二氧化钛载银抗菌剂的研究进展

于延芬 郑 粟 柴立元 彭 兵
(中南大学冶金科学与工程学院,长沙 410083)

摘 要 介绍了二氧化钛系和银系无机抗菌剂在国内外的研究现状、杀菌机理以及存在的问题,论述了二氧化钛载银改性杀菌材料的最新进展,并就其研究开发亟需解决的关键问题提出了可行性建议。

关键词 二氧化钛 载银二氧化钛 无机抗菌剂

Progress of study on the anti-bacterial materials of Ag-embedding titanium oxide

Yu Yanfen Zheng Su Chai Liyuan Peng Bing
(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract The development of antibacterial material of TiO_2-type and Ag-type is introduced in the paper. The antibacterial mechanism and some problems in the application of the new materials are discussed to modify the materials in the way of Ag-embedding TiO_2. Some suggestions on the problem solving of Ag-embedding are also given.

Key words titanium oxide; Ag-embedding titanium oxide; inorganic antibacterial agents

随着人们生活水平的提高,对日用品、医疗用品、环保用品、食品包装、水处理装置等的抗菌性有了较高的要求,具有杀菌和抗菌效应的材料越来越受到人们的关注和重视。

近年来,无机抗菌剂以其安全性、持久性、抗菌性、广谱性、耐热性和不宜产生耐药性等特点得到广泛的研究、开发和应用。以 TiO_2 为代表的光催化材料是近年来的研究热点。TiO_2 光催化抗菌剂利用太阳光、荧光灯中的紫外光作激发源而具有抗菌效应,作用效果持久,且具有净化空气、处理污水、自洁净等光催化效应[1,2];同时,在抗菌离子中,由于 Ag^+ 具有抗菌广谱性、杀菌效率高、不易产生抗药性的特点[3],因此 Ag^+ 和 TiO_2 在环保方面都显示了乐观的应用前景,已成为新一代的无机抗菌净化首选材料。但是,TiO_2 抗菌剂存在着光生电子-空穴对易复合、Ag^+ 抗菌剂存在着易转化为 Ag_2O 使产品变色等缺点,影响杀菌效果和抗菌性能。在这种情况下,二氧化钛载银抗菌剂表现了巨大的优越性。通过合理的方法制得的载银二氧化钛,使 Ag^+ 嵌入 TiO_2 晶体和晶体缺陷中,既可以长时间内缓慢地释放出 Ag^+,保持有效的 Ag^+ 浓度,又可以防止电子-空穴对的复合,促进电子-空穴对的有效分离,从而具有抗菌性能稳定、杀菌作用时间长、不受光线的影响、使用方便等优点。目前,国内外已经有人对二氧化钛表面改性进行了研究,但对二氧化钛载银抗菌剂鲜有报道。本文通过对二氧化钛系和银系无机抗菌剂在国内外的研究现状、杀菌机理以及存在的问题进行系统的综述,并为二氧化钛载银改性抗菌剂的开发提出了可行性方案。

1 二氧化钛光触媒系抗菌剂

纳米 TiO_2 具有无毒、无味、无刺激性,耐热性能好、不分解、不挥发、来源广等优点[4],所以是理想的光催化剂,有着广泛的用途和诱人的应用前景。

1.1 国内外研究现状

目前全世界已经有几十家公司生产 TiO_2,而仅有少数几家公司能够生产纳米级 TiO_2。20 世纪 70 年代,纳米 TiO_2 的光催化特性被发现,国外从 20 世纪 80 年代中期开始,国内从 20 世纪 90 年代开始,在这方面的实验室研究工作已取得多项成果。据报道,

基金项目:湖南省科技计划重点项目(04GK2007)
收稿日期:2003-09-20; **修订日期**:2003-11-27
作者简介:于延芬(1979~),女,硕士研究生,现从事纳米抗菌材料的研究。E-mail: fenny_yyf@sohu.com

2002 年,世界 TiO_2 的总生产能力约为470 万 t/a。市场分析家指出,2003 年,由于供应紧张,世界 TiO_2 的市场价格和利润将提高。预计 2003 年世界 TiO_2 的需求量将以约 3% 的速度增长,其中亚太地区(日本除外)是需求增长最主要的地区,2003 年需求量的年均增长率将达到 8%。北美地区对 TiO_2 的需求量将以约 2% 的速度增长,而欧洲地区对 TiO_2 需求量的增幅不到 1%。目前,日本、美国、俄罗斯、加拿大、韩国、法国、中国等国家都在对其进行研究,其中日本的研究较早,已经有 1000 多家企业在对 TiO_2 的制备、性能进行研究、应用和开发,10 多家企业已经拥有自己的品牌产品,并且研究方向都转向超细纳米系列。

国内也对其进行了大量的研究[5,6,10,17],在纳米 TiO_2 的功能机理、表面改性、应用等方面都取得了很大的进展。

1.2　杀菌机理

目前 TiO_2 的主要用途是光催化。光催化氧化法是以 N 型半导体的能带理论为基础,以 N 型半导体做敏化剂的光敏化法,当能量 E 大于禁带宽度 Eg 的光照射半导体催化剂时,价带上的电子(e)被激发,跃过禁带进入导带,在价带上产生相应的电子-空穴,从而诱发反应。在水和空气体系中,在阳光尤其是紫外线的照射下,TiO_2 能够自行分解出自由移动的带负电的电子(e^-)和带正电的空穴(h^+),形成空穴-电子对。吸附在 TiO_2 表面的溶解氧俘获电子成 $\cdot O_2^-$,而空穴则将吸附 TiO_2 表面的 OH^- 和 H_2O 氧化成 $\cdot OH$。生成的原子氧能与多数有机物反应(氧化),分解为 CO_2 和 H_2O,从而能处理有机物污染的废水。其反应如下:

$$h\nu + TiO_2 \longrightarrow h^+ + e$$

$$h^+ + H_2O \longrightarrow \cdot OH + H^+$$

$$e + O_2 \longrightarrow \cdot O_2^- \longrightarrow HO_2 \cdot$$

$$2HO_2 \cdot \longrightarrow O_2 + H_2O_2$$

$$H_2O_2 + \cdot O_2^- \longrightarrow \cdot OH + OH^- + O_2$$

在 TiO_2 表面生成的 $\cdot O_2$ 和 $\cdot OH$,同样也能与细菌有机物反应,使其分解为 CO_2 和 H_2O,在短时间内就能杀死细菌、消除恶臭和油污,起到自洁效果[5~7]。

1.3　存在的问题

纳米 TiO_2 抗菌性能的研究虽然在理论和实践上取得了较大的成果,但多半还处于实验室阶段,有许多问题还需要研究和解决。这些问题主要包括:

(1)TiO_2 的活性受电子-空穴对的影响,电子-空穴对易复合,影响其催化杀菌性能;

(2)纳米 TiO_2 的催化杀菌性能主要由紫外光激发引起的,光利用率低,催化效果难令人满意;

(3)TiO_2 光催化杀菌材料与其他材料的耦合存在问题;

(4)纳米 TiO_2 抗菌剂在空气中极易氧化、吸湿、团聚、性能不稳定[8];

此外,纳米 TiO_2 杀菌材料还存在着涂层膜易脱落,灭菌机理和选择性机理均不很明确等问题[7]。

1.4　二氧化钛的改性

TiO_2 的电子和空穴容易发生复合,光催化效率低,带隙较宽(约 3.2 eV),而且只能在紫外区显示光化学活性,对太阳能的利用率小于 10%。为了提高 TiO_2 光催化材料的实用性,必须增大其光催化活性,扩大其激发波长范围,提高对光降解物的吸附能力。我们可以通过对 TiO_2 进行改性来达到这个目标。

目前,对 TiO_2 光催化剂的改性方法主要有:

(1)过渡金属离子掺杂。过渡金属离子掺杂对 TiO_2 的光催化活性的影响可能与掺杂离子电位、电子轨道构型、离子化合价、离子半径等因素有关。另外,某些过渡金属离子的掺杂还能阻止 TiO_2 由锐钛型向金红石型的转变,抑制 TiO_2 晶粒长大,从而提高其光催化活性[9,10]。Choi[9] 对 Zn^{2+}、Nb^{2+}、Sn^{2+}、Ta^{5+},Kiriakidou[11] 对 W^{6+}、Ca^{2+},Sakata[12] 对 Cu^{2+},Iasaki[13] 对 Co^{2+},Navio[14]、Bickley[15] 对 Fe^{3+},于向阳[10] 对稀土等金属离子在二氧化钛中的掺杂改性进行了研究,结果表明这些金属离子或扩展了二氧化钛对光的反应范围,或提高了其反应活性。

(2)贵金属表面沉积改性。该法即通过改变体系中的电子分布来提高光催化效率。当贵金属沉积在催化剂表面时,费米能级的持平使电子从 TiO_2 向贵金属流动构成微电池,有利于电子和空穴的分离,促进光催化氧化反应,同时贵金属也可成为还原过程的活性中心[16~18]。Sanches[19]、Linsebigler[20] 用 Pt,程沧沧[21]、Sclapani[22] 用 Ag,姚晓斌[23] 用 Ru、Pd 沉积在二氧化钛表面对其进行改性,这些贵金属在二氧化钛表面形成电子捕获阱,促进了光生电子与空穴的分离,延长了空穴的寿命,从而提高了光催化氧化活性。

(3)半导体复合改性。从本质上看,半导体复合可看成一种颗粒对另一种颗粒的修饰,其光催化活性的提高可归因于不同能级半导体之间光生载流

子的输送和分离,但根据电子转移过程热力学要求,复合半导体必须具有合适的能级才能使电荷更有效分离[10]。复合半导体光催化剂的研究已有不少报道,并取得了较好的光催化效果。如 WO_3-TiO_2[24]、V_2O_5-TiO_2[25]、TiO_2-SnO_2 等[26]复合半导体。Vinodgopal 等[27]也发现,SiO_2/TiO_2 复合半导体膜对染料的光降解效率明显高于单一半导体。

(4)表面超强酸化改性[28~30]。用 HCl、$HClO_4$、H_2SO_4 等强酸修饰 TiO_2 可影响表面电子结构,减少表面 Ti^{3+}、吸附 O^{2-} 和 O^- 等表面态浓度,增强表面酸性,有利于电子-空穴分离,从而提高光催化活性[30~33]。曹亚安[30]发现,在酸性条件下,制备的 TiO_2 纳米粒子膜表面的 Ti^{3+},吸附 O^{2-} 和 O^- 等表面态很少。在同样的条件下,SO_4^{2-}/TiO_2 的光催化活性比 TiO_2 提高 2~10 倍[31]。

(5)表面光敏化改性。光敏化是延伸 TiO_2 光催化剂激发波长的一个手段。它是将光活性化合物以物理和化学方法吸附于 TiO_2 表面,利用敏化剂在可见光区有较好吸收性能的特点来拓展光响应范围,只要活性物质激发态电势比半导体导带电势更负,就可能将光生电子输送到半导体材料的导带上,使光催化反应延伸至可见光区域,更多地利用太阳能[34]。Patrick 等[35]用荧光素衍生物做光敏剂,增加了氧化还原反应的氧化活性中心,在可见光照射下,产生光电子。

(6)纳米 TiO_2 组装到多孔固体中,增加比表面积。利用多孔有序阵列氧化铝模板,在其纳米柱形孔洞的微腔内合成锐钛型纳米 TiO_2 丝阵列,再将此复合体系粘到环氧树脂衬底上。将模板去后,在环氧树脂衬底上形成纳米 TiO_2 丝阵列。由于纳米丝比表面积大,比同样平面面积的 TiO_2 膜的接受光的面积增大几百倍,光催化效率可以提高 300 多倍,对有机物光降解十分有效[36]。

以上这些方法均可在一定程度上提高 TiO_2 的光催化活性和抗菌性能,但到目前为止,修饰改性 TiO_2 的光量子效率仍比较低,机理分析上还较欠缺,使这方面工作缺少理论指导,故有待进一步研究。

2 银系抗菌剂

载银无机抗菌剂是银离子或含银的抗菌性物质与无机化合物载体的复合体。抗菌性物质可以是银离子或含银的有机化合物,在抗菌离子中,Ag^+ 具有抗菌广谱性、杀菌效率高、不易产生抗药性等特点[37]。

2.1 国内外研究现状

载银无机抗菌剂是20世纪80年代新兴的一类抗菌剂,也是目前消费市场上最受青睐的一类抗菌剂。1985年,Hagiwara 等[38]首次研制成功载银沸石,引起了日本和欧美各工业发达国家的高度重视,并纷纷开展了无机抗菌剂的研制。20世纪80年代后,抗菌塑料的开发及其在家电、厨卫设施、通讯、日用品、汽车、建材、玩具等产业中的广泛应用,使抗菌材料进入了一个飞速发展阶段。其中,欧美国家主要用于日用品、玩具等终端产品上,日本则在家电、日用品、汽车、厨卫设施、通讯产品等领域全方位应用抗菌剂。日本无机抗菌剂的开发和应用在国际上居领先地位。石冢硝子、品川燃料、东亚合成、钟纺和松下等几大制造商的抗菌剂市场占有率为整个日本市场的80%以上。欧美地区的抗菌剂主要采用有机抗菌剂,如瑞士的 Ciba 精化、美国的 Microban、Morton、Acros 等公司。但近来 Ciba、Dupont 等公司也推出无机抗菌剂,其他如加拿大的珊瑚生物技术公司,英国的桑吉有限公司、以及欧共体、中国等国家的科研单位、公司企业都先后介入该领域的研究,并取得了突破性进展。

2.2 杀菌机理

关于银离子的杀菌机理,目前主要有如下2种解释。

2.2.1 接触反应假说

Ag^+ 与细菌接触反应,造成细菌固有成分被破坏或产生功能障碍而导致细菌死亡。当微量 Ag^+ 到达微生物细胞膜时,因细胞膜带有负电荷,Ag^+ 能依靠库仑引力牢固吸附于细胞膜上,而且 Ag^+ 还能进一步穿透细胞壁进入细菌内,并与细菌中的巯基反应,使细菌的蛋白质凝固,破坏细菌的细胞合成酶的活性,使细胞丧失分裂增殖能力而死亡。此外,Ag^+ 也能破坏微生物电子传输系统、呼吸系统、物质传输系统。当菌体失去活性后,Ag^+ 又会从菌体中游离出来,重复进行杀菌活动,因此其抗菌效果持久[37]。

2.2.2 催化反应假说

在光的作用下,Ag^+ 能起到催化活性中心的作用,激活水和空气中的氧(O_2),产生羟基自由基($\cdot OH$)及活性氧离子(O^{2-}),而活性氧离子(O^{2-})具有很强的氧化能力,能在短时间内破坏细菌的增殖能力,致使细胞死亡,从而达到抗菌的目的[37,39]。

2.3　银系杀菌剂存在的问题

银系无机抗菌剂最大的缺点在于把银加到制品中时,易产生黑化现象,影响制品的色泽和性能;也有人对银的安全性产生质疑,同时,这类抗菌剂的功能指标也不健全等[39]。

3　二氧化钛载银无机抗菌剂

3.1　国内外研究进展

Leo M. Sudnik 等[40]应用表面增强 Raman 光谱检测了沉积于 TiO_2 表面的多晶型银,发现了银离子的光学诱导还原作用,Ag 可作为 TiO_2 光化学活性剂。还有日本大同特殊钢公司开发了含 Ag 金属微粒附着于纳米级光触媒 TiO_2 粉末上的复合材料,具有 Ag^+ 和光触媒抗菌的双重效果。这些研究为制备 TiO_2 载银复合功能材料提供了理论基础和依据。Enrico Traversa 等[41]应用溶胶-凝胶和硝酸银制备了片状纳米 Ag-TiO_2,分析表明在 TiO_2 内部 Ag 以金属态存在,而绝大部分 Ag 在表面以 Ag^+ 的形态存在。

尽管国外对新型 TiO_2 载银材料的研究十分重视,但其研究和开发依然处于实验研究阶段,而且新的抗菌剂由于银与 TiO_2 的结合仅仅停留于分子间或表面,仍然无法避免 Ag 的发黑现象和 TiO_2 光催化效果不佳的状态。因此,新材料的制备方法及工艺过程对材料性能影响的研究亟待深入。

3.2　二氧化钛载银抗菌剂制备的可行性探讨以及发展前景

TiO_2 系抗菌剂具有很高的光催化活性,具有耐酸碱和光化学腐蚀、成本低和无毒等优点,Ag 系抗菌剂杀菌性能极强,消耗量极少,耐久性好,在人体内难以聚集,在化学上被称为“永久性杀菌剂”。因此,利用 TiO_2 系抗菌剂和 Ag 系抗菌剂的优势互补,开发出新型二氧化钛载银抗菌剂成为可能。

关于增加 TiO_2 的光生电子-空穴对的产率,控制其复合率,提高 TiO_2 的催化氧化杀菌能力,国内在这方面的研究未曾见有报道,美国、日本、法国和加拿大等发达国家近期开始了这方面的研究,并取得了一定的进展[42]。

在国内外研究的基础上,根据细菌微生物学、催化学、光化学、物理化学和材料科学等方面的知识,采用特定的技术,控制适宜的工艺条件,研制出纳米载银二氧化钛抗菌剂。

利用机械活化作用机理,准确计量地将银离子均匀分布于二氧化钛晶格缺陷、畸变管道以及位错中,Ag^+ 和 TiO_2 可以达到分子级的混合,从而制备出纳米粉体超强抗菌剂。Ag^+ 可以阻止 TiO_2 中电子-空穴对的复合,促进电子-空穴对的分离,扩大 TiO_2 的光催化激发波长,使激发光扩展到可见光范围,这样抗菌性能会明显增强;同时,嵌入 TiO_2 晶体缺陷中的 Ag^+ 在杀菌过程中可以实现缓慢释放并防止被氧化,从而解决了抗菌剂银的发黑和缓释性问题,保证抗菌剂中有足够的 Ag^+ 存在,达到双重杀菌的效果。

这种方法具有生产成本低廉,设备简单,条件易控,工作环境好等特点,克服了以往大多数制备方法存在的生产成本高、设备复杂、条件要求苛刻、晶相和粒度不易控制和难以产业化等缺点,可望为纳米抗菌剂的制备开辟一条新途径。

4　展　望

二氧化钛载银抗菌剂将金属银离子的抗菌效果与纳米二氧化钛的光催化抗菌性能相结合,具有高效抗菌、无毒和无污染等特点。它可以用于涂料、造纸、化纤、塑料、橡胶、医药和食品包装等几十个行业,具有非常广泛的应用领域。

据悉,在国际市场上,纳米级 TiO_2 价格大约是 40 美元/kg,国际市场上对抗菌剂的需求越来越大,TiO_2 处于供不应求的状态,二氧化钛的市场价格和利润都将得到提高。相信随着人们对纳米 TiO_2 特殊性能及应用领域的不断揭示,它必将显示出越来越广泛的发展前景。

参 考 文 献

[1] 黄汉生. 日本抗菌、防霉剂的开发与应用近况. 现代化工,**1997**,17(11):40~42

[2] Yoshihiko Kikuchi, Kayano Sunada, et al. Photocatalytic bactericidal effect of TiO_2 thin films: Dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **1997**, 106: 51~56

[3] 李梅, 王庆瑞. 抗菌材料的发展及其应用. 化工新型材料,**1998**,26(5):8~11

[4] 朱伟员. 银、铜离子双组份无机抗菌剂. 化工新型材料,**2001**,29(10):37~39

[5] 于向阳,程继健,杜永娟. TiO_2 光催化抗菌材料. 化学世界,**2000**,11(4):567~568

[6] 解宪英. 纳米级二氧化钛的制备及其应用进展(下). 上海化工,**2001**,26(5):16~18

[7] 张素香. 二氧化钛光催化环境净化技术的应用及发展动向. 新疆石油学院学报,**2002**,14(3):62~66

[8] 陕绍云,王亚明,贾庆明. 半导体纳米材料 TiO_2 的光催化应用 . 化工纵横,**2002**,16(11):12 ~ 14

[9] Choi W. ,Termin A. ,Hoffmann M. R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO_2 : Correlation between photoreactivity and charge carried recombination dynamica. J. Physics and Chemistry,**1994**,98(5):13669 ~ 13679

[10] 于向阳,程继建,杜永娟. 稀土元素掺杂对 TiO_2 相组成和光催化性能的影响 . 玻璃与搪瓷,**2002**,28(2):15 ~25

[11] Kiriakidou F. ,Kondarides D. I. ,Verykios X. E. The effect of operational parameters and TiO_2-doping on the photocatalytic degradation of azodyes. Catal. Today, **1999**, 54 (1):119 ~ 130

[12] Sakata Y. ,Yamamoto T. ,Okazaki T. ,et al. Generation of visible light response on the photocatalyst of a copper ion containing TiO_2. Chem. Lett. ,**1998**,(12):1253 ~ 1254

[13] Iwasaki M. ,Hara M. ,et al. Cobalt ion-deped TiO_2 photocatalyst response to visible light. J. Colloid Interface Sci. , **2000**,224(1):202 ~ 204

[14] Navio J. A. , Colon G. , et al. Iron-doped titania powders prepared by a sol-gel method. Part Ⅱ : Photocatalytic properties. Appl. Catal. A. ,**1999**,177(1):191 ~ 203

[15] Bickley R. I. ,Gonzalez Carreno T. ,et al. Characterisation of iron/titanium oxide photocatalysts. Part 2. Surface studies. J. Chem. Soc. Faraday Trans,**1994**,90(15):2257 ~ 2260

[16] 安立超,曾桁,李海燕,等 . 载银 TiO_2 催化剂的制备与性能研究. 环境污染治理技术与设备,**2001**,2(4):30 ~ 33

[17] Sclafani A. , Mozzanega M. N. , Pichat P. Effect of titanium dioxide sample for the dehyrogenation or oxidation of 2-propanol. Photochem. Photobiol. A, **1991**, 59 (2) : 181 ~ 189

[18] Ohtani B. , Iwai K. ,Nishimoto S. , et al. Role of platinium depositson titanium(IV) oxide particales : Stuctural and kinetic analyses of photocatalytic reaction aqueous alcohol- and amino acid solutions. Phys. Chem. B, **1997**, 101 : 3349 ~ 3359

[19] Sanchesh, Lopext. Synthesis and characterization of sol-gel Pt/TiO_2 catalyst. J. of Solid State Chem. , **1996**, 122 : 309 ~ 314

[20] Linsbigler A. ,Rusu C. Absence of platinum enhancement of a photo reaction on TiO_2-CO photo oxidation on Pt/TiO_2 (110). J. Am. Chem. Soc. ,**1996**,118:5284 ~ 5289

[21] 程沧沧 ,李太友 . 载银 TiO_2 光催化降解 2,4-二氯苯酚水溶液的研究. 环境科学研究,**1998**,11(6):27 ~ 29

[22] Sclapani A. Influence of silver deposit on the photo catalyticactivity of titania. J. of Catalyst, **1997**, 168 (1) : 117 ~ 120

[23] 姚晓斌. Ag 和 Pt 及其离子对 TiO_2 光催化分解 CH_3CHO 的影响. 感光科学与光化学,**1999**,17(1):12 ~ 15

[24] 李芳柏,古国榜,黎永津. WO_3/TiO_2 复合半导体的光催化性能研究. 环境科学,**1999**,20(4):75 ~ 78

[25] Heinz D. ,Hoelderich W. F. ,Kriu S. ,et al. V_2O_5/TiO_2 catalysts for the vapor-phasa oxidation of β-picoline influence of the TiO_2-carrier. J. of Catalysis,**2000**,192(1):10 ~ 11

[26] Bedja I. , Kamat P. V. , et al. Capped semiconductor colloids synthesis and photoelectrochemical behavior of TiO_2-capped SnO_2 nanocrytallites. J. Phys. Chem. , **1995**, 99(22):9182 ~ 9188

[27] Vinodgopal K. ,Kamat P. V. Enhanced rates of photocatalytic degradation of A_2O dye usig SnO_2/TiO_2 coupled semiconductor films. Environ. Sci. Technol. ,**1995**,29(3):841 ~ 845

[28] Muggli D. S. , Ding L. Photocataly ticper formance of sulphated TiO_2 and Degussa P25 TiO_2 during oxidation of ganic. Appl. Catal. B : Environ. ,**2001**,32(3):181 ~ 194

[29] Kozlov D. V. ,Paukshtis E. A. ,Savinov E. N. The comparative studies of titanium dioxideing as phase ethanol photocataly ticoxidation by the FTIR insitu method. Appl. Catal. B : Environ. ,**2000**,24(1):7 ~ 12

[30] 曹亚安,黄英,陈咏梅,等. 纳米粒子膜的制备、表面态性质和光催化活性 . 催化学报,**1999**,20(3):353 ~ 355

[31] 苏文悦,陈亦琳,傅贤智,等. SO_4^{2-}/TiO_2 固体酸催化剂的酸强度及光催化性能. 催化学报,**2001**,22(2):175 ~ 176

[32] Fu X. ,Clerk L. A. ,Yaang QH,et al. Enhanced photocatalytic performance of titania-based binary metal oxides : TiO_2/SnO_2 and TiO_2/ZrO_2. Envir. Sci. & Tech. , **1996**, 30:647 ~ 653

[33] 李旦振,郑宜,傅贤智,等. 微波法制备催化剂及其光催化氧化性能. 物理化学学报,**2001**,17(3):270 ~ 273

[34] Chatterjee D. ,Mahata A. Photo assisted toxification of organic pollutant sonthe surface modified TiO_2 semi conductor particulate system. Catal. Commun. ,**2001**,2(1):1 ~ 3

[35] Patrick B. , Kamat P. V. Photo sensitization of large-bandgap semiconductors charge injection from triplet excited thionine into ZnO collids. J. Phys. Chem. , **1992**, 96 : 1423 ~ 1428

[36] Ferrari A. Development, industrialization of nanocomposite ceramic materials. In : Proceedings of Nanostructure Materials and Coatings' 95, Atlanta Airport Marriott. Atlanta, Ceorgia, USA, **1995**

[37] 汪山,程继健,陈奇. 载银型无机缓释抗菌材料的研究与应用. 中国陶瓷,**2000**,4(2):7 ~ 9

[38] Hagiwara Z. , Nohara S. Particle-packed fiber article having antibacterial property. U. S. Patent ,4525410, **1985**

[39] 肖清华,李博文,王宁. 载银无机抗菌剂的研究现状和发展趋势. 中国非金属矿工业导报,**1999**,(6):5 ~ 7

[40] Leo M. ,Sudnik, et al. Sers-active Ag films from photoreduction of Ag^+ on TiO_2. Applied Spectroscopy, **1996**, 15 (5):422 ~ 424

[41] Di Vona, Maria Luisa, et al. Sol-gel preparation and characterization of Ag-TiO_2 nano-composite thin films. Journal of Sol-Gel Science and Technology, **2000**, 19(1):733 ~ 736

[42] Yoshihisa Ohko, et al. Multicolour photochromism of TiO_2 films loaded with silver nanoparticles. Nature Materials, **2003**, 2:29 ~ 31