

纳米 MgO 的可控制备及其对 *B. niger* 的杀灭性能

黄 蕾 李殿卿 林彦军 D. G. Evans 段 雪*

(北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029. * 联系人, E-mail: duanx@mail.buct.edu.cn)

摘要 以 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 无水 Na_2CO_3 , 无水 Na_2SO_4 , 尿素和氨水为原料, 采用不同方法制备了不同粒径的纳米 MgO. 用所合成的纳米 MgO 对 *B. niger* (枯草杆菌黑色变种芽孢)进行了杀菌实验并与常见的光催化杀菌材料 TiO_2 进行比较. 通过 XRD, TEM, BET 和 FT-IR 手段对样品进行测试和表征, 结果表明, MgO 的杀菌能力随粒径减小而增大. 与纳米 TiO_2 相比, 纳米 MgO 及以纳米 MgO 改性的内墙涂料, 无论实验过程光照与否, 对 *B. niger* 均表现出更好的杀灭活性. 对 MgO 杀菌机理进行初步探讨, 表明 MgO 极易水合, 使粉体表面包覆一层 OH^- , 利于高浓度 O_2 的存在, 而强氧化性的 O_2^- 离子破坏了 *B. niger* 细胞壁的肽键, 从而起到杀菌作用.

关键词 纳米 MgO *B. niger* 粒径 杀菌

纳米MgO作为一种功能材料已经获得了广泛的应用^[1,2]. 最近人们又发现^[3], 在水溶液中, MgO表面能够产生 O_2^- 离子, 从而可以有效地杀灭细菌, 表现出良好的抗菌性能. Stoimenov等^[4]的工作证明, 纳米MgO因具有高的比表面, 存在较多晶格缺陷而带正电荷, 吸附卤素气体后可以与带负电的大肠杆菌和芽孢等形成强的相互作用, 从而对细菌、芽孢以及病毒表现出很高的杀灭活性.

与 TiO_2 及含银、铜等其他金属元素的固体杀菌剂相比, MgO 具有制备原料丰富、杀菌条件简单、本身无色无毒等优点, 作为一种新型固体杀菌材料展现出广阔的应用前景, 对其开展深入研究, 具有重要的实用价值.

本文通过控制合成条件制备了不同粒径的纳米 MgO 晶体, 分别与 *B. niger*(枯草杆菌黑色变种芽孢)进行相互作用, 考察了纳米 MgO 粒径的变化对杀灭活性的影响, 同时对其机理进行了初步探讨. 分别将纳米 MgO 和纳米 TiO_2 以一定比例与普通内墙涂料均匀混合, 其杀菌实验结果显示, 添加纳米 MgO 的内墙涂料对芽孢具有更好的抑制效果.

1 实验

() 实验原料. 实验所用 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 无水 Na_2CO_3 , 无水 Na_2SO_4 , 尿素和氨水均为分析纯试剂; *B. niger*(*Bacillus subtilis* var. *niger*, ATCC9372)为国标菌片(中国传染病预防控制中心疾病预防控制中心

提供), 含菌量均为 10^6 cfu/片.

() 不同粒径MgO的合成. 分别称取一定量的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和无水 Na_2CO_3 溶于水配成盐溶液和碱溶液. 由成核/晶化隔离法(方法A)^[5,6]制备碱式碳酸镁, 并于 550 °C 焙烧 1 h, 制备纳米MgO样品.

保持相同的溶液配制条件, 采用高速搅拌下的单滴法(方法 B), 控制适当滴速在高速搅拌下使盐溶液滴入碱溶液中制备碱式碳酸镁. 将生成的碱式碳酸镁充分洗涤后于 70 °C 干燥 12 h, 然后分别于 550, 750 和 950 °C 下焙烧 1 h, 得到纳米 MgO 样品.

采用氨水法(方法C)和尿素法(方法D)^[7]分别合成氢氧化镁及碱式碳酸镁. 将沉淀分离并洗涤后, 于 90 °C 干燥, 最后在 450 °C 下焙烧 1 h, 制备纳米MgO样品.

将 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 无水 Na_2SO_4 和尿素按一定物质的量的比例混合, 封入高压釜中, 采用水热合成法(方法E)^[8]制备碳酸镁, 将沉淀洗涤、干燥后, 于 600 °C 焙烧 2 h, 得到微米MgO样品, 用于对比实验.

() 杀菌实验. 称取不同方法制备的 MgO 样品 0.50 g, 分别与 *B. niger* 在 37 °C 下接触 24 h 后, 按国标方法¹⁾继续培养 48 h 后进行活菌计数并计算杀灭率.

() 涂料杀菌实验. 分别将 5%(质量分数)的纳米 MgO 和纳米 TiO_2 加入苯丙型内墙涂料(北京凌兹涂料化工公司提供)进行改性, 然后定量平行刷涂 6 个试片后, 在日光照射和避光条件下, 分别与 *B. niger* 在

1) 中华人民共和国国家标准 GB15981-1995

37 下接触 24 h, 按文献方法^[10]进行活菌计数并计算杀灭率。

() 分析和表征. 采用 Shimadzu XRD-6000 型 X 射线粉末衍射仪(Cu K α 射线, λ 为 0.15406 nm, 扫描速度为 5 °/min, 角度为 3 °~90 °)测试样品的晶体结构。

由 Newfine Lorrna 透射电子显微镜表征样品晶体的形貌。

采用 Quantachrome Autosorb-1 型比表面-孔径分布仪测定样品的比表面积。

由 Bruker Vector 22 型傅里叶变换红外光谱仪对样品结构进行红外表征(KBr 压片, 其中样品与 KBr 的质量比为 1 : 100)。

2 结果与讨论

2.1 不同粒径纳米 MgO 的可控制备

本文分别采用成核/晶化隔离法、高速搅拌下的单滴法、尿素法、氨水法和水热合成法, 合成 8 个不同粒径的 MgO 样品。所制得 MgO 样品的 XRD 谱图如图 1 所示, 样品的峰强和半高峰宽随着 MgO 合成方法的不同而有所差异。

采用成核/晶化隔离法制备所得碱式碳酸镁前驱体, 经 550 °C 焙烧后, 制得样品 MgO-1, 其 XRD 峰强较弱、半峰宽较大。TEM 照片(图 2)表明, 该方法制备的纳米 MgO 平均晶粒尺寸较小。

以高速搅拌下的单滴法制备得到碱式碳酸镁前

驱体, 分别于 550, 750 和 950 °C 下进行焙烧, 所得样品 MgO-2, MgO-3 和 MgO-4 的晶粒尺寸, 随前驱体焙烧温度的增加而逐渐增大。样品 XRD 特征衍射峰的峰强逐渐增强, 半峰宽依次减小, 由 Scherrer^[10]公式计算所得 MgO 平均粒径的结果列于表 1。因成核/晶化隔离法制备所得碱式碳酸镁前驱体粒径较小, 故在 550 °C 焙烧所得 MgO-1 的粒径小于高速搅拌下的单滴法制备所得的 MgO-2 样品。使用 TEM 对纳米 MgO 样品进行测量, 其结果为样品一次粒子的平均粒径; 由 XRD 对纳米 MgO 进行测量, 利用由 Scherrer 公式计算所得 MgO 平均粒径, 也为一次粒子粒径的平均值。采用两种方法对 MgO 样品的一次粒子进行测量计算, 所得结果虽有差异, 但粒径变化规律是一致的。

采用氨水法, 通过控制硝酸镁溶液的浓度, 可制得不同晶粒尺寸的纳米 MgO 样品 MgO-5 和 MgO-6。两个样品的 XRD 半峰宽减小, 峰强增加, 得到晶粒尺寸较大的立方晶型产品。出现上述现象的原因是氨水与镁盐的反应速度很快, 致使颗粒快速长大^[7]。

以尿素法制备碱式碳酸镁, 可以通过控制体系温度来控制尿素的水解速度, 从而有效地控制碱式碳酸镁沉淀生成速度, 使晶体颗粒度较细而且均匀。小粒径的碱式碳酸镁经过焙烧后, 所得 MgO-7 的 XRD 半峰宽较大, 说明 MgO 的粒径较小。

在高压釜中采用水热合成法, 可以制备得到较大晶粒尺寸的碳酸镁。将碳酸镁焙烧后, 测得 MgO-8

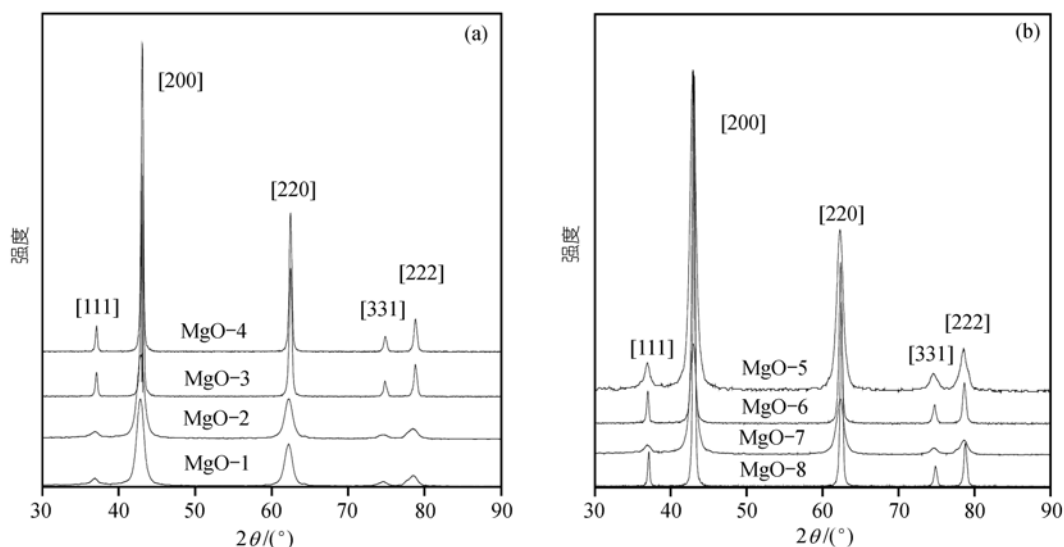


图 1 MgO 样品的 XRD 谱图

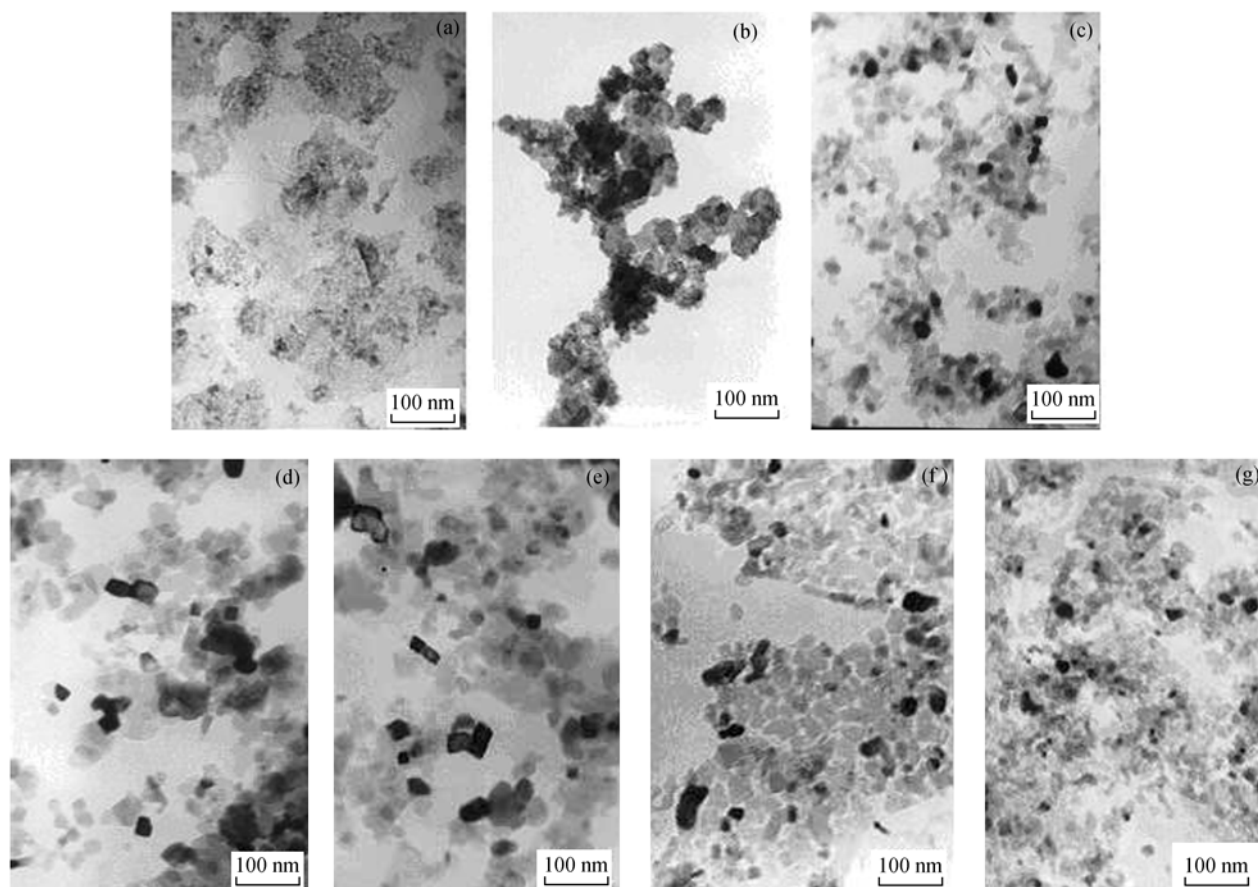


图2 MgO 样品的 TEM 照片

(a) MgO-1, (b) MgO-2, (c) MgO-3, (d) MgO-4, (e) MgO-5, (f) MgO-6, (g) MgO-7

表1 不同方法制备的 MgO 晶粒尺寸

样品	制备方法	TEM 测得晶粒平均尺寸/nm	XRD 测得晶粒平均尺寸/nm
MgO-1	A	7.6	7.6
MgO-2	B	14.4	7.8
MgO-7	D	26.0	8.7
MgO-3	B	35.9	22.4
MgO-5	C	47.3	25.6
MgO-4	B	56.3	28.1
MgO-6	C	69.1	29.3
MgO-8	E	2145.9	97.3

样品的 XRD 半峰宽较小, 说明 MgO 与原碳酸镁形貌一致, 均为粒径较大的微晶。

2.2 MgO 粒径与杀菌能力的关系

B. niger 具有细胞壁致密、抗化学药品能力强等特点。本文考察了不同粒径的 MgO 样品对 *B. niger* 芽孢的杀灭能力。将不同粒径的 MgO 分别与 *B. niger* 作用 24 h 后, 其杀菌结果列于表 2。由表 2 可以看出, 不同粒径的纳米 MgO 对 *B. niger* 的杀灭率均在 91%

以上, 表现出了优异的杀菌性能。而微米 MgO 对 *B. niger* 的杀灭率仅有 76%, 说明 MgO 的粒径与对芽孢的杀灭能力之间存在密切的关系。由 TEM 测得纳米 MgO 粒径大于 26 nm 时, 随纳米 MgO 的粒径逐渐增大, 其对 *B. niger* 的杀灭率呈减小趋势。MgO 粒径在 69 nm 左右时, 其对芽孢的杀灭率为 93%, 而当 MgO 粒径减小为 26 nm 时, 其杀灭率迅速上升至 97%。但是当纳米 MgO 的粒径减小至 14 nm 时, 对 *B. niger* 的杀灭效果并不理想, 其杀灭率只有 91% 左右。

表 2 不同粒径 MgO 对 *B. niger* 的杀灭率

样品	TEM 测得晶粒尺寸/nm	比表面/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	表面 Mg 离子数与总体 Mg 离子数之比/%	对 <i>B. niger</i> 的杀灭率/%
MgO-1	7.6	22.89	2.03	91.56
MgO-2	14.4	35.88	3.19	91.63
MgO-7	26.0	115.62	10.26	97.48
MgO-3	35.9	94.95	8.43	96.12
MgO-5	47.3	61.63	5.47	94.46
MgO-4	56.3	53.88	4.78	93.99
MgO-6	69.1	47.54	4.22	93.06
MgO-8	2145.9	20.43	1.81	75.71

本文采用不同方法得到 8 种 MgO 样品的结晶度较为接近,可消除因制备方法不同,造成 MgO 表面状态的不同而对杀菌能力的影响.由图 3 所示的纳米 MgO 对 *B. niger* 的杀灭率与其粒径关系可知, MgO 晶粒尺寸较小,杀菌效果明显. MgO 粒径由 69 nm 减小至 47 nm 时,其对芽孢的杀灭率上升趋势较为平缓; MgO 粒径在 46.74 nm 处出现折点,小于 46.74 nm 时其对芽孢杀灭率则迅速上升.将不同粒径纳米 MgO 进行 BET 测量,其结果列于表 2 中.当纳米 MgO 的粒径大于 26 nm 时,样品比表面随纳米 MgO 粒径增大而呈减小趋势,但是当纳米 MgO 粒径小于 15 nm 时,样品团聚情况严重,其 BET 测量结果反而减小.本文制备所得 MgO 样品均属立方晶系, Mg^{2+} 半径为 0.65 Å, O^{2-} 半径为 1.40 Å,根据 BET 测量结果,计算所得表面 Mg 离子数与总体 Mg 离子数之比结果见表 2.将表面 Mg 离子数与总体 Mg 离子数之比对 MgO 的粒径作图(图 4).对图 4 进行分段线性回归,结果发现,当 MgO 的粒径小于 48.39 nm 时, MgO 样品中的表面 Mg 离子数与总体 Mg 离子数之比迅速增加,并出现折点.对比实验及计算结果可以认为,当 MgO 粒径减小时,表面 Mg 离子数迅速增加, MgO 对芽孢

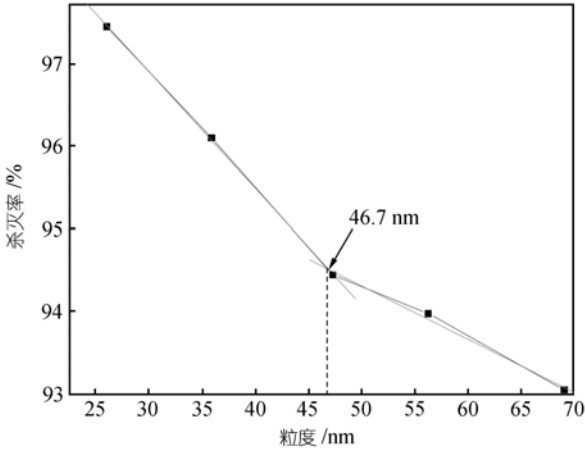


图 3 纳米 MgO 粒径与 *B. niger* 杀灭率的关系

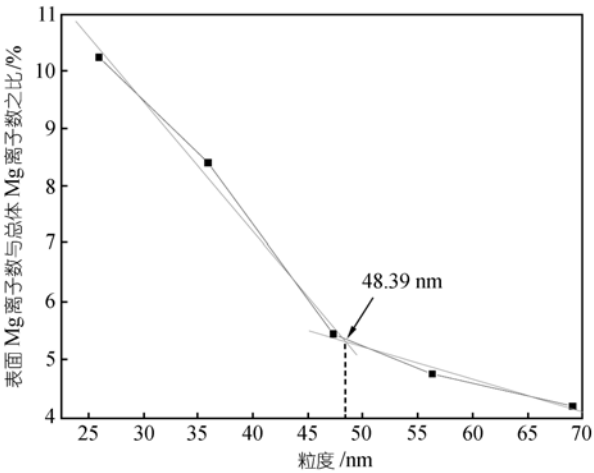


图 4 表面 Mg 离子数与总体 Mg 离子数之比和 MgO 粒径的关系

的杀灭率明显提高.

2.3 纳米 MgO 改性涂料抗菌性研究

将粒径为 26 nm 的 MgO 添加入普通内墙涂料后,该涂料的涂膜性能、抗化学品性及贮存稳定性等性能与普通内墙涂料的相应性能无明显差异.故将普通内墙涂料和添加粒径为 26 nm 的 MgO 后的内墙涂料分别对 *B. niger* 进行杀菌实验,其结果列于表 3 中.由表 3 可知,普通涂料对难以杀灭的 *B. niger* 的杀灭率仅为 88%.添加纳米 MgO 的内墙涂料,对芽孢表现出良好的抑制作用,杀灭率大于 96%.由此可知,以纳米 MgO 改性内墙涂料,可显著提高涂料的抗菌能力.

表 3 纳米 MgO 改性涂料的杀菌率

涂料	对 <i>B. niger</i> 的杀灭率/%
普通内墙涂料	88.86
5%MgO 改性内墙涂料	96.96

2.4 纳米 MgO 与纳米 TiO₂ 杀菌能力比较

近年来,以 TiO₂ 为代表的光催化材料得到人们

的广泛关注^[11,12]. TiO_2 光催化原理^[11]是当 TiO_2 受到光照时, 激发电离出电子同时产生正电性的空穴. 这个电子和空穴与 TiO_2 表面上的氧气和水反应, 产生活性氧和OH自由基. 由于这些活性物质的氧化或还原作用, 有机污染物被分解为二氧化碳和水.

本文将粒径为 29 nm 锐钛矿型的 TiO_2 样品在光照条件下与 *B. niger* 进行作用, 其结果列于表 4 中. 分析结果可知, 纳米 TiO_2 对 *B. niger* 的杀灭能力较差, 杀灭率仅为 68%. 而粒径可比(26 nm)的 MgO 对 *B. niger* 的杀灭率达到 94%. 故与纳米 TiO_2 相比较, 纳米 MgO 对芽孢表现出较强的抑制能力.

将添加粒径为 29 nm TiO_2 的内墙涂料, 对 *B. niger* 进行杀菌实验, 结果列于表 4 中. 添加纳米 TiO_2 的内墙涂料, 在光照条件下进行杀菌实验, 其结果与以纳米 MgO 改性内墙涂料的抗菌效果较为接近, 对 *B. niger* 的杀灭率均达到 96%. 文献^[11]报道, TiO_2 光催化反应是光激起的反应, 虽然只要有微弱的紫外光照射, 但在无光照射时, 不会发生光催化反应, TiO_2 也就不具有抗菌性能. 本文在避光条件下考察添加纳米 TiO_2 的内墙涂料的抗菌能力, 其对 *B. niger* 的杀灭率降至 93%. 而纳米 MgO 无论实验过程有无光照, 对芽孢的杀灭率均大于 96%. 可见, 无论实验过程光照与否, 纳米 MgO 均对芽孢表现出良好的抑制作用. 上述实验结果表明, 纳米 MgO 较纳米 TiO_2 具有更理想的抗菌效果, 杀菌能力不受光照条件限制, 对内墙涂料进行改性可大幅度提高其抗菌能力.

表 4 纳米 TiO_2 及纳米 MgO 的杀菌效果比较

样品	光照	对 <i>B. niger</i> 的杀灭率/%
TiO_2	有	67.96
MgO	有	94.46
MgO 改性内墙涂料	有	96.96
TiO_2 改性内墙涂料	有	96.25
MgO 改性内墙涂料	无	96.15
TiO_2 改性内墙涂料	无	93.11

2.5 MgO 的杀菌机理

芽孢外壁的化学组成中均含有大量的肽键, 即仲酰胺($-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$)结构. 由图 5 的 FT-IR 谱图可看出, 1638 cm^{-1} 的强峰为酰胺中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, N-H 变形振动的出峰位置在 1544 cm^{-1} 处, 1242 cm^{-1} 处出现较弱的吸收峰为 C-N 的伸缩振动峰, 1062 cm^{-1} 的吸收峰为 C-O 的伸缩振动峰. MgO 进行杀菌实验后,

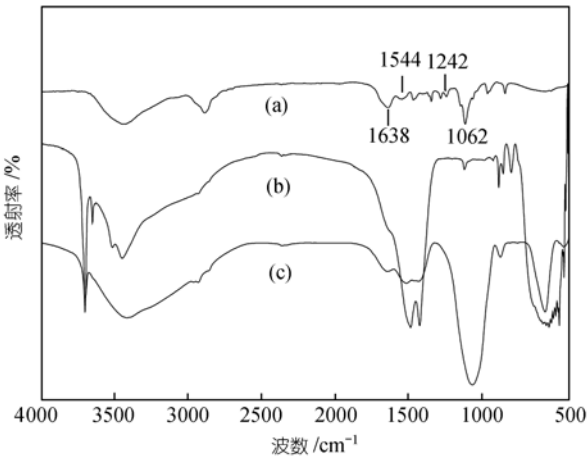


图 5 MgO 样品与 *B. niger* 的 FT-IR 谱图
(a) *B. niger*, (b) MgO , (c) MgO 与 *B. niger* 的混合物

由 MgO 与 *B. niger* 作用后混合物的 FT-IR 谱图可知, $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰依然存在, 而 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动峰则成为一个非常强的吸收峰, 说明芽孢外壁中的蛋白质发生了化学变化.

Sawai 研究表明^[3], MgO 极易水合, 并在表面形成一层 $\text{Mg}(\text{OH})_2$. 溶解溶液中的氧, 通过单电子还原反应生成过氧离子 O_2^- ^[13]. MgO 的表面包覆一层 OH^- , 由于 O_2^- 在碱性环境中具有化学稳定性, 所以高浓度的 O_2^- 能够在 MgO 表面存在. 而活泼氧的存在是 MgO 杀菌的一个基本前提. 在仲酰胺的 $\text{C}=\text{O}$ 中, O 元素的电负性较强, 具有较强的吸引电子的能力带电为 δ^- , 而与之共轭的 C 原子带正电为 δ^+ . 从图 5 中分析, O_2^- 很有可能进攻带正电荷的 C, 使碳正离子与氧连接,

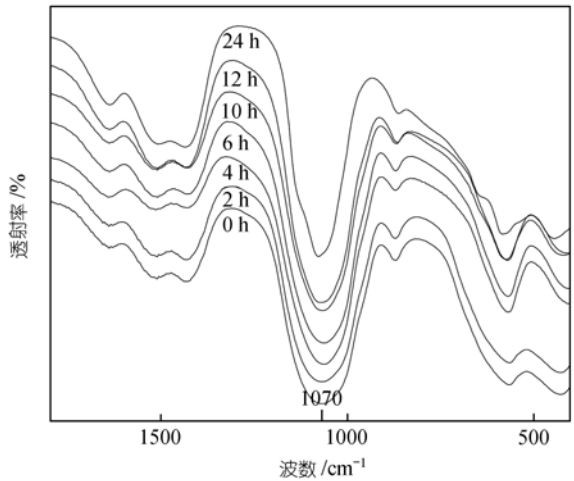


图 6 MgO 与 *B. niger* 作用不同时间后所得混合物的 FT-IR 谱图

从而使芽孢外壁中的肽键结构发生变化,这样就使芽孢外壁结构遭到破坏,而使 MgO 起到杀灭芽孢的作用.

将粒径为 26 nm 的 MgO 样品与 *B. niger* 作用不同时间,分别进行定量 FT-IR 分析.由图 6 可知,纳米 MgO 与芽孢作用后,1070 cm^{-1} 处的 C-O 伸缩振动峰峰面积随时间增加而不断增大.说明 MgO 水合后,逐渐生成 O_2^- ,破坏芽孢蛋白质的仲酰胺结构,而起到杀灭芽孢的作用.

由上述 MgO 杀菌机理中可知,具有强氧化性的 O_2^- 是杀灭芽孢的根本原因.小粒径的 MgO 比表面较大,表面 Mg 离子数较多,其表面的 OH⁻ 浓度高,在水溶液中产生的 O_2^- 的浓度增大,增加了 O_2^- 与芽孢之间作用的概率,从而提高了 MgO 的杀菌能力,故表现出 MgO 的杀菌能力随粒径减小而增大的趋势.但当 MgO 的粒径过小时,纳米粉体比表面能增高, MgO 的团聚情况十分严重,造成其二次团聚体粒径较大,不易与芽孢充分接触,所以对芽孢的杀灭效果较差.因强氧化性 O_2^- 的产生与光照与否无关,故纳米 MgO 对芽孢的抑制能力与光照无关.

3 结论

(1) 以成核/晶化隔离法、高速搅拌下的单滴法、氨水法和尿素法等方法,能够可控制备平均粒径不同的纳米 MgO.

(2) 纳米 MgO 的粒径越小,对 *B. niger* 的杀灭能力越强,当 MgO 的粒径由 69 nm 减小至 26 nm,表面 Mg 离子数增加,纳米 MgO 对于 *B. niger* 的杀灭率由 93% 增加至 97%.

(3) 由纳米 MgO 改性的内墙涂料,对芽孢 *B. niger* 表现出良好的抑制作用,杀灭率达到 97%.

(4) 与常见的光催化材料纳米 TiO_2 相比较,无论杀菌过程光照与否,纳米 MgO 均表现出较高杀菌效率.

(5) 从表征和分析结果进行初步探讨,所得杀菌机理为:小粒径的 MgO 比表面较大,表面 Mg 离子数

较多, MgO 的表面可以产生高浓度的 O_2^- , 活泼氧与芽孢外壁中的肽键发生化学反应,从而破坏了芽孢外壁的组织结构. MgO 在水中逐渐生成 O_2^- , 而起到了持续杀灭芽孢的作用.

致谢 本工作为国家自然科学基金重点资助项目(批准号: 90306012).

参 考 文 献

- 1 张淑云. 高纯度高密度氧化镁烧结体. 无机盐工业, 1994, 4: 19
- 2 张立德, 牟季美. 纳米材料学. 北京: 科学出版社, 1994. 303~306
- 3 Jun S, Hiromitsu K, Hideo I, et al. Antibacterial characteristics of magnesium oxide powder. World Journal of Microbiology & Biotechnology, 2000, 16: 187~194[DOI]
- 4 Petere K S, Rosalyn L K, George L M, et al. Metal oxide nanoparticles as bactericidal agents. Langmuir, 2002, 18(17): 6679~6686[DOI]
- 5 Zhao Y, Li F, Evans D G, et al. Preparation of layered double-hydroxide nanomaterials with a uniform crystallite size using a new method involving separate nucleation and aging steps. Chem mater, 2002, 14: 4286~4291[DOI]
- 6 段雪, 矫庆泽, 李蕾. 均分散超细阴离子层状材料的新合成方法. 中国专利, CN99119385.7, 1999
- 7 汪国忠, 程素芳, 何国良, 等. 纳米级 MgO 粉体的合成. 合成化学, 1996, 4(4): 300~302
- 8 乌志明, 李法强, 马培华. 水热合成微晶菱镁矿研究. 无机化学学报, 2003, 19(8): 896~898
- 9 李彦峰, 汪斌华, 黄婉霞, 等. 纳米 ZnO 改性内墙涂料抗菌性研究. 涂料工业, 2003, 33(8): 3~6
- 10 苏延磊, 侯万国, 孙德军, 等. Mg-Fe-LDHs 纳米颗粒的合成及其阴离子交换容量的研究. 高等学校化学学报, 1999, 20(7): 1012~1016
- 11 赵迪, 王君, 孙宝涵, 等. TiO_2 系列光催化抗菌材料的开发与应用. 辽宁大学学报(自然科学版), 2000, 27(2): 173~176
- 12 于向阳, 程继健, 杜永娟. TiO_2 光催化抗菌材料. 玻璃与搪瓷, 2000, 28(4): 42~47
- 13 Biard M J, Lunsford H. Catalytic sites for the isomerization of 1-butene over, magnesium oxide. Journal of Catalysis, 1972, 26: 440~450

(2004-04-20 收稿, 2004-07-08 收修改稿)