

TiO₂@SiO₂ 复合材料的制备及其光催化与抗菌性能的研究

陈一凡¹, 唐晓宁¹, 张彬², 罗勇¹, 李阳¹

(昆明理工大学 1. 化学工程学院; 2. 理学院, 昆明 650500)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法制备载体 SiO₂, 并通过水解法制备出负载型 TiO₂@SiO₂ 复合光催化抗菌材料, 采用 SEM、XRD、BET、FT-IR、XPS 和粒度仪对材料进行表征和分析。在 UVA 紫外光照下, 通过降解甲基橙溶液考察了复合材料的光催化性能, 在照射 3 h 后, 不同钛掺杂量复合材料的光催化降解率均能达到 99.9%, 钛掺比为 0.58 时催化效率最高。通过平板涂布法检测了复合材料对大肠杆菌的抗菌效果, 发现抗菌性能随着钛含量的增加而提高, 在紫外照射条件下最高可达 92% 以上, 同时在可见光照射下也能表现出良好的抗菌性能。通过细菌荧光检测, 可以有效证明复合材料所产生的活性氧迁移到了细胞内部, 造成细胞体氧化损伤, 这是光催化材料抗菌机理研究的重要依据。

关 键 词: TiO₂@SiO₂ 复合材料; 光催化; 抗菌; 活性氧

中图分类号: TB332 文献标识码: A

TiO₂@SiO₂ Composites: Preparation and Photocatalytic Antimicrobial Performance

CHEN Yi-Fan¹, TANG Xiao-Ning¹, ZHANG Bin², LUO Yong¹, LI Yang¹

(1. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China; 2. Faculty of Science, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: Carrier SiO₂ was synthesized through Sol-Gel method, and the photocatalytic antibacterial material of TiO₂@SiO₂ composite was prepared by hydrolysis method. The synthesized composites were characterized. The photocatalytic properties of the composites were investigated by degrading methyl orange with UVA irradiation. After 3 h irradiation, all of composites with different amount of titanium doping can reach 99.9%. And the optimal catalytic efficiency of the composite is obtained when the titanium doping ratio (molar ratio) is 0.58. Antibacterial effect of composites on *Escherichia coli*, measured by plate coating method, shows that the antibacterial properties are improved with the increase of titanium content, which reach up to 92% under UVA irradiation. Moreover, the composites also exhibit favourable antibacterial properties under visible irradiation. Though fluorescence detection of bacterium, it is proved that the reactive oxygen species (ROS) produced by the composites migrate into the cells and cause the oxidative damage of the cells, which is a significant basis for the antibacterial mechanism of photocatalytic materials.

Key words: TiO₂@SiO₂ composites; photocatalysis; antibacterial; reactive oxygen species (ROS)

收稿日期: 2019-01-18; 收到修改稿日期: 2019-03-08

基金项目: 国家重点研发计划重点专项(2017YFC0210303); 昆明理工大学分析测试基金(2018M20172108021)
National Key Research and Development Program of China (2017YFC0210303); Kunming University of Science and Technology Analysis and Testing Fund (2018M20172108021)

作者简介: 陈一凡(1995-), 女, 硕士研究生. E-mail: pzhyf@qq.com

通讯作者: 唐晓宁, 副教授. E-mail: tangxn6666@sina.com

有机污染物在废水中的不断增加和细菌等微生物的大量滋生对生态环境和人们的身体健康构成了巨大威胁^[1],同时细菌死亡后的残骸还会释放出引起伤寒、霍乱等疾病的内毒素物质,进而引发二次污染。因此,如何在降解废水中有机污染物的同时杀灭并降解有害微生物成为了科学研究的热点。而光催化降解抗菌技术作为一种简单高效的催化氧化水中有机污染物的技术得到了迅速发展^[2]。

众所周知, TiO_2 因其绿色环保、无二次污染、性质稳定、制备简单和价格低廉等优异性能而成为较有前途的一种光催化抗菌剂^[3]。通常,锐钛矿相的 TiO_2 具有最活跃的光催化结构^[4]。但 TiO_2 在应用方面仍存在很多不足,例如纳米 TiO_2 粒子易于团聚^[5]、较小的表面区域、光生电子-空穴对的重组、吸附性能差等^[6],这些缺陷通常会降低光催化活性和抗菌效果。为了弥补这些缺陷,获得高活性的 TiO_2 光催化抗菌剂,科研人员主要利用了负载技术^[7-8],引入另一种金属/非金属氧化物如 SiO_2 、 ZrO_2 、 WO_3 和 Fe_2O_3 ^[9-10] 对其进行改造,并在其表面沉积贵金属^[11](如: Ag 、 Pt 、 Au)以提高量子效率;而 SiO_2 是一种具有多孔结构的非晶态材料^[12],凭借其物化性质稳定、热稳定性高、比表面积大等特性而成为一种性能优异的载体^[13]。

近几年, Zhang 等^[14]合成了 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合材料并研究其光催化性能, Darja 等^[15]研究了 $\text{TiO}_2(\text{ZnO})/\text{SiO}_2$ 复合光催化材料对染料的处理作用,石振武等^[16]制备了 $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合材料并研究了光催化和抑菌性能。这些研究结果表明,材料的光催化性能取决于材料结构、光照条件和活性氧的产生。 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合材料具有更加优异的光催化效果,并且表现出较好的抗菌性能。但目前的研究结果都未能对 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合材料的抗菌机理做出较为明确的分析和讨论。

本研究以微米级介孔 SiO_2 为载体,制备了 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合材料,以解决 TiO_2 粉体团聚和回收再利用的难题,同时利用 SiO_2 具有的较大比表面积和吸附能力,使得有机污染物和细菌能够有效地吸附到材料表面并与之发生作用,提高光催化反应速率和抗菌效率,并深入探讨复合材料在抗菌方面的机理问题。

1 实验方法

1.1 样品制备

按体积比 1 : 1.5 的比例将预热至 90 °C 的水玻璃(工业)和碳酸氢钠溶液放入反应器中,在温度

90 °C、转速 300~500 r/min 条件下进行反应,反应后获得溶胶体系;再次量取适量体积的水玻璃和碳酸氢钠溶液并预热至 90 °C,然后降低反应器转速,将预热好的水玻璃溶液和碳酸氢钠溶液依次加入反应器中,充分反应 20 min 后获得凝胶体系,用酸调节 pH 至 6,继续反应 1 h,反应停止后用去离子水抽滤洗涤 3 次,最后置于 100~120 °C 下干燥 1~3 h,即得二氧化硅粉体,研磨后装袋备用。

称取制备的二氧化硅粉体与一定量无水乙醇相混合,超声分散 10 min,使粉体均匀分散在乙醇溶剂中得到悬浮液 A;将装有悬浮液 A 的三口烧瓶置于恒温加热磁力搅拌器中,设置温度为 60 °C,磁力搅拌转速为 600 r/min;分别量取一定量的钛酸丁酯、4.3 mL 异丙醇溶液依次加入三口烧瓶中得到混合液 B,搅拌 2 min 后,滴加去离子水,控制滴速为 2.5 mL/min。之后,用 0.5 mol/L 的硝酸调节 pH 至 2 左右,继续搅拌反应 5 h,反应结束后趁热抽滤,用乙醇洗涤 2~3 次,置于 100~120 °C 下干燥,再经 350 °C 高温煅烧 2 h 后得到 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 复合光催化抗菌材料。

改变钛酸丁酯的加入量,分别制得复合物中钛与硅理论摩尔比为 0.3、0.44、0.58、0.74、0.88 的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合光催化抗菌材料,并标记为样品 1 至 5。

本研究对照样为纯 TiO_2 ,其制备同样采用水解法,取一定量的钛酸丁酯与异丙醇混合,加入去离子水反应 5 h,控制反应体系的 pH 至 2 左右,反应结束后再经 350 °C 高温煅烧 2 h 得到纯 TiO_2 粉体材料。

1.2 物性表征

采用荷兰帕纳科 X/pert-3 型 X 射线衍射仪(XRD)对制备的样品进行晶型物相分析,工作条件为 Cu 靶 $K\alpha$ 射线($\lambda=0.154056$ nm),管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim80^\circ$;采用美国麦奇克 Micratrac s3500 型激光粒度仪及日本日立 SU8020 型高分辨场发射扫描电子显微镜(SEM)分析材料的微观形貌和尺寸,并利用扫描电镜配套的能谱仪(EDS)对材料表面元素构成进行分析;采用 JW-BK22 型比表面积及孔径测定仪(BET)测定材料对 N_2 吸附-脱附等温线,分析 SiO_2 材料在负载前后的比表面积和孔径变化情况;采用美国赛默飞公司 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)测定了颗粒表面的元素组成和化学状态;采用德国布鲁克公司的 Tensor-II 型傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)作红外光谱扫描,以表征材料的结构及基团变化

情况, 测试波长范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$, 扫描次数为 16 次; 采用 FL-4600 型荧光分光光度计测定活性氧含量。

1.3 光催化性能检测

采用 UVA 紫外光下降解甲基橙溶液来考查复合材料的光催化活性, 采用光化学反应器 (CEL-LAM), 室温下以 500 W 高压汞灯作为紫外光光源。具体检测过程如下: 0.1 g 样品分散于 100 mL 甲基橙溶液 (20 mg/L) 中, 并超声分散 10 min, 超声完毕后在暗环境中静置 30 min, 以达到固-液吸附平衡, 暗处理结束后, 取甲基橙原液, 测其最大吸光度值 A_0 , 并记录最大吸光度值所对应的波长 λ 。接着进行紫外照射, 光源垂直照射在反应液面, 固定光源与溶液的垂直距离为 20 cm, 磁力搅拌下反应 3 h, 每隔 15 min 取样, 离心后, 采用紫外分光光度计检测上清液在最大波长 λ 处的吸光度值, 记为 A_t , 按照下列公式计算甲基橙溶液降解率 η (式(1)):

$$\eta = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为降解率, A_t 为 t 时刻样品甲基橙溶液吸光度, A_0 为暗处理后初始甲基橙溶液吸光度。

1.4 抗菌检测

实验采用涂布平板法对制备的复合材料进行抗菌试验, 菌种选用 *BL21* 型大肠杆菌。抗菌实验过程如下: 首先配置 LB 琼脂培养基 (胰蛋白胨 5 g、酵母粉 2.5 g、氯化钠 5 g、蒸馏水 500 mL, 琼脂 7.5 g), 倒板备用; 再配置 LB 液体培养基 (胰蛋白胨 5 g、酵母粉 2.5 g、氯化钠 5 g、蒸馏水 500 mL), 将大肠杆菌接种至液体培养基中, 培养至对数生长期, 接着将培养好的大肠杆菌菌液用缓冲液稀释至 CFU 为 $5 \times 10^6\text{ mL}^{-1}$ 备用。称量 0.1 g 制备的样品置于已灭菌的试管中, 并用 10 mL 蒸馏水进行稀释, 移取 100 μL 稀释后的菌液至试管中摇匀, 放置在摇床上震荡 30 min, 同时分别用 UVA 紫外光和可见光光照; 震荡完毕后, 用移液器移取 100 μL 菌液到固体培养基上, 均匀涂板, 置于 $37\text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温培养箱培养 18~24 h; 采用抑菌圈测量及菌落计数仪 (Czone 5F) 进行活菌菌落计数, 与空白实验对比计算出抗菌率。

1.5 活性氧(ROS)检测

利用荧光探针 DCFH-DA 进行活性氧(ROS)检测, DCFH-DA 本身不具有荧光性, 可自由穿过细胞膜, 进入细胞后, 被细胞内的酯酶水解成 DCFH, 而 DCFH 不会透过细胞膜, 因此被聚集在细胞内。复合材料在一定条件下产生的 ROS 会穿透细胞壁和细胞膜进入体内, 将无荧光的 DCFH 氧化成具有

荧光性的 DCF, 即二氯荧光素^[17-18]。且荧光强度与 ROS 的水平成正比, 因此通过荧光分光光度计进行荧光强度检测, 即可判断由复合材料产生并进入菌体内的 ROS 水平。具体检测过程如下: 移取培养好的大肠杆菌菌液至试管中, 向试管中加入 DCFH-DA 之后将试管放置摇床上震荡 10 min, 加入一定量的 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 粉体处理细菌, 20 min 后离心收集沉淀物, 并用磷酸缓冲液洗涤 2 次, 离心后收集到的沉淀物再次用磷酸缓冲液制成细菌悬液, 在固定激发波长 492 nm 下进行荧光强度检测。

2 结果与讨论

2.1 形貌表征

图 1 为纯 SiO_2 和样品 3 的 SEM 形貌。由图 1(a) 可看出, 纯 SiO_2 材料由许多纳米级小颗粒聚集而成, 颗粒间结构疏松, 形成较多的结构间空隙。对比图 1(b), 当 TiO_2 负载后, 材料形貌发生了改变, 表面堆积了一层较为致密的微小晶粒, 较大的孔隙得到部分填充, 材料表面显得更加粗糙。从样品 3 的 EDS 能图谱 (图 2) 和复合材料元素含量的分析结果 (表 1) 可知, 材料表面出现了 Ti、O、Si 三种元素, 而 Si 主要来自载体 SiO_2 , 材料表面含有的 Ti 元素的质量百分比为 28.4%, 说明该复合材料以 SiO_2 为主体骨架, 其表面包覆 TiO_2 。

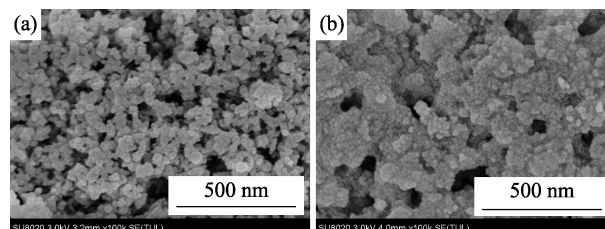


图 1 纯载体材料和复合材料的 SEM 照片
Fig. 1 SEM images of support and composites
(a) SiO_2 ; (b) TiO_2 -doped SiO_2

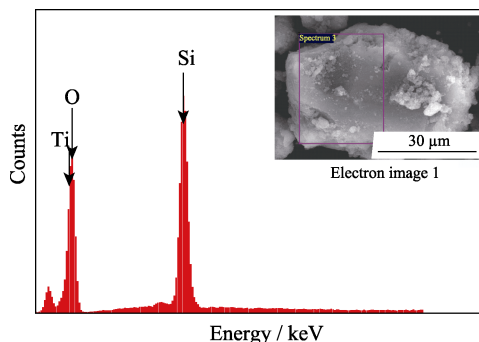


图 2 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 复合材料的 EDS 能谱分析
Fig. 2 EDS analysis of TiO_2 -doped SiO_2 composites

表 1 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 复合材料元素含量分析结果
Table 1 Analysis of element content about TiO_2 -doped SiO_2 composites

Element	wt%	at%
Ti	28.40	13.57
Si	25.90	21.10
O	45.70	65.33

2.2 结构分析

图 3 是纯 SiO_2 、纯 TiO_2 和复合材料样品 3 的 XRD 图谱。如 3(a) 图谱所示, 纯 SiO_2 仅在 $2\theta=20^\circ\sim 30^\circ$ 处有一宽缓的衍射带, 且在其它角度下并没有出现明显的衍射峰, 表明 SiO_2 为无定形态, 属于典型的非晶质。从纯 TiO_2 图谱(b)可见, 在 2θ 角为 25.44° 、 38.17° 、 48.13° 、 55.12° 、 63.17° 、 70.02° 处出现明显的特征峰, 且所有衍射峰所在 2θ 角与锐钛矿型 TiO_2 标准卡片(21-1272)的(101)、(112)、(200)、(211)、(204)和(220)晶面一一对应。从图谱(c)中可以清楚地观察到样品 3 特征峰对应的 2θ 角与纯 TiO_2 特征峰对应的 2θ 角一致, 衍射峰较为尖锐, 且未发现其他晶型的衍射峰, 表明负载在 SiO_2 表面的 TiO_2 呈锐钛矿型, 且结晶度良好, 这与 SEM 分析结果相印证。

SiO_2 、 TiO_2 和复合材料样品 3 的红外光谱图如图 4 所示。在 3400 cm^{-1} 处的宽带对应于表面吸附的水和羟基, 1630 cm^{-1} 处出现的吸收峰是 O-H 键的弯曲振动^[19]。 1110 cm^{-1} 处的吸收峰是由 SiO_2 中 Si-O-Si 键的不对称振动引起, 800 cm^{-1} 处对应于内部 SiO_4 反对称和对称的伸缩振动峰, 470 cm^{-1} 的吸收峰对应于 Si-O 键的弯曲振动。Ti-O-Ti 键出现在 $400\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 范围内^[20-21]。 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 图谱在 959 cm^{-1} 左右出现 Ti-O-Si 的不对称伸缩振动^[22], 这是由于 Ti 原子与 SiO_4 四面体结合所引起; 而在 SiO_2 图谱上 949 cm^{-1} 附近出现的吸收峰则是由 Si-OH 键引起^[23]。

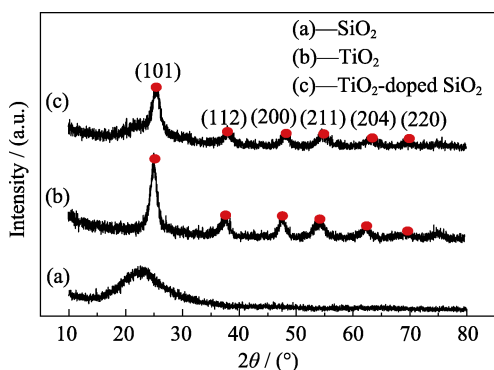


图 3 SiO_2 、 TiO_2 和 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of SiO_2 , TiO_2 and TiO_2 -doped SiO_2

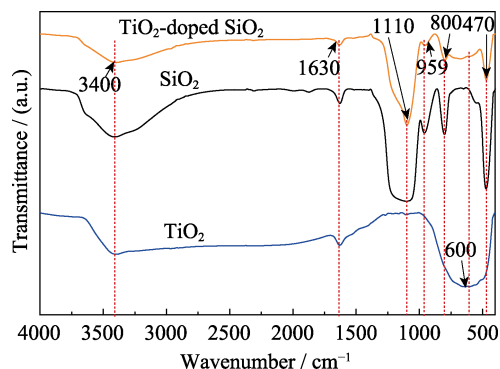


图 4 TiO_2 、 SiO_2 和 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 的红外光谱图

Fig. 4 FT-IR transmission spectra of TiO_2 , SiO_2 and TiO_2 -doped SiO_2

为进一步阐明 TiO_2 与 SiO_2 之间的界面作用, 测量 SiO_2 和复合材料样品 3 的 XPS 光谱作为表征(图 5)。在图 5(a)中, 样品 3($0.58\text{-TiO}_2@\text{SiO}_2$)O1s 轨道的 XPS 光谱通过分峰拟合为三个光谱分量, 分别归因于 Ti-O-Ti (529.6 eV)、Ti-O-Si (531.6 eV)、Si-O-Si (532.8 eV) 键^[24-25]。另外, 对比图 5(b) SiO_2 和图 5(c)样品 3($0.58\text{-TiO}_2@\text{SiO}_2$)Si2p 轨道的 XPS 光谱可以清楚地看到在结合能为 103.2 eV 对应 Si-O-Si 键^[26], 而在 0.8 eV 发生额外的组分(峰 II)为所述的 Ti-O-Si 键。所有上述分析进一步证实了在 TiO_2 和 SiO_2 之间形成了界面 Ti-O-Si 键。

2.3 粒径与比表面积分析

图 6 为纯 SiO_2 和复合材料样品 3 的粒径分布图,

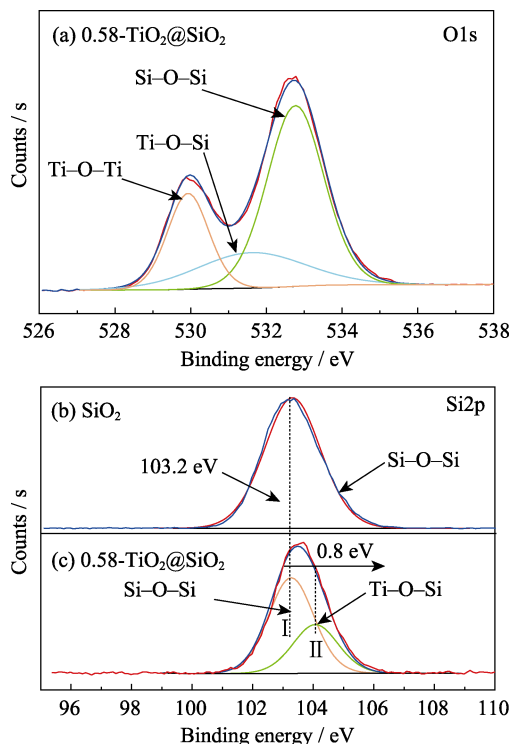


图 5 SiO_2 和 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 的 XPS 图谱

Fig. 5 XPS spectra of SiO_2 and TiO_2 -doped SiO_2

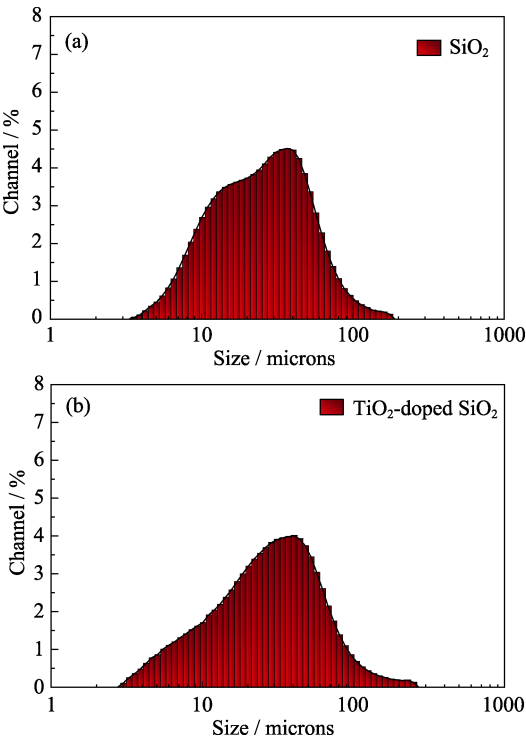


图 6 SiO_2 和 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ (b)的粒径分布图
Fig. 6 Particle size distributions of SiO_2 (a) and TiO_2 -doped SiO_2 (b)

由图可知, SiO_2 颗粒分布均匀, 平均粒径为 $24.34\text{ }\mu\text{m}$, 负载 TiO_2 后材料的平均粒径增长至 $24.49\text{ }\mu\text{m}$, 由此说明复合材料覆盖了一层 TiO_2 , 平均粒径增加 $0.15\text{ }\mu\text{m}$ 。

图 7 为材料的 N_2 等温吸附-脱附曲线, 样品 3、 SiO_2 和 TiO_2 的等温线根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)分类属于 IV 型曲线, 且在低相对压力下是可逆的。三条曲线分别在相对压力(p/p_0)为 0.7、0.8、0.4 左右处出现明显的 H1 型滞后环^[27], 这与介孔的存在密切相关^[28-29], 由此说明三种材料均为介孔结构, 其中, 样品 3 和 SiO_2 为无序的介观结构。三种材料的孔径分布通过 BJH 模型计算得出, 孔径大小: $\text{SiO}_2 > \text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 复合材料 $> \text{TiO}_2$ 。表 2 列出了 SiO_2 、 TiO_2 和样品 3 的比表面积和 BJH 吸附平均孔径数据, 对比纯 SiO_2 材料, 在负载 TiO_2 后, 从 SEM 看到大量微小的 TiO_2 晶粒覆盖在材料表面并填充了载体 SiO_2 中较大的孔道, 但 TiO_2 更微小的介孔结构使得复合材料的孔道结构变得更为复杂, 表面更加粗糙, 导致复合材料的平均孔径减小, 比表面积增大, 使得复合材料的吸附性能更好。较大的比表面积能够提供更多的吸附中心和光催化反应中心^[30], 有利于光电转化过程, 促进更多活性氧的生成, 也有利于材料与污染物或细菌的吸附接触^[31], 从而提高光催化性能和杀菌性能。

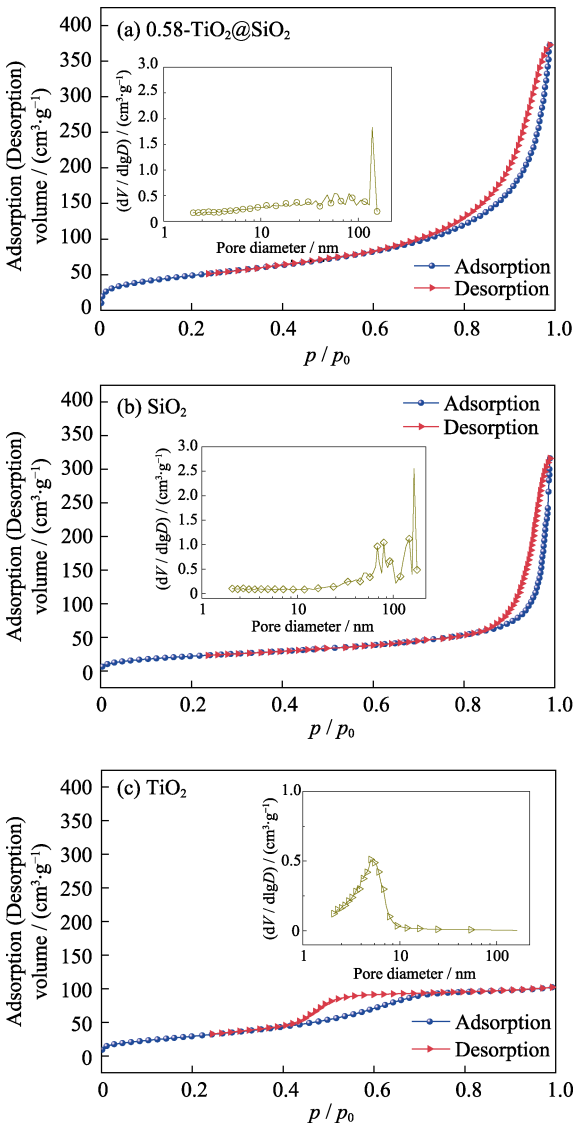


图 7 不同样品的吸附-脱附曲线
Fig. 7 N_2 adsorption-desorption isotherms with inserts showing pore size distributions of different samples by applying the BJH model

表 2 SiO_2 、 TiO_2 和 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 的比表面积和 BJH 吸附平均孔径

Table 2 BET analysis and BJH adsorption pore size of SiO_2 , TiO_2 and TiO_2 -doped SiO_2 composites		
Sample	BET/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	BJH Pore size/nm
0.58- $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$	177	12.4
SiO_2	83	20.6
TiO_2	115	4.4

2.4 光催化活性分析

图 8 是不同 Ti 掺杂量的 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 复合材料及空白对照样的光催化降解趋势图。由图可知, 未加入复合材料时, 甲基橙溶液在紫外光照射 3 h 后的自然降解率仅为 15%, 表明甲基橙的自身降解不明显; 而对于 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 复合材料, 随着样品中 Ti 含

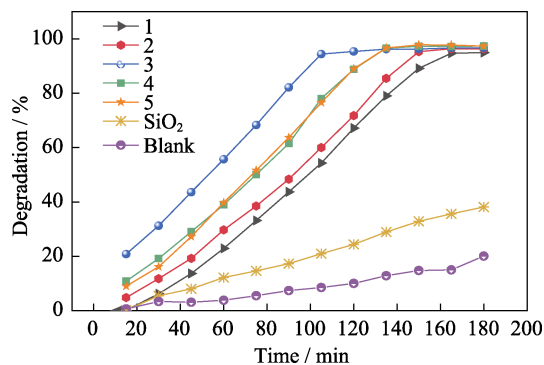


图 8 不同 Ti 掺杂量 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 样品的光催化降解曲线

Fig. 8 Photocatalytic degradation of methyl orange by using TiO_2 -doped SiO_2 with different Ti contents

(1) 0.3- $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$; (2) 0.44- $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$; (3) 0.58- $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$; (4) 0.74- $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$; (5) 0.88- $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$

量增多, 甲基橙的降解率呈上升趋势, 当 $n(\text{TiO}_2):n(\text{SiO}_2)=0.58$ 时, 复合材料对甲基橙的光催化效果最佳, 105 min 后的降解率已达到 95%, 远高于同一时刻下其他几组样品的光催化活性; 当继续提高复合材料中的钛含量时, 降解率出现下降趋势, 这与 Wang 等^[32]的研究工作所得趋势一致。根据 Mohapatra 等^[33]的研究结论, 在固定光照条件下, 溶液中 TiO_2 的含量与催化活性是相关的。 TiO_2 在光照条件下产生光生电子和空穴, 一部分光生电子可以移动到材料表面, 与溶液中的含氧物质发生作用而生成活性氧, 另一部分光生电子则与空穴迅速复合, 失去活性。随着 TiO_2 含量的增加, 激发的光生电子增多使得催化活性增强, 当 TiO_2 含量超过某一数值后, 电子与空穴复合速率反而加大, 因此降低了催化活性。

2.5 抗菌检测分析

2.5.1 抗菌检测结果

在进行抗菌检测过程中, 首先验证 UVA 紫外光

是否对细菌有杀灭作用。为避免大功率的紫外灯对活体细菌造成过大伤害, 本实验采用小功率(100 W)紫外灯进行照射。对空白菌液进行 UVA 紫外照射 20~40 min, 照射完毕后涂板培养 24 h, 实验结果证明 UVA 紫外光照对大肠杆菌没有杀菌作用, 因此抗菌实验方案可行。

图 9 和图 10 是不同钛含量的 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 复合材料抗菌性能的照片和曲线, 从图中可以看出, 随着钛含量的增多, $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 复合材料的杀菌率呈大幅递增的趋势, 当钛加入量为 12.5 mL(摩尔掺杂量为 0.74)时, 复合材料的杀菌率达到 92.7%(图 9(g)); 之后, 随着钛含量继续增加, 复合材料的杀菌率增长缓慢并逐步趋于平稳, 当钛含量增长到一定值时, 复合材料对大肠杆菌的杀菌率达到 99.9%, 显示出优异的抗菌效果。

表 3 是纯 SiO_2 和复合材料样品 3 在不同光源条件下的抗菌结果, 以空白样作为对照。在 UVA 紫外光照射下载体 SiO_2 本身几乎不具备抗菌性能(图 9(b)), 纯 TiO_2 的杀菌率为 29.6%(图 9(c)), 而在相同的光照和时间条件下, $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 复合材料的杀菌率达到 80.5%(图 9(f)), 同时在可见光下 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 复合材料仍具有良好的抗菌性能, 杀菌率达到 65.5%, 说明 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 复合材料不仅在 UVA 紫外光照射下的抗菌性能优于纯 TiO_2 , 并且在可见光照射下也表现出明显的抗菌效果。

2.5.2 抗菌机理分析

$\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 复合材料在光照下具有抗菌性能, 其抗菌机理推测如下: 该材料负载的 TiO_2 颗粒在光照条件下发生光催化反应^[34]生成活性氧物质(ROS), 主要包括超氧离子自由基($\cdot\text{O}_2^-$)和羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 这些 ROS 物质能穿透细胞壁和细胞膜, 进入菌体阻断其呼吸系统和电子传输系统, 导致细胞死亡, 从

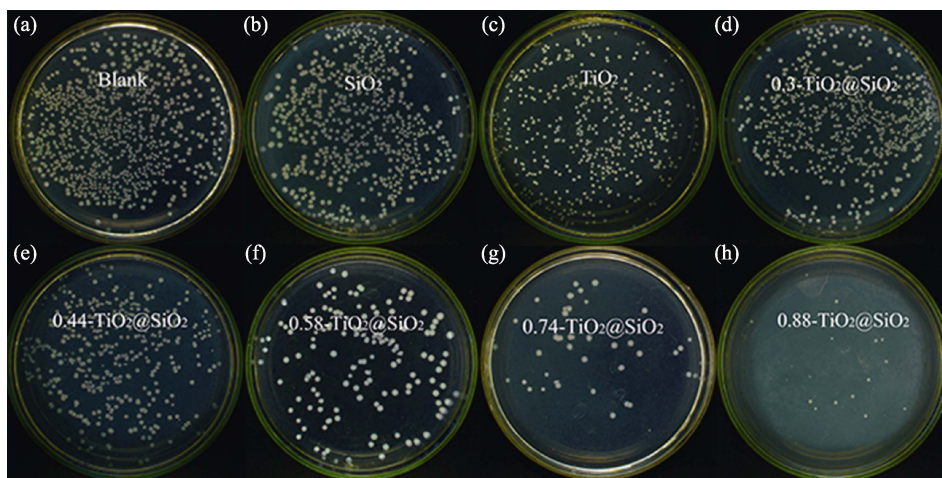


图 9 UVA 条件下 SiO_2 、 TiO_2 和不同钛掺杂量的 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 复合材料抗菌效果照片

Fig. 9 Antimicrobial effect of SiO_2 , TiO_2 and TiO_2 -doped SiO_2 composites with different Ti contents on *E. coli* under UVA irradiation

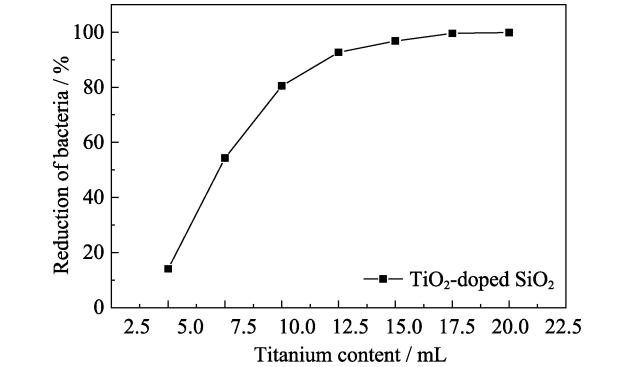


图 10 UVA 条件下不同钛掺杂量对 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 材料抗菌性能的影响

Fig. 10 Effect of the antimicrobial property using TiO_2 -doped SiO_2 composites with different Ti contents under UVA irradiation

表 3 不同光照条件下的抗菌性能结果

Table 3 Results of antibacterial activity with different irradiations

Lamp-house	Material	<i>E.coli</i> -BL21	
		Number (after 24 h)	Reduction of bacteria/%
UVA	Blank	833	—
	SiO_2	788	5.4
	$0.58\text{-TiO}_2@\text{SiO}_2$	163	80.5
	TiO_2	586	29.6
Visible light	Blank	808	—
	$0.58\text{-TiO}_2@\text{SiO}_2$	198	65.5

而有效地杀灭细菌、藻类和微生物^[35], 同时生成的强氧化性羟基自由基可降解各类有机污染物及细菌残骸, 将其彻底氧化分解为无污染的 CO_2 、 H_2O 及其他无机离子; 且复合材料具有较强的吸附能力, 使细菌吸附在颗粒表面与 TiO_2 直接接触, 从而有利于复合材料对细菌的杀灭作用^[36]。

本研究采用较弱的光照条件进行抗菌实验, 抗菌材料产生光生电子和空穴的速率较为缓慢, 所以体系中的活性氧一直处于较低的平衡状态, 随着 TiO_2 含量的增加, 激发的光生电子增多使得催化氧化活性增强, 并逐渐趋于饱和平衡, 但复合速率尚未超过激发速率, 所以抗菌率呈现上升并趋于平缓的趋势。

抗菌机制过程如图 11 所示。

2.6 ROS 检测

ROS 的存在使细菌细胞稳态破坏, 造成细菌细胞氧化损伤^[37], 从而导致细菌的死亡。利用荧光探针 DCFH-DA 进行 ROS 检测的结果如图 12 所示, 未经染色的菌液本身是不具有荧光性的, 随着 SiO_2 、 TiO_2 、 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 复合材料的加入, 荧光强度显著增强; 并通过图 12 可看出, 染色的菌液在加入

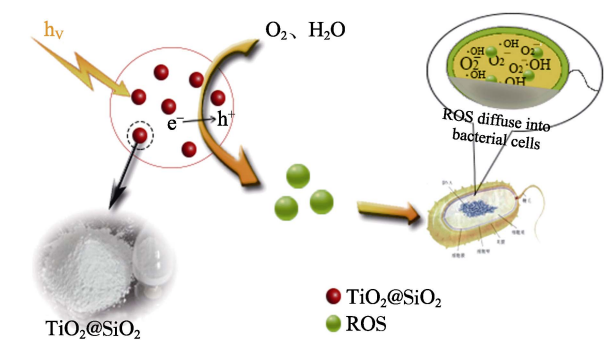


图 11 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 复合材料的抗菌机制

Fig. 11 Probable antimicrobial mechanism of TiO_2 -doped SiO_2 composites

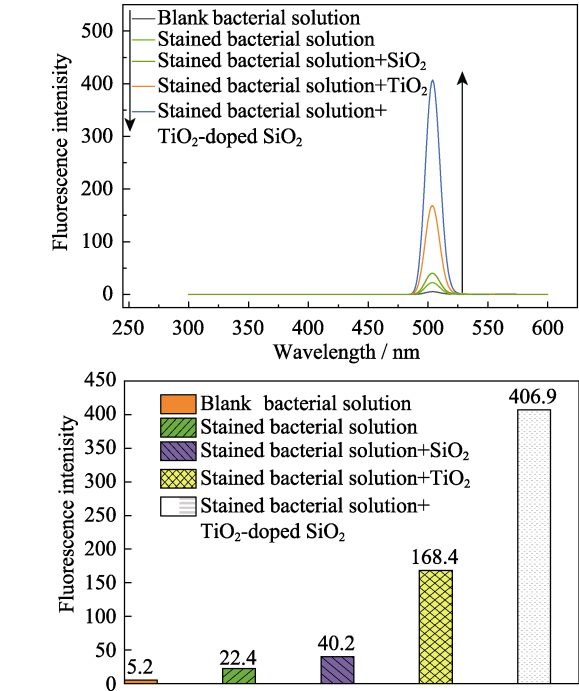


图 12 TiO_2 、 SiO_2 和 $0.58\text{-TiO}_2@\text{SiO}_2$ 材料的荧光图谱

Fig. 12 Fluorescence spectra of TiO_2 , SiO_2 and $0.58\text{-TiO}_2@\text{SiO}_2$ Right diagram shows the values of fluorescence with an excitation wavelength of 492 nm and an emission wavelength of 504 nm

SiO_2 后, 荧光强度增加不多, 说明光催化活性不明显, 在加入 TiO_2 或 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 复合材料后的荧光强度达到 168.4 和 406.9, 远高于空白试验的荧光强度。该结果显示 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 复合材料具有明显高于纯 TiO_2 的催化氧化活性, 在光照条件下可产生大量的 ROS 并有效扩散到细胞体内, 由此推断 ROS 的产生是 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 复合材料具有抗菌性能的主要原因之一。据文献报道, Ti-O-Si 键的存在可有效抑制锐钛矿-金红石的相变, 而锐钛矿相更有利于光催化反应; 其次, $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 复合材料具有更大的比表面积, 可以提供更多的吸附位点和光催化反应中心。同时, Ti-O-Si 键的存在说明复合材料存

在 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 半导体异质结构^[38], 可以有效地促进光生电子传递分离, 抑制电子和空穴的复合, 对增加 ROS 含量具有重要作用, 从而明显提高抗菌能力。

3 结论

1) 采用溶胶-凝胶法和水解法制备 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 复合光催化抗菌材料是可行的。通过 XRD、SEM、EDS、粒径和 BET 检测可以充分证明该复合材料是以 SiO_2 为载体, 其表面成功地负载了锐钛矿型 TiO_2 颗粒, 表面 TiO_2 的结晶度良好。通过此方法增强了 TiO_2 颗粒的分散性和晶型稳定性, 有效地解决了 TiO_2 颗粒小、易团聚、难回收再利用等难题, 为复合材料的实际应用提供了方法。

2) $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 复合材料在甲基橙降解实验中表现出良好的光催化性能, 随着钛掺杂量的增加, 甲基橙脱色率呈先增大后减小的趋势, 钛掺杂量为 0.58(摩尔比)时, 甲基橙在紫外光照 105 min 后的降解率为 95%。良好的表面结晶度和较大的比表面积, 以及界面上 Ti-O-Si 键的存在都促进了光生电子的产生和分离, 提升了光催化效果。

3) $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 复合材料也表现出了优异的抗菌能力。该复合材料在 UVA 紫外光下对大肠杆菌的杀菌率达到 92.7%, 在可见光下杀菌率达到 65.5%, 对光源的适应性较广。根据 FT-IR 和 XPS 检测证明了 Ti-O-Si 键的存在, 并推测其更有利于羟基自由基等活性氧的产生, 同时荧光检测证明了复合材料所产生的活性氧大量迁移到了细菌体内, 并对细胞体产生了氧化损伤, 为进一步探索抗菌机理打下了坚实的基础。

参考文献:

- [1] GAYA U I, ABDULLAH A H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2008, **9**(1): 1–12.
- [2] ZHANG Q J, SUN C H, ZHAO Y, *et al.* Low Ag-doped titanium dioxide nanosheet films with outstanding antimicrobial property. *Environmental science & technology*, 2010, **44**(21): 8270–8275.
- [3] LINIC S, BARTEAU M. Heterogeneous catalysis of alkene epoxidation. *Handbook of Heterogeneous Catalysis: Online*, 2008: 3448–3464.
- [4] BANERJEE S, GOPAL J, MURALEEDHARAN P, *et al.* Physics and chemistry of photocatalytic titanium dioxide: visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy. *Current Science*, 2006, **90**(10): 1378–1383.
- [5] TANG F Q, HOU L P, GUO G S. Preparation of TiO_2 nanometer powders. *Journal of Inorganic Materials*, 2001, **16**(4): 615–619.
- [6] MANDZY N, GRULKE E, DRUFFEL T. Breakage of TiO_2 agglomerates in electrostatically stabilized aqueous dispersions. *Powder Technology*, 2005, **160**(2): 121–126.
- [7] XU Y H, LEI B, GUO L Q, *et al.* Preparation, characterization and photocatalytic activity of manganese doped TiO_2 immobilized on silica gel. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **160**(1): 78–82.
- [8] HU C, WANG Y Z, TANG H X. Structure and photocatalytic performance of surface bond-conjugated $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Catalyst. *Chinese Journal of Catalysis*, 2001, **22**(2): 185–188.
- [9] SON S, HWANG S H, KIM C, *et al.* Designed synthesis of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ core/shell structure as light scattering material for highly efficient dye-sensitized solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, **5**(11): 4815–4820.
- [10] KIM J, SONG K C, FONCILLAS S, *et al.* Dopants for synthesis of stable bimodally porous titania. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, **21**(16): 2863–2872.
- [11] GAO P, 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.
- [12] LUO X Y, HUANG R Y, ZHAO D F, *et al.* Preparation and photocatalytic performance of silver modified white carbon black doped TiO_2 . *New Chemical Materials*, 2017, **45**(2): 152–154.
- [13] LI Z J, HOU B, XU Y, *et al.* Hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic performance of silica-modified titanium dioxide nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, **288**(1): 149–154.
- [14] ZHANG X, ZHANG F, CHAN K Y. Synthesis of titania-silica mixed oxide mesoporous materials, characterization and photocatalytic properties. *Applied Catalysis A: General*, 2005, **284**(1/2): 193–198.
- [15] MAUČEC D, ŠULIGOJ A, RISTIĆ A, *et al.* Titania versus zinc oxide nanoparticles on mesoporous silica supports as photocatalysts for removal of dyes from wastewater at neutral pH. *Catalysis Today*, 2018, **310**: 32–41.
- [16] SHI W Z, GUO B S, XUE H Q. Preparation, photocatalytic property and antibacterial property of $\text{Ag}@\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ composite nanomaterials. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31**(5): 466–472.
- [17] ZHANG S Q, WEI Y F. Recent advances in fluorescent probes for the detection of reactive oxygen species. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2009, **26**(4): 794–802.
- [18] RANJAN S, RAMALINGAM C. Titanium dioxide nanoparticles induce bacterial membrane rupture by reactive oxygen species generation. *Environmental Chemistry Letters*, 2016, **14**(4): 487–494.
- [19] RUBIO J, OTEO J L, VILLEGAS M, *et al.* Characterization and sintering behaviour of submicrometre titanium dioxide spherical particles obtained by gas-phase hydrolysis of titanium tetrabutoxide. *Journal of Materials Science*, 1997, **32**(3): 643–652.
- [20] DUTOIT D, SCHNEIDER M, BAIKER A. Titania-silica mixed oxides: I. Influence of Sol-Gel and drying conditions on structural properties. *Journal of Catalysis*, 1995, **153**(1): 165–176.
- [21] GAO X T, WACHS I E. Titania-silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties. *Catalysis Today*, 1999, **51**(2): 233–254.
- [22] DAVIS R J, LIU Z F. Titania-silica: a model binary oxide catalyst system. *Chemistry of Materials*, 1997, **9**(11): 2311–2324.
- [23] MURASHKEVICH A N, LAVITSKAYA A S, BARANNIKOVA T I, *et al.* Infrared absorption spectra and structure of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ composites. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2008, **75**(5): 730–734.
- [24] MIAO Y C, XU X L, LIU K Q, *et al.* Preparation of novel Cu/TiO_2 microcrystal composites and antibacterial activities for *Escherichia coli* under visible light. *Ceramics International*, 2017, **43**(13): 9658–9663.

- [25] HE C X, TIAN B Z, ZHANG J L. Thermally stable SiO_2 -doped mesoporous anatase TiO_2 with large surface area and excellent photocatalytic activity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, **344(2)**: 382–389.
- [26] ULLAH S, FERREIRA-NETO E P, PASA A A, *et al.* Enhanced photocatalytic properties of core@ shell $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **179**: 333–343.
- [27] SING K S. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Applied Chemistry*, 1985, **57(4)**: 603–619.
- [28] YANG W, FENG Y Y, XIAO D, *et al.* Fabrication of microporous and mesoporous carbon spheres for high-performance supercapacitor electrode materials. *International Journal of Energy Research*, 2015, **39(6)**: 805–811.
- [29] STANDARD A. G5-94 standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements. *Annual Book of ASTM Standards*, 1994, **3**: 73–79.
- [30] FU X Z, CLARK L A, YANG Q, *et al.* Enhanced photocatalytic performance of titania-based binary metal oxides: $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ and $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$. *Environmental Science Technology*, 1996, **30(2)**: 647–653.
- [31] ZHANG M H, SHI L Y, YUAN S, *et al.* Synthesis and photocatalytic properties of highly stable and neutral $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ hydrosol. *Journal of Colloid Interface Science*, 2009, **330(1)**: 113–118.
- [32] WANG J M, LI C, ZHUANG H, *et al.* Photocatalytic degradation of methylene blue and inactivation of gram-negative bacteria by TiO_2 nanoparticles in aqueous suspension. *Food Control*, 2013, **34(2)**: 372–377.
- [33] MOHAPATRA P, PARIDA K. Photocatalytic activity of sulfate modified titania 3: decolorization of methylene blue in aqueous solution. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, **258(1/2)**: 118–123.
- [34] YU Y F, ZHENG S, CHAI L Y, *et al.* Progress of study on the anti-bacterial materials of Ag-embedding titanium oxide. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2004, **5(12)**: 16–20.
- [35] XU Y M, YU H, HE Q Z, *et al.* Synthesis, characterization and antibacterial properties of core-shell structure Ag^+ -loaded nano-titania doped with rare earth ion antibacterial agent. *Chinese Rare Earths*, 2009, **30(2)**: 65–70.
- [36] YANG Y, DENG G D, YI Q, *et al.* Nanometer $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite antibacterial materials for foodstuffs. *Fine Chemicals*, 2001, **18(12)**: 703–706.
- [37] ADITYA A, CHATTOPADHYAY S, JHA D, *et al.* Zinc oxide nanoparticles dispersed in ionic liquids show high antimicrobial efficacy to skin-specific bacteria. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10(18)**: 15401–15411.
- [38] HAN C, LEI Y P, WANG Y D. Recent progress on nano-heterostructure photocatalysts for solar fuels generation. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30(11)**: 1121–1130.