

介孔 TiO_2 载银纳米复合材料的制备及性能研究

邬艳君 成 程 倪怡静 张曼莹*

(江苏理工学院化学与环境工程学院,常州 213001)

摘 要 运用醇热法制备介孔二氧化钛(m-TiO_2),并借助光还原法制备 m-TiO_2 载银($\text{m-TiO}_2/\text{Ag}$)复合材料,通过透射电镜和 X 射线衍射等手段对复合材料的形貌和组成进行表征,并以亚甲基蓝(MB)的脱色降解来表征不同 Ag 含量样品的光催化性能,通过生长曲线、最小抑菌浓度和抑菌环对其抗菌性能进行表征。结果表明:用醇热法制备的 m-TiO_2 是以锐钛矿为主含有少量板钛矿的混晶,金属 Ag 颗粒沉积在 m-TiO_2 表面;纳米银负载可显著提高 m-TiO_2 的可见光光催化性能;亚甲基蓝的光催化降解反应遵循一级反应动力学模型; $\text{m-TiO}_2/\text{Ag}$ 复合材料的抗菌性能随着载银量的增加而逐渐提高。

关键词 介孔 TiO_2 , 纳米银, 光催化, 抗菌

Preparation and property of $\text{m-TiO}_2/\text{Ag}$ nanocomposite

Wu Yanjun Cheng Cheng Ni Yijing Zhang Manying

(Department of Chemical and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology,
Changzhou 213001)

Abstract Mesoporous titanium dioxide was prepared by the alcohol-thermal method. Silver modified mesoporous titania silver ($\text{m-TiO}_2/\text{Ag}$) composite material was prepared by photoreduction method. The morphologies and compositions of the composites were characterized by transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD). The photocatalytic performances of samples with different Ag content were characterized by degradation test of methylene blue (MB). The antibacterial properties were characterized by growth curves, minimal inhibitory concentrations and inhibition rings. The results showed that the prepared m-TiO_2 was an anatase-based mixed crystal with a small amount of brookite and the metal Ag particles were deposited on the surface of m-TiO_2 . Nano-silver loading significantly improved the visible light photocatalytic performance of m-TiO_2 . The photocatalytic degradation reaction of methylene blue followed a first-order kinetic model. The antibacterial performance of mesoporous titanium dioxide gradually increased with the increase of silver loading.

Key words mesoporous titanium dioxide, nanosilver, photocatalysis, antibacterial

近年来,随着工业化的快速发展,环境污染问题日益严峻,严重威胁到人类的健康和生活,如何降解污染物已成为解决环境污染问题的研究热点。伴随着纳米技术的快速发展,涌现了大量性能优异的新型材料,而将新型纳米材料应用于环境领域的研究也得到了越来越多的关注^[1]。 TiO_2 是一种高效、对环境无污染的光催化剂,具有原料成本低、化学稳定性好、无毒和可重复使用等优点,在杀毒杀菌、有机物降解等方面表现出良好的应用前景^[2-4]。1985 年, Matsunaga 等首次报道了使用 TiO_2 光催化剂

可以杀灭 3 种不同的细菌^[5]。现已发现的纳米 TiO_2 有锐钛矿型、金红石型、板钛矿型、斜方晶型和水合氧化钛等。

然而,传统 TiO_2 较大的禁带宽度,使其只能被太阳光中极少的紫外部分所激发^[6],且单一组分光催化剂通常面临着太阳能利用率较低、光生电子-空穴复合率高和量子效率低等问题^[7]。因此,通过对催化剂进行改性,拓展其光吸收范围以实现太阳能的充分利用,抑制光生载流子复合,提高其催化活性,已成为材料、化学与环境等学科的研究热点^[8]。

基金项目:国家自然科学基金青年基金(51508239);江苏省自然科学基金青年基金(BK20150245);江苏省研究生科研与实践创新计划项目(SJCX17-0778)

作者简介:邬艳君(1992-),女,硕士,主要研究方向为新型抗污染膜材料的制备及应用。

联系人:张曼莹。

研究表明将 TiO_2 制成介孔材料后,其较大的比表面积和发达的孔隙结构,不但可以更有效地吸附降解底物,为光催化反应提供高浓度反应物,而且能够产生较多的催化活性中心,提高其光催化活性^[9]。以催化剂为载体,用金属(Ag、Pt、Au等)对其表面进行修饰,能有效抑制光生电子-空穴对的复合,以此构筑的 TiO_2 系列纳米复合可见光光催化材料,不仅可保留各自的优异性能,而且还可能产生纳米协同效应^[10-11]。

纳米银作为一种特殊的银材料,其广谱杀菌性、超强的活性及渗透性被广泛应用于医药、化工、环保等行业^[12]。纳米银表面由于较高的还原电势,在光的作用下,使周围空气产生活性氧 $\text{O}_2 \cdot^-$ 和 $\text{HO} \cdot$,能在短时间内破坏细菌的增殖能力,致使细胞死亡,起到杀菌作用^[13]。银的活性氧抗菌机理认为,在物质表面的微量银起到催化活性中心的作用,本身并不消耗,所以有持久抗菌效果^[14]。

综上所述,介孔 TiO_2 (m-TiO_2) 作为一种新型的纳米材料具有良好的亲水性、光催化性能和抗菌性^[15-16],且纳米银也是一种优异的杀菌剂^[17],本研究通过光还原法将二者有效结合从而制备出 $\text{m-TiO}_2/\text{Ag}$ 复合材料,并对其性能进行表征。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

十六烷基三甲基溴化铵($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$, CTAB); 钛酸四丁酯($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$); 异丙醇(IPA); 硝酸银; 亚甲基蓝(MB); 大肠杆菌(*Escherichia coli*); 铜绿假单胞菌(*Pseudomonas aeruginosa*); 蛋白胨; 酵母提取物; NaCl; 琼脂粉; 柠檬酸钠; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 碘化钠(NaI); 苯醌(BQ)等。

电子天平; 高压晶化釜; 高压汞灯; 医用离心机; 真空干燥箱; 氙灯光源; 磁力搅拌器; 紫外-可见分光光度计; 恒温培养摇床; 电热恒温培养箱; 立式压力蒸汽灭菌器; 全波长扫描酶标仪等。

1.2 m-TiO_2 及 $\text{m-TiO}_2/\text{Ag}$ 复合材料的制备

采用醇热法,将 1.5g 模板剂 CTAB 加到 40mL 异丙醇溶液中,室温下磁力搅拌溶解至均匀相后加入 4mL 钛酸丁酯继续搅拌,再逐滴滴加 1mL 冰醋酸,搅拌 30min。磁力搅拌完后将溶液放入高压晶化釜中。密封好反应釜,置于 120℃ 烘箱内老化 48h。然后将 m-TiO_2 混合物用无水乙醇反复离心、洗涤至无泡沫。最后置于 80℃ 真空干燥箱干燥 24h。研磨所得样品即为 m-TiO_2 原粉。

称取 0.3g m-TiO_2 于烧杯中,加入 90mL 纯水超声 30min。加入 15mL 不同浓度(0.1mol/L、0.5mol/L、1.0mol/L)的硝酸银溶液和 10mL 甲醇,于黑暗中磁力搅拌 15min。将其置于磁力搅拌机上于 125W 高压汞灯下光照 12h 后用蒸馏水反复离心、洗涤,将洗涤干净的样品放入真空干燥箱中 60℃ 下干燥 24h,研磨后即得 $\text{m-TiO}_2/\text{Ag}$ 粉末。根据银负载量的不同,将 $\text{m-TiO}_2/\text{Ag}$ 粉末分别记做 $\text{m-TiO}_2/\text{Ag}-x$ (x 为物质的量), x 分别为 0.1、0.5、1.0。

1.3 测试与表征

采用透射电子显微镜(TEM, JEM-2100 型,日本电子株式会社)对样品的形貌进行表征; 采用 X 射线衍射仪(XRD, XD-3A 型,荷兰帕纳科公司)对样品的晶型进行检测; 采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet IR200 型,美国 PE 公司)对样品化学结构进行测试, 4000~500 cm^{-1} ; 采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES, PE-2100DV 型,美国 PE 公司)测试 $\text{m-TiO}_2/\text{Ag}$ 中银含量。

1.4 光催化活性测试

选取 MB 为模型污染物^[18-19]来研究样品可见光光催化降解染料的性能。以超纯水作为空白样,用紫外-可见光谱分光光度计(UV-Vis)测量不同浓度亚甲基蓝溶液在 663nm 波长处的吸光度值。将 100mL 10mg/L MB 溶液置于光催化反应器中并加入 0.05g m-TiO_2 或 $\text{m-TiO}_2/\text{Ag}$ 。以此时溶液浓度作为初始浓度 C_0 。在光反应器内用可见光源照射(500W 氙灯)。每隔 5min 取样,通过 UV/Vis 光谱分析亚甲基蓝溶液在 $\lambda=663\text{nm}$ 下的吸光度变化。

为进一步研究 $\text{m-TiO}_2/\text{Ag}$ 光催化降解有机污染物的机理,采用自由基捕获实验对光催化降解亚甲基蓝过程进行分析。IPA、 Na^+ 和 BQ 分别用来作为羟基自由基($\text{OH} \cdot$)、空穴(h^+)和超氧自由基($\text{O}_2 \cdot^-$)的抑制剂。实验过程与上述光催化降解亚甲基蓝相同。

1.5 抗菌性能研究

选用大肠杆菌(*Escherichia coli*)和铜绿假单胞菌(*Pseudomonas aeruginosa*)为测试菌种,进行生长曲线、最小抑菌浓度(MIC)和抑菌环的测定。生长曲线:测试前先配制银储备液:将一定量 $\text{m-TiO}_2/\text{Ag}$ 置于 250mL 去离子水中,将其放置在摇床上摇 1 周,然后用水性滤膜过滤得银储备液,采用 ICP-AES 测定银储备液中银离子浓度。在 96 孔板(Nunc, USA)中对纳米银作用后的上述受试菌种生

长情况进行测试。首先将 100 μ L 纳米银储备液加入到 100 μ L LB 液体培养基中,用移液枪反复抽吸混匀后,将 100 μ L 混合液转移至下一个装有 100 μ L LB 培养液的孔中,依次类推,最后体积为 200 μ L,接种后孔板中细菌浓度约为 2×10^7 CFU/mL,最终银浓度分别为 22.5mg/L、11.25mg/L、5.625mg/L、2.8mg/L、1.4mg/L 和 0.7mg/L。将孔板置于恒温培养箱中 37 $^{\circ}$ C 下培养 24h,每隔 1h 将孔板取出,利用酶标仪在 600nm 处测定吸光度,即可得到纳米银作用下 12h 细菌生长曲线的变化情况;MIC:24h 培养过后,用肉眼观察孔板中细菌生长浑浊程度,24h 后能够抑制细菌生长、OD₆₀₀ 未见增加的最小银浓度即为 MIC^[20];抑菌环法是一种直观、有效的抗菌性能评价方法^[21],是将过夜培养的待测菌种稀释至浓度约为 1×10^7 CFU/mL,取 100 μ L 均匀涂布在固体平板上,在固体琼脂平板中间打出直径约为 6mm 的孔洞,取不同浓度的 m-TiO₂/Ag 溶液加入圆孔中,将平板于 37 $^{\circ}$ C 生化培养箱中培养 24h。

2 结果与讨论

m-TiO₂ 为纯白色粉末,m-TiO₂/Ag-0.5 为深灰色的粉末,颜色明显变深。

2.1 TEM 分析

图 1 为 m-TiO₂ 和 m-TiO₂/Ag-0.5 的 TEM 图。由图可知,m-TiO₂ 中有有序介孔的分布,其介孔结构数量大,均匀性良好。这是因为醇热法合成以有机溶剂代替了水溶剂,可以降低 m-TiO₂ 颗粒表面羟基的存在,m-TiO₂ 颗粒间的团聚现象得到改善,分散性也随之提高。另外,m-TiO₂/Ag-0.5 中 Ag 在 m-TiO₂ 表面形成了纳米团簇,银负载的 m-TiO₂ 纳米局部区域被填充,且粉末有轻微团聚倾向。

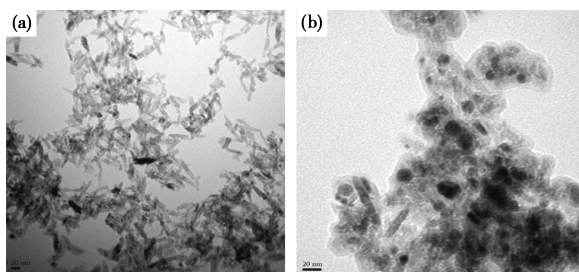


图 1 m-TiO₂ (a) 及 m-TiO₂/Ag-0.5 (b) 的 TEM 图

2.2 XRD 分析

图 2 为 m-TiO₂ 和 m-TiO₂/Ag-0.5 的 XRD 谱图。由图可见,m-TiO₂ 在 $2\theta = 4 \sim 90^{\circ}$ 扫描范围内有 5 个明显的衍射峰,分别位于 25.3 $^{\circ}$ 、37.9 $^{\circ}$ 、

48.0 $^{\circ}$ 、53.90 和 62.6 $^{\circ}$ 处,与锐钛矿相 m-TiO₂ 对应的(101)、(004)、(200)、(211)和(204)衍射面(PDF: 21-1272)能够很好地吻合^[22],而在 $2\theta = 30.1^{\circ}$ 的衍射峰则对应的是板钛矿(121)晶面,由峰的相对强度可知,这是以锐钛矿为主含有少量板钛矿的混晶。

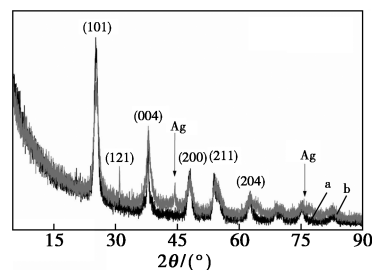


图 2 m-TiO₂ (a) 及 m-TiO₂/Ag-0.5 (b) 的 XRD 谱图

银掺杂后的谱图中除了存在 m-TiO₂ 相关衍射峰,在 $2\theta = 44.3^{\circ}$ 和 77.34° 处有两个小峰,分别对应纳米银的(200)和(311)晶面^[23]。由此可初步判定其为 m-TiO₂/Ag。

2.3 FT-IR 分析

图 3 为 m-TiO₂ 及 m-TiO₂/Ag-0.5 的 FT-IR 谱图。由图可知,500~800cm⁻¹ 处强吸收峰对应 Ti—O 伸缩振动峰,3458cm⁻¹ 处宽峰和 1635cm⁻¹ 处吸收峰分别为催化剂表面吸附的水分子和羟基的伸缩振动峰和弯曲振动峰,两条曲线在 987cm⁻¹ 处的吸收峰应该为 Ti—O—Ti 的伸缩振动^[24]。m-TiO₂/Ag 与 m-TiO₂ 的 FT-IR 在峰位上没有明显区别,表明用 Ag 修饰不影响 m-TiO₂ 的结构。

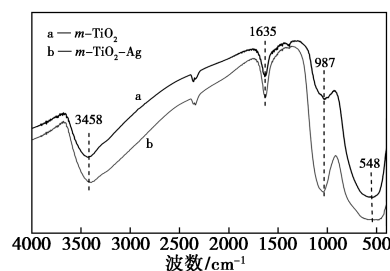


图 3 m-TiO₂ 及 m-TiO₂/Ag-0.5 的 FT-IR 谱图

2.4 光催化性能测试

根据郎伯-比尔定律^[25] 计算染料浓度。降解率常数按式(1)计算。

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, η 为染料的降解率,%; C_0 为催化剂对染料吸附-脱附平衡后的初始浓度,mg/L; A_0 为开始光照前染料溶液的吸光度; A_t 为光照开始后不同时间段的染料溶液的吸光度。

m-TiO₂ 及 m-TiO₂/Ag 复合材料的可见光光

催化降解曲线和降解动力学曲线见图 4。由图 4(a) 可见,没有催化剂时,MB 基本不降解;而在自然光下 80min 后,由于 MB 溶液在光照射下自光敏化的结果,其略有降解。随着催化剂的加入,MB 降解率增大。其活性大小顺序为 $m\text{-TiO}_2/\text{Ag}-1.0 > m\text{-TiO}_2/\text{Ag}-0.5 > m\text{-TiO}_2/\text{Ag}-0.1 > m\text{-TiO}_2$ 。可见不同浓度的 Ag 负载均可增强 $m\text{-TiO}_2$ 的光催化活性,使 MB 的光催化降解效果远远优于纯 $m\text{-TiO}_2$,因此纳米银的添加可有效减少光生电子和空穴的复合,提高 TiO_2 的光催化性能。

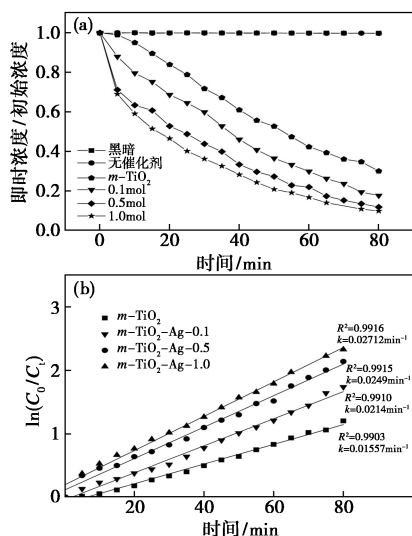


图 4 $m\text{-TiO}_2$ 及 $m\text{-TiO}_2/\text{Ag}$ 复合材料的可见光催化降解曲线对比图(a)和降解动力学曲线图(b)

图 4(b)为不同浓度 $m\text{-TiO}_2$ 及 $m\text{-TiO}_2/\text{Ag}$ 降解 MB 的动力学关系,实验发现不同样品 $\ln(C_0/C_t)$ 与降解时间都有较好的线性关系。说明催化降解 MB 的反应为一级反应^[26],其速率方程可表示为 $\ln(C_0/C_t) = kt$,其中 k 为一级反应速率常数, t 为反应时间, C_0 和 C_t 分别代表反应时间为 0 和 t 时溶液的浓度。

从捕获实验可以发现,当加入空穴捕获剂(NaI)时 $m\text{-TiO}_2/\text{Ag}$ 可见光降解 MB 的催化活性几乎没有减弱,仅从 93%减小到 92%,降幅为 1%;加入超氧化物捕获剂(BQ)时, $m\text{-TiO}_2/\text{Ag}$ 可见光降解 MB 的催化活性只有小幅度降低,降至 68%,降幅为 25%;而当加入自由基捕获剂(IPA)时, $m\text{-TiO}_2/\text{Ag}$ 的光催化能力大幅度降低至 37%,降幅 56%。因此,自由基和超氧化物是可见光照射下 $m\text{-TiO}_2/\text{Ag}$ 光催化体系中的主要反应物种。

2.5 抗菌效果测试

2.5.1 生长曲线分析

$m\text{-TiO}_2/\text{Ag}$ 抗菌效果见图 5。由图可知,大肠

杆菌和铜绿假单胞菌在 12h 内的生长曲线与培养液中纳米银的浓度呈显著负相关,银离子对两者的抑制作用均随着银含量的增加而逐渐增强。初始阶段,银离子的释放量较大,可快速高效杀灭细菌,当银离子释放达到平衡后,进入缓慢释放阶段,仍能维持长久的抗菌性。当培养液中没有银溶液存在时,所有菌种均呈现快速指数增长趋势。当培养液中添加了不同浓度的纳米银溶液,细菌生长相比空白对照出现不同程度的延迟。

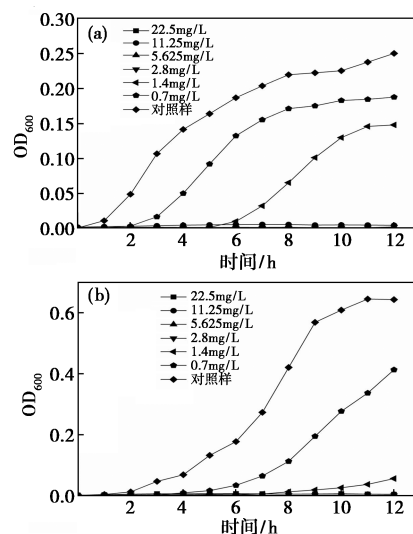


图 5 $m\text{-TiO}_2/\text{Ag}$ 对大肠杆菌(a)和铜绿假单胞菌(b)生长曲线的影响

对于大肠杆菌和铜绿假单胞菌,当银离子浓度为 2.8mg/L 时抑菌剂均可在 12h 内抑制其生长;而铜绿假单胞菌在银离子浓度为 1.4mg/L 作用下前 7h 内可抑制其生长,大肠杆菌则不能被抑制。由此可见,对铜绿假单胞菌的抗菌效果明显优于大肠杆菌。其抗菌效果主要取决于溶液中释放的银离子浓度,在载银量较低的情况下,释放到溶液的银离子较少,抗菌效果稍弱。反之,抗菌效果增强。

表 1 为纳米银对大肠杆菌和铜绿假单胞菌的 MIC 值。由表 1 可见,铜绿假单胞菌的 MIC 值明显低于大肠杆菌,说明复合材料对铜绿假单胞菌有更强的抗菌性。

表 1 $m\text{-TiO}_2/\text{Ag}$ 对大肠杆菌和铜绿假单胞菌的 MIC 值

菌种	大肠杆菌	铜绿假单胞菌
MIC/(mg·L ⁻¹)	11.25	5.625

2.5.2 抑菌环

$m\text{-TiO}_2/\text{Ag}-0.5$ 对大肠杆菌和铜绿假单胞菌抑菌环的影响见图 6。由图可见, $m\text{-TiO}_2/\text{Ag}$ 溶液

在大肠杆菌平板和铜绿假单胞菌平板上均有明显抑菌环出现,浓度越高抑菌环越宽,抑菌效果越明显,银离子对前者的抑菌环要略小于后者,说明纳米银对铜绿假单胞菌具有更强的杀菌能力。

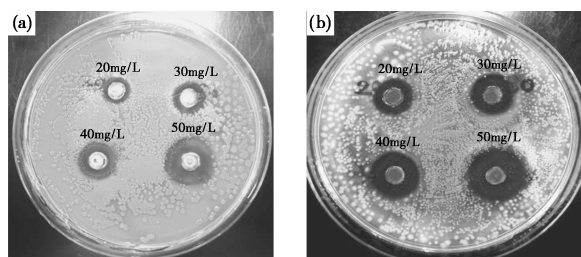


图 6 $\text{m-TiO}_2/\text{Ag-0.5}$ 浓度对大肠杆菌(a)和铜绿假单胞菌(b)抑菌环的影响

综上, MIC 值、CFU 计数及抑菌环实验均表明 $\text{m-TiO}_2/\text{Ag}$ 对菌的抑制作用与活菌数和银浓度有直接关系,并且对铜绿假单胞菌有更好的杀菌作用。

3 结论

(1)以十六烷基三甲基溴化铵(TBOT)为模板运用醇热法可成功制备出来 m-TiO_2 ,借助光还原法可制备出 $\text{m-TiO}_2/\text{Ag}$ 复合材料,且银离子的负载没有影响它的晶型。

(2) m-TiO_2 载银后,可见光光催化性能显著提高,在实验条件下,随着银离子负载量的增大,可见光光催化效率增强,且自由基和超氧化物是此光催化体系中的主要反应物种。

(3) $\text{m-TiO}_2/\text{Ag}$ 对大肠杆菌和铜绿假单胞菌的抑制作用均随着银含量的增大而逐渐增大,且实验中相同浓度的银离子对铜绿假单胞菌的抗菌性更强。

参考文献

- [1] 李晓平,徐宝琨,刘国范,等.纳米 TiO_2 光催化降解水中有机污染物的研究与发展[J].功能材料,1999,30(3):242-245.
- [2] Ciesla U, Schuth F. Ordered mesoporous materials[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 1999, 27(2-3): 131-149.
- [3] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism[J]. Nature, 1992, 359(6397): 710-712.
- [4] 解丽丽,俞静,袁昊,等.有序介孔二氧化钛粉体研究进展[J].材料导报,2010,24(23):55-59.
- [5] 古丽米娜,姚建曦,饶望平,等.介孔 TiO_2 的合成及其光催化性能研究进展[J].化工新型材料,2012,40(6):25-27.
- [6] He C X, Tian B Z, Zhang J L. Thermally stable SiO_2 -doped mesoporous anatase TiO_2 with large surface area and excellent photocatalytic activity[J]. J Colloid Interface Sci, 2010, 344(2):382-389.

- [7] 靳尉仁. MPC/TiO_2 复合光催化剂的制备与光催化性能研究[D].福州:福州大学,2004.
- [8] 罗祝义.金属/N共掺杂可见光响应纳米 TiO_2 光催化剂的共沉淀法制备及性能[D].合肥:合肥工业大学,2010.
- [9] 李明明.介孔纳米二氧化钛的制备及其光催化活性[D].遵义:遵义医学院,2016.
- [10] Huang J, Wang H, Zhang K. Modification of PES membrane with Ag-SiO_2 : reduction of biofouling and improvement of filtration performance[J]. Desalination, 2014, 336(1): 8-17.
- [11] Yu J C, Zhang L Z, Zheng Z, et al. Synthesis and characterization of phosphated mesoporous titanium dioxide with high photocatalytic activity[J]. Chemistry of Materials, 2003, 15(11): 2280-2286.
- [12] 许海峰.二氧化钛基纳米结构的制备、微结构调控及光催化性能增强研究[D].合肥:安徽大学,2015.
- [13] Mozia S, Szymański K, Michalkiewicz B, et al. Effect of process parameters on fouling and stability of MF/UF TiO_2 membranes in a photocatalytic membrane reactor[J]. Separation & Purification Technology, 2015, 142: 137-148.
- [14] 曹铁平.二氧化钛/半导体金属氧化物复合纳米纤维材料的制备及光催化性质研究[D].长春:东北师范大学,2011.
- [15] 畅铁凯.纳米结构二氧化钛的可控制备及其光催化和光电性能[D].北京:北京化工大学,2013.
- [16] 高谦,郑珊,张青红.纳米氧化钛光催化材料及应用[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [17] 张曼莹.生物纳米银抗污染复合膜:制备、表征与应用[D].北京:中国科学院大学,2014.
- [18] 沈婷婷.银基/石墨相氮化碳复合光催化材料的制备及其可见光催化性能研究[D].武汉:华中农业大学,2016.
- [19] 郑昭科. TiO_2 及其相关材料微结构调控、可见光拓展和光催化性能研究[D].济南:山东大学,2012.
- [20] 沈晓军.二氧化钛纳米材料的晶型与形貌调控及光催化活性研究[D].上海:华东理工大学,2012.
- [21] 韦顺文.载银二氧化钛复合抗菌材料的研制[D].长沙:中南大学,2008.
- [22] 钟永科,唐国凤,朱万强,等.水热法合成锐钛型纳米 TiO_2 的研究[J].功能材料,2003,34(1):86-87.
- [23] Yin J, Yang Y, Hu Z, et al. Attachment of silver nanoparticles (AgNPs) onto thin-film composite (TFC) membranes through covalent bonding to reduce membrane biofouling[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 441(16): 73-82.
- [24] 郝星宇.介孔 TiO_2/CdS 纳米复合光催化剂制备、结构调控及催化性能研究[D].太原:太原理工大学,2013.
- [25] Nguyen A, Zou L, Priest C. Evaluating the antifouling effects of silver nanoparticles regenerated by TiO_2 on forward osmosis membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 454(6): 264-271.
- [26] Ashkarran A A, Aghigh S M, Kaviani-pour M, et al. Visible light photo- and bioactivity of Ag/TiO_2 nanocomposite with various silver contents[J]. Current Applied Physics, 2011, 11(4): 1048-1055.

收稿日期:2018-05-27

修稿日期:2018-08-30