

光催化抗菌剂在医用抗菌方面的应用进展

李媛^{1,2}, 韩玲珏¹, 王玥¹, 李鹏辉¹, 张甜^{1,2}

(1. 武汉理工大学化学化工与生命科学学院, 湖北 武汉 430070)

(2. 武汉理工大学 三亚科教创新园, 海南 三亚 572000)

摘要: 目前抗生素的大量不规范使用使得细菌耐药性问题变得越来越严重, 开发新型的、绿色的、高活性的抗菌材料变得越发重要。半导体光催化抗菌剂是近年来发展迅速的新型抗菌材料, 因其成本低廉、合成工艺简单、抗菌活性优良、应用前景广阔而成为研究的热点之一。介绍了光催化抗菌的原理, 综述了基于半导体材料的光催化抗菌剂在医学领域的应用, 主要有伤口敷料和医用涂层, 着重讲解了增强其抗菌性能的 3 种策略方法及实例, 即提高光催化活性、联合抗菌和仿生表面构建。重点介绍了目前面向医疗方面应用研究较多的金属和非金属基光催化复合抗菌材料的最新研究进展, 如二氧化钛、氧化锌以及氮化碳等, 希望有助于设计用于基础研究和实际应用的高效光催化抗菌材料。

关键词: 光催化; 半导体; 改性; 医用抗菌

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)02-0144-11

引用格式: 李媛, 韩玲珏, 王玥, 等. 光催化抗菌剂在医用抗菌方面的应用进展[J]. 中国材料进展, 2023, 42(2): 144-154.

LI Y, HAN L J, WANG Y, *et al.* Application Progress of Photocatalytic Antibacterial Agents in Medical Antibacterial[J]. Materials China, 2023, 42(2): 144-154.

Application Progress of Photocatalytic Antibacterial Agents in Medical Antibacterial

LI Yuan^{1,2}, HAN Lingjue¹, WANG Yue¹, LI Penghui¹, ZHANG Tian^{1,2}

(1. School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Sciences, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

(2. Sanya Science and Education Innovation Park, Wuhan University of Technology, Sanya 572000, China)

Abstract: With the broader application of antibiotics, abusing of antibiotics is becoming increasingly serious, which is followed by dangerous drug resistance. Therefore, the development of new green and highly active antibacterial materials becomes more important. Semiconductor photocatalytic agents are rapidly developing and popular antibacterial materials in recent years, because of their low cost, simple synthesis process, excellent antibacterial activity and broad application potential. The principle of photocatalytic antibacterial is introduced, the specific application of semiconductor materials based photocatalyst antibacterial in the field of medicine is focused, including wound dressings and medical coatings, and three strategies to enhance the antibacterial properties are discussed in detail, namely, improving photocatalytic activity, joint antibacterial and biomimetic surface construction. The latest research progress of composite antibacterial materials is mainly introduced, such as titanium dioxide, zinc oxide and carbon nitride, *ect.* These will help to design efficient photocatalytic antibacterial materials for basic research and practical application.

Key words: photocatalysis; semiconductor; modification; medical antibacterial

收稿日期: 2021-02-27 修回日期: 2021-06-09

基金项目: 武汉理工大学自主创新项目(2020-HX-B1-09); 三亚崖州湾科技城管理局科研重点项目(SKJC-2020-01-004)

第一作者: 李媛, 女, 1987 年生, 讲师, 硕士生导师

通讯作者: 李媛, Email: liyuan2015@whut.edu.cn

张甜, 女, 1979 年生, 教授, 博士生导师,
Email: tzhang@whut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202102015

1 前言

细菌感染是人类健康的巨大挑战, 特别是在医疗卫生方面, 如当细菌在某些医疗器械上滋生, 就会开始形成生物膜, 使病患更容易感染, 可能使治疗失败, 严重地更会导致死亡^[1]。每年因医疗设备消毒不过关所致的获得性感染产生大量的额外医疗花费支出^[2], 而通过加

入抗菌剂构建抗菌性表面是应对相关感染的重要措施。目前,抗菌剂主要可以分为3类^[3]:抗生素、重金属或金属氧化物、季铵盐等阳离子表面活性分子。其中,滥用或滥用抗生素已引起越来越严重的细菌抗药性问题。

近几年,作为快速、有效且不含抗生素的抗菌方法,光活化灭菌引起了研究人员越来越多的关注^[4]。光催化剂在高温或在光照下产生的自由基物种(reactive oxygen species, ROS)可以在一定程度上杀死细菌,具有活性高,化学稳定性好,选择性高,对正常组织损伤小,易于合成,成本低廉和无毒等许多优点^[5,6],具有广阔的研究应用前景。本文首先介绍了光催化抗菌的主要原理,并介绍了近几年来光催化抗菌材料在医用领域的主要应用,接着对用于医疗的金属类和非金属类光催化抗菌剂的具体应用及性能改性措施进行了全面的综述,总结了提高光催化材料抗菌性能的3类方法,即提高光催化活性、联合抗菌和仿生表面构建,并探讨了光催化抗菌剂在医用领域的发展前景,将有助于医用抗菌材料的研究与设计。

2 光催化抗菌的介绍

2.1 光催化抗菌的原理与改性

葡萄球菌、沙门氏菌、大肠杆菌和炭疽杆菌等是世界上最致命的细菌,成千上万的人死于这些细菌感染。而这些细菌总的可以分为两类,即革兰氏阴性(G^-)细菌,如大肠杆菌(*E. coli*)、沙门氏菌(*salmonella*),和革兰氏阳性(G^+)细菌,如金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)、炭疽杆菌(*anthracis*),其主要的不同在于细胞壁的结构与组成:革兰氏阴性细菌细胞壁为多层结构,从内到外依次是:薄薄的肽聚糖层、脂蛋白层/周质层、磷脂层和带负电荷的脂多糖层,不含磷壁酸,这种外膜起到了阻止疏水物质或大分子进入的强大屏障作用;而革兰氏阳性细菌细胞壁结构简单,是由肽聚糖和包含磷壁酸的酸性多糖组成,不含脂多糖。此外,按外形形态可分为3类,即球菌、杆菌和螺旋菌,细菌在正常适宜的条件下,具有固定的基本形态,而且保持相对的稳定性。当外界环境条件发生变化时,如培养温度和培养时间改变,在培养基中加入了光催化剂等,均可导致不规则形态的出现,甚至出现细胞壁有缺陷的细菌。抗菌的一般途径通常是阻止细菌的核酸合成、蛋白质合成、细胞壁合成,阻止其中任何一种途径,细菌都无法存活。

常见的光催化抗菌剂多为半导体材料,当光催化剂在一定波长的光照射下吸收了光能,受到大于其禁带宽度的能量激发时,处于价带位置的电子会被激发跃迁至导带,形成光生电子(e^-),与此同时在价带上产生空穴

(h^+)。 h^+ 具有强氧化性, e^- 具有还原性,可以分别与水 and 氧气发生氧化还原反应,产生羟基自由基($\cdot OH$)、超氧阴离子($\cdot O_2^-$)、过氧化氢(H_2O_2)和单线态氧(1O_2),这些活性物种(统称为 ROS)可以互相协同,穿透细胞壁及细胞膜,进入细胞,破坏蛋白质,造成蛋白质氨基酸侧链残基被氧化分解成硫醇基和羰基、蛋白质-蛋白质交联、多肽碎片等;此外 ROS 还能直接攻击细胞膜上多聚不饱和脂肪酸,从而导致膜性质的改变以及膜结合蛋白的紊乱,并且氧化产物含有高活性的醛类,进一步导致 DNA 和蛋白质的损伤,从而直接或间接破坏细胞呼吸和其他生理活动^[7,8];再者,ROS 会与抗氧化酶发生反应,破坏细菌细胞内氧化和抗氧化的平衡。总的来说,光催化剂作用于细胞后残留下来的主要就是破碎的细胞壁,最终将被光催化剂氧化分解为 H_2O 、脂多糖等无害物质^[9]。

综上所述,光催化抗菌过程实际上是细菌与活性氧的反应^[10],对细菌的损伤机制主要有两条途径:①破坏膜的通透性,使部分物质流出,或影响细菌的代谢活动;②破坏和分解 DNA 链,产生稳定的氧化产物。由于革兰氏阳性菌和阴性菌有不同的膜结构,一般情况下基于活性氧的光动力抗菌对革兰氏阴性菌的效果弱于对革兰氏阳性菌的^[4],特别是阳性菌细胞壁结构是由松散的多层、多孔的肽聚糖组成,会让小分子容易透过。阴性菌的肽聚糖层很薄,但是其外壁层有致密的脂多糖和脂蛋白层形成渗透屏障,使它们对 ROS 不敏感。唐本忠院士团队^[11]针对此问题作出相关研究,利用聚集诱导荧光光敏剂(AIE-Pss)的正电荷取代稳定脂多糖结构的二价阳离子,导致通透性屏障形成“裂缝”,从而使部分光敏剂进入周质间隙,产生活性氧,破坏革兰氏阴性菌的生物分子。此外,由于带隙较宽,大多数光催化剂只能由紫外线或短波可见光驱动,而紫外线或短波可见光仅占太阳光的一小部分,这样导致了光催化抗菌剂应用范围小的局限性。为了拓宽光催化抗菌应用,使之在可见光照射或黑暗条件下能更好地用于医疗抗菌材料,科研人员已在不同方面开展了研究工作,目前主要有3类:①提高光催剂的光催化活性,即减小其带隙并增强其光吸收能力,主要方法包括掺杂、负载以及复合等^[12];②联合抗菌疗法,即加入另一种抗菌原理的抗菌剂;③构建抗菌的仿生纳米表面结构。

2.2 光催化剂在医疗抗菌方面的应用

2.2.1 伤口敷料

感染是皮肤创伤修复领域最常见的并发症之一,抗菌敷料在伤口愈合的过程中可以替代受损的皮肤起到暂时的保护作用,通过其中的抗菌剂可减少、防止细菌感染并加快伤口的愈合。目前普遍应用的银纳米颗粒具有

广谱抗菌性,但在使用过程中纳米银与人体组织和细胞之间存在着相互交互和接触,可能带来银离子深部蓄积,这引发了人们对纳米银使用安全性的担忧^[13]。于是研究者开始寻找可替代的无机抗菌剂。据报道,将光催化剂用于伤口敷料中可以增加抗菌活性。Archana 等^[14]通过将 TiO₂ 纳米颗粒负载在壳聚糖-果胶中制备了一种三元纳米伤口敷料,该敷料对所有 5 种主要病原微生物均表现出优异的抗菌活性,并具有良好的血液相容性,其中 TiO₂ 纳米颗粒由于其良好的光敏性和稳定性,对预防细菌粘附、增强血液凝固和药物输送起到了重要的作用。

2.2.2 医用材料涂料

随着医疗水平的不断提升,医用材料在我们日常生活中应用得越来越广泛,例如各种导管在脑血管、心血管等微创手术中都有应用^[15]。而细菌在生物材料表面的粘附导致生物被膜(也称为生物膜)形成,使得细菌感染治愈变成难题^[16],如在聚氯乙烯(PVC)气管导管中形成的生物膜会引起通气患者的呼吸机相关性肺炎(VAP)。传统擦拭消毒的方法作用时间短、无法标准化、费时费力,而用强紫外线进行消毒,因为渗透深度不足,通常结果也不太令人满意,且存在职业医学风险。人们发现通过将抗菌涂料涂饰于一些医用材料的表面可以有效地防止细菌的滋生。目前,多种抗菌剂,例如银、铜、锌、抗生素和杀菌剂等已被掺入一系列医疗设备中,但其微生物耐药性机制和高成本促使人们对替代解决方案进行研究^[17]。近几年,光催化杀菌或“自清洁”表面的开发成为热点^[18]。Liu 等^[19]用 TiO₂ 纳米颗粒和聚二甲基硅氧烷构建了可防止生物黏附的超疏水表面,可应用于医疗植入物和伤口敷料表面。

3 光催化抗菌剂及提高其光催化活性的方法

3.1 金属氧化物基抗菌剂

自 1985 年 TiO₂ 首次被发现在紫外光照射下有良好的杀菌效果以来^[20],金属氧化物半导体已成为最受关注的光催化抗菌剂。这些金属氧化物具有多种晶体结构和电子结构,使它们在不同条件下具有金属、半导体或绝缘体的特殊性。作为最热门的金属氧化物光催化剂,TiO₂ 属于绿色无机材料,一般有锐钛矿型和金红石型两种晶型,物理、化学稳定性较高,对生物机体没有毒害性。且 TiO₂ 在抗菌方面显示出独特的性质,能够在紫外波段($\lambda < 380$ nm)光照射下产生光生电子-空穴对,常用作食品保鲜材料^[21]。其锐钛矿相(禁带宽度 3.3 eV)光生电子较其他晶型的更易分离,光催化活性更高。除此以外,锌基、铋基、铈基^[22]等的氧化物也是光催化抗菌剂的研究热点,下文主要介绍了其中的 ZnO、BiVO₄。ZnO 是一

种宽禁带 II-VI 族化合物半导体光催化材料,具有复杂的分层结构,其禁带宽度为 3.37 eV,在波长小于 387 nm 的紫外光照射下,可产生光致电子-空穴对,具有高比表面积、优异的疏水性和氧化能力,已被广泛应用于处理废水中的各种污染物,如完全降解有机物(或氯)和控制各种菌株的传播和感染^[23]。而 BiVO₄ 被认为是最有前途的 n 型半导体之一,在可见光波段可以发生响应,响应波长扩展到了 500 nm,对太阳光的利用率远大于前两者,此外它还有一个重要的特性,即对各种病原菌的抗菌活性^[24, 25]。其中单斜晶系的 BiVO₄ 具有更小的禁带宽度(2.43 eV)、特殊的电子结构以及层状结构,显示出更为优异的光催化活性,表现出更高的抗菌性能。

3.1.1 TiO₂

TiO₂ 具有无毒、惰性、无刺激性、热稳定性、化学稳定性良好和廉价等优点,且还具备消臭、防污等功能^[26]。在类似于病房、手术室等这种较多细菌存在的场所使用 TiO₂ 光催化抗菌材料,可起到有效的抑制细菌、防止感染的作用。然而,TiO₂ 的光催化抗菌作用只有在紫外光照射下才能产生,且它的带隙较宽(3.2 eV)^[27],光催化活性差是一个不可否认的问题^[28]。因此,需要通过多种方式对 TiO₂ 进行改性,以提高其光吸收范围并提高抗菌率。

贵金属负载是改进 TiO₂ 光催化活性的常见方法^[29],常用的负载材料有金^[30]、银^[31]、铂^[32]等。如图 1 所示,Rahman 等^[33]以细菌纤维素(bacterial cellulose, BC)为柔性基底材料,首先将 SiO₂ 包覆在其表面,然后通过简单的溶胶-凝胶法将 TiO₂ 颗粒复合于薄膜上,接着以甘油为低成本的绿色还原剂将 Ag⁺ 还原为纳米 Ag 颗粒(Ag NPs),对杂化膜进行修饰,得到了一种具有光催化自清洁、紫外线屏蔽性能以及显著的抗菌活性的杂化膜。其抗菌效果来源于 TiO₂ 与 Ag NPs。单独的 TiO₂ 抗菌原理如 2.1 节所述。但 TiO₂ 本身只能在紫外光下才能被激发,在可见光下抗菌效果丧失。且在弱紫外光下,光催化活性不足。而加入的 Ag NPs 可以强化杂化膜的光催化活性,并且在黑暗条件下也能杀菌,其原理在于:① Ag NPs 可以起到电子陷阱的作用,通过产生局部电场来辅助电子-空穴分离和俘获电子^[34],使得 ROS 增多,光催化活性增强;② Ag NPs 析出的银离子可以与重要酶和生物大分子的巯基(-SH)相互作用,导致它们失活,从而限制细菌生长;③ 纳米银的纳米效应,即 Ag NPs 附着在细胞壁上并渗透到细菌细胞内,会导致细胞结构改变,从而导致细胞死亡,使得杂化膜在黑暗条件下也能发挥作用。实验结果表明,该杂化膜表现出良好的性能,对大肠杆菌的抑菌圈平均直径最高可达 12 mm,杂化膜光活性随样品

中 TiO_2 含量的增加而增加；且在紫外光下照射 50 min 可降解 97% 的染料。该杂化膜可应用于面罩、伤口敷料，使

用后只需将该医用材料暴露在紫外线灯或自然阳光下即可消毒并丢弃，没有任何传染源传播到周围环境的风险。

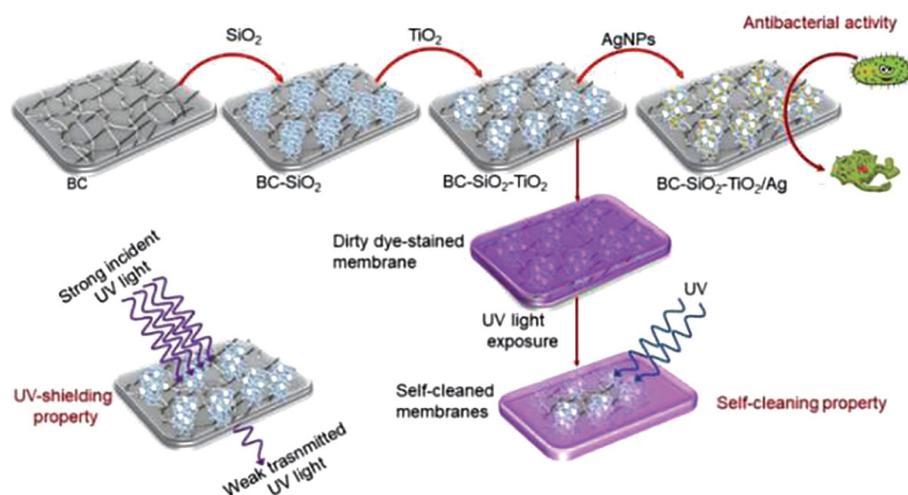


图1 BC-SiO₂-TiO₂/Ag 杂化膜的合成路径及光催化/自清洁原理^[33]

Fig. 1 Synthesis pathway and photocatalysis/self-cleaning principle of BC-SiO₂-TiO₂/Ag hybrid membrane^[33]

然而，贵金属助催化剂由于高成本和存储难度并不适合大规模生产，因此开发含非贵金属助催化剂的有效杂化光催化剂体系对于实际应用来说是必要的。如图2所示，Deng 等^[35]通过简便的浸涂技术将碘改性的 TiO_2 (I-TiO_2) 以薄膜形式涂在 PVC 气管导管表面，碘掺杂不仅改变了 TiO_2 的表面电荷和带隙，使得 TiO_2 的光响应从紫外光区扩展到可见光区，而且通过捕获光生电子充分减少了光生电子-空穴的复合^[36]。与 TiO_2/PVC 相比， $\text{I-TiO}_2/\text{PVC}$ 在光照 30 min 后，细菌浓度降为零，抗菌率达到 99% 以上，表现出更优异的可见光光催化抗菌活性。表面涂层在光的照射下，可减少细菌的附着，从而防止它们在生物材料表面粘附所导致的“生物膜”形成。

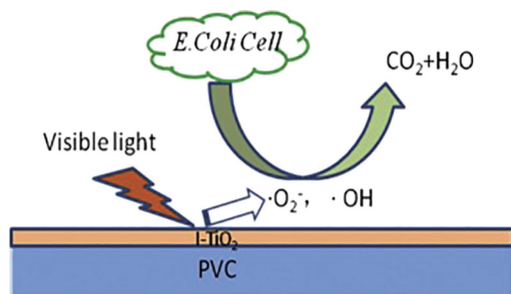


图2 I-TiO₂/PVC 抗菌原理示意图^[35]

Fig. 2 Schematic diagram of I-TiO₂/PVC antibacterial principle^[35]

除了改变 TiO_2 的光学性质外，使用一种以上的抗菌剂即联合抗菌疗法是另一种基于掺入其他纳米粒子的增强方法，以防止或减少耐药菌的出现。Cu 是许多人类生理和代谢过程必不可少的微量元素，包括皮肤形成^[37]和

伤口愈合^[38]。氧化铜 (CuO) 纳米颗粒在水和氧气存在下释放的 Cu^{2+} 可与细菌细胞壁化合物形成复合物，从而损坏细胞壁和蛋白质。此外， Cu^{2+} 进入到细菌内部后，使得核酸凝固，DNA 分子发生交联，同时 Cu^{2+} 与细菌 DNA 的碱基结合形成交叉链接，使细菌 DNA 的结构遭到破坏，可以阻止细菌繁殖^[39]。在抗菌应用中， Cu^{2+} 是替代贵金属的良好选择。Khani 等^[40]通过超声溶胶-凝胶法将 CuO 和 TiO_2 纳米粒子沉积到棉织物上，与单一的 TiO_2 和 CuO 处理的棉绷带相比，该复合物在黑暗条件下可实现优异的细菌生长抑制。且该工作的合成方法具有明显的优势，如利用超声波可将含有前体的溶液雾化形成细小均匀的液滴，使材料粒径达到纳米级，且工艺简单、能源效率高，不需要后处理，处理时间短。除此以外，将光催化抗菌与光动力抗菌相结合也是目前的研究热点。不同于光催化抗菌通过光催化剂电子能级跃迁，形成光生载流子即电子和空穴，产生 ROS，光动力抗菌是通过光敏剂吸收光子的能量，从基态跃迁至激发单重态，然后释放电子或能量返回到三重态，期间光敏剂周围的氧分子会接受能量传递或电子转移从而转变为 ROS，达到抗菌的目的。Boluki 等^[41]结合光催化抗菌和光动力抗菌法，以光催化剂 TiO_2 和 ZnO 作光敏剂甲苯胺蓝 (TBO) 的载体，用紫外光 (UVA: 300 ~ 400 nm) 和可见光 (蓝色激光) 分别激活 ZnO 、 TiO_2 纳米颗粒和 TBO，靶向细菌内的多个目标区域，防止广泛的细菌抗性，用以根除广泛耐药的粘菌素耐药鲍曼不动杆菌。该复合抗菌剂在紫外光激活 TBO 后抑菌率可达 90% 以上。

还有研究者开发了一种树脂- TiO_2 纳米复合材料，发

现在紫外光照射后的 30 min 后, 材料仍存在抗菌作用, 这是因为包裹 TiO_2 纳米颗粒的树脂材料可能会减慢氧气向纳米颗粒表面的扩散。这种停止照射后延长的抗菌作用为那些无法进行直接紫外线照射的生物材料或植入物涂层提供了新的治疗可能性^[42]。

3.1.2 ZnO

作为另一种重要的半导体光催化剂, ZnO 具有优异的性能, 包括低成本、高氧化还原电势、无毒和环保特性, 被认为是光催化应用中性能最优异的纳米粒子之一。 ZnO 具有较宽的带隙 (3.37 eV) 和高的激子结合能 (60 meV), 与 TiO_2 相比, 它不仅可以吸收紫外光, 在可见光下也能被激发, 并具有更高的光催化性能。除此以外, ZnO 还能游离出 Zn^{2+} , 与蛋白质反应, 破坏细菌细胞的生理活性^[43]。Qi 等^[44] 综述了近年来 ZnO 基纳米材料在光催化降解有机污染物和抗菌方面的研究进展, 介绍了提高其光催化降解有机污染物性能的方法, 包括掺杂、与碳材料耦合、沉积贵金属等, 探索了金属或非金属的掺杂量、耦合半导体的类型、带隙的相对位置等最佳改性条件; 并阐述了 ZnO 纳米颗粒抗菌性能的各种机制, 包括: ① ZnO 产生的 ROS; ② 释放的 Zn^{2+} 对细胞壁造成破坏; ③ ZnO 与细菌的相互作用会破坏细胞表面电荷的平衡; ④ 纳米效应。

半导体掺杂石墨烯形成的光催化剂复合材料可以改善半导体的光催化性能, 其主要原理是促进电子的转移, 抑制光生电子-空穴对的复合, 提高载流子的利用效率,

从而达到增强光催化活性的目的^[45, 46]。Mydeen 等^[47] 通过水热法合成了含有石墨量子点 (graphene quantum dots, GQD) 的新型 ZnO 纳米复合材料, 光致发光光谱表明, GQD 作为电子吸收器, 可以积累来自 ZnO 缺陷能级的电荷, 并且控制电荷载流子的重组。此外, GQD/ ZnO 对革兰氏阴性菌表现出更高的抗菌活性, 从而显著抑制各种微生物的生长, 可用于医疗设备和纳米药物的表面涂层。

贵金属负载, 如与金纳米颗粒 (Au NPs) 偶联也是解决 ZnO 光催化效率低的有效方法, 这是因为具有贵金属的纳米杂化物可以通过表面等离子共振同时提高光收集和电荷分离的效率。Wang 等^[48] 通过将 $a_m\text{-ZnO}/\text{CuO}/\text{Au}$ NPs 包埋在聚乙烯醇 (PVA) 中制得了抗菌膜, 将无定型 ZnO (amorphous- ZnO , $a_m\text{-ZnO}$) 与 CuO 复合提高了光催化反应的稳定性^[49], 而 Au NPs 的加入进一步地抑制了光生电子-空穴的复合, 并通过等离子体效应使得复合材料的吸收光谱延长到可见光部分, 提高材料对自然光的利用率, 并增强对光的吸收强度。所得膜显示出优异的抗菌作用, 对 *S. aureus* 和 *E. coli* 的抑菌率分别为 99.8% 和 97.5%。除此以外, 该抗菌膜还具有良好的生物相容性, 体内伤口的治疗结果也表明, 该膜可以促进伤口愈合。如图 3 所示, 纳米 $a_m\text{-ZnO}/\text{CuO}/\text{Au}$ NPs 通过光热效应 (photothermal therapy, PTT) 和光动力效应 (photodynamic therapy, PDT) 达到抗菌效果, 且 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 有利于血管生成和组织再生, 因此, 该抗菌膜有望用于伤口感染的临床治疗。

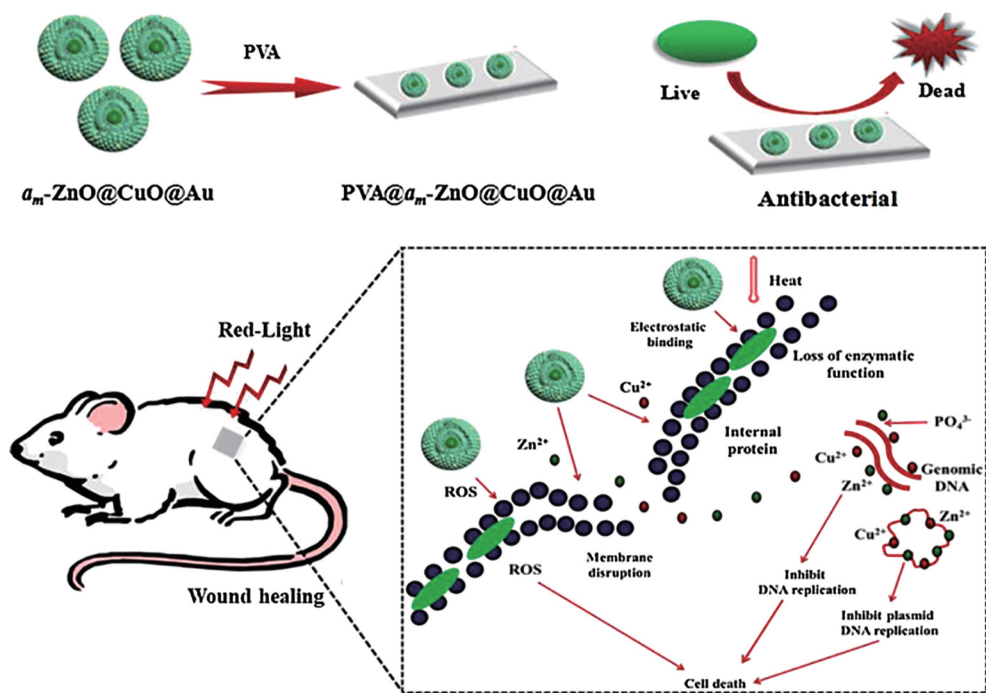


图 3 $a_m\text{-ZnO}/\text{CuO}/\text{Au}$ NPs 伤口敷料的抗菌示意图^[48]

Fig. 3 Antibacterial schematic diagram of $a_m\text{-ZnO}/\text{CuO}/\text{Au}$ NPs wound dressing^[48]

除此以外, 构建一些类似于天然抗菌的结构的面也能与光催化剂协同抗菌。类似于壁虎皮肤上细小的毛发、昆虫的翼膜等的仿生纳米表面结构能有效地破坏细胞结构, 高效地破坏和杀死致病细菌; 另外, 这些仿生突起结构可以有效地阻碍细菌粘附, 阻止生物膜结构的形成^[50]。Tang 等^[51]通过在聚二甲基硅氧烷(PDMS)表面上制造仿生的 ZnO/Au 纳米柱阵列来防止细菌污染。在此过程中, 使用水热法获得 ZnO 纳米柱, 然后通过光还原法引入等离子体 Au NPs。所获得的 PDMS-ZnO/Au 表

面表现出物理抗菌性能, 在光照和黑暗条件下, 该仿生纳米结构均能显示出良好抗菌作用, 杀菌率为 65.5%。其杀菌原理如图 4 所示, 在可见光照射下, ZnO/Au 由于光催化作用释放 ROS, 导致细菌蛋白质变性, DNA 链分解, 细胞膜被破坏; 同时还有仿生纳米柱结构的协同作用破坏细胞结构, 涂层在 30 min 内便可杀死细菌。而在黑暗条件下, 光催化性能无法发挥作用时, 仿生纳米柱结构也能起到抗菌的效果。ZnO/Au 改性的 PDMS 的优良抗菌性可解决医用导管和植入设备的生物污染问题。

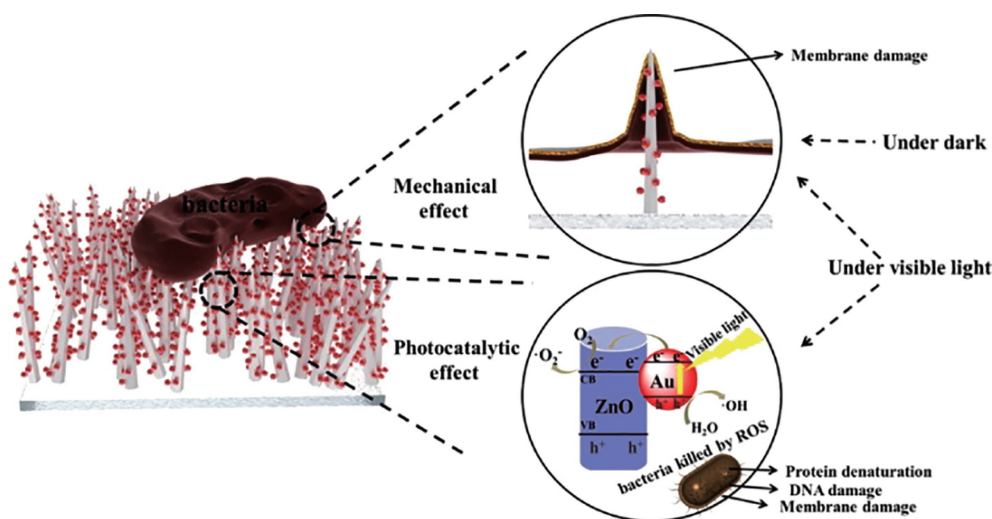


图4 PDMS-ZnO/Au 细菌灭活机理的示意图^[51]

Fig. 4 Schematic diagram of the antibacterial principle of PDMS-ZnO/Au^[51]

由于将两个或多个具有合适能级的半导体耦合起来可提高光致电荷分离效率, 因此也是提高半导体光催化剂光催化活性的有效方法^[52]。Rilda 等^[53]通过涂覆 ZnO-TiO₂ 纳米棒对纺织品进行了改性, 改善了其抗菌性能。混合纳米颗粒 ZnO-TiO₂ 之所以能增加光催化活性可归因于 ZnO 和 TiO₂ 之间发生的界面反应, 且在该混合半导体结构中, 异质结有助于将电子从 ZnO 的导带转移到 TiO₂ 的导带和将 TiO₂ 的价带的空穴转移到 ZnO 的价带。改善后的材料可用于医用纺织品, 提高了其抗菌性能。

3.1.3 BiVO₄

Luévano-Hipólito 等^[54]用三氧化二铋(Bi₂O₃)、碳酸氧铋(Bi₂O₂CO₃)、碘氧化铋(BiOI)、钒酸铋(BiVO₄)、磷酸铋(BiPO₄)等铋基光催化剂制备光催化自清洁涂料, 均表现出不错的光催化自清洁效率。其中 BiVO₄ 具有高化学稳定性、可调节的晶体结构、合适的带隙(2.4 eV)、低廉价格和对多种病原细菌具有抗菌活性等优点, 已被证明是生物医学应用的潜在材料, 且它本身并无毒性, 使它在生物学应用中变得安全^[24, 55]。尽管如此, BiVO₄ 的电子-空穴对的高复合率仍然会影响其光催化性能。

大量研究证实, 光催化剂中的异质结结构可以显著提高其光催化活性, 这一点在 BiVO₄ 的研究中也得以体现, 如将 BiVO₄ 与具有匹配带势的另一种半导体耦合以形成异质结是改善其光生电子-空穴对分离的有效方法。五氧化二钒(V₂O₅)是一种金属氧化物, 带隙能量为 2.30 eV。Wang 等^[56]采用利用煅烧沉淀转化途径制备的合成前体成功制备了具有异质结结构的 V₂O₅/BiVO₄ 纳米复合材料, 该复合材料在光照和黑暗中均具有很高的抗菌效率。如图 5 中的界面电子空穴分离示意图所示, n 型 BiVO₄ 半导体导带(0.410 eV)比 n 型 V₂O₅ 半导体的(0.545 eV)更低, 因此, 在 V₂O₅ 和 BiVO₄ 之间的界面处将形成 n-n 型异质结结构。根据能带的位置, n 型 BiVO₄ 导带上的激发电子转移到 n 型 V₂O₅ 导带上。然而, 由于 V₂O₅ 的价带电位(2.655 eV)和 BiVO₄ 的(2.660 eV)非常接近, BiVO₄ 的价带上的光生空穴很难移动到 V₂O₅ 的价带上, 因此激发空穴可以留在 BiVO₄ 的表面。结果是促进了 BiVO₄ 半导体上激发电子-空穴对的分离, 抑制了其复合, 增强了 BiVO₄ 的光催化抗菌反应。光照条件下, V₂O₅/BiVO₄ 纳米复合材料抑菌率高达 99% 以上。不仅如此,

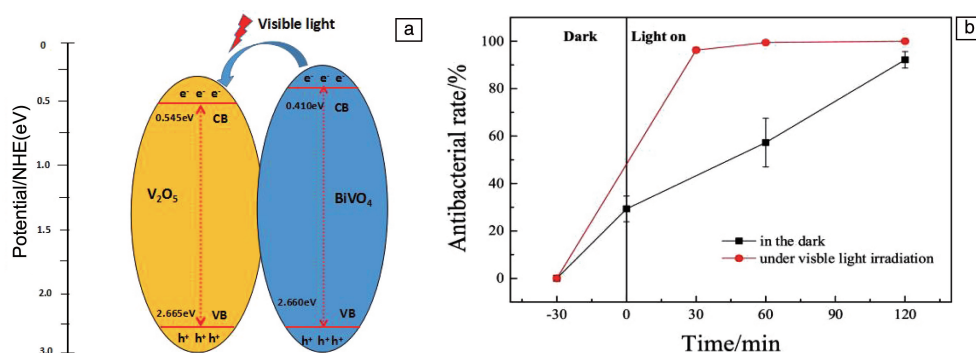


图 5 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4$ 纳米复合材料在光照和黑暗条件下的抗菌率及界面上电子空穴分离示意图^[56]

Fig. 5 Antibacterial rate under light and dark conditions and schematic diagram of the interface electron hole separation of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4$ nanocomposite^[56]

黑暗条件下抑菌率也能达到 95%，这可归因于纳米效应。该抗菌剂尺寸在 50 nm 左右，易于穿过细胞膜，进入胞内干扰蛋白质等胞内成分的功能，从而能达到在黑暗条件下抑菌的目的。该性能使 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4$ 复合材料可能成为下一代环境友好型抗菌材料而应用于生物医学领域。

除了金属氧化物以外，还有一些金属基半导体如 Bi_2S_3 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -MXene、 MoS_2 等都具有环境友好、生物相容性好的性能，是潜在的可用于生物医用的光催化抗菌剂^[4, 57, 58]。Zhu 等^[59]制备了光响应的壳聚糖 (CS)/纳米银 (Ag NPs)/二硫化钼 (MoS_2) 涂层，并将材料涂覆在钛表面。由于 Ag 的良好电子传输能力，光生电子从 MoS_2 转移到 Ag 核上，从而降低了电子-空穴对的复合率，CS 的正电荷基团进一步提高了杂化体系的抗菌能力。该涂层在 660 nm 可见光照射下对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌率分别达到了 98.66% 和 99.77%。此外复合材料的 CS 可以阻止细胞接触 AgNPs，避免了 AgNPs 的细胞毒性，使得该复合材料可应用于生物医学设备和植入物中。

3.2 无金属半导体——氮化碳

传统的光催化剂 (如 ZnO 和 TiO_2) 只能被紫外线激发，而紫外线对人体有害。而可见光更容易获得，所以有必要开发那些可以被可见光激发的复合材料。石墨化碳氮化物 ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) 具有高的光学活性和合适的带隙 (2.7 eV)^[60, 61]，无毒，且具有高的光化学稳定性、结构柔韧性和易于制备等优点，还具有极高的热稳定性，耐热性可达 600 °C，这是所有有机材料中最高的，也具有好的化学稳定性，因此备受关注^[62, 63]。然而，纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 由于光生电子和空穴的快速复合，光催化性能较弱。提高原始 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化活性的最可行方法包括与金属离子、半导体、石墨烯、碳纳米管和聚合物形成异质结结构^[64]，例如， $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}$ ^[65] 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CdS}$ ^[66] 均已被证明具有出色的光

催化活性。Kong 等^[67]系统地概述了 C_3N_4 的结构及其物理杀菌和光催化杀菌两种杀菌原理，并从两方面分析了如何提高 C_3N_4 的抗菌性能：① 如何提高可见光的利用率，减少电子-空穴对的复合，从而提高 ROS 的产生；② 如何在保持良好的生物相容性和环境友好性的同时获得有效的杀菌活性。具体地介绍了 C_3N_4 几种重要的改性策略，包括结构设计、表面改性、元素掺杂和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 基异质结的制备等。此外，还总结了将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化抗菌作用与其它方法相结合后发挥协同作用的实例。

Xiang 等^[68]通过复合 ZnO 和 C_3N_4 这两种常见的半导体光催化材料，制备了 ZnO 、 C_3N_4 和碳量子点 (CDots) 组成的 Z 型异质结 (称为 ZCCN)，结构如图 6，合成的复合材料具有修复细菌感染的受损皮肤组织的巨大潜力。CDots 作为电子传输桥，有效地抑制了光生电子与空穴的复合，且赋予了复合材料出色的光热效应，进一步提高了 $\text{ZnO}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化效率，从而提高 ROS 的产生量。此外，从 ZCCN 释放的 Zn^{2+} 是人体必需的微量元素，可能会侵入细菌膜并促进成纤维细胞的增殖，可以上调基质金属蛋白酶 2 (MMP-2)、III 型胶原 (COL-III) 和 I 型胶原 (COL-I) 的表达，从而提供持久的抗菌性能和伤口愈合性能，对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率均达到 99% 以上。除此外，Wu 等^[69]在金属钛植入物表面构建了基于 MnO_2 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的异质结构，其中 MnO_2 促进了自由电荷的转移和分离，使 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光转换效率提高了 21.11%，为快速有效地消毒和抗菌策略提供更多选择。

所有的半导体异质结构复合材料的抗菌机制一般分为传统的双电荷转移机制和 Z-型转移机制两种^[70]。传统异质结又分为 I 型和 II 型异质结，其光催化机理如图 7 所示。传统 I 型和 II 型异质结主要的区别在于半导体界面不同，传统 I 型异质结中半导体 A 的导带 (conduction band, CB) 高于半导体 B，而价带 (valence band, VB) 低于

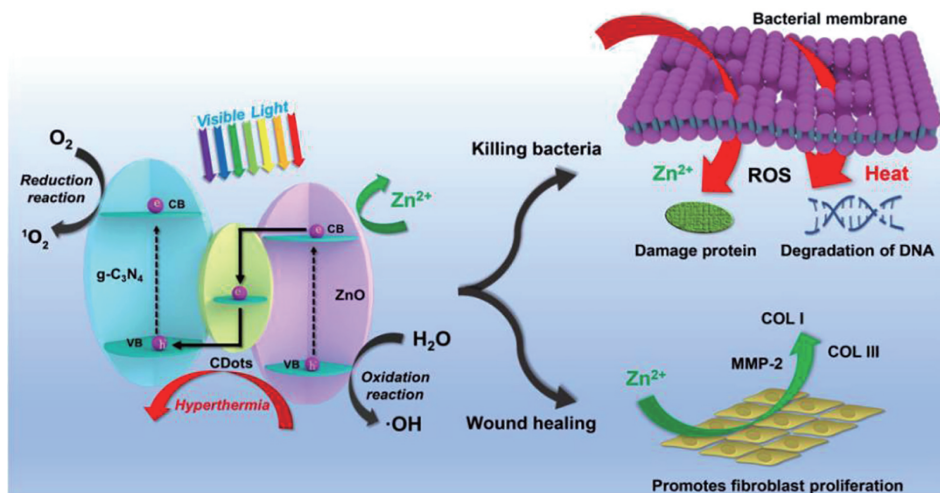


图6 由ZnO、C₃N₄和CDots组成的ZCCN复合材料抗菌、促进伤口愈合的机理示意图^[68]

Fig. 6 Schematic diagram of the antibacterial and wound healing mechanism of ZCCN composite material^[68]

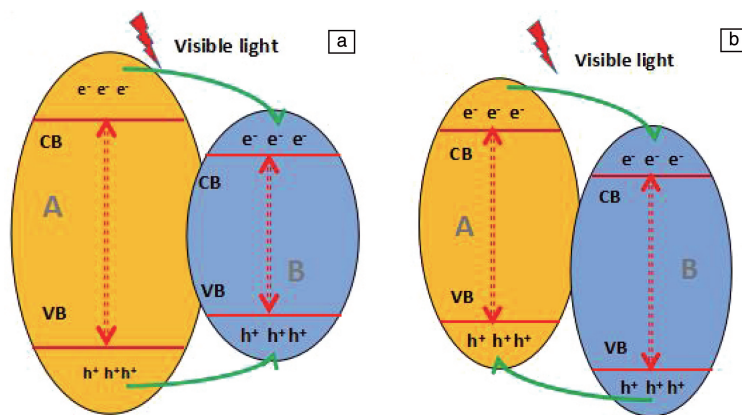


图7 传统型异质结电荷转移机制^[70]：(a) I型，(b) II型

Fig. 7 Charge transfer mechanism of traditional heterojunction^[70]：(a) type-I, (b) type-II

半导体B；而传统II型异质结中半导体A的CB和VB均高于半导体B的，这种交错带的结构可以更有效地分离光生电子-空穴对。基于Z型转移机制的异质结也可以分为两类，即电子介质Z型异质结和直接型Z型异质结。如图8a所示，电子介质Z型异质结在两个半导体之间存在一种电子介质作为桥梁，使得光生电子可以在半导体间更好地穿梭，加速了光生电子-空穴对的有效分离。而直接型Z型异质结则没有中间电子介质，两个半导体界面直接接触，光生电子从半导体B上较低的CB上直接转移到半导体A的VB上，与空穴复合，其机理如图8b所示。选择合适的半导体耦合不仅能扩大光吸收范围，还能通过一个连贯而独特的界面改善电荷迁移和分离，促进光化学反应。与双电荷转移机制相比，Z型异质结复合材料不仅可以降低光生载流子的复合效率，还能保留两种半导体之间较高的氧化还原电势，具有强大的氧化还原能力，更具有应用前景。

4 结 语

光催化抗菌剂由于其良好的抗菌性、长效、高的耐热性、安全无毒、成本低等优点而具有广泛的应用前景。且光催化抗菌与传统的抗生素治疗相比，由于通过快速杀死细菌可避免细菌耐药性。另一个重要的优点是，它可以针对感染部位而不损害其他器官或周围组织。本文综述了两种不同类型的光催化抗菌剂，第一种是金属氧化物基光催化剂，大多是二元金属氧化物，如二氧化钛、氧化锌等，但由于较小的光响应范围和较低的光子利用效率，使得金属氧化物光催化剂的应用有较高的局限性；第二种是非金属光催化剂，如研究最为广泛的氮化碳，但其应用也受到比表面积小和载流子迁移效率低等因素的限制。为了提高实际应用中常用光催化剂在医用抗菌方面的性能，研究者们已经做出了许多努力，目前用于增强光催化抗菌剂的活性和使该材料在可见光和黑暗下

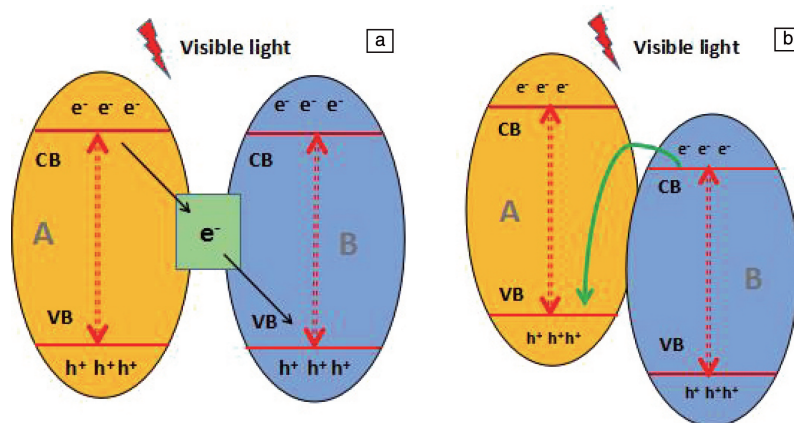


图 8 Z 型异质结电荷转移机制^[70]: (a) 电子介质型, (b) 直接型

Fig. 8 Charge transfer mechanism of Z-scheme heterojunction^[70]: (a) electron-mediated, (b) direct electron transfer

都能抗菌的策略包括: ① 提高光催化剂光催化活性, 如掺杂、复合、负载等, 其中掺杂即非金属掺杂和金属掺杂, 除了上文介绍的 Au、GQD、I 外, 还有更多的元素如 Fe^[71], P^[72] 等被引入到光催化剂结构中, 以调节光吸收和氧化还原带势。② 联合抗菌, 目前有多种高分子抗菌剂联合化学-光动力抗菌治疗细菌感染^[73], 此外还有其他的联合抗菌形式, 如采用聚多巴胺结合金属有机框架(MOFs)提高载流子传输及光热效应等^[74]。MOFs 作为一种新兴材料, 主要成分是金属节点(或金属簇)和有机配位体(主要是羧基或含氮剂), 这两种组成通过配位键连接形成一个二维或三维网络, 具有极高的孔隙率和巨大的内表面积, 可以作为光催化抗菌剂的载体。国内外研究者们纷纷构建出不同结构的 MOFs 材料, 并将它们应用于抗菌领域, 相信这在未来也会成为研究热点^[6, 75]。③ 构建抗菌仿生表面结构协同抗菌。

虽然研究者在提高光催化剂活性方面已经取得了不错的成果, 但后续的研究需要注意的问题还有很多, 如非金属和金属的过量掺杂会因为掺杂不对称而形成更多的电子-空穴对复合缺陷, 从而对光催化有害。另外, 还没有一个公认的标准方法来测试光催化过程的抗菌效率。在实际应用方面, 目前已经开发的许多复合的光催化材料在光催化产氢、污水处理等各个行业都有一定的应用/研究进展, 但应用在医疗护理领域的却少之又少, 研究仍处于初步阶段, 这可能是因为很多光催化材料是纳米尺寸, 而正常尺寸下对生物体无影响的物质在纳米尺寸下可能会对生物体产生毒副作用^[76]。纳米颗粒一旦被人体吸收就可能进入人体器官甚至通过生物屏障如血脑屏障, 这就有可能给机体带来不利影响, 如纳米 TiO₂ 吸入肺部会引起肺部损伤等^[77]。而且纳米材料的毒性还取决于和人体接触的方式, 当作为生物医用涂层如敷料表面, 还需要进一步研究各种纳米材料对皮肤的毒性,

并且光催化剂的种类、尺寸、在体系中的稳定性等都是需要长期研究的问题^[78]。且在存在污染物的情况下光催化剂的低效率或失活也是很大的影响因素, 细菌对活性氧的抗性也在逐渐进化, 抗菌效果的稳定性、缓释性及材料的生物相容性均有待进一步深入研究和提高, 这将成为未来医用光催化抗菌材料的研究方向之一。除了在抗菌剂方面进行改善, 研究者们还可以考虑从医疗器械的基材选择入手, 即将不同的基材与光催化抗菌剂结合以达到更好的使用效果, 如构建自清洁表面等, 以及提高其使用性能, 如重复利用、外观、使用感等问题。

参考文献 References

- [1] 陈晰, 简璐璐, 张锐明. 复合材料学报[J], 2021, 38(8): 2694-2705.
CHEN X, JIAN L L, ZHANG R M. Acta Materialiae Compositae Sinica[J], 2021, 38(8): 2694-2705.
- [2] 于亚楠, 姚天明, 孟思好, 等. 临床军医杂志[J], 2017, 45(7): 768-770.
YU Y N, YAO T M, MENG S Y, et al. Clinical Journal of Medical Officers[J], 2017, 45(7): 768-770.
- [3] 罗建斌. 高分子通报[J], 2009(3): 57-61.
LUO J B. Polymer Bulletin[J], 2009(3): 57-61.
- [4] REN Y W, LIU H, LIU X, et al. Cell Reports Physical Science[J], 2020, 1(11): 100245.
- [5] ZHAO M, FU C, WANG K, et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2021, 852: 156698.
- [6] ZHENG Q Y, LIU X M, ZHENG Y F, et al. Chemical Society Reviews[J], 2021, 50(8): 5086-5125.
- [7] 姚希燕, 唐晓宁, 王晓楠, 等. 材料导报[J], 2021, 35(1): 1-14.
YAO X Y, TANG X N, WANG X N, et al. Materials Reports[J], 2021, 35(1): 1-14.
- [8] MIAO W, KIM H, GUJRATI V, et al. Theranostics[J], 2016, 6

- (13): 2367-2379.
- [9] 项荣, 丁栋博, 范亮亮, 等. 中国组织工程研究[J], 2014, 18(3): 470-475.
- XIANG R, DING D B, FAN L L, *et al.* Chinese Journal of Tissue Engineering Research[J], 2014, 18(3): 470-475.
- [10] ZHOU Z L, LI B, LIU X M, *et al.* ACS Applied Bio Materials[J], 2021, 4(5): 3909-3936.
- [11] SHI X J, LI Y, LIU Z Y, *et al.* Small Methods[J], 2020, 4(7): 2000046.
- [12] PAKDEL E, WANG J, KASHI S, *et al.* Advances in Colloid and Interface Science[J], 2020, 277: 102116.
- [13] XIU Z M, ZHANG Q B, PUPPALA H L, *et al.* Nano Letters[J], 2012, 12(8): 4271-4275.
- [14] ARCHANA D, DUTTA J, DUTTA P K. International Journal of Biological Macromolecules[J], 2013, 57: 193-203.
- [15] ESCOBAR A, MUZZION N, MOYA S E. Pharmaceutics[J], 2020, 13(1): 16.
- [16] TARQUINIO K, CONFREDA K, SHURKO J, *et al.* Antimicrobial Agents and Chemotherapy[J], 2014, 58(3): 1723-1729.
- [17] DUNLOP P S M, SHEERAN C P, BYRNE J A, *et al.* Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry[J], 2010, 216(2-3): 303-310.
- [18] KUHN K P, CHABERNY I F, MASSHOLDER K, *et al.* Chemosphere[J], 2003, 53(1): 71-77.
- [19] LIU J, YE L, SUN Y, *et al.* Advanced Materials[J], 2020, 32(11): 1908008.
- [20] MATUSUNGA T. Journal of Antibacterial and Antifungal Agents[J], 1985, 13: 211-220.
- [21] 聂文林, 阳小勇. 化工科技[J], 2020, 28(6): 66-68.
- NIE W L, YANG X Y. Science & Technology in Chemical Industry[J], 2020, 28(6): 66-68.
- [22] KHULBE K, KARMAKAR K, GHOSH S, *et al.* ACS Applied Bio Materials[J], 2020, 3(7): 4316-4328.
- [23] LIU J L, WANG Y H, MA J Z, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2020, 783: 898-918.
- [24] SALEEM A, AHMED T, AMMAR M, *et al.* Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology[J], 2020, 213: 112070.
- [25] RATHER A R, METHA A, LU Y M, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2021, 46(42): 21866-21888.
- [26] 陈仕国, 郭玉娟, 陈少军, 等. 材料导报[J], 2012, 26(7): 89-94.
- CHEN S G, GUO Y J, CHEN S J, *et al.* Materials Reports[J], 2012, 26(7): 89-94.
- [27] HENRY J, BALIKDJIAN D, STORME G, *et al.* Nanotechnology[J], 2007, 18(37): 375709.
- [28] WANG M, ZHAO Q, YANG H, *et al.* Ceramics International[J], 2020, 46(10, Part B): 16716-16724.
- [29] 王细雅. 银纳米颗粒修饰的自掺杂 TiO₂ 拉曼增强及其协同作用的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
- WANG X Y. Raman Enhancement of Self-Doped TiO₂ Modified by Silver Nanoparticles and Its Synergy[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019.
- [30] CELEBI N, AYDIN M Y, SOYSAL F, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2021, 860: 157908.
- [31] WEI W, YU D, HUANG Q. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy[J], 2020, 243: 118793.
- [32] KOZLOVA E A, KURENKOVA A Y, GERASIMOV E Y, *et al.* Materials Letters[J], 2021, 283: 128901.
- [33] RAHMAN K U, FERREIRA-NETO E P, RAHMAN G U, *et al.* Journal of Environmental Chemical Engineering[J], 2021, 9(1): 104708.
- [34] 郝殿中, 韩培高, 牛明, 等. 光电子·激光[J], 2019, 30(4): 376-381.
- HAO D Z, HAN P G, NIU M, *et al.* Journal of Optoelectronics · Laser[J], 2019, 30(4): 376-381.
- [35] DENG W, NING S, LIN Q, *et al.* Colloids and Surfaces B: Biointerfaces[J], 2016, 144: 196-202.
- [36] LIN H X, DENG W H, ZHOU T H, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2015, 176-177: 36-43.
- [37] PICKART L. Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition[J], 2008, 19(8): 969-988.
- [38] GADI B, JEFFREY G, RICHARD C Z. Medical Hypotheses[J], 2008, 70(3): 610-613.
- [39] 王晓岚. 金属离子的抗菌性能及其抗菌机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- WANG X L. Study on Antibacterial Activity and Mechanism of Metal Ions[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
- [40] KHANI A, TALEBIAN N. Journal of Coatings Technology and Research[J], 2017, 14(3): 651-663.
- [41] BOLUKI E, POURHAJIBAGHER M, BAHADOR A. Photodiagnosis and Photodynamic Therapy[J], 2020, 31: 101816.
- [42] CAI Y L, MARIA S, WELCH K. PLOS ONE[J], 2017, 8(10): e75929.
- [43] 莫尊理, 胡惹惹, 王雅雯, 等. 材料导报[J], 2014, 28(1): 50-52.
- MO Z L, HU R R, WANG Y W, *et al.* Materials Reports[J], 2014, 28(1): 50-52.
- [44] QI K Z, CHENG B, YU J G, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2017, 727: 792-820.
- [45] 祝丽思. 印染助剂[J], 2020, 37(10): 50-53.
- ZHU L S. Textile Auxiliaries[J], 2020, 37(10): 50-53.
- [46] LIU C, TANG Y B, HUO P W, *et al.* Materials Letters[J], 2019, 257: 126708.
- [47] MYDEEN SHEIK S, KUMAR RAJ R, SIVAKUMAR R, *et al.* Chemical Physics Letters[J], 2020, 761: 138009.
- [48] WANG W T, ZHENG T, BULEI S, *et al.* Applied Materials Today[J], 2019, 17: 36-44.
- [49] WIDIARTI N, SAE J A, WAHYUNI S, *et al.* IOP Conference Se-

- ries; Materials Science and Engineering[J], 2017, 172(1): 12036.
- [50] LI X, CHEUNG G S, WATSON G S, *et al.* Nanoscale[J], 2016, 8(45): 18860–18869.
- [51] TANG Y A, SUN H, QIN Z, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2020, 398: 125575.
- [52] PALANIVEL C, PRABHAKARAN N R, SELVAKUMAR G. Open-Nano[J], 2019, 4: 100026.
- [53] RILDA Y, DAMARA D, PUTRI Y E, *et al.* Heliyon[J], 2020, 6(4): e03710.
- [54] 汤春妮, 马喜峰, 张桂锋, 等. 陕西国防职教研究[J], 2020, 30(1): 37–40.
- TANG C N, MA X F, ZHANG G F, *et al.* Journal of Shaanxi Institute of Technology[J], 2020, 30(1): 37–40.
- [55] LIN L, XIE Q, ZHANG M, *et al.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects[J], 2020, 601: 124978.
- [56] LONG Y, ZHANG D, WANG Y. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers[J], 2016, 68: 387–395.
- [57] LI J F, LI Z Y, LIU X M, *et al.* Nature Communications[J], 2012, 12(1): 1224.
- [58] YADAV V, ROY S, SINGH P, *et al.* Small[J], 2019, 15(1): 1803706.
- [59] ZHU M, LIU X M, TAN L, *et al.* Journal of Hazardous Materials[J], 2020, 383: 121122.
- [60] POURSHIRBAND N, NEZAMZADEH-EJHIEH A, MIRSATTARI S N. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy[J], 2021, 248: 119110.
- [61] NI Y, WANG R, ZHANG W, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2021, 404: 126528.
- [62] YAN H, ZHU Z, LONG Y, *et al.* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry[J], 2020, 390: 112297.
- [63] SHANMUGAM V, SANJEEVAMUTHU S, JEYAPERUMAL K S, *et al.* Journal of Industrial and Engineering Chemistry[J], 2019, 76: 318–332.
- [64] QAMAR M A, SHAHID S, JAVED M, *et al.* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry[J], 2020, 401: 112776.
- [65] SONG Y S, PENG Y S, HUANG Z R, *et al.* Applied Surface Science[J], 2021, 542: 148584.
- [66] PAN J Q, WANG P H, WANG P P, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2021, 405: 126622.
- [67] KONG X Y, LIU X M, ZHENG Y F, *et al.* Materials Science and Engineering R: Reports[J], 2021, 145: 100610.
- [68] XIANG Y M, ZHOU Q L, LI Z Y, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2020, 57: 1–11.
- [69] WU B, LI Y, SU K, *et al.* Journal of Hazardous Materials[J], 2019, 377: 227–236.
- [70] 张飞. 氧空位增强金属氧化物/氮化碳复合材料的光催化活性[D]. 镇江: 江苏大学, 2019.
- ZHANG F. Enhanced Photocatalytic Activity of Metal Oxide/g-C₃N₄ Composite by Oxygen Vacancy[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2019.
- [71] KUZNETSOVA I N, STAMBOLOVA L, ZNAIDI L, *et al.* Materials Letters[J], 2005, 59: 29–30.
- [72] MA T Y, RAN J R, DAI S, *et al.* Angewandte Chemie(International ed. in English)[J], 2015, 54(15): 4646–4650.
- [73] 侯小雪, 黄帆, 杨丽军, 等. 2020(第4届)抗菌科学与技术论坛论文摘要集[C]. 广州: 全国卫生产业企业管理协会抗菌产业分会, 2020.
- HOU X X, HUANG F, YANG L J, *et al.* Abstract Book of 2020 (4th) Antibacterial Science and Technology Forum[C]. Guangzhou: Antibacterial Industry Branch of National Association of Health Industry and Enterprise Management, 2020.
- [74] HAN D L, LI Y, LIU X M, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2021, 62(3): 83–95.
- [75] HAN D L, HAN Y J, LI J, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2020, 261: 118248.
- [76] NEL A, XIA T, LI N, *et al.* Science[J], 2006, 311(5761): 622–627.
- [77] OBERDORSTER G, FERIN J, LEHNERT B E. Environmental Health Perspectives[J], 1994, 102(Suppl 5): 173–179.
- [78] 冀静, 田小利, 刘妮, 等. 科学通报[J], 2009, 54(23): 3590–3604.
- JI J, TIAN X L, LIU N, *et al.* Chinese Science Bulletin[J], 2009, 54(23): 3590–3604.

(编辑 惠 琼)