

# 光催化纳米抗微生物自清洁复合材料研究进展

何伟伟, 赵云, 乐恢榕\*

清华大学未来实验室, 北京 100084

**摘要** 表面光催化材料广泛用于表面自清洁、污水处理、水制氢等领域。特别是复合半导体纳米材料, 利用p-n结原理可以大幅度提高表面自由电子和电子空穴浓度, 从而提高吸收太阳光的能力, 具有广阔的应用前景。阐述了纳米光催化材料领域的研究进展, 以及在食品包装、医疗器械、交通设备及建筑材料领域抗菌自清洁的应用前景。

**关键词** 表面涂层; 抗菌材料; 自清洁; 光催化

新型冠状病毒肺炎(COVID-19)疫情再次唤醒了人们对环境和健康安全的关注, 其中一个挑战是食品包装、公共交通、商场和学校等公共场所的接触感染问题。公共场所常见的扶手、门把手、水龙头、电梯按键等部位也是潜在的污染渠道。微生物在固体表面的存活时间主要取决于物体表面的化学成分和物理性质。2020年,《新英格兰医学杂志》发表了关于新型冠状病毒在气溶胶中与不同物体表面的存活稳定性的研究报告, 指出其在铜表面只能存活3~4 h, 但在塑料和不锈钢表面可存活2~3 d, 在铝合金表面则可能更长<sup>[1]</sup>。因此固体表面改性对交通设备、卫浴、医疗设备具有非常重要的现实意义。近年来人们在光催化技术、表面改性等领

域取得的许多成果值得借鉴, 有可能在工程材料表面自清洁以及抗微生物功能等方面取得突破。

## 1 半导体光催化去污原理及污水净化

有机污染物裂解催化材料的研究表明, 一些过渡金属氧化物和硫化物半导体材料, 如TiO<sub>2</sub>, ZnO, NiO, CuO, CdS, CuS, 可以吸收太阳光的紫外或可见光部分, 产生电子-空穴对。表面自由电子或电子空穴, 能够促进空气或水中的有机污染物的分解。近几年, 中国科学家研究这些半导体材料组成的复合粉体发现, 2种不同材料组成类似半导体的

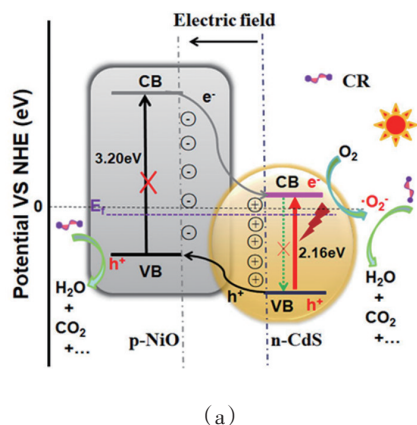
收稿日期: 2021-03-29; 修回日期: 2022-07-08

基金项目: 科学技术部国家外国专家项目(G2021102010L)

作者简介: 何伟伟, 科研助理, 研究方向为生物环保性能评价, 电子信箱: heweiwei1012@mail.tsinghua.edu.cn; 乐恢榕(通信作者), 首席研究员, 研究方向为仿生纳米复合材料、多功能表面涂层、轻量化纤维增强复合材料等, 电子信箱: Lehr@mail.tsinghua.edu.cn

引用格式: 何伟伟, 赵云, 乐恢榕. 光催化纳米抗微生物自清洁复合材料研究进展[J]. 科技导报, 2023, 41(8): 113-119; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2023.08.011

p-n 结,可以大幅度提高可见光的吸收能力,加快有机染料的裂解<sup>[2-5]</sup>。图 1<sup>[4]</sup>显示了 NiO-CdS 纳米复合粉体的能带示意图及其对污水中刚果红的分解效率。其中 NiO 是一种 p-型半导体材料, CdS 是 n-型半导体。CdS 纳米粒子附着在 NiO 晶板表面上,



2 种材料复合形成半导体 p-n 结,导致能带结构发生变化,因此在 CdS 表面产生更多的自由电子,同时在 NiO 表面产生更多的电子空穴。该材料以粉末的方式投放到含刚果红的染料污水中,在可见光照射下,大幅提高了有机污染物的分解效率。

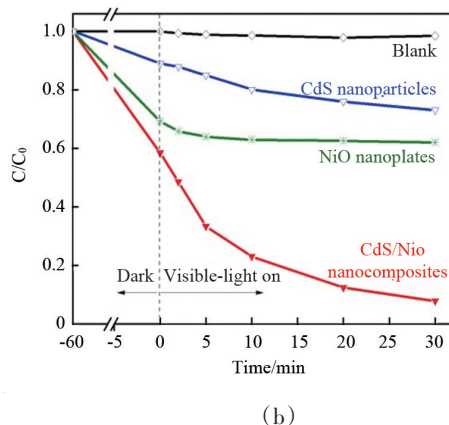


图1 NiO-CdS 复合粉体的能带结构(a)及对刚果红有机物的吸收效率(b)

近年来的研究表明,纳米尺度的二维材料,如氧化石墨烯、MoS<sub>2</sub>和 WS<sub>2</sub>,能够强化表面光催化性能,开始用于太阳能水解制氢技术<sup>[6-7]</sup>。Dai 团队采用水热法在氧化石墨烯晶片上沉积 MoS<sub>2</sub> 纳米颗粒,在水制氢过程中表现出优越的光催化性能,这跟 MoS<sub>2</sub> 纳米晶片的边沿效应以及石墨烯的良好导电性有关<sup>[6]</sup>。He 团队在 p-型 Si 片上沉积单层 MoS<sub>2</sub> 薄膜,提高了太阳能的吸收效率,换算成能量转化密度可达 20 mA/cm<sup>2</sup><sup>[7]</sup>。此外, ZnO-TiO<sub>2</sub> 复合涂层具有优良的光吸收和催化作用,也已经在太阳能转换和水制氢等领域受到广泛重视<sup>[8-12]</sup>。清华大学未来实验室新型材料团队利用纳米银改性的氧化石墨烯 (Ag@GO) 涂敷在松木上,所获得的抗微生物薄膜,对 H1N1 禽流感病毒具有很好的灭活作用,90 s 的平均灭活率接近 99%<sup>[13]</sup>。

## 2 医疗设备和食品包装材料抗菌材料

乐恢榕与英国普利茅斯大学生物学院著名纳米病毒学家 Handy 团队合作,在钛合金表面产生 TiO<sub>2</sub> 纳米多孔结构并镶嵌多种纳米颗粒。例如,通

过溶胶-凝胶法植入抗微生物纳米颗粒如 Ag、ZnO,改善了牙科和骨科材料植入早期抗微生物性能<sup>[14-19]</sup>。该团队采用医用级 Ti-6Al-4V 合金材料,在 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 和 NH<sub>4</sub>F 的混合物中通过阳极氧化生长出 1~2 μm 厚的 TiO<sub>2</sub> 纳米管层。并经过热处理,以确保纳米管的最终晶相是锐钛矿相。之后, TiO<sub>2</sub> 纳米管在 NaOH 溶液中浸置,实现表面碱基化,这为复合材料合成的下一步提供了一个基础<sup>[7]</sup>。功能化的 TiO<sub>2</sub> 纳米管的样品在含 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的混合溶液中电磁搅拌加热后,获得纳米 ZnO 涂层,并在去离子水中超声波清洗,去除任何松散粘合的材料和溶解的锌离子。在不同的温度下进行热处理,将纳米 ZnO 稳定嵌入 TiO<sub>2</sub> 纳米管上。通过高分辨率扫描电子显微镜与 X 射线光谱,对所得样品进行了表面形态和元素组成的分析。图 2(a) 显示了合成此步骤末尾所有 TiO<sub>2</sub> 纳米管的表面形貌特征,图 2(b) 显示了 TiO<sub>2</sub>-ZnO 复合材料的表面形貌特征。

通过分析该材料在葡萄球菌培养液和材料表面菌株的活性测得该材料的抗菌性能。从每个测试样品槽中提取一定体积的细菌悬浮液,转移到 V 型微孔板里。V 型微孔板在转动离心机上分离获得细菌颗粒。细菌颗粒经过清洗后在盐水中重新

悬浮。然后,移入到平底微孔板中经过氟化染色观察。细菌在室温下经过孵育后,经过 285 nm 波长的紫外光激发,荧光读卡器上分别显示活细胞和死细胞的特征波长的强度,从而计算出活细胞与死细胞的百分比。图 2(c)、(d)显示的是钛合金表面通过阳极氧化和 ZnO 涂层抗菌性能。结果表明 TiO<sub>2</sub> 表面添加纳米 ZnO 大幅度改善了钛合金的抗菌性。实验结果表明,ZnO 在杀菌过程中起到重要作用。

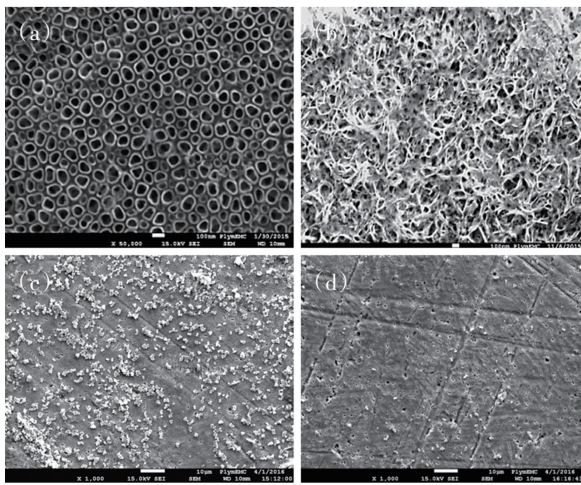


图2 钛合金表面纳米形貌。(a) 阳极氧化TiO<sub>2</sub>,  
(b) TiO<sub>2</sub>-ZnO及链球菌在(c) TiO<sub>2</sub>表面,  
(d) TiO<sub>2</sub>-ZnO表面存活量

工程塑料广泛用于食品包装的领域。工程塑料的种类繁多,表面性能差距甚大。初步研究表明,具有极性表面官能团的聚合物,如聚氨酯等材料有一定抗菌防腐的功能,因此常用于卫浴设备的密封材料,但是远远不能快速清除表面附着的微生物。工程塑料的改性主要是通过添加剂来实现的,在热成型之前,将具有抗微生物性质的母粒加入原材料<sup>[20-21]</sup>。常用的材料有纳米银、ZnO、CuO、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等。相比较于一般的纳米粉体材料,以四针状氧化锌晶须(T-ZnOw)为载体组装纳米铜为改性成分(图3),仍然保持了较好的分散性,但仍需解决其与高分子材料的相容性等问题。为此,基于多尺度纳米抗菌材料的母粒化技术,徐晓玲等<sup>[22]</sup>通过设计复合偶联剂+选择性分散剂组合体系,并配以耦合分散工艺对粉体材料进行预分散处理,再采用高速

混炼和双螺杆挤出工艺等技术制备成抗菌母粒,方便了其在塑料制品中的应用。他们研究了多尺度纳米抗菌材料在家用电器、卫生洁具、厨卫设施、家具建材、卫生用品等产品中应用的系列关键技术,涉及基体材料包括PE,PP,PVC,ABS,HIPS以及丙烯酸系列涂料等。结果表明该材料对大肠杆菌和葡萄球菌的24 h抗菌率达99.9%以上。

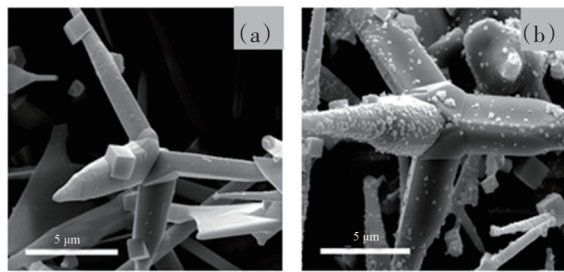


图3 T-ZnOw的SEM(a)及纳米Cu沉积T-ZnOw的FE-SEM(b)

### 3 交通设备自清洁抗菌涂层

公共交通、家居、学校和医院大量使用铝合金和不锈钢等耐腐蚀的金属制品。这些材料本身自清洁和抗微生物的性能较弱,而使用具有抗菌能力的钛合金或者铜合金的成本太高。表面涂层改性成为唯一经济的解决办法。TiO<sub>2</sub>是一种常用的自清洁涂层材料,已经广泛应用于建筑产品和医疗器械。如果能够进一步推广到铝合金和不锈钢材料上,有望改善卫浴、水暖和交通设备等产品的自清洁能力,大大拓宽其应用领域。不锈钢材料通过自催化无机镀技术所获得的Ni-P-TiO<sub>2</sub>涂层已经取得良好的抗菌效果<sup>[23]</sup>。实验结果表明,与不锈钢和镍涂层相比,Ni-P-TiO<sub>2</sub>涂层将3种细菌菌株的粘附率分别降低了75%和70%。在紫外线照射后,Ni-P-TiO<sub>2</sub>涂层的电子供体表面能量显著增加,TiO<sub>2</sub>含量增加,粘附细菌的数量随着涂层电子供体的表面能量的增加而减少。

铝合金的抗菌自清洁的涂层报导较少。日本神户制钢所曾于1997年申请了铝合金阳极氧化后镶嵌银涂层的抗菌涂层的专利,目前该专利已经过期<sup>[24]</sup>。此外铜涂层也有较好的抗菌性能,但是铜涂

层的耐磨和耐腐蚀性能比较差<sup>[25]</sup>。溶胶-凝胶法广泛适用于玻璃或陶瓷等非导电基体。Arconada等<sup>[26]</sup>以丙醇钛 $Ti(OC_3H_7)_4$ 为前驱体,通过简单且易于放大的溶胶-凝胶工艺路线成功制备透明、均匀且无裂纹的 $TiO_2$ 纳米晶体薄膜,在溶胶中加入少量PEG作为表面活性剂,获得 $TiO_2$ 薄膜所需的时间缩短到3 h,温度降至 $350^\circ C$ ,晶体尺寸低于30 nm,具有良好的对挥发性有机物的分解功能。通过碱腐蚀或阳极氧化也可以将铝合金表面转化为多孔纳米结构的 $Al_2O_3$ ,并进一步镶嵌纳米 $TiO_2$ 、 $ZnO$ 等半导体粒子,有可能大幅度提高 $TiO_2$ 、 $ZnO$ 等半导体

粒子在铝合金表面的结合力和耐磨性,但是对光催化效率的影响还有待进一步的研究。

工程塑料也广泛用于交通设备,如内衬、座椅、扶手等。完全改造现有的塑料制品生产工艺,更换现有的设备,代价很大。一个解决办法是通过表面涂层,例如功能化聚乙烯、聚氨酯等,但往往跟基体的结合力较差,容易脱落。在相对惰性的塑料表面植入氨基和羟基等极性基团(图4),然后在表面涂层嵌入溶菌酶或功能化纳米颗粒等抗菌剂,提供了一种较经济使用的解决方案<sup>[27-28]</sup>。

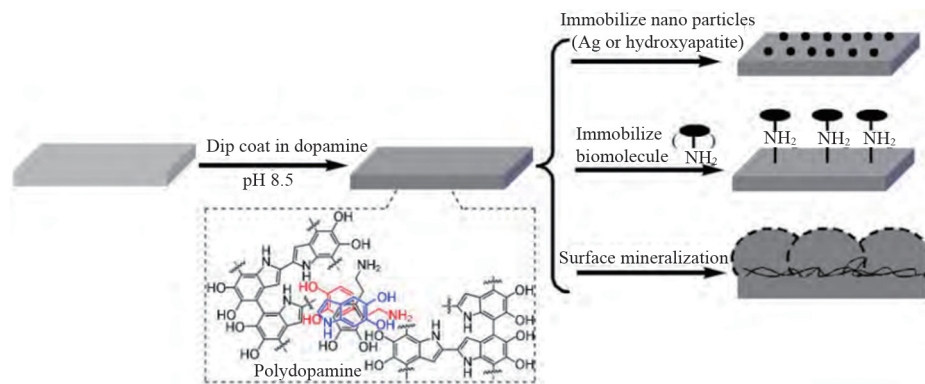


图4 聚多巴胺用于生物材料表面改性,例如通过化学/物理键合引入表面矿物质和固定纳米粒子、生物分子和药物等

#### 4 建筑材料抗菌自清洁涂层

随着环境问题日渐突出,人们的身体健康受到威胁,环保意识也随之增强,也越来越意识到生活环境和人体的健康紧密相关。抗菌功能陶瓷即具有抗菌功能的陶瓷制品,可以有效地减少并避免各种传染病对人体健康的侵害,因此受到了人们的广泛关注,有着广阔的市场应用前景<sup>[29-34]</sup>。由于陶瓷领域高温烧制的特点,抗菌材料应用方面存在一定的技术难度<sup>[35]</sup>。在现有的陶瓷抗菌产品中,卫浴产品占绝大多数<sup>[36-37]</sup>,日本在这一领域处于领先地位,相关产品获得了大量的附加值。随着人们对居住环境卫生的重视程度的提高,具有抗菌建筑陶瓷的市场需求持续增长。而中国近年来在这一领域也取得很多研究成果。以金红石为主要原材料的抗菌防霉材料,能够吸收部分紫外光,起到一些杀

菌和自清洁效果,但是效果缓慢。刘子传等研究了通过 $Fe^{3+}$ 、 $Ag^+$ 、 $Pt^{4+}$ 、 $La^{3+}$ 离子掺杂,改变了 $TiO_2$ 能带结构,可以吸收部分可见光,提高了有机污染物的降解及抑菌性能<sup>[38-41]</sup>。但是,制成膜或加入陶瓷釉以后,经过煅烧,效果有较大的减弱。如图5所示,纳米杂化的 $TiO_2$ 制成膜以后降解罗明丹的效率是纳米颗粒状材料的30%左右<sup>[39]</sup>。因此,该领域尚需解决的关键技术问题。

1) 抗菌材料在釉层中分布方式的设计。如果直接将抗菌材料引入釉中混烧,在高温条件下抗菌材料会被包覆在玻璃相中,降低抗菌效果。采用表面喷涂,低温热处理工艺,要解决抗菌材料在砖面均匀分布,如果分布厚度不均匀,产生虹彩效应,影响装饰效果。因此,研究开发一种更加高效的抗菌材料,应用表、界面调控技术,实现功能化纳米颗粒在玻璃或陶瓷釉料表面的富集,对改善室内建筑装

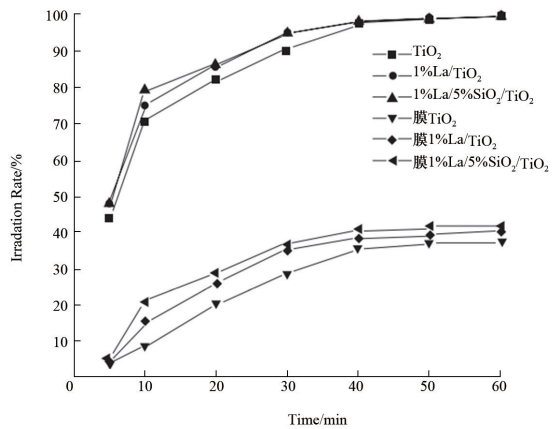


图5 纳米杂化TiO<sub>2</sub>颗粒与TiO<sub>2</sub>膜催化降解Rh-B效率

饰用的瓷砖的抗菌自清洁性能具有重要的意义。

2) 抗菌陶瓷材料抗菌性能的快速与直观的检测方法。目前,陶瓷抗菌性能的检测主要途径是有资质的第三方检测机构提供数据,检测周期比较长,检测数据不稳定且波动较大。因此,需研究一种快速的表征抗微生物性能的方法,有助于开展更加快速、经济、有效的抗微生物制剂和应用的研究。

清华大学未来实验室新型材料团队开展了CuO-NiO复合抗菌剂的研究,采用水热法制备了CuO-NiO核-壳结构的粉体。陶瓷坯体施釉后再喷涂该复合抗菌剂,干燥后与陶瓷基体一次烧成。在可见光照射的条件下,大肠杆菌24 h的相对灭菌率达到99.99%以上。与传统的掺入釉料一次喷涂再烧结的材料相比,抗菌性能具有显著提高。又克服了陶瓷基体与抗菌剂分两步烧结工艺成本高的缺点,为该抗菌陶瓷的产业化奠定了坚实的基础<sup>[42]</sup>。

## 5 挑战与机遇

铝合金和不锈钢等金属材料的使用非常广,特别是在医疗、卫浴和交通设备领域,强度高、抗腐蚀性好,但是抗微生物的能力差。基于半导体p-n结原理的纳米氧化物/硫化物半导体材料,可以大幅度提高太阳能的吸收能力,有效分解固体表面或所在环境中的有机污染物。采用原位阳极反应原位

生成的氧化物薄膜能够改善抗微生物功能涂层的界面结合力及耐磨性能,但是对抗微生物效率和耐久性的影响还有待进一步的验证。

建筑陶瓷的抗菌、除甲醛功能受到越来越多的重视。最大的挑战是如何将抗菌自清洁功能材料引入陶瓷表面,并实现良好的均匀性、结合力和耐磨性。如果直接将抗菌材料引入釉中在高温条件下混烧,抗菌材料被包覆在玻璃相中,会降低抗菌效果。如何解决抗菌材料在表面的有效富集是个关键。若将抗菌材料喷涂在釉层表面,低温热处理,可能会厚度分布不均匀,产生虹彩效应,影响装饰效果。因此如何选择抗菌材料的分散载体及合理地引入釉层中的工艺技术有待进一步研究。

此外,工程塑料在食品包装领域大量使用。已经发现多起冷链食品造成新冠病毒污染和传播事件,严重威胁公共安全。在工程塑料中植入抗微生物功能具有重大现实意义,一个办法是在制造过程中植入有效的抗微生物材料,但是需改变现有的生产线,成本较大。需要进一步开发简便有效的涂层工艺来实现塑料包装材料的表面抗微生物功能。

近年来涌现出的纳米尺度的二维材料,如氧化石墨烯、MoS<sub>2</sub>等材料,具有独特的片状结构与良好的导电性,与较为成熟的TiO<sub>2</sub>、ZnO、Ag等传统抗微生物材料相结合,有可能突破现有的抗微生物的效率。通过固体表面纳米结构改性,改善这些抗菌材料与不同固体表面的结合,实现快速高效耐久的抗微生物能力已经成为可能。如果成功应用于食品包装、公共场所或交通设备上的扶手、门把手、水龙头把手、电梯按键等部位的涂层材料,起到自清洁和抗微生物功能的作用,将减少冬季流感等传染疾病的交叉感染。相关材料还可用于医疗器械和交通设备所大量使用的金属或高分子材料,起到杀菌自清洁作用,这对保护环境,降低疾病传染风险具有重要的意义。

## 参考文献(References)

- [1] Doremalen N, Bushmaker T, Morris D H, et al. Aerosol and surface stability of SARS-CoV-2 as compared with

- SARS-CoV-1[J]. *The New England Journal of Medicine*, 2020, 382(16): 1564–1567.
- [2] Hu H, Wang J, Deng C, et al. Microwave-assisted controllable synthesis of hierarchical CuS nanospheres displaying fast and efficient photocatalytic activities[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(20): 14250–14261.
- [3] Hu H, Xu J, Deng C, et al. 3D multilayered Bi<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> nanoshells displaying excellent visible light photocatalytic degradation behaviour for resorcinol[J]. *Micro & Nano Letters*, 2018, 13(8): 1121–1125.
- [4] Hu H, Wang M, Deng C, et al. Satellite-like CdS nanoparticles anchoring onto porous NiO nanoplates for enhanced visible-light photocatalytic properties[J]. *Materials Letters*, 2018, 224: 75–77.
- [5] Hu H, Deng C, Sun M, et al. Facile template-free synthesis of hierarchically porous NiO hollow architectures with high-efficiency adsorptive removal of Congo red[J]. *Journal of Porous Materials*, 2019, 26(6): 1743–1753.
- [6] Li Y, Wang H, Xie L, et al. MoS<sub>2</sub> nanoparticles grown on graphene: An advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(19): 7296–7299.
- [7] Tsai M L, Su S H, Chang J. K, et al. Monolayer MoS<sub>2</sub> Heterojunction Solar Cells[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(8): 8317–8322.
- [8] Morales-Guio C G, Hu X. Amorphous molybdenum sulfides as hydrogen evolution catalysts[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47(8): 2671–2681.
- [9] Xie Y L, Li Z X, Xu Z G, et al. Preparation of coaxial TiO<sub>2</sub>/ZnO nanotube arrays for high-efficiency photo-energy conversion applications[J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13(8): 788–791.
- [10] Cai H, You Q, Hu Z, et al. Fabrication and correlation between photoluminescence and photoelectrochemical properties of vertically aligned ZnO coated TiO<sub>2</sub> nanotube arrays[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, 123: 233–238.
- [11] Miles D O, Lee C S, Cameron P J, et al. Hierarchical growth of TiO<sub>2</sub> nanosheets on anodic ZnO nanowires for high efficiency dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 325: 365–374.
- [12] Ma Q, Ma S, Huang Y M. Enhanced photovoltaic performance of dye sensitized solar cell with ZnO nanohoneycombs decorated TiO<sub>2</sub> photoanode[J]. *Materials Letters*, 2018, 218: 237–240.
- [13] 何伟伟, 宗宇恒, 乐恢榕. GO-Ag-CH溶液涂层板抗病毒实验研究[R]. 北京: 中科世生(北京)医药科技有限公司检测报告, 2021-08-13.
- [14] Besinis A, Hadi S D, Le H R, et al. Antibacterial activity and biofilm inhibition by surface modified titanium alloy medical implants following application of silver, titanium dioxide and hydroxyapatite nanocoatings[J]. *Nanotoxicology*, 2017, 11(3): 327–338.
- [15] Danookdharree U, Le H R, Tredwin C. The effect of initial etching sites on the morphology of anodised TiO<sub>2</sub> nanotubes on Ti-6Al-4V alloy[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(10): 213–222.
- [16] Gunpath U F, Le H R, Handy R D, et al. Anodised TiO<sub>2</sub> nanotubes as a scaffold for antibacterial silver nanoparticles on titanium implants[J]. *Materials Science and Engineering C-Materials for Biological Applications*, 2018, 91: 638–644.
- [17] Gunpath U F, Le H R, Besinis A, et al. Multilayered composite coatings of titanium dioxide nanotubes decorated with zinc oxide and hydroxyapatite nanoparticles: controlled release of Zn and antimicrobial properties against *Staphylococcus aureus*[J]. *International Journal of Nanomedicine*, 2019, 14: 3583.
- [18] Gunpath U F, Le H R, Lawton K, et al. Antibacterial properties of silver nanoparticles grown in situ and anchored to titanium dioxide nanotubes on titanium implant against *Staphylococcus aureus*[J]. *Nanotoxicology*, 2020, 14(1): 97–110.
- [19] Salaie R N, Besinis A, Le H R, et al. The biocompatibility of silver and nanohydroxyapatite coatings on titanium dental implants with human primary osteoblast cells[J]. *Materials Science and Engineering C-Materials for Biological Applications*, 2020, 107: 110210.
- [20] 刘跃顺, 谢巧峰, 张武陵. 抗菌薄膜及其制造方法: CN1515605[P]. 2004-07-28.
- [21] 李建雄, 赖维新, 王文伟. 抗菌薄膜及其双向拉伸工艺: CN1445264[P]. 2003-10-01.
- [22] 徐晓玲, 范希梅, 陈丹等. 纳米杂化T-ZnOw抗菌与环境净化材料及其应用研究[EB/OL]. (2015-05-16) [2021-08-28]. <http://www.kjj.com.cn/index.php?m=content&c=index&a=show&catid=347&id=1993>.
- [23] Zhao Q, Liu C, Su X, et al. Antibacterial characteristics of electroless plating Ni-P-TiO<sub>2</sub> coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 274: 101–104.
- [24] Kato Y F H. Aluminum or aluminum alloy material having excellent antimicrobial property and its production: JPH10280191A[P]. 1998-10-20.
- [25] Champagne V K, Helfrich D J. A demonstration of the antimicrobial effectiveness of various copper surfaces[J]. *Journal of Biological Engineering*, 2013, 7(1): 1–7.
- [26] Arconada N, Durán A, Suárez S, et al. Synthesis and photocatalytic properties of dense and porous TiO<sub>2</sub>-anatase thin films prepared by sol-gel[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 86(1–2): 1–7.
- [27] 刘文芳, 邢易, 赵之平. 一种具有抗菌功能的防水透气

- 材料及其制备方法: CN102786709A[P]. 2012-11-21.
- [28] 刘宗光, 屈树新, 翁杰. 聚多巴胺在生物材料表面改性中的应用[J]. 化学进展, 2015, 27(2/3): 212-219.
- [29] Kawashita M. Development and evaluation of the properties of functional ceramic microspheres for biomedical applications[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2018, 126(1): 1-7.
- [30] Sciancalepore C, Bondioli F. Durability of  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  photocatalytic coatings on ceramic tiles[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2015, 12(3): 679-684.
- [31] Sciancalepore C, Manfredini T, Bondioli F. Antibacterial and self-cleaning coatings for silicate ceramics: A review[C]//Advances in Science and Technology. Zurich, Switzerland: Trans Tech Publications Ltd, 2014, 92: 90-99.
- [32] Fadeeva I V, Lazoryak B I, Davidova G A, et al. Antibacterial and cell-friendly copper-substituted tricalcium phosphate ceramics for biomedical implant applications[J]. Materials Science and Engineering C-Materials for Biological Applications, 2021, 129: 112410.
- [33] Bedair T M, Heo Y, Ryu J, et al. Biocompatible and functional inorganic magnesium ceramic particles for biomedical applications[J]. Biomaterials Science, 2021, 9: 1903-1923.
- [34] Tang Q G, Wang L J, Li J Y, et al. Mechanism and Performance Analysis of Easy-cleaning Ceramics[C]//Advanced Materials Research. Trans Tech Publications Ltd, 2011, 178: 180-184.
- [35] 柯善军, 田维, 蒙臻明, 等. 一种抗菌陶瓷砖及其制备方法: CN110698227A[P]. 2020-01-17.
- [36] Wang Q P, Guo X X, Wu W H, et al. Preparation of fine  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  antibacterial powders and its application in the sanitary ceramics[C]//Advanced Materials Research. Zurich, Switzerland: Trans Tech Publications Ltd, 2011, 284: 1321-1325.
- [37] Uzgur E, Bayrakci F, Koparal S, et al. Applications of calcium phosphate based antibacterial ceramics on sanitary and tile wares[C]//Key Engineering Materials. Zurich, Switzerland: Trans Tech Publications Ltd, 2004, 264: 1573-1576.
- [38] 刘子传, 郑经堂, 赵东风, 等. 金属离子掺杂改性纳米  $\text{TiO}_2$  的能带结构及其光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(3): 402-403.
- [39] 贺鹏, 戴武斌, 饶培文, 等.  $\text{TiO}_2$  光催化型抗菌陶瓷的制备及其性能研究[J]. 中国陶瓷, 2016, 52(4): 24-28.
- [40] Liang W J, Li J, Jin Y Q. Photo-catalytic degradation of gaseous formaldehyde by  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ,  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{UV}$  and  $\text{Ce}/\text{TiO}_2/\text{UV}$ [J]. Building Environment, 2012, 51: 345-350.
- [41] Kayani Z N, Rahim S, Sagheer R, et al. Assessment of antibacterial and optical features of sol-gel dip coated La doped  $\text{TiO}_2$  thin films[J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 250: 123217.
- [42] 何伟伟, 赵云, 乐恢榕. 光催化  $\text{CuO-NiO}$  核-壳结构复合抗菌剂制备及其在抗菌陶瓷上的应用研究[R]. 北京: 清华大学未来实验室实验, 2022.

## Research progress of photocatalytic antimicrobial and self-cleaning nanocomposite materials

HE Weiwei, ZHAO Yun, LE Huirong\*

The Future Laboratory, Tsinghua University, Beijing 100084, China

**Abstract** Surface photocatalytic technology is widely used in surface self-cleaning, sewage treatment, water to hydrogen conversion and other fields. In particular, composite semiconductor materials, using the p-n junction principle, greatly improve the concentration of surface electrons and holes, thereby improving the ability to absorb sunlight, leading to broad application prospects. This paper focuses on the progress of nano-photocatalytic technology in the field of sewage treatment, water-hydrogen conversion and surface modification of medical devices, as well as the application prospects in antimicrobial self-cleaning for food packaging, transportation equipment and building materials. This is important to reduce the current cross-infection of contact in public places and to control the global epidemic.

**Keywords** surface coating; anti-microbial; self-cleaning; photocatalysis ●



(责任编辑 徐丽娇)