

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20180504001

铁离子掺杂聚苯胺涂层的光热杀菌性能

刘 钊, 孙亚伟

(天津大学 化学工程联合国家重点实验室, 天津 300072)

摘 要: 选用聚苯胺(PANI)作为光热材料, 采用三氯化铁作为掺杂剂制备铁离子掺杂 PANI 纳米线, 通过静电吸附将铁离子掺杂 PANI 纳米线均匀负载于纤维素膜表面, 形成了 PANI 杀菌涂层, 采用红外(FT-IR)、X射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)研究材料的结构; 通过紫外可见吸收光(UV-vis)和光热升温测试研究材料的吸光和光热性能; 通过热重分析仪(TG)研究材料的热稳定性, 以闪光灯作光源, 选大肠杆菌作为试验菌株, 研究涂层的光热杀菌性能。结果表明, 铁离子与 PANI 发生络合, 铁离子掺杂 PANI 的吸光强度、光热转换性能、热稳定性比酸掺杂 PANI 明显增加, 酸掺杂 PANI 涂层杀菌率为 76%, 铁离子掺杂 PANI 涂层杀菌率可达 100%。

关键词: 表面光热杀菌; 铁离子掺杂聚苯胺; 可见光; 快速杀菌

中图分类号: TG174.44; TB333.23

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2018)05-0082-10

Photothermal Sterilization Performance of Fe³⁺ Doped Polyaniline Coating

LIU Zhao, SUN Yawei

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Polyaniline (PANI) was selected as the photothermal material, which was doped with FeCl₃. The uniform PANI coating was prepared by the electrostatic attraction between Fe³⁺ doped PANI and cellulose film. FT-IR, XRD and SEM were used to study the structure of the coating. UV-vis absorption and photothermal temperature rise were tested to evaluate the photothermal performance. TG was used to explore the thermal stability the material. Camera flash was used to provide the visible light, and Escherichia coli (*E.coli*) was selected as the experimental strain to examine the photothermal sterilization performance. Results show that PANI is doped with Fe³⁺. The absorption intensity, photothermal conversion performance and thermal stability of Fe³⁺ doped PANI are significantly improved. The sterilization rate of acid-doped PANI coating is 76%, and the sterilization rate of the Fe³⁺ doped PANI coating is 100%

Keywords: surface photothermal sterilization; Fe³⁺ doped polyaniline; visible light; rapid sterilization

0 引 言

细菌广泛存在于公共场所各种设施的表面, 通过快速繁殖和传播极易引起传染病的扩散^[1], 在生活中人类无时无刻不面临着细菌感染造成的严重危害。对公共设施表面及时进行消毒灭菌可以

有效控制致病菌和微生物的传播^[2]。常见的杀菌方法可分为物理和化学两种杀菌方法。物理方法包括高温、高压和辐射(紫外线、微波)杀菌^[3-5]。化学方法是用重金属离子、季胺盐、强氧化剂和环氧乙烷等化学杀菌剂干扰或破坏微生物的代谢作

收稿日期: 2018-05-04; 修回日期: 2018-08-28

网络出版日期: 2018-09-18 10:19; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20180918.1019.006.html>

通信作者: 刘钊(1993—), 男(汉), 硕士生; 研究方向: 功能高分子材料; E-mail: zhao2011002166@163.com

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0603400); 国家海洋局海洋公益性行业科研专项(201405013-5); 国家自然科学基金(20836006); 大学学科人才引进项目(B06006)

Fund: Supported by National Key Research and Development Program of China (2017YFB0603400), Public Science and Technology Research Funds Projects of Ocean (201405013-5), National Natural Science Foundation of China (20836006) and Program of Introducing Talents of Discipline to Universities (B06006)

引用格式: 刘钊, 孙亚伟. 铁离子掺杂聚苯胺涂层的光热杀菌性能[J]. 中国表面工程, 2018, 31(5): 82-91.

LIU Z, SUN Y W. Photothermal sterilization performance of Fe³⁺ doped polyaniline coating[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(5): 82-91.

用,达到抑制或杀灭细菌的效果^[6]。鉴于以上杀菌方法存在着操作复杂、耗时、对环境有害等问题^[7],探索新型高效、环保的杀菌方法极为重要。光热杀菌是最简捷有效、性价比最高的表面杀菌方法,其原理是材料将吸收的光能转换为热能^[8],产生局部高温^[9]、通过干扰微生物代谢、使蛋白质变性、或形成微血栓等毁灭性的破坏,达到杀灭细菌的目的^[10-11]。这种杀菌方法具有快速、便捷、低成本、环境友好、广谱杀菌、不产生抗药性的特点^[12-13],是一种很有前景的杀菌方法。目前光热杀菌材料以金、CuS、石墨烯、碳纳米管和聚苯胺(PANI)等纳米材料为主^[14],Hsiao等^[8]制备的壳聚糖衍生物掺杂的PANI凝胶能识别小鼠体内的细菌感染部位,并在近红外光照射下5 min,可使金黄色葡萄球菌热溶解;Huang^[10]等制备的功能化的金纳米颗粒(Van-Fe₃O₄-Au)在近红外光的照射下3 min可实现选择性地杀死耐药性细菌,但目前基于可见光的材料表面快速光热杀菌的研究较少。

PANI作为一种重要的光热转换试剂,具有光

热转换效率高、广谱吸光、合成简单、价格低廉,对生物体无毒、环境友好等优点^[15-18],在光热杀菌领域的研究已取得了重大进展^[13]。通过金属离子与PANI的络合作用可提升材料的热稳定性以及吸光能力^[19],以提高PANI的光热性能,实现更好的光热杀菌效果;同时金属离子也具备杀菌性能,常用于制备溶出型离子杀菌剂,其可以吸附在细菌表面,与细菌细胞膜发生相互作用,影响细胞代谢系统正常运行^[20]。

文中通过铁离子掺杂优化PANI的光热性能,选择纤维素膜作为模型负载材料,通过静电吸附作用将铁离子掺杂PANI纳米线均匀负载于纤维素膜表面,制备铁离子掺杂PANI涂层^[21],将大肠杆菌菌悬液涂覆于涂层表面,以可在极短时间产生高强度可见光的闪光灯^[22]作为光热效应的光源,照射涂有大肠杆菌的涂层,通过光热效应产生的高温来进行表面光热杀菌,其杀菌机理见图1。文中探究铁离子掺杂对PANI涂层光热杀菌表面性能的影响规律。

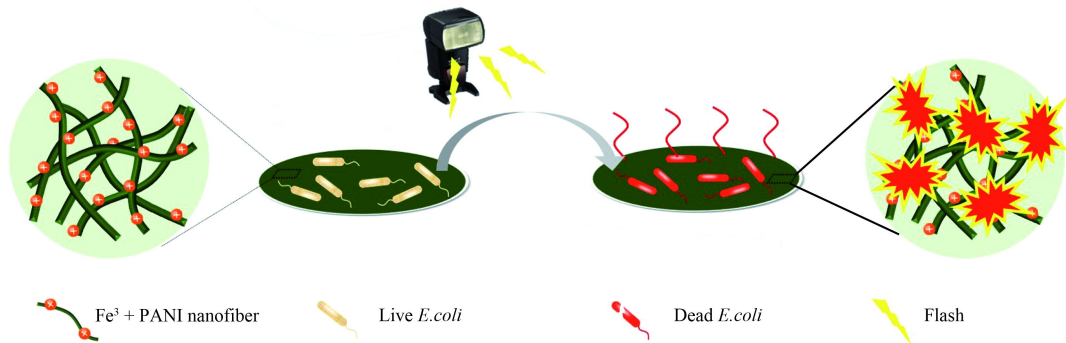


图1 PANI涂层的光热杀菌机理示意图

Fig.1 Schematic diagram of photothermal sterilization for PANI coating

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

苯胺单体、过硫酸铵、硫酸(H₂SO₄, 98%)、三氯化铁(天津市江天化学试剂有限公司);酵母、琼脂和蛋白胨(英国Oxoid公司);大肠杆菌由Transgen Biotech提供;纤维素膜(直径25 mm,上海雷布斯科技有限公司);闪光灯(Sidande, DF-400);红外线测温仪(GM320, 聚茂源科技有限公司);投光灯(QVF1351xHAL-TDS, 500 W, 飞利浦);去离子水自制(电导率小于15 μ S/cm)。

1.2 铁离子掺杂PANI纳米线的制备

在反应开始前快速搅拌可实现快速消耗反应物来抑制反应中PANI的二次生长,获得规整的PANI纳米线^[15]。首先称取0.93 g苯胺和0.57 g过硫酸铵分别溶于100 mL, 1 mol/L的硫酸溶液中,预冷至0 $^{\circ}$ C后将两种溶液快速混合并震荡1 min得到均匀的溶液,混合好的溶液置0 $^{\circ}$ C的恒温箱中反应12 h,反应结束后将得到的PANI离心分离(12 000 r/min, 20 min),并用pH为2.6的硫酸溶液洗涤除去未反应的苯胺、低聚体和其他杂质。经过多次洗涤后,使滤液pH值保持在

2.6 左右, 即制得深绿色、高度分散的硫酸掺杂 PANI, 记为 P-H₂SO₄。将 P-H₂SO₄ 稀释至浓度为 0.015 6 g/L, 取 5 个 10 mL 试管, 各加入 6 mL P-H₂SO₄ 备用。按照苯胺单体与三氯化铁的物质的量比为 1 : 0.03、1 : 0.06、1 : 0.09 和 1 : 0.12 分别称取 0.75、1.5、2.25 和 3.00 mg 的三氯化铁加入 P-H₂SO₄ 中, 用力震荡并超声 3 h 使三氯化铁更好地与 P-H₂SO₄ 络合, 为方便文中讨论, 将上述材料记为 $n=0.03$ 、0.06、0.09 和 0.12。

1.3 材料表征

采用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, Bio-Rad FTS6000, USA) 对材料进行化学结构分析, 扫描范围为 2 000~400 cm⁻¹。采用紫外可见分光光度计 (TU 1900) 对材料的吸光强度和范围进行分析, 扫描范围为 300~900 nm。采用 X 射线衍射仪 (XRD, D8 Advance, Bruker) 对材料进行物相分析, 扫描范围 10°~40°。采用热重分析仪 (SDT Q600 V20.9, USA-TA) 考察材料的热稳定性, 升温范围 30~580 °C。采用扫描电子显微镜 (SEM, Nova nana 430) 和透射电子显微镜 (TEM, Jem-2100F, Jeol) 观察涂层的表面形貌。采用 Zeta 电位分析仪 (SurPASS, Anton Paar) 测量涂层表面的电位, 以表征涂层表面荷电性能。使用激光笔照射样品, 以丁达尔现象的强弱表示样品的分散程度。

1.4 吸光和光热性能表征

用升温程度评价材料的光热性能, 以 P-H₂SO₄ 对照铁离子掺杂 PANI 的光热性能, 各取 6 mL 上述铁离子掺杂 PANI 和 P-H₂SO₄ 至直径 3.5 cm 的培养皿中, 在距离 14 cm 处用投光灯垂直照射样品, 用红外线测温仪 (GM320) 测量样品的温度变化, 同时测量同条件下纯水温度的升高以扣除光源长时间工作发热对光热升温的影响, 计算光热升温, 见式 (1):

$$\Delta T = T_{\text{样品}} - T_{\text{水}} \quad (1)$$

1.5 PANI 杀菌涂层的制备

采用静电吸附法制备 PANI 杀菌涂层。将制备 P-H₂SO₄ 与不同比例铁离子掺杂 PANI 超声 30 min, 各量取 6 mL 上述液体, 盛入至直径 35 mm 的表面皿中, 用镊子分别夹取直径 25 mm 纤维素膜放入液体表面, 材料会自动吸附于纤维素膜表

面, 取出后置于 25 °C 恒温器中干燥 12 h, 即制备铁离子掺杂 PANI 杀菌涂层。

1.6 杀菌性能测试

PANI 材料在极低菌液浓度时 (3×10^2 CFU/mL) 才能表现出有效杀菌作用^[24], 在液体环境下易发生脱掺杂, 基于其优异的光热转换性能, 设计光热杀菌涂层。在超净工作台中进行杀菌性能测试, 所有试验用品和样品在杀菌试验前先灭菌处理。首先将负载酸掺杂的 PANI 涂层膜片 ($n=4$) 放入表面皿中, 将已活化的 20 μ L 大肠杆菌接种液 (菌液浓度约 5×10^6 CFU/mL) 分别均匀地涂布在每个样品的表面, 接触 3 min 后, 用相机闪光灯以距离 6 cm 对样品照射一次。为了评估杀菌结果, 用 5 mL 质量分数 0.9% 生理盐水洗涤照射过的样品, 以收集所有的大肠杆菌洗脱液, 摇匀后用玻璃刮刀涂布器将 100 μ L 收集的大肠杆菌洗脱液均匀涂布在固体 LB 培养基上, 置于 37 °C、湿度 95% 的培养箱中培养 24 h, 统计大肠杆菌菌落以计算杀菌率, 具体计算方法见公式 (2)。

$$R = \frac{(B-A)}{B} \times 100\% \quad (2)$$

其中, R 表示杀菌率, B 为空白样品的菌落数, A 为实验组样品的菌落数。

选用照射过 9 次的铁离子掺杂 PANI 涂层样品, 表面接种大肠杆菌, 继续进行杀菌试验, 探究涂层在多次照射后其杀菌性能的变化, 以评价涂层的重复使用性能。

2 结果与讨论

2.1 傅里叶红外光谱

对不同比例铁离子掺杂 PANI 材料进行表征, 图 2 为硫酸掺杂 PANI、铁离子掺杂 PANI 的 FT-IR 图谱。图中 1569 和 1482 cm⁻¹ 分别代表酸掺杂 PANI 中醌环 C=C 和苯环 C=C 的伸缩振动^[23]。1295 和 1236 cm⁻¹ 分别代表苯环和醌环 C—N 的伸缩振动^[24], 1131 和 795 cm⁻¹ 处分别代表苯环 1,4 位取代的 C—H 平面伸缩振动和醌环上的 C—H 平面伸缩振动^[24]。掺杂铁离子后, $n=0.03$ 时, 苯环 C—H 平面伸缩振动峰移至 1125 cm⁻¹, 随铁离子掺杂比例增加, C—H 官能团的特征峰位置继续移动; 当 $n=0.12$ 时, 其位置移

动至 1116 cm^{-1} 。醌环 $\text{C}=\text{C}$ 在酸掺杂 PANI 中的位置为 1569 cm^{-1} , 在 $n=0.03$ 的铁离子掺杂 PANI 中位置为 1567 cm^{-1} , $n=0.06$ 、 0.09 、 0.12 时分别为 1565 、 1562 和 1558 cm^{-1} 。这些官能团在掺入铁离子后均发生了蓝移, 说明铁离子与 PANI 发生络合, 使键伸缩振动需要的能量增加^[19]。

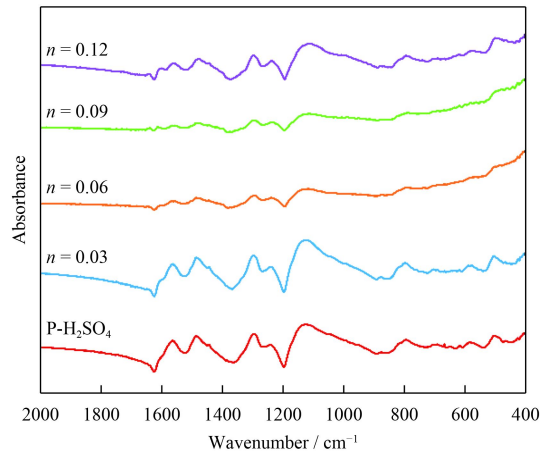


图 2 铁离子掺杂 PANI 傅里叶红外光谱
Fig.2 FT-IR spectra of Fe^{3+} doped PANI

2.2 紫外可见吸收

图 3 为铁离子掺杂 PANI 和酸掺杂 PANI 的紫外可见吸收光谱图 (UV-vis)。酸掺杂 PANI 在 330 、 450 和 818 nm 处出现吸收峰, 其中 330 nm 附近的吸收峰代表苯环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 即由苯环最高占有轨道能级激发至最低空轨道能级, 450 nm 处的吸收是双极化子跃迁峰, 800 nm 处的吸收峰是由于极化子的离域^[25]。由图中可以看出, 铁离子掺杂 PANI 的吸光强度较酸掺杂 PANI 在可见光范围内

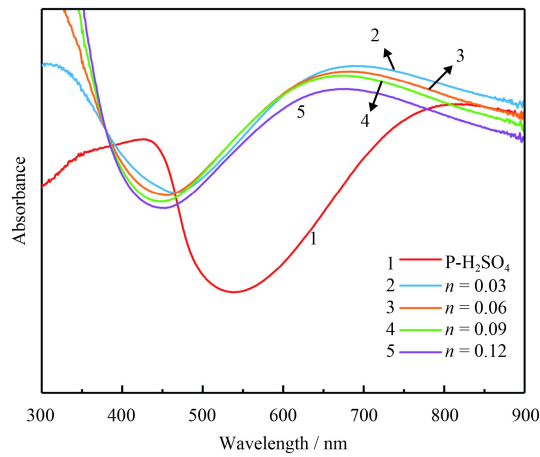
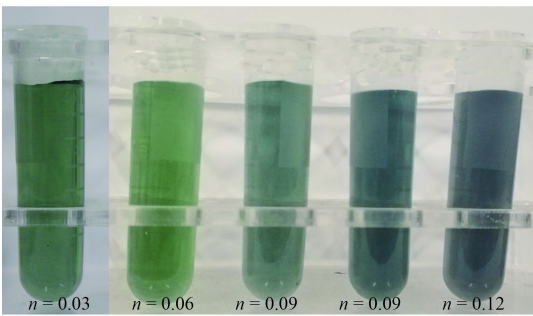


图 3 铁离子掺杂 PANI 紫外可见吸收光谱
Fig.3 UV-vis absorbance spectra of Fe^{3+} doped PANI

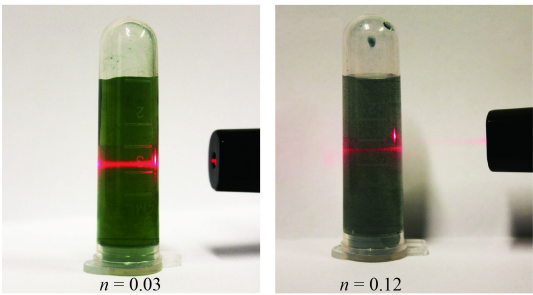
显著提高。当 $n=0.03$ 时, 最大吸收峰红移至 694.9 nm , 但在可见光范围吸光大幅提升, 在所有样品中吸光最强; 当 $n>0.06$ 时, 特征吸收峰强度逐渐下降, 但特征吸收波长位置不变, 仍在 680 nm 附近。从 UV-vis 谱图发现随着铁离子的加入, 材料的可见光吸收强度增加, 特征吸收波长向可见光范围移动, 由 818 nm 移动到 680 nm 左右, 铁离子掺杂 PANI 在 680 nm 处出现吸收峰, 是由于形成了新的复合材料^[23, 26], 这与红外光谱测试结果一致。

2.3 胶体及丁达尔效应

图 4(a) 为不同比例铁离子掺杂 PANI 照片。随着铁离子添加量增多, 材料颜色由碧绿色逐渐变深, 在 $n=0.12$ 时呈墨绿色。图 4(b) 为 $n=0.03$ 和 0.12 时的丁达尔效应对比图, 用以表明不同比例铁掺杂 PANI 的分散情况, 当 $n=0.03$ 时, 可以观察到一束清晰、明亮的光束通路, 丁达尔效应明显, 表明此比例下铁掺杂 PANI 分散均匀; $n=0.12$ 时, 丁达尔效应明显减弱, 光束变得模糊暗淡, 表明此比例的铁掺杂 PANI 在水中的分散性变差, 原因可能为加入过多的电解质三氯化铁, 破坏了铁离子掺杂 PANI 胶体的自稳定



(a) Digital photographs of Fe^{3+} doped PANI



(b) Tyndall effect comparison

图 4 铁离子掺杂 PANI 胶体及丁达尔效应对比
Fig.4 Digital photographs of Fe^{3+} doped PANI and Tyndall effect comparison

体系，使胶体发生团聚，这一现象与 UV-vis 谱图中当 $n>0.6$ 后，铁掺杂 PANI 的吸光强度的下降现象相符合，掺杂过量时，体系分散性降低，导致吸光能力变差。

2.4 形貌分析

不同比例铁离子掺杂 PANI 涂层表面形貌如图 5 和图 6 所示。所有样品均为纳米线结构，SEM 形貌可以看出未掺杂铁离子的样品具有均一且规整的一维纳米线形貌。

图 7 是对不同铁离子掺杂量的纳米线进行直径分布统计，发现随着铁离子掺杂量的增加，PANI 纳米线的平均直径从未掺杂铁离子时的

51 nm 逐渐增加至 64.3($n=0.03$)、70.7($n=0.06$) 和 73.6 nm($n=0.09$)，当增加到 n 为 0.12 时，直径不再继续增加，为 71.3 nm，从 n 为 0.12 的 SEM 和 TEM 中看出，酸掺杂 PANI 纳米线表面光滑，随着铁离子掺杂量的增加，当 $n=0.12$ 时，纳米线上有团聚颗粒析出。从纳米线直径分布范围来看，酸掺杂 PANI 的直径分布最均匀。随着铁离子的掺入，纳米线直径分布逐渐变宽。PANI 纳米线的直径随着铁离子掺杂量的增加逐渐增加，原因是铁离子掺杂进入 PANI 纳米线，当 $n>0.09$ 后，PANI 纳米线所能负载的铁离子量达到饱和，过多的铁离子以颗粒团聚的形式析出。

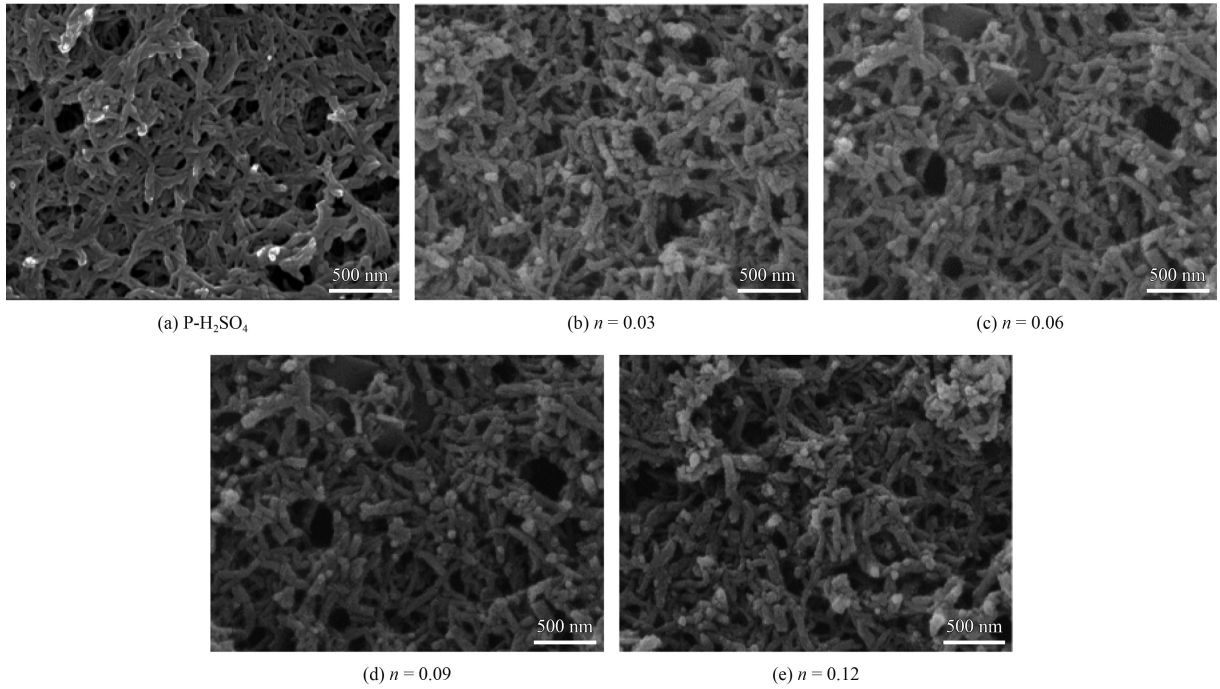


图 5 铁离子掺杂 PANI 的扫描电子显微形貌
Fig.5 SEM images of Fe³⁺ doped PANI

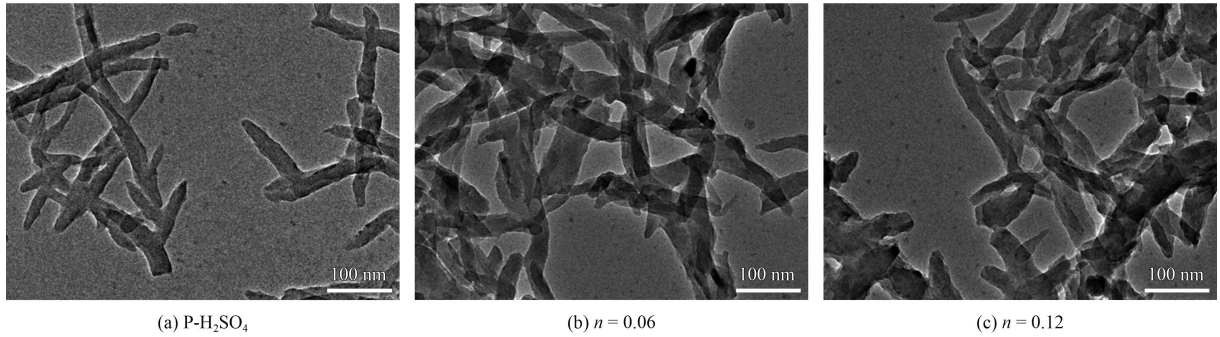


图 6 铁离子掺杂 PANI 的透射电子显微形貌
Fig.6 TEM images of Fe³⁺ doped PANI

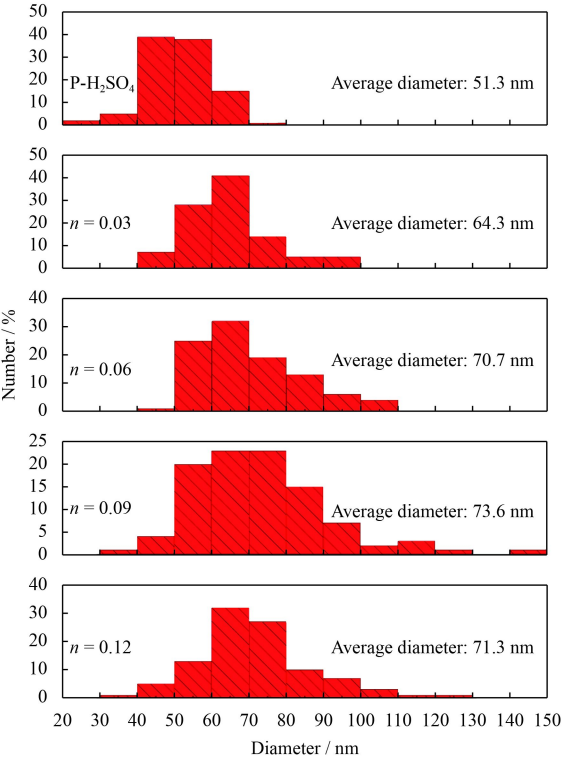


图7 铁离子掺杂 PANI 纳米线直径分布

Fig.7 Diameter distribution of Fe³⁺ doped nanoline PANI

2.5 涂层 Zeta 电位

用 Zeta 电位表征涂层表面的电荷性能, 如图 8。纤维素膜的 Zeta 电位是-64.38 mV, 表明纤维素膜表面的负电性很高, 这与其表面所带大量羟基和羧基相关, 酸掺杂 PANI 涂层的 Zeta 电位是-21.65 mV, 比纤维素膜的 Zeta 电位提升很多。这是酸掺杂 PANI 中正电性结构的作用^[21], 随着铁离子添加量增多, 涂层 Zeta 电位值继续增加, $n=0.03\sim0.09$ 时, 涂层 Zeta 电位维持在 0 mV 左右; 当 $n=0.12$ 时, Zeta 电位值增至 10.1 mV。结

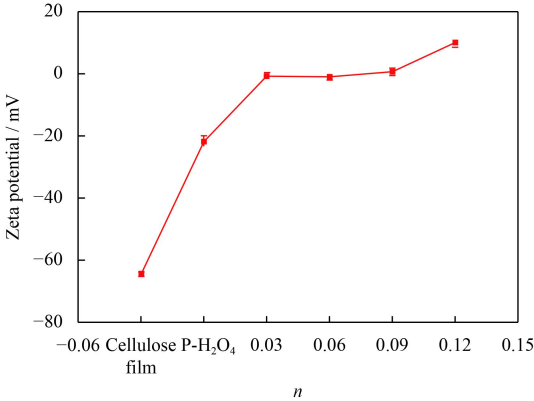


图8 铁离子掺杂 PANI 涂层的 Zeta 电位

Fig.8 Zeta potential changes of Fe³⁺ doped PANI coatings

合 SEM 形貌分析, 随着铁离子负载于 PANI 纳米线表面, 涂层表面 Zeta 电位升高, 当 $n=0.03$ 时, 表面上的 PANI 基本被铁离子包覆; n 增至 0.09, PANI 纳米线的表面完全被铁离子负载; 当 $n=0.12$ 时, 铁离子添加量已超过 PANI 纳米线的最大负载, 多余的铁离子以颗粒团聚的形式析出并使涂层表面的 Zeta 电位迅速升高。

2.6 相结构

据文献报道, PANI 和 FeCl₃ 的特征峰主要分布在 10°~40°^[27], 图 9 是铁离子掺杂 PANI 的 X 射线衍射图谱。酸掺杂 PANI 的 XRD 图谱是宽而矮的吸收, 这是 PANI 链周期性散射引起的无定形 PANI 的特征峰^[27-28], 表明制备的 PANI 是以无定型结构的翠绿亚胺盐形式存在^[29], $2\theta=19.5^\circ$ 处的特征峰对应 PANI 平行于聚合物链的周期性散射^[30]。从铁离子掺杂 PANI 的 XRD 图谱看出其结晶度较酸掺杂 PANI 低, 结晶度低代表聚合物链排布无序, 吸收的光会经过多次散射、反射过程从而促进光能转化为热能^[31], 并且低结晶性材料导热性差, 热量不容易向周围环境扩散, 易导致局部高热。当 $n>0.6$ 时, 可以看到图中 16°和 18°附近出现新的特征峰, 对照 PDF 卡片发现与 NH₄-Fe-Cl 的特征峰对应, 证明掺杂作用是基于铁离子与 PANI 中的胺基。

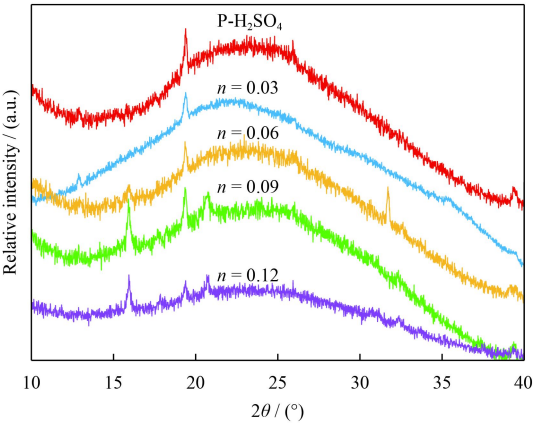


图9 铁离子掺杂 PANI 的 XRD 图谱

Fig.9 XRD patterns of Fe³⁺ doped PANI

2.7 热稳定性

图 10 是在 N₂ 气氛下材料的热失重, 酸掺杂 PANI 在升温过程中经历了两次失重过程, 第一次失重发生在 120 °C 以前, 失重约 15%, 这主要是材料中水分的损失^[32]。第二阶段失重发生在 200~

350 ℃, 失重约 30%, 原因为脱掺杂作用和 PANI 的降解^[33]。对于铁离子掺杂 PANI, $n=0.03$ 的铁离子掺杂 PANI 在 400 ℃ 前显示出与酸掺杂 PANI 类似的失重过程, 但每一阶段的失重温度均较 P-H₂SO₄ 提高, 失重程度也比酸掺杂 PANI 减小。随着铁离子掺杂量的增加, 第二阶段的失重温度继续增加, 由初始 250 ℃ 增加至 300 ℃, 失重程度逐渐减小, 这是由于络合作用限制了 PANI 链的热运动, 提高了复合材料的热稳定性, 说明掺杂铁离子显著改善了 PANI 的热稳定性^[34]。所有铁离子掺杂 PANI 材料在 500 ℃ 时出现酸掺杂 PANI 没有的失重峰, 这源自掺入三氯化铁的热分解, 纯三氯化铁的热分解温度为 320 ℃ 左右, 由于与 PANI 的络合作用, 使复合材料的热稳定性明显增加。三氯化铁的失重温度随铁离子掺杂量的增加呈现先增加后减小的趋势, 结合前面 SEM 图, 分析原因为当铁离子的掺杂量逐渐增加而超过饱和时, PANI 与多余铁离子结合力下降。热稳定性的增强对 PANI 在光热杀菌过程中保持稳定可重复的杀菌性能具有重要意义。

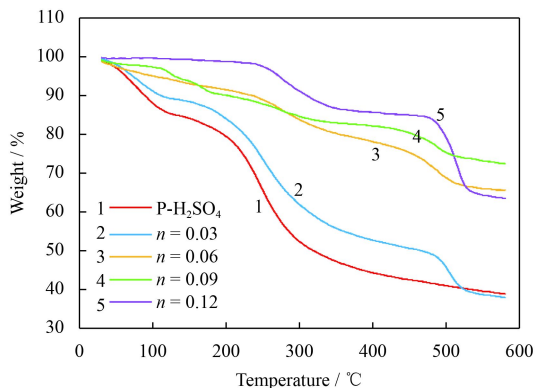


图 10 不同比例铁离子掺杂 PANI 热重曲线

Fig.10 TG curves of PANI doped with Fe³⁺ in different ratios

2.8 光热升温测试

光热效率是影响光热性能的核心因素, 用投光灯持续照射 6 种样品, 测定不同时间的温度, 扣除同条件下去离子水因光源长时间照射升温的影响, 计算得到温度变化随时间的关系如图 11。所有样品在可见光照下持续升温, 铁离子掺杂 PANI 的升温幅度高于酸掺杂 PANI, 其中 $n=0.03$ 升温最快, 升温幅度最大, 温度升高了 12 ℃; $n=0.06$ 时, 温度升高了 11.5 ℃, 升温稍弱于 $n=0.03$ 时, 这与紫外可见吸光测试中铁离子掺杂

PANI 在可见光范围吸光增强的结果相一致。5 min 后由于光源灯持续工作, 产生的热量干扰样品的光热效应, 故出现升温变小的现象。由上述结果可以看出, 铁离子掺杂 PANI 在光热转换效率上比酸掺杂 PANI 明显提高, 这为后续涂层高的光热杀菌性能提供了基础。

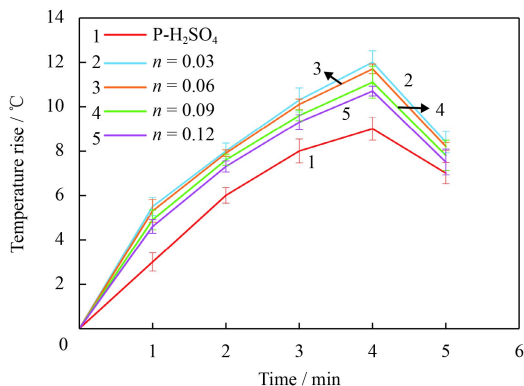


图 11 铁离子掺杂 PANI 在可见光照射下的升温情况

Fig.11 Temperature rise of Fe³⁺ doped PANI in the visible light irradiation

2.9 涂层光热杀菌性能及重复使用性

在照射距离 6 cm 处进行不同比例铁离子掺杂 PANI 涂层的光热杀菌试验和重复使用性测试, 涂层的杀菌效果见图 12。纤维素膜不具备杀菌能力, 作为空白对照, 图 12 中第一行为未经照射时, 不同比例铁离子掺杂 PANI 涂层的杀菌效果。图 12 第二行为涂层照射一次后的杀菌效果, 图中的菌落数相比第一行 (未照射) 明显减少, 所有铁离子掺杂 PANI 样品的培养基中无一菌落。第三行是涂层在第十次照射后得到的大肠杆菌菌落效果。

统计菌落数计算得到涂层的杀菌率, 如图 13。在没有光照射时, 相比空白组 (纤维素膜), 培养基上的菌落数随着涂层上掺杂铁比例的增大而减少, n 为 0~0.12 时杀菌率依次为 13%、74%、85%、98% 和 99%, 这表明铁离子掺杂 PANI 在没有光照射时也具有不错的杀菌能力。未闪光时铁离子掺杂 PANI 涂层的杀菌性能主要来自铁离子的正电性的破坏作用, 这种杀菌作用随铁离子含量的增多而增加, 带正电的铁离子和带负电的细菌细胞膜之间的吸引作用破坏细菌的细胞膜, 导致细菌死亡^[35]。第一次照射后, 涂层杀菌率均为 100%。这是光热杀菌与铁离子杀菌协同的结果, 由上面

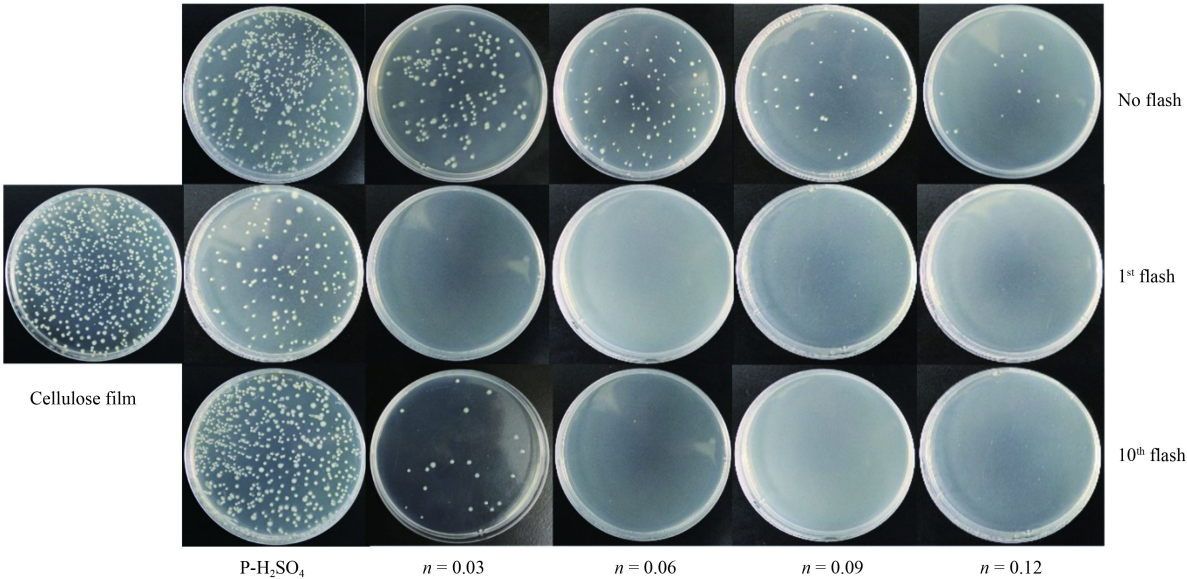


图 12 铁离子掺杂 PANI 涂层的杀菌性能

Fig.12 Sterilization performance of Fe³⁺ doped PANI coatings

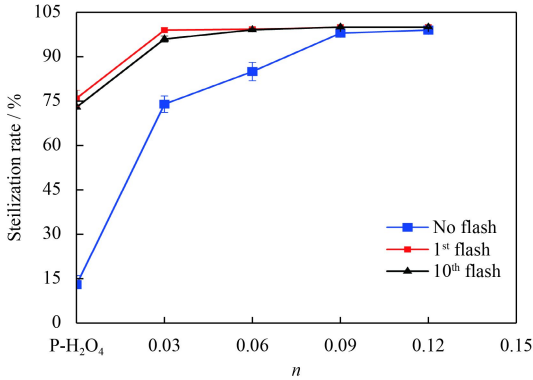


图 13 铁离子掺杂 PANI 涂层的杀菌率

Fig.13 Sterilization rates of Fe³⁺ doped PANI coatings

的光热升温测试证明在掺杂铁离子后，材料的光热效应增强，加之铁离子添加使涂层表面正电性增强，通过静电相互作用，细菌可被快速吸附在 PANI 涂层上，使涂层与细菌的结合作用更强，增强热传导，发挥更好的光热杀菌作用。

已经照射过九次的涂层进行第 10 次杀菌试验。当 $n \geq 0.06$ 时，第 10 次和第 1 次杀菌率相当，都接近 100%，表明涂层在多次使用后，仍能保持良好的重复使用性。

3 结 论

(1) 铁离子以 $\text{NH}_4\text{-Fe-Cl}$ 的形式与 PANI 链中的胺基络合，提高了材料的吸光性能、热转换性能和热稳定性。

(2) $n=0.03\sim0.09$ 时，铁离子掺杂 PANI 胶体分散均匀；当 $n=0.12$ 时，多余的铁离子以团聚颗粒的形式析出，内部出现沉降。

(3) 在杀菌性能上，铁离子掺杂 PANI 较酸掺杂 PANI 有显著提升。未照射时，酸掺杂 PANI 杀菌率为 13%，铁离子掺杂 PANI 的杀菌率依次为 74%、85%、98% 和 99%；照射一次，酸掺杂 PANI 杀菌率为 76%，铁离子掺杂 PANI 的杀菌率可达 100%。

(4) 综上，当铁离子与苯胺单体摩尔比 $n=0.06\sim0.09$ 时，既保持了 PANI 良好的线性形貌，又显著增加了材料的光热效率和热稳定性。铁离子掺杂 PANI 涂层可实现在可见光照射下的快速、高效杀菌，在灭菌领域具有很好的应用前景。

参考文献

[1] 曹攀, 杨膺, 袁成清, 等. 基于生物修饰的 304 不锈钢表面抗菌性能[J]. 中国表面工程, 2017, 30(3): 1-7.
CAO P, YANG Y, YUAN C Q, et al. Antimicrobial performance of 304 stainless steel surface using biological modification[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(3): 1-7 (in Chinese).

[2] RAY P C, KHAN S A, SINGH A K, et al. Nanomaterials for targeted detection and photothermal killing of bacteria[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(8): 3193-3209.

[3] EVEZARD J G, STYGER C. Traditional physical means of sterilization[J]. Actualites odonto-stomatologiques,

- 1989(168): 741-750.
- [4] BERMUDEZ-AGUIRRE D, BARBOSA-CANOVAS G V. Disinfection of selected vegetables under nonthermal treatments: Chlorine, acid citric, ultraviolet light and ozone[J]. *Food Control*, 2013, 29(1): 82-90.
- [5] MILKOWSKA A, SMYK B. Effect of infrared rays in disinfection of grain for planting; preliminary communication[J]. *Acta Microbiologica Polonica* (1952), 1956, 5(1-2): 133-135.
- [6] JEONG W H, AMNA T, Ha Y M, et al. Novel PANI nanotube@TiO₂ composite as efficient chemical and biological disinfectant[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014(246): 204-210.
- [7] NORMAN R S, STONE J W, GOLE A, et al. Targeted photothermal lysis of the pathogenic bacteria, *Pseudomonas aeruginosa*, with gold nanorods[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(1): 302-306.
- [8] HSIAO C W, CHEN H L, LIAO Z X, et al. Effective photothermal killing of pathogenic bacteria by using spatially tunable colloidal gels with nano-localized heating sources[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(5): 721-728.
- [9] DONG X L, TANG Y A, WU M, et al. Dual effects of single-walled carbon nanotubes coupled with near-infrared radiation on *Bacillus anthracis* spores: inactivates spores and stimulates the germination of surviving spores[J]. *Journal of Biological Engineering*, 2013, 7(1): 1-12.
- [10] HUANG W C, TSIA P J, CHEN Y C. Multifunctional Fe₃O₄@Au nanoeggs as photothermal agents for selective killing of nosocomial and antibiotic-resistant bacteria[J]. *Small*, 2009, 5(1): 51-56.
- [11] DE ALBUQUERQUE J E, MELO W L B, FARIA R M. Determination of physical parameters of conducting polymers by photothermal spectroscopies[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2003, 74(1): 306-308.
- [12] SONG X, CHEN Q, LIU Z. Recent advances in the development of organic photothermal nano-agents[J]. *Nano Research*, 2015, 8(2): 340-354.
- [13] ZHOU J, LU Z, ZHU X, et al. NIR photothermal therapy using polyaniline nanoparticles[J]. *Biomaterials*, 2013, 34(37): 9584-9592.
- [14] JAQUE D, MARTINEZ MAESTRO L, DEL ROSAL B, et al. Nanoparticles for photothermal therapies[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(16): 9494-9530.
- [15] HUANG J X, KANER R B. Flash welding of conducting polymer nanofibres[J]. *Nature Materials*, 2004, 3(11): 783-786.
- [16] DE ALBUQUERQUE J E, MELO W L B, FARIA R M. Photothermal spectroscopy of polyaniline films[J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2002, 374(1): 379-384.
- [17] KIM S H, KANG E B, JEONG C J, et al. Light controllable surface coating for effective photothermal killing of bacteria[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(28): 15600-15606.
- [18] JU E, DONG K, LIU Z, et al. Tumor microenvironment activated photothermal strategy for precisely controlled ablation of solid tumors upon NIR irradiation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(10): 1574-1580.
- [19] KULHANKOVA L, TOKARSKY J, MATEJKA V, et al. Electrically conductive and optically transparent polyaniline/montmorillonite nanocomposite thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2014(562): 319-325.
- [20] RAI M, YADAV A, GADE A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials[J]. *Biotechnol Adv*, 2009, 27(1): 76-83.
- [21] Li D, KANER R B. Processable stabilizer-free polyaniline nanofiber aqueous colloids[J]. *Chem Commun (Camb)*, 2005(26): 3286-3288.
- [22] HUANG J, KANER R B. Nanofiber formation in the chemical polymerization of aniline: a mechanistic study[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2004, 43(43): 5817-5821.
- [23] ZHANG L, LIU P, SU Z. Preparation of PANI-TiO₂ nanocomposites and their solid-phase photocatalytic degradation[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(9): 2213-2219.
- [24] YANG Y, HAO Y, YUAN J, et al. In situ preparation of caterpillar-like polyaniline/carbon nanotube hybrids with core shell structure for high performance supercapacitors[J]. *Carbon*, 2014(78): 279-287.
- [25] SU S J, KURAMOTO N. Processable polyaniline-titanium dioxide nanocomposites: effect of titanium dioxide on the conductivity[J]. *Synthetic Metals*, 2000, 114(2): 147-153.
- [26] XIA H, WANG Q. Ultrasonic irradiation: a novel approach to prepare conductive polyaniline/nanocrystalline titanium oxide composites[J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14(5): 2158-2165.
- [27] ABDIRYIM T, ZHANG X G, JAMAL R. Comparative studies of solid-state synthesized polyaniline doped with inorganic acids[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 90(2-3): 367-372.
- [28] SUN Y, WANG S, CHENG H, et al. Synthesis of a ternary polyaniline@acetylene black-sulfur material by continuous two-step liquid phase for lithium sulfur batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2015(158): 143-151.
- [29] XU H, WU J, LI C, et al. Investigation of polyaniline films doped with Fe³⁺ as the electrode material for electrochemical supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2015(165): 14-21.

[30] MACDIARMID A G, EPSTEIN A J. The concept of secondary doping as applied to polyaniline[J]. *Synthetic Metals*, 1994, 65(2-3): 103-116.

[31] WESSLING B, SRINIVASAN D, RANFARAJAN G, et al. Dispersion-induced insulator-to-metal transition in polyaniline[J]. *European Physical Journal E*, 2000, 2(3): 207-210.

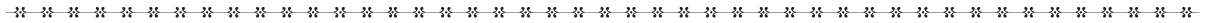
[32] GAO Y, CHEN C, TAN X, et al. Polyaniline-modified 3D-flower-like molybdenum disulfide composite for efficient adsorption/photocatalytic reduction of Cr(VI)[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016(476): 62-70.

[33] ZHANG X, ZHU J, HALDOLAARACHCHIGE N, et al. Synthetic process engineered polyaniline nanostructures with tunable morphology and physical properties[J]. *Polymer*, 2012, 53(10): 2109-2120.

[34] AMIR M, KURTANU, BAYKAL A, et al. MnFe₂O₄@PANI@Ag heterogeneous nanocatalyst for degradation of industrial aqueous organic pollutants[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2016, 32(2): 134-141.

[35] ABDOLAH A, HAMZAH E, IBRAHIM Z, et al. Application of environmentally-friendly coatings toward inhibiting the microbially influenced corrosion (MIC) of steel: a review[J]. *Polymer Reviews*, 2014, 54(4): 702-745.

(责任编辑: 常青)



• 本刊讯 •

本刊编辑常青荣获第二届科技期刊青年编辑业务大赛二等奖

2018 年 10 月 22 日，由中国科学技术协会指导，中国科学技术期刊编辑学会主办的“第二届科技期刊青年编辑业务大赛”全国总决赛在武汉圆满收官。经过激烈角逐，《中国表面工程》编辑部常青编辑荣获二等奖。

第二届中国科技期刊青年编辑业务大赛分为初赛、复赛和决赛 3 部分，主要考察选手的科技期刊编校技能、期刊出版政策法规、编辑思想和办刊理念等方面内容，旨在培养造就一批能力强、业务精的科技期刊编辑人才，推动青年编辑人才的健康成长，为中国科技期刊事业的发展贡献力量。全国 123 人参赛选手中共 17 名青年编辑闯入决赛，比赛精彩激烈。常青以复赛(北京 A 赛区)第一名入围决赛。

决赛采用视频展示、主题答辩、完成预设任务等，常青在“我是期刊编辑的排头兵”的主题演讲和预设任务“作者对审稿意见不满意”环节中，以出众的业务能力和富有感染力的演讲，在比赛中不畏强手，充分展现了个人风采、专业能力和职业素养。成绩的取得离不开编辑部全体同志的支持和鼓励，展现了我刊青年编辑的良好风貌，是编辑部工作的重要突破，也是对期刊的良好宣传和展示，更为《中国表面工程》取得优异成绩打下坚实基础。

(本刊编辑部 供稿)