

# 稀土元素镧掺杂 $\text{TiO}_2$ 复合材料的 制备及其抑菌性研究

陈霞 陆改玲 计晶晶 赵石磊 周 灏

(内蒙古科技大学包头医学院, 包头 014060)

**摘 要** 以钛酸丁酯( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ )、蒸馏水、无水乙醇、冰乙酸和氧化镧( $\text{La}_2\text{O}_3$ )为原料,采用溶胶-凝胶法制备了纳米  $\text{TiO}_2$  和稀土元素镧掺杂的  $\text{TiO}_2$  复合材料。利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、等离子体发射光谱元素分析、紫外-可见光谱仪和培养基扩散法对样品进行了表征和性能研究。结果表明:成功制备了锐钛矿晶型的  $\text{TiO}_2$  粉末和不同含量镧掺杂的  $\text{TiO}_2$  粉末,c 和 d 粉末中镧元素的含量分别为 4.43% 和 8.24%,在 300min 内光催化罗丹明 B 溶液的脱色率提高到 85.3% 和 91.2%,对金黄色葡萄球菌等 8 种菌有良好的抑制作用。

**关键词** 掺镧  $\text{TiO}_2$  复合材料,溶胶-凝胶法,光催化性,抑菌性

## Preparation and antibacterial activity of La doped $\text{TiO}_2$ composite

Chen Xia Lu Gailing Ji Jingjing Zhao Shilei Zhou Yun

(Baotou Medical College, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014060)

**Abstract** Using  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{CeO}_2$  as raw materials, The nanostructure  $\text{TiO}_2$  and rare earth element La doped  $\text{TiO}_2$  composite were prepared by sol-gel method. The samples were characterized by XRD, SEM, EDS, ICP-OES, UV-Vis spectra and Medium diffusion method. The results showed that  $\text{TiO}_2$  and La doped  $\text{TiO}_2$  powder's structure were anatase phase. The decolorization rate of Rhodamine B solution photocatalysed by c and d powder reached 85.3% and 91.2% in 300min. They had good inhibitory effect on eight kinds of bacteria such as Staphylococcus aureus.

**Key words** La doped  $\text{TiO}_2$  composit, sol-gel method, photocatalysis, antibacterial activity

随着人们生活水平的日益提高,对环保、医疗、食品包装等行业的抑菌需求有了很高的要求,抑菌材料是新材料开发和研究的热点之一<sup>[1-4]</sup>。 $\text{TiO}_2$  能降解有机物,起到净化空气、自清洁和杀菌等作用,可广泛用于食品的杀菌消毒<sup>[5]</sup>,受到人们的广泛关注。杀菌的原理为在紫外光的照射下能够自行分解出带正电的空穴( $\text{h}^+$ )和带负电的电子( $\text{e}^-$ ),形成空穴-电子对,吸附  $\text{TiO}_2$  表面的氧俘获电子形成  $\text{O}_2^-$ ,进而将  $\text{TiO}_2$  表面的  $\text{OH}^-$  和  $\text{H}_2\text{O}$  氧化成  $\text{HO}\cdot$ ,生成的氢氧自由基和原子氧活性很强,与细菌内的有机物反应,生成  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$ ,进而杀死细菌,并且还能进一步分解细菌生长需要的有机物,来抑制细菌的发育和生长,起到高效杀菌消毒的作用<sup>[6-7]</sup>。但因粒径、晶格等因素的影响,对太阳光的利用率比较低,所以单用  $\text{TiO}_2$  杀菌受到了限制,需要对  $\text{TiO}_2$  进行掺杂改性。稀土元素掺杂,能影响  $\text{TiO}_2$  晶格,

使  $\text{TiO}_2$  的吸收边发生偏移,进而改变了  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度,提高了太阳光的利用率,改善  $\text{TiO}_2$  的抑菌性能<sup>[8-10]</sup>。又由于  $\text{TiO}_2$  化学性质稳定且无毒,可以直接把其颗粒加到材料中进行杀菌,应用前景广泛<sup>[11]</sup>。本研究采用溶胶-凝胶法,成功制备了  $\text{TiO}_2$  和稀土元素镧掺杂的  $\text{TiO}_2$  复合材料,并分析和研究了所制备的 4 种材料,实验结果表明通过镧元素掺杂改性,能很好地改善  $\text{TiO}_2$  的抑菌性。

## 1 实验部分

### 1.1 样品的制备

本实验所用钛酸丁酯( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ )、无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ )、蒸馏水( $\text{H}_2\text{O}$ )和冰乙酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )均为分析纯,冰乙酸用于抑制钛酸丁酯的强烈水解。实验中,先量取 2mL 冰乙酸并加入 0g(0.0334g、0.0667g 或 0.1g)的  $\text{La}_2\text{O}_3$  置于高速搅拌烧杯中,

基金项目:包头医学院青苗计划基金(BYJJ-QM201785)

作者简介:陈霞(1981-),女,硕士,讲师,主要从事半导体材料的研究。

再加入 3mL 钛酸丁酯和 12mL 无水乙醇搅拌 1h 形成溶液①;再量取 1mL 冰乙酸、1mL 无水乙醇和 1.5mL 蒸馏水混合形成的溶液②,以约 2 滴/s 的速度用酸式滴定管把溶液②滴加到高速搅拌的溶液①中后,再搅拌 2h 得到透明的溶胶,静置备用。最后将溶胶在 80℃下恒温干燥后,放入马弗炉中缓慢升温(5℃/min)到 500℃后煅烧 2h,空气中自然冷却至室温,得到 4 种白色粉末,理论上镧含量分别是 0%的纯 TiO<sub>2</sub> 粉末 a、4%的粉末 b、8%的粉末 c 和 12%的粉末 d。

## 1.2 样品的表征

本实验用全自动 X 射线粉末衍射仪(XRD, PW-1700 型)、等离子体发射光谱元素分析仪(ICP-OES)、双光束紫外-可见光谱仪(WGZ-8 型)、场发射扫描电子显微镜(SEM, sigma 500 AMCS 型)以及附带的电子探针能谱仪、培养基扩散法和肉汤稀释法对所制备的样品进行表征和性能分析研究。

## 1.3 光催化性能实验

光催化性能实验是以浓度为 2mg/L 罗丹明 B 水溶液为测试溶液,在烧杯中分别加入含有 a、b、c 或 d 的粉末和 50mL 罗丹明 B 的水溶液,以 20W 紫外线杀菌灯为光源,反应温度为室温,利用紫外-可见光谱仪测试罗丹明 B 水溶液的降解率。

## 1.4 抑菌性实验

用培养基扩散法对①白色念珠菌(ATCC10231)、②金黄色葡萄球菌(ATCC25923)、③大肠埃希菌(ATCC25922)、④铜绿假单胞菌(ATCC27853)、⑤金黄色葡萄球菌(ATCC29213)、⑥表皮葡萄球菌(CMCC26069)、⑦枯草芽孢杆菌(CMCC63501)、⑧粪肠球菌(ATCC29212)、⑨肺炎克雷伯菌(CMCC46117)、⑩沙门菌(本实验室提供)进行抑菌性研究,具体实验方法是在 1mL 蒸馏水中加入 0.1g 所制备的样品 a、b、c 和 d,分别加入到培养皿中事先做好的小孔 2、3、4 和 5 中,在 37℃的恒温培养箱中培养 24h,观察抑菌圈,研究所制备的各样品对以上 10 种菌的抑菌性能。然后对除①和⑧外,具有抑菌圈的 8 种菌,用肉汤稀释法,再确定具有抑菌性的样品 c 和 d 的最低抑菌浓度(MIC)。具体方法是在 0.15g/2mL 的基础上,进行 2 倍比稀释,把不同浓度的溶液 c 和 d 加入到 96 孔无菌微孔板中,确定最低抑菌浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

将所得溶胶干燥后,缓慢升温到 500℃在空气

中热处理 2h 后得到的粉末,分别进行 XRD 分析,结果见图 1。由图可见, a 在  $2\theta = 25.3^\circ$ 、 $36.9^\circ$ 、 $37.8^\circ$ 、 $38.6^\circ$ 、 $47.9^\circ$ 、 $53.9^\circ$ 、 $55.2^\circ$ 、 $62.8^\circ$ 、 $68.7^\circ$ 、 $70.4^\circ$ 和  $75.2^\circ$ 分别出现了锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的特征衍射峰,未出现其他杂峰,分别对应于锐钛矿相(101)、(103)、(004)、(112)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)、(220)和(215)晶面, TiO<sub>2</sub> 峰形尖锐,可以得知纯 TiO<sub>2</sub> 粉末的晶化程度比较高,可见粉末 a 中只含有 TiO<sub>2</sub> 锐钛矿晶相,且纯度较高;粉末 b 中也只含有 TiO<sub>2</sub> 锐钛矿晶相,且晶化程度较 a 略弱一些,因此掺入较少镧元素后对 TiO<sub>2</sub> 粉末的晶化程度影响不大,说明本样品中的 TiO<sub>2</sub> 为锐钛矿相,且晶化程度比较高,加入少量氧化镧基本没有影响锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的结构<sup>[12-13]</sup>。粉末 c 和 d 只在  $2\theta = 25^\circ$ 、 $38^\circ$ 、 $48^\circ$ 和  $55^\circ$ 附近出现了锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的特征衍射峰,其他的衍射峰消失,衍射峰的峰强均变弱,而且半峰宽变宽,晶化程度明显降低,可见掺入较多镧元素后对 TiO<sub>2</sub> 粉末的晶化程度影响较大;由 XRD 谱图可以看出,从 a 到 d,随着稀土元素镧含量的增加,锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的特征衍射峰的峰强逐渐变弱,且半峰宽逐渐变宽,可见稀土镧元素含量的增加,有效抑制了 TiO<sub>2</sub> 晶体的生长,使晶格发生了畸变,样品的晶化程度逐渐降低<sup>[14-15]</sup>。并且 4 者均没有出现氧化镧的特征峰,这是因为氧化镧易溶于酸,在配制溶液①时,氧化镧通过溶解进入了溶液中,可见镧元素被成功掺入到了 TiO<sub>2</sub> 当中。

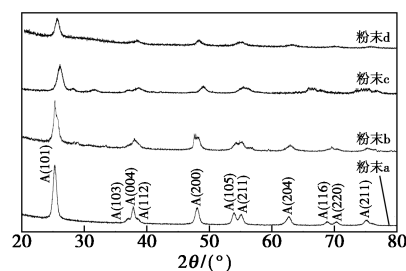


图1 粉末 a、粉末 b、粉末 c 和粉末 d 的 XRD 谱图

### 2.2 SEM 和 EDS 分析

通过 SEM 和 EDS 扫描和分析粉末 a、粉末 b、粉末 c 和粉末 d,结果见图 2。由图可见,粉末 a 和粉末 b 从表面相貌上看均为块状,从粉末 a 到粉末 d 团聚现象逐渐加重,整体看颗粒的大小均匀且尺寸变大。可见随着稀土元素镧含量的增加,团聚现象变得更明显<sup>[16-17]</sup>,各样品中均未出现两种物质的混合现象,说明氧化镧成功掺入到 TiO<sub>2</sub> 当中。

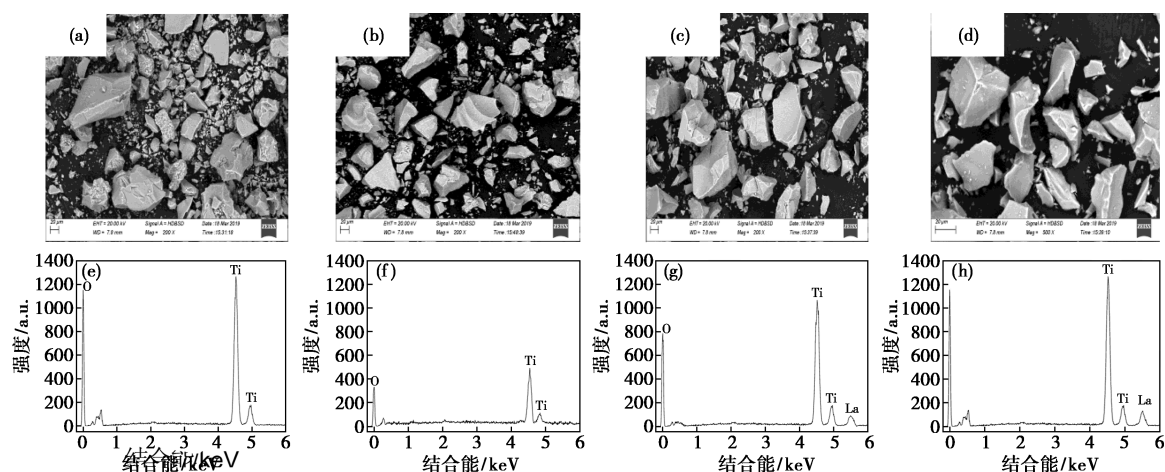


图 2 粉末 a、粉末 b、粉末 c 和粉末 d 的 SEM 图(a—d)和 EDS 谱图(e—h)

[(a)、(e)粉末 a; (b)、(f)粉末 b; (c)、(g)粉末 c; (d)、(h)粉末 d]

EDS 分析显示粉末 a 中只有 Ti 和 O 的特征峰,这是因为粉末 a 是单纯的  $\text{TiO}_2$  粉末;而粉末 b 也只有 Ti 和 O 的特征峰,没有镧的特征峰,可能是因为粉末 b 中镧元素含量较低;粉末 c 和粉末 d 对应的(g)和(h)中除了有 Ti 和 O 的特征峰外还有镧的特征峰,且没有其他杂质,由此可知在粉末 c 和粉末 d 中掺入了镧元素,得到了镧掺杂的  $\text{TiO}_2$  粉末,与 XRD 结果一致。

### 2.3 ICP-OES 分析

粉末 a、粉末 b、粉末 c 和粉末 d 的 ICP-OES 分析结果见表 1。

表 1 粉末 a、粉末 b、粉末 c 和粉末 d 的 ICP-OES 分析结果

| 样品   | 20.5mL 溶液中加入<br>$\text{La}_2\text{O}_3$ 的质量/g | 理论计算镧元<br>素的含量/% | ICP-OES 测得镧<br>元素的含量/% |
|------|-----------------------------------------------|------------------|------------------------|
| 粉末 a | 0                                             | 0                | 0                      |
| 粉末 b | 0.0334                                        | 4                | 0.75                   |
| 粉末 c | 0.0667                                        | 8                | 4.43                   |
| 粉末 d | 0.1000                                        | 12               | 8.24                   |

由表 1 可见,粉末 a、粉末 b、粉末 c 和粉末 d 理论上镧含量分别为 0、4%、8% 和 12%,而经过 ICP-OES 分析测得粉末 b、粉末 c 和粉末 d 中镧元素含量分别为 0.75%(与 EDS 结果一致,即粉末 b 中镧元素的含量较低)、4.43% 和 8.24%,可见各样品中镧元素含量均比理论上计算的镧元素含量要低一些<sup>[18-19]</sup>,这是因为在制备粉末的过程中,要进行干燥、高温煅烧热处理,会使加入的镧元素也随着蒸汽散发掉一部分,使最后实际镧元素含量要低于理论计算值。

### 2.4 光催化活性的测定

光催化时间对粉末 a、粉末 b、粉末 c 和粉末 d 光催化降解罗丹明 B 的影响见图 3。由图可见,4 者对罗丹明 B 的降解率均随光催化时间的延长而增大,在 300min 内,粉末 a、粉末 b 光催化罗丹明 B 溶液的脱色率分别为 35.6%、46.8%,而粉末 c 和粉末 d 光催化罗丹明 B 溶液的脱色率高达 85.3% 和 91.2%,可见镧掺杂后的  $\text{TiO}_2$  使罗丹明 B 溶液的脱色率增大,并且镧含量最多的粉末 d 对罗丹明 B 溶液的催化性最优。这是因为将镧掺入  $\text{TiO}_2$  后对其电子结构造成了一定的干扰,使禁带宽度缩小,出现了红移现象;并且  $\text{TiO}_2$  表面会产生光生电子陷阱,因此能促进电子-空穴的分离率,进一步提高光催化活性,同时也可提高对可见光区的吸收,增加对太阳光的利用率,进一步优化了催化剂的光催化活性。

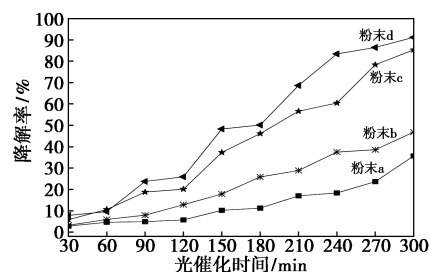


图 3 光催化时间对粉末 a、粉末 b、粉末 c 和粉末 d 光催化降解罗丹明 B 的影响

### 2.5 抑菌性能

文中 1.4 的抑菌实验结果见图 4。由图可见,除白色念珠菌、粪肠球菌外的 8 种菌的培养皿中 2 和 3 孔周围都没有观察到抑菌圈,说明粉末 a 和粉

末 b 的抑菌性比较弱;而除白色念珠菌、粪肠球菌外的 8 种菌的培养皿中 4 和 5 孔周围都出现了明显的抑菌圈,说明粉末 c 和粉末 d 的浓度为 0.1g/1mL 时对金黄色葡萄球菌(两种)、大肠埃希菌、铜绿假单胞菌、表皮葡萄球菌、枯草芽孢杆菌、肺炎克雷伯菌和沙门菌都具有良好的抑菌性,可见增加镧元素含量,会改善 TiO<sub>2</sub> 的性能,提高了 TiO<sub>2</sub> 的抑菌性。并且由图还可见,图中每种菌 4 的抑菌圈和 5 的抑菌圈大小差不多,说明粉末 c 和粉末 d 的抑菌性能差不多。

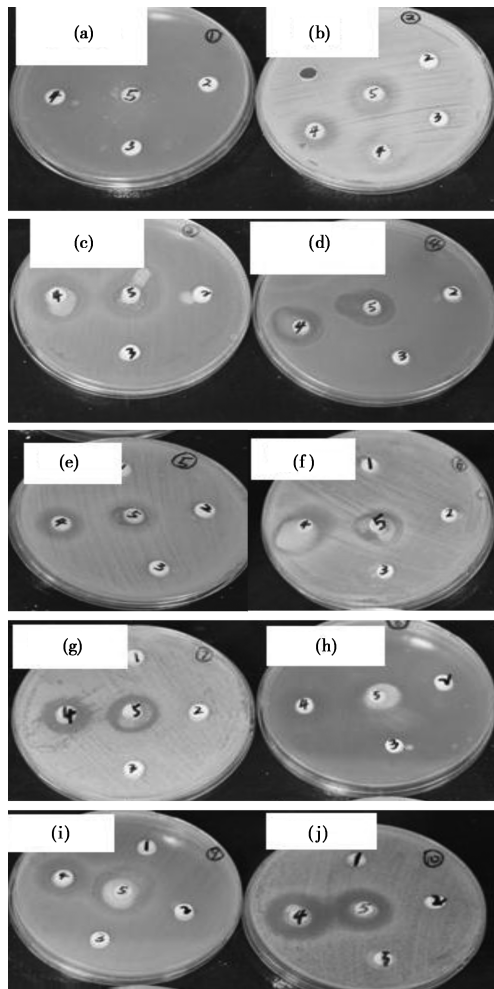


图 4 粉末 a、粉末 b、粉末 c 和粉末 d 对白色念珠菌(a)、金黄色葡萄球菌(ATCC25923)(b)、大肠埃希菌(c)、铜绿假单胞菌(d)、金黄色葡萄球菌(ATCC29213)(e)、表皮葡萄球菌(f)、枯草芽孢杆菌(g)、粪肠球菌(h)、肺炎克雷伯菌(i)和沙门菌(j)的抑菌活性图

然后对除白色念珠菌、粪肠球菌外具有抑菌圈的 8 种菌,重新编号为 A 到 F:A 为金黄色葡萄球菌(ATCC25923),B 为表皮葡萄球菌(CMCC26069),C 为金黄色葡萄球菌(ATCC29213),D 为枯草芽孢杆菌(CMCC63501),E 为铜绿假单胞菌(ATCC27853),

F 为沙门菌(本实验室提供),G 为肺炎克雷伯菌(CMCC46117)和 H 为大肠埃希菌(ATCC25922)。用肉汤稀释法,确定粉末 c 和粉末 d 的最低抑菌浓度(MIC)。具体方法是在 0.15g/2mL(150mg/2mL)的基础上,进行 2 倍比稀释,把不同浓度的溶液 c 和 d 加入到 96 孔无菌微孔板中,在 37℃ 恒温培养箱中培养 24h,粉末 c 和粉末 d 对以上 8 种菌的最低抑菌浓度见表 2。

表 2 粉末 c 和粉末 d 对 8 种菌的最低抑菌浓度

| 菌    | A/<br>(mg·mL <sup>-1</sup> ) | B/<br>(mg·mL <sup>-1</sup> ) | C/<br>(mg·mL <sup>-1</sup> ) | D/<br>(mg·mL <sup>-1</sup> ) |
|------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 粉末 c | 9.38                         | 18.75                        | 150                          | 150                          |
| 粉末 d | 37.5                         | 18.75                        | 150                          | 150                          |

| 菌    | E/<br>(mg·mL <sup>-1</sup> ) | F/<br>(mg·mL <sup>-1</sup> ) | G/<br>(mg·mL <sup>-1</sup> ) | H/<br>(mg·mL <sup>-1</sup> ) |
|------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 粉末 c | 2.34                         | 0.59                         | 9.38                         | 4.29                         |
| 粉末 d | 9.38                         | 1.17                         | 2.34                         | 18.75                        |

由表 2 可见,粉末 c 和粉末 d 对不同菌的抑菌性没有明显的差别,有待于进一步研究。

### 3 结论

采用溶胶-凝胶法制备了锐钛矿晶型纯 TiO<sub>2</sub> 白色粉末和不同含量镧掺杂的 TiO<sub>2</sub> 白色粉末,粉末 c 和粉末 d 中镧元素含量分别为 4.43% 和 8.24%,在 300min 内光催化罗丹明 B 溶液的脱色率高达到了 85.3% 和 91.2%,粉末 c 和粉末 d 掺镧 TiO<sub>2</sub> 复合材料对金黄色葡萄球菌(两种)、表皮葡萄球菌、枯草芽孢杆菌、铜绿假单胞菌、沙门菌、肺炎克雷伯菌和大肠埃希菌这 8 种菌均具有明显的抑菌性,并且测得了最低抑菌浓度。可见足量的稀土元素镧掺杂后,会影响 TiO<sub>2</sub> 的晶格成长,提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性,使 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的抑菌性能得到显著提高<sup>[16-19]</sup>。高性能的镧掺杂 TiO<sub>2</sub> 复合材料,在医用、自洁净、环境保护等方面具有广泛的应用前景,有待于今后进一步研究。

### 参考文献

- [1] 赵杰,赖苗,冯帅军,等.银修饰二氧化钛纳米材料光催化降解甲苯[J].陕西科技大学学报,2019,37(1):82-88.
- [2] 陈哲明,王峰,高冲,等.聚合物/二氧化钛纳米杂化材料的研究进展[J/OL].高分子通报,2019(1):19-30.

(下转第 107 页)