

载锌磷酸铈锆抗菌材料的制备及 Zn^{2+} 吸附机理

刘庆益^{1,2,3}, 王鑫鑫², 付涛², 辛博^{1,2,3}, 李志强^{1,2,3}, 赵永志^{1,2,3*}

(1. 白云鄂博稀土资源研究与综合利用全国重点实验室, 内蒙古 包头 014030;
2. 杭州包钢稀土科技发展有限责任公司, 浙江 杭州 310030;
3. 包头稀土研究院, 内蒙古 包头 014030)

摘要: 采用共沉淀法合成铈锆碳酸盐前驱体, 经磷酸化和锌离子浸渍制备载锌磷酸铈锆材料, 并对其结构、形貌及抗菌性能进行表征。分析表明材料为六方晶系, 由直径约 10 nm 的纳米棒堆积而成, 比表面积达 85.4 m²/g。磷酸铈锆对白色念珠菌抑菌率达 99.64%, 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌亦具有抑制作用。吸附实验表明, 锌离子吸附过程更符合伪二阶动力学模型和 Freundlich 等温线模型, 且高温有利于吸附。该材料兼具高比表面积与优良抗菌性能, 具有潜在应用价值。

关键词: 磷酸盐; 稀土; 抗菌材料; 吸附; 动力学

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)S1-0234-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S1.039

Preparation and Zn^{2+} adsorption mechanism of zinc-loaded cerium-zirconium phosphate antimicrobial material

LIU Qing-yi^{1,2,3}, WANG Xin-xin², FU Tao², XIN Bo^{1,2,3}, LI Zhi-qiang^{1,2,3}, ZHAO Yong-zhi^{1,2,3*}

(1. State Key Laboratory of Baiyunobo Rare Earth Resource Researches and Comprehensive Utilization, Baotou 014030, China; 2. Hangzhou Branch of Baotou Steel Rare-Earth Co., Ltd., Hangzhou 310030, China; 3. Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, China)

Abstract: A cerium-zirconium carbonate precursor was synthesized by coprecipitation, followed by phosphorylation to obtain cerium-zirconium phosphate, which was then loaded with zinc ions via impregnation. The material's composition, microstructure, and specific surface area were characterized. Its antimicrobial properties were also evaluated. Results show that cerium-zirconium phosphate crystallizes in a hexagonal structure, composed of stacked nanorods (about 10 nm in diameter), with a high specific surface area of 85.4 m²/g. The material exhibited strong antifungal activity against *Candida albicans* (inhibition rate 99.64%) and certain antibacterial effects against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. Furthermore, the adsorption kinetics of zinc ions followed the pseudo-second-order model, while the thermodynamic behavior was better described by the Freundlich isotherm, with enhanced adsorption at higher temperatures. The developed material shows promise for antimicrobial applications due to its structural properties and efficient metal ion loading.

Key words: phosphates; rare earths; antimicrobial materials; adsorption; kinetics

抗菌材料是一类具有抑菌或杀菌活性的功能材料, 对预防感染、阻止疾病传播、减少抗生素耐药性, 维护公共健康具有重要意义^[1]。根据来源、成分和性质的不同, 可以将抗菌材料分为天然、有机和无机抗菌材料 3 大类。其中, 无机抗菌材料包括金属离子型和氧化物型。离子型无机抗菌材料可以通过在硅酸盐、活性炭以及磷酸盐等载体上以离子交换、物理吸附等方式负载具有抗菌活性的 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 离子而制得。无机抗菌材料由于抗菌范围广、抗菌时效长、化学稳定性优异, 应用场景广阔^[2]。

磷酸盐具有良好的离子交换性能, 热稳定性好,

耐酸碱, 是常用的离子载体^[3-4]。例如, Tan 等^[5]通过水热反应进行离子交换, 制备了载银磷酸铈, 其具有较高的抑菌活性, 能在接触 8 h 内杀灭所有大肠杆菌和 99.9% 以上金黄色葡萄球菌。此外, Luo 等^[6]探讨了磷酸铈负载多价银离子 (ZP-Ag) 在体外和实验鼠烧伤创面中的抗菌作用。研究表明, 含 ZP-Ag 的敷料具有显著且相对长期的抗菌效果, 比磺胺嘧啶银更有效。项国富等^[7]采用磷酸铈载银涤纶长丝及棉纱进行针织物的编织, 获得的涤纶长丝针织物透湿性能远优于普通涤棉织物, 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌率均可达到 99%。Jung

收稿日期: 2026-01-07; 修回日期: 2026-03-16

基金项目: 中国北方稀土(集团)高科技股份有限公司科技计划项目(BFXT-2023-D-0006)

作者简介: 刘庆益(1996-), 男, 博士, 研究方向为稀土功能材料, i671liu@163.com; 赵永志(1986-), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向为稀土湿法冶金和功能材料, 通讯联系人, zhaoyongzhi0011@163.com。

等^[8]将层状 α -磷酸铈 (α -ZrP) 通过四烷基铵离子 (TRA^+) 剥离为纳米片 (NS), 同时 TRA^+ 被静电吸附到带负电荷的 α -ZrP-NS 上 ($ZrP-TRA-NS$), 制备的含有 $ZrP-TRA-NS$ 的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 膜对革兰氏阳性金黄色葡萄球菌的抑制作用明显。目前, 以层状、立方磷酸铈为载体负载活性离子制备抗菌材料, 得到了广泛的研究, 已经实现商业化应用。然而, 磷酸铈的传统制备方法 (包括氟/磷酸回流法及水热法) 过程复杂, 条件苛刻。通常需要用强腐蚀性的氢氟酸和高压容器设备, 并需要大量的水、醇洗。同时, 磷酸铈抗菌材料还面临高成本的挑战, 抗菌长效稳定性也需要进一步提高。

稀土元素具有独特的电子层结构, 在光、电、磁、催化以及生物医药领域用途广泛。研究表明, 稀土离子能够与细菌发生相互作用, 破坏其细胞壁、细胞膜以及胞内的 DNA、蛋白质和酶等生物大分子, 抑制细菌的生命活动和生长繁殖^[9]。稀土氧化物^[10]、稀土配合物^[11]和稀土复合物^[12]等稀土材料均表现出抗菌活性^[13]。此外, 高丰度稀土 (如铈和镧) 价格相对低廉, 促进该类稀土元素的平衡应用是目前稀土研究领域的重要课题。例如, 从原料成本来看, 以氧化物计, 氧化铈的价格约为 32 000 元/t, 氧化铈约为 7 600 元/t, 具有明显的价格优势。鉴于磷酸铈传统制备工艺的局限性及稀土元素的抗菌特性与成本优势, 利用稀土对磷酸铈进行改性修饰以优化其抗菌性能、降低制备成本的研究亦有报道。 Zn^{2+} 和 Ce^{3+} 修饰的磷酸铈可通过离子交换制备而成, Ce^{3+} 通过氢键吸附在磷酸铈表面, Zn^{2+} 嵌入层中间, 显示出优异的协同抗菌活性^[14-16]。Cai 等^[17] 制备了一系列 Cu^{2+}/Nd^{3+} 修饰的层状磷酸铈, 发现 Nd^{3+} 掺入有效提高了 Cu^{2+} 的抗菌活性。通过合成后交换的方式在磷酸铈中引入稀土元素, 存在着制备流程复杂、稀土离子交换容量有限及负载量难以精确控制的问题。因此, 有必要开发温和、简便的工艺, 可控制备稀土掺杂的磷酸铈抗菌材料。本研究以共沉淀法制备铈铈碳酸盐前驱体, 经磷酸化和锌离子吸附, 得到载锌磷酸铈抗菌材料, 进而对其形貌结构、抗菌性能及锌离子吸附机理进行系统表征与研究。

1 实验部分

1.1 材料

本工作所用到的七水合氯化铈 ($CeCl_3 \cdot 7H_2O$)、八水合氯化铈 ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)、六水合硝酸铈 [$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$]、聚乙二醇 400 (PEG400)、碳酸

氢铵 (NH_4HCO_3)、磷酸 (H_3PO_4 , 质量分数 > 85%)、冰乙酸 (CH_3COOH) 以及乙醇 (CH_3CH_2OH) 等药品和试剂均为分析纯, 实验中用到的水均为去离子水。

1.2 仪器

使用荷兰帕纳科 X'Pert MPD 衍射仪, 在 2θ 为 $5 \sim 80^\circ$ 的范围内测试材料的粉末 X 射线衍射 (PXRD) 图谱。扫描电子显微镜 (SEM) 图像在日本日立 SU8600 获得。采用美国 FEI Talos F200C 透射电子显微镜表征材料微观结构。样品的金属元素含量由美国安捷伦公司 720ES 电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 测定。Barrett-Emmett-Teller (BET) 比表面积在美国麦克仪器公司 ASAP 2460 表面积及孔径分析仪上进行氮气吸附-脱附测试获得。

1.3 实验方法

1.3.1 材料制备

(1) 制备碳酸铈铈

称取 $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ 127.48 g 和 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 107.41 g 于烧杯中, 加入约 2 L 水溶解。继续加入 2.8 g PEG400 以及 2.11 g 冰乙酸, 搅拌加热至 $80^\circ C$ 。以碳酸氢铵溶液为沉淀剂, 通过蠕动泵缓慢加入到上述的 $80^\circ C$ 金属盐溶液中, 直到 $pH = 7$ 。反应结束后, 离心分离沉淀, 并用清水洗涤, 最后置于 $80^\circ C$ 的烘箱中干燥。

(2) 制备磷酸铈铈

称取烘干的碳酸铈铈样品 60 g, 加入 300 mL 的水, 配制混合溶液。加入 18 mL 浓磷酸, 在 $60^\circ C$ 条件下加热搅拌, 充分反应 3.5 h。抽滤分离产品, 加入热水清洗至 pH 为中性后再加入无水乙醇进行清洗。烘干滤饼, 得到磷酸铈铈。

(3) 制备载锌磷酸铈铈

称量磷酸铈铈样品 40 g, 加入 400 mL 质量分数为 10% 的硝酸铈溶液, 将混合溶液搅拌加热至 $80^\circ C$, 反应 4 h 后过滤。用清水淋洗至中性, 后加入乙醇淋洗, 将滤饼放入烘箱中干燥, 得到载锌磷酸铈铈。制备过程如图 1 所示。

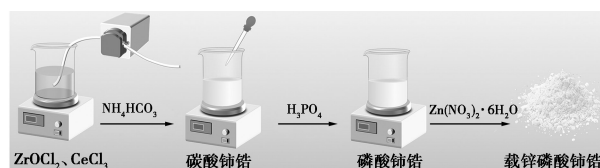


图 1 载锌磷酸铈铈的制备过程

其他样品的合成方法类似, 只是将原料中的 $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ 和 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 替换成单一的金属

氯盐。

1.3.2 抗菌性能

(1)金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*) 和大肠杆菌 (*E. coli*)

配制 LB 液体培养基,经高温灭菌后冷却备用。从金黄色葡萄球菌 (ATCC29213) 和大肠杆菌 (ATCC25922) 固体培养基挑取单菌落,加入 LB 液体培养基中,于 37℃ 振荡培养 15 h。用无菌磷酸盐缓冲溶液 (PBS) 溶液稀释菌液后,与经过紫外灭菌的样品在 37℃ 下共培养 24 h,对照组不加样品。培养完成后,用无菌 PBS 溶液进行连续 10 倍稀释,取 100 μL 稀释菌液涂布于 LB 固体培养基上,37℃ 恒温培养 18 h 后记录菌落数。

(2)白色念珠菌 (*C. albicans*)

配制 PDB 液体和 PDA 固体培养基,经高温灭菌后冷却备用。挑取单菌落白色念珠菌 (ATCC10231) 加入 PDB 液体培养基中,于 28℃ 振荡培养 24 h。用无菌 PBS 溶液将菌液稀释后,与经过紫外灭菌的样品在 28℃ 下共培养 24 h,对照组不加样品。培养完成后,用无菌 PBS 溶液进行 10 倍系列稀释,取 100 μL 涂布于 PDA 固体培养基上,28℃ 恒温培养 48 h 后记录菌落数。

1.3.3 吸附实验

(1)吸附动力学

参考文献[18],称取 0.1 g 的磷酸铈锆粉末,加入到 100 mL 不同质量浓度 (10、20、30 mg/L) 的硝酸锌溶液中。在 313 K 温度下进行吸附实验。分别在吸附 1、2、4、8、16、32、64 min 时取样。样品经过 0.22 μm 滤膜过滤去除固体颗粒后,用 ICP-OES 测定滤液中 Zn^{2+} 质量浓度。采用伪一级和伪二级模型评价吸附动力学。

(2)吸附等温线

将 0.1、0.12、0.15、0.18、0.21、0.24、0.27、0.30 g 的磷酸铈锆吸附剂添加到 45 mL 硝酸锌溶液 (30 mg/L) 中,在不同温度 T (303、313、323 K) 下进行吸附实验,反应 1.5 h 后取样。滤膜过滤后,通过 ICP-OES 测定滤液中的 Zn^{2+} 质量浓度。选用其中的 7 个点进行 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型分析,以评价磷酸铈锆对 Zn^{2+} 的吸附热力学。

2 结果与分析

2.1 碳酸盐前体的表征

本文采用碳酸氢铵共沉淀的方式制备了碳酸铈锆前体,并制备了碳酸铈和碳酸锆作为对照样品。

通过 XRD 对碳酸盐的晶体结构进行了表征,结果如图 2(a) 所示。与标准卡片 (PDF#41—0013) 比对发现,碳酸铈实际为碱式碳酸铈。碳酸盐向碱式碳酸盐的相转化,将有助于减小颗粒粒度^[19]。碳酸锆未出现明显的衍射峰,表明其具有无定形结构。铈锆双金属碳酸盐的衍射峰与碱式碳酸铈一致,说明其晶体结构相似。进一步采用 SEM 对材料的形貌进行了观察,图 2(b)~(d) 分别对应碳酸铈、碳酸锆和碳酸铈锆。碳酸铈呈纳米片状结构,长度约为 500 nm,宽度约为 300 nm,厚度仅为几十纳米。由于 PEG 的添加,颗粒团聚现象较少,表现出良好的分散性^[20]。碳酸锆为不规则的纳米颗粒。碳酸铈锆同样呈现片状结构,但其尺寸明显大于碳酸铈,且表面附着有大量颗粒。SEM 结果表明,利用碳酸氢铵沉淀法可以成功制备纳米碳酸盐前体,这将有利于磷酸化反应的充分进行,获得具有较小尺寸、较大比表面积的磷酸盐产物。

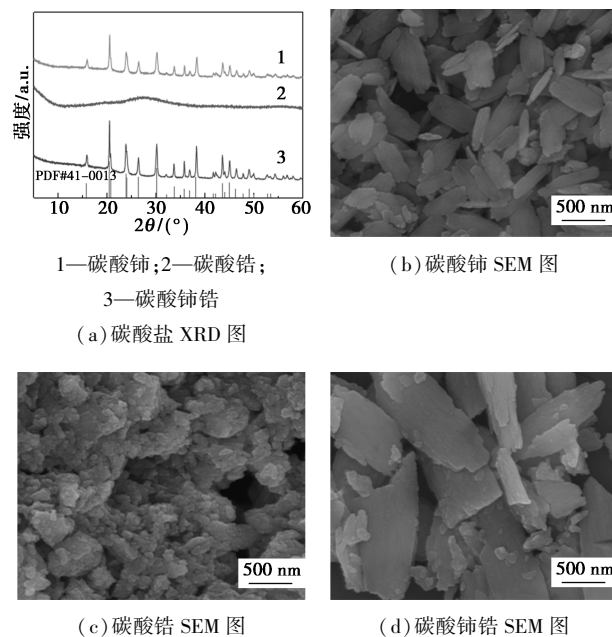
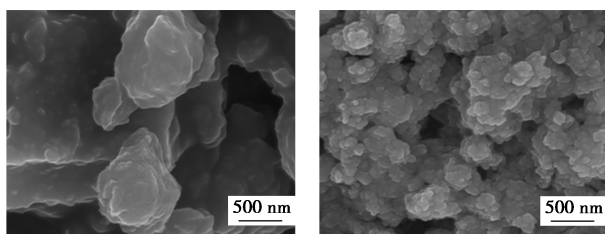
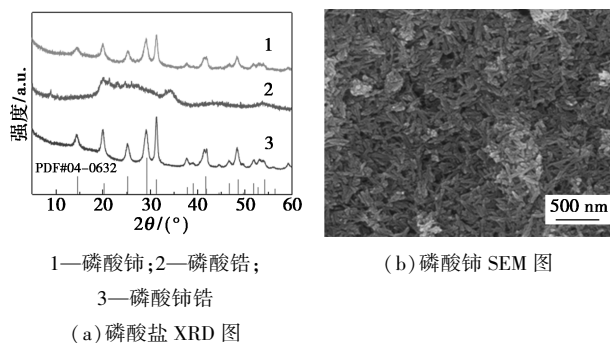


图 2 碳酸盐的 XRD 和 SEM 图

2.2 磷酸盐的表征

对制备的碳酸盐前体进行磷酸化处理,转化为相应的磷酸盐产物。XRD 结果如图 3(a) 所示,磷酸铈和磷酸铈锆的衍射峰均与六方磷酸铈 (PDF# 04—0632) 吻合,与文献[21]报道一致。在 2θ 为 14.5、20.0、25.2、29.2、31.3、37.8、41.5、48.4° 处出现的衍射峰,分别对应于六方磷酸铈的 (100)、(101)、(110)、(200)、(102)、(112)、(211)、(212) 面。其中,锆元素以无定形磷酸盐形式存在。磷酸锆的衍射信号微弱,表明其结晶度较低,难以进行精

物相指认,推测其可能为磷酸氢锆水合物。通过 SEM 对磷酸盐的形貌进行观察,测试结果[图 3(b)、(c)]显示,磷酸铈呈棒状结构,长度约为 200 nm,直径约 60 nm。磷酸锆为亚微米级颗粒,存在严重团聚现象。磷酸铈锆同样呈现棒状形貌,颗粒之间存在一定团聚,但其尺寸明显减小,为 100 nm 左右[图 3(d)]。

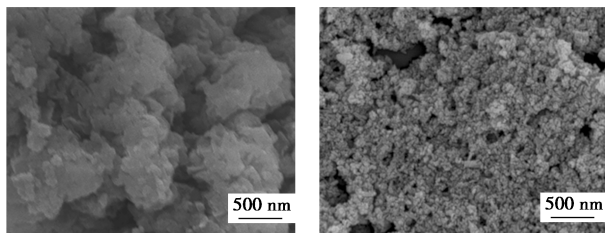
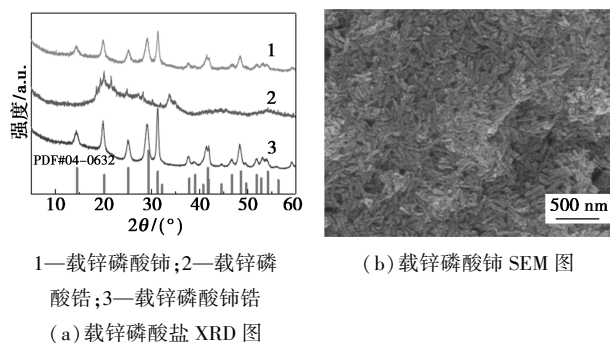


(c) 磷酸锆 SEM 图 (d) 磷酸铈锆 SEM 图

图 3 磷酸盐的 XRD 和 SEM 图

2.3 载锌磷酸盐的表征

将磷酸盐分散于硝酸锌溶液中,进行 Zn^{2+} 负载,得到载锌磷酸铈、载锌磷酸锆以及载锌磷酸铈锆。如图 4 所示,与未负载的磷酸盐相比,载锌磷酸盐样品的衍射峰和微观形貌均没有发生明显变化。



(c) 载锌磷酸锆 SEM 图 (d) 载锌磷酸铈锆 SEM 图

图 4 载锌磷酸盐的 XRD 和 SEM 图

采用透射电子显微镜(TEM)对载锌磷酸铈锆进行进一步观察(图 5),可见样品中存在较多碎片,推测可能来源于超声制样过程中从主体结构脱落的微小颗粒。样品表面呈现明显的须状结构,对图中框选区域进一步放大后,可以观察到大量直径约 10 nm 的纳米棒交错堆积。这种特殊的微观结构有助于增大材料与微生物的接触面积,从而提升其抗菌性能。

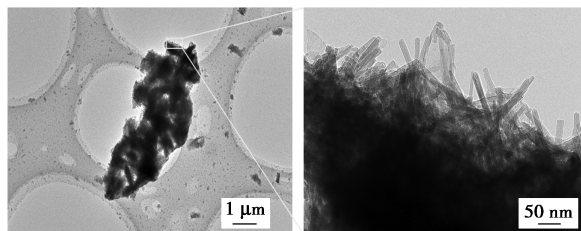
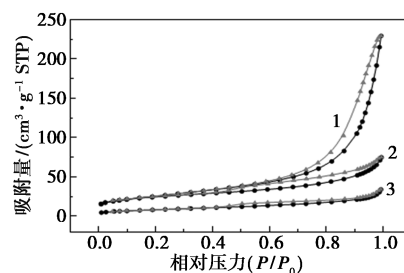
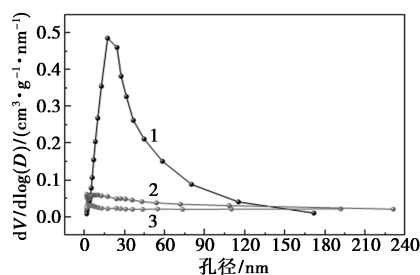


图 5 载锌磷酸铈锆的 TEM 图

通过氮气吸附-脱附测试对材料的比表面积及孔结构进行了分析。如图 6 所示,3 种样品的吸附曲线均没有出现明显的饱和吸附平台,属于 H3 型吸附回滞环,表明材料中存在不规整的孔结构。载锌磷酸铈、磷酸锆和磷酸铈锆的 BET 比表面积分别为 88.6、28.0 m^2/g 和 85.4 m^2/g 。结果表明,铈的引入显著提高了磷酸锆的比表面积。通常,较大的比表面积能够提供更多的抗菌活性位点,有利于抗菌过程。对吸脱附测试结果进行 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)分析可以发现,所得材料的孔径主要



(a) 载锌磷酸盐的氮气吸附-脱附等温线



(b) 载锌磷酸盐的 BJH 孔径分布图

1—载锌磷酸铈; 2—载锌磷酸铈锆; 3—载锌磷酸锆

图 6 载锌磷酸盐的氮气吸附脱附曲线以及 BJH 孔径分布

分布在介孔范围。通过 ICP-OES 对载锌磷酸铈锆中的金属元素含量进行测定,结果显示 Zn 的质量分数为 1.31%, Zr 和 Ce 质量分数分别为 16.07% 和 26.32%, 其摩尔比接近 1:1, 与磷酸铈锆中相应的金属含量 (Zr: 17.51%, Ce: 24.99%) 及初始投料比例一致。

2.4 载锌磷酸盐的抗菌性能

金黄色葡萄球菌和大肠杆菌分别是革兰氏阳性菌和阴性菌,是两种常见的典型病原体^[22]。白色念珠菌则是一种广泛存在的机会性真菌病原体,常寄生于人体皮肤、黏膜和口腔等部位,可能引起严重的感染甚至导致较高的发病率和死亡率^[23-24]。本研究以金黄色葡萄球菌、大肠杆菌和白色念珠菌为模型菌株,采用平板计数法评估材料的抗菌性能。

图 7 展示了载锌磷酸铈、载锌磷酸锆与不同菌株共培养一定时间后的菌落生长情况(稀释 10 倍),通过观察菌落数量,可以看出不同材料对不同菌株的抑制作用存在明显差异。表 1 详细列出二者对 3 种菌株的抗菌率数据。由表可知,载锌磷酸铈对白色念珠菌表现出一定的抑制作用,抗菌率为 94.23%,但对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌率分别为 45.19% 和 79.9%,没有明显抑制效果;而载锌磷酸锆对细菌和真菌均具有显著的抗菌性能,抗菌率均在 99% 以上。

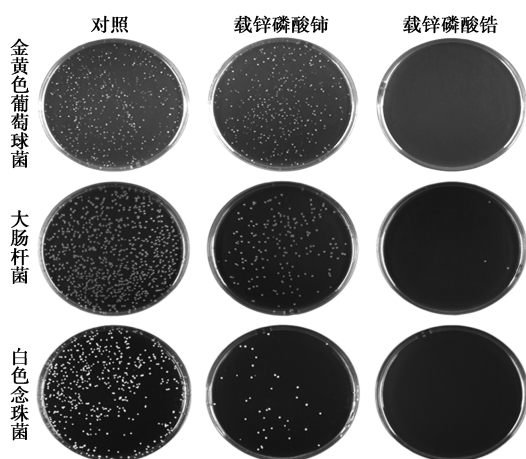


图 7 载锌磷酸铈和载锌磷酸锆的抗菌测试结果

以铈部分取代锆后,所得到的载锌磷酸铈锆的抗菌性能虽略有降低,但仍保持较好的效果,对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌和白色念珠菌的抗菌率分别达到 98.04%、94.58% 和 99.64% (图 8 和表 1)。载锌磷酸锆和载锌磷酸铈锆表现出优异的抗菌性能,这可能与材料的独特化学组成和结构有关。稀土元素取代策略不仅使材料保持了较好的抗菌性能,还

赋予了材料更大的成本优势,有助于推动该材料的实际应用。

表 1 载锌磷酸盐抗菌率

材料	金黄色葡萄球菌/ %	大肠杆菌/ %	白色念珠菌/ %
载锌磷酸铈	45.19	79.90	94.23
载锌磷酸锆	99.88	99.76	99.99
载锌磷酸铈锆	98.04	94.58	99.64

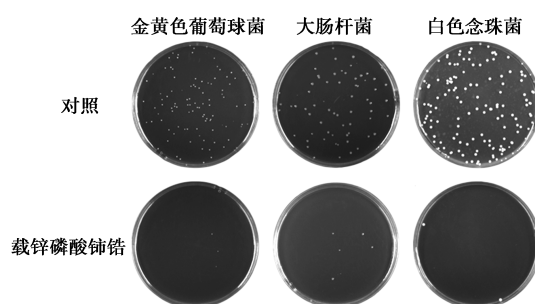


图 8 载锌磷酸铈锆的抗菌测试结果

2.5 磷酸铈锆对锌离子的吸附研究

磷酸盐是一类常用的抗菌活性金属离子载体,但是对于其吸附行为的研究仍相对较少。本文对磷酸铈锆吸附锌离子的动力学和等温线进行了研究和分析。

2.5.1 吸附动力学

图 9(a) 展示了在不同初始质量浓度 C_0 (10、20 mg/L 和 30 mg/L) 的硝酸锌溶液中,磷酸铈锆吸附剂对 Zn^{2+} 的吸附量 q_t (表示 t 时刻吸附量) 随时间的变化曲线。由图可知,磷酸铈锆分散于硝酸锌溶液后,能够快速吸附锌离子,在较短的时间内(约 10 min)即达到吸附平衡。随着硝酸锌初始质量浓度从 10 mg/L 增至 30 mg/L,平衡吸附量从 1.66 mg/g 逐步提高到 2.45 mg/g。采用伪一阶和伪二阶动力学模型研究了磷酸铈锆对锌离子的吸附过程。如式(1)、(2)所示:

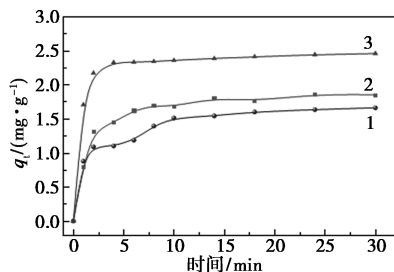
$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (1)$$

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (2)$$

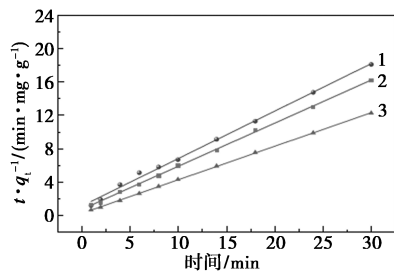
其中, k_1 (min^{-1})、 k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) 分别是伪一阶、伪二阶吸附的速率常数, q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 是平衡状态下的金属离子吸附量。

从图 9(b) 的拟合曲线以及表 2 所列的相关参数可知,伪二阶动力学模型拟合效果较好, R^2 值大于 0.99, 并且计算得到的平衡吸附量值 ($q_{e, \text{cal}}$) 与实验值 ($q_{e, \text{exp}}$) 相近,表明该模型可以很好地描述吸附

过程。当硝酸锌质量浓度从 10 mg/L 增加到 30 mg/L 时,吸附速率常数 k_2 从 0.31 g/(mg·min) 增加到 0.97 g/(mg·min)。结果表明,磷酸铈锆对锌离子的吸附主要是化学吸附过程,吸附速率受化学吸附机理的控制。



(a) 锌离子浓度对磷酸铈锆吸附的影响



(b) 伪二阶动力学模型拟合曲线

1—10 mg/L; 2—20 mg/L; 3—30 mg/L

图9 磷酸铈锆吸附动力学实验和拟合结果

表2 磷酸铈锆吸附 Zn²⁺ 的动力学参数

$C_0/$ (mg· L ⁻¹)	伪一阶动力学模型				伪二阶动力学模型		
	$q_{e,exp}/$ (mg· g ⁻¹)	$q_{e,cal}/$ (mg· g ⁻¹)	$k_1/$ min ⁻¹	R^2	$q_{e,cal}/$ (mg· g ⁻¹)	$k_2/(g·$ mg ⁻¹ · min ⁻¹)	R^2
10	1.66	14.98	0.58	0.89	1.75	0.31	0.99
20	1.85	17.55	0.59	0.98	1.93	0.42	0.99
30	2.45	23.79	1.24	0.99	2.48	0.97	0.99

2.5.2 吸附等温线

本研究在 303、313、323 K 条件下,测试了 Zn²⁺ 在磷酸铈锆上的吸附行为,并分别采用 Langmuir 和 Freundlich 等温线模型进行了模拟。Langmuir 模型描述的是单层均匀吸附过程, Freundlich 模型则是一种适用于非均匀的多层吸附体系的经验模型。Langmuir 和 Freundlich 模型的线性形式方程如式 (3)、(4) 所示:

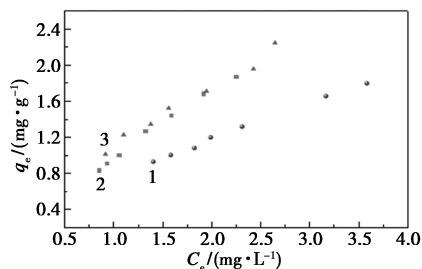
$$C_e/q_e = 1/K_L q_{max} + C_e/q_{max} \quad (3)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e \quad (4)$$

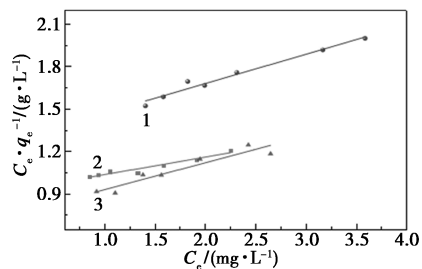
其中, q_{max} (mg/g) 是金属离子最大吸附量, C_e (mg/L) 是吸附平衡质量浓度, n 是 Freundlich 吸附

等温线的特征常数, K_L (L/mg) 和 K_F (mg^{1-1/n}·L^{1/n}·g⁻¹) 分别为 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线的平衡常数。

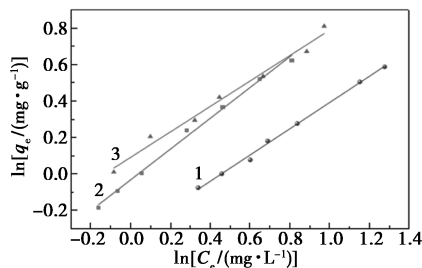
锌离子的吸附等温线以及拟合曲线如图 10 所示,吸附等温线相关参数见表 3。Langmuir 等温线 R^2 值较低,而 Freundlich 等温线很好地拟合了吸附实验数据, R^2 值均达到 0.99。因此,与 Langmuir 吸附等温模型相比较, Freundlich 模型能够更好地描述吸附热力学过程,这说明磷酸铈锆吸附锌离子不是均匀的单层吸附,还存在吸附质之间的多层吸



(a) 磷酸铈锆对锌离子的吸附等温线



(b) Langmuir 吸附等温线模型



(c) Freundlich 吸附等温线模型

1—303 K; 2—313 K; 3—323 K

图10 磷酸铈锆对 Zn²⁺ 的吸附等温线及 Langmuir、Freundlich 等温线模型

表3 磷酸铈锆吸附 Zn²⁺ 的等温线参数

温度/ K	Langmuir			Freundlich		
	$Q_{max}/$ (mg·g ⁻¹)	$K_L/$ (L·mg ⁻¹)	R^2	n	$K_F/(mg^{1-1/n}·$ L ^{1/n} ·g ⁻¹)	R^2
303	4.83	0.16	0.98	1.39	0.72	0.99
313	8.06	0.14	0.95	1.18	0.96	0.99
323	5.27	0.26	0.90	1.43	1.09	0.99

附^[18]。随着反应温度的提高,平衡常数 K_F 从 0.72 增大到 1.09,表明高温条件下更有利于磷酸铈锆对锌离子的吸附。

3 结论

本研究通过碳酸盐前驱体转化法制备了磷酸铈锆载体,并采用浸渍法成功负载锌离子。对材料的组成和物性进行表征发现,磷酸铈锆主体为六方磷酸铈结构,锆以无定形形态存在。材料由纳米棒交错堆积组成,比表面积为 $85.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 。抗菌测试结果显示,载锌磷酸铈锆对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌和白色念珠菌均具有良好的抑制效果,抗菌率分别达到 98.04%、94.58% 和 99.64%,与载锌磷酸锆性能相当,但仍需要进一步提升。吸附行为研究表明,磷酸铈锆对锌离子的吸附符合伪二阶动力学模型,等温吸附行为更符合 Freundlich 模型,表明其吸附机制以化学吸附和非均匀多层吸附为主。

参考文献

- [1] 范君昌,吴锦绣,柳召刚,等.稀土抗菌材料研究进展[J].化工新型材料,2025,53(6):33-39.
- [2] 周维,陆锦成,张兴光.无机纳米抗菌材料开发及其在家居产品中的应用进展[J].化工进展,2024,43(11):6246-6259.
- [3] 沈凯旋,郑敏,赵松铭,等.3种磷酸盐型载体的载银能力及抗菌性能[J].印染助剂,2020,37(3):50-53.
- [4] 周贵凤,王勤,曾仁权,等.磷酸锆及其衍生物的制备与应用[J].化学进展,2014,26(1):87-99.
- [5] Tan S, Ouyang Y, Zhang L, et al. Study on the structure and antibacterial activity of silver-carried zirconium phosphate[J]. Materials Letters, 2008, 62(14):2122-2124.
- [6] Luo G, Tang J, He W, et al. Antibacterial effect of dressings containing multivalent silver ion carried by zirconium phosphate on experimental rat burn wounds[J]. Wound Repair and Regeneration, 2008, 16(6):800-804.
- [7] 项国富,赵连英,严昉.磷酸锆载银涤纶长丝针织物性能研究[J].针织工业,2024(2):9-13.
- [8] Jung J, Eguchi M, Ida S, et al. Sustainable antibacterial surface of transparent PMMA membranes with α -ZrP nanosheets adsorbing tetraalkylammonium ions[J]. ACS Applied Bio Materials, 2024, 7(12):8590-8598.
- [9] 刘志龙,蒋昊,李美,等.稀土在抗菌材料应用中的研究进展[J].有色金属工程,2022,12(4):20-30.
- [10] Balusamy B, Kandhasamy Y G, Senthamizhan A, et al. Characterization and bacterial toxicity of lanthanum oxide bulk and nanoparticles[J]. Journal of Rare Earths, 2012, 30(12):1298-1302.
- [11] Liu L, Xiao X, Li K, et al. Prevention of bacterial colonization based on self-assembled metal-phenolic nanocoating from rare-earth ions and catechin[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(19):22237-22245.
- [12] Wang M, Su Y, Liu Y, et al. Antibacterial fluorescent nano-sized lanthanum-doped carbon quantum dot embedded polyvinyl alcohol for accelerated wound healing[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 608:973-983.
- [13] 李张荣,牟娟,吴惠霞.稀土基纳米抗菌材料研究进展[J].上海师范大学学报(自然科学版),2022,51(5):709-714.
- [14] Yang Y, Dai G, Tan S, et al. Structure and synergetic antibacterial effect of zinc and cerium carried sodium zirconium phosphates[J]. Journal of Rare Earths, 2011, 29(4):308-312.
- [15] Dai G, Yu A, Cai X, et al. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of zinc and cerium co-doped α -zirconium phosphate[J]. Journal of Rare Earths, 2012, 30(8):820-825.
- [16] Cai X, Dai G J, Tan S Z, et al. Synergistic antibacterial zinc ions and cerium ions loaded α -zirconium phosphate[J]. Materials Letters, 2012, 67(1):199-201.
- [17] Cai X, Zhang B, Liang Y, et al. Study on the antibacterial mechanism of copper ion- and neodymium ion-modified α -zirconium phosphate with better antibacterial activity and lower cytotoxicity[J]. Colloids and Surfaces B-Biointerfaces, 2015, 132:281-289.
- [18] 陈鹏,李蓉,陈斌.铁离子在多齿配体功能化硅胶上的吸附研究[J].分析化学,2022,50(2):300-309.
- [19] 高海娟,杨佳贤,陈禹夫,等.乙酸对碳酸铈的相转化影响研究[J].中国稀土学报,2025,43(6):1246-1253.
- [20] 刘娇娇,胡艳宏,柳召刚,等.PEG对碳酸铈晶体形貌的影响研究[J].稀土,2025,46(2):45-52.
- [21] Onoda H, Tanaka R. Synthesis of cerium phosphate white pigments from cerium carbonate for cosmetics[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2019, 8(6):5524-5528.
- [22] Wang L, Liu L, Liu Y, et al. Antimicrobial performance of novel glutathione-conjugated silver nanoclusters (GSH@AgNCs) against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* by membrane-damage and biofilm-inhibition mechanisms[J]. Food Research International, 2022, 160:111680.
- [23] Dananjaya S H S, Kumar R S, Yang M, et al. Synthesis, characterization of ZnO-chitosan nanocomposites and evaluation of its antifungal activity against pathogenic *Candida albicans*[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 108:1281-1288.
- [24] Sun X, Zhao L, Cheng J, et al. Regulation of charge transfer pathway in Ag-ZnIn₂S₄ nanowires for visible photodynamic therapy on *Candida albicans* infections[J]. Small, 2024, 20(38):2400867. ■