



移动扫码阅读

戴婷,杨廷海,程庆霖,等.银系金属骨架化学物的制备及其性能研究[J].能源环境保护,2020,34(5):6-11.
DAI Ting, YANG Tinghai, CHENG Qinglin, et al. Study on preparation and properties of silver-based metal skeletal compounds[J]. Energy Environmental Protection, 2020, 34(5):6-11.

银系金属骨架化学物的制备及其性能研究

戴 婷,杨廷海,程庆霖,张曼莹*

(江苏理工学院 化学与环境工程学院,江苏 常州 213001)

摘要:采用溶(水)剂热法制备银系金属骨架化合物材料,利用X-射线衍射分析化学组成,以罗丹明B和亚甲基蓝为模型污染物测定不同银含量样品的光催化降解性能,通过生长曲线、最小抑菌浓度和抑菌环测试抗菌性能。结果表明:制备的化合物材料纯度较高,无杂质;0.2 g银系金属骨架化合物在可见光下的光催化活性最强,0.1 g金属骨架化合物对罗丹明B和亚甲基蓝溶液的降解率分别达到40%和82%;高浓度的化合物材料对大肠杆菌的抑制作用最强;在化合物浓度为62.50 mg/L的条件下,充足的反应时间可以完全抑制大肠杆菌生长。

关键词:银系金属骨架化合物;光催化;抗菌

中图分类号:X522

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2020)05-0006-06

Study on preparation and properties of silver-based metal skeletal compounds

DAI Ting, YANG Tinghai, CHENG Qinglin, ZHANG Manying*

(Department of Chemical and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China)

Abstract: Silver-based metal skeletal compounds were prepared by solvothermal method. Their chemical composition was analyzed by X-ray diffraction (XRD). The photocatalytic degradation performance of samples with different silver content was determined taking Rhodamine B and methylene blue as model pollutants. The antibacterial activity was tested by growth curve, minimum inhibitory concentration and inhibition zone method. The results showed that the prepared material had high purity without any impurity. The photocatalytic activity of 0.2 g silver-based metal skeletal compounds was the strongest under visible light. The degradation rates of rhodamine B and methylene blue solutions reached 40% and 82%, respectively, by adding 0.1 g silver-based metal skeletal compounds. High-concentration compound materials had strong inhibitory effect on *Escherichia coli*. When the concentration of the compound was 62.50 mg/L, the growth of *Escherichia coli* was completely inhibited in sufficient reaction time.

Key Words: Silver-based metal skeleton compound; Photocatalytic; Antibacterial

0 引言

由于生活水平的提高以及工业的快速发展,越来越多的废水排放到水环境中,其中染料废水含有大量的难降解有机污染物,这些污染物排放到环境中,会被植物吸收,直接影响人类的健康,

故处理染料废水迫在眉睫^[1]。在现有的处理方法中,光催化法因其能将太阳能转化为可利用的化学能,使水体中的污染物被降解而达到净化水体的目的^[2],进而缓解了环境和能源问题,故该方法备受关注。而金属有机骨架材料(MOFs)具有大比表面积、高孔隙率、结晶度和最低骨架密度等特

收稿日期:2020-05-21

基金项目:江苏省高等学校大学生创新创业训练计划项目(201911463038Y)

第一作者简介:戴婷(1998-),女,江苏南京人,本科在读,主要从事抗污染膜材料制备及应用。E-mail:1412989754@qq.com

通信作者简介:张曼莹(1987-),女,河南周口人,副教授,主要从事抗污染膜材料制备及应用。E-mail:myzhang@jst.edu.cn

征,这些特征往往决定了金属骨架材料的光催化活性^[3]。与传统多孔材料相比,MOFs 材料具有优异的性能,又可被结构化、添加活性基团,所以越来越受关注。

纳米银粒子是一种新型的抗菌材料,相对于传统银系抗菌剂,纳米银粒子具有更稳定的物理化学等特性,并具有传统无机抗菌材料无法比拟的抗菌效果和安全性,其抗菌范围广、杀菌效果持久以及安全性能更高^[4-5]。纳米银粒子能够进入细胞内部破坏细胞膜的磷脂层分子结构,改变细胞的通透性和阻碍呼吸作用,使大量的糖和蛋白质等物质流出细胞外^[6-7]。纳米银粒子能够产生活性氧簇,破坏细菌 DNA 的结构导致细胞出现不可修复的损伤,从而起到抑制或杀灭细菌的作用^[8-9]。纳米银粒子的颗粒大小展现出的抗菌性能也不同,有研究指出,银粒子颗粒越小抗菌性能越强^[10]。

综上所述,本文通过水热法制备银系金属骨架化合物(H_2ta-Ag)^[11-12],期待纳米银的掺杂赋予金属骨架化合物在可见光下光催化性能的同时可以提高复合材料的抗菌性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验试剂:硝酸银、1,4-苯二甲酸(H_2ta)、NaOH、MeOH、罗丹明 B、亚甲基蓝(MB)蛋白胨、NaCl、酵母提取物、 $NaHPO_4$ 、 NaH_2PO_4 、 K_2HPO_4 、 $(NH_4)_2SO_4$ 、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 、柠檬酸钠、大肠杆菌(*Escherichia coli*)等。

实验仪器:电子天平、氙灯、磁力搅拌器、小新高速离心机、紫外分光光度计、电热恒温培养箱、恒温培养摇床、立式压力蒸汽灭菌器、无菌操作工作台、全波长扫描酶标仪、移液枪等。

1.2 金属有机骨架材料的制备

采用溶剂(水)热法^[12]制备银系金属骨架化合物材料。银系金属骨架化合物 H_2ta-Ag 材料制备过程:称取 0.02 g H_2ta (0.125 mmol) 和 0.008 g NaOH (0.2 mmol) 混合放入烧杯中,用 10 mL 热水溶解,待溶液完全冷却后转移到玻璃管底部。加入 5 mL 混合的 MeOH/水(3:2)缓冲液,将 0.041 g $AgNO_3$ (0.25 mmol) 溶于 5 mL MeOH 溶液中,并缓慢地将混合液均匀铺在底部溶液上面。将玻璃管密封放置黑暗中。大约一个星期后,蒸馏水洗涤过滤水收集无色板状晶体,干燥后避光保存。

1.3 材料形貌表征及性能

将化合物材料磨成细粉放入玻璃片的凹槽中,用玻璃片压制均匀,用 XD-3D 型号的 X 射线衍射仪对材料进行晶体结构分析。采用 PE-2100DV 型 ICP-AES 测试 Ag-MOF 中银含量。

1.4 光催化性能测试

选取罗丹明 B (RhB) 和亚甲基蓝 (MB) 为模型污染物来研究不同银含量的 Ag-MOF 材料光催化性能。

1.4.1 光催化活性

准确称取 0.01 g 罗丹明 B 于 1 L 的容量瓶中,加蒸馏水标定至刻度线配制成 10 mg/L 的罗丹明 B 溶液并避光保存,利用紫外分光光度计作出标线。分别称取 0.05、0.1、0.2 g 银系金属骨架化合物放入装有 100 mL 罗丹明 B 溶液的光催化反应器中,将反应器用铝箔纸包好,置于搅拌器上搅拌 30 min。当催化剂与染料之间达到吸附-脱附平衡后去掉铝箔纸,在氙灯(可见光光源)下进行光照搅拌,同时连接冷水循环降温。此时浓度作为初始浓度 C_0 。每隔 3 min 取样于 1.5 mL 离心管中进行离心分离,取上层清液于比色皿中,通过紫外可见光光度计对其在 554 nm 波长下测定吸光度,并通过测得的罗丹明 B 溶液的标准曲线方程计算出不同光照时间下的浓度及其催化降解率。

根据朗伯-比尔定律计算染料浓度,降解率计算如下式:

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中:

η 为染料的降解率;

C_0 为吸附-脱附后平衡的初始浓度,mg/L;

C_t 为光照后不同时间段的浓度,mg/L;

A_0 为光照前染料的初始吸光度;

A_t 为不同时间段的吸光度。

此外,染料降解过程通过准一级动力学方程进行拟合:

$$\ln(C_0/C_t) = kt \quad (2)$$

其中:

C_0 为吸附-脱附平衡后的浓度,mg/L;

C_t 为光照 t 时刻后,目标污染物溶液的浓度,mg/L;

k 为反应动力学常数, $\min^{-1}$;

t 为光照时间,min。

亚甲基蓝实验如上述方法,每隔 3 min 取样,离心分离,通过紫外分光光度计测试波长 664 nm 处的吸光度值,再通过亚甲基蓝溶液的标准曲线图,计算出对应时间的浓度与光催化降解率。

1.4.2 自由基捕获

通过自由基捕获实验进一步探究银系金属骨架化合物降解有机染料的机理,证明羟基自由基、超氧自由基和空穴在降解染料过程中起到的作用。本次实验分别采用碘化钠、异丙醇、和苯醌作为超氧自由基、羟基自由基、和空穴的抑制剂。称取 0.1 g 银系金属骨架化合物材料、0.075 g NaI(0.030 g IPA、0.054 g BQ)和 100 mL 的罗丹明 B(RhB)染料于光催化反应器中,将锡箔纸包好在黑暗中搅拌 30 min,然后去掉锡箔纸,放在氙灯下照射(可见光照射),每隔 3 min 取样,离心机离心操作并取上层清液至比色皿中,放入紫外分光光度计中测定吸光度。

1.5 抗菌性能测试

采用革兰氏阴性菌大肠杆菌(EC)对所制备的抗菌材料进行测试,通过生长曲线和抑菌环测试材料抗菌性能。

1.5.1 抑菌环

将过夜培养细菌稀释至浓度为 1×10^7 CFU/mL,取 100 μ L 均匀涂抹在固体平板上。在固体琼脂平板上打出两个直径 6 mm 的小洞,用移液枪移取 5、10、20、50、100、150、200 mg/L 不同浓度的银系金属骨架材料溶液依次放入孔洞中,将固体平板放入 37 $^{\circ}$ C 恒温箱中培养 24 小时,观察抑菌效果并拍照记录。

1.5.2 生长曲线、最小抑菌浓度测试

利用 96 孔板测试大肠杆菌(EC)与银系金属骨架化合物材料中释放银作用后的生长情况。首先用移液枪反复抽吸银系金属骨架材料(100 μ L)与 LB 培养液(100 μ L)的混合液,保证其混合均匀,将 100 μ L 混合液移入到下一个装有 100 μ L LB 培养液的孔中,以此类推,最后将稀释后的菌液加入到孔板中,最终体积为 200 μ L,孔板里接种的菌液浓度为 2×10^7 CFU/mL,最终浓度为 0.98、1.96、3.91、7.81、15.63、31.25、62.50 mg/L,在孔板的另一组中不加材料的样品作为对照试样,不加菌液的样品作为空白试样,反复抽吸均匀后,所有孔板放入 37 $^{\circ}$ C 的恒温箱中培养 24 小时。24 小时后每隔 1 小时拿出来,用酶标仪在波长 600 nm 下测量其吸光度,就可得到在材料中细菌的生长情

况曲线图。

MIC:24 小时后,用肉眼观察孔板中溶液浑浊的程度,24 小时后能够抑制细菌不再生长、OD₆₀₀ 未见增加的最小银浓度为最小抑制银浓度(Minimal Inhibitory Concentration, MIC)。

2 结果分析

2.1 Ag-MOF 材料的 X-射线衍射(XRD)分析

为了确定样品的纯度,测定了化合物粉末 XRD(见图 1),图中 a 是对苯二甲酸-Ag 化合物的标准 XRD 谱图,b 是此次实验采用溶剂热法制得的对苯二甲酸-Ag 化合物的谱图,经对比发现,谱图中的高低峰基本吻合,重合率很高,说明得到的化合物纯度很高,不掺杂其他杂质相。

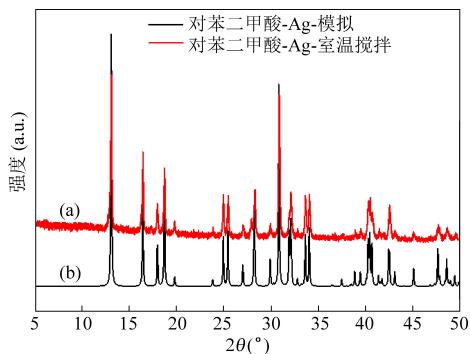


图 1 XRD 衍射谱图

2.2 Ag-MOF 材料光催化性能

2.2.1 光催化降解性能分析

图 2 为罗丹明 B(RhB)和亚甲基蓝(MB)溶液加入 0.1 g 银系金属骨架化合物后吸光度变化曲线。由图可知,罗丹明 B 溶液和亚甲基蓝溶液分别在 554 nm 和 666 nm 处吸光度达到最大值。随着时间的推移,溶液的吸光度不断下降,在 21 min 时,水溶液变为无色,罗丹明 B 和亚甲基蓝被完全降解。

观察图 3 可知,未加化合物时,在可见光照下和避光环境下降解能力可忽略不计。随着化合物的加入,负载金属银含量的增加,罗丹明 B 和亚甲基蓝降解速率越来越强,材料光催化降解染料的活性明显提高,两种染料的降解呈现相似的规律。随着银含量的增加降解活性越好,其活性大小顺序为:0.2 g Ag-MOF>0.1 g Ag-MOF>0.05 g Ag-MOF,因此,负载银能够有效减少电子空穴对复合,致使有氧化能力的空穴变多,能快速氧化染料使其降解。

图 4 为不同浓度的银系金属骨架化合物降解

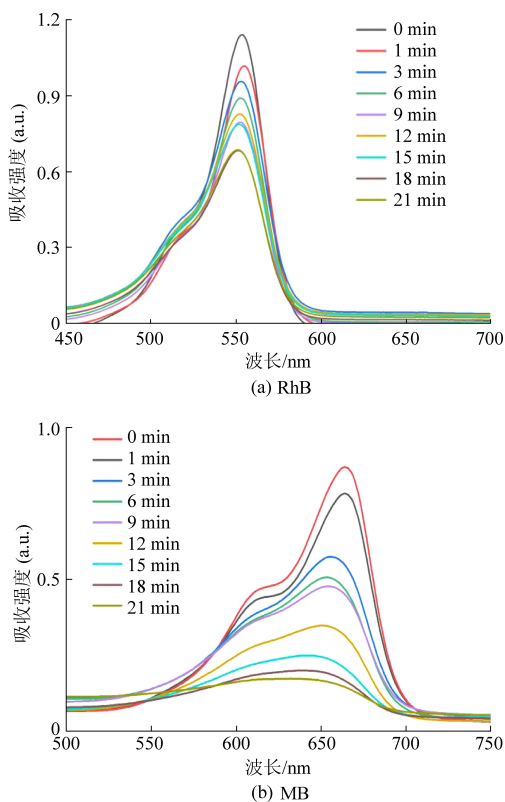


图2 紫外吸收光谱图 (a) RhB (b) MB

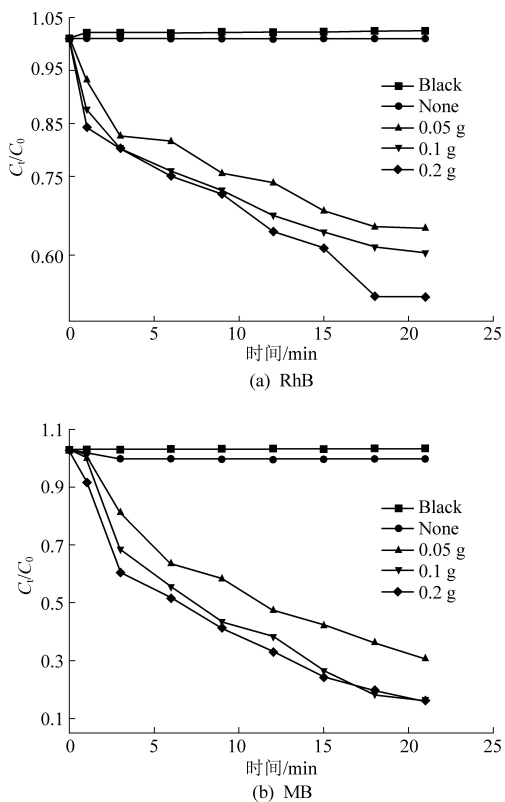


图3 不同银含量化合物光催化降解染料图 (a) RhB (b) MB 染料的动力学拟合曲线。图上标出了不同浓度样品在可见光下的降解常数 K 和直线拟合相关系数,发现 $\ln(C_0/C_t)$ 与降解时间都有较好的线性关系,说明催化降解罗丹明 B 和亚甲基蓝反应均为

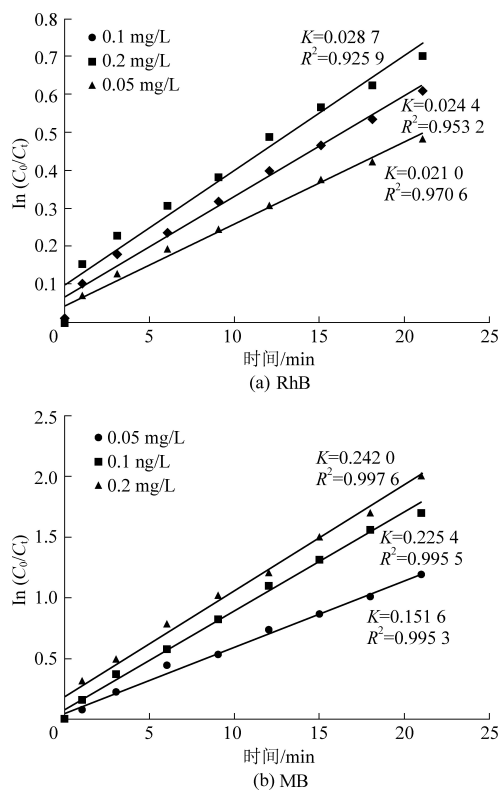


图4 不同浓度的化合物降解染料动力学曲线 (a) RhB (b) (MB)

一级反应。随着负载银浓度的提高,相对应的 K 值也在增大,说明化合物光催化性随着银含量的增加而提高。

2.2.2 自由基捕获结果分析

由图5中捕获实验可知,加入自由基捕获剂异丙醇(IPA)的后,化合物可见光降解罗丹明 B 的催化活性只有小幅度的减弱,从 95% 减小到 84%,降幅 11%;加入空穴捕获剂碘化钠(NAI)和超氧化物自由基捕获剂苯醌(BQ)的后,化合物材料可见光降解 RhB 的催化活性大幅度降低,降幅分别为 26%、37%。捕获测试结果表明,光生空穴和超氧化物是紫外光照射下银系金属骨架化合物光催化体系中的主要反应物种。

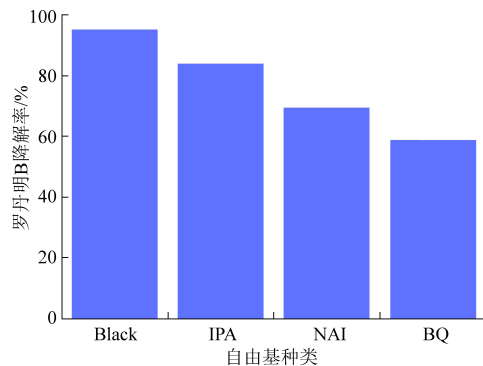


图5 自由基捕获图

2.3 抗菌性能分析

选取大肠杆菌 (EC) 作为菌种对 Ag-MOF 材料进行抗菌实验。

2.3.1 抑菌环结果

根据抑菌环可以证明,加入银系金属骨架材料抑制了大肠杆菌的繁衍。随着添加银系金属骨架材料浓度的增加,抑菌环明显增大,即银系金属骨架抗菌材料溶液释缓出来的银离子具有良好的抗菌性。

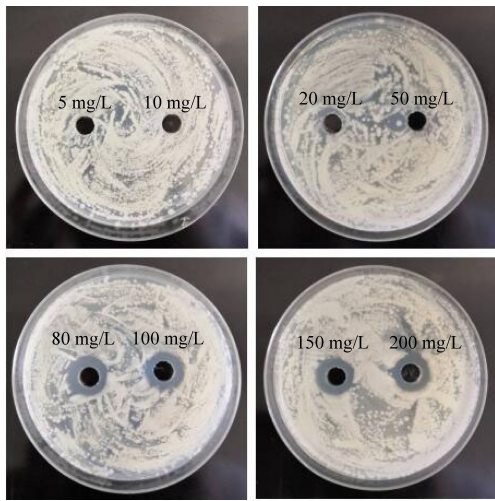


图 6 银系金属骨架材料形成的抑菌环

2.3.2 生长曲线、MIC

由生长曲线图看出,当培养液中没有添加材料时,菌种呈现快速增长的趋势;当培养液中加入不同浓度的化合物材料,细菌生长相比于空白对照出现不同程度的延缓。62.50 mg/L 的化合物材料在 12 h 内完全抑制了大肠杆菌的生长。其抗菌性效果取决于材料中释放的银离子含量,在银含量比较低的情况下,释放到溶液中的银离子

表 1 大肠杆菌 MIC 值

菌种	MIC($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
大肠杆菌 (<i>Escherichia coli</i>)	62.50

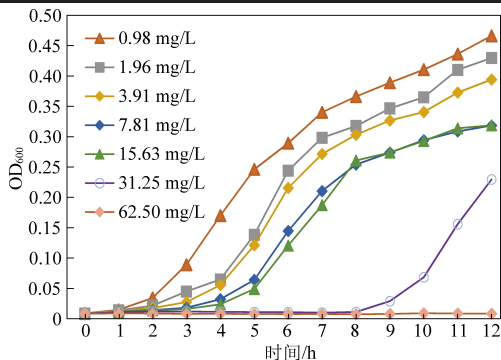


图 7 大肠杆菌 (EC) 生长情况

就较少,抗菌性受到表面反应控制,抗菌性减弱;载银量增加,释放到溶液中的银离子浓度增大,抗菌效果增强。

3 结论

以溶(水)剂热法制备银系金属骨架化合物材料,借助 XRD 观察其化学组成,通过光催化降解罗丹明 B、亚甲基蓝了解其降解性能,利用生长曲线和抑菌环进行抗菌实验。结论如下:

(1)制备的银系金属骨架化合物材料与标准的对苯二甲酸-Ag 化合物的 XRD 谱图基本一致,说明所制得的材料较纯,不掺杂其他杂质。

(2)银系金属骨架化合物对染料有降解功能,可见光下 0.2 g 银系金属骨架化合物的光催化活性最强。0.1 g 时金属骨架化合物降解罗丹明 B 和亚甲基蓝溶液分别达到 40% 和 82%,化合物降解亚甲基蓝的效果更好,且随着银含量的增加,光催化效率也增强。

(3)通过抑菌环发现高浓度的化合物材料对大肠杆菌的抑制作用最佳;化合物在 62.50 mg/L 浓度时经过一定的时间反应可以完全抑制大肠杆菌的生长。

参考文献

- [1] 赵朝成, 吴光锐. MOFs 复合材料催化降解水中有机污染物的应用研究进展 [J]. 化工进展, 2019, 38 (4): 1775-1784.
- [2] 李世奇, 樊增禄, 李庆, 等. 磁性金属-有机骨架材料在印染废水处理中的应用 (一) [J]. 印染, 2019, 22: 53-57.
- [3] 林容斌. 染料敏华的 MOFs 光催化剂的合成、表征及其光催化性能研究 [D]. 金华: 浙江师范大学, 2016: 1-15.
- [4] 夏明峰, 张帅, 田虎. 纳米银粒子抗菌原理的研究进展 [J]. 中国现代普通外科进展, 2014, 17 (10): 784-790.
- [5] 叶伟杰, 陈楷航, 蔡少龄, 等. 纳米银的合成及其抗菌应用研究进展 [J]. 材料工程, 2017, 45 (9): 22-30.
- [6] Kim KJ, SUNGW S, SUH BK, et al. Antifungal activity and mode of action of silver nanoparticles on *Candida albicans* [J]. Biomaterials, 2009, 22 (2): 235-242.
- [7] LIU B, SHEN S Q, LUO J W, et al. One-pot green synthesis and antimicrobial activity of exfoliated Ag-NP loaded quaternized chitosan/clay nanocomposites [J]. RSC Advances, 2013, 3 (25): 9713-9722.
- [8] Helinor J, Johnston, Gary HutchisonFrans, et al. A review of the in vivo and in vitro toxicity of silver and gold particulates: Particle attributes and biological mechanisms responsible for the observed toxicity [J]. Critical Reviews in Toxicology, 2010, 40 (4): 328-346.

[9] Feng QL, Wu J, Chen GQ, et al. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* [J]. Journal of Biomedical Material Research, 2000, 52 (4): 662-668.

[10] Panacek, Kvitek, Prucek, et al. Silver colloid nanoparticles: synthesis, characterization, and their antibacterial activity [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110 (33): 16248-16253.

[11] 孙圆. 银金属有机骨架复合抗菌材料的制备及性能 [D]. 大连: 大连理工大学, 2016: 7-18.

[12] 谷俊杰, 王彬, 牛照栋, 等. 金属有机骨架材料的合成及其催化应用 [J]. 昆明理工大学学报 (自然科学版), 2017, 42 (4): 87-93.