

中文摘要

本论文详细讨论了光触媒在超声波作用下嵌入织物的机理，并对比了电导率法测定结果与抗菌试验结果，对光触媒材料及其整理制品的抗菌性能进行了分析评价。研究表明：超声波技术在织物后整理上具有一定的使用价值。

本课题旨在解决光触媒织物加工过程中存在着若干技术问题，比如，光触媒在织物上的分布状态、催化活性及锚固等问题。为此，首先筛选了性能优良的光触媒抗菌材料，对其进行超声波分散；利用电导率法研究了光触媒对含氯代甲烷溶液的脱氯作用；采用抑菌圈法和最小抑菌浓度法测试和表征了光触媒的抗菌性能，并确定了光触媒溶液的最佳抗菌浓度；在不影响棉织物外观手感的前提下，采用超声波整理技术探索了光触媒抗菌织物的整理工艺，并测定了其抗菌效果；对比电导率和抑菌率试验结果，发现电导率法能简便快捷的探索出超声波抗菌整理最佳工艺条件。研究发现：

(1) 电导率法研究光触媒对氯代甲烷的脱氯作用，光触媒溶液光催化活性最大时，存在一个最佳浓度，浓度范围为 0.4%~1%。

(2) 对比测定的超声波整理织物的电导法变化值与织物的抗菌率，两者对评价光触媒产品的光催化抗菌性能结论一致，所以表明用电导法为研究光触媒光催化抗菌活性提供了一条新的途径。

(3) 超声波后整理工艺存在最佳时间和频率点，经试验验证：在 40kHz 超声波作用下，处理 7min 左右的织物整理浴的电导率变化最为明显。

(4) 按照国家测试标准，光触媒织物的抗菌率能达到 99%以上，洗涤 50 次后抗菌率仍能保持在 90%以上，织物抗菌耐久性优良。

关键词： 光触媒 棉织物 超声波 抗菌性能 电导率法

Abstract

At present the photocatalytic technology is largely used for kinds of fields such as air-purification, sewage treatment and so on. However, there is less study of ultrasonic technology and photocatalytic technology into textiles finishing. In this paper, based on the principle of the strongpoints of these two technologies and the features of textiles, the photocatalysts was pulled into the internal textiles. The results showed that the textiles treated had good antibacterial property. So these two technologies have Broad prospects.

In this paper, embedding mechanism of photocatalysts into textile under ultrasonic condition was discussed in detail. Contrast to the results concluded from antibacterial experiments, Conductivity increasement can be used to analyze and evaluate the antibacterial ability of fabric finished by photocatalysts.

Many technical matters in the application of nano-Photocatalysts should to be settled in this paper, such as the dispersing situation of Photocatalysts, photocatalytic activity of fabrics finished and immobilization methods on the fabrics. The following are the main research contents of the dissertation. Firstly photocatalysts suitable for application on textile were found out in market, and then dispersed for a certain time by ultrasonic wave to obtain stable experimental solution. Based on conductivity increasement of solution due to photo-oxidized chloromethane by photocatalysts, the photocatalytic antibacterial ability were tested and characterized by conductivity methods. It carried out optimum concentration against photocatalytic activity. Promise no effect on battery performance, photocatalysts were successfully anchored into fabrics by ultrasonic slipstream. Gram-positive *Staphylococcus aureus*, gram-negative *Escherichia coli* and fungal *Candida albicans* were used as reprehensive bacteria. The antibacterial properties of nanometer photocatalysts were studied and found out the optimal concentration by the methods of minimal inhibitory concentration (MIC) and minimal bactericidal concentration (MBC). Contrast the results of conductivity experiments to that of antibacterial; it was a simple method to work out best ultrasonic finishing condition. It concluded that in this paper:

(1) According to photo-oxidized chloromethane by photocatalysts, the optimal concentration range of photocatalytic solution was from 0.4 %to 1%, when it had high photocatalytic antibacterial activity.

(2) Both conductivity increasement and antibacterial experiments came to the same conclusions. So it suggested that conductivity method was an efficient and new approach to research photocatalytic antibacterial activity of photocatalytic matters.

(3) The ultrasonic time and frequency had best condation. The increasement of conductivity to photocatalytic fabrics was obvious in the solution at 40KHz and 7min.

(4) According to GB testing standards, the antibacterial activity of fabrics was above 99%, had good Durability and kept above 90% after washing 50 times.

Key Words: Photocatalytic Cotton Fabrics Antibacterial Conductivity Ultrasonic wave

学位论文独创性声明

本人声明，所呈交的学位论文系本人在导师指导下独立完成的研究成果。文中依法引用他人的成果，均已做出明确标注或得到许可。论文内容未包含法律意义上已属于他人的任何形式的研究成果，也不包含本人已用于其他学位申请的论文或成果。

本人如违反上述声明，愿意承担由此引发的一切责任和后果。

论文作者签名：黄艳 日期：2007年6月15日

学位论文知识产权权属声明

本人在导师指导下所完成的学位论文及相关的职务作品，知识产权归属学校。学校享有以任何方式发表、复制、公开阅览、借阅以及申请专利等权利。本人离校后发表或使用学位论文或与该论文直接相关的学术论文或成果时，署名单位仍然为青岛大学。

本学位论文属于：

保密 ☐，在 年解密后适用于本声明。

不保密 ☒。

论文作者签名：黄艳 日期：2007年6月15日

导师签名：马建伟 日期：2007年6月15日

引 言

光触媒是近十年来发展起来的,是国际新兴的、本世纪重点发展的环保高新抗菌材料。它克服了天然动植物抗菌剂的使用寿命短、耐热性较差的缺点,克服了有机抗菌剂杀菌效果不持久、对人体有害的缺点,克服了一般无机抗菌剂相容性差和易变色等缺点,具有光谱抗菌、高效持久、对人体无刺激,能使包括难生物降解化合物在内的大多数有机污染物,光催化降解为无毒的 H_2O 、 CO_2 特点,越来越受到人们的重视。目前,日本韩国光触媒技术在纺织材料上的抗菌应用在已成为研究热点,且有成熟的研究理论和实践基础,有些产品并开始了商业应用。而国内光触媒技术在纺织材料上的应用研究还不多,仅限在实验室研究,所以在国内开展这一技术研究具有广泛的前景。

目前,对棉麻丝等天然纤维和成品织物使用的抗菌整理只能使用涂敷整理等后整理工艺方法实现,此法中存在着牢度不高,生产工艺难以控制,添加化学试剂,环境污染较大等缺点。而超声波技术以其作用力强,作用面宽,对环境无污染的特点。并且在清洗、化学以及纺织染色和湿加工等方面已经有着比较成熟的理论和实践基础,所以将超声波技术用于加工光触媒抗菌织物,是一种新的技术尝试,具有理论意义也具有产业化前景。

本论文从高效和环保意识出发,分析比较各种抗菌剂、抗菌整理技术,认为光触媒和超声整理技术具有较好的发展前景,探索简便快捷高效抗菌织物的加工方法和评价方法具有现实意义。

第一章 文章综述

1.1 触媒抗菌纺织品开发的目的是意义

纺织品的抗菌并不是指将织物表面的细菌全部杀死,而是将对人体有害的细菌消灭,留下对人体有益的细菌,使人生活在一个更安全的环境中。

健康的人体皮肤每平方厘米大约附着有100~1000个细菌或真菌^[1],人体每天产生的脱皮、皮脂,流出的汗液为细菌提供了丰富的营养源,使之迅速繁殖。而纺织品又有利于微生物附着、繁殖和寄生^[2]。有研究证明:纤维上细菌的数量依环境条件和纤维品种不同,一般在 $10^2 \sim 10^8$ 个/平方厘米之间^[3]。细菌的生长与繁殖需要有机营养物质,而光触媒光催化产生的活性羟基能分解这些有机营养物,抑制细菌增强和发育,也能消灭细菌的生命力,能攻击细菌的外层细胞,穿透细胞膜结构,降解由细菌释放出的有毒复合物,即去除内毒素,排除二次污染。既能分解有机营养物,也能细菌个体从根本上清除,达到抗菌和杀菌的双重目的,这与其它类无机抗菌机理有着本质上的不同,其它无机抗菌剂仅是实现抑制细菌的生长,没有从根本上去除细菌尸体,可能会带来二次污染。

近年来,随着纳米技术的飞速发展,各类纳米抗菌纺织品已走进了人们的生活。并且许多产品也已通过中试,开始产业化生产。国内外关于抗菌产品已有很多研究成果,包括抗菌剂、抗菌整理工艺、抗菌纤维制造工艺、抗菌性能的检测方法以及抗菌产品新的应用领域等[6]。光触媒可直接开发纤维产品然后混纺或纯纺纱线,来制作服装、装饰制品、产业用制品和医疗用品,或者直接开发空调等用的空气净化材料;也可以直接对纺织品进行后整理加工开发功能面料、服装、装饰产品等,用途非常广泛。但是,对利用光触媒技术进行功能纺织品研究却很少见,仅限在日本韩国一些国家在进行研究,并且已有产品实现了产业化生产,至今,国内还没有这类产品的问世。

1.2 光触媒及光触媒技术的研究与发展

1993 年东京大学的 Fujishima^[4]等提出了将光催化剂应用到环境净化的建议。即从 90 年代开始, 科学家们就开始对污水中的有机污染物的光触媒光催化净化进行了广泛的研究, 如光触媒对氯代芳烃、表面活性剂、除草剂及杀虫剂的降解等, 从此光触媒在环境净化上的研究成为研究的主流方向, 进入蓬勃发展阶段。现在随着技术进一步发展, 光触媒已经广泛应用到环境净化、抗菌除臭、抗紫外线、自清洁等产品领域。

1.2.1 光触媒技术及其反应原理^[5]

光触媒就是在一定能级的光子照射激发下能够起到催化作用的化学物质的统称。能作为光触媒的材料众多, 包括 TiO_2 (Titanium Dioxide)、 ZnO 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 和 CdS 、 ZnS 等多种氧化物或硫化物, 其中 TiO_2 和 ZnO 的氧化还原能力最强, 得到了广泛的应用。纺织领域内最常用光触媒是 TiO_2 , 是一种 n 型半导体材料, 具有锐钛矿 (Anatase)、金红石 (Rutile) 及板钛矿 (Brookite) 三种晶体结构, 其中的锐钛矿结构和金红石结构具有光催化抗菌活性。

纳米光触媒具有特殊电子结构, 是由一个满价带 (valence band) 和一个空导带 (conduction band) 来表征。这之间有 3.2eV 禁带宽度 (也称带隙, E_g), 相当于波长为 387.5nm 的光子能量。当波长小于或等于 387.5nm 的光子射到纳米光触媒上, 就会使一个电子 e^- 从价带激发到导带, 留下一个空穴 h^+ 在价带中, 形成负电子 (e^-) 和空穴 (h^+) 两种载流体, 如图 1.1 所示。负电子能将表面吸附的空气中水分子 (H_2O) 转变成极具氧化性的羟基自由基 (OH^\cdot), 最后生成游离羟基 ($\cdot\text{OH}$), 就是该羟基与有机物质和部分无机物质发生还原反应, 将他们分解成无毒的 CO_2 和 H_2O 。

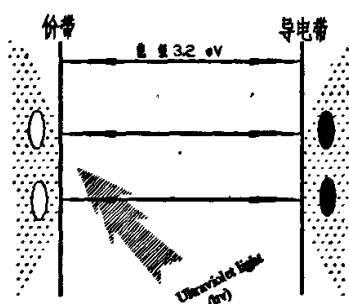


图 1.1 光触媒上电子受光照射激发的跃迁图

Fig. 1.1 Graph of transition of the electrons on the photocatalysts by UV

带正电的空穴可以把光触媒周边的氧气(O_2)氧化成活性强的氧负离子($O_2^{\cdot-}$), 具有很强的氧化分解能力, 它可以破坏细菌等有机生物的细胞膜, 固化病毒的蛋白质, 在杀菌的同时分解细菌尸体并释放出无害的化合物, 如图1.2所示。

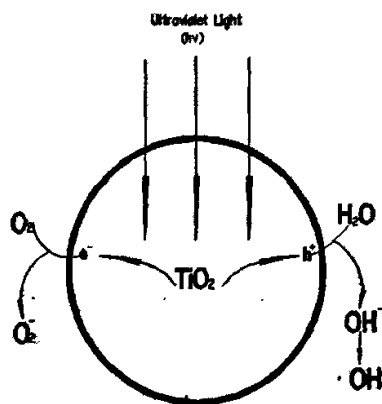


图 1.2 光触媒光催化反应机理

Fig.1.2 Graph of photocatalytic mechanism

这些空穴和羟基自由基的氧化能大于 120kcal/mol, 具有很强的氧化还原能力, 几乎能将所有构成有机物分子的化学键切断分解(各种化学键氧化能参见表 1.2), 故可将各种有害的和恶臭的等物质分解或无害化处理, 达到净化空

气、抗菌除臭等功效。此外，纳米光触媒具有超亲水性，能在有光和水的情况下将材料表面的灰尘、油污去除，起到自清洁的效果^[6]。

表1.2 各种有机化学键的氧化能 单位 (kcal/mol)

Tab. 1.2 The energy of chemical band of organics

碳-碳键	碳-氢键	碳-氮键	碳-氧键	氧-氢键	氮-氢键	碳-氯键
83	99	73	84	111	93	81

目前光触媒抗菌材料的研究主要集中在提高材料的光催化抗菌活性^[7]。如制备光触媒纳米粉体和薄膜。一方面使得材料的禁带变宽，电子、空穴具有更高的氧化还原电位；另外一方面增加材料表面积，使其表面产生更多的活性自由基，提高材料的光催化抗菌活性。此外，还有进行材料改性，在半导体表面沉积微量的纳米级贵金属(如Pt, Ag等)，进行离子掺杂(如Ag⁺, Cu²⁺等)，制备二元复合半导体。还有改善光触媒对反应物的吸附性，如将在光触媒与活性炭复合时，由于活性炭对细菌具有较强的吸附性，光触媒与细菌的接触效率提高，活性氧类物质与细菌的反应机会增加，故提高了光触媒的抗菌性能。光触媒应用技术理论的逐渐成熟，展示了广泛的应用前景。

1.2.2 光触媒在纺织品上的应用

光触媒的应用几乎可以涉及人们日常生活的每一个角落，据悉，日本医院已经开始采用这种技术来改善环境卫生；日本家庭也利用“光触媒”来美化居家环境，发挥了杀菌防病、强身健体的功能；日本日立公司及台湾部分厂商申请了光触媒灯具专利；日本东陶(TOTO)公司开发了釉层含银离子、铜离子及光触媒抗菌瓷砖及卫生洁具，对大肠杆菌的试验证明：弱紫外光照射30min后，其表面大肠杆菌的死亡率接近80%，约2h后大肠杆菌可完全消除；对抗青

霉菌的黄色葡萄糖菌在荧光灯照射1h后,其去除率可达99%以上。韩国已经利用这种技术制成了抗菌瓷砖;美国玻璃制造商PPG公司的功能已生产自洁玻璃;现在将它喷涂到建筑外墙上实现净化室外空气、自洁作用,放入水和大气中的降解有害有机污染物和气体,再者还能光催化还原有毒重金属离子,从而在能源、环保、建材、医疗卫生等领域有重要应用前景^[8]。

我国在光触媒上研究和应用起步较晚,特别是纺织行业光触媒制品上的研究开发,远没有达到实用化和民用化的程度,目前就市场出现的光触媒纺织品分类如下:

(1) 抗紫外线纺织品,利用纳米光触媒能作为紫外线反射剂(屏蔽剂)这一特性,研究者用钛酸丁酯为前驱体,水为溶剂,冰乙酸为稳定剂,制备稳定的光触媒水溶胶,并将该水溶胶用于纯棉织物后整理上,研究发现用含0.9%溶胶整理后的纯棉织物,对波长297nm的紫外线屏蔽率达到93%。

(2) 抗菌纺织品,华东理工大学研究者用纤维级无机纳米材料为抗菌母粒、银锌复合物为主的抗菌体及超细TiO₂载体制备而成纳米光触媒抗菌材料。添加了1%该材料的纤维的抑菌测试结果表明,模拟人体表面温度条件下,织物24h后的抑菌率(针对大肠杆菌、金色葡萄球菌、青霉孢子、红色毛癣菌)达到82%~90.8%^[9]。青岛大学有研究人员用粘合剂法把纳米光触媒施加到棉织物,也得到了高效广谱抗菌纺织品^[10]。

(3) 自清洁纺织品,在这一方面研究最突出的是香港理工大学研究者,他们先将棉织物浸泡在浆状的纳米光触媒的溶液中半分钟,晾干后将织物放在97℃烤箱中烘烤15min;再把织物在沸水中浸泡3h,最终就会有晶态的纳米光触媒薄膜附着在织物上。纳米光触媒微粒的原子会按照特定顺序排列成一种“锐钛矿型晶体”结构,只要有太阳光照射,就能很好发挥自清洁功能。

(4) 空气净化纺织品, 沈杭燕^[11]研究组采用光触媒对涤棉平布、提花窗帘布、针刺非织造布等织物进行整理, 研究测试在紫外光照射下整理后的织物对室内空气中甲醛的净化率。发现锐钛矿型光触媒对环境中的有害的有机和部分无机物系都有很好的催化降解活性, 特别是对分子量较小的有机物, 降解率很快就能达到100%, 也能有效去除室内甲醛, 并发现甲醛去除效果与其附着量和附着基材的类别密切相关。董永春^[12]等采用沉积法制备了TiO₂-Ag复合纳米光触媒水分解液, 用浸轧方法将复合纳米TiO₂-Ag光触媒负载到织物表面, 制成了光触媒负载涤棉混纺织物。并通过试验证明纳米光触媒能在较短时间内将空气中氨基本上去除。

(5) 抗静电纺织品, 东华大学研究者研发出纳米光触媒山羊绒针织物^[13], 是用经过氧化-丝胶法处理后的天然山羊绒针织物浸渍在预先配制好纳米光触媒溶胶中制得的。对比整理前后织物的静电压值和衰减计时值发现, 整理后针织物的抗静电性有了显著改善。

(6) 其他功能纺织品, 研究人员就纳米光触媒与高分子纤维或纺织品相结合, 将纳米光触媒加入维纶纤维的纺丝原液, 再经过特殊制备工艺制成薄膜, 利用法向全辐射发射率校准系统测量该薄膜的远红外线发射率, 来量化研究纳米光触媒改善纺织品抗远红外线发射性能, 发现光触媒纺织品对人体红外线有一定的吸收作用^[14]。日本尤尼吉卡利用纳米光触媒的折光性, 开发的消光聚酯纤维^[15]等。

1.3 纺织品上光触媒整理技术的研究

1.3.1 光触媒纺织品研究现状

光触媒技术在纺织中的应用一般采用共混纺丝法(将纳米光触媒在化纤的

聚合阶段、熔融阶段或纺丝阶段加入,然后再纺丝)和后整理法(包括:吸尽法、浸轧法、涂层法)两种方法。前种方法可生产各种抗菌纤维制品,再来开发各种防护服装、鞋袜用料、床上用品、医院内用纺织品以及新型空气清洁机过滤材料;可后整理工艺直接开发光触媒窗帘、墙布、地毯、人工观赏植物、装饰及家具用布、车船内装饰用布等。

目前,国内研究学者所研发出高效光触媒纺织品的开发方式总结起来,可以分为下面几大类:①选用高光催化抗菌活性的光触媒,在这方面上,注意的是光触媒的晶型种类、晶粒尺寸、比表面积面积、表面电荷、表面酸性、导电性和光敏化等特性都是不可忽视的因素。②利用添加剂,即对光触媒表面进行螯合、衍生、贵金属沉积、半导体耦合、金属离子掺杂。③改变环境因素,为了使纺织品上的光触媒粒子产生更多的活性自由基,可以考虑改变外界条件来提高光催化效率,例如光强、PH值、光电协同、等离子体,真空紫外线预处理、微波场、超声波、超临界CO₂流体和表面卤化等条件,能牢固锚固光触媒在纺织品上的同时,使纺织品表面的TiO₂表面产生更多的羟基,来提高纺织品的光催化效率。各种研究证实,利用上述外加场技术,开发具有催化功能的光触媒功能纺织品时可行的,可使作为光触媒的纳米材料微粒均匀的吸附到纺织品纤维表面和孔道中,并能保持一定的耐洗牢度。

上述技术的研究开发,那么我们就可以使日常使用的各种材料具有抗菌除臭、自清洁、抗紫外线、防污、空气净化等功能的设想成为可能。

1.3.2 光触媒抗菌剂与其它抗菌剂的比较

由于光触媒 TiO₂ 光催化抗菌材料作用效果持久,利用太阳光、荧光灯中含有的紫外光作激发源就可具有抗菌、抗紫外线、净化空气、自清洁等光催化效

应,已成为新一代的无机抗菌净化材料^[9],展示了广泛应用前景。

(1) 抗菌杀菌效果迅速,杀菌力强,光触媒光催化反应发生的活性羟基具有 402.8MJ/mol 反应能,能迅速有效地分解构成细菌的有机物,再加上其它活性氧物质 ($O_2\cdot^-$, $\cdot OOH$, H_2O_2) 的协同作用,与同样具有较强抗菌效应的银负载型无机类抗菌材料相比,其作用效果更为迅速。

(2) 同时具有抗菌和杀菌效应,细菌的生长与繁殖需要有机营养物质,而光触媒光催化产生的活性羟基能分解这些有机营养物,抑制细菌增强和发育,同时彻底杀灭细菌,达到抗菌杀菌双重目的,而金属离子负载无机类抗菌材料一般不具有分解有机营养物质和细菌病毒本身的功能。

(3) 彻底的杀灭性,银等金属离子担载的无机杀菌剂能使细胞失去活性,但细菌被杀死后,可释放出致热和有毒的组分如内毒素,可能会带来二次污染。光触媒不仅能消灭细菌生命力,而且能攻击细菌外层细胞,穿透细胞膜结构,降解由细菌释放出的有毒复合物,即去除内毒素,排除二次污染。

(4) 具有防霉效应,金属离子负载型的无机抗菌材料与有机抗菌材料相比,虽然具有许多优点,但其防霉作用较弱,在同时要求防细菌、防霉菌的场合须与防霉性能较好的有机抗菌材料配合使用,而光触媒抗菌材料则克服了上述缺点,本身具有较强的防霉效应。

(5) 适用性和稳定性,光触媒光催化反应在常温常压下进行,光触媒本身并不消耗,其化学稳定性好,不存在银系无机抗菌剂那样在光照、与卤素接触或加热条件下变色、抗菌性能下降的缺点,理论上可永久使用。常见银类杀菌剂由于溶出现象,杀菌作用也仅能维持 1 年左右。

(6) 多功能性,光触媒不仅具有抗菌性能、空气净化、污水处理、防污除臭等功能,它还能吸收太阳光中的紫外光来发生光催化反应,具有抗紫外的功

能；此外，光触媒表面还具有超亲水效应，具有防雾自清洁等功能。

表 1.4 纳米光触媒抗菌剂与银离子抗菌剂的比较

Tab. 1.4 Contrast photocatalytic antibacterial agent to Ag antibacterial agent

性能	光触媒	银负载抗菌剂
抗菌机理	光触媒光催化氧化还原分解机理	接触反应造成菌体活性成分破坏
即效性	1h 左右发生作用	24h 左右发生作用
耐久性	半永久维持抗菌效果	会溶出而使抗菌效果下降
安全性	可用于食品添加剂， 与皮肤接触无不良影响	氨基酸银对人体是无害的， 不会污染环境

(7) 需要光的照射，光触媒光催化反应是光激起的反应，只要有微弱的紫外光照射，如太阳光、荧光灯中所含的紫外光就可激起反应，在无光照射时，不会发生光催化反应，光触媒也就不具有抗菌性能。纳米光触媒抗菌剂与银离子抗菌剂的比较见表 1.4，可以看出，纳米光触媒确实是一种性能优良的抗菌材料。

1.4 本课题的主要研究内容和创新点

本课题第一章综述了光触媒技术和超声波技术的纺织上的应用及研究进展，阐明了本课题的主要研究内容和创新点。

第二章在广泛搜集和对比分析的基础上，从目前市场上已得到广泛应用的光触媒材料中筛选出适用于纺织品的触媒。

第三章解释了在超声波作用下光触媒嵌入织物的机理。

第三章考察了各种影响因素如环境光照条件（紫外光照、无光）、超声波作用条件（时间、频率）和整理工艺（喷涂、浸轧和超声波方式）等对织物整理浴电导率的影响，利用电导率法研究光触媒对氯代甲烷溶液的脱氯作用，以

期探索出一种简便快捷的光触媒织物的光催化抗菌性能评价方法。

第五章进行了溶液和织物的抗菌性能研究，对比电导率变化和抗菌试验测试结果，发现超声波后整理技术是一种具有广泛应用前景的技术。

主要创新点：

(1) 本课题用超声技术探索了光触媒对棉织物的抗菌整理的可行性，为光触媒的织物的抗菌整理探索一条新途径。

(2) 利用电导率法研究光触媒溶液及光触媒织物的对二氯甲烷溶液的脱氯作用，为光触媒光催化抗菌活性的评价及其应用奠定基础。

(3) 研究了光触媒超声波整理工艺，考察了各种影响因素对光触媒织物光催化抗菌性能的影响。

第二章 光触媒溶液性能研究与表征

光触媒(Photocatalysts PCS)吸收紫外光后,产生电子和空穴,在有水和氧气条件下,形成活性自由基,对溶液中的氯代甲烷产生催化降解作用,形成一定量的氢离子和氯离子,使得溶液的电导率发生变化。由于光触媒光催化反应是在光触媒和被催化降解的二氯甲烷的接触面进行的,因此接触面的面积越大,反应就进行得越充分。基于此,本研究采用操作简便的电导率法研究二氯甲烷和三氯甲烷在紫外光源—光触媒催化剂体系中的脱氯降解反应,从而为研究光触媒织物电导率变化和织物的抗菌性能的间关系奠定了理论基础。

电导率作为衡量水质和测量溶液浓度的一项重要指标,是很重要的化学量。因为溶液的电导率与其当量浓度、离解系数、正负离子的迁移率之和成正比,因此由电导率可以求得溶液的浓度。本研究就是利用光触媒在催化氯代甲烷的水溶液过程中,溶液的电导率会发生变化这一特性来进行研究的。

溶液电导率与其所含无机酸、碱、盐的量有一定关系。当它们的浓度较低时,电导率随浓度的增大而增加,因此,该指标常用于推测水中离子的总浓度或含盐量。不同类型的水有不同的电导率。例如:新鲜蒸馏水的电导率为 $0.2 \sim 2 \mu\text{S}/\text{cm}$,但放置一段时间后,因吸收了 CO_2 ,增加到 $2 \sim 4 \mu\text{S}/\text{cm}$;超纯水的电导率小于 $0.10 \mu\text{S}/\text{cm}$;天然水的电导率多在 $50 \sim 500 \mu\text{S}/\text{cm}$ 之间,矿化水可达 $500 \sim 1000 \mu\text{S}/\text{cm}$;含酸、碱、盐的工业废水电导率往往超过 $10000 \mu\text{S}/\text{cm}$;海水的电导率约为 $30000 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。

溶液的导电是靠分布在溶液中的正、负离子在外加电场的作用下分别作定向(两者相反)运动完成的。当采用交流电源时,溶液的导电问题可以采用欧姆定律处理。如下列公式^[16]。

$$G = k \frac{A}{l} \quad 2-(1)$$

$$k = G \frac{l}{A} = GgK \quad 2-(2)$$

式中, G 为电导 (Ω^{-1}), l 为电解质溶液得导电长度 (cm), 与电极的间距有关。 A 表示电解质溶液导电的截面积 (cm^2), 与电极面积有关。 k 表示电极常数 (如果电极确定了, 电极常数也随之确定)。 K 称为电导率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ 或者 ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$), 其物理意义是边长为 1cm 的立方体内所含有液体的电导率。用 k 表征电解质溶液的导电能力, 相当于用电阻率 ρ 表征金属的导电能力, 但是 $1/\rho=k$, 电导率 k 越高, 溶液的导电能力越强。

2.1 溶液电导率的测量

2.1.1 溶液的导电原理^[17]

由电化学知识可知, 对电导电极施加直流电, 在阳极上发生氧化反应, 在阴极上发生还原反应, 这就是法拉第过程。这时产生了电解产物, 并且有电极和溶液构成电势域外加电势相反的原电池, 从而使电极间的电流减少, 等效溶液电阻增加, 产生化学极化效应。同时在电解过程中, 与电极接近处的溶液的离子浓度很快减少, 由于从溶液中供给离子的速率, 较因电子交换而失去的离子的速率要小。因而电极与溶液的接触面之间失去平衡状态。这也是一种极化效应, 称为浓差极化。

双电层理论指出: 通过双电层可以更好的理解极化效应以及电容效应。当浸没在电解质中的电极两端都有电位差时, 电流的瞬间波动可能在电极表面产生过量或者不足的负电荷。同时, 由于离子是可移动的, 紧靠电极的溶液层获得相反的电荷, 如图 2.1 所示。

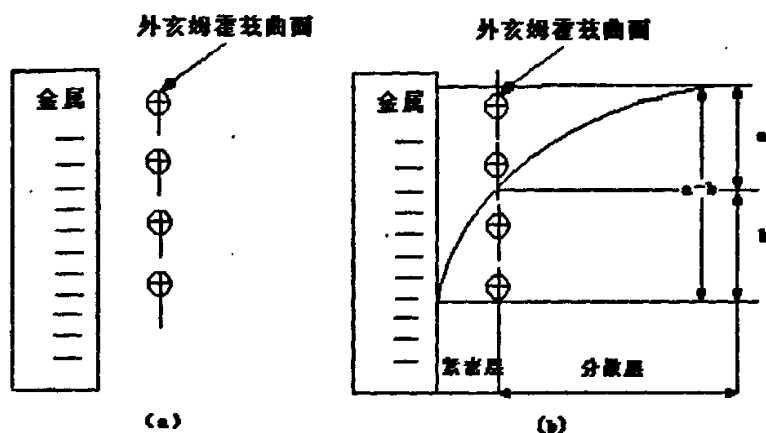


图 2.1 电极表面的双电层

Fig. 2.1 Electric Double-layer Capacitors on the electrodes

带电层由两部分组成：①紧密内层，其上电位随电极表面距离的增大而线性减少；②分散层，其上电位的减少成指数关系。紧密内层和分散层的交界面称为外亥姆霍兹平面。如图 2.1 这种不均匀的电荷集成为双电层。

对于直流电来说，双电层的形成时需要有瞬时电流通过，电极上若无电化学反应，这个瞬时电流很快下降到零，产生电极的极化；对于交流电，每个周期内电荷关系都将发生一次颠倒，引起了一系列的电容反应。电极表面交替吸引正负离子，离子主要在平衡位置处起往复震动，电能主要消耗在这些粒子震动所产生的摩擦热上。这时每个电极表面都可以看作是一个电容在起作用，该电容成为双电层电容，数量级常达几十到几百 F/cm^2 。同时在两个电极之间由于电荷的相互迁移以及电荷对电极的迁移形成电解质电容。

2.1.2 溶液电导率测量面临的问题^[52]

电极电导率测量法根据电解质导电原理采用电阻测量法间接测量电导率，影响电导率的测量因素主要有极化效应和温度。

溶液电导率测量中表现为一个复杂的电化学系统。电导电极等效为电阻和

电容串联构成的网络（只针对交流电路，直流电路极化严重，故一般不采用直流电路），如图 2.2 所示，

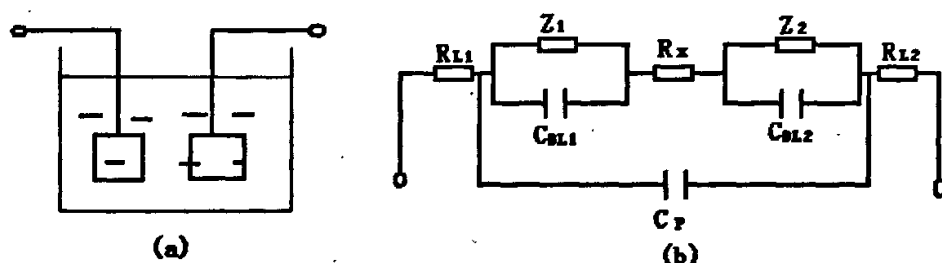


图 2.2 电导池等效电路

Fig. 2.2 The Equivalent Circuit for Conductivity Cell

R_{L1} , R_{L2} 为电极引线电阻, C_{DL1} , C_{DL2} 为双电层电容, 与溶液电阻 R_x 相串联, Z_1 , Z_2 为发生电极反应, 产生化学极化和浓差极化时, 两电极上的极化电阻, 也称为法拉第阻抗。 C_p 为电解质电容, 与溶液电阻相并联, 电极引线分布电容在高频、引线较长时, 可以达到几百到几千 PF, 远大于电解质电容, 分析时可以取代电解质电容与溶液电阻相并联。

因此, 对电导率测量的所面临的问题以及基本的解决方案总结如下:

(1) 极化效应 (包括化学极化和浓差极化), 电解过程中, 电极两侧增加直流电时极化严重, 溶液的电阻有增大趋势, 误差很大。解决这一问题, 可不选用直流电, 而选交流电源。一般地说, 施加交流电源时电极极化现象比较轻微。但在测量高浓度的溶液, 电极电流密度过大, 或电源电压有直流分量等情况下, 仍会有明显的极化现象发生。

(2) 温度对电导率测量的影响与溶液的性质有关, 因此它对电导率的测量的影响和极化效应对电导率的测量是相互独立的。温度对溶液的电导率测量影响很大, 温度直接影响溶液中电解质的电离度、溶解度、离子迁移程度、溶液

的粘度、溶液的溶胀等，从而影响的溶液的电导率。简单的说，当温度升高时，溶液的粘度降低，离子的运动速度加快，在电场的作用下，离子的定向运动也加快，溶液的电导率具有正温度系数。在被测对象不变的情况下，为了统一和比较，公认为 25℃ 为测定溶液电导率的基准温度。当水温不为 25℃，需要进行温度补偿，折换成 25℃ 时的电导率。对于本试验，我们采用恒温法，即保证电解质的温度在 25℃ 不变下，测定溶液的电导率。

2.2 光触媒对氯代甲烷溶液的光催化脱氯作用

自从1972年TiO₂光催化特性由日本藤岛昭教授发现以来，光催化材料已经得到广泛的研究。Mogyorosi等^[18]用二氧化钛纳米粒子光催化水中的二氯酚；Catherine^[19]等采用光触媒对环己烷进行了光催化处理。在关于光触媒的众多研究中，证实了光触媒能够降解大多数有机物质。

2.2.1 试验部分

2.2.1.1 试验仪器与材料

试验材料：纳米光触媒（市售），二氯甲烷（分析纯），三氯甲烷（分析纯），蒸馏水等。

试验仪器：DPCSB-03 型多频率超声波发生器（可调节 28 KHz、40 KHz、51 KHz、59 KHz），青岛大学制作；

FA2004B 分析天平，上海精密科学仪器有限公司；

电导率仪，上海理达仪器厂；

HH-4 恒温水浴锅，江苏省常州国华电器有限公司；

秒表，烧杯，量筒，微量移液器（25 μL~1000 μL），替补头，玻璃棒，

紫外灯（365nm， 0.3mW/cm²）等。

2.2.1.2 光触媒反应二氯甲烷的配制

为比较光触媒光催化降解对氯代甲烷产生的电导率变化，按表 2.1 配制了 42 个样品。

表 2.1 二氯甲烷 (Monobromo-dichloro-methane DCM) 和光触媒 PCS 的用量

Tab.2.1 The concentration of DCM and PCS (%)

DCM	PSC 5	PSC 2	PSC 1	PSC 0.5	PSC 0.4	PSC 0.1	PSC 0
3	1	2	3	4	5	6	7
2	8	9	10	11	12	13	14
1	15	16	17	18	19	20	21
0.5	22	23	24	25	26	27	28
0.1	29	30	31	32	33	34	35
0	36	37	38	39	40	41	42

2.2.1.3 光触媒光催化试验方案

光催化试验装置如图 2.3 所示，紫外灯主波长为 365nm，功率为 60W，紫外灯距反应器皿 30cm，平均照射功率密度为 0.3mW/cm²。反应器采用普通 100mL 烧杯，各反应器皿受光情况应尽量一致。

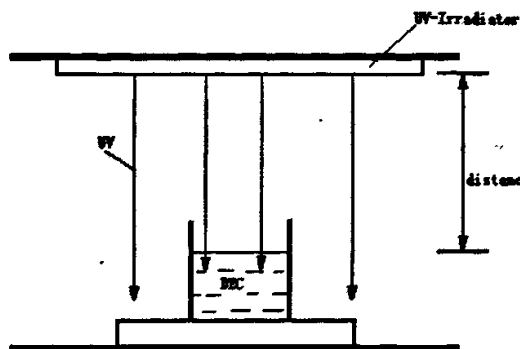


图 2.3 紫外光照示意图

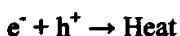
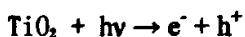
Fig 2.3 Scheme of UV radiation of samples

反应时间分别为 0、20、40、60、80、100、120、140、160、180、210min。用电导率测定仪器测试反应溶液的各时间点的电导率的变化。

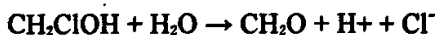
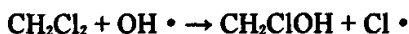
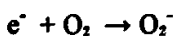
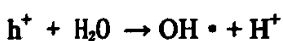
2.2.2 光催化脱氯反应原理

光触媒吸收紫外光后，产生电子和空穴，并在有水和氧气的条件下，形成氢离子和氢氧自由基对氯代甲烷产生催化降解作用。催化反应式为下列等式^[20, 21, 22]：

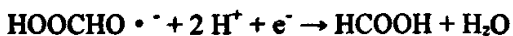
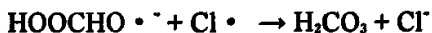
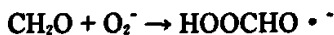
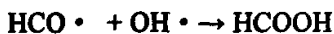
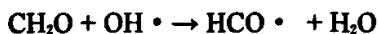
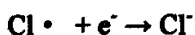
光物理过程有：



自由基的形成阶段，考虑到是稀溶液有：



脱氯及降解



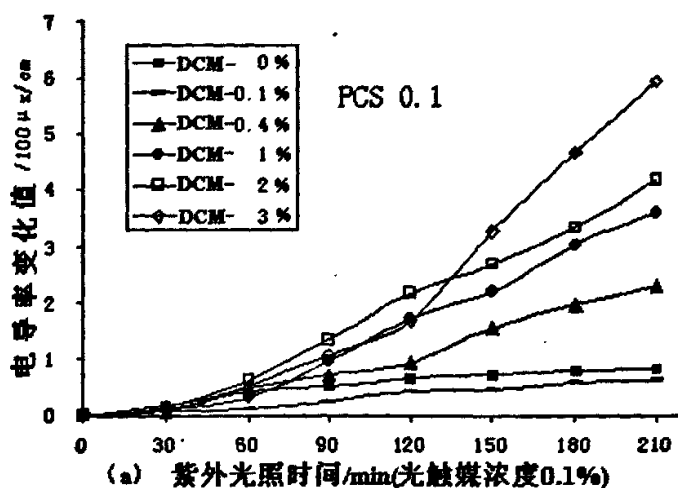


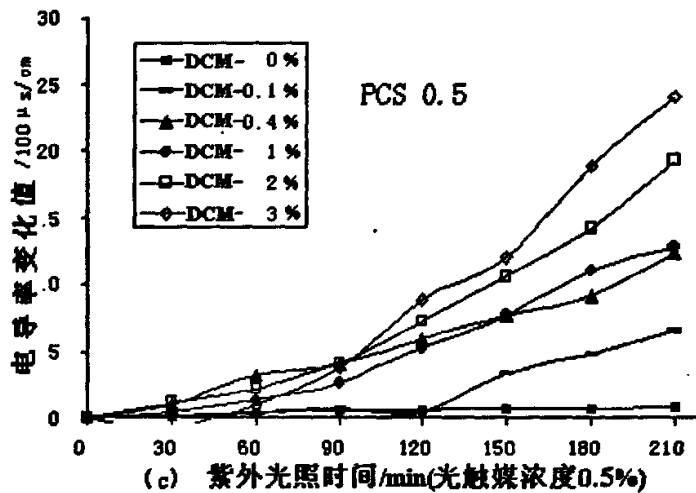
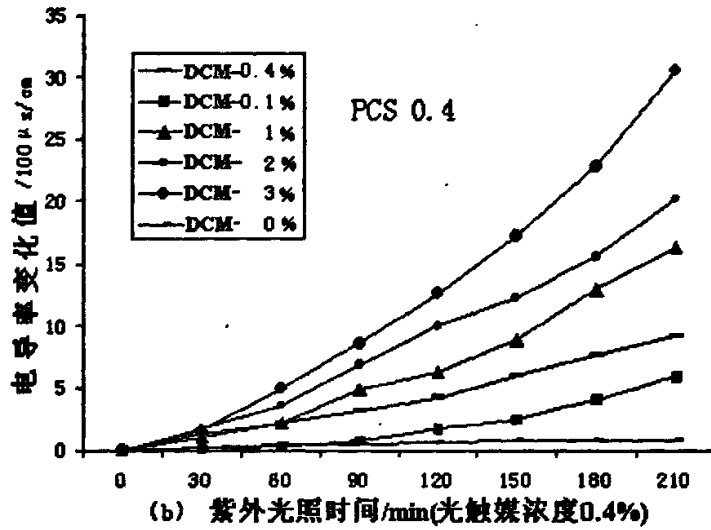
其中, e^- 和 h^+ 表示电子和空穴。

氯代甲烷氧空穴和电子的作用下, 逐步分解成醇、酸和醛, 最终分解成二氧化碳和水, 二氧化碳将从液体中进入空气, 留下的部分为水和其他介质, 所产生的氯化氢在水中则以盐酸的形式存在。溶液中氯离子和氢离子的多少将显著影响溶液的导电率(这里不考虑测试溶液中的空气中的总挥发物 TOC 的对溶液电导率引起的变化)。

2.2.3 试验结果与分析

在有机物的光催化过程中, 会产生较多的中间有机物、有机酸, 有机醇、有机醛、氯离子和氢离子等(有机醇、有机醛对溶液的电导率的贡献不大, 这里忽略不计), 这些有机中间产物在光催化反应过程中会不断地消耗和产生, 影响溶液的导电率变化值, 故测试的是氢离子和氯离子等消耗产生的动态平衡的结果。





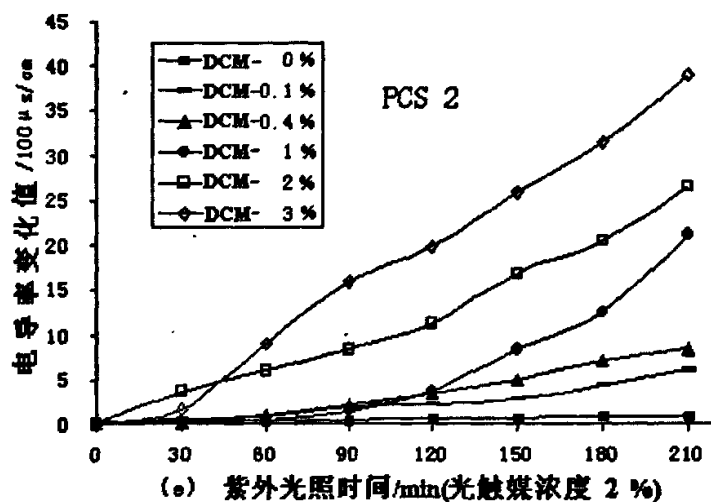
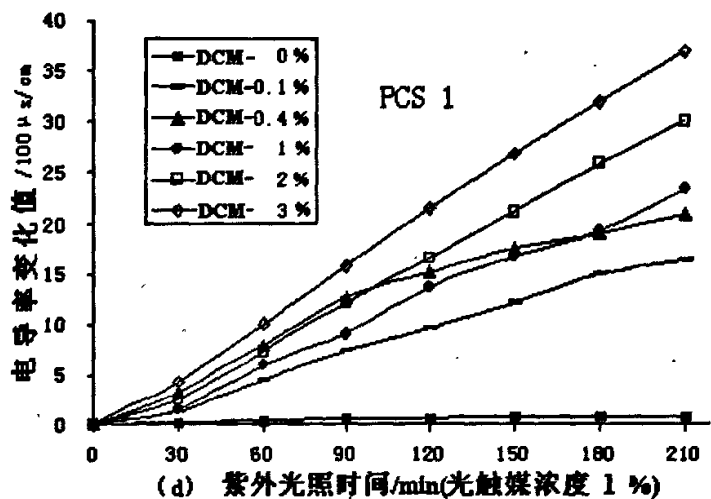
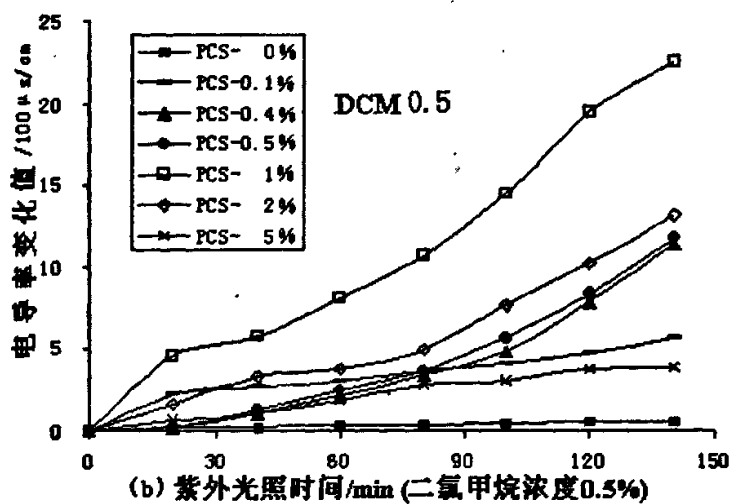
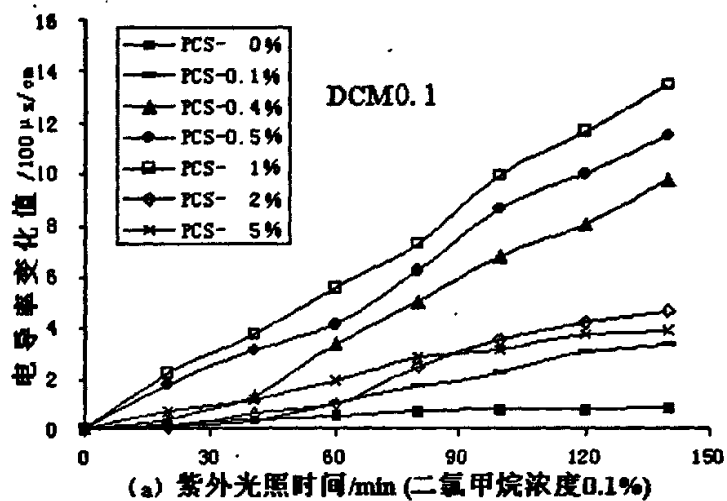
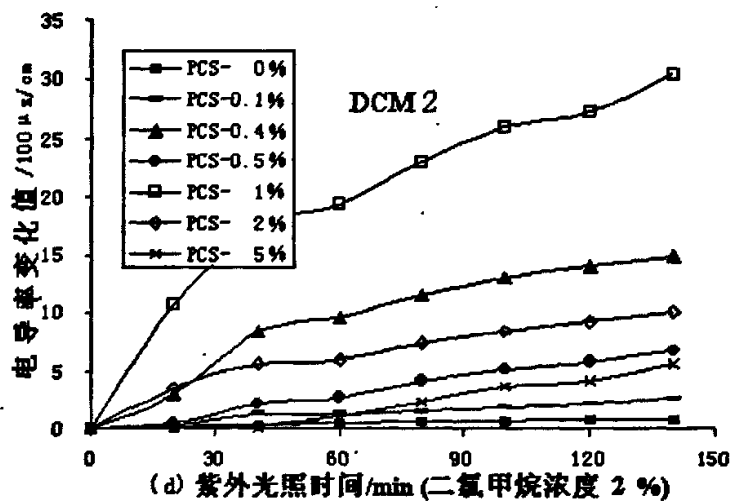
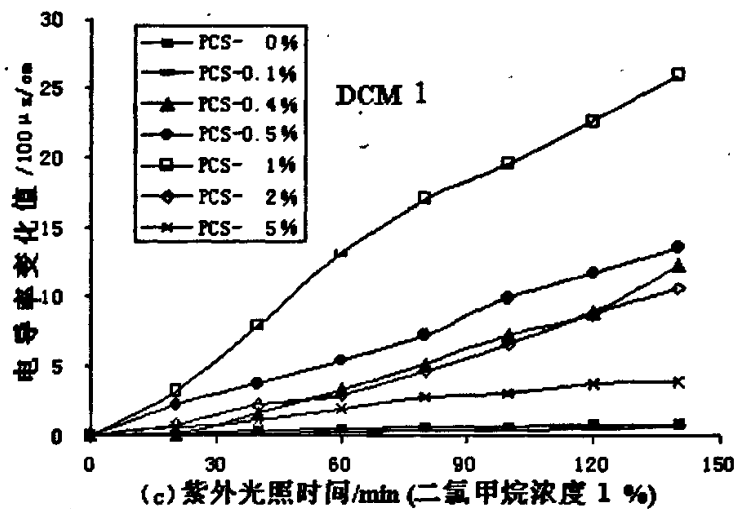
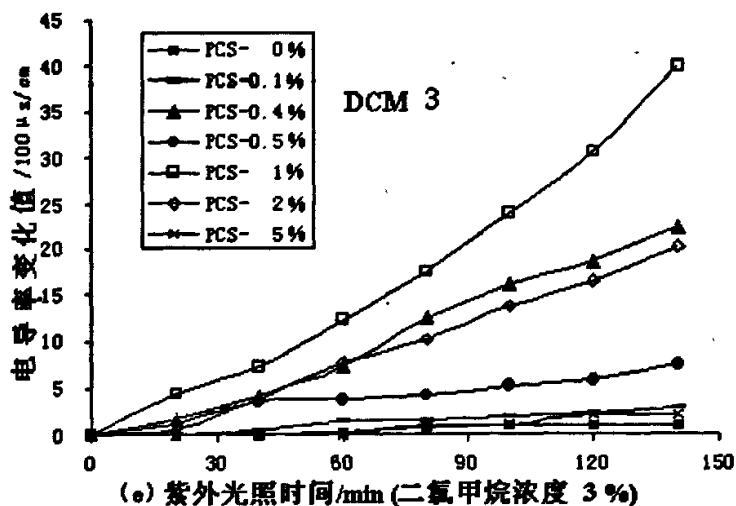


图 2.4 不同二氯甲烷含二氯甲烷水溶液电导率变化随光照时间的变化曲线

Fig. 2.4 Conductivity Increase of chlorinated solution with radiation time under UV radiation with different concentration of PCS







图不同光触媒浓度二氯甲烷水溶液电导率变化随光照时间的变化曲线

Fig. 2.5 Conductivity Increase of chlorinated solution with radiation time under UV radiation with different concentration of DCM

图 2.4、图 2.5 和图 2.8 表明，光触媒溶液经光照后，其电导率随着光照时间的增加而增加。其中，光触媒的溶液电导率的变化值是无光触媒的溶液的数十倍。这是因为二氯甲烷溶液经光触媒光催化作用后，最终转化为二氧化碳、氢离子和氯离子，从而引起溶液的电导率变化。

试验中，所用二氯甲烷的浓度为 (0.1、0.5、1、2、3) ml/100ml，在未超过氯离子选择性电极的线性范围，此时电导法则能灵敏表征二氯甲烷降解后的氯离子和氢离子的存在，并能间接反映出光触媒在光催化反应中的降解情况。

二氯甲烷的浓度不同，其电导率的变化也不同，浓度大的溶液，其电导率的增加值较大，这是因为浓度大的溶液接触光催化剂的几率大，光催化反应速度较快，二氯甲烷分子与所激发的氧空穴、电子等的接触多，产生的降解反应的速度大。对二氯甲烷和三氯甲烷来说，浓度为 0.1% 和 1% 的溶液在加入光触媒时，光照 100min 后，电导率变化值的相差在 5 倍左右。在相同光触媒浓度时，

二氯甲烷浓度的变化对电导率的影响较小。

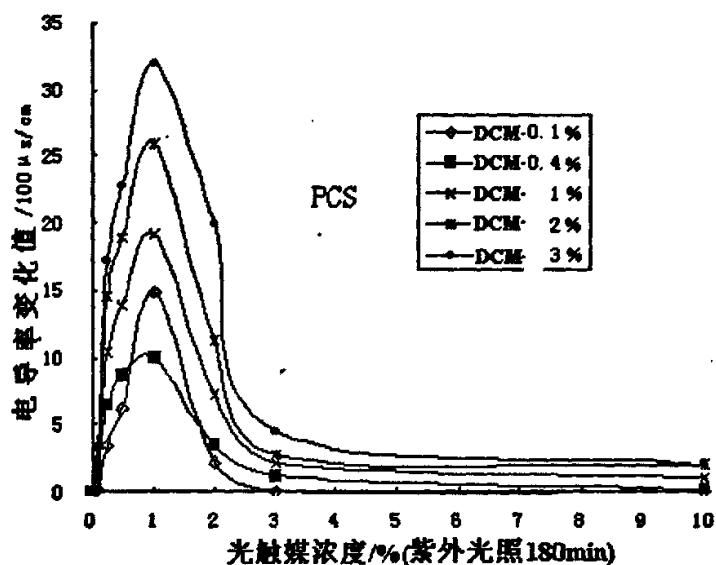


图2.6 相同光照时间时二氯甲烷溶液电导率变化值随光触媒溶液浓度的变化

Fig. 2.6 Conductivity Increase of chlorinated solution with concentration of PCS

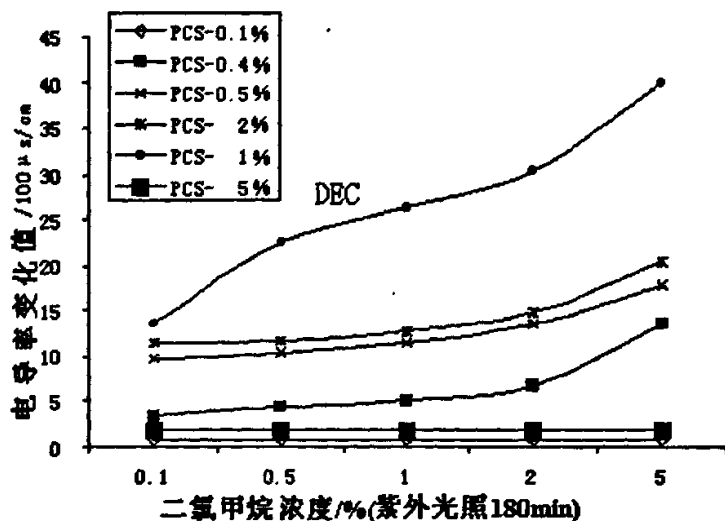


图2.7 相同紫外光照时间时二氯甲烷溶液电导率变化值随二氯甲烷溶液浓度的变化

Fig. 2.7 Conductivity Increase of chlorinated solution with concentration of DCM

二氯甲烷溶液,经紫外光照 180min 后,不同光触媒浓度的对溶液电导率变化值的影响结果见图 2.6。

图2.7表明,在光照条件下,当光触媒溶液浓度在0.5%~1%时,电导率变化值最大,表明光触媒发挥光催化降解二氯甲烷的反应效果最好。说明,光触媒溶液光催化反应浓度存在一个最佳浓度值,并不是浓度越高越好,因为光触媒催化二氯甲烷溶液分解时,随着溶液中光触媒浓度的提高,光触媒与二氯甲烷发生的机会增多,产生的空穴和电子对虽然增多了,但与此同时两者复合速率也相应加快,从而减弱了光触媒的光催化降解能力。

空穴和电子对生成速度,可根据爱因斯坦光学反应的第二定律表示为:

$$r_1 = k_1 C_{Ti} = I_a \quad 2-(3)$$

由于光触媒的主要成分为 TiO_2 ,它本身只是半导体,对溶液的电导率贡献不大,故可认为复合过程只发生在的光触媒表面颗粒之间,因此,电子与空穴的碰撞过程主要由光触媒粒子碰撞决定,该碰撞频率与光触媒的浓度成正比,因此,空穴和电子对的复合速度表示为:

$$r_{-1} = k_2 C_{Ti}^2 = I_a \quad 2-(4)$$

则在初级过程中空穴电子对的生成速度可表示为:

$$r(h) = k_1 C_{Ti} - k_2 C_{Ti}^2 \quad 2-(5)$$

式2-(3)、2-(4)和2-(5)中的 k 均表示为相应的反应常数, C 均表示相应的浓度, I_a 为吸收紫外光的强,对公式2-(5)求极值,得到空穴电子生成的最大净速率时的光触媒粒子的浓度为 $C_{Ti} = k_1/2 k_2$ 。而二氯甲烷的光催化降解速度取决于空穴生成的净速率,也即发生光催化速度最大时是表明光催化反应的最佳的浓度值。取相同二氯甲烷浓度和光触媒浓度,对其电导率值随时间的变

化进行比较,从图2.8可以看出,相应溶液中光催化脱氯效果按二氯甲烷、三氯甲烷依次减弱的趋势却很显著。在光触媒稀溶液体系中,电子-空穴对首先与水反应生成活性略低的中间粒子,由后者对氯代甲烷进行亲核取代反应,因而对二氯甲烷的降解表现出不同程度的选择性。自由基中间体(如 $\text{OH}\cdot$)对氯甲烷发生 S_N^2 亲核进攻时所受到的空间阻碍次序为:二氯甲烷<三氯甲烷,因此光催化脱氯的效率为三氯甲烷<二氯甲烷。

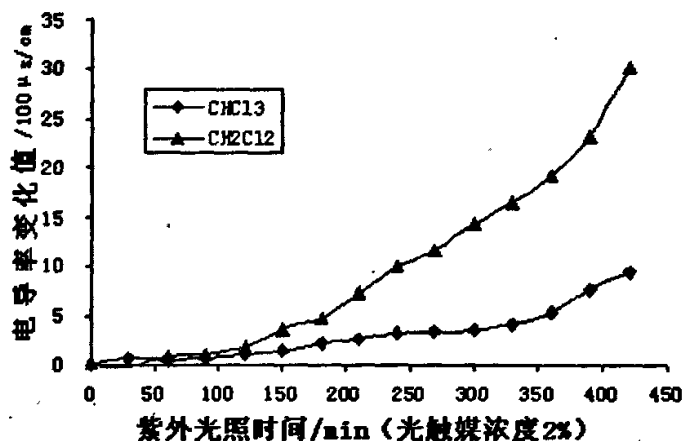


图2.8 不同氯代甲烷溶液电导率变化值随紫外光照时间的变化

Fig. 2.8 Conductivity increase of different chlorinated methane solution with radiation time

2.3 光触媒的抗菌机理^[23, 24]

由于细菌属于单体有机物大分子,光催化杀菌效应是细菌和光触媒间广泛相互作用,而不是象普通有机物分子的光催化降解反应那样,只是简单的表面反应。由于活性羟基存在的寿命短,且不能通过细胞膜,由其直接攻击细胞并破坏细胞结构可能比较困难的,所以光触媒杀菌效应是活性羟基和其它活性氧

类物质 ($\text{O}_2^{\bullet-}$, $\cdot\text{OOH}$, H_2O_2)共同作用的结果。由于 H_2O_2 可通过细菌细胞膜, 不仅能杀灭细菌, 也能分解细菌死亡后释放出的内毒素等类脂类物质, 且存在的时间较长, 它很有可能替代活性羟基成为光触媒光催化杀菌效应中最重要的反应介质。当然, H_2O_2 也不可能是仅有的反应物, 虽然它可由光触媒光催化氧化反应和还原反应产生, 但其产生量还是相当少, 还需要别的活性氧物质参与, 如 H_2O_2 进入细菌细胞内部, 发生如反应式 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{HO}\cdot + \text{OH}^- + \text{O}_2$ 所示的反应, 在细菌内部产生更强氧化性的活性羟基, 其对细菌的破坏作用将大大增强。

对于纳米光触媒的杀菌机理, 国外研究者认为有两种模式:

第一种模式强调在光触媒和目的细菌细胞之间的直接接触而使细胞成分的直接氧化。T.Matsunaga^[26]等人认为纳米光触媒光催化反应引起了易变的过氧化态反应的发生, 使细胞中 CoA 直接氧化抑制了细胞呼吸作用而引起细胞死亡。

第二种模式纳米光触媒光催化引发钾离子的“快速”泄漏以及 RNA 和蛋白质的“缓慢泄漏”。Saito^[26]等人首先提出了纳米光触媒光催化反应引起了细胞膜和细胞壁的破坏, 提出细菌死亡是由于细胞渗透性发生极大的紊乱以及细胞壁的降解而引起的。研究表明用纳米光触媒和 UV 照射处理癌细胞导致细胞内钙离子的增加。因此, 在原核和真核细胞中细胞外层可能是纳米光触媒光催化的目标, 内层的大分子, 如核酸可能也是它的目标。后来, 他们又证明了细胞壁的破坏可能发生在细胞质膜被破坏之前。有一些研究者也报道, 杀死革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌的时间没有多大的差别, 仅是前者的细胞壁比后者要厚。

P.Amezaga-Madrid^[27]用 TEM 探测了纳米光触媒薄膜经紫外辐射后对于细菌的钾胞的超微结构的影响。结果表明随着照射时间的延长, 细胞呈现不同的分割状态, 他们认为由纳米光触媒的光催化作用所引起的细菌细胞的不可逆破

坏与异常的细胞分割有关。

为了阐明大肠杆菌细胞在纳米光触媒薄膜上的光杀菌机理, Kayano Sunada 等人^[28]研究了完整细胞和原生质体随着光照射时间的存活率。据他们观察, 完整细胞的光杀菌分成两个步骤: 开始时杀菌速度比较慢, 接下来杀菌速度比较快。比较起来, 对于原生质体的反应, 只表现为简单的动力学步骤, 但是杀菌速度还是非常快的。这说明大肠杆菌的细胞壁对光杀菌过程起着阻碍的作用。在进一步光照过程中, 细胞壁成分的改变表明细胞壁外层起到阻碍的作用, 然而肽聚糖层却没有这种作用。细胞的原子显微镜测量说明细胞外膜是首先被破坏的, 进一步照射以后, 细胞被完全降解。他们认为细胞壁外层的降解引发了光杀菌反应, 接下来是细胞质膜的紊乱, 最终导致了细胞的死亡。

另外, 对于病毒的杀菌机理。S.Lee 等人^[29]用 RNA 抗菌素 QB 做模型研究了通过固定化的光触媒使病毒发生光催化失活。载有光触媒用于内部消毒的瓷砖被用作固定化光催化剂。用近 UV 不可见光 (强度为 $3.6 \times 10^{-3} \text{W/cm}^2$) 扩辐射一小时, 固定化光触媒间接光催化作用使 2.21log 的 QB 失活。用悬浮光触媒反应器进行的试验对于失活动力学研究可以作为一个参考。光催化作用的 QB 失活通过作为抗菌素 QB 初始浓度变化的动力学第一步已经有所体现。失活率数值与用固定化光触媒光催化剂的不可见光范围在 $3 \sim 8 \times 10^{-3} \text{W/cm}^2$ 的光强度成正比。与抗菌素一起被引入反应溶液中的液体培养基也表现失活。在杀菌灯辐射和有没有固定化的光触媒之间的失活没有观察到有明显的差别。

2.4 光触媒抗菌性能的特征

2.4.1 光触媒抑菌环试验

2.4.1.1 试验仪器

HH-4 恒温水浴锅, 江苏省常州国华电器有限公司;

SHZ-82 恒温振荡器, 常州国华仪器有限公司;

电热恒温培养箱, 山东潍坊精鹰医疗器械有限公司;

微量移液器 ($25\ \mu\text{L}\sim 1000\ \mu\text{L}$); 平皿 (若干), 吸管 (若干), 替补头, 剪刀, 游标卡尺等

2.4.1.2 试验材料及试验用菌株

电导率试验用光触媒的试验样液, 蒸馏水, 金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*) NCTC 26025、大肠杆菌 (*E. coli*) ATCC25922 和白色念珠菌 (*C. albicans*) ATCC10231 (青岛大学医学院菌种室保藏)。

表2.2 主要的评价方法及适用制品

Table 2.2 Main evaluation methods for antiseptics and their applicability

名称	试验方法	特点	适用试样
滴下法	菌液在试样表面以液滴形式存在	试验实施比较简单	塑料等具有疏水性的制品
薄膜覆盖法	菌液在试样表面以薄膜形式存在	适用抗菌成分溶出量少的场合	表面光滑的塑料、陶瓷、金属制品
浸渍法	试样浸渍在菌液中	吸水性试样纤维等不定形试样	布、纤维类
震荡瓶法	试样与菌液在锥形瓶中剧烈震荡	非溶出型试样	纺织品、纤维等表面粗糙的制品
抑菌环法	试样制成圆盘置于已接种菌液的试验平板中央	抗菌成分挥发溶出量大的试样	纤维制品等

2.4.1.3 抗菌剂的主要评价方法^[29, 31]

目前, 我国还没有制定有关纳米抗菌材料的标准, 对抗菌加工制品的抗菌性能测定仅见于行业标准, 并且不同抗菌剂抗菌性能间的比较也缺乏行业标准,

有较大的随机性。国内外对抗菌剂抗菌性能的主要评价方法如表2.2所示。不同制品根据自身特点及实际使用环境选用最适当的评价方法。

2.4.2 光触媒的抑菌环试验

2.4.2.1 菌悬液的制备

将试验菌分别接种于营养琼脂斜面, 37℃培养18h, 用吸管吸取5ml稀释液加入斜面试管内, 反复吹吸, 洗下菌苔。随后, 用5ml吸管将洗液移至另一无菌试管中, 用电动混合器混合20s以使细菌悬液均匀。将细菌悬液按严格无菌操作程序进行 10^{-1} 、 10^{-2} 、 10^{-3} ……等系列稀释。吸取其中混合均匀的1ml菌悬液注入无菌平皿内, 每一稀释度接种3个平皿, 再将冷至40~45℃的营养琼脂培养基, 倾注于已加菌液的平皿中, 每平皿5~20ml, 使样液与培养基充分混合均匀, 待琼脂凝固后, 翻转平皿, 置37℃培养箱内培养24h计数菌落数(以菌落数15~300cfu/ml为适宜), 每个稀释度3个平板生长菌落数全合乎上述标准, 则以该3个平板的菌落平均值作为结果; 若有2个符合上述标准, 则以该合格的2个平板菌落的平均值为结果。用稀释液稀释菌悬液, 使菌悬液的含菌量为 $5 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6$ cfu/ml。

2.4.2.2 试验菌的接种

用无菌棉拭子分别蘸取浓度为 $5 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6$ cfu/ml试验菌悬液, 分别在营养琼脂培养基平板表面均匀涂抹3次, 将平板每转动60°, 涂抹1次, 最后将棉拭子绕平板边缘涂抹一周, 盖好平皿, 置室温干燥5min。

2.4.2.3 抑菌片的制备

将新华一号定性滤纸, 用剪成1cm方形片, 经高压灭菌处理后, 置120℃干燥2h, 保存备用。取处理好的滤纸片放入洁净平皿内, 每4层滤纸片(厚约4mm)滴加一定量的光触媒样液, 直到滤纸片完全润湿为止。阴性对照样片滴加同样量的

生理盐水,将两者分别平放于清洁的无菌平皿内,置无菌室晾干,放无菌平皿内备用。

2.4.2.4 光触媒样片贴放

每次试验贴放2个染菌平板,每个平板贴放2片试验样片。无菌镊子取样片贴放于平板表面。各样片中心之间相距25mm以上,与平板的周缘相距15mm以上。贴放好后,用无菌镊子轻压样片,使其紧贴于平板表面,同时,我们在琼脂上打1cm孔,滴入1ml光触媒溶液,盖好平皿,置37℃温箱,观察结果。选均匀完全无菌生长的抑菌环进行测量,用游标卡尺测量抑菌环的直径(包括贴片),并记录测量数据,试验重复3次。

判定标准抑菌环直径大于7mm者判为有抑菌作用,抑菌环小于或等于7mm者判为无抑菌作用,3次重复试验均达到有抑菌作用结果者,判为合格。阴性对照组应无抑菌环产生,否则试验无效。

2.4.2.5 培养基的制备

称取20g营养琼脂粉溶解到1L蒸馏水中,加热搅拌,使之溶解,然后倒入无菌培养皿,厚度约3~5mm,冷却后凝固即得到琼脂培养基。

2.4.2.6 试验结果与分析

本试验使用抑菌环法与空气暴露法相结合,进行抑菌环试验,并与空白试验进行比较。将预制的已接种菌种的营养琼脂培养基置于烘箱中,提供37℃,相对湿度75%的环境,在距离15W荧光灯23cm的条件下,进行不加光触媒溶液和滤纸片而加入无菌生理盐水空白试验,每隔一定时间记录抑菌环直径情况。

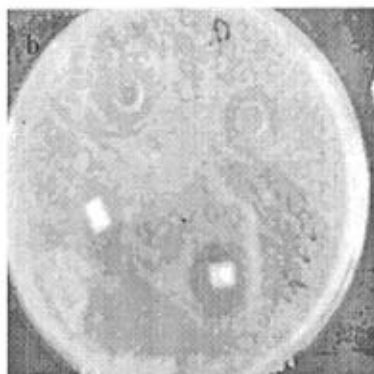
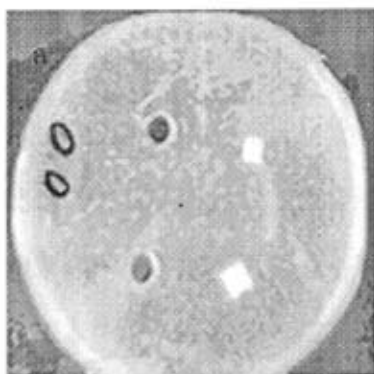
同时,为了观察光照的影响,将已接种菌种营养琼脂培养基置于烘箱中,提供37℃,相对湿度75%的环境,放上预制的光触媒溶液和滤纸片,在避光的环境下考察了光照对光触媒光催化抗菌效能发挥的必要性。

表2.3 各光触媒试验样的相关配制参数

Tab. 2.3 The relative parameter of Photocatalysts

样品	1	2	3	4	5	6	7	8	9
浓度 (%)	0.1	0.4	0.5	1	2	3	5	100	0

本试验分别采用上章试验用光触媒样液，他们的相关配制参数如表2.3所示。在荧光灯的照射下，没有添加光触媒滤纸片样品的培养皿中菌落生长旺盛，可见荧光灯所含的微量紫外线并不足以杀死霉菌或抑制其生长。参见图2.9(a)，空白试验的不出现任何抑菌效果。



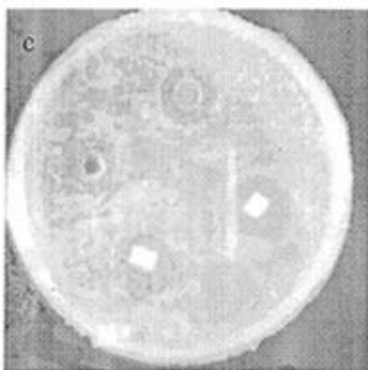


图2.9 光触媒抑菌环图片

Fig.2.9 The photographs of the antibacterial rings

采用抑菌环法可以观察到由于与光触媒滤纸片距离不同而产生的同心环效应，各环的菌落生长发育受抑制的程度不同，愈接近滤纸片，其菌落生长受抑制的程度愈大。由内到外分别为无菌圈、变异圈、抑制圈、正常圈和无刺激圈。（注：依据判定标准[消毒技术规范]，由图2.9看出光触媒对试验菌的抑菌直径均大于7mm，说明光触媒对所试验细菌具有明显的抑菌作用）

各圈的大小随着光触媒的抗菌效果的增大而增大，因而可以用抑菌圈的抗菌能力。本试验通过记录整个培养皿的长菌面积和菌的生长发育情况，可较为准确和详细地反映各个样品的抗菌性能。我们仅拿出两个浓度为0.5%，1%，如图2.9（b，c）所示，光触媒样品的抑菌图片长菌面积为目测的大约数值。

从图2.9中可以看出，在荧光灯的照射下，不同浓度的光触媒样液的光催化抗菌效果并不相同，所有光触媒样品均呈现抗菌作用，在浓度为0.1%时，抗菌效果非常微弱。试验结果表明，抗菌环的直径并不是随着光触媒浓度稀释倍数的减少而增大，而是浓度在1%时，抑菌环的直径最大，表明所做的试验样中，该样品的光催化抗菌活性最好，即抗菌效果最好。因为随着浓度的增加，光触媒产生的光生电子孔穴对复合的机会增多，选用浓度存在一个最佳浓度值，并

非浓度越大越好；在没有光照的情况下，光触媒不具有抗菌效能。光触媒抗菌机理在于光触媒内的光催化剂被光照射后，产生电子空穴对，并与其表面吸附的 OH^- 和 O_2 作用生成羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 和超氧化物阴离子自由基 $\text{O}_2^{\cdot-}$ ，以此杀灭细菌并使之分解。因此，光生电子-空穴对的复合机率、光触媒的表面状态和紫外光照都对其抗菌性能有着重要的影响。

2.4.3 小结

(1) 光触媒溶液的浓度对其抗菌性有显著影响，试验中，除了浓度为0.1%配制样的抗菌效果不明显外，其它浓度的光触媒均具有较好抑菌效果，抑菌环直径均在7mm以上，空白试样没有抑菌环出现，不具有抗菌效果。

(2) 光触媒浓度光催化能力存在一个最佳值，光触媒浓度在1%左右时，其抑菌环直径最大，抗菌效果很好，这与前面的电导率测定出电导率变化值最大时的光触媒浓度范围相同，两者评定光触媒光催化抑菌活性上结论一致。

(3) 紫外光照是光触媒发挥抑菌作用的必要条件。在没有光照的情况下，光触媒不具备抑菌效果。

第三章 在超声波作用下光触媒嵌入织物的机理研究

3.1 超声波与声化学的基本原理与研究进展

3.1.1 超声波的作用原理与声空化

声波可以分为次声波(频率 $<20\text{Hz}$)、可闻波($20\text{Hz}<\text{频率}<20000\text{Hz}$)和超声波^[32],频率大于 20kHz 的声波,是超出了人耳可闻的上限的弹性机械振动,被称为超声波。通常由超声换能器产生。超声波在弹性介质中的产生机械振荡,主要有两种形式,即横向振荡(横波)和纵向振荡(纵波),前者只能在固体中产生,后者则可在固、液、气体中产生。此外,超声波的波型有表面波及板波。超声波穿透能力极强,能穿过各种气体、液体、固体、等离子体等,在各种介质中衰减很小,因而可作为重要的观测手段。超声波因其波长短而具有束射性强和易于通过聚焦集中能量的特点,高强度的超声波可以产生机械效应(如超声粉碎作用)、热效应、化学效应、生物效应,可改变物质的性能或状态,因而可作为重要的加工和处理手段。

超声波在传播过程中,弹性介质中的粒子产生摆动并沿传播方向传递能量,从而产生机械效应、热效应和声空化。超声波的机械效应是指传声媒质的质点振动位移、速度、加速度及声压等力学量的变化。超声波的热效应是指声波在传播过程中部分能量被媒质吸收转化为热能的现象。

声空化是超声波机械效应的一种特殊现象,指存在于液体中的微气核(空化核)在声场的作用下振动、生长和崩溃闭合的动力学过程。在空化泡崩溃时会在极短的时间内在空化泡周围的极小空间中产生局部的高温 and 高压足够强度的超声波通过液体时将产生压缩相和稀疏相,在声波的压缩相内,分子的平均距离减少;而在稀疏相内,分子的平均距离增大。倘若声波足够强,使液体受到的

相应负压力足够大，那么分子间的平均距离就会增大到超过极限距离，从而破坏液体结构的完整性，导致出现空穴。在相继而来的声波正压相中空穴又被突然绝热压缩，直到“崩溃”或“爆炸”。崩溃瞬间在空穴及其周围微小空间内出现“热点”，形成高温高压区。

高温可以使反应物的活性增加，促进自由基的形成和裂解反应的发生；高压的存在导致了冲击波和微射流的发生，从而导致分子之间强烈的相互碰撞，起到加速化学反应的作用，特别是在固液混合体系中，对固体表面形态及组成都起到重要的作用。总之，超声波的作用主要就是空穴作用、加热作用和高频振荡作用，其作用的强弱与超声波的频率及强度有关。超声空化现象和它的各种效应都与空化泡形成至崩溃的过程有关。有关瞬态理论研究指出，在空化泡崩溃时，泡内的最高温度 T_{\max} 与最大压力 P_{\max} 的关系是：

$$T_{\max} = T_{\min} \left\{ \frac{P_m(\gamma-1)}{P_v} \right\} \quad 3- (15)$$

$$P_{\max} = P_v \left\{ \frac{P_m(\gamma-1)}{P_v} \right\}^{\gamma(\gamma-1)} \quad 3- (16)$$

式中， T_{\min} 表示液体的环境温度， P_{\max} 表示液泡外作用于泡的总压力， P_v 表示空化泡内的蒸汽压力， γ 表示蒸汽的比热比。

Kim M^[33]等人测得：声空化可使气相反应区的温度达到 $5200 \pm 650\text{K}$ ，液相反应区的有效温度达到 1900K 左右，局部压力在 $5.05 \times 10^7\text{Pa}$ 温度变化率高达 10^6K/s 。并伴有强烈的冲击波和或时速达 400km 的射流，这就为在一般条件下难以实现或不可实现的化学反应提供了一种新的非常特殊的物理化学环境。这些条件足以打开结合力强的化学键($376.2\text{ kJ/mol} \sim 418.6\text{ kJ/mol}$)，并且促进“水相燃烧”反应。附着在固体杂质、微尘或容器表面上及细缝中微气泡或气泡，因结构不均匀造成液体强度的微小区域中析出气体等均可形成这种微小泡核。根据声

强的相应强度，一般将超声空化分为稳态空化和瞬态空化两种类型。

稳态空化是指那些在较低强度(小于 $10\text{W}/\text{cm}^2$)作用下发生，内含气体与蒸汽的空化行为。稳态空化表现为持续的非线性振荡，在振荡过程中气泡定向扩大，当扩大到使其自身共振频率与声波频率相等时，发生超声场与气泡的最大能量耦合，产生明显的空化效用。

瞬态空化是在较大声强(大于 $10\text{W}/\text{cm}^2$)作用下发生，而且它大都发生在一个声波周期内。在声波负压相中，空化泡迅速扩大；随之则在正压相作用下，被迅速压缩至崩溃。在瞬态空化泡存在的时间内，不发生气体通过泡壁的质量转移，而在泡内壁上的液体蒸发与凝聚却可自由进行。

液体中的声化学主要取决于空化内爆过程引起的迅速加热与冷却的物理效应。内爆温度及反应特征很容易通过改变声波频率、声波强度、环境温度、静态压力、采用的液体和采用的环境气体等因素来改变，空化泡内爆产生的热量可以将水分解为氢自由基和氢氧自由基。在迅速冷却阶段，氢自由基和氢氧自由基又重新结合为过氧化氢及氢分子。在各种液体中空化泡内爆产生“热点”时，“热点”处的液体分子可能被激发到高能状态，这些分子返回到基态时，就会辐射出可见光，这就是声致发光过程。同时，超声波对液体的作用也可用于增加液体中化合物的化学活性及促进两种不相溶液体的乳化。

液体中的固体表面声空化作用与空化泡内爆的动态特性的变化有关。当液体中空化作用发生在液体中固体表面附近时，那么空化泡的内爆作用与仅有液体时所观察到的球型对称作用不大相同，固体表面的存在使超声波从声的压力发生变形，于是固体表面附近的内爆作用显著的不对称。这一过程会使脆性的固体粉末分散并能够增加固体表面的化学活性使他们具有良好的催化作用。

几乎在液体与固体发生反应的所有场合，超声波都是有用的工具。此外，

超声波能够在液体中传播, 使用于工业生产, 而且具有超声波空化这一独特现象。超声波作为一种能量形式, 通过它与传媒质相互作用而产生的种种效应, 已在物理、化学、生物及医学基础研究和应用技术开发中展示出十分广阔的前景。

3.2 超声波作用下纳米材料嵌入多孔材料的机理研究

在超声波作用下, 将纳米材料从悬浮液中转移到多孔材料中的过程, 实际是将纳米材料从纳米分散液中分离出来, 并凝集到纤维多孔材料中的过程。

从悬浮液中高效率的分离固体颗粒, 在许多化学和生物处理中是很重要的。传统的分离方法包括: 物理筛分技术(机械滤网, 过滤介质层和滤膜)、重力法分离技术(依靠密度差的沉淀或浮扬)或者利用外加场(例如离心力场, 电场或磁场)等。由于液体与颗粒的相互作用非常强, 往往使得对细小颗粒的分离很困难。

在过去的几十年中, 用超声驻波将微粒从液体中分离出来的方法得到了很大的发展。这些方法^[34]利用悬浮颗粒和液体之间密度和可压缩性的不同来获得高产和高效的分离。自从Kundt在试验中发现管上的条纹以来, 共振声波具有诱捕颗粒的能力已被大家所熟知。在用一维声场的情况下, 颗粒会聚集在相隔半个波长的一些平行细带中。通过一定的方法可将在这些微粒分离出来, 如在这些平行的聚集带之间紧密的安放物理障碍^[35], 或利用伪驻波将微粒向与液体流动相反的方向运输^[36], 或依靠重力使由超声波形成的颗粒群沉降下来等^[37]。

Sanjay Gupta^[38]结合了超声波和物理筛分法, 提出了一个新的分离方法^[39], 他以毫米级的玻璃珠形成的松散层和各种孔径的铝制网构成多孔材料, 以20微米的聚苯乙烯颗粒为颗粒材料, 在超声波作用下提高了分离效果, 并且也可以收集到比多孔材料孔径小两个数量级的颗粒。并认为超声波分离技术本质上适

应于所有的悬浮液，不受颗粒或液滴的电学性能或磁性的制约。

值得一提的是，这里所说的分离过程，与其它由超声波辅助的膜过滤和滤网过滤工艺完全不同^[40]。后者是用超声波使过滤介质（或者是在介质表面形成的滤饼层）产生振动以预防和降低堵塞。除了概念上的不同，与其它的应用相比，该方法利用强度相对较弱的驻波。

对于多孔介质对微粒截流的精确机理，目前还需要继续研究。自从1956年 Perez M建立了理论以来^[41]，弹性波在浸透液体的多孔介质中的传播得以广泛研究。但是，涉及到微粒在多孔介质中所受声辐射力的不多。

3.2.1 纳米颗粒嵌入多孔材料的机理

水的声阻抗($1.5 \times 10^6 \text{ kg/m}^2 \text{ s}$)与多孔介质的有显著的不同。因此，可以认为当声波穿过多孔介质时将会有对声波的内部反射和散射,并由此使充满多孔介质的流体内部的声场具有三维特性，并且不易精确地描述^[42]。为简化起见，假设作用于颗粒上的声辐射力由一个简单的声场产生^[43]，在驻波场中，悬浮液中颗粒会聚集在声场的声压节或声压腹处（具体由颗粒和液体的声对比因数的正负决定）^[44]。

在一维驻波场中的悬浮颗粒会对该声波产生分散。颗粒与颗粒之间产生的分散波场的相互作用会引起次级声辐射力 F_s^* ^[45]。次级声辐射力会使得两个微粒之间相互吸引，其比例表达式如下：

$$F_s^* \propto \rho_f^2 c F_f^2 f^2 E_\infty \gamma_f^2 \left(1 - \frac{\gamma_p}{\gamma_f}\right) \left(1 - \frac{\gamma_p}{\gamma_f}\right) \frac{V_2 V_1}{d^2} \quad 3-(17)$$

这里， ρ_f 为流体密度， c 为流体中的声速， f 是主声波的频率， γ_f 为流体的

可压缩性, γ_p 为微粒的可压缩率, V 是颗粒体积, d 为相互作用的颗粒之间的中心距离, 1、2 表示两个微粒。这一表达式仅在相互作用的两个颗粒的压缩性同时大于或者小于液体的压缩性时才有效。尽管很难预测悬浮颗粒与多孔材料之间的声辐射力, 有文献认为该数值将会处于相同数量级上^[46]。

在多孔介质中, 微粒也会因相对运动而受到水的阻力^[47]。有文献认为无论是主声辐射力还是次级声辐射力都大于颗粒在水中所受的阻力^[48]。基于上述认识, 对多孔介质中诱捕颗粒现象, 结合图3.1从以下四个方面给予解释。

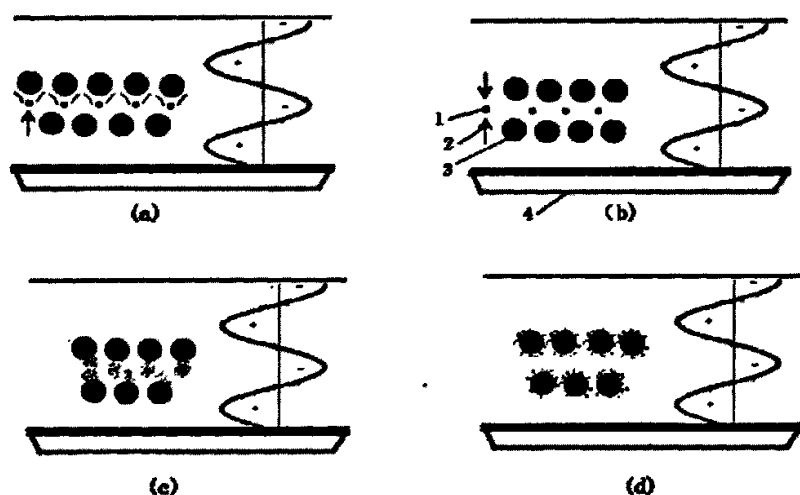
(1) 多孔材料的阻挡, 无超声波作用时, 多孔材料可通过阻挡捕获微粒, 这也是纤维多孔材料捕获和截留纳米粒子的最基本方式之一, 如图3.1(a)所示。但是以这种方式进入的微粒也可以随着流体对流而离开多孔材料。

(2) 主声辐射力使微粒向声压节(或声压腹)处聚集而诱捕, 如果多孔介质不会对主声场的传播影响很大, 那么单个颗粒可能会受到主声辐射力。对于声对比因数为正的颗粒(大多数悬浮于水中的固体), 声辐射压力会使微粒在声压节处聚集, 如图3.1(b)所示。主声辐射压力会阻碍在障碍物周围的颗粒的任何运动, 并将它们送到节点位置。

(3) 次级声辐射力使颗粒絮凝, 在悬浮颗粒之间作用的次级声辐射力会引起颗粒之间的表面絮凝。当声波停止作用时, 由于流体拖力作用这些絮状物很容易分散开。图3.3(c)表示的是在多孔介质空腔中形成的暂时颗粒絮凝的现象。如果这些絮状物比多孔介质的孔颈处大, 他们将会截留在里面。或者在主声辐射力的作用下, 颗粒将被压缩在共振波的结点位置, 此声辐射压力可以防止絮凝物被流体从密封元件中带走。

(4) 次级声辐射力使微粒沉积在多孔介质表面, 微粒与多孔介质间的次级声辐射力会直接引起多孔介质内的颗粒的沉积。如图3.1(c)所示, 在次级声辐射

力的作用下，颗粒会很牢固的嵌在多孔介质的内表面，以致于流场根本不能带走它们。次级声辐射力还会使其它的微粒依次粘附于上一层微粒之上。在驻波系统中，超声波辐射力将把纳米粒子从声压腹处推向声压节处，当粒子聚集到一定的重量后，足以克服液体的Stocks阻力和有效浮升力时，就开始沉淀。当聚集到一起的粒子没有遇到足够强大的超声波的作用，只是受到超声波的扰动，聚集到一起的粒子不会分散开。



- (a) 无超声波时，多空材料可通过阻挡捕获微粒
 (b) 主声辐射力使微粒处于声压腹处
 (c) 次级声辐射力可以使微粒凝集并与多孔介质的内表面结合
 (d) 次级声辐射力使得微粒沉降在多孔介质的内表面上。

图3.1 在多孔介质中发生的微粒诱捕的可及机理

从理论上讲，主声辐射力会将微粒从声压腹驱向声压节，也就是说，将多孔材料置于驻波场的声压腹处是不利于微粒的诱捕。但是试验表明，微粒在这种情况下也能被捕获。因为主声辐射力会与次级声辐射力产生交互作用，这一交互作用会将微粒带到过多孔材料中的某一特定位置，当然将多孔材料放置在

声压节处捕获的量更大。文献^[48]的研究也得出了相似的结论。

当聚集到一起的粒子一旦遇到足够强的超声波作用时,则聚集在一起的粒子将被超声波重新粉碎而形成悬浮液。这的多孔材料的内部是非常困难的,因为纤维多孔材料具有一定吸波作用,超声波的声强在多孔材料中的会下降很多。

从近几年国内外的研究成果看,超声波能强化光触媒光催化氧化能明显提高光催化氧化效果。光触媒颗粒之间由于其表面力的存在,使它们很容易团聚,形成较大的团聚体,使用超声波振荡破坏团聚体中颗粒之间的库仑力和范德华力,分散于介质中的团聚体被打开,从而使小颗粒分布更均匀^[50]。一方面是超声波振荡脱除了以覆盖形式沉积在光触媒 TiO_2 表面的物质,减少了对光的阻挡,透射深度增加,使得光致电子空穴对的数量增加,使得催化活性提高;另一方面,超声波振荡处理使得催化剂颗粒中生成一定量的残余应变和位变缺陷,从而使 TiO_2 能隙宽度减小,再者,超声波在光触媒溶液中产生剧烈的冲击波和微射流,不仅可以解决纳米光触媒颗粒团聚和溶液内部的不均匀等问题,分散于溶液中的团聚体也会被打开,从而使光触媒颗粒粒度达到纳米级尺度,并分布均匀^[51]。

Harada^[52]和Marco等^[53]和Jun等^[54]人的研究均证明增加超声波辐射大大提高了光催化氧化污染物的效率。贾立山等^[49]研究发现用超声波辐射的光触媒粒子的粒径较小,仅为未经辐射粒径的三分之一大小,且颗粒均匀,颗粒之间分散比较好,并具有很好光催化效果。可以看出,适当提高超声波振荡的时间和强度,有利于提高光触媒光催化抗菌活性。

3.2.2 流量与捕获微粒数的关系

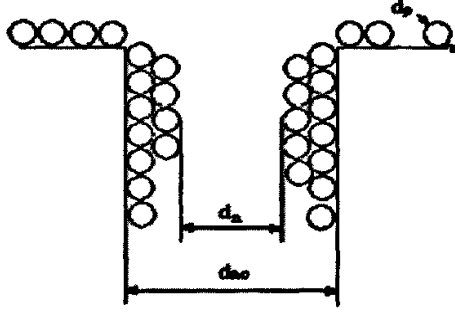


图 3.2 粒子捕获模型

Fig.3.2 Capturing Models of particles

在多孔介质中可以截留的固体量有一个最大值。随着留在多孔介质中的颗粒接近饱和，进入和流出多孔材料的颗粒将达到平衡。当含有纳米微粒的液体流过多孔介质中的孔隙时，纳米粒子会被孔壁捕获使得孔径减小，如图所示。

d_n 为多孔介质孔径， d_{n0} 为多孔介质的初始孔径， d_p 为纳米粒子的直径 ($d_p \ll d_{n0}$)，设单位面积上的细孔数为 N_n ，则 d_n 的变化值与捕获的粒子数 M 之间有如下关系：

$$-N_n \pi d_n L \frac{d(d_n)}{2} = \frac{\pi}{6} d_p^3 dM \quad 3-(18)$$

其中， N_n 是单位面积上的细孔数， L 是孔的长度。在初始条件 $M=0$ ， $d_n=d_{n0}$ 下对 (9.1) 式进行积分，可得 M 与 d_n 的关系式：

$$d_n^2 = d_{n0}^2 - \frac{2}{3} \frac{d_p^3}{N_n L} M \quad 3-(19)$$

假设透过细孔的流体作层流运动，由 Hagon-Poiseuille 公式可知，透过通量 J 有如下关系式：

$$Q = \frac{dv}{dt} = N_p \frac{\pi d_n^4}{128 \mu L} \Delta P \quad 3-(20)$$

同样, Q_0 的表达式可由上式变换得到, 即 $Q_0 = Q|_{d_n=d_{n0}}$, 因此可得:

$$\frac{Q}{Q_0} = (1 - k_p M)^2, \quad k_p = \frac{2}{3} \frac{d_p^3}{N_n \cdot L \cdot d_{n0}^2} \quad 3-(21)$$

不难看出, $\frac{Q}{Q_0}$ 是以 $M = \frac{1}{k_p} = \frac{3N_n \cdot L \cdot d_{n0}^2}{d_p^3}$ 为对称轴、开口向上的抛物线。

因为 $dp \ll d_{n0} \ll L$, 所以该对称轴趋向于无穷大, 即在 M 的有效取值范围内 $\frac{Q}{Q_0}$ 是关于 M 的函数, 且对于 M 单调递减。据此, 我们可以通过测量通过多孔材料流量的变化来推断进入其中的纳米粒子数。由式 3-(21) 可知, 只要多孔材料的规格 (孔径、厚度以及空隙率) 以及纳米材料的粒径是确定, $\frac{Q}{Q_0}$ 对 M 的函数也是确定的。因此, 在工艺参数一定的情况下, 等粒径的纳米材料嵌入同规格多孔材料的量, 可以通过 $\frac{Q}{Q_0}$ 来表征。

一般认为是冲击波、高速微射流或者是有气泡的径向运动引起的振荡球形速度场, 或者是三者同时作用产生对流, 从而增强质量传递。对此进行建模的传统方法是将流体速度带入质量守恒公式进行求解。到目前为止, 大部分气泡动力方程是假设单个气泡在无穷介质中振荡。但是我们研究的实际情况是, 多气泡充满整个介质, 并存在很强的交互作用, 这样的模型目前没有出现, 所以, 不可能很精确的确定对流的速度。

第四章 光触媒织物性能研究与表征

4.1 光触媒织物超声波整理试验研究

要使光触媒赋予织物独特的特性,有效地将光触媒引入棉织物是制备光触媒功能织物关键要解决的问题。一般可以把引入光触媒方式大致分为物理法和化学法。按照纳米光触媒引入和固定过程中及与织物键合作用的不同,可以把引入方式分为复合和涂覆(主要是分子间作用力)、配位键固定及用共价键固定三种方式。

(1) 复合和涂覆,将纳米光触媒复合或涂敷加到纺织品上,是制备功能纺织品的最简单直接的方法。但由于光触媒与纺织品间主要是物理作用,没有产生化学键合作用,因此光触媒在纺织品中的浓度随时间下降很快,功能效果不持久。

(2) 用配位键固定光触媒,利用官能团与光触媒中的金属离子进行络合制备得到光触媒产品。由于配位键的作用,纺织品与光触媒粒子的结合力较强,在洗涤过程中,光触媒就不流失,并能保持较长时间的功能活性。

(3) 用共价键固定光触媒,可以分为三类:辐射反应引入,如光照、放射线照射,紫外线辐射、等离子、微波、超声波、超临界流体技术辐射等;非辐射的接枝反应引入,如表面改性、卤化处理等;共聚反应引入,引入不同的官能基团来赋予不同功能特性。

4.1.1 试验用仪器设备、材料

4.1.1.1 试验材料与试验器材

试验材料:白色纯棉织物,纳米光触媒(市售),二氯甲烷(分析纯),冰

醋酸（分析纯），合成洗涤剂，乙醇（分析纯），烧碱 NaOH(分析纯)，蒸馏水若干。

试验器材：DPCSB-03 型多频率超声波发生器（可调节 28kHz、40 kHz、51kHz、59kHz），青岛大学制作；

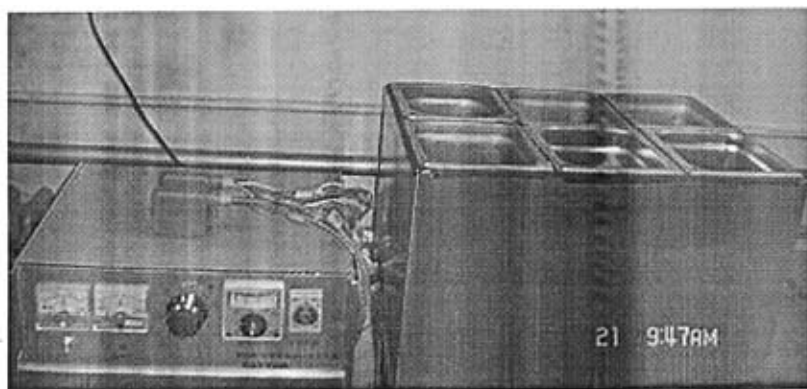


图 4.1 超声波清洗机实物图片

Fig.4.1 The photo of Ultrasonic Cleaning Machine

Te101-3 型电热鼓风干燥箱，青岛空调设备仪器厂；

FA2004B 分析天平，上海精密科学仪器有限公司；

电导率仪，上海理达仪器厂；

HH-4 恒温水浴锅，江苏省常州国华电器有限公司；

试样夹持装置（自制）；秒表；200ml 烧杯（若干），量筒，微量移液器（25 μL ~1000 μL ），替补头，玻璃棒，紫外灯（365nm，0.3mW/cm²）等

4.1.2 光触媒和织物试样的预处理

超声整理试验工艺流程：织物预处理→超声波处理（时间）→预烘（80℃，5min）→焙烘（180℃，3min）→冷却后得到制成品。

4.1.2.1 光触媒的超声预处理

光触媒颗粒很容易团聚,使颗粒间发生水分子和相邻颗粒表面上的羟基以氢键作用而产生桥接作用,形成二次粒子。尽管这些水分子在随后的干燥中可以被脱除,但若是粒子间形成真正的化学键,粒子就会形成硬团聚。为了防止这一现象发生,首先要用超声波对光触媒先预超声,超声波在固-液的非均相液中,其空化作用主要在液、固界面上,所产生的局部高温、高压,将加速水分的蒸发,减少光触媒粒子表面吸附的水分子,同时空化作用产生的微射流冲击界面,来减少溶液中光触媒的团聚。

4.1.2.2 织物试样的预处理

(1) 将织物剪成试验样块 ($\Phi 10\text{cm}$), 用 NaOH 5g/L 和合成洗涤剂 4g/L 的洗涤, 恒温在 $80\sim 90^\circ\text{C}$ 下煮沸 30min, 再用冰醋酸中和, 水洗至中性, 90°C 条件下烘干备用。

(2) 将织物放入总量为 1000ml 光触媒, 施加超声波场, 将织物放置在光触媒溶液距离超声波发生器 30cm 位置上, 进行超声波整理, 由于超声波的空化作用产生微射流作用, 会推动光触媒颗粒嵌入织物纤维内部及其空隙中。

4.1.2.3 试验方案

表4.1整理工艺试验方案

Table 4.1 The number of ultrasonic finishing process				
Time Frequency	7 min	14 min	21min	25 min
51 kHz	1	2	3	4
28 kHz	5	6	7	8
40 kHz	9	10	11	12
59 kHz	13	14	15	16

超声波的频率和处理时间的安排见表4.1, 试验温度为 40°C , 假设超声场是

均匀的,且超声波通过织物样品的衰减忽略不计。

①当超声频率一定、整理浴紫外光照时间相同,超声作用时间按 $t=7\text{min}$, 14min , 21min 和 25min 分组,试验10次,取平均值。观察分析电导率随超声时间大小的变化。

②超声时间一定,紫外光照时间相同,超声波频率分别取 28kHz 、 40kHz 、 51kHz 、 59kHz),试验10次取平均值。观察分析整理浴电导率变化与频率的关系。

值得指出的是,整理浴温度对试验结果有一定影响,温度越高,对空化的产生越有利,但是温度过高时,气泡中蒸汽压增大,因此气泡闭合时增强了缓冲作用而使空化减弱。一般水溶液的温度在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右时空化效果最好。

4.1.3 光触媒织物对氯代甲烷溶液的光催化脱氯作用

试验装置如图 4.2 所示,取经光触媒处理的织物 2 块,放入浓度为 2ml/L 的二氯甲烷水溶液中,用恒温水浴锅保持烧杯恒温。一块经紫外灯照射(波长为 365nm ,功率为 60W ,距试样 30cm ,平均照射功率密度为 $0.3\text{W}/\text{cm}^2$);另一块置于黑暗中。

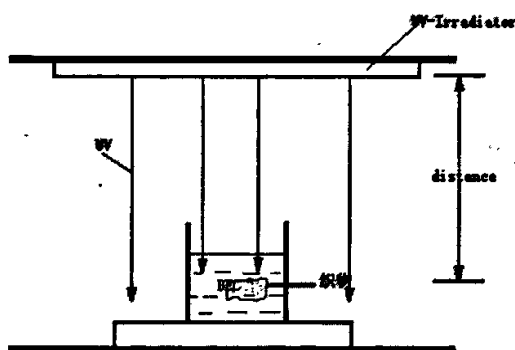


图 4.2 紫外光照示意图

Fig 4.2 Scheme of UV Radiation

4.2 光触媒织物试验分析与结果讨论

4.2.1 光照对光触媒织物光催化抗菌活性的影响

参见图 4.3, 有紫外光照得情况下电导率变化幅度是没有光照的情况下的 20 几倍, 紫外光照是光触媒对氯代甲烷脱氯的必要条件。根据光触媒的需要紫外光照才能发挥功效这一特性, 直接对光触媒进行紫外光照射, 研究其光催化电导率的变化与紫外光照射时间的关系发现: 随着紫外光照时间延长, 溶液的电导率变化值是逐渐增加的。

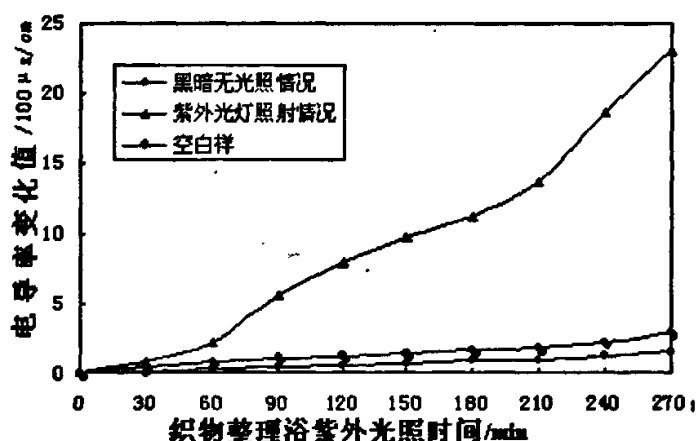


图 4.3 光源对织物整理浴电导率变化值的影响

Fig.4.3 The effect on the Conductivity Increase at different light sources

4.2.2 光照时间对光触媒织物光催化抗菌活性的影响

检测整理浴电导率时发现, 随着紫外光照时间的延长, 溶液的电导率变化值是逐渐升高, 参见图 4.4, 这是因为光触媒的光催化能力很大程度上取决于光生电子-空穴对的分离程度。随着光催化反应时间的延长, 生成电子空穴对净速度就增加, 电子不断地被水中的氧分子俘获, 最后生成羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 和有机过氧化物的自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 的量也在增加, 这些活性自由基将二氯甲烷

光催化产生更多氯离子和氢离子,则表现为整理浴电导率值是呈逐渐递增趋势。

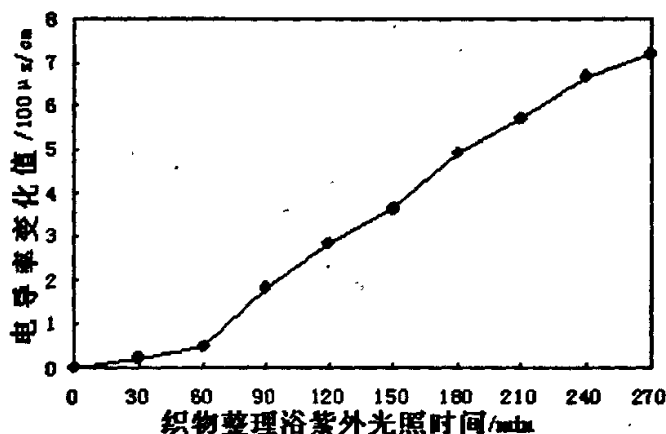


图 4.4 光照时间对织物整理浴电导率变化值与的影响

Fig. 4.4 The effect on the Conductivity Increase of radiation time

4.2.3 不同光触媒的加工方式对电导率的影响

由于光触媒整理方式的不同,造成光触媒的分散状态不同,造成悬浮态光触媒的吸附量及其在织物中纤维上的分布状态不同,为此,试验中采用三种方式对试样进行光触媒整理(见表4.3),以比较处理方式对整理效果的影响。

试验表明,以第三种分散方式,即用超声波整理方式开发的织物电导率变化最明显,其次为高压专业喷涂方式,两种方式处理后的整理浴内部发生光催化反应引起的电导率变化都要比传统浸轧方式获得的织物光催化抗菌活性要高。通过超声波震荡后,不仅能避免纳米粒子过多地团聚,也能够使光触媒材料进入到织物纤维的之间空隙中,参见图4.5。由于超声空化作用使织物表面的光触媒粒子表面存在大量的缺陷,则在其表面出现附加缺陷能级^[56],电子跃迁时能级间距减少,禁带宽度减小,在可见光激发下会发生与导带间的电子传递。

表明超声波辐射处理后的光触媒织物能更有效广泛吸收光源能量,使其光催化抗菌活性增强。

表4.3 光触媒织物加工方式

Table 4.3 The finishing procedure of Photocatalytic fabrics

编号	加工方式
方式一	采用传统的二浸二压的后整理工艺开发光触媒织物
方式二	利用光触媒专业喷涂获得光触媒织物
方式三	首先将光触媒溶液置于槽式超声分散器处理一定时间,再将预处理好的织物放入其中,处理一定时间。

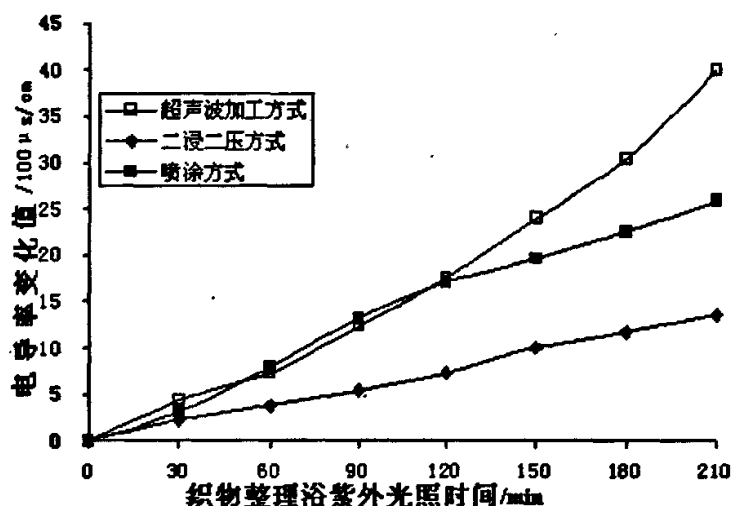


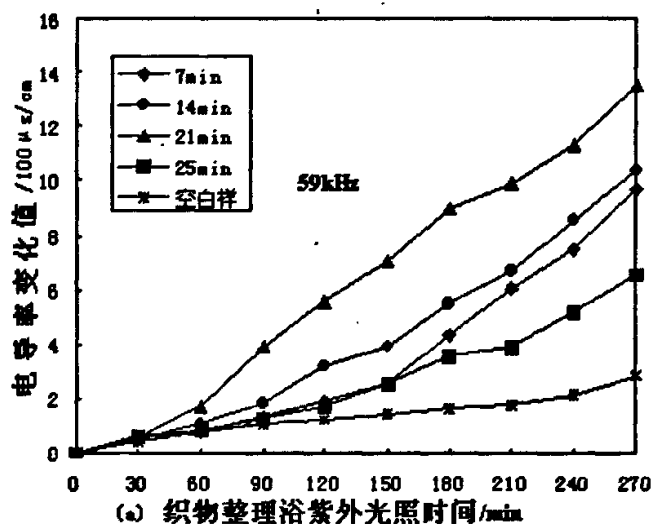
图4.5 加工方式对织物整理浴电导率变化值的影响

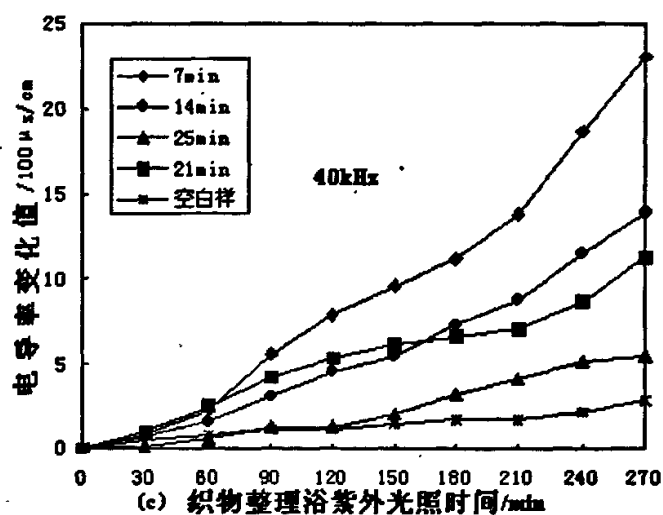
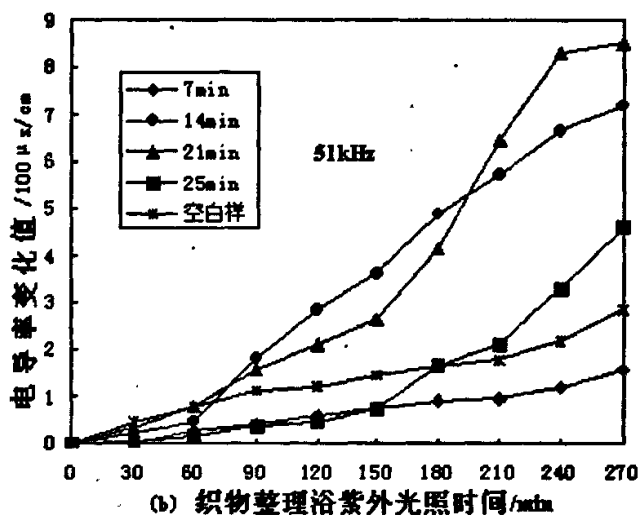
Fig.4.5 The effect on the Conductivity Increase of Different finishing procedure

处理方式对光触媒粒子在织物上附着起着极其重要的作用。采用超声波处理方式能更有效得把光触附着锚固在织物上,使织物表面有更多的光触媒发挥纳米光催化效应,从而使开发出的光触媒织物的光催化抗菌活性更高。

4.2.4 超声波辐射时间对光触媒织物光催化抗菌活性的影响

如图 4.6 所示, 随着超声波辐射时间的延长, 反应器内二氯甲烷溶液所产生的电导率变化值增加。而反应溶液的电导率变化并不随着超声时间延长而增加的, 当超声波辐射到一段时间后, 对整理浴再超声, 此时整理浴的电导率的变化并不很明显了。这是因为, 随着超声波时间的延长, 在织物上锚固光触媒的量增多, 表面积增大, 电子-空穴的数量增多, 光催化性能也就随着增强。但增加大一定程度后, 织物纤维表面及空隙中光触媒微粒已经达到一定限度, 再负载, 也会增加光生电子空穴对的复合碰撞机会, 也就增加了两者之间的复合, 就导致光触媒微粒团聚, 反而降低了光催化抗菌活性。





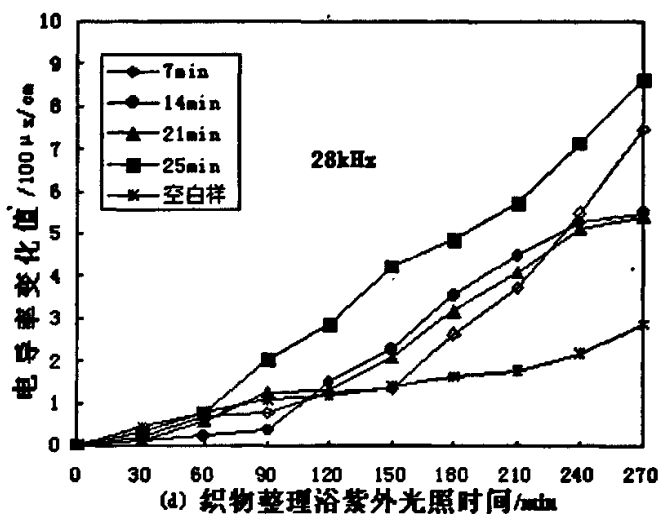


图 4.6 超声波频率对整理浴电导率的影响

Fig.4.6 The effect of Ultrasonic Frequency on the Conductivity Increase

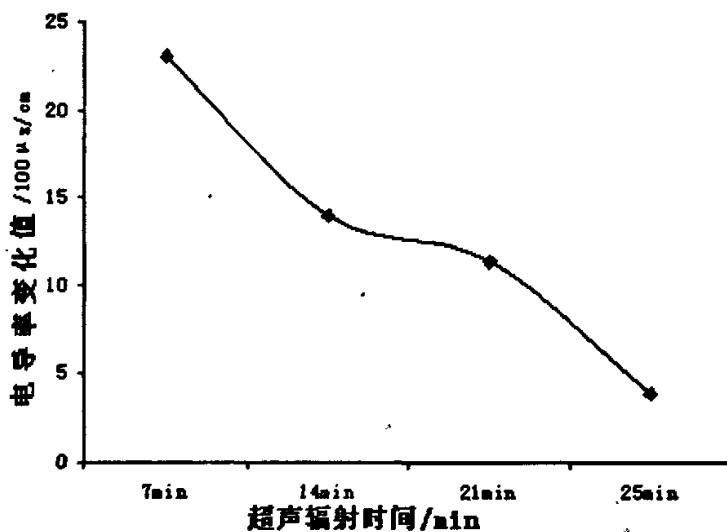
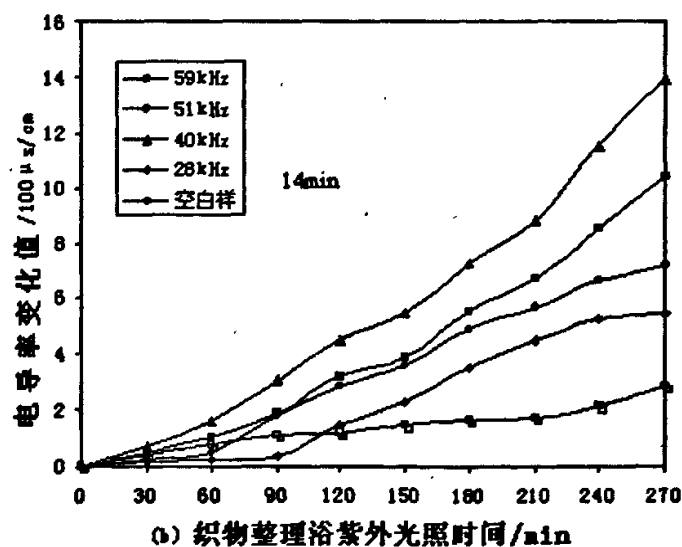
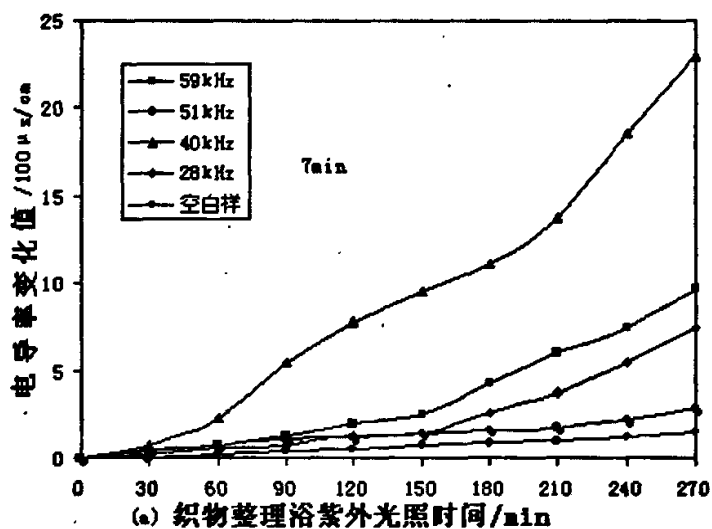


图 4.7 在紫外照射 270min 后超声时间对整理浴电导率变化值的影响

Fig.4.7 The effect of Ultrasonic time on Conductivity Increase at UV radiation 270min

紫外照射 270min 后, 超声时间对整理浴电导率变化值的影响, 参见图 4.7。可见, 只需要 7min 即可使织物具有较好的效果, 试验证明, 织物的整理工艺以 40kHz, 7min 左右为宜。

4.2.5 超声波频率对光触媒织物光催化抗菌活性的影响



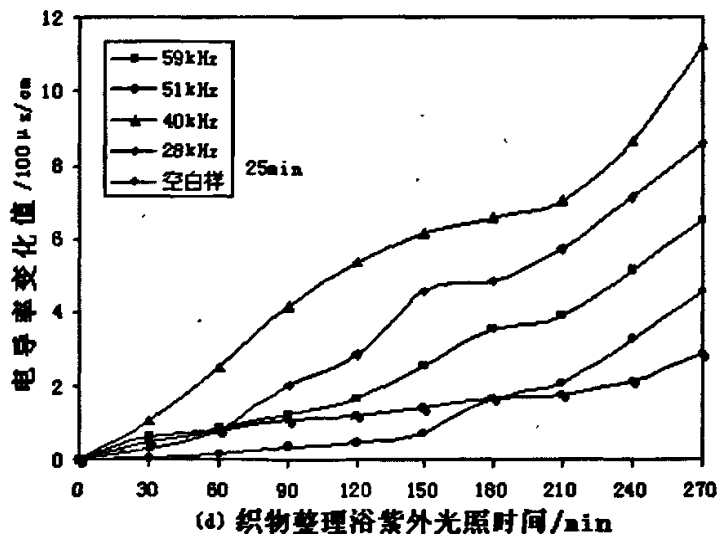
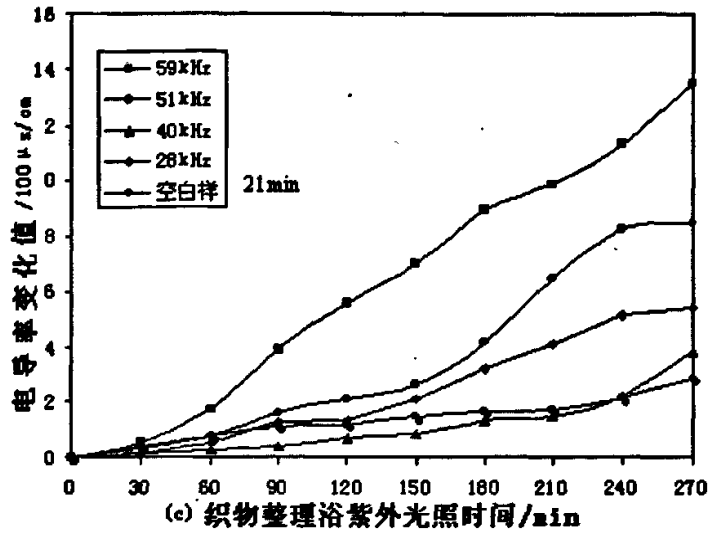


图 4.8 超声波时间对整理浴电导率的影响

Fig.4.8 The effect of Ultrasonic time on the Conductivity Increase

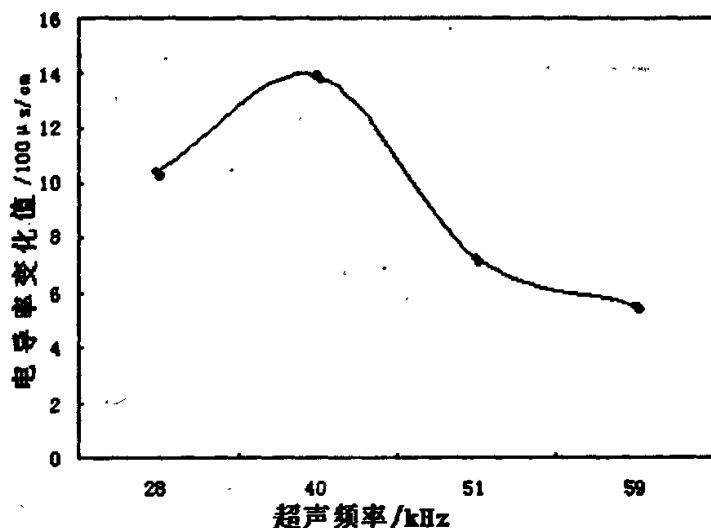


图 4.9 在紫外照射 270min 后超声频率对整理浴电导率的影响

Fig.4.9 The effect of Ultrasonic Frequency on the Conductivity Increase at radiation 270min

超声波频率对织物光催化抗菌活性的影响非常显著，试验证实不同频率超声波场中的织物上的光触媒粒子都比在非超声场中的粒子粒径要小，粒径分布窄，且随着超声波频率的增加，粒子的粒径和粒径分布范围都有减小趋势。

研究发现，超声波频率越低，在液体中产生空化越容易。也就是说要引起空化，频率越高，所需要的声强越大。例如超声波要在水中产生空化，频率 40kHz 时所需要的功率要比在 10kHz 时大 10 倍，即空化是随着频率的升高而降低。一般采用的频率范围是 20~40kHz。

参见图 4.8。表明：在 40kHz，7min 的整理效果最好，在 51kHz，21min 的整理效果最好，在 59kHz，20min 的整理效果最好。

图 4.10 为 17 块试样的电导率的平均变化值，这 17 块试样的整理工艺各不相同，见表 4.1。由图 4.10 看出，第 9 块试样整理浴的电导率变化率显著，对应整理工艺为：超声波频率 40kHz，时间 7min。

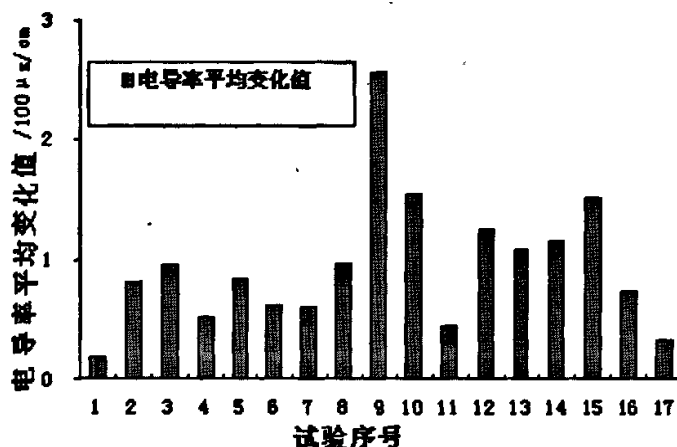


图 4.10 各个试验样整理浴电导率平均变化率

Fig.4.10 The average Conductivity Increase of Experiments

通过对比下列各图 4.9 可以看出超声波频率在 40kHz, 7min 时是整理浴的电导率变化最大, 表现为光触媒织物的光催化抗菌活性最大, 织物超声波光触媒整理条件最佳。

4.3 本章小结

采用超声波技术开发光触媒抗菌织物, 不仅会对织物纤维的微观物理性能有所影响, 还对附着在织物上的光触媒颗粒的粒径有影响, 并可以增加其在织物上的均匀附着效果, 有效地提高光触媒在织物上附着率及其光催化抗菌活性, 很大程度上缩短整理工艺及整理时间, 也为增强光触媒在织物上的附着牢度提供了一种有效的途径。

织物在超声波作用下整理发现, 低频的超声波作用于织物时, 织物电导率变化非常明显, 但需要较其它频率超声波较长整理时间。综合比较几个频率和时间对织物整理浴电导率变化值影响, 发现在 40kHz, 7min 的处理效果最好。

第五章 光触媒织物抗菌试验研究

5.1 试验材料、仪器与方法

5.1.1 试验材料

经整理后的织物（经压力蒸气灭菌处理后，置 120℃ 烘干 2 小时，保存备用），营养琼脂培养基、肉汤，NaCl 蒸馏水等。

试验方法选用改良 AATCC-100 定量分析方法，来做抗菌织物抗菌性能的评价。其原理为：在待测试织物和对照样品上接种测试菌，暴露一定时间后分别加入一定量中和液，强烈振荡将试样残存活菌洗出，以稀释平板法测定洗脱液菌浓度，与对照样比较，计算抗菌织物上细菌减少的百分率。

5.1.2 试验仪器

HH-4 恒温水浴锅，江苏省常州国华电器有限公司；

SHZ-82 恒温振荡器，常州国华仪器有限公司；

电热恒温培养箱，山东潍坊精鹰医疗器械有限公司；

微量移液器（25 μ L~1000 μ L），平皿（若干），吸管（若干），替补头，剪刀，游标卡尺等。

5.1.3 试验用菌株

金黄色葡萄球菌（*S. aureus*）NCTC 26025、大肠杆菌（*E. coli*）ATCC25922 和白色念珠菌（*C. albicans*）ATCC10231 三种菌由青岛大学医学院菌种室保藏。

本试验为考核所开发的光触媒织物是否具有广谱抗菌效果，试验选择具有代表性的三种菌种作抗菌性能检测，其中大肠杆菌属革兰氏阴性细菌，金黄色

葡萄球菌属革兰氏阳性细菌,白色念珠菌为真菌,根据微生物等知识,若被测光触媒棉织物对这三种细菌有很好的抗菌效果,则可认为该光触媒棉织物具有广谱抗菌性。

5.2 光触媒织物的抗菌试验

5.2.1 抑菌率试验

根据《棉织物抗菌性能试验方法》FZ/T01021-2001,检验光触媒织物对 *E. coli* 和 *S. aureus* 作用 24h 后的菌落减少百分率。

5.2.1.1 试验步骤

(1) 将 *E. coli* 和 *S. aureus* 的斜面培养物用 PBS 洗下,制成菌悬液 $1000 \sim 9000 \times 10^2 \text{cfu/ml}$, 备用。

(2) 将光触媒棉织物样品和普通棉织物剪成 5cm 的样片,分别放入三角烧瓶中,封口后在 100~150Kpa 压力下灭菌 20min, 备用。

(3) 在光触媒织物样片上和普通棉织物样片上分别用灭菌吸管接种 1ml 菌悬液,接种之后,分别用 100ml 缓冲液 PBS,充分振荡洗涤,经适当稀释后,用倾注法作活菌落计数,检测其“0”接触时间的菌落数。

(4) 将同样两块布放入三角烧瓶内分别均匀接种 1ml 菌悬液,封口后,立即置 37℃光照培养箱中,24h 小时后取出,按照(3)做活菌培养计数,检测其定期培养后试样上的菌落数。

(5) 按照以下公式计算试验结果

$$\text{菌落减少百分率 (\%)} = ((B+C) / 2 - A) / ((B+C) / 2)$$

A: 定期培养的光触媒织物上的菌落数。

B: “0”接触时间光触媒织物上的菌落数。

C: “0” 接触时间对照样织物上的菌落数。

5.2.1.2 抗菌试验

(1) 抑菌圈

由图 5.1 和图 5.2 可以看出, 对照样品的周围无抑菌圈出现, 而光触媒织物的周围有明显的抑菌圈, 其中整理织物对 *S. aureus* 的抑菌圈直径约为 17mm, 对 *E. coli* 的抑菌圈约为 21mm。由于 $\cdot\text{OH}$ 活性很强, 且能在培养基中扩散, 说明织物上的光触媒为溶出性抗菌材料, 其杀菌机理确实与 $\cdot\text{OH}$ 有很大联系, 并具有很好的抑菌性。其机理是光触媒织物上 TiO_2 会与琼脂培养基中水、光和 O_2 的三者作用释放出活性自由基, 抑制了光触媒织物周围的细菌生长, 从而在织物周围出现明显的抑菌圈。而试验中, 纳米光触媒棉织物对白色念珠菌 *C. albicans* 的抑菌圈不明显, 本试验未采集照片。

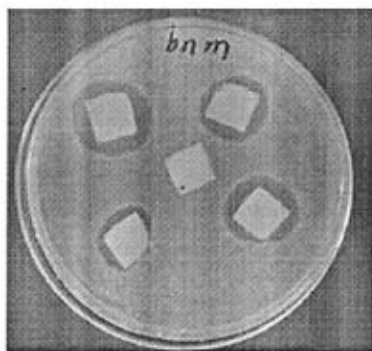


图 5.1 光触媒棉织物和对照样品对 *E. coli* 的抑菌圈照片

Fig.5.1 Bacteriostatic Ring of photocatalytic and control cotton fabrics to *E.coli*

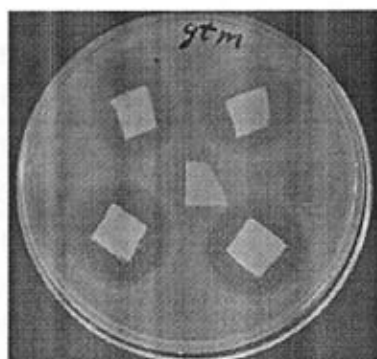


图 5.2 光触媒棉织物和对照样品的对 *S. aureus* 抑菌圈照片

Fig.5.2 Bacteriostatic Ring of photocatalytic and control cotton fabrics to *S.aureus*

(2) 菌落减少百分率

光触媒织物对 *S. aureus*、*E. coli* 的菌落减少百分率为 99.2%、99.1%和 95.7%，参考下表光触媒棉织物对 *S. aureus* 和 *E. coli* 的抗菌效果表。试验样品菌落减少百分率与对照样菌落减少百分率之差>26%，即可认定该织物具有抗菌作用。

表 5.1 光触媒织物对 *E. coli* 的抗菌效果

Tab 5.1 Antibacterial effect of photocatalytic fabric to *E.coli*

序号	试验样	平均活菌落数 (10^2 cfu/片)		菌减少百分率 (%)
		"0" 接触时间	After 24h 定期培养	
1	对照样	6300	9600	/
	光触媒织物	6000	47	99.2
2	对照样	5900	9800	/
	光触媒织物	5700	39	99.3
3	对照样	8000	2300	/
	光触媒织物	7700	51	99.2
平均	光触媒织物	/	/	99.2

注：/表明阴性对照无菌生长。

表 5.2 光触媒织物对 S. aureus 抗菌效果

Tab 5.2 Antibacterial effect of photocatalytic fabric to S. aureus

序号	试验样	平均活菌落数 (10 ² cfu/片)		菌减少百分率 (%)
		“0” 接触时间	After 24h 定期培养	
1	对照样	7400	2400	/
	光触媒织物	7200	55	99.1
2	对照样	6900	1900	/
	光触媒织物	6500	58	99.1
3	对照样	5300	4800	/
	光触媒织物	6100	46	99.1
平均	光触媒织物	/	/	99.1

注：/表示阳性对照无菌生长。

(3) 耐水洗性能测试

将光触媒棉织物按照 GB/T8626-2001《纺织品试验采用的家庭洗涤和干燥程序》标准：样品洗后熨平，作为 1 次，反复 5 次、15 次和 50 次，由于光触媒棉织物对 E. coli、S. aureus 菌落减少百分率高于和 C. albicans，所以我们仅对 C. albicans 的抑菌效果作测试。

表 5.3 水洗次数和细菌减少百分数的关系

水洗次数	1	5	15	50
菌减少百分率 (%)	95.7	95.7	95.2	92.0

由表 5.3 可知，光触媒棉织物的水洗牢度很好，即使水洗 50 次以上以后棉织物的抗菌率还达 90%以上。

5.3 本章小结

在超声波作用条件下，对棉织物进行光触媒抗菌整理后，按照改良

AATCC-100 方法对织物进行抗菌性能测试, 抗菌率仍达到 99.9%以上。

光触媒织物抗菌整理的耐水洗性测试, 洗涤 50 次后, 发现光触媒织物的抗菌效果很好, 抑菌率都能保持在 90%以上, 说明光触媒在超声波作用下能与织物结合良好, 耐水洗性良好。

第六章 结 论

本课题的研究目的是利用电导率法研究光触媒对氯代甲烷溶液的脱氯作用,对比抗菌试验结果,来分析评价光触媒光催化抗菌性能;并使用超声波整理技术将光触媒锚固在织物上,开发具有光催化抗菌功能的纳米光触媒织物。表明超声波技术在光触媒织物开发上有着广泛的应用前景。从试验中我们得出的主要结论如下:

(1) 由于光触媒在纳米级范畴,故其在溶液中具有极强的聚集倾向,再者颗粒表面能和比重大且不溶于水而也易产生凝聚,而超声波能避免粒子过多地团聚,推动光触媒材料嵌入织物纤维的之间空隙中。由于超声空化作用使织物表面锚固光触媒纳米粒子表面存在大量的缺陷,其表面就会出现附加缺陷能级,这样电子跃迁时能级间距减少,禁带宽度减小,在可见光激发下会发生与导带间的电子传递,从而整理后织物光催化抗菌活性增强,比较浸轧、喷涂和超声波三种不同整理技术,经超声波处理后的织物的光催化抗菌活性的要优于前两种,即超声波>喷涂>浸轧。

(2) 超声波整理之前,首先对棉织物进行碱减量处理,除去表面油剂浆料等杂质,就更利于确保光触媒在超声波的“高压微射流”作用下嵌入织物内部。

(3) 紫外光照条件下,光触媒可使氯代甲烷降解产生游离的氯离子和氢离子,从而引起溶液电导率的增大,电导率法研究光触媒对氯代甲烷溶液脱氯产生的电导率变化率,为评价光触媒织物的光催化抗菌活性提供了一条新途径,对于光触媒溶液,其光催化抗菌活性最大时,浓度范围为 0.4%~1%。与光触媒抗菌试验结果一致,但是这两种方法仅能定性评价光触媒织物的光催化抗菌性能,定量准确标定有一定困难。

(4) 利用超声波技术将纳米光触媒嵌入织物内部,使织物具有良好的抗菌性是可行的。由于多孔材料的阻挡捕获微粒,主声辐射力使微粒处于声压腹处,次级声辐射力可以使微粒凝集、沉降并与多孔介质的内表面结合等多个方面的作用。所以经超

声波辐射后的光触媒溶液分散更均匀稳定,更好更均匀的吸附在织物纤维的表面和孔道中。

(5) 紫外光照是光触媒发挥抗菌作用的必要条件。在没有光照的情况下,不具备抗菌效果。

(6) 织物的光触媒整理工艺,并非是超声波作用时间越长越好,超声波频率越高越好,而是存在最佳整理工艺。试验研究发现,在 40kHz 超声波作用下,处理 7min 左右的光触媒织物整理浴的电导率变化最为明显,即表明此时的整理工艺表明为光触媒使用的最佳整理条件。

(7)按照改良 AATCC-100 方法对织物进行抗菌性能测试,抗菌率达到 99.9%以上。按照国家抗菌织物的耐水洗性测试标准,光触媒织物洗涤 50 次后,仍能保持良好抗菌效果,抗菌率保持在 90%以上,表明光触媒在超声波作用下能更好附着在织物上,所以超声波整理技术和光触媒技术应用于织物整理有着广泛应用前景。

目前该研究大多仅限试验研究,离实际应用还有一定的差距,影响光触媒织物抗菌效果的因素很多,纳米光触媒材料本身对光的敏感性仍有待提高,光触媒会引起织物老化问题等,都有待于进一步研究。

致 谢

首先感谢我的导师马建伟教授。本论文是在马老师的亲切关怀和悉心指导下完成的，马老师不仅在我的课题研究过程中给予悉心指导，而且教会了我许多为人处事的道理。在跟随马老师三年的学习过程当中，我受益匪浅。在此向马老师表示最诚挚的感激和谢意！

另外，在课题的研究中，陈韶娟老师在织物抗菌试验方面给予了极大的支持和帮助，在此向两位老师表示诚挚的谢意。

最后，向所有关心和帮助过我的老师和同学表示衷心的感谢！

攻读硕士期间的研究成果

- 1、 马建伟, 周奉磊, 董艳. 稀土纳米材料对豚鼠免疫功能的影响(英文)[A]. IEEE 会议, 2006, 228-236.
- 2、 马建伟, 许文娜, 董艳. 纳米材料在超声波作用下多孔材料嵌入的表征, [J]. 青岛大学学报, 2006, 15(12): 12-15.
- 3、 董艳, 马建伟. 纳米 TiO₂ 及其在纺织品上的应用[J]. 化纤与纺织技术, 2006, (3): 24-28.
- 4、 董艳, 马建伟. 纳米光触媒抗菌织物的抗菌试验研究[J]. 纺织科技进展, 2006, (5): 30-31.
- 5、 董艳, 马建伟. 浅谈纳米光触媒抗菌纺织品的研究[J]. 现代纺织技术, 2007, (1): 48-51.
- 6、 董艳, 马建伟. 提高纳米光触媒织物光催化活性途径的研究[J]. 现代纺织技术, 2007, (7): 13-16.
- 7、 董艳, 马建伟. 纳米光触媒棉织物的研究与开发[J]. 非织造布, 2007, 15(1): 23-26.

参考文献

- 1 孙越勋. 纺织品抗菌技术的探讨[J]. 产业用纺织品, 1999, 15(12): 12-15.
- 2 王艳忠, 黄素萍等. 抗菌织物的加工方法及发展趋势[J]. 广东化纤, 1999, 24(3): 38-41.
- 3 王文弘. 几丁聚糖在抗菌除臭方面的应用[J]. 纺织速递, 2000, 8(14): 6-25.
- 4 Akira Fujishima, Xintong Zhang. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches [J]. Comptes Rendus Chimie, 2006, 9(5-6): 750-760.
- 5 史红月. 催化剂的种类及其制备方法和表征[J]. 北京化工大学研究生学术论坛, 2001, 1(1): 48-53.
- 6 周学东, 谢毅等. TiO_2 薄膜超亲水性的研究进展[J]. 工业安全与环保, 2005, 31(9): 3-6.
- 7 Bickley I B, Conzaler Carreno T, Lees J S, et al. A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1991, 92: 198.
- 8 任成军, 李大成等. 纳米 TiO_2 的光催化原理与其应用[J]. 四川有色金属, 2004, 2(3): 19-24.
- 9 何中琴. 光触媒在纤维上的应用[J]. 纺织导报, 2000, (5): 131-132.
- 10 朱平, 张建波等. 纳米材料的分散及在棉织物抗菌整理中的应[J]. 纺织导报, 2005, (6): 93-96.
- 11 沈抗燕. TiO_2 粉末催化剂光催化降解室内空气有机污染物. 杭州大学学报(自然科学版), 1998, 25(4): 55-58.
- 12 董永春, 白志鹏, 刘瑞华等. 纳米 TiO_2 -Ag 复合光催化剂对涤纶混纺织物净化氨气性能的改善研究[J]. 纳米科技, 2004, (6): 15-17.
- 13 张红, 李丽等. 光触媒空气净化器净化效果评价石峰[J]. 中国卫生工程. 2005, 4(1): 32-34.
- 14 解芳, 陆凯. 纳米级二氧化钛溶胶在山羊绒针织物上的应用[J]. 上海毛麻科技, 2004, 1(1): 22-24.
- 15 赵大庆, 杨锋. 纳米光触媒陶瓷粒子对改善纺织品发射远红外线性能的测试[J]. 红外技术, 2002, 24(5): 55-57.
- 16 崔运花. 超声波在洗毛中的应用[J]. 中国纺织大学学报, 1999, 25(2): 50-54.

- 17 Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 37: 238-239.
- 18 Mogyrosi K, Farkas A, Dekany I, et al. TiO₂ based photocatalytic degradation of 2-chlorophenol adsorbed on hydrophobic clay [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36: 3618-3624.
- 19 Catherine B, Pratim Biswas, Pratim Biswas. The Photo-oxidation of cyclohexane on titanium dioxide: an investigation of competitive adsorption and its effects on product formation and selectivity [J]. *Applied Catalysis A:General*, 2001, 214:259-271.
- 20 Hoffman M R, Martin S T, Choi W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. *Chem Rev*, 1995, 95 (1):69-96.
- 21 Linsebigler A L, Lu G, Yates Jr J T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, Mechanisms and selected Results[J], *Chem. Rev.* 1995, 95: 735-758.
- 22 Turchi C S, Ollis D S. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack[J]. *J Catal.*, 1990, 122(1):178-192.
- 23 祖庸, 雷闫盈, 李晓娥等. 纳米 TiO₂—一种新型的无机抗菌剂[J]. *现代化工*, 1999, 19 (8): 46-48.
- 24 张梅, 杨绪杰等. 纳米 TiO₂—一种性能优良的光催化剂[J]. *化工新型材料*, 2000, (4): 11-14.
- 25 T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, H. Wake, Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: Different types of suspended and fixed TiO₂ catalysts study [J]. *FEMS Microbiol. Lett.* 1985, 29:211.
- 26 T. Saito, T. Iwase, T. Horie, A. Moriok, Mode of photocatalytic bactericidal action of powdered semiconductor TiO₂ on mutans streptococci [J]. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 1992, 14: 369-379.
- 27 P. Amezaga-Madrid, R. Silveyra-Morales, L. Cordoba-Fierro, 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, 45-50.
- 28 Kayano Sunada, toshiya Watanabe, Kazuhito Hashimoto, Studies on photokilling of bacteria on TiO₂ thin films [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A, Chemistry*,

- 2003, 156, 227-233.
- 29 S. Lee, K. Nishida, M. Otaki, S. Ohgaki. Photocatalytic inaction of phage Q β by Immobilized titanium dioxide mediated photocatalyst [J] Wat. Sci. Tech, 1997, 35(11-12): 101-106.
- 30 Perez M, Torrades F, Gaeia Hortal J, et al. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents by TiO₂ photocatalyzed oxidation [J]. J Photochem Photobio A: Chem., 1997, 109(3):281-286.
- 31 Harada H. Synergistic effect of combining sonolysis and photocatalysis of oxalic acid [J]. Electrochemistry, 2005, 73(3):202-204.
- 32 张守民, 李鸿, 郑修成. 超声在有机化学中的应用. 有机化学, 2002, 22(9):603-609.
- 33 Kim M, Pometto AL. Thermal and biodegradation of starch-polyethylene films containing high molecular weight oxidized polyethylene. Journal of food science and nutrition. 1998, 3(1):27-35, 38.
- 34 Liu, Y., Yang, H., Sakanishi, A. Ultrasound: Mechanical gene transfer into plantcells by sonoporation. Biotechnology Advances 2006; 24(January/February):1-16.
- 35 Wang, Y.H, Meng, J.G. The sterilization mechanism and producing method of nano-anti-bacterial Fabrics. Knitting Industries 2005, (6):56-58.
- 36 Mehert, Reiner et al. UV-curable acrylate nanocomposites for functional coatings: properties and applications. VDI Berichte 2005, 23(3):45-53.
- 37 G. Whitworth, M.A. Grundy and W.T. Coakley, Ultrasonics, 1991, 29(5):439.
- 38 Sanjay Gupta, Donald L. Foke. Acoustically driven collection of suspended particles within porous media. Ultrasonics, 1997, 35(6):131-139.
- 39 N. Senapati and H. S. Muralidhara, in: Flocculation and Dewatering, eds. B. M. Moudgil and B. J. Scheiner, Engineering Foundation 1989, 34(3):421.
- 40 M. A. Biot, J. Acoust. Sot. Am. 1956, 28(2):68.
- 41 Perez M, Torrades F, Gaeia Hortal J, et al. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents by TiO₂ photocatalyzed oxidation [J]. J Photochem Photobio A: Chem., 1997, 109(3):281-286.

- 42 Uchida, Takeyoshi, Hamano, et al. Basic study on effects of acoustic intensity and sound pressure on surface modification and dispersion of diamond particles. In: Proc. IEEE Ultrasonics Symposium (Montreal), 2004, 1635-1638.
- 43 Huang, J.T. The principle and application of cavitation and cavitation erosion (in Chinese). Beijing: Qinghua University Publishing House, 1991, 23(6):25-29.
- 44 O. Doblhoff-Dier, Th. Gaida, H. Katinger, W. Burger, M. Groschl and E. Benes, Biotechnol. Prog. 1994, 10 (5):428.
- 45 H. Schlichting, Boundary Layer Theory, McGraw-Hill, New York, 1968, 154.
- 46 Michael T. Grossner et al, Single fiber model of particle retention in an acoustically driven porous mesh, Ultrasonics, 2003, 41 (2):65 - 74.
- 47 H. Schlichting, Boundary Layer Theory (McGraw-Hill, New York, 1968, 154.
- 48 V. S. Moholkar, and M. M. C. G. Warmoeskerken Investigations in mass transfer enhancement in textiles with ultrasound, Chemical Engineering Science, 2004, 59 (3):299 - 311.
- 49 贾立山, 李定等. 超声辐射制备 SrFeO_3 降解苯酚光催化性能研究[J]. 感光科学与光化学, 2006, 24 (1): 51-54 .
- 50 杜功焕. 声学基础, 第一版, 上海科学技术出版社, 1986: 203-223.
- 51 M Fujita, H Harada. Ultrastructure and formation of wood cell wall, in Wood and cellulosic chemistry, eds DNS Hon and N Shiraishi, New York, 1991:3-58.
- 52 Harada H. Synergistic effect of combining sonolysis and photocatalysis of oxalic acid [J]. Electrochemistry, 2005, 73(3):202-204.
- 53 Marco B, Elena s. Kinetic analysis on the combined use of photocatalysis, H_2O_2 photolysis and sonolysis in the degradation of methyl tert-butylether [J]. Appl Catal B: Environ, 2004, 52: 205-212.
- 54 Jun Y, Juir ichi M, Hiroki O, et al. Complete mineralization of propyzamide in aqueous solution containing TiO_2 particles and H_2O_2 by the simultaneous irradiation of light and ultrasonic waves[J]. Ultrason Sonochem, 2005, 56(23):24-32.
- 55 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001, 200-301.