

# Ag 沉积 N、S 掺杂改性 P25 材料对大肠杆菌的抑菌性研究

王佳, 张静, 宋贤良, 李莹影, 叶盛英  
(华南农业大学食品学院, 广东广州 510642)

**摘要:** 为扩展纳米 TiO<sub>2</sub> 光谱响应范围, 提高其可见光催化抗菌性能, 本文以商业纳米 TiO<sub>2</sub> 为原料, 采用 Ag 化学沉积, N、S 非金属元素掺杂制备改性 P25 抑菌材料 (Ag-P25、Ag-N-P25、Ag-S-P25), 研究这三种材料在可见光下对大肠杆菌的抑菌效果。研究表明, 三种抑菌材料对大肠杆菌均有良好的抑制效果, 其抑菌率随光照时间延长而不断上升。三种材料抑菌效果的强弱顺序为: Ag-S-P25、Ag-N-P25、Ag-P25。当光照时间为 100 min 时, 三者对大肠杆菌的抑菌率均达 100%, 与纯 P25 的抑菌率 (79%) 相对比, 提高了 21%。通过扫描电镜观察和提取菌体质粒 DNA 的电泳检测表明, 三种材料对大肠杆菌菌体造成破坏, 引起 DNA 泄漏, 导致菌体死亡。通过研究讨论改性 P25 材料对大肠杆菌的灭活机理, 可为具有抗菌功能的新型保鲜材料的研究开发提供理论和实验依据。

**关键词:** P25TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒; 掺杂; 大肠杆菌; 抑菌性

文章编号: 1673-9078(2016)2-79-83

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.2.013

## Study on the Antibacterial Property of Ag-deposited N-/S-doped TiO<sub>2</sub> P25 Nanoparticles against *Escherichia coli*

WANG Jia, ZHANG Jing, SONG Xian-liang, LI Ying-ying, YE Sheng-ying  
(College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

**Abstract:** To broaden the spectral response of nanoscale TiO<sub>2</sub> and to enhance its visible-light photocatalytic antibacterial activity, in this study, chemical deposition of silver (Ag) and the doping of nonmetal elements nitrogen (N) and sulfur (S) was performed to prepare modified P25 antibacterial materials (Ag-P25, Ag-N-P25, and Ag-S-P25) with commercial TiO<sub>2</sub> nanoparticles as the raw material. The antibacterial effects of these three P25 materials were studied against *Escherichia coli* under visible light. The study showed that all the three antibacterial materials had good inhibitory effects on *E. coli* growth. The antibacterial rate of the modified P25 materials increased with the extension of illumination time under visible light. The antibacterial effects of the three materials were in the following order: Ag-S-P25 > Ag-N-P25 > Ag-P25. When the materials were illuminated for 100 min, the antibacterial rate of Ag-S-P25, Ag-N-P25, and Ag-P25 reached 100%, which was 21% higher than that of pure P25 material. The results from scanning electron microscopy (SEM) and electrophoresis of the bacterial plasmid DNA showed that the *E. coli* cells were damaged by these three materials, which also caused the leakage of plasmid DNA and led to the death of bacteria. Further study and discussion on the *E. coli* inactivation mechanism of modified P25 materials can provide a theoretical and experimental foundation for the development of new antibacterial materials for food preservation.

**Key words:** TiO<sub>2</sub> P25 nanoparticle; doping; *Escherichia coli*; antibacterial activity

采后果蔬在贮藏过程中易受微生物侵染, 发生生理和化学败坏是导致其腐烂变质的主要原因之一<sup>[1]</sup>。采用抗菌材料进行涂膜处理是果蔬保鲜的一个重要发

收稿日期: 2015-04-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31371855); 广州市科技项目 (2014J4100150)

作者简介: 王佳 (1989-), 男, 硕士研究生, 主要从事食品加工新技术的研究

通讯作者: 宋贤良 (1969-), 男, 博士, 副教授, 主要从事食品加工新技术与设备的研究

展方向<sup>[2-4]</sup>。抗菌材料是一类以杀灭或抑制微生物生长繁殖为主要功能的制剂, 根据其基质材料的不同, 通常分为有机抗菌剂和无机抗菌剂两大类<sup>[5-6]</sup>。与有机抗菌剂相比, 无机抗菌剂具有安全、耐久和广谱性等特点, 近年来倍受人们关注<sup>[7]</sup>。无机抗菌剂中, 以银离子等为活性组份的金属离子型和 TiO<sub>2</sub> 光催化型最具代表性<sup>[8-10]</sup>。Ag<sup>+</sup>具有抗菌广谱、杀菌率高、不易产生抗药性等优点, 但 Ag<sup>+</sup>不稳定, 易被氧化变黑, 致使其抗菌性能减弱<sup>[11]</sup>。纳米 TiO<sub>2</sub> 作为一种新型的光催化抗菌材料, 具有广谱抗菌性能以及良好的阻隔和力学

性能,理论上可以永久使用,但纳米TiO<sub>2</sub>的带隙能较宽,只有在紫外光激发下才表现出较强的光催化抗菌活性,使其在果蔬保鲜中的应用受到限制<sup>[12-14]</sup>。为克服纳米TiO<sub>2</sub>材料的上述缺陷,提高光催化活性,对其进行掺杂改性是一种重要手段,Seonghyuk Ko等<sup>[15]</sup>制备了Ag-TiO<sub>2</sub>,结果表明,银能够使纳米TiO<sub>2</sub>的吸收带边向可见光区红移,并充当了电子捕获中心,降低了光生电子与空穴的复合。Ju等<sup>[16]</sup>采用水热法,制备了N、S-TiO<sub>2</sub>,研究表明,N、S非金属取代了TiO<sub>2</sub>晶格中的氧或部分氧空缺,致使其禁带宽度变窄,光谱响应范围拓宽,可见光催化活性提高。

本研究以P25为原料,通过N、S掺杂改性后,采用光化学沉积法制得Ag-P25、Ag-N-P25、Ag-S-P25三种抗菌材料,并考察这三种材料对大肠杆菌的抑菌效果。旨在利用金属银离子和非金属元素共掺杂产生的协同效应,提高TiO<sub>2</sub>复合材料的抗菌性能,为其在抑菌性食品包装膜、包装器材、果蔬贮藏等相关领域中的应用提供新方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

大肠杆菌由华南农业大学微生物实验室保存提供;纳米TiO<sub>2</sub>粉末P25(比表面积50±15 m<sup>2</sup>/g,平均粒径21 nm)购自德国Degussa公司;硝酸银、氢氧化钠、草酸、脲、硫脲、乙醇、Tris碱干粉、乙酸、乙二胺四乙酸、琼脂粉均为国产分析纯。

### 1.2 主要设备与仪器

生化培养箱,LRH-250A,广东省医疗器械厂;高压灭菌锅,ZDX-35BI,上海申安医疗器械厂;紫外可见分光光度计,752N-5,上海精密科学仪器有限公司;国能三基色节能灯,E27-白光6400K,普王科技照明电器厂;电泳仪,Mini-Sub Cell GT Cell,美国伯乐公司;凝胶成像系统,T1-T1,美国伯乐公司;环境扫描电子显微镜,XL-30-ESEM,荷兰飞利浦电子光学公司。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 N、S掺杂P25改性材料的制备

S掺杂P25(S-P25)、N掺杂P25(N-P25)抑菌材料的制备:称取一定质量的P25粉末与硫脲(脲)粉末,用玛瑙研钵研磨使之混合均匀转移到坩埚中,在马弗炉中不同温度条件下煅烧一定时间,取出,冷却后研磨得白色或淡黄色粉末。

#### 1.3.2 Ag沉积P25及改性P25抑菌材料的制备

Ag沉积P25(Ag-P25)、Ag沉积S-P25(Ag-S-P25)、Ag沉积N-P25(Ag-N-P25)抑菌材料的制备采用化学沉淀法,参照文献<sup>[17]</sup>:将一定浓度的草酸溶液和硝酸银溶液加入1 g/L的P25(S-P25, N-P25)溶液中,磁力搅拌1 h,调节pH为6.8~7.0,得灰紫色溶液(深灰色,浅灰色),将溶液转移至紫外灯下照射4 h,然后室温放置6 h,Ag<sup>+</sup>转化为Ag沉积在P25(S-P25, N-P25)材料表面。将溶液过滤,得灰紫色(深灰色,浅灰色)材料,120℃下烘干2 h,得红褐色(黄褐色,灰色)粉体。

#### 1.3.3 光催化抑菌实验

##### 1.3.3.1 P25粉体光催化抑菌实验

无菌条件下,向试管中加入8 mL生理盐水和1 mL已知浓度(约10<sup>5</sup> cfu/mL)的大肠杆菌菌悬液,再加入1 mL不同浓度的P25悬浊液为实验组,加入1 mL生理盐水为空白对照组。振荡混匀后,将所有反应组移至反应器(直径10 cm的圆柱玻璃容器),无光照组用黑色纸盒盖住。打开距离反应器液面为8 cm的普通光源,开始光照并计时。在设置不同光照时间点分别取样100 μL涂布于LB固体培养基平板中,每个样做三个平板,将平板倒置于生化培养箱中37℃恒温培养,待菌落长出后计数、拍照,计算抑菌率。抑菌率计算:

$$R = [(N_0 - N) / N_0] \times 100\%$$

式中,R表示抑菌率,N<sub>0</sub>表示空白对照组光照后存活的菌量,N表示实验组光照后存活的菌量。

##### 1.3.3.2 Ag沉积P25及改性P25材料光催化抑菌实验

按照1.3.3.1的方法,在大肠杆菌浓度为10<sup>5</sup> cfu/mL,Ag沉积P25及改性P25材料液浓度为1.0 g/L,无菌条件下进行抑菌材料对大肠杆菌灭活实验,考察不同抑菌材料对大肠杆菌抑菌率的影响。

#### 1.3.4 大肠杆菌扫描电镜处理

分别取P25、Ag-P25、Ag-S-P25、Ag-N-P25四种材料光照反应100 min后的大肠杆菌,经固定、漂洗、脱水、干燥、粘台等处理,在电流45 mA条件下,离子溅射镀黄金膜2 min,然后用环境扫描电子显微镜观察样品,并以未经光照反应抑菌处理的大肠杆菌为空白对照。

#### 1.3.5 大肠杆菌质粒DNA提取和电泳

大肠杆菌质粒DNA提取:分别取P25及改性P25材料光照反应100 min后的大肠杆菌,经离心、沉淀、洗涤、灭菌等处理,得到透明状质粒DNA,存于-20℃备用,并以未经光照反应抑菌处理的大肠杆菌为空白

对照。

电泳：用 TAE 缓冲液(40 mmol/L Tris-乙酸, 1 mol/L EDTA, pH 8.0) 配置 1% 的琼脂糖凝胶, 将样品和染色液混匀后注入电泳孔中, 以 TAE 缓冲液做电泳液, 采用 1 cm~5 cm 的电压降(按两极间距离计算), 进行电泳。采用凝胶成像系统在紫外线下观察电泳带并拍照。

### 1.3.6 数据分析

每个试验均重复三次, 取平均值并计算标准偏差, 采用 Origin 9.1 软件进行作图分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 P25 粉体对大肠杆菌的抑菌性

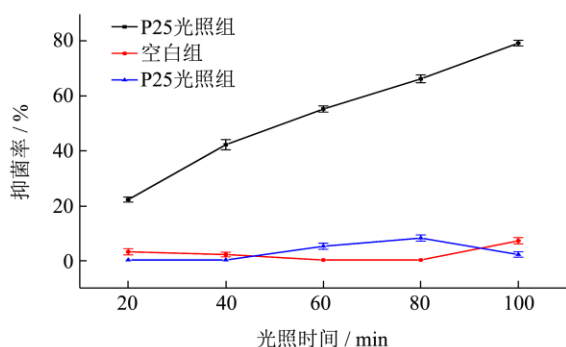


图 1 P25 抑菌材料在可见光下对大肠杆菌的抑菌性

Fig.1 Antibacterial activity of P25 material against *E. coli* under visible light

由图 1 可知, 随光照时间的延长, P25 抑菌材料的抑菌率呈上升趋势。无光照组和空白组大肠杆菌菌落数随反应时间无明显变化, 没有抑菌性; 可见光条件下 P25 对大肠杆菌的抑菌率可达到 79%, 表明 P25 材料只有在光照条件下才能发挥抑菌性, 光能激发是 P25 发挥抑菌性的必要条件。

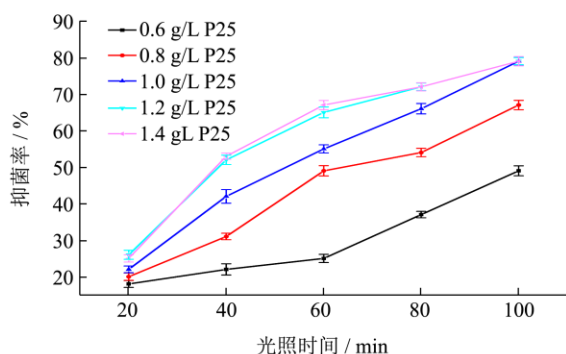


图 2 不同浓度的 P25 反应液对大肠杆菌的抑菌率

Fig.2 Inhibition rate of P25 material on *E. coli* at different concentrations

由图 2 可知, 可见光条件下 P25 反应液的抑菌率

随 P25 浓度的升高呈明显上升趋势, 当 P25 浓度达到 1.0 g/L 时, 反应液的抑菌率上升趋于平缓。这是因为被光激发后 TiO<sub>2</sub> 表面生成了大量羟基自由基 ·OH 等光活性物质, 能迅速分解构成细菌的有机物及细菌赖以生存的有机营养物, 从而杀灭细菌<sup>[3]</sup>。因此, 较多的 TiO<sub>2</sub> 必然能产生大量的活性物质, 加快反应, 增强光催化效率; 然而过多的 TiO<sub>2</sub> 不利于其有效分散以及光照对颗粒的有效激发, 导致光催化杀菌率降低。

### 2.2 Ag 沉积 P25 及改性 P25 抑菌材料对大肠杆菌的抑菌性

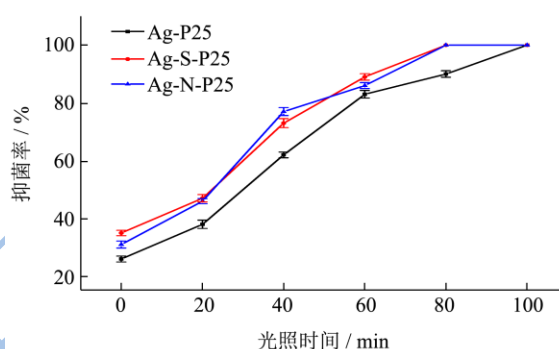


图 3 Ag-P25/Ag-S-P25/Ag-N-P25 抑菌材料对大肠杆菌的抑菌性

Fig.3 Antibacterial activity of modified Ag-P25/Ag-S-P25/Ag-N-P25 materials against *E. coli*

由图 3 可知, 当大肠杆菌浓度为 10<sup>5</sup> cfu/mL, 抑菌材料液浓度为 1.0 g/L, 无光照处理(光照时间为 0)条件下, Ag-P25、Ag-S-P25、Ag-N-P25 改性抑菌材料对大肠杆菌有一定的抑菌性, 这表明有部分 Ag<sup>+</sup> 从 Ag 掺杂改性材料中逸出, 对大肠杆菌产生了抑菌性。从图 3 还可看出, 三种材料的抑菌率均随光照时间延长而升高, 说明光照能增强三种材料对大肠杆菌的抑菌性, 改性 P25 材料表面负载金属 Ag 后会拥有更多电子陷阱导致其拥有较强光催化反应活性<sup>[18]</sup>。当光照时间为 80 min 时, Ag-S-P25、Ag-N-P25 改性材料对大肠杆菌的抑菌率达到 100%, 二者抑菌性较 Ag-P25 改性材料高, 表明 Ag 沉积 S 或 N 掺杂改性 P25 具有一定的协同抑菌作用。

### 2.3 几种改性 P25 材料对大肠杆菌的抑菌性比较

由图 4 可知, 可见光光照 100 min 条件下, S-P25、N-P25、P25 对大肠杆菌的抑菌率分别为 95%、90%、79%, 表明通过研磨煅烧法, 采用硫脲、脲对 P25 材料进行改性可提高材料的抑菌率; Ag-S-P25、

Ag-N-P25、Ag-P25 改性材料对大肠杆菌的抑菌率均达到 100%，表明光化学沉积法制备的 Ag-S-P25、Ag-N-P25、Ag-P25 改性材料对大肠杆菌的抑菌性显著。因此，对 P25 进行金属离子 ( $Ag^+$ ) 与非金属元素(N、S)共掺杂，能够产生协同效应，增强其可见光催化活性，进一步提高了  $TiO_2$  复合材料的抗菌性能。

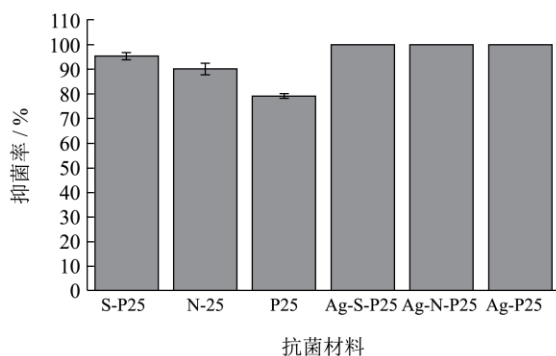


图 4 P25 改性材料对大肠杆菌的抑菌性比较

Fig.4 Comparison of the antibacterial activities of modified P25 materials against *E. coli*

#### 2.4 扫描电镜观察大肠杆菌灭活前后细胞外部形态

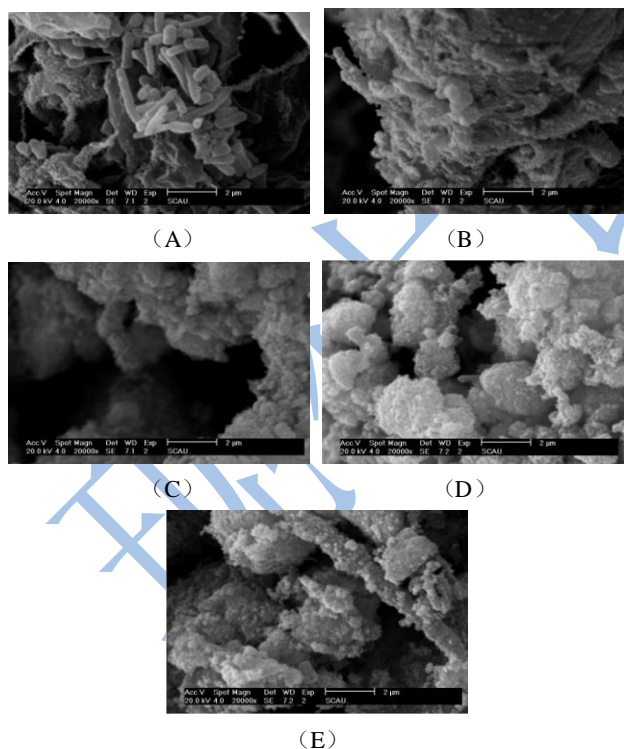


图 5 改性 P25 材料处理前后大肠杆菌的扫描电镜照片

Fig.5 SEM images of the morphology of *E. coli* untreated and treated with modified P25 materials

注：(A) 未反应大肠杆菌；(B) P25 处理的大肠杆菌；(C) Ag-P25 处理的大肠杆菌；(D) Ag-S-P25 处理的大肠杆菌；(E)

Ag-N-P25 处理的大肠杆菌。

改性 P25 材料处理前后大肠杆菌的扫描电镜照片如图 5 所示，反应前大肠杆菌菌体完整，表面光滑，无破损[见图 5(A)]。P25 材料光照处理后的大肠杆菌表面被纳米材料覆盖，菌体皱缩无饱满感[见图 5(B)]。

Ag-P25、Ag-S-P25、Ag-N-P25 抑菌材料处理后的大肠杆菌组，可被观察到的大肠杆菌完整菌体数量少，并且皱缩变形[见图 5(C)、(D)、(E)]。这可能由以下两方面原因所致：其一是 SEM 制样过程中 Ag-P25、Ag-S-P25、Ag-N-P25 抑菌材料将部分菌体包裹在内，团聚成粒径比较大的团粒状，大肠杆菌表面被大量抑菌材料覆盖，导致可被观察到的大肠杆菌菌体数量减少；其二是因为 Ag-P25、Ag-S-P25、Ag-N-P25 抑菌材料对大肠杆菌抑菌性很强，大部分大肠杆菌菌体被破坏，形成一些菌体碎片，因此可被观察到得大肠杆菌菌体数量很少。

#### 2.5 改性 P25 材料在可见光条件下对大肠杆菌质粒 DNA 破坏情况

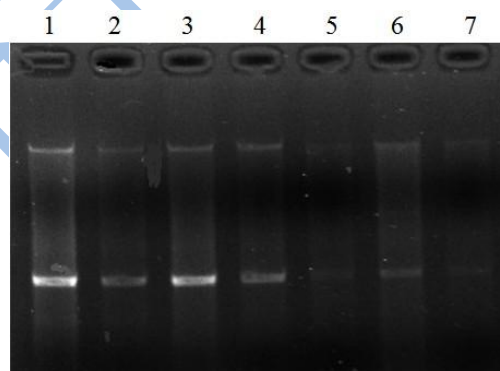


图 6 大肠杆菌质粒 DNA 电泳结果

Fig.6 Electrophoresis results of *E. coli* plasmid DNA

注：1 泳道为未处理大肠杆菌；2、3、4、5、6、7 泳道分别为 S-P25、P25、N-P25、Ag-S-P25、Ag-P25、Ag-N-P25 抑菌材料处理后大肠杆菌。

图 6 是大肠杆菌质粒组 DNA 电泳图谱和 S-P25、P25、N-P25、Ag-S-P25、Ag-P25、Ag-N-P25 抑菌材料处理后大肠杆菌质粒组 DNA 电泳图谱。琼脂糖凝胶电泳可以检测 DNA 含量，通过对比 DNA 条带的亮度差异，即可以比较 DNA 含量的多寡。由 DNA 电泳图谱可以看出，未经处理的大肠杆菌质粒组 DNA 在图谱中可以看到两条亮带，亮带的亮度很高，说明 DNA 基本无降解现象，完整性比较好。在凝胶成像系统下检测到，改性抑菌材料处理过的大肠杆菌 DNA 的荧光亮度较未处理过的大肠杆菌 DNA 的荧光亮度呈现不同程度的减弱，处理过的大肠杆菌 DNA 的荧

光亮度由明到暗依次为 P25 组、N-P25 组、S-P25 组、Ag-P25 组、Ag-N-P25 组和 Ag-S-P25 组。处理过的大肠杆菌 DNA 的荧光亮度越暗,则表明大肠杆菌 DNA 被光催化抑菌材料破坏的越严重。因此,图 6 初步探明了改性 P25 抑菌材料对大肠杆菌抑菌作用的强弱。经过光催化抑菌材料处理后的大肠杆菌 DNA 受到不同程度的破坏,Ag-S-P25 和 Ag-N-P25 组处理过的大肠杆菌 DNA 基本全部消解,只有非常淡的条带和轻微拖影,表明仍然有很少量的 DNA 没有完全降解,部分 DNA 序列被降解为各种长度的片段存留下来,因此形成很淡的拖影。

通过观察光催化抑菌材料处理后大肠杆菌的表面形态结构,结合电泳图,可以推测光催化抑菌材料对大肠杆菌的灭活机理:一是物理作用,P25 改性材料具有抗菌性能是由于其小颗粒尺寸和较大的比表面积,吸附能力较强,纳米颗粒吸附在大肠杆菌菌体表面,影响细胞的呼吸,造成大肠杆菌死亡。二是化学作用,在可见光激发下 P25 改性材料产生羟基自由基( $\bullet\text{OH}$ ),这些 $\bullet\text{OH}$ 具有非常强氧化还原性,能迅速分解构成大肠杆菌菌体的有机物及大肠杆菌赖以生存的有机营养物质,改变大肠杆菌细胞膜的渗透性,破坏其细胞结构,引起 DNA 泄漏损失,从而导致大肠杆菌菌体死亡。

### 3 结论

采用 Ag 化学沉积, N、S 非金属元素掺杂制备出改性 P25 抑菌材料。根据光催化抑菌实验及大肠杆菌质粒组 DNA 电泳图谱结果可知,三种材料抑菌效果的强弱顺序为: Ag-S-P25、Ag-N-P25、Ag-P25,其抑菌率均随光照时间延长而不断上升,当光照时间为 100 min 时,三者对大肠杆菌的抑菌率均达 100%,与纯 P25 的抑菌率(79%)相对比,提高了 21%。从微观角度,通过对灭活前后的大肠杆菌进行扫描电镜和提取质粒 DNA 电泳处理,结果显示,三种材料对大肠杆菌菌体造成破坏,引起 DNA 泄漏,导致菌体死亡。利用金属银离子和非金属元素(N、S)共掺杂产生的协同效应,提高了 $\text{TiO}_2$ 复合材料的抗菌性能,为其在抑菌性食品包装膜、包装器材、果蔬贮藏等相关领域中的应用提供了新方法。

### 参考文献

[1] Montesinos E, Francés J, Badosa E, et al. Post Harvest Control [M] //Principles of Plant-Microbe Interactions. Springer International Publishing, 2015: 193-202

[2] Costa C, Conte A, Buonocore G G, et al. Antimicrobial

silver-montmorillonite nanoparticles to prolong the shelf life of fresh fruit salad [J]. International Journal of Food Microbiology, 2011, 148(3): 164-167

- [3] Xing Y G, Li X H, Zhang L, et al. Effect of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles on the antibacterial and physical properties of polyethylene-based film [J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 73(2-3): 219-224
- [4] 汪东风,张一妹,徐莹,等.壳聚糖复合膜处理对蓝莓保鲜效果的影响[J].现代食品科技,2014,30(2): 62-65  
WANG Dong-feng, ZHANG Yi-mei, XU Ying, et al. Effect of chitosan complex coating treatment on fresh-keeping of blueberry fruit [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(2): 62-65
- [5] Wiarachai O, Thongchul N, Kiatkamjornwong S, et al. Surface-quaternized chitosan particles as an alternative and effective organic antibacterial material [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2012, 92: 121-129
- [6] Zhang B, Xie G, Tang X N, et al. Preparation and characterization of Cu-Ag-inorganic antibacterial material containing rare earths [J]. Journal of Rare Earths, 2007, 15(S1): 175-181
- [7] H K, H I, M Y. Patents for antibacterial metallic coating and its future trend in Japan [J]. Research Inventory: International Journal of Engineering and Science, 2013, 3(6): 47-55
- [8] Xu X Y, Yang Q B, Wang Y Z, et al. Biodegradable electrospun poly (L-lactide) fibers containing antibacterial silver nanoparticles [J]. European Polymer Journal, 2006: 2081-2087
- [9] Trapalis C C, Keivanidis P, Kordas G, et al.  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ) nanostructured thin films with antibacterial properties [J]. Thin Solid Films, 2003, 433(1): 186-190
- [10] Allahverdiyev A M, Abamor E S, Bagirova M, et al. Antimicrobial effects of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Ag}_2\text{O}$  nanoparticles against drug-resistant bacteria and leishmania parasites [J]. Future Microbiology, 2011, 6(8): 933-940
- [11] Ma J Z, Zhang J T, Xiong Z G, et al. Preparation, characterization and antibacterial properties of silver-modified graphene oxide [J]. J. Mater. Chem., 2011, 21(10): 3350-3352
- [12] Jing Z H, Wang C C, Wang G L, et al. Preparation and antibacterial activities of undoped and palladium doped titania nanoparticles [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2010, 56(2): 121-127
- [13] Kong H, Song J, Jang J. Photocatalytic antibacterial capabilities of  $\text{TiO}_2$ -Biocidal polymer nanocomposites

- synthesized by a surface-initiated photopolymerization [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(14): 5672-5676
- [14] Sikong L, Kongreong B, Kantachote D, et al. Photocatalytic activity and antibacterial behavior of Fe<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> nanoparticles [J]. Energy Research Journal, 2010, 1(2): 120-125
- [15] Ko S, Banerjee C K, Sankar J. Photochemical synthesis and photocatalytic activity in simulated solar light of nanosized Ag doped TiO<sub>2</sub> nanoparticle composite[J]. Composites Part B: Engineering, 2011, 42(3): 579-583
- [16] Ju J F, Chen X, Shi Y J, et al. Hydrothermal preparation and photocatalytic performance of N, S-doped nanometer TiO<sub>2</sub> under sunshine irradiation[J]. Powder Technology, 2013, 237: 616-622
- [17] Gomathi Devi L, Mohan Reddy K. Photocatalytic performance of silver TiO<sub>2</sub>: Role of electronic energy levels [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(15): 6821-6828
- [18] Aa A. Antibacterial properties of silver-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles under solar simulated light [J]. Journal of Theoretical and Applied Physics, 2011, 4(4): 1-8