

# 载银方式对 TiO<sub>2</sub> 纳米管抗菌性能的影响

王洪芬,魏璐瑶,徐官平,陈守刚

(中国海洋大学 材料科学与工程研究院,山东 青岛 266100)

**摘要:**以碱水热法制备的锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 纳米管为载体,分别采用银镜反应和紫外光照还原反应两种不同载银方式制备了载银 TiO<sub>2</sub> 纳米管,并利用 TEM, XRD 及 DRS 测试对产物形貌、物相组成及光学性能进行了表征。研究发现:紫外光照还原反应在 TiO<sub>2</sub> 纳米管表面负载了直径在 5~20 nm 的纳米银颗粒,载银后 TiO<sub>2</sub> 纳米管的光吸收能力增强且吸收边带从 404 nm 红移至 421 nm;而银镜反应则在 TiO<sub>2</sub> 纳米管表面生成了单质银层,载银后产物在波长范围 335~800 nm 的光吸收能力增强,但同时过厚的银层也抑制了 TiO<sub>2</sub> 光生载流子的产生。另外,通过抑菌圈法和震荡烧瓶法对载银 TiO<sub>2</sub> 纳米管进行的抗菌测试表明,紫外光照还原载银 TiO<sub>2</sub> 纳米管的抗菌能力优于银镜反应载银 TiO<sub>2</sub> 纳米管的抗菌能力;同时,可见光条件下两种载银 TiO<sub>2</sub> 纳米管的抗菌能力均比暗态条件下的抗菌能力有所提高。

**关键词:**TiO<sub>2</sub> 纳米管;光化学还原;银镜反应;抗菌性能

中图分类号:X7.3

文献标志码:A

文章编号:1672-3767(2015)03-0091-07

## Effect of Ag-Loading Methods on TiO<sub>2</sub> Nanotube's Antibacterial Performance

Wang Hongfen, Wei Luyao, Xu Guanping, Chen Shougang

(Institute of Material Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao, Shandong 266100, China)

**Abstract:** Ag-loaded TiO<sub>2</sub> nanotubes were prepared with anatase TiO<sub>2</sub> nanotubes as supports by silver-mirror reaction and photo-reduction, respectively. Transmission electronic microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and UV-VIS (ultraviolet-visible spectroscopy) diffuse reflectance spectroscopy (DRS) were used to evaluate their morphology, phase composition and optical property. The study found that silver nanoparticles with diameters of 5-20 nm were successfully loaded on the surface of TiO<sub>2</sub> nanotubes by photo-reduction, and the Ag-loaded TiO<sub>2</sub> nanotubes showed a strong absorption in UV-VIS light region while the absorption band edge shifted from 404 nm to 421 nm. However, after a silver-mirror reaction, TiO<sub>2</sub> nanotubes were covered with a thick silver coating, which restrained the production of photogenerated charge carriers although it had a strengthened light absorption capacity within the range of 335~800 nm in wave length. The diffusion inhibition zone method and shake flask method were used to compare the antibacterial performance of Ag-loaded TiO<sub>2</sub> nanotubes prepared by different reaction methods. The results show that the Ag-loaded TiO<sub>2</sub> nanotubes prepared by photo-reduction have better antibacterial performance than the Ag-loaded TiO<sub>2</sub> nanotubes prepared by silver-mirror reaction. In addition, the Ag-loaded TiO<sub>2</sub> nanotubes prepared by both of the two methods show better antibacterial performance when they are under visible light than when they are in the dark.

**Key words:** TiO<sub>2</sub> nanotubes; photo-reduction; silver-mirror reaction; antibacterial performance

纳米 TiO<sub>2</sub> 及其复合材料作为一种化学性质稳定的光触媒材料,其多相光催化氧化性能可降解各种有机物、杀死并矿化细菌等微生物,在催化、生物医学等领域有着广阔的应用前景。与颗粒状的纳米 TiO<sub>2</sub> 相

收稿日期:2015-01-27

基金项目:山东省博士基金项目(BS2013CL014);中国海洋大学本科生研究发展计划项目(1412011711)

作者简介:王洪芬(1975—),女,山东无棣县人,博士,主要从事海洋防腐防污材料的研究. Email: wanghongfen11@163.com

比,空心管状结构的纳米  $TiO_2$  具有更高的比表面积以及电荷传输能力,从而表现出更优良的光催化性能,在组装具有更好光催化量子效应的复合纳米材料方面有独特优势,有关  $TiO_2$  纳米管的复合改性材料的研究逐渐引起人们的重视<sup>[1-2]</sup>。纳米银粒子由于粒径小、表面活性点多,可通过破坏微生物的细胞壁和蛋白质结构将其杀死,具有超强的广谱抗菌性能,因而常与  $TiO_2$  纳米管进行复合,作为无毒广谱抗菌材料开展研究及应用。

将银与  $TiO_2$  在纳米尺度上进行合理设计,使其既融合材料各组分本身的优点,实现优势互补;又能提高纳米粒子自身的性能,表现出协同效应。在  $TiO_2$  表面负载适量的纳米银可作为浅势阱捕获光生电子,延长光生载流子寿命,从而提高  $TiO_2$  纳米管的光催化氧化活性。Brugnara 等<sup>[3]</sup> 研究了载银量为 16at% (Ag 原子数百分含量) 的  $TiO_2$  纳米管阵列对耻垢分枝杆菌的灭活作用,发现纳米银可有效抑制  $TiO_2$  光生载流子复合从而加快  $TiO_2$  纳米管的光催化氧化反应,使得该复合材料能迅速杀死细菌并矿化菌体及其分解产生的内毒素。Pisarek 等<sup>[4]</sup> 证实纳米银可改善  $TiO_2$  纳米管表面微电子结构,载银  $TiO_2$  纳米管同时具备了银抗菌和  $TiO_2$  纳米管光催化抗菌的优点,抗菌性能更加优异。然而,崔英爱<sup>[5]</sup> 研究发现,当  $TiO_2$  表面负载的纳米银超过一定数量时,会出现纳米银粒子尺寸长大并伴随团聚现象,导致复合体系活性点减少,光生载流子分离效果变差;同时银粒子覆盖  $TiO_2$  表面的比例增加,减弱了其接受光子的能力,最终导致光催化活性降低。

一般说来,载体上负载的金属粒子的数量及大小形貌与其制备方式密切相关。就载银  $TiO_2$  纳米管而言,其制备方式主要有浸渍/光照还原法、银镜反应法及电化学沉积法等<sup>[6-8]</sup>。其中浸渍/光照还原法以操作方便,工艺条件温和等优点而受到青睐,制备出的纳米银粒径为 5~20 nm,且均匀分散在  $TiO_2$  纳米管表面,载银过程对  $TiO_2$  纳米管形貌的影响较小<sup>[9]</sup>。银镜反应法作为一种传统载银方式,在控制载银量方面则具有明显优势<sup>[10]</sup>。目前,利用纳米银对阳极氧化法制备的  $TiO_2$  纳米管进行改性并研究其抗菌性能的报道较多,但关于水热法制备的载银  $TiO_2$  纳米管的研究则不多见。相对于阳极氧化法而言,水热法制备的  $TiO_2$  纳米管具有更小的管径、更大的比表面积和长径比,因而也更容易制备具有光量子效应的载银  $TiO_2$  纳米管<sup>[11]</sup>。而且,关于载银方式与载银  $TiO_2$  纳米管的抗菌性及光催化活性间的关系也有待进一步研究。本实验以水热法制备的锐钛矿型  $TiO_2$  纳米管为载体,分别采用紫外光照还原反应和银镜反应在其上负载一定量的纳米银,考察载银前后  $TiO_2$  纳米管的化学组成和形貌变化,并研究载银方式对载银量以及产物对大肠杆菌和金黄葡萄球菌的抗菌能力的影响,通过对抗菌性能进行比较来评价不同载银方式的载银效果。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

锐钛矿型  $TiO_2$  纳米颗粒(自制,比表面积为 65  $m^2/g$ )、硝酸银( $AgNO_3$ )、葡萄糖、无水甲醇、0.1 mol/L 的 HCl 溶液等均为分析纯试剂;牛肉膏、蛋白胨、营养琼脂等均为生化试剂以及大肠杆菌菌种和金黄葡萄球菌菌种。

### 1.2 载银 $TiO_2$ 纳米管的制备及表征

在课题组前期工作基础上<sup>[12]</sup>,以锐钛矿型  $TiO_2$  纳米颗粒为反应底物,利用碱水热法合成出锐钛矿型  $TiO_2$  纳米管,载银实验分别采用紫外光照还原法和银镜反应法进行。

#### 1.2.1 紫外光照还原法

取一定量的  $TiO_2$  纳米管,移入 0.02 mol/L 的  $AgNO_3$  溶液中,在真空状态下持续搅拌 4 h,将沉淀物离心取出后重新分散到甲醇溶液中,置于 500 W 紫外灯下照射 0.5 h,而后将悬浮液离心,固体产物于 80 °C 下真空烘干得到载银  $TiO_2$  纳米管。

#### 1.2.2 银镜反应法

配置 0.02 mol/L 的  $AgNO_3$  溶液,在搅拌状态下缓慢滴加浓氨水至溶液刚好澄清,而后将一定量的  $TiO_2$  纳米管加入上述溶液中,搅拌 30 min 后加入一定浓度的葡萄糖溶液作为还原剂,室温反应 20 min,离心后的固体产物于 80 °C 下真空烘干即得到载银  $TiO_2$  纳米管。

### 1.2.3 分析表征

产物形貌用 HATACHI-7650 透射电子显微镜(transmission electronic microscopy, TEM)分析;产物成分及物相组成等用 BrukeD8/ADVANCE 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)进行表征,其中产物中各成分的粒径、结晶度等信息用 JADE 软件分析后得出;银离子浓度用电感耦合等离子体质谱仪(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定;在 UV-3010 分光光度计上测定紫外可见漫反射光谱(diffuse reflectance spectroscopy, DRS)来研究载银后 TiO<sub>2</sub> 纳米管的光学性能变化。

### 1.3 抗菌性能测试

采用抑菌圈法定性检验载银 TiO<sub>2</sub> 纳米管的抗菌能力。分别取活化后的大肠杆菌和金黄葡萄球菌菌液移至 LB 固体培养基上并涂抹均匀,将负载有 0.001 g 抗菌剂的圆滤纸片(直径为 1.23 cm)覆盖于其上,同时放置空白样。在 37 ℃下恒温培养一段时间,观察抑菌圈直径变化情况。

选用振荡烧瓶法定量测定载银 TiO<sub>2</sub> 纳米管的抗菌能力。配置添加了载银 TiO<sub>2</sub> 纳米管(0.1 g/L)的 LB 液体培养基,震摇均匀后分别移入活化后的大肠杆菌和金黄葡萄球菌菌液。将烧瓶于 37 ℃下震荡培养 24 h,用平板菌落计数法测定细菌菌落数,根据公式(1)计算杀菌率并分析对比两种抗菌剂的抗菌能力。

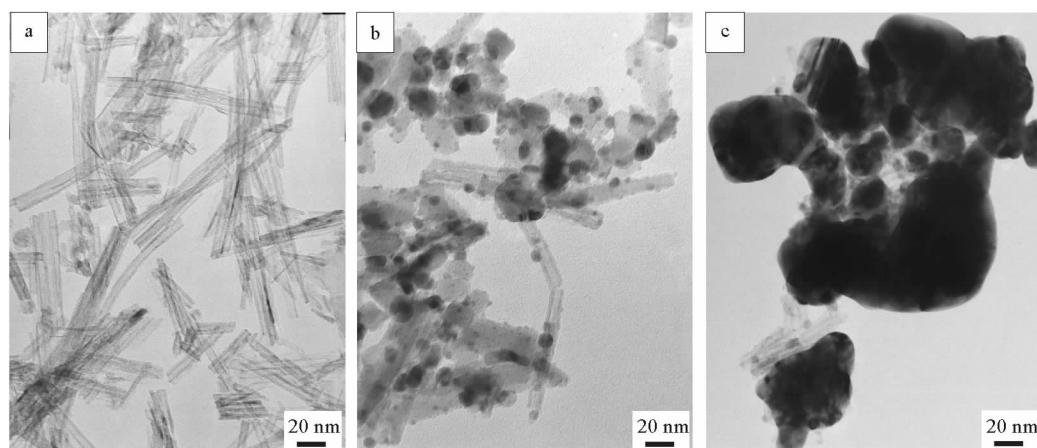
$$R = \frac{A - B}{A} \times 100\% \quad (1)$$

其中:R 为杀菌率;A 为空白样品(不加抗菌剂)的平均回收菌落数;B 为加抗菌剂样品的平均回收菌落数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TEM, XRD 及 DRS 分析

利用透射电镜观察产物微观形貌,TEM 照片如图 1 所示。由图 1(a)可以看出, TiO<sub>2</sub> 纳米管形貌发育良好,管径分布均匀,外径约 10 nm,内径约 6 nm,管长 50~200 nm 不等。当利用紫外光照还原反应在 TiO<sub>2</sub> 纳米管上载银时,从其 TEM 微观形貌图中(图 1(b))可以看到,TiO<sub>2</sub> 纳米管表面上均匀分布有近似球形、粒径在 5~20 nm 之间不等的纳米银颗粒,经比较载银前后溶液中银离子的浓度计算得载银量为 19at%;同时,载银处理未对 TiO<sub>2</sub> 纳米管形貌及分散性造成太大影响,紫外光照还原载银后的纳米管仍保持良好的分散性。然而,当采用银镜反应在 TiO<sub>2</sub> 纳米管上载银时,除极少量的 TiO<sub>2</sub> 纳米管表面成功负载上纳米银外,大部分的纳米管表面均被一层厚厚的金属银层包裹起来,形成一个个的具不规则形貌的团聚体,见图 1(c)。这可能是由于银镜还原反应速度过快,当吸附在 TiO<sub>2</sub> 纳米管上的银氨离子被还原成纳米银的同时,溶液中



(a) TiO<sub>2</sub> 纳米管;(b) 紫外光照还原载银 TiO<sub>2</sub> 纳米管;(c) 银镜反应载银 TiO<sub>2</sub> 纳米管

(a) TiO<sub>2</sub> nanotubes;(b) Ag-loaded TiO<sub>2</sub> nanotubes prepared by photo-reduction;(c) Ag-loaded nanotubes prepared by silver-mirror reaction

图 1 不同实验方法制得产物的 TEM 图

Fig. 1 TEM images of products prepared by different reaction methods

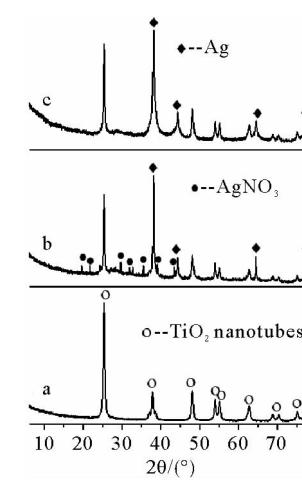
的银氨离子也被还原沉积在  $\text{TiO}_2$  纳米管表面并迅速生长成金属银层, 载银前后溶液中银氨离子的浓度变化表明银的负载量达 65 at%。

为进一步明确产物的成分及物相组成, 对各产物作了 XRD 测试分析, 见图 2。从图 2(a) 中可以看出, 水热产物的各衍射峰均与锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  标准卡片 JCPDS21-1272 相一致, 谱图中峰型纯正, 无任何杂质峰存在, 表明水热产物为具锐钛矿晶型的  $\text{TiO}_2$  纳米管, 结晶化度为 81%。当采用紫外光照还原法在  $\text{TiO}_2$  纳米管上载银后, 其 XRD 图谱中除存在锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  纳米管的衍射峰外, 还在衍射角  $2\theta$  为  $38.1^\circ, 44.3^\circ, 64.4^\circ$  和  $77.5^\circ$  处出现了单质银 (JCPDS65-2871) 的特征峰 (图 2(b)), 表明在  $\text{TiO}_2$  纳米管上负载有一定量的纳米银, 其平均粒径为 19.8 nm, 与透射电镜观察结果吻合; 此外, 在衍射角  $2\theta$  为  $19.6^\circ, 24.3^\circ$  和  $29.6^\circ$  等处出现的衍射峰均为  $\text{AgNO}_3$  (JCPDS01-0856) 的特征衍射峰, 表明  $\text{TiO}_2$  纳米管上负载的银离子并未完全还原成纳米银, 纳米管中仍有银离子存在。然而, 在采用银镜反应制备的载银  $\text{TiO}_2$  纳米管的 XRD 谱图中, 除锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  纳米管的衍射峰外, 出现的其他衍射峰均为单质银的特征峰, 见图 2(c), 计算表明其平均粒径为 27.2 nm。

利用紫外/可见漫反射光谱分析研究了载银后  $\text{TiO}_2$  纳米管光学性能的变化, 见图 3。结果显示, 与纯  $\text{TiO}_2$  纳米管相比, 无论在紫外光区还是在可见光区紫外光照还原载银  $\text{TiO}_2$  纳米管的反射率均低于纯  $\text{TiO}_2$  纳米管, 且光吸收边带从 404 nm 拓展至 421 nm 附近, 红移了约 17 nm, 表明用紫外光照还原法负载纳米银能有效促进  $\text{TiO}_2$  导带/价带间的电荷转移跃迁, 进而增加其光吸收能力。对于银镜反应载银  $\text{TiO}_2$  纳米管而言, 在整个测试光波段范围内  $\text{TiO}_2$  纳米管的特征吸收峰强度较弱, 结合透射电镜结果分析后认为这是由于纳米管表面包裹的金属银层阻碍了  $\text{TiO}_2$  对光的吸收, 并在一定程度上抑制了光生载流子的分离所致<sup>[13]</sup>; 同时, 载银  $\text{TiO}_2$  纳米管在 335~800 nm 波长范围内的光反射率低于纯  $\text{TiO}_2$  纳米管, 表明其对这部分的光有较强的吸收能力。

## 2.2 抗菌性能分析

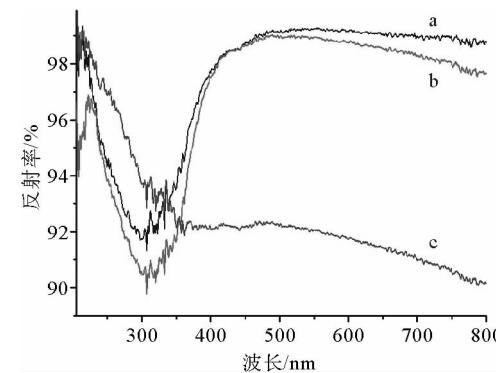
以上述不同载银方式制得的  $\text{TiO}_2$  纳米管为研究对象, 在不同光照条件下对其进行抗菌性能测试并比较抗菌能力大小, 见图 4 和图 5。可以看出, 无论是以金黄葡萄球菌(图中简称“金”)还是大肠杆菌(图中简称“大”)为抗菌目标, 两种方法制备的载银  $\text{TiO}_2$  纳米管在可见光照下的抑菌圈均大于暗态下的抑菌圈, 结合漫反射测试结果分析后认为, 银的引入有效减少了光生电子和光生空穴的复合, 增强了  $\text{TiO}_2$  纳米管的可见光吸收并使银与  $\text{TiO}_2$  纳米管间产生耦合作用, 由此增强了载银  $\text{TiO}_2$  纳米管的杀菌能力, 这一点在文献[14]中也得到证实。同时, 无论是在可见光照还是在暗态下, 这两种载银  $\text{TiO}_2$  纳米



(a)  $\text{TiO}_2$  纳米管; (b) 紫外光照还原载银  $\text{TiO}_2$  纳米管; (c) 银镜反应载银  $\text{TiO}_2$  纳米管  
(a)  $\text{TiO}_2$  nanotubes; (b) Ag-loaded  $\text{TiO}_2$  nanotubes prepared by photo-reduction; (c) Ag-loaded  $\text{TiO}_2$  nanotubes prepared by silver-mirror reaction

图 2 不同实验方法制得产物的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of products prepared by different reaction methods

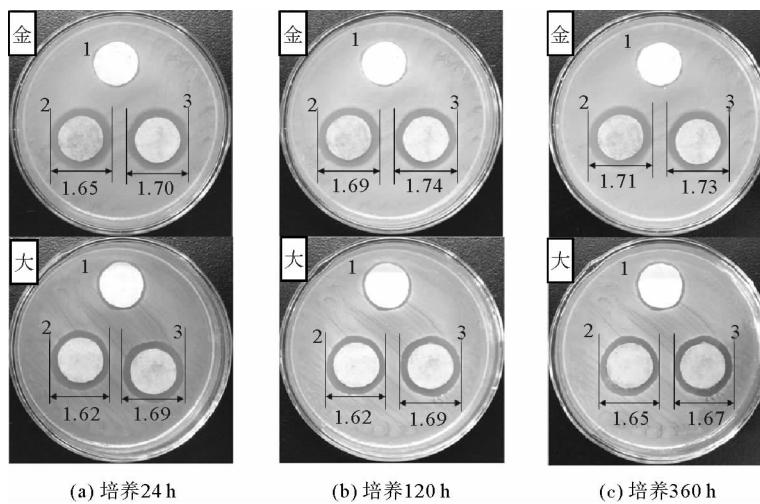


(a)  $\text{TiO}_2$  纳米管; (b) 紫外光照还原载银  $\text{TiO}_2$  纳米管; (c) 银镜反应载银  $\text{TiO}_2$  纳米管  
(a)  $\text{TiO}_2$  nanotubes; (b) Ag-loaded  $\text{TiO}_2$  nanotubes prepared by photo-reduction; (c) Ag-loaded  $\text{TiO}_2$  nanotubes prepared by silver-mirror reaction

图 3 不同实验方法制得产物的紫外/可见漫反射光谱

Fig. 3 The UV/VIS diffuse reflectance spectra of products prepared by different reaction methods

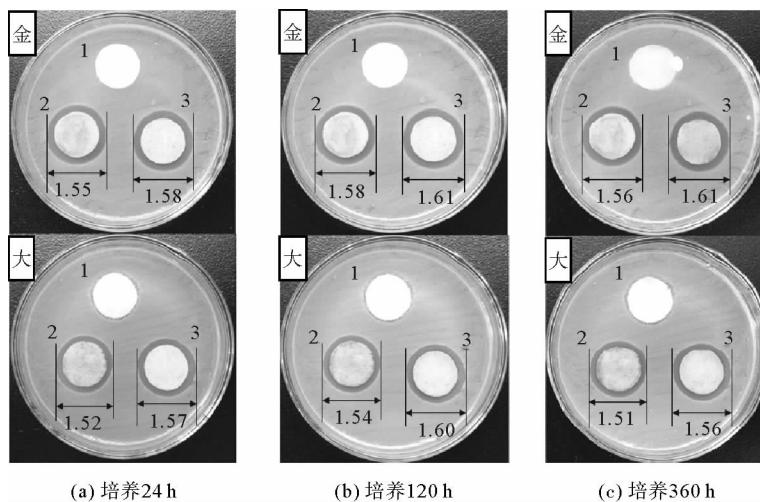
管对金黄葡萄球菌的抑菌圈直径均大于同期培养的大肠杆菌的抑菌圈直径,即载银 TiO<sub>2</sub> 纳米管对金黄葡萄球菌的杀菌效率要高于大肠杆菌。这是因为大肠杆菌菌体外壁生长有一层脂多糖成分的胞层外质膜,可在一定程度上阻碍外来粒子渗入从而对细胞起到保护作用<sup>[15]</sup>。



1—TiO<sub>2</sub> 纳米管;2—银镜反应载银 TiO<sub>2</sub> 纳米管;3—紫外光照还原载银 TiO<sub>2</sub> 纳米管

图 4 可见光下培养一段时间产物对不同细菌的抑菌圈变化情况

Fig. 4 Diffusion inhibition zone of different products against different bacteria under visible light



1—TiO<sub>2</sub> 纳米管;2—银镜反应载银 TiO<sub>2</sub> 纳米管;3—紫外光照还原载银 TiO<sub>2</sub> 纳米管

图 5 暗态下培养一段时间产物对不同细菌的抑菌圈变化情况

Fig. 5 Diffusion inhibition zone of different products against different bacteria in dark

另外,可见光条件下,紫外光照还原载银 TiO<sub>2</sub> 纳米管的抑菌圈直径随着培养时间的延长呈现先增大后减小的趋势,而银镜反应载银 TiO<sub>2</sub> 纳米管的抑菌圈直径则随着培养时间的延长一直在增大,与紫外光照还原载银 TiO<sub>2</sub> 纳米管的抑菌圈直径大小差别逐渐减小,见图 4。然而,而在暗态条件下,紫外光照还原载银 TiO<sub>2</sub> 纳米管及银镜反应载银 TiO<sub>2</sub> 纳米管的抑菌圈直径均随着培养时间的延长呈现先增大后减小的趋势(图 5)。这是由培养前期载银 TiO<sub>2</sub> 纳米管中纳米银及银离子的快速释放,即抗菌成分产生“爆释”,导致培养后期纳米银数量减少,TiO<sub>2</sub> 纳米管光催化杀菌性能减弱所致。

振荡烧瓶法测定的载银 TiO<sub>2</sub> 纳米管的杀菌率实验结果见图 6。当浓度为 0.1 g/L 时,银镜反应载银

$\text{TiO}_2$  纳米管的杀菌率低于相同浓度下紫外光照还原载银  $\text{TiO}_2$  纳米管的杀菌率。同时,银镜反应载银  $\text{TiO}_2$  纳米管对金黄葡萄球菌的杀菌率为 91.5%,略高于对大肠杆菌 87.1% 的杀菌率;而紫外光照还原载银  $\text{TiO}_2$  纳米管对金黄葡萄球菌 99.2% 的杀菌率与对大肠杆菌 98.7% 的杀菌率相差不大,均在 99% 左右,进一步证实负载纳米银的短期强效抗菌能力,这与培养 24 h 的抑菌圈实验结果相一致。

### 3 结论

以碱水热法制备的锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  纳米管为载体,采用紫外光照还原反应在  $\text{TiO}_2$  纳米管负载了直径在 5~20 nm 之间不等的纳米银颗粒,使  $\text{TiO}_2$  纳米管的光吸收边带红移至 421 nm,银负载量达 19 at%。银镜反应在  $\text{TiO}_2$  纳米管表面负载了单质金属银层,银层的存在促进了产物在波长范围 335~800 nm 的光吸收;然而,过厚的银层也使得产物过度团聚并抑制了  $\text{TiO}_2$  纳米管的光响应程度。产物的抗菌实验证实,可见光照促使银与  $\text{TiO}_2$  纳米管间产生耦合作用,增强了载银  $\text{TiO}_2$  纳米管的杀菌能力;同时,载银  $\text{TiO}_2$  纳米管中的纳米银及银离子存在“爆释”现象,表现为抗菌实验前期紫外光照还原载银  $\text{TiO}_2$  纳米管的抗菌能力优于银镜反应载银  $\text{TiO}_2$  纳米管。

### 参考文献:

- [1] Nishanthi S T, Iyyappuspam S, Sundarakannan B, et al. Plasmonic silver nanoparticles loaded titania nanotube arrays exhibiting enhanced photoelectrochemical and photocatalytic activities[J]. Journal of Power Sources, 2015, 274: 885-893.
- [2] 廖海达, 梁沁沁, 程龙, 等. 银掺杂  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列的制备及可见光光电催化性能研究[J]. 广西民族大学学报: 自然科学版, 2010, 16(3): 75-79.
- Liao Haida, Liang Qinjin, Cheng Long, et al. Preparation of silver-doped  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays and its visible light photoelectrocatalysis activity[J]. Journal of Guangxi University for Nationalities: Natural Science Edition, 2010, 16(3): 75-79.
- [3] Brugnera M F, Miyata M, Zocolo G J, et al. Inactivation and disposal of by-products from *Mycobacterium smegmatis* by photoelectrocatalytic oxidation using Ti/ $\text{TiO}_2$ -Ag nanotube electrodes[J]. Electrochim Acta, 2012, 85: 33-41.
- [4] Pisarek M, Roguska A, Kudelski A, et al. The role of Ag particles deposited on  $\text{TiO}_2$  or  $\text{Al}_2\text{O}_3$  self-organized nanoporous layers in their behavior as SERS-active and biomedical substrates[J]. Materials Chemistry and Physics, 2013, 139: 55-65.
- [5] 崔英爱. 沉积 Ag 及 CuO 的  $\text{TiO}_2$  纳米管的制备及其性能的研究[D]. 吉林: 延边大学, 2011: 16-17.
- [6] 曹玉瑞, 张华荣. 简单两步法制备载银  $\text{TiO}_2$  纳米管[J]. 化工新型材料, 2010, 38(1): 61-63.
- Cao Yurui, Zhang Huarong. Uniform deposition of Ag quantum dots on  $\text{TiO}_2$  nanotubes by a simple two step method[J]. New Chemical Materials, 2010, 38(1): 61-63.
- [7] 周永, 江芳, 张晋华, 等. 载银  $\text{TiO}_2$  纳米管的制备及其光催化降解硝基苯废水[J]. 环境工程技术学报, 2012, 2(6): 480-484.
- Zhou Yong, Jiang Fang, Zhang Jinhu, et al. Preparation of Ag-doped titania nanotube and its photocatalytic degradation performance for nitrobenzene wastewater[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2012, 2(6): 480-484.
- [8] Uhm S H, Song D H, Kwon J S, et al. E-beam fabrication of antibacterial silver nanoparticles on diameter-controlled  $\text{TiO}_2$  nanotubes for bio-implants[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 228: 360-366.
- [9] Guo Z J, Chen C, Gao Q, et al. Fabrication of silver-incorporated  $\text{TiO}_2$  nanotubes and evaluation on its antibacterial activity [J]. Materials Letters, 2014, 137: 464-467.
- [10] 崔强. 形貌与结构对  $\text{TiO}_2$  纳米管光催化性能和抗菌性能的影响[D]. 成都: 西南交通大学, 2010: 45-48.
- [11] Aphairaj D, Wirunmongkol T, Niyomwas S, et al. Synthesis of anatase  $\text{TiO}_2$  nanotubes derived from a natural leucoxene mineral by the hydrothermal method[J]. Ceramics International, 2014, 40: 9241-9247.
- [12] 王洪芬, 陈禹然, 刘肖, 等.  $\text{TiO}_2$  纳米管状结构的可控制备及形成机理研究[J]. 山东科技大学学报: 自然科学版, 2014, 33(4): 27-32.

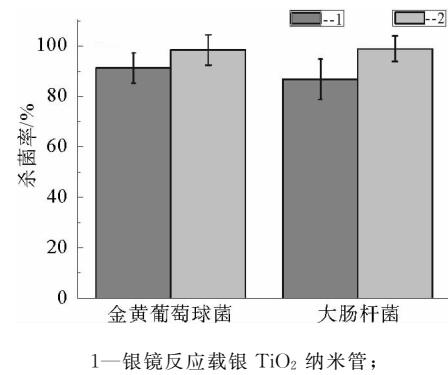


图 6 浓度为 0.1 g/L 时载银  $\text{TiO}_2$  纳米管对不同细菌的杀菌率

Fig. 6 Comparison of antibacterial efficiency of Ag-loaded  $\text{TiO}_2$  nanotubes (0.1 g/L) prepared by different reaction methods

Fig. 6 Comparison of antibacterial efficiency of Ag-loaded  $\text{TiO}_2$  nanotubes (0.1 g/L) prepared by different reaction methods

Wang Hongfen, Chen Yuran, Liu Xiao, et al. Study on controllable synthesis of nanotubular TiO<sub>2</sub> and its formation mechanism[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology; Natural Science, 2014, 33(4): 27-32.

[13]沈星灿,郭为民,梁宏,等.微波载银对纳米二氧化钛相变及光催化性能的增效作用[J].化学学报,2008,66(1):49-55.

Shen Xingcan, Guo Weimin, Liang Hong, et al. Synergistic effect of microwave doped Ag on the phase transformation and photocatalytic activity of nano-titania[J]. Journal of the Chinese Chemical Society, 2008, 66(1): 49-55.

[14]Milivoj P, Andreja G, Gregor J, et al. High-temperature hydrogenation of pure and silver-decorated titanate nanotubes to increase their solar absorbance for photocatalytic applications[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 591: 147-155.

[15]Barudin N H A, Sreekantan S, One M T, et al. Synthesis, characterization and comparative study of nano-Ag-TiO<sub>2</sub> against Gram-positive and Gram-negative bacteria underfluorescent light[J]. Food Control, 2014, 46: 480-487.

(责任编辑:吕海亮)

## “能源与环境材料”研究专栏征稿

### 征稿范围:

- |              |              |
|--------------|--------------|
| ◇煤的清洁利用      | ◇海洋能利用及相关材料  |
| ◇氢能及燃料电池材料   | ◇风能利用与相关材料   |
| ◇太阳能与电池材料    | ◇新型储能材料      |
| ◇光催化材料       | ◇生物能源        |
| ◇环境资源与环境材料化学 | ◇新型可再生能源开发利用 |

欢迎相关领域专家学者和工程技术人员踊跃投稿,来稿请注明“能源与环境材料”研究专栏。稿件通过专家评审后优先发表,优稿优酬。

投稿平台:[http://xuebao.sdu.edu.cn/index\\_z.asp](http://xuebao.sdu.edu.cn/index_z.asp)

电子邮箱:zkchem@sdu.edu.cn

联系电话:0532-86057859

山东科技大学学报(自然科学版)编辑部