

doi: 10.12068/j.issn.1005-3026.2020.01.010

Li掺杂二氧化钛抗菌材料的表征及抗菌性

时 代^{1,2}, 杨 合¹, 薛向欣¹, 王 梅¹

(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 沈阳职业技术学院 机械工程学院, 辽宁 沈阳 110004)

摘 要: 通过溶胶-凝胶法(Sol-gel)进行金属Li离子掺杂TiO₂抗菌剂的制备,采用大肠杆菌(ATCC 25922)为实验菌种,对掺杂锂源、掺杂量、表面活性剂、焙烧温度等因素对材料抗菌性能的影响进行探究,并讨论了该抗菌材料的抗菌机理.应用X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和紫外可见漫反射光谱(UV-Vis-DRS)等测试手段对样品的基本形貌、物相结构及光吸收特性进行表征,通过调整制备过程中各影响因素,得到Li掺杂TiO₂抗菌材料的最优反应条件.实验得出,Li掺杂TiO₂纳米抗菌材料对大肠杆菌的抗菌率达到99.5%以上,其抑菌环直径达到2.6 cm.该抗菌材料通过抑制抗菌剂的晶粒长大和拓展光响应范围等方法增进抗菌剂的光催化性能.

关键词: 抗菌性能;二氧化钛;Li掺杂;锂源;掺杂量;表面活性剂;焙烧温度

中图分类号: TB 383

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2020)01-0055-07

Characterization and Antibacterial Properties of Li-Doped Nano-TiO₂ Antibacterial Material

SHI Dai^{1,2}, YANG He¹, XUE Xiang-xin¹, WANG Mei¹

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. The Faculty of Mechanical Engineering, Shenyang Polytechnic College, Shenyang 110004, China. Corresponding author: YANG He, E-mail: yangh@smm.neu.edu.cn)

Abstract: Lithium doped titania (Li-TiO₂) nano-materials were synthesized by a Sol-gel method. Using *E. coli*(ATCC 25922) as the target strain, the influences of factors such as doping lithium source, doping amount, surfactant, calcination temperature and other factors on the antibacterial properties of the materials were investigated, and the antibacterial mechanism of the antibacterial materials was discussed. Li-TiO₂ nano-materials were characterized by X-ray diffraction(XRD), scanning electronic microscope(SEM) and UV-Vis diffuse reflectance spectra(DRS). The experimental results show that the optimal reaction conditions of Li-doped TiO₂ nano-antibacterial materials can be achieved by adjusting the conditions of Li source, doping amount, surfactant type and calcination temperature. It is also found that the optimal antibacterial rate of Li doped TiO₂ antibacterial material against *E. coli* is more than 99.5% and the diameter of its antibacterial ring reaches 2.6 cm. The photocatalytic properties of the antibacterial agent are improved by inhibiting the grain growth of the antibacterial agent and expanding the light response range.

Key words: antibacterial property; titanium dioxide; Li-doped; lithium source; doping amount; surfactant; calcination temperature

TiO₂ 纳米粒子是一种非常有潜力的抗菌材料,不但具有好的光催化活性,同时具有较强的光触媒氧化分解能力^[1].光触媒材料吸收光后能达到高能状态,并利用该能量与物质产生化学反

应^[2],其代表性的材料为纳米TiO₂.TiO₂本身也存在局限性:第一个不足之处是由于其禁带宽度大,电子需要从价带跃迁到达导带需要的能量大,只有在小于或等于387.5 nm的波长照射下,价带

收稿日期: 2019-05-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51474056).

作者简介: 时 代(1986-),女,甘肃兰州人,东北大学博士研究生;杨合(1970-),男,内蒙古突泉人,东北大学教授;薛向欣(1954-),男,辽宁沈阳人,东北大学教授,博士生导师.

的电子才会被激发,电子到达导带形成空穴-电子对,才可表现出明显的杀菌活性^[3].第二个不足之处是,光激发生成的光生电子和空穴非常容易复合,这会导致材料的光催化活性降低^[1].由于TiO₂的禁带宽度变小,在可见光下TiO₂的光催化效果得到改善,光生电子与空穴的复合率降低.所以本实验对TiO₂进行了金属离子掺杂改性^[2].TiO₂的改性有金属掺杂、非金属掺杂以及共掺杂三种方式.掺杂金属在TiO₂光催化中主要有两个作用:一是对本征激发产生的光生载流子起到俘获陷阱的作用;二是能够产生一个杂质能级到TiO₂的导带与价带之间,并参与光激活过程^[4].金属离子主要有Cu²⁺,Fe³⁺等离子掺杂及Th⁴⁺,Ce³⁺,Er³⁺,Pr³⁺,Gd³⁺,Nd³⁺,Sm³⁺等稀土离子掺杂^[5].非金属离子掺杂主要有C,N,S等.本文选取金属Li⁺离子作为掺杂离子对TiO₂进行掺杂改性.

如果将抗菌剂制成纳米材料会极大增加比表面积,从而更好地吸附微生物,抗菌效果也会更好.纳米二氧化钛既具有其独特的光催化抗菌性能,同时也具有纳米粉体的体积效应、久保效应、小尺寸效应和表面效应^[6].

本文采用溶胶-凝胶法进行Li掺杂TiO₂抗菌剂的制备.溶胶-凝胶法^[7]合成纳米TiO₂材料采用的原料一般为低级钛醇盐试剂^[8](例如钛酸四丁酯等).溶胶-凝胶法和其他方法比较具有以下优点:(1)由于实验中所用原料纯度均为分析纯及以上,所以制得样品的纯度较高,溶剂在处理过程中也非常容易去除;(2)制得样品的均匀度可以达到分子或原子级别;(3)制样反应中的各反应条件相比其他反应的反应条件更易于控制,减少不必要的副反应^[6].

1 实验

1.1 粉体制备

Li单掺杂TiO₂抗菌纳米材料的合成采用溶胶-凝胶法.实验步骤如下:将钛酸四丁酯通过梨型分液漏斗滴加到无水乙醇中,对溶液充分搅拌使其澄清透明,不可有白色物质出现,记为溶液A;另将锂源化合物、表面活性剂溶解在无水乙醇中,并加入一定量的去离子水和冰乙酸并混合均匀,记为溶液B^[9].对配制好的B溶液充分搅拌使其充分溶解,而后再将A溶液逐滴加入到B溶液中搅拌均匀,形成澄清透明的溶胶,将溶胶置于室

温下静置陈化,形成凝胶后置于80℃烘箱中烘干得到干凝胶.将干凝胶研磨形成粉末,放入快速马弗炉中以5℃/min的升温速度升温至600℃并保温2h,得到Li掺杂TiO₂纳米材料^[9].制备过程中各种物质的总体积比为V(钛酸四丁酯):V(水):V(无水乙醇):V(冰醋酸)=5:5:35:2.

1.2 粉体表征

X射线粉末衍射仪(XRD, Shimadzu, K α 线, Cu靶)测定抗菌材料的物相结构;扫描电子显微镜(SEM, JSM-5600LV, 日本)对抗菌材料的基本形貌进行分析;采用SEM上附带的能量色散谱仪(EDS)对样品元素组成进行分析^[10];采用日本岛津公司的UV-2550型UV-Vis分光光度计对吸光度进行测定^[10].

1.3 实验设备及药品

实验中所需设施及试剂如表1,表2所示.

表1 实验设施

Table 1 Experimental equipments

仪器名称	型号	生产厂家
冰箱	BCD-278YM	海信容声冰箱有限公司
生化培养箱	SPX-150B-Z	上海博迅实业有限公司
人工气候箱	QHX-500BSH-III	上海精科仪器有限公司
电子天平	AL240	赛多利斯有限公司
鼓风干燥箱	101S-1	上海博迅实业有限公司
恒温振荡箱	SHA-01BA	常州奥华科技有限公司
高压灭菌锅	YXQ-65SI	上海博迅实业有限公司
磁力搅拌器	78-2	巩义市予华仪器有限公司
快速马弗炉	XL-100	鹤壁亿欣仪器有限公司
超低温冰箱	DW-HL388	中科美菱低温科技有限公司

表2 实验药品

Table 2 Experimental reagents

药品名称	等级	生产厂家
钛酸四丁酯	AR	天津科密欧试剂有限公司
无水乙醇	AR	天津富宇试剂有限公司
硝酸锂	AR	国药集团
硫酸锂	AR	麦克林试剂有限公司
氯化锂	AR	麦克林试剂有限公司
乙酸锂	AR	麦克林试剂有限公司
氧化锂	AR	麦克林试剂有限公司
冰醋酸	AR	天津科密欧试剂有限公司
丙烯酸	AR	国药集团
营养琼脂	生化试剂	北京奥博星
营养肉汤	生化试剂	北京奥博星
氯化钠	AR	天津科密欧试剂有限公司
大肠杆菌 ATCC 25922	—	辽宁省疾病预防控制中心

1.4 Li^+ , NO_3^- 离子的释放

将制备的 0.2 g 抗菌材料加入 25 mL 去离子水恒温搅拌 2 h, 过滤, 取滤液用于光谱分析^[11]. 滤液中 Li^+ 的释放量采用日立公司的 Z-2700 火焰原子吸收光谱仪测定; 滤液中 NO_3^- 的释放量通过重量法进行测定.

1.5 抗菌实验

按照卫生部 2006 年颁布的消毒技术规范^[10], 使用振荡烧瓶法将纳米材料加入适当浓度菌液体, 通过振荡使微生物在菌液中与抗菌材料充分接触, 一定时间后将菌液定量加入到含有抗菌样品的营养肉汤中, 将营养肉汤置于人工气候箱中的磁力搅拌器上, 于恒温 37 °C 下使抗菌样品、菌液、营养肉汤充分接触, 120 min 后取其样液进行活菌培养计数, 计算抗菌样品的抑菌率^[12]. 其抑菌率按照式(1)计算:

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

式中: C_0 为空白样品菌落数; C 是含有抗菌剂样品的菌落数; R 为抑菌率. 并采用抑菌环法通过测量抗菌样品的抑菌环直径, 考量样品对周围菌落的抑制作用^[13].

2 结果与讨论

2.1 锂源对掺杂 TiO_2 纳米材料抗菌性能的影响及其性能表征

分别以 0.01 mol 硝酸锂、乙酸锂、氯化锂、硫酸锂、氧化锂作为锂源掺杂制备 TiO_2 纳米材料, 将每种抗菌材料的 1/2 进行抽滤水洗至溶液 pH = 7 后烘干样品, 将水洗过的样品与原样品分别做抗菌实验, 比较其抗菌效果.

图 1 为选取大肠杆菌 (ATCC 25922) 为实验菌种, 分别对硝酸锂、乙酸锂、氯化锂、硫酸锂、氧化锂掺杂 TiO_2 纳米材料水洗和未水洗的样品进行抗菌实验的结果. 由图 1 可以看出, 未水洗样品中以 LiNO_3 与 Li_2SO_4 作为锂源掺杂的抗菌材料的抗菌效果较好, 对大肠杆菌的抑菌率分别达到 97.5% 和 98.8%. 取 LiNO_3 与 Li_2SO_4 作为锂源掺杂抗菌材料的水洗样品和未水洗样品分别按照 1.4 节操作并测其溶液的 pH 值, 其中未水洗样品的 pH 值分别为 6.2 和 2.3. 而水洗后的 Li_2SO_4 掺杂样品杀菌效果大幅度下降, 由此可分析出 Li_2SO_4 中 SO_4^{2-} 所带来的酸性较强, 对样品杀菌性能影响较大; 而 LiNO_3 掺杂样品虽水洗后抗菌效果也有差异, 但水洗前后 pH 值与抗菌效果均

相差不多, 推测可能因为样品中有效抑菌成分水溶析出^[11]. 因此后续实验采用 LiNO_3 作为锂源进行掺杂实验, 探究各影响因素.

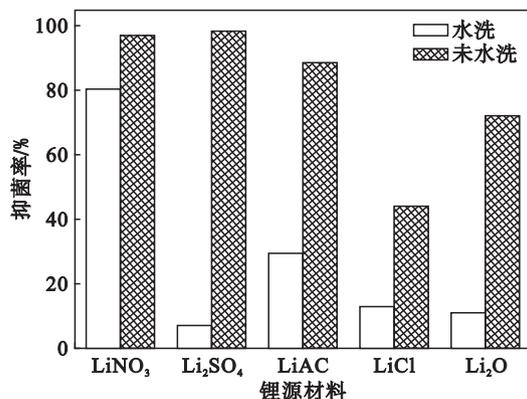


图 1 不同锂源掺杂 TiO_2 抗菌材料对大肠杆菌抗菌性能的影响

Fig. 1 Effects of different Li-doped TiO_2 antibacterial materials on the antibacterial properties of *E. coli*

2.2 锂的掺杂量对掺杂 TiO_2 纳米材料抗菌性能的影响及其性能表征

分别加入 0.001, 0.005, 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1 mol (样品 1# ~ 8#) 硝酸锂掺杂制备 $\text{Li}-\text{TiO}_2$ 纳米材料. 图 2 为选取大肠杆菌 (ATCC 25922) 为实验菌种, 考察不同掺杂量的 LiNO_3 对 TiO_2 材料的抗菌性能影响.

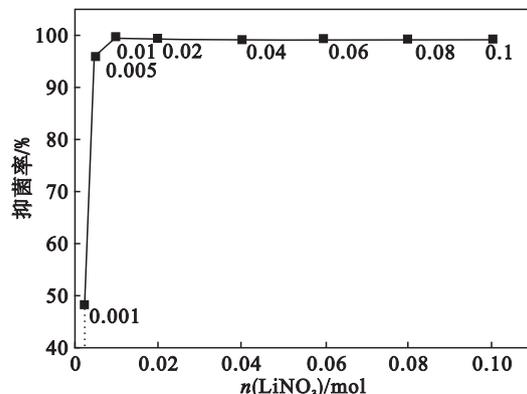


图 2 LiNO_3 的掺杂量对大肠杆菌抗菌性能影响

Fig. 2 Effects of the doped amount of LiNO_3 on the antimicrobial properties of *E. coli*

由图 2 可知, 当硝酸锂的掺杂量为 0.001 mol 时, $\text{Li}-\text{TiO}_2$ 的抗菌效果非常不明显, 随着掺杂量的逐渐增多, 材料的抗菌性逐渐增强. 当 LiNO_3 的掺杂量达到 0.01 mol 时, $\text{Li}-\text{TiO}_2$ 抗菌材料对大肠杆菌抗菌性能达到最优. 而后掺杂量的增加不再对抗菌性能有明显改善. 故而选择掺杂量 0.01 mol 为最优掺杂量.

图 3 为不同掺杂量的 LiNO_3 掺杂 TiO_2 纳米材料的 XRD 图. 由谱图显示, 1# ~ 5# 的抗菌材料

均出现锐钛矿型 TiO_2 及金红石型 TiO_2 的特征衍射峰;随着掺杂量的增加,6#~8#的 $\text{Li}-\text{TiO}_2$ 抗菌材料的锐钛矿型 TiO_2 及金红石型 TiO_2 的特征衍射峰强度降低至消失^[10]。在 1# 样品中, Li_2TiO_3 , LiTiO_2 的特征峰几乎没有,可能是因为这两个样品中锂元素含量较少,且晶化程度较低。随着锂元素含量的增加,2#~8#样品 Li_2TiO_3 , LiTiO_2 的特征衍射峰强度逐渐增强,在 $2\theta = 27.6^\circ$ 处的锐钛矿型 TiO_2 特征峰强度呈现先逐渐减小至消失的趋势,说明锂元素的掺杂可以抑制样品中晶粒的长大从而细化晶粒。

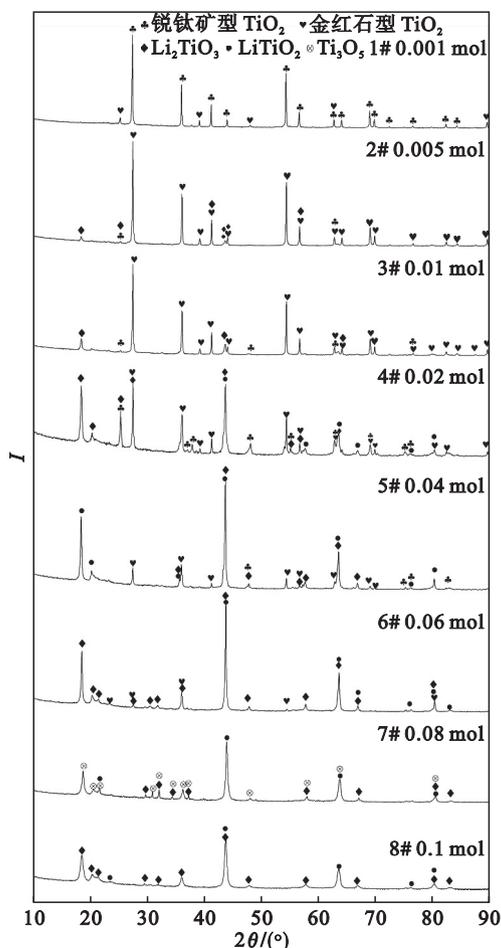


图 3 不同掺杂量的 LiNO_3 掺杂 TiO_2 纳米材料的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of $\text{Li}-\text{TiO}_2$ nanomaterials with different doped amount LiNO_3

表 3 为不同锂源掺杂量的 $\text{Li}-\text{TiO}_2$ 纳米材料在抗菌实验中的释放溶液离子量,其制备测定方法见 1.4 节。由表中数据可知, $\text{Li}-\text{TiO}_2-1\# \sim 8\#$ 的 Li 离子、硝酸根离子的释放量随着掺杂量的增加而增加。

图 4 为不同掺杂量的 LiNO_3 掺杂 $\text{Li}-\text{TiO}_2$ 纳米材料的 UV-Vis-DRS 谱图。由图可知, $\text{Li}-\text{TiO}_2-1\# \sim 8\#$ 纳米材料的吸收随着掺杂量的

增加明显向长波方向移动,且材料吸收边的位置基本相同,但是样品 4# 的吸光强度明显大大高于样品 5#~8#,却弱于样品 1#~3#,而 1#~3# 的吸光强度差别不大,根据后续实验中抗菌效果的实验结果,故选择 0.01 mol 作为最优添加量。

表 3 溶液的各离子释放量

Table 3 The released ion concentration in the solution

样品编号	$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	
	Li^+	NO_3^-
1#	17.2	1.47
2#	18.85	1.49
3#	19.40	1.68
4#	20.5	1.74
5#	23.34	1.87
6#	25.10	2.10
7#	26.55	2.22
8#	28.34	2.39

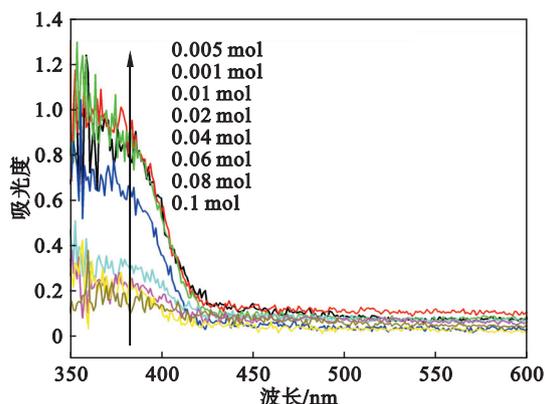


图 4 不同 LiNO_3 掺杂量掺杂 TiO_2 纳米材料的 UV-Vis-DRS 图

Fig. 4 UV-Vis-DRS patterns of $\text{Li}-\text{TiO}_2$ nano-materials with different doped amount LiNO_3

2.3 表面活性剂种类对 $\text{Li}-\text{TiO}_2$ 纳米材料抗菌性能的影响以及其性能表征

分别选取 0.5 g 阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、十二烷基硫酸钠(SDS)、阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、非离子型表面活性剂聚乙二醇 2000(PEG2000)。图 5 为不同种类表面活性剂 $\text{Li}-\text{TiO}_2$ 纳米材料对大肠杆菌抗菌性能影响。由图可知,加入阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和十二烷基硫酸钠(SDS)制备的抗菌材料抗菌率最优。图 6 为不同表面活性剂的 $\text{Li}-\text{TiO}_2$ 纳米材料 UV-Vis-DRS 图,由图可知表面活性剂为 CTAB 的抗菌材料吸光强度最强,而活性剂为 SDBS 的抗菌材料吸光度次之。参考抗菌结果,选取 SDBS 作

为表面活性剂制备 Li 掺杂 TiO₂ 抗菌材料。

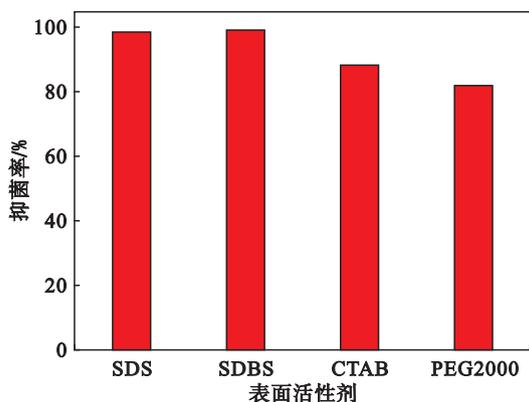


图 5 不同表面活性剂掺杂 Li-TiO₂ 纳米材料对大肠杆菌抗菌性能的影响

Fig. 5 Effects of different surfactants doped with Li-TiO₂ antibacterial nano-materials on the antibacterial properties of *E. coli*

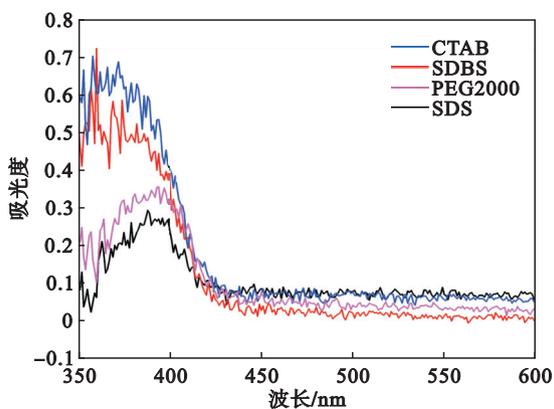


图 6 不同表面活性剂掺杂 Li-TiO₂ 纳米材料的 UV-Vis-DRS 图

Fig. 6 UV-Vis-DRS patterns of Li-TiO₂ nano-materials with different surfactant

2.4 焙烧温度对掺杂 TiO₂ 纳米材料抗菌性能的影响以及其性能表征

图 7 为焙烧温度 500, 600, 700, 800 °C 时 Li-TiO₂ 纳米材料的 XRD 图, 由图可知, 焙烧温度为 500 °C 时制备的纳米材料物相组成主要存在形式是锐钛矿型 TiO₂、金红石型 TiO₂、Li₂TiO₃ 和 LiTiO₂; 焙烧温度为 600, 700 °C 时的物相主要以锐钛矿型 TiO₂、Li₂TiO₃ 和 LiTiO₂ 的形式存在; 焙烧温度为 800 °C 时以锐钛矿型 TiO₂、Li₂TiO₃ 的形式存在. 随着焙烧温度升高, 金红石型 TiO₂ 减少, 而锐钛矿型 TiO₂ 和 Li₂TiO₃ 含量逐渐增多. 金红石型 TiO₂ 的禁带宽度为 3.0 eV, 而锐钛矿型 TiO₂ 的禁带宽度为 3.2 eV, 锐钛矿型 TiO₂ 的禁带宽度较高^[12]. 由图 8 可看出, 不同焙烧温度的二氧化钛纳米材料吸收边均明显向长波方向移动. 焙烧温度为 700 °C 时的吸收边位置和吸光强度明显高于 500, 600, 800 °C 的吸收边位置和吸光

强度, 但后续抗菌实验的结果印证 600 °C 纳米材料的抗菌率达到最佳, 而温度过高需要加热的时间过长, 温度越高越难达到, 并且容易造成资源浪费, 所以最终选择 600 °C 为后续反应条件^[14].

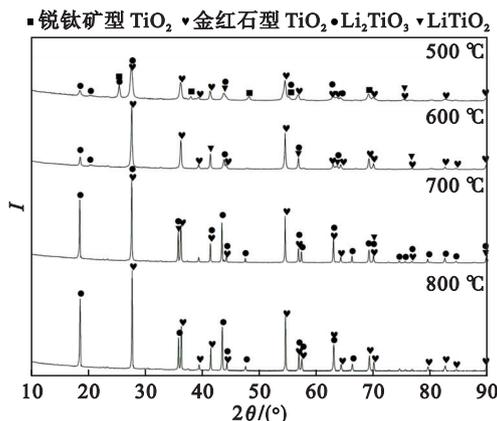


图 7 不同焙烧温度 LiNO₃ 掺杂 TiO₂ 纳米材料的 XRD 图
Fig. 7 XRD patterns of Li-TiO₂ nano-materials with different calcination temperatures

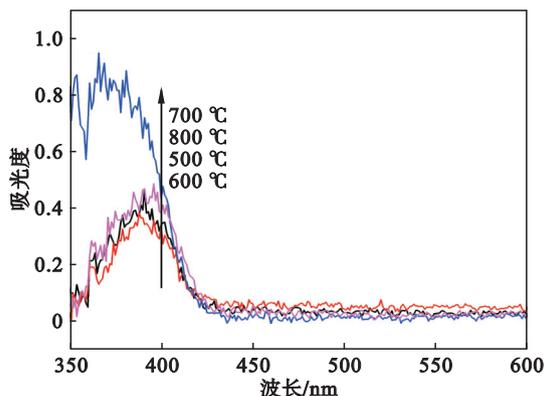


图 8 不同焙烧温度下 LiNO₃ 掺杂 TiO₂ 纳米材料的 UV-Vis-DRS 图

Fig. 8 UV-Vis-DRS patterns of Li-TiO₂ nano-materials with different calcination temperatures

由图 9 可知, 焙烧温度为 600 °C 的 Li-TiO₂

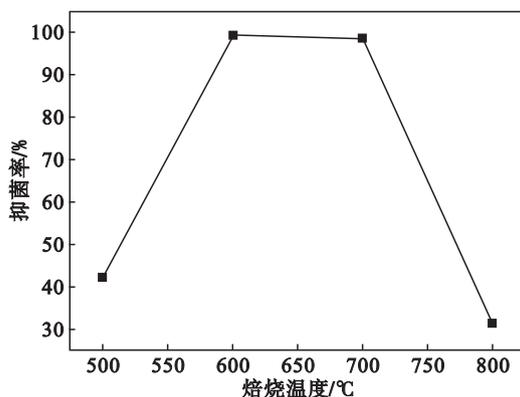


图 9 Li-TiO₂ 抗菌材料不同焙烧温度对大肠杆菌抗菌性能的影响

Fig. 9 Effects of different calcination temperatures of Li-TiO₂ antibacterial nano-materials on the antibacterial properties of *E. coli*

纳米材料的抗菌率最优,对大肠杆菌的抗菌率达到 99.5%。焙烧温度为 700 °C 时,纳米材料的抗菌性和 600 °C 基本持平,基于环保节能的考量,选取 600 °C 为最优焙烧温度. 图 10 为不同焙烧温度纳米材料的抑菌环对比图,由图可知 600 °C 的抑菌环直径达到 2.6 cm,大于 500,700,800 °C 的抑菌环,再次印证 Li - TiO₂ - 600 °C 的抑菌效果为最佳,也进一步印证了振荡烧瓶法的抗菌实验结果. 图 11 为 Li - TiO₂ 材料的 SEM 及 EDS 图.

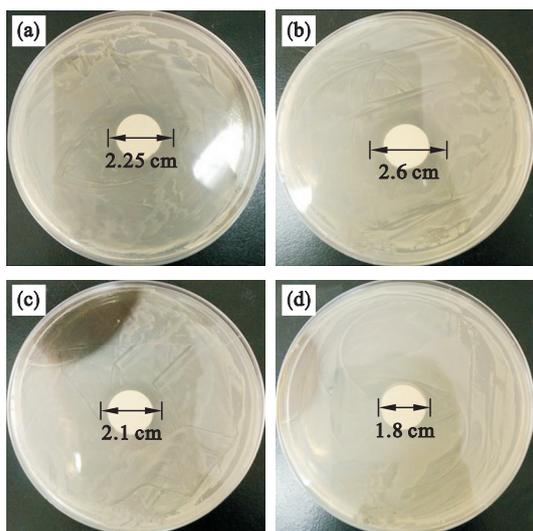


图 10 不同焙烧温度下 LiNO₃ 掺杂 TiO₂ 纳米材料的抑菌环对比图

Fig. 10 Comparison of antibacterial rings of LiNO₃ doped TiO₂ nano-materials at different calcination temperatures

(a)—500 °C; (b)—600 °C; (c)—700 °C; (d)—800 °C.

由图 11a 可知, LiNO₃ 掺杂 TiO₂ 抗菌材料在 600 °C 时 TiO₂ 粒径细小且致密,比表面积较大^[15],光催化时与吸附物的接触面积增大,有利于提高光催化活性,使抗菌性能得到提升^[16-18]. 由图 11b 可知抗菌材料中含有 Li, Ti, O 三种元素,这表明 Li 元素掺杂到了 TiO₂ 粉体中,分散较好.

3 结 论

1) 硝酸锂作为锂源制备的抗菌材料受 pH 影响较小并且抗菌率最优,故选择硝酸锂作为锂源制备 Li - TiO₂ 纳米材料.

2) 随着硝酸锂掺杂量的增加,抗菌材料的物相组成中锐钛矿型 TiO₂、金红石型 TiO₂ 含量逐渐减少, Li₂TiO₃、LiTiO₂ 含量逐渐增加, Li - TiO₂ 抗菌材料光吸收边向可见光区移动. 当掺杂量达到 0.01 mol 时,抗菌材料对大肠杆菌的抗菌率可达到 99.5%, 故最终选择硝酸锂掺杂量为 0.01 mol 作为最优掺杂量.

3) Li - TiO₂ 抗菌材料在不同焙烧温度下的抗菌性能由强到弱,依次为 600 °C = 700 °C > 500 °C > 800 °C, 600 °C 抗菌材料对大肠杆菌的抗菌率达到 99.5%, 抑菌环直径达到 2.6 cm. 检测分析可知 Li - TiO₂ 抗菌材料在 600 °C 焙烧保温 2 h 后,样品晶粒细小且结构致密,比表面积大,吸光度增加. 出于抗菌性能和节约资源双重考量,故最终选择 600 °C 作为抗菌材料最优焙烧温度.

参考文献:

- [1] 季君晖, 史维明. 抗菌材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 120 - 122.
(Ji Jun-hui, Shi Wei-ming. Antimicrobial materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 120 - 122.)
- [2] 虞振飞, 刘吉平. 纳米无机抗菌剂的分类与抗菌机理研究[J]. 中国个体防护装备, 2004(3): 10 - 12.
(Yu Zhen-fei, Liu Ji-ping. Classification and antibacterial mechanism of nano-inorganic antibacterial agents [J]. China Personal Protection Equipment, 2004(3): 10 - 12.)
- [3] Amna T, Hassan M S, Pandurangan M, et al. Characterization and potent bactericidal effect of cobalt doped titanium dioxide nanofibers[J]. Ceramics International, 2013, 39(3): 3189 - 3193.
- [4] Li W L, Li B R, Meng M J, et al. Bimetallic Au/Ag decorated TiO₂ nanocomposite membrane for enhanced photocatalytic degradation of tetracycline and bactericidal efficiency[J]. Applied Surface Science, 2019, 487: 1008 - 1017.
- [5] Ranjith R, Krishnakumar V, Boobas S, et al. An efficient photocatalytic and antibacterial performance of Ni/Ce-codoped CdS nanostructure under visible light irradiation[J].

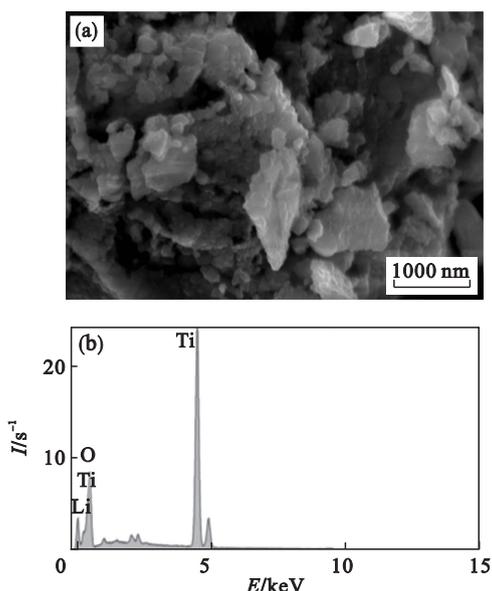


图 11 焙烧温度为 600 °C 时 Li-TiO₂ 材料的 SEM 形貌及 EDS 谱图

Fig. 11 SEM and EDS of Li-TiO₂ antibacterial material at 600 °C

(a)—SEM 形貌; (b)—EDS 谱图.

- Chemistry Select*, 2018, 3(32): 9259 – 9267.
- [6] Kong H, Song J, Jang J. Photocatalytic antibacterial capabilities of TiO₂-biocidal polymer nanocomposites synthesized by a surface-initiated photopolymerization [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44 (14): 5672 – 5676.
- [7] 王晓慧,王子枕. 胶溶法合成 TiO₂ 超微粒子 [J]. 材料科学进展, 1992, 6(6): 533 – 537.
(Wang Xiao-hui, Wang Zi-zhen. The preparation of TiO₂ UFP by using collid chemical method [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 1992, 6(6): 533 – 537.)
- [8] Trapalis C C, Keivanidis P, Kordas G, et al. TiO₂ (Fe³⁺) nanostructured thin films with antibacterial properties [J]. *Thin Solid Films*, 2003, 433(1/2): 186 – 190.
- [9] Xue X X, Wang Y Z, Yang H. Preparation and characterization of boron-doped titania nano-materials with antibacterial activity [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 264(1): 94 – 99.
- [10] Wang Y Z, Yang H, Xue X X. Synergistic antibacterial activity of TiO₂ co-doped with zinc and yttrium [J]. *Vacuum*, 2014, 107: 28 – 32.
- [11] Ghasemi S, Rahimnejad S, Setayesh S R, et al. Transition metal ions effect on the properties and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ prepared in an ionic liquid [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172 (2/3): 1573 – 1578.
- [12] Grabowska E, Zaleska A, Sobczak J W, et al. Boron-doped TiO₂: characteristics and photoactivity under visible light [J]. *Procedia Chemistry*, 2009, 1(2): 1553 – 1559.
- [13] Wang Y Z, Xue X X, Yang H. Modification of the antibacterial activity of Zn/TiO₂ nano-materials through different anions doped [J]. *Vacuum*, 2014, 101: 193 – 199.
- [14] Haghghia N, Abdia Y, Haghghia F. Light-induced antifungal activity of TiO₂ nanoparticles/ZnO nanowires [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(23): 10096 – 10100.
- [15] Jiang G H, Zeng J F. Preparation of nano-TiO₂ polystyrene hybrid microspheres and their antibacterial properties [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 116(2): 779 – 784.
- [16] Scalafani A, Hermann J M. Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of titania in pure liquid organic phases and in aqueous solutions [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100(32): 13655 – 13661.
- [17] Gainbhire A B, Lande M K, Arbad B R, et al. Degradation of methylene blue via photocatalysis of transition metal-loaded sulfated TiO₂ [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 125(3): 807 – 812.
- [18] Ramya S, Ruth N S D, George R P, et al. Antibacterial studies on Eu-Ag codoped TiO₂ surfaces [J]. *Ceramics International*, 2013, 39(2): 1695 – 1705.