

铜掺杂纳米 TiO_2 的制备及其抗菌性能研究

马超^{1,2}, 孙超群², 吴瑛^{1,2}

(1.新疆生产建设兵团塔里木盆地生物资源保护与利用重点实验室, 阿拉尔 843300;

2.塔里木大学, 阿拉尔 843300)

摘要: **目的** 制备铜掺杂纳米二氧化钛抗菌材料, 测定其金属溶出率, 研究该材料的光催化活性及抗菌性能。**方法** 通过水热合成法制备掺铜二氧化钛 ($\text{TiO}_2\&\text{Cu}$) 纳米材料, 采用催化动力学法测定该材料 Cu^{2+} 溶出率, 以亚甲蓝为光催化降解材料测定其光催化活性, 以金黄色葡萄球菌为目标物, 研究在紫外光和非光条件下 $\text{TiO}_2\&\text{Cu}$ 纳米材料的抗菌性能。**结果** $\text{TiO}_2\&\text{Cu}$ 纳米材料 Cu^{2+} 溶出率最大值为 72.36%, 在自然光和紫外灯光照下对亚甲蓝光催化降解率分别为 95.06% 和 85.08%, 光照下 $\text{TiO}_2\&\text{Cu}$ 材料质量浓度达到 10 mg/mL, 与细菌共培养 90 min 后, 抑菌率可达 94%。**结论** 采用冷冻干燥法制备的含铜量为 0.2% 的 $\text{TiO}_2\&\text{Cu}$ 材料具有良好的光催化活性, 在暗光和紫外光照下均具有一定的抗菌性能。

关键词: 二氧化钛; 光催化; 抗菌性能

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)11-0032-06

Preparation of Copper Doped Nanometer Titanium Dioxide and Its Antibacterial Properties

MA Chao^{1,2}, SUN Chao-qun², WU Ying^{1,2}

(1.Key Laboratory of Biological Resource Protection and Utilization of Tarim Basin, Xinjiang Production & Construction Group, Alaer 843300, China; 2.Tarim University, Alaer 843300, China)

ABSTRACT: This work aimed to prepare copper doped nano TiO_2 antibacterial material, determine its metal dissolution rate and study its photocatalytic activity and antibacterial properties. Copper doped titanium dioxide ($\text{TiO}_2\&\text{Cu}$) nano material was prepared by hydrothermal synthesis, The catalytic kinetics of standard curve method was used to determine the copper ion dissolution rate of the material. The photocatalytic activity was determined using methylene blue as the photodegradation material. The antibacterial properties were studied under natural light and ultraviolet light irradiation using *Staphylococcus aureus*(ATCC25923) as the experimental bacteria. The copper ion dissolution rate reached the maximum of 72.36% on the fourth day. Under natural light and ultraviolet light irradiation, the degradation rate of methylene blue was 95.06% and 85.08%, respectively. The concentration of the material reached 10 mg/ml under light irradiation, and the bacterial inhibition rate was 94% after 90 min incubation. The $\text{TiO}_2\&\text{Cu}$ material containing 0.2% Cu prepared by freeze-drying method had a good photocatalytic activity and good antibacterial properties in both the dark condition and under ultraviolet irradiation.

KEY WORDS: titanium dioxide; photocatalytic activity; antimicrobial properties

收稿日期: 2015-10-28

基金项目: 新疆维吾尔自治区研究生科研创新项目(XJGRI2014138); 有机无机复合材料国家重点实验室项目(201501008)

作者简介: 马超(1990—), 男, 新疆人, 塔里木大学硕士生, 主攻抗菌纳米材料。

通讯作者: 吴瑛(1968—), 女, 新疆人, 塔里木大学教授, 主要研究方向为无机及分析化学。

纳米材料是指颗粒尺寸为纳米量级的超细微粒, 因其尺寸小、比表面积大、表面原子数多、表面能和表面张力随粒径的下降急剧增大而具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应等不同于常规固体的光、热、电、磁等新特性。以纳米级二氧化钛为例, 与普通二氧化钛相比, 它具有抗线、抗菌、自洁净、抗老化性能和稳定、无毒等特性, 在光照条件下能够有效降解有机污染物、杀死细菌。同时纳米二氧化钛在水处理、催化剂载体、紫外线吸收剂、光敏性催化剂、防晒护肤化妆品、光电子器件等领域具有广泛的用途, 倍受人们关注。目前纳米二氧化钛的制备方法主要分为液相法和气相法^[1-6]。这里利用水热合成法, 在制备时加入一定量硫酸铜溶液制成 TiO₂&Cu 纳米光催化材料, 同时运用催化动力学法测定其掺杂金属溶出率; 以亚甲蓝为降解测试对象测定其光催化活性^[7-12]; 以金黄色葡萄球菌菌株 (ATCC25923) 为对象研究该材料在紫外灯、暗光、光照 3 种条件下的抑菌性能^[13-16]。目的在于寻找一种无污染、无副作用和不易产生耐药性的抗菌材料。

1 实验材料

供试菌: 金黄色葡萄球菌菌株, 由塔里木大学重点实验室微生物研究室提供。

实验药品: 三乙醇胺、钛酸丁酯、硫酸铜、氢氧化钠、亚甲蓝、溴酸钾, 均为国产分析纯; 去离子水等。

主要仪器: 电子天平, FA2004N, 上海菁海仪器有限公司; 超纯水仪, UWP-UP-III-20 型, 成都天萃宁科技有限公司; 高速离心, Multifuge X1, 赛默飞世尔科技; 水浴恒温振荡器, SHZ-C 型, 上海博讯实业有限公司; 恒温培养箱, BPX-162, 上海博讯实业有限公司; 高压灭菌锅, HVE-50 型, 日本 Hirayama; 紫外可见分光光度计, Gold S54T 型, 上海棱光技术有限公司; 超低温冰箱, DW-86L386, 中国海尔; 超净工作台, SW-CJ-1F, 上海博讯实业有限公司; 真空冷冻干燥机, LGJ-10C, 北京四环科学仪器厂有限公司。

2 实验方法

2.1 TiO₂&Cu 抗菌剂的制备

磁力搅拌作用下, 在 1 L 大烧杯中加入一定

量的钛酸丁酯和分散剂三乙醇胺, 搅拌均匀后滴加一定量的去离子水, 形成 0.5 mol/L 的 Ti⁴⁺ 溶液, 加入配置好的硫酸铜溶液, 使得 Cu²⁺ 物质的量为 TiO₂ 物质的量的 0.2%, 搅拌均匀后加入一定量配制好的 0.12 mol/L 氢氧化钠溶液, 充分搅拌后, 将形成的高粘性的胶体分装至聚四氟乙烯衬里的高压釜中, 于 140 °C 陈化 72 h, 将陈化后的反应液冷却至室温后置于离心管内于 11 000 r/min 离心, 用去离子水多次离心, 洗涤至中性。将制备好的样品于 -80 °C 超低温冰箱内预处理 12 h, 然后使用真空冷冻干燥机进行冷冻干燥, 最后将制备好的 TiO₂&Cu 材料研磨装瓶。

2.2 Cu²⁺ 溶出率测定

2.2.1 Cu²⁺ 标准曲线的绘制

配制一定量的 1 mg/mL 的 Cu²⁺ 溶液, 1.0×10⁻⁴ mol/L 的结晶紫溶液, 0.01 mol/L 的溴酸钾溶液, 0.30 mol/L 的磷酸溶液备用。

取 8 支 25 mL 干净容量瓶编号 0—7, 向其中加入结晶紫 2.5 mL, 磷酸 1.0 mL, 溴酸钾 3.0 mL, 再分别向 1—7 中加入 0.05 mg/mL 的铜工作液 (催化体系 A) 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 mL。0 编号中不加 (非催化体系), 8 支容量瓶均用去离子水稀释至刻度, 摇匀, 另取 8 支具塞试管编号 0—7, 将 8 支容量瓶中的反应体系依次移取 10 mL 置于具塞试管中, 将具塞试管放置于 100 °C 恒温水浴中加热 5 min, 流水冷却至室温, 以蒸馏水作参照, 用可见分光光度计于 590 nm 波长处测定体系的吸光度差值 $A_1 = A_0 - A$, 其中 A_0 为非催化体系吸光度值, A 为催化体系吸光度值, 以 Cu²⁺ 质量浓度 C (mg/mL) 与吸光度差值 A_1 成正相关制作 Cu²⁺ 标准曲线。

2.2.2 Cu²⁺ 溶出率测定

称取 500 mg 纳米二氧化钛材料放入 200 mL 蒸馏水中, 连续搅拌, 每 24 h 过滤除去 TiO₂&Cu 粉体, 取上清液, 连续取样 5 d, 将取得的上清液置于干净的封口离心管内备用, 并进行测定:

$$W = \frac{C}{C_X}$$

式中: W 为 Cu²⁺ 溶出率 (%); C 为水样中 Cu²⁺ 质量浓度 (mg/mL); C_X 为 TiO₂&Cu 中 Cu²⁺ 加入的质量分数, 为 0.2%; 最大溶出质量浓度为 5 μg/mL。

2.3 光催化活性评价

2.3.1 亚甲蓝标准曲线

准确称取一定量亚甲蓝制成 0.02 mg/mL 亚甲蓝储备液,通过紫外可见分光光度计在 200~800 nm 范围内的扫描曲线测定最大吸收波长,配置一系列亚甲蓝标准溶液,在最大吸收波长处,测定其吸光度,得到吸光度值 A 和亚甲蓝质量浓度的标准曲线。

2.3.2 光催化活性测定

取 2 只干净烧杯向其中加入 20 mg 掺铜纳米二氧化钛微粉; 20 mL 一定浓度的亚甲蓝溶液,将 2 只烧杯放置于超声机中超声 15 min,使 $\text{TiO}_2\&\text{Cu}$ 微粉均匀分散。将 2 支烧杯分别在阳光 (1.28×10^6 Lux, 25 °C) 和紫外灯 (125 W, 25 °C) 下磁力搅拌反应 30 min 后取样,经离心除去 $\text{TiO}_2\&\text{Cu}$ 微粉粉体,采用紫外分光光度计在最大波长处测试上清液吸光度值,代入标准曲线方程算出亚甲蓝浓度,用下列公式计算亚甲蓝的降解率 η :

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%$$

式中: C_0 为处理前亚甲蓝溶液的质量浓度, C 为处理后亚甲蓝溶液的质量浓度。同时以不加入掺铜的纳米二氧化钛微粉的同浓度、同体积的亚甲蓝溶液作为参照进行实验。

2.4 抗菌性能评价

2.4.1 金黄色葡萄球菌生长曲线测定

将生长 24 h 的葡萄球菌单菌落,用竹签接种至 10 mL 营养肉汤培养基中,在 37 °C 摇床上培养,利用紫外可见分光光度计在 600 nm 处每 2 h 测定金黄色葡萄球菌菌液吸光度值,绘制 24 h 金黄色葡萄球菌生长曲线。

2.4.2 金黄色葡萄球菌菌浓度标准曲线绘制

取干热灭菌后的 5 支试管并编号为 S_1 — S_5 ,将活化 12 h 后金黄色葡萄球菌菌液加入试管 S_1 中用生理盐水 10 倍稀释到试管 S_2 中充分混匀,再将 S_2 10 倍稀释到试管 S_3 中充分混匀,重复步骤至试管 S_5 ,用紫外可见分光光度计测量 S_1 — S_5 5 个试管在 600 nm 处的吸光度值 A 并记录,将试管 S_1 — S_5 中的菌悬液再次用生理盐水分别 10 倍稀释至 10^8 倍混匀后再从稀释后的 5 个试管中各取菌液 100 μL 加入 NA 培养基平板中均匀涂布,将涂布后的平板

放入 37 °C 的恒温培养箱中培养 24 h,数单菌落数。求出原菌液浓度制作菌浓度标准曲线:

$C = 0.1 X \cdot V$ 。 C_j 为菌悬液浓度(cfu/mL), X 为菌落数, V 为稀释倍数,即 10^8 。

2.4.3 纳米 $\text{TiO}_2\&\text{Cu}$ 材料抑菌实验

取灭菌后的 7 个锥形瓶,编号为 1—7,分别加入 9 mL 液体培养基,在 1—7 中分别加入 $\text{TiO}_2\&\text{Cu}$ 材料 100, 80, 40, 20, 10, 5 mg,并将未添加的作为对照组,超声分散 20 min,在 1—7 号锥形瓶中加入吸光度为 0.2、菌液稀释至 10^7 的金黄色葡萄球菌菌液 1 mL,在紫外灯(125 W)光照下,恒温振荡器中 37 °C 培养 90 min。用移液枪取 1—7 中的液体 100 μL 涂板,将平板放置于 37 °C 培养箱中培养 24 h,将得到的菌落数带入以下公式来计算抑菌率 n :

$$n = \frac{Z_0 - Z}{Z_0} \times 100\%$$

式中: Z_0 为空白, Z 为加入纳米材料的菌落数。

3 结果与讨论

3.1 Cu^{2+} 溶出率测定

3.1.1 Cu^{2+} 标准曲线

Cu^{2+} 质量浓度-吸光度标准曲线见图 1,标准曲线方程: $y = 0.0076x + 0.0131$, $R^2 = 0.9993$ 。表明采用此方法进行铜离子质量浓度的测定时,铜离子质量浓度在 0~0.015 mg/mL 内呈现出良好的线性关系。掺铜纳米 TiO_2 的 Cu^{2+} 溶出率可以采用此方法进行测定。

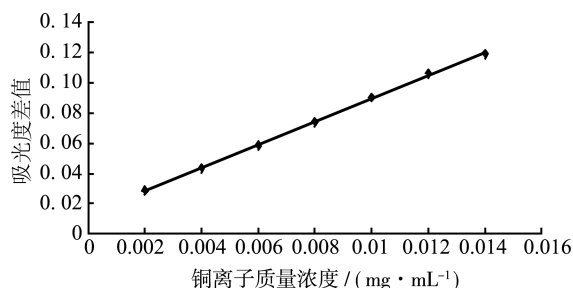


图 1 Cu^{2+} 质量浓度-吸光度标准曲线

Fig.1 The concentration-absorbance standard curve of Cu^{2+}

3.1.2 Cu^{2+} 溶出率测定

磁力搅拌作用下 $\text{TiO}_2\&\text{Cu}$ 5 d 中金属溶出率变化趋势,见图 2,可以看出 $\text{TiO}_2\&\text{Cu}$ 材料在 1 d 内其金属溶出率较低,但随着时间变化 Cu^{2+} 不断溶出,

在第 4 天达到稳定的 72.36%, 此后再无 Cu^{2+} 溶出。

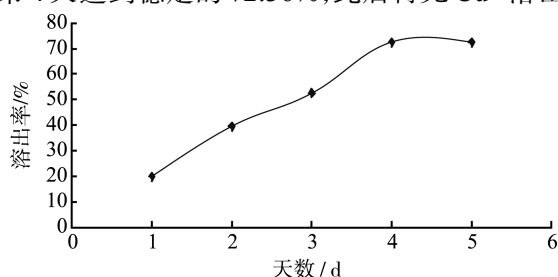


图 2 $\text{TiO}_2\&\text{Cu}$ 材料中 Cu^{2+} 溶出率
Fig.2 Cu^{2+} dissolution rate of $\text{TiO}_2\&\text{Cu}$

3.2 光催化活性评价

3.2.1 亚甲蓝标准曲线

对亚甲蓝溶液进行全波长扫描, 结果见图 3, 可以看出, 在 664 nm 处出现最大吸光度值, 因此在以亚甲蓝为降解对象的光催化活性中, 测定吸光度值变化中波长选用 664 nm。

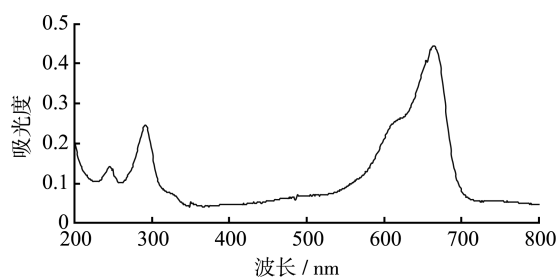


图 3 亚甲蓝最大吸收波长扫描

Fig.3 The maximum absorption wavelength scanning of methylene blue

在最大吸收波长 664 nm 处, 测定亚甲蓝标准溶液吸光度值, 经线性拟合, 结果见图 4, 得到亚甲蓝质量浓度 - 吸光度值标准曲线为: $y=0.1797x+0.0361$, $R^2=0.9990$ 。亚甲蓝在质量浓度为 0~12 mg/L 内呈现出良好的线性关系。纳米 $\text{TiO}_2\&\text{Cu}$ 材料的光催化活性可以采用此方法进行测定。

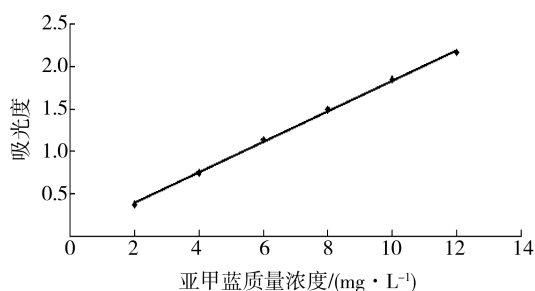


图 4 亚甲蓝质量浓度-吸光度值标准曲线

Fig.4 Standard curve of methylene blue concentration-absorbance value

3.2.2 光催化活性测定

亚甲蓝在光照情况下存在自降解, 见图 5, 紫外灯 (125 W, 25 °C) 光照下, 3 h 后亚甲蓝自降解率仅为 6.604%, 而在纳米 $\text{TiO}_2\&\text{Cu}$ 材料存在时, 降解率达到 87.21%。自然光照下, 亚甲蓝自降解明显增强, 在 3 h 后达到 26.77%, 而加入纳米 $\text{TiO}_2\&\text{Cu}$ 后, 降解率在 3 h 后可以达到 95.06%。说明自然光下的纳米 $\text{TiO}_2\&\text{Cu}$ 的光催化性能高于单一紫外光照射。

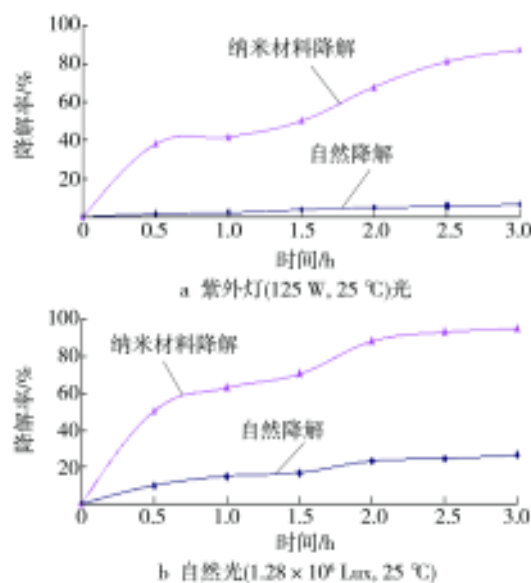


图 5 亚甲蓝的降解率

Fig.5 The degradation rate of methylene blue

3.3 金黄色葡萄球菌抗菌性能评价

3.3.1 生长曲线测定

金黄色葡萄球菌生长曲线见图 6, 可以看出金黄色葡萄球菌在生长至 0~6 h 时生长较为缓慢, 此时处于生长期; 6~12 h 时生长迅速, 为对数期生长, 此时金黄色葡萄球菌活性最好; 12~24 h 时, 菌量增速趋于平稳, 属于稳定期向衰亡期的过渡阶段, 故实验中选取 10 h 左右的菌液作为制备菌悬液的原菌液。

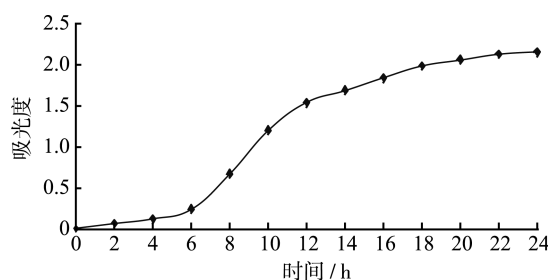


图 6 金黄色葡萄球菌生长曲线

Fig.6 The growth curve of *Staphylococcus aureus*

3.3.2 菌悬液浓度标准曲线绘制

菌悬液-吸光度值标准曲线见图7, 菌悬液浓度 C_f ($\times 10^8$ cfu/mL) 与吸光度值 A 在一定浓度范围内呈线性正相关, 标准曲线为: $y=132.69x-14.659$, $R^2=0.9995$, 在实验中菌悬液浓度一般为 $(3 \sim 10) \times 10^8$ cfu/mL 为宜, 在制备菌悬液时将生长 10 h 左右的菌原液先调整至吸光度值约为 0.13 ~ 0.33, 再进行 10 倍稀释至 10^{-8} 。

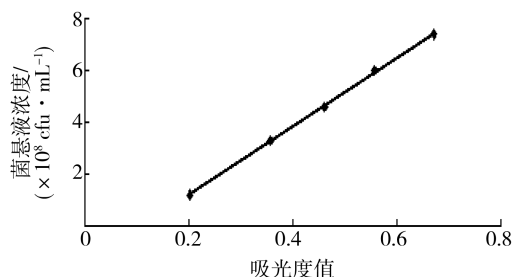


图7 菌悬液-吸光度值标准曲线

Fig.7 The standard curve of suspension of *Staphylococcus aureus*-absorbance

3.3.3 纳米 $\text{TiO}_2\&\text{Cu}$ 材料抑菌实验

在紫外灯(125W)照射下和自然光照射下, 纳米 $\text{TiO}_2\&\text{Cu}$ 材料抑菌结果见图8, 可以看出, 在暗光培养时该材料具有一定的抑菌性能, 且随着质量浓度增大其抑菌率也逐渐增加, 根据 Cu^{2+} 溶出率结果, 在暗培养过程中主要起抑菌作用的为 Cu^{2+} , 紫外光照下纳米 $\text{TiO}_2\&\text{Cu}$ 材料抑菌率明显增加, 随着质量浓度的增加, 抑菌率随之增长, 药物质量浓度为 10 mg/mL 时抑菌率达到 94%。根据光催化活性评价结果与 Cu^{2+} 溶出率结果, 可以看出, Cu^{2+} 起到了一定抑菌的作用, 光照催化是其抑菌率提高的主要原因。

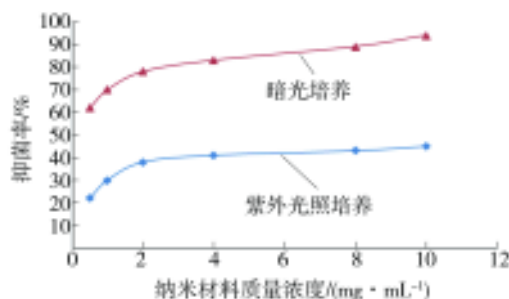


图8 纳米 $\text{TiO}_2\&\text{Cu}$ 材料抑菌性能

Fig.8 The antibacterial activity of nano $\text{TiO}_2\&\text{Cu}$ material

4 结语

以水热合成法为基础, 通过冷冻干燥制成

$\text{TiO}_2\&\text{Cu}$ 材料, 其中 Cu^{2+} 的物质的量为 TiO_2 的 0.2%。

以催化动力学法测定该纳米材料的 Cu^{2+} 溶出率, Cu^{2+} 溶出率最大可达到 72.36%, 以亚甲蓝为对象测定其光催化活性, 发现在自然光照下其光催化活性有明显增强, 在光照强度 1.28×10^6 Lux、光照时间为 3 h 时其降解率可达 94%。

以革兰氏阳性菌种金黄色葡萄球菌菌株为对象测定了该材料暗光和紫外光照下的抑菌率, 发现此纳米材料均具有抑菌作用, 尤其在紫外光照下抑菌率明显增强, 初步揭示了该材料抑菌原理, 暗光下具有的抗菌作用为溶出 Cu^{2+} 的毒性作用, 紫外光照下抗菌性能主要来源于光催化作用。

这种经水热合成法为基础, 采用冷冻干燥法制备的含铜量为 0.2% 的 $\text{TiO}_2\&\text{Cu}$ 材料在暗光和紫外光照下显示了良好的抑菌性能, 可以将其制备成 1 种洁净的无机抗菌剂, 应用于医用、农用, 作为 1 种长效抑菌剂, 或是作为食品包装材料添加剂。

参考文献:

- [1] 赵江平, 杨小妮, 王建军. 共掺杂 Cu-Ce/ TiO_2 光催化性能研究[J]. 材料导报, 2012, 26(2):30—32.
ZHAO Jiang-ping, YANG Xiao-ni, WANG Jian-jun. Study on Photo Catalytic Performance of Co-doped TiO_2 with Cu and Ce[J]. Materials Review, 2012, 26(2): 30—32.
- [2] 李德松. 铁掺杂纳米二氧化钛的制备及光催化性能的研究[D]. 北京:中国石油大学, 2008.
LI De-song. Preparation of Nanometer Titanium Dioxide Doped by Iron and the Study of Photo Catalytic Performance[D]. Beijing:China University of Petroleum, 2008.
- [3] 张晶, 张亚萍, 于濂清, 等. 纳米二氧化钛的水热制备及光催化研究进展[J]. 无机盐工业, 2010, 42(9):1—10.
ZHANG Jing, ZHANG Ya-ping, YU Lian-qing, et al. Preparation of Nano-Titania by Hydrothermal Method and Progress in Research of Photocatalytic Properties [J]. Inorganic Salt Industry, 2010, 42(9):1—10.
- [4] GAO C, LI J T, SHAN Z C, et al. Preparation and Visible-Light Photocatalytic Activity of $\text{InS}_3/\text{TiO}_2$ Composite[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 122 (6):183—187.
- [5] ZHANG Z L, WANG L C. Research Progress on Modification of TiO_2 Photocatalytic[J]. Journal of Shanghai University of Electric Power, 2013, 29(1):92.
- [6] 王震宇, 韩恩厚, 刘福春, 等. 纳米二氧化钛浓缩浆对硼酚醛环氧涂料性能的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(12):1—5.
WANG Zhen-yu, HAN En-hou, LIU Fu-chun, et al. Effect of TiO_2 Nano-concentrates on the Properties of

- Boron Phenolic-epoxy Coatings[J]. *Surface Technology*, 2015, 44(12):1—5.
- [7] 孙悦, 任铁强, 乔庆东. 溶胶凝胶水热法制备 Fe^{3+} 掺杂纳米 TiO_2 的应用研究[J]. *化学与粘合*, 2014, 36(1): 46—49.
- SUN Yue, REN Tie-qiang, QIAO Qing-dong. Application of Fe^{3+} -doped Nano- TiO_2 by Sol-gel Hydrothermal Synthesis[J]. *Chemistry and Adhesion*, 2014, 36(1): 46—49.
- [8] 李大成, 周大利, 陈朝珍, 等. 钛乙醇盐合成及其水解制备 TiO_2 微粉的研究[J]. *功能材料*, 1995, 26(3): 278—281.
- LI Da-cheng, ZHOU Da-li, CHEN Chao-zhen, et al. Synthesis of Titanium Tetraethoxide and Preparation of TiO_2 Micropowder by Hydrolysis of TiO_2 [J]. *Journal of Functional Materials*, 1995, 26(3):278—281.
- [9] 陈代容, 孟祥建, 李博, 等. 偏钛酸作前驱体水热合成 TiO_2 微粉[J]. *无机材料学报*, 1997, 12(1):100—114.
- CHEN Dai-rong, MENG Xiang-jian, LI Bo, et al. Hydrothermal Synthesis of TiO_2 Powders with Partial Titanate as Precursor[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 1997, 12(1):100—114.
- [10] WANG Q, XU S, SHEN F. Preparation and Characterization of TiO_2 Photocatalysts Co-dope with Iron and Lanthanum for the Degradation of Organic Pollutants[J]. *Appl Surf Sci*, 2011(7):671.
- [11] DUPUIS A. Proton Exchange Membranes for Fuel Cells Operated at Medium Temperatures: Materials and Experimental Techniques[J]. *Progress Mater Sci*, 2011 (6):289.
- [12] 张江, 郭振良, 唐清华, 等. 表面活性剂增敏结晶紫褪色光度法测定板蓝根中痕量铜[J]. *理化检验*, 2005, 41(11):815—818.
- ZHANG Jiang, GUO Zhen-liang, TANG Qing-hua, et al. Surfactant Sensitized Crystallization Determination of Trace Copper in Radix Isatidis UV Spectrophotometric Method[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis*, 2005, 41(11), 815—818.
- [13] 刘爱心. 水溶性银纳米材料的制备及抗菌性能[D]. 开封:河南大学, 2011.
- LIU Ai-xin. Preparation and Antibacterial Properties of Water-soluble Silver Nanomaterials[D]. Kaifeng: Henan University, 2011.
- [14] 曾蕾. 无机氧化物载银纳米抗菌材料的制备及抑菌性能研究[D]. 株洲:湖南工业大学, 2010.
- ZENG Lei. The Preparation and Bacteriostatic Activities of Silver Loaded Inorganic Oxide Nanocomposites[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2010.
- [15] 钟金梅. 二氧化钛光催化抑菌性及其抑菌机理的研究[D]. 石家庄:河北师范大学, 2008.
- ZHONG Jin-mei. Study on the Photocatalytic Antibacterial Property and Antibacterial Mechanism of Titanium Dioxide[D]. Shijiazhuang: Hebei Normal University, 2008.
- [16] 吴葵平. 稀土纳米复合材料的制备及其抑菌性能研究[D]. 兰州:兰州理工大学, 2014.
- WU Yan-ping. Preparation of Rare Earths Nanocomposites and Its Antibacterial Performance[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2014.