张佳丽,赵璐瑶,石浩柯,等.Ag 掺杂调控下 CoP/CNx 复合材料的光催化灭菌性能及机理研究 [J]. 中国环境科学, 2025,45(11):6379-6388.
Zhang J L, Zhao L Y, Shi H K, et al. Study on the Photocatalytic Antibacterial Performance and Mechanism of Ag/CoP/CNx Composite Regulated by Silver Doping [J]. China Environmental Science, 2025,45(11):6379-6388.

Ag 掺杂调控下 CoP/CNx 复合材料的光催化灭菌性能及机理研究

张佳丽[1],赵璐瑶[1],石浩柯[1],李彦鹏[1,2*] (1.长安大学水利与环境学院,陕西 西安 710054；2.长安大学,旱区地下水文与生态效应教育部重点实验室,陕西 西安 710054)

摘要：从光催化剂构效关系与细菌响应机制双重视角,探讨了 Ag 掺杂比例调控对 CoP/CNx 复合光催化剂抗菌性能的影响.采用光沉积法构建 Ag/CoP/CNx 复合材料,采用 X 射线衍射、透射电子显微镜及紫外可见漫反射光谱等手段对其晶体结构、形貌与光学性能进行系统表征.结果表明,Ag 的引入增强了光生载流子分离效率,从而提高了光催化活性.当 Ag 掺杂质量分数为 2%,大肠杆菌初始浓度为 10^4CFU/mL 时,催化剂于 20min 内可实现大肠杆菌的完全灭活.在 4 次循环实验中,其杀菌率仍保持在 100%、99.99%、98.60%和 97.51%,显示出优异的稳定性.自由基猝灭实验表明,空穴(h^+)为主导活性物种,超氧自由基($\cdot O_2^-$)为次要活性物种,加入捕获剂后灭菌率分别下降至 71.9%和 23.7%. 同时,K^+ 释放浓度由 2.64mg/L 升至 5.47mg/L (CoP/CNx)和 7.30mg/L (Ag-CoP/CNx).扫描电镜与傅里叶变换红外光谱分析表明,空穴和超氧自由基破坏细胞膜结构,导致胞内物质泄漏并进一步穿透细胞,引发 DNA 与蛋白质等生物大分子的氧化损伤.研究结果为 Ag 基纳米复合光催化剂在污水处理与环境消毒等领域的应用提供理论基础与技术支持.

关键词：光催化；大肠杆菌；灭活机制；抗菌性能
中图分类号：X51,X172 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)11-6379-10

Photocatalytic antibacterial performance and mechanism of Ag/CoP/CNx composite regulated by silver doping.

ZHANG Jia-li[1], ZHAO Lu-yao[1], SHI Hao-ke[1], LI Yan-peng[1,2*] (1.School of Water and Environment, Chang'an University, Shaanxi , Xi'an 710054, China；2.Key Laboratory of Subsurface Hydrology and Ecology in Arid Areas, Ministry of Education, Chang'an University, Xi'an 710054, China). *China Environmental Science*, 2025,45(11)：6379~6388

Abstract：The influence of Ag doping ratio on the antibacterial properties of CoP/CNx composite photocatalysts was studied from dual perspectives: photocatalyst structure-activity relationships and bacterial response mechanisms. Ag/CoP/CNx composite materials were fabricated using the photodeposition method. The crystal structure, morphology and optical properties were systematically characterized through X-ray diffraction, transmission electron microscopy, and UV-visible diffuse reflectance spectroscopy. The separation efficiency of photogenerated carriers was enhanced when Ag was introduced, which resulted in improved photocatalytic activity. Complete *E. coli* inactivation was accomplished within 20minutes when 2wt% Ag doping was employed with an initial bacterial concentration of 10^4CFU/mL. The bactericidal efficiency was sustained at 100%, 99.99%, 98.60%, and 97.51% over four successive cycles, whereby remarkable stability was demonstrated. Through free radical quenching experiments, holes (h^+) were determined to be the dominant active species, while superoxide radicals ($\cdot O_2^-$) were identified as secondary active species. The sterilization efficiency was decreased to 71.9% and 23.7% after radical scavenger were introduced, respectively. The K^+ release concentration was elevated from 2.64mg/L to 5.47mg/L (CoP/CNx) and 7.30mg/L (Ag-CoP/CNx). The destruction of cell membrane structures was verified by scanning electron microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy analyses. This damage was induced by holes and superoxide radicals, whereby intracellular contents were leaked. Cell penetration was subsequently observed, oxidative damage to biomolecules, including DNA and proteins, was triggered. The research findings were established as theoretical and technical foundations for the implementation of Ag-based nanocomposite photocatalysts in wastewater treatment and environmental disinfection applications.

Key words：photocatalysis；*Escherichia coli*；inactivation；antibacterial properties

细菌感染可通过生物气溶胶在空气中传播, 给人类健康带来潜在的生物污染风险.因此开发高效、安全的细菌灭活技术对于保障人群健康具有重要意义[1].目前常用的细菌灭活方式主要包括物理方

收稿日期：2025-04-17
基金项目：国家重点研发计划(2023YFC3708203);西安市科技局社会发展科技创新示范项目(24SFSF0007)
* 责任作者, 教授, liyanp01@chd.edu.cn

法(如过滤、紫外照射)和化学方法(如消毒剂和臭氧)[2-4].尽管这些方法在实际应用中具有一定的效果,但普遍存在能耗高、副产物毒性强、易造成二次污染等问题,限制了其在日常场景中的推广应用[5].

光催化技术因其可将光能高效转化为化学能,在温和条件下实现微生物的降解和灭活,近年来已成为灭菌领域的研究热点.该技术通过光催化剂吸收光照,激发产生电子-空穴对,进而生成具有强氧化性的活性氧物种(ROS),从而有效破坏细菌的细胞结构并实现杀灭[6-7].作为一种绿色可持续的灭菌策略,光催化法不仅具备快速、高效的灭活能力,且依赖于可再生的光能驱动,无明显耐药性和毒副作用,被认为是当前最具发展潜力的灭菌手段之一[8].

g-C_3N_4 因其可见光响应性、环境友好性和低成本优势,在微生物灭活研究中受到广泛关注.但其光生电子-空穴复合率高、可见光利用效率低,限制了催化性能提升.为此,研究者通过形貌调控、构建异质结和贵金属修饰等策略显著改善光催化活性[9-14].例如引入氮空位与氢键作用的分层结构可在可见光下实现对高浓度大肠杆菌的快速灭活[15];构建多孔缺陷型超薄纳米片可同时高效灭活革兰阴性和革兰阳性菌[16];富氮缺陷的结构在实际污水体系中展现出对多种细菌的优异灭菌性能[17].这些研究表明缺陷工程与结构优化是提升 g-C_3N_4 光催化灭菌性能的有效途径.

CoP 具有类金属电导性,能够有效促进光生电子的分离与迁移,同时提供丰富的表面活性位点. Ag 纳米颗粒则具有强烈的表面等离子体共振(SPR)效应,可拓宽光响应范围提升可见光吸收能力.更重要的是,Ag 还具有天然的抗菌活性,能够与 ROS 协同增强灭菌效能.因此,本文旨在探索一种简便可行的方法,将 CoP 与 Ag 协同负载至 g-C_3N_4 基体上,构建具备优异可见光响应能力、高效光生载流子分离效率及良好稳定性的 g-C_3N_4 基复合光催化材料.通过对不同催化剂的灭菌效果进行对比评估,并结合扫描电镜、傅里叶变换红外光谱及 K^+浓度变化等手段分析大肠杆菌灭活前后的变化,进一步探讨其灭菌机理.研究结果有望为开发高效、绿色、适用于人居环境的细菌灭活技术提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

尿素、三聚氰胺、硝酸钴、柠檬酸钠、氢氧化钠、次磷酸钠、购于天津大茂公司,硝酸银天津科密欧公司,琼脂粉购于北京索莱宝,营养肉汤培养基购于北京奥博星.实验所用微生物均购买于北京北纳创联生物技术研究院,细菌选用革兰氏阴性菌大肠杆菌(ATCC13706).所使用的化学试剂均为分析纯,实验所用试剂的制备和稀释均采用超纯水.

1.2 催化剂制备

将 5g 三聚氰胺溶解在 KOH 水溶液中搅拌,在 80℃烘箱中干燥.并在马弗炉中 550℃下以 5℃/min 的速度煅烧 2h 得到 CNx 粉末.将 200mg $Co(NO_3)_2$ 和 50mg 柠檬酸钠溶解于 100mL 水中,加入过量 NaOH 搅拌 3h,之后 60℃真空干燥 8h.将干燥后样品加入 CNx 溶液中,并加入 0.05g NaH_2PO_2 的样品.将混合物在 60℃下均匀干燥,使用管式炉在 Ar 氛围中在 300℃下煅烧 3h,得到 0.5% CoP/CNx 复合材料.将 100mg 0.5% CoP/CNx 样品添加到 50mL 乙醇中搅拌 30min,并加入 $AgNO_3$.将混合物置于氙灯可见光下照射(300W,λ>420nm) 1h,随后离心分离,并用乙醇和水洗涤 3 次.最后,60℃下干燥 12h.根据 Ag 质量不同,分别命名为 1%Ag/CoP/CNx、2%Ag/CoP/CNx 和 3%Ag/CoP/CNx.

1.3 催化剂表征

使用 X 射线衍射(XRD)进行催化剂结构表征,紫外可见漫反射光谱(UV-vis DRS, UV- 2600 spectrophotometer)、稳态瞬态荧光光谱仪(PL, Edinburgh FLS1000)和瞬态荧光光谱仪(TRPL, Edinburgh FLS1000)研究了光吸收能力和光生电荷分离能力.透射电子显微镜(TEM, Thermo Fisher Talos F200X G2)观察催化剂表面金属分散状态. X 射线光电子能谱(XPS, Thermo Scientific ESCALAB Xi^+)测定了表面元素组成和状态.

1.4 菌悬液制备

为研究催化剂对细菌的灭活效果,选择普遍存在的、易培养的且致病的大肠杆菌作为代表性细菌.菌悬液配置主要步骤:大肠杆菌冻干粉在 37℃的无菌营养肉汤中活化 24h,将活化后的菌液接种于营养肉汤中,在 37℃、60r/min 的条件下培养 18~24h.完成上述培养后离心去除上清液,重复洗涤 3 次后悬于生理盐水中,形成大肠杆菌悬液.

1.5 灭活效果评价

为了评估催化剂灭菌效果将制备好的催化剂加入菌悬液中,将该体系置于模拟太阳光源下照射(300W 氙灯光源,λ>420nm,CEL-HXF 300-T3,北京)进行光催化杀菌实验.在 37°C 的光照条件下,多个时间间隔(0、5、15 和 20min)收集样本进行分析.实验所使用的材料、工具均预先进行高压蒸汽灭菌(121°C, 20min),并保持在无菌条件下操作,所有测试均平行测试 3 次.在每次光催化灭菌实验结束后,样品通过离心、洗涤,并在 60°C 条件下干燥 8h,随后在相同的条件下进行下一轮杀菌试验以测试其稳定性.处理后将细菌样品涂布于固体琼脂培养基上,37℃孵育 24h.在相同条件下进行不加催化剂的平行对照实验.采用下式定量测定抗菌效果.

$$抗菌效率(\%)=\frac{C_0-C_t}{C_0}\times 100\%$$

式中:C_0 和 C_t 分别为初始和反应时间 t 时的存活菌落数.

1.6　机理分析

为探究大肠杆菌灭活机理,采用扫描电镜(SEM,Regulus 8100,日本日立)观察光催化处理前后大肠杆菌的微观形貌,了解其细胞壁、细胞膜破损程度变化. 并采用 ICS-600 离子色谱仪对灭活前后大肠杆菌泄露的 K^+离子浓度进行测定,对细胞内成分渗漏情况进行评估.使用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)研究了大肠杆菌脂多糖(LPS)和磷脂酰乙醇胺(PE)的结构变化.

2　结果与讨论

2.1　催化剂的物相组成与结构特征

2.1.1　材料的微观形貌与界面结构表征　采用 TEM 对 2%Ag/CoP/CNx 复合光催化材料的形貌进行分析,如图 1(a)所示,该材料呈典型的板状层状结构,类似于石墨相氮化碳,表明其薄片状形貌在复合后仍得以保持.图 1(b)中观察到的 0.202nm 与 0.287nm 晶格间距分别对应于 Ag 的(200)晶面和 CoP 的(011)晶面,与 XRD 分析结果相一致.此外通过高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)和相应的元素映射图像分析了 2%Ag/CoP/CNx 复合材料的元素组成和分布. 结果表明 2%Ag/CoP/CNx 复合材料表面存在 C、N、P、Co 和 Ag 元素(图 1c-d). 这些结果进一步证明了 2%Ag/CoP/CNx 复合材料的成功制备.

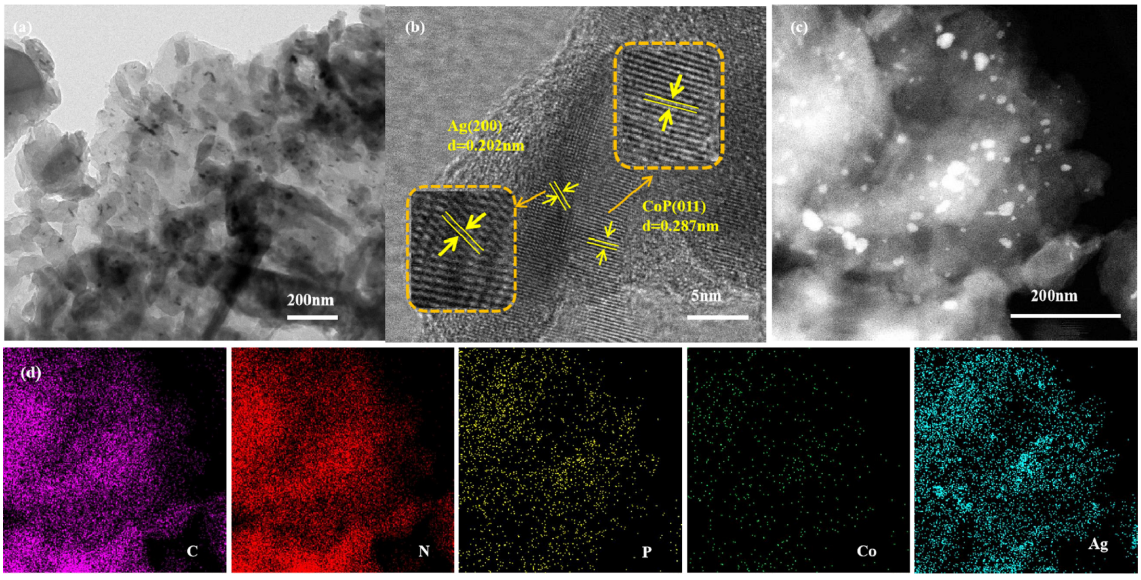


图 1　催化剂 2%Ag/CoP/CNx 的(a-b) TEM 图; (c-d) C、N、Co 和 Ag 的 EDS 元素

Fig.1　(a-b) TEM images of 2%Ag/CoP/CNx of catalyst; (c-d) EDS element diagrams for c, N, P, Co, and Ag

2.1.2　晶体结构与表面官能团分析　通过 XRD 图谱分析 0.5%CoP/CNx 与 2%Ag/CoP/CNx 样品的晶体结构(图 2(a)),两者在 13.1°和 27.3°处均出现特征衍射峰.Ag 掺杂后,2%Ag/CoP/CNx 在 27.3°处的衍射峰强度增强,可能由于 Ag 颗粒沉积在氮化碳表面,使晶面更加平整有序,从而增强了(002)面的衍射强度.此外,2%Ag/CoP/CNx 在 38.0°和 44.4°处出现两个较弱的衍射峰,分别对应

Ag 的(111)和(200)晶面,强度较低是因 Ag 含量较少所致[18].

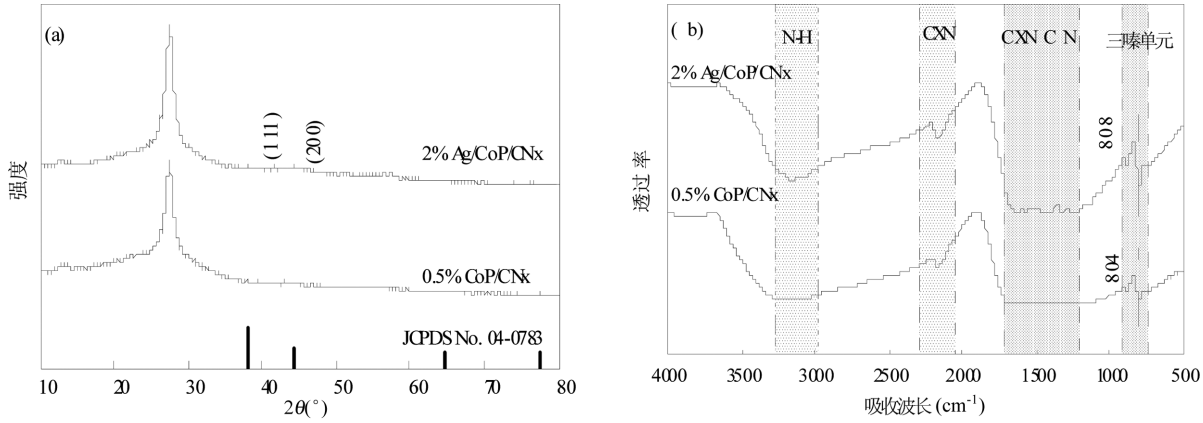


图 2 催化剂的(a)XRD 谱图和(b)红外图谱

Fig.2 (a) XRD pattern of catalyst and (b) FT-IR spectrum

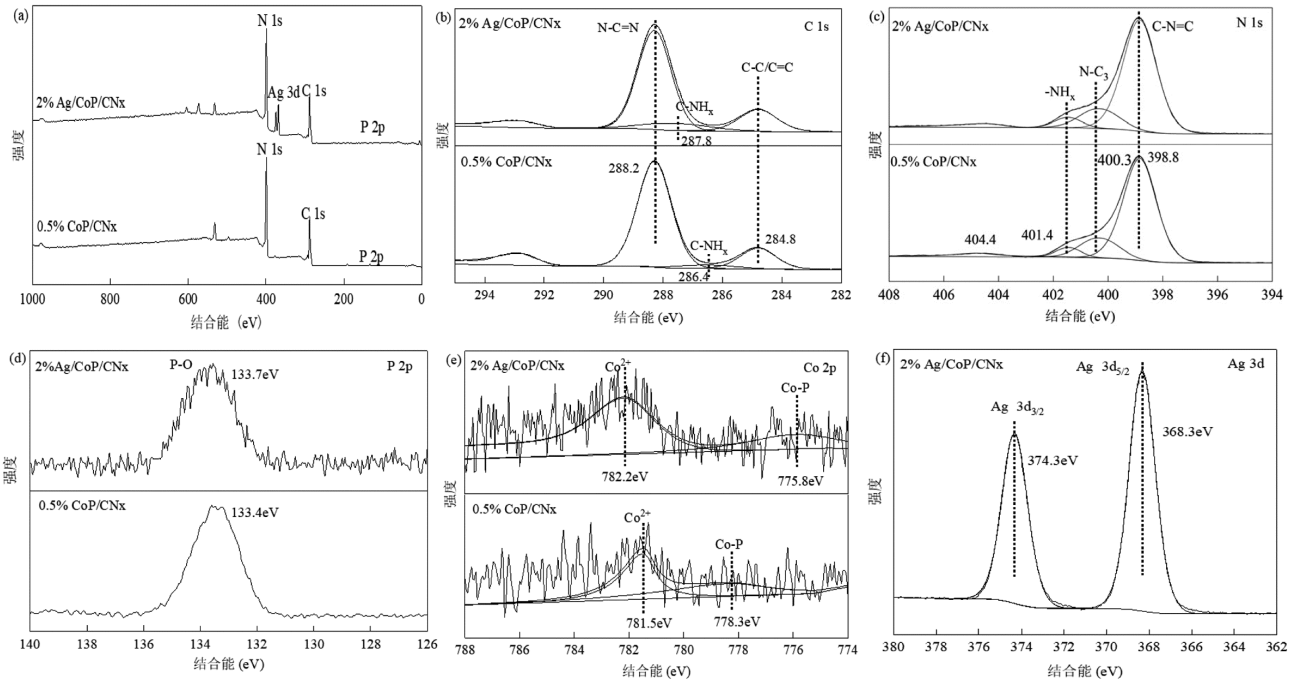


图 3 催化剂 XPS 谱

Fig.3 XPS spectra of the catalyst

采用 FT-IR 对复合材料的化学结构进行分析(图 2(b)).与 0.5%CoP/CNx 相比,2%Ag/CoP/CNx 在光谱图中未出现明显新增或消失的吸收峰,说明 Ag 的引入未改变材料的主要官能团结构.但在 1000~1800cm^{-1} 范围内,共轭 C-N 杂环的振动峰强度略有增强,可能与 Ag 纳米颗粒的掺杂引起电子结构变化或增强内部作用力有关[19].此外,2%Ag/CoP/CNx 在 808cm^{-1} 处的吸收峰相较于 0.5%CoP/CNx 在 804cm^{-1} 处出现蓝移.推测与 Ag 对三嗪单元电子结构的影响有关[20].以上结果表明,Ag 成功掺杂进复合材料中,且未破坏其原有的化学骨架结构.

2.1.3 表面化学状态与元素价态特征 通过 XPS 分析了 Ag/CoP/CNx 复合材料的化学状态及元素价态,如图 3 所示.2%Ag/CoP/CNx 中出现 Ag 3d 的新峰(图 3(a)),证实了银的引入.图 3(b)中 C 1s 谱图在 284.8、287.8、288.2eV 处分别对应 C-C/C=C、C-NHx 和 N-C=N,其中 C-NHx 较 0.5%CoP/CNx 正偏移 1.4eV,可能源于 Ag 掺杂引发的电荷转移[18,21].图 3(c)

中 N 1s 谱图特征峰位置基本一致,分别归属于 C−N=C、N−C_3、−NHx 及杂环态.图 3(d)~(e)显示 2%Ag/CoP/CNx 中 P 2p 和 Co 2p 分别在 133.7eV 和 782.3eV 处出现正偏移,说明 Ag 作为电子受体参与了电荷转移[22].图 3(f)中 Ag 3d 在 368.3 和 374.3eV 处出现双峰,对应 Ag^0 态.以上结果表明,Ag 纳米颗粒成功沉积于 CoP/CNx 上,形成稳定的 Ag/CoP/CNx 复合光催化材料.

2.1.4　光吸收性能与能带结构特征　使用 UV−vis DRS 分析了催化剂的光吸收性能(图 4).如图 4(a)所示, 0.5%CoP/CNx 在掺杂银后,可见光吸收能力显著增强[23].根据 Kubelka−Munk 方程绘制了$(\alpha h\upsilon)^2$ 和$(h\upsilon)$关系图.如图 4(b)所示, CNx 和 CoP/CNx 的带隙宽度分别为 2.71eV 和 2.65eV,而 2%Ag/CoP/CNx 复合材料带隙宽度约为 2.37eV,其带隙宽度的降低可能是由于 Ag 纳米颗粒的表面等离子体共振效应,这可以促进光生载流子的生成和分离,进一步增强复合光催化剂的光催化反应效率[24].

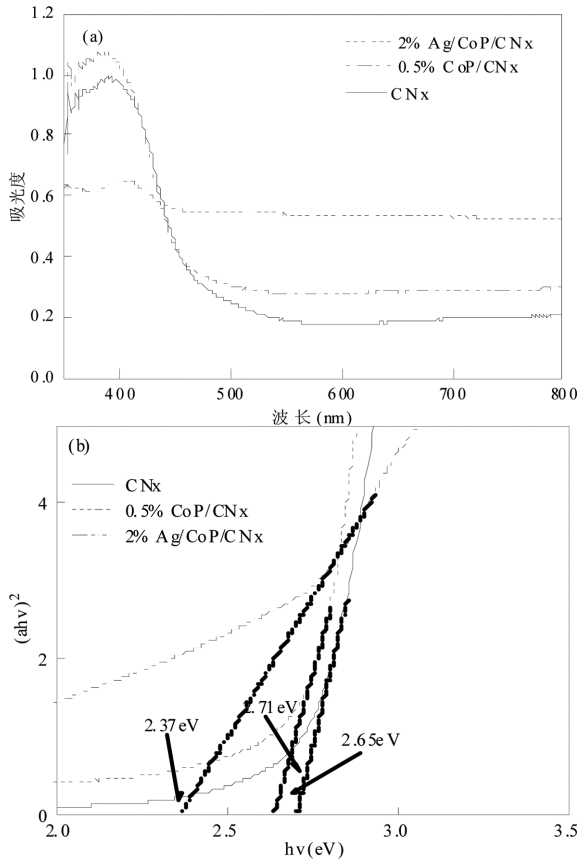


图 4　催化剂的(a) 紫外可见吸收光谱及(b) 吸收带边

Fig.4　Uv−vis absorption spectrum of catalyst (a) and absorption band edge diagram (b)

2.2　Ag 掺杂调控下的灭菌性能与稳定性评估

2.2.1　Ag 掺杂量调控对催化剂灭菌性能的影响　在可见光照射条件下,探讨了不同 Ag 掺杂比例对复合光催化剂杀菌效果的影响,并在黑暗条件下评估了复合材料对大肠杆菌的毒性,如图 5 所示. CNx 和 0.5% CoP/CNx 在光照 20min 内,灭菌率都不超过 30%.其中 CNx 在 20min 内的灭菌率为 10%左右.在黑暗环境中,随着 Ag 掺杂比例的增加复合材料的杀菌能力逐步增强.这表明在无光照条件下,部分灭菌效果可能归因于 Ag^+的缓释作用.相比之下在可见光照射条件下,当 Ag 掺杂比例达到 2%时,复合催化剂显示出最佳灭菌效果,在 20min 内可实现对大肠杆菌的完全灭活.而当 Ag 掺杂比例提高至 3%时,灭菌性能并无进一步提升.这可能是由于过量 Ag 纳米颗粒在 CNx 表面或界面形成局域化的电子陷阱,成为光生电子(e^-)与 h^+的复合中心,或者因过量银覆盖了 CoP 与 CNx 之间的肖特基势垒从而抑制了电荷分离效率[25].

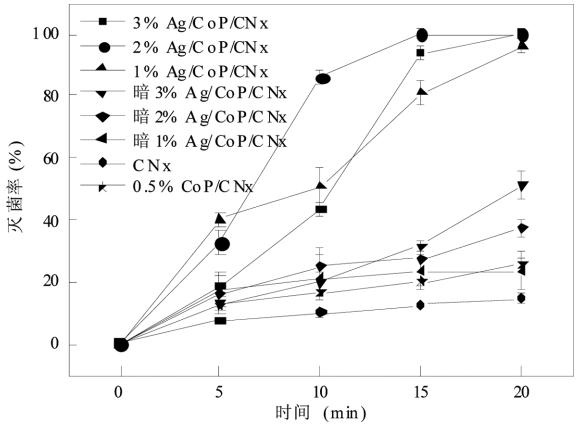


图 5　不同 Ag 掺杂比例的 Ag/CoP/CNx 在光照和黑暗条件下对大肠杆菌的灭菌率(催化材料添加量:0.3g/L,大肠杆菌初始浓度:10^4CFU/mL)

Fig.5　Sterilization rates of *E. coli* by Ag−CoP/CNx with different Ag doping ratios under light and dark conditions (amount of catalytic material added: 0.3g/L, initial concentration of *E. coli*: 10^4CFU/mL)

2.2.2　Ag/CoP/CNx 复合材料的循环抗菌性能与稳定性　为了评价 Ag/CoP/CNx 复合光催化剂的稳定性,本研究采用循环试验对其灭菌性能稳定性进行了系统评价.结果如图 6(a)所示,在连续四次循环实验中,2%Ag/CoP/CNx 复合光催化材料对大肠杆菌的杀菌率依次为:100%、99.99%、98.60%、97.51%.

这一数据表明经过多次循环实验后,2%Ag/CoP/CNx 复合光催化剂仍对大肠杆菌具有较高的杀菌活性.杀菌率的逐步降低可归结于回收过程造成的光催化剂少量损失以及每次反应过程中银纳米颗粒氧化为银离子的消耗.此外,对 2%Ag/CoP/CNx 催化剂反应前后进行红外测试.结果如图 6 (b)所示,反应后 2% Ag/CoP/CNx 复合材料的红外谱图未出现明显变化,仍然观察到氮氢键(N−H)、氰基基团(−C≡N)、共轭(C−N)杂环和三嗪单元的拉伸振动峰[19].这表明经过灭菌反应后, 2% Ag/CoP/CNx 复合材料的官能团拉伸振动模式没有发生明显变化, 证实了 2% Ag/CoP/CNx 材料具有稳定性.上述结果表明 Ag/CoP/CNx 复合光催化剂具有良好的稳定性和循环使用性能.

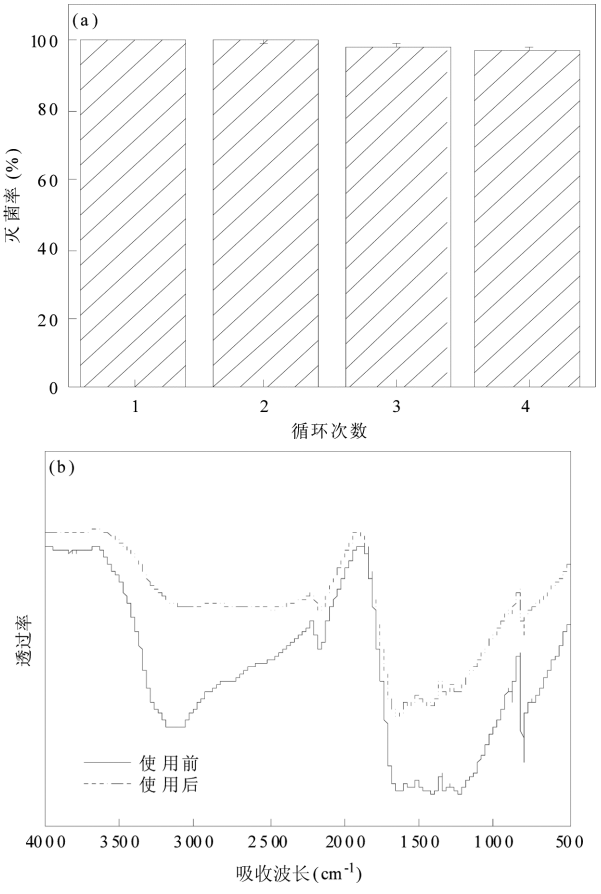


图6 2%Ag/CoP/CNx四次循环对大肠杆菌的灭菌率 (a) 和 (b) 反应前后红外图(催化材料添加量:0.3g/L,大肠杆菌初始浓度:10^4CFU/mL)

Fig.6 The sterilization rate of *E.coli* after four cycles of 2% Ag/CoP/CNx (a) and (b) the infrared spectra before and after the reaction (dosage of catalytic material: 0.3g/L, initial concentration of *E. coli*: 10^4CFU/mL)

2.3 光催化灭活大肠杆菌机理

2.3.1 催化剂光生电荷传输与分离特性研究 为了定性地研究电子−空穴对的分离效率,在 λ=350nm 的激发波长条件下进行 PL 实验以分析所制备 Ag/CoP/CNx 复合光催化材料的光催化性能.如图 7 所示,掺杂 CoP 后,0.5% CoP/CNx 荧光强度降低,证明 CoP 的引入在一定程度上有效抑制了复合催化剂中光生电荷的重组.相较于 CNx 和 0.5%CoP/CNx,2%Ag/CoP/CNx 在 470nm 处显示出更弱的荧光发射峰强度,这表明 Ag 纳米颗粒的掺杂使 Ag/CoP/CNx 复合材料具有更低的光生电子−空穴对重组的概率,提高了其光催化性能.这可能是由于 Ag 纳米颗粒的 SPR 效应增强了光催化过程中光生载流子的传输能力,促进了光生电子−空穴的分离与迁移[26].

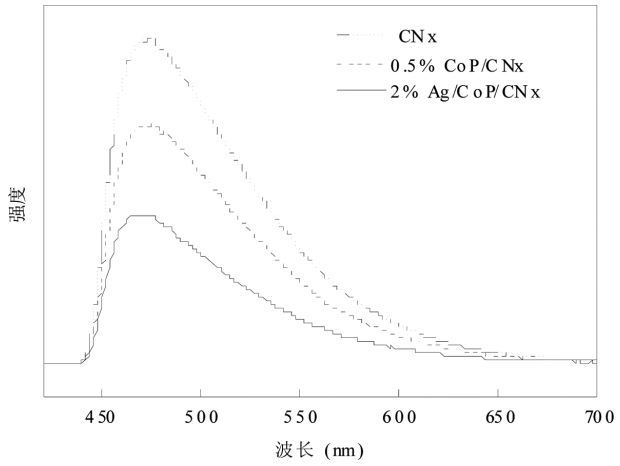


图 7 催化剂的 PL 光谱

Fig.7 PL spectra of catalyst

通过电化学表征,进一步探究了光生载流子分离和迁移的性质,如图 8(a)所示,在打开和关闭的 7 个可见光照明周期内反复光照 20 秒测试了所制备催化材料的光电流响应强度.其中,2%Ag/CoP/CNx 复合光催化剂具有最高的瞬态光电流响应,光电流由光生载流子的定向运动形成,光电流强度越大表明光生电子−空穴对的分离效率越高,这证明 Ag/CoP/CNx 复合物中光生载流子的寿命得到了有效延长.在图 8(b)中,可以看到 2%Ag/CoP/CNx 复合光催化剂具有最小的弧半径,这表明该复合材料的电荷转移电阻最低,意味着 2%Ag/CoP/CNx 复合光催化剂具有最高的光生载流子分离效率和转移能力[27].

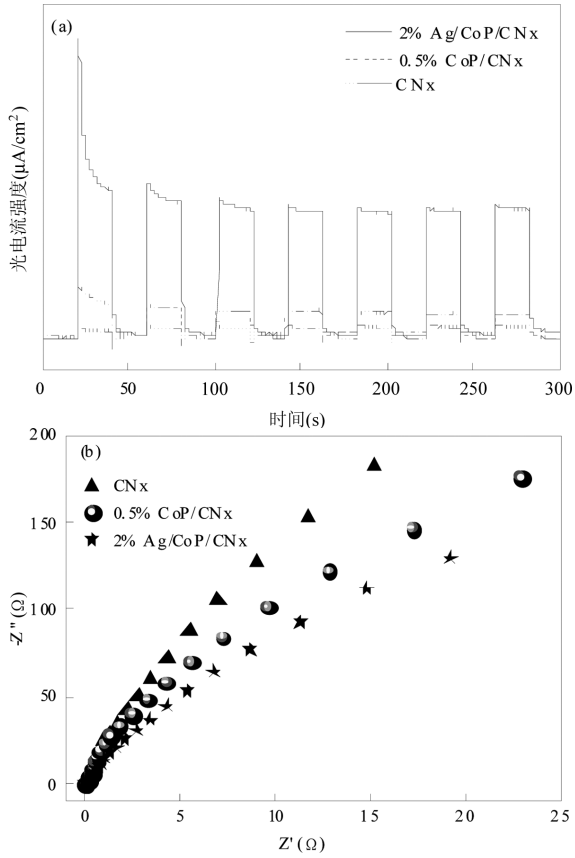


图 8　催化剂的(a)光电流和(b)阻抗 EIS 谱

Fig.8　(a) photocurrent and (b) impedance EIS spectra of the catalyst

2.3.2　主导活性物种的识别　为确定 Ag/CoP/CNx 复合材料在光催化灭菌反应中的主要活性物种,用乙二胺四乙酸二钠(EDTA−2Na)、异丙醇(IPA)、4−羟基−2,2,6,6−四甲基哌啶−1−氧基(TMPOL)分别作为 h^+、羟基自由基(·OH)和$\cdot O_2^-$的捕获剂,进行了自由基捕获实验[28].结果如图 9 所示,异丙醇的加入未影响 Ag/CoP/CNx 的光催化灭菌效果.而加入 TMPOL 试剂后,反应体系的灭菌率降为 71.9%.加入 EDTA−2Na 试剂的反应体系中,灭菌率降为 23.7%.这说明 h^+在 Ag/CoP/CNx 灭活大肠杆菌的过程中起主导作用,而$\cdot O_2^-$为灭活大肠杆菌的次要活性物种.

2.3.3　灭活前后细胞内钾离子释放变化　K^+在维持细胞内稳态中具有重要作用,其释放可反映细菌膜损伤程度[29].如图 10 为灭活前后大肠杆菌胞外 K^+浓度测定结果.灭活前 K^+浓度为 2.64mg/L,这可能是由于 PBS 缓冲溶液中含有 K^+所导致的.使用 CoP/CNx 和 Ag−CoP/CNx 催化剂处理大肠杆菌 20min,K^+浓度分别升至 5.47mg/L 和 7.30mg/L,K^+浓度均有不同程度的增加且变化趋势与两种催化剂的灭菌率相一致.

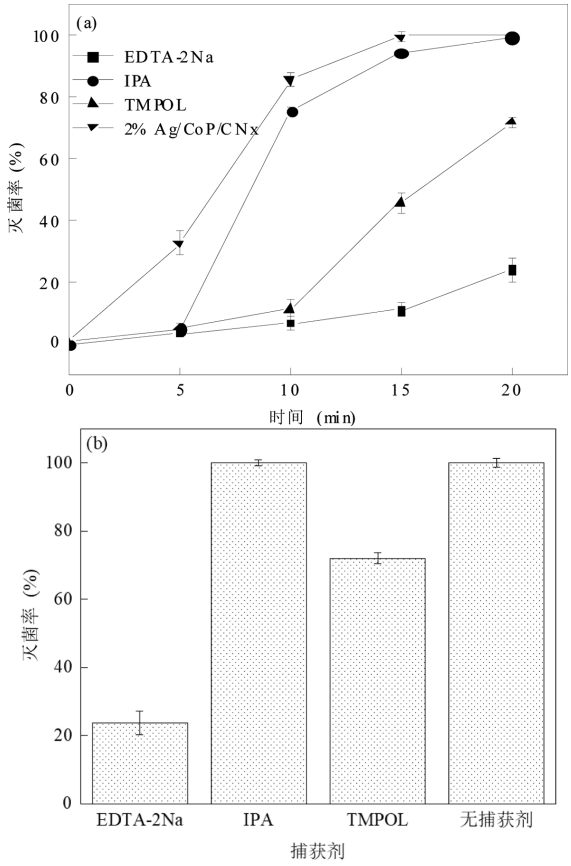


图 9　2%Ag/CoP/CNx 在不同捕获剂条件下(a)和 2%Ag/CoP/CNx 在不同捕获剂存在下反应 20 分钟(b)对大肠杆菌的灭菌率

Fig.9　Sterilization rate of *E. coli* by (a)2%Ag−CoP/CNx under different trapping agents and (b)2%Ag−CoP/CNx under different trapping agents for 20min

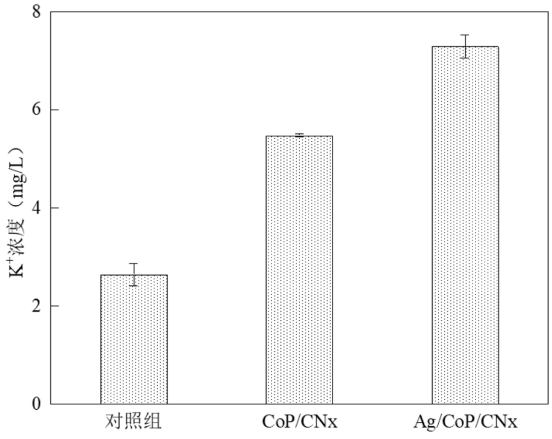


图 10　CoP/CNx 和 Ag/CoP/CNx 灭活前后大肠杆菌胞外 K^+浓度(灭活时间:20min)

Fig.10　Extracellular K^+ concentration of *E. coli* before and after CoP/CNx and Ag/CoP/CNx inactivation (inactivation time: 20min)

进一步说明了 Ag/CoP/CNx 灭菌性能增强.复合光催化剂在光照条件下产生的 h^+和$\cdot O_2^-$具有强氧化作用,破坏了特异性 K^+通道蛋白(HERG)或攻击细胞膜导致菌体破裂,内容物流出,从而导致 K^+显著泄露,引起生物功能障碍和随后的细菌死亡[30-31].

2.3.4 大肠杆菌细胞表面形貌的微观结构变化 为进一步探究 Ag/CoP/CNx 复合光催化剂对大肠杆菌的灭活作用,利用 SEM 观察灭活前后大肠杆菌的微观形貌变化.如图 11 所示,在光催化灭活前大肠杆菌充实饱满,呈现出光滑的表面和杆状的形态.而经 Ag/CoP/CNx 光催化处理后, 细菌细胞表面开始变得粗糙,出现孔洞并伴有突起和丝状物出现.部分大肠杆菌细胞壁发生崩解破裂并伴随内含物的流出,受损的细菌碎片粘附和聚集成一块.与 K^+浓度检测的结果相结合,Ag/CoP/CNx 光催化剂产生的活性物质可以通过攻击大肠杆菌的细胞壁,从而破坏细胞结构的完整性,导致细胞内成分的泄漏,实现对大肠杆菌的有效灭活.

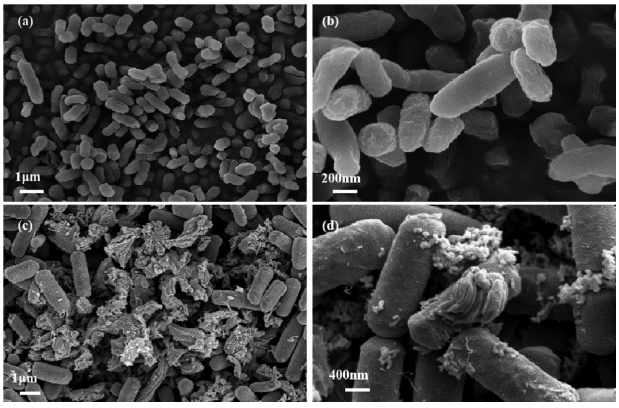


图 11 Ag/CoP/CNx 灭活前(a)(b)后(c)(d)大肠杆菌的 SEM 图像

Fig.11 SEM image of *E. coli* before (a)(b) and after (c)(d) Ag/CoP/CNx inactivation

2.3.5 细胞膜氧化损伤路径 采用了采用 FT-IR 技术对光催化前后大肠杆菌的细胞膜关键组分脂多糖(LPS)和磷脂酰乙醇胺(PE)进行表征分析,以探究其对细胞膜结构损伤的具体作用位点[32].图 12(a)中,1045~1064cm^{-1}、1088~1246cm^{-1}、1744cm^{-1}区域分别对应 PE 的—C—O—C 键和—P—O—C 键、PO^{2-}键、>C═O 键的伸缩振动峰[1,33].经过 CoP/CNx 和 Ag/CoP/CNx 材料光催化处理后,这些键所对应的伸缩振动峰消失,而 1379~1468cm^{-1}区域对应 PE 的 CH_3 和 CH_2 的伸缩振动峰也有明显削弱,其特征峰的降低证明部分膜结构解体[34].如图 12(b)所示,971cm^{-1}对应 C—N 键不对称拉伸,997cm^{-1}对应—C—O—C 键和—P—O—C 键的伸缩振动峰,1080cm^{-1}对应 PO^{2-}键拉伸,1150cm^{-1}对应 C—O 环伸缩振动峰的强度均有不同程度的降低甚至消失,且经过 Ag/CoP/CNx 光催化处理后这种现象表现更加明显.其中 PO^{2-}键的消失可能归因于磷酸二酯带的瓦解.这表明在光催化反应中产生的$\cdot O_2^-$和h^+自由基攻击并断裂 LPS 中的化学键,破坏了 LPS 结构,进而影响细菌外膜的完整性[35-36].以上分析表明,复合材料在光催化反应中破坏了 PE 的化学键,破坏了细胞膜结构,从而影响了膜的屏障功能、蛋白结合,最终可能导致大肠杆菌死亡.

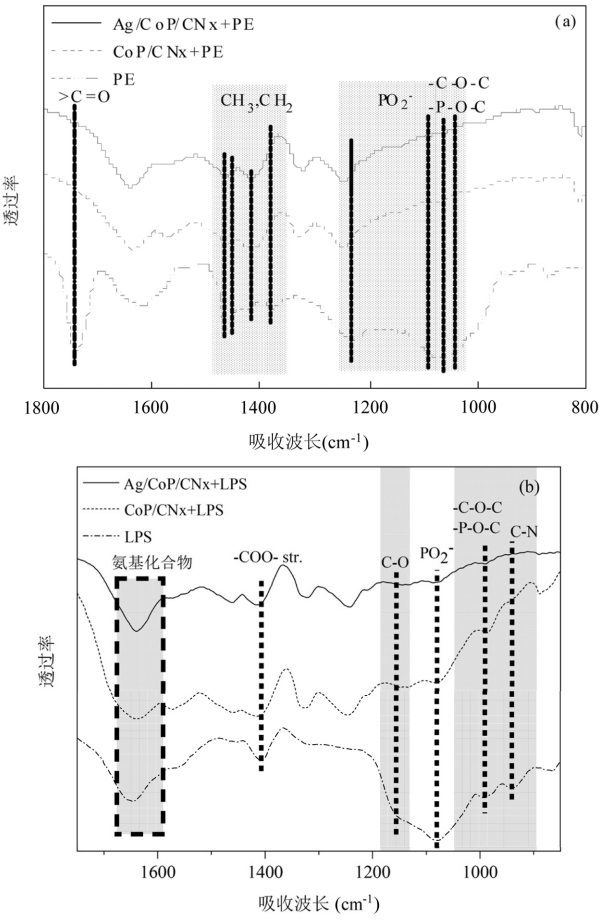


图 12 催化剂处理前后 PE(a)和 LPS(b)的 FT-IR 图

Fig.12 FT-IR images of LPS(a) and PE (b) before and after catalyst treatment

基于上述实验分析,本研究提出了 Ag/CoP/CNx 在可见光下杀菌机理,如图 13 所示.光催化反应产生的h^+和$\cdot O_2^-$攻击大肠杆菌细胞膜,使其发生断裂从而

导致细胞膜结构损坏,造成大肠杆菌内容物流出(如K^+),导致大肠杆菌死亡;另一方面,部分h^+和$•O_2^-$会渗透到大肠杆菌细胞内部,介导细胞内部产生 ROS,两者协同作用导致细胞内 ROS 显著增加. ROS 与细胞中的功能性大分子(蛋白质和核酸)反应,作用于 DNA 双链碱基间的氢键,破坏 DNA 的双螺旋结构,抑制 DNA 复制从而诱导细胞凋亡或坏死,补充杀菌性能.

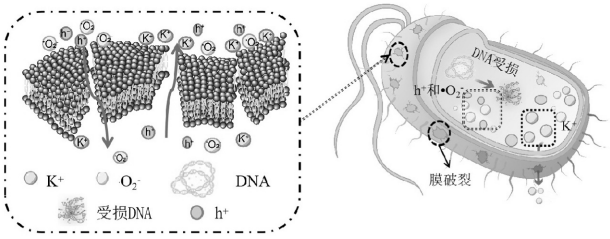


图 13　催化剂灭菌机理

Fig.13　Mechanism diagram of catalyst sterilization

4　结论

4.1　采用光沉积法成功构建了 Ag/CoP/CNx 复合光催化剂,并应用于大肠杆菌的光催化灭活.相比于 CNx 与 CoP/CNx 催化剂,Ag 的引入显著提升了复合材料的抗菌性能,其中 Ag 掺杂质量分数为 2%,大肠杆菌初始浓度为 10^4CFU/mL 时,20min 内可实现 100%灭菌效果.

4.2　Ag 纳米颗粒的表面等离子体共振效应有效拓展了材料的可见光吸收范围,同时 Ag 作为电子陷阱,有助于提升光生载流子的分离效率,从而显著增强复合材料的光催化活性.

4.3　Ag/CoP/CNx 光催化过程中产生的主要活性物种为h^+与$·O_2^-$.该类活性物种可有效攻击细菌细胞壁中的脂多糖与磷脂酰乙醇胺,造成细胞膜结构破坏,诱发胞内 K^+泄漏,最终导致细胞裂解与死亡,揭示了其光催化灭菌的关键反应路径.

参考文献：

[1] Gao Q, Wang Z Y, Rao Y F, et al. Oxygen vacancy mediated α-MoO_3 bactericidal nanocatalyst in the dark: Surface structure dependent superoxide generation and antibacterial mechanisms [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023,443:130275.

[2] Bolashikov Z D, Melikov A K. Methods for air cleaning and protection of building occupants from airborne pathogens [J]. Building and Environment, 2009,44(7):1378-1385.

[3] Luengas S A, Barona A, Hort C, et al. A review of indoor air treatment technologies [J]. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2015,14:499-522.

[4] 邓　闵,李　露,宋　康.水环境中致病菌快速检测技术及应用研究进展 [J]. 环境科学研究, 2023,36(10):1835-1844.
Deng M, Li L, Song K. Rapid molecular biology detection and risk assessment of waterborne pathogens: a review [J]. Research of Environmental Sciences, 2023,36(10):1835-1844.

[5] Vasilyak L. Physical methods of disinfection (a review) [J]. Plasma Physics Reports, 2021,47:318-327.

[6] Ding Y, Wang C, Pei L, et al. Emerging heterostructured C_3N_4 photocatalysts for photocatalytic environmental pollutant elimination and sterilization [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2023,10(13):3756-3780.

[7] Negishi N, Chawebgkijwanich C, Pimpha N, et al. Performance verification of the photocatalytic solar water purification system for sterilization using actual drinking water in Thailand [J]. Journal of Water Process Engineering, 2019,31:100835.

[8] Yang R, Song G, Wang L, et al. Full solar-spectrum-driven antibacterial therapy over hierarchical Sn_3O_4/PDINH with enhanced photocatalytic activity [J]. Small, 2021,17(39):2102744.

[9] Fan Y, Gan X, Zhao H, et al. Multiple application of SAzyme based on carbon nitride nanorod-supported Pt single-atom for H_2O_2 detection, antibiotic detection and antibacterial therapy [J]. Chemical Engineering Journal, 2022,427:131572.

[10] Mao Y, Lin L, Chen Y, et al. Preparation of site-specific Z-scheme g-C_3N_4/PAN/PANI@ $LaFeO_3$ cable nanofiber membranes by coaxial electrospinning: Enhancing filtrationand photocatalysis performance [J]. Chemosphere, 2023,328:138553.

[11] He N, Cao S, Gu J, et al. Well-designed oxidized Sb/g-C_3N_4 2D/2D nanosheets heterojunction with enhanced visible-light photocatalytic disinfection activity [J]. Journal of colloid and interface science, 2022,606:1284-1298.

[12] Yang H, He D, Liu C, et al. Visible-light-driven photocatalytic disinfection by S-scheme α-Fe_2O_3/g-C_3N_4 heterojunction: Bactericidal performance and mechanism insight [J]. Chemosphere, 2022,287:132072.

[13] Ma S, Zhan S, Jia Y, et al. Enhanced disinfection application of Ag-modified g-C_3N_4 composite under visible light [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016,186:77-87.

[14] Deng J, Liang J, Li M, et al. Enhanced visible-light-driven photocatalytic bacteria disinfection by g-C_3N_4-AgBr [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2017,152:49-57.

[15] Xu J, Wang Z, Zhu Y. Highly efficient visible photocatalytic disinfection and degradation performances of microtubular nanoporous g-C_3N_4 via hierarchical construction and defects engineering [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020,49:133-143.

[16] Liu H, Ma S, Shao L, et al. Defective engineering in graphitic carbon nitride nanosheetfor efficient photocatalytic pathogenic bacteria disinfection [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020,261:118201.

[17] Zhong K Q, Xie D H, Liu Y J, et al. Modulation of ultrathin nanosheet structure and nitrogen defects in graphitic carbon nitride for efficient photocatalytic bacterial inactivation [J]. Water Research, 2023,20: 100193.

[18] Du J, Xu N, Yuan P, et al. Designing ultrathin Ag−embedded g−C_3N_4 nanocomposites for enhanced disinfection performance under visible light [J]. Journal of Molecular Structure, 2023,1276:134810.

[19] Xu Q, Zhu B, Jiang C, et al. Constructing 2D/2D Fe_2O_3/g−C_3N_4direct Z−scheme photocatalysts with enhanced H_2 generation performance [J]. Solar RRL, 2018,2(3):1800006.

[20] Chen X, Shi R, Chen Q, et al. Three−dimensional porous g−C_3N_4 for highly efficient photocatalytic overall water splitting [J]. Nano Energy, 2019,59:644−650.

[21] Ma W, Zheng D, Xian Y, et al. Efficient hydrogen evolution under visible light by bimetallic phosphide NiCoP combined with g‐C_3N_4/CdS S-scheme heterojunction [J]. Chem. Cat. Chem., 2021,13(20): 4403−4310.

[22] Brindha B, Okla M K, Kokilavani S, et al. Dynamic Ag−mediated electron transfer confined ZnO nanorods for boosted photocatalytic bacterial disinfection [J]. Journal of Cleaner Production, 2024,451: 141908

[23] Zhu Z, Pan H, Murugananthan M, et al. Visible light−driven photocatalytically active g−C_3N_4 material for enhanced generation of H_2O_2 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018,232:19−25.

[24] Wang L, Zhou G, Tian Y, et al. Hydroxyl decorated g−C_3N_4 nanoparticles with narrowed bandgap for high efficient photocatalyst design [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019,244:262−271.

[25] Li J, Zheng J, Yu Y, et al. Facile synthesis of rGO−MoS_2−Ag nanocomposites with long−term antimicrobial activities [J]. Nanotechnology, 2020,31(12):125101.

[26] Ma W, Zhang K, Xian Y, et al. A non−noble metal photocatalyst CoP/g−C_3N_4 with high efficiency for hydrogen evolution under visible light [J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2025,769(2):234−244.

[27] 张雪乔,吕小品,肖 利,等.钒渣−Fe_xO_y/Bi_2WO_6 光催化剂的制备及性能 [J]. 复合材料学报, 2025:42.
Zhang X, Lv X P, Xiao L, et al. Preparation of vanadium slag−FexOy/Bi_2WO_6 photocatalysts and their ap−plication in dye wastewater treatment [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025:42.

[28] Qi K, Lv W, Khan I, et al. Photocatalytic H_2 generation via CoP quantum−dot−modified g−C_3N_4 synthesized by electroless plating [J]. Chinese Journal Of Catalysis, 2020,41(1):114−121.

[29] Wrzosek A, Augustynek B, Żochowska M, et al. Mitochondrial potassium channels as druggable targets [J]. Biomolecules, 2020, 10(8):1200.

[30] Blazenovis I, OH Y T, Li F, et al. Effects of gut bacteria depletion and high−Na^+ and low−K^+ intake on circulating levels of biogenic amines [J]. Molecular Nutrition &Food Research, 2019,63(4):1801184.

[31] De Bruin M L, Pettersson M, Meyboom R H, et al. Anti−HERG activity and the risk of drug−induced arrhythmias and sudden death [J]. European Heart Journal, 2005,26(6):590−597.

[32] Parikh S J, Chorover J. ATR−FTIR study of lipopolysaccharides at mineral surfaces [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2008, 62(2):188−198.

[33] 焦 阳,吉 硕,于 欣,等,低温等离子体灭活细菌气溶胶的效能及机制 [J]. 中国环境科学, 2024,44(7):3615−3624.
Jiao Y, Ji S, Yu X, et al. Efficacy and mechanism of inactivation of bacterial aerosols by non−thermal plasma [J]. China Environmental Science, 2024,44(7):3615−3624.

[34] Auer G K, Weibel D B. Bacterial cell mechanics. Biochemistry [J]. Biochemistry, 2017,56(29):3710−3724.

[35] Kiwi J, Nadtochenko. Evidence for the mechanism of photocatalytic degradation of the bacterial wall membrane at the TiO_2 interface by ATR−FTIR and laser kinetic spectroscopy [J]. Langmuir, 2005,21(10): 4631−4641.

[36] Chen Y, Ji Q, Zhang G, et al. Synergetic lipid extraction with oxidative damage amplifies cell−membrane−destructive stresses and enables rapid sterilization [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021,60(14):7744−7751.

作者简介: 张佳丽(1995−),女,山西吕梁人,长安大学博士研究生,主要从事催化灭活细菌相关研究.发表论文 6 篇.184956334@qq.com.