

纳米复合材料 $\text{Ag@TiO}_2\text{@SiO}_2$ 的制备、光催化及其抑菌性能

石振武^{1,2}, 郭少波³, 薛群虎¹

(1. 西安建筑科技大学 材料与矿资学院, 西安 710055; 2. 陕西理工学院 化学与环境科学学院, 汉中 723000; 3. 陕西理工学院 生物科学与工程学院, 汉中 723000)

摘要: 以 SiO_2 为模板, 采用溶胶-凝胶法合成核壳 $\text{TiO}_2\text{@SiO}_2$ 复合材料, 用光沉积法在 $\text{TiO}_2\text{@SiO}_2$ 表面沉积贵金属 Ag 合成核壳纳米 $\text{Ag@TiO}_2\text{@SiO}_2$ 复合材料。采用透射电镜、X 射线衍射、X 射线光电子能谱和紫外-可见漫反射光谱进行表征。用罗丹明为目标污染物研究复合材料的光催化性能, 测试对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌性能。结果表明, 复合材料 $\text{Ag@TiO}_2\text{@SiO}_2$ 在紫外光的照射下具有较高的催化性能, 且当含银浓度为 0.6 mg/mL 时, 复合材料对金黄色葡萄球菌抑菌率为 93.41%, 对大肠杆菌的抑菌率为 97.37%。 $\text{Ag@TiO}_2\text{@SiO}_2$ 具有良好的催化性能和抑菌性能, 有望应用于水处理和医疗器械等领域。

关键词: 复合纳米材料; 银; 催化; 抑菌

中图分类号: O649 文献标识码: A

Preparation, Photocatalytic Property and Antibacterial Property of $\text{Ag@TiO}_2\text{@SiO}_2$ Composite Nanomaterials

SHI Zhen-Wu^{1,2}, GUO Shao-Bo³, XUE Qun-Hu¹

(1. College of Materials and Mineral Resources, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055 China; 2. School of Biological Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China; 3. School of Chemistry and Environmental Science, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China)

Abstract: $\text{TiO}_2\text{@SiO}_2$ composites with core-shell structure were successfully synthesized using SiO_2 as template by Sol-Gel method. Ag nanoparticles (NPs) were photo-deposited on the surface of $\text{TiO}_2\text{@SiO}_2$ to form core-shell $\text{Ag@TiO}_2\text{@SiO}_2$ composites. The resulting samples were characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and UV-Vis diffuse reflectance spectra (DRS). The photocatalytic activity was evaluated by photocatalytic degradation of rhodamine under UV light, and the antibacterial activity against *E. coli* and *S. aureus* was also measured. In comparison to $\text{TiO}_2\text{@SiO}_2$, $\text{Ag@TiO}_2\text{@SiO}_2$ exhibited higher photocatalytic activity and antibacterial efficiency after loading uniform Ag NPs on the TiO_2 . When the concentration of Ag is 0.6 mg/mL, the antibacterial rates against *E. coli* and *S. aureus* are 93.41% and 97.37%, respectively. This $\text{Ag@TiO}_2\text{@SiO}_2$ may be used in wastewater treatment, medical equipment and other fields due to its excellent photocatalytic activity and antibacterial property.

Key words: composite nanomaterials; Ag; catalytic; inhibition

收稿日期: 2015-09-28; 收到修改稿日期: 2015-12-11

基金项目: 国家“十二五”科技计划项目(2011BAJ02B01-01); 陕西省“13115”科技创新工程重大科技专项(2010ZDKG-91)

Financial support from both Chinese Ministry of Science and Technology (2011BAJ02B01-01); Shaanxi Science and Technology Agency (2010ZDKG-91)

作者简介: 石振武(1969-), 男, 博士研究生. E-mail: 545366954@qq.com

通讯作者: 薛群虎, 教授. E-mail: xuequnhu@xauat.edu.cn

TiO₂ 具有催化性能高、杀菌活性强、安全无毒、化学性质稳定、难溶、无污染等优点,已成为光催化材料和抑菌材料等领域的研究热点^[1]。但 TiO₂ 在应用方面存在很多缺陷有待克服^[2-4]: TiO₂ 的禁带宽度较宽(3.2 eV),只能吸收波长小于 380 nm 的紫外波;在激发态时, TiO₂ 产生的光生电子(e⁻)和空穴(h⁺)易复合,光量子效率低; TiO₂ 难以回收分离,对污染物吸附性能差;催化剂易中毒等。这些缺陷限制了 TiO₂ 的催化性能与抑菌性能。

半导体的光量子效率决定其光催化性能,而光生载流子的迁移决定量子效率的高低^[5]。为克服上述缺陷,目前常用在半导体表面沉积贵金属以提高量子效率,如核壳型贵金属@半导体复合材料,贵金属^[6-8](Ag、Pt、Au)可以作为光生电子(e⁻)的接收器,使光生电子(e⁻)在贵金属表面积累,促进复合体系界面的载流子输运,降低了光生电子(e⁻)与空穴(h⁺)复合的机率,增强了复合材料的量子效率,从而提高催化性能和抑菌性能。贵金属中由于 Ag 具有较强的杀菌性能而被广泛应用于抑菌材料和杀菌材料^[9],但纳米 Ag 在介质中易团聚,限制了 Ag 的抑菌功效,将 Ag 沉积在半导体表面不仅可以解决 Ag 易团聚的难题,且纳米 Ag 的表面等离子共振可以使半导体复合材料对可见光的吸收域发生红移,提高半导体的催化效率和抑菌效率^[10]。也有研究者对 TiO₂ 进行修饰以解决 TiO₂ 的分散性能差和吸附性能低的缺点,把 TiO₂ 负载在 SiO₂、Al₂O₃、活性炭等吸附剂表面^[11-13],再通过光沉积法在 TiO₂ 表面沉积贵金属,吸附剂所提供的高浓度底物和迁移光生载流子可以提高 TiO₂ 的光催化性能和抑菌性能^[13]。有文献报道, SiO₂ 与 TiO₂ 复合可以增加 TiO₂ 的比表面积,抑制 TiO₂ 晶种增长,增强锐钛矿 TiO₂ 的热稳定性和沉降性^[14]。但这些方法均不能同时有效解决 TiO₂ 光生电子易复合、分散性能差、吸附性能低、Ag 易团聚等缺点。

近年来,核壳复合结构纳米材料在光催化性能等方面,显示了很大潜力。周民杰等^[15]用光催化还原法制备了核壳石墨烯-ZnIn₂S₄ 纳米复合微球,催化性能是单独 ZnIn₂S₄ 纳米微球的 9.8 倍。马剑琪等^[16]用光化学沉积法合成的核壳纳米 Ag@TiO₂ 复合材料的抑菌率比商品纳米 Ag 的抑菌率高 38%以上。这些研究均提示核壳纳米复合材料在催化或抗菌领域的潜在价值,但这些研究尚没有将催化和抑菌作用集合于一种材料。因此,本研究制备了核壳纳米 Ag@TiO₂@SiO₂ 复合材料,探讨了其分散性、吸附性及其机制,以充分发挥 TiO₂ 在催化性能和 Ag 在

抑菌性能方面的综合优势。

1 实验方法

1.1 复合材料的制备

采用 Stöber 法^[12]制备 SiO₂ 亚微球。取 150 mL 无水乙醇(天津市博迪化工股份有限公司,分析纯)加入到锥形瓶中,加入 20 mL 去离子水、15 mL 氨水(四川西陇化工有限公司,分析纯)超声分散均匀,再逐滴加入 12 mL 正硅酸乙酯(TESO)(天津市福晨化学试剂厂,分析纯),搅拌 10 min 后溶液变成乳白色,继续反应 3 h,用去离子水离心洗涤 3 次,50℃真空干燥 10 h 得到白色 SiO₂ 亚微球。

取 150 mg 干燥的 SiO₂ 分散在 120 mL 的乙醇和 80 mL 的乙腈(淄博传友经贸有限公司,分析纯)中,超声分散均匀,在滴加 0.72 mL 的去离子水,0.21 mL 的甲胺(深圳市科天贸易有限公司,分析纯),搅拌 20 min 后逐滴加入 1.775 mL 的钛酸异丙酯(TTIP)(成都艾科达化学试剂有限公司,优级纯),反应 2 h 后用去离子水离心洗涤 3 次,50℃真空干燥 10 h 得到核壳型复合材料 TiO₂@SiO₂,将复合材料 TiO₂@SiO₂ 在马氟炉(郑州宏朗仪器设备有限公司)中以 5℃/min 升温至 600℃,煅烧 3 h 后得到锐钛矿型 TiO₂@SiO₂ 复合材料^[17]。采用光沉积法合成 Ag@TiO₂@SiO₂ 复合材料^[18]。取 200 mg 锐钛矿型 TiO₂@SiO₂ 复合材料分散在 200 mL 乙醇中,在加入 15.5 mg 的 AgNO₃(天津市赢达稀贵化学试剂厂,分析纯),超声分散均匀并放入光化学反应器中,通入氮气 20 min 后,打开光源(紫外灯,λ_{max} = 365 nm)照射 30 min 后,离心、去离子水洗涤 3 次,50℃真空干燥 10 h,得到核壳型纳米复合材料 Ag@TiO₂@SiO₂。

1.2 光催化反应:

光催化实验在夹套式石英管光化学反应器(内径为 3.8 cm,外径 4.5 cm,长 21 cm)中进行,以 500 W 紫外灯(λ_{max} = 365 nm)为可见光源,反应温度由循环水控制,温度为 (25 ± 2)℃。将 50 mg 的催化剂、10 mg 的罗丹明(天津市塘沽化学试剂厂,分析纯)分散在 250 mL 水中,避光搅拌 30 min,使罗丹明在光催化剂表面吸附平衡,开启光源并继续搅拌。每隔 10 min 取样一次,连续取样 6 次后在 10000 r/min 的离心机中离心分离,取上层清液经 UV-Vis 检测目标污染物的含量^[19],并用 TiO₂@SiO₂ 作为对照实验。

1.3 抑菌活性的测试:

采用滤纸片扩散法和菌落计数法测试复合材料的抑菌性能^[20]。测试包括 3 个平行实验,结果取统计

学数据。

滤纸片扩散法: 无菌操作将隔夜活化的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌用生理盐水稀释到 5×10^5 CFU (Colony-forming units) /mL, 取50 μ L均匀涂在固体LB培养皿上。将灭菌后的材料分散入无菌水, 将沾有10 μ L不同浓度材料的滤纸片放在接过菌的固体LB培养基上, 在37℃的培养箱中避光培养12 h。

菌落计数法实验: 将金黄色葡萄球菌和大肠杆菌稀释到 5×10^3 CFU/mL, 与不同材料混合成0.6 mg/mL(复合材料为含银浓度)浓度的溶液, 取50 μ L均匀涂在固体LB培养皿上, 以无菌水为对照, 37℃避光培养12 h, 抗菌剂的抑菌率计算:

$$n(\%) = \left(\frac{C-x}{C} \right) \times 100\%$$

式中: n 为抑菌率, C 是无菌水样品中的菌落个数, x 为含有不同抑菌材料的抑菌结果菌落数。

1.4 物理性质表征:

采用TEM(H-9500型, 日本)、XRD(D8ADVANCE型, 德国)、XPS(Shimadzu, 日本)、UV-Vis(UV2550型, 日本)设备对复合材料进行表征, 并探讨复合材料的微观结构及形貌。

2 结果与讨论

2.1 Ag@TiO₂@SiO₂复合材料的形貌和结构

图1(a)为模板SiO₂的TEM照片。单分散SiO₂模板

为球形结构, 表面光滑, 直径为 (260 ± 10) nm。SiO₂具有良好的稳定性和分散性, 因此保证了合成的复合材料具有很好的分散性。图1(b)为TiO₂@SiO₂的TEM照片。图中TiO₂@SiO₂核壳型完整, 为明显的单分散双层球形结构, 表面光滑, 直径为 (380 ± 10) nm, TiO₂壳的厚度约为60 nm, 其厚度可以通过控制TTIP的用量来调节。图1(c)是在600℃经过煅烧后的TiO₂@SiO₂, 高温转晶后的TiO₂为锐钛矿型, 图中可以看出锐钛矿型TiO₂@SiO₂的粒径变小, 为 (360 ± 10) nm, 表面粗糙, 且高度分散。以SiO₂为模板, 将TiO₂负载在其表面不仅提高了TiO₂的比表面积, 且可以吸附更多的反应底物, 有利于催化反应。图1(d~f)为核壳纳米Ag@TiO₂@SiO₂复合材料的TEM不同放大倍数照片。用光沉积法将Ag沉积在TiO₂@SiO₂表面可形成Ag纳米团簇, 粒径约为10 nm, 且分散均匀, Ag的理论沉积率(以TiO₂@SiO₂质量为100作参照)为5%。由图1可知, 以SiO₂为模板, 将TiO₂沉积在其表面不仅可以提高TiO₂的比表面积, 且TiO₂@SiO₂具有良好的单分散性, 通过光沉积法把Ag沉积在TiO₂表面不仅可以解决Ag易团聚的缺点, 且提高了银的表面积, 有利于催化反应和抑菌作用。

2.2 Ag@TiO₂@SiO₂复合材料的晶相

所获样品的XRD检测结果如图2所示。SiO₂载体是无定形粉体^[11], 没有衍射峰, 因此图2(a)在 $2\theta=30^\circ$ 有微弱的非晶衍射包。图2(b)中, 在 $2\theta=25.3^\circ$ 、 38.1° 、 48.1° 、 53.9° 、 55.6° 处的衍射峰分别对

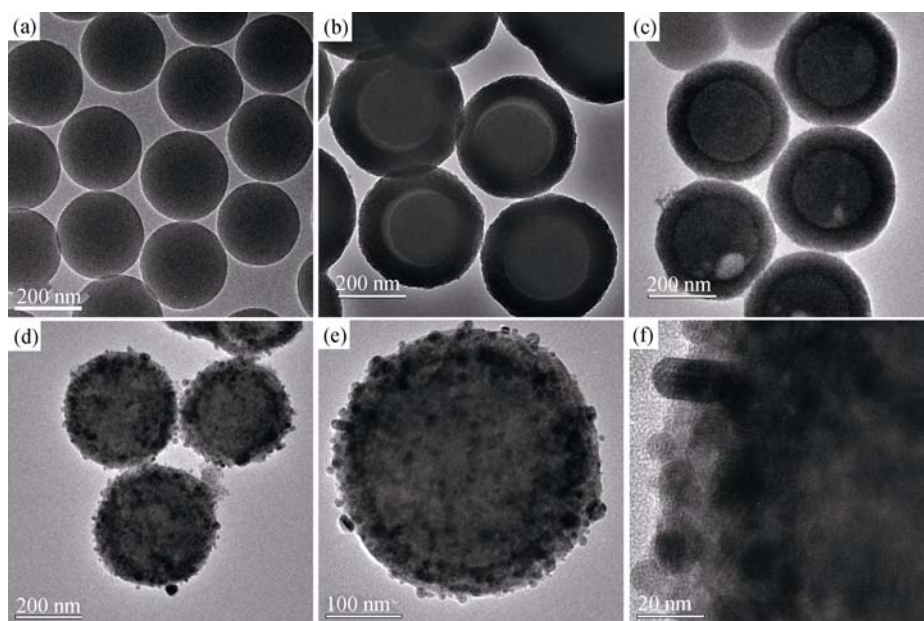


图1 SiO₂(a)、TiO₂@SiO₂(b~c)和Ag@TiO₂@SiO₂(d~f)样品的透射电镜照片

Fig. 1 TEM images of SiO₂ (a), TiO₂@SiO₂ (b-c) and Ag@TiO₂@SiO₂ (d-f)

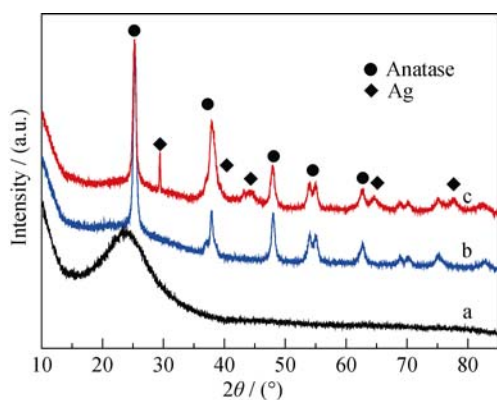


图2 SiO_2 (a)、 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ (b)和 $\text{Ag}@\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ (c)样品的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of SiO_2 (a), $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ (b) and $\text{Ag}@\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ (c)

应于锐钛矿 TiO_2 的(101)、(004)、(200)、(105)、(211)晶面(JCDPS 21-1272), 没有其他杂峰, 显示锐钛矿 TiO_2 的纯度很高。一般认为在500~700℃之间是锐钛矿型向金红石型转化的温度, 而在600℃时没有金红石晶相的特征峰, 说明 TiO_2 晶相转变温度提高, 提示合成的锐钛矿型 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 稳定性高。通过光沉积法在 TiO_2 表面沉积Ag后, 图2(c) XRD图谱中除了锐钛矿型 TiO_2 的衍射峰外, 在 $2\theta=38.1^\circ$ 、 44.3° 、 64.4° 和 77.5° 处出现了单质银(JCPDS 65-2871)特征峰, 这与TEM观察结果吻合, 表明在 TiO_2 表面负载了一定量的纳米单质Ag。证明了以 SiO_2 为载体合成

的 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 具有较好的热稳定性; 用光沉积法可合成核壳型纳米 $\text{Ag}@\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 复合材料, 且Ag以单质的形式负载在 TiO_2 表面。

2.3 $\text{Ag}@\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 复合材料的微观结构

图3(a)为复合材料 $\text{Ag}@\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 的XPS全谱。图(a)显示样品上出现了O1s、Ti2p、Ag3d、Si2s、Si2p、C1s谱峰, 其中C1s为有机碳的污染峰, O1s在529.8和532.3 eV的峰分别对应复合材料中 TiO_2 和 SiO_2 中O1s的结合能, 复合材料 SiO_2 中O1s的结合能比纯 SiO_2 的O1s结合能有所降低, 说明 SiO_2 和 TiO_2 复合形成化学键Si—O—Ti, Si的电负性较大, Ti的电负性较小, 与Si键结合的O周围电子密度比Si—O—Si的电子密度更高, 导致电子结合能降低, 因此Ti—O—Si键更为稳定^[21]。图(a)中Ti2p在458.6和464.4 eV分别对应图(b)中的Ti2p_{3/2}和Ti2p_{1/2}, 与四方相中Ti2p的结合能基本一致, 说明Ti以 Ti^{4+} 的形式存在, 有利于催化反应的进行。图(a)结合能在367.8和373.8 eV分别对应金属Ag的Ag3d_{5/2}和Ag3d_{3/2}, 说明Ag以单质的形式存在于复合材料中。复合材料中的Si2p和Si2s的结合能分别为103.98和150.50 eV, 与纯 SiO_2 的结合能相符。在制备过程中, Ag^+ 吸附在锐钛矿型 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 表面, 而 TiO_2 经过激发, 低能价带的 e^- 越迁到高能导带, 吸附在复合材料表面的 Ag^+ 可以捕获 e^- , 被还原成单质Ag负载在 TiO_2 表面, 降低了电子和空穴的复合机率, 从而提高复合材料的催化性能。

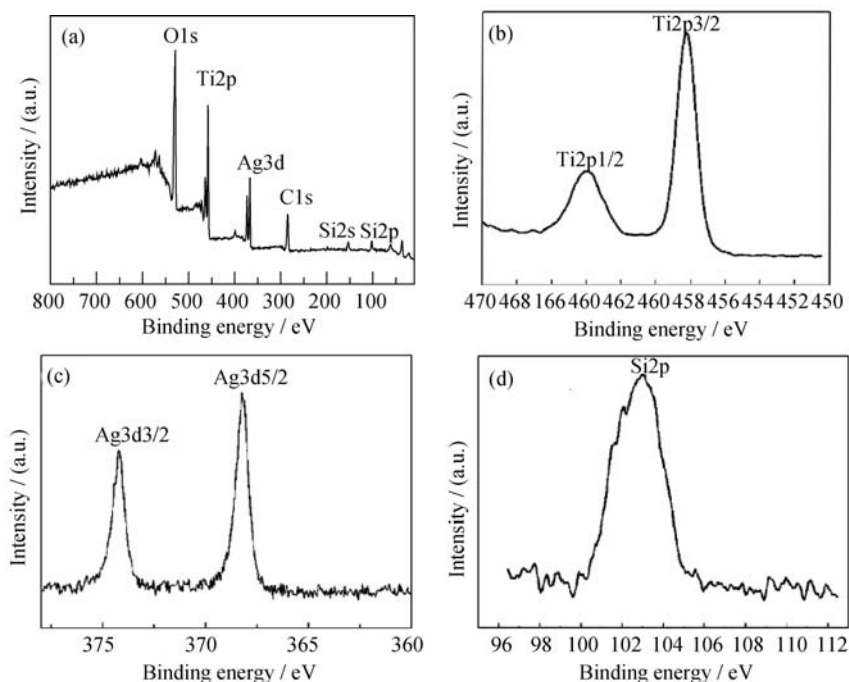


图3 $\text{Ag}@\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ (a)、Ti2p (b)、Ag3d (c)、Si2p (d)样品的XPS图谱

Fig. 3 XPS spectra of $\text{Ag}@\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ (a), Ti2p (b), Ag3d (c), and Si2p (d) samples

2.4 Ag@TiO₂@SiO₂ 复合材料的紫外-可见漫反射光谱

图 4 为样品的 UV-Vis 漫反射吸收光谱, 锐钛矿型 TiO₂ 在 200~400 nm 范围内具有很强的吸收峰, 因此 TiO₂@SiO₂ 和 Ag@TiO₂@SiO₂ 在 200~400 nm 处均具有很强的吸收峰, 证明 TiO₂@SiO₂ 和 Ag@TiO₂@SiO₂ 中的 TiO₂ 均为锐钛矿型, 相比于 TiO₂@SiO₂, Ag@TiO₂@SiO₂ 在 455 nm 处出现了强的吸收峰, 此处的吸收峰是由于纳米 Ag 粒子的等离子共振效应而产生的共振吸收带, 此处的吸收峰为单质 Ag 的特征吸收峰^[22], 说明复合材料中 Ag 为单质, 由于 Ag 的等离子共振效应使得 TiO₂ 的光响应范围扩大到可见光区域, 从而有利于催化反应的进行。UV-Vis 吸收波谱可以证明纳米银以单质的形式负载在锐钛矿型 TiO₂@SiO₂ 的表面。

2.5 Ag@TiO₂@SiO₂ 复合材料的催化性能

图 5 为复合材料的光降解罗丹明水溶液的光催化活性实验结果, 在紫外灯的照射下, TiO₂@SiO₂ 和 Ag@TiO₂@SiO₂ 对罗丹明的降解图见图 5(a)和 5(b), 图(a)60 min 后罗丹明并未完全降解, 图 5(b)中罗丹明在 50 min 后全部降解。从图中可以看出, Ag@TiO₂@SiO₂ 比 TiO₂@SiO₂ 的催化性能更高, 证明将纳米 Ag 负载在 TiO₂@SiO₂ 表面可以提高 TiO₂@SiO₂ 的催化性能, 因为 TiO₂@SiO₂ 在激发态时^[23], 电子在复合材料 Ag@TiO₂@SiO₂ 金属 Ag 表面积累。Ag 表面的电子与水溶液中的 O₂ 结合生成具有强氧化性的 O₂⁻, O₂⁻ 具有强氧化性可以将有机物氧化成二氧化碳和水, 因此 O₂⁻ 的产率决定催化剂的活性。Ag 作为光生电子的接收器, 促进复合系统界面的载流子输送, 降低了 e⁻ 与 h⁺ 的复合机率, 促进 O₂⁻ 的生成, 提高了催化效率, 且 Ag 的功函数介

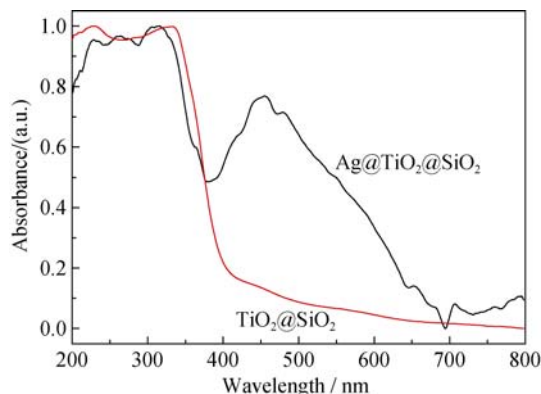


图 4 样品 TiO₂@SiO₂ 和 Ag@TiO₂@SiO₂ 的紫外-可见漫反射光谱

Fig. 4 UV-Vis diffuse reflectance spectra of TiO₂@SiO₂ and Ag@TiO₂@SiO₂

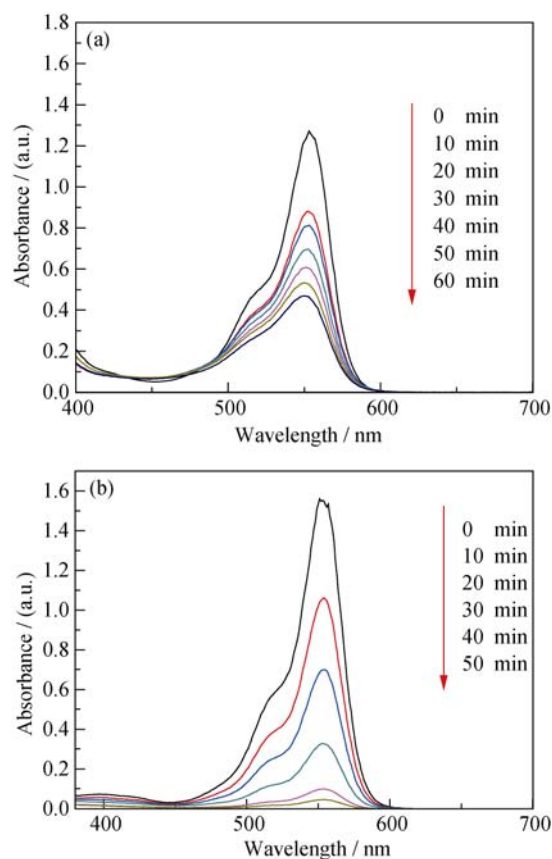


图 5 TiO₂@SiO₂(a)和 Ag@TiO₂@SiO₂(b)对罗丹明光催化降解过程吸光度的变化

Fig. 5 Absorbance change during the photocatalytic degradation of phenol using TiO₂@SiO₂ (a) and Ag@TiO₂@SiO₂ (b)

于 TiO₂ 价带和导带之间, 与 TiO₂@SiO₂ 复合, 使 TiO₂@SiO₂ 对可见光的吸收域发生红移, 增强了 TiO₂@SiO₂ 对可见光的利用率, 从而提高了催化性能。

2.6 Ag@TiO₂@SiO₂ 复合材料的抑菌性能

复合材料的抑菌活性用滤纸片扩散法和菌落计数法进行测试, 用常见的革兰氏阳性菌金黄色葡萄球菌和革兰氏阴性菌大肠杆菌为测试菌种。图 6 为不同材料的抑菌结果。可见商品 Ag 和 Ag@TiO₂@SiO₂ 在含 Ag 浓度为 0.2 mg/mL 时, 滤纸片周围都形成了透明的抑菌圈, 证明 Ag 和 Ag@TiO₂@SiO₂ 都具有抑菌性能。而 SiO₂ 和 TiO₂@SiO₂ 都没有抑菌性能。Ag 和 Ag@TiO₂@SiO₂ 含银浓度越大, 抑菌活性越强, 且相同浓度下, Ag@TiO₂@SiO₂ 的抑菌活性强(表 1), 因为商品 Ag 易团聚, 表面能下降, 而复合材料中 Ag 以 TiO₂@SiO₂ 为载体负载在其表面, 相比商品 Ag 具有更大的比表面积, 因此抑菌效率更高。Ag 系抑菌材料的抑菌机制^[24]为: 单质银在空气中易氧化生成 Ag₂O, Ag₂O 可以释放出 Ag⁺, 而革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌的细胞壁中含有磷壁酸和脂多糖都具有吸附阳离子的功能, 因此 Ag⁺可以

穿过细胞壁, 与细胞膜上的甲硫氨酸和半胱氨酸反应, 破坏细胞膜的离子通道和细胞膜的一级结构, 继而进入细胞内部, 抑制细菌正常的新陈代谢, 致使细菌死亡。

图 8 为菌落计数法测试不同材料对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率。图 8 中对照组(O)和商品 Ag(A)和 $\text{Ag@TiO}_2\text{@SiO}_2$ (B)作用组经菌落计数, 计算得到商品 Ag 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑

菌率分别为 58.35%和 68.42%, 而 $\text{Ag@TiO}_2\text{@SiO}_2$ 对两种菌的抑菌率分别为 93.41%和 97.37%。可见针对同种细菌, 复合材料 $\text{Ag@TiO}_2\text{@SiO}_2$ 比商品银的抑菌效率更高。针对不同细菌, Ag 和 $\text{Ag@TiO}_2\text{@SiO}_2$ 均对大肠杆菌的抑菌率更高。这可能因为金黄色葡萄球菌为革兰氏阳性菌, 大肠杆菌为革兰氏阴性菌, 它们间的主要区别在于细胞壁中肽聚糖的含量^[25], 肽聚糖为网状结构, 阻碍 Ag+渗

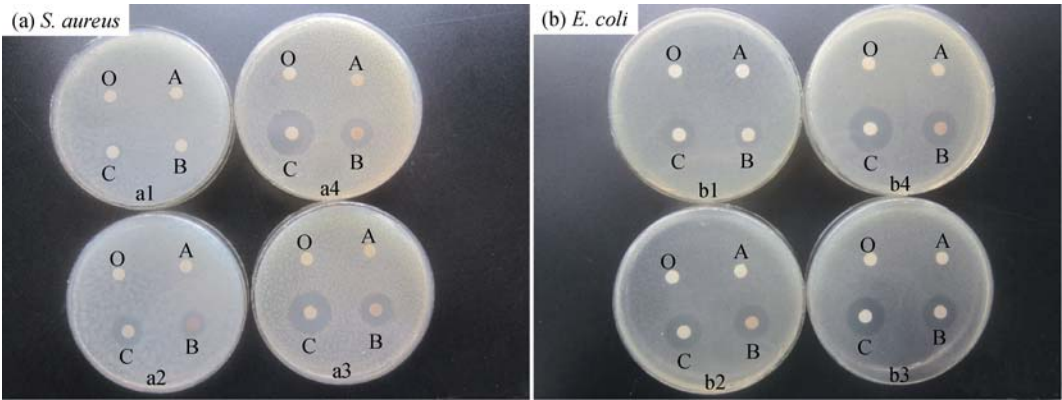


图 6 SiO_2 、 $\text{TiO}_2\text{@SiO}_2$ 、Ag 和 $\text{Ag@TiO}_2\text{@SiO}_2$ 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的滤纸片扩散照片
Fig. 6 Inhibition zones of the as-synthesized SiO_2 spheres, $\text{TiO}_2\text{@SiO}_2$ composites, Ag, and $\text{Ag@TiO}_2\text{@SiO}_2$ composites against *S. aureus* (a) and *E. coli* (b)
a1,b1: 0.2 mg/mL; a2,b2: 0.4 mg/mL; a3,b3: 0.6 mg/mL; a4,b4: 0. mg/mL

表 1 Ag 和 $\text{Ag@TiO}_2\text{@SiO}_2$ 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌圈尺寸
Table 1 Inhibition zone diameters of the Ag and $\text{Ag@TiO}_2\text{@SiO}_2$ against *B. subtilis* and *E. coli*.

Concentration /(mg·mL ⁻¹)	<i>B. subtilis</i> -inhibition zones/cm		<i>E. coli</i> -inhibition zones /cm	
	Ag	$\text{Ag@TiO}_2\text{@SiO}_2$	Ag	$\text{Ag@TiO}_2\text{@SiO}_2$
0.2	0.2	0.1	0.5	0.3
0.4	0.5	0.3	0.7	0.5
0.6	1.1	0.7	1.1	0.8
0.8	1.2	0.8	1.3	1.0

Diffusion (cm) = Final inhibition zone diameter (cm) – Initial diameter (cm).

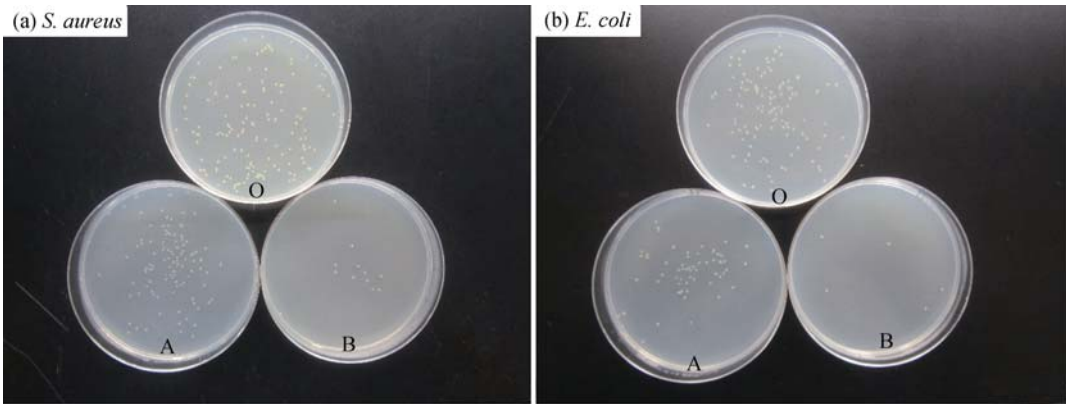


图 7 Ag 和 $\text{Ag@TiO}_2\text{@SiO}_2$ 在浓度为 0.6 mg/mL 时对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的菌落计数法测试结果
Fig. 7 Spread-plate test results using 0.6 mg/mL of Ag and $\text{Ag@TiO}_2\text{@SiO}_2$ composites against *S. aureus* (a) and *E. coli* (b)
O: control; A: 0.6 mg/mL commercial Ag; B: 0.6 mg/mL $\text{Ag@TiO}_2\text{@SiO}_2$

入细菌细胞膜内,革兰氏阳性菌含量约为 90%,革兰氏阴性菌中含量较少,因而对于大肠杆菌抑菌能力更强。

3 结论

以球形结构的 SiO_2 为模板,采用溶胶-凝胶法并结合高温煅烧制备出锐钛矿型 $\text{TiO}_2@/\text{SiO}_2$,再通过光沉积法可在 $\text{TiO}_2@/\text{SiO}_2$ 表面负载贵金属 Ag 合成复合材料 $\text{Ag}@/\text{TiO}_2@/\text{SiO}_2$ 。TEM、XRD、XPS、UV-Vis 表征结果表明, $\text{Ag}@/\text{TiO}_2@/\text{SiO}_2$ 为核壳型结构,具有良好的单分散性,且具有更高的热稳定性。将贵金属 Ag 负载在 $\text{TiO}_2@/\text{SiO}_2$ 表面不仅可以捕获光生电子,提高光生载流子的分离效率,而且解决了纳米 Ag 在介质中易团聚、抑菌效率低等难题。通过光降解罗丹明和对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌研究中可知,复合材料 $\text{Ag}@/\text{TiO}_2@/\text{SiO}_2$ 不仅具有良好的催化性能,且具有更高的抑菌性能,因此在环境治理、生物材料、医用材料等领域具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] PARIDA K M, SAHU N. Visible light induced photocatalytic activity of rare earth titania nanocomposites. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2008, **287**(1/2): 151–158.
- [2] FAZIO E, CALANDRA P, LIVERI V T, *et al.* Synthesis and physicochemical characterization of Au/TiO_2 nanostructures formed by novel “cold” and “hot” nanosoldering of Au and TiO_2 nanoparticles dispersed in water. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2011, **392**(1): 171–177.
- [3] KEBIR M, TRARI M, MAACHI R, *et al.* Relevance of a hybrid process coupling adsorption and visible light photocatalysis involving a new hetero-system $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ for the removal of hexavalent chromium. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015(3): 548–559.
- [4] CHI Y, YUAN Q, LI Y, *et al.* Magnetically separable $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{TiO}_2$ -Ag microspheres with well-designed nanostructure and enhanced photocatalytic activity. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **262**: 404–411.
- [5] XU M W, BAO S J, ZHANG X G. Enhanced photocatalytic activity of magnetic TiO_2 photocatalyst by silver deposition. *Materials Letters*, 2005, **59**(17): 2194–2198.
- [6] GAO L, NG K, SUN D D. Sulfonated graphene oxide-ZnO-Ag photocatalyst for fast photodegradation and disinfection under visible light. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **262**: 826–835.
- [7] CHEN H W, KU Y, KUO Y L. Effect of Pt/TiO_2 characteristics on temporal behavior of o-cresol decomposition by visible light-induced photocatalysis. *Water Research*, 2007, **41**(10): 2069–2078.
- [8] PANDIKUMAR A, RAMARAJ R. Photocatalytic reduction of hexavalent chromium at gold nanoparticles modified titania nanotubes. *Materials Chemistry and Physics* 2013, **141**(2/3): 629–635.
- [9] MICHAL M, MALGORZATA G. The newest achievements in synthesis, immobilization and practical applications of antibacterial nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **228**: 596–613.
- [10] ZHAO W, FENG L, YANG R, ZHENG J, *et al.* Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of Ag modified hollow $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ hybrid microspheres. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **103**(1/2): 181–189.
- [11] PANDIKUMAR A, RAMARAJ R. Titanium dioxide-gold nanocomposite materials embedded in silicate Sol-Gel film catalyst for simultaneous photodegradation of hexavalent chromium and methylene blue. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **203–204**: 244–250.
- [12] CHEN Y H, CHENG H D, CHOU S N. Efficient mineralization of dimethyl phthalate by catalytic ozonation using $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **192**(3): 1017–1025.
- [13] SHANMUGAM S, GABASHVILI A, JACOB D S, *et al.* Synthesis and characterization of $\text{TiO}_2@/\text{C}$ core-shell composite nanoparticles and evaluation of their photocatalytic activities. *Materials Chemistry*, 2006, **18**(9): 2275–2282.
- [14] CHEN X Y, LU D F, LIN S F. Preparation and properties of sulfurdoped visible-light response $\text{S-TiO}_2/\text{SiO}_2$ photocatalyst *Chinese Journal of Catalysis*, 2012, **33**(6): 993–999.
- [15] ZHOU M J, ZHANG N, HOU C H. Preparation and photocatalytic activity for hydrogen evolution of graphene- ZnIn_2S_4 nanocomposite spheres. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **7**: 713–718.
- [16] GUO S B, MA J Q, CHEN W Q, *et al.* Study on the antibacterial activity of Ag/TiO_2 . *Journal of Synthetic Crystals*, 2015, **7**: 1946–1950.
- [17] Su J W, ZHANG Y X, XU S C, *et al.* Highly efficient and recyclable triple-shelled $\text{Ag}@/\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{TiO}_2$ photocatalysts for degradation of organic pollutants and reduction of hexavalent chromium ions. *Nanoscale*, 2014, **6**(10): 5181–5192.
- [18] MA J Q, GUO S B, GUO X H, *et al.* Study on the antibacterial activity of Ag/TiO_2 . *Journal of Synthetic Crystals*, 2015, **7**: 1946–1950.
- [19] MA J Q, GUO S B, GUO X H, *et al.* A mild synthetic route to $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{TiO}_2$ -Au composites: preparation, characterization and photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 2015, **353**: 1117–1125.
- [20] MA J Q, GUO S B, GUO X H, *et al.* Modified photodeposition of uniform Ag nanoparticles on TiO_2 with superior catalytic and antibacterial activities. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2015, **75**: 366–373.
- [21] CHIA Y, YUAN Q, LI Y J, *et al.* Magnetically separable $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{TiO}_2$ -Ag microspheres with well-designed nanostructure and enhanced photocatalytic activity. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **262**: 404–411.
- [22] DENG Z W, CHEN M, WU L M. Novel method to fabricate SiO_2/Ag composite spheres and their catalytic, surface-enhanced raman scattering properties. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**(31): 11692–11698.
- [23] LIU S X, QU Z P, HAN X W, *et al.* Effect of silver deposition on photocatalytic activity of TiO_2 . *Chinese Journal of Catalysis*, 2002, **4**(25): 133–137.
- [24] MORIT M, MALGORZAZT G. The newest achievements in synthesis, immobilization and practical applications of antibacterial nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **228**: 596–613.
- [25] ANTOLY I S, SUSUMU K, KEIJIRO K. Chemical composition of *Eubacterium nodatum* cell wall peptidoglycan. *Archives of Microbiology*, 1989, **151**(4): 353–358.