

钽表面铜掺杂 Ta₂O₅ 纳米棒的制备及抗菌性能研究

王翠翠, 李新宇, 童晨光, 蔡安琦, 郭宏伟, 殷海荣

(陕西科技大学 材料科学与工程学院 陕西省无机材料绿色制备与功能化重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要: 本实验采用两步水热法在钽基体表面制备出掺杂 Cu²⁺ 的 Ta₂O₅ 纳米棒薄膜。采用 XRD、SEM、XPS 等方法分析了材料的物相和表面微观结构。用 ICP 检测了样品在生理盐水中离子析出浓度, 最后通过平板计数法检验了不同含量铜掺杂 Ta₂O₅ 薄膜的抗菌能力。结果表明, 通过两步水热处理, 在钽表面生成了简单斜方晶体结构的 Ta₂O₅ 纳米棒阵列, Cu²⁺ 的掺杂不会对纳米棒薄膜的微观形貌和物相造成显著影响。随时间的增加, 掺铜薄膜的铜离子析出速率逐渐趋于平缓。平板计数法表明, Cu²⁺ 的掺杂量达到 2.68 at% 时, 铜掺杂 Ta₂O₅ 纳米棒薄膜的抗菌性能最好, 抗菌率达 99.2%。

关键词: 钽; 水热处理; Ta₂O₅ 纳米棒; 铜掺杂; 抗菌性

中图分类号: TG174.4; TG146.4⁺16

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)09-3163-07

钽由于良好的生物相容性而被广泛地应用于髌关节置换术^[1-4]、脊椎椎间融合^[5,6]和修补骨缺损^[7]。与不锈钢和钛合金相比, 钽表面可以生成致密的氧化膜从而具有非常优异的化学稳定性^[8]。另外, 低模量多孔钽具有高容积孔隙率和高摩擦系数以及与骨骼类似的强度^[9], 因此钽作为硬组织植入材料具有显著的优势。然而钽的抗菌性能不佳, 植入人体后存在感染风险^[10], 这限制了钽作为生物材料在临床中的应用。因此, 对钽进行表面改性使其获得良好的抗菌性具有重要意义。

植入材料的表面形貌对其生物学性能有重要影响, 纳米结构材料表面(如纳米纤维、纳米棒、纳米管、纳米颗粒等)具有较大的比表面积可以提高粒子的活性, 适合细胞粘附、铺展和生长^[11-13]。将海藻酸盐纳米纤维和羟基磷灰石纳米晶体结合在一起作为支架材料时, 成骨细胞在支架复合物上呈纺锤状并带有丝状伪足从而与支架复合物形成极强的粘附效应^[14]; 采用多次阳极氧化技术可以在金属钛表面制备(001)晶面择优生长的 TiO₂ 纳米管阵列, 这种纳米管阵列在模拟体液(SBF)中能够为生物矿化和蛋白吸附提供更多的活性位点, 加速羟基磷灰石的沉积并增加蛋白吸附量, 表现出更优异的生物学活性^[15]。综上, 作者期望通过改变钽表面的纳米结构形貌, 进而改善其生物学性能。

铜离子具有广谱杀菌的能力^[16], 是目前医用金属材料表面改性层中添加的抗菌物质之一。一般认为铜离子的主要抗菌机理有两种: 一是铜离子带正电荷,

微生物细胞带负电荷, 两者相接触时, 正负电荷会通过库仑力相互吸引, 使得铜离子吸附在细胞膜表面上, 从而破坏细菌的细胞膜结构^[17,18]; 二是铜离子穿透细菌的细胞膜进入细菌内部与细胞内部的蛋白质上的巯基(-SH)、氨基(-NH)等发生反应, 使细菌的蛋白质凝固, 破坏细胞合成酶的活性, 从而造成细菌丧失分裂增殖能力或死亡^[19]。S. Kalaivani 通过化学沉淀法制备出一种掺杂 Cu²⁺ 的 CaSiO₃ 粉体并通过电泳沉积在钛合金基体上制备了掺铜的 CaSiO₃ 涂层^[20], 抗菌实验表明掺有铜离子的涂层对金色葡萄球菌具有明显的抑菌效果。S. Kalaivani 认为铜离子的抗菌作用源于带正电荷的 Cu²⁺ 附着在细菌带负电荷的细胞膜上, 导致形成不规则形状的凹坑外膜, 这种结构变化导致了膜渗透性的变化, 继而引发了亲脂质分子和膜蛋白的释放最终引起细菌死亡。Lan Zhang 等人通过微弧氧化在 Ti 基体上制备了掺铜的 TiO₂ 涂层^[21], 细胞实验表明较低含量的 Cu²⁺ 可以促进成纤维细胞转变成纤维细胞表型, 并分化成肌纤维细胞提高细胞内特异性蛋白含量, 抑菌实验表明 Cu²⁺ 可以产生活性氧, 损伤呼吸道酶, 从细菌的细胞膜中提取负电荷, 从而导致细胞膜溶解以及细胞质渗漏最终细菌死亡。

目前关于 Ta₂O₅ 纳米棒涂层在生物材料领域的抗菌改性的研究报道较少。本研究采用一种简便易行的两步水热法在 Ta 基体上制备了掺杂 Cu²⁺ 的氧化钽纳米棒, 通过改变水热反应溶液浓度调节涂层中 Cu²⁺ 的含量。通过 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜

收稿日期: 2019-08-23

基金项目: 国家自然科学基金(青年项目)(51801117); 陕西省自然科学基金(青年项目)(2018JQ8008); 西安市未央区科技计划项目(201706); 陕西省国际科技合作计划项目(2018KW-030)

作者简介: 王翠翠, 女, 1988 年生, 博士, 陕西科技大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021, E-mail: wangcuicui@sust.edu.cn

(SEM)以及 X 射线光电子能谱 (XPS) 对试样进行表面物相、形貌和元素表征, 采用平板计数法比较不同 Cu^{2+} 掺杂量的 Ta_2O_5 纳米棒薄膜的抗菌性。

1 实验

1.1 样品制备

在本实验中, 以直径为 15 mm 厚度为 2 mm 的纯钽片为基体。将经过抛光的钽片依次在丙酮、乙醇和去离子水中超声清洗后烘干备用。将钽片放入 50 mL 规格的聚四氟乙烯自清洁水热反应釜内衬中, 加入 HF 和 H_2O_2 混合溶液 30 mL, HF 浓度为 0.2 mol/L, H_2O_2 浓度为 1 mol/L。然后在 220 °C 条件下加热 24 h。第一步水热反应完成后, 对样品进行超声清洗并在 60 °C 下烘干, 然后将烘干的样品放入装有不同浓度的氯化铜溶液(0.001, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2 mol/L)的水热反应釜中在 200 °C 条件下加热 2 h, 最后用去离子水超声清洗掉表面的氧化铜等杂质并在 60 °C 干燥, 所获得样品按顺序命名为 Cu1、Cu2、Cu3、Cu4 和 Cu5。

1.2 结构和形貌表征

本实验采用 X 射线衍射仪 (日本理学, D/max-2200PC; Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线, 管电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA, 扫描步长 0.020°, 扫描范围 20°~70°) 对涂层的物相组成和晶体结构进行分析。采用高分辨场发射扫描电镜(FEI, Verios 460; 加速电压 2.0 kV, 电子束流 25 pA)对薄膜的表面形貌和细菌具体形貌进行观察, 并利用 EDS 进行元素分析。通过 X 射线光电子能谱 (AXISULTRA, Kratos; Al $\text{K}\alpha$ 射线单色源, 功率 100 W, $\text{Cl}1s$ 校对结合能 284.8 eV)测定薄膜中的元素价态。

1.3 抗菌性能评价方法

利用平板计数法检验样品对大肠杆菌的抗菌性, 抗菌测试之前将抗菌实验所需用具和样品在 121 °C 下灭菌 30 min。用 PBS 缓冲液对待测试样品进行漂洗, 然后将样品置于无菌的 24 孔板中, 在试样表面滴加 50 μL OD 值为 0.05 的细菌悬液和 950 μL 液体培养基, 在各孔之间加入足够可挥发的去离子水, 随后置于 37 °C 恒温培养箱中培养。细菌孵育 24 h 后, 将样品转移至新孔, 用移液枪吸取 1 mL 的 PBS 加入到各试样表面超声 5 min 以洗脱试样表面仍存活的细菌, 继续用 PBS 将含活菌的细菌悬液稀释 10^5 倍, 用移液枪吸取 50 μL 最终稀释后的细菌悬液并滴在含固体培养基的培养皿中, 用灭菌的玻璃弯棒将其均匀涂抹开后放在 37 °C 恒温培养箱中培养。18 h 后用取出培养皿对仍存活的菌落进行计数并进行拍照, 并根据 $R=(N_0 - N_t)/N_0 \times 100\%$ 计算试样的抗菌率, 其中 N_0 、 N_t 分

别为对照样品和实验样品表面存活的菌落数。

1.4 细菌扫描样品制备

将细菌在样品表面 37 °C 孵育 24 h 后, 用 PBS 泡洗两次后, 加入 1 mL 3% 戊二醛固定液, 4 °C 静置 1 h, 然后分别用 30%, 70%, 80%, 90%, 95%, 100% 的乙醇溶液脱水, 真空干燥后喷金处理进行扫描观察。

1.5 离子析出

将样品浸泡于盛有 10 mL 0.9% 生理盐水的试管中, 密封, 置于 37 °C 培养箱中, 浸泡 0~7 d 后, 取出样品, 用电感耦合等离子-原子发射光谱 (ICP; ICAP 6300, THEM, USA) 测试浸泡液中 Cu^{2+} 的浓度, 作为薄膜元素析出的指标。

2 结果与讨论

2.1 铜掺杂前后钽表面 Ta_2O_5 纳米棒薄膜的结构分析

XRD 图谱 (图 1) 表明在不同浓度的 CuCl_2 溶液中掺杂的样品均未出现基体 Ta 和薄膜 Ta_2O_5 (简单斜方) 以外的物相, 说明掺杂 Cu 不会在钽表面 Ta_2O_5 纳米棒薄膜内产生新的物相。另外, 各样品的衍射峰均未发生明显的偏移, 说明 Cu 的掺杂不会导致 Ta_2O_5 的物相发生晶格畸变。

钽表面 Ta_2O_5 薄膜掺杂铜前后的表面形貌如图 2 所示。图 2a 为抛光钽经过水热处理后的表面形貌, 经过水热处理后钽表面形成了整齐排列的纳米棒阵列结构, 这些纳米棒的直径为 (27.7 ± 1.1) nm, 间距小于 90 nm。有研究表明纳米棒间距小于 96 nm 时可以增强成骨细胞的粘附、增殖、分化以及细胞外基质的矿化^[22]。图 2b~2f 为 Ta_2O_5 薄膜在不同浓度的 CuCl_2 溶液中二次水热处理后的形貌, 与未掺杂的 Ta_2O_5 薄膜对比, 二次水热处理的薄膜在形貌上没有产生明显变化, 这表明二次水热处理基本不改变 Ta_2O_5 薄膜原有的纳米阵列结构。掺杂前后的 EDS 结果 (图 3) 表明当二次水

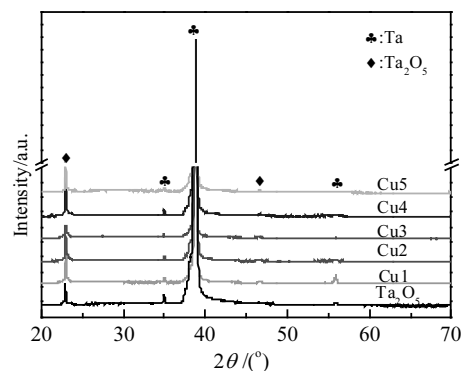


图 1 Ta_2O_5 掺杂 Cu^{2+} 前后的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of Ta_2O_5 before and after Cu^{2+} doping

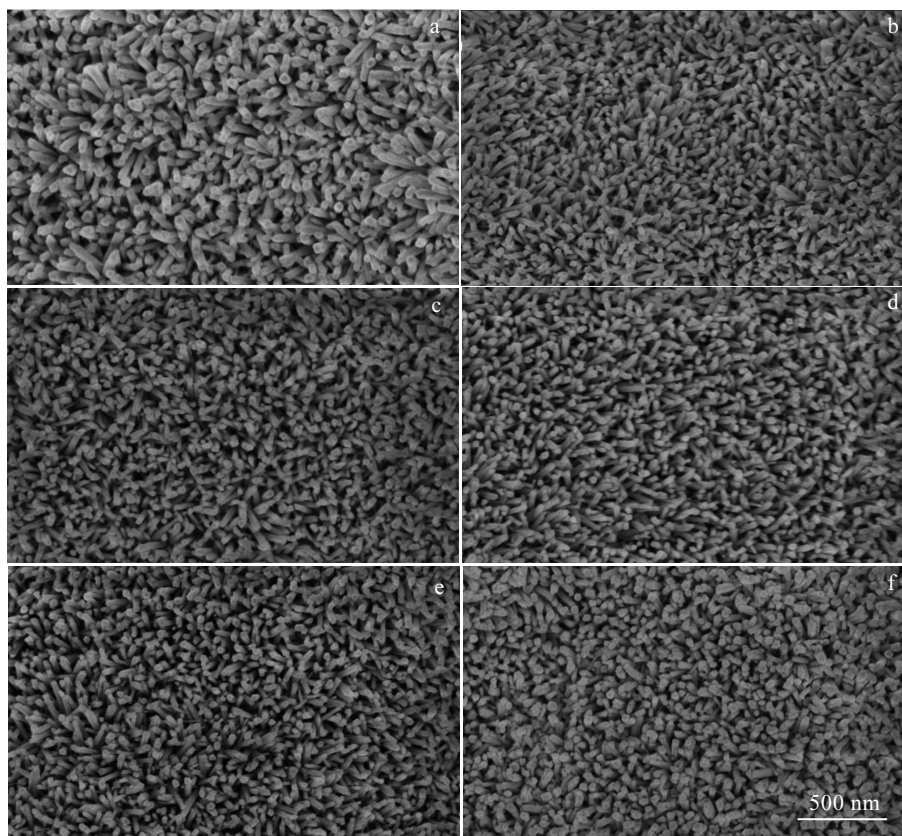


图 2 钽表面 Ta₂O₅ 薄膜掺杂铜前后的 SEM 图片

Fig.2 SEM images of Ta₂O₅ film before and after Cu²⁺ doping on tantalum: (a) Ta₂O₅, (b) Cu1, (c) Cu2, (d) Cu3, (e) Cu4, and (f) Cu5

热反应溶液中 Cu²⁺ 的浓度逐渐增加时, Ta₂O₅ 薄膜中含有的铜元素含量逐渐增加, Cu²⁺ 浓度达到 0.05 mol/L 时, Ta₂O₅ 薄膜中含有的铜元素含量达到最大值 2.68at%; 当 Cu²⁺ 的浓度增加到 0.1 mol/L 时, Ta₂O₅ 薄膜中铜元素含量反而下降到 1.86at%; Cu²⁺ 的浓度达到 0.2 mol/L 时, Ta₂O₅ 薄膜中铜元素含量为 1.80at%。CuCl₂ 溶液在水热反应过程中受到温度和浓度等条件影响会生成 CuO 纳米颗粒^[23], 在本实验中, 随着 CuCl₂ 溶液浓度增加, CuO 纳米颗粒逐渐增多, 这些纳米颗粒沉积在 Ta₂O₅ 薄膜表面阻止了 CuCl₂ 溶液中的 Cu²⁺ 进入 Ta₂O₅ 薄膜。因此, 随着二次水热反应溶液中 Cu²⁺ 的浓度的增加, Ta₂O₅ 薄膜中铜元素的含量呈先增大后减小最后逐渐稳定的趋势。

图 4a 是 Ta₂O₅ 薄膜和掺杂样 Cu3 的 XPS 能谱图, 与未掺杂的 Ta₂O₅ 薄膜相比, 掺杂样 Cu3 不仅含有与 Ta₂O₅ 薄膜一致的 O 1s 和 Ta 4f 轨道而且含有 Ta₂O₅ 薄膜不具有的 Cu 2p 轨道, 这与 EDS 检测出掺杂样中含有 Cu 的结论相一致。Cu2p 的高分辨谱(图 4b) 表明在 932.9, 933.9, 943.1 和 953.8 eV 结合能处出现特征峰, 这些特征峰与 Cu²⁺ 相对应^[24], 说明铜元素以 Cu²⁺

的形式掺杂进入 Ta₂O₅ 纳米棒薄膜。

2.2 抗菌性能评价与分析

纯钽、Ta₂O₅ 薄膜以及不同 Cu²⁺ 掺杂量的样品与大肠杆菌共培养后的平板计数法所获得的结果如图 5 所示。统计结果表明, 与纯钽相比, Ta₂O₅ 薄膜没有显著的抗菌性, 随着 Ta₂O₅ 薄膜中 Cu²⁺ 含量的增加, Ta₂O₅ 薄膜的抗菌性能显著提升, Cu3 的抗菌率达到最大值 99.2%。Cu²⁺ 含量继续增加, Cu4 和 Cu5 的抗菌性出现略微下降并最终维持在 95% 以上, 这一趋势与 EDS 测得的薄膜中的 Cu²⁺ 含量相对应, 表明 Cu²⁺ 掺杂 Ta₂O₅ 薄膜的抗菌性能主要与薄膜中 Cu²⁺ 的掺杂量有关。

纯钽、Ta₂O₅ 薄膜和 Cu²⁺ 掺杂 Ta₂O₅ 薄膜 (Cu3) 与大肠杆菌共培养后的样品表面大肠杆菌的具体形貌如图 6 所示。图 6a 中样品表面的大肠杆菌表面光滑且形态饱满, 属于正常生长的大肠杆菌, 说明纯钽不具有明显的抗菌性。图 6b 中 Ta₂O₅ 薄膜上的大肠杆菌的形貌与纯钽相比没有发生显著变化, 说明 Ta₂O₅ 薄膜亦没有显著的抗菌性。图 6c 中大肠杆菌的表面形貌发生了明显变化, 大肠杆菌的表面变得非常粗糙, 这可能是由于 Cu²⁺ 掺杂 Ta₂O₅ 薄膜释放出带正电荷的

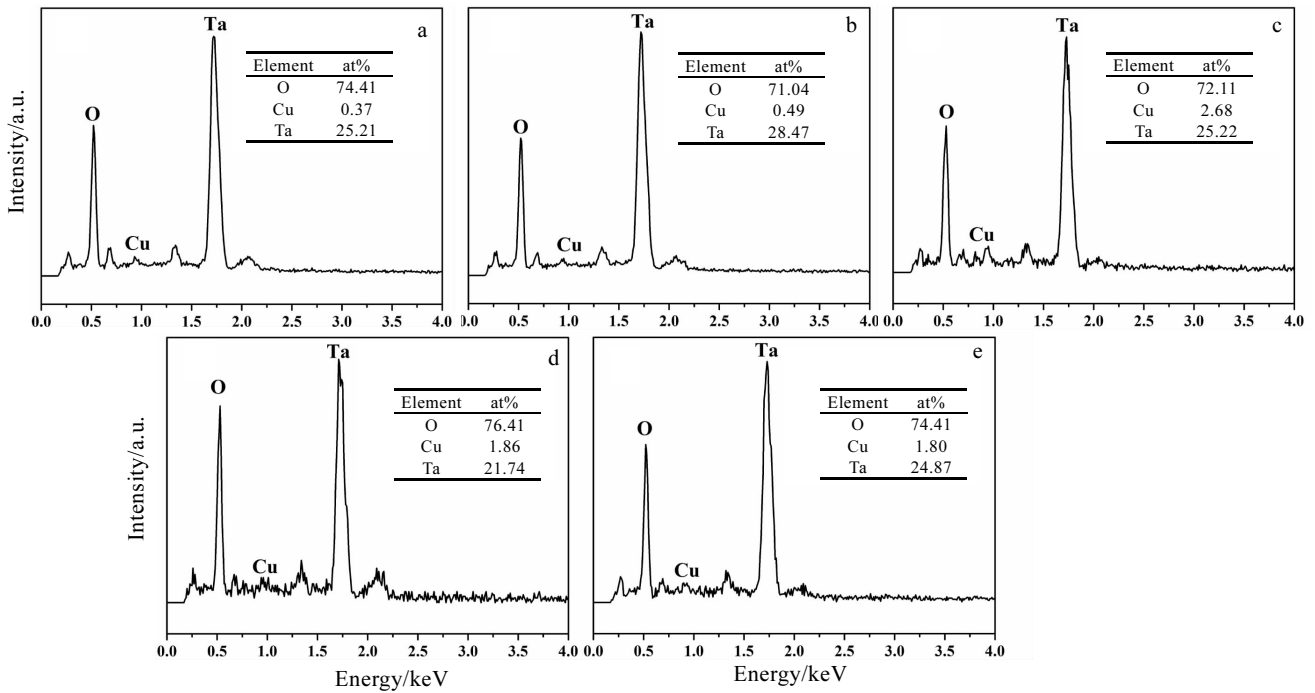


图 3 在不同浓度 CuCl₂ 溶液中掺杂后 Ta₂O₅ 薄膜的 EDS 能谱

Fig.3 EDS spectra of Ta₂O₅ film doped in CuCl₂ solution of different concentrations: (a) Cu1, (b) Cu2, (c) Cu3, (d) Cu4, and (e) Cu5

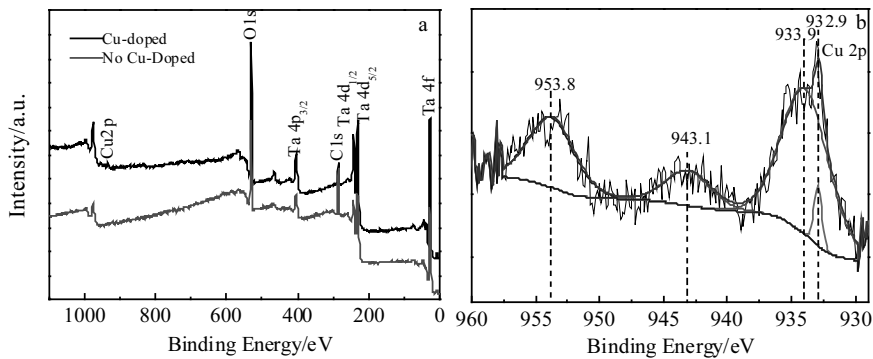


图 4 Ta₂O₅ 薄膜和 Cu²⁺ 掺杂 Ta₂O₅ 薄膜的 XPS 总谱及 Cu 2p 的高分辨光谱

Fig.4 XPS full spectrum detected on the Ta₂O₅ films before and after Cu²⁺ doping (a) and high-resolution spectra of Cu 2p (b)

Cu²⁺附着在大肠杆菌带负电荷的细胞膜上，导致其形成不规则形状的凹坑外膜。图 6d 中薄膜表面的大肠杆菌已经死亡，可以观察到该细菌只剩下破损的细胞膜，说明其细胞膜发生破损导致细胞质外漏并最终死亡。因此，Cu²⁺对大肠杆菌细胞膜结构的破坏并使其细胞质渗漏最终使其死亡是 Cu²⁺掺杂 Ta₂O₅ 薄膜抗菌的主要机理。

5 个 Cu3 样品分别在 10 mL 生理盐水中浸泡 7 d 内的平均累计 Cu²⁺析出情况如图 7 所示，在生理盐水中浸泡的第 1 天 Cu²⁺析出速率最大，随着浸泡时间的增加析出速率逐渐减小并最终趋于稳定。目前已有研究表明 Cu²⁺浓度达到 10⁻⁵ mol/L (约 0.64 μL/L) 时即可达

到最佳抗菌效果^[25]。其总的 Cu²⁺析出浓度远远低于国际卫生组织所规定的成人每日最高摄入量(0.03 mg/kg)，符合硬组织植入材料在植入人体初期所需要的抗菌要求。

Cu3 在生理盐水中浸泡 7 d 后与大肠杆菌共培养的平板计数结果如图 8 所示，其抗菌率约为 87.35%，较初始的 Cu3 样品仍保持一定的抗菌性。主要原因可能是浸泡 7 d 后样品表面析出了部分 Cu²⁺，使薄膜中可析出的 Cu²⁺含量减小从而导致抗菌能力略微减弱。图 7 中第 7 d 的离子析出浓度与抗菌实验结果在理论上存在一定误差，其原因可能是抗菌实验中的混合菌液为 1 mL 而离子析出实验则为 10 mL 生理盐

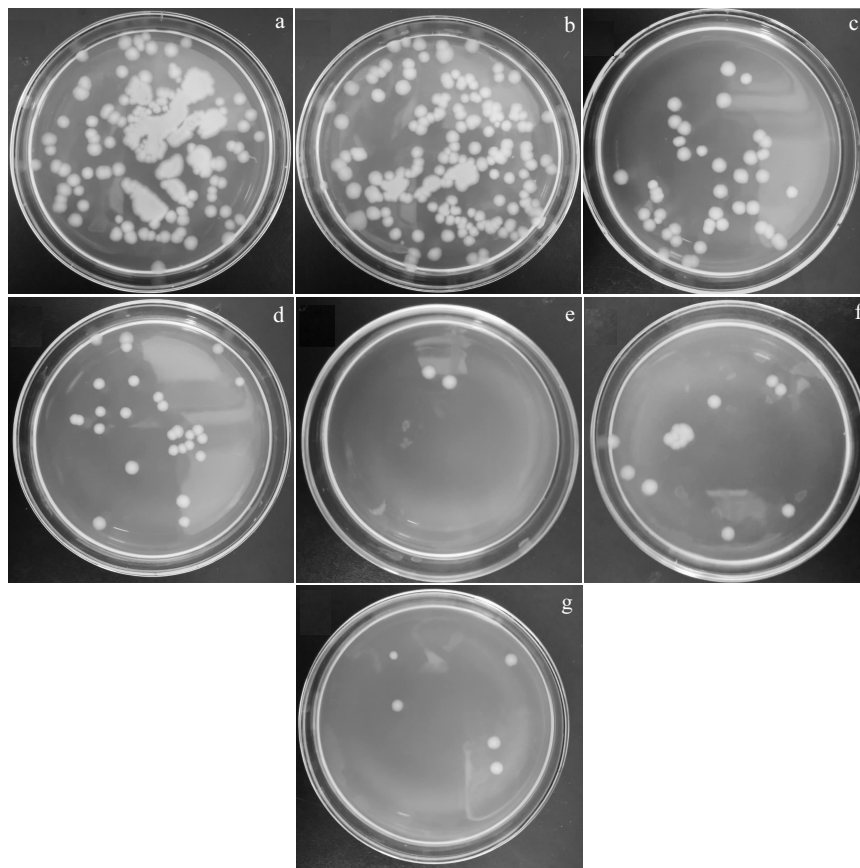


图 5 不同样品与大肠杆菌共培养后的平板计数图片

Fig.5 Plate counting images of different samples cultured with *E.coli*: (a) pure tantalum, (b) Ta₂O₅ film, and (c~g) Cu1~Cu5

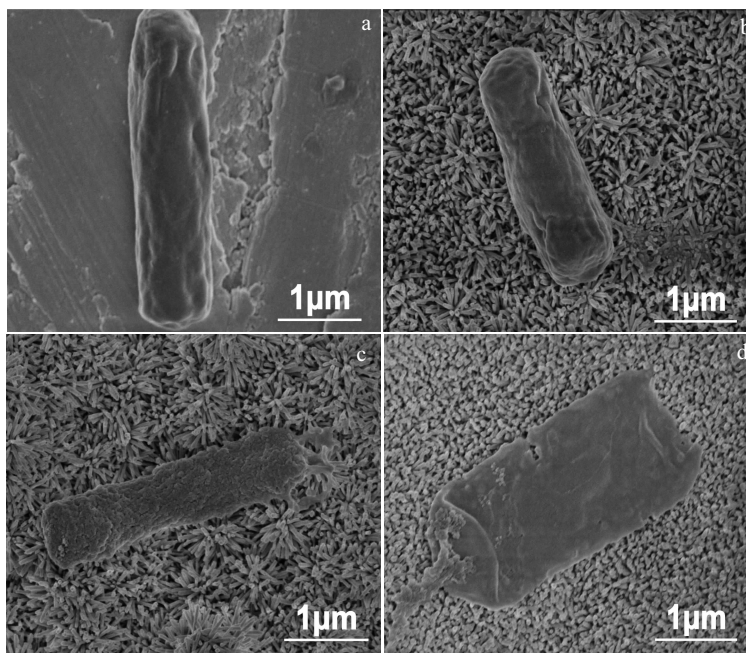


图 6 大肠杆菌与不同样品共培养 24 h 后的具体形貌

Fig.6 Morphologies of *E.coli* co-cultured with different samples for 24 h: (a) pure tantalum, (b) Ta₂O₅, and (c, d) Cu3

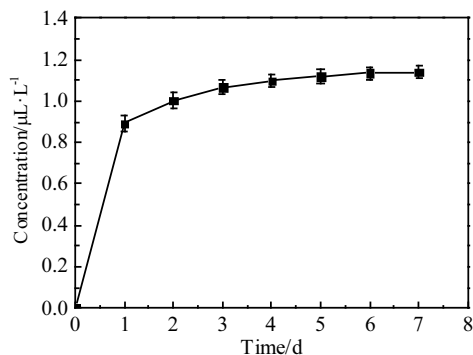


图 7 Cu₃ 在生理盐水中浸泡 7 d 内的 Cu²⁺析出变化曲线

Fig.7 Cu²⁺ precipitation curve of Cu₃ immersed in normal saline for 7 d

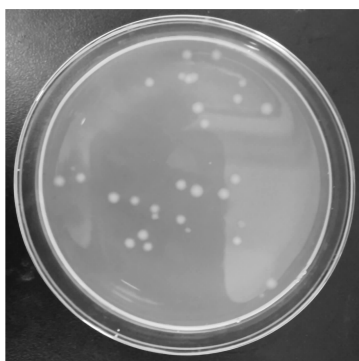


图 8 Cu₃ 在生理盐水中浸泡 7 d 后与大肠杆菌共培养的平板计数图片

Fig.8 Plate counting image of Cu₃ immersed in normal saline for 7 d and them cultured with *E.coli*

水，那么薄膜在实际的抗菌实验中的离子析出浓度应为测量值的 10 倍左右。因此 Cu²⁺掺杂 Ta₂O₅ 薄膜中的 Cu²⁺在生物中的析出情况仍需要进一步研究。

3 结论

1) 采用两步水热法在钽表面制备了一层均匀的 Cu²⁺掺杂 Ta₂O₅ 纳米棒薄膜。

2) 随着掺杂溶液浓度的增加，薄膜中的 Cu²⁺含量呈先增大后减小最后趋于稳定的趋势。Cu²⁺的掺杂不会改变 Ta₂O₅ 薄膜的物相和表面形貌。Cu²⁺在生理盐水中的析出速率呈逐渐减小并趋于稳定的趋势。

3) Cu²⁺掺杂 Ta₂O₅ 薄膜的主要抗菌机理是其析出的 Cu²⁺破坏大肠杆菌细胞膜结构，并使其细胞质渗漏。当 Cu²⁺掺杂量达到最大值 2.68 at%时，薄膜的抗菌性达到最佳值 99.2%。

参考文献 References

[1] Gruen T A, Poggie R A, Lewallen D G *et al.* *The Journal of Arthroplasty*[J], 2005, 20(3): 369

[2] Jafari S M, Bender B, Coyle C *et al.* *Clinical Orthopaedics and Related Research*[J], 2010, 468(2): 459

[3] Ebied A M, Ebied A A, Marei S *et al.* *Journal of Orthopaedics and Traumatology*[J], 2019, 20(1): 23

[4] Solomon L B, Abrahams J M, Callary S A *et al.* *The Journal of Bone and Joint Surgery*[J], 2018, 100(22): 1926

[5] Wigfield C, Robertson J, Gill S *et al.* *British Journal of Neurosurgery*[J], 2003, 17(5): 418

[6] Li Na, Hu Wenqing, Xin Wenqiang *et al.* *Journal of Comparative Effectiveness Research*[J], 2019, 8(7): 511

[7] Khan F A, Rose P S, Yanagisawa M *et al.* *Clinical Orthopaedics and Related Research*[J], 2012, 470(2): 594

[8] Xu Gaoqiang, Shen Xinkun, Hu Yan *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 272: 58

[9] Yu Xiaoming(于晓明), Tan Lili(谭丽丽), Yang Ke(杨柯). *Chinese Orthopaedic Journal of Clinical and Basic Research*(中国骨科临床与基础研究杂志)[J], 2013, 5(2): 115

[10] Huang Hengli, Chang Yinyu, Chen Hungjui *et al.* *Journal of Vacuum Science & Technology A* [J], 2014, 32(2): 02B117

[11] Ranella A, Barberoglou M, Bakogianni S *et al.* *Acta Biomaterialia*[J], 2010, 6(7): 2711

[12] Huang Xiaohua, Neretina S, El-Sayed M A. *Advanced Materials*[J], 2009, 21(48): 4880

[13] Abd-Elaal A A, Tawfik S M, Shaban S M. *Applied Surface Science*[J], 2015, 342: 144

[14] Chae T, Yang H, Leung V *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*[J], 2013, 24(8): 1885

[15] Quan Yue(权月), Yin Jie(尹杰), Wang Yuanyuan(王园园) *et al.* *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2019, 47(4): 97

[16] Zhang Erlin, Li Fangbing, Wang Hongying *et al.* *Materials Science and Engineering C*[J], 2013, 33(7): 4280

[17] Molteni C, Abicht H K, Solioz M. *Applied and Environmental Microbiology*[J], 2010, 76 (12): 4099

[18] Wang Tuoyuan(王拓远), Que Fei(阙斐), Li Fangfang(李芳芳) *et al.* *Food Science and Technology*(食品科技)[J], 2017(10): 12

[19] Wang qinxin(王庆新). *World Nonferrous Metal*(世界有色金属)[J], 2011(9): 68

[20] Kalaivani S, Singh R K, Ganesan V *et al.* *Journal of Materials Chemistry B*[J], 2014, 2(7): 846

- [21] Zhang Lan, Guo Jiaqi, Yan Ting *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2018, 434: 633
- [22] Zhou Jianhong, Li Bo, Lu Shemin *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2013, 5(11): 5358
- [23] Feng Lai, Liu Liangming, Cao Wei. *Chemical Geology*[J], 2018, 476: 100
- [24] Zhang Lan, Guo Jiaqi, Huang Xiaoyan *et al.* *Journal of Materials Chemistry B*[J], 2016, 4(21): 187
- [25] Wang Xiaolan(王晓岚). *Thesis for Master Degree(硕士论文)*[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015

Preparation and Antibacterial Properties of Ta₂O₅ Nanorods Doped with Copper on Tantalum

Wang Cuicui, Li Xinyu, Tong Chenguang, Cai Anqi, Guo Hongwei, Yin Hairong

(Shaanxi Key Laboratory of Green Preparation and Functionalization for Inorganic Materials, School of Material Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Ta₂O₅ nanorod films doped with Cu²⁺ were prepared by a two-step hydrothermal method on tantalum. XRD, SEM and XPS were used to analyze the phase and surface microstructure of the materials. The ion precipitation concentration of samples in normal saline was detected by ICP, and the antibacterial ability of Ta₂O₅ films with different contents of copper was tested by a plate counting method. The results show that Ta₂O₅ nanorods with simple rhombic crystal structure are generated on the tantalum surface by two-step hydrothermal treatment, and the doping of Cu²⁺ does not significantly affect the microstructure and phase of the nanorods. With the increase of time, the precipitation rate of copper ions in copper-doped films gradually tends to be stable. The result of plate counting shows that when the doping amount of Cu²⁺ reaches 2.68 at%, the copper doped Ta₂O₅ nanorod film has the best antibacterial performance and the antibacterial rate reaches 99.2%.

Key words: tantalum; hydrothermal treatment; Ta₂O₅ nanorods; copper doping; antimicrobial properties

Corresponding author: Wang Cuicui, Ph. D., School of Material Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, P. R. China, E-mail: wangcuicui@sust.edu.cn