



铁电材料催化抗菌研究进展

张妍 车俊岭 贾艳敏

Research progress on ferroelectric catalytic materials for antimicrobials

ZHANG Yan, CHE Junling, JIA Yanmin

引用本文:

张妍, 车俊岭, 贾艳敏. 铁电材料催化抗菌研究进展[J]. 北科大: 工程科学学报, 2024, 46(9): 1702–1712. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2023.11.07.001

ZHANG Yan, CHE Junling, JIA Yanmin. Research progress on ferroelectric catalytic materials for antimicrobials[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2024, 46(9): 1702–1712. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2023.11.07.001

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2023.11.07.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

一种高效双功能电催化剂CoP/Co@NPC@rGO的制备

Preparation of CoP/Co@NPC@rGO nanocomposites with an efficient bifunctional electrocatalyst for hydrogen evolution and oxygen evolution reaction

工程科学学报. 2020, 42(1): 91 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.07.26.002>

赤泥基光催化材料降解水中有机污染物的应用现状及发展趋势

Review on the application and development of red mud-based photocatalytic materials for degradation of organic pollutants in water

工程科学学报. 2021, 43(1): 22 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.07.30.003>

微波水热法快速合成氧化锌纳米棒及其光催化性能

Study of rapidly synthesis of ZnO nanorods by microwave hydrothermal method and photocatalytic performance

工程科学学报. 2020, 42(1): 78 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.05.25.003>

三维ZnO/CdS/NiFe层状双金属氢氧化物光电催化氧化甲烷

Photoelectrocatalytic oxidation of methane over three-dimensional ZnO/CdS/NiFe layered double hydroxide

工程科学学报. 2021, 43(8): 1064 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.11.02.001>

催化材料服役行为的同步辐射原位X射线研究

Operando X-ray study of service behavior of catalytic materials based on synchrotron radiation

工程科学学报. 2021, 43(6): 721 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.11.03.004>

制备类石墨相氮化碳多孔光催化剂的模板法发展

Development of template methods for the preparation of porous photocatalysts of graphite-like carbon nitride

工程科学学报. 2021, 43(3): 345 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.09.07.003>

铁电材料催化抗菌研究进展

张 妍¹⁾, 车俊岭¹⁾✉, 贾艳敏^{1,2)}✉

1) 西安邮电大学理学院, 西安 710121 2) 陕西师范大学物理与信息技术学院, 西安 710062
✉通信作者, 车俊岭, E-mail: junling.che@163.com; 贾艳敏, E-mail: ymjia@zjnu.edu.cn

摘 要 研究和发​​展抗菌技术对保障人类的生命健康至关重要. 铁电材料是具有自发极化, 且自发极化能够被外电场所转向的一类材料. 在外加场的刺激下, 铁电材料内部电偶极子的有序排列被打破, 表面的束缚电荷重新分布, 被释放的正负电荷与周围介质中的氧气和水发生反应, 生成具有强氧化性的活性物质(如·OH, ·O₂⁻)来灭活细菌. 结合铁电材料具备良好的压电、热释电及光伏性质, 以及响应快(10⁻⁶ s)、机电耦合系数高的独特优势, 与催化技术相结合已发展成为一种新兴的灭菌技术. 本综述从铁电材料的压电催化抗菌、热释电催化抗菌及光催化抗菌三个方面, 对前人报道的关于铁电材料催化抗菌的工作进行了总结梳理, 并分别阐述了铁电材料在不同类型催化过程中的抗菌机制.

关键词 铁电材料; 抗菌; 压电催化; 热释电催化; 光催化

分类号 O644.1

Research progress on ferroelectric catalytic materials for antimicrobials

ZHANG Yan¹⁾, CHE Junling¹⁾✉, JIA Yanmin^{1,2)}✉

1) School of Science, Xi'an University of Posts & Telecommunications, Xi'an 710121, China
2) School of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China
✉Corresponding author, CHE JunLing, E-mail: junling.che@163.com; JIA Yanmin, E-mail: ymjia@snnu.edu.cn

ABSTRACT Research and development of antimicrobial technology are critical for safeguarding human life and health. Ferroelectric materials, materials with spontaneous polarization, can adjust their direction of spontaneous polarization in response to an external electric field. When subjected to this applied field, the ordered arrangement of electric dipoles within the ferroelectric material becomes disrupted. This disruption causes the bound charges on the surface to redistribute, and the released positive and negative charges react with the oxygen and water in the surrounding medium. This reaction forms active substances with powerful oxidant properties (such as OH·, ·O₂⁻). These highly oxidizing active substances can destroy the cell wall of bacterial cells, enter the cell to damage DNA, leak proteins, and render them inactive, thereby inactivating the bacteria. Ferroelectric materials are not only excellent for their piezoelectric, pyroelectric, and photovoltaic properties but also possess the unique ability to convert mechanical, thermal, and optical energy in nature into electrical and chemical energy. Coupled with their fast response speed (10⁻⁶ s) and high electromechanical coupling coefficients, the development of ferroelectric materials in conjunction with catalytic technology has emerged as a new sterilization technique. However, achieving high antimicrobial efficiencies is closely related to carrier utilization in the catalytic process and the catalyst activity. This holds true regardless of whether mechanical, thermal, or optical energy is used as the driving source to stimulate ferroelectric materials for catalytic antimicrobials. When using ferroelectric materials as catalysts, the spontaneous polarization properties of these materials can be harnessed to reduce the electron-hole pair combination rate through the internal electric field. This action increases the yield of active substances, thereby improving the efficiency of catalytic antibacterial agents. In addition, high-performance ferroelectric materials have a

high internal electric field potential after polarization treatment, which can accelerate carrier separation during the catalytic process. As a result, ferroelectric materials have great potential for catalytic antimicrobial applications under environmentally friendly and safe conditions. In this review, we begin with an introduction to the ferroelectric properties of these materials and their relationship with piezoelectric and pyroelectric materials. We then summarize and organize previous work reported on the catalytic antimicrobial properties of ferroelectric materials. This summary includes discussions on photocatalytic, piezocatalytic, and pyrocatalytic antimicrobial properties and descriptions of the antimicrobial mechanisms of ferroelectric materials in different types of catalytic processes. The aim is to provide a reference for future research into the catalytic antimicrobial properties of ferroelectric materials.

KEY WORDS ferroelectric materials; antimicrobial; piezocatalysis; pyrocatalysis; photocatalysis

一直以来, 细菌感染这一问题困扰着数百万人, 已经成为全球公共卫生最严重的问题之一, 因此发展高效的消毒抗菌方法显得尤为重要. 传统的消毒杀菌方法主要分为物理法和化学法两大类^[1-3]. 物理法主要包括热灭菌, 辐射灭菌以及过滤除菌; 化学法包括气体灭菌和药液灭菌^[4]. 此外, 一种新型的基于铁电材料的消毒灭菌技术近年来也逐渐被报道. 铁电材料由于具有非中心对称的晶体结构、极化性质以及特殊的光伏性质, 使得其在外界压力、温度变化和光照诱导下, 内部产生电场, 促进电荷分离, 从而表现出良好的压电效应、热释电效应以及光伏效应^[5-6]. 近年来, 铁电材料作为催化剂, 在压电催化、热释电催化及光催化抗菌、消毒领域已取得了一些研究进展, 本文主要对其催化抗菌机理进行研究.

压电催化抗菌技术结合了压电效应和催化作用, 已成为了人们研究关注的焦点^[7]. 铁电材料在外加机械力的作用下, 材料表面被诱导产生正负电荷, 这些表面电荷可以直接影响细菌有机体的特性或与周围介质发生化学反应并产生活性物质(ROS). 这些具有抗菌活性的 ROS 会对细菌细胞产生有害影响, 破坏细菌细胞内部平衡达到杀菌目的. 如 Liu 等^[8]以 BaTiO_3/Au 为催化剂, 水力低搅拌为能量源, 在低频搅拌 6 h 后, 金黄色葡萄球菌的失活率可达到 100%.

热释电催化抗菌技术是热释电效应与催化技术的耦合. 在外界温度变化下, 铁电材料发生热释电效应, 产生电势差, 驱动电荷分离^[9]. 其可将外界的热能转换为电能, 并驱动下一步氧化还原反应的发生, 最终实现细菌细胞失活的效果. 目前, 将铁电材料直接用于热释电催化抗菌的报道还不多, 但由于铁电材料具有优异的热释电性能, 且在温度变化下具有良好的稳定性, 因此, 热释电催化也为抗菌提供了一个新的发展方向.

光催化抗菌技术则是利用自然界中的光能转化为化学能这一催化效应来抑制和杀灭细菌^[6, 10].

光照下催化剂表面产生的电子-空穴对可分别与水、氧气反应产生具有抗菌活性的物质. 然而, 光生电子-空穴对复合率高这一问题在一定条件下限制了光催化的应用. 为进一步提高光催化抗菌的效率, 前人提出了各种策略, 如在光催化剂上负载贵金属进行修饰、元素掺杂等. 近年来, 一些研究者提出将铁电材料与光催化半导体材料相结合设计出异质结构的铁电复合材料, 在光催化下可有效促进电子-空穴对的分离率, 提高光催化抗菌效率.

本文对铁电材料特性进行了介绍, 且对于前人利用铁电材料在压电催化抗菌、热释电催化抗菌以及光催化抗菌方面的机理和一些研究成果进行了归纳及综述, 以便为在铁电材料抗菌领域的研究提供一些参考.

1 铁电效应

众所周知, 介电晶体能在外电场的作用下发生电极化, 因而被广泛应用于电容器等电子器件的制造领域. 其中, 有一类特殊的材料能在没有外加电场的作用下产生极化现象, 且自发极化的方向在外电场的作用下可发生改变, 我们把这种极化叫做自发极化, 把具有这种性质的材料称作铁电材料. 铁电材料表现出铁电效应, 即其自发极化方向可通过外加电场反转. 当温度达到特定居里温度(T_c)时, 极化现象消失, 晶体完成极化到非极化的相变^[10-11].

铁电材料是一种同时具备多种功能的材料. 它既是热释电材料的一个分支, 又是一类特殊的压电材料. 这就使得铁电材料既具有自身的铁电性能, 又兼具良好的压电性能、热释电性能以及光伏性能^[12]. 铁电材料不仅可以在力的作用下产生压电效应, 还可以在外界温度的改变下产生热释电效应, 此外它还可以在光照下实现光催化效应^[13], 可以概括总结如图 1 所示. 然而, 凡是铁电材料一定具有热释电性能和压电性能, 但是具有压电性能或热释电性能的材料不一定是铁电材料^[9].

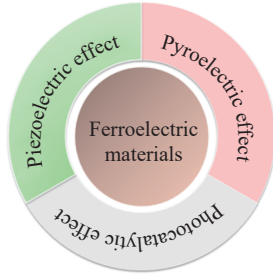


图 1 铁电材料的压电、热释电及光催化效应^[9]

Fig.1 Piezoelectric, pyroelectric, and photocatalytic effects of ferroelectric materials^[9]

铁电材料除了具备自发极化的特征外, 其电滞回线也是确定材料是否为铁电体的重要参考之一. 铁电体的极化强度 P 与外加电场 E 之间呈非线性关系^[14], 如图 2 所示. 电滞回线是由铁电材料的极化强度 P 随外加电场强度 E 变化的过程而形成的, 是铁电畴在外电场作用下运动的宏观描述. 从微观上来看, 电滞回线的产生表现为晶体内部存在若干个可被均匀极化的小区域, 称之为电畴. 电畴的界面区域称之为畴壁, 其可随外电场的变化而移动^[11, 15].

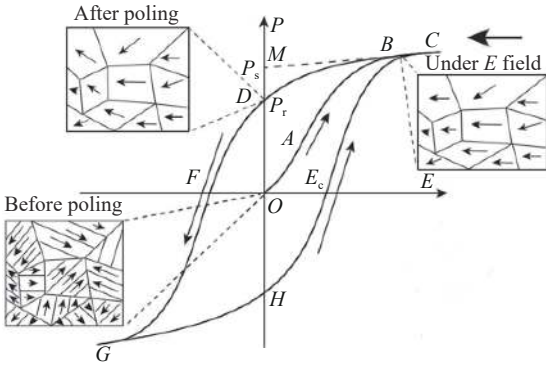


图 2 铁电材料的电滞回线和电畴图^[14]

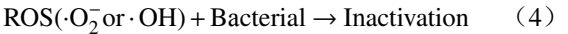
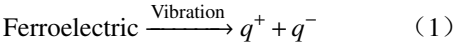
Fig.2 Diagram of the hysteresis loops and electric domain for ferroelectric materials^[14]

2 铁电材料压电催化抗菌机理及其研究进展

2.1 铁电材料压电催化抗菌机理

铁电材料一般可表现出良好的压电效应、自发极化以及内建电场等特性, 因此有望成为压电催化剂的理想候选材料. 利用其作为催化剂, 在施加机械力时会产生压电效应, 从而将机械能转化为电能, 实现压电催化. 所谓压电效应是指在外界对材料施加机械应力的作用下, 材料发生形变, 使得铁电材料内部的正负电荷中心不重合, 导致电极化状态发生改变, 进一步诱导材料表面产生正负电荷的过程; 或在受到电场作用下, 材料发生形变的现象^[16-17].

利用铁电材料进行压电催化抗菌的关键在于, 通过压电催化能产生具有强氧化性的活性物质, 这些活性物质损伤细菌细胞并使其失活以达到抗菌效果. ROS 是压电催化反应中正负电荷与周围介质发生不完全反应的中间产物, 具有高活性. 在此反应基础上, 利用铁电材料进行压电催化抗菌的机制如图 3 所示. 当机械力作用在铁电材料上时, 铁电材料会产生上述的压电效应, 从而诱导材料的上下表面产生正负电荷. 这些压电电荷进一步与吸附在催化剂表面的分子或离子(如 OH^- 和 O_2 等)相结合, 参与氧化还原反应, 生成具有强氧化性的 ROS(如 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$, $^1\text{O}_2$ 等), 其氧化还原反应的方程式如 (1) ~ (4) 所示^[13, 16]:



这些 ROS 可以破坏细菌细胞的细胞膜, 进入细胞内部, 氧化蛋白质并断裂 DNA 链, 使细菌细胞基因表达异常最终导致细菌失活, 从而达到压电催化抗菌的目的^[18].

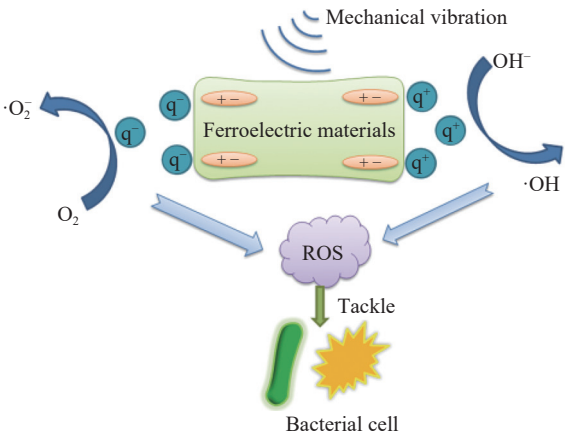


图 3 铁电材料的压电催化抗菌机理图

Fig.3 Mechanism diagram for the piezocatalytic antimicrobial activity of ferroelectric materials

2.2 铁电材料在压电催化抗菌方面的进展

自 2010 年 Hong 等^[19]首次提出了压电催化分解水产生 H_2 和 O_2 的机理后, 压电催化技术被广泛研究. 近年来, 一些报道将压电催化与消毒、杀菌相结合, 可有效抑制水系统、伤口周围及体内植入物表面存在的细菌. 表 1 是不同复合铁电材料在压电催化下抗菌效率的比较. 铁电材料在压电催化抗菌过程中作催化剂, 机械刺激产生的极化

表 1 不同复合铁电材料在压电催化下抗菌效率的比较

Table 1 Comparison of the piezocatalytic antimicrobial efficiencies of different ferroelectric composites

Materials	Bacterial type	Performance	Catalytic conditions	Reference
Ag@LiNbO ₃ /PVDF	<i>E. coli</i> and <i>S. aureus</i>	99.9% and 96.7%	Ultrasound	[18]
Cu ₂ MgSnS ₄ @BaTiO ₃	<i>E. coli</i> and <i>S. aureus</i>	>90%	Ultrasound	[23]
NaNbO ₃ /ZnO	<i>E. coli</i>	100%	Ultrasound 60 min	[24]
Ba _{0.85} Ca _{0.15} Zr _{0.1} Ti _{0.90} O ₃	<i>E. coli</i>	99%	Ultrasound 90 min	[25]

导致表面电势的变化会对表面反应产生直接影响,进一步影响反应物的吸附和解吸,使表面更具有催化活性,从而提高压电催化抗菌的效果^[10].其中,钛酸钡(BiTiO₃)是一种具有高压电系数、良好的生物相容性的铁电材料.由于其内部结构的极化特性,因此被研究者们广泛应用于铁电材料压电催化抗菌领域. Xia 等^[20]将银改性钛酸钡(Ag-BTO)作为压电催化剂,用超声(US)活化过硫酸盐(PS)高级氧化技术实现高级水杀菌效果.在US/Ag-BTO/PS技术下产生的活性自由基,可以在5 min 灭活6.2 lg[(cfu)/mL⁻¹]可培养状态的大肠杆菌^[20].如图4所示,在US/Ag-BTO/PS技术下Ag-BTO表面生成的正负电荷易与周围介质反应生成¹O₂、·OH和·O₂⁻等活性物质.其中,超声产生的负电荷与超氧自由基能有效活化过硫酸盐,使其产生具有比·OH更长寿命的SO₄^{·-},因此抗菌效率得到提高.外加电场也是一种促进催化效果的手段,但其会影响人体组织的发育和再生.而铁电材料在机械力作用下诱导的内置电场对人体无害,且可以有效促进电荷分离,因此在骨植入工程中被广泛应用. Shuai 等人^[21]将银-钛酸钡(Ag-pBT)纳米材料,引入PVDF(聚偏二氟乙烯)支架中,应用于骨科植入物的细菌感染问题.据报道,PVDF/4Ag-pBT支架在压电催化下可使支架上的大肠杆菌缩小并破裂,对细菌的抑制率可达到81%以上,有效提高了骨植入手术的成功率. Wu 等^[22]将贵金属Au修饰到BaTiO₃纳米颗粒上,开发出一种Au@BTO异质结构的压电复合纳米材料,在超声波作用下振动4 min,对大肠杆菌(*E.coli*)和金黄色葡萄球菌(*S.aureus*)的杀菌效率分别达到99.23%和99.94%.有趣的是,铁电材料具有的自发极化在材料表面附近提供的内置电场和电势,有利于通过恢复生理电微环境来修复受损组织. Au@BTO在超声下能杀死小鼠伤口区域的病原体,并通过促进胶原沉积和新血管生成来加速伤口愈合的过程也证明了这一结论^[22].

极化处理的铁电材料内部具有比较高的电场,且相比于未经极化的材料内部偶极子的取向

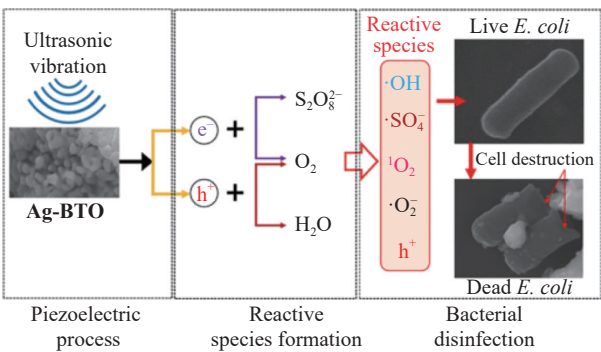


图 4 US/Ag-BTO/PS 技术杀菌消毒机理图^[20]

Fig.4 Mechanism diagram for the sterilization and disinfection technology of US/Ag-BTO/PS^[20]

更为有序,可以有效的延迟材料内部电子-空穴对的复合,从而获得较高的催化活性. Sharma 等^[26]将极化处理的BaZr_{0.02}Ti_{0.98}O₃(BZT)样品超声振动90 min后发现大肠杆菌完全灭活,而未极化的BZT样品在同一时间对大肠杆菌的灭菌率只有约35%.该小组在另一工作中对Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.90}O₃在超声下进行振动,也证明了经过极化的铁电复合催化剂的杀菌效果显著高于未极化的催化剂样品^[25-26].此外,由于铁电材料本身具有的铁电性质、结构易调控的特点,将其进行合理的结构调控,能有效提高压电催化活性. Wei 等^[27]对中空结构的钛酸钡纳米颗粒(hBT)进行缺陷调控,并对其掺杂不同含量的Ce(hBT_{Ce})引入氧空穴.如图5所示,在超声处理5 min后,25 μg·mL⁻¹左右的hBT_{Ce}-4几乎完全破坏了铜绿假单胞菌(*P.aeruginosa*)和耐甲氧西林金黄色葡萄球菌(*MRSA*),抗菌性能显著高于纯的BaTiO₃(BT).相比于块体结构,中空结构具有较大的可弯曲性,表面活性位反应点增加,能获得较大的表面压电电势,因此压电催化抗菌性能显著提高^[27].

3 铁电材料热释电催化抗菌机理及其研究进展

3.1 铁电材料热释电催化抗菌机理

同机械能一样,热能也是自然界中普遍存在

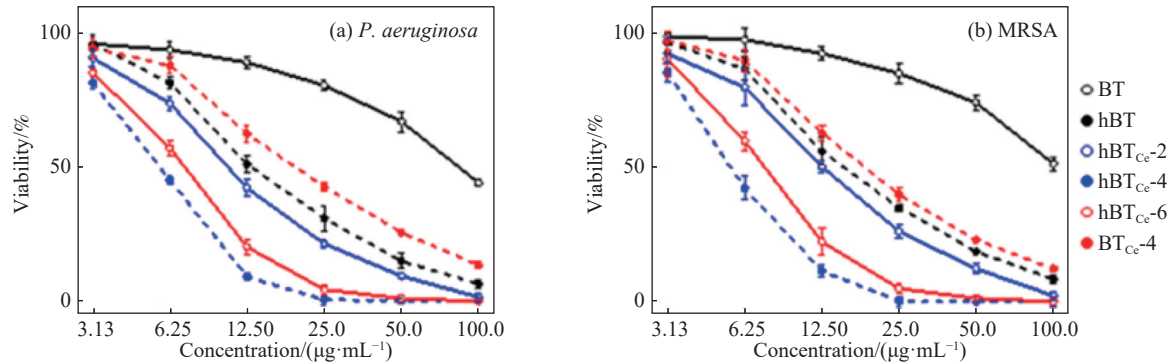


图 5 BT, hBT, hBT_{Ce} 超声作用 5 min 后对 (a) 铜绿假单胞菌 (b) MRSA 的抗菌活性^[27]

Fig.5 Antibacterial activity of BT, hBT, and hBT_{Ce} against (a) *P. aeruginosa* (b) *MRSA* after ultrasonication for 5 min^[27]

的能量之一. 在自然界中, 温度波动随处可见. 例如工业操作过程中产生的二次余热、昼夜温度的变化、地热能等, 若能通过某种方法将这些废弃的热量加以利用, 转换为可应用的能源, 不失为一种可持续发展的策略^[28-30]. 热释电催化技术可以在热释电效应和电化学反应的耦合下将外界温度变化的热能转换为电能, 实现染料降解^[31]、分解水制氢^[32]、二氧化碳还原^[33]等. 热释电效应是指由于温度变化而引起的材料自发极化强度(P_s)发生改变的现象^[15, 34]. 铁电材料作为特殊的一类热释电材料, 也具有热释电效应.

与压电催化的反应机制类似, 热释电催化是在外界温度波动下将热能作为能量源来驱动催化反应进行. 实际上, 热释电催化抗菌的过程就是热释电催化产生的 ROS 与细菌之间的反应. 如图 6 所示, 铁电材料作为催化剂, 在外界温度的波动下产生热释电效应. 温度的波动打破了材料的热平衡状态, 使材料内部的正负电荷重心发生相对位移, 因此自发极化强度也随之发生改变, 表面会产生净电荷, 并在附近形成电场^[35]. 这些正负电荷与吸附在催化剂表面的电解质中的化学物质进行氧化还原反应, 生成 ROS. 具有高活性的 ROS 与细菌的细胞膜进行反应, 不断渗入细菌细胞内部引起氧化应激, 破坏细菌细胞内部平衡, 诱导细菌细胞最终失去活性^[36].

3.2 铁电材料在热释电催化抗菌方面的进展

目前, 利用铁电材料进行热释电催化方面的报道大多是将其用于降解有机污染物^[37-39]、分解水^[40]领域, 将其直接应用于抗菌方面的报道较少.

铁电材料作为催化剂, 除了在外加刺激下产生的极化能有效提高催化反应的抗菌效率外, 其材料本身具有的良好稳定性也使其在热释电催化抗菌研究中被采用. 根据 Gutmann 等^[41]发表的有关铁电材料 LiNbO_3 在 15 ~ 45 °C 的冷热循环刺激

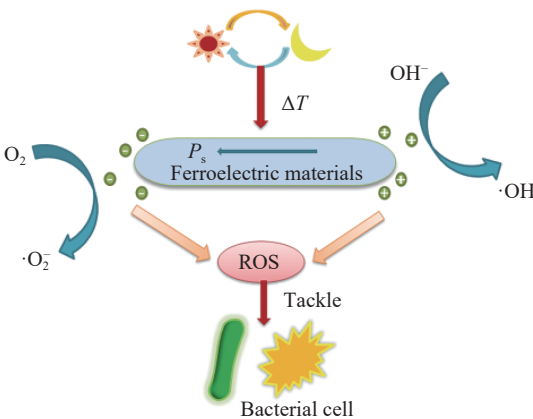


图 6 铁电材料热释电催化抗菌机理图

Fig.6 Mechanism diagram for the pyrocatalytic antimicrobial of ferroelectric materials

下的热释电催化抗菌性能的研究表明, 大肠杆菌细胞的失活率取决于催化剂材料的种类、尺寸大小及表面积. Min 等^[42]将 CdS 纳米粒子负载在 NaNbO_3 表面合成了 $\text{NaNbO}_3\text{-CdS}$ 铁电复合材料, 在 25 ~ 55 °C 下, 经过 45 次冷热循环后, 其对沙门氏菌的抑菌效率能达到 90%. 其抗菌效率的提高一方面在于合成的铁电复合材料提高了催化剂的催化面积, 另一方面在于铁电材料在持续多次冷热循环的刺激下稳定性良好.

此外, 一些研究也表明在合成过程中改变材料的含量可以调控铁电复合材料的催化效果, 提高其热释电抗菌效率. Zou 等^[43]研究了不同 x 组分下 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3\text{-}x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3(\text{BZT-}x\text{BCT})$ 纳米纤维的抗菌效果. 如图 7(a) 和 (b) 所示, 实验发现在 $x=0.5$ 时, BZT-0.5BCT 在 24 ~ 37 °C 的室温下进行冷热循环, 大肠杆菌在经历 20 次循环后, 灭活率达到 99.99%, 而金黄色葡萄球菌在经历 80 次循环后, 灭活率达到 92.83%. 这是因为, BZT-0.5BCT 在室温下会发生菱面体-四方 (R-T) 相变, 此时的 BZT-0.5BCT 铁电纳米纤维具备良好的热释电性

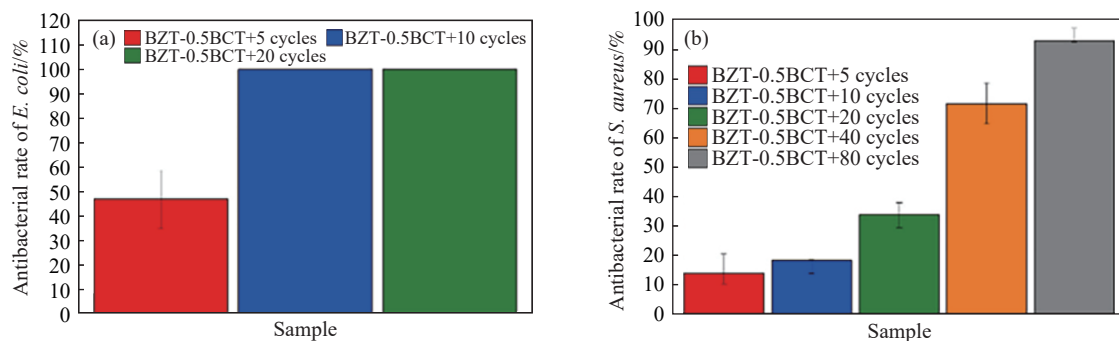


图 7 (a) 和 (b) 是 BZT-0.5BCT 在室温下对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌杀菌效果^[43]
Fig.7 Antibactericidal effects of BZT-0.5BCT on (a) *E. coli* and (b) *S. aureus* at room temperature^[43]

能, 其热释电催化抗菌效率最高. Hu 等^[44] 通过调控 $\text{BiFeO}_3@\text{CuBi}_2\text{O}_4(\text{BFO}@x\text{CBO})$ 铁电纳米纤维中 $\text{CuBi}_2\text{O}_4(\text{CBO})$ 的剂量发现, $\text{BFO}@5\%\text{CBO}$ 在 $15 \sim 45^\circ\text{C}$ 的冷热循环下的催化抗菌效果最佳, $\text{BFO}@5\%\text{CBO}$ 的铁电纳米纤维在冷热循环 16 次后, 对沙门氏菌和金黄色葡萄球菌的抗菌效率分别达到 96.2% 和 96.8%. 值得注意的是, 合成过程中添加不同含量的 CBO 所得的催化剂在冷热循环过程中的反应速率如图 8 所示^[44]. 其中插图所示为降解率与添加不同含量 CBO 的关系. 结果证明, 合成过程中添加助催化剂的量并非越多越好, 其催化效果会在达到一个最优量后开始下降. 这可能与过高含量的助催化剂会导致复合材料发生严重团聚, 从而减少异质结构的数量有关.

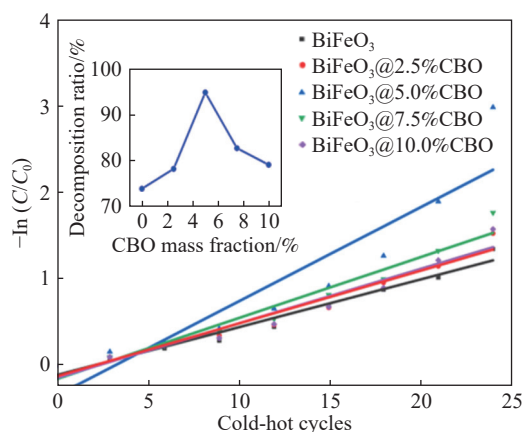


图 8 不同含量的 CBO 在冷热循环下对催化性能的影响, 插图为催化反应的降解率对 CBO 含量的依赖性 (C 为溶液吸光度)^[44]
Fig.8 Effect of different content of CBD in hot and cold cycles on catalytic performance, the inset shows the dependence of the decomposition ratio of the catalytic reaction on the CBO content (C is the absorbance of solution)^[44]

4 铁电材料光催化抗菌机理及其研究进展

4.1 铁电材料光催化抗菌机理

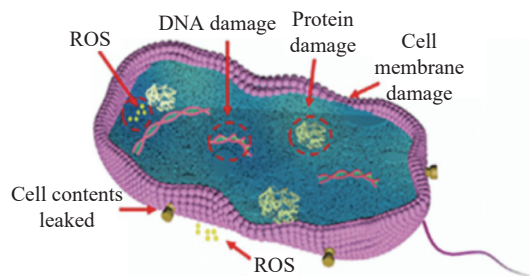
光催化作为一种绿色、可持续发展的高级氧

化技术一直受到人们的广泛关注. 将自然界中的光能转化为化学能这一过程, 我们称之为光催化^[45]. 具体来讲, 当光照射到半导体光催化材料上时, 半导体表面被光激发, 内部电子由价带跃迁到导带, 且分别在价带和导带上留下电子和空穴, 形成电子-空穴对. 只有在价带和导带位置满足氧化还原反应电势时, 电子和空穴才能分别与氧气和水反应生成 ROS, 完成催化过程. 然而, 一般的光催化材料的转换效率并不尽人意, 这主要是由于其本身在光催化过程中会出现电子-空穴对复合率高的问题, 这一方面也限制了光催化的应用^[46]. 而将铁电材料引入光催化材料中可以有效改善这一问题. 铁电材料具有自发极化的能力, 光激发产生的电子-空穴对可以在其自发极化的驱动下分离, 驱动到材料的表面, 这一过程可有效减少光催化过程中的电子-空穴对复合率, 提高光催化效率^[47-48].

光催化抗菌技术在光催化技术的基础上逐渐发展起来. 在光催化抗菌的过程中, 电子-空穴对与周围介质中对应物质产生具有高活性的 ROS 是主要的反应. 如图 9 所示, 生成的强氧化性的 ROS 与细胞膜反应进入细菌细胞, 使得细菌细胞内的细胞质泄露, 损坏了 DNA、蛋白质的结构, 使细胞失去活性是光催化抗菌过程中的二次反应^[49-50]. 基于此, 光催化抗菌技术也可以被看作是一种光敏反应, 且伴随着后续的生物反应^[49]. 这种不产生有毒副产物的光催化技术在抗菌领域显示出了巨大的潜力.

4.2 铁电材料在光催化抗菌方面的进展

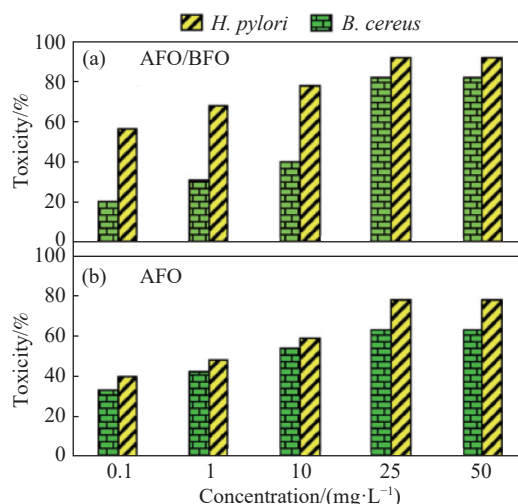
自 1988 年, Matsunaga 等^[51] 报道了 TiO_2 在紫外光的照射下对大肠杆菌具有良好的杀菌效果后, 一些研究者开始逐渐将光催化用于抗菌领域的研究, 如今光催化抗菌技术已经成为一个研究热点. 大多数纯铁电材料一般都有比较宽的带隙,

图 9 光催化抗菌机理图^[49]Fig.9 Mechanism diagram for photocatalytic antimicrobial^[49]

不利于光的吸收. 而典型的光催化材料在抗菌催化过程中又存在电子-空穴对的复合率高的问题. 因此, 将铁电材料与带隙匹配的光催化材料进行设计构建异质结构, 成为了一种改善光催化抗菌效率的有效方法^[52].

一些研究小组表明, 在光催化材料中, 通过引入带隙相匹配的铁电材料构成传统的 II 型异质结结构的复合铁电材料, 可以帮助光生电荷的传输和分离. 这是由于在光催化过程中, 载流子的寿命是最关键的方面, 电荷载流子需要迁移到表面才能参与氧化还原反应. 具体来讲, 在这种异质结结构中, 被激发的电子-空穴会分别从一个半导体迁移到另一个半导体^[53-55], 铁电材料极化构成的内部电场或表面空间电荷将电子和空穴分开, 复合速率被延迟, 从而促进电子和空穴参与氧化还原反应, 进而提高光催化抗菌的效率. Xiang 等^[56]利用铁电材料 BiVO_4 成功制备了 $\beta\text{-AgVO}_3/\text{BiVO}_4$ 复合异质结光催化剂. 在可见光下照射 30 min 后, 纯 $\beta\text{-AgVO}_3$ 对铜绿假单胞菌 (*P.aeruginosa*) 的抑菌率可达 61%^[56]. 然而, 将铁电材料 BiVO_4 与 $\beta\text{-AgVO}_3$ 构成异质结结构后, 抑菌效率可提升至 99%^[56]. 利用铁电材料与光催化剂构建异质结结构来提升抗菌效果这一策略, 也在其他材料体系中得到验证. 半导体 AgFe_2O_4 (AFO) 通过水热法可以与铁电材料 BiFeO_3 进行耦合^[57]. 如图 10 所示, 其在模拟自然光照下, $25.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{AgFe}_2\text{O}_4/\text{BiFeO}_3$ (AFO/BFO) 催化剂对幽门螺杆菌 (*H.pylori*) 和蜡状芽孢杆菌 (*B.cereus*) 的生长抑制率分别可达 92% 和 82%, 远高于纯 AgFe_2O_4 材料中观察到的 78% 和 63% 的细菌抑制率^[57]. 这些铁电材料的引入对光催化抗菌过程中减少电子-空穴对的复合, 进而提高催化抗菌效率具有重要意义.

除了将铁电材料引入传统的 II 型异质结结构中以提高光催化反应效率外, 一些研究者也将其引入一些特殊类型的异质结, 如 Z 型、双 S 型异质结. Li 等^[58]将铁电材料 WO_3 引入 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ 中,

图 10 (a) $\text{AgFe}_2\text{O}_4/\text{BiFeO}_3$ 和 (b) AgFe_2O_4 对不同浓度的幽门螺杆菌和蜡状芽孢杆菌的抗菌效率^[57]Fig.10 Antibacterial effects of (a) $\text{AgFe}_2\text{O}_4/\text{BiFeO}_3$ and (b) AgFe_2O_4 on *H. pylori* and *B. cereus* at different concentrations^[57]

制备出了一种双 S 型异质结结构的 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ (WCB) 催化剂. 3 mg 的 WCB 催化剂, 在光照 12 和 20 min 后对浓度为 $10^7 \text{ cfu} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的大肠杆菌和金黄色葡萄球菌实现了完全灭活, 而 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ 只能灭活 43.45% 的大肠杆菌和 22.45% 的金黄色葡萄球菌^[58]. 造成这一差异的原因在于, 其构成的异质结结构在半导体的接触界面处形成了内建电场. 如图 11 所示, WCB 异质结构成的内建电场使 WO_3 和 BiOI 导带中的电子与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 价带上的光生空穴重新结合, 从而抑制了电子和空穴的结合, 延长了其光生载流子的寿命, 保留了更强氧化还原能力. 这种具有铁电材料的双 S 型异质结结构可进一步增强光催化抗菌的效果. 而特殊的双 Z 型 $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-CeO}_2$ 异质结结构^[59], 也具有与双 S 型异质结结构一样的作用. 在光照下分别对大肠杆菌、肺炎克雷伯菌、金黄色葡萄球菌、寻常型假单胞菌以及铜绿假单胞菌进行了抗菌实验, 发现其最大抑制区直径分别为 25、29、26、28 和 27 mm, 均高于单独 TiO_2 、 WO_3 和 CeO_2 对细菌的抑制^[59], 此外, 这也表明了这种铁电异质结结构对细菌的灭活具有普遍性. 相较于传统 II 型异质结, 这些特殊类型的异质结能解决 II 型异质结以降低材料的氧化还原能力为代价来提升催化效率的问题, 在保留材料较好的氧化还原能力的基础上, 通过与铁电材料构成的内建电场减少了电子-空穴对的复合, 并证明了其具有更高的反应速率^[60].

表 2 是不同铁电材料与光催化材料构成的铁电复合材料在光催化下对细菌细胞的抗菌效率的比较. 从表中可以看出^[61-66], 铁电材料在光催化下

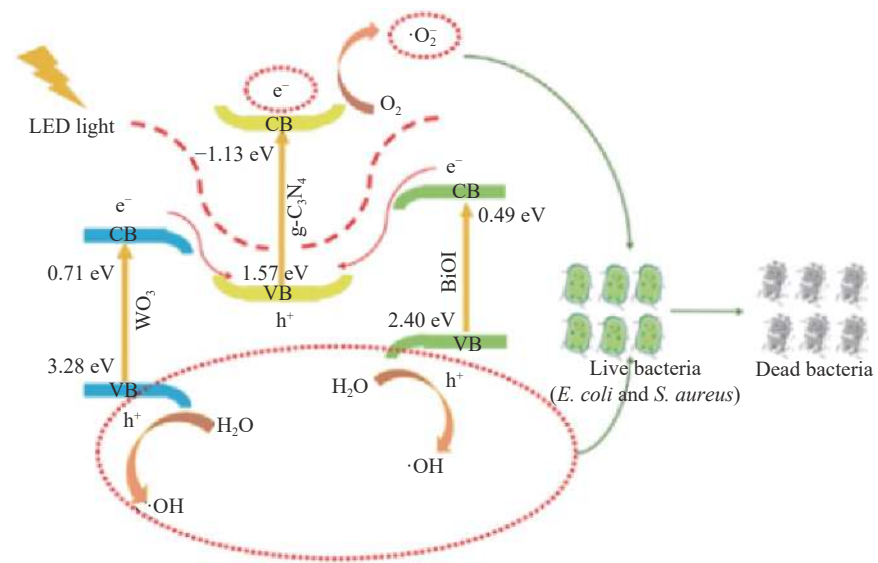


图 11 双 S 型 WO₃/g-C₃N₄/BiOI 异质结构光催化灭菌机制^[58]

Fig.11 Mechanism of double S-type WO₃/g-C₃N₄/BiOI heterostructure for photocatalytic sterilization^[58]

表 2 不同铁电复合材料光催化抗菌效率的比较

Table 2 Comparison of photocatalytic antimicrobial efficiencies of different ferroelectric composites

Materials	Bacterial type	Performance	Catalytic conditions	Reference
TiO ₂ /BTO/Au	<i>E. coli</i> and <i>S. aureus</i>	99.5% and 99.7%	Poling, light exposure 40 min	[61]
Cu ₂ MoS ₄ /WO ₃ /Chitonsan	<i>P. aeruginosa</i> and <i>S. pneumonia</i>	100% and 70%	Light exposure	[62]
BiFeO ₃ /g-C ₃ N ₄	<i>E. coli</i> and <i>S. aureus</i>	99.5% and 99.6%	Light exposure 1 h	[63]
SnFe ₂ O ₄ -BiFeO ₃	<i>P. aeruginosa</i> and <i>S. pneumonia</i>	100% and 65%	Light exposure	[64]
WO ₃ -GO	<i>E. coli</i> and <i>B. subtilis</i>	Minimum inhibitory concentration values ranging from 2.5 to 5 mg·mL ⁻¹	Visible light exposure 6 h	[65]
CDs/Na ₂ W ₄ O ₁₃ /WO ₃	<i>E. coli</i>	100%	Visible light exposure 100 min	[66]

可以使得细菌失活. 值得注意的是, 从报道中可看出, 革兰氏阴性菌的抗菌效率一般高于革兰氏阳性细菌. 这是由于革兰氏阴性菌的细胞膜更薄, 活性氧分子更容易渗入到细胞中^[66-68].

5 总结及展望

将铁电材料引入催化抗菌过程中是一种简单而有效的提升催化抗菌效率的方法. 本文从三个方面总结了铁电材料在压电催化抗菌、热释电催化抗菌及光催化抗菌方面的研究进展和物理机制. 通过机理分析总结发现, 将铁电材料作为或引入催化剂中, 通过其具有的极化特性在材料内部可诱发形成内建电场, 减少电子-空穴对的复合率, 延长载流子的寿命, 提高电子-空穴对参与氧化还原反应生成的 ROS 的量, 从而提高铁电材料催化抗菌的效率. 此外, 铁电材料由于其结构易调控、稳定性高等特点, 因此常被选择进行调控设计后作为催化剂来提升催化抗菌的效率.

尽管铁电材料的压电催化、热释电催化及光催化在抗菌方面取得了很多重要进展, 但其抗菌机制仍不够清楚, 其实际应用仍面临着诸多挑战. 因此, 未来应从铁电与电化学耦合机制、载流子的迁移过程、催化活性及抗菌作用机制等方面开展深入的理论分析, 优化催化条件, 如催化剂用量、pH 值等. 考虑提高催化性能的策略, 如从贵金属负载、构建设计异质结、多催化协同、引入外磁场提高载流子分离效率等方面, 有益于提高催化抗菌的效率. 铁电材料催化抗菌的效果在未来的研究中还需要针对多种且更强大的细菌菌株(如多重耐药细菌细胞)或对病毒进行检验. 此外, 需探索更多具有铁电性以及良好的生物相容性的复合功能材料, 以便未来更好的在实际中应用. 总的来说, 铁电催化抗菌在以可持续的方式保护人类和环境免受微生物感染方面具有巨大潜力.

参 考 文 献

[1] Zhang Y, An Q, Zhang S T, et al. A healing promoting wound

- dressing with tailor-made antibacterial potency employing piezocatalytic processes in multi-functional nanocomposites. *Nanoscale*, 2022, 14(7): 2649
- [2] Liu C K, Jiang Z W, Mao X, et al. Research progress of common antibacterial materials. *J Xi'an Polytech Univ*, 2020, 34(2): 37 (刘呈坤, 江志威, 毛雪, 等. 常见抗菌材料的研究进展. 西安工程大学学报, 2020, 34(2): 37)
- [3] Bharti B, Li H L, Ren Z Y, et al. Recent advances in sterilization and disinfection technology: A review. *Chemosphere*, 2022, 308: 136404
- [4] Kchaou M, Abuhasel K, Khadr M, et al. Surface disinfection to protect against microorganisms: Overview of traditional methods and issues of emergent nanotechnologies. *Appl Sci*, 2020, 10(17): 6040
- [5] Kumar S, Sharma M, Frömling T, et al. Antibacterial ferroelectric materials: Advancements and future directions. *J Ind Eng Chem*, 2021, 97: 95
- [6] He J D, Liu Y, Qu J S, et al. Boosting photocatalytic water oxidation on photocatalysts with ferroelectric single domains. *Adv Mater*, 2023, 35(14): 2210374
- [7] Ma W X, Lv M L, Cao F P, et al. Synthesis and characterization of ZnO-GO composites with their piezoelectric catalytic and antibacterial properties. *J Environ Chem Eng*, 2022, 10(3): 107840
- [8] Liu X Y, Shen L B, Xu W X, et al. Low frequency hydromechanics-driven generation of superoxide radicals via optimized piezotronic effect for water disinfection. *Nano Energy*, 2021, 88: 106290
- [9] Chen M Z, Jia Y M, Li H M, et al. Enhanced photocatalysis of the pyroelectric BiFeO₃/g-C₃N₄ heterostructure for dye decomposition driven by cold-hot temperature alternation. *J Adv Ceram*, 2021, 10(2): 338
- [10] Wang W J, Li J H, Liu H, et al. Advancing versatile ferroelectric materials toward biomedical applications. *Adv Sci*, 2021, 8(1): 2003074
- [11] Minhas J Z, Hasan M A M, Yang Y. Ferroelectric materials based coupled nanogenerators. *Nanoenergy Adv*, 2021, 1(2): 131
- [12] Guan Z, Hu H, Shen X W, et al. Recent progress in two-dimensional ferroelectric materials. *Adv Electron Mater*, 2020, 6(1): 1900818
- [13] Liu S Q, Qin C, Pan Q Z, et al. A survey on piezophotocatalysis. *J Suzhou Univ Sci Technol (Nat Sci Ed)*, 2021, 38(1): 1 (刘守清, 秦超, 潘权子, 等. 压电增强光催化研究进展. 苏州科技大学学报(自然科学版), 2021, 38(1): 1)
- [14] Zhong W L. *Ferroelectric Physics*. Beijing: Science Press, 1996 (钟维烈. 铁电体物理学. 北京: 科学出版社, 1996)
- [15] Chen L. *Investigation on Piezo-Catalytic and Pyro-Catalytic Dye Degradation and Mechanism of Ba_xSr_{1-x}TiO₃* [Dissertation]. Jinhua: Zhejiang Normal University, 2021 (陈琳. Ba_xSr_{1-x}TiO₃ 材料压电催化、热释电催化染料降解及机理研究[学位论文]. 金华: 浙江师范大学, 2021)
- [16] Jin L, Li F, Zhang S J. Decoding the fingerprint of ferroelectric loops: Comprehension of the material properties and structures. *J Am Ceram Soc*, 2014, 97(1): 1
- [17] You H L. *Mechano-catalysis and Pyro-catalysis of Ferroelectric NaNbO₃ Nanomaterials* [Dissertation]. Jinhua: Zhejiang Normal University, 2018 (尤慧琳. 铌酸钠铁电纳米材料机械催化和热催化染料降解研究[学位论文]. 金华: 浙江师范大学, 2018)
- [18] Singh G, Sharma M, Vaish R. Flexible Ag@LiNbO₃/PVDF composite film for piezocatalytic dye/pharmaceutical degradation and bacterial disinfection. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(19): 22914
- [19] Hong K S, Xu H F, Konishi H, et al. Direct water splitting through vibrating piezoelectric microfibers in water. *J Phys Chem Lett*, 2010, 1(6): 997
- [20] Xia D H, Tang Z Y, Wang Y C, et al. Piezo-catalytic persulfate activation system for water advanced disinfection: Process efficiency and inactivation mechanisms. *Chem Eng J*, 2020, 400: 125894
- [21] Shuai C J, Liu G F, Yang Y W, et al. A strawberry-like Ag-decorated Barium titanate enhances piezoelectric and antibacterial activities of polymer scaffold. *Nano Energy*, 2020, 74: 104825
- [22] Wu M Q, Zhang Z Y, Liu Z R, et al. Piezoelectric nanocomposites for sonodynamic bacterial elimination and wound healing. *Nano Today*, 2021, 37: 101104
- [23] Ali A, Zhao J, Yao R, et al. Stimulated piezotronic decontamination using Cu₂MgSnS₄ modified BaTiO₃. *Mater Today Energy*, 2021, 21: 100717
- [24] Sharma A, Bhardwaj U, Jain D, et al. NaNbO₃/ZnO piezocatalyst for non-destructive tooth cleaning and antibacterial activity. *Science*, 2022, 25(9): 104915
- [25] Sharma M, Vaish R. Vibration energy harvesting for degradation of dye and bacterial cells using cement-based Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.90}O₃ composites. *Mater Today Commun*, 2020, 25: 101592
- [26] Sharma M, Singh G, Vaish R. Dye degradation and bacterial disinfection using multicatalytic BaZr_{0.02}Ti_{0.98}O₃ ceramics. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(9): 4774
- [27] Wei J W, Xia J, Liu X, et al. Hollow-structured BaTiO₃ nanoparticles with cerium-regulated defect engineering to promote piezocatalytic antibacterial treatment. *Appl Catal B Environ*, 2023, 328: 122520
- [28] Sebald G, Guyomar D, Agbossou A. On thermoelectric and pyroelectric energy harvesting. *Smart Mater Struct*, 2009, 18(12): 125006
- [29] Lang S B, Muensit S. Review of some lesser-known applications of piezoelectric and pyroelectric polymers. *Appl Phys A*, 2006, 85(2): 125
- [30] Wang C Y, Tian N, Ma T Y, et al. Pyroelectric catalysis. *Nano Energy*, 2020, 78: 105371
- [31] Wu Z, Shi X Y, Liu T T, et al. Remarkable pyro-catalysis of g-C₃N₄ nanosheets for dye decoloration under room-temperature

- cold-hot cycle excitation. *Nanomater*, 2023, 13(6): 1124
- [32] Li Z W, Huang G X, Wang Y B, et al. Pyroelectric effects in CdS phase junctions for dual-enhanced photocatalytic hydrogen production. *Catal Sci Technol*, 2023, 13(8): 2559
- [33] Xiao L B, Xu X L, Jia Y M, et al. Pyroelectric nanoplates for reduction of CO₂ to methanol driven by temperature-variation. *Nat Commun*, 2021, 12: 318
- [34] Zhao J H. *Study on the Dye Decomposition by Piezoelectric Catalysis and Pyroelectric Catalysis of Bismuth Ferrite Nanomaterials and Heterostructure* [Dissertation]. Jinhua: Zhejiang Normal University, 2021
(赵金贺. 铁酸铋纳米材料及异质结构压电催化和热释电催化降解染料研究[学位论文]. 金华: 浙江师范大学, 2021)
- [35] Ma J P. *Pyroelectric Catalysis and Piezoelectric Catalysis of Ferroelectric Barium Titanate Nanomaterials* [Dissertation]. Jinhua: Zhejiang Normal University, 2020
(马江平. 钛酸钡铁电纳米材料热释电催化和压电催化效应降解染料研究[学位论文]. 金华: 浙江师范大学, 2020)
- [36] Zhang D, Wu H T, Bowen C R, et al. Recent advances in pyroelectric materials and applications. *Small*, 2021, 17(51): 2103960
- [37] Chen L, Li H M, Wu Z, et al. Enhancement of pyroelectric catalysis of ferroelectric BaTiO₃ crystal: The action mechanism of electric poling. *Ceram Int*, 2020, 46(10): 16763
- [38] Wu J, Qin N, Yuan B W, et al. Enhanced pyroelectric catalysis of BaTiO₃ nanowires for utilizing waste heat in pollution treatment. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(44): 37963
- [39] Wu J, Mao W J, Wu Z, et al. Strong pyro-catalysis of pyroelectric BiFeO₃ nanoparticles under a room-temperature cold-hot alternation. *Nanoscale*, 2016, 8(13): 7343
- [40] Zhang S C, Chen D, Liu Z F, et al. Novel strategy for efficient water splitting through pyro-electric and pyro-photo-electric catalysis of BaTiO₃ by using thermal resource and solar energy. *Appl Catal B Environ*, 2021, 284: 119686
- [41] Gutmann E, Benke A, Gerth K, et al. Pyroelectrocatalytic disinfection using the pyroelectric effect of nano- and microcrystalline LiNbO₃ and LiTaO₃ particles. *J Phys Chem C*, 2012, 116(9): 5383
- [42] Min J K, Hao H S, Zhao Y R, et al. Construction of NaNbO₃/CdS nanorods composites with pyroelectric effect for enhanced photocatalytic and antibacterial activity under room-temperature cold-hot cycles. *Colloids Surf A*, 2022, 650: 129529
- [43] Zou X X, Zhu R J, Cheng Z X, et al. Natural day-night temperature variations driving photocatalytic wastewater treatment and CO₂ reduction based on room-temperature rhombohedral-tetragonal phase transition of lead-free ferroelectric BZT-0. *5BCT fibers. Mater Chem Phys*, 2022, 291: 126719
- [44] Hu Y T, Hao H S, Zhao Y R, et al. Construction of pyroelectrically-driven BiFeO₃@CuBi₂O₄ nanofiber composite catalyst for enhanced photocatalytic activities under room-temperature cold and hot cycles. *Surf Interfaces*, 2022, 33: 102191
- [45] Hu C, Tu S C, Tian N, et al. Photocatalysis enhanced by external fields. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(30): 16309
- [46] Li X, Liu T T, Tao X Y, et al. Enhanced degradation of organic compounds under visible light by O-C₃N₄/Ag₂O p-n heterojunction photocatalysts. *J Xi'an Polytech Univ*, 2021, 35(3): 1
(李雪, 刘婷婷, 陶喜洋, 等. O-C₃N₄/Ag₂O p-n 异质结光催化剂增强可见光降解有机物. 西安工程大学学报, 2021, 35(3): 1)
- [47] Wu H P, Ling H, Zhang Z, et al. Research progress on photocatalytic activity of ferroelectric materials. *Acta Phys Sin*, 2017, 66(16): 277
(吴化平, 令欢, 张征, 等. 铁电材料光催化活性的研究进展. 物理学报, 2017, 66(16): 277)
- [48] Liu Y, Zhang M J, Wang Z, et al. Bipolar charge collecting structure enables overall water splitting on ferroelectric photocatalysts. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 4245
- [49] Zhou Z L, Li B, Liu X M, et al. Recent progress in photocatalytic antibacterial. *ACS Appl Bio Mater*, 2021, 4(5): 3909
- [50] Saravanan A, Kumar P S, Jeevanantham S, et al. Degradation of toxic agrochemicals and pharmaceutical pollutants: Effective and alternative approaches toward photocatalysis. *Environ Pollut*, 2022, 298: 118844
- [51] Matsunaga T, Tomoda R, Nakajima T, et al. Continuous-sterilization system that uses photoconductor powders. *Appl Environ Microbiol*, 1988, 54(6): 1330
- [52] Saravanan A, Kumar P S, Jeevanantham S, et al. Photocatalytic disinfection of micro-organisms: Mechanisms and applications. *Environ Technol Innov*, 2021, 24: 101909
- [53] Wang H L, Zhang L S, Chen Z G, et al. Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances. *Chem Soc Rev*, 2014, 43(15): 5234
- [54] Yuan T (L /y), Li Q, Cai X B, et al. Construction of In₂S₃/UiO-67 heterojunction for photocatalytic removal of Cr(VI) and RhB. *J Xi'an Polytech Univ*, 2023, 37(4): 64
(袁童乐, 李庆, 蔡信彬, 等. In₂S₃/UiO-67 异质结的构筑及可见光催化清除 Cr(VI) 和 RhB. 西安工程大学学报, 2023, 37(4): 64)
- [55] Liu W, Wang M L, Xu C X, et al. Facile synthesis of g-C₃N₄/ZnO composite with enhanced visible light photooxidation and photoreduction properties. *Chem Eng J*, 2012, 209: 386
- [56] Xiang Z B, Wang Y, Yang Z Q, et al. Heterojunctions of β -AgVO₃/BiVO₄ composites for enhanced visible-light-driven photocatalytic antibacterial activity. *J Alloys Compd*, 2019, 776: 266
- [57] Mao Y, Qiu J P, Zhang P Q, et al. A strategy of silver Ferrite/Bismuth ferrite nano-hybrids synthesis for synergetic white-light photocatalysis, antibacterial systems and peroxidase-like activity. *J Photochem Photobiol A*, 2022, 426: 113756
- [58] Li Y P, Shu S X, Huang L Y, et al. Construction of a novel double S-scheme structure WO₃/g-C₃N₄/BiOI: Enhanced photocatalytic performance for antibacterial activity. *J Colloid Interface Sci*, 2023, 633: 60

- [59] Munawar T, Mukhtar F, Nadeem M S, et al. Fabrication of dual Z-scheme $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-CeO}_2$ heterostructured nanocomposite with enhanced photocatalysis, antibacterial, and electrochemical performance. *J Alloys Compd*, 2022, 898: 162779
- [60] Low J, Yu J G, Jaroniec M, et al. Heterojunction photocatalysts. *Adv Mater*, 2017, 29(20): 1601694
- [61] Yu X, Wang S, Zhang X D, et al. Heterostructured nanorod array with piezophototronic and plasmonic effect for photodynamic bacteria killing and wound healing. *Nano Energy*, 2018, 46: 29
- [62] Lin H T, Li T, Janani B J, et al. Fabrication of Cu_2MoS_4 decorated WO_3 nano heterojunction embedded on chitosan: Robust photocatalytic efficiency, antibacterial performance, and bacteria detection by peroxidase activity. *J Photochem Photobiol B*, 2022, 226: 112354
- [63] Yin Y Y, Wang J W, Chen B, et al. Unique $\text{BiFeO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ mushroom heterojunction with photocatalytic antibacterial and wound therapeutic activity. *Nanoscale*, 2022, 14(7): 2686
- [64] Xiao S H, Fakhri A, Janani B J. Synthesis of spinel Tin ferrite decorated on Bismuth ferrite nanostructures for synergetic photocatalytic, superior drug delivery, and antibacterial efficiencies. *Surf Interfaces*, 2021, 27: 101490
- [65] Jeevitha G, Abhinayaa R, Mangalaraj D, et al. Tungsten oxide-graphene oxide ($\text{WO}_3\text{-GO}$) nanocomposite as an efficient photocatalyst, antibacterial and anticancer agent. *J Phys Chem Solids*, 2018, 116: 137
- [66] Zhang J T, Liu X, Wang X Y, et al. Carbon dots-decorated $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ composite with WO_3 for highly efficient photocatalytic antibacterial activity. *J Hazard Mater*, 2018, 359: 1
- [67] Wang R, Shi M S, Xu F Y, et al. Graphdiyne-modified TiO_2 nanofibers with osteoinductive and enhanced photocatalytic antibacterial activities to prevent implant infection. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 4465
- [68] Qin Y Y, Guo Y C, Liang Z Q, et al. Au nanorods decorated TiO_2 nanobelts with enhanced full solar spectrum photocatalytic antibacterial activity and the sterilization file cabinet application. *Chin Chem Lett*, 2021, 32(4): 1523