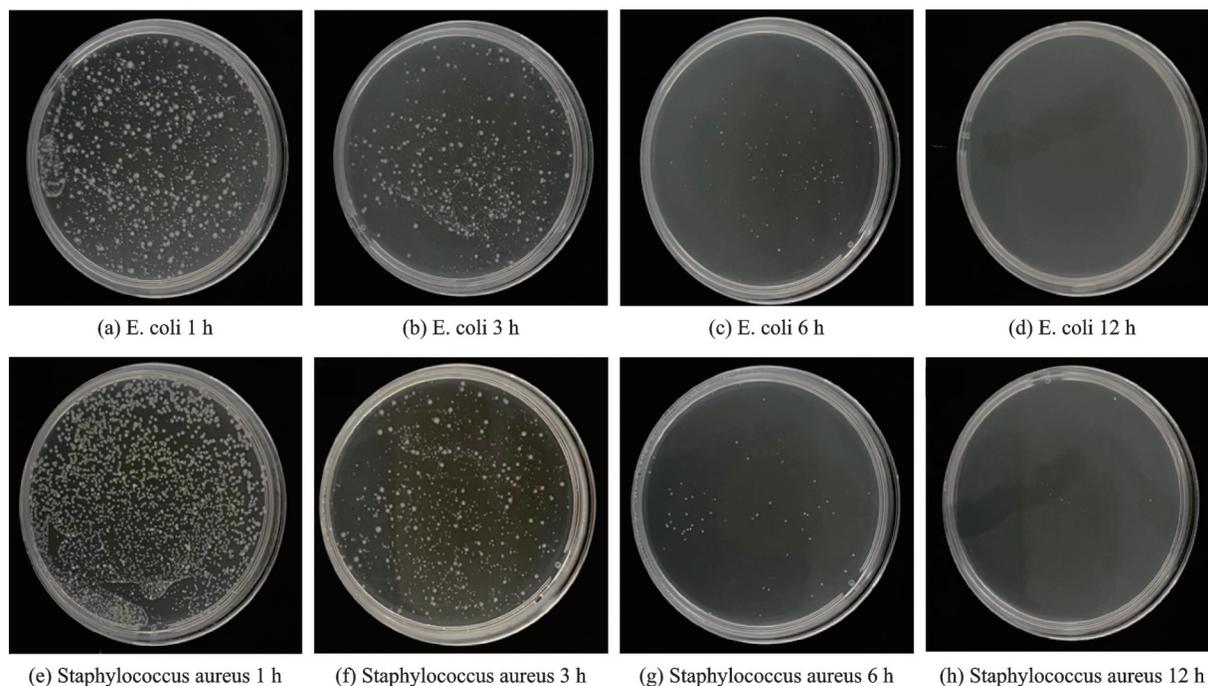
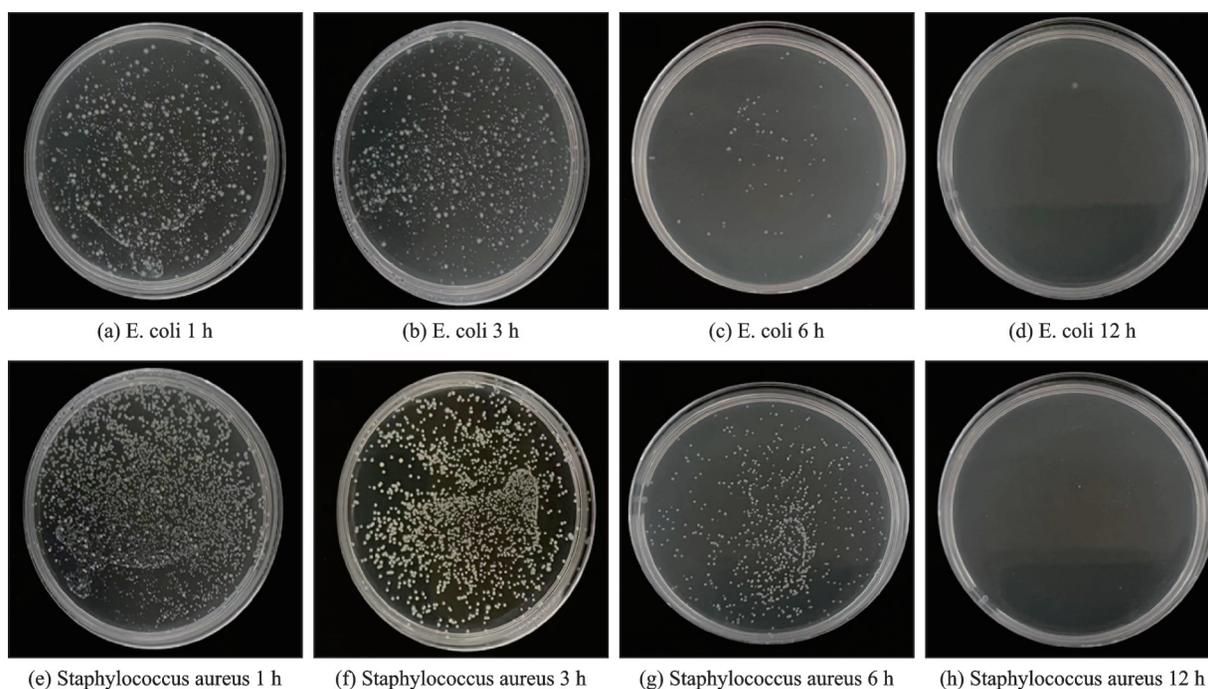


图 12 8 g ZnO/多孔 SiO₂复合材料的抗菌测试:平板计数法

Fig.12 Antibacterial test of 8 g ZnO/ porous SiO₂ composites: Plate counting method

图13 10 g ZnO/多孔 SiO₂复合材料的抗菌测试:平板计数法Fig.13 Antibacterial test of 10 g ZnO/ porous SiO₂ composites: Plate counting method图14 12 g ZnO/多孔 SiO₂复合材料的抗菌测试:平板计数法Fig.14 Antibacterial test of 12 g ZnO/ porous SiO₂ composites: Plate counting method

3 抗菌机制

由于复合材料中的多孔 SiO₂ 几乎不具有抗菌性能,因此复合材料的抗菌性能都来自 ZnO 纳米颗粒。复合材料的抗菌机理主要有两个方面:一是 DNA 损伤杀菌机理。当 ZnO 与细菌接触时,Zn²⁺ 会缓慢释放出来。由于 Zn²⁺ 是带正电荷的,细菌的细胞膜由于富含酸性磷脂,往往是带负电荷的,这导致 Zn²⁺ 很容易吸附在细胞膜上。此外,Zn²⁺ 本

身具有一定的氧化还原能力,可以与羧基、羟基等有机官能团发生反应,导致细菌细胞膜上的电子传递系统被破坏,从而达到抗菌作用。二是活性氧自由基的生成。ZnO 在光的作用下会产生电子跃迁和电子空穴对。这些电子空穴对的存在会激活系统中的 O 元素或水分子,形成活性氧自由基。这些活性氧的强化学活性也会对细菌产生强的杀灭作用^[38-42]。多孔 SiO₂ 的意义主要在于为 ZnO 提供

一个分散平台。多孔SiO₂本身呈蜂窝状,且ZnO纳米颗粒被负载在多孔SiO₂骨架上,这极大地增加了ZnO纳米颗粒的分散性、活性位点以及与光的接触面积,加快了整个体系中活性氧的生成,从而增强了抗菌性能。

4 结 论

通过在溶胶-凝胶的前驱体中加入一定量的纳米ZnO,使纳米ZnO充分分散在多孔SiO₂中,制备多孔SiO₂负载纳米ZnO复合材料。样品的微观结构表征表明,添加的纳米ZnO尺寸为20~30 nm,广泛分布在多孔SiO₂的骨架上。与单组分纳米ZnO相比,复合材料的比表面积有了明显提高,光催化性能和抗菌性能均得到了很大的提高,抑菌率可达到99%以上。综上所述,多孔SiO₂可以大大增加ZnO纳米颗粒的分散性,增强ZnO的抗菌性能。此外,多孔SiO₂由于制备成本低,可广泛应用于涂料和医疗领域。

参考文献:

- [1] 姜国飞,李旭飞,刘芳,等.纳米ZnO-氧化石墨烯及ZnO-氧化石墨烯/水性聚氨酯复合涂层的抗菌性能[J].复合材料学报,2018,35(7):1930-1938.
JIANG Guofei, LI Xufei, LIU Fang, et al. Antibacterial properties of nano ZnO-graphene oxide and ZnO-graphene oxide/waterborne polyurethane copolymer coating[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(7): 1930-1938.
- [2] 刘文毅,周天扬,施冬健,等.壳聚糖-氧化锌杂化抗菌材料的制备与性能研究[J].化工新型材料,2021,49(4):275-279.
LIU Wenyi, ZHOU Tianyang, SHI Dongjian, et al. Preparation and characterization of CS-ZnO based hybrid antibacterial material[J]. New Chemical Materials, 2021, 49(4): 275-279.
- [3] XU D, WANG T, LU Z, et al. Ti-6Al-4V-5Cu synthesized for antibacterial effect in vitro and in vivo via contact sterilization[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 90(10): 133-142.
- [4] FADWA A O, ALBARAG A M, ALKOBLAN D K, et al. Determination of synergistic effects of antibiotics and ZnO NPs against isolated E. coli and A. baumannii bacterial strains from clinical samples[J]. Saudi Journal of Biological Sciences, 2021, 28(9): 5332-5337.
- [5] 杨嵘晟,朱俊芳,冯树波.纤维素/超细氧化锌复合气凝胶的制备及抗菌性能研究[J].生物质化学工程,2019,53(5):39-43.
YANG Rongsheng, ZHU Junfang, FENG Shubo. Preparation and antibacterial properties of cellulose/superfine ZnO composite aerogels[J]. Biomass Chemical Engineering, 2019, 53(5): 39-43.
- [6] NC A, PJ A, SB C, et al. Ag-doped cobweb-like structure of TiO₂ nanotubes for antibacterial activity against methicillin-resistant staphylococcus aureus (MRSA)[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(5): 105842.
- [7] LI P P, WU H X, DONG A. Ag/AgX nanostructures serving as antibacterial agents: Achievements and challenges[J]. Rare Metals, 2022, 41(2): 519-539.
- [8] 马建中,惠爱平,刘俊莉.纳米ZnO抗菌材料的研究进展[J].功能材料,2014,45(24):24001-24007.
MA Jianzhong, HUI Aiping, LIU Junli. Research progress on antibacterial materials of nano-ZnO[J]. Journal of Functional Materials, 2014, 45(24): 24001-24007.
- [9] LENG Bing, ZHANG Xinglai, CHEN Shanshan, et al. Highly efficient visible-light photocatalytic degradation and antibacterial activity by GaN:ZnO solid solution nanoparticles[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 94: 67-76.
- [10] SHU Z, ZHANG Y, YANG Q, et al. Halloysite nanotubes supported Ag and ZnO nanoparticles with synergistically enhanced antibacterial activity[J]. Nanoscale Research Letters, 2017. DOI: 10.1186/s11671-017-1859-5.
- [11] LI B, MA J, WANG D, et al. Self-adjusting antibacterial properties of Ag incorporated nanotubes on micro-nano structured Ti surface[J]. Biomaterials Science, 2019, 7(10): 4075-4087.
- [12] CHEN M, LI Z, CHEN L. Highly antibacterial rGO/Cu₂O nanocomposite from a biomass precursor: Synthesis, performance, and mechanism[J]. Nano Materials Science, 2020, 2(2): 172-179.
- [13] ZHANG Y, FU S, YANG L. A nano-structured TiO₂/CuO/Cu₂O coating on Ti-Cu alloy with dual function of antibacterial ability and osteogenic activity[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 97(20): 201-212.
- [14] RAJESWARI R, PRABU H G. Synthesis characterization, antimicrobial, antioxidant, and cytotoxic activities of ZnO nanorods on reduced graphene oxide[J]. Journal of Inorganic & Organometallic Polymers & Materials, 2017, 28: 679-693.
- [15] EMAMI-KARVANI Z. Antibacterial activity of ZnO nanoparticle on gram-positive and gram-negative bacteria[J]. African Journal of Microbiology Research, 2012, 5(18): 1368-1373.
- [16] SWATI C, LEO S, KIRAN K, et al. Reduced graphene oxide/ZnO nanorods nanocomposite: Structural, electrical and electrochemical properties[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2019, 29: 2282-2290.
- [17] LI M, CHEN Z, SUN Y, et al. Preparation and antibacterial activity of graphene oxide/cuprous oxide/zinc

- oxide nanocomposite[J]. *Materials Research Express*, 2021, 8(12): 125003.
- [18] NAZARI A. Preparation of electroconductive, antibacterial, photoactive cotton fabric through green synthesis of ZnO/reduced graphene oxide nanocomposite[J]. *Fibers and Polymers*, 2019, 20(12): 2618-2624.
- [19] YAO Shenglian, FENG Xujia, LU Jiaju, et al. Antibacterial activity and inflammation inhibition of ZnO nanoparticles embedded TiO₂ nanotubes[J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(24): 244003.
- [20] GAO Xuewei, MA Xiaotong, HAN Xinyu, et al. Synthesis of carbon dot-ZnO-based nanomaterials for antibacterial application[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 45(9): 4496-4505.
- [21] SU Lei, WANG Hongjie, NIU Min, et al. Anisotropic and hierarchical SiC@SiO₂ nanowire aerogel with exceptional stiffness and stability for thermal superinsulation[J]. *Science Advances*, 2020. DOI: 10.1126/sciadv.aay6689.
- [22] LIU Z H, DING Y D, WANG F, et al. Thermal insulation material based on SiO₂ aerogel[J]. *Construction & Building Materials*, 2016, 122(30): 548-555.
- [23] 谢兰英, 汤龙, 罗玮, 等. 聚乙烯亚胺改性对B型硅胶巴豆醛吸附性能的影响[J]. *湖南师范大学自然科学学报*, 2022(3): 74-80.
- XIE Lanying, TANG Long, LUO Wei, et al. Effect of polyethyleneimine modification on the adsorption performance of silica gel type B to crotonic aldehyde[J]. *Journal of Natural Science of Hunan Normal University*, 2022(3): 74-80.
- [24] WANG Y W, CAO A, JIANG Y, et al. Superior antibacterial activity of ZnO/graphene oxide composites originated from high zinc concentration localized around bacteria[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(4): 2791-2798.
- [25] MENDES C, DILARRI G, FORSAN C, et al. Antibacterial action and target mechanisms of zinc oxide nanoparticles against bacterial pathogens[J]. *Scientific Reports*, 2022, 12: 1-10.
- [26] AHMAD I, AKHTAR S, MANZOOR F. Synthesis of yttrium and cerium doped ZnO nanoparticles as highly inexpensive and stable photocatalysts for hydrogen evolution[J]. *Journal of Rare Earths*, 2021, 39(4): 440-445.
- [27] LUO J, WU J, WANG W. Preparation and properties of PP/SiO₂ and PET/SiO₂ composite aerogel[J]. *Technical Textiles*, 2021, 30(2): 41-58.
- [28] GUO J, WANG Y, GUO B. Preparation and decarbonization of SiO₂-Al₂O₃ composite aerogel modified by potassium carbonate[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(12): 3975-3985.
- [29] LIU X, SU L, MIAO L, et al. Preparation and properties of high temperature resistant Al₂O₃-SiO₂ nanoaerogel[J]. *Journal of Ceramics*, 2021, 42: 620-625.
- [30] LIU Z, DING Y, WANG F. Thermal insulation material based on SiO₂ aerogel[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 122(30): 548-555.
- [31] YAN Q, FENG Z, LUO J. Preparation and characterization of building insulation material based on SiO₂ aerogel and its composite with expanded perlite[J]. *Energy and Buildings*, 2022, 255: 111661.
- [32] LUO W, SHU X, XU B. Influence of hydrolysis time on properties of SiO₂ aerogels prepared by ambient pressure drying[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2021, 46: 477-484.
- [33] DAVIS M, HIKAL W, CENK G. Aerogel nanocomposites of ZnO-SnO₂ as efficient photocatalysts for the degradation of rhodamine[J]. *B Catalysis Science & Technology*, 2012, 2(5): 922-924.
- [34] CHEN B, WANG X, ZHANG S. Monolithic ZnO aerogel synthesized through dispersed inorganic sol-gel method using citric acid as template[J]. *Journal of Porous Materials*, 2014, 21: 1035-1039.
- [35] XU M, WANG X, WANG B, et al. Carbonized lotus leaf/ZnO/Au for enhanced synergistic mechanical and photocatalytic bactericidal activity under visible light irradiation[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2022, 215: 112468.
- [36] AKBAR N, ASLAM Z, SIDDIQUI R, et al. Zinc oxide nanoparticles conjugated with clinically-approved medicines as potential antibacterial molecules[J]. *AMB Express*, 2021. DOI: 10.1186/s13568-021-01261-1.
- [37] 任璐. 纳米结构TiO₂、ZnO的制备及其光催化性能的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2016.
- [38] ARA J, PARK S, SHIM K, et al. Antibacterial mechanism of ZnO nanoparticles under dark conditions[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 45: 430-439.
- [39] GUDKOV S, BURMUSTROV D, SEROV D, et al. A mini review of antibacterial properties of ZnO[J]. *Nanoparticles Frontiers in Physics*, 2021. DOI:10.3389/fphy.2021.641481.
- [40] ABEBE B, ZEREFFA E, TADESSE A. A review on enhancing the antibacterial activity of ZnO: Mechanisms and microscopic investigation[J]. *Nano Review*, 2020. DOI: 10.1186/s11671-020-03418-6.
- [41] AMNA S, SHAHROM M, AZMAN S. Review on zinc oxide nanoparticles: Antibacterial activity and toxicity mechanism[J]. *Nano-Micro Letters*, 2015, 7: 219-242.
- [42] KUMAR R, UMAR A, KUMAR G. Antimicrobial properties of ZnO nanomaterials: A review[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(5): 3940-3961.