

TiO₂ 纳米复合材料抗菌性能

张静涛^{1,2}, 王雪莹^{1,2}, 刘行^{1,2}, 袁明明^{1,2}, 穆立龙³, 吴亚军³, 刘炳坤³

(1. 河南省冷链食品质量安全控制重点实验室, 郑州轻工业学院食品与生物工程学院, 河南 郑州 450002; 2. 河南省食品安全与生产协同创新中心, 河南 郑州 450002; 3. 郑州轻工业学院材料与化学工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要: 通过沉淀、酸化以及煅烧, 合成了具有表面等离子体共振 (Surface Plasmon Resonance, SPR) 的金修饰氧化钛 (Au/TiO₂) 纳米复合材料。利用 XRD、XPS、TEM 和 UV-Vis 对合成的纳米复合材料进行了表征, 并对其进行了抗菌性测试。结果显示: 具有 SPR 效应的 Au 纳米颗粒可以显著提高 TiO₂ 的可见光吸收性能, 并随着煅烧温度的升高, 材料可见光吸收峰从 550 nm 红移到 670 nm, 这使得材料具有良好的太阳光响应能力。复合材料对大肠杆菌 (*E. coli*) 的抗菌测试结果表明: 在 450 °C 煅烧后得到的金修饰锐钛矿相和金红石相双相混晶材料具有最好的光催化抗菌性能, 可见光下催化反应 5 h 后, *E. coli* 的存活率为 0.304%。

关键词: 表面等离子体共振 (SPR); Au/TiO₂; 可见光; 光催化; 抗菌; 功能材料

中图分类号: 0644.15 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2018) 09-1511-07

Antibacterial Activity of Titanium Dioxide Nanocomposites

ZHANG Jing-tao^{1,2}, WANG Xue-ying^{1,2}, LIU Xing^{1,2}, YUAN Ming-ming^{1,2},
MU Li-long³, WU Ya-jun³, LIU Bing-kun³

(1. Henan Key Laboratory of Cold Chain Food Quality and Safety Control, School of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, Henan, China; 2. Henan Collaborative Innovation Centre of Food Production and Safety, Zhengzhou 450002, Henan, China; 3. Department of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, Henan, China)

Abstract: Gold modified titanium dioxide nanocomposites (Au/TiO₂) with surface plasmon resonance (SPR) effect were synthesized by precipitation method, followed by acidification and calcination. The as-synthesized Au/TiO₂ nanocomposites were characterized by XRD, XPS, TEM and UV-Vis analysis and their antibacterial activities were investigated. The results showed that the gold nanoparticles could significantly improve the visible light absorption properties of TiO₂ due to SPR effect. With the increase of calcinated temperature, the visible light absorption peak of the nanocomposites changed from 550 nm to 670 nm, which just matched the spectral response of the solar spectrum. The antibacterial activity of Au/TiO₂ for *Escherichia coli* (*E. coli*) demonstrated that the anatase/rutile mixed phase Au/TiO₂ nanocomposite, which was obtained by calcination at 450 °C, had the highest photocatalytic antibacterial property. The survival rate of *E. coli* was only 0.304% when *E. coli* was treated with the above-mentioned Au/TiO₂ nanocomposite under visible light irradiation for 5 h.

Key words: surface plasmon resonance (SPR); Au/TiO₂; visible light; photocatalysis; antibacterial; functional materials

Foundation item: Joint Funds of the Natural Science Foundation Committee with Henan Province Government for Fostering Talents (U1504311)

病原微生物长期以来一直威胁着人类和动植物的健康, 同时有害微生物还会导致一些产品分

解、变质、劣化、腐败等, 带来严重的经济损失。为了保证产品质量, 人们采用各种方法来杀灭病原

微生物。

1985 年, Matsunaga^[1]等首次报道了半导体二氧化钛 (TiO_2) 在光照下对原核生物大肠杆菌和真核生物酿酒酵母菌具有杀灭作用^[2]。研究表明, TiO_2 在紫外光照射下能产生电子-空穴对 (electron hole pairs), 光生电子-空穴对除了复合之外, 还可以转移到 TiO_2 表面, 与表面吸附的水以及环境中的氧气等分子发生反应, 从而产生具有氧化还原作用的活性氧 (Reactive Oxygen Species, ROS) 如羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), 超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 等。这些 ROS 可以攻击细胞壁细胞膜上的生物分子, 使其降解进而导致微生物死亡^[3-5]。 TiO_2 是一种无毒的材料, 已被美国食品和药物管理局 (Food and Drug Administration, FDA) 批准在人类食品、药品、化妆品和食品工业中使用^[6-9]。

目前 TiO_2 光催化已被广泛用于降解有机污染物和灭活多种病原微生物^[10-14]。研究发现 TiO_2 光催化对多种微生物, 如: 绿脓杆菌、粪肠球菌^[15-16]、藻类菌^[17]、瑞士乳杆菌^[18]、嗜肺性军团杆菌^[19]、梭菌属的 *Perfringens* 和 *Coliphages*^[20]、大肠杆菌类^[21]、食源性致病菌如霍乱沙门氏菌、溶血性弧菌和单增李斯特菌等都有杀灭效果^[22]。

然而, 纯的 TiO_2 禁带宽度较大 (如锐钛矿相带隙为 3.2 eV), 只能被太阳光中所占较小比例的紫外光激发, 并且光生电子空穴对容易复合, 导致其可见光利用效率低和光催化效果不理想。研究发现利用 TiO_2 锐钛矿相和金红石相的禁带匹配可以提高其光生电子空穴对的分离^[23]。同时, 通过调控锐钛矿相与金红石相的比例, 可以使得合成的混合双相 TiO_2 光催化材料具有高于单相 TiO_2 材料的催化性能^[24-25]。

研究发现贵金属纳米颗粒如 Au 和 Ag 等能够利用表面等离子共振 (Surface Plasmon Resonance, SPR) 效应, 显著增强 TiO_2 对可见光的响应^[26-33], 同时贵金属纳米颗粒还可以降低 TiO_2 光生电子-空穴对的复合从而提高其催化效果。SPR 是由可见光照射引起的, 并且在其相移期间, 电子通过肖特基势垒作用注入到临近的半导体导带中用于还原反应, 在随后的金属纳米颗粒中留下空穴, 使其发生氧化反应^[34-36]。

本文在前期研究基础上, 制备了具有较好可见光响应的 Au/ TiO_2 异质复合材料, 利用 XRD、XPS、TEM 和 UV-Vis 对合成的纳米复合材料进行了表征, 并对其进行了抗菌性测试。以期将其用于对食品病原菌等病原菌防治, 降低经济损失, 提高产品的质量。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

NaOH、 TiCl_4 、 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、无水乙醇、对苯

二甲酸, AR, 国药集团化学试剂有限公司; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 KH_2PO_4 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、NaCl、KCl, AR, 天津市风船化学试剂科技有限公司; 酵母浸粉、胰蛋白胨、琼脂粉, BR, 北京奥博星生物技术有限公司; 实验所用去离子水均为超纯水; 实验所用大肠杆菌 K12 为 ATCC15597, 美国模式菌种保藏中心。

BCN-1360B 生物超净工作台, 北京东联哈尔仪器有限公司; D8 Advance X 射线粉末衍射仪, 德国 JEOL 2100 透射电子显微镜, 日本电子株式会社; U-3900H 紫外可见光光谱仪, 日本日立公司; LDZX-50KBS 立式压力蒸汽灭菌器, 上海申安医疗器械厂; CJJ-6 磁力搅拌器, 金坛市大地自动化仪器厂; LG16 高速离心机, 北京雷勃尔离心机有限公司; DHG-9140A 电热恒温鼓风恒温干燥箱、DHG-9082 电热恒温培养箱, 上海一恒科学仪器有限公司; 不锈钢反应釜, 无锡金达化机设备厂; KYC-100C 细胞培养摇床, 上海新苗医疗器械有限公司; FZ-A 辐照计, 北京师范大学光电仪器厂; Microaola 300 氙灯光源, 北京泊菲莱科技有限公司; Hitachi F-7000 荧光光谱仪, 日本日立公司。

1.2 材料的合成

Au/ TiO_2 异质复合材料参照文献^[26]制备, 并进行了适当修改 (采用了不同量的氢氧化钠, 另外进行了酸化处理和煅烧)。首先, 将 666 μL TiCl_4 和 7.5 mg $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [$n(\text{Ti}) : n(\text{Au}) = 1000 : 3$] 溶于 30 mL 无水乙醇中, 得到溶液 A, 接着在室温条件下将 1.1 g NaOH [$n(\text{NaOH}) : n(\text{TiCl}_4 + \text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 4.5 : 1$], 溶于 30 mL 无水乙醇溶液, 待 NaOH 溶解后将其滴加到溶液 A 中, 生成白色沉淀; 混合溶液于室温下磁力搅拌 10 min, 然后转入 100 mL 不锈钢反应釜中, 180 $^\circ\text{C}$ 下保持 4 h, 随后冷却至室温。将冷却至室温得到的白色沉淀分别用蒸馏水和乙醇洗涤, 然后用 0.1 mol/L 的 HCl 300 mL 酸化 24 h 后再分别用蒸馏水和乙醇洗涤, 洗涤后的样品在 60 $^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h 后充分研磨, 研磨后的样品收集以备。最后将合成出来的样品分装, 用马弗炉 450 $^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h, 升温速率为 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.3 材料表征

用 X 射线晶体衍射 (XRD) 分析标定 Au/ TiO_2 异质复合材料的晶体结构及样品的结晶程度, X 射线源为 CuK_α 线, 经 $K_\alpha 2$ 剥离处理, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$, 运行电压为 40 kV, 电流为 30 mA, 扫描速度 0.04 ($^\circ$)/min, 扫描范围 $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$; 采用透射电子显微镜 (TEM) 观察样品的超细显微结构, TEM 测试样品制备方法: 将少许制备的样品加入适量无水乙醇中, 超声分散 20 min; 并吸取微量分散液, 滴在干净的碳支

持膜上并干燥, 进行透射电子显微镜测试; 采用紫外可见分光光度计 (UV-Vis) 分析样品的光吸收性能, 以 BaSO₄ 为基底, 扫描波长范围为 200~800 nm; 采用荧光分光光度计分析样品的发光性能; 采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析样品中所含有的元素。

1.4 羟基自由基检测

采用对苯二甲酸 (TA) 为荧光探针检测·OH^[37], 操作方法如下: 取 60 mg Au/TiO₂ 复合材料置于 250 mL 规格的玻璃烧杯中, 向烧杯中加入 60 mL TA-NaOH 溶液, 将烧杯置于氙灯光源下磁力搅拌, 在不同时间点分别取 6 mL 混合溶液 12000 r/min 离心取上清液。对照实验为黑暗条件下处理混合溶液。以上离心得到的上清液用荧光光谱仪测定荧光强度。

1.5 抗菌性能检测

大肠杆菌细胞培养及光催化生物抗菌实验具体步骤参考文献[26]。其中大肠杆菌单菌落于液体 LB 培养基中过夜培养, 悬浮于 PBS 中, 调整菌浓度大约为 2×10¹² CFU/L 以用于光催化实验。光催化生物灭菌实验中所用光源为氙灯, 用滤波片滤除紫外和红外光, 剩余 400~700 nm 波长范围。实验中光照强度大约 30 mW/cm²。实验中所用材料的质量浓度是 1 g/L。以未煅烧的 Au/TiO₂ 为对照。所有抗菌实验均在室温下进行。大肠杆菌存活率用以公式 (1) 计算:

$$\text{细菌存活率}/\% = N(t)/N(t_0) \times 100 \quad (1)$$

式中, $N(t)$ 为不同处理时刻点的菌落数; $N(t_0)$ 为未处理样品的菌落数。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

合成的材料在不同温度煅烧后的 XRD 谱图见图 1。

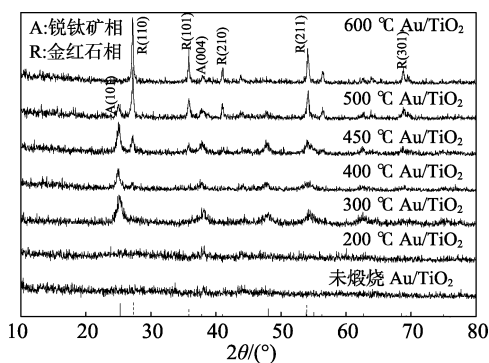


图 1 Au/TiO₂ 纳米复合材料的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of Au/TiO₂ nanocomposites

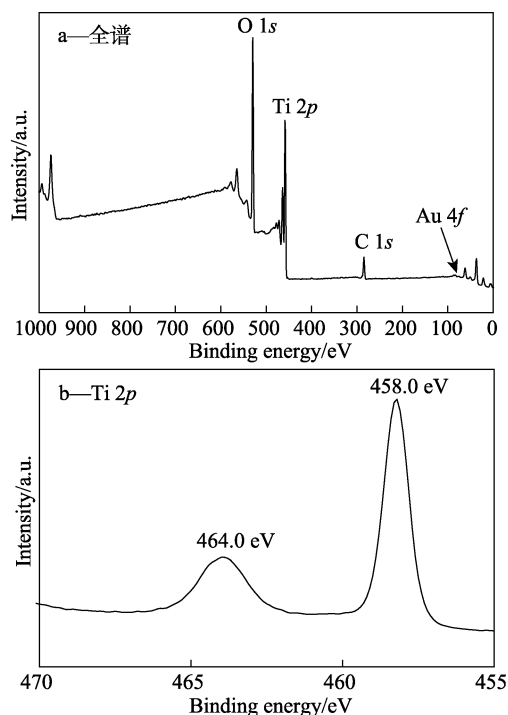
如图 1 所示, 样品的晶相随着煅烧温度的升高, 逐渐由无定形态到锐钛矿相再到金红石相转变。材

料在未煅烧和煅烧温度为 200 °C 时呈无定形态, 当温度升高到 300 °C 时呈纯锐钛矿相, 2θ=25.3°、37.8°、48.0°、53.8°和 62.7°均对应着锐钛矿相 TiO₂ 材料的特征衍射峰 (JCPDS No. 21-1272), 即图 1 底部黑色实线。而煅烧温度为 600 °C 时基本呈纯金红石相, 其 2θ=27.1°、35.7°、41.2°、43.9°和 54.1°均对应着金红石相 TiO₂ 材料的特征衍射峰 (JCPDS No. 76-0320), 即图 1 底部黑色虚线。在 400、450 和 500 °C 煅烧后, 随着温度的升高样品中锐钛矿相逐渐减少而金红石相逐渐增加, 并且金红石相的半峰宽逐渐变窄, 说明随着温度升高样品的结晶度越来越好。从 450 和 500 °C 两条曲线对比来看, 450 °C 煅烧后样品中以锐钛矿相为主。500 °C 煅烧后的样品以金红石相为主。一般情况下, 对于 TiO₂ 单纯锐钛矿相的催化活性比单纯金红石相高, 实验中发现锐钛矿相和金红石相以一定比例组成的混晶催化效果优于单纯相^[38]。另外结晶度较好的样品可能由于其晶格结构缺陷减少导致光生电子-空穴对复合的中心减少, 催化活性也有一定程度的提高^[39]。样品中由于金的含量较少 (摩尔分数 0.3%), 因此图中没有金对应的 XRD 峰。

2.2 XPS 分析

材料 Au/TiO₂ 450 °C 煅烧后的 X 射线光电子能谱分析见图 2。

图 2a 中可知材料含有 Ti、Au、O 元素。图 2b~d 中分别是各元素的能谱分布图, 其中 Ti 2p 最大的峰位置在结合能 458.0 eV 处^[37], O 1s 结合能在 529.5 eV^[37], 而 Au 4f 结合能分别位于 83.0 和 86.75 eV^[40]。XPS 测试显示 $n(\text{Au})/n(\text{Ti})=0.005$ 。



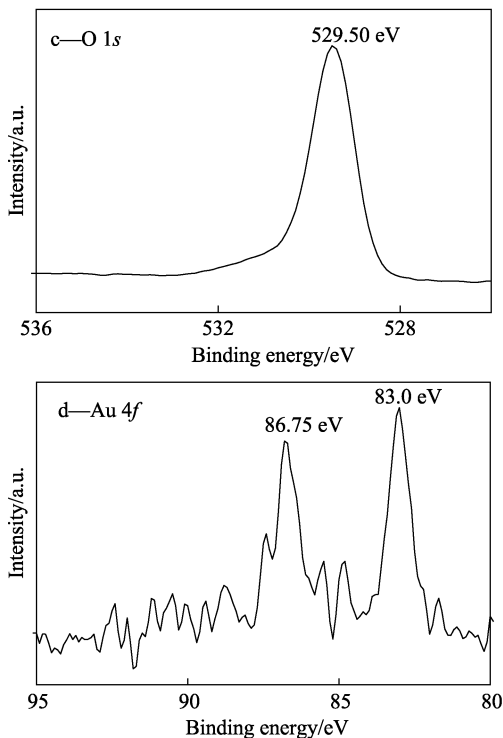


图 2 Au/TiO₂ 450 °C煅烧后的样品的 XPS 图
Fig. 2 XPS spectra of Au/TiO₂ nanocomposites calcinated at 450 °C

2.3 TEM 分析

复合纳米材料 Au/TiO₂ 的 TEM 谱图见图 3。从图 3 中可以看出 TiO₂ 呈颗粒状, 复合材料的粒径分布在 20~50 nm 之间, 图中颜色较深的黑色颗粒为金纳米颗粒, 粒径大约为 30 nm。从图 a 和 b、c 和 d

中可以看出 400 和 450 °C煅烧后, TiO₂ 的粒径大约在 20 nm 左右。随着温度升高, 其颗粒粒径增大, 500 和 600 °C煅烧后, TiO₂ 的粒径大约在 50 nm 左右。随着温度升高, TiO₂ 颗粒粒径增大有向片状转化的趋势。

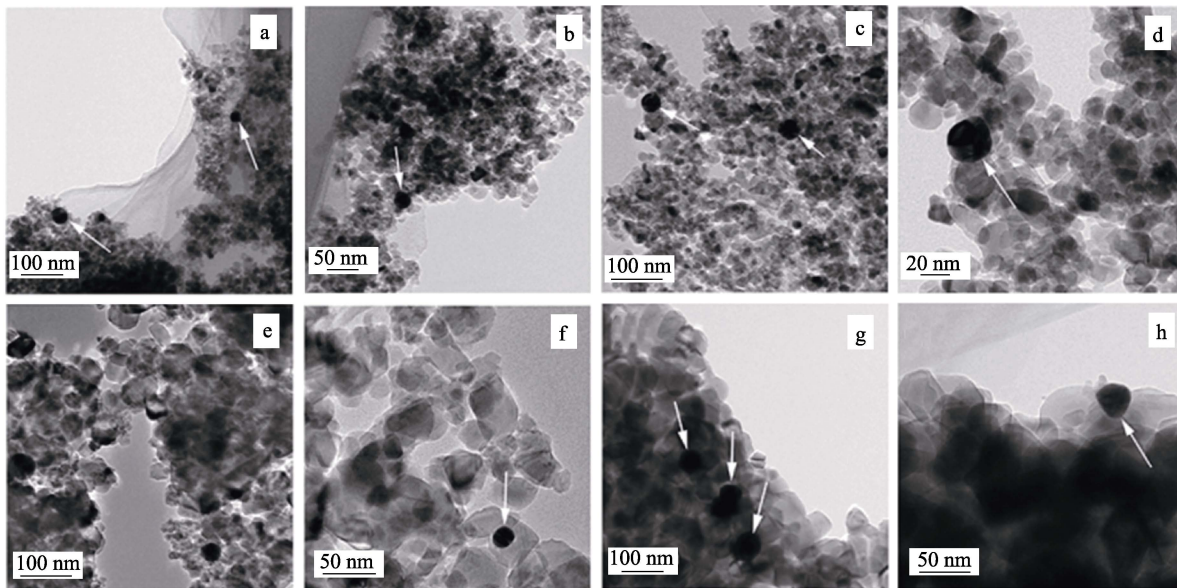
500 °C煅烧后 Au/TiO₂ 高分辨扫描透射电镜 (HRTEM) 图片见图 4。

图 4a 中 d (晶格间距) = 0.329 nm, 对应的是锐钛矿相的 (110) 界面, 图 4b 中 d = 0.252 nm 对应的是锐钛矿相的 (101) 界面, 图 4b 中 d = 0.352 nm 对应的是金红石相的 (101) 界面, d = 0.235 nm 对应的是 Au 的 (101) 界面, 这与图 1 中 Au/TiO₂ 材料在 500 °C煅烧后的 XRD 图相对应, 进一步证明所合成的材料是锐钛矿相和金红石相的混合相^[32]。

2.4 紫外可见漫反射 (UV-Vis) 分析

图 5 是 Au/TiO₂ 的紫外-可见光吸收图, 用于分析未经过煅烧的样品和不同温度煅烧的样品的光吸收情况, 图中使用了商业 TiO₂-P25 作对照。

如图 5 所示, 随着煅烧温度的升高, 样品在 350~400 nm 处的光吸收有部分红移现象。值得注意的是, 由于金的 SPR 效应, Au/TiO₂ 材料在可见光区域 (400~800 nm) 有明显的光吸收。晶化后随着煅烧温度的升高 (300~450 °C), Au/TiO₂ 异质复合材料的可见光吸收峰增强。但是, 随着煅烧温度进一步升高, 在 600 °C煅烧后复合材料的可见光吸收峰降低。另外随着煅烧温度的增加, SPR 峰逐渐红移, 从约 550 nm 红移到约 670 nm。



a、b—400 °C; c、d—450 °C; e、f—500 °C; g、h—600 °C

图 3 经不同温度煅烧后的 Au/TiO₂ 纳米复合材料的 TEM 谱图

Fig. 3 TEM images of Au/TiO₂ nanocomposites at different calcination temperatures

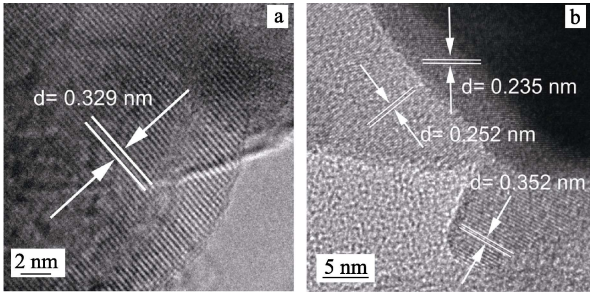


图 4 Au/TiO₂ 纳米复合材料的 HRTEM 谱图
Fig. 4 HRTEM images of Au/TiO₂ nanocomposites

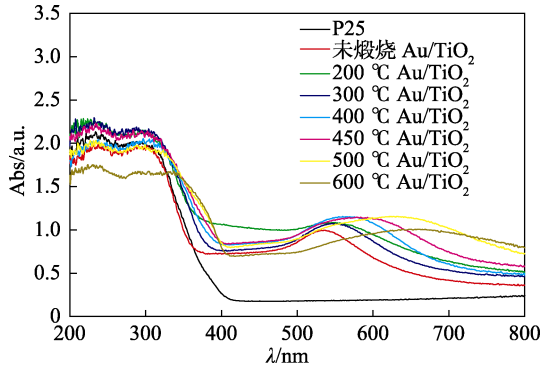


图 5 Au/TiO₂ 纳米复合材料的 UV-Vis 图
Fig. 5 UV-Vis spectra of Au/TiO₂ nanocomposites

2.5 荧光分光光度计分析

图 6 是 Au/TiO₂ 复合材料激发波长为 385 nm 时的稳态荧光测试。

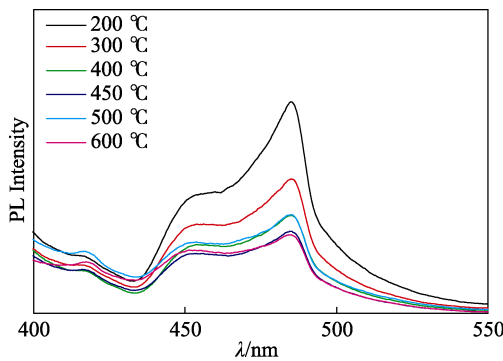


图 6 Au/TiO₂ 纳米复合材料的 PL 图
Fig. 6 Steady-state PL spectra of Au/TiO₂ nanocomposites

稳态荧光谱图中, 峰值越低则电子与空穴的复合率越低, 其催化效果可能就越好, 如图 6 所示, 随着煅烧温度的升高 (200~450 °C) 材料的荧光强度逐渐降低。在 450 °C 时荧光较弱, 对应材料的催化效果也最好。这可能是由于双相材料的结合使其电子空穴对复合率降低。而 400 和 500 °C 荧光强度相同, 相对于 450 °C 的荧光较强一些, 可能是由于此温度煅烧时, 材料锐钛矿相与金红石相的晶相比比例不合适, 所生成的材料电子空穴对分离效果欠佳。这与以前的报道一致^[38], 即商业 TiO₂-P25 锐钛矿相和金红石相混晶中, 锐钛矿相占约四分之一, 其紫

外光下催化效果优于单相 TiO₂。而图 6 中材料在 600 °C 时荧光也相对较弱, 分析是由于材料随着煅烧温度的提高其晶化程度也提高, 晶格结构缺陷减少从而降低了电子-空穴的复合。

2.6 羟基自由基检测

一般而言, •OH 光催化抗菌性能较强^[41], 而对苯二甲酸可以和•OH 反应产生具有荧光的 2-羟基对苯二甲酸。本文采用对苯二甲酸作为荧光探针, 检测 450 °C 煅烧后 Au/TiO₂ 复合材料光催化在不同时间段、特定激发波长 (315 nm) 下•OH 的产生效果, 结果见图 7。

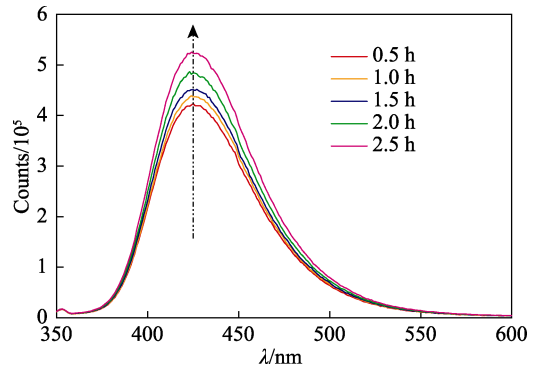


图 7 Au/TiO₂ 复合材料在可见光照射下荧光强度随时间的变化
Fig. 7 Change of fluorescence intensity of Au/TiO₂ nanocomposites under visible light irradiation with time

如图 7 所示, 随着光照时间的增加, 2-羟基对苯二甲酸的荧光强度在 425 nm 处的峰值逐渐增强, 这意味着随着光照时间的增加•OH 的量逐渐增加。

2.7 抗菌性能检测

图 8 是不同煅烧温度处理后 Au/TiO₂ 复合材料可见光下对大肠杆菌的抗菌效果。其中实验初始菌浓度为 2 × 10¹⁰ CFU/L, 图中所示结果均为是 3 次实验平均值。

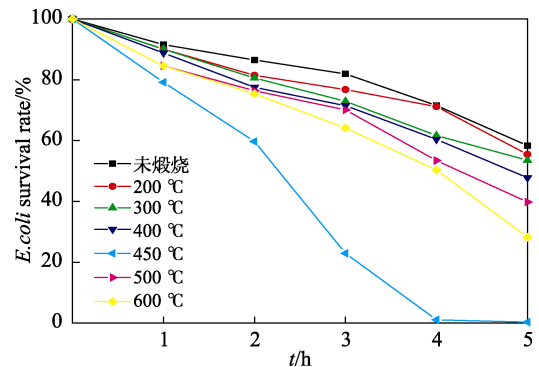


图 8 不同煅烧温度处理后 Au/TiO₂ 纳米颗粒的抗菌性
Fig. 8 Survival rate of *E. coli* treated with Au/TiO₂ nanocomposites obtained by different calcination temperature

图 8 结果显示,未煅烧的材料在 5 h 之后 *E. coli* 存活率为 58.37%。而经过 200~600 °C 煅烧后制得材料,经可见光催化反应 5 h, *E. coli* 的存活率分别为 55.48%、53.55%、47.78%、0.304%、39.82% 和 28.21%。并随着光照时间的增长,发现材料产生的·OH 越多,其抗菌性能就越好,例如:在 450 °C 煅烧下的 Au/TiO₂ 复合材料的抗菌性能最好,经可见光下催化反应 5 h, *E. coli* 的存活率为 0.304%,与 2.6 小节羟基自由基的检测相互印证。这一结果更验证了以前的研究^[38]:当锐钛矿相与金红石相为混相,且锐钛矿相为主,而金红石相以一定合适的比例存在时,催化效果较好。由于两者禁带宽度不一致,可以相互匹配,从而增加两者电子和空穴的分离效率,使合成的双相材料具有较好的催化效果。

3 结论

本研究制备了一系列的粒径 20~50 nm 的 Au/TiO₂ 纳米复合材料,所合成的双相(锐钛矿相和金红石相)复合材料在金含量较低(摩尔分数 0.3%)的情况下,其抗菌性能(*E. coli* 存活率为 0.3%)优于之前研究的金摩尔分数为 1% 的单相 TiO₂ 复合材料(*E. coli* 存活率 32.0%)。相对于单相二氧化钛与金复合材料,双相二氧化钛与金复合材料具有良好的 SPR 效应,并在可见光区域有较好的光吸收,催化效率提高,降低原核病原菌大肠杆菌的存活率,表现出优异的抗菌性能,减少成本更具有实际使用价值。因此,所合成的 Au/TiO₂ 纳米复合材料有望在食源性病原菌防治中得到应用。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Zhang X D, Gang X, Wang Y Q, *et al.* Preparation of chitosan-TiO₂ composite film with efficient antimicrobial activities under visible light for food packaging applications[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 169: 101-107.
- [3] Cho M, Chung H, Choi W, *et al.* Linear correlation between inactivation of *E. coli* and ·OH radical concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection[J]. *Water Research*, 2004, 38(4): 1069-1077.
- [4] Kuhn K P, Chaberny I F, Massholder K, *et al.* Disinfection of surfaces by photocatalytic oxidation with titanium dioxide and UVA light[J]. *Chemosphere*, 2003, 53(1): 71-77.
- [5] Huang Z, Maness P C, Blake D M, *et al.* Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis[J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry*, 2000, 130(2/3): 163-170.
- [6] Chawengkijwanich C, Hayata Y. Development of TiO₂ powder-coated food packaging film and its ability to inactivate *Escherichia coli* *in vitro* and in actual tests[J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2008, 123(3): 288-292.
- [7] Verdier T, Coutand M, Bertron A, *et al.* Antibacterial activity of TiO₂ photocatalyst alone or in coatings on *E. coli* the influence of methodological aspects[J]. *Coatings*, 2014, 4(3): 670-686.
- [8] Yemmireddy V K, Hung Y C. Photocatalytic TiO₂ coating of plastic cutting board to prevent microbial cross-contamination[J]. *Food Control*, 2017, 77: 88-95.
- [9] Wang Wenguang (王文广). Preparation and photocatalytic activity of Titanium dioxide-based composite photocatalysts[D]. Wuhan University of Technology(武汉理工大学), 2012.
- [10] Yang Pengfei(阳鹏飞), Sun Xunkai(孙允凯), Ke Guojun(柯国军). Preparation and photocatalytic activity of Ag/TiO₂/AC photo-catalyst with double function[J]. *Fine Chemicals(精细化工)*, 2016, 33(12): 1393-1397.
- [11] Kim B, Kim D, Cho D, *et al.* Bactericidal effect of TiO₂ photocatalyst on selected food-borne pathogenic bacteria[J]. *Chemosphere*, 2003, 52(1): 277-281.
- [12] Maneerat C, Hayata Y. Antifungal activity of TiO₂ photocatalysis against *Penicillium expansum* *in vitro* and in fruit tests[J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2006, 107(2): 99-103.
- [13] Matsunaga T, Tomoda R, Nakajima T, *et al.* Continuous-sterilization system that uses photoconductor powders[J]. *Appl Environ Microbiol*, 1988, 54(6): 1330-1333.
- [14] Gan T, Sun J, Meng W, *et al.* Electrochemical sensor based on graphene and mesoporous TiO₂ for the simultaneous determination of trace colourants in food[J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(4): 3731-3737.
- [15] Jeffery B, Pepler M, Lima R S, *et al.* Bactericidal effects of HVOF-sprayed nanostructured TiO₂ on *Pseudomonas aeruginosa*[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2010, 19(1/2): 344-349.
- [16] Kubacka A, Ferrer M, Cerrada M L, *et al.* Boosting TiO₂-anatase antimicrobial activity: Polymer-oxide thin films[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2009, 89(3/4): 441-447.
- [17] Makowski A, Wardas W. Photocatalytic degradation of toxins secreted to water by cyanobacteria and unicellular algae and photocatalytic degradation of the cells of elected microorganisms[J]. *Curr Top Biophys*, 2001, 25(1): 19-25.
- [18] Liu H L, Yang 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.
- [19] Cheng Y W, Chan R C, Wong P K. Disinfection of *Legionella pneumophila* by photocatalytic oxidation[J]. *Water Research*, 2007, 41(4): 842-852.
- [20] Guimaraes J R, Barretto A S. Photocatalytic inactivation of *Clostridium perfringens* and coliphages in water[J]. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2003, 20(4): 403-411.
- [21] Rahmani A, Samadi M, Enayati M A. Investigation of photocatalytic degradation of phenol by UV/TiO₂ process in aquatic solutions[J]. *Journal of Research in Health Sciences*, 2008, 8(2): 55-60.
- [22] Bodaghi H, Mostofi Y, Oromiehie A, *et al.* Evaluation of the photocatalytic antimicrobial effects of a TiO₂ nanocomposite food packaging film by *in vitro* and *in vivo* tests[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2013, 50(2): 702-706.
- [23] Xiong Z G, Wu H, Zhang L H, *et al.* Synthesis of TiO₂ with controllable ratio of anatase to rutile[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(24): 9291-9297.
- [24] Liu Z Y, Zhang X T, Nishimoto S, *et al.* Anatase TiO₂ nanoparticles on rutile TiO₂ nanorods: A heterogeneous nanostructure via layer-by-layer assembly[J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2007, 23(22): 10916-10919.
- [25] Zhou Y, Chen C H, Wang N N, *et al.* Stable Ti³⁺ self-doped anatase-rutile mixed TiO₂ with enhanced visible light utilization and durability[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(11): 6116-6124.
- [26] Zhang J T, Suo X Y, Zhang J, *et al.* One-pot synthesis of Au/TiO₂ heteronanostructure composites with SPR effect and its antibacterial activity[J]. *Materials Letters*, 2016, 162: 235-237.
- [27] Ding D, Liu K, He S, *et al.* Ligand-exchange assisted formation of

- Au/TiO₂ Schottky contact for visible-light photocatalysis[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(11): 6731-6736.
- [28] Thomann I, Pinaud B A, Chen Z, *et al.* Plasmon enhanced Solar-to-Fuel energy conversion[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(8): 3440-3446.
- [29] Linic S, Christopher P, Ingram D B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy[J]. *Nature Materials*, 2011, 10(12): 911-921.
- [30] Ingram D B, Linic S. Water splitting on composite plasmonic-metal/semiconductor photoelectrodes: evidence for selective plasmon-induced formation of charge carriers near the semiconductor surface[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(14): 5202-5205.
- [31] OuYang qin (欧阳琴), Jiang Zhuo (江卓), Zan Ling (簪菱). Morphology and photocatalytic activity of Ag nanoparticle loaded TiO₂ single facet[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2016, 33(9): 984-990.
- [32] Bian Z, Tachikawa T, Zhang P, *et al.* Au/TiO₂ superstructure-based plasmonic photocatalysts exhibiting efficient charge separation and unprecedented activity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(1): 458-465.
- [33] Jiang R, Li B, Fang C, *et al.* Metal/semiconductor hybrid nanostructures for plasmon-enhanced applications[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(31): 5274-5309.
- [34] Silva C G, Juarez R, Marino T, *et al.* Influence of excitation wavelength (UV or Visible Light) on the photocatalytic activity of titania containing gold nanoparticles for the generation of Hydrogen or Oxygen from water[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 133(3): 595-602.
- [35] Warren S C, Thimsen E. Plasmonic solar water splitting[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(1): 5133-5146.
- [36] Kale M J, Avanesian T, Christopher P. Direct photocatalysis by plasmonic nanostructures[J]. *Acs Catalysis*, 2014, 4(1): 116-128.
- [37] Qi X, Ouyang L L. Photocatalytic activity and hydroxyl radical formation of carbon-doped TiO₂ nanocrystalline: Effect of calcination temperature[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 148(2/3): 248-253.
- [38] De Mendonca V R, Avansi Jr W, Arenal R, *et al.* A building blocks strategy for preparing photocatalytically active anatase TiO₂/rutile SnO₂ heterostructures by hydrothermal annealing[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2017, 505: 454-459.
- [39] Chen Na (陈娜), Cheng Yongqing (程永清). Recent progress of nano-TiO₂ photocatalyst in antibacterial application[J]. *Chemical Industry and Engineering (化学工业与工程)*, 2005, 22(6): 445-449.
- [40] Zhang Y Q, Li D, Qin L G, *et al.* Preparation of Au-loaded TiO₂, pecan-kernel-like and its enhanced toluene sensing performance[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2017, 255(2018): 2240-2247.
- [41] Raja P, Bozzi A, Mansilla H, *et al.* Evidence for superoxide-radical anion, singlet oxygen and OH-radical intervention during the degradation of the lignin model compound (3-methoxy-4-hydroxyphenylmethylcarbinol)[J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry*, 2005, 169(3): 271-278.
- (上接第 1510 页)
- [11] Wu K, Kandola B K, Kandare E, *et al.* Flame retardant effect of polyhedral oligomeric silsesquioxane and triglycidyl isocyanurate on glass fibre-reinforced epoxy composites[J]. *Polymer Composites*, 2011, 32(3): 378-389.
- [12] Musto P, Abbate M, Pannico M, *et al.* Improving the photo-oxidative stability of epoxy resins by use of functional POSS additives: A spectroscopic, mechanical and morphological study[J]. *Polymer*, 2012, 53(22): 5016-5036.
- [13] Madbouly S A, Otaigbe J U, NandaAK, *et al.* Rheological behavior of POSS/polyurethaneurea nanocomposite films prepared by homogeneous solution polymerization in aqueous dispersions[J]. *Macromolecules*, 2007, 40(14): 4982-4991.
- [14] Wang X, Hu Y, Song L, *et al.* UV-curable waterborne polyurethane acrylate modified with octavinyl POSS for weatherable coating applications[J]. *Journal of Polymer Research*, 2011, 18(4): 721-729.
- [15] Turri S, Levi M. Structure, dynamic properties, and surface behavior of nanostructured ionomeric polyurethanes from reactive polyhedral oligomeric silsesquioxanes[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(13): 5569-5574.
- [16] Hao T, Liu X, Hu G H, *et al.* Preparation and characterization of polyurethane/POSS hybrid aqueous dispersions from mono-amino substituted POSS[J]. *Polymer Bulletin*, 2017, 74(2): 517-529.
- [17] Liu H, Zheng S. Polyurethane networks nanoreinforced by polyhedral oligomeric silsesquioxane[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2005, 26(3): 196-200.
- [18] Wei K, Wang L, Zheng S. Organic-inorganic polyurethanes with 3,13-dihydroxypropyloctaphenyl double-decker silsesquioxane chain extender[J]. *Polymer Chemistry*, 2013, 4(5): 1491-1501.
- [19] Ni Y, Zheng S. Epoxy resin containing polyphenylsilsesquioxane: Preparation, morphology, and thermomechanical properties[J]. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2006, 44(3): 1093-1105.
- [20] Fina A, Tabuani D, Carniato F, *et al.* Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) thermal degradation[J]. *Thermochimica Acta*, 2006, 440(1): 36-42.
- [21] Oaten M, Choudhury N R. Silsesquioxane-urethane hybrid for thin film applications[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(15): 6392-6401.
- [22] Huang J, Jiang P P, Wen Y, *et al.* Soy-castor oil based polyurethanes with octaphenylsilsesquioxanetraol double-decker silsesquioxane in the main chains[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(73): 69521-69529.
- [23] Lu Y S, Xia Y, Larock R C. Surfactant-free core-shell hybrid latexes from soybean oil-based Waterborne polyurethanes and poly(styrene-butyl acrylate)[J]. *Progress in Organic Coating*, 2011, 71(4): 336-342.
- [24] Band G S, Ghosh S B, Sain M. Synthesis of soy-polyol by two step continuous route and development of soy-based polyurethane foam [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2010, 18(3): 437-442.
- [25] Lewicki J P, Pielichowski K, Croix P T, *et al.* Thermal degradation studies of polyurethane/POSS nanohybrid elastomers[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(6): 1099-1105.
- [26] Lee Y J, Kuo S W, Huang C F, *et al.* Synthesis and characterization of polybenzoxazine networks nanocomposites containing multifunctional polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)[J]. *Polymer*, 2006, 47(12): 4378-4386.
- [27] Lu Chengyu (卢成渝), Tian Chunrong (田春蓉), Wang Jianhua (王建华). Preparation and characterization of POSS/PUE nanocomposites [J]. *Materials Review (材料导报)*, 2010, 24(10): 111-114.