

Preparation and Antimicrobial Activity of $Cd_{1-x}M_xO$ Composite Oxides

Mengxi Sun, Xiaoxi Liang, Yaobin Chen, Liangchao Li*

College of Chemistry & Life Science, Zhejiang Normal University, Jinhua

Email: sky52@zjnu.cn

Received: Jun. 26th, 2011; revised: Jul. 25th, 2011; accepted: Jul. 27th, 2011.

Abstract: $Cd_{1-x}M_xO$ composite oxides ($M = Cu, Cr; x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$) were prepared by sol-gel method. The X-ray powder diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) were employed to characterize the crystal structure and morphology of the samples. The results indicated that the $Cd_{1-x}M_xO$ nanoparticles presented an irregular hexagonal shape and their size is about 50~80 nm. Antibacterial testing showed that the $Cd_{1-x}M_xO$ had excellent antibacterial activity than pure CdO against *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* and *Candida albicans*. The $Cd_{0.94}Cu_{0.06}O$ and $Cd_{0.94}Cu_{0.08}O$ had the best antibacterial effect on *Escherichia coli* and *Candida albicans* in a series of samples doped with Cu, respectively; and the antibacterial activity of samples increased with increase of Cr content in a series of ones doped with Cr.

Keywords: CdO; Doped; Sol-Gel Method; Antimicrobial Activity

$Cd_{1-x}M_xO$ 复合氧化物的制备及抗菌活性

孙檬茜, 梁效锡, 陈耀斌, 李良超*

浙江师范大学化学与生命科学学院, 金华

Email: sky52@zjnu.cn

收稿日期: 2011年6月26日; 修回日期: 2011年7月25日; 录用日期: 2011年7月27日

摘要: 用溶胶-凝胶法制备了 $Cd_{1-x}M_xO$ 复合氧化物 (M 为 Cu、Cr, $x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1$)。用 XRD、SEM 表征了样品的物相结构和形貌。结果表明 $Cd_{1-x}M_xO$ 纳米粒子为不规则的六角形貌, 晶粒尺寸约为 50~80 nm。抗菌测试表明 $Cd_{1-x}M_xO$ 对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、白色念珠菌的抗菌活性明显优于纯的 CdO。在掺 Cu 系列中, $Cd_{0.94}Cu_{0.06}O$ 和 $Cd_{0.94}Cu_{0.08}O$ 样品分别对大肠杆菌和白色念珠菌的抗菌效果最佳; 在掺 Cr 系列样品中, 随 Cr 掺杂浓度增加对金黄色葡萄球菌的抑菌作用增强。

关键词: CdO; 掺杂; 溶胶-凝胶法; 抗菌活性

1. 引言

21 世纪, 人们的生活受到了病原菌的威胁。日本的病原性大肠杆菌“O-15”、英国的“疯牛病”、“9·11”事件后的“炭疽菌”和 SARS 病毒的袭击使人们充分认识到生存环境和微生物环境的恶化给地球和人类健康带来的危害。抗菌材料的应用能使人们脱离微生物对生存环境的影响, 生活质量得以提高。抗菌材料按其抗菌机理可以分为以 Ag、Cu、Zn 等金属离子为代

表的溶出型抗菌材料和以 ZnO、TiO₂ 为代表的具有光催化活性类抗菌材料。溶出型抗菌材料在使用过程中, 抗菌剂缓慢释放出来的金属离子能破坏细菌的细胞膜或细胞原生质活性酶的活性而具有抗菌效果; 光催化活性类抗菌材料是在光的作用下, 抗菌剂与水或空气作用, 生成活性氧 O₂⁻ 和 OH·, 具有很强的氧化还原作用, 产生持久的抗菌效果。

纳米 CdO 在太阳能电池、电池阴极材料、传感器、

透明电极、光学晶体管和二极管等领域有着广泛的应用前景^[1-3]。CdO 是一种重要的半导体功能材料, 具有独特的光学、光电子学和催化性能等, 可以作为一种催化活性抗菌材料; 同时, 镉具备一定的生物毒性, 纳米 CdO 对微生物具有抑菌作用, 也可以作为一种溶出型抗菌材料。CdO 的制备通常有溶胶-凝胶法^[4]、水热法^[5]、湿化学法^[6]、喷雾热解法^[7]、溅射法^[8]等方法。在众多制备方法中, 溶胶-凝胶工法具有均匀性好、化学计量比容易控制、工艺简单和安全性较高等特点, 是制备纳米氧化物较常用的方法。

据报道, Cu^{2+} 的抗菌性好、毒性小、成本低, 是一种广谱抗菌材料^[9]; Cr^{3+} 具有优良的抗菌性能, 但毒性较大, 其应用受到了限制。如果将 Cu^{2+} 和 Cr^{3+} 掺杂到 CdO 中, 是否会产生更好的抗菌性能呢? 基于此设想, 本文用溶胶-凝胶法制备了 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 掺杂的 $\text{Cd}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$ 复合氧化物, 研究了 Cu^{2+} 和 Cr^{3+} 掺杂量对纳米 CdO 抗菌性能的影响, 并对样品的抗菌机理做了初步的探讨。

2. 实验

2.1. 试剂

柠檬酸、硝酸镉、硝酸铜、硝酸铬、氨水、葡萄糖、氯化钠、氢氧化钠等都是分析纯试剂; 牛肉膏、蛋白胨、琼脂等为生化试剂。

2.2. $\text{Cd}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$ 复合氧化物的制备

用柠檬酸溶胶-凝胶法^[4]制备纳米 $\text{Cd}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$ 复合氧化物($\text{M} = \text{Cu}, \text{Cr}$, $x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1$)。称取一定量的硝酸镉、硝酸铜(硝酸铬)和柠檬酸, 加入适量去离子水溶解后, 磁力搅拌下滴加氨水(25~28 wt%), 有沉淀物生成; 继续滴加氨水至 $\text{pH} \approx 9$, 沉淀溶解得均一透明溶液。70℃下恒温蒸发水分形成湿凝胶, 干燥得干凝胶。将干凝胶在空气中 350℃煅烧 2 h (升温速率 10℃/min), 自然冷却至室温的掺 Cu 和掺 Cr 纳米 CdO 样品, 研磨后备用。同样方法制备纯纳米 CdO。

2.3. 样品表征及抗菌性能评价

2.3.1. 样品表征

用 Philips-Pw 3040/60 型 X-射线粉末衍射仪

(XRD), Cu K α 辐射($\lambda = 0.154056 \text{ nm}$), 工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA, 扫描范围 $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速率 $4^\circ/\text{min}$ 分析样品的物相和结构; 用 Hitachi S-4800 扫描电子显微镜(SEM)观察样品的表面形貌, 操作电压为 50 kV。

2.3.2. 培养基制备

按文献[10]制备牛肉膏蛋白胨液体培养基、牛肉膏蛋白胨固体培养基、沙堡氏液体培养基和沙堡氏固体培养基。牛肉膏蛋白胨培养基用于细菌的培养(金黄色葡萄球菌、大肠杆菌), 沙堡氏培养基用于真菌的培养(白色念珠菌)。

2.3.3. 菌悬液制备

供试菌种为细菌类的大肠杆菌(ATCC25923)、金黄色葡萄球菌(ATCC25922)和真菌类的白色念珠菌(ATCC10231), 以上菌株由浙江师范大学生物技术专业实验室提供。取菌种划平板分离得单菌落, 然后用接种环挑取培养的菌株接种到无菌培养基中, 置于震荡箱中, 恒重 37℃, 100 r/min 振荡 24 h, 然后加无菌生理盐水稀释成 $1 \times 10^5 \sim 9 \times 10^5 \text{ cfu/mL}$ 浓度的菌悬液, 摇匀后备用。

2.3.4. 抑菌圈实验

按文献[11]方法进行抑菌圈实验。用游标卡尺测量抑菌圈直径的大小, 每个测试样品平行测试 3 次, 取平均值。

3. 结果与讨论

3.1. XRD

图 1 为 CdO(a), $\text{Cr}_{0.04}\text{Cd}_{0.96}\text{O}_{1.02}$ (b), $\text{Cu}_{0.04}\text{Cd}_{0.96}\text{O}$ (c) 样品的 XRD 图谱。从图 1 中发现 $2\theta = 34^\circ, 39^\circ, 55^\circ, 66^\circ, 69^\circ, 82^\circ$ 处出现了 CdO 的特征峰, 与 CdO 的标准谱图(JCPDS Card No.75-576)完全一致。根据 Scherrer 公式^[12] $D = K\lambda/\beta \cos\theta$ (其中 D 为晶粒尺寸(nm); λ 为 X 射线入射波长(0.154056 nm); K 为 Scherrer 常数, 其值取 0.89; β 为积分半高宽度; θ 为布拉格衍射角)计算出样品的晶粒尺寸为 80~100 nm, 且掺杂样品的晶粒尺寸比母体 CdO 的略小。其可能原因是 Cr^{3+} , Cu^{2+} 半径均小于 Cd^{2+} 半径, 它们进入 CdO 晶格形成固溶体导致 CdO 晶胞发生局部收缩, 使得晶粒尺寸略有减小。

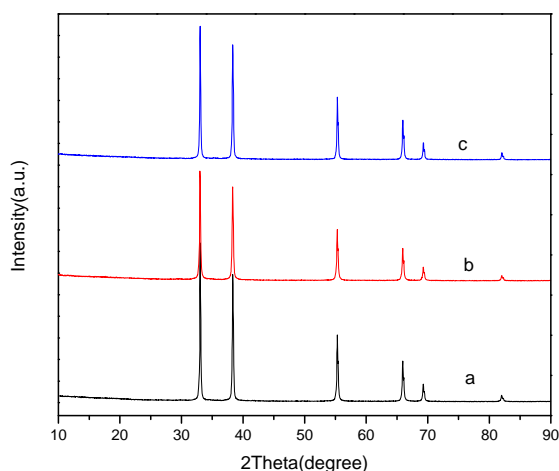


Figure 1. Powder X-Ray diffraction patterns of CdO(a), $\text{Cr}_{0.04}\text{Cd}_{0.96}\text{O}_{1.02}$ (b) and $\text{Cu}_{0.04}\text{Cd}_{0.96}\text{O}$ (c)

图 1. CdO(a), $\text{Cr}_{0.04}\text{Cd}_{0.96}\text{O}_{1.02}$ (b), $\text{Cu}_{0.04}\text{Cd}_{0.96}\text{O}$ (c)的 XRD 衍射图

3.2 微观形貌

图 2 为 CdO、 $\text{Cu}_{0.04}\text{Cd}_{0.96}\text{O}$ 和 $\text{Cr}_{0.04}\text{Cd}_{0.96}\text{O}$ 样品的 SEM 照片。从图中可以看出 CdO 晶粒为准六角形貌，尺寸在 50~100 nm 范围，粒子的分布不大均匀；而 $\text{Cu}_{0.04}\text{Cd}_{0.96}\text{O}$ 和 $\text{Cr}_{0.04}\text{Cd}_{0.96}\text{O}$ 样品均呈不规则六角形貌，粒子分布比较均匀。掺 Cr 样品的晶粒尺寸比掺 Cu 的略小，但程度的团聚略大，这可能与前者是异价置换，有较大的晶格缺陷的缘故。掺杂样品的晶粒尺寸比 CdO 的大，与 XRD 的结果基本一致。

3.3 抗菌性能

3.3.1. $\text{Cd}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$ 复合氧化物的抗菌性能

在普通日光灯照射条件下，考察 Cu^{2+} 和 Cr^{3+} 掺杂量对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、白色念珠菌的抑菌性能的影响，其结果示于表 1 和表 2。由表获悉，随着 Cr^{3+} 和 Cu^{2+} 掺杂量的增加，样品对大肠杆菌、白色念珠菌的抑菌能力呈先增强后减弱的变化趋势。 Cu^{2+} 掺杂量 $x = 0.06, 0.04$ 和 0.08 的样品分别对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和白色念珠菌具有最强的抗菌作用，其最大抑菌直径分别达到 29.2 mm、26.7 mm 和 28.7 mm。相对于纯 CdO 的抗菌性能都有显著地增强，说明适量 Cu^{2+} 掺杂能提高 $\text{Cd}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ 的抗菌性能；当掺杂量过大时，抗菌性能反而减弱。因为适量 Cu^{2+} 取代 CdO 晶胞中 Cd^{2+} 的位置，在晶体的内部乃至表面产生了晶格缺陷，使表面活性位增多，有利于金属离子溶

出，从而增强抗菌性能；随着 Cu^{2+} 掺杂量的增加， Cu^{2+} 取代 Cd^{2+} 有一个极限，过多的 CuO 覆盖在 CdO 表面上，影响金属粒子的溶出，导致其抗菌性能反而减弱。 Cr^{3+} 掺杂量 $x = 0.06, 0.1$ 和 0.08 的样品分别对白色念珠菌、大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌能力最强；掺 Cr^{3+} 样品的抑菌能力总体上比纯 CdO 的强，且随着 Cr^{3+} 掺杂浓度的增加，对金黄色葡萄球菌的抑菌能力逐渐增强。

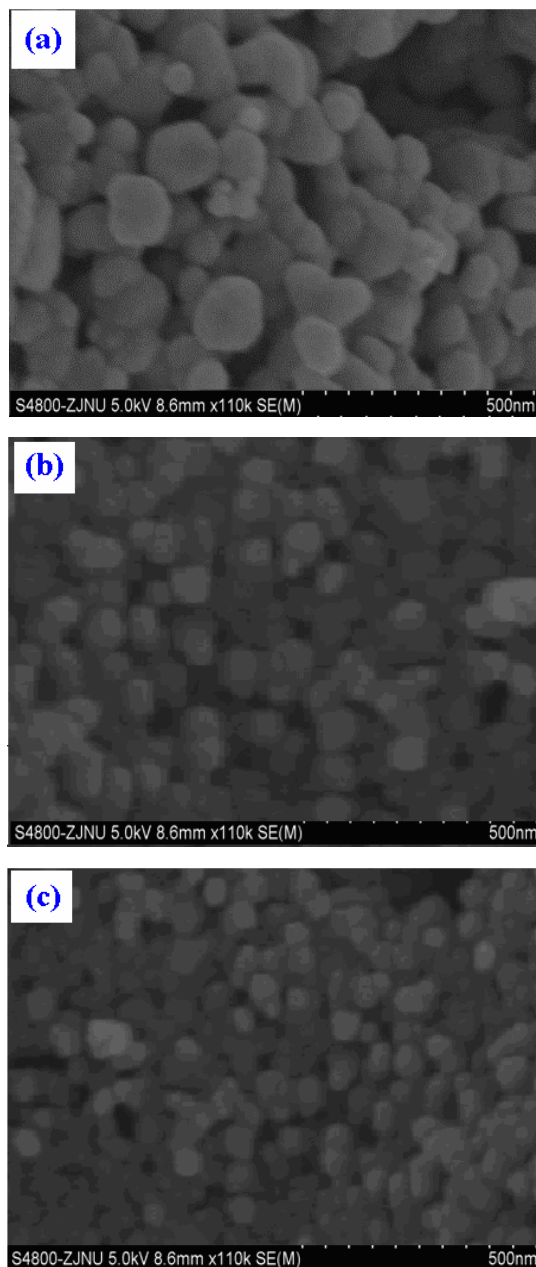


Figure 2. SEM images of CdO (a), $\text{Cu}_{0.04}\text{Cd}_{0.96}\text{O}$ (b) and $\text{Cr}_{0.04}\text{Cd}_{0.96}\text{O}$ (c)

图 2. CdO (a)、 $\text{Cu}_{0.04}\text{Cd}_{0.96}\text{O}$ (b) 和 $\text{Cr}_{0.04}\text{Cd}_{0.96}\text{O}$ (c) 的 SEM 照片

Table 1. Average diameter (mm) of inhibition zone for Cd_{1-x}Cu_xO composites
表 1. Cd_{1-x}Cu_xO 复合氧化物的抑菌圈平均直径(mm)

| Cd _{1-x} Cu _x O | 抑菌圈平均直径(mm) | | |
|-------------------------------------|-------------|---------|-------|
| | 大肠杆菌 | 金黄色葡萄球菌 | 白色念珠菌 |
| x = 0.00 | 21.5 | 26.4 | 22.3 |
| x = 0.02 | 22.9 | 26.4 | 27.8 |
| x = 0.04 | 25.1 | 26.7 | 28.1 |
| x = 0.06 | 29.2 | 23.0 | 28.4 |
| x = 0.08 | 27.7 | 23.5 | 28.7 |
| x = 0.10 | 26.5 | 23.4 | 18 |

Table 2. Average diameter (mm) of inhibition zone for Cd_{1-x}Cr_xO_{1+x/2} composites
表 2. Cd_{1-x}Cr_xO_{1+x/2} 复合氧化物的抑菌圈平均直径(mm)

| Cd _{1-x} Cr _x O _{1+x/2} | 抑菌圈平均直径(mm) | | |
|--|-------------|---------|-------|
| | 大肠杆菌 | 金黄色葡萄球菌 | 白色念珠菌 |
| x = 0.00 | 25.4 | 24.0 | 18.8 |
| x = 0.02 | 25.6 | 25.1 | 18.8 |
| x = 0.04 | 26 | 25.3 | 25.9 |
| x = 0.06 | 26.2 | 26.3 | 31.8 |
| x = 0.08 | 28.6 | 27.2 | 24.5 |
| x = 0.10 | 22.2 | 27.5 | 23.1 |

3.3.2. Cd_{1-x}M_xO 复合氧化物的抗菌机制

Cd_{1-x}M_xO 复合氧化物的光催化抑菌原理与 CdO 的相同。CdO 是一种 N-型宽禁带半导体，它的禁带宽度是 2.3 eV^[13]。在 Cd_{1-x}M_xO 复合氧化物中，Cu²⁺、Cr³⁺取代 Cd²⁺生成活性更大的固溶体，降低了掺杂样品的禁带宽度。因此 Cd_{1-x}M_xO 复合粉末的抗菌机制主要来自两个方面：1) Cd_{1-x}M_xO 纳米粒子具备特殊的表面效应和高氧化活性，尤其是在紫外光照条件下，在水和空气中会分解出自由移动的电子(e⁻)，同时留下带正电的空穴(h⁺)。带正电的空穴具有很强的氧化作用，能激发产生活性氧，与大多数有机化合物发生氧化反应，从而能够将细菌等微生物杀死，达到杀菌的作用；2) 游离出来的 Cr³⁺、Cu²⁺ 和 Cd²⁺ 接触细菌等微生物时，能与细菌体内的氧化代谢酶(-SH)结合，使其失去活性而导致细菌窒息死亡。Cr³⁺、Cu²⁺ 和 Cd²⁺ 从死亡细菌体内游离出来后可继续杀死其他的细菌，从而达到持久抗菌的作用。

4. 结论

1) 用柠檬酸-溶胶凝胶法制备了 Cd_{1-x}M_xO 复合氧化物。Cr³⁺和 Cu²⁺掺入导致 Cd_{1-x}M_xO 样品的晶

粒尺寸减小。

2) Cd_{1-x}M_xO 纳米复合氧化物对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和白色念珠菌都有良好的抑制作用。Cu 适量掺杂能提高 Cd_{1-x}Cu_xO 的抗菌性能，当掺杂量过大时，抗菌性能反而减弱；掺 Cr³⁺样品的抑菌能力总体上比纯 CdO 强，Cr³⁺掺杂量 x = 0.06, 0.08 和 0.1 的样品分别对白色念珠菌、大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有最佳抑菌作用。

5. 致谢

本文得到了国家自然科学基金(21071125)和浙江省大学生新苗人才计划项目(2010R404013)的资助，特此致谢！

参考文献 (References)

- [1] H. Zhang, X. Y. Ma, Y. J. Ji, et al. Synthesis of cadmium hydroxide nanoflake and nanowisker by hydrothermal method. *Materials Letters*, 2005, 59(1): 5625-5658.
- [2] M. Ristic, S. Popovic, and S. Music. Formation and properties of Cd(OH)₂ and CdO particles. *Materials Letters*, 2004, 58(20): 2494-2499.
- [3] S. Motupally, M. Jain, V. Srinivasan, et al. The role of oxygen at the second discharge plateau of nickel hydroxide. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, 145(1): 3423-2429.
- [4] 李晓娥, 祖庸, 马沛. 溶胶-凝胶法合成纳米二氧化钛中催化剂的研究[J]. *河北化工*, 1997, 2: 10-12.
- [5] Z. X. Yang, W. Zhong, Y. X. Yin, et al. Controllable synthesis of single-crystalline CdO and Cd(OH)₂ nanowires by a simple hydrothermal approach. *Nanoscale Research Letters*, 2010, 5(6): 961-965.
- [6] 邸云萍, 徐利华, 刘明等. 钛精矿湿化学法合成 Fe₂TiO₅/TiO₂ 复合纳米粉[J]. *人工晶体学报*, 2008, 37(6): 1365-1369.
- [7] 赵俊亮, 李效民, 边继明等. 喷雾热解法生长 N 掺杂 ZnO 薄膜机理分析[J]. *无机材料学报*, 2005, 20(4): 959-964.
- [8] 潘峰, 郭颖, 陈长乐, 文军. 磁控溅射法生长 ZnO 薄膜的结构和表面形貌特性[J]. *陕西理工学院学报(自然科学版)*, 2010, 26(4): 58-62.
- [9] I. Perelshtein, G. Applerot, N Perkas, et al. CuO-cotton nanocomposite: Formation, morphology, and antibacterial activity. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 204(1-2): 54-57.
- [10] 孙爱兰, 谭天伟, 朱中伟. 几种抑菌材料对化妆品中腐败菌的抑制作用比较[J]. *日用化学工业*, 2005, 35(2): 84-87.
- [11] 张昭, 王向东, 曾光远等. 含银无机抗菌剂的研制和抗菌性能初探[J]. *稀有金属*, 2002, 26(5): 401-404.
- [12] 郭金玲, 沈岳年. 用 Scherrer 公式计算晶粒度应注意的几个问题[J]. *内蒙古师范大学学报(自然科学汉文版)*, 2009, 38(3): 357-358.
- [13] 季振国, 吴秋红, 毛启楠. 射频磁控溅射法沉积透明柔性导电 CdO 薄膜[J]. *半导体技术*, 2010, 35(12): 1170-1173.