



化工进展
Chemical Industry and Engineering Progress
ISSN 1000-6613, CN 11-1954/TQ

《化工进展》网络首发论文

题目: 光催化材料去除水中病毒的研究进展
作者: 王佳豪, 李家成, 许锴, 林子增, 王郑
DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2020-0402
收稿日期: 2020-03-17
网络首发日期: 2020-06-10
引用格式: 王佳豪, 李家成, 许锴, 林子增, 王郑. 光催化材料去除水中病毒的研究进展. 化工进展. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2020-0402>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

文章类型：综述与专论

DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2020-0402

光催化材料去除水中病毒的研究进展¹

王佳豪,李家成,许锴,林子增,王郑

(南京林业大学土木工程学院, 江苏 南京 210037)

摘要: 光催化技术凭借其稳定高效且成本低等优势, 应用于水消毒领域的研究逐渐受到重视。光催化剂生成的一系列活性氧物种能有效灭活水中病原微生物。由于病毒与细菌等其他微生物结构、抗性等不同, 因此本文着重综述了光催化材料应用于去除水中病毒的研究进展。介绍了光催化技术的氧化和消毒原理, 评价了传统消毒工艺去除病毒的优缺点, 总结了 TiO₂ 基光催化剂和不含 TiO₂ 的光催化材料的应用现状。最后展望未来光催化材料设计应以降低制备成本、提高光催化效率、能实际大规模工程化应用的方向发展。

关键词: 光化学; 病毒; 失活; 消毒机理; 光催化; 催化剂

中图分类号: O643.36; R123.6 文献标志码: A

Research progress of photocatalytic materials for removing viruses in water

WANG Jiahao, LI Jiacheng, XU Kai, LIN Zizeng, WANG Zheng

(College of Civil Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: With its advantages such as good stability, high efficiency and low cost, photocatalytic technology has been gradually applied in the field of water disinfection, where a series of reactive oxygen species generated by photocatalysts can effectively inactivate the pathogenic microorganisms in water. Because the structure and resistance of viruses are quite different from those of other microorganisms, this article only focuses on the research progress of photocatalytic materials for removing viruses in water. The oxidation and disinfection principles of photocatalytic technology are introduced, the advantages and disadvantages of traditional disinfection technology for virus removal are discussed, and the applications of TiO₂-based photocatalysts and TiO₂-free photocatalytic materials are summarized. Finally, we conclude that the future photocatalytic materials should be developed in the directions of reducing preparation costs, improving photocatalytic efficiency, and enabling practical large-scale engineering applications.

Keywords: photochemistry; virus; deactivation; disinfection mechanism; photocatalytic; catalyst

2019年席卷全球的新型冠状病毒引发的病毒性肺炎已被认定为一种大流行病, 目前疫情依然在全世界范围蔓延, 丝毫没有好转的迹象。病毒对人类的健康安全构成严重威胁, 水中病原微生物引起的传染病事件也屡见不鲜。根据世界卫生组织(WHO)统计, 全球近20亿人口正在饮用受粪便污染的水源^[1], 面临着感染霍乱、痢疾、伤寒、脊髓灰质炎等水传播疾病的风险。病毒较细菌体积更小, 感染的剂量低传染性却很强, 在水环境中难以检测及去除。国内外专家针对水中致病菌的研究较多, 而病毒的结构、抗性以及失活机制与细菌有很大不同, 近年来对病毒的研究也越来越受到相关人员的重视。WHO将肠道病毒、甲肝病毒、戊肝病毒、轮状病毒、诺如病毒等界定为饮用水中健康风险高的病毒, 腺病毒和星状病毒的健康风险为适中。噬菌体是一类专以细菌为宿主的病毒, 由于其结构、抗性与人类致病病毒类似, 易于实验操作且对人类无致病性, 故被广泛应用于水中病毒指示物, 其中噬菌体 MS2 是最受欢迎的替代物^[2]。

美国环保局(USEPA)饮用水水质标准中对病毒指标进行了严格的限定, 要求病毒的灭活率不低于 4log

收稿日期: 2020-03-17; 修改稿日期: 2020-06-07。

基金项目: 国家自然科学基金(51608272); 江苏高校优势学科建设工程项目(PAPD)。

第一作者: 王佳豪(1996—), 男, 硕士研究生, 研究方向为水处理理论与技术。E-mail: 1252225932@qq.com。

通信作者: 王郑, 教授, 博士, 研究方向为水处理理论与技术。E-mail: wangzheng@njfu.edu.cn。

(即 99.99%)^[3]。我国现行《生活饮用水卫生标准 (GB5749—2006)》对病毒的最高允许浓度没有明确限定,而是通过浊度等指标确保饮用水水质的安全。然而,常规水处理消毒工艺(氯化、臭氧、紫外线消毒等)完全去除病毒是非常困难的^[4]。

光催化法作为绿色高效的消毒技术,克服了传统消毒方法的局限性,逐渐被应用于水中病原体的去除,越来越多研究人员致力于开发更加高效且低成本的光催化材料。如前所述,水中病毒和细菌的去除不能一概而论,故本文综述了近年来国内外学者对于光催化材料应用于去除水中病毒的研究进展,介绍了光催化技术的原理及优势,并指出未来光催化材料的发展趋势,为未来光催化消毒技术的发展提供借鉴。

1 光催化技术的原理及优势

1.1 光催化的氧化和杀毒机理

光催化技术最主要的消毒机制是通过光催化剂产生的活性氧物种 (ROS) 实现对病毒的灭活。其原理是通过光激发 TiO_2 、 ZnO 等半导体材料产生电子 e^- -空穴 h^+ 对,并分离迁移至半导体表面进而引发一系列氧化还原反应:光生电子与水中溶解氧反应生成 O_2^- ; O_2^- 可进一步与 H^+ 生成 OOH 和 H_2O_2 ;空穴本身具有氧化性,其与 H_2O 或 OH^- 生成 $\cdot\text{OH}$ 。这些具有强氧化性的 ROS: O_2^- 、 OOH 、 H_2O_2 和 $\cdot\text{OH}$ 等可以分解破坏病毒的蛋白质和遗传物质,从而灭活水中病毒。其中, O_2^- 和 $\cdot\text{OH}$ 在光催化灭活病毒过程中起到主要作用。 TiO_2 光催化原理如图 1。

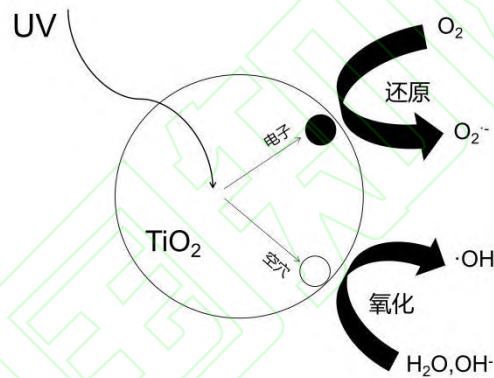


图 1 TiO_2 光催化原理图

对于细菌等微生物的灭活,可以通过 $\cdot\text{OH}$ 等强氧化性自由基破坏细胞壁、细胞膜以及细胞质等物质,对细菌的多种生命结构破坏,导致其死亡^[5]。然而,病毒与细菌结构形态不同,主要由蛋白质衣壳和遗传物质 (DNA 或 RNA) 组成;代谢过程也相差很大,病毒没有独立的代谢活性,只能利用位于蛋白质外壳中的结合位点将自身附着于宿主,并将其遗传物质注入细胞的细胞质中,然后利用宿主细胞的机制进行繁殖进一步感染。因此对病毒的光催化灭活不能简单从蛋白质的氧化损伤确定病毒死亡,因为它们具有在适当条件下自我修复和再生的能力,必须破坏其遗传物质,从基因的角度彻底杀死病毒^[6]。

1.2 光催化的优势

国内外水厂现行消毒工艺虽能一定程度上去除病毒,然而依旧存在不足。氯消毒应用广泛,游离氯在水中生成的次氯酸对病毒蛋白质外壳损伤较大,足够高的剂量还可以破坏核酸,通过增加剂量或延长接触时间,即提高 CT 值便可有效提高灭活效果。臭氧作为强氧化剂也具有杀菌消毒作用,在去离子体水中,当初始投加氯浓度 1mg/L 或臭氧浓度 0.25mg/L 时,即能有效灭活 MS2 噬菌体,达到 USPEA 饮用水标准的 $4\log$ (99.99%),实际在组合工艺中,臭氧和氯还能起到协同作用,增强对病毒的灭活效果^[7]。Xue 等^[8]研究发现 ClO_2 对人体轮状病毒 (HRV) 的消毒效果优于氯;荷兰 Berenplaat 水厂在实际的研究中发现,二氧化氯发挥着灭活人体腺病毒的主要作用^[9]。然而这些消毒法的缺陷就是会产生对人类健康危害极大的消毒副产物(disinfection byproducts,DBPs)^[10],紫外线消毒虽无副产物生成但不能持续消毒,且部分病毒对紫外线有一定抗性(如腺病毒、噬菌体 MS2^[11]等),因此研究出多色紫外光(双波长 UV-C 发光二极管)通过增强破坏病毒蛋白质来提高灭活率^[12-13],但却增加了更多的运行和维护成本。

传统消毒法的局限性使得开发出高效、绿色安全且低成本的消毒技术成为当今迫切解决的问题。光催化氧化作为一种环境友好型新消毒技术逐渐引起人们重视，其一，操作简单、反应条件温和且能耗低；其二，氧化能力强、成本低廉、无毒无害；其三，半导体催化剂在光辐照下的稳定性和耐久性，以及高结晶度和高表面积使得这一消毒技术越来越受到研究者的青睐。

2 光催化材料

光催化作为一种新型的消毒技术，由于其具有利用太阳光的潜力而吸引了许多研究人员的关注。对于光催化材料的研究则是这项技术的关键，迄今为止已经开发了许多类型的半导体材料，例如 ZnO, TiO₂, WO₃ 应用于有机污染物的降解和消毒等领域^[14]。学者们一直致力于开发出高效稳定的光催化剂，通过对半导体材料的改性，提高太阳能的利用率使其催化效率增强，进一步提高对病毒等微生物的灭活能力一直是光催化技术的研究热点。TiO₂ 光催化剂由于其良好的催化性能、经济性以及稳定性，是消毒灭菌领域应用最为广泛的光催化材料之一，已有大量研究报道围绕着 TiO₂ 光催化剂及其改性展开。此外，近年来学者发现对于不含 TiO₂ 的新型光催化剂的研究同样具有广阔的发展前景。因此本文主要从 TiO₂ 及 TiO₂ 基光催化剂和不含 TiO₂ 的光催化剂两部分对光催化材料进行全面的综述。

2.1 TiO₂ 及 TiO₂ 基光催化剂

TiO₂ 是一种 n 型半导体，作为光催化剂的研究已有近百年历史^[15]，TiO₂ 在自然界中有三种晶体结构：金红石型、锐钛矿型和板钛矿型，锐钛矿的禁带宽度为 3.23eV (388nm)，金红石为 3.02eV (413nm)，这两种结构具有较高的催化活性，锐钛矿型活性最佳。目前普遍使用的是市场上德国 Degussa 公司生产的 P-25 型 TiO₂ (约 80% 的锐钛矿与 20% 的金红石)^[16]。然而 TiO₂ 应用于光催化领域仍受到两个主要因素的限制：(1) 由于 TiO₂ 的禁带较宽，只能吸收太阳光谱中 4% 左右波长较短的紫外光，无法有效利用太阳能。(2) 其光生电荷和空穴复合率高，由光激发的电子和空穴在迁移至材料表面易重组。因此，通过缩小半导体带隙或抑制光生电子/空穴的复合成为提高 TiO₂ 催化效率的关键。对 TiO₂ 的改性有许多方法，目前用于去除水中病毒的光催化剂改性主要研究集中在金属离子掺杂、非金属元素掺杂、多元共掺杂和复合半导体材料上。

2.1.1 金属离子掺杂

金属，尤其是贵金属 (Au, Ag, Pt 或 Pd 等) 由于其独特的电子结构和光学性质，被广泛用于半导体催化剂的改性。金属离子的掺杂会改变 TiO₂ 的晶体结构和电子结构，从而提高光催化活性。一方面金属掺入 TiO₂ 的晶格后，导致其内部结构发生变化，产生可以使光生电子和空穴有效分离的局域电场；另一方面，金属掺入后在 TiO₂ 的带隙间产生杂质能级，成为捕获光生电子的陷阱，从而降低电子-空穴复合率，同时由于这些杂质能级的存在，降低了 TiO₂ 价带中的电子跃迁到导带所需的激发能量，使 TiO₂ 的吸收光谱扩展至可见光区，大大提高了 TiO₂ 对太阳光的利用率^[17]。

Saran^[18] 等通过溶胶凝胶法制备 Ag 掺杂的 TiO₂，实验表明了与纯 TiO₂ 和直接光解法相比，银离子的掺杂显著提高了所有微生物的灭活率。TiO₂ 掺杂 Ag 后吸收光谱扩展至可见光区域，并且通过降低电子空穴对的复合增加了 ROS 的生成。实验两小时内完成了对屋顶收集雨水的消毒，结果显示在掺 Ag 和纯 TiO₂ 固定光反应器中分别在太阳照射 45 分钟和 60 分钟时，观察到 MS2 噬菌体的完全失活，这表明掺杂银离子相对提高了光催化失活效率。其中表现出的灭活效率依次为：大肠杆菌 > MS2 噬菌体 > 黑曲霉。值得一提的是，2 小时后释放的 Ag 离子的总浓度约为 0.009 mg/L，远低于环境保护机构规定的允许标准水平 0.1mg/L。Zheng^[19] 等采用静电纺丝法制备了一维 Cu-TiO₂ 纳米纤维用于噬菌体 f2 的去除。在最佳掺杂比为 $n(\text{Cu}):n(\text{Ti})=1:8$ 和煅烧温度为 450°C 下，初始浓度为 10⁵ PFU/ml 的 f2 被 50mg/L 的 Cu-TiO₂ 纳米纤维在可见光照射 4h 后完全灭活。其课题组随后的实验研究表明，噬菌体 f2 的去除效率随着催化剂用量、光强度和温度的增加而增加，但随着初始病毒浓度和 HA 浓度的增加而降低。在酸性条件下，光催化剂和病毒之间的静电力得以增强，从而提高了病毒灭活效率^[20, 21]。

2.1.2 非金属元素掺杂

非金属元素 (C, N, S 等) 的掺入使得 TiO₂ 价带宽化上移，禁带宽度相应减小，吸收光谱扩展至可见光区，即提高光催化活性。目前对 N 掺杂的研究较多，Asahi^[22] 等研究表明氮掺杂 TiO₂ 后在可见光下的

光吸收和光催化活性均明显高于 TiO_2 。为了解决阴离子掺杂后载流子复合问题, $\text{Li}^{[23]}$ 等通过溶胶-凝胶法在介孔活性炭纤维模板上合成了钯改性的氮掺杂二氧化钛 (TiON/PdO) 光催化纤维, 用可见光 (波长大于 400nm , 平均强度为 $40\text{mW}/\text{cm}^2$) 照射一个小时, 通过结合黑暗条件吸附处理和可见光催化, 噬菌体 MS2 去除率达到 $99.75\%\sim 99.94\%$ 。Horovitz^[24]等通过溶胶凝胶法在 200nm 孔径的氧化铝膜上制备了 N 掺杂 TiO_2 涂层光催化膜 (PMR), 研究了不同水质下其对噬菌体 MS2 的去除效果。结果表明, 制备的 PMR 对 MS2 的灭活具有很高的效率, 碱性水的 pH 通过静电排斥引起的病毒与催化剂的相互作用抑制了光催化消毒; NOM 对光催化失活表现出最显著的抑制作用; 静电相互作用影响着地表水中的病毒灭活, 然而当与光催化灭活结合时, 病毒去除率达到大于 99.99% 。

2.1.3 多元共掺杂

多元共掺杂是指将两种及两种以上金属或非金属元素掺杂复合到半导体催化剂上对其改性, 使光催化性能增强。Choi^[25]等通过溶胶-凝胶法制备了一种新型的可见光诱导光催化剂: 基于几种掺杂过渡金属 (铁, 镁和锰) 的 TiO_2 对流感病毒 H1N1 进行灭活, 结果表明在可见光条件下照射 30min , 对 H1N1 的灭活率可达到 99% 。Venieri^[26]等利用共沉淀法制备了 Mn, Co 和二元 Mn/Co 掺杂的 TiO_2 催化剂在模拟和自然光照下灭活污水样品中的 MS2 噬菌体。二元掺杂的催化剂在所有情况下均表现出最佳的光催化活性, 不到 20 分钟灭活率即达到 99.9% , 这表明复合掺杂剂诱导协同效应的作用。不同掺杂剂浓度对灭活率有一定的影响, 最高的掺杂水平并不一定导致噬菌体完全或快速失活。

2.1.4 染料敏化

光敏剂吸附在半导体的表面上, 吸收可见光后形成激发态将电子有效地转移至半导体的导带上从而激活光催化, 染料敏化能将半导体对光的吸收拓宽至可见光范围^[27]。金属钌络合物染料稳定且激发态活性高, Mac Mahon^[28]等在连续流系统中利用 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ 、 TiO_2 、ZnO 和它们的组合作光催化剂分别对水中大肠杆菌和噬菌体 MS2、 ΦX174 、PR772 进行光催化灭活。实验发现 MS2 是 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ 和 TiO_2 光催化处理最敏感的噬菌体, 引入 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ 可以明显提高 PR772 和 ΦX174 的失活率, 并导致在灭活的前 15min 内将 MS2 完全去除。 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ 的存在显著改善了 ZnO 和 TiO_2 的性能, 并且 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ 和 TiO_2 的组合比 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ 和 ZnO 的效率更高。然而在组合试验中, 钌络合物生成单线态氧和催化剂生成 OH 之间可能会形成对光子的竞争, 影响光催化效率。因此对半导体进行染料敏化的改性仍需进一步研究。

2.1.5 复合半导体材料

半导体的复合材料分为两种, 半导体与半导体复合是将另一种禁带宽度小、导带位置高的半导体与 TiO_2 复合 (如 CdS-TiO_2 等), 改变电子的转移, 减小电子-空穴复合率; 半导体与绝缘体复合利用绝缘体发达的孔结构和比表面积, 增加自由基等与病毒的碰撞几率, 从而提高催化率^[29]。目前复合半导体材料对水中病毒的去除研究偏向于利用绝缘体与 TiO_2 的复合。Liga 等^[30]提出了将 SiO_2 纳米粒子对 TiO_2 进行改性的方法, 尽管 SiO_2 改性稍微减少了 OH 的产生, 但是由于吸附密度的增强, 复合 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 纳米材料对噬菌体 MS2 灭活率有显著提高 (比未改性的 TiO_2 高出 270%)。Langmuir 吸附等温线表明用 $5\%\text{SiO}_2$ 改性的 TiO_2 的最大吸附密度是未改性的 37 倍。Monmatrapoj^[31]等采用固相反应法制备了羟基磷灰石与 TiO_2 的复合材料 (HA/TiO_2), 研究其对 H1N1 流感病毒的灭活效果。结果表明, 在 $0.5\text{mg}/\text{ml}$ 浓度下, 复合物对 H1N1 有很强的抗病毒活性, 在紫外线照射 60min 下, 病毒灭活率最高 (超过 $2\log/\text{h}$)。这两种方法利用提高对病毒的吸附能力来增强光催化剂灭活能力, 是一种简单、廉价且绿色的方法。

2.2 不含 TiO_2 的光催化材料

目前, 对于 TiO_2 的改性有相当多的研究, 然而不含 TiO_2 的新型光催化剂也是光催化领域的研究热点, 学者们开发了诸如金属氧化物和硫化物、无金属材料、等离子体光催化剂及核酸适配子修饰材料等, 利用可见光驱动实现对水中病毒的去除。

2.2.1 金属氧化物和硫化物

Takehara^[32]等利用 Pt 负载 WO_3 制备的新型光催化剂, 在照度为 1000lx 的荧光灯照射下, 2h 内 H1N1 病毒灭活率达到 $5.3\log$ 。Akhavan^[33]等制备了具有片状表面形态的石墨烯- WO_3 复合薄膜 (G-WO_3), 在对 MS2 的光灭活中显示出优异的可见光光催化性能。在室温下照射 3h 后, MS2 在 G-WO_3 复合膜表面的光催化作用导致病毒蛋白几乎完全破坏, 包覆于其中的 RNA 也大量流出。在 20 个测量周期后, RNA 流出量

的减少不到 10%，这表明其长达 60 h 稳定的光催化性能。Yamaguchi^[34]等利用掺杂 Rh 的 SrTiO₃ 作为光催化剂对噬菌体 Qβ 进行灭活。在可见光照射下，Rh 价态从 3+ 变为 4+，同时颜色从灰色变为紫色，在细菌存在下仍然观察到噬菌体的灭活，表明了 Rh⁴⁺ 离子有助于噬菌体的有效和选择性灭活。Giannakis^[35]等用三种不同的铁氧化物（方铁矿、磁赤铁矿、磁铁矿）对水中的噬菌体 MS2 进行灭活，实验表明与三价铁氧化物不同，方铁矿作为半导体光催化剂在无 H₂O₂ 添加情况下表现出更好的失活动力学，超纯水中 30 分钟内灭活率达到 5log，分析可能由于芬顿反应的介入，Fe²⁺ 与生成的 H₂O₂ 反应产生更多的 OH。磁铁矿、纳米磁赤铁矿在光照射下加入 H₂O₂ 后，非均相的光芬顿作用明显增强了对 MS2 的灭活，铁氧化物不仅作为半导体催化剂，同时 Fe³⁺ 还原成 Fe²⁺ 并与 H₂O₂ 反应生成 OH 氧化破坏病毒蛋白质外壳。铁氧化物不仅具有磁性可分离回收的经济性优势，加入 H₂O₂ 后形成的光芬顿反应还增强了对病原微生物的灭活。Sarkar^[36]等开发了一种在单层二硫化钼（MoS₂）纳米片上电喷雾沉积银离子制备纳米孔的新方法。利用电喷雾沉积的银离子与 MoS₂ 纳米片反应，生成的富钼缺陷在可见光下能高效地产生 H₂O₂ 等 ROS 对水中病原微生物进行有效的去除。对多种细菌菌株和病毒菌株进行了实验，这种多孔的 MoS₂ 纳米片的消毒效率比普通的提高了 10⁵ 倍，其在 10⁷ CFU /mL 的细菌浓度和 10⁷ PFU /mL 的病毒浓度下仍能提供抗菌和抗病毒活性。

2.2.2 无金属催化材料

石墨相氮化碳（g-C₃N₄）是杀菌消毒领域中无金属催化剂的研究热点，研究人员开发了许多改性和复合方法来提高光催化性能。Li^[37]等通过实验发现 g-C₃N₄ 在最佳浓度为 150mg / L，360min 可见光照射下将 108PFU /mL 的 MS2 完全灭活，最大达到 8log 的灭活率。灭活过程中起到主导作用的 O₂⁻ 致使四种主要的 RNA 基因泄露和破坏，最终导致病毒死亡。Cheng^[38]等采用水热法合成了 Ag₃PO₄ / g-C₃N₄ 复合材料对噬菌体 f2 进行光催化消毒。复合材料在可见光照射 80 分钟内达到了对 3×10⁶PFU /mL 的 f2 完全失活，灭活率达到 6.5log，h⁺ 和 OH 在光催化消毒过程中起着重要作用。Zhang^[39]等合成了一种由 g-C₃N₄ 和低密度多孔膨胀珍珠岩（EP-520）的复合材料，其比表面积高达 45.3m²/g。可见光照射下 240 分钟，MS2 的灭活率达 8log。其课题组^[40]还通过低温溶剂热-水热法，将氧掺杂的 g-C₃N₄ 微球与水热碳化碳（HTCC）结合用于灭活人体腺病毒。实验表明滴度为 10⁵MPN /mL 的病毒在可见光照射下可在 120 分钟内完全失活（最高灭活率达 5log）。此外随着水温的升高，pH 的降低或盐的存在都可能致使病毒的灭活效率得以提高。g-C₃N₄ 不仅灭活效率高且性能稳定，作为一种绿色、可持续且成本低的无金属光催化剂拥有广阔的应用前景。

2.2.3 等离子体光催化剂

等离子体金属纳米结构能够激发光催化剂表面等离子体效应，有效提高光催化效率。Hu^[41]等发现 Ag-AgI/Al₂O₃ 等离子体能在可见光照射下催化灭活轮状病毒等肠道病原微生物。以中孔 Al₂O₃ 为载体，表面沉积 AgI 后将 Ag 在其表面制备的 Ag-AgI/Al₂O₃ 催化剂在可见光照射下，40min 内能快速灭活 3.2log 轮状病毒。研究表明该催化剂的光催化消毒主要是由 Ag NPs 的等离子体共振效应引起的（特别是在波长大于 450nm 时），而不是 AgNPs 捕获电子提高电子-空穴分离效率。其诱导产生的 h⁺、无机阴离子自由基和 O₂⁻ 是光催化消毒的主要活性物种，水中的无机阴离子自由基不但加强了电子转移，其基团还具有很高的杀菌活性。因此，等离子体光催化是一种非常有前景的消毒方法。

2.2.4 核酸适配子修饰

核酸适配子是一段单链的 DNA 或 RNA，适配子小、水溶性高且易于化学生成和修饰能与多种目标物质高特异性、高选择性地结合。Hu^[42]等合成了一种新型的光催化剂：核酸适配子修饰氧化石墨烯（GO-适配体），研究其在可见光照射下灭活病毒的能力。GO 没有与目标的特异性结合位点，容易聚集影响光催化效率，固定在 GO 上的适配子能与病毒的表面蛋白特异性结合，破坏噬菌体 MS2 的蛋白质衣壳和核酸，可见光照射下灭活率达 99.999%，明显优于相同条件下的纯 GO。此外，在黑暗条件下，裸露的 GO 与光照条件下灭活能力相似，而边缘更钝的 GO 则灭活能力弱，可能是锋利的边缘物理破坏了病毒蛋白。GO 与适配子的结合有效提高了 GO 对病毒的灭活能力，作为一种智能的绿色光催化剂可以在复杂的水基质下实现对病毒的选择性灭活，利用核酸适配子修饰在光催化消毒领域拥有极大的研究价值。然而制作复杂且成本高，因此也限制了它们的批量生产和工程应用。

目前，新型冠状病毒仍在全球范围内肆虐，WHO 表示：“尚未在饮用水中检测到 COVID-19 病毒的存在，其对供水系统的安全隐患很低。”尽管美国国家环境保护局(EPA)认为：新型冠状病毒易被消毒剂

灭活，常规污水处理和消毒工艺能够控制该病毒的传播。然而，新冠病毒对饮用水系统安全的威胁依然不容忽视，因此迫切需要更精确高效快速的消毒方法。近日，由美国莱斯大学的 Pedro alvarez 教授和生物学家 Yizhi Jane Tao 共同提出利用分子印迹结合石墨碳氮化物进行选择性的光催化灭活冠状病毒的假设。该项目已经获得美国国家科学基金会(NSF)的资金支持于近日启动。研究人员推测，具有常见冠状病毒附着因子的石墨化氮化碳分子印迹将病毒在活性位点附近选择性吸附，从而可靠地实现准确快速消毒。这种“诱捕”消毒技术可以增强各种冠状病毒的表面识别能力，进而有助于浓缩病毒的工作，通过吸附剂进行更精确的分离，并提高诊断和检测工作中使用的传感器检测限。新型冠状病毒对人类饮用水安全依旧存在着潜在威胁，针对其光催化灭活的研究仍需进一步加大力度，消毒技术应向着更加准确高效的方向开发。

表 1 灭活水中病毒的光催化材料总览表

催化剂分类	催化剂	病毒类型	光照时间 /min	去除率	参考文献	
TiO ₂ 基 光催化 剂	金属离子掺杂	Ag/TiO ₂	噬菌体 MS2	60	5log	[18]
		Cu-TiO ₂	噬菌体 f2	240	5log	[19]
	非金属元素掺杂	TiON / PdO	噬菌体 MS2	60	1.5log	[23]
		N/TiO ₂	噬菌体 MS2	120	4.9±0.1log	[24]
	多元共掺杂	Fe、Mg、Mn	噬菌体 MS2	30	2log	[25]
		Mn, Co	噬菌体 MS2	20	3log	[26]
	染料敏化	Ru(bpy) ₃ Cl ₂	噬菌体 MS2	37	4log	[28]
		SiO ₂ -TiO ₂	噬菌体 MS2	0.75	4.5log	[30]
	复合半导体材料	HA/TiO ₂	甲型H1N1流感病毒	60	2log	[31]
		Pt-WO ₃	甲型H1N1流感病毒	120	5.3log	[32]
G-WO ₃		噬菌体 MS2	180	5.9log	[33]	
金属氧化物和硫化物	Rh-SrTiO ₃	噬菌体 Qβ	120	5log	[34]	
	FeO、γ-Fe ₂ O ₃ 、Fe ₃ O ₄	噬菌体 MS2	30	5log	[35]	
	MoS ₂	噬菌体 MS2	120	7log	[36]	
	g-C ₃ N ₄	噬菌体 MS2	360	8log	[37]	
不含 TiO ₂ 的光催化材料	Ag ₃ PO ₄ / g-C ₃ N ₄	噬菌体 f2	80	6.5log	[38]	
	EP-520/g-C ₃ N ₄	噬菌体 MS2	240	8log	[39]	
	O-g-C ₃ N ₄ /HTCC	腺病毒	120	5log	[40]	
等离子体光催化剂	Ag-AgI/Al ₂ O ₃	轮状病毒	40	3.2log	[41]	
核酸适配子修饰	GO-适配体	噬菌体 MS2	240	5.9log	[42]	

3 结语与展望

本文综述了近年来国内外学者对于光催化材料应用于去除水中病毒的研究进展，光催化作为一种最具潜力的消毒技术之一，不仅高效、绿色安全且成本低廉。对于光催化材料的设计开发目前主要集中于半导体材料及其改性，尤以 TiO₂ 基为主，为了克服其禁带较宽、光生电荷和空穴复合率高的限制，通过贵金属沉积、金属/非金属离子掺杂、染料光敏化、复合半导体材料以及多元共掺杂等方法能有效提高光催化活性。不含 TiO₂ 的光催化材料包括金属氧化物和硫化物、无金属材料、等离子体光催化剂及核酸适配子修饰材料等也具有很好的应用潜力，受到研究人员的广泛关注。

未来针对光催化材料的研究仍然是以可见光驱动为主, 并提高其光催化效率。为实现光催化技术的商业化和工程化, 降低光催化材料的制备成本以及加强其分离回收再利用, 提高光催化材料的使用寿命仍需进一步研究设计。光催化消毒研究与实际大规模应用还存在着许多机遇和挑战, 仍需进一步探索。

参考文献

- [1] ZHANG C, LI Y, SHUAI D, et al. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for water disinfection and microbial control: A review[J]. *Chemosphere*, 2019,214: 462-479.
- [2] ALTINTAS Z, GITTENS M, POCOCK J, et al. Biosensors for waterborne viruses: Detection and removal[J]. *Biochimie*, 2015,115: 144-154.
- [3] GALL A M, MARIÑAS B J, LU Y, et al. Waterborne viruses: A barrier to safe drinking water[J]. *PLOS Pathogens*, 2015,11(6): 1004867.
- [4] SANO D, AMARASIRI M, HATA A, et al. Risk management of viral infectious diseases in wastewater reclamation and reuse: Review[J]. *Environment International*, 2016,91: 220-229.
- [5] 宋亮. 光催化消毒装置的制作及其水处理性能[D]. 大连理工大学, 2015.
ZHANG Liang.Fabrication of photocatalytic disinfection device and its wastewater treatment performance[D].Dalian University of Technology,2015.
- [6] NELSON K L, BOEHM A B, DAVIES-COLLEY R J, et al. Sunlight-mediated inactivation of health-relevant microorganisms in water: a review of mechanisms and modeling approaches[J].*Environmental Science-Processes & Impacts*, 2018,20(8): 1089-1122.
- [7] 蔡璇. 臭氧/游离氯及其组合工艺对饮用水中病毒灭活影响因素研究[D]. 复旦大学, 2012.
CAI Xuan.Influencing factors of virus inactivation in drinking water by ozone and chlorine disinfection[D].Fudan University,2012.
- [8] XUE B, JIN M, YANG D, et al. Effects of chlorine and chlorine dioxide on human rotavirus infectivity and genome stability[J]. *Water Research*, 2013,47(10): 3329-3338.
- [9] SCHIJVEN J, TEUNIS P, SUYLEN T, et al. QMRA of adenovirus in drinking water at a drinking water treatment plant using UV and chlorine dioxide disinfection[J]. *Water Research*, 2019,158: 34-45.
- [10] LIN Q, DONG F, MIAO Y, et al. Removal of disinfection byproducts and their precursors during drinking water treatment processes[J]. *Water Environment Research*, 2019.
- [11] MAMANE H, SHEMER H, LINDEN K G. Inactivation of E. coli, B. subtilis spores, and MS2, T4, and T7 phage using UV/H₂O₂ advanced oxidation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007,146(3): 479-486.
- [12] BECK S E, HULL N M, POEPPING C, et al. Wavelength-dependent damage to adenoviral proteins across the germicidal UV spectrum[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017,52(1): 223-229.
- [13] WOO H, BECK S, BOCZEK L, et al. Efficacy of inactivation of human enteroviruses by dual-wavelength germicidal ultraviolet (UV-C) light emitting diodes (LEDs)[J]. *Water*, 2019,11(6): 1131.
- [14] LAXMA REDDY P V, KAVITHA B, KUMAR REDDY P A, et al. TiO₂-based photocatalytic disinfection of microbes in aqueous media: A review[J]. *Environmental Research*, 2017,154: 296-303.
- [15] FOSTER H A, DITTA I B, VARGHESE S, et al. Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2011,90(6): 1847-1868.
- [16] TOMAS-GAMASA M, LUIS MASCARENAS J. TiO₂-based photocatalysis at the interface with biology and biomedicine[J]. *ChemBioChem*, 2020,21(3): 294-309.
- [17] 张莹, 龚昌杰, 燕宁宁, 等. 贵金属改性 TiO₂ 光催化剂的机理及研究进展[J]. *材料导报*, 2011,25(15): 46-49.
ZHANG Ying,GONG Changjie,YAN Ningning, et al.Mechanism and Research Progress on TiO₂ Photocatalyst Modified with Noble Metal[J].*Materials Reports*, 2011,25(15): 46-49.
- [18] SARAN S, ARUNKUMAR P, DEVIPRIYA S P. Disinfection of roof harvested rainwater for potable purpose using pilot-scale solar photocatalytic fixed bed tubular reactor[J]. *Water Science and Technology: Water Supply*, 2018,18(1): 49-59.
- [19] ZHENG X, SHEN Z, CHENG C, et al. Electrospinning Cu-TiO₂ nanofibers used for photocatalytic disinfection of bacteriophage f2: preparation, optimization and characterization[J]. *RSC Advances*, 2017,7(82): 52172-52179.
- [20] ZHENG X, SHEN Z, CHENG C, et al. Photocatalytic disinfection performance in virus and virus/bacteria system by Cu-TiO₂ nanofibers under visible light[J]. *Environmental Pollution*, 2018,237: 452-459.
- [21] CHENG R, KANG M, SHEN Z, et al. Visible-light-driven photocatalytic inactivation of bacteriophage f2 by Cu-TiO₂ nanofibers in the presence of humic acid[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019,77: 383-391.

- [22] ASAHI R, MORIKAWA T. Nitrogen complex species and its chemical nature in TiO₂ for visible-light sensitized photocatalysis[J]. *Chemical Physics*, 2007,339(1-3): 57-63.
- [23] LI Q, PAGE M A, MARINAS B J, et al. Treatment of coliphage MS2 with palladium-modified nitrogen-doped titanium oxide photocatalyst illuminated by visible light[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008,42(16): 6148-6153.
- [24] HOROVITZ I, AVISAR D, LUSTER E, et al. MS2 bacteriophage inactivation using a N-doped TiO₂-coated photocatalytic membrane reactor: Influence of water-quality parameters[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018,354: 995-1006.
- [25] CHOI S, CHO B. Extermination of influenza virus H1N1 by a new visible-light-induced photocatalyst under fluorescent light[J]. *Virus Research*, 2018,248: 71-73.
- [26] VENIERI D, GOUNAKI I, BINAS V, et al. Inactivation of MS2 coliphage in sewage by solar photocatalysis using metal-doped TiO₂[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015,178: 54-64.
- [27] 王隽. 钌基光敏剂的合成及其在 TiO₂ 光催化体系中的催化性能研究[D]. 郑州大学, 2015.
WANG Juan.Synthesis and photocatalytic properties of ruthenium-based photosensitizer in TiO₂ catalytic system[D].Zhengzhou University,2015.
- [28] MAC MAHON J, PILLAI S C, KELLY J M, et al. Solar photocatalytic disinfection of E.coli and bacteriophages MS2, ΦX174 and PR772 using TiO₂, ZnO and ruthenium based complexes in a continuous flow system[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2017,170: 79-90.
- [29] 江宏富. TiO₂ 的掺杂改性及光催化研究[D]. 中国科学技术大学, 2006.
JIANG Hongfu.Modification of TiO₂ by doping and study on its photocatalysis[D]. University of Science and Technology of China,2006.
- [30] LIGA M V, MAGUIRE-BOYLE S J, JAFRY H R, et al. Silica decorated TiO₂ for virus inactivation in drinking water-simple synthesis method and mechanisms of enhanced inactivation kinetics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013,47(12): 6463-6470.
- [31] MONMATURAPOJ N, SRI-ON A, KLINSUKHON W, et al. Antiviral activity of multifunctional composite based on TiO₂-modified hydroxyapatite[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2018,92: 96-102.
- [32] TAKEHARA K, YAMAZAKI K, MIYAZAKI M, et al. Inactivation of avian influenza virus HIM by photocatalyst under visible light irradiation[J]. *Virus Research*, 2010,151(1): 102-103.
- [33] AKHAVAN O, CHOBTASHANI M, GHADERI E. Protein degradation and RNA efflux of viruses photocatalyzed by graphene-tungsten oxide composite under visible light irradiation[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012,116(17): 9653-9659.
- [34] YAMAGUCHI Y, USUKI S, KANAI Y, et al. Selective inactivation of bacteriophage in the presence of bacteria by use of ground RH-doped SrTiO₃ photocatalyst and visible light[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017,9(37): 31393-31400.
- [35] GIANNAKIS S, LIU S, CARRATALÀ A, et al. Iron oxide-mediated semiconductor photocatalysis vs. heterogeneous photo-Fenton treatment of viruses in wastewater. Impact of the oxide particle size.[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017,339: 223-231.
- [36] SARKAR D, MONDAL B, SOM A, et al. Holey MoS₂ nanosheets with photocatalytic metal rich edges by ambient electro spray deposition for solar water disinfection[J]. *Global Challenges*, 2018,2(12): 1800052.
- [37] LI Y, ZHANG C, SHUAI D, et al. Visible-light-driven photocatalytic inactivation of MS2 by metal-free g-C₃N₄:Virucidal performance and mechanism[J]. *Water Research*, 2016,106: 249-258.
- [38] CHENG R, SHEN L, YU J, et al. Photocatalytic inactivation of bacteriophage f2 with Ag₃PO₄/g-C₃N₄ composite under visible light irradiation: performance and mechanism[J]. *Catalysts*, 2018,8(10): 406.
- [39] ZHANG C, LI Y, SHUAI D, et al. Visible-light-driven, water-surface-floating antimicrobials developed from graphitic carbon nitride and expanded perlite for water disinfection[J]. *Chemosphere*, 2018,208: 84-92.
- [40] ZHANG C, ZHANG M, LI Y, et al. Visible-light-driven photocatalytic disinfection of human adenovirus by a novel heterostructure of oxygen-doped graphitic carbon nitride and hydrothermal carbonation carbon[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019,248: 11-21.
- [41] HU X, HU C, PENG T, et al. Plasmon-induced inactivation of enteric pathogenic microorganisms with Ag-AgI/Al₂O₃ under visible-light irradiation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010,44(18): 7058-7062.
- [42] HU X, MU L, WEN J, et al. Covalently synthesized graphene oxide-aptamer nanosheets for efficient visible-light photocatalysis of nucleic acids and proteins of viruses[J]. *Carbon*, 2012,50(8): 2772-2781.
- [43] National Science Foundation.Molecular Imprinting of Coronavirus Attachment Factors to Enhance Disinfection by a Selective Photocatalytic ?Tra p-and-Zap? Approach[EB/OL]. [2020-05-01].https://www.nsf.gov/awardsearch/showAward?AWD_ID=2029339&HistoricalAwards=false.