

BP-GO-AgNPs 复合涂层的制备及其抑菌性能研究

张中波¹, 李秀琴¹, 李博轩¹, 冯霞², 张蓓蓓², 刘义²

(1. 中国民用航空飞行学院, 四川 广汉 618307)
(2. 四川省食品发酵工业研究设计院, 四川 成都 611130)

摘要: 采用液相剥离技术对黑磷和氧化石墨烯进行分散, 通过共价键作用制得 BP-GO 复合载体, 经氧化还原反应在 BP-GO 复合载体表面原位还原 AgNPs。探究了硝酸银含量、BP-GO 含量比值对复合粉体性能的影响, 对比分析了相同条件下制备的 BP-GO-AgNPs 与 GO-AgNPs 复合涂层的抑菌性能。利用 SEM、TEM 分析表明, BP 与 GO 成功分散, 且 BP-GO 载体成功复合, 同时 AgNPs 成功负载在载体表面, 较优的 AgNO₃ 添加量为 3×10^{-4} mol。XPS 分析表明, BP 与 GO 纳米片通过 P-C、P-O-C 的键合作用力联接, 且 AgNPs 成功负载在载体表面, 成功制得 BP-GO-AgNPs 复合粉体。Raman 分析表明, 复合粉体中 BP-GO 含量较优比值为 1:1。抑菌结果表明, 相同条件下, BP-GO-AgNPs 复合涂层相较于 GO-AgNPs 复合涂层的抑菌效果更好。

关键词: BP; GO; AgNPs; 抑菌涂层

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)03-1017-07

民机等交通工具的客舱内部空间封闭狭小、人员密集, 常会引发致病微生物的扩散传播^[1]。致病微生物的传播途径之一是沉积在客舱设施表面, 然后通过表面接触方式进行传播。为了避免致病微生物的传播扩散, 可研究对客舱内设施表面进行抑菌功能改性处理。

银系抑菌剂具有安全性高、持久性好和抑菌高效等优点, 常被当作添加剂来制备抑菌性涂料^[2]。由于纳米银 (AgNPs) 优异的表面效应, 常容易与其他原子结合发生团聚^[3]。故常采用活性炭、沸石和磷酸盐等^[4]载体来负载 AgNPs, 减少 AgNPs 的团聚。随着纳米技术和纳米材料的发展, 越来越多的新型纳米材料被用来搭载纳米银, 例如氧化石墨烯(GO)^[5]、乙二胺-GO^[6]、二维石墨相氮化碳(2D-C₃N₄)^[7]、ZnO-rGO^[8]和氧化铈(CeO₂)^[9]等。

黑磷 (BP) 是继石墨烯之后发现的第 2 种元素烯, 在磷的同素异形体中属于最稳定的。BP 是单原子层状结构材料, 与石墨烯材料一样, 均为二维片层结构^[10]。2014 年, 张远波^[11]研究团队运用机械剥离的方法将 BP 块状晶体剥离成二维薄片, 发现其具有蜂窝褶皱状的结构, 载流子迁移率较高。但暴露在环境中的 BP 会发生氧化和降解, 使得其原有结构和物理性质会发生改变^[12]。现研究发现, 可通过包覆法、复合成键法和元素掺杂法来达到阻断 BP 与空气和氧气接触, 提高其性能的稳定性的稳定性。相比较而言, 复合成键法由于引入了某些特定的基团, 这些基团可以占

据黑磷烯中磷原子表面的孤对电子, 从而能从根本上阻止磷和氧气的反应, 其稳定性效果更好^[13]。Ryder 等^[14]通过自发形成 P-C 键的方式来起到对黑磷修饰的作用。Zhao 等^[15]通过磷酸钛与黑磷表面孤对电子形成配位键的方式来修饰黑磷。Liu 等^[16]通过超声辅助下形成 P-O-C 键的方式来起到对黑磷修饰的作用。Guo 等^[17]通过金属阳离子- π 相互作用来达到对黑磷的修饰。

现今 BP 大多在场效应晶体管^[18]、锂电池储能^[19]、光催化^[20]等领域有一定的应用研究, 在抑菌改性方面的研究较少。本研究主要是通过共价键作用将 BP 与 GO 复合形成载体, 一方面提高了 BP 的稳定性, 另一方面加大了复合载体的比表面积以及导电性。接着, 通过氧化还原反应将 AgNPs 负载在 BP-GO 复合载体表面。最后, 制备抑菌涂层, 分析比较 BP-GO-AgNPs 与 GO-AgNPs 复合涂层对大肠埃希氏菌和金黄色葡萄球菌的抑菌效果。

1 实验

ABS 塑料块为 50 mm×50 mm×3 mm; 氧化石墨烯 (GO) 的厚度为 3.4~7.0 nm, 纯度>95%, 苏州碳丰石墨烯科技有限公司; 黑磷粉末 (BP) 粒度<10 μm 、厚度<10 μm 、纯度>99.998%, 中科科技实验材料有限公司; N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、无水乙醇、氢氧化钠、L-抗坏血酸、柠檬酸钠、硝酸银浓缩液, 分析纯, 成都市科

收稿日期: 2021-03-17

基金项目: 中国民用航空飞行学院科研基金面上项目 (J2020-47); 中国民用航空飞行学院研究生科研创新计划项目 (X2020-9); 微生物资源四川省科技资源共享服务平台

作者简介: 张中波, 男, 1976 年生, 硕士, 教授, 中国民用航空飞行学院航空工程学院, 四川 广汉 618307, E-mail: zbzhang2001@qq.com

隆化工试剂厂；E51 环氧树脂、650 固化剂，成都市科隆化工试剂厂。

实验仪器：KH-300DB 数控超声波清洗器；80-2 离心沉淀器；101-113 恒温干燥箱；FY-2C-N 真空泵；JJ-1 增力电动搅拌器；1000 mL 砂芯抽滤装置；WT 电子天平；ZK-270 真空饱和缸。

BP-GO-AgNPs 复合涂层的制备：如图 1 所示，取 BP 晶体粉末和 NMP 溶剂放于烧杯中，冰浴超声、离心，取上清液得到 BP 分散液。取 GO 粉末和 NMP 溶剂放于烧杯中，水浴超声得到 GO 分散液。将两者混合置于同一烧杯中，水浴超声和机械搅拌得到 BP-GO 复合载体混合液。取 AgNO₃ 溶液加入其中，机械搅拌 2 h，真空抽滤该混合溶液，用无水乙醇清洗滤纸 3 次，然后置于烘干箱中烘干，研磨得到 BP-GO-AgNPs 复合粉体。最后将复合粉体与树脂混合、涂布得到复合涂层。

运用扫描电子显微镜（日立 SU8220）观测 BP 与 GO 纳米片微观形貌、BP-GO 载体负载上银粒子的微观形貌，透射电子显微镜（FEI Tecnai G2 F20）分析 BP 与 GO 纳米片搭接情况、BP-GO 负载的银粒子分布情况，X 射线光电子能谱（Thermo Scientific K-Alpha）分析 BP-GO 载体复合成功的化学结构、BP-GO 载体成功负载

上纳米银粒子的元素情况，拉曼光谱（Lab Ram HR Evolution; Horiba Scientific）分析 BP-GO-AgNPs 粉体的成分及结构。

2 结果与讨论

2.1 BP-GO-AgNPs 复合材料制备原理

图 2 为 BP-GO-AgNPs 复合材料的制备原理图。

首先，将 BP 和 GO 放入氢氧化钠和 NMP 的混合溶液中进行分散，通过超声波作用，使得层间存在溶剂分子增长和破裂，以此产生强大的冲击力。同时 NMP 与 BP 和 GO 的相互作用也可以平衡各层间之间的范德华力，这样一来，BP 和 GO 片层间就不易发生再度聚合，故可以制备得到纯度较高的 BP 和 GO 纳米薄膜分散液。

然后，将 BP 与 GO 纳米片进行复合，在超声与机械搅拌的作用下，GO 表面存在的羟基、羧基和环氧基等含氧基团会分解为含氧根离子 COO⁻，与 BP 表面游离的磷原子以 P-O-C 键结合，另外 GO 中碳原子提供空轨道，BP 中磷原子提供孤电子对，两者可以通过 P-C 配位共价键结合，因此 BP 和 GO 纳米片可以通过共价键的方式结合形成 BP-GO 复合载体，如图 2 所示，其连接方式有多样。

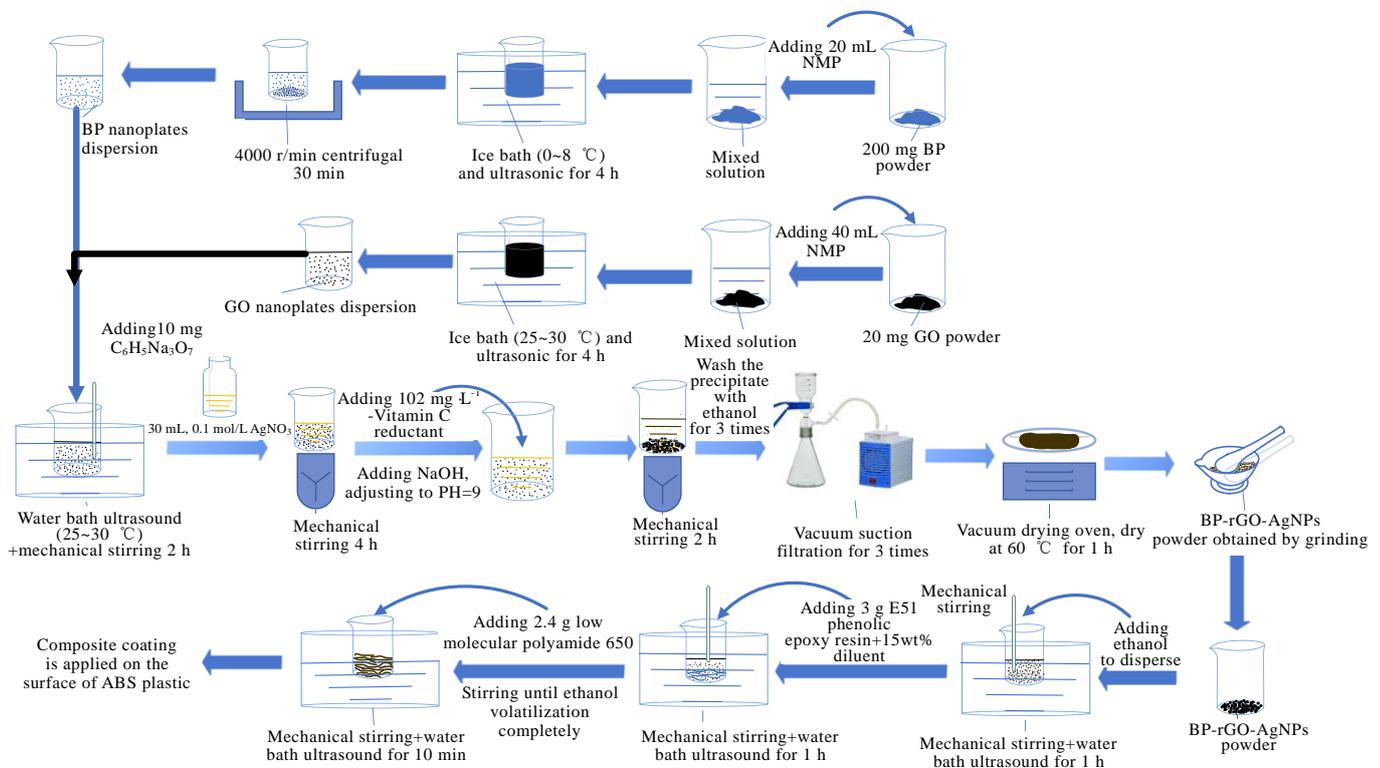


图 1 BP-GO-AgNPs 复合涂层的制备过程图

Fig.1 Preparation process diagram of BP-GO-AgNPs composite coating

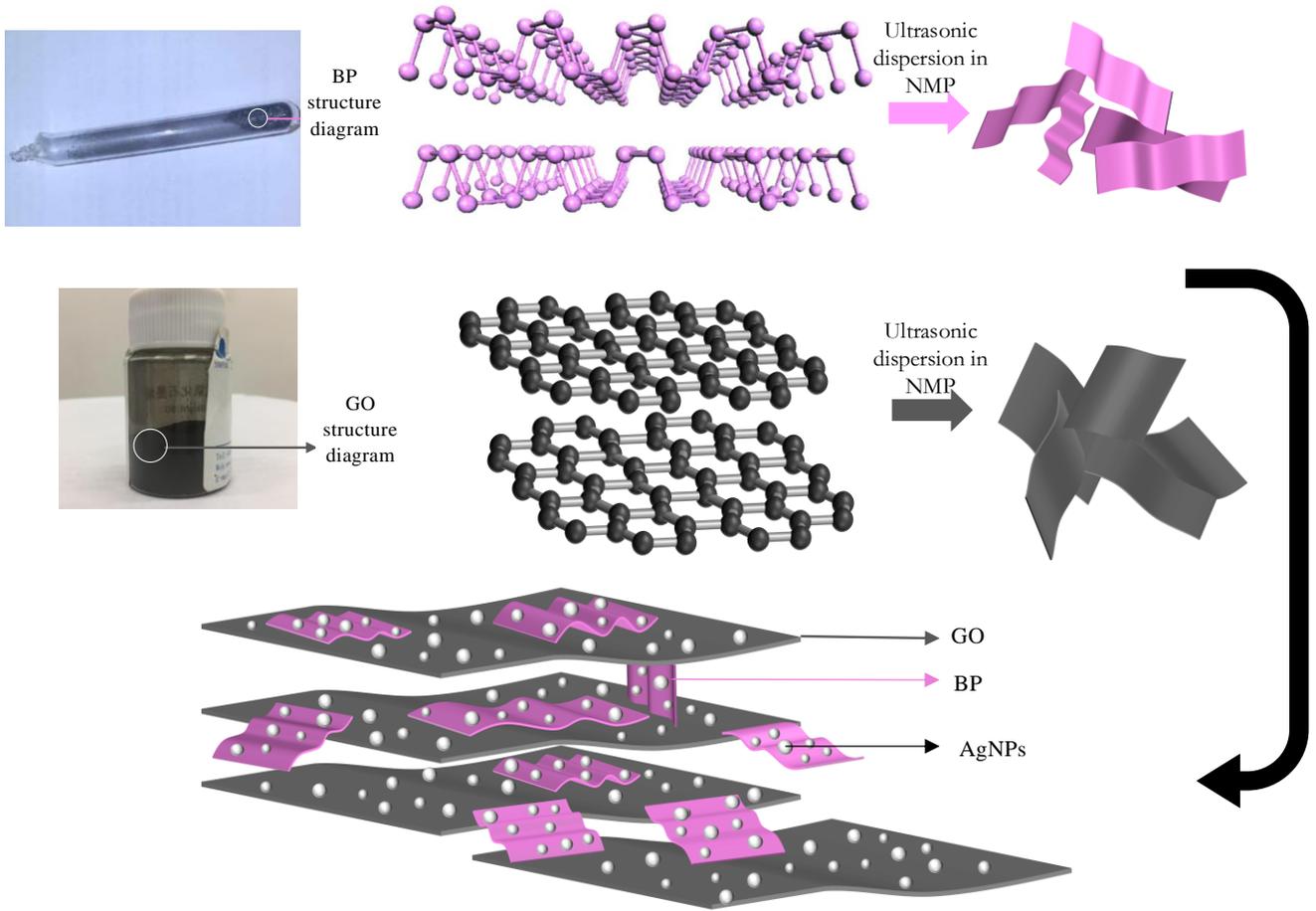


图 2 BP-GO-AgNPs 复合材料制备原理图

Fig.2 Preparation schematic diagram of BP-GO-AgNPs composite material

最后, 在 BP-GO 复合载体的表面还原 AgNPs, 通过氧化还原反应, 在 BP-GO 复合载体表面原位还原纳米银离子, 使得 AgNPs 能够均匀且大量地附着于该表面。

2.2 BP-GO 负载上 AgNPs 微观形貌分析

图 3a 为 BP-GO 复合载体 SEM 照片, 图 3b~3d 分别为 AgNO₃ 添加量为 1×10⁻⁴、3×10⁻⁴、5×10⁻⁴ mol 的复合粉体的 SEM 照片。由图 3a 可知, BP 与 GO 成功分散为单一的片层材料, 且层与层间存在一定的搭接, 说明

BP-GO 载体复合成功。由图 3b~3d 可知, BP-GO 载体表面成功负载了 AgNPs。且随着 AgNO₃ 添加量的增加, 其载体表面负载的 AgNPs 的含量越来越多, 分布较为密集, 团聚现象较为明显。当添加量为 3×10⁻⁴ mol 时, 其复合粉体表面负载的 AgNPs 粒子分布较均匀且团聚现象较少。因此, 相比较而言, 在复合粉体中 3×10⁻⁴ mol 的 AgNO₃ 添加量最适宜, 制得的粉体比表面积最大, 抑菌性能最好。

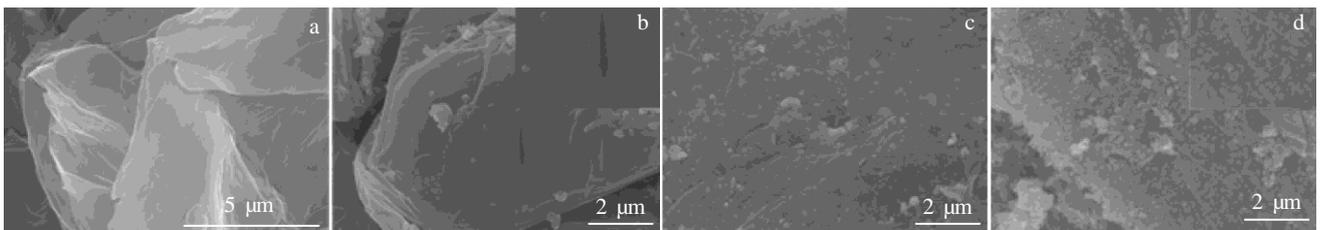


图 3 BP-GO 复合载体及不同 AgNO₃ 含量的 BP-GO-AgNPs 复合粉体的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of BP-GO composite carrier (a) and BP-GO-AgNPs composite powders with different AgNO₃ contents: (b) 1×10⁻⁴ mol, (c) 3×10⁻⁴ mol, and (d) 5×10⁻⁴ mol

图 4a 为 AgNO_3 添加量 $3 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 的 BP-GO-AgNPs 复合粉体 TEM 照片, 图 4b 为 BP-GO-AgNPs 复合粉体放大 2 倍的 TEM 照片, 图 4c 为 BP-GO-AgNPs 复合粉体粒径分布直方图。由图 4a、4b 可知, BP-GO 载体表面成功负载了 AgNPs, 且 GO 与 BP 纳米片存在重叠搭接, 进一步表明了 BP-GO 载体复合成功。在层与层重合区域内负载量相对较多, 这可能是由于黑磷纳米片的电子迁移率较大, 使得该区域原位还原的纳米银粒子较多。由图 4c 可知, 该添加量下纳米银粒子的大小较为均匀, 粒径分布在 4.5 nm 左右, 计算可得平均粒径大小为 5 nm。

2.3 BP-GO-AgNPs 复合粉体的 XPS 分析

图 5 分别为 BP-GO-AgNPs 复合粉体 C 1s、P 2p、Ag 3d 分峰拟合曲线及全峰拟合曲线。该复合材料采用 10 mL 的 BP (0.5 mg/mL)、10 mL 的 GO (0.5 mg/mL) 溶液和 3 mL 的 AgNO_3 (0.1 mol/L) 复合而成的。由图 5a 可知, 284.5 eV 对应石墨烯骨架中 C-C/C=C 键结合能, 286.4 eV 对应羟基和环氧基中 C-OH/C-O-C 键结合能, 288.1 eV 对应羰基和羧基中 C=O 键的结合能, 后两者结合能信号峰的强度明显降低, 说明氧化石墨烯表面含氧官能团被大量消除, 其被成功还原。同时 285.5 eV 对应着 C-P 键结合能, 表明 BP 与 GO 成功复合, 通过 C-P 键连接。由图 5b 可知, 130.5 eV 对应 P-P 键的结合能, 131.5 eV 对应 P-C 键的结合能, 132.8 eV 对应 P-O 键的结合能, P 元素以 P 单质的形式存在含量少, 大部分与氧元素结合被氧化, 少部分以 P-C 键形式存在, 可再次表明 BP 与 GO 片层材料复合成功。由图 5c 可知, 367.9 eV 对应 Ag 3d_{5/2} 特征峰, 373.9 eV 对应 Ag 3d_{3/2} 特征峰, 其峰的位置与金属银的标准谱图相符, 表明 Ag^+ 被成功还原为 Ag^0 , 进一步说明复合片层表面镶嵌有纳米银粒子, AgNPs

成功负载在 BP-GO 载体上。从图 5d 可以看出, 其复合材料里面含有 P、C、Ag、O 元素, 表明 BP-GO-AgNPs 材料复合成功, 且 AgNPs 成功负载在 BP-GO 载体上。其 O 的含量较高, 可能由于暴露空气时间过长。

2.4 BP-GO-AgNPs 复合粉体的 Raman 分析

相同条件下制备得到的不同 BP-GO 含量粉体的参数见表 1。

图 6 为 4 组粉体的 Raman 光谱和 I_D/I_G 直方图。由图 6a 可知, BP-GO(0.5)-Ag、BP-GO(1)-Ag、BP-GO(2)-Ag 的 D 峰与 G 峰强度相较于 GO(2)-Ag 都有明显增强, 说明氧化石墨烯中碳原子由 sp² 向 sp³ 杂化进行了转化, 这是由于引入的 BP 与 GO 之间强烈的界面相互作用, 导致 P 与 C 原子存在共价结合, 使得碳原子 sp² 杂化向 sp³ 杂化转化, 缺陷度增加。这里进一步验证了上述结果, BP 与 GO 成功复合。由图 6b 可知, 随着 BP-GO 的含量比值增加, I_D/I_G 是处于先增大后减小状态, 由于 BP-GO-Ag 成功复合物存在着大量的缺陷, 氧化石墨烯在经过还原时脱除氧的同时也将碳原子脱除, 形成空洞造成本征缺陷, 且银粒子与石墨界面存在一定键合力, P 原子与 C 原子存在一定作用力, 导致了缺陷密度增加, 当缺陷浓度达到一定值时, D 峰强度达到最大, 缺陷密度开始减弱, 可能原因是相对比表面积增大的同时, 负载纳米银与连接 BP 片层为定值, 其缺陷密度会相对降低, 就导致 I_D/I_G 减小。通过 4 种不同含量复合材料对比可知, BP-GO(1)-Ag 的缺陷密度值最大, 说明片层的负载量达到了最大饱和状态, 当比表面积再次增大时, 其缺陷密度反而减少, 说明其粉体 BP-GO 含量比值最适, 参数为 10 mL BP、10 mL GO、3 mL AgNO_3 。其对应的 BP 含量为 5 mg, GO 含量为 5 mg, 两者比值为 1:1。

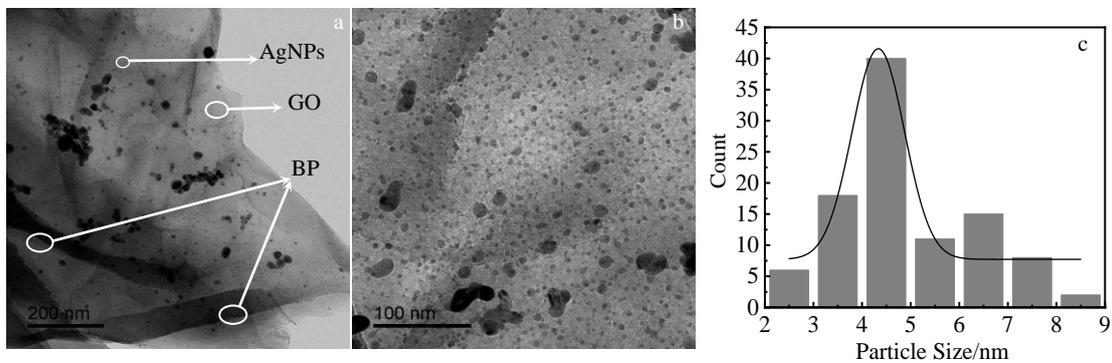


图 4 BP-GO-AgNPs 复合粉体 TEM 照片及粒径分布直方图

Fig.4 TEM images of BP-GO-AgNPs composite powder (a, b); histogram of particle size distribution (c)

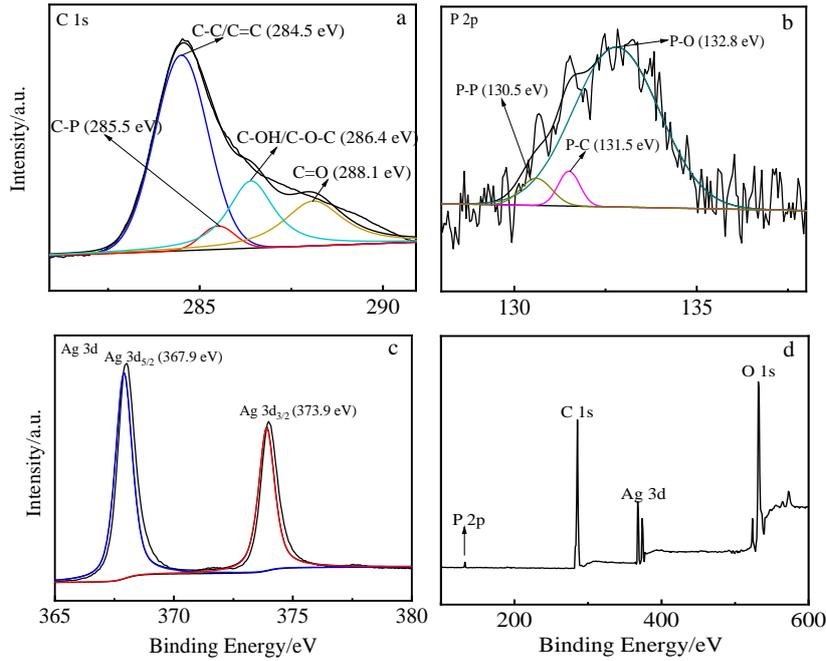


图 5 C 1s、P 2p、Ag 3d、BP-GO-AgNPs 复合粉体全峰拟合曲线

Fig.5 C 1s (a), P 2p (b), and Ag 3d (c) peak fitting curves; full peak fitting curve of BP-GO-AgNPs composite powder (d)

表 1 实验样品参数

Table 1 Parameter of experimental sample (mL)

Powder	BP (0.5 mg/mL)	GO (0.5 mg/mL)	AgNO ₃ (0.1 mol/L)
GO(2)-Ag	0	20	3
BP-GO(0.5)-Ag	10	5	3
BP-GO(1)-Ag	10	10	3
BP-GO(2)-Ag	10	20	3

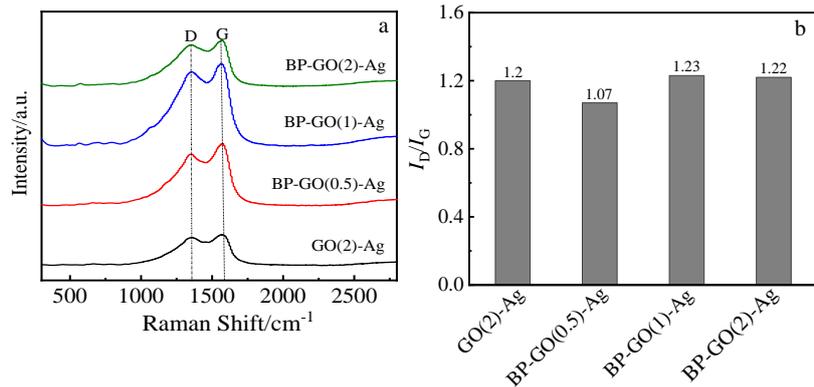


图 6 4 组粉体 Raman 光谱及 4 组粉体的 I_D/I_G 直方图

Fig.6 Raman spectra (a) and I_D/I_G histogram (b) of 4 groups of powders

2.5 BP-GO-AgNPs 与 GO-AgNPs 复合涂层抑菌性能

依据 GB/T31402-2015 来进行抑菌性能检测。取 10 mg 相同质量的 BP-GO 载体和 GO-GO 载体，在 2 类载体溶液中加入相同质量 3×10^{-4} mol 的 AgNO₃，通过混合制备得到 BP-GO-AgNPs 和 GO-AgNPs 复合涂层，将 2

类复合涂层分别涂布于 ABS 塑料表面制得 BP-GO-AgNPs 和 GO-AgNPs 复合试样。在 35 °C 的培养箱内对 2 类接种试样进行培养，培养时长为 24 h。通过平板计数法，对洗脱后的菌液培养皿进行计数，计算得到对应接种试样的抑菌率。

图 7 为 BP-GO-AgNPs 和 GO-AgNPs 复合涂层对 2 类菌种的抑菌率直方图。由图 7 分析可知, BP-GO-AgNPs 复合涂层对这 2 类菌种的抑菌率均大于 GO-AgNPs 复合涂层, 这是因为 BP 纳米片独特的多褶皱结构, 及较高的载流子迁移率, 使得单位质量下 BP 纳米片表面原位还原的 AgNPs 要多于 GO 纳米片, 因此相同质量的 BP-GO 复合载体表面负载的 AgNPs 多于 GO-GO 复合载体表面所负载的。本研究主要考虑 AgNPs 对致病菌的抑菌性, 由于 AgNPs 会激发空气中的氧原子产生 ROS (活性氧自由基), 与致病菌的细胞壁结合, 抑制致病菌细胞的生长, 以致其死亡^[21]。故 BP-GO-AgNPs 复合涂层所含的 AgNPs 更多, 其对大肠埃希氏菌和金黄色葡萄球菌的抑菌效果更好。

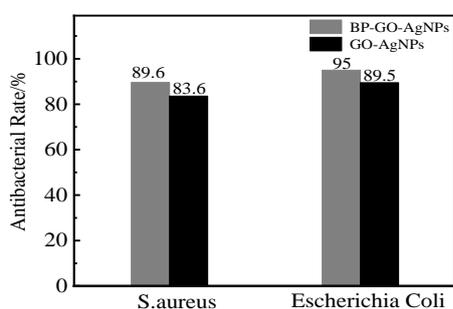


图 7 BP-GO-AgNPs 与 GO-AgNPs 复合涂层抑菌率直方图
Fig.7 Histogram of antibacterial rate of BP-GO-AgNPs and GO-AgNPs composite coating

3 结 论

1) 通过液相剥离法成功分散得到 BP 与 GO 纳米片, 在超声搅拌下, 通过 P-O-C、P-C 键联接, 成功制得 BP-GO 复合载体, 增大了 AgNPs 的负载面积, 增强了对银离子的还原性。

2) 通过氧化还原反应, 在 BP-GO 载体表面原位还原 AgNPs, Ag 3d 分峰拟合曲线上出现 Ag 3d_{5/2}、Ag 3d_{3/2} 特征峰, 表明复合粉体内含有 AgNPs, 同时由 SEM、TEM 可观察到 BP-GO 载体表面附着 AgNPs, 这可证实 BP-GO 在体表面成功负载了 AgNPs。

3) 随着 AgNO₃ 含量的增加, 复合载体表面纳米银粒子含量增多, 团聚现象逐渐显著, 添加量为 3×10⁻⁴ mol 的复合粉体表面负载的 AgNPs 粒子分布较均匀且团聚现象较少。随着 BP-GO 含量比值增加其缺陷密度先增大后减小, BP-GO(1)-Ag 的缺陷密度值最大, 其粉体 BP-GO 含量比值较适, 对应两者比值为 1:1。

4) 相同条件下制备得到的 BP-GO-AgNPs 与 GO-AgNPs 复合涂层, 其抑菌效果存在差异。BP-GO-AgNPs

复合涂层相较于 GO-AgNPs 复合涂层的抑菌效果更好。

参考文献 References

- [1] Thomas A, Kenyon M D, Sarah E *et al.* *New England Journal of Medicine* [J], 1996, 334(39): 933
- [2] Zhang Wenyu(张文毓). *Shanghai Coatings*(上海涂料)[J], 2017, 55(5): 33
- [3] Shang Pei(商 配), Yang Jing(杨 靖). *Journal of Functional Materials and Devices*(功能材料与器件学报)[J], 2017, 23(1): 33
- [4] Krishnani K K, Zhang Y, Xiong L *et al.* *Bioresource Technology*[J], 2012, 117: 86
- [5] Wang Bin(王 斌), Zhang Li(张 莉), Guo Zhihua(郭志华) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(1): 169
- [6] Zhu Dongzhi(朱冬芝), Zhu Xiaodong(朱晓东), Chen Yanhong(陈彦宏) *et al.* *Journal of Chengdu University, Natural Science Edition*(成都大学学报, 自然科学版)[J], 2018, 37(3): 313
- [7] Huo Chaohui(霍朝晖), Yang Xiaoshan(杨晓珊), Chen Xiaoli(陈晓丽) *et al.* *Chinese Journal of Applied Chemistry*(应用化学)[J], 2020, 37(4): 471
- [8] Wu Y Y, Zhang L L, Zhou Y *et al.* *Chinese Journal of Catalysis*[J], 2019, 40(5): 691
- [9] Tao X F, Zhou Y Z, Xu K *et al.* *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [J], 2018, 6(12): 4251
- [10] Gusmão R, Sofer Z, Pumera M. *Angew Chem Int Ed Engl*[J], 2017, 56: 10 512
- [11] Li L K, Yu Y J, Ye G J *et al.* *Nature Nanotechnology*[J], 2014, 9: 372
- [12] Zhou Q H, Qian C, Tong Y L *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2016, 55(38): 11 437
- [13] Liu Yanqi(刘艳奇), He Ludong(何路东), Lian Peichao(廉培超) *et al.* *CIESC Journal*(化工学报)[J], 2020, 71(3): 936
- [14] Ryder C R, Wood J D, Wells S A *et al.* *Nature Chemistry*[J], 2016, 8(6): 597
- [15] Zhao Y T, Wang H Y, Huang H *et al.* *Angew Chem Int Ed Engl*[J], 2016, 55(16): 5003
- [16] Liu H H, Lian P C, Tang Y W *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2019, 476: 972
- [17] Guo Z N, Chen S, Yang Z Y *et al.* *Advanced Materials*[J], 2017, 29(42): 1 703 811
- [18] Du Y C, Liu H, Deng Y X *et al.* *Acs Nano*[J], 2014, 8(10): 10 035
- [19] Chen L, Zhou G M, Liu Z B *et al.* *Advanced Materials*[J], 2016, 28(3): 510
- [20] Ren X H, Zhou J, Qi X *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2017, 19(7): 1 700 396

- [21] Liu Xing(刘 鑫), Ren Yan(任 艳), Zhou Zijun(周子军) *et al.* 2017, 44(4): 702
Journal of Anhui Agricultural University(安徽农业大学学报)[J],

Preparation and Antibacterial Properties of BP-GO-AgNPs Composite Coating

Zhang Zhongbo¹, Li Xiuqin¹, Li Boxuan¹, Feng Xia², Zhang Beibei², Liu Yi²

(1. Civil Aviation Flight University of China, Guanghan 618307, China)

(2. Sichuan Food Fermentation Industry Research and Design Institute, Chengdu 611130, China)

Abstract: The BP and GO were dispersed by liquid-phase stripping technique. BP-GO composite carrier was prepared by covalent bonding. AgNPs were reduced in situ on the surface of BP-GO composite carrier by redox method. The effects of silver nitrate content and BP-GO content ratio on the properties of composite powders were investigated, and the antibacterial properties of BP-GO-AgNPs and GO-AgNPs composite coatings prepared under the same conditions were compared and analyzed. SEM and TEM analysis results show that BP and GO are successfully dispersed, BP-GO carrier is successfully combined, and AgNPs are successfully loaded on the carrier surface, with the optimal AgNO₃ dosage parameter of 3×10^{-4} mol. XPS analysis shows that BP-GO-AgNPs composite powders are successfully prepared by the joint of P-C and P-O-C, and the AgNPs are successfully loaded on the surface of the carrier. Raman analysis shows that the optimal ratio of BP-GO content in the composite powder is 1:1. The antibacterial results show that the BP-GO-AgNPs composite coating has better antibacterial effect than the GO-AgNPs composite coating under the same conditions.

Key words: BP; GO; AgNPs; antibacterial coating

Corresponding author: Zhang Zhongbo, Master, Professor, Aviation Engineering Institute, Civil Aviation Flight University of China, Guanghan 618307, P. R. China, E-mail: zbzhang2001@qq.com