

CuO/凹凸棒石黏土复合材料的制备及其吸附、抑菌性能研究

徐惠 唐靖 彭振军 黄剑

(兰州理工大学 石油化工学院,甘肃 兰州 730050)

摘要:以凹凸棒石黏土为载体,采用共混水热法制备了纳米氧化铜/凹凸棒石黏土复合材料前驱体,450 °C 煅烧后得到凹凸棒石黏土负载的多孔氧化铜复合材料,考察了其吸附、抑菌性能。结果表明,复合材料中 CuO 的质量分数为 50% 时,亚甲基蓝色度的去除率达 80% 以上,对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的增长具有良好的抑制作用。

关键词:氧化铜;凹凸棒;吸附;抑菌

中图分类号: TQ 317; TB 332; O 632.4

文献标识码: A

文章编号: 1671-3206(2012)11-1881-04

Synthesis of CuO/attapulgite composite material and their adsorption and antibacterial properties

XU Hui, TANG Jing, PENG Zhen-jun, HUANG Jian

(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Attapulgite was used as the matrix of CuO to synthesize a novel kind of composite (CuO/ATP) by depositing CuO on the surface of ATP via hydrothermal reaction method after 450 °C calcined attapulgite load porous copper oxide composite, the adsorption and properties of bacteriostatic were investigated. The results indicated that CuO/ATP composite lead an improvement to the antibacterial action of Staphylococcus aureus and Escherichia coli. When the CuO quality score for 50% in composite material, the effects of CuO/ATP composite has remarkably enhanced degradation rate of the methylene blue which degrades above the removal rate of up to 80%.

Key words: copper oxide; attapulgite; adsorption; antibacterial properties

纳米氧化铜是一种重要的无机纳米材料,在磁性材料、生物抗菌、电学、光学及催化等领域有着广泛的应用^[1-2]。凹凸棒石黏土(ATP)是一种具有特殊结构、形态、物理化学性质的镁铝硅酸盐黏土矿物,比表面积大、化学稳定性好、吸附能力强^[3-6],其独特的微观结构使其可用作催化剂优良载体,用以担负贵金属 Ag, CeO₂, TiO₂, ZnO 等过渡金属氧化物,广泛应用于环境污水处理等领域^[7-10]。陈志刚等^[11]采用均相沉淀法制备了 ATP/CeO₂ 纳米复合材料,考察了复合材料对亚甲基蓝染料模拟废水的催化氧化处理,结果表明,纳米复合材料的催化活性明显高于相同条件下制备的纯 CeO₂。刘德春等^[12]将凹凸棒石黏土改性后,以化学沉淀法制备了纳米 ZnO/凹凸棒石黏土复合材料,讨论了复合材料对甲基橙溶液的脱色速率。O Mahapatra 等^[2]采用液相法,以碱式碳酸铜和氢氧化钠为原料制备了氢氧化

铜的前驱体,热分解得到纳米 CuO,研究表明,该纳米 CuO 对肺炎杆菌、绿脓杆菌等具有良好的抑菌能力。

本文以凹凸棒石黏土为载体,采用水热法-均相沉淀法,制备了 CuO/凹凸棒石黏土复合材料,并研究了复合材料对亚甲基蓝废水的催化吸附性能,以及对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸铜、尿素、亚甲基蓝均为分析纯;凹凸棒石黏土(原土),江苏盱眙;实验用水均为蒸馏水。

Nicolet210 型傅里叶红外光谱仪;JSM-6701 型扫描电镜;D/Max-2400 型 X 射线衍射仪;Vis-7220G 可见分光光度计。

1.2 CuO/凹凸棒的制备

分别配制 1 mol/L 的硝酸铜溶液和 1 mol/L 尿

收稿日期:2012-09-06 修改稿日期:2012-09-12

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51062011)

作者简介:徐惠(1966-),女,甘肃兰州人,兰州理工大学教授,博士,硕士生导师,主要从事纳米功能复合材料的研究。

电话:13639317927 E-mail: xuhui@lut.cn

素溶液混合,在不断搅拌下,加入一定质量的纯化凹凸棒,搅拌均匀后转入水热反应釜中,130 °C 水热反应 6 h。抽滤,固体经 80 °C 真空干燥,450 °C 煅烧 4 h 得到 CuO/凹凸棒纳米复合材料。

1.3 性能测试

1.3.1 吸附性能 称取一定质量的 CuO/凹凸棒纳米复合材料,置于 250 mL 烧杯中,注入 100 mL 浓度为 50 mg/L 的亚甲基蓝废水,机械搅拌 15 min,静置一定时间后,取少许上层清液检测吸光度。

1.3.2 抑菌性能 配制琼脂培养基和牛肉汤培养基。将培养基放入高压锅中高压灭菌 20 min,压力控制在 0.1 MPa 左右。用牛肉汤培养基将细菌稀释成浓度约为 10^3 cfu/mL 的菌悬液。移取 15 mL 琼脂培养基于直径 9 cm 的培养皿中,冷却凝固后,取 0.1 mL 菌种悬液涂布于其表面,放入压制好的 CuO/凹凸棒,37 °C 恒温培养 24 h。用游标卡尺量出各个样品的抑菌圈直径。每个样品重复 4 次,求平均值。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

ATP 与 CuO/ATP 的 IR 示于图 1。

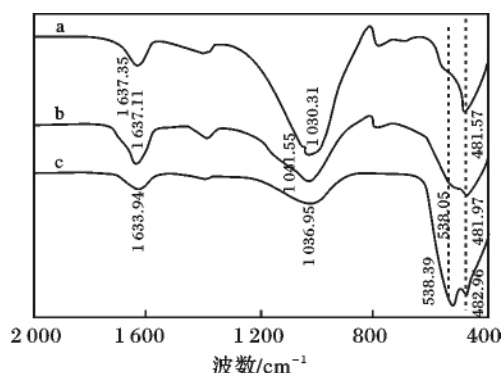


图 1 ATP 与 CuO/ATP 的红外谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of ATP and CuO/ATP

a. ATP; b. CuO: ATP = 1:1; c. CuO: ATP = 4:1

由图 1a 可知,除 $400 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ 范围外,三组谱线基本相似, 1633 cm^{-1} 左右的吸收峰为凹凸棒黏土以及 ATP/CuO 表面吸附水分子氢氧键间的弯曲振动, 3440 cm^{-1} 附近的吸收峰为 O—H 键的伸缩振动引起的。 1035 cm^{-1} 附近的吸收峰应归属于 Si—O 伸缩振动。ATP/CuO(谱线 b 和谱线 c) 中 538 cm^{-1} 处出现一个新的吸收峰,这是 Cu—O 键的吸收峰,并且随着氧化铜负载量的增加,氧化铜的特征吸收逐渐加强,这说明复合材料中存在氧化铜,铜元素是以氧化铜的形式分散在载体 ATP 的表面。

2.2 XRD 分析

当材料中 CuO 与凹凸棒石黏土质量比为 1:1 (CuO 的质量百分含量为 50%) 时,CuO/凹凸棒石

黏土复合材料的 XRD 图谱见图 2。

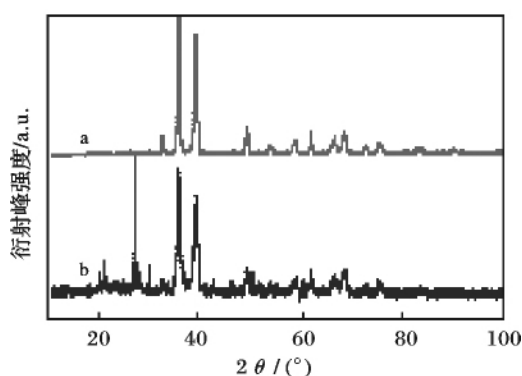


图 2 CuO 与 CuO/ATP 的 X 射线衍射图

Fig. 2 XRD patterns of CuO and CuO/ATP

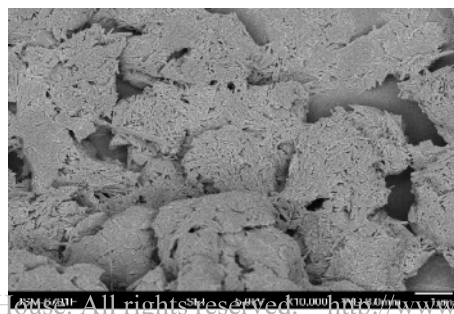
a. CuO; b. CuO: ATP = 1:1

由图 2 可知,分别在 $32.3, 35.3, 38.6, 48.6, 53.2, 58.1, 66.2, 67.9, 72.3^\circ$ 处出现明显的锐峰,和单斜晶形 CuO 的标准图谱(JCPDS89-5899) 完全一致;在 $8.9, 19.5, 20.7, 26.5, 27.3, 29.3^\circ$ 处有强烈的凹凸棒石黏土特征峰(JCPDF02-0018)。在通常情况下,CuO 的衍射峰强度较高,凹凸棒石黏土的衍射峰强度较低,因此,在复合材料中凹凸棒石黏土除在 26.5° 处衍射峰强度较高外,其余的衍射信号均较为微弱。

2.3 SEM 分析

图 3 为凹凸棒石黏土、氧化铜及氧化铜/凹凸棒石黏土复合材料的扫描电镜照片。

图 3a 为煅烧活化处理后的凹凸棒石黏土,主要以坍塌的片层结构为主,片层中夹杂棒束。图 3b 为水热法制备的前驱体在 450°C 条件下煅烧后得到多孔的纳米氧化铜棒,呈现规则统一的棒状。图 3c 是共混水热制备出的 CuO 前驱体和凹凸棒石黏土复合材料在 450°C 煅烧后得到的 CuO/凹凸棒石黏土复合材料,可见棒状氧化铜大量存在于层状凹凸棒石黏土中间,均匀分布,同向排列;不仅能观察到凹凸棒的层片结构,同时发现断裂的氧化铜棒束,在高倍放大(图 3d) 的情况下,能清晰地看到氧化铜棒体上分布着大量的空洞结构,这与图 3b 中纯氧化铜多孔棒的结构相一致,这种多孔状结构有利于提高材料性能。



a

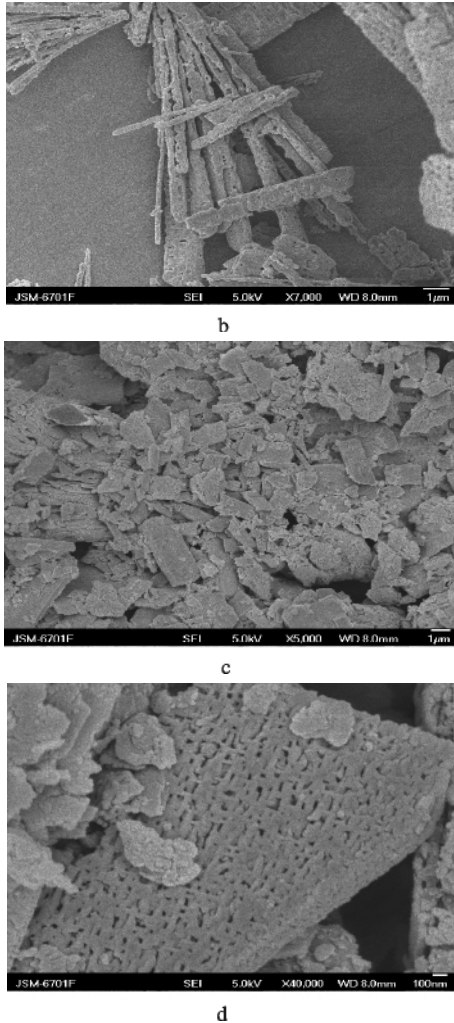


图 3 ATP、CuO 及 CuO/ATP 复合材料的 SEM 照片
Fig. 3 SEM image of the ATP, CuO and CuO/ATP
a. ATP; b. CuO; c. CuO/ATP × 5 000 倍;
d. CuO/ATP × 40 000 倍

2.4 吸附性能

在常温 25 °C ,废水 100 mL ,CuO/ATP 复合材料投加量为 5 g/L 条件下 ,不同质量比(CuO: ATP = 1:4 ,1:2 ,1:1 ,2:1 ,4:1) 复合材料的吸附性能 ,结果见图 4。

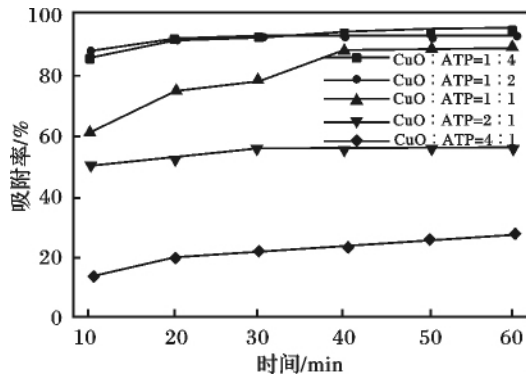


图 4 不同比例 CuO/ATP 各产物对亚甲基蓝的吸附曲线
Fig. 4 The adsorption curve of CuO/ATP at different CuO ratios

于 50% 时 ,随着吸附时间的延长 ,亚甲基蓝色度的去除率达到 80% 以上;当复合材料中 CuO 的质量分数为 20% 时 ,亚甲基蓝色度的去除率稳定在 90% 以上。由于活化凹凸棒石黏土是很好的吸附材料 ,其对亚甲基蓝废水有很好的脱色效果 ,显然 CuO 含量的减少 ,ATP 含量的增加 ,有利于复合材料的吸附量和吸附率的提高;同时吸附时间的延长 ,各配比材料的吸附量均逐渐增加 ,达到吸附平衡后 ,吸附率趋于稳定。这说明纳米氧化铜含量的增加导致复合材料的吸附性能略有下降。

当复合材料中 CuO 的质量分数为 50% 时 ,在 100 mL 废水中分别投加不同质量 (0. 25 ,0. 50 , 0. 75 ,1. 00 g) 的此类材料 ,结果见图 5。

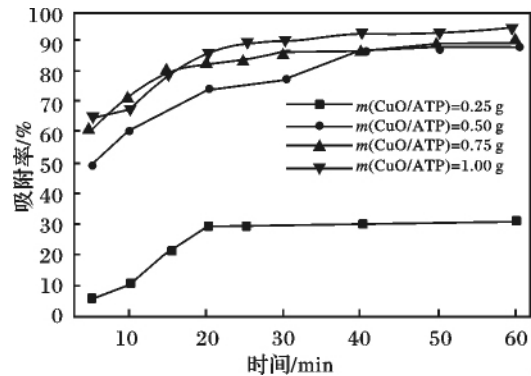


图 5 不同质量 CuO/ATP 各产物对亚甲基蓝的吸附曲线

Fig. 5 The adsorption curve of CuO/ATP with different mass of CuO/ATP

由图 5 可知 ,随着复合材料投料的增加 ,吸附量和吸附率均增加 ,达到吸附平衡后趋于稳定。如 100 mL 废水的投料质量超过 0. 5 g(即投料大于 5 g/L 条件下) 材料对废水的吸附效果较好。

2.5 抑菌性能研究

表 1 为不同氧化铜含量的 CuO/凹凸棒石黏土复合材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌数据。

表 1 CuO/ATP 纳米复合材料中 CuO 纳米棒含量对抗菌性能的影响

Table 1 The antibacterial action of CuO/ATP nanocomposites prepared with different CuO nanorods ratios

序列	m(CuO): m(ATP)	CuO/%	大肠杆菌 /mm	金黄色葡萄 球菌/mm
A	纯 ATP	0	8.2	8.0
B	1:4	20	14.9	21.8
C	1:2	33	16.4	23.2
D	1:1	50	21.1	26.0
E	2:1	66	21.5	26.0
F	4:1	80	22.2	26.2

由图 4 可知 ,当复合材料中 CuO 的质量分数低

由表 1 可知,随着复合材料中氧化铜含量的增加,复合材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制性作用逐渐增强,对金黄色葡萄球菌的抑制作用要大于大肠杆菌。

结合图 4 可知,当复合材料中 CuO 的质量分数达到 50% 随着吸附时间的延长,亚甲基蓝色度的去除率达到了 80% 以上,而 CuO 的质量分数再增大时已经具备有效地抑菌作用,并且抑菌作用增大也不那么明显了。所以,CuO 的质量分数为 50% 时,材料具备了较好的吸附性能的同时,还能有效抑制金黄色葡萄球菌的增长,从而达到更好的净化水体的作用。

3 结论

以凹凸棒石黏土为载体,在尿素和硝酸铜存在的条件下,采用水热反应法制备 CuO/凹凸棒石黏土复合材料,当 CuO 含量为 50% 时,投加量为 5 g/L 时,复合材料对亚甲基蓝废水的脱色率达 80% 以上,同时对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌具有良好的抑制性能。

参考文献:

- [1] 侯贵华,沈晓冬,许仲梓. 氧化铜对碳酸钙热分解动力学的影响[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(1): 109-114.
- [2] Mahapatra O, Bhagat M, Gopalakrishnan C, et al. Ultrafine dispersed CuO nanoparticles and their antibacterial activity[J]. Journal of Experimental Nano Science, 2008, 3(3): 185-193.
- [3] 朱海青,周杰. 凹凸棒石粘土的开发利用现状及发展趋势[J]. 矿产保护与利用, 2004, 8(4): 14-17.
- [4] 陈红,王文波,王爱勤. 不同矿点凹凸棒黏土对复合高吸水性树脂吸水性能的影响[J]. 非金属矿, 2011, 34(1): 22-25.
- [5] 陈岩,赵宜江,周守勇,等. 聚丙烯酰胺/凹凸棒黏土复合吸附材料的研究[J]. 高等化学工程学报, 2010, 24(2): 274-279.
- [6] 马玉恒,方卫民,马小杰. 凹凸棒土研究与应用进展[J]. 材料导报, 2006, 20(9): 43-46.
- [7] 汪雨梅,陈大俊,龚立岩,等. 银/凹凸棒土纳米复合材料的制备与表征[J]. 吉林建筑工程学院学报, 2009, 26(3): 83-86.
- [8] 李霞章,陆晓旺,陈志刚,等. CeO₂/ATP 纳米复合材料的水热合成及其表征[J]. 机械工程材料, 2010, 34(3): 77-79.
- [9] 陈天虎,史晓莉,彭书传. 凹凸棒石-TiO₂ 纳米复合材料制备和表征[J]. 硅酸盐通报, 2005(1): 112-114.
- [10] 张莉莉,吕伏建,刘建全. 凹凸棒黏土-SnO₂-TiO₂ 复合材料的制备及其光催化性能[J]. 应用化学, 2010, 27(1): 63-68.
- [11] 陈志刚,郭亭亭,李霞章. 凹凸棒土负载 CeO₂ 催化氧化处理亚甲基蓝染料废水[J]. 功能材料, 2009, 40(10): 1709-1712.
- [12] 刘德春,熊小丽,杨文彬. 纳米 ZnO/凹凸棒石黏土复合材料的制备及其吸附性能研究[J]. 非金属矿, 2010, 33(4): 74-77.

2013 年《工业水处理》征订启事

《工业水处理》杂志 1981 年创刊,是经国家科委和国家新闻出版署批准,由中海油天津化工研究设计院主办的专业性科技刊物。专门报道国内外循环冷却水、锅炉水、工艺用水及工业废水的水处理技术动态、科研成果、实践经验及科学管理等内容,设有专论与综述、试验研究、分析与监测、经验交流、工程实例、油气田水处理、计算机应用、科学管理等栏目。

《工业水处理》杂志是全国中文核心期刊,中国科技论文统计源期刊(核心期刊),中国期刊方阵双效期刊。连续多年获全国石油化工行业优秀期刊一等奖及天津市优秀期刊奖,并被中国科学文献数据库、中国科技期刊光盘版、中国化学文献数据库、中国化工文摘、中国知识资源总库、美国化学文摘、俄罗斯《文摘杂志》、美国剑桥科学文摘等收录。

《工业水处理》杂志为月刊,大 16 开,每期 96 页,国内外公开发行,全国各地邮局均可订阅,错过征订期的读者可与本编辑部直接联系,办理补订手续。

中国标准连续出版物号: ISSN1005-829X
CN12-1087/X

邮发代号: 6-61 国外代号: 4515MO 每册定价: 10 元 全年价: 120 元

地址: 天津市丁字沽三号路 85 号 邮政编码: 300131

电话: 022-26512112, 26678212, 传真: 022-26512112, http://www.iwt.cn