

钒酸盐可见光催化防污材料研究进展

王毅^{1,3,4}, 鞠鹏^{1,2}, 张盾^{1,3,4}

(1. 中国科学院海洋研究所海洋环境腐蚀与生物污损重点实验室, 山东 青岛 266071; 2. 自然资源部第一海洋研究所海洋生态研究中心, 山东 青岛 266061; 3. 青岛海洋科学与技术国家实验室 海洋腐蚀与防护开放工作室, 山东 青岛 266237; 4. 中国科学院海洋大科学研究中心, 山东 青岛 266071)

摘要: 生物污损是海洋工程材料在服役过程中面临的重要问题之一, 因此, 开发高效、环保的新型防污材料具有重要意义。基于半导体材料的可见光催化防污技术绿色、广谱、高效, 在海洋防污领域有巨大的应用前景。本文从可见光催化防污材料和作用机理的角度, 阐述了近年来在钒酸盐半导体材料体系方面的研究进展。作为一种新型的防污材料, 基于钒酸盐的可见光催化防污技术有望在海洋防污领域中提供一种新的策略。

关键词: 生物污损; 半导体材料; 可见光催化; 钒酸银; 钒酸铋; 杀菌机制

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3096(2018)10-0125-12

DOI: 10.11759/hyxx20180702001

海洋孕育了生命, 也是巨大的资源宝库。我国是海洋大国, 随着我国建设“海洋强国”和“21 世纪海上丝绸之路”等国家战略的提出, 越来越多的海洋工程设施如港口码头、石油平台、跨海大桥等相继投入应用。海洋生物有机体会附着在海洋工程设施表面并进行生长繁殖, 对其产生不利影响, 称为“生物污损”。生物污损会产生不同的危害。例如, 有报道称仅生物污损就可导致船舶航速下降 20%^[1]。生物污损会导致海洋平台支撑结构变粗和表面阻力增大, 造成力学结构变化, 易发生倒塌事故。此外, 船体表面污损生物会伴随船舶航行被输送到其他地域而成为外来入侵物种, 破坏当地生态环境^[2]。由海洋生物污损引发的资源和能源浪费、环境污染、生态破坏等问题, 不仅威胁海洋工程设施安全, 更为国民经济带来巨大损失。据不完全统计, 全世界生物污损损失每年可达 2000 亿美元以上^[3]。因此, 生物污损问题一直是关注热点。

要有效控制生物污损, 同时又不对环境造成不利影响是十分困难的。近年来, 随着国际海事组织(International Maritime Organization, IMO)禁止使用有机锡类防污剂, 并对有机锡替代防污剂提出了更加严格的评价机制^[4-5], 目前已有很多研究者开始着手研究生物污损发生和发展过程, 并设计和开发了环境友好防污材料^[6-9]。

自从日本科学家 Matsunaga 等^[10]首次报道二氧

化钛(TiO₂)在紫外光照下具有良好杀菌性能后, 光催化抗菌材料受到了研究者的极大关注并进行了广泛研究。近期, 多篇文献报道光催化抗菌材料可将水体中的大肠杆菌(*Escherichia coli*)^[11-13]、金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*)^[14]、乳酸菌(*Lactobacillus*)^[15]、铜绿假单胞杆菌(*Pseudomonas aeruginosa*)^[16]以及一些硫酸盐还原菌(sulfate reducing bacteria, SRB)^[17]和藻类^[18]等各类微生物杀灭, 显示出良好的广谱抗菌性能, 并且对微生物释放出的有害物质无特异性, 可使其完全氧化分解, 不对环境造成二次污染。因此, 光催化抗菌材料具有抗菌性能高、作用持久、低耐药性、无污染、无毒和广谱抗菌等优点, 并且结合光催化技术的高效、绿色、环保、无特异性等特点, 使其在海洋防污领域具有巨大应用前景。半导体材料是光催化技术的核心, 目前最为常用的半导体材料是 TiO₂, 但是由于 TiO₂ 光吸收范围仅局限于紫外光

收稿日期: 2018-07-02; 修回日期: 2018-07-26

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFC1400605); 国家自然科学基金项目(41776090); 山东省重点研发计划(2018GHY115038)

[Foundation: The National Key Research and Development Program of China, No. 2016YFC1400605; Nature Science Foundation of China, No. 41776090; Key Research and Development Program of Shandong Province, No. 2018GHY115038]

作者简介: 王毅(1981-), 男, 山东青岛人, 汉族, 研究员, 博士, 从事海洋腐蚀与污损及其控制研究, 电话: 0532-82893612, E-mail: wangyi@qdio.ac.cn; 张盾, 通信作者, 研究员, 从事海洋腐蚀与污损及其控制研究, 电话: 0532-82898960, E-mail: zhangdun@qdio.ac.cn

区,且量子效率较低,限制了太阳能利用效率。近年来人们通过各种方法对 TiO₂ 进行改性,但效果都不理想。因此,开发和设计一类具有低能级差、稳定、高效、廉价而且能够高效利用太阳能的半导体材料来解决海洋生物污损问题具有重要的实际意义。

目前,已有研究报道开发了多种可见光响应半导体材料,包括钒酸盐、钨酸盐、钼酸盐、铁酸盐、磷酸盐、氧化物、硫化物、量子点等,这些半导体材料都显示出良好的可见光催化活性。其中钒酸盐半导体材料因其良好的可见光催化性能和环境友好特性引起了研究者的极大兴趣;钒酸盐化合物带隙较小,对可见光吸收能力较强,但是由于其半导体材料的晶体结构和性质具有多样性,故还未被充分研究和开发,有待进一步的研究和探索。本文中,我们将总结光催化杀菌机理和钒酸盐半导体防污材料的最新进展,并讨论半导体材料应用于未来绿色防污的可能性与广阔前景。

1 光催化杀菌机理

对于半导体材料来说,当光照能量达到或大于其禁带宽度时,半导体将会被激发,位于价带上的光生电子 e⁻ 将跃迁到导带,同时在价带上形成相同数量的光生空穴 h⁺。这些 e⁻ 具有强还原能力,可捕获 O₂ 生成强氧化性超氧自由基(·O₂⁻),经一系列复杂反应后可生成羟基自由基(·OH);而 h⁺ 也具有强氧化能力,可氧化吸附在材料表面的 OH⁻ 和 H₂O 生成强氧化性·OH,同时 h⁺ 自身也可以直接与目标物发生氧化反应^[19]。因此,在光催化反应中生成的强氧化性自由基接触微生物后会在短时间内破坏细胞壁和细胞膜,导致细胞质泄露,使其失活。同时,这些自由基也可进入细胞内部,破坏胞内大分子和细胞器,并可有效氧化分解内毒素和胞内物质^[20],在较短时间内实现对微生物的完全杀灭,达到抗菌目的。这是一种高效、绿色、环保的抗菌方法。光催化杀菌反应过程和机理如图 1 所示。

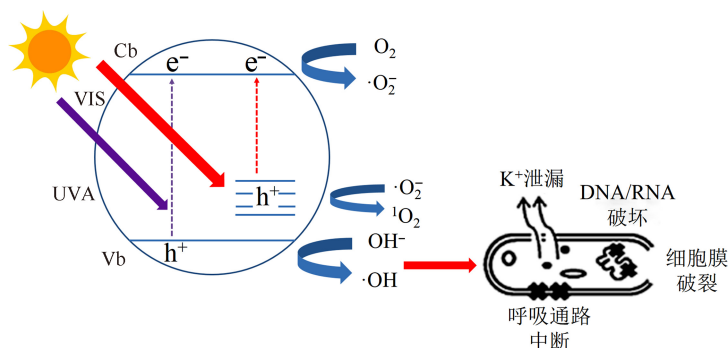


图 1 光催化杀菌机理(引自[20])

Fig. 1 Proposed photocatalytic antibacterial mechanism (cited from [20])

尽管目前半导体材料光催化杀菌作用已得到证实,但机理研究并不深入,在对机理的分析理解方面还存在分歧。目前的研究认为,光催化杀菌机理主要以氧化辅酶 A(coenzyme A, CoA)、破坏细胞壁和细胞膜以及破坏遗传物质这三种模式为主^[21-27]。

1.1 氧化 CoA

第一种杀菌模式为氧化 CoA。在此模式下,半导体材料被光激发后和细胞直接进行反应,即 e⁻ 和 h⁺ 直接与细菌细胞壁、细胞膜和细胞其他组成成分发生反应,导致细胞成分直接氧化变性。CoA 是细胞内一种非常重要的酶,可参与细胞呼吸作用的很多过程,如果 CoA 变性失活,将直接抑制细胞呼吸作用^[26-29]。Gao 等^[28]研究证明 e⁻ 和 h⁺ 可直接作用于 CoA。h⁺ 通

过从 CoA 接受一个电子直接参与 CoA 的氧化反应,使 CoA 通过双硫键键合为二聚体,从而抑制了细胞呼吸作用,导致微生物灭亡(图 2)。Matsunaga 等^[10, 29]提出光生活性自由基可直接作用于细菌体内 CoA,将其氧化,抑制细胞呼吸作用并造成微生物凋亡。另外, h⁺ 也可直接作用于微生物细胞壁和细胞膜,造成这些有机体的氧化分解^[27]。因此,可以认为在反应过程中被光激发的半导体可直接作用于微生物细胞壁、细胞膜和胞内物质,并将这些有机体氧化分解或使其变性,导致微生物凋亡。

1.2 破坏细胞壁和细胞膜

第二种杀菌模式为半导体材料与微生物细胞的间接反应,即 e⁻ 或 h⁺ 与 H₂O、OH⁻ 和 O₂ 发生氧化

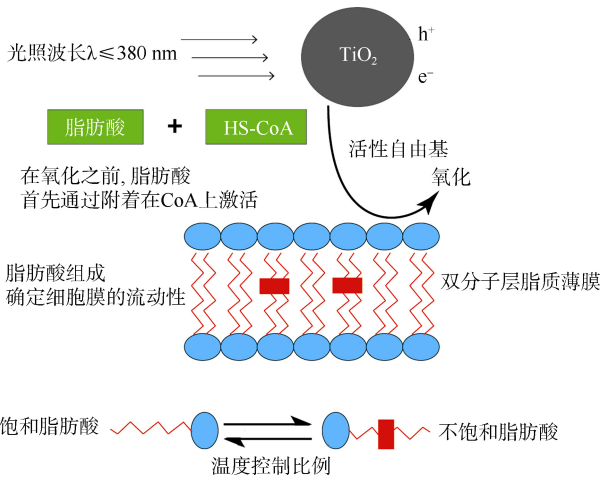


图2 光催化反应对细胞内辅酶 A 的影响(引自[28])
Fig. 2 Effect of photocatalytic reaction on coenzyme A (cited from [28])

还原反应,生成具有强氧化性的·OH、·O₂和 H₂O₂等活性自由基。这些光生自由基可与细胞壁、细胞膜或胞内物质发生反应,导致细胞膜和细胞壁的破坏以及胞内功能分子的变性^[21, 25](图3)。活性自由基主要从三个点对细胞壁进行破坏:肽聚糖层、脂多糖层和磷脂双层^[21, 25]。目前对细胞壁被破坏的研究报道较多,Saito等^[30]认为光催化杀菌作用主要是通过反应中产生的自由基破坏细胞壁,导致细胞壁破裂进而使胞内物质发生泄漏,造成细菌凋亡。Hou等^[31]用透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)观察了 Ag/AgBr/TiO₂ 复合材料对 *E. coli* 的杀灭过程,并监测了反应过程中 K⁺浓度变化,以评价细胞存活状态。结果表明,随着反应进行, *E. coli* 细胞壁逐渐破裂,导致 K⁺浓度不断升高,说明活性自由基首先破坏了细胞壁和细胞膜,导致细胞膜渗透性发生变化,最终导致细菌结构被破坏。Zhang等^[32]对制备的 AgBr-Ag-Bi₂WO₆ 三元复合材料在可见光照下的光催化杀菌性能进行了研究,通过 TEM 和荧光显微镜观察分析了 *E. coli* 的凋亡过程,特别是 *E. coli* 细胞壁在反应中破裂的过程,证明细胞结构破裂是因自由基氧化分解细胞壁所致。Wu等^[33]以 PdO/TiO_{2-x}N_x 为抗菌材料研究了光催化杀菌反应过程和机理,借助扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)和 TEM 观察了细菌形貌变化过程,结果表明在光催化反应初期活性自由基首先攻击细菌细胞壁,使细胞壁逐渐破裂,导致胞体形态发生改变,但是该过程发展相对较慢;然后进一步破坏细胞膜,使其渗透性丧失,大量 K⁺泄漏。同时还利用

原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)观察到细菌细胞膜厚度在反应过程中逐渐变小,说明细胞膜被逐渐破坏,最终变形破碎,细胞质泄漏,进而导致细菌死亡。整个杀菌过程也证实了光生自由基是首先破坏细胞壁和细胞膜,然后进入细胞内部破坏胞内物质,导致 DNA 和其他功能大分子变性失活,进而导致细菌死亡,细胞最终被完全氧化分解。Pulgarin等^[34]制备了 TiO₂ 多孔薄膜,将 *E. coli* 滴加在薄膜表面,利用傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)和 AFM 表征薄膜在反应前后的变化。结果表明在光催化反应后,含有细菌的薄膜红外光谱发生了明显变化,很多官能团消失,说明细菌的细胞壁结构被破坏,功能基团消失,导致细胞壁发生功能紊乱、破裂,细胞质发生泄漏,进而使细菌凋亡。AFM 表征结果表明薄膜厚度明显降低,说明细菌数量在光催化反应后不断减少,导致整个薄膜厚度变薄,这也从一个侧面说明光催化反应对细菌的杀灭情况。研究结果证明在光催化杀菌过程中,细菌凋亡是由细胞壁结构被破坏所致。Amézaga-Madrid等^[16]制备了 TiO₂ 薄膜,并作为光催化抗菌材料,利用 TEM 观察了 *P. aeruginosa* 在光催化杀菌过程中形态和结构的变化,结果表明,在反应过程中细菌的形态逐渐发生扭曲变形,表面出现了凸起,然后细胞壁和细胞膜破裂,细胞质泄露,细胞结构逐渐破碎,也证明在光催化反应中细菌的凋亡是由细胞壁和细胞膜破裂造成的。此外,Wang等^[35]和 Zhu等^[36]也通过 TEM 观察了光催化反应中 *E. coli* 细胞结构的破裂过程,结果表明细菌的灭亡过程是一个由外向内的过程,即细胞壁和细胞膜首先被破坏,导致胞内物质泄漏,造成细菌凋亡,并且这些胞内物质在光催化反应中会被完全降解。

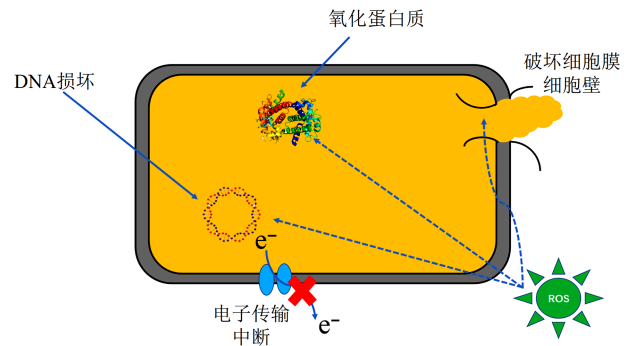


图3 光催化杀菌反应对细胞壁和 DNA 的影响情况(引自[25])
Fig. 3 Photocatalytic antibacterial mechanism (cited from [25])

1.3 破坏遗传物质

第三种杀菌模式为光催化反应破坏微生物遗传物质,导致微生物无法继续分裂增殖而失活。活性自由基会首先攻击细胞壁和细胞膜,待其发生破裂后进入细胞内部,与胞内功能大分子(如蛋白质、DNA和RNA等)发生作用,使其失活,导致细胞代谢紊乱而死亡。其中,具有强氧化性的自由基与DNA发生反应后,可使DNA双链中碱基间的磷酸二酯键断裂,造成DNA分子单链或双链结构断裂,其双螺旋结构被破坏,使DNA复制产生阻碍并造成细胞正常代谢产生紊乱^[21-25, 33]。Dunford等^[37]通过实验证明光催化反应产生的活性自由基可直接攻击DNA双链导致其双螺旋结构解体,造成细菌灭亡。Akhavan等^[38]利用石墨烯/Bi₂WO₆复合材料对病毒进行了光催化杀灭研究,结果表明在反应过程中病毒衣壳蛋白发生变性,而病毒结构随着反应进行被逐渐破坏,RNA遭到破坏并最终分解,阻碍病毒蛋白质的生成,最终导致病毒凋亡。

另一方面,在光催化杀菌反应后,微生物细胞发生破裂,大量胞内物质,包括未能在反应中被完全分解或是发生变性的蛋白质、细胞器、DNA、RNA和代谢物等,都会泄漏到溶液中。这部分物质也具有毒性,如果不能及时将其分解也会造成环境污染,特别是细胞内毒素对人体有很大毒性。但由于光催化技术具有无选择性和无特异性的特点,可将这些物质快速氧化分解生成CO₂和H₂O,不会对环境造成二次污染。因此,光催化技术不仅可将微生物杀灭,更能进一步将其完全分解,这是其他杀菌技术所不具有的优势,使整个反应过程真正做到了绿色、无二次污染。

尽管以上这些机理分析都可用来解释光催化杀菌机理,但有关光催化杀菌作用的过程与机制还有很多疑问,而且目前这些研究分析大都从宏观角度利用显微镜或是光谱法定性说明细菌被杀灭的过程,而对于蛋白质、DNA等功能大分子的变化情况以及由此对细胞结构和生长代谢产生的影响的研究还处于摸索阶段,缺乏深入探讨,无法从分子水平揭示杀菌机理。此外,海洋环境有其自身特点,光催化材料在高氯、高盐环境下的杀菌机制的深度解析也是一个研究盲点,目前尚未有系统研究报道。因此,今后的机理研究应从分子水平入手,结合海洋环境特征,借助分子生物学和先进分析表征手段研究海洋环境光催化杀菌作用的分子机制。对于这些问题的

深度解析,不仅可更加直观了解光催化杀菌作用过程和机理,丰富光催化杀菌理论,更可为高效的可见光催化防污材料的设计和开发提供理论支持。

2 半导体光催化抗菌材料概述

目前,TiO₂和氧化锌(ZnO)是使用较多的光催化型抗菌材料,相关研究也比较成熟。Benabbou等^[11]系统研究了反应条件对TiO₂光催化杀菌性能的影响,通过改变TiO₂浓度、细菌浓度和紫外线强度等得到了最适反应条件,系统研究了TiO₂光催化杀菌性能。Alroushan等^[12]将TiO₂纳米颗粒固定制成薄膜,研究了其对*E. coli*的光催化杀灭性能,并探讨了不同实验条件对杀菌率的影响。Faure等^[13]则研究了细菌浓度和TiO₂结构对光催化杀菌性能的影响,证明TiO₂P25比TiO₂PC500性能更好。Peller等^[18]利用TiO₂在紫外光下具有良好光催化活性实现了对具有较强侵略性的刚毛藻(*Cladophora*)的控制,并研究了在自然光条件和人工紫外光源照射下TiO₂的光催化性能,证实TiO₂可被用于有害藻类的杀灭和清除。Liu和Yang^[15]研究了ZnO和TiO₂在紫外光照下对*E. coli*和乳酸菌的光催化杀灭情况,结果表明在40min内两种材料即可实现对细菌的完全杀灭,显示了良好光催化杀菌性能。Jassby等^[39]研究了聚集体结构和尺寸对ZnO和TiO₂光催化杀菌性能的影响,表明聚集体结构和尺寸能极大程度影响光生自由基的产生,进而影响ZnO和TiO₂光催化杀菌性能。Rodríguez等^[40]制备了ZnO纳米棒薄膜,用于杀灭*E. coli*,结果表明在紫外光照下20min内即可完全杀灭细菌,显示出良好的光催化杀菌性能。

尽管如此,TiO₂和ZnO在光催化杀菌方面的应用也存在不足之处。由于TiO₂禁带宽度为3.2eV,导致其光吸收范围仅局限于紫外光区,而这部分光尚达不到照射到地面的太阳光谱的5%,大大限制了对太阳能的利用^[41-42]。而对ZnO而言,其抗菌性能受材料粒径影响较大^[43-44],而且ZnO也属于紫外光响应半导体,对太阳能利用率较低^[15]。此外,ZnO在水中会逐渐分解为Zn²⁺,导致其杀菌能力下降,加之纳米ZnO对人体细胞有很大杀伤力,极大限制了其应用范围。因此,为有效利用太阳能,降低抗菌材料对环境和人体的危害,开发和设计具有可见光响应、绿色环保的新型光催化抗菌材料具有重要实际意义。

近年来,可见光催化杀菌材料的开发和利用成为了研究热点,国内外已有很多报道。Kang等^[45]在

TiO₂ 纳米管表面沉积了具有可见光响应的硫化镉(CdS)和贵金属铂(Pt), 构成了 CdS/Pt-TiO₂ 三元复合材料, CdS 和 Pt 的加入扩展了 TiO₂ 的可见光吸收范围, 导致其光催化杀菌性能提高, 复合材料对 *E. coli* 的杀灭性能远高于单体材料。Wang 等^[46]通过溶剂热法合成了可见光响应钒酸铋(BiVO₄)纳米管, 研究了光催化杀菌性能, 并通过自由基捕获法研究了光催化杀菌机理, 结果表明光催化杀菌反应中产生的·OH 和 h⁺是起主要杀菌作用的自由基。Ren 等^[47]通过水热法以表面活性剂聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG)为模板成功制备了β钒酸银(β-AgVO₃)纳米带, 并研究了其在荧光灯下的光催化杀菌性能, 结果表明β-AgVO₃ 纳米带在 40 min 内对 *E. coli* 的杀灭率可达 100%, 显示了良好光催化杀菌性能。Wang 等^[35]利用超声雾化热分解方法制备了具有较窄带隙和较大比表面积四硫化二铟合镉(CdIn₂S₄)微球, 在光催化反应中可产生强氧化性 H₂O₂, 对 *E. coli* 具有很好杀灭性能, 并且具有良好的稳定性和重复利用性。Zhu 等^[36]在具有可见光响应的碘氧化铋(BiOI)微球表面负载了纳米 Ag, 解决了单体 BiOI 光催化效率低的问题, 纳米 Ag 的表面等离子体共振效应有效提高了 BiOI 光催化性能, 在 10 min 内即可将 *E. coli* 完全杀灭。Zhang 等^[32]通过水热合成法合成了溴化银-银-钨酸铋(AgBr-Ag-Bi₂WO₆)三元复合材料, 既具有异质结结构, 同时也具有表面等离子体共振效应, 显示出良好光催化杀菌性能, 在可见光照下 15 min 内可将 *E. coli* 完全杀灭。Gan 等^[48]利用水热法制备了碳酸氧铋/铌酸铋(Bi₂O₂CO₃/Bi₃NbO₇)复合材料, 异质结结构的形成提高了复合材料光催化性能, 在 5 h 内可杀灭细菌, 显示出比单体材料及 TiO₂ P25 更好的杀菌性能。

综上所述, 开发可见光响应材料是目前光催化抗菌材料的发展趋势, 而能否更有效提高材料可见光催化性能和海洋环境适应性是该材料能否成功应用于海洋防污领域的关键。今后不仅要设计和开发在海洋环境结构稳定的可见光响应新型半导体材料, 还可通过半导体复合和金属掺杂等方法进一步改性, 加快半导体中光生电子-空穴的分离, 提高半导体材料可见光催化性能, 使其能更好地在实际海洋防污中得到应用。

3 钒酸盐半导体防污材料

近年来, 在已开发的可见光催化材料中, 钒酸盐半导体材料因具有良好可见光催化性能和环境友

好等特性, 引起了研究者的极大兴趣^[49-51]。钒是一种多价态过渡金属元素, 可形成多种不同类型的钒氧化物和钒酸盐化合物, 由于其结构独特性而具有较好光电和催化性能。钒酸盐是一类优良功能材料, 目前广泛应用于荧光材料^[52]、光激发材料^[52]和锂离子电池电极材料^[53]。近期有研究报道一些钒酸盐材料因具有较小带隙, 对可见光有良好吸收能力, 在可见光催化领域有潜在应用前景, 逐渐受到研究者关注^[47, 51]。目前常用的钒酸盐半导体材料主要包括钒酸银、钒酸铋、钒酸铁、钒酸铈、钒酸铟和钒酸钴等, 但因其晶体结构和电子结构的多样性, 目前研究还不够深入。

3.1 钒酸银

钒酸银是一种非计量钒酸盐化合物, 随着 Ag₂O-V₂O₅-VO₂ 体系中 Ag、V 和 O 含量不同, 其晶体结构也不尽相同, 常见的有 AgVO₃、Ag₂V₄O₁₁、Ag₃VO₄、Ag₂V₄O₇ 等^[54], 目前在锂离子电池和传感器等领域有广泛应用^[52-53]。近年来, 由于钒酸银具有特殊杂化轨道而拥有较窄带隙($E_g < 2.5$ eV), 加上环境友好和易形成一维结构的特性, 使其具有良好可见光催化性能, 在光催化方面的应用前景受到了广泛关注。Shi 等^[55]利用水热法制备了 Ag₂V₄O₁₁ 纳米管, 禁带宽度 2.0 eV, 在可见光下有很好的光催化活性。Mo 等^[56]报道了通过超声法和水热法制备了负载纳米 Ag 的 Ag₂V₄O₁₁ 纳米带, 对有机物甲苯、苯甲醛和苯甲酸具有良好吸附和催化氧化性能。Huang 等^[57]以十六烷基三甲基溴化铵(cetyltrimethylammonium ammonium bromide, CTAB)为模板控制合成了系列钒酸银材料, 研究了 CTAB 对钒酸银晶型的影响, 并研究了其可见光催化性能, 证实钒酸银材料均具有良好可见光催化活性。Xu 等^[58]利用稀土元素对 Ag₃VO₄ 进行改性, 提高了 Ag₃VO₄ 光催化活性, 并研究了光催化机理。Chen 等^[59]利用水热法制备了可见光响应钒酸银, 并研究了不同反应条件对钒酸银形貌、晶型和光催化性能的影响, 研究表明α-Ag₃VO₄ 光催化性能最佳。Vu 等^[60]通过水热法并借助超声波-微波合成了一维 AgVO₃ 纳米棒, 对可见光具有很好响应, 表现出良好可见光催化降解和杀菌性能。Wang 等^[61]利用水热合成法制备了 Ag₄V₂O₇, 并通过改变表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮(polyvinyl pyrrolidone, PVP)量得到了不同形貌 Ag₄V₂O₇, 结果表明这些材料均具有良好可见光催化性能, 稳定性良好。

我们课题组通过水热法制备了长度约为 500 nm、直径约 20~40 nm 的一维 $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ 纳米线, 首先通过在可见光下催化降解环境污染物双酚 A 来评价其可见光催化性能; 然后以常见病原微生物 *E. coli* 和 *S. aureus* 为模式菌, 研究了一维 $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ 纳米线光催化杀菌性能、过程和作用机制, 并提出一维 $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ 纳米线光催化杀菌机理^[62]。研究结果表明, 一维 $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ 纳米线 E_g 为 2.01 eV, 比表面积为 47.62 m^2/g , 在可见光照下显示出良好光催化性能, 150 min 内双酚 A 降解率可达 100%。在可见光照下一维 $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ 纳米线显示出良好光催化杀菌性能, 反应进行 30 min 后约有 2.1 log 的 *E. coli* 和 2.4 log 的 *S. aureus* 存活, 光催化杀菌率均可达 99.99%。若继续延长反应时间至 60 min 可发现存活 *E. coli* 和 *S. aureus* 数目已很少, 几乎被完全杀灭。在一维 $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ 纳米线光催化杀菌反应中, $\cdot\text{OH}$ 和 h^+ 是起主要作用的光生自由基, 可攻击细菌细胞破坏其细胞壁和细胞膜, 导致细胞质流出进而使细菌凋亡, 同时可进一步氧化分解胞内物质, 实现对微生物的完全杀灭。

3.2 钒酸铋

钒酸铋是一种淡黄色无机颜料, 具有铁电性质和离子导电特性, 并且具有无毒、耐腐蚀性好、稳定性高、催化活性高及对环境友好等优良性能, 目前在多个领域有广泛应用, 特别是在海洋环境中结构稳定, 具有良好的应用潜力。自从 1998 年 Kudo 等^[63]首次报道 BiVO_4 具有可见光光解水性能后, 迅速激发对其光催化性能的研究热情。 BiVO_4 主要有三种晶形: 单斜相白钨矿结构(m- BiVO_4)、四方相锆石型结构(BiVO_4 (z-t))及四方相白钨矿结构(BiVO_4 (s-t))。其中 m- BiVO_4 具有更高光催化活性^[49-51], 这是因为 m- BiVO_4 禁带宽度相对较窄($E_g=2.4$ eV), 非常接近太阳光谱的中心。另外, 其导带主要由 V 3d 轨道构成, 而价带则是由 Bi 6s 和 O 2p 轨道杂化而成, 这种杂化轨道有效减小能带间隙, 使其具有良好可见光吸收性能, 成为一种应用前景良好的新型可见光催化材料^[49-51]。近年来, 许多研究者对 BiVO_4 光催化性能做了进一步研究。其中, 王文中课题组系统研究了 BiVO_4 纳米材料光催化活性, 他们利用不同方法制备了多种形貌 BiVO_4 , 利用 PEG 通过超声法制备了 BiVO_4 纳米颗粒, 尺寸大小约为 60 nm, 比普通方法制备 BiVO_4 具有更好可见光催化活性^[49]; 利用 CTAB 制备出 m- BiVO_4 , 在可见光下对罗丹明 B(Rhoda-

mine B, RhB)有很好降解效果, 化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)去除率可达 53%^[50]; 此外, 该研究组以乙二醇为溶剂, 通过溶剂热法制备了不同形貌 BiVO_4 , 分析了 BiVO_4 从形成纳米棒到形成微球结构的生长机理, 结果表明微球结构在可见光下 60 min 内可完全降解 RhB, 显示出良好光催化性能^[51]。Xi 和 Ye^[64]通过简单水热法制备了 m- BiVO_4 纳米片, 将具有良好活性的(001)晶面暴露在外, 在光催化降解污染物和光解水方面显示出极佳性能。

本课题组通过在水热合成过程中不加入和加入不同表面活性剂(乙二醇四乙酸、PVP 和十二烷基硫酸钠)作为模板剂合成了不同形貌 BiVO_4 , 并通过在可见光下催化杀灭 *P. aeruginosa* 来评价其光催化防污活性^[65]。结果显示所合成不同形貌 BiVO_4 样品均表现出了较好光催化杀菌活性, 其中利用十二烷基硫酸钠制备的具有类葡萄状 BiVO_4 表现出了最高光催化杀菌活性, 120 min 杀菌率能达 99.9%。自由基捕获实验证实 h^+ 是在 BiVO_4 光催化杀菌过程中起主要作用的光生自由基, h^+ 首先破坏 *P. aeruginosa* 细胞壁, 导致胞内物质外泄, 最终细菌死亡。重复利用实验结果显示所制备 BiVO_4 有良好的光催化稳定性, 具备实际应用潜力。

3.3 钒酸盐复合材料

由于纯相单体光催化剂中光电子-空穴分离较慢, 光生载流子易复合, 导致光催化性能受限, 而通过元素掺杂或半导体复合构建复合材料可加速电子-空穴分离, 提高材料光催化性能。因此, 基于钒酸盐半导体材料, 不仅可利用现有钒酸盐半导体材料进行有效组合, 还可利用贵金属元素和其他具有良好光催化性能的半导体材料对钒酸盐进行修饰改性, 进一步提高光催化性能, 目前已有很多关于钒酸盐半导体掺杂和复合改性的报道。

半导体复合即选择两种能带位置匹配的半导体材料, 通过物理或化学方法将其复合为一体, 形成异质结结构, 加速光生电子-空穴分离, 使光生载流子快速迁移, 是一种提高材料光催化性能行之有效的方法。Hu 等^[66]将 BiVO_4 与 TiO_2 进行复合形成异质结结构, 大大提高了 TiO_2 光催化性能, 在可见光下对气相苯具有良好降解效果。Guan 等^[67]合成了核壳结构的 $\text{BiVO}_4@/\text{Bi}_2\text{O}_3$ n-p 异质结, 在可见光下表现出良好光催化活性。Wetchakun 等^[68]通过水热法制备了 $\text{BiVO}_4/\text{CeO}_2$ 复合催化剂, 具有良好可见光吸收

性能,可高效快速降解有机染料。Su 等^[69]利用沉淀法和煅烧法制备了多孔 V_2O_5 - $BiVO_4$ 异质结结构,研究了复合材料可见光催化性能和光催化反应机理,证实复合材料比单体材料具有更好光催化性能。Wang 等^[70]利用水热法在 $BiVO_4$ 表面负载 Cu_2O 纳米颗粒,得到了 $Cu_2O/BiVO_4$ p - n 异质结,有效提高复合材料光催化性能。He 等^[71]通过化学侵蚀法在 $BiVO_4$ 片状结构上成功制备了 $BiOCl/BiVO_4$ p - n 异质结复合材料,复合材料在可见光照下对甲基橙有良好降解效果,结果表明异质结结构具有比单体材料更好的光催化性能。Li 等^[72]利用十六烷基苯磺酸钠在 m - $BiVO_4$ 的选择性吸附,利用原位沉淀法在 m - $BiVO_4$ (040)晶面上负载 Ag_3PO_4 纳米颗粒,构建了异质结结构,提高了复合材料可见光催化性能,对亚甲基蓝(methylene blue, MB)降解率在 10 min 即可达 100%。Yang 等^[73]在钒酸银纳米带上原位生长钒酸铋,形成了 $BiVO_4@β-AgVO_3$ 异质结结构,在可见光下具有良好光催化性能。Chen 等^[74]利用研磨法制备了 $CaFe_2O_4/Ag_3VO_4$ p - n 异质结结构,在可见光照下对 MB 有很好光催化降解效果。

本课题组利用简单的一步水热法制备了 $Bi_2WO_6/BiVO_4$ 三维巢状分层微球,并通过控制反应时间以及 Bi_2WO_6 和 $BiVO_4$ 的复合比例实现了对 $Bi_2WO_6/BiVO_4$ 的控制合成。复合材料是由 Bi_2WO_6 和 $BiVO_4$ 在 PVP 作用下一起生长形成的,因晶体各向异性生长和奥氏熟化过程形成二维纳米片并不断堆积生长,最终组装成三维巢状分层微球^[75-76]。随着 $BiVO_4$ 比例的增加,复合材料结构发育更加完善,可见光吸收性能和比表面积都逐渐提高,表明 $BiVO_4$ 与 Bi_2WO_6 的复合形成异质结结构,可有效改善复合材料光催化性能。 $Bi_2WO_6/BiVO_4$ -1 显示出比单体材料更好的光催化杀菌性能,30 min 内对典型海洋污损微生物 *P. aeruginosa* 的杀菌率可达 99.99%,而且海洋环境稳定性良好,在海洋防污中将具有潜在应用前景。同时,对 *E. coli* 和 *S. aureus* 也显示出极佳光催化杀菌性能,30 min 内杀菌率均可达 99.99%,表明复合材料具有广谱抗菌性能,其中 $\cdot OH$ 和 h^+ 是起主要作用的自由基。本课题组还通过共沉淀结合水热法制备了具有 p - n 异质结结构的 $BiOI/BiVO_4$ 复合光催化剂^[77]。 $BiOI$ 和 $BiVO_4$ 两者之间形成交错型异质结结构,有利于光生电子空穴对的转移,进而提高光生量子产率。因此,复合光催化剂与 $BiOI$ 和 $BiVO_4$ 单体相比表现出更高的光催化活性。所合成光

催化剂中 30% $BiOI/BiVO_4$ 复合光催化剂催化活性最高,在 240 min 内光催化降解 MB 的效率可以达到 90%以上,光照 120 min 后光催化杀菌率能够达到 99.99%。这种与单体相比较高的催化活性与 $BiOI$ 和 $BiVO_4$ 之间形成的异质结结构相关,在光催化过程中起主要作用的自由基种类为 $\cdot O_2^-$ 和 h^+ 。 $BiOI/BiVO_4$ 复合光催化剂同样在海洋环境中表现出了较好的光催化稳定性,有应用于实际环境中的潜力。同时,课题组第一次通过半导体复合的方式,利用简单水热法合成了具有 n - n 同型异质结结构的 $AgI/BiVO_4$ 复合材料^[78]。通过控制原料用量合成了 AgI 含量为 10%、20%、30%和 40%的 $AgI/BiVO_4$ 复合材料,并采用同样方法合成 AgI 和 $BiVO_4$ 单体材料。 $AgI/BiVO_4$ 复合材料在光催化降解 RhB 和光催化杀菌领域均表现出了非常好的活性,150 min 对 RhB 降解率能够达 98%以上;同时可见光照射 30 min 后对 *P. aeruginosa* 的杀菌率能够达 99.99%以上。 $AgI/BiVO_4$ 复合材料杰出的光催化性能与两者之间形成的异质结结构密切相关,异质结结构的形成提高了复合材料可见光吸收性能和光生电子和空穴对的分离效率,其中 $\cdot O_2^-$ 和 h^+ 是 $AgI/BiVO_4$ 复合材料在光催化杀菌过程中起主要作用的自由基基团。重复利用实验说明所合成 $AgI/BiVO_4$ 复合材料在海洋环境具有良好光催化稳定性,有进一步应用于水体净化和海洋防污的潜力。

另一方面,利用贵金属银(Ag)对钒酸盐半导体材料进行掺杂改性也是一种提高光催化性能的方法。由于贵金属 Ag 具有特殊的表面等离子体共振效应(surface plasmon resonance, SPR)和良好导电性、催化性,可有效扩展半导体材料可见光吸收范围^[79-83]。并且纳米 Ag 可以电子捕获阱来捕获电子,从而促进电子传递,有效抑制光生载流子复合^[79-83]。此外,对于含 Ag 半导体材料来说,Ag 的掺杂可使半导体材料表面电子快速转移到纳米 Ag 表面,有效保护了含 Ag 材料不被还原,并因此大大提高半导体材料可见光催化性能和稳定性^[79-83]。Zhao 等^[79]利用简单水热法制备了一维 $AgVO_3$ 纳米棒,并加入还原剂在纳米棒表面原位生成了纳米 Ag 颗粒,大大提高了复合材料可见光催化性能。Singh 等^[80]利用超声法制备了负载纳米 Ag 的一维 $AgVO_3$ 纳米线,纳米 Ag 的生成使复合材料具有 SPR,进而大大提高复合材料可见光吸收性能,在光催化杀菌中显示了良好性能。Sang 等^[81]利用离子交换法在钒酸银纳米带上原位生长 $AgBr$,并通过光照还原生成了纳米 Ag,得到的

AgVO₃@AgBr@Ag 纳米带复合结构具有异质结结构和 SPR, 在 12 min 内对 RhB 的降解率即可达 100%, 显示出极佳光催化性能。Zhang 等^[84]将纳米 Ag 负载到 BiVO₄ 形成了 Ag/BiVO₄ 复合材料, 纳米 Ag 的掺杂不仅扩展了 BiVO₄ 光吸收范围, 更进一步提高了光催化性能, 在可见光下显示出对甲基橙良好的降解效果。Zhou 等^[85]利用光照还原法和煅烧法得到了 Ag-AgCl/BiVO₄ 三元复合材料, 研究了煅烧温度和纳米 Ag 负载量对复合材料光催化性能的影响, 结果表明 Ag-AgCl 与 BiVO₄ 的复合增强了 BiVO₄ 可见光催化性能, 复合材料在可见光下对甲基橙的降解率大大提高。

本课题组采用贵金属掺杂的方法, 利用简单水热法通过控制加入 Ag⁺ 的量一步合成了负载纳米 Ag 的 Ag/AgVO₃ 复合材料, 在可见光下 Ag/AgVO₃ 对典型模式菌 *E. coli* 和 *S. aureus* 的光催化杀菌率在 30 min 内都可达 99.99%, 显示出比单体 AgVO₃ 更好的杀菌性能, 并具有较高稳定性和重复利用性^[86]。其中·O₂⁻ 和 h⁺ 是起主要作用的自由基, 可攻击细菌细胞破坏其细胞壁和细胞膜, 导致细胞质流出进而使细菌凋亡, 同时可进一步氧化分解胞内物质, 实现对微生物的完全杀灭。可见光催化性能主要源于纳米 Ag 对 AgVO₃ 的掺杂, 纳米 Ag 产生的 SPR, 不仅提高了复合材料可见光吸收性能, 并且加速了光生电子-空穴分离, 同时提高了复合材料结构稳定性, 加上 AgVO₃ 良好的结晶度和较大的比表面积, 共同导致了复合材料光催化活性的提高。

4 结论与展望

生物污损问题是当今海洋工程装备在服役过程中面临的重大问题之一, 不仅给海洋工程装备安全服役带来威胁, 更为国民经济带来巨大损失。因此, 研究和开发高效、环保的新型防污材料具有重大意义。而光催化抗菌材料因高效、环保和广谱杀菌特性将在今后的海洋防污中有很好的应用前景。本研究中提及的钒酸盐半导体材料大多在海洋环境中表现出结构和性能的稳定性的, 展现了高效可见光催化杀菌性能, 并具有环境友好特性, 是一类在海洋防污中有潜在应用前景的材料。但是将光催化抗菌材料应用到海洋防污还面临着许多问题和挑战, 需要更加深入的研究和探讨。

首先, 是半导体材料的可见光响应问题。具有可见光响应的材料才能实现太阳能的有效利用, 因

此, 还需要对开发新型具有良好可见光催化性能的材料进行更深入的研究, 并利用现有材料通过多种方法进行改性, 提高可见光催化性能。

其次, 是材料在海水中的稳定性和重复利用性问题。由于海洋环境复杂和高盐的特点, 部分材料在海水中会被侵蚀而导致性能下降, 并且考虑到光催化反应需要在有充足光照环境下进行, 因此, 如何使材料在海水中持续发挥作用而不受环境因素影响也是海洋防污要考虑的关键问题。

第三, 目前对于光催化防污抗菌机理研究多基于相对宏观角度, 并且对光催化杀菌作用的分子机制研究还有分歧, 相关研究也很不系统, 无法从分子水平更深入地揭示杀菌机理。特别是在海洋特殊高氯高盐环境中的机理研究更是欠缺。海洋环境防污机理研究对设计和开发光催化防污材料具有重要参考意义, 深入的机理研究可更有针对性地开发新型防污材料。

最后, 本文提及的钒酸盐半导体材料虽具有良好的催化活性和环境友好等特性, 但由于其复杂的晶体结构和多样的性质, 这一类材料还有待更深入的研究, 需进一步探索和研究才能使其真正应用到实海环境中。随着科学技术的不断进步和发展, 相信经过更深入研究和探索, 在不久的将来可真正发挥光催化材料在海洋防污中的应用效力。

参考文献:

- [1] Lewin R. Microbial adhesion is a sticky problem[J]. *Science*, 1984, 224(4647): 375-377.
- [2] Coutts A D M, Valentine J P, Edgar G J, et al. Removing vessels from the water for biofouling treatment has the potential to introduce mobile non-indigenous marine species[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2010, 60(9): 1533-1540.
- [3] Piola R F, Dafforn K A, Johnston E L. The influence of antifouling practices on marine invasions[J]. *Biofouling*, 2009, 25(7): 633-644.
- [4] Negri A, Marshall P. TBT contamination of remote marine environments: Ship groundings and ice-breakers as sources of organotins in the Great Barrier Reef and Antarctica[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90: S31-S40.
- [5] Jelic-Mrcelic G, Sliskovic M, Antolic B. Biofouling communities on test panels coated with TBT and TBT-free copper based antifouling paints[J]. *Biofouling*, 2006, 22(5): 293-302.
- [6] De Kwaadsteniet M, Botes M, Cloete T E. Application of nanotechnology in antimicrobial coatings in the water

- industry[J]. *Nano*, 2011, 6(5): 395-407.
- [7] Callow J A, Callow M E. Trends in the development of environmentally friendly fouling-resistant marine coatings[J]. *Nature Communications*, 2011, 2: 244.
- [8] Banerjee I, Pangule R C, Kane R S. Antifouling Coatings: Recent Developments in the Design of Surfaces That Prevent Fouling by Proteins, Bacteria, and Marine Organisms[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(6): 690-718.
- [9] Landoulsi J, Cooksey K E, Dupres V. Review - Interactions between diatoms and stainless steel: focus on biofouling and biocorrosion[J]. *Biofouling*, 2011, 27(10): 1105-1124.
- [10] Matsunaga T, Tomoda R, Nakajima T, et al. Continuous-sterilization system that uses photoconductor powders[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1988, 54(6): 1330-1333.
- [11] Benabbou A K, Derriche Z, Felix C, et al. Photocatalytic inactivation of *Escherichia coli*-Effect of concentration of TiO₂ and microorganism, nature, and intensity of UV irradiation[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2007, 76(3-4): 257-263.
- [12] Alrousan D M A, Dunlop P S M, McMurray T A, et al. Photocatalytic inactivation of *E. coli* in surface water using immobilised nanoparticle TiO₂ films[J]. *Water Research*, 2009, 43(1): 47-54.
- [13] Faure M, Gerardin F, Andre J C, et al. Study of photocatalytic damages induced on *E. coli* by different photocatalytic supports (various types and TiO₂ configurations)[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 2011, 222(2-3): 323-329.
- [14] Krýsa J, Musilová E, Zita J. Critical assessment of suitable methods used for determination of antibacterial properties at photocatalytic surfaces[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 195: 100-106.
- [15] Liu H L, Yang T C K. Photocatalytic inactivation of *Escherichia coli* and *Lactobacillus helveticus* by ZnO and TiO₂ activated with ultraviolet light[J]. *Process Biochemistry*, 2003, 39(4): 475-481.
- [16] Amézaga-Madrid P, Silveyra-Morales R, Córdoba-Fierro L, et al. TEM evidence of ultrastructural alteration on *Pseudomonas aeruginosa* by photocatalytic TiO₂ thin films[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2003, 70(1): 45-50.
- [17] Wan Y, Zhang D, Wang Y, et al. Vancomycin-functionalised Ag@TiO₂ phototoxicity for bacteria[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1): 306-312.
- [18] Peller J R, Whitman R L, Griffith S, et al. TiO₂ as a photocatalyst for control of the aquatic invasive alga, *Cladophora*, under natural and artificial light[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2007, 186(2): 212-217.
- [19] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95(1): 69-96.
- [20] Rengifo-Herrera J A, Pulgarin C. Photocatalytic activity of N, S co-doped and N-doped commercial anatase TiO₂ powders towards phenol oxidation and *E. coli* inactivation under simulated solar light irradiation[J]. *Solar Energy*, 2010, 84(1): 37-43.
- [21] Dalrymple O K, Stefanakos E, Trotz M A, et al. A review of the mechanisms and modeling of photocatalytic disinfection[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2010, 98(1-2): 27-38.
- [22] Huh A J, Kwon Y J. "Nanoantibiotics": A new paradigm for treating infectious diseases using nanomaterials in the antibiotics resistant era[J]. *Journal of Controlled Release*, 2011, 156(2): 128-145.
- [23] Sharma V K, Triantis T M, Antoniou M G, et al. Destruction of microcystins by conventional and advanced oxidation processes: A review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 91: 3-17.
- [24] Malato S, Fernandez-Ibanez P, Maldonado M I, et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends[J]. *Catalysis Today*, 2009, 147(1): 1-59.
- [25] Li Q, Mahendra S, Lyon D Y, et al. Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications[J]. *Water Research*, 2008, 42(18): 4591-4602.
- [26] 张慧书, 刘守新. TiO₂ 光催化杀菌机理及应用研究进展[J]. *科学技术与工程*, 2009, 17: 5049-5064.
Zhang Huishu, Liu Shouxin. Progress of mechanism and application of photocatalytic bactericidal effect of TiO₂[J]. *Science Technology and Engineering*, 2009, 17: 5049-5064.
- [27] 邓慧华, 陆祖宏. 半导体光催化杀菌的机理和应用[J]. *东南大学学报*, 1996, 26: 1-6.
Deng Huihua, Lu Zuhong. Mechanism of semiconductor photo-killing microbial cell and its application[J]. *Journal of Southeast University*, 1996, 26: 1-6.
- [28] Gao M, An T, Li G, et al. Genetic studies of the role of fatty acid and coenzyme A in photocatalytic inactivation of *Escherichia coli*[J]. *Water Research*, 2012, 46(13): 3951-3957.
- [29] Matsunaga T, Tomoda R, Nakajima T, et al. Photoelectrochemical sterilization of microbial-cells by semiconductor powders[J]. *Fems Microbiology Letters*, 1985, 29(1-2): 211-214.
- [30] Saito T, Iwase T, Horie J, et al. Mode of photocatalytic bactericidal action of powdered semiconductor TiO₂ on *Mutans streptococci*[J]. *Journal of Photochemistry and*

- Photobiology B-Biology, 1992, 14(4): 369-379.
- [31] Hou Y, Li X, Zhao Q, et al. Role of Hydroxyl Radicals and Mechanism of *Escherichia coli* Inactivation on Ag/AgBr/TiO₂ Nanotube Array Electrode under Visible Light Irradiation[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(7): 4042-4050.
- [32] Zhang L S, Wong K H, Yip H Y, et al. Effective Photocatalytic Disinfection of *E. coli* K-12 Using AgBr-Ag-Bi₂WO₆ Nanojunction System Irradiated by Visible Light: The Role of Diffusing Hydroxyl Radicals[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(4): 1392-1398.
- [33] Wu P, Imlay J A, Shang J K. Mechanism of *Escherichia coli* inactivation on palladium-modified nitrogen-doped titanium dioxide[J]. Biomaterials, 2010, 31(29): 7526-7533.
- [34] Pulgarin C, Kiwi J, Nadtochenko V. Mechanism of photocatalytic bacterial inactivation on TiO₂ films involving cell-wall damage and lysis[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2012, 128: 179-183.
- [35] Wang W, Ng T W, Ho W K, et al. CdIn₂S₄ microsphere as an efficient visible-light-driven photocatalyst for bacterial inactivation: Synthesis, characterizations and photocatalytic inactivation mechanisms[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2013, 129: 482-490.
- [36] Zhu L, He C, Huang Y, et al. Enhanced photocatalytic disinfection of *E. coli* 8099 using Ag/BiOI composite under visible light irradiation[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 91: 59-66.
- [37] Dunford R, Salinaro A, Cai L Z, et al. Chemical oxidation and DNA damage catalysed by inorganic sunscreen ingredients[J]. Febs Letters, 1997, 418(1-2): 87-90.
- [38] Akhavan O, Choobtashani M, Ghaderi E. Protein Degradation and RNA Efflux of Viruses Photocatalyzed by Graphene-Tungsten Oxide Composite Under Visible Light Irradiation[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(17): 9653-9659.
- [39] Jassby D, Farnar Budarz J, Wiesner M. Impact of Aggregate Size and Structure on the Photocatalytic Properties of TiO₂ and ZnO Nanoparticles[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(13): 6934-6941.
- [40] Rodríguez J, Paraguay-Delgado F, López A, et al. Synthesis and characterization of ZnO nanorod films for photocatalytic disinfection of contaminated water[J]. Thin Solid Films, 2010, 519(2): 729-735.
- [41] Kubacka A, Fernandez-Garcia M, Colon G. Advanced Nanoarchitectures for Solar Photocatalytic Applications[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(3): 1555-1614.
- [42] Nakata K, Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews, 2012, 13(3): 169-189.
- [43] Nair S, Sasidharan A, Divya Rani V V, et al. Role of size scale of ZnO nanoparticles and microparticles on toxicity toward bacteria and osteoblast cancer cells[J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2008, 20(1): 235.
- [44] Wang Y, Li X, Wang N, Quan X, Chen Y. Controllable synthesis of ZnO nanoflowers and their morphology-dependent photocatalytic activities[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 62(3): 727-732.
- [45] Kang Q, Lu Q Z, Liu S H, et al. A ternary hybrid CdS/Pt-TiO₂ nanotube structure for photoelectrocatalytic bactericidal effects on *Escherichia Coli*[J]. Biomaterials, 2010, 31(12): 3317-3326.
- [46] Wang W, Yu Y, An T, et al. Visible-Light-Driven Photocatalytic Inactivation of *E. coli* K-12 by Bismuth Vanadate Nanotubes: Bactericidal Performance and Mechanism[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(8): 4599-4606.
- [47] Ren J, Wang W, Shang M, et al. Photocatalytic activity of silver vanadate with one-dimensional structure under fluorescent light[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 183(1-3): 950-953.
- [48] Gan H, Zhang G, Huang H. Enhanced visible-light-driven photocatalytic inactivation of *Escherichia coli* by Bi₂O₂CO₃/Bi₃NbO₇ composites[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 250: 131-137.
- [49] Shang M, Wang W, Zhou L, et al. Nanosized BiVO₄ with high visible-light-induced photocatalytic activity: Ultrasonic-assisted synthesis and protective effect of surfactant[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172(1): 338-344.
- [50] Yin W, Wang W, Zhou L, et al. CTAB-assisted synthesis of monoclinic BiVO₄ photocatalyst and its highly efficient degradation of organic dye under visible-light irradiation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 173(1-3): 194-199.
- [51] Shang M, Wang W, Ren J, et al. A novel BiVO₄ hierarchical nanostructure: controllable synthesis, growth mechanism, and application in photocatalysis[J]. Cryst-EngComm, 2010, 12(6): 1754-1758.
- [52] Xiong C, Aliev A E, Gnade B, et al. Fabrication of silver vanadium oxide and V₂O₅ nanowires for electrochromics[J]. ACS Nano, 2008, 2(2): 293-301.
- [53] Song J M, Lin Y Z, Yao H B, et al. Superlong β-AgVO₃ Nanoribbons: High-Yield Synthesis by a Pyridine-Assisted Solution Approach, Their Stability, Electrical and Electrochemical Properties[J]. ACS Nano, 2009, 3(3): 653-660.
- [54] Hu X, Hu C. Preparation and visible-light photocatalytic activity of Ag₃VO₄ powders[J]. Journal of Solid State

- Chemistry, 2007, 180(2): 725-732.
- [55] Shi H, Li Z, Kou J, et al. Facile Synthesis of Single-Crystalline $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ Nanotube Material as a Novel Visible-Light-Sensitive Photocatalyst[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(1): 145-151.
- [56] Mo M, Zheng M, Tang J, et al. Selective oxidation of toluene using Ag nanoparticles self-supported on $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ nanobelts[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2015, 41(7): 4067-4076.
- [57] Huang C M, Cheng K W, Pan G T, et al. CTAB-assisted hydrothermal synthesis of silver vanadates and their photocatalytic characterization[J]. *Chemical Engineering Science*, 2010, 65(1): 148-152.
- [58] Xu H, Li H, Xu L, et al. Enhanced Photocatalytic Activity of Ag_3VO_4 Loaded with Rare-Earth Elements under Visible-Light Irradiation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(24): 10771-10778.
- [59] Chen L C, Pan G T, Yang T C K, et al. In situ DRIFT and kinetic studies of photocatalytic degradation on benzene vapor with visible-light-driven silver vanadates[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1-3): 644-651.
- [60] Vu T A, Dao C D, Hoang T T T, et al. Synthesis of novel silver vanadates with high photocatalytic and antibacterial activities[J]. *Materials Letters*, 2014, 123: 176-180.
- [61] Wang J, Yang X, Chen J, et al. Photocatalytic Activity of Novel $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7$ Photocatalyst Under Visible Light Irradiation[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, 97(1): 267-274.
- [62] Ju P, Fan H, Ai S, et al. Photocatalytic activity of one-dimensional $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ nanowires in the degradation of bisphenol a under visible-light irradiation[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2015, 41(6): 3683-3697.
- [63] Kudo A, Ueda K, Kato H, et al. Photocatalytic O_2 evolution under visible light irradiation on BiVO_4 in aqueous AgNO_3 solution[J]. *Catalysis Letters*, 1998, 53(3-4): 229-230.
- [64] Xi G, Ye J. Synthesis of bismuth vanadate nanoplates with exposed {001} facets and enhanced visible-light photocatalytic properties[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(11): 1893-1895.
- [65] Xiang Z, Wang Y, Ju P, et al. Controlled Synthesis and Photocatalytic Antifouling Properties of BiVO_4 with Tunable Morphologies[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2017, 46(2): 758-765.
- [66] Hu Y, Li D, Zheng Y, et al. $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ nanocrystalline heterostructure: A wide spectrum responsive photocatalyst towards the highly efficient decomposition of gaseous benzene[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2011, 104(1-2): 30-36.
- [67] Guan M L, Ma D K, Hu S W, et al. From Hollow Olive-Shaped BiVO_4 to n-p Core-Shell $\text{BiVO}_4@/\text{Bi}_2\text{O}_3$ Microspheres: Controlled Synthesis and Enhanced Visible-Light-Responsive Photocatalytic Properties[J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50(3): 800-805.
- [68] Wetchakun N, Chaiwichain S, Inceesungvorn B, et al. $\text{BiVO}_4/\text{CeO}_2$ Nanocomposites with High Visible-Light-Induced Photocatalytic Activity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(7): 3718-3723.
- [69] Su J, Zou X X, Li G D, et al. Macroporous $\text{V}_2\text{O}_5\text{-BiVO}_4$ Composites: Effect of Heterojunction on the Behavior of Photogenerated Charges[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(16): 8064-8071.
- [70] Wang W, Huang X, Wu S, et al. Preparation of p-n junction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4$ heterogeneous nanostructures with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2013, 134: 293-301.
- [71] He Z, Shi Y, Gao C, et al. $\text{BiOCl}/\text{BiVO}_4$ p-n Heterojunction with Enhanced Photocatalytic Activity under Visible-Light Irradiation[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(1): 389-398.
- [72] Li C, Zhang P, Lv R, et al. Selective Deposition of Ag_3PO_4 on Monoclinic $\text{BiVO}_4(040)$ for Highly Efficient Photocatalysis[J]. *Small*, 2013, 9(23): 3951-3956.
- [73] Yang Y, Liu Y, Huang B, et al. Enhanced visible photocatalytic activity of a $\text{BiVO}_4@/\beta\text{-AgVO}_3$ composite synthesized by an in situ growth method[J]. *RSC Adv*, 2014, 4(39): 20058-20061.
- [74] Chen S F, Wei Z, Wei L, et al. Preparation, characterization and activity evaluation of p-n junction photocatalyst p- $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{n-Ag}_3\text{VO}_4$ under visible light irradiation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(2-3): 1415-1423.
- [75] Ju P, Wang P, Li B, et al. A novel calcined $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{BiVO}_4$ heterojunction photocatalyst with highly enhanced photocatalytic activity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 236: 430-437.
- [76] Ju P, Wang Y, Sun Y, et al. Controllable one-pot synthesis of a nest-like $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{BiVO}_4$ composite with enhanced photocatalytic antifouling performance under visible light irradiation[J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(11): 4588-4602.
- [77] Xiang Z B, Wang Y, Zhang D, et al. $\text{BiOI}/\text{BiVO}_4$ p-n heterojunction with enhanced photocatalytic activity under Visible-light irradiation[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2016, 40: 83-92.
- [78] Xiang Z, Wang Y, Ju P, et al. Facile fabrication of AgI/BiVO_4 composites with enhanced visible photocatalytic degradation and antibacterial ability[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 721: 622-627.
- [79] Zhao W, Guo Y, Faiz Y, et al. Facile in-suit synthesis of

- Ag/AgVO₃ one-dimensional hybrid nanoribbons with enhanced performance of plasmonic visible-light photocatalysis[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2015, 163: 288-297.
- [80] Singh A, Dutta D P, Ballal A, et al. Visible light driven photocatalysis and antibacterial activity of AgVO₃ and Ag/AgVO₃ nanowires[J]. *Materials Research Bulletin*, 2014, 51: 447-454.
- [81] Sang Y, Kuai L, Chen C, et al. Fabrication of a Visible-Light-Driven Plasmonic Photocatalyst of AgVO₃@AgBr@Ag Nanobelt Heterostructures[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(7): 5061-5068.
- [82] Ji Z, Ismail M N, Callahan D M, et al. The role of silver nanoparticles on silver modified titanosilicate ETS-10 in visible light photocatalysis[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2011, 102(1-2): 323-333.
- [83] Zhang Q, Li W, Moran C, et al. Seed-Mediated Synthesis of Ag Nanocubes with Controllable Edge Lengths in the Range of 30-200 nm and Comparison of Their Optical Properties[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(32): 11372-11378.
- [84] Zhang A, Zhang J. Synthesis and characterization of Ag/BiVO₄ composite photocatalyst[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(10): 3224-3227.
- [85] Zhou Z, Long M, Cai W, et al. Synthesis and photocatalytic performance of the efficient visible light photocatalyst Ag-AgCl/BiVO₄[J]. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 2012, 353: 22-28.
- [86] Ju P, Fan H, Zhang B, et al. Enhanced photocatalytic activity of β-AgVO₃ nanowires loaded with Ag nanoparticles under visible light irradiation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 109: 107-110.

Research progress on vanadate visible-light photocatalytic antifouling materials

WANG Yi^{1, 3, 4}, JU Peng^{1, 2}, ZHANG Dun^{1, 3, 4}

(1. CAS Key Laboratory of Marine Environmental Corrosion and Bio-fouling, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Marine Ecology Center, The First Institute of Oceanography, MNR, Qingdao 266061, China; 3. Open Studio for Marine Corrosion and Protection, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China; 4. Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China)

Received: Jul. 2, 2018

Key words: biofouling; semiconductor material; visible-light photocatalysis; silver vanadate; bismuth vanadate; antibacterial mechanism

Abstract: Biofouling is one of the critical issues affecting the marine engineering service materials. Therefore, it is significant to develop new antifouling materials that are highly efficient and eco-friendly. The visible-light photocatalytic antifouling technology based on semiconductor materials is green, highly efficient, and involves a broad spectrum; thus, it has a great application prospect in the field of marine antifouling. Considering visible-light photocatalytic antifouling materials and the antifouling mechanism, this article describes the recent research progress in vanadate semiconductor material systems. As a new type of antifouling material, vanadate-based visible-light photocatalytic antifouling technology is anticipated to provide a new strategy in the field of marine antifouling.

(本文编辑: 罗璇 丛培秀)