

Ag-TiO₂ 纳米棒阵列的抗菌性和光催化性能研究

李萌，贺晓静，王会珍，杭瑞强，黄晓波，张翔宇，唐宾

(太原理工大学 表面工程研究所, 太原 030024)

摘要：目的 制备一种高抗菌性和高光催化活性的 Ag 掺杂 TiO₂ (Ag-TiO₂) 纳米棒阵列。方法 通过磁控溅射与水热复合处理法，在钛箔片表面制备出 Ag 掺杂 TiO₂ (Ag-TiO₂) 纳米棒阵列，酸化处理过的试样在 500 °C 下煅烧 2 h。采用 X 射线衍射 (XRD) 进行物相分析，利用场发射扫描电子显微镜 (SEM)、场发射透射电子显微镜 (TEM)、能量分散谱仪 (EDS) 观察试样的表面、截面形貌、微观结构和组成，并探究其对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的杀菌性能和对亚甲基蓝的光催化降解能力。结果 该工艺下制备的 Ag-TiO₂ 纳米棒大小均匀，取向明显，主要由锐钛矿型 TiO₂ 相组成。Ag-TiO₂ 纳米棒对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有优异的杀菌效果，杀菌率几乎达到 100%。Ag-TiO₂ 纳米棒能有效地提高亚甲基蓝的降解率。**结论** 磁控溅射与水热复合处理法在钛箔片表面成功制备出 Ag-TiO₂ 纳米棒阵列，此阵列具有优异的杀菌能力、高抗菌和光催化降解性能。

关键词：磁控溅射；二氧化钛；纳米棒；水热法；抗菌性；光催化

中图分类号：TG146.2 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2016)05-0181-06

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.05.028

Antibacterial and Photocatalytic Properties of Ag-TiO₂ Nanorod Arrays

LI Meng, HE Xiao-jing, WANG Hui-zhen, HANG Rui-qiang,
HUANG Xiao-bo, ZHANG Xiang-yu, TANG Bin

(Research Institute of Surface Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

ABSTRACT: **Objective** To prepare Ag-TiO₂ nanorod arrays with excellent antibacterial activity and photocatalytic performance. **Methods** The Ag-TiO₂ nanorod arrays were synthesized directly on Ti foils by magnetron sputtering and hydrothermal treatment method. The acid treated sample was calcined at 500 degrees for 2 hours. The phase composition of the synthesized samples was analyzed by X-ray diffraction (XRD), Surface cross sectional morphology microstructure and chemical elements were observed by scanning electron Microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM) and Energy Dispersive Spec-

收稿日期：2015-12-11；修订日期：2016-03-08

Received: 2015-12-11; **Revised:** 2016-03-08

基金项目：山西省自然科学基金 (2015021063); 山西省研究生教育创新项目 (2015SY22); 太原理工大学引进人才项目 (2011257a)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of Shanxi Province (2015021063); the Graduate Education Innovation Project of Shanxi Province (2015SY22) and the Talent Introduction Project of Taiyuan University of Technology (2011257a)

作者简介：李萌（1990—），男，硕士研究生，主要研究方向为钛及钛合金表面改性。

Biography: LI Meng (1990—), Male, Master graduated student, Research focus: surface modification and performance of titanium and titanium alloys.

通讯作者：张翔宇（1984—），男，博士，硕士生导师，主要研究方向为金属表面改性。

Corresponding author: ZHANG Xiang-yu (1984—), Male, Ph.D., Supervisor of postgraduate, Research focus: surface modification and performance of metals.

troscopy(EDS)。The photocatalytic antibacterial performance after contact with *S. aureus* and *E. coli* was assessed. And the photocatalytic degradation of methylene blue was measured under visible light. **Results** The results showed that the anatase TiO_2 phase nanorods had uniform size and obvious orientation. The Ag-TiO₂ nanorod arrays showed excellent efficient antibacterial activity against *S. aureus* and *E. coli*, and almost all of the bacteria were killed. The result of photocatalytic experiment showed that the degradation rate of methylene blue was effectively improved by the Ag-TiO₂ nanorod arrays. **Conclusion** The Ag-TiO₂ nanorod arrays were successfully synthesized on Ti foils substrate by the composite technology of magnetron sputtering and hydrothermal treatment method. The Ag-TiO₂ nanorod arrays showed excellent antibacterial activity and a better photocatalytic performance.

KEY WORDS: magnetron sputtering; titanium dioxide; nanorod; hydrothermal treatment; antibacterial; photocatalytic

二氧化钛(TiO_2)具备独特的光学、电学及化学性质,已被广泛应用于涂料、半导体、传感器、介电材料、催化剂、塑料、化纤等领域^[1~4]。近年来,随着材料制备技术和工艺的改进,特别是纳米技术的兴起,各种特殊形貌和用途的 TiO_2 相继被发现,使其应用得到进一步扩大,在光催化和抗菌方面也得到广泛应用^[5~10]。但 TiO_2 带隙较宽(3.2 eV),只能被波长较短的紫外线激发,故对太阳能的利用率很低;而且,由于光激发产生的电子与空穴易复合,导致光量子效率很低,这些问题一定程度上限制了 TiO_2 光催化技术的应用。早在1985年,日本的Matsumga等首先发现了 TiO_2 在紫外光照射下有杀菌作用^[11]。之后, TiO_2 纳米材料作为抗菌材料的研究成为一个热点, TiO_2 对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、沙门氏菌、绿脓杆菌、曲霉和牙枝菌等都具有杀菌能力。然而,研究发现, TiO_2 只有在光照射下才能起到杀菌作用,在没有光照的黑暗环境下并不具备抗菌功能,这一定程度上限制了其应用。为克服 TiO_2 的光响应范围窄以及在无光下难以发挥作用的缺点,人们通过控制晶型、非金属掺杂、金属离子掺杂、贵金属沉积和表面光敏化等方法对 TiO_2 进行了改性,以期获得更好的性能^[12~16]。在 TiO_2 中掺入不同的元素是提高其催化活性的有效方法,诸如Pd、Pt、Au、Ag等金属元素和N、S、C等非金属元素^[17~22]。掺杂的离子可在晶格内引入缺陷位置或改变结晶度,形成缺陷或改变晶格类型,使其成为光生电子或者光生空穴的陷阱,引起轨道电子云的杂化,使带宽变窄,最终提高 TiO_2 的光催化活性。银是一种传统的广谱抗菌剂,对绝大多数细菌都有杀灭作用^[23~26]。将其掺杂到 TiO_2 中不仅可以赋予 TiO_2 持久抗菌功能,而且能提高其光催化效率。

水热法合成一维 TiO_2 纳米材料的方法分为碱热

法和酸热法。其中碱热法主要采用二氧化钛原料与一定含量的碱液在密封的聚四氟乙烯水热釜中进行水热反应,根据不同的水热条件得到相应的钛酸盐纳米结构,后处理包括水洗、醇洗、酸化、干燥、热处理等步骤,不同的工艺处理可以得到钛基纳米管/纳米线。有研究表明^[27],400 °C以下的热处理纳米管的管型结构不变,但当温度高于400 °C时,纳米管将发生结构转变,成为一维纳米棒状结构。

目前,二氧化钛材料的合成通常以钛醇盐或者钛的卤化物、二氧化钛作为前驱体,这些前驱物价格昂贵,且反应过程中产生的副产物污染环境。二氧化钛纳米颗粒在应用过程中无法回收和再次利用。本文以钛基底作为钛源,在其表面生长纳米结构的 TiO_2 ,同时,因为水热法较为温和,不至于破坏钛基底的形状、结构,钛基底在水热溶液中的反应是界面反应,能保证产物在钛基底表面的均匀分散。

本文以钛箔片为基体,采用磁控溅射技术在钛箔表面制备Ti-Ag薄膜,然后对Ti-Ag薄膜进行水热处理,再通过离子交换和退火处理在基体表面制备出Ag-TiO₂纳米棒阵列。利用X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)研究Ag-TiO₂纳米棒的形貌、微观结构和相组成,并探究其抗菌性能和光催化性能。

1 实验

实验基体为钛箔片(3 cm×3 cm),实验前将基体依次在丙酮、无水乙醇、去离子水中超声清洗10 min,然后吹干备用。采用磁控溅射薄膜沉积设备制备Ti-Ag薄膜,靶材为钛银合金靶,溅射气体为高纯氩气(99.99%),溅射工作气压为0.8 Pa,源极电压为350~400 V,溅射时间为2 h。将溅射沉积

有 Ti-Ag 薄膜的钛片放入装有 1 mol/L NaOH 溶液的反应釜中并密封，在 220 °C 下恒温反应 24 h。待高压釜自然冷却到室温后取出试样，用去离子水和无水乙醇反复洗涤后在盐酸溶液中浸泡 2 h，再次用去离子水洗涤至试样表面不含氯离子，烘干试样并在 500 °C 下煅烧 2 h。

利用丹东方圆 DX-2700 X 射线衍射仪（XRD）、日立 S-4800 场发射扫描电子显微镜（SEM）和 JEM-2100F 场发射透射电子显微镜（TEM）对 Ag-TiO₂ 纳米棒的相组成、表面形貌和微观结构进行表征。采用平板法评价 Ag-TiO₂ 纳米棒阵列对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌作用。采用降解实验评价 Ag-TiO₂ 纳米棒阵列光催化性能。降解实验以亚甲基蓝为模拟废水，使用光源为可见光，利用可见分光光度计检测亚甲基蓝溶液吸光度变化情况。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 TiO₂ 纳米棒和 Ag-TiO₂ 纳米棒的 XRD 图谱，分别在 25.3°、38.6° 和 48.1° 附近出现了尖锐峰，分别对应于锐钛矿型 TiO₂ (101)、(112) 和 (200) 晶面。样品的图谱衍射峰都很突出，无杂质峰，说明结晶性较好。与 TiO₂ 纳米棒相比，Ag-TiO₂ 纳米棒在 25.3° 和 48.1° 处衍射峰半峰宽变大，说明样品

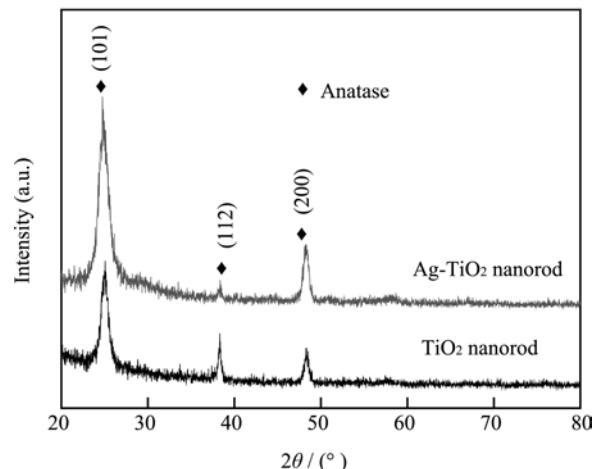


图 1 TiO₂ 和 Ag-TiO₂ 纳米棒阵列的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of TiO₂ and Ag-TiO₂ nanorod arrays

的晶粒尺寸变小。图中没有出现银或银的氧化物等衍射峰，这可能与银含量少、均匀分散在晶体中有关。

2.2 SEM 分析

图 2 为 TiO₂ 纳米棒和 Ag-TiO₂ 纳米棒的 SEM 图，从图 2a 中可以看出，TiO₂ 纳米棒无序排列，相互交叉重叠。图 2b 中，Ag-TiO₂ 纳米棒交叉重叠不明显，大量的 TiO₂ 纳米棒相互交叉形成类似微孔的结构。图 2c 为 Ag-TiO₂ 纳米棒的截面图，可以看出，Ag-TiO₂ 纳米棒生长均匀、弯曲程度小，单根纳米棒长度约为 11 μm，直径约为 85 nm。

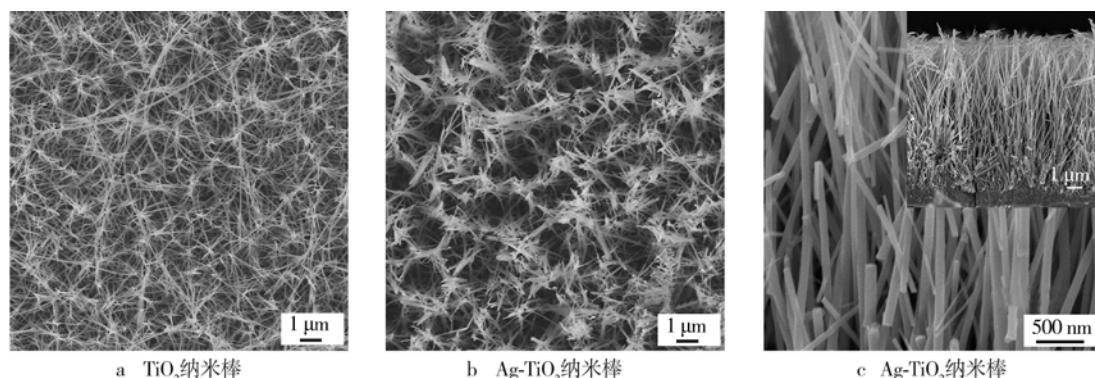


图 2 TiO₂ 和 Ag-TiO₂ 纳米棒阵列样品的 SEM 图
Fig. 2 SEM images of TiO₂ and Ag-TiO₂ nanorod array samples

2.3 TEM 分析

图 3 为 Ag-TiO₂ 纳米棒的 TEM 图，图 3a 是多根纳米棒的 TEM 图，可以看出在该工艺条件下可以获得尺寸均匀的纳米棒。由图 3b 可知，纳米棒末端较平，侧面光滑，直径约为 85 nm。

图 4 是 Ag-TiO₂ 纳米棒 EDS 能谱图，从能谱图中可以看出 Ag 元素成功掺杂到了 TiO₂ 纳米棒中。通过选区定量分析，Ag 原子数百分数为 2.17%。由于透射样品经超声分散均匀，取悬浮液滴加到载膜铜网上，能谱图中出现铜峰，对测试结果基本没有影响。

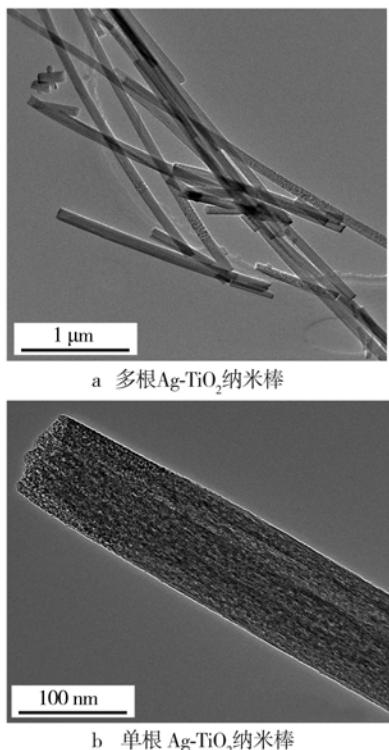


图3 Ag-TiO₂纳米棒阵列样品的TEM图
Fig. 3 TEM images of Ag-TiO₂ nanorod array samples

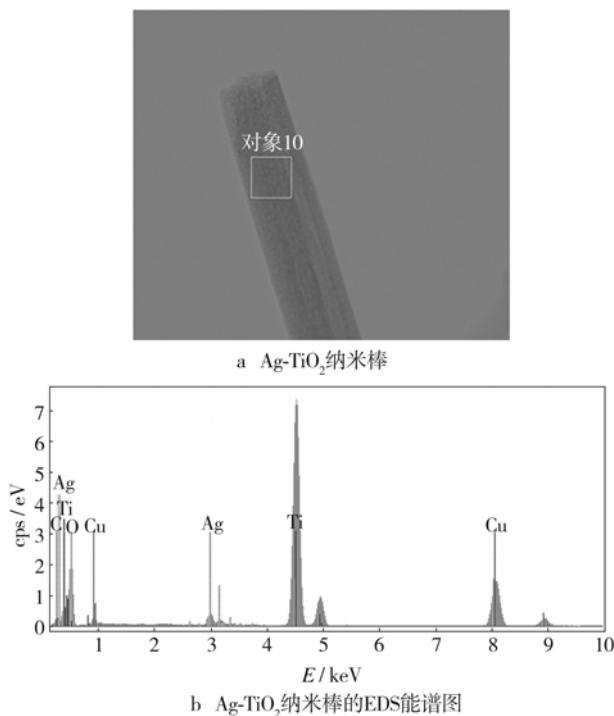


图4 Ag-TiO₂纳米棒EDS能谱图
Fig.4 EDS patterns of Ag-TiO₂ nanorod sample

2.4 抗菌性能分析

图5a和图5c是TiO₂纳米棒阵列分别与大肠杆菌和金黄色葡萄球菌作用12 h的抗菌效果图，图5b

和图5d是Ag-TiO₂纳米棒阵列分别与大肠杆菌和金黄色葡萄球菌作用12 h的抗菌效果图，图中白点为活的细菌菌落。TiO₂纳米棒阵列与细菌作用12 h后，表面仍有大量菌落。Ag-TiO₂纳米棒表面没有菌落，说明对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌都具有良好的杀菌效果。银元素的掺杂是纳米棒阵列抗菌的主要原因。银的高效抗菌效果已经被普遍认可，但它的抗菌机理仍存在一定的争论，归纳主要有以下两种说法。一种是接触反应作用机制^[28]，金属银或者银离子与细菌接触后，与之发生反应，细菌本身或者功能发生障碍，最终导致死亡。具体作用机理为，细菌与银接触后，银在水溶液中缓慢氧化溶解释放银离子，银离子进入细菌的细胞膜，由于细胞膜带有负电荷，与带正电荷的银离子互相吸附，与细菌内的物质发生反应，与膜蛋白结合，损坏细胞膜，从而导致细菌死亡。银离子也能够与细菌内蛋白质、核酸中的巯基、氨基等官能团发生反应，破坏酶的活性，抑制蛋白质合成，阻碍新的细胞壁、细胞质的形成，破坏其增殖能力，破坏细菌的活性而致其死亡。当菌体失去活性后，银离子会从菌体中游离出来，重复进行灭菌活动，较低的浓度就达到抗菌效果，并且使它的抗菌效果持久。另一

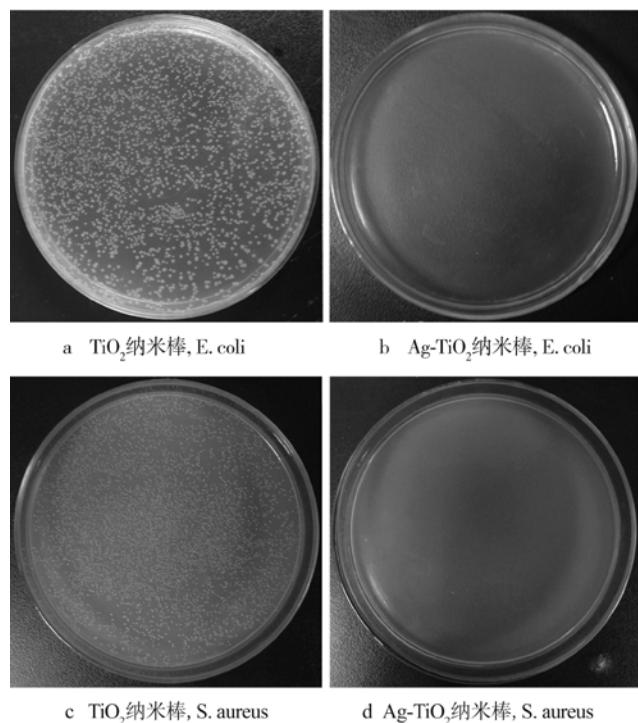


图5 TiO₂和Ag-TiO₂纳米棒阵列与大肠杆菌和金黄色葡萄球菌作用12 h的抗菌效果图
Fig.5 Antibacterial effects of TiO₂ nanorod arrays and Ag-TiO₂ nanorod arrays against E. coli and S. aureus after 12 h contact

个是催化反应说^[29], 在光的作用下, 银离子具有较高的氧化还原电位, 银离子能成为催化活性的中心, 具有一定的催化性。产生的带负电的高活性电子 e 和带正电的空穴 h 与抗菌剂表面的 OH⁻和 H₂O, 生成 OH⁻、O²⁻等高活性基团, 羟基自由基和活性氧离子具有较强的氧化能力, 破坏细菌的增殖能力, 抑制或杀灭细菌。银离子作为催化剂, 并未被消耗, 能持续不断的催化, 从而达到持续的抗菌能力。样品的纳米结构使它具有很大的比表面积, 增大了与细菌的接触面积, 根据 Young Laplace 方程可知, 能促进银离子的溶解释放, 进一步提高试样的杀菌能力。纳米阵列接触细菌后更容易粘附细胞膜并且渗进细菌内, 与细菌内的物质相互作用更迅速, 提高杀菌率。

2.5 光催化性能分析

选取亚甲基蓝作为光催化的分解物质, 通过测定光降解前后亚甲基蓝溶液吸光度的变化来计算降解率, 以评定光催化剂的活性。

图 6 为 TiO₂ 纳米棒和 Ag-TiO₂ 纳米棒样品在可见光照射下对亚甲基蓝的光降解率曲线。由图可知, 在各个时间段内 Ag-TiO₂ 纳米棒的降解率均高于 TiO₂ 纳米棒, 说明 TiO₂ 纳米棒中添加 Ag 能显著提高其光催化性能。这可能是由于杂质能级的引入能形成光生电子空穴对的浅俘获势阱, 促进光生电子空穴对的分离, 使其分别迁移到 TiO₂ 表面进行氧化还原反应, 有效地抑制电子和空穴再次复合, 从而增强光催化活性, 同时由于银掺杂降低了带隙能, 拓宽了其光谱响应范围, 具有比较高的可见光催化性能^[30]。

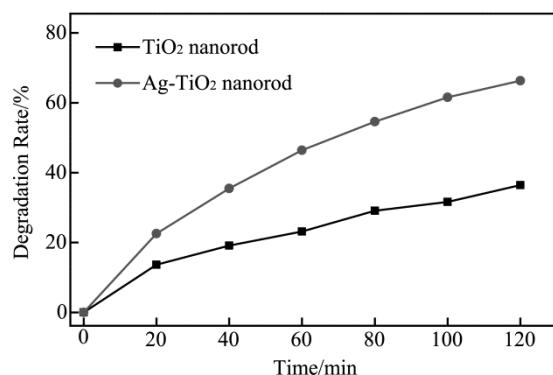


图 6 TiO₂ 和 Ag-TiO₂ 纳米棒阵列在可见光照射下对亚甲基蓝的光降解率曲线

Fig. 6 The photocatalytic degradation rate curves of methylene blue by TiO₂ and Ag-TiO₂ nanorod arrays under visible light

3 结论

通过磁控溅射与水热复合处理法, 在钛箔片表面成功制备出尺寸均匀的 Ag 原位掺杂 TiO₂ (Ag-TiO₂) 纳米棒阵列。该纳米棒主要由锐钛矿型 TiO₂ 相组成。与 TiO₂ 纳米棒相比, Ag-TiO₂ 纳米棒的取向性明显, 抗菌性和光催化性能也明显提高。该研究不仅对离子掺杂 TiO₂ 纳米材料的制备提供新思路, 同时也对 TiO₂ 纳米材料的开发应用有指导意义。

参考文献

- [1] BAVYKIN D V, FRIEDRICH J M, WALSH F C. Protected Titanates and TiO₂ Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications[J]. Advanced Materials, 2006, 18(21): 2807—2824.
- [2] WANG X, LI Z, SHI J, et al. One-dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanowires, Nanorods, and Nanobelts[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(19): 9346—9384.
- [3] CHEN X, MAO S S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(7): 2891—2959.
- [4] ROY P, BERGER S, SCHMUKI P. TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(13): 2904—2939.
- [5] NI M, LEUNG M K H, LEUNG D Y C, et al. A Review and Recent Developments in Photocatalytic Water-splitting Using TiO₂ for Hydrogen Production[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007, 11(3): 401—425.
- [6] 张宇. 室温水溶液法制备 Cu₂O 纳米颗粒及其光催化性能[J]. 表面技术, 2013, 42(3): 75—77.
- [7] ZHANG Yu. Synthesis of Cu₂O Nano-particles by Solution Methods at Room-temperature and Their Photocatalytic Performances[J]. Surface Technology, 2013, 42(3): 75—77.
- [8] LIU Z, ZHANG X, NISHIMOTO S, et al. Efficient Photocatalytic Degradation of Gaseous Acetaldehyde by Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(22): 8547—8551.
- [9] ARMELAO L, BARRECA D, BOTTARO G, et al. Photocatalytic and Antibacterial Activity of TiO₂ and Au/TiO₂ Nanosystems[J]. Nanotechnology, 2007, 18(37): 375709.
- [10] 任坤. 热喷涂制备 TiO₂ 光催化涂层研究进展[J]. 表面技术, 2015, 44(4): 66—73.
- [11] REN Kun. Research Progress in Thermal Spray Fabrication of Titania Photocatalytic Coatings[J]. Surface Technology, 2015, 44(4): 66—73.
- [12] ZHANG H, CHEN G. Potent Antibacterial Activities of

- Ag/TiO₂ Nanocomposite Powders Synthesized by a One-pot Sol-gel Method[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(8): 2905—2910.
- [11] MATSUNAGA T. Photoelectrochemical Sterilization of Microbial Cells by Semiconductor Powers[J]. FEMS Microbiology Letters, 1985, 29: 211—214.
- [12] BURDA C, LOU Y, CHEN X, et al. Enhanced Nitrogen Doping in TiO₂ Nanoparticles[J]. Nano Letters, 2003, 3(8): 1049—1051.
- [13] LEE K, MAZARE A, SCHMUKI P. One-dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(19): 9385—9454.
- [14] SU R, TIRUVALLAM R, HE Q, et al. Promotion of Phenol Photodecomposition over TiO₂ Using Au, Pd, and Au-Pd Nanoparticles[J]. ACS Nano, 2012, 6(7): 6284—6292.
- [15] 郝春静, 湛含辉, 王晓. 硅烷偶联剂链长对纳米TiO₂表面改性的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(2): 10—13.
HAO Chun-jing, ZHAN Han-hui, WANG Xiao. Effect of Chain Length of Silane Coupling Agent for Surface Modification of Nano-TiO₂[J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 10—13.
- [16] MACWAN D P, DAVE P N, CHATURVEDI S. A Review on nano-TiO₂ Sol-gel Type Syntheses and Its Applications[J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(11): 3669—3686.
- [17] CHAN S C, BARTEAU M A. Preparation of Highly Uniform Ag/TiO₂ and Au/TiO₂ Supported Nanoparticle Catalysts by Photodeposition[J]. Langmuir, 2005, 21(12): 5588—5595.
- [18] MILJEVIC M, GEISELER B, BERGFELDT T, et al. Enhanced Photocatalytic Activity of Au/TiO₂ Nanocomposite Prepared Using Bifunctional Bridging Linker[J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(7): 907—915.
- [19] CHEN S F, LI J P, QIAN K, et al. Large Scale Photochemical Synthesis of M@ TiO₂ Nanocomposites (M= Ag, Pd, Au, Pt) and Their Optical Properties, CO Oxidation Performance, and Antibacterial Effect[J]. Nano Research, 2010, 3(4): 244—255.
- [20] 陈磊, 齐意, 木士春. 通过Au修饰提高质子交换膜燃料电池PtCo合金催化剂稳定性[J]. 表面技术, 2015, 44(1): 29—33.
CHEN Lei, QI Yi, MU Shi-chun. Improved Stability of PtCo Alloy Catalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells by Gold Decoration[J]. Surface Technology, 2015, 44(1): 29—33.
- [21] CONG Y, CHEN F, ZHANG J, et al. Carbon and Nitrogen-codoped TiO₂ with High Visible Light Photocatalytic Activity[J]. Chemistry Letters, 2006, 35(7): 800—801.
- [22] REDDY K M, BARUWATI B, JAYALAKSHMI M, et al. S-, N- and C-doped Titanium Dioxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Redox Charge Transfer Study[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178(11): 3352—3358.
- [23] PRABHU S, POULOSE E K. Silver Nanoparticles: Mechanism of Antimicrobial Action, Synthesis, Medical Applications, and Toxicity Effects[J]. International Nano Letters, 2012, 2(1): 1—10.
- [24] KELEHER J, BASHANT J, HELDT N, et al. Photo-catalytic Preparation of Silver-coated TiO₂ Particles for Antibacterial Applications[J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2002, 18(2): 133—139.
- [25] CLEMENT J L, JARRETT P S. Antibacterial Silver[J]. Met Based Drugs, 1994, 1(5/6): 467—482.
- [26] MARAMBIO-JONES C, HOEK E M V. A Review of the Antibacterial Effects of Silver Nanomaterials and Potential Implications for Human Health and the Environment[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2010, 12(5): 1531—1551.
- [27] VIJAYAN B, DIMITRIJEVIC N M, RAJH T, et al. Effect of Calcination Temperature on the Photocatalytic Reduction and Oxidation Processes of Hydrothermally Synthesized Titania Nanotubes[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(30): 12994—13002.
- [28] KUMAR R, HOWDLE S, MÜNSTEDT H. Polyamide/Silver Antimicrobials: Effect of Filler Types on the Silver Ion Release[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2005, 75: 311—319.
- [29] BALAMURUGAN A, BALOSSIER G, LAURENT-MAQUIN D, et al. An Vitro Biological and Anti-bacterial Study on a Sol-gel Derived Silver-incorporated Bioglass System[J]. Dental Materials, 2008, 24(10): 1343—1351.
- [30] 王振华, 主沉浮, 蔡元兴, 等. 掺杂改性纳米TiO₂光催化剂的作用机理及改性途径[J]. 材料导报, 2007, 20(11): 61—63.
WANG Zhen-hua, ZHU Chen-fu, CAI Yuan-xing, et al. Research Progress in Mechanism and Preparation of Doped Modification of Nanometer Titanium Dioxide[J]. Materials Review, 2007, 20 (11): 61—63.