



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20160366

## 纳米 TiO<sub>2</sub>/β-CDP 复合物的制备及表征

杨志恒, 武 伟, 刘泽华, 王高升

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学造纸学院, 天津 300457)

**摘要:** 结合纳米二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)的光催化和 β-环糊精(β-CD)独特的包结富集功能,以环氧氯丙烷(EPI)为交联剂,制备了 β-环糊精聚合物(β-CDP)为壳、纳米 TiO<sub>2</sub>为核的复合物(纳米 TiO<sub>2</sub>/β-CDP)。采用 FTIR、UV-Vis、SEM 和 TG 对纳米 TiO<sub>2</sub>/β-CDP 进行表征,并测定了不同条件下复合物粒径大小、β-CD 含量以及悬浮液稳定性等表观性能。研究表明:复合物粒径和 β-CD 含量会受纳米 TiO<sub>2</sub>分散状态、β-CD 加入量、EPI 加入量的影响。经过超声分散的纳米 TiO<sub>2</sub>制备出的复合物粒径较小,β-CD 含量也较高;增加 β-CD 或交联剂 EPI 用量,复合物粒径尺寸均变大。另外,复合物既保留了 β-CD 基本结构单元,又具有光催化组分纳米 TiO<sub>2</sub>,其紫外光吸收显著增强,热稳定性也有所提高。

**关键词:** β-CD; 纳米 TiO<sub>2</sub>; 复合物; 粒径; 紫外吸收

中图分类号: TQ637.3

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2018)02-0038-05

## Preparation and Characterization of Nano-TiO<sub>2</sub>/β-CDP Composite

YANG Zhiheng, WU Wei, LIU Zehua, WANG Gaosheng

(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Papermaking Science and Technology,  
Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** Combining photo-catalysis of nano-titanium dioxide(TiO<sub>2</sub>)and inclusion property of β-cyclodextrin(β-CD), a nano-TiO<sub>2</sub>/β-CDP composite with β-CD polymer as the shell and nano-TiO<sub>2</sub> as the core was prepared using epichlorohydrin(EPI)as a crosslinking agent. The nano-TiO<sub>2</sub>/β-CDP composite was characterized with FTIR,UV-Vis,SEM and TGA, and the particle size,β-CD content and stability of its suspension were determined. The results showed that the β-CD content of composite and particle size are affected by the dispersed state of nano-TiO<sub>2</sub>,and the dosage of β-CD or EPI. Particle size decreased and the β-CD content of the composite increased after ultrasonic processing of nano-TiO<sub>2</sub>. The particle size increased with the increase of β-CD or EPI dosage. The composite retained both the basic structural unit of β-CD and the photo-catalytic performance of nano-TiO<sub>2</sub>. Its UV absorption intensity increased significantly compared with the unmodified nano-TiO<sub>2</sub>. Moreover, the thermal stability of the composite showed some improvement.

**Key words:** β-CD; nano-TiO<sub>2</sub>; composite; particle size; ultraviolet absorption

室内装修造成的甲醛、甲苯等有毒有害物质严重危及人们的身体健康,为了解决室内污染问题,各种环保涂料应运而生,其中具有光催化降解性能的纳米 TiO<sub>2</sub> 受到了广泛专注<sup>[1]</sup>。纳米 TiO<sub>2</sub> 的能带结构是由一个充满电子的低能价带和一个空的高能导带构成,在价带和导带之间存在着一个禁带宽度为 3.2 eV 的宽禁带区域。当波长小于 387.5 nm 的紫外光照射纳米 TiO<sub>2</sub> 时,能量等于或者是大于 3.2 eV 的光会被

TiO<sub>2</sub> 吸收,价带的电子跃迁至导带。此时,在导带上产生带负电的高活性带电子,具有较强的还原性,可以与吸附在纳米 TiO<sub>2</sub> 表面的 O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 反应生成氢氧自由基,同时在价带上也会生成一个带正电荷的空穴,具有较强的氧化性。正是利用其受激发后产生的电子-空穴对,可以催化降解附着于纳米 TiO<sub>2</sub> 表面的多种有机物<sup>[2]</sup>。然而,纳米 TiO<sub>2</sub> 也存在其局限性,如催化范围较小,仅能催化分解其表面的污染物;电

收稿日期: 2016-11-14; 修回日期: 2016-12-16

基金项目: 天津市应用基础与前沿技术研究计划项目(16JCZDJC39700)

作者简介: 杨志恒(1992—),男,河南人,硕士研究生;通信作者: 刘泽华,副教授, zehual@tust.edu.cn

子-空穴对极易复合,如若不能及时发生氧化还原反应,电子-空穴对极易在晶体内部中和<sup>[3]</sup>。

环糊精(cyclodextrin, CD)是一类D型吡喃葡萄糖单元通过α-1,4糖苷键连接而成的低聚糖<sup>[4]</sup>,外形如空腔截锥,具有外亲水、内疏水的性质,对多种有机化合物具有独特的“包结作用”<sup>[5-6]</sup>。

本研究将结合纳米TiO<sub>2</sub>的光催化性能和环糊精的包结富集作用,制备二者的核壳复合物,即以环氧氯丙烷(EPI)为交联剂,β-环糊精聚合物(β-CDP)为壳、纳米TiO<sub>2</sub>为核的复合物(纳米TiO<sub>2</sub>/β-CDP)。β-CDP包覆在纳米TiO<sub>2</sub>表面,既具有β-CD空腔的结构,又具有较强的机械强度、较好的透光性、较大的比表面积,此特性可以大幅提高纳米TiO<sub>2</sub>表面的污染物浓度,提高催化效率。该纳米TiO<sub>2</sub>/β-CDP复合物有望在特种功能涂料领域发挥作用,将其喷涂于室内墙壁,可快速、有效地去除室内甲醛、甲苯等有害污染物,保障室内环境安全。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂

纳米TiO<sub>2</sub>,锐钛矿型,上海麦克林生物制药有限公司;β-CD,实验纯,国药集团化学试剂有限公司;环氧氯丙烷(EPI)、NaOH、蒽酮、98%浓硫酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水,实验室自制。

### 1.2 仪器

JSM-IT300LV型扫描电子显微镜(SEM),日本电子仪器公司;UV-1600型紫外-可见分光光度计(UV-Vis),中国北京瑞利分析仪器有限公司;650型傅里叶红外光谱仪(FTIR),天津港东科技发展股份有限公司;PSA型激光粒度测定仪,美国Brookhaven公司;VCX150型超声细胞破碎仪,美国Sonic&Materials公司;TGAQ-50型热重分析仪(TG),美国TA仪器公司;TGL-20M型高速台式冷冻离心机,长沙湘仪仪器有限公司。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 β-CD预聚物的制备

在60℃条件下,称取一定量β-CD于500 mL三口烧瓶中,添加质量分数为25%的NaOH溶液,于200 r/min转速下搅拌溶解。向体系中缓慢滴加部分EPI(1.5 mL),反应1 h后,形成透明胶状物,即β-CD预聚物。

#### 1.3.2 纳米TiO<sub>2</sub>/β-CD复合物的制备

将一定量纳米TiO<sub>2</sub>与质量分数为25%的NaOH溶液混合均匀,用超声细胞破碎仪分散5 min后加入反应体系中,充分搅拌30 min,继续加入剩余量的EPI,60℃下搅拌,反应3 h后,将反应体系冷却至室温,用去离子水将产物反复洗涤至中性,10 000 r/min离心分离。复合物置于65℃真空干燥箱中干燥12 h后备用。

#### 1.3.3 复合物中β-CD含量的测定

精确称取60 mg干燥后的纳米TiO<sub>2</sub>/β-CD复合物,移入25 mL圆底烧瓶中,添加15 mL质量分数80%硫酸溶液于瓶内,混合均匀后放置在100℃水浴中充分反应8 h。水解结束后,将混合液过滤,去离子水反复洗涤,收集滤液于250 mL容量瓶,去离子水定容。吸取2 mL溶液至25 mL比色管中,添加8 mL蒽酮试剂,立即转入冰水浴中冷却,然后放入100℃水浴,显色反应10 min后取出,室温下冷却。使用紫外-可见分光光度计测试其在620 nm处吸光度,计算出葡萄糖含量,根据一个β-CD内含有7个葡萄糖单元,进而可换算出复合物中β-CD质量分数<sup>[7]</sup>,简化后的公式为

$$\varphi = 0.525(A - 0.0027) \times 100\% \quad (1)$$

式中:φ为复合物中β-CD质量分数;A为显色后水解液的吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米TiO<sub>2</sub>/β-CD复合物表现性质

#### 2.1.1 纳米TiO<sub>2</sub>预处理对复合物表现性质的影响

在纳米TiO<sub>2</sub>加入反应体系前,采用超声波分散的方法进行预处理,与未经预处理的试样(其他条件均相同)比较,复合物表现性质产生较大的差异,结果见表1。

表1 纳米TiO<sub>2</sub>预处理对复合物的影响

Tab.1 Effect of pretreatment of nano-TiO<sub>2</sub> on the properties of nano-TiO<sub>2</sub>/β-CDP composite

预处理	粒径/nm	β-CD 质量分数/%	悬浮液 稳定性	黏度/ (mPa·s)
无	21.7	1.84	一般	13.1
有	8.8	2.40	较好	13.7

注:悬浮液稳定性用时间来表征,8周以上为好;3~8周为较好;1~3周为一般;1周以内为差。

纳米TiO<sub>2</sub>预处理与否对复合物的粒径影响较大。这是因为纳米材料表面能很高,有团聚尺寸变大

的趋势,未经预处理的纳米  $\text{TiO}_2$  团簇未被分散开,反应后环糊精聚合物包裹在团簇表面,使复合物尺寸明显变大;颗粒较大的纳米  $\text{TiO}_2$ ,其比表面积较小,包覆于表面的  $\beta$ -环糊精聚合物相对也较少.复合物尺寸越小,粒子布朗运动就越剧烈,克服重力沉降作用越明显,体系也就越稳定.

### 2.1.2 $\beta$ -CD 与纳米 $\text{TiO}_2$ 配比对复合物表现性质的影响

改变  $\beta$ -CD 加入量,按不同  $\beta$ -CD/ $\text{TiO}_2$  质量比制备复合物,并测定其性质,结果见表 2.可以看出,复合物的粒径大小等性质与  $\beta$ -CD 添加量紧密相关.

表 2  $\beta$ -CD 加入量对纳米  $\text{TiO}_2/\beta$ -CDP 复合物的影响

Tab. 2 Effect of  $\beta$ -cyclodextrin dosage on the properties of nano- $\text{TiO}_2/\beta$ -CDP composite

$m(\beta\text{-CD}) : m(\text{TiO}_2)$	粒径/nm	$\beta$ -CD 质量分数/%	悬浮液 稳定性	黏度/(mPa·s)
1 : 10	2.5	2.12	好	14.0
3 : 10	8.8	2.40	较好	13.7
5 : 10	10.1	3.19	一般	11.3
7 : 10	13.7	3.78	一般	11.6
9 : 10	18.5	4.18	差	11.0

由表 2 可以看出:随着  $\beta$ -CD 用量的增加,其在纳米  $\text{TiO}_2$  表面的覆盖量会明显提高,增加包覆层厚度,增大复合物颗粒粒径;另外,从复合物中  $\beta$ -CD 含量的变化看,提高并不多,但从粒径增加的幅度可以推断,环糊精用量的提高会造成颗粒间的连接,从而使尺寸显著增大.复合物尺寸的增大也会造成其悬浮液稳定性的下降.

纳米  $\text{TiO}_2$  表面  $\beta$ -环糊精聚合物含量的增大能够增强其吸附性能,但是也会影响光的吸收及自由基的产生,从而间接降低纳米  $\text{TiO}_2$  的催化效率.因此,复合物外表面  $\beta$ -环糊精聚合物含量的选择应综合考虑其稳定性、吸附性能、光催化性能等因素,以  $\beta$ -CD 和  $\text{TiO}_2$  质量比选择 3 : 10 为宜.

### 2.1.3 EPI 加入量对复合物表现性质的影响

固定  $\beta$ -CD 预聚物制备时相同的 EPI 加入量为 1.5 mL,改变整个反应过程中 EPI 总的用量,即  $\beta$ -CD 与 EPI 物质的量比,复合物及其悬浮液性质见表 3.从表 3 可知: $\beta$ -CD 与 EPI 物质的量比为 1 : 10 时,复合物中的环糊精质量分数很低,只有 0.03%,说明交联剂的量不足以将环糊精交联并复合在纳米  $\text{TiO}_2$  表面,而纳米粒子自身的团聚作用使其粒径变大.随着交联剂 EPI 加入量的提高,交联作用增大,复合物中更多的  $\beta$ -CD 被保留,使其质量分数增加,然而粒径则会因为交联程度变强而增大.进一步增加

EPI 用量,产物中  $\beta$ -CD 含量并未增加,粒径却变大,导致其稳定性变差.因此,交联剂的加入量以  $\beta$ -CD 和 EPI 物质的量比 1 : 15 为宜.

表 3 EPI 全程加入量对纳米  $\text{TiO}_2/\beta$ -CDP 复合物的影响

Tab. 3 Effect of EPI dosage on the properties of nano- $\text{TiO}_2/\beta$ -CDP composite

$n(\beta\text{-CD}) : n(\text{EPI})$	粒径/nm	$\beta$ -CD 质量分数/%	悬浮液 稳定性	黏度/(mPa·s)
1 : 10	16.9	0.03	差	14.0
1 : 15	8.8	2.40	较好	13.7
1 : 25	12.7	3.45	一般	11.3
1 : 35	15.3	4.97	一般	11.6
1 : 45	16.1	4.42	差	11.0

## 2.2 纳米 $\text{TiO}_2/\beta$ -CDP 复合物红外光谱分析

使用傅里叶红外光谱仪测定了交联复合物、 $\beta$ -CD 及纳米  $\text{TiO}_2$  的红外光谱,如图 1 所示.

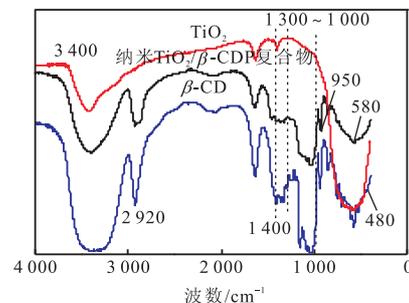


图 1 不同样品的 FTIR 谱图

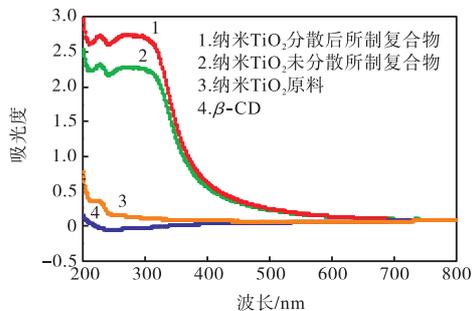
Fig. 1 FTIR spectra of different samples

通过对  $\beta$ -CD 红外光谱分析可知:1 010 ~ 1 270  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\beta$ -CD 环上醚键特征吸收峰区域,在 1 030、1 080  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\beta$ -CD 内腔的偶合 C—O 拉伸/C—C 拉伸吸收峰,1 205 ~ 1 160  $\text{cm}^{-1}$  处分别为  $\beta$ -CD 环上羟基平面弯曲振动以及偶合 C—O—C 拉伸/O—H 弯曲振动<sup>[8]</sup>.对比纳米  $\text{TiO}_2/\beta$ -CDP 复合物这一吸收波数范围可知,1 030、1 080  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰仍然存在,而 1 205、1 160  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰变窄甚至消失,1 000 ~ 1 300  $\text{cm}^{-1}$  醚键总体吸收峰变宽,说明复合物中保留了  $\beta$ -CD 的基本结构单元,同时在环上的羟基产生了新的醚键.1 300 ~ 1 400  $\text{cm}^{-1}$  区域为环上 C—H 键弯曲振动吸收峰,在复合反应之后,该区域峰值发生了偏移,更加说明在 C 原子位置上化学键结构发生了变化.1 335、1 250  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰可以用来分析  $\beta$ -CD 与过渡金属配合物是否借助氢键形成了包结物,在复合之后,该区域峰值消失,说明该处  $\beta$ -CD 与纳米  $\text{TiO}_2$  会有氢键的连接.3 300 ~ 3 400  $\text{cm}^{-1}$  为总体羟基伸缩振动吸收峰.2 920  $\text{cm}^{-1}$  处为— $\text{CH}_2$ —的反对称伸缩振动峰<sup>[9]</sup>,交联复合物此

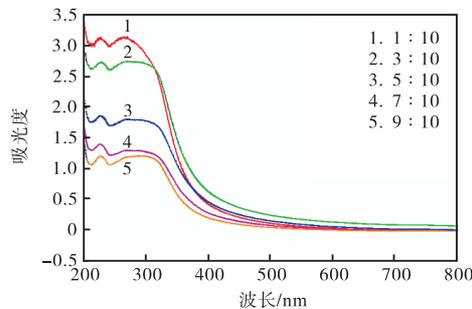
处的峰较宽,这是由于 β-CD 与交联剂进行交联后—CH<sub>2</sub>—增多所致. 环氧化物的伸缩振动特征吸收峰(1 250 cm<sup>-1</sup>)和 EPI 的—CH<sub>2</sub>—Cl 吸收峰(1 269、680 cm<sup>-1</sup>) 在复合物红外光谱图中没有观察到,说明复合物中已经不含环氧氯丙烷分子. 950、580、480 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰是包括 α-1, 4-键在内的环糊精骨架振动. 在复合反应之后,由于纳米 TiO<sub>2</sub> 特征吸收峰在 400 ~ 600 cm<sup>-1</sup> 范围内有较宽吸收峰<sup>[10]</sup>, 导致该区域 480 cm<sup>-1</sup> 处 β-CD 的骨架振动吸收峰不太容易观察.

### 2.3 纳米 TiO<sub>2</sub>/β-CDP 复合物紫外光谱分析

使用紫外-可见分光光度计测定了相同浓度不同样品的紫外光谱,结果如图 2 所示. 其中图 2(a)复合物中所用 β-CD 与纳米二氧化钛质量比均为 1 : 10.



(a) β-CD、纳米 TiO<sub>2</sub> 及其复合物的紫外吸收光谱



(b) β-CD 与纳米 TiO<sub>2</sub> 质量比对复合物紫外吸收的影响

图 2 不同样品的紫外光谱图

Fig. 2 Ultraviolet spectra of different samples

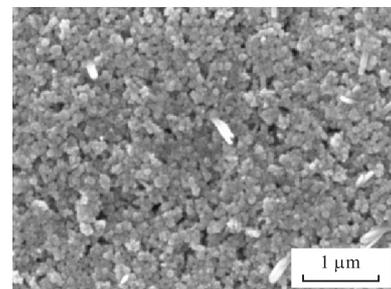
由图 2(a)可知:当波长小于 400 nm 时,纳米 TiO<sub>2</sub> 吸光度缓慢增加,直至 240 nm 处紫外吸收较明显变强,这与纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒的量子尺寸效应有关,纳米 TiO<sub>2</sub> 能隙宽度会随着粒径的变小而变宽,进而紫外吸收发生蓝移<sup>[11]</sup>. β-CD 在 200 ~ 800 nm 波长范围内几乎没有紫外吸收,但是由于 β-CD 单元高密度的电子云分布以及空间构型,会对与其相结合分子的最大吸收波长和吸光度产生一定影响<sup>[12]</sup>. 当 β-CD 与具有紫外吸收的纳米 TiO<sub>2</sub> 相结合时,纳米 TiO<sub>2</sub> 紫外吸

收会发生红移,在 600 nm 处复合物就有了一定的吸收,而在 400 nm 以后,所制备纳米 TiO<sub>2</sub>/β-CDP 复合物紫外吸收较纳米 TiO<sub>2</sub> 更为明显,而且纳米 TiO<sub>2</sub> 经过预处理所制备的产物,紫外吸收变得更强.

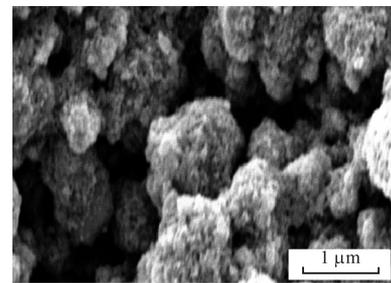
从图 2(b)中可以看出,当改变 β-CD 与纳米 TiO<sub>2</sub> 的质量比时,复合物紫外吸收也会受到较大影响,纳米 TiO<sub>2</sub> 所占比例越高,紫外吸收强度越高,反之则降低.

### 2.4 纳米 TiO<sub>2</sub>/β-CDP 复合物的微观形貌

使用扫描电子显微镜对不同样品的微观形貌进行观察,结果如图 3 所示.



(a) 纳米 TiO<sub>2</sub>/β-CDP 复合物



(b) 纳米 TiO<sub>2</sub>

图 3 不同样品的扫描电子显微镜图  
Fig. 3 SEM image of different samples

纳米级别固体颗粒,由于比表面积较大,同时在颗粒之间极性键的作用下,其絮聚沉积现象较为明显,因此 β-CD 和纳米 TiO<sub>2</sub> 在电镜下所观察到的实为颗粒大小不一、外表凹凸不平的絮聚体. 对比纳米 TiO<sub>2</sub>/β-CDP 复合物以及纳米 TiO<sub>2</sub> 的 SEM 图像可以看出,由这两种原料通过分散处理以及 EPI 的交联所制备出的复合物颗粒大小均匀、外貌平整且分散状态更好、不易沉积,固体颗粒也大都为纳米尺寸产品复合物,是较为理想的纳米级喷涂涂料.

### 2.5 纳米 TiO<sub>2</sub>/β-CDP 复合物的热稳定性

采用热重分析仪测定了 β-CD 和纳米 TiO<sub>2</sub>/β-CDP 复合物的热稳定性,结果如图 4 所示. 由于 β-CD 外亲水、内疏水,通过 EPI 的聚合之后,交联聚合

物极易吸附大量的水分子,这部分水会以结合水和游离水的形式附着于  $\beta$ -CD 外壁及内壁<sup>[13]</sup>. 在加热过程中水分不断挥发,但是由于复合物的空间网络结构使得其挥发速率较  $\beta$ -CD 慢得多<sup>[14]</sup>. 320.3 °C 时聚合物开始迅速降解并失重, 800 °C 时聚合物基本降解完全, 剩余物质基本为纳米  $\text{TiO}_2$ . 而  $\beta$ -CD 在 100 °C 之前主要为水分的挥发导致质量的降低, 271.9 °C 时,  $\beta$ -CD 开始迅速降解, 并直至 734.5 °C 时,  $\beta$ -CD 降解完全. 可见, 纳米  $\text{TiO}_2/\beta$ -CDP 复合物中环糊精的热解温度较  $\beta$ -CD 更高, 热稳定性更好, 可降低复合物在干法研磨分散过程中的热降解程度.

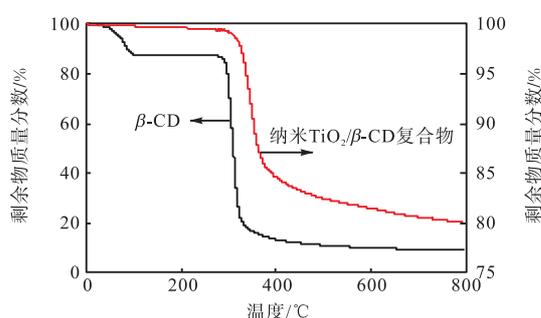


图4 不同样品的 TGA 曲线

Fig. 4 TGA curves of different samples

### 3 结 语

(1) 经过预处理的纳米  $\text{TiO}_2$  制备出的复合物粒径较小,  $\beta$ -CD 质量分数也较高; 增加  $\beta$ -CD 用量, 复合物中  $\beta$ -CD 含量缓慢增加, 而粒径增大明显; 交联剂 EPI 与  $\beta$ -CD 在较低物质的量比时不能形成稳固的交联体复合到  $\text{TiO}_2$  表面, 继续提高交联剂用量, 复合物尺寸变大.

(2) 纳米  $\text{TiO}_2/\beta$ -CDP 复合物颗粒外观均匀, 紫外光吸收强度较纳米  $\text{TiO}_2$  显著提高, 有利于对光的利用, 且其热稳定性较  $\beta$ -CD 有所提高.

#### 参考文献:

- [1] 陈明. 木质家具制造业甲醛危害现状调查及防护对策研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2014.  
[2] 黄静.  $\beta$ -环糊精/纳米  $\text{TiO}_2$  功能纸的制备及其空气净化

性能研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2009.

- [3] Meng F M, Fei L, Sun Z Q, et al. A mechanism for enhanced photocatalytic activity of nano-size silver particle modified titanium dioxide thin films[J]. Science China: Technological Sciences, 2010, 53(11): 3027-3032.  
[4] 双金玲, 刘泽华. 纤维素固载  $\beta$ -环糊精的研究进展[J]. 纤维素科学与技术, 2007, 15(4): 55-59.  
[5] 荆鹏飞, 刘慧君, 胡趁, 等.  $\beta$ -环糊精衍生物的制备方法及其应用研究进展[J]. 精细化工中间体, 2014, 44(6): 1-4.  
[6] Malanga M, Szemán J, Fenyvesi É, et al. "Back to the future": A new look at hydroxypropyl beta-cyclodextrins [J]. Journal of Pharmaceutical Sciences, 2016, 105(9): 2921-2931.  
[7] 孙晓燕, 蔡昌利, 徐丽莉, 等. 多糖含量测定方法的比较[J]. 现代中药研究与实践, 2015, 29(3): 58-62.  
[8] Zou C J, Zhao P W, Ge J, et al.  $\beta$ -Cyclodextrin modified anionic and cationic acrylamide polymers for enhancing oil recovery[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(1): 607-613.  
[9] 王宝琦, 马坤, 庞志远, 等.  $\beta$ -环糊精交联聚合物的制备及性能研究[J]. 广州化工, 2011, 39(17): 37-39.  
[10] 苗冉冉. 纸基光催化空气净化功能材料的增效研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2010.  
[11] Song L, Zhang X, Ma Y K, et al. Formation of active radicals and mechanism of photocatalytic degradation of phenol process using eosin sensitized  $\text{TiO}_2$  under visible light irradiation[J]. Journal of Central South University, 2013, 20(2): 495-500.  
[12] 畅文凯. 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.  
[13] 刘郁杨, 范晓东, 曹哲.  $\beta$ -环糊精/环氧氯丙烷水凝胶中水的存在状态及其溶胀特性[J]. 功能高分子学报, 2001, 14(2): 169-173.  
[14] Khuntawee W, Wolschann P, Rungrotmongkol T, et al. Molecular dynamics simulations of the interaction of beta cyclodextrin with a lipid bilayer[J]. Journal of Chemical Information & Modeling, 2015, 55(9): 1894-1902.

责任编辑: 周建军