

钼系光催化抗菌材料的制备及性能研究

夏振昊, 唐晓宁, 张 彬, 李 阳, 姚希燕

(昆明理工大学, 云南 昆明 650500)

摘 要: 以水玻璃和碳酸氢钠作为硅胶原料, 采用溶胶-凝胶法将钼离子负载到硅胶表面以制备钼系抗菌硅胶, 通过单因素实验得到了其最佳制备条件。利用 XRD、ICP、SEM、EDS、XPS、BET 等对材料的晶体结构、离子浓度、表面形貌、负载形式、比表面积等进行了表征。另外, 通过平板涂布法对样品的抗菌性能进行了检测; 观察不同光源下亚甲基蓝溶液的降解情况, 检测了复合材料的光催化效果。结果表明: 在未改变硅胶结构形态的基础上成功制备钼系光催化抗菌材料, 且在最佳制备条件下对大肠杆菌的杀菌效果可达 99% 以上; 在紫外光持续照射 240 min 后可以将 98% 的染料降解, 可见光在持续照射 360 min 后降解率为 93.5%。最后, 结合表征和检测结果探讨了光催化抗菌机理, 证明该材料主要杀菌方式为活性氧杀菌。

关键词: 抗菌硅胶; 钼; 光催化抗菌机理

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)05-1817-09

近年来, 人类对抗生素的泛滥使用导致细菌的耐药性增强, 与临床使用的抗生素相比, 新型生物材料具有更强的抗菌活性、更少的耐药性和良好的生物相容性, 显示出强大的应用潜力^[1,2]。抗菌材料是具备抑菌或杀菌效能的材料, 根据其有效成分(即抗菌剂)的不同, 可将其分为三大类, 有机抗菌剂、天然抗菌剂和无机抗菌剂^[3,4]。其中, 无机抗菌剂因具有广谱抗菌性和安全性而被广泛应用, 其主要通过金属离子(如: 银、铜、锌离子等)进行抗菌^[5-8]。但金属元素离子抗菌存在着离子扩散造成二次污染的隐患。相比而言, 光催化抗菌材料因具有良好的抗菌性、光催化性能、造价成本较低和稳定性等特点, 在抗菌和光催化领域受到广泛关注^[9]。

在使用催化剂的条件下, 加快光反应速率的过程被称为光催化, 其应用前景广泛, 目前主要用于气体净化、水处理、灭菌和自净过程^[10]。MoO₃ 是一种重要的半导体材料, 具备带隙能小, 可见光下催化效果好, 太阳能利用率高等特点^[11]。因此, 钼元素的光催化抗菌具有较好的应用前景。但是其存在抗菌机理不清晰, 抗菌效果不理想等问题。溶胶凝胶法可以在很短的时间内获得分子水平的均匀性, 相比固相反应, 化学反应更容易进行^[12], 因此采用溶胶凝胶法制备了钼系复合粉体材料, 并进行了实验研究。无定形 SiO₂ 具有强吸附性、高亲水性、低毒性的特点, 是目前常

用作载体的一种无机材料^[13]。因此, 以微米级介孔 SiO₂ 作为载体, 制备了钼系抗菌硅胶。利用 SiO₂ 较大的比表面积和吸附能力, 不仅能增大抗菌离子与细菌的接触面积, 还可以遵循光催化机理实现有机物的有效吸附。另外, 还探讨了钼离子的抗菌活性以明确钼元素的抗菌机理。

1 实验

1.1 实验药品

工业水玻璃(12%浓度), 国药集团化学试剂有限公司所生产的碳酸氢钠(浓度 1 mol/L)、四水合钼酸铵(分析纯); 成都金山化学试剂有限公司所生产的硝酸(浓度 30%~40%); 北京奥博星生物技术有限责任公司生产的酵母膏、胰蛋白胨、琼脂粉; 天津市风船化学试剂科技有限公司生产的氯化钠(分析纯); 广东光华科技有限公司生产的无水乙醇。

1.2 钼系抗菌硅胶的制备实验

取体积比为 1:1.5 的水玻璃和 NaHCO₃ 分别置于 90~100 °C 的水浴锅中预热 5 min。在转速 400~500 r/min、温度 90~100 °C 条件下, 将预热好的水玻璃和 NaHCO₃ 在反应容器中搅拌混合反应 20 min。将转速调至 200 r/min, 依次加入已预热且同等比例的水玻璃和 NaHCO₃ 反应 20 min。使用稀 HNO₃ 调节溶液 pH, 再加入一定量的钼酸铵溶液继续反应 1 h。反应结束后,

收稿日期: 2020-08-04

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(2019M20182208050)

作者简介: 夏振昊, 男, 1996 年生, 硕士生, 昆明理工大学化学工程学院, 云南 昆明 650500, E-mail: 3173367476@qq.com

用去离子水抽滤洗涤 3 次, 将粉体置于 120 °C 烘箱中干燥 3 h。最后将干燥粉末置于 550 °C 的马弗炉中焙烧, 即制得钼系抗菌硅胶。反应流程如图 1 所示。

1.3 测试与表征

选用荷兰帕纳科有限公司生产的 X 射线衍射仪 (XRD, X/pert-3 型) 对材料进行表征, 探究添加钼离子后对硅胶形态的影响, 通过电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP, 720-ES 型) 对元素含量进行定量分析, 利用扫描电镜观察材料的形貌 (SEM, Tescan VEGA3SBH 型), 使用 X 射线光电子能谱 (XPS, ESCALAB250Xi 型) 对材料中元素的价态进行分析, 以及电制冷能谱仪 (EDS, Mod550i 型) 对材料中元素的含量进行检测, 利用比表面及孔径分析仪 (BET, JW-BK22 型) 对样品的比表面积、氮气等温吸附脱附曲线、孔径等进行了检测, 利用荧光探针 DCFH-DA 进行活性氧检测。

1.4 抗菌性能检测

抗菌性能实验选用革兰氏阴性大肠杆菌 (E.coli) 为实验菌株 (菌株保藏编号: CCTCC AB 204033), Luria-Bertani (LB) 培养基作为细菌培育场所, 使用一定量的胰蛋白胨、酵母粉、氯化钠、去离子水等来模拟细菌生长的条件。抗菌实验中, 先将细菌稀释到所需的浓度 (通过紫外-可见分光光度计测量其在波长 600 nm 处的光密度值), 然后将 100 μ L 稀释好的细菌加入 10 mL 去离子水中, 与 0.1 g 制备好的材料充分混合, 放于恒温摇床上震荡 20 min, 同时对未加入材料的细菌溶液做相同处理作为空白对照实验。为了使实验能更直观地体现材料的抗菌性能, 采用涂布平板法将菌液均匀地涂在培养基上, 然后将培养基放置于恒温培养箱中培养 12 h, 最后通过培养基上的菌落数与空白实验对照后计算材料的抗菌率 (R_a):

$$R_a = \frac{A-B}{A} \times 100\% \quad (1)$$

其中, A 为空白对照实验的菌落数, B 为添加材料后的菌落数 (采用 Czone 5F 菌落计数设备统计), 每个样品实验一式三份, 取平均值。另外在实验前为了减小

误差, 所有实验仪器均在高压灭菌釜中进行灭菌。

1.5 光催化性能检测

为考察不同的光照条件影响, 本实验分别采用 UVA 紫外光和可见光作为光源, 降解亚甲基蓝溶液来考查复合材料的光催化活性, 仪器选用型号为 CEL-LAM 光化学反应器, 在室温下以 500 W 高压汞灯作为紫外光光源, 500 W 白炽灯作为可见光源。具体方法如下: 首先称取 1 g 样品与 100 mL 浓度为 10 mg/L 的亚甲基蓝充分混合, 为了使样品更好地分散在溶液中, 将混合好的溶液超声 10 min。为了使染料分子达到吸附平衡, 先将其放置在暗室中缓慢搅拌 30 min, 然后对悬浮液使用不同光源分别照射不同时间, 每隔一段时间取样 3 mL 待测, 待降解完毕后将所取溶液样品进行离心, 然后采用紫外分光光度计检测上清液, 将每 t 时刻处最大波长 λ 处的吸光度值记为 A_t , 最后按照:

$$\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (2)$$

计算亚甲基蓝溶液降解率 (η), 其中 A_0 为暗处理后初始亚甲基蓝溶液吸光度。

1.6 活性氧 (ROS) 检测

活性氧 (ROS) 主要是利用荧光探针 DCFH-DA 进行检测, 因为荧光探针物质本身不具有荧光性, 而且可以自由地穿过细胞壁, 但是当它穿过细胞壁进入细胞后会被酶解成 DCFH, 而 DCFH 不会穿过细胞壁, 因此会聚集在细胞内, 所制备的复合材料产生的 ROS 会使 DCFH 转化成具有荧光性的 DCF, 而且两者成正比关系, 因此通过分光光度计即可对复合材料中产生 ROS 的数量进行检测。具体方法如下: 将已经配好适当浓度的大肠杆菌菌液与荧光探针 DCFH-DA 充分混合后放于摇床上震荡 10 min, 然后将制备的粉体加入继续震荡 20 min, 最后经过离心和用磷酸缓冲液洗涤收集沉淀物, 操作完毕后再加入适量磷酸缓冲液制成细菌悬液, 在 492 nm 的固定波长进行荧光强度检测。

2 结果和讨论

2.1 不同反应条件对抗菌率的影响

2.1.1 pH 值对抗菌硅胶抗菌率的影响

本实验为了探究不同 pH 值对抗菌剂负载的影响, 首先利用热力学软件进行分析, 对所含元素以及选用温度的计算得到电位 E_h -pH 图, 初步确定实验的范围。由图 2 可知, 钼酸铵溶液在 90~100 °C 之间会在偏酸性条件下产生沉淀, 理论上可以成功负载在载体 SiO_2 上, 因此分别对 pH=4, 5, 6, 7 条件下的材料分别进行制备和抗菌检测。实验结果表明当 pH 处于 5 和 6 时抗菌

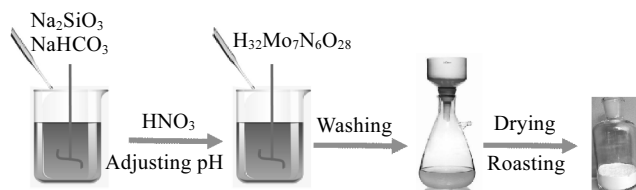


图 1 载钼抗菌硅胶制备流程

Fig.1 Preparation process of molybdenum antibacterial silica gel

效果明显，达到 95%以上，而 pH 处于 4 和 7 时无明显效果。

2.1.2 钼添加量对抗菌硅胶抗菌率的影响

为了探究钼酸铵溶液添加量对材料性能的影响，以不同添加量进行抗菌实验。首先为了探究添加量与实际负载量之间的关系，对制得的材料进行了 ICP 测定，结果如图 3 所示。在钼添加量较少时，钼元素主要以离子态溶解于溶液中，当添加量大于 0.6 mol/L 后，才会有氧化钼沉淀产生并负载在硅胶表面。随着实验中钼酸铵的添加量不断增大，所得材料中钼元素的含量也不断增大，其抗菌性能也逐渐增强。抗菌实验结果如图 4、图 5 所示，图 4 直接展示了不同钼离子添加量的抗菌效果，当添加量为 0.91 mol/L 时材料表现出明显的抗菌效果，抗菌率为 60%左右，添加量为 1.19 mol/L 时抗菌率接近 100%。图 5 为抗菌效果曲线图。

2.1.3 反应时间对抗菌硅胶抗菌率的影响

药品全部加入后的反应时间也是影响材料抗菌率的主要因素，由于最优样抗菌率接近 100%，故将探究反应时间的样品浓度选择在 1.05 mol/L。初步将反应时间设定在 0.5、1.0、1.5、2 和 2.5 h，不同反应时间的产物抗菌率如图 6 所示。当反应时间为 0.5 h 时抗菌率仅为 46%，原因可能是负载量较少。当反应时间增加时抗菌效果逐步提升，说明钼离子能更好地负载在硅胶表面，从而达到较好的抗菌率。但由于反应温度较高，溶液中水分大量蒸发会使样品制作难度提升、成品颗粒分布较差，最终选用反应时间为 1 h 作为最佳制备条件。

通过对以上数据的分析，成功制备钼系抗菌硅胶

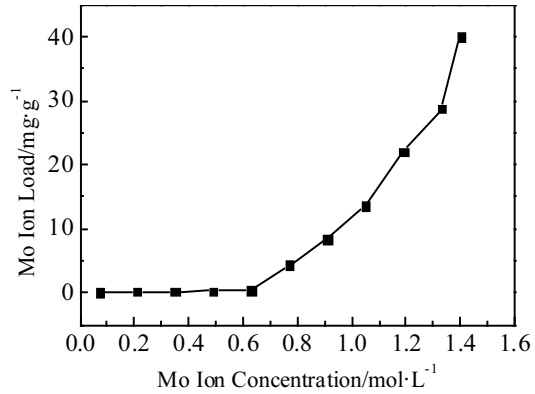


图 3 负载量与钼离子添加量间的关系

Fig.3 Relationship between load and additive concentration of molybdenum ion

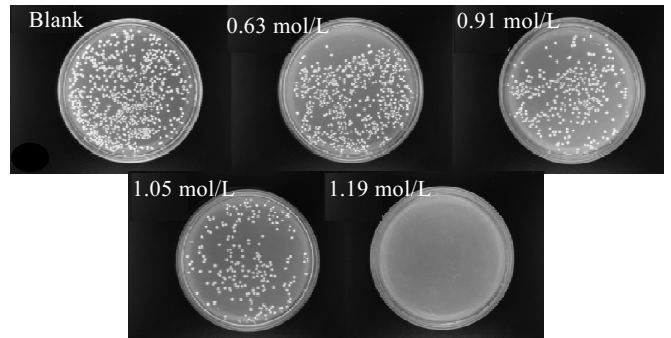


图 4 抗菌性能检测图

Fig.4 Antibacterial performance test chart

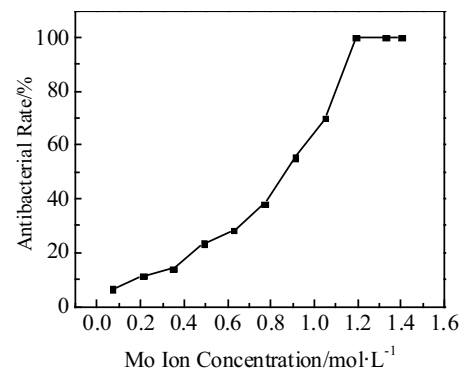


图 5 材料抗菌率与钼离子添加量的关系

Fig.5 Relationship between antibacterial rate and additive concentration of molybdenum ion

且使抗菌率达到要求的最佳条件为：温度在 90 °C 左右，pH 在 5~6 之间，最佳反应时间为 1 h，钼离子添加浓度为 1.19 mol/L。

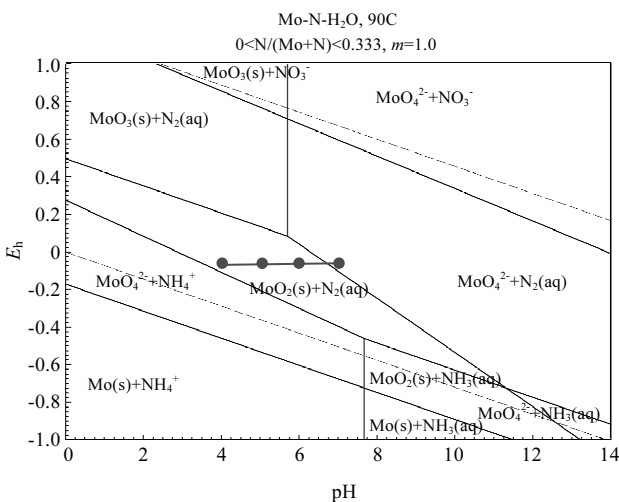


图 2 电位 E_h -pH 图

Fig.2 E_h -pH diagrams

2.2 材料的表征

2.2.1 表观形貌分析

通过 SEM 对纯 SiO₂ 载体以及制得的钼系材料的表观形貌进行了表征, 结果如图 7 所示。其中图 7a 为未加载的纯 SiO₂ 的 SEM 形貌, 图 7b 为载钼抗菌硅胶的 SEM 形貌。从图 7a 可看出纯载体 SiO₂ 的外观形貌为蓬松多孔结构, 均为不规则形状, 当添加了钼离子之后表观形貌发生了改变。将两者进行对比, 明显看出载体表面孔隙被部分遮蔽, 形成了大量片状结晶, 结晶体径向尺寸均小于 1 μm。再通过 EDS 检测, 可知复合材料表面除了硅胶自有的氧元素和硅元素, 钼元素在材料表面也有一定的富集, EDS 能谱中也检测出了微量的钠和铝元素(图 7d), 这主要是由于工业原料中存在杂质, 但含量很低因此可以忽略不计。结合以上检测可以说明钼元素已经成功负载到材料的表面。

图 8a、8b 为通过激光粒度分析仪测得的纯 SiO₂ 和制备的载钼抗菌硅胶的粒径分布图, 结合 SEM 检测分析, 可以判断载体硅胶为纳米级小颗粒聚集而成, 二次颗粒的分布主要在 10~50 μm 之间, 分布并不均匀。测得的纯硅胶平均粒径为 25.03 μm, 添加了钼离子之后平均粒径变为 25.32 μm, 粒径有所增大, 说明 SiO₂ 表面负载了少量的钼氧化物。

图 9 为 SiO₂ 和复合材料的氮气吸附-脱附曲线, 属于 IV 型曲线, 在相对压力较低的条件是可逆的, 说

明材料与 N₂ 之间有较强的作用力。毛细管的凝聚作用会使 N₂ 分子在低于常压下冷凝填充介孔通道, 吸附是从孔壁上的环状吸附膜液面开始进行的, 而脱附是从弯月液面开始, 因此会产生一个滞后环^[14,15], 通过图可知在相对压力 0.8 左右也出现了一个滞后环, 由此可判断材料为介孔结构。

由于材料添加钼元素后表观形貌发生了改变, 为了更详细地了解表面变化, 分别对纯 SiO₂ 以及制备的复合材料测定了孔径分布和比表面积, 如图 10 和表 1 所示。

当添加了钼元素之后比表面积下降了 10 m²/g, BJH 孔径减小了 7 nm 左右, 由图可以明显看出硅胶载

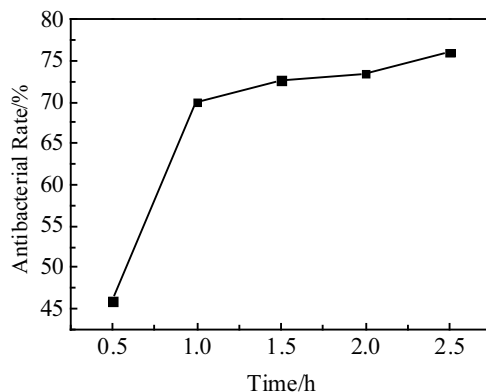


图 6 抗菌率与反应时间的关系

Fig.6 Relationship between antibacterial rate and reaction time

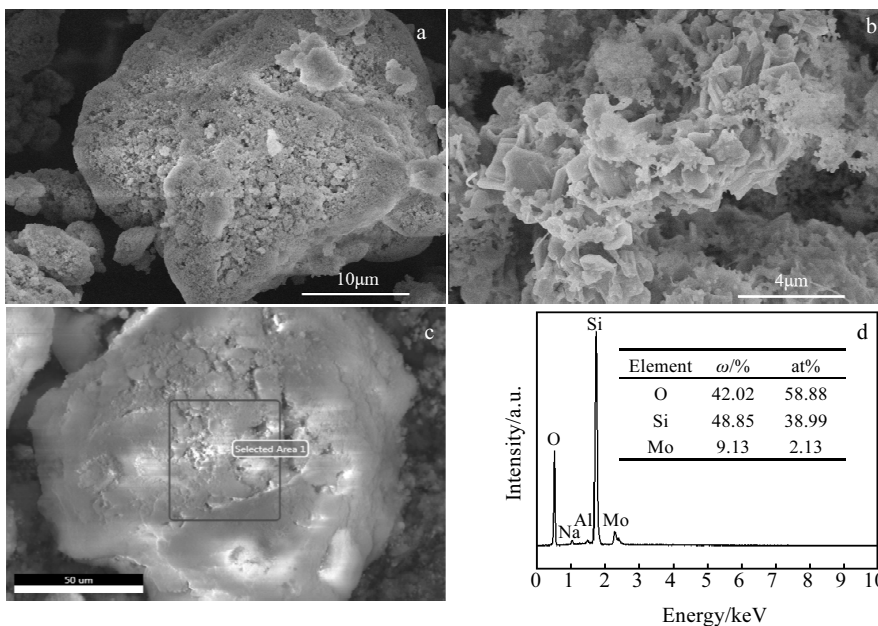


图 7 纯载体材料和复合材料的 SEM 形貌与所分析区域及 EDS 能谱

Fig.7 SEM morphologies of support SiO₂ (a) and composites (MoO₃-doped SiO₂) (b); SEM analysis region (c) and EDS result (d) of antibacterial silica gel

体本身较大的孔隙被钼元素所填充和覆盖，孔径分布向较小的区域集中，使得平均孔径减小，比表面积有所减少，这对于吸附作用会有一些的削弱。

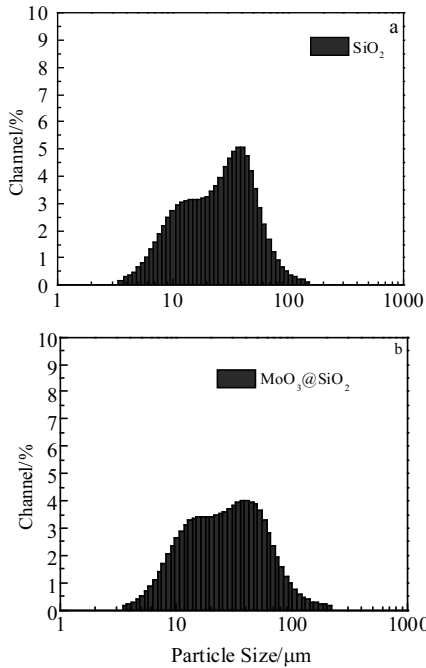


图 8 纯 SiO₂ 和载钼抗菌硅胶的粒径分布

Fig.8 Particle size distribution of SiO₂ (a) and MoO₃-doped SiO₂ (b)

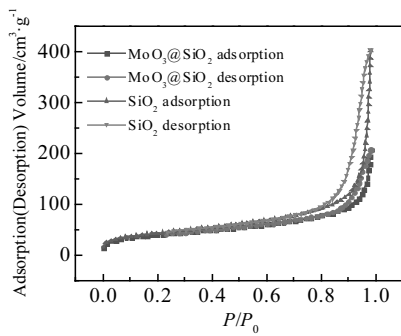


图 9 材料氮气吸附-脱附曲线

Fig.9 Nitrogen adsorption-desorption curves of the materials

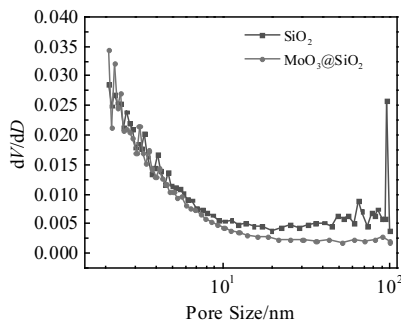


图 10 SiO₂ 和 MoO₃@SiO₂ 的孔径分布

Fig.10 Pore size distribution of SiO₂ and MoO₃-doped SiO₂

表 1 SiO₂ 和 MoO₃@SiO₂ 的比表面积和 BJH 吸附平均孔径

Table 1 Specific surface area and BJH adsorption average pore size of SiO₂ and MoO₃@SiO₂

Sample	BET/m ² ·g ⁻¹	BJH pore size/nm
SiO ₂	149.610	16.371
MoO ₃ @SiO ₂	139.739	9.094

2.2.2 材料结构分析

由抗菌实验结果可知，pH 处在 5 和 6 时抗菌效果明显，而且通过 XRD 的结果(图 11a)可以明显看出与未加载的载体 SiO₂(图 11b)出峰情况有显著区别，其中在 2θ=22°的地方出现的衍射峰是无定形 SiO₂ 的宽化非晶衍射峰。与标准谱图 (PDF 卡片 47-1320) 对比后，判断出现的较尖锐的衍射峰是斜方相的 MoO₃ 晶体的特征衍射峰。由此可以认定该材料是以 SiO₂ 为载体，加载的物质为斜方相 MoO₃。

为进一步分析复合材料的结构，对复合材料进行了 XPS 分析，重点对 Mo、Si、O 3 种元素之间的构造关系进行研究。通过全谱图宽扫描，可以看出复合材料表面存在 O、C、Mo、Si、Na 等元素，Mo 元素表现出的峰型并不是很明显，这主要是由于 XPS 对样品表面的检测深度有限，同时由于 Mo 元素的质量分数不是很高导致的。

为了更好地探究 Mo 在载体表面的存在形式，利用 XPS 对样品进行 Si、O、Mo 元素的窄扫描，结果

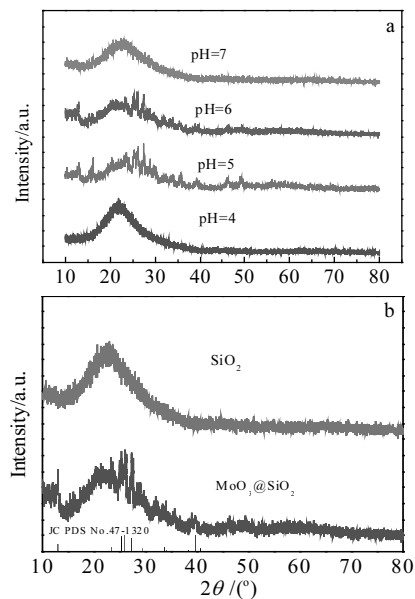


图 11 不同条件下的硅胶 XRD 图谱

Fig.11 XRD patterns of silica gel under different conditions: (a) different pH values and (b) loaded and unloaded

如图 12 所示。Si 2p 峰型比较完整，出峰位置与文献吻合，没有明显的多峰叠加现象，说明 Mo 元素的少量引入并不会对载体材料产生结构上的明显影响^[16]。O 1s 光谱可分为 2 个峰，由于 Mo 元素的电子更容易被 O 吸引，电子结合能有所降低，则 530.1 eV 为 Mo-O 键的特征位置，532.6 eV 为载体的 Si-O 特征峰。Mo 3d 的高分辨光谱中主要显示出 2 个峰型，分别为 Mo 3d_{5/2} 和 Mo 3d_{3/2}，据参考文献数据和分峰拟合结果，判断 Mo 元素存在 Mo-O-Mo 结构和 Mo-O-Si 结构，相对于 Si 元素，Mo 元素更容易失去外层电子，即与 Si-O 相联的 Mo 原子电子密度更低，结合能增大。所以推断出 232.4 eV (Mo 3d_{5/2})和 235.4 eV (Mo 3d_{3/2})为 Mo-O-Mo 结构，233.2 eV (Mo 3d_{5/2})和 236.0 eV (Mo 3d_{3/2})为 Mo-O-Si 结构，后者峰面积约为前者的三分之一^[17-19]。

2.3 钼系抗菌硅胶的光催化活性

为了考察所制备的复合材料光催化性能及有效的光响应波段，采用紫外-可见漫反射光谱对材料进行表征，结果如图 13 所示。MoO₃、MoO₃@SiO₂ 的紫外漫反射光谱均在 250~400 nm 出现了较高的吸收峰，而 450 nm 之后则趋于平缓。两者对比发现制备的复合材料与纯 MoO₃ 材料的吸收峰范围基本一致，复合材料的峰型更宽，这是由于受载体的影响，导致 MoO₃ 晶体结构有所畸变。光谱图显示复合材料对 450 nm 以下的光波有吸收作用，且可见光的波长范围为 380~780 nm，因此可以推测材料在可见光波段会存在一定的效果。

选用亚甲基蓝作为染料指示剂分别在无光、可见光和紫外光照射条件下对复合材料的光催化活性进行了探讨，结果如图 14 所示。0 计时点为超声分散后的溶液吸收光谱，先进行 30 min 黑暗条件下的吸附平衡，然后开始光照射降解测试。为考查载体 SiO₂ 对亚甲基蓝的吸附作用，采用纯载体材料进行了可见光条件下的照射对比实验。从图 14a 可以看出，载体材料对亚甲基蓝的吸附作用是很明显的，这在文献资料中也有报道，由后续的实验结果可以看出，载体材料对染料的降解几乎没有催化效果。图 14b、14c 和 14d 分别为复合材料在不同光源照射条件下的吸收光谱，实验过程中无光条件和可见光条件下的光照时间为 360 min，紫外光照射条件下降解速率较快，所以照射时间为 240 min。根据计算公式得到了不同条件下 MoO₃@SiO₂ 复合材料及空白对照样的光催化降解数据，这些数据所形成的降解趋势图见图 14e，可以看出在未添加催化材料时，亚甲基蓝染料在可见光照射时间达到 6 h 后的自然降解率仅为 10%左右，表明其自身降解并不明显；添加了复合材料之后，染料的降解效果得到了明显的提升，其中紫外光在持续照射 240 min 后可以将 98% 的染料降解，可见光在持续照射 360 min 后也可以达到相似的效果，降解率为 93.5%，均使溶液变为澄清透明，因此可以证明复合材料在紫外光和可见光下均有一定的催化效果。值得注意的是在黑暗条件下，复合材料仍显示出了一定的催化降解能力，这可能是材料本身

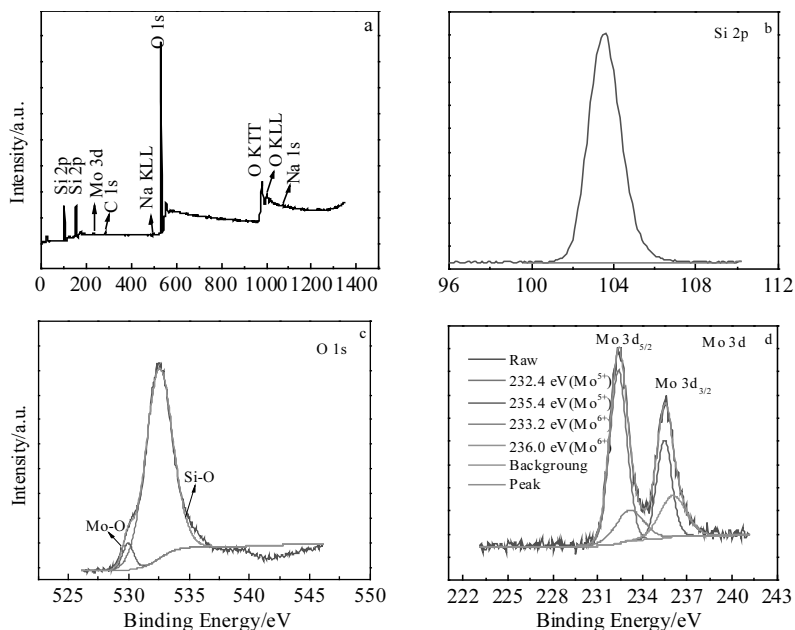


图 12 抗菌硅胶的 XPS 图谱

Fig.12 XPS spectra of antibacterial silica gel: (a) full spectrum, (b) Si narrow spectrum, (c) O narrow spectrum, and (d) Mo narrow spectrum

具有一定的化学活性，同时光催化设备和检测过程在遮光的严密性上还做得不够到位。

2.4 抗菌机理探讨

2.4.1 杀菌方式探讨

该复合材料杀菌的有效成分为无机金属活性材料，根据目前的研究推测杀菌方式为离子溶出杀菌或 ROS 杀菌。其离子溶出后，会吸附或穿过细胞膜进而破坏细菌的内部结构，而 ROS 存在时也可以渗入细胞破坏细菌的稳态，通过氧化应激反应使细菌细胞损伤^[20-22]。

为研究钼离子溶出对杀菌过程的影响，设计了抗菌实验，结果如图 15 所示。其中 15a 为未添加钼离子的空白菌液，15b 为添加可溶性钼离子的菌液（添加量与 ICP 检测最优样中钼离子量相等）。添加钼离子后抗菌率只有 30%左右，故初步推测钼离子释放并不是

杀菌的主要方式。

为探究抗菌材料在杀菌过程中是否有 ROS 的参与以及光照条件的影响，分别在可见光和无光条件下利用荧光探针对 ROS 进行检测，结果如图 16 所示。由图

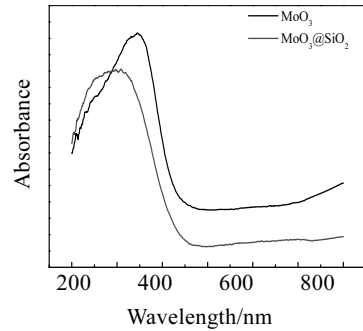


图 13 紫外-可见漫反射光谱

Fig.13 UV-visible diffuse reflectance spectra

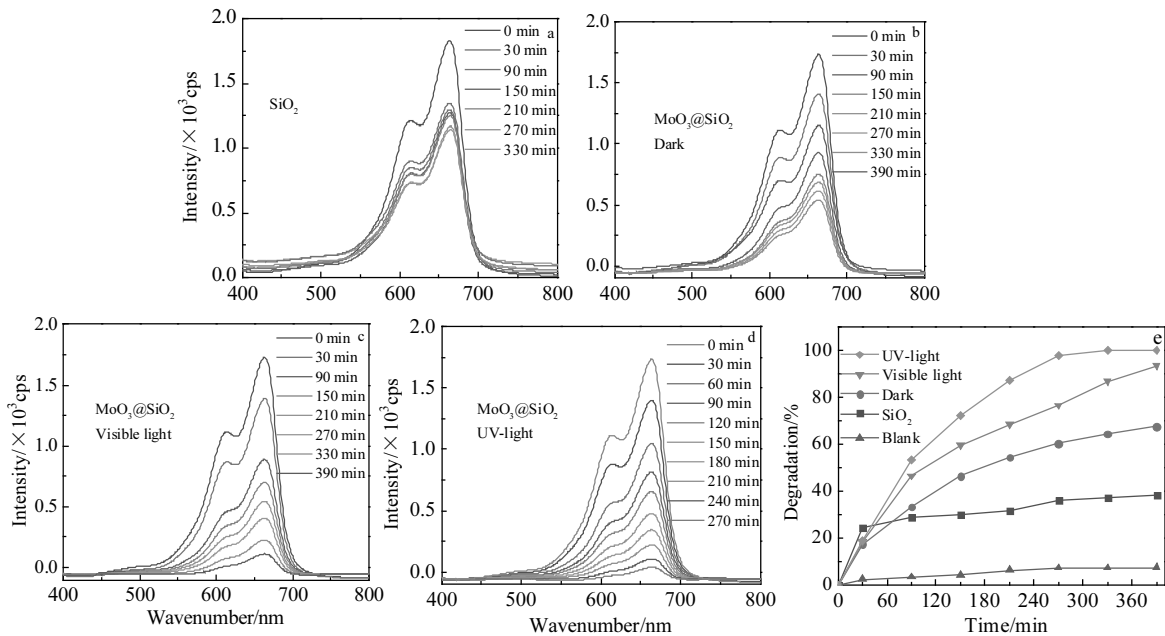


图 14 材料吸收光谱与降解曲线

Fig.14 Absorption spectra and degradation curves of materials: (a) SiO₂, (b) dark, (c) visible light, (d) UV-light absorption spectrum, (e) photocatalytic degradation curves

可知在添加相同的光催化材料后，无光照条件下菌液荧光强度只有 55 左右，而在光照条件下的菌液荧光强度达到了 180 左右，远高于前者。该结果表明，在光照条件下复合材料的催化氧化能力大幅提高，可以产生较多 ROS 并有效地进入到细胞内，由此推测光照下 ROS 的产生是此复合材料杀菌的主要原因。

2.4.2 光催化抗菌机理

传统的光催化理论表明染料的降解主要是由于羟基自由基和氧自由基单独引发或一起引发的，因此研

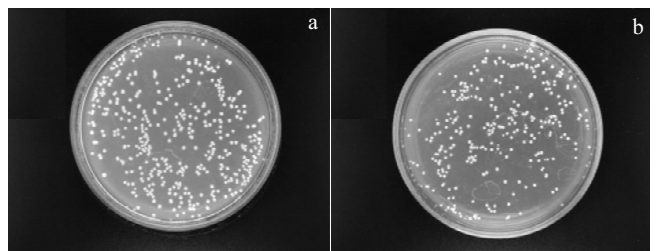


图 15 钼离子杀菌效果图

Fig.15 Effect drawing of molybdenum ion sterilization

究的重点也主要集中在如何产生大量的 ROS 及其作用规律^[23]。光催化抗菌机理图如图 17 所示。由于复合材料具有良好的光响应性能，这也就导致了电子更容易从价带向导带发生跃迁，形成空穴和自由电子，这些载流子逐渐扩散到材料表面，与溶液中的含氧物质发生反应，产生了 ROS，包括羟基自由基和氧自由基都有较高的氧化活性。同时在光照条件下材料本身的能量水平提高，也加速了离子扩散。根据图 16 的荧光检测可知光照过程中存在着大量的 ROS，这些 ROS 在与细胞的接触过程中穿透细胞壁导致细菌的氧化应激反应，造成细胞的代谢功能紊乱，进而引起细菌的死亡。这是光催化抗菌材料的主要杀菌方式。

2.5 抗菌材料的循环利用性

为了测试材料的实用性，扩大材料的适用范围，通过抗菌实验对材料的循环利用性进行了初步测试。选用最佳条件下制备的抗菌材料，探究了同一材料在多次重复使用后对细菌的抑菌效果，结果如图 18 所示。当循环使用第 3 次时抗菌率依然可以达到 85%，这表明材料在重复使用过程中保持了良好的抑菌效果，证明该材料具有良好的循环利用性。

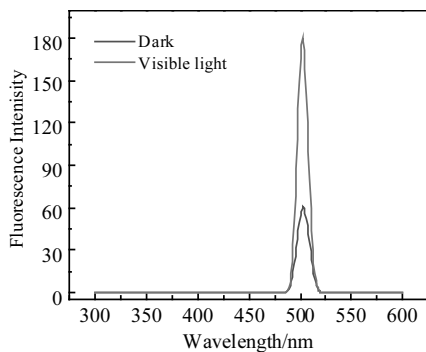


图 16 复合材料的荧光谱

Fig.16 Fluorescence spectra of composite materials

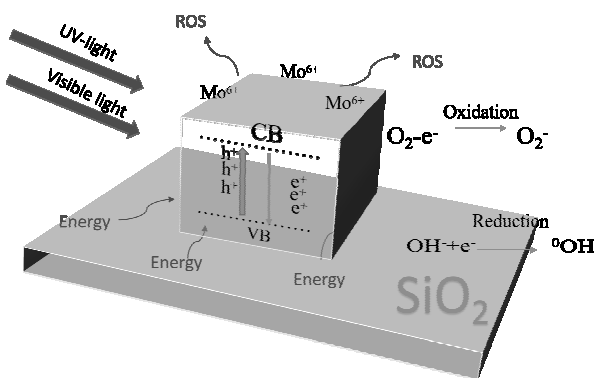


图 17 光催化抗菌机理

Fig.17 Photocatalytic antibacterial mechanism

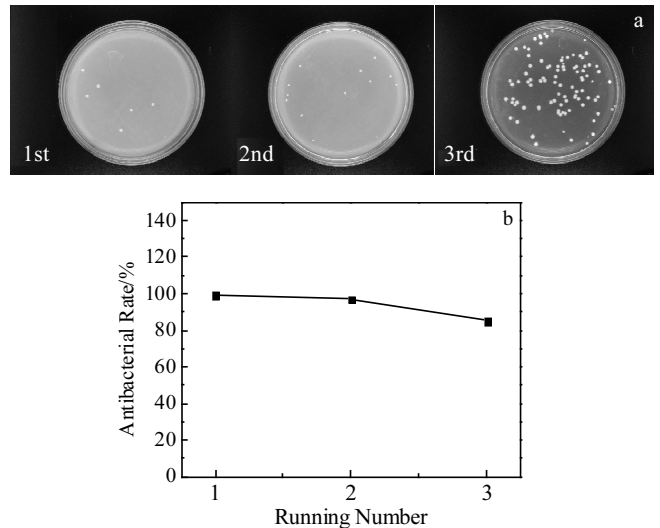


图 18 抗菌材料循环利用性

Fig.18 Recyclability of antibacterial materials (a) and antibacterial rate curve (b)

3 结论

1) 通过结构分析可知在未改变硅胶结构形态的基础上成功将斜方相 MoO₃ 负载，制备了无定型钼系光催化抗菌材料且对大肠杆菌的杀菌效果可达 99% 以上，赋予一定性能的同时并没有改变硅胶的基本结构和形态，因此可以将此材料广泛应用于适用硅胶的各种领域。

2) 通过光催化效果检验，在紫外光和可见光下对染料进行降解并初步探讨了光催化降解机理，结果表明材料在可见光持续照射 360 min 后降解率可达到 93.5%，适用于印染污水处理等方面，为复合材料的实际应用打下了基础。

3) 制备的材料具有光催化抗菌的独特特点，既有抗菌效果也有光降解功能，在杀菌的同时也可实现材料表面有机污染物的自净。

参考文献 References

[1] Wang Qingge, Wu Laizhi, Liu Shifeng *et al.* *Current Nanoscience*[J], 2020, 16: 1

[2] Wang Qingge, Zhou Peng, Liu Shifeng *et al.* *Nanomaterials*[J], 2020(10): 1244

[3] Rasika Tankhiwale. *Colloids & Surfaces B Biointerfaces*[J], 2012, 90(1): 16

[4] Tang Xiaoning(唐晓宁), Guo Yangyang(郭洋洋), Guo Yijing(郭一婧) *et al.* *Silicate Bulletin(硅酸盐通报)*[J], 2018, 37(5): 1649

[5] Zhang Wei, Zhang Yihe, Ji Junhui *et al.* *Polymer*[J], 2006,

- 47(21): 7441
- [6] Daiane Lúcia Boschetto, Lindomar Lerin, Rogério Cansian *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2012, 204-206 (18): 210
- [7] Li S C, Li Y N. *Journal of Applied Polymer Science*[J], 2010, 116(5): 2965
- [8] Ratova M, Mills A. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*[J], 2015, 299: 159
- [9] Daniel M C, Astruc D. *Chemical Reviews*[J], 2004, 35(16): 293
- [10] Zhang Q J, Sun C H, Zhao Y *et al.* *Environmental Science & Technology*[J], 2010, 44(21): 8270
- [11] Liu Lixin(刘立新), Du Weimin(杜卫民), Zhu Xiaoyan(朱晓燕) *et al.* *New Chemical Materials*(化工新型材料)[J], 2015, 43(6): 184
- [12] Lin Y S, Haynes C L. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2010, 132(13): 4834
- [13] Wang J, Zheng S, Shao Y *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2010, 349(1): 293
- [14] Yang W, Feng Y Y, Xiao D *et al.* *International Journal of Energy Research*[J], 2015, 39(6): 805
- [15] Standard A. *Annual Book of ASTM Standards*[J], 1994, 3: 73
- [16] Bian L, Wang S P. *Kinetics and Catalysis*[J], 2014, 55(6): 763
- [17] Watson R B. *Journal of Physical Chemistry B*[J], 2002(11): 6930
- [18] Wang J, Li X, Zhang S *et al.* *Nanoscale*[J], 2013, 5(11): 352
- [19] Yuryev V A, Chizh K V, Chapnin V A *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2015, 117: 204 502
- [20] Xu Bo, Maimaiti Halidan, Wang Shixin *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2019, 498: 143 835
- [21] Aditya A, Chattopadhyay S, Jha D *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2018, 10(18): 15 401
- [22] Han C, Lei Y P, Wang Y D *et al.* *Journal of Inorganic Materials*[J], 2015, 30(11): 1121
- [23] Soh N. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*[J], 2006, 386(3): 532

Preparation and Properties of Molybdenum Photocatalytic Antibacterial Materials

Xia Zhenhao, Tang Xiaoning, Zhang Bin, Li Yang, Yao Xiyan
(Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: With sodium bicarbonate and sodium silicate as silica materials, molybdenum ions were loaded onto silica gel surface by sol-gel method to prepare antibacterial molybdenum silica gel. The best preparation conditions were obtained by single factor experiment. XRD, ICP, SEM, EDS, XPS and BET were used to characterize the crystal structure, ion concentration, apparent morphology, loading form and specific surface area of the material. In addition, the antibacterial properties of the samples were tested by plate coating method. The photocatalytic effect of the composite was investigated by observing the degradation of methylene blue solution under different light sources. The results show that molybdenum photocatalytic antibacterial material is successfully prepared without changing the structure and morphology of silica gel, and the bactericidal effect on *Escherichia coli* under the best preparation condition is over 99%; 98% of the dyes can be degraded after 240 min of continuous irradiation with ultraviolet light, while 93.5% after 360 min of continuous irradiation with visible light. Finally, the antibacterial mechanism of photocatalysis was discussed based on the results of characterization and detection, which proves that the main sterilization method of the material is reactive oxygen species sterilization.

Key words: antibacterial silica gel; molybdenum; photocatalytic antibacterial mechanism

Corresponding author: Tang Xiaoning, Ph. D., Professor, Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, P. R. China, E-mail: tangxn6666@sina.com