

文章编号: 1000-2278(2003)04-0239-06

无机抗菌剂的研究现状及发展趋势

王小健 乔学亮 陈建国 王洪水^{*} 王垣

(华中科技大学,^{*}湖北鑫银贵金属有限公司)

摘 要

介绍了无机抗菌剂的研究发展现状,评述了各种无机抗菌剂的结构特点及缓释抗菌机理,介绍了无机抗菌剂在塑料、卫生陶瓷、纤维制品等方面的应用。同时指出了无机抗菌剂存在的问题及发展趋势。

关键词: 无机抗菌剂, 银, 抗菌材料

中图法分类号: TQ174.75⁺8

文献标识码: A

ADVANCEMENT IN RESEARCH ON INORGANIC ANTIBACTERIAL MATERIAS

Wang Xiaojian Qiao Xueliang Chen Jianguo Wang Hongshui^{*} Ding Shiheng

(Huazhong Science and Technology University, ^{*}Hubei Xinying Noble Metal Co. Ltd)

Abstract

The development of research on inorganic antibacterial materials was reviewed. The characteristics and the bacteriacide mechanism of inorganic antibacterial agents were discussed. This paper also generally reported their applications in plastics, sanitary pottery and fabric, while analyzing some problems and developmental trend in current research.

Keywords inorganic antibacterial agent, silver, antibacterial material

1 前 言

有害细菌的传播和蔓延严重威胁着人类的健康。如何控制有害细菌的生长和繁殖,使用抗菌剂杀灭细菌,这一与人类健康息息相关的重要课题,在今天显得十分有意义。人类使用抗菌剂的历史可以追溯到几千年前,但系统的开展研究却是近几十年的事。目前抗菌材料可归纳为有机类、无机类和天然类三大类。而无机抗菌剂材料与有机、天然类抗菌剂相比具有长效、不产生耐药性、无毒副作用等优点,特别是其突出的有

缓释性和良好耐热性($> 600^{\circ}\text{C}$)而倍受重视,在抗菌剂材料的发展中具有极大的潜力^[1-3]。

随着人们生活水平的不断提高,各种无机抗菌制品在创造良好舒适的生活环境、防霉除臭和防止疾病传播等方面必将起到更大的作用,带来巨大的社会和经济效益。发达国家(尤其是日本)对无机抗菌材料的研究及应用起步比较早,目前已经初具规模。而国内这方面的工作却还刚刚起步,有关文献报道也较少,仅有的一些产品也是处于试制阶段还不成熟。笔者在此欲结合国外的较为成熟的专利技术,介绍几种主要无机抗菌剂的研制状况、存在的问题及今后的工作方向,

收稿日期: 2003-08-26

基金项目: 华中科技大学模具国家重点实验室资助项目

作者简介: 王小健, 华中科技大学模具国家重点实验室^{*}表面实验室, 武汉: 430070

为今后的研究和开发提供一定的借鉴。

2 国内外无机抗菌技术研究现状

无机抗菌材料大致可进一步细分为光催化材料和含金属离子的材料、金属氧化物等。

光催化材料在光照射下产生电子(或空穴)的迁移,因而使细胞核被氧化(或还原)分解,如二氧化钛、氧化锌等无机氧化物。

表 1 无机抗菌材料分类表

Table 1 Classification of inorganic antibiotic material

抗菌剂类型	代 表
离子溶出型	载银沸石、载银磷酸盐、载银硅酸盐、载银活性炭、AgO、CuO 等
光催化型	二氧化钛、氧化锌等无机氧化物

含金属离子的材料、金属氧化物是利用银、铜、锌等金属本身所具有的抗菌能力,通过物理吸附或离子交换等方法将银、铜、锌等金属(或其离子)固定在沸石、硅胶等载体上制成抗菌剂然后将其加入到制品中,就可获得具有抗菌性的材料。具体参见表 1。

2.1 光催化抗菌材料研究概况

目前在光催化抗菌材料的研究工作中所使用的光催化剂大多为锐钛矿型的 TiO₂ 晶体材料^[4]。锐钛矿型的 TiO₂ 的禁带宽度为 3.2eV,相当于波长为 387.5nm 的光子能量。

图 1 为 TiO₂ 颗粒在光照情况下电子空穴产生、复合、分离的示意图^[5-6],如图显示,当 TiO₂ 受到波长小于或等于 387.5nm 的光线照射时,价带中的电子就会被激发到导带形成带负电的高活性电子 e⁻,同时在价带上产生带正电的空穴 h⁺。吸附在 TiO₂ 表面的 OH⁻ 和 H₂O 可被 h⁺ 氧化成 OH[·]。OH[·] 自由基的氧化能力是水中存在的氧化剂中最强的,它能氧化大多数的有机污染物及部分无机污染物。电子则与表面吸附的氧分子反应生成超氧离子(O₂^{·-})。超氧离子可与水进一步反应生成过羟基(°OOH)和双氧水(H₂O₂)。另外活性羟基也可相互合并生成双氧水^[32]。活性羟基、超氧离子、过羟基和双氧水都可与生物大分子如脂类、蛋白质、酶类以及核酸大分子反应,直接损害或通过一系列氧化链式反应对生物细胞结构引起广泛的损伤性破坏。

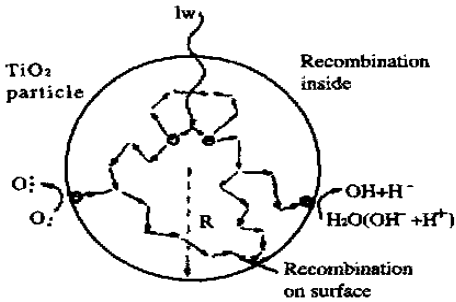


图 1 TiO₂ 中电子/空穴的产生、复合、分离过程

Fig. 1 Process of emergence, compounding and separating of electronics/void in TiO₂

目前 TiO₂ 光催化抗菌材料的研究主要集中在如何提高材料的光催化活性,如制备 TiO₂ 纳米粉体和薄膜。一方面使得材料的禁带变宽,电子/空穴具有更高的氧化还原电位,从而具有更高的氧化还原电位;另外一方面使材料表面积增加,从而使表面产生更多的活性自由基及活性氧,从而提高材料的光催化活性。此外还有其它的改性手段,如在半导体表面沉积微量的纳米级贵金属(如 Pt, Ag 等)^[35],对半导体进行离子掺杂(如 Cr³⁺, Cu²⁺ 等)^[27-28],制备二元复合半导体^[39]。还有提高其对反应物的吸附性(如将 TiO₂ 光催化剂与活性炭复合时,由于活性炭对细菌具有较强的吸附性, TiO₂ 与细菌的接触效率提高,活性氧类物质与细菌的反应机会增加,故提高了 TiO₂ 的抗菌性能)。

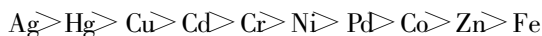
在上述的各种改性方法中,从产品成本、工艺复杂性角度考虑,制备出表面沉积 Ag 的纳米级 TiO₂ 具有良好的前景。因为一方面银本身即是一种优良的抗菌材料,在无光照的情况下也不至于使 TiO₂ 抗菌剂失效;另一方面纳米级银颗粒附着在 TiO₂ 表面可以使电子/空穴对再复合得到抑止,使得材料具有更高的光催化效率。

目前 TiO₂ 光催化抗菌材料已在日本得到了实际应用^[5],取得了较为满意的效果。日本的东陶(TOTO)公司开发了釉层含银离子、铜离子及二氧化钛光催化抗菌瓷砖及卫生洁具。对大肠杆菌的实验证明:弱紫外光照射 30min 后, TiO₂ 薄膜表面大肠杆菌的死亡率接近 80%,约 2h 后大肠杆菌可完全消除。对于抗青霉素的黄色葡萄糖菌在荧光灯照射 1h 后,其去除率可达 99%以上。目前韩国已经利用这种技术制成了抗菌瓷砖。

2.2 银系无机抗菌材料研究发展概况

在金属离子抗菌剂研究中,目前研究最多的是含银离子抗菌剂。原因是金属银的杀菌能力最强。由于Hg、Cd、Pb和Cr的毒性较大,实际上用作金属杀菌剂的金属主要为Ag、Cu和Zn。而Ag的杀菌能力比Cu大许多倍,比Zn大得更多。

金属离子杀灭、抑制病原体的活性按下列顺序递减^[10]:



2.2.1 银的抗菌机理

目前关于银离子的抗菌机理的研究并没有定论,主要有以下两种机理^[7]: (1) 接触反应假说: 银离子与细菌接触反应,造成细菌固有成分被破坏或产生功能障碍从而导致细菌死亡。当微量银离子到达微生物细胞膜时,因细胞膜带有负电荷,银离子能依靠库伦引力牢固吸附细胞膜上,而且银离子还能进一步穿透细胞壁进入细菌内,并与细菌中的巯基反应,使细菌的蛋白质凝固,破坏细菌的细胞合成酶的活性,使细胞丧失分裂增殖能力而死亡。此外,银离子也能破坏微生物电子传输系统、呼吸系统、物质传输系统。当菌体失去活性后,银离子又会从菌体中游离出来,重复进行杀菌活动,因此其抗菌效果持久。(2) 催化反应假说: 在光的作用下,银离子能起到催化活性中心的作用,激活水和空气中的氧,产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)及活性氧离子(O^{2-});而活性氧离子(O^{2-})具有很强的氧化能力,能在短时间内破坏细菌的增殖能力,致使细胞死亡,从而达到抗菌的目的。从上述的银离子抗菌机理可以看出,由于银离子是对细菌的基体直接起作用,因而银离子具有高效性、持久性和抗菌广谱的特点。

2.2.2 沸石抗菌剂^[11]

沸石为一种碱金属或碱土金属的结晶型硅铝酸盐又名分子筛,其结构由硅氧四面体和铝氧四面体共用氧原子,构成三维骨架环状结构,因而具有较大的比表面积。由于骨架中的铝—氧四面体电价不平衡,为达到静电平衡,结构中必须结合钠、钙等金属阳离子。而此类阳离子可以被其它阳离子所交换,从而使沸石具有很强的阳离子交换能力。

制备沸石抗菌剂时,将沸石浸渍于高浓度的含银(铜)离子的水溶液中,使得银(铜)离子置换沸石结构内的碱金属或碱土金属离子。由于抗菌的有效成分—银(铜)离子主要是通过离子交换加入到载体中的,因此银(铜)离子的引入量一般都较大(2.5%左右),灭菌效果明显,使用寿命也长。

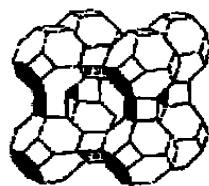


图2 沸石的结构代表图

Fig. 2 Representative diagram of zeolite structure

在制备沸石抗菌剂时,交换工艺控制比较严格。有文献表明^[9]: 载银—沸石抗菌剂的抗菌能力是随着离子交换量的增加,即随载银量的增加而提高的。但沸石和金属水溶液的离子交换有瞬时性^[30],如果溶液的浓度过大($> 0.1\text{mol/L}$),则会在表面沉积银颗粒堵塞沸石的孔道,影响沸石的抗菌性能和表观性能。国内也有人试图为降低生产成本使用天然沸石代替合成的4A沸石,但天然沸石由于含有蒙脱石等杂质,交换性能不如4A沸石。在一些要求不高的场合也可以应用。但抗菌效果也不如4A沸石抗菌剂。严建华等人^[31]对天然沸石的后处理研究表明,只有在适当的后处理温度下天然沸石抗菌剂才能有缓释性能。

目前比较成熟的沸石抗菌剂是日本Sinanen Zeomic公司的专利产品Zeomic XAW10D,即载银或载银和锌A型沸石。载银沸石含银为2.1~2.5wt%。载银沸石对各类细菌的MIC为62.5~500 $\mu\text{g/L}$,对真菌类为500~1000 $\mu\text{g/L}$ 。

2.2.3 磷酸盐系抗菌剂^[5]

作为抗菌材料载体的磷酸盐材料主要是指一些具有降解性的磷酸钙类物质,包括磷酸三钙(α -TCP, β -TCP)、羟基磷灰石(HA)、磷酸四钙(TeCP)及它们的混合物,其中降解性能显著的是 β -TCP陶瓷材料。据报道^[11],有关以磷酸钙为载体的抗菌材料的研究很活跃。磷酸钙是一种与生物具有良好亲和性的生物陶瓷材料,作为人工齿根、人工骨、生物骨水泥等生物材料已得到了广泛的应用。此外在食品添加剂、钙剂和催化剂等领域中它也有广泛的应用。因此它是一种安全性很高的抗菌载体材料。制备时通常是将磷酸钙与银离子化合物混合后于1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上进行高温烧结,再经粉碎、研磨后便可得之。其有效抗菌成分(Ag^{+})是通过载体材料的解析过程进入介质溶液的。

有关研究表明^[12],抗菌成分的析出量与磷酸钙载体的形态(颗粒、粉末或致密度等)、结晶度、晶格缺陷、比表面积等有关。此外被抗菌介质的物理化学性质、

载体的宏观结构,尤其是气孔尺寸、连通程度、空隙度,也会影响载体的降解和有效抗菌成分的析出。

Hosono 等人曾经研究过以多孔磷酸盐微晶玻璃 (LTAP) 为载体的载银灭菌材料^[13], 研究表明, 该多孔磷酸盐微晶玻璃载体中的银离子是由离子交换引入的, 且载体的气孔率、比表面积、密度等均会影响银离子的交换。

目前比较成熟的商品为: Novaron 以及 APACIAER^[2]。Novaron 是日本东亚合成公司的专利产品, 常见的组分为 $\text{Ag}_{0.17}\text{Na}_{0.29}\text{H}_{0.54}\text{Zr}_{12}(\text{PO}_4)_3$, 含银为 3.6wt%, 白色粉末, 粒度 $0.72 \sim 1\mu\text{m}$, 对各类细菌的 MIC 为 $125 \sim 1000\mu\text{g/L}$ 。APACIAER 是载银羟基磷灰石的商品名, 是一种无机广谱高效无毒型抗菌剂。该产品最早由美国 Sangegroup 研制和生产。目前这种抗菌剂由美国 Sangegroup、日本桑基公司等多家公司生产, 并销遍全球。该产品一般用于船体的抗菌防霉, 含银量也为 3.6wt%, 粒度在 $1\mu\text{m}$ 左右。

与羟基磷灰石类似的载银材料还有磷酸钙。载银磷酸钙由日本新东陶瓷株式会社和 ラサ工业株式会社等生产。清华大学的研究人员也已研制出载银羟基磷灰石涂料。国内这方面的产品还有 HN-300, 它是中科院泰兴材料厂于 1997 年开发的以磷酸复盐为载体的银系无机抗菌剂, 组成为 $\text{Ag}_{0.16}\text{H}_{0.84}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ 。

2.2.4 溶解性玻璃系抗菌剂

作为抗菌材料载体的玻璃通常是选用化学稳定性不高、并能溶解于水的磷酸盐或硼酸盐系统玻璃。但是以硼酸盐玻璃为载体的灭菌材料由于在溶出具有灭菌能力的金属离子的同时, 也可能溶出硼离子, 而目前对硼离子的毒性尚无定论。这就限制了这类抗菌材料的应用范围。磷酸盐玻璃的主要成分是磷, 它是对人体和环境都无害的富营养物质。在磷酸盐玻璃中引入一些灭菌性能很强的银、铜等金属离子可以制备长期、高效、缓释的新型抗菌材料。近几年欧美等国及日本已成功地进行了这类抗菌材料的商品化生产并取得了较好效益^[13]。

Senung Han^[15] 的研究结果表明: 玻璃溶解速率与银、铜的含量及溶解时间成正比, 且复合型的玻璃溶解速率比单独含银或含铜的玻璃溶解速率大, 含量高的比含量低的大, 单独含银的玻璃比单独含铜的大。研究结果还表明, 铜、银不但对玻璃的溶解速率具有协同效应, 而且对灭菌能力也有综合影响。但其机理还需作进一步探讨。

最近国内也有关于以磷酸盐玻璃为载体的抗菌材

料研究的综述报告^[14]。

主要的商品有^[2]: WA291 其主要组分为硅酸盐玻璃。WA291 粉的粒径为 $1\mu\text{m}$ 左右, 含银 1.5 ~ 3.0wt%。它是日本石硝子玻璃公司的专利产品。后来日本的平板玻璃公司、中央玻璃公司等又对其玻璃组分进行改进, 最终制成多种多样的载银玻璃: 有含 P_2O_5 、 MgO 、 Ag_2O ; P_2O_5 、 CaO 、 Ag_2O ; P_2O_5 、 CaO 、 SiO_2 、 Ag_2O ; P_2O_5 、 CaO 、 Na_2O (K_2O)、 Ag_2O 以及 SiO_2 、 B_2O_3 、 Na_2O 、 Ag_2O 等玻璃。

2.2.5 膨润土抗菌剂

膨润土为典型的层状粘土矿物, 其层间的阳离子易被交换, 因而具有很大的离子交换容量。蒙脱石(膨润土的主要成分)晶体的结构为: 二层硅氧四面体片夹一层铝(镁)氧(氢氧)八面体片构成的 2:1 型含结晶水硅酸盐矿物单元结构。层厚度为 1nm 左右。其通式为: $\text{Na}_x(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Al}_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 。层内由于四次配位的 Si 被 Al 代替和六次配位的 Al 被 Mg、Fe 等代替而产生负电荷, 使得层间存在大量的可交换的 Na^+ 和 Ca^{2+} 。

基于蒙脱石的纳米层状结构及可离子交换的特性, 人们通过对微米或亚微米级的蒙脱石微粉进行离子(Ag)交换从而获得在纳米尺度上金属与非金属复合的载银纳米复合抗菌材料, 达到了良好的抗菌效果。但是由于蒙脱石层间的银离子结合力较弱, 银离子容易从基体中游离出来并被还原, 使抗菌效果不能持久, 并且在使用初期, 有时会因为银离子的浓度过大而具有毒性。并且抗菌剂容易变色而影响抗菌制品的外观^[9]。

据报道, 山田善市等采用银的铵络合盐对膨润土中的碱金属离子进行离子交换, 控制了银离子的溶解速率和变色, 达到了较好的抗菌效果。

基于蒙脱石晶体的层间距离比较大这一特点, 日本大谷朝南用有机抗菌剂复合银离子进行交换得到了蒙脱石复合抗菌剂^[24]。这样弥补了无机抗菌材料的抗菌性能, 拓宽了膨润土抗菌剂的抗菌谱。然而, 由于蒙脱石 400 度左右结构破坏限制了该类型抗菌剂的应用。该类型目前无成熟的产品出现。

2.2.6 银-活性炭纤维型抗菌剂^[18-23]

载银活性炭和活性炭纤维抗菌剂常用于水的净化处理。含银活性炭纤维的制备最早见于日本 Oya 的工作^[19-20]; 将硝酸银用有机溶剂溶解后与酚醛树脂或沥青共混熔融纺丝; 然后高温碳化活化, 制得含银活性炭纤维。国内朱征^[24]等采用硝酸银浸渍活性炭纤维, 然

后在真空条件下高温加热分解的方法,在活性碳纤维表面沉积银,制得含银活性碳纤维。这两种方法有其优点也存在不足。前者由于溶剂的存在降低了沥青或酚醛树脂纺丝的强度且由于后期溶剂的逸出留下小孔而降低了纤维的拉伸强度。再者,银的存在也抑制了纤维的活化,使所得活性碳纤维的比表面积较低。后一种方法需要经过真空分解显然增加了工艺的复杂性。陈水挟^[21-23]等则利用活性碳纤维的氧化还原特性,并适当调整溶液的电化学性质,在常温下通过活性碳纤维的氧化还原反应及其吸附作用制得含银活性碳纤维。

3 应用领域

目前抗菌材料的应用领域越来越广泛,从日常穿用的纤维服装,到居家常用的家用电器、卫生陶瓷制品、塑料薄膜以及建筑用的钢板、涂料等,都已经或正在逐步采用抗菌材料。下面分别举例说明抗菌剂在这些方面的应用。

3.1 纤维制品

在抗菌产品中,内衣、鞋袜、手术服、老年人及儿童服装等纤维制品的加工十分引人注目。纤维抗菌加工的方法分为两种:填充型和后加工型。填充型是将抗菌剂与各种合成纤维共混纺丝成纤维。可在聚酯纤维中混入少量银系抗菌剂。由于抗菌剂被混入纤维内部因而这种方法得到的抗菌纤维的耐洗涤性好,即抗菌效果持续时间长。后加工型是在纤维后加工过程中将抗菌剂通过化合键或氢键结合在纤维表面,而纤维内部没有抗菌剂。这种抗菌纤维只在短时间体现出抗菌性,耐洗涤性较差。

3.2 塑料

在日常生活中存在着多种多样的塑料制品:如厨房用具、卫生间设施、垃圾箱、家用电器的塑料外壳、壁纸、食品包装袋等等。由于温度、湿度合适,非常容易感染细菌,因此对此类材料进行抗菌加工是极其必要的。用于塑料制品的抗菌剂主要是银系抗菌剂和有机系抗菌剂。与抗菌纤维一样,塑料制品的抗菌加工也有填充型和后加工型两种,所得产品的优缺点也是类似的。

3.3 涂料

居住环境中使用抗菌涂料,也是一个行之有效的抵抗感染和杀灭细菌的办法。为使涂层中的抗菌剂发挥作用,接触杀菌是必要条件,而且涂层表面的抗菌剂

对涂料的色泽不应有太大的影响。另外,抗菌剂在涂层表面的均匀分散程度也直接影响着抗菌效果的优劣。

3.4 卫生陶瓷

由于 浴室、卫生间等场合一般比较潮湿,很容易滋生细菌,因此开发“卫生”陶瓷是很有必要的。陶瓷的烧结温度非常高(一般在 1100 ~ 1300 °C 左右),故应添加高温下稳定的无机系抗菌剂。

4 存在的问题

虽然无机抗菌剂有着种种的优势,并越来越成为抗菌剂的主流,但应用无机抗菌剂也存在一些问题:

(1) 抗菌性的稳定性问题。因为无机抗菌剂大多含有银离子,其化学性质活泼,易转变成棕色的氧化银,或经紫外光催化还原成黑色的单质银。变色后不仅降低了抗菌性,而且还将使白色或浅色制品无法应用。

(2) 大量使用银,成本高,制约了在更大范围的应用。

所以解决无机抗菌剂的变色问题和降低成本是两个难题。此外还有些相关方面的问题需要解决:

(1) 抗菌指标的建立。与有机抗菌剂相比,无机抗菌剂抗菌指标的建立更复杂。有必要建立一套简便易行、检验结果重复性好、实验结果与实用效果相关性高的评价基准和方法,以指导产品的开发和消费。

(2) 对银的安全用量需要进一步限定。欧美等国规定银的安全用量限于 $50 \times 10^{-9} \sim 100 \times 10^{-9}$ 以下,超过这个用量就会发生中毒。另外大量使用载银无机抗菌剂会引起环境问题。

5 无机抗菌剂的发展趋势

有机/无机、无机/无机等多种复配方式或抗菌微粒组装等技术是抗菌剂发展的一个趋势。

(1) 为了克服离子溶出型无机抗菌剂抗菌谱的局限性,可采用有机/无机复合的方式将有机抗菌剂交换到层间距比较大的粘土矿物上,以扩宽抗菌剂的抗菌谱范围^[24]。

(2) 无机/无机复配体系中,各种不同无机抗菌剂的固有抗菌活性可能会显著的增强,在低添加量的情况下获得更高更全面的抗菌性能。如光催化抗菌剂与离子溶出型抗菌剂复合^[25]。

(3) 组装型抗菌剂一般由载体核、包覆层组成。外包敷层可改善抗菌的缓释性能及与基体的亲和性能。

此外找到有效抑制银系抗菌剂变色的方法也是各国研究人员努力的一个方向。

参 考 文 献

- 1 汪 山,程继健,陈 奇. 中国陶瓷, 2000. 36(2): 7—9
- 2 张文钰,张羽天. 贵金属, 1998. 19(4): 50—53
- 3 李毕忠. 化工新型材料, 2000. 28(6): 8—12
- 4 丁向阳. 玻璃与搪瓷, 2000. 28(4): 42—47
- 5 王德平,黄文敏. 建筑材料学报, 2000. 3(1): 73—79
- 6 李晓平,徐宝琨. 功能材料, 1999. 30(3): 242—248
- 7 肖清华,李博文. 中国非金属矿导报, 1999. 6: 5—7
- 8 黄占杰. 材料导报, 1999. 13(2): 35—38
- 9 M. Rivera—Garza. Microporous and Mesoporous Materials, 2000. 39: 431—444
- 10 张文钰. 化工新型材料, 1997. 6: 20—22
- 11 王耀明,贾光耀. 广东建设报, 1998: 11—23
- 12 黄占杰. 功能材料, 1997. 28(1): 1—4
- 13 Hoson Hideo, Abeyoshihiro. Materials Research Bulletin, 1994. 29 (11): 1157—1162
- 14 汪 山,程继健. 玻璃与搪瓷, 1999. 27(3): 53—57
- 15 Russell AD, path FGC, Pham S, et al. Progress in Medicine Chemistry(vlo 31) [C]. USA: Ellis G P and Luscombe D K Elsevier Science Press, 1994: 351—370
- 16 李博文,肖清华. 非金属矿, 2001. 24(5): 17—18
- 17 冯乃谦,严建华. 硅酸盐通报, 2002. 3: 7
- 18 陈水挟,罗 颖. 材料科学与工程, 2001. 19(4): 7—13
- 19 A. Oya, s. Yoshida, Y. ABE, T. izuka and Makiyama. carbon, 1993. 31(1): 71—73
- 20 A. Oya, Wahahara, t. yoshida, crabon, 1993. 31: 1243—1247
- 21 Ruowen Fu, Harmin Zeng, Yun lu. Carbon, 1995. 33(5): 657
- 22 Ruowen Fu, Harmin Zeng, Yun Lu. Carbon, 1993. 31(4): 1089
- 23 朱 征. 离子交换与吸附, 1995. 11(3): 200—205
- 24 大谷朝南. つつてろミカル, 1996. 25(19): 5—14
- 25 Konagaya, Shigeji. US, 6013275, 2000
- 26 J Disdier, J M Hermann, P Pichapt. Chem. Soc, Faraday Trans, 1983. 1: 79—65
- 27 M fujihira, Y Satoh, Y Osa. Bull hem. Soc. Jpan, 1982. 1: 666
- 28 E C Butler A P Duivs. Photochem. Photobiol. A. Chem, 1993. 70: 279
- 29 I Begia, P V Kamat. Phy Chem, 1995. 99: 9182
- 30 Tarasevish Yu. Khim. Technol, 1997. 18(4): 347—352
- 31 严建华,封孝信,郝挺宇. 非金属矿, 2001. 24(5): 19—21
- 32 Yoshihiko kikuchi, Kyanosunada. Photochem Photobiol. A. Chem, 1997. 106: 51—66