

纳米氧化锌的制备及抗菌性能研究

郭梦雅¹, 李晓意¹, 易凯¹, 蔡锋¹, 鲁鹏^{1,2}

(1.广西大学 轻工与食品工程学院广西清洁化制浆造纸与污染控制重点实验室, 南宁 530004;

2.齐鲁工业大学 制浆造纸科学与技术教育部/山东省重点实验室, 济南 250353)

摘要: **目的** 研究以乙酸锌和氢氧化钠为原料, 利用水热合成法制备纳米氧化锌的最佳工艺条件及抗菌性能。**方法** 以纳米氧化锌的粒径和形貌为评价指标, 讨论合成条件对产物的影响; 基于单因素设计响应面实验, 以抑菌圈直径为响应值, 分析抑菌效果较好的纳米氧化锌的制备条件。**结果** 在水热温度为 111.14 °C, 反应时间为 10 h, 乙酸锌浓度为 0.02 mol/L 时制备的纳米氧化锌的抗菌效果最好, 大肠杆菌的抑菌圈直径为 (17.265±0.011) mm。**结论** 水热温度、水热时间和前驱体浓度会影响纳米氧化锌的粒径和形貌; 水热温度和前驱体浓度是影响纳米氧化锌抗菌性的显著因素, 水热时间是非显著因素。

关键词: 水热合成法; 纳米氧化锌; 抑菌圈; 响应面法

中图分类号: TB383 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2019)19-0172-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.19.025

Preparation and Antibacterial Properties of Zinc Oxide Nanoparticles

GUO Meng-ya¹, LI Xiao-yi¹, YI Kai¹, CAI Feng¹, LU Peng^{1,2}

(1.Institute of Light Industry and Food Engineering, Guangxi Key Laboratory of Clean Pulp and Papermaking and Pollution Control, Guangxi University, Nanning 530004, China; 2.Key Laboratory of Pulp and Paper Science & Technology of Ministry of Education/Shandong Province, Qilu University of Technology, Jinan 250353, China)

ABSTRACT: The work aims to study the optimum technological conditions and antibacterial properties of nano-ZnO particles prepared by hydrothermal synthesis, with zinc acetate and sodium hydroxide as raw materials. The particle size and morphology of nano-ZnO particles were used as evaluation indicators to discuss the influence of synthesis conditions on the product. Based on the single-factor design response surface experiment, with the diameter of the inhibition zone as the response value, the preparation conditions of nano-ZnO particles with good antibacterial effect were analyzed. The nano-ZnO particles prepared under the following conditions had the best antibacterial effect: the hydrothermal temperature of 111.14 °C, the reaction time of 10 h, and the concentration of zinc acetate of 0.02 mol/L. The inhibition zone diameter of escherichia coli was (17.265±0.011) mm. The hydrothermal temperature, hydrothermal time and precursor concentration affect the particle size and morphology of nano-ZnO particles. Hydrothermal temperature and precursor concentration are significant factors affecting the antibacterial activity of nano-ZnO particles. Hydrothermal time is not a significant factor.

KEY WORDS: hydrothermal synthesis; nano-ZnO particles; inhibition zone; response surface method

收稿日期: 2019-04-29

基金项目: 制浆造纸科学与技术教育部/山东省重点实验室开放基金 (KF201617); 广西高等学校科学研究项目 (KY2015YB007); 2018-2020 年广西本科高校特色专业及实验实训基地 (中心) 建设项目 (T3050094101)

作者简介: 郭梦雅 (1993—), 女, 广西大学硕士生, 主攻功能性包装材料。

通信作者: 鲁鹏 (1984—), 女, 广西大学副教授、硕导, 主要研究方向为功能包装材料。

纳米氧化锌（ZnO）因其具有制备原料低价且丰富、抗菌长效且安全稳定、紫外线吸收功能和通用性更高等优点而备受关注^[1-2]。纳米 ZnO 可以改善包装材料性能，例如机械强度、阻隔性和稳定性^[3]，因此，纳米 ZnO 作为一种新型无机纳米材料在食品包装材料中具有广阔的应用前景和 market 价值。纳米 ZnO 的制备方法种类繁多，根据原料的状态可分为 3 类，固相法、液相法和气相法^[4]。制备纳米 ZnO 常用的方法，如沉淀法、水热合成法、溶胶凝胶法等都属于液相法^[5-6]。水热合成法制备纳米 ZnO 有很多优点，如耗能较低、适用性较广及产物的结晶度高、粒度分布窄、分散性良好等。水热过程中的温度、时间以及前驱浓度等因素对产物粒径和形貌等有很大影响，可通过改变制备工艺条件实现对产物性能的调控^[7]。

纳米 ZnO 是一种抗菌性能良好的无机抗菌剂，对很多细菌都表现出显著的抗菌活性^[8]。纳米 ZnO 可以通过表面接触或者锌离子溶出作用于细菌表面或者进入细胞内与细菌核相互作用，进而杀死细菌，达到抑菌效果^[9]。纳米 ZnO 的体外抗菌活性测试表明，纳米 ZnO 对枯草芽孢杆菌、金黄色葡萄球菌^[10-12]、大肠杆菌、铜绿假单胞菌、空肠弯曲杆菌^[13-14]和植物乳杆菌^[15-16]均表现出抗菌活性。纳米 ZnO 的粒径和形貌是影响其抗菌效果的重要因素，文中以水热反应的温度、时间和前驱体浓度为单因素，研究反应条件对产物粒径和形貌的影响；并在单因素的基础上设计响应面实验，以对大肠杆菌的抑菌效果为响应值，优化出一种抗菌性能最优的纳米 ZnO 制备工艺条件。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料有乙酸锌，天津市致远化学试剂有限公司；氢氧化钠，天津市致远化学试剂有限公司；活化菌种（大肠杆菌），中国工业微生物菌种保藏管理中心；营养琼脂和营养肉汤，北京陆桥技术股份有限公司。

主要仪器有恒温磁力搅拌器（E35 A-Pro），LabTech 公司；电鼓风干燥箱（101-1），北京科伟永兴仪器有限公司；电子分析天平（TLE204E），梅特勒-托利多（上海）有限公司；高速离心机（TGL-18R），珠海黑马医学仪器有限公司；聚四氟乙烯反应釜（DX-40），西安常仪仪器设备有限公司；场发射扫描电镜（FESEM，SU-8020），日立高新技术公司；激光粒度分析仪（NS300），英国马尔文仪器有限公司；超净工作台（SW-CJ-2F），苏州安泰空气技术有限公司。

1.2 方法

1.2.1 纳米氧化锌粉体的制备

水热法制备纳米 ZnO 的过程：用去离子水溶解

乙酸锌粉末，制成乙酸锌溶液；将配好的乙酸锌溶液置于磁力搅拌器上，边搅拌边滴加氢氧化钠溶液；调节 pH 值，把调节好的溶液磁力搅拌一定时间；将液体转移到聚四氟乙烯反应釜中，放置在一定温度下反应一定时间；待聚四氟乙烯反应釜冷却后将反应生成的沉淀物质用去离子水离心洗涤；去离子水洗涤直至上清液的 pH 为中性，再用无水乙醇在相同的条件下洗涤 2~3 次；将沉淀物质放置于烘箱中，在 60 ℃ 下烘干，随后研磨成粉末，即得到制备的纳米 ZnO 粉末。

1.2.2 抑菌圈

取一定量纳米 ZnO 分散于水中进行超声处理，配成 40 mg/mL 的分散液。将滤纸片剪成直径为 10 mm 的圆片，并将纳米 ZnO 和裁好的滤纸片经紫外光照射灭菌 1 h，然后将滤纸片浸泡于分散好的样品中备用。选取稀释到 10⁵ CFU/mL 的大肠杆菌作为测试菌液。以空白灭菌培养皿为阴性对照样品，浸泡于水中的滤纸片为空白对照，含有 40 mg/mL 的纳米 ZnO 滤纸片为实验品。然后将稀释后的菌液用接种环涂布到营养琼脂培养基上，取出浸泡好的滤纸片，将其放置于涂好菌液的琼脂盘中间铺平，使菌液均匀接触样品，在 37 ℃ 下培养 24 h。记录抑菌圈直径。

1.2.3 单因素实验

对水热合成法制备纳米 ZnO 的制备工艺条件进行优化，通过改变水热反应温度、反应时间和反应物浓度等条件，研究不同反应条件对纳米氧化锌形貌和粒径的影响，优化出水热法合成法制备纳米 ZnO 的最佳工艺条件。

1.2.4 响应面中心组合实验

在单因素实验结果的基础上，采用响应面设计中最常用的 BBD 设计方法，以水热温度、水热时间和前驱体浓度为响应因子，以抑菌圈大小为响应值，采用 Design-Expert 软件自动设计出三因素三水平响应面实验，进一步优化实验条件。

考虑到水热温度、水热时间、前驱体浓度对纳米氧化锌的粒径和形貌的影响较大，因此以水热温度、水热时间、前驱体浓度为响应因子，设计出三因素三水平响应面实验。实验中固定反应体系的 pH 为 11，氢氧化钠浓度为乙酸锌浓度的 10 倍。三因素三水平响应面实验设计见表 1。

表 1 三因素三水平响应面实验设计
Tab.1 Three-factor three-level response surface experimental design

因素	水平		
	-1	0	+1
水热温度（A）	100	110	120
水热时间（B）	10	15	20
乙酸锌浓度（C）	0.02	0.05	0.08

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 水热反应温度对纳米 ZnO 形貌和粒径分布的影响

根据前人研究, Zn^{2+} 与 OH^- 的浓度比为 1:10 时, 制得的纳米 ZnO 的形貌较好, 粒径较小^[17], 因此文中固定前驱体乙酸锌与氢氧化钠的浓度比为 1:10。固定水热反应时间为 18 h, 乙酸锌浓度为 0.1 mol/L, 氢氧化钠浓度为 1 mol/L, 反应溶液 pH 为 11, 反应温度依次为 80, 100, 120, 140, 160 °C, 并用马尔文纳米粒度仪和 SEM 对得到的粉体进行表征, 研究水热反应温度对纳米 ZnO 形貌和粒径分布的影响。

不同水热温度条件下制备的纳米 ZnO 的 SEM 图

见图 1, 从图 1 中可以看出, 随着反应温度的变化, 纳米 ZnO 的形状和大小也随之变化。当温度为 80 °C 和 100 °C 时, 纳米 ZnO 呈圆球状, 且大小均匀、粒径较小; 当温度为 120, 140, 160 °C 时, 纳米 ZnO 变为短棒状, 而且随着温度的升高粒径逐渐增大, 颗粒表面不光滑, 呈现类似层片状的堆砌。这与文献^[18]的报道一致, 随着温度的升高, 混合溶液中反应分子的能量升高, 活性分子数增多, 进而溶液中生成 ZnO 的趋势也会变大; 此外, 在生长顺序上一般是长度方向上的增长速度大于直径方向, 因此, 会出现图 1 中的形貌变化。

不同温度条件下制备的纳米 ZnO 的粒径分布见图 2a。由图 2a 可以看出, 140 °C 和 160 °C 条件下的粒径分布接近重合; 当温度为 120 °C 时, 粒径分布较窄, 尺寸为 300 nm 的纳米 ZnO 将达到 20%。不同温

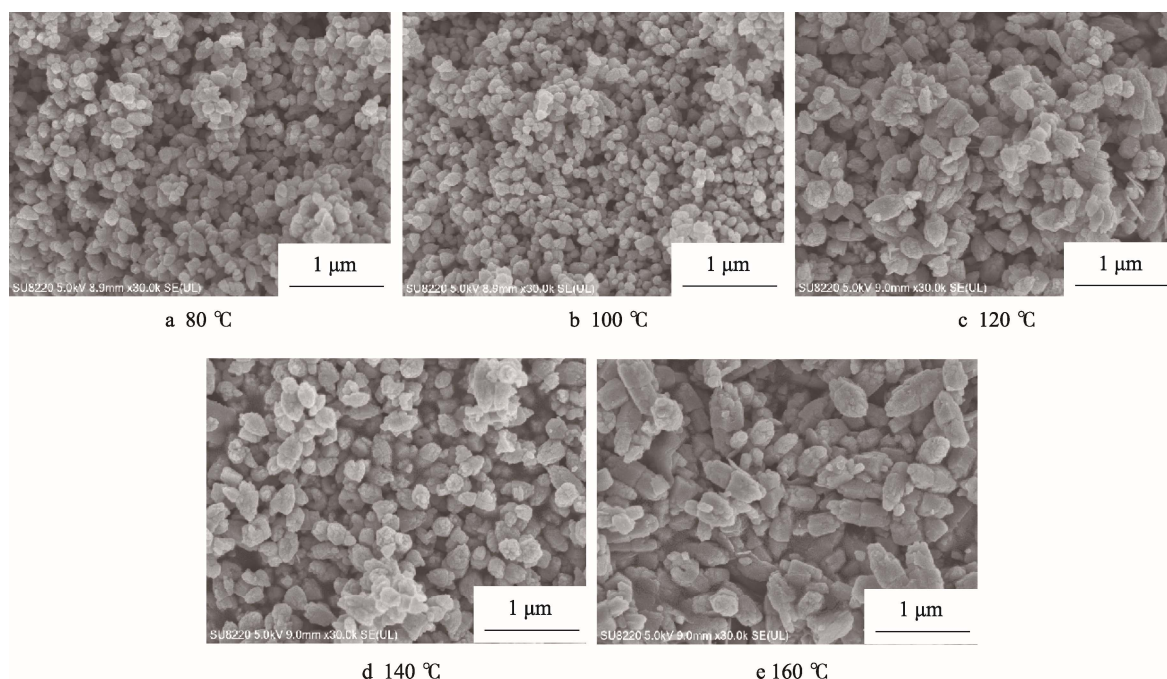


图 1 不同反应温度下制得纳米 ZnO 颗粒的 SEM 图

Fig.1 SEM image of nano-ZnO particles prepared at different reaction temperatures

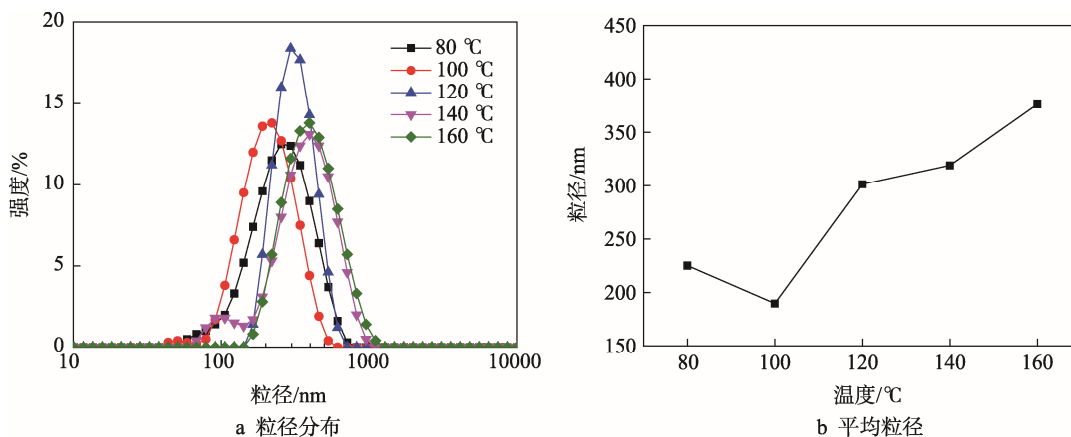


图 2 不同反应温度纳米 ZnO 颗粒的粒径分布和平均粒径

Fig.2 Particle size distribution and average particle size of nano-ZnO particles at different reaction temperatures

度条件下制备的纳米 ZnO 平均粒径情况见图 2b, 从图 2b 中可以看出, 温度为 100 ℃ 时, 纳米 ZnO 的平均粒径最小; 在 100 ℃ 后, 随着温度的升高, 平均粒径逐渐增大。

2.1.2 水热反应时间对纳米 ZnO 粒径大小和形貌的影响

固定水热反应温度为 120 ℃, 乙酸锌浓度为 0.1 mol/L, 氢氧化钠浓度为 1 mol/L, 反应溶液 pH 为 11, 反应时间依次为 10, 15, 18, 23, 25 h, 并用纳米粒度仪和 SEM 对得到的粉体进行表征, 研究水热反应时间对纳米 ZnO 形貌和粒径分布的影响。

不同水热时间条件下制备的纳米 ZnO 的 SEM 图见图 3。从图 3 中可以看出, 反应时间能影响纳米 ZnO 的形貌和粒径。随着反应时间的增长, 纳米 ZnO 的形貌呈现从块状到类球状再到棒状的变化; 反应时间为 10 h 时, 纳米 ZnO 的形貌是块状的, 形状不规则

且顶端为尖角形, 说明反应时间较短时前驱体反应不完全, 导致纳米 ZnO 生长发育不完全, 颗粒间有团聚现象, 这与文献^[19]报道一致; 当时间增加到 15 h 和 18 h 时, 纳米 ZnO 变成了类球状, 粒径较小, 顶端的尖角几乎长平, 形貌良好; 继续增加反应时间至 23 h 和 25 h 时, 纳米 ZnO 变成粒径较大的棒状。这是因为在反应初期, 纳米 ZnO 的径向生长和纵向生长是同时进行的; 随时间增加, 纳米 ZnO 的纵向生长速度远大于径向生长速度, 长径比不断增加^[19], 因此纳米 ZnO 从类球状变为棒状。

不同反应时间制备的纳米 ZnO 的粒径分布见图 4a, 由图 4a 可以清楚地看出, 反应时间为 10, 15, 18 h 时的纳米 ZnO 粒径分布较宽; 反应时间为 23, 25 h 时的纳米 ZnO 粒径分布虽较窄, 但粒径也较 10, 15, 18 h 的大。不同时间条件下制备的纳米 ZnO 的

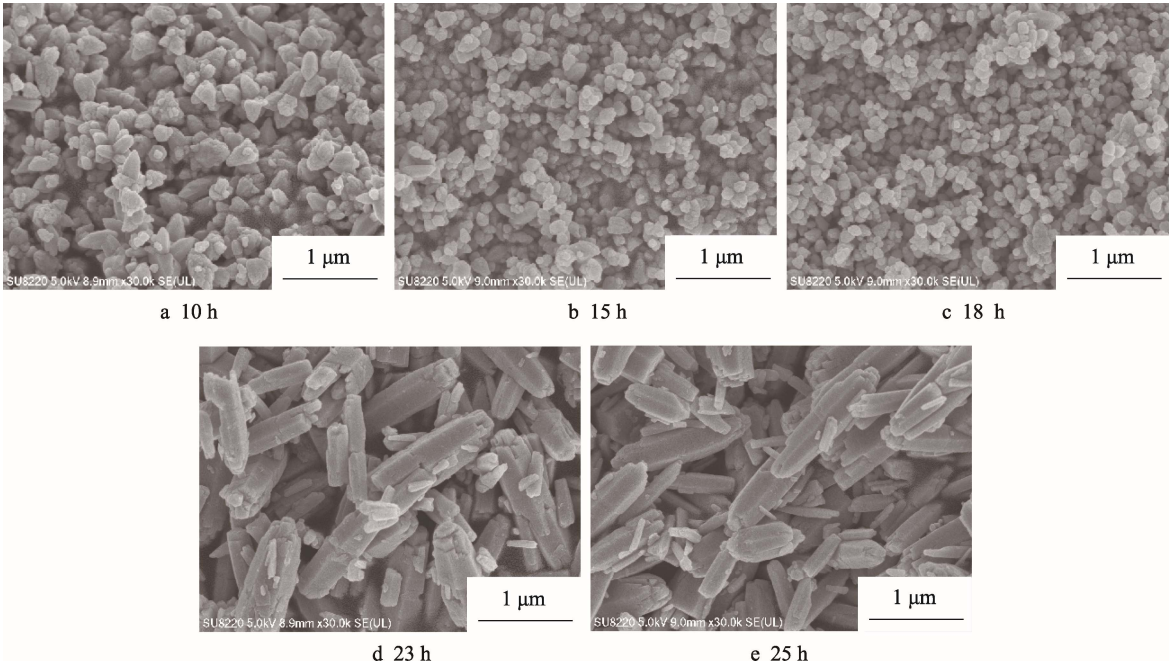


图 3 不同反应时间下制得纳米 ZnO 颗粒的 SEM 图
Fig.3 SEM image of nano-ZnO particles prepared at different reaction time

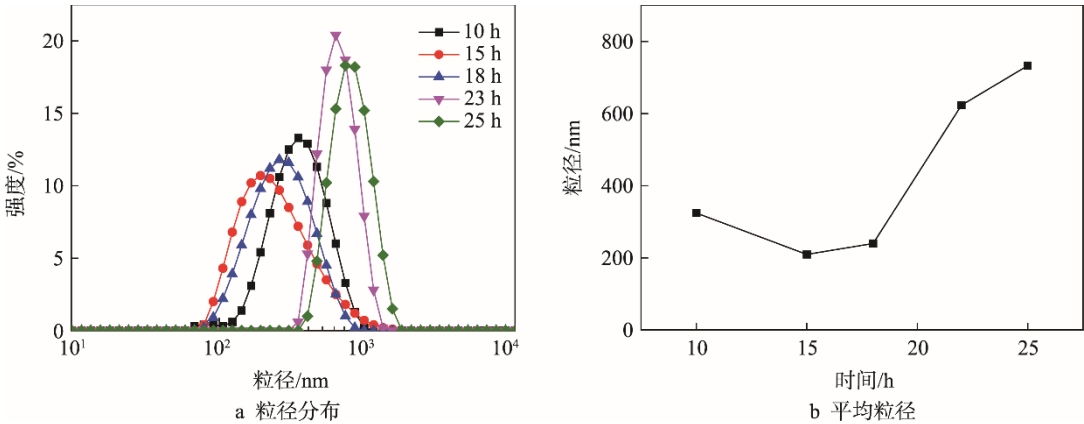


图 4 不同反应时间制得纳米 ZnO 颗粒的粒径分布和平均粒径
Fig.4 Particle size distribution and average particle size of nano-ZnO particles prepared at different reaction time

平均粒径情况见图4b,从图4b中可以明显看出,随着反应时间的增长,纳米ZnO平均粒径呈现先减小后增大的变化趋势,反应时间为25 h时,粒径达到最大,纳米ZnO的平均粒径增大到732.9 nm。上述与SEM中观察的粒径大小相符。

2.1.3 前驱体浓度对纳米ZnO粒径大小和形貌的影响

固定水热反应温度为120℃,水热反应时间为18 h,反应溶液pH为11,乙酸锌浓度依次为0.02, 0.05, 0.075, 0.1, 0.15 mol/L,氢氧化钠浓度为相应乙酸锌浓度的10倍,并用马尔文纳米粒度仪和SEM对得到的粉体进行表征,研究前驱体浓度对纳米ZnO形貌和粒径分布的影响。

不同前驱体浓度条件下制备的纳米ZnO的SEM图见图5,从图5中可以看出,随着乙酸锌浓度逐渐增大,纳米ZnO的形貌由类球状变为短棒状再变为长柱状,纳米ZnO的尺寸也逐渐增大。乙酸锌浓度为0.05, 0.075, 0.1 mol/L时,纳米ZnO表面不平滑、形状不规则、截面不平整、颗粒不够致密;当乙酸锌浓度为0.15 mol/L时,纳米ZnO呈长径比较大的柱状,且两头尖、表面光滑。ZnO生长的内部结构和外部环境可以解释这种现象,ZnO为极性晶体,锌原子和氧原子在C轴(0001)方向上分布不对称,位于顶部的富锌原子(0001)面是正极性的,位于底部的富锌原子(000 $\bar{1}$)面是负极性的,其余面为非极性面,因此ZnO各面的生长速度不同。实验中氢氧化钠浓度随着乙酸锌浓度的变化而变化,文献报道认为碱性环境和Zn²⁺浓度都可以影响前驱体反应体系中Zn²⁺的存在形式,导致反应体系的均匀性发生变化,进而

影响了ZnO的形貌^[20]。

不同乙酸锌浓度条件下制备的纳米ZnO的粒径分布和平均粒径见图6。从图6a中可以看出,乙酸锌浓度为0.02 mol/L时,纳米ZnO的粒径分布范围虽比其他浓度条件下的粒径范围稍宽,但粒径最小;此外,随浓度增大粒径也逐渐增大。从图6b中可以看出,平均粒径的变化趋势与分布图一致,都是随浓度增加粒径逐渐变大。上述分析结论符合SEM图中得到的观察结果。

2.2 响应面实验结果与讨论

2.2.1 响应面实验结果

实验之所以选择革兰氏阴性菌大肠杆菌,是因为大肠杆菌是最常见的一种细菌,而且大肠杆菌容易培养和保存,易与其他菌群分辨,是理想的指标菌,常用于实验室研究。响应值抑菌圈测试分别用的样品是17#响应面实验制备的纳米ZnO。

响应面设计的实验内容及相应抑菌圈结果见表2,根据响应面的实验结果可以分析得出最优的响应因子组合。

2.2.2 纳米ZnO抑菌效果的优化

将实验得到的抑菌圈尺寸结果输入Design-Expert提前设计的实验响应值一栏中,然后对表2中的实验设计进行自动分析,得到的纳米ZnO抑菌圈的拟合方差分析结果见表3。由表3中源项模型的 F ($F=95.84$)值和 P ($P<0.0001$)值可以看出,此次响应面设计模型是显著的;源项 A (反应温度)和 C (前驱体浓度)也是显著的; B (反应时间)不显著,

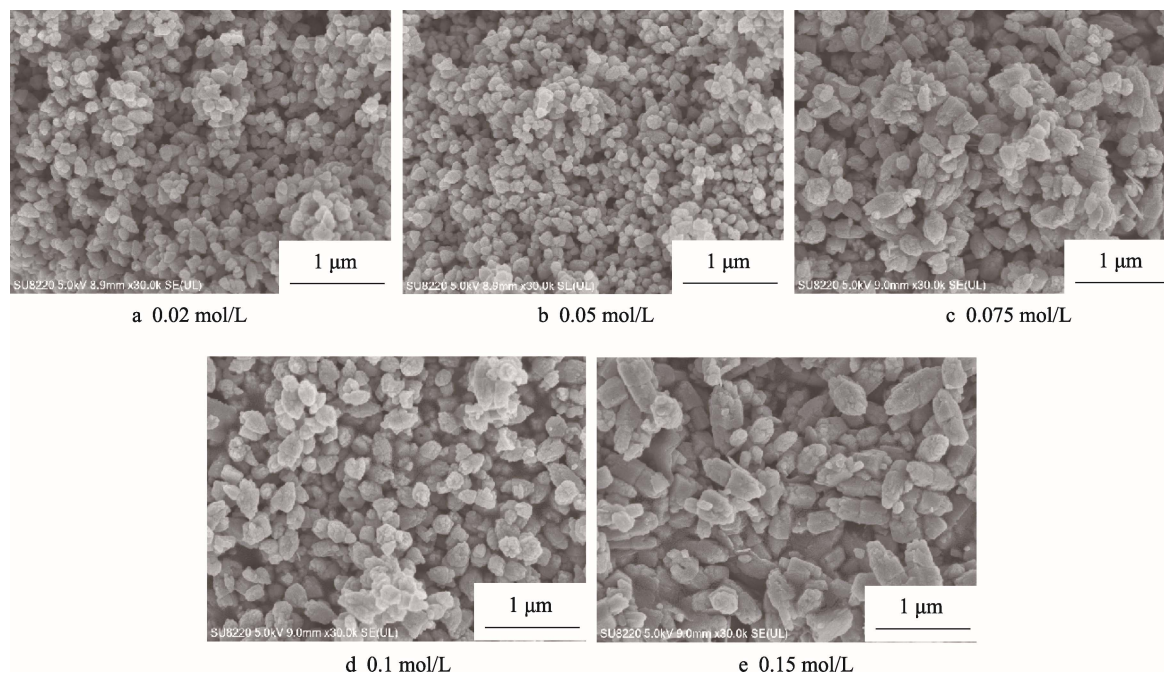


图5 不同前驱体浓度制得纳米ZnO颗粒的SEM图

Fig.5 SEM image of nano-ZnO particles prepared with different precursor concentrations

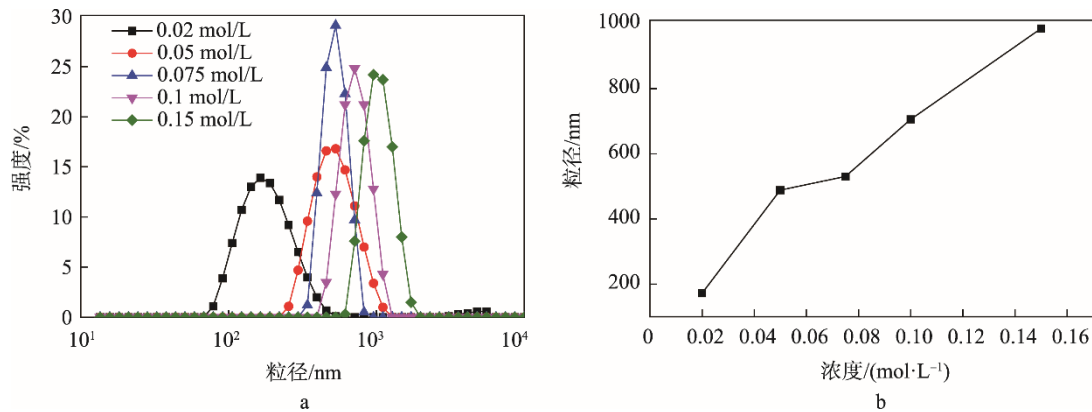


图 6 不同乙酸锌浓度制得纳米 ZnO 粒径颗粒的粒径分布和平均粒径
Fig.6 Particle size distribution and average particle size of particles with nano-ZnO particle size prepared with different concentrations of zinc acetate

表 2 响应面实验设计及结果 Tab.2 Response surface experiment design and results				
序号	因素			抑菌圈直径 /mm
	A/°C	B/h	C/(mol·L ⁻¹)	
1 [#]	110	15	0.05	15.91
2 [#]	110	15	0.05	15.82
3 [#]	110	15	0.05	15.94
4 [#]	110	15	0.05	15.88
5 [#]	110	15	0.05	16.01
6 [#]	110	20	0.08	14.98
7 [#]	110	10	0.08	14.03
8 [#]	110	20	0.02	16.08
9 [#]	110	10	0.02	17.51
10 [#]	100	15	0.02	14.62
11 [#]	100	15	0.08	13.67
12 [#]	100	20	0.05	14.77
13 [#]	120	20	0.05	13.30
14 [#]	120	15	0.08	12.18
15 [#]	120	15	0.02	14.68
16 [#]	100	10	0.05	13.88
17 [#]	120	10	0.05	14.40

说明反应时间对纳米 ZnO 抑菌圈大小的影响效果不明显；模型精确度（有效信号与噪音的比值）大于 4 即为合理，该模型的精确度为 38.74，远远大于 4，表明该模型拟合的精确度很高； R^2 越接近 1 说明模型的拟合度越好，表 3 中 R^2 为 0.9919，进一步证明了模型的拟合度较高，并得到了纳米 ZnO 抑菌圈的回归方程：

$$Y=15.91-0.30A-0.086B-1.00C-0.50AB-0.39AC+0.60BC-1.84A^2+0.019B^2-0.28C \tag{1}$$

抑菌圈实际值与预测值之间的关系及其残差的正态概率分布见图 7。从图 7a 可以看出，抑菌圈的实际值分布区域与模型预测值的直线几乎重合，表明实际值与预测值相差很小，说明此模型拟合效果较好。残差的正态分布越接近一条直线，说明回归模型拟合得越好。由图 7b 可以看出，抑菌圈参差的正态概率分布非常接近一条直线，因此此实验回归模型拟合得很好。

反应温度、反应时间、乙酸锌浓度的交互作用对纳米 ZnO 抑菌效果的影响见图 8。结合表 3 的方差分析结果与图 8，源项是否显著的判断标准是 P 值是否

表 3 抑菌圈的响应面方差分析 Tab.3 Response surface variance analysis of inhibition zone						
源项	平方和	自由度	均方差	F 值	P 值	显著性
模型	26.79	9	2.98	95.84	<0.0001	显著
A	0.71	1	0.71	22.80	0.0020	显著
B	0.060	1	0.060	1.92	0.2088	
C	8.06	1	8.06	259.52	<0.0001	显著
AB	0.99	1	0.99	31.88	0.0008	显著
AC	0.60	1	0.60	19.34	0.0032	显著
BC	1.42	1	1.42	45.60	0.0003	显著
A^2	14.31	1	14.31	460.73	<0.0001	显著
B^2	1.520×10^{-3}	1	1.520×10^{-3}	0.049	0.8312	
C^2	0.33	1	0.33	10.70	0.0136	显著
残值	0.22	7	0.031			
失拟误差	0.20	3	0.066	13.25	0.0152	显著
纯误差	0.020	4	4.970×10^{-3}			
总离差	27.01	16				

$R^2=0.9919$; $R^2_{Adj}=0.9816$; 精确度=38.74 > 4

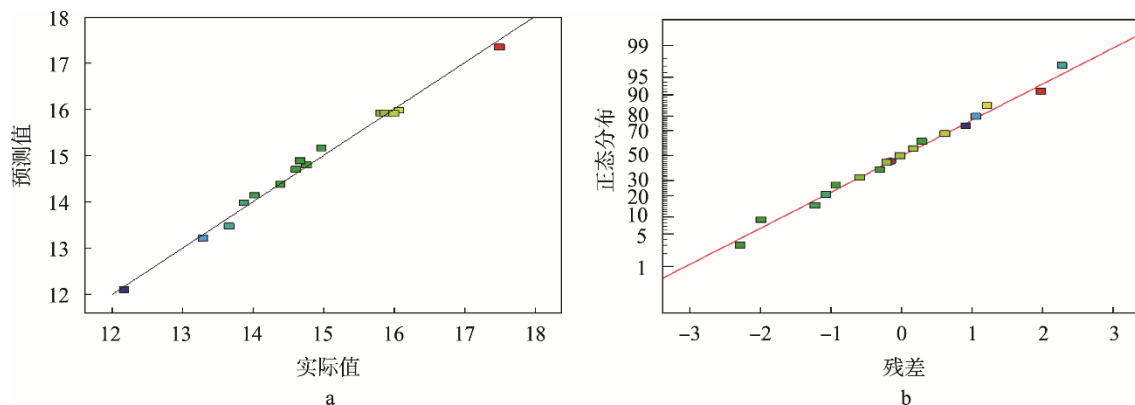


图7 抑菌圈实际值与预测值之间的关系及其残差的正态概率分布

Fig.7 Relationship between the actual value and the predicted value of inhibition zone and the normal probability distribution of its residual error

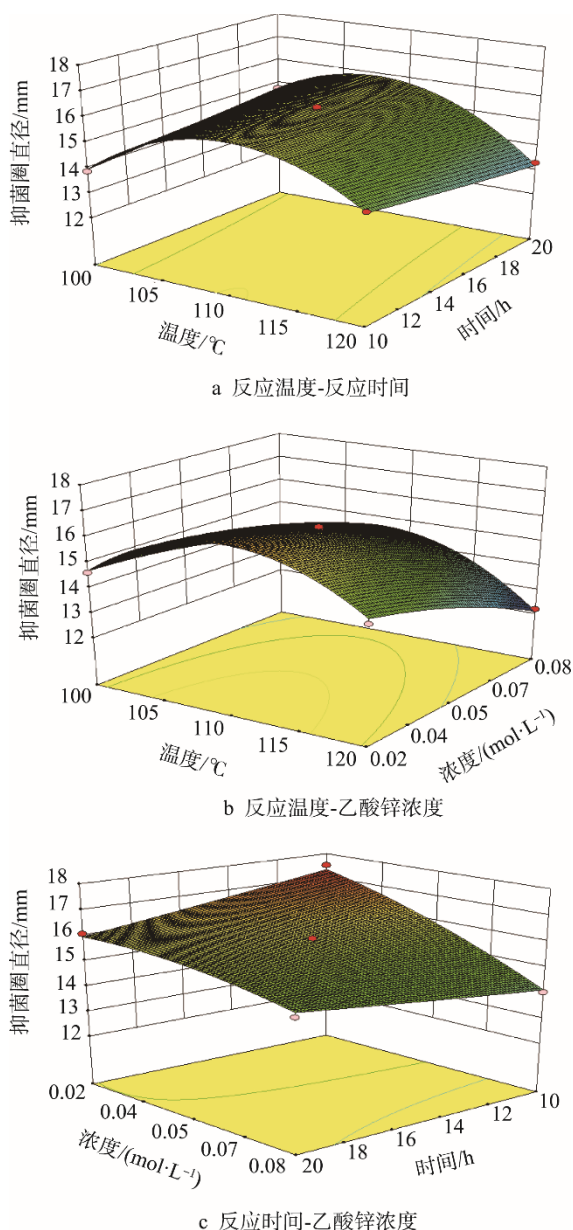


图8 反应温度、反应时间、乙酸锌浓度的交互作用对纳米 ZnO 抑菌效果的影响

Fig.8 The effect of interaction between reaction temperature, reaction time and zinc acetate concentration on the antibacterial effect of nano-ZnO particles

小于 0.05, P 值小于 0.05 说明源项显著, 反之则不显著。从表 3 中可以看出, 单项 A , C 和交互项 AB , AC , BC , A^2 , C^2 的 P 值均小于 0.05, 说明这些交互项均是显著的; 模型的 P 值小于 0.0001, 因此模型的显著性较高, 失拟误差为 0.0152 (小于 0.05), 失拟误差也是显著的, 因此, 模型方程的拟合效果较好。其中, 反应温度和乙酸锌浓度对纳米 ZnO 抑菌圈的大小都有显著影响, 乙酸锌浓度的影响效果更为显著, 反应温度与反应时间、反应温度与乙酸锌浓度及乙酸锌浓度与反应时间之间都存在显著的交互作用。

由回归方程可知, 为了得到抑菌效果最好的纳米 ZnO, 设计实验的最佳工艺条件: 反应温度为 111.14 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间为 10 h, 乙酸锌的浓度为 0.02 mol/L。该条件下纳米 ZnO 抑菌圈的预测值为 17.378 mm。用最优条件进行 3 次重复实验, 得到纳米 ZnO 抑菌圈的平均直径为 (17.265 ± 0.011) mm, 与理论预测值相近, 说明该实验建立的模型是可靠的。

3 结语

通过单因素实验分析了水热反应温度、水热反应时间及前驱体浓度对纳米 ZnO 粒径和形貌的影响。研究表明随着水热温度的升高, 纳米 ZnO 粒径出现先减小后增大的变化趋势, 在温度为 100 $^{\circ}\text{C}$ 时粒径最小; 随着水热温度的升高, 纳米 ZnO 形貌呈现出从类球状到块状再到短棒状的变化。随着水热反应时间的增加, 纳米 ZnO 粒径先减小后增大, 考虑能耗问题, 优选 10 h 为反应时间; 随着水热反应时间的增加, 纳米 ZnO 的形貌呈现从块状到类球状再到棒状的变化。随着乙酸锌浓度的不断增加, 纳米 ZnO 的粒径也逐渐增大, 考虑得率问题, 实验选取的最小乙酸锌浓度为 0.02 mol/L; 随着乙酸锌浓度的增加, 纳米 ZnO 的形貌由类球状变为短棒状再变为长柱状。

纳米 ZnO 的粒径和形貌是影响其抑菌性的重要因素, 因此, 为了得到抗菌效果最好的纳米 ZnO, 在单因素实验的基础上, 以反应温度、反应时间、乙酸

锌浓度为响应因子,以抑菌圈为响应值,设计响应面实验,对制备纳米 ZnO 的工艺进行了优化,确定了制备纳米 ZnO 的最佳工艺:反应温度为 111.14 °C,反应时间为 10 h,乙酸锌的浓度为 0.02 mol/L。

纳米 ZnO 不仅具有优异的抗菌性,还具有独特的半导体、光学和压电特性,ZnO 已被研究用于储能纳米传感器、纳米电子和纳米光学器件。通过掺杂合适的元素可以对 ZnO 纳米材料的光学性质进行优化,使其可以用于生物成像;其也是药物或基因传递的良好纳米平台。利用水热法制备纳米 ZnO 时,合成反应始终在密闭条件中进行,因此,可控制气氛而形成合适的氧化还原反应条件实现其他手段难以获得的某些物相的生成和晶化,易于满足纳米 ZnO 在不同领域的应用要求。利用响应面制备的、抗菌性能较好的纳米 ZnO 可以应用于抗菌食品包装领域,抑制或延缓可能存在于食品表面的微生物生长,以延长食品的保质期。

参考文献:

- [1] DASTJERDI R, MONTAZER M. A Review on the Application of Inorganic Nano-structured Materials in the Modification of Textiles: Focus on Anti-microbial Properties[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2010, 79(1): 5—18.
- [2] STANIĆ V, DIMITRIJEVIĆ S, ANTIĆ-STANKOVIĆ J, et al. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of Copper and Zinc-doped Hydroxyapatite Nanopowders[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(20): 6083—6089.
- [3] ESPITIA P J P, OTONI C G, SOARES N F F. Chapter 34-Zinc Oxide Nanoparticles for Food Packaging Applications[J]. Antimicrobial Food Packaging, 2016: 425—431.
- [4] 邱燕华. 锂离子电池正极材料锰酸锂的制备、分析和性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2009.
QIU Yan-hua. Preparation, Analysis and Properties of Lithium Ion Battery Cathode Material Lithium Manganate[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2009.
- [5] 欧阳成, 李红超, 常卿卿, 等. 纳米氧化锌的制备现状及发展趋势[J]. 湿法冶金, 2011, 30(3): 190—193.
OU Yang-cheng, LI Hong-chao, CHANG Qing-qing, et al. Preparation Status and Development Trend of Nanometer Zinc Oxide[J]. Hydrometallurgy, 2011, 30(3): 190—193.
- [6] 唐志阳. 纳米氧化锌制备方法研究现状[J]. 陶瓷, 2016(6): 22—25.
TANG Zhi-yang. Research Status of Preparation Methods of Nanometer Zinc Oxide[J]. Ceramics, 2016(6): 22—25.
- [7] 郑兴芳. 水热法制备纳米氧化物的研究进展[J]. 无机盐工业, 2009, 41(8): 9—11.
ZHENG Xing-fang. Research Progress in Preparation of Nano-oxides by Hydrothermal Method[J]. Inorganic Salt Industry, 2009, 41(8): 9—11.
- [8] ABEDINI M, SHARIATMADARI F, MAK T, et al. Effects of Zinc Oxide Nanoparticles on Performance, Egg Quality, Tissue Zinc Content, Bone Parameters, and Antioxidative Status in Laying Hens[J]. Biological Trace Element Research, 2017, 184(1): 1—9.
- [9] WEBSTER T J, SEIL I. Antimicrobial Applications of Nanotechnology: Methods and Literature[J]. International Journal of Nanomedicine, 2012, 7: 2767—81.
- [10] ADAMS L K, LYON D Y, MCINTOSH A, et al. Comparative Toxicity of Nano-scale TiO₂, SiO₂ and ZnO Water Suspensions[J]. Water Research, 2006, 40(19): 3527—3532.
- [11] GORDON T, PERLSTEIN B, HOUBARA O, et al. Synthesis and Characterization of Zinc/Iron Oxide Composite Nanoparticles and Their Antibacterial Properties[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2011, 374(1/2/3): 1—8.
- [12] MATULA K, RICHTER L, ADAMKIEWICZ W, et al. Influence of Nanomechanical Stress Induced by ZnONanoparticles of Different Shapes on the Viability of Cells[J]. Soft Matter, 2016, 12(18): 4162—4169.
- [13] BRAYNER R, FERRARI-ILIOU R, BRIVOIS N, et al. Toxicological Impact Studies Based on Escherichia Coli Bacteria in Ultrafine ZnONanoparticles Colloidal Medium[J]. Nano Letters, 2006, 6(4): 866—870.
- [14] PREMANATHAN M, KARTHIKEYAN K, JEYASUBRAMANIAN K, et al. Selective Toxicity of ZnONanoparticles Toward Gram-positive Bacteria and Cancer Cells by Apoptosis Through Lipid Peroxidation[J]. Nanomedicine Nanotechnology Biology & Medicine, 2011, 7(2): 184—192.
- [15] SHAHEDI M. Effect of Nanocomposite Packaging Containing Ag and ZnO on Inactivation of Lactobacillus Plantarum in Orange Juice[J]. Food Control, 2011, 22(3): 408—413.
- [16] JIN T, GURTLER J B. Inactivation of Salmonella in Liquid Egg Albumen by Antimicrobial Bottle Coatings Infused with Allyl Isothiocyanate, Nisin and Zinc Oxide Nanoparticles[J]. Journal of Applied Microbiology, 2011, 110(3): 704—712.
- [17] 张红霞, 张密林. 铅笔状 ZnO 生长机理的研究及光催化性能表征[J]. 精细化工, 2007, 24(12): 1168—1171.
ZHANG Hong-xia, ZHANG Mi-lin. Study on the Growth Mechanism of Pencil-like ZnO and Characterization of Photocatalytic Performance[J]. Fine Chemicals, 2007, 24(12): 1168—1171.
- [18] 长乐. 纳米氧化锌的形貌控制及性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2008.
WU Chang-le. Study of Morphologically Controllable Synthesis and Their Properties of ZnONanocrystals[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2008.
- [19] 王新锋. ZnO 纳米棒的制备及热稳定性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2011.
WANG Xin-feng. Preparation and Thermal Stability of ZnO Nanorods[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2011.
- [20] 刘长友, 李焕勇, 介万奇. 水热法制备菜花状氧化锌[J]. 功能材料, 2005, 36(11): 1753—1756.
LIU Chang-you, LI Huan-yong, JIE Wan-qi. Preparation of Cauliflower-like Zinc Oxide by Hydrothermal Method[J]. Journal of Functional Materials, 2005, 36(11): 1753—1756.