

## 铜原位改性 HMS 材料的表征及抗菌性能

陈君华<sup>1,2</sup>, 王飞<sup>2</sup>, 程年寿<sup>1</sup>, 丁志杰<sup>1</sup>, 伏再辉<sup>3</sup>, 银董红<sup>3</sup>

(1. 安徽科技学院 化学系, 凤阳 233100; 2. 南京林业大学 化工学院, 南京 210037; 3. 湖南师范大学 化学化工学院, 长沙 410081)

**摘要:** 采用溶胶-凝胶法, 原位合成了铜改性的六方介孔硅 (Cu-HMS) 无机抗菌材料. XRD、TG-DTA、ESR、UV-Vis、FT-IR、ESEM、EDS 及  $N_2$  吸附脱附等对材料结构与性能进行了表征; 以大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、枯草杆菌及芽孢杆菌作供试菌种, 考察了材料的抗菌性能. 结果表明, 材料粒子呈规则的叶片状, 比表面积为  $553\text{m}^2/\text{g}$ , 平均孔径约  $3.6\text{nm}$ , 铜以离子形式存在于材料的骨架结构中, 材料具有良好的介孔结构和热稳定性, 有优良的紫外-可见光吸收性能; 在抗菌实验中, 材料的抗菌效能较好, 抗菌性能稳定持久. 材料用量  $20\text{mg/L}$ ,  $12\text{h}$  即表现出明显的抑菌作用; 用量为  $200\text{mg/L}$  时,  $24\text{h}$  后可彻底杀灭大肠杆菌、金黄色葡萄球菌及枯草杆菌.

**关键词:** HMS; 改性; 表征; 抗菌性能

中图分类号: TB43

文献标识码: A

## Characterization and Antibacterial Ability of Copper-Modified Hexagonal Mesoporous Silica *in situ*

CHEN Jun-Hua<sup>1,2</sup>, WANG Fei<sup>2</sup>, CHENG Nian-Shou<sup>1</sup>, DING Zhi-Jie<sup>1</sup>, FU Zhai-Hui<sup>3</sup>, YIN Dong-Hong<sup>3</sup>

(1. Chemistry Department of Anhui Science and Technology University, Fengyang 233100, China; 2. College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

**Abstract:** Copper-modified hexagonal mesoporous silica (Cu-HMS) was *in situ* prepared with sol-gel method. The structure and the performance of Cu-HMS were characterized by XRD, TG-DTA, ESR, UV-Vis, FT-IR, ESEM, EDS and  $N_2$  adsorption-desorption isotherms. Based on bacteriostasis experiments of *E. coli*, *S. aureus*, *B. subtilis* and *C. bacillus*, the antibacterial ability of the sample was also investigated. The results show that the particles of Cu-HMS look like regular thallus, the specific surface area is  $533\text{m}^2/\text{g}$ , the average pore size is  $3.6\text{nm}$ , and the copper ions are presented in framework of the sample, especially. The sample has favorable mesoporous structure, thermal stability and ultraviolet-visible-light absorption ability. Furthermore, The bacteriostasis experimental results show that Cu-HMS has favourable and steady antibacterial ability. When the dosage of Cu-HMS is  $20\text{mg/L}$ , the bacteriostasis ability may be visibly detected in  $12\text{h}$ , while the dosage is up to  $200\text{mg/L}$ , *E. coli*, *S. aureus* and *B. subtilis* may be killed after  $24\text{h}$ .

**Key words:** hexagonal mesoporous silica; modification; characterization; antibacterial ability

随着人类环保和健康意识的不断增强, 新型抗菌材料的开发成为研究的热点之一<sup>[1]</sup>. 铜属于安全高效且具有广谱抗菌性能<sup>[2]</sup>的金属, 但是铜矿资源有限并且不可再生, 因此高效利用金属铜类无机型抗菌材料的研究具有重要意义.

HMS 是具有六方介孔结构的硅基材料<sup>[3]</sup>, 具有

优良特性, 如孔径适中可调 ( $2 \sim 10\text{nm}$ )、孔体积及比表面积大 (约  $1000\text{m}^2/\text{g}$ )、吸附能力强、骨架缺陷位较多、适合金属离子的骨架态掺杂改性、孔墙较厚热稳定性高、孔道内外及表面富含羟基与生物体之间有良好的相容性等, 是理想的载体材料<sup>[4]</sup>. 十多年来, 对以 HMS 为载体进行改性材料的研究与开发颇受重

视,如 Fe、Cu、Ti、Co 等<sup>[5-8]</sup>在酚类的羟基化、芳香醇的催化氧化、汽车尾气净化及废水处理等方面呈现出良好的催化性能,但以其为载体的金属改性无机材料在抗菌领域的研究及应用未见报道。

目前含铜无机抗菌材料主要是通过浸渍法获得,将铜离子负载于天然沸石、蒙脱石、羟基磷灰石等载体表面<sup>[9-11]</sup>,这类非骨架态铜抗菌材料往往易于发生铜的流失,应用推广受到制约。将铜以离子形式在 HMS 合成过程中原位引入,便于  $\text{Cu}^{2+}$  在分子筛骨架结构上的固定及实现纳米级分散,对充分发挥铜物种的抗菌效能具有重要作用,使 Cu-HMS 抗菌材料具有潜在的应用前景。本研究采用溶胶-凝胶法,将铜以铜氨离子形式原位引入 HMS 的合成过程,获得了铜改性的六方介孔硅材料 Cu-HMS,重点对其结构进行了表征,同时,通过抗菌实验考察了材料对大肠杆菌、枯草杆菌、芽孢杆菌及金黄色葡萄球菌的抗菌效果。

## 1 材料和实验方法

### 1.1 铜原位改性 HMS 材料的合成

参照 HMS 材料的合成方法<sup>[12]</sup>,将 1.85g 十二胺 (DDA) 加入到 50mL 无水乙醇及 72mL 去离子水中,搅拌充分乳化 30min,再将 1.60g 硫酸铜溶于 5% 的氨水所配制的铜氨溶液和 10.42g 的正硅酸乙酯,缓慢地滴加到乳液中并高速搅拌,同时调节体系的 pH = 12 ~ 13,然后在室温下晶化 24h,产物经抽滤、去离子水洗涤、60℃ 真空干燥 12h,得到铜改性的含有模板剂 DDA 的介孔硅基分子筛原粉 (Cu-HMS-DDA),最后再采取程序升温模式通过焙烧方法脱去模板剂,升温速率 10℃/min,至 550℃ 保温约 5h 即得粉末状 Cu-HMS 抗菌材料。

### 1.2 Cu-HMS 材料的表征

X 射线粉末衍射分析 (XRD) 采用 Rigaku 公司 D/Max-rB 型 X 射线衍射仪,  $2\theta = 1^\circ \sim 10^\circ$  及  $2\theta = 10^\circ \sim 75^\circ$ ,管电压 40kV、管电流 30mA、铜靶,扫描速度  $2^\circ/\text{min}$  及  $5^\circ/\text{min}$ ,  $\lambda = 0.15410\text{nm}$ ; Micromeritics 公司 ASAP2020 全自动快速比表面及孔分布仪, 250℃ 真空脱气 8h, 77K、在相对压力  $P/P_0 = 0.01 \sim 0.99$  范围内进行  $\text{N}_2$  吸附-脱附实验,根据 BET、BJH 等公式分别计算比表面积、孔径及孔体积;热重分析 (TG-DTA) 采用 Shimadzu 公司 TA-50 型热分析仪,空气气氛,升温速率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,温度范围 20 ~ 1100℃; Nicolet-380 型傅立叶变换红外光谱仪 (FT-IR), KBr 压片,采样点间隔  $0.964\text{cm}^{-1}$ ,波数范围 400 ~ 1200 $\text{cm}^{-1}$ ;在 Varian 公司 CARY-5000 型紫外可见近红外分光光度计上进行固体紫外漫反射 (UV-Vis) 分析,EXTERNAL DRA-2500 外置漫反射附件,波长范围 200 ~ 800nm,

带宽 2nm,采样点时间 0.1s,采样点间隔 1nm;电子顺磁共振分析 (ESR) 在 Bruker 公司 EMX-10/12 型磁共振仪上进行,X 波段频率  $f = 9.4852\text{GHz}$ ,低温 110K;采用荷兰 Fei 公司 QUANTA-200 型环境扫描电镜 (ESEM) 拍摄材料粒子的形貌,利用 Oxford 公司 INCA X-ACT 电子探测器分别进行线扫描、面扫描及能谱分析 (EDS),加速电压 20.0kV、放大倍数  $\times 6\text{k}$ ,电子束斑 6.0。

### 1.3 Cu-HMS 材料的抗菌实验

液体培养基的准备:牛肉浸膏 3g、蛋白胨 10g、氯化钠 5g 加入适量去离子水加热溶解,然后定容至 1000mL,并以 10% NaOH 调节 pH = 7.2 ~ 7.6,过滤后将液体分装,在 121℃ 下高压灭菌 30min 冷却备用。

供试菌种:以大肠杆菌、枯草杆菌、芽孢杆菌及金黄色葡萄球菌作为抗菌实验的供试菌种,四种菌种均由南京林业大学微生物学实验室提供。抗菌实验前将供试菌种接种在液体培养基中,于 28℃ 培养箱中培养 24h 备用。

抗菌实验:取一定量的 Cu-HMS 无机抗菌材料,加入已接种供试菌种的 50mL 液体培养基中,充分摇匀,然后在 28℃ 生化培养箱中培养 72h,每间隔 12h 取样 1mL 稀释至 50mL,在浊度仪上测取三次平均值作为浊度值 (FTU),同时测定接种菌的空白试验对照组的 FTU 值。

抗菌效果的评价:采用浊度法<sup>[13]</sup>,根据实验组与接种菌液空白试验对照组的 FTU 值,分析材料的抗菌性能。抑菌率 =  $(\text{FTU}_{\text{对照组}} - \text{FTU}_{\text{实验组}}) / \text{FTU}_{\text{对照组}} \times 100\%$ 。

## 2 结果和讨论

### 2.1 铜氨离子原位引入 HMS 材料的介孔结构

图 1 的 (a)、(b) 分别是材料的低角及广角 XRD 谱图。低角图 1(a) 中含铜材料与纯硅材料在  $2\theta = 1^\circ \sim 10^\circ$  范围内只存在唯一的强特征吸收峰,这是 HMS 类介孔材料所具有的典型特征<sup>[14-15]</sup>,表明合成了铜原位改性的 HMS 介孔材料。图中纯硅材料在  $2\theta = 5^\circ$  附近显示有弱吸收,含铜材料却不明显,表明纯硅 HMS 的介孔结构周期性良好,而铜的引入使载体材料结构周期性下降,介孔有序度降低。图 1(a) 还显示,纯硅材料及含铜材料在焙烧脱去模板剂后低角区的吸收峰半峰宽分别减小了  $0.20^\circ$  及  $0.06^\circ$ ,吸收强度相应增强,表明焙烧脱模有利于材料结构的进一步晶化重组,使材料的结晶度和介孔有序度有所上升<sup>[16]</sup>。另外,含铜材料的特征吸收峰的峰位明显向低角度位移,这与铜离子的化学半径 ( $r_{\text{Cu}}^{2+} = 0.082\text{nm}$ ) 远大于

硅的化学半径( $r_{\text{Si}^{4+}} = 0.040\text{nm}$ )有关. 在  $\text{Cu}^{2+}$  原位引入 HMS 合成过程中,当  $\text{Cu}^{2+}$  取代硅氧四面体结构中的  $\text{Si}^{4+}$  时,空间位阻就会变大,成键原子间的键长变长,晶面间夹角变小,硅氧四面体结构发生畸变<sup>[17]</sup>.

图 1(b)中所有材料在  $2\theta = 23^\circ$  附近均出现明显的宽化吸收峰,表明材料均由细小的粒子组成,粒子呈无定形、微细的多晶或非晶态<sup>[12][18]145-148</sup>. 另外,经焙烧脱模的 Cu-HMS 谱图中,  $2\theta = 35.40^\circ$ 、 $38.55^\circ$ 、 $48.75^\circ$  等处还出现了一定强度的 CuO 晶体衍射吸收峰,表明焙烧脱模会使少数铜离子因氧化从骨架结构上发生退化,而未脱模的 Cu-HMS-DDA 材料中,由于不存在 CuO 及金属铜,没有出现这些吸收带,这也间接表明原位合成时铜可能是以离子形式被引入了材料的骨架结构.

为深入了解 Cu-HMS 材料的介孔结构和铜离子的原位引入对载体介孔结构的影响,将 Cu-HMS 及 HMS 材料进行了  $\text{N}_2$  的吸附/脱附实验,结果见图 2、图 3 及表 1. 根据 IUPAC 的分类,介孔材料多呈现 IV 型吸附平衡等温线,孔道结构不同又相应地分为 H1 至 H4 四种类型<sup>[18]145-148</sup>. 图 2 显示 Cu-HMS 及 HMS 两者的吸附等温线均为 IV 型,这是材料具有介孔结构

的另一证据. 图 2 中含铜材料的吸附/脱附等温线相对于纯硅 HMS 材料,出现了明显的迟滞环,从迟滞环的形状判断,Cu-HMS 的迟滞环为 H3 型,HMS 的迟滞环为 H4 型,表明 HMS 材料的孔道形状规则、尺寸均匀,而铜物种引入的 Cu-HMS 材料,使载体介孔孔道的形状发生了不规则变化,孔道尺寸也不均匀,使  $\text{N}_2$  的脱附出现了较明显的迟滞效应. 据图 2 的等温线分析,在相对压力  $P/P_0 < 0.20$  时,HMS 材料发生的应是单分子层吸附, $P/P_0 = 0.20 \sim 0.95$  之间发生的是多层吸附,在  $P/P_0 = 0.95 \sim 0.99$  之间只引发了较弱的毛细管凝聚现象出现,吸附等温线只出现较小的突跃,与微孔材料的吸附特征类似,这表明 HMS 材料的平均孔径偏小接近于微孔,与表 1 中的数据基本吻合;铜物种的原位引入使材料的单分子层吸附区间上升至 0.40 附近,多分子层吸附区出现在 0.40 ~ 0.90 之间,在 0.90 ~ 0.99 相对压力区间,等温线上出现明显的突跃,这是具有介孔孔道的材料在吸附实验中发生毛细管凝聚现象的典型特征<sup>[18]179-180</sup>,表明铜的引入对载体材料具有扩孔效应,这也与图 3 及表 1 的结果

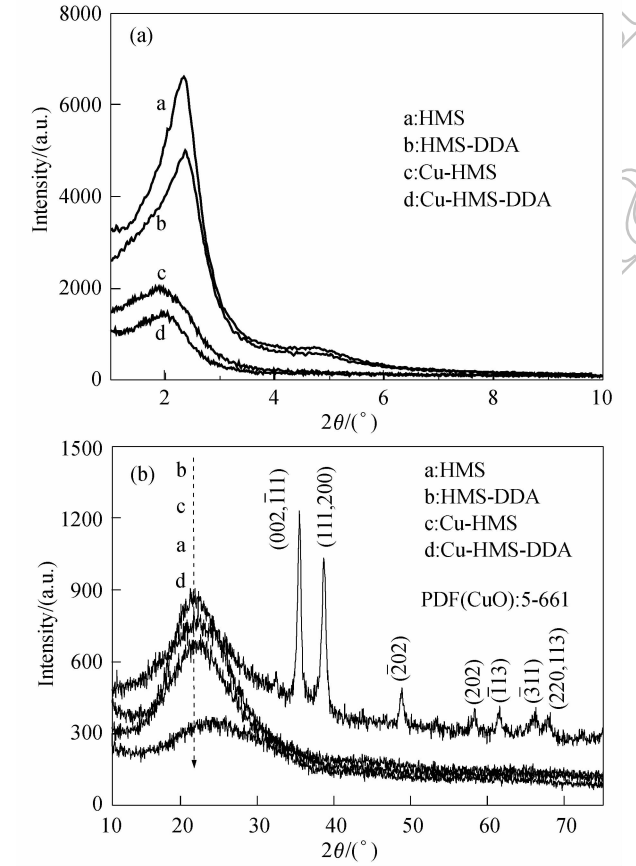


图 1 合成材料的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of synthetic materials  
(a) Low angle; (b) Wide angle

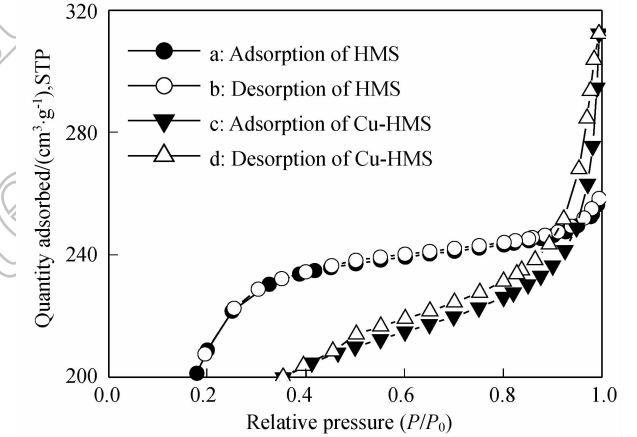


图 2 材料的  $\text{N}_2$  吸附/脱附等温线  
Fig. 2  $\text{N}_2$  adsorption/desorption isotherms of the samples

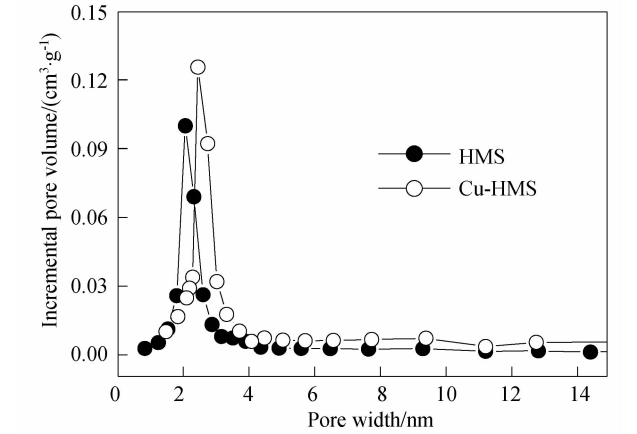


图 3 材料的孔径分布图  
Fig. 3 Pore size distributions of the samples

表 1 材料的物理化学特性参数  
Table 1 The physicochemical characteristics of HMS and Cu-HMS

Sample	2θ/(°)	Surface area/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )			Pore volume <sup>a</sup> /(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Average pore size <sup>a</sup> /nm
	D <sub>100</sub>	BET	Langmuir	BJH <sup>a</sup>		
HMS	2.34	797.3	1140.6	431.7	0.28	2.59
Cu-HMS	1.88	553.2	786.3	617.1	0.55	3.58

Remark: A stands for the BJH adsorption average surface area, volume and width of pore.

相符。从铜对载体材料的扩孔效应初步分析,在原位合成的抗菌材料中铜绝大部分应存在于骨架结构,克服了浸渍法中金属离子主要以在孔道内外表面存在的缺陷,没有造成孔道的部分阻塞而引起的孔径变小,并且铜在材料中的稳定性更好,将更利于抗菌效能的发挥。

表 1 数据说明,铜的原位引入,使载体材料的 D<sub>100</sub> 晶面夹角减小,这进一步证实了图 1(a) 中 XRD 分析,另外,材料的比表面积减小显著,而孔体积及平均孔径明显增大。

2.2 材料的 TG-DTA 分析

图 4 是根据 Cu-HMS-DDA 及 HMS-DDA 热重分析数据绘制的谱图。图中的失重曲线显示,Cu-HMS-DDA 及 HMS-DDA 的失重分别集中于 180 ~ 380℃ 和 200 ~ 660℃,前者失重曲线没有呈现阶梯状变化,而后者呈现明显的四个阶段(60 ~ 120℃、260 ~ 290℃、370 ~ 400℃、400 ~ 660℃),两者对应的 DTA 曲线显示,含铜材料主要有 200 和 350℃ 附近的强放热峰出现,纯硅材料则呈现 280、380℃ 附近的两个强放热峰及 400 ~ 660℃ 区间的“面包”型放热峰。热重分析过程中,HMS-DDA 在 60 ~ 120℃ 的失重是吸附于材料孔道及表面的水分子在吸热后发生脱附引起,伴随较强放热的 260 ~ 290℃ 的失重是由于模板 DDA 分子内 C—N 键断裂并发生分解反应引起,在 370 ~ 400℃ 间的失重和放热是模板分子中所含的烃基类有机物不完全氧化燃烧或炭化所致,400 ~ 660℃ 的失重和缓慢放热,是介孔材料孔道内或硅骨架“墙体”间的积炭发生的缓慢氧化过程。含铜材料由于铜的引入使材料的热化学过程发生了较大变化,有机模板分子的分解过程由纯硅材料的 260 ~ 290℃ 提前到 180 ~ 210℃,模板分子的氧化燃烧、炭化及积炭的氧化温度也随之降低约 200℃,由 370 ~ 400℃ 和 400 ~ 660℃ 向低温区推移合并为 300 ~ 390℃ 同一温度区间,350℃ 附近的极强放热峰的出现和 400 ~ 660℃ 区间的“面包”型放热峰的消失,表明铜参与了材料中 DDA 的催化分解及氧化燃烧过程,缩短了脱模过程,降低了有机物分解及氧化燃烧温度。720 ~ 750℃ 附近的失重可能是由于少量残存于材料“墙体”内的积炭发生的氧化所致。含铜材料在 750 ~ 1120℃ 之间无明显失重现象却只存在一个缓慢的吸热过程,并没有出现因结构的突然退化或孔道塌陷所致的异常吸放热现象,表明材料热稳定性较好。

2.3 材料的 FT-IR 表征分析

在比较图 5 中样品的红外分析数据时发现,焙烧脱模材料 a、d、e、f 相对于未去模板的 b、c 材料,1086、800 及 460 cm<sup>-1</sup>附近的 Si—O 的吸收峰均向高波数区位移,脱模温度越高峰位位移越大,说明模板剂与焙烧温度对材料中 Si—O 的红外吸收影响较大;另外,高温脱模样品 a、f 材料的 800 及 460cm<sup>-1</sup>带的吸收明显增强,峰形更加锐化,表明高温脱模可能导致材料的晶胞收缩,晶格重组或畸变。

红外谱图中还显示:含铜 b、e 材料与不含铜的 c、d 材料均存在 960cm<sup>-1</sup>附近的弱吸收,而经高温脱模的含铜 a 与不含铜 f 样品的 960cm<sup>-1</sup>带彻底消失。

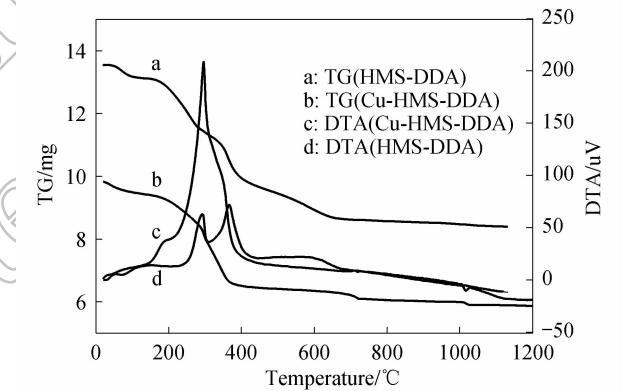


图 4 材料的热重分析谱图  
Fig. 4 TG-DTA curves of the samples

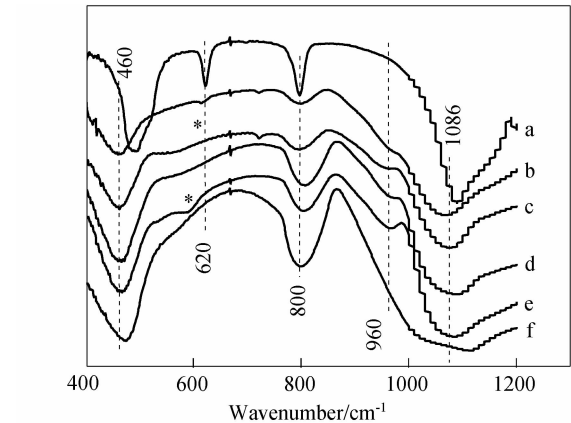


图 5 材料的 FT-IR 谱图  
Fig. 5 FT-IR spectra of the samples  
a: Cu-HMS (1100℃); b: Cu-HMS-DDA; c: HMS-DDA; d: HMS (550℃); e: Cu-HMS(550℃); f: HMS(1100℃)

这表明  $960\text{cm}^{-1}$  带的出现与材料骨架中是否含有金属物种没有直接关系,但可能受脱模温度的影响. 因此, $960\text{cm}^{-1}$  带的出现不能作为金属物种是否存在于 HMS 骨架结构的证据.

特别引人注目的是,含铜材料 a、b、e 中均有  $620\text{cm}^{-1}$  带的存在,  $1100^\circ\text{C}$  高温脱模的 a 材料在此处的吸收峰明显增强,推测与高温脱模导致有非骨架铜的大量存在有关,其根本原因还有待今后进一步探讨.

2.4 UV-Vis 对材料的紫外吸收性能的分析

图 6(a)、(b) 分别是样品的固体紫外漫反射和对应的光量子能量带隙宽度变化谱图. 从图谱中可以发现,纯硅材料在低于  $210\text{nm}$  以下的吸收 ( $E_{\text{max}} \approx 5.5\text{eV}$ ) 是由表面羟基所引起,  $230 \sim 260\text{nm}$  区间有一弱的紫外吸收,这是由硅与氧的四配位体结构吸收光电子能量 ( $E_{\text{max}} \approx 5.0\text{eV}$ ) 所致<sup>[4]</sup>, 含有模板分子的纯硅材料,在远紫外及近紫外区吸收均明显增强,并向长波方向位移,硅氧四配位结构吸收的光电子能量  $E_{\text{max}} \approx 4.0\text{eV}$ ,带隙宽度下降约  $1.0\text{eV}$ . Cu-HMS-DDA 在紫外-可见及近红外区的吸收性能比纯硅材料有显著增强,特别是脱模后的 Cu-HMS 在  $200 \sim 800\text{nm}$  紫

外-可见光区显示出优良的吸收性能,使吸收能量的带隙明显变宽,由  $5.5\text{eV}$  推移至  $1.0\text{eV}$  附近,表明铜的引入极大地改善了载体材料的紫外吸收性能. 铜材料在  $230\text{nm}$  附近的弱吸收 ( $E_{\text{max}} \approx 4.2\text{eV}$ ) 被认为是铜原子同时取代材料中的部分硅物种与氧形成的四面体结构所致<sup>[19]</sup>,  $380 \sim 430\text{nm}$  附近无吸收峰出现,表明没有非骨架态铜的氧化颗粒存在,说明材料中的铜基本为骨架态形式.

2.5 ESR 对材料结构中铜的化学环境分析

HMS 及 Cu-HMS 材料的低温顺磁共振分析(图 7) 谱图显示, HMS 材料无顺磁共振吸收,不存在具有单电子的自由基或离子; Cu-HMS 材料在磁场强度  $3287\text{Gs}$  处出现最大共振吸收,计算所得  $g = 2.062$ ,表明铜在材料结构中以二价态存在,再根据吴晓轩等<sup>[20]</sup>所建立的数学物理模型的推算,当  $g$  因子约为  $2.056$ ,材料的晶体结构中,具有  $3d^9$  外层电子结构的过渡金属离子不以单配位而是以四角对称配位的形式存在,因此, Cu-HMS 材料中的  $\text{Cu}^{2+}$  不是以 CuO 单体存在,而是与 O 成键形成四配位形式,表明铜离子是以骨架态形式存在,这也印证了 2.1 及 2.4 部分的相关分析.

2.6 材料粒子的形貌及铜含量分析

对比材料粒子的形貌照片(图 8)发现,图 8(a) 中 HMS 材料呈圆饼状有序叠加累积,铜引入后的材料(图 8(b)),粒子形貌发生了明显改变,呈规则有序的阔叶片状伸展状态. 选区元素分析显示有 Si、O、Cu 元素存在,其中铜含量为  $9.20\%$ .

2.7 Cu-HMS 材料的抗菌性能

利用大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、枯草杆菌及芽孢杆菌做实验菌种,对合成的抗菌 Cu-HMS 材料进行抗菌性能评价,结果如图 9. 实验数据显示,材料用量为  $20\text{mg/L}$ ,  $0 \sim 12\text{h}$  期间对枯草及芽孢杆菌的抑菌效果已近  $60\%$ ,  $12\text{h}$  后下降较明显,  $72\text{h}$  后抑菌效果则已分别下降至  $20\%$  及  $5\%$  左右;开始  $24\text{h}$  对大肠

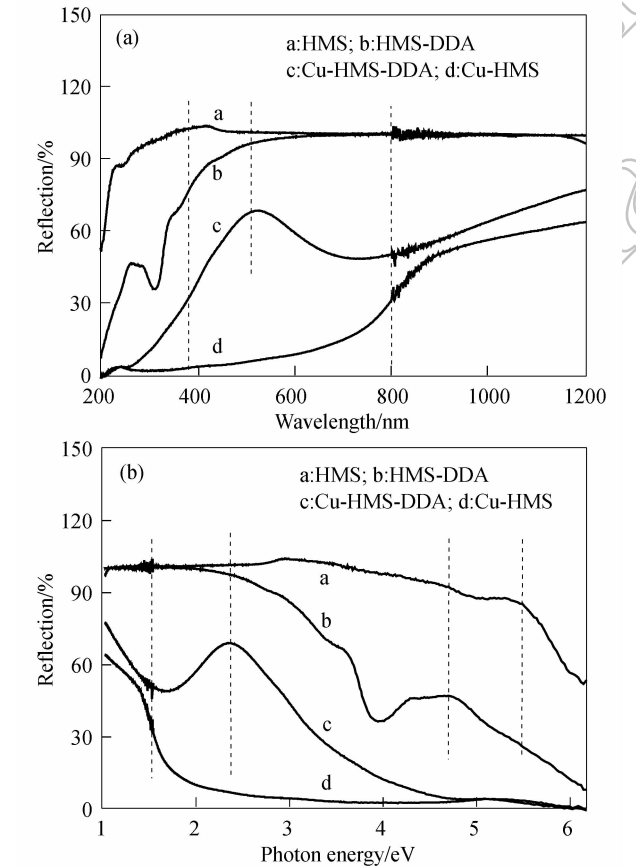


图 6 样品的紫外漫反射谱图(a)及带隙宽度变化图(b)  
Fig. 6 UV-Vis spectra (a) and photon energy band gap curves (b) of the samples

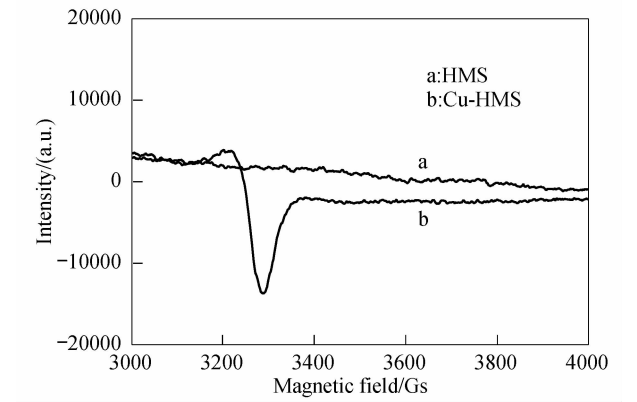


图 7 样品的 ESR 分析谱图  
Fig. 7 ESR analysis spectra of the samples

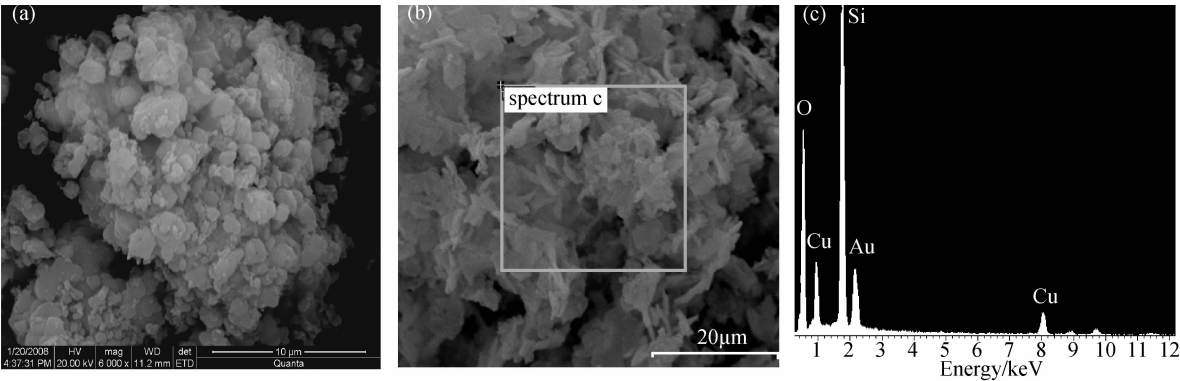


图 8 材料粒子的环境扫描电镜照片和 EDS 分析结果  
Fig. 8 ESEM images and EDS analysis of material particles  
(a) HMS; (b) Cu-HMS; (c) EDS analysis of Cu-HMS

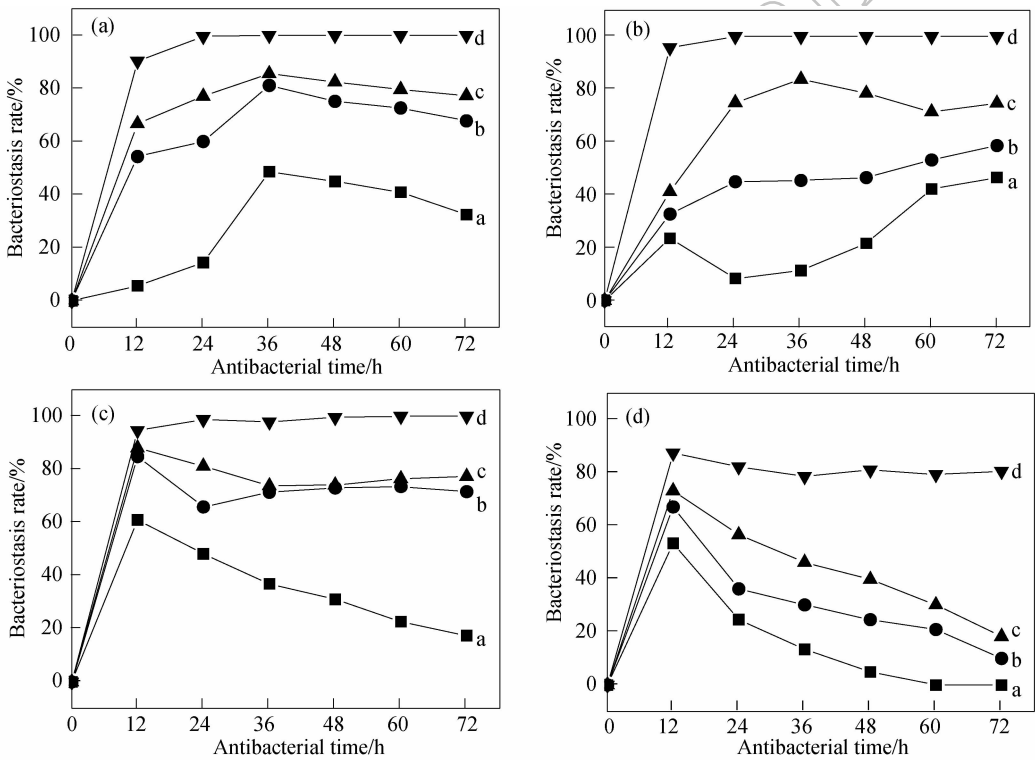


图 9 Cu-HMS 对大肠杆菌、金葡萄、枯草杆菌及芽孢杆菌的抗菌效果  
Fig. 9 Antibacterial effect of Cu-HMS on *E. coli*, *S. aureus*, *B. subtilis* and *G. bacillus*  
a:  $C_{\text{Cu-HMS}} = 20\text{mg/L}$ ; b:  $C_{\text{Cu-HMS}} = 50\text{mg/L}$ ; c:  $C_{\text{Cu-HMS}} = 100\text{mg/L}$ ; d:  $C_{\text{Cu-HMS}} = 200\text{mg/L}$   
(a) *E. coli*; (b) *S. aureus*; (c) *B. subtilis*; (d) *G. bacillus*

菌作用效果不明显,而后抑菌效果开始显现,于 36h 达到峰值约 47%,随着实验时间的延长,材料 72h 的抑菌效果缓慢下降至 30% 附近;在抗菌实验的前 48h,材料对金葡萄的抑菌效果在 10% ~ 20% 之间波动,抗菌性能不稳定. 材料用量为 50mg/L 时,12h 内对大肠菌作用效果明显提升至 54%,在随后的 12 ~ 36h 期间对大肠菌的抗菌作用再逐渐增强至 77%,36 ~ 72h 则慢速下滑至 65% 左右;对金葡萄的抑菌效果,开始的 12h 上升较快,后再缓慢上升,于 72h 徘徊于 50% 附近,但对于芽孢菌的抗菌效果仍不明显,与 20mg/L 时的抗菌性能类似,只是抗菌效果略

有上升. 当材料用量增至 100mg/L,前 12h 后对大肠杆菌及枯草杆菌的抑菌作用已分别处于 66% 及 88%,24h 后,对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌及枯草杆菌的抗菌效果基本维持在 70% ~ 85% 之间,此时,对芽孢杆菌的作用仍然不够理想,只是在 12 ~ 24h 的短时间内可达到 60% ~ 70% 的抑菌效果,24 ~ 72 以后会继续下滑至 30% 左右. 将抗菌材料用量进一步加大至 200mg/L 时,0 ~ 12h 内对四种菌种的抑菌效果均已达到 90% ~ 95%,并在以后的 24 ~ 72h 内,除对芽孢菌的抑菌率相对稳定于 85% 左右外,对其它三种菌类已起到了长期而稳定的杀菌效果.

### 3 结论

1) 以溶胶-凝胶法将铜以离子高分散态的形式引入 HMS 的合成过程中,合成了含铜无机抗菌材料 Cu-HMS. XRD 与  $N_2$  的吸附脱附表征证实材料具有良好的介孔结构,平均孔径约 3.6nm, BET 法测得比表面积为  $553 \text{ m}^2/\text{g}$ . 电镜下粒子呈规整的阔叶片状,铜含量为 9.2%. ESR、TG-DTA、UV-Vis 等分析表明铜在材料中以骨架态而非表面吸附态形式存在,具有很好的热稳定性和极佳的紫外-可见光吸收性能,吸收能量带隙宽,由 5.5eV 推移至 1.0eV 附近. 铜的引入不仅使载体材料的孔径、孔体积增大,粒子形貌发生改变,也会导致载体材料的介孔有序度下降,比表面积减小.

2) 在对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、枯草杆菌及芽孢杆菌的抗菌实验中,材料显示出了良好的抗菌性能,抗菌效能较高,抑菌及杀菌性能稳定、持久. 材料用量  $20\text{mg/L}$ , 12h 即表现出明显的抑菌作用,用量为  $100\text{mg/L}$ , 除芽孢菌外,对其它细菌的抑菌率稳定在 70% ~ 85% 左右,  $200\text{mg/L}$  时对大肠杆菌、金葡菌及枯草杆菌即可起到长效杀菌效果.

### 参考文献:

- [1] 汤戈,王振家. 材料科学与工程学报, 2002, **20**(2): 298-301.
- [2] 张彬,唐晓宁,张皓东. 化工新型材料, 2007, **35**(2): 73-75.

- [3] Tanev P T, Pinnavaia T J. *Science*, 1995, **267**(5199): 865-867.
- [4] Ana R S, Karen W, James H C, et al. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, **91**(1/2/3): 128-138.
- [5] Zhang P B, Wang S P, Chen S, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2008, **143**(1/2/3): 220-224.
- [6] Xu H L, Du J M, Huang J J, et al. *Acta Chimica Sinica*, 2007, **65**(10): 877-880.
- [7] Liu Y Y, Kazuhisa M, Megumn I, et al. *Applied Catalysis A: General*, 2006, **309**(1): 91-105.
- [8] Edimar D, Cláudio R Neri, Anderson O R, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, **323**(1): 98-104.
- [9] 夏枚生,胡彩虹,赵文艳. 微生物学报, 2006, **46**(3): 432-435.
- [10] 赵娣芳,周杰,楼必君,等. 矿物学报, 2006, **26**(2): 219-223.
- [11] 马玉龙,郭彤. 药科学报, 2007, **42**(3): 318-322.
- [12] 陈君华,王飞,丁志杰,等. 南京林业大学学报(自然科学版), 2008, **32**(6): 13-18.
- [13] 李吉东,李玉宝,王学江,等(Li Ji-Dong, et al). 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2006, **21**(1): 162-168.
- [14] Bachari K, Cherifi O. *Catalysis Communications*, 2006, **7**(12): 926-930.
- [15] 师进文,郭烈锦. 化学学报, 2007, **65**(4): 323-328.
- [16] 徐华龙,杜俊明,黄静静,等. 化学学报, 2007, **65**(10): 877-880.
- [17] 伏再辉,陈君华,陈远道,等. 物理化学学报, 2000, **16**(5): 410-415.
- [18] 徐如人,庞文琴,于吉红,等. 分子筛与多孔材料化学. 北京: 科学出版社, 2004.
- [19] 蔡晓慧,朱广山,高波,等. 高等学校化学学报, 2006, **27**(11): 2042-2044.
- [20] 吴晓轩,郑文琛,刘虹刚. 光谱学与光谱分析, 2007, **27**(3): 417-419.