

表面功能化

纳米硫化铋-锌复合镀膜的制备及其抗菌性能研究

任亚东^{1,2,3}, 翟晓凡^{2,3}, 刘欣¹, 管方^{2,3}, 鞠鹏⁴,
王楠^{2,3}, 段继周^{2,3}, 侯保荣^{2,3}

(1.青岛科技大学, 山东 青岛 266042; 2.中国科学院海洋研究所 海洋环境腐蚀与生物污损重点实验室, 山东 青岛 266071; 3.青岛海洋科学与技术试点国家实验室 海洋腐蚀与防护开放工作室, 山东 青岛 266237; 4.自然资源部第一海洋研究所, 山东 青岛 266061)

摘要: **目的** 将锌镀层与具有光催化抗菌性能的纳米粒子复合, 实现对锌镀层的改性, 成功制备一种具有光催化抗菌性能的功能性复合镀层。**方法** 通过向弱酸性硫酸盐锌镀液中加入梯度浓度具有可见光催化杀菌性能的硫化铋纳米粒子, 在 20#碳钢表面利用恒电流法一步成功制备了系列硫化铋-锌复合镀膜。利用电化学工作站监测了沉积过程中的沉积电位, 分别记录沉积前和沉积后的样品质量并测量沉积面积, 通过计算, 确定了沉积过程的电流效率。通过扫描电子显微镜 (SEM)、X-射线晶体衍射仪 (XRD) 及电子能谱仪 (EDS) 对镀层进行了形貌及成分分析, 采用大肠杆菌作为代表性的细菌, 检测了复合镀膜的抗菌性能。**结果** 与纯锌镀膜相比, 硫化铋的加入显著促进了(100)晶相的晶体生长, 而抑制了(102)晶相的晶体生长, 使镀膜形貌由标准六方晶系变为块状晶体; 硫化铋的加入使沉积电位变得更正, 且随硫化铋添加量的增加, 变正增幅变大; 硫化铋的加入使电沉积过程的电流效率与纯锌镀膜的电流效率相比增大了 5% 左右, 但硫化铋的添加量对电流效率的影响不大; 硫化铋-锌复合镀膜在可见光下对大肠杆菌具有良好的抗杀性能, 且硫化铋的复合量越高, 抗菌效果越好。**结论** 通过笔者提出的电沉积方法, 硫化铋可成功复合到了锌镀膜中, 从而使硫化铋-锌复合镀膜获得了良好的抗菌性能, 最终发现当镀液中硫化铋质量浓度为 2 g/L 时, 硫化铋在锌镀层中的复合量最高, 抗菌性能最好。

关键词: 纳米硫化铋; 复合锌基镀膜; 恒电流电沉积; 光催化抗菌性能

中图分类号: TQ153 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)06-0114-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.06.013

收稿日期: 2019-08-26; 修订日期: 2019-11-13

Received: 2019-08-26; Revised: 2019-11-13

基金项目: 国家自然科学基金青年项目 (41706080); 山东省重点研发计划 (2018GHY115029, 2018GHY115003); 中国科学院战略性先导科技专项 (XDA13040403)

Fund: Supported by Youth Program of National Natural Science Foundation of China (41706080); the Key Research and Development Program of Shandong Province (2018GHY115029, 2018GHY115003); the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (XDA13040403)

作者简介: 任亚东 (1994—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为材料工程。

Biography: REN Ya-dong (1994—), Male, Master, Research focus: material engineering.

通讯作者: 刘欣 (1978—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为金属材料表面改性及防腐技术。邮箱: liuxin@qust.edu.cn

Corresponding author: LIU Xin (1978—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: surface modification and corrosion protection technology of metal materials. E-mail: liuxin@qust.edu.cn

通讯作者: 段继周 (1972—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为海洋腐蚀与生物污损及防护技术。邮箱: duanjz@qdio.ac.cn

Corresponding author: DUAN Ji-zhou (1972—), Male, Doctor, Professor, Research focus: marine corrosion and biofouling. E-mail: duanjz@qdio.ac.cn

引文格式: 任亚东, 翟晓凡, 刘欣, 等. 纳米硫化铋-锌复合镀膜的制备及其抗菌性能研究[J]. 表面技术, 2020, 49(6): 114-123.

REN Ya-dong, ZHAI Xiao-fan, LIU Xin, et al. Electrodeposition and antibacterial properties of bismuth sulfide nanoparticles-zinc composite coatings[J]. Surface technology, 2020, 49(6): 114-123.

Electrodeposition and Antibacterial Properties of Bismuth Sulfide Nanoparticles-Zinc Composite Coatings

REN Ya-dong^{1,2,3}, ZHAI Xiao-fan^{2,3}, LIU Xin¹, GUAN Fang^{2,3}, JU Peng⁴,
WANG Nan^{2,3}, DUAN Ji-zhou^{2,3}, HOU Bao-rong^{2,3}

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Key laboratory of Marine Environment Corrosion and Biological Fouling, Institute of Oceanography, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 3. Open Studio for Marine Corrosion and Protection, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China; 4. The First Institute of Oceanography, MNR, Qingdao 266061, China)

ABSTRACT: The work aims to compound zinc coating with antibacterial nanoparticles to modify the zinc coating and prepare a functional composite coating with photocatalytic antibacterial properties. Bismuth sulfide nanoparticles were prepared by hydrothermal method, which possess high. By adding gradient concentration of bismuth sulfide nanoparticles with antibacterial properties excited by visible light into the zinc sulfate electrolyte, a series of bismuth sulfide-zinc composite coatings were successfully prepared on 20# carbon steel surface through galvanostatic electrodeposition. The deposition potential during the deposition process was monitored by electrochemical workstation. By recording the mass and depositing area before and after deposition, the current efficiency was calculated. The morphology and composition of the coatings were analyzed by SEM, XRD and EDS. Furthermore, *E. coli* was used as the representative bacteria to evaluate the antibacterial properties of composite coatings. Compared with the pure zinc coating, the addition of bismuth sulfide significantly promoted the crystal growth of the (100) orientation, while suppressing the (102) orientations. The coating morphology altered from the standard hexagonal system to the bulk crystal. With the addition of bismuth sulfide, the potential of the electrodeposition process shifted positively and increased with the increase of bismuth sulfide amount. The addition of bismuth sulfide increased the current efficiency of the electrodeposition process by 5% compared with the current efficiency of pure zinc coating. However, the amount of bismuth sulfide did not influence the current efficiency obviously. Moreover, the bismuth sulfide-zinc composite coating had good bactericidal property against *E. coli* under visible light, and the more the composite amount of bismuth sulfide was, the better the antibacterial rate was. Bismuth sulfide nanoparticles can be successfully composited into the zinc coatings by the proposed electrodeposition method, thus the bismuth sulfide-zinc composite coating obtains antibacterial properties. When the concentration of bismuth sulfide in the electrolyte is 2 g/L, the composite amount in the coatings is the highest, leading to the most effective antibacterial property.

KEY WORDS: bismuth sulfide nanoparticles; zinc-based composite coating; galvanostatic electrodeposition; photo-catalyzed antibacterial properties

锌是一种银白色金属, 具有低的机械强度, 在室温下呈现出脆性, 所以不适合应用于工程结构。然而, 由于锌具有特殊的电化学性能, 在常温下表面可以形成具有保护性的薄膜, 使得镀锌层具有优异的抗腐蚀性能。所以, 镀锌层大量应用于钢材和钢结构件的保护膜, 在汽车、建筑、船舶、轻工等领域也被广泛使用^[1-2]。

随着海洋资源的开发利用, 大量镀锌工程装备应用于海洋环境中。虽然镀锌层可以有效抵御海水的电化学腐蚀, 但海洋环境是一个非常复杂的侵蚀性环境, 不仅海水本身是一种强电解质, 而且其生物活性很高, 使得海洋工程装备面临着严峻的生物污损危害。污损生物在海洋平台、船舶、水下设备上附着, 不仅造成金属材料的损坏, 还严重影响了各种设施设备的安全稳定运行, 造成严重的经济损失^[3-4]。因此,

对镀锌层进行改性使其具有良好的抗生物污损性能具有重要的意义。为了解决这一问题, 研究人员将重点放在各种有机抗菌剂上, 以防止海水中金属的微生物腐蚀^[5-7]。

Zhai 等^[8]利用电沉积制备了一种新型的壳聚糖-锌复合膜, 研究了壳聚糖-锌复合膜在含有 SRB 的介质中的腐蚀行为, 发现壳聚糖-锌复合膜对 SRB 的生长和代谢有明显的抑制作用, 进一步的电化学结果表明, 壳聚糖的加入并没有改变锌镀膜的阳极和阴极行为, 而是降低了介质中 SRB 的腐蚀能力, 抑制细菌附着, 从而提高了锌镀膜的耐蚀性。然而, 有机抗菌剂对于环境污染有风险, 且有机抗菌剂与锌的共沉积制备要求高, 极易发生降解, 因此新型的锌基镀膜改性技术研究迫在眉睫。目前, 锌基镀层的改性可通过纳米粒子-锌复合实现, 许多纳米颗粒(如 SiO₂、TiO₂、

Al₂O₃、SiC 和 ZrO₂ 等) 在锌基镀层电沉积中的应用, 得到了许多具备特殊性能的无机复合锌基镀层^[9-11]。但目前有关纳米粒子对锌镀层的改性研究主要集中于镀层的耐磨性和耐蚀性, 而针对镀层应用于海洋环境中的抑菌防污性能的研究较少。因此, 本研究提出了具有耐蚀防污光催化纳米粒子-锌复合层的制备方法, 用于抑制海洋环境中微生物因素的损害作用。

Bi 基半导体材料具有独特的光电学和光化学性质, 在光催化领域具有广泛的探究和应用^[12]。其中, 硫化铋具有稳定、无毒、环境友好、光伏转换、Peltier 效应以及本征光电导等一系列优良性能, 所以近年来引起了越来越多的关注^[13-14], 各种一维、二维和三维的硫化铋微纳米结构被研究用于光催化领域^[15-16]。Titipun Thongtem 等研究者^[17]以硝酸铋 (Bi(NO₃)₃) 和硫脲 (NH₂CSNH₂) 为原料, 通过水热反应成功地合成了类似海胆的簇状 Bi₂S₃ 纳米棒, 该纳米硫化铋的能隙为 1.75 eV, 具有良好的可见光催化性能。Surbhi Sharma 等^[18]采用简单的水热法合成了硫化铋 (Bi₂S₃) 的海胆状纳米结构, 并研究了 Bi₂S₃ 纳米结构对罗丹明 B (RhB)、亚甲基蓝 (MB) 和 RhB-MB 有机染料的光催化降解潜力, 并与工业二氧化钛 (Degussa P25) 样品在可见光下进行了比较, 与 Degussa P25 相比, Bi₂S₃ 的降解效率更高。还有研究表明, 形貌规则的海胆状硫化铋纳米结构具有明显改善光催化的能力, 能有效杀灭细菌和降解有机物^[19]。

但是对于粉体纳米硫化铋而言, 目前仅能适用于封闭水环境, 很难固定于被保护基体上, 但海洋环境是一个非常广泛的开放环境, 这极大地限制了纳米硫化铋在海洋环境中的应用。因此, 如何将硫化铋固定在被保护基体上将是一种非常具有创新性的工作, 而将纳米硫化铋与锌镀层结合制备一种具有抗菌性能的硫化铋-锌功能薄膜, 将是一种可行性非常高的先进表面技术, 这对于改善锌基镀层的抗菌性能及扩展硫化铋的应用范围都具有重要意义。

在纳米粒子-金属复合镀膜的沉积过程中, 辅助条件对于复合膜的形貌、性质具有重要影响。超声作为一种常见的辅助手段, 被广泛用于有机合成、电化学、纳米材料制备以及电沉积等领域^[20-22]。当超声波被引入电解液中时, 会产生湍流、微射流和冲击波等效应, 这些效应可以减少扩散层的厚度, 清洁电极、促进电极表面电子传递对沉积过程起到良性作用, 具有增加沉积速率、减少孔隙度和细化晶粒的作用^[23-25]。此外, 超声的空化作用还可以使硫化铋分散更加均匀, 并使硫化铋更加均匀地复合到锌镀层中。

基于此, 本实验将具有杀菌作用的海胆状纳米硫化铋光催化粒子添加到硫酸盐锌镀液中, 利用恒电流电沉积, 在超声辅助的条件下成功制备了硫化铋-锌复合镀膜, 并且筛选了硫化铋的最优添加浓度, 实现了硫化铋在锌基镀层中的最优复合。将硫化铋-锌复

合镀层置于大肠杆菌液中, 并在光照条件下暴露 2 h, 然后染色观察镀层表面细菌的附着情况, 评价其抗菌防污性能。

1 实验

1.1 海胆状纳米硫化铋的制备

利用水热法成功制备了海胆状纳米硫化铋。具体制备流程为: 用电子天平称取 0.25 g 硫脲并缓慢加入 50 mL 去离子水中, 期间用磁力搅拌器进行搅拌, 待硫脲完全溶解后, 向溶液中加入 0.61 g 五水合硝酸铋 (Bi(NO₃)₃·5H₂O), 将溶液移至 60 °C 恒温水浴锅中加热搅拌 10 min, 随后将溶液移至聚四氟乙烯反应釜, 150 °C 反应 12 h, 待反应结束后, 将反应产物进行抽滤、干燥, 即可得到海胆状纳米硫化铋。

1.2 纳米硫化铋-锌复合镀膜的制备

以 20# 标准碳钢为基体材料, 在其表面进行恒电流沉积。电沉积前称量样品质量并记为 m_1 , 测量有效沉积面积记为 S 。然后将试片浸入 1 mol/L 的 HCl 溶液中 5 s, 活化电沉积表面, 使电沉积更容易进行。接着将电沉积体系与 DJS-292 型恒电位仪相连, 在恒电流模式下, 采用 20 mA/cm² 的电流密度电镀 20 min。在电沉积过程中使用 IKA-RHDW S25 型磁力搅拌器为体系提供搅拌, 转速为 600 r/min, 采用 SCIENTZ-IIID 型细胞破碎仪提供超声辅助, 功率选用 30 W。电沉积结束之后, 将镀层表面的残留镀液用二次蒸馏水冲洗干净, 然后用氮气吹干称量并记为 m_2 , 分别在硫化铋添加量为 0、1、2、3、4 g/L 条件下制备镀层。镀液采用弱酸性硫酸盐锌镀液, 镀液成分如表 1 所示。

表 1 镀液成分及其质量浓度

Tab.1 Composition and concentration of plating solution g/L

ZnSO ₄ ·7H ₂ O	Na ₂ SO ₄	H ₃ BO ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O
250	80	26	40

1.3 硫化铋-锌复合镀膜的表征

1.3.1 沉积电位测试及沉积过程中的电流效率

以纯锌片为工作电极, 20# 碳钢为工作电极, 参比电极选用饱和甘汞电极, 组成三电极体系, 连接 CHI760 电化学工作站测试镀层制备过程中的沉积电位。

测量并记录样品沉积前后的质量, 计算出电沉积的有效面积。采用公式(1)计算电沉积过程中的电流效率 η_c , 用来表达电能的利用率。

$$\eta_c = \frac{2(m_2 - m_1)F}{ItSM_{Zn}} \quad (1)$$

式中: η_c 代表电沉积电流效率; F 为法拉第常数, $F=96485$ C/mol; m_1 为沉积前的样品质量, g; m_2 为

沉积后的样品质量, g; J 为电沉积电流密度, A/cm^2 ; t 为电沉积时间, s; S 为有效电沉积面积, cm^2 ; M_{Zn} 为 Zn 的摩尔质量, g/mol。

1.3.2 硫化铋-锌复合镀膜表面表征

使用 JSM-6700F 扫描电子显微镜 (SEM) 观察不同硫化铋添加量对镀膜表面形貌的影响及硫化铋的复合量。用 D/max-2500X 射线衍射仪 (XRD) 分析各个样品的物相成分, 扫描区间为 $10^\circ \sim 90^\circ$, 扫描速度为 $10 (^\circ)/min$ 。通过电子能谱 (EDS) 检测纳米硫化铋颗粒在镀层表面的存在状态。

1.3.3 硫化铋-锌复合镀膜的结合力测试

利用 GB/T 9286—1998 作为测试依据, 对硫化铋-锌复合镀膜和纯锌镀膜的附着力进行测试, 分析硫化铋作为添加剂对锌镀膜附着力的影响。

1.3.4 纳米硫化铋-锌薄膜的抗菌性能测试

纳米硫化铋-锌薄膜的抗菌性能采用大肠杆菌 *E.coli* 进行测试, 实验所用大肠杆菌取自香港大学张彤教授实验室的 JM109 株。首先, 将纯化后的大肠杆菌在 LB 培养基中培养 12 h, 培养条件为 $37^\circ C$ 恒温好氧培养。LB 培养基的配制方法: 10 g/L NaCl+10 g/L 胰蛋白胍+5 g/L 酵母膏, 使用二次超纯水配制,

配制完成后用稀 NaOH 溶液调节 pH 至 7.4。然后, 测定培养 12 h 后的 *E.coli* 菌液及空白培养基的 OD 值, 通过计算得出菌液浓度, 按照试验所需计算得出原始 *E.coli* 菌液的体积。使用离心机将所需原始菌液在 6000 r/min 下离心 5 min, 倒掉上清液, 将菌体用磷酸盐缓冲液 (PBS) 再悬浮, 配制成 10^7 cfu/mL 的 *E.coli* 菌液。磷酸盐缓冲液的配制方法: 8.0 g/L NaCl+0.2 g/L KCl+1.44 g/L Na_2HPO_4 +0.44 g/L KH_2PO_4 , 二次超纯水配制。以上所有微生物实验均在紫外光照灭菌 30 min 以上的 AIRTECH 超净工作台中操作, 试验所用的所有容器在微生物实验前均在高压灭菌器中 $121^\circ C$ 灭菌 21 min, 培养皿使用一次性无菌培养皿, 防止杂菌污染。

光催化抗菌性能测试, 如图 1 所示, 在室温下, 将硫化铋-锌复合薄膜暴露在 10^7 cfu/mL 的 *E.coli* 菌液中, 使用 XPA 系列光化学反应仪在滤去紫外光的 500 W 氙灯条件下照射 2 h 后取出, 使用灭菌 PBS 轻轻冲洗镀层, 使用 Live-Dead Cell Staining Kit 染色剂在 $37^\circ C$ 避光条件下对镀层染色 15 min, 对染色后的薄膜在奥林巴斯 IX73 型荧光显微镜进行观察并拍照。将荧光图片使用 Image Pro Plus 软件进行处理, 并用 XLSX 工作表计算细菌的覆盖率。

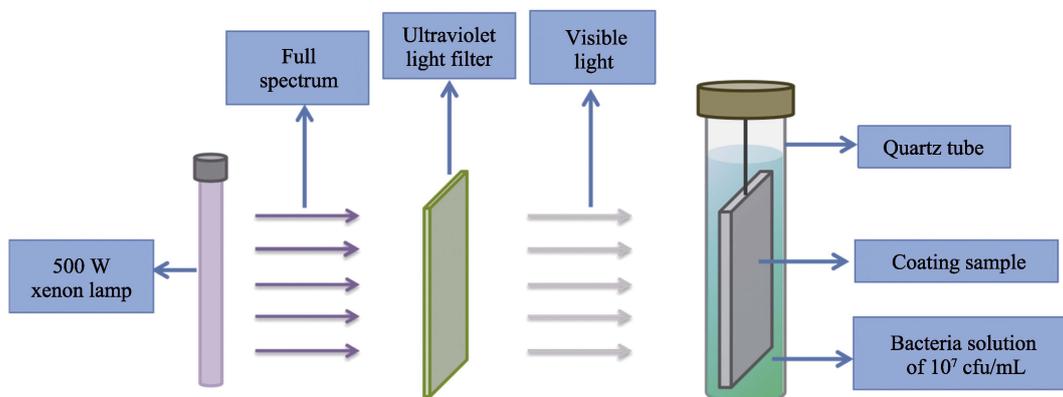


图 1 杀菌试验设备图

Fig.1 Diagram of germicidal test equipment

2 结果与讨论

2.1 硫化铋的加入对沉积过程的影响

图 2 为加入不同浓度硫化铋复合镀膜制备过程中的沉积电位图, 可知空白硫酸盐镀液制备的镀膜沉积电位约为 -1.208 V; 添加 1 g/L 硫化铋制备的复合镀膜沉积电位约为 -1.19 V, 相比未添加硫化铋的镀膜沉积电位正移约 18 mV; 添加 2 g/L 硫化铋制备的复合镀膜沉积电位约为 -1.176 V, 相比加 1 g/L 硫化铋制备的复合镀膜沉积电位正移约 14 mV; 添加 3 g/L 硫化铋制备的复合镀膜沉积电位约为 -1.172 V, 相比加 2 g/L 硫化铋制备的复合镀膜沉积电位正移约 4 mV; 添加 4 g/L 硫化铋制备的复合镀膜沉积电位约为 -1.154 V,

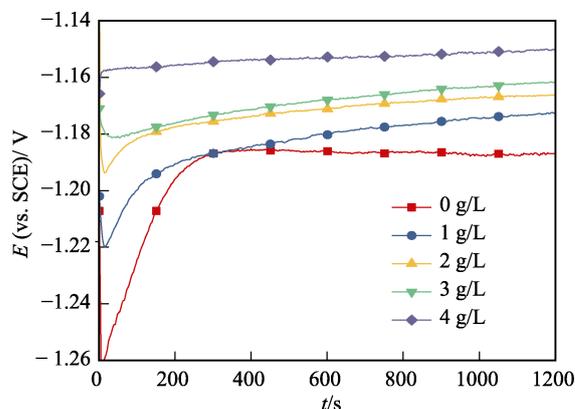


图 2 硫化铋-锌复合镀膜沉积过程的沉积电位

Fig.2 Deposition potential of bismuth-zinc sulfide composite coating during deposition

相比加 3 g/L 硫化铋制备的复合镀膜沉积电位正移约 22 mV。

根据结果可以看出, 硫化铋的添加使沉积电位正移, 且随着镀液中硫化铋添加量的增加, 沉积电位正移的幅度增大。这是由于硫化铋在硫酸盐镀液中的 Zeta 电位为 -4.34 mV, 在沉积过程中, 纳米硫化铋粒子表面会吸附大量的正电粒子, 即锌离子与氢离子。在电场作用下, 正电离子电沉积至表面, 进而在镀膜表面聚集, 随着正电荷的聚集, 导致沉积电位对硫化铋添加浓度的正移^[26]。

图 3 是根据样品沉积前后的质量变化, 计算得出的沉积过程的电流效率。由图 3 可以看出, 纯锌镀膜 A_0 的电流效率为 47%, 硫化铋添加量为 1、2、3、4 g/L

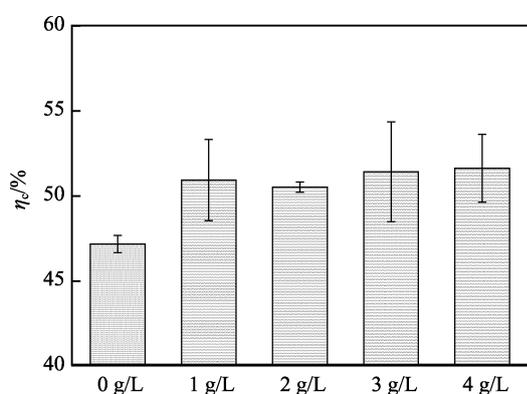


图 3 硫化铋-锌复合镀膜沉积过程电流效率

Fig.3 Current efficiency of bismuth sulfide-zinc composite coating during deposition

时制备的硫化铋-锌复合镀膜 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 的电流效率分别为 51%、50.5%、51.4%、51.6%。根据计算结果可以看出, 与纯锌镀层相比, 添加硫化铋的复合镀膜电沉积过程的电流效率有明显增加, 不同添加量的硫化铋对沉积过程电流效率的影响不大。这是因为与纯锌镀膜相比复合镀膜中存在少量硫化铋, 沉积前后质量变化更明显, 再加上硫化铋 Zeta 电位的影响, 带正电的锌离子更容易聚集在电沉积表面, 进而加速锌的还原, 从而使电流效率升高。

2.2 复合镀膜表面表征结果与分析

为了研究复合镀膜中硫化铋的分布以及硫化铋对镀膜表面形貌的影响, 对镀膜进行 SEM 测试。图 4 为不同硫化铋添加量和纯锌镀膜的 SEM 照片。为了更清楚地观察复合镀层中的纳米硫化铋, 对复合镀层 SEM 图片中的硫化铋使用 Photoshop 软件进行着色标记, 如图 4 中绿色部分所示。可以看出, 空白硫酸盐镀液制备的镀膜表面形貌为规则的六方晶系, 相比于纯锌镀膜, 加入硫化铋后镀膜形貌有明显改变, 这是因为硫化铋在共沉积到镀层表面的过程中对锌结晶过程造成了影响, 结合 XRD 表征不难发现: 硫化铋的加入显著促进了(100)取向的晶体生长, 而抑制了(102)取向的晶体生长。镀膜 A_1 中含有少量硫化铋, 镀膜 A_2 中硫化铋含量较多, 镀膜 A_3 、 A_4 中硫化铋含量又依次降低。随着镀液中硫化铋添加量的增加, 硫化铋在镀膜中的复合量先增加, 再降低, 当镀液中硫化铋的添加量为 2 g/L 时, 镀膜中硫化铋的复合量最高。

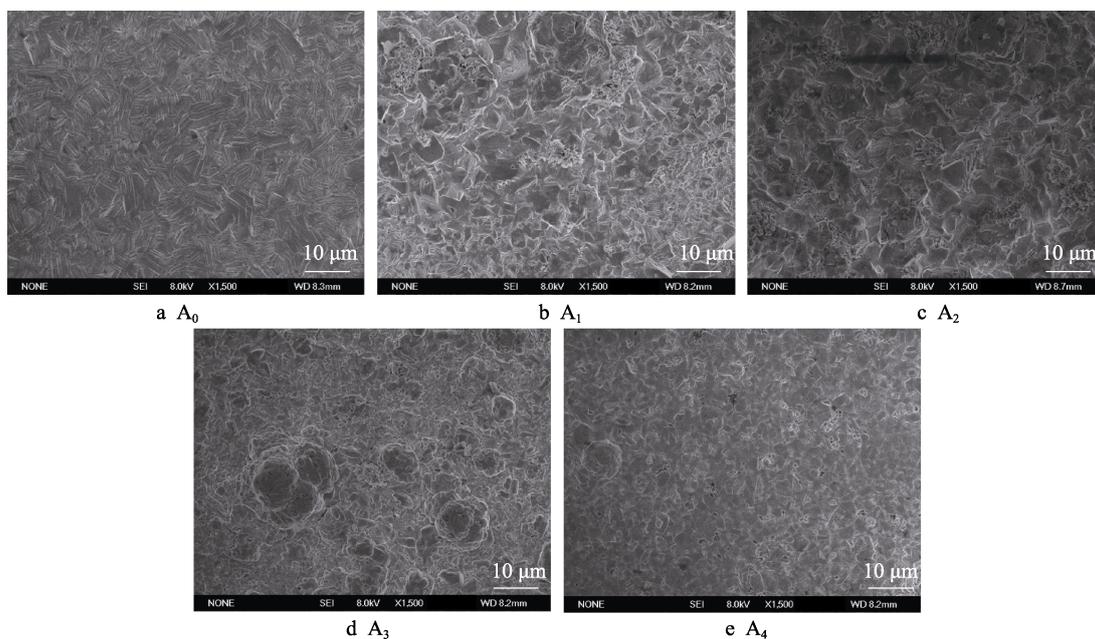
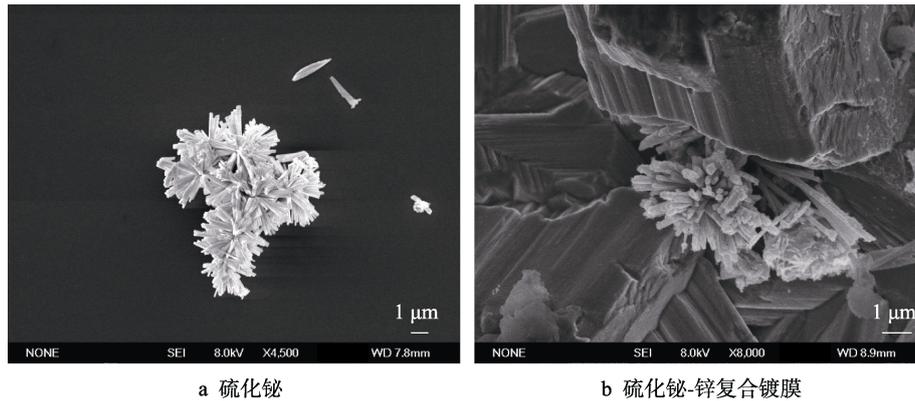


图 4 硫化铋-锌复合镀膜的 SEM 图

Fig.4 SEM images of bismuth sulfide-zinc composite coatings A_0 (a), A_1 (b), A_2 (c), A_3 (d) and A_4 (e)

图 5 为水热法制备的硫化铋和镀层中复合的硫化铋的 SEM 图片, 由图 5a 可以看出, 纳米硫化铋为海胆状结构, 高倍 SEM 下复合镀膜中的硫化铋

也为海胆状结构, 并且发现镀膜中的硫化铋有一半镶嵌在锌晶粒中, 说明纳米硫化铋完整地复合在了镀膜中。



a 硫化铋 b 硫化铋-锌复合镀膜

图 5 硫化铋、硫化铋-锌复合镀膜 SEM 图

Fig.5 SEM images of Bi₂S₃ (a) and bismuth sulfide-zinc composite coating (b)

图 6 为硫化铋-锌复合镀层的 EDS 图谱，由元素分析可以看出，镀膜中除了基体的锌元素外，还存在硫元素和铋元素。由元素的面分布图可以看出，锌元素主要分布在四周，铋元素和硫元素分布在中间，这

与复合镀膜的 SEM 照片相符合，这也证明了硫化铋成功复合到了锌镀层中。表 2 列出硫化铋-锌复合镀层中各元素的含量，可以算出 Bi 和 S 的原子数分数之比约为 2:3，这也证明了镀膜中 Bi₂S₃ 的存在。

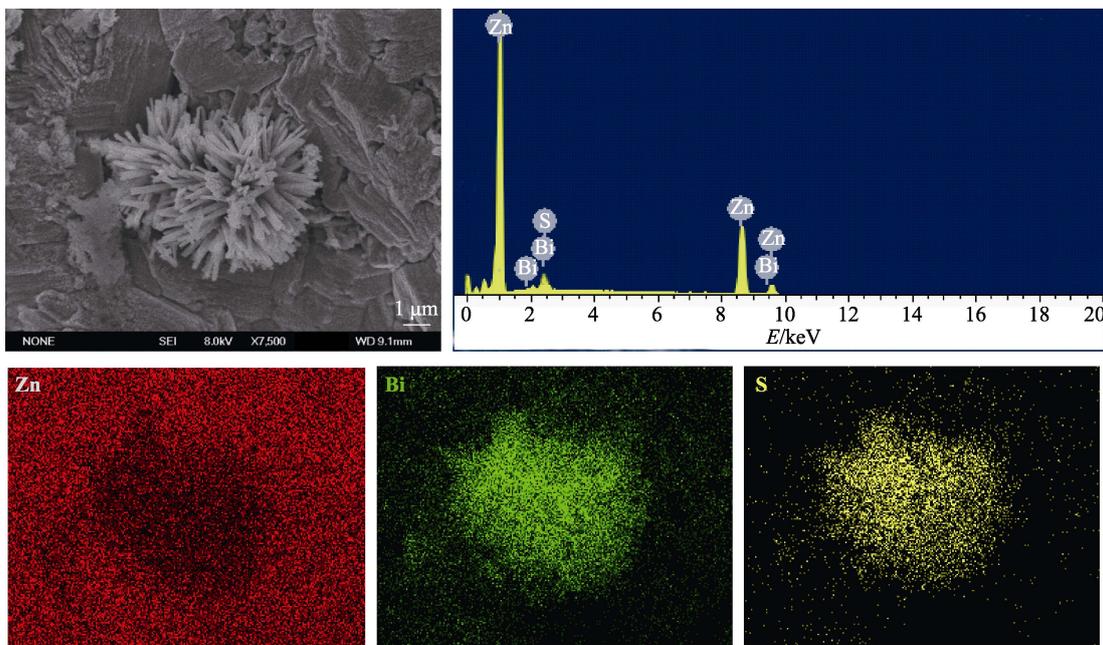


图 6 硫化铋-锌复合镀膜 EDS 分析图谱

Fig.6 EDS analysis of bismuth sulfide-zinc composite coating

表 2 硫化铋-锌复合镀膜表面元素含量
Tab.2 Surface element content of bismuth sulfide-zinc composite coating

Element	Weight%	Atomic%
S K	1.20	2.50
Zn L	94.26	96.05
Bi M	4.54	1.45
Totals	100.00	100.00

图 7 为复合镀膜与纯锌镀膜表面的 XRD 图谱。由图 7a 可以看出，相比于纯锌镀膜，硫化铋复合镀膜显著增强了(100)方向的衍射峰，并减弱了(102)方

向的衍射峰，说明硫化铋的添加对于基体的锌晶粒的生长取向具有一定的影响，对比 SEM 图，发现随着基体晶粒取向的变化，基底形貌由六方片晶向块状转变，由此说明硫化铋的添加对基底锌镀膜的结构产生了一定影响。将各镀膜在衍射角 10°~30°范围内的衍射峰放大，并与硫化铋的衍射峰进行对比，如图 7b 所示，在衍射角 23.5°和 27°处，硫化铋-锌复合镀膜 A₁、A₂、A₃、A₄ 出现了镀膜 A₀ 没有的特征峰，对比粉末硫化铋的衍射峰，证明硫化铋以其完整的晶体结构成功复合到了镀膜中，这与 SEM 照片显示的结果相吻合。

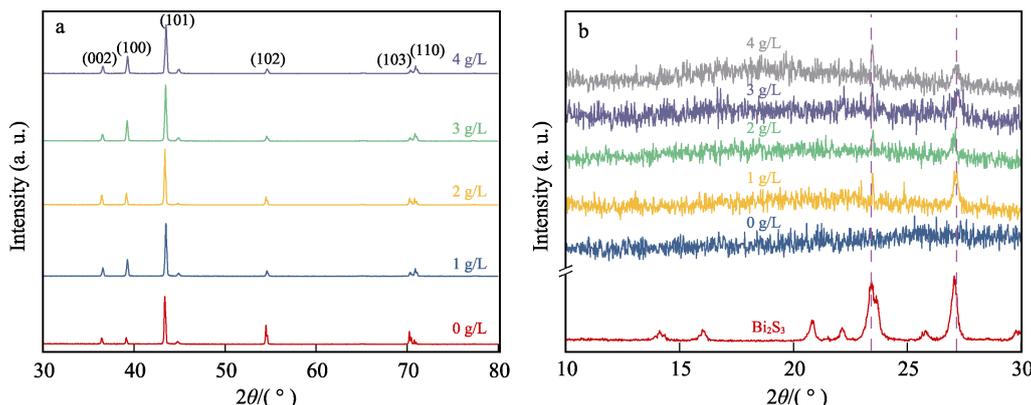


图7 硫化铋-锌复合镀膜的XRD分析

Fig.7 XRD analysis of bismuth sulfide-zinc composite coating

2.3 硫化铋-锌复合镀膜附着力分析

表3是硫化铋添加量为2 g/L的硫化铋-锌复合镀层和纯锌镀膜的结合力测试结果，测试方法参考GB/T 9286—1998，由测试结果可以看出，两种镀膜的结合力均为0级，根据附着力标准等级说明，附着

力测试结果可分为6级，随着级数的增大，附着力依次变小，镀膜越容易发生剥落。其中0级代表结合力最好，最不容易和基体发生剥落。这说明硫化铋与锌复合没有降低镀膜的结合力，仍然具有良好的结合力，不容易发生剥落。

表3 镀膜结合力测试结果

Tab.3 Results of coating adhesion test

Sample name	Test items	Method	Results(grade)
Bismuth sulfide-zinc composite coating	adhesion	GB/T 9286—1998	0
Pure zinc coating	adhesion	GB/T 9286—1998	0

2.4 纳米硫化铋-锌薄膜抗菌性能分析

图8为不同镀膜抗菌性能的测试结果，绿色光点代表活的菌体，红色光点代表已经死亡的菌体。由图8可以看出，纯锌镀膜表面有大量活的大肠杆菌附着；

镀膜 A₁ 上有少量活的大肠杆菌和失活的大肠杆菌附着；镀膜 A₂ 上有少量死亡的大肠杆菌附着，并且几乎没有附着活的大肠杆菌；镀膜 A₃ 中有较多失活的大肠杆菌；镀膜 A₄ 上附着了大量的具有活性的大肠

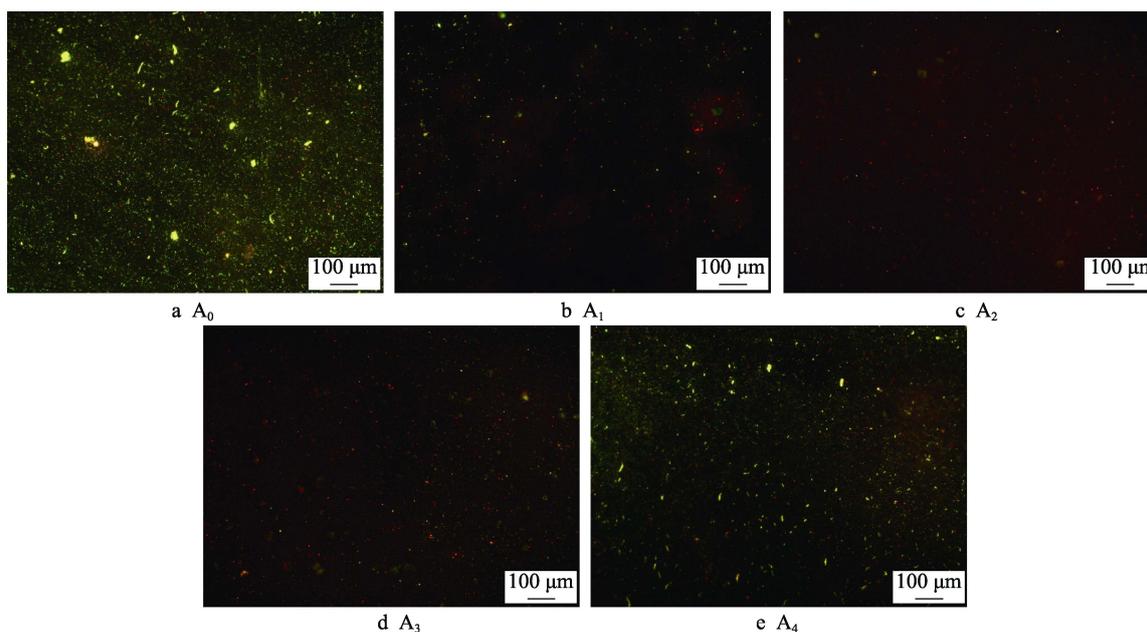


图8 浸泡在 10⁷ cfu/mL *E.coli* PBS 菌液中光照 2 h 后镀膜表面细菌附着的荧光照片

Fig.8 Fluorescence photos of bacteria adhesion on the surface of A₀(a), A₁(b), A₂(c), A₃(d) and A₄(e) after 2 hours of illumination in 10⁷ cfu/mL *E.coli* PBS bacterial solution

杆菌,虽然相比纯锌镀层有一定的杀菌效果,但杀菌效果不明显。相比于纯锌镀层,添加量为 1、2、3 g/L 硫化铋制备的复合镀层均有良好的抗菌性能,其中添加量为 2 g/L 时的抗菌效果最好,添加量为 4 g/L 镀层的抗菌效果不明显。这主要和硫化铋在镀层中的复合量有关,杀菌效果与 SEM 图片相对应。

图 9 为光反应后不同镀膜表面大肠杆菌的覆盖率,从结果可以看出,空白镀膜表现出极高的活菌覆盖率,达到了 11.4%,而硫化铋-锌复合镀膜表面活菌覆盖率明显下降,显示出了良好的抗菌性能。镀膜 A₁ 的活菌覆盖率约为 0.126%,比空白镀膜的活菌覆盖率下降 11.274%,明显抑制了细菌附着;镀膜 A₂ 的活菌覆盖率最低,仅约为 0.038%,比空白镀膜的活菌覆盖率降低了 11.362%,抗菌效果最好;镀膜 A₃ 的活菌覆盖率约为 0.086%,较前 2 组略微升高,但仍比空白镀膜的活菌覆盖率降低了 11.314%;镀膜 A₄ 的活菌覆盖率约为 2.636%,虽然比空白组降低了 8.764%,但明显高于前 3 组,抗菌效果较差。

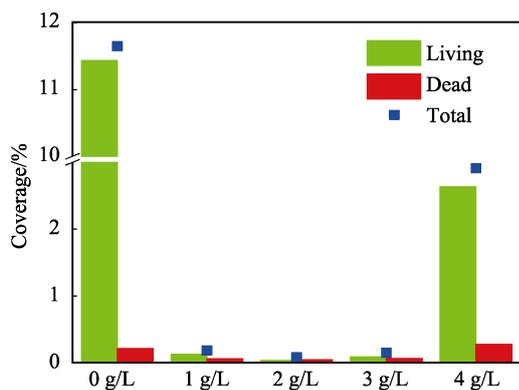


图 9 浸泡在 10^7 cfu/mL *E.coli* PBS 菌液中光照 2 h 后不同硫化铋-锌复合镀膜上大肠杆菌的覆盖率

Fig.9 *E.coli* coverage on different bismuth-zinc sulfide composite coatings after 2 hours of illumination in 10^7 cfu/mL *E.coli* PBS solution

纯锌镀层上死菌的覆盖率为 0.212%,复合镀膜 A₁、A₂、A₃ 的死菌覆盖率变化不明显,都在 0.05% 左右,镀膜 A₄ 的死菌覆盖率约为 0.277%。纯锌镀膜的总细菌覆盖率最高,为 11.647%。随着硫化铋浓度的增加,总细菌覆盖率呈先降低再升高的趋势。镀膜 A₂ 的总细菌覆盖率最低,为 0.084%,比空白组降低了 11.563%,抗菌性能最强。镀膜 A₁、A₃ 的总细菌覆盖率分别为 0.186%、0.149%,比空白组降低了约 11.5%,也有明显的抗菌性能。镀膜 A₄ 的总细菌覆盖率为 2.913%,明显高于前 3 组,抗菌性能最弱。这说明镀膜的杀菌效果与硫化铋的复合量成正比。与纯锌镀层相比,硫化铋-锌复合镀膜都有一定的杀菌效果。其中,硫化铋添加量为 2 g/L 的镀膜表面活菌覆盖率比空白组降低了 11.362%,死菌覆盖率比空白组降低了 0.154%,抗菌性能最强,显示出了最优的抗菌防污效果。

3 电沉积过程与杀菌机理探讨

3.1 电沉积过程分析

图 10 是电沉积过程的示意图,在恒电位仪提供的电场作用下,锌失去电子而发生腐蚀溶解,Zn 腐蚀溶解后变成 $Zn(II)$ ^[27]。随后溶液中的 $Zn(II)$ _{sol} 自身通过电泳作用传输到 20#碳钢表面,或吸附在硫化铋表面共同到达 20#碳钢表面,在 20#碳钢表面 $Zn(II)$ _{sol} 得到电子重新还原成锌原子,形成锌镀层。通过硫化铋-锌镀层的 SEM 图谱(图 6)和沉积过程中电位监测(图 2),推断硫化铋在电沉积过程中的行为:因为硫化铋的 Zeta 电位为负,镀液中的纳米硫化铋周围会吸附正离子,如图 10 所示,当接通电源后,镀液中吸附正离子的硫化铋会在电场作用下电泳到阴极表面,在阴极表面存在大量电子,硫化铋周围吸附的锌离子和游离态的锌离子同时在阴极被还原成锌,锌会形核长大成晶粒,当硫化铋周围的正离子参与反应后,硫化铋不能迅速离开阴极表面,在晶粒不断长大的过程中被镶嵌在锌镀层中。

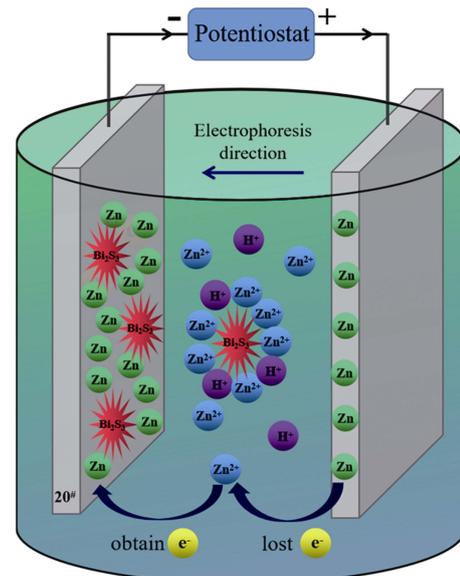


图 10 硫化铋-锌复合镀膜电沉积过程示意图

Fig.10 Schematic diagram of electrodeposition process of bismuth-zinc sulfide composite coating

3.2 硫化铋-锌复合镀层杀菌机制分析

对于光催化的抗菌机理,目前已经研究的非常透彻,光催化抗菌是指光催化材料在受到光照后,光催化材料被激发,光催化材料价带上的电子吸收能量跃迁到导带上产生光生电子(e^-),并在价带上留下相应的空穴(h^+)^[28-29]。空穴可以与材料表面吸附的 H_2O 或 OH^- 发生反应,生成具有强氧化性的羟基自由基($\cdot OH$),而光生电子可以与周围环境中的溶解氧发生反应,生成超氧自由基基团($\cdot O_2^-$)。

由前人的研究知道,海胆状纳米硫化铋的带隙为 1.85 eV,在可见光下具有良好的光催化性能^[17]。而且 Surbhi Sharma 等^[18]通过自由基捕获实验,证明了硫化铋在光照条件下降解有机物的过程中起主要作用的活性物质为超氧自由基基团。基于此,推断硫化铋-锌复合镀层的杀菌机理如图 11 所示,在光照条件下,硫化铋的价带和导带分别产生电子和空穴,而光生电子又可以材料表面的溶解氧氧化成 $\cdot\text{O}_2$, $\cdot\text{O}_2$ 与空穴共同作用起到抗菌效果。

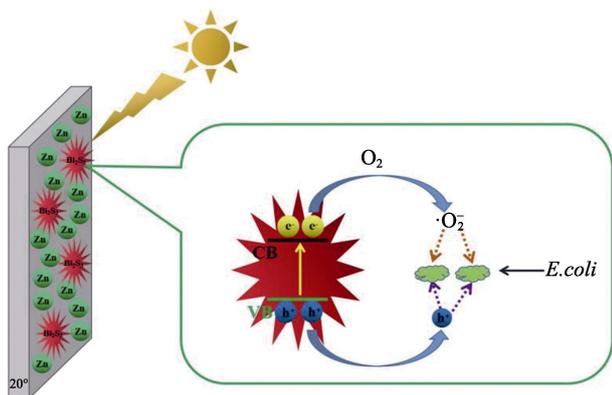


图 11 硫化铋-锌复合镀膜杀菌机理示意图

Fig.11 Schematic diagram of bactericidal mechanism of bismuth sulfide-zinc composite coating

4 结论

1) 通过水热法制备了具有杀菌作用的海胆状硫化铋纳米粒子,并将其添加到硫酸盐锌镀液中,通过恒电流电沉积在超声辅助条件下,成功在 20#碳钢表面制备了硫化铋-锌复合镀膜。

2) 利用电化学工作站检测沉积过程中的沉积电位,发现硫化铋的添加使电沉积过程的沉积电位正移;硫化铋的添加明显增加了沉积过程电流效率。

3) 通过 SEM 照片观察发现硫化铋成功复合到锌基镀膜中,硫化铋添加量为 2 g/L 时复合量最大。

4) 硫化铋的加入改变了锌基镀膜的表面形貌,镀层基底的形貌由六方片晶向块状转变;硫化铋-锌复合镀膜在可见光光照条件下具有良好的抗菌性能,当硫化铋添加量为 2 g/L 时,复合镀膜的抗菌效果最好。

参考文献:

- [1] 郭雷, 胡舸, 李文坡, 等. 锌在金电极上的欠电位沉积[J]. 应用化学, 2013, 30(2): 216-219.
GUO Lei, HU Ge, LI Wen-po, et al. Underpotential deposition of zinc on au electrode[J]. Chinese journal of applied chemistry, 2013, 30(2): 216-219.
- [2] 章小明, 刘晓红, 陈剑军. 回收锌制备氧化锌粉体的新工艺[J]. 云南化工, 2011, 38(6): 51-53.
ZHANG Xiao-ming, LIU Xiao-hong, CHEN Jian-jun. New technology of using the recovered zinc to prepare the zinc oxide body[J]. Yunnan chemical technology, 2011, 38(6): 51-53.
- [3] 魏羲. 浅谈海洋生物污损对导管架平台安全的影响[J]. 全面腐蚀控制, 2015(2): 55-57.
WEI Xi. Discussion on the influence of marine biofouling of jacket platform security[J]. Corrosion research, 2015(2): 55-57.
- [4] LONG C J, FINLAY J A, CALLOW M E, et al. Engineered antifouling microtopographies: Mapping preferential and inhibitory microenvironments for zoospore attachment[J]. Biofouling, 2010, 26: 941-952.
- [5] 徐会会, 张杰, 吕仙姿, 等. 光催化剂 AgBr/Ag₂MoO₄@AgVO₃ 的结构表征及其抗菌防污性能[J]. 装备环境工程, 2019, 16(5): 65-71.
XU Hui-hui, ZHANG Jie, LYU Xian-zi, et al. Structural characterization and its antibacterial and antifouling properties of AgBr/Ag₂MoO₄@AgVO₃ photocatalyst[J]. Equipment environmental engineering, 2019, 16(5): 65-71.
- [6] NOOSHABADI M S, GHANDCHI M S, SANTOLINA C. Extract as a natural source inhibitor for 304 stainless steel corrosion in 3.5%NaCl[J]. Journal of industrial and engineering chemistry, 2015, 31: 231.
- [7] SHERIF E L, SAYED M. Electrochemical investigations on the corrosion inhibition of aluminum by 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol in naturally aerated stagnant seawater[J]. Journal of industrial and engineering chemistry, 2013, 1251: 6.
- [8] ZHAI Xiao-fan, LI Ke, GUAN Fang, et al. Corrosion behavior of the chitosan-zinc composite films in sulfate-reducing bacteria[J]. Surface and coatings technology, 2018, 344: 259-268.
- [9] PRAVEEN B M, VENKATE T V. Electrodeposition and properties of Zn-nanosized TiO₂ composite coatings [J]. Applied surface science, 2008, 254(8): 2418-2424.
- [10] GOMES A, ALMEIDA I, FRADE T, et al. Zn-TiO₂ and ZnNi-TiO₂ nanocomposite coatings: Corrosion behaviour[J]. Materials science forum, 2010, 636: 1079-1083.
- [11] RANGANATHA S, VENKATESHA T V, VATHSALA K. Electrochemical studies on Zn/nano-CeO₂ electrodeposited composite coatings [J]. Surface and coatings technology, 2012, 208: 64-72.
- [12] WU Tong, ZHOU Xing-gui, ZHANG Hua, et al. Bi₂S₃ nanostructures: A new photocatalyst[J]. Nano research, 2010, 3: 379-386.
- [13] YE Chang-hui, MENG Guo-wen, JIANG Zhi, et al. Rational growth of Bi₂S₃ nano-tubes from quasi-two-dimensional precursors[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124: 15180-15181.
- [14] YU Y, JIN C H, WANG R H, et al. High-quality ultralong Bi₂S₃ nanowires: Structure, growth, and properties[J]. J phys chem B, 2005, 109: 18772-18776.
- [15] CHEN Gui-huan, YU Yong-qiang, ZHENG Kun, et al. Fabrication of ultrathin Bi₂S₃ nanosheets for high performance

- flexible visible NiR photodetector[J]. *Small*, 2015, 11(24): 2848-2855.
- [16] XIAO Guan-jun, DONG Qing-feng, WANG Ying-nan, et al. One step solution synthesis of bismuth sulfide (Bi_2S_3) with various hierarchical architectures and their photoresponse properties[J]. *RSC advances*, 2012, 1: 234-240.
- [17] THONGTEM T, JATTUKUI S, PILAPONG C, et al. Hydroxyethyl cellulose-assisted hydrothermal synthesis of Bi_2S_3 urchin-like colonies[J]. *Current applied physics*, 2012, 12: 23-30.
- [18] SHAEMA S, HIERARCHICAL N K. Bi_2S_3 nanoflowers: A novel photocatalyst for enhanced photocatalytic degradation of binary mixture of rhodamine B and methylene blue dyes and degradation of mixture of p-nitrophenol and p-chlorophenol[J]. *Advanced powder technology*, 2018, 29: 3336-3347.
- [19] 吴俊豪, 崔哲, 江宇璐, 等. 硫化铋纳米结构的可控合成及其光催化性能[J]. *东华大学学报*, 2018, 44(3): 403-406. WU Jun-hao, CUI Zhe, JIANG Yu-lu, et al. Controllable short and photocatalytic properties of Bi_2S_3 nanostructures[J]. *Journal of Donghua University*, 2018, 44(3): 403-406.
- [20] TUDELA I, ZHANG Y, PAL M, et al. Ultrasound-assisted electrodeposition of composite coatings with particles [J]. *Surface coating technology*, 2014, 259: 363.
- [21] POLLET B G. *Power ultrasound in electrochemistry: From versatile laboratory tool to engineering solution*[M]. Chichester: Wiley, 2012.
- [22] SAKKAS P, SCHNEIDER O, MARTENS S, et al. Fundamental studies of electrochemical nanomaterials preparation[J]. *Appl electro chem*, 2012, 42: 763.
- [23] KLIMA J. Application of ultrasound in electrochemistry an over view of mechanisms and design of experimental arrangement[J]. *Ultrasonics*, 2011, 51: 202.
- [24] FENG H, BARBOSA-CÁNOVAS G V, WEISS J. *Ultrasound technologies for food and bioprocessing* [M]. New York: Springer, 2011: 13.
- [25] GARCIA L E, GARCIA U I, DIEZ J A, et al. A comparative study of the effect of mechanical and ultrasound agitation on the properties of electrodeposited Ni/ Al_2O_3 nanocomposite coatings[J]. *Surface coating technology*, 2012, 206: 2998.
- [26] 吴俊, 黄清安. 水溶液中 Ni-La-P 合金的电沉积行为[J]. *应用化学*, 1999(6): 65-67. WU Jun, HUANG Qing-an. Electrodeposition of Ni-La-P alloy from aqueous solution[J]. *Chinese journal of applied chemistry*, 1999(6): 65-67.
- [27] CACHER C, GANNE F, MAURIN G, et al. EIS investigation of zinc dissolution in aerated sulfate medium. Part I: Bulk zinc[J]. *Electrochim acta*, 2001, 47: 509.
- [28] LEE JH, KANG M, CHOUNG SJ, et al. The preparation TiO_2 nanometer photocatalyst film by a hydrothermal method and its sterilization performance for giardia lamblia[J]. *Water research*, 2004, 38: 713-719.
- [29] TOKODE O, PRABHU R, LAWTON L A, et al. Controlled periodic illumination in semiconductor photocatalysis[J]. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 2016, 319: 96-106.
- (上接第 91 页)
- [42] MACAKOVA L, YAKUBOV G E, PLUNKETT M A, et al. Influence of ionic strength on the tribological properties of pre-adsorbed salivary films[J]. *Tribology international*, 2011, 44(9): 956-962.
- [43] ZENG Q, ZHENG J, YANG D, et al. Effect of calcium ions on the adsorption and lubrication behavior of salivary proteins on human tooth enamel surface[J]. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 2019, 98: 172-178.
- [44] WIJK R A D, PRINZ J F. The role of friction in perceived oral texture[J]. *Food quality & preference*, 2005, 16(2): 121-129.
- [45] LEE S, MLLER M, REZWAN K, et al. Porcine gastric mucin (PGM) at the water/poly(dimethylsiloxane) (PDMS) interface: Influence of pH and ionic strength on its conformation, adsorption, and aqueous lubrication properties[J]. *Langmuir the ACS journal of surfaces & colloids*, 2005, 21(18): 8344-8353.
- [46] BONGAERTS J H H, FOURTOUNI K, STOKES J R. Soft-tribology: Lubrication in a compliant PDMS-PDMS contact [J]. *Tribology international*, 2007, 40(10): 1531-1542.
- [47] VARDHANABHUTI B, COX P W, NORTON I T, et al. Lubricating properties of human whole saliva as affected by β -lactoglobulin[J]. *Food hydrocolloids*, 2011, 25(6): 1499-1506.
- [48] PRINZ J F, DE WIJK R A, HUNTJENS L. Load dependency of the coefficient of friction of oral mucosa[J]. *Food hydrocolloids*, 2007, 21(3): 402-408.
- [49] BERG I C, RUTLAND M W, ARNEBRANT T. Lubricating properties of the initial salivary pellicle—An AFM study[J]. *Biofouling*, 2003, 19(6): 365-369.
- [50] VEEREGOWDA D H, BUSSCHER H J, VISSINK A, et al. Role of structure and glycosylation of adsorbed protein films in biolubrication[J]. *Plos one*, 2012, 7(8): 0042600.
- [51] PETERSSON T R, NADERI A, MAKUKA R A, et al. Lubrication properties of bottle-brush polyelectrolytes: An AFM study on the effect of side chain and charge density[J]. *Langmuir the ACS journal of surfaces & colloids*, 2008, 24(7): 3336-3347.
- [52] PETERSSON T, DÉDINAITÉ A. Normal and friction forces between mucin and mucin-chitosan layers in absence and presence of SDS[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2008, 324(1): 246-256.