

氧化铜纳米线表面功能改性及 电场空气杀菌机理研究

董丽婷¹, 董玮利², 别清峰², 孙霄¹, 温博²,
刘建华³, 张江², 侯天元¹, 叶雨晴², 陈守刚^{1*}

(1. 中国海洋大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266100; 2. 海信空调有限公司,
山东 青岛 266100; 3. 青岛特览新材料有限公司, 山东 青岛 266100)

摘要: **目的** 利用低压电穿孔技术杀灭流动空气中的细菌。低压电穿孔技术依赖于尖端的放电效应, 通过表面功能改性制备纳米尖端材料实现高效空气杀菌。**方法** 通过热氧化和化学刻蚀 2 种手段对泡沫铜表面处理, 探究氧化铜(CuO)纳米线生长差异和条件。通过将聚苯胺(PANI)沉积在氧化铜纳米线上, 构筑 C-CuO/PANI 纳米线杀菌材料, 提高纳米线导电性和稳定性, 并作为导电电极测试通电条件下的杀菌效果。**结果** 证明碱性刻蚀法能制备均匀致密且稳定性良好的 CuO 纳米线。CuO 和 PANI 二者复合形成的 P-P 同质结可以极大地促进电负载条件下载流子与空穴的产生, 提高电催化效率。同时将杀菌材料装载至电场杀菌装置, 在 10 V 交流电压、1 m/s 的工作流速下实现了 99% 以上的灭菌率。通过活性氧染色和 EPR 证明了胞内活性氧和胞外 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 的存在。杀菌机理是纳米线尖端的局部增强电场导致的电穿孔效应以及活性氧对细菌的强氧化。**结论** 为空气净化提供了一种节能高效的方式。

关键词: 空气净化; 低压电穿孔; 纳米线; 氧化铜; 聚苯胺

中图分类号: TB34 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2025)10-0237-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2025.10.019

Surface Function Modification of Copper Oxide Nanowires and Mechanism of Electric Field Air Sterilization

DONG Liting¹, DONG Weili², BIE Qingfeng², SUN Xiao¹, WEN Bo², LIU Jianhua³,
ZHANG Jiang², HOU Tianyuan¹, YE Yuqing², CHEN Shougang^{1*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Shandong Qingdao 266100, China;

2. Hisense Air Conditioning Co., Ltd., Shandong Qingdao 266100, China;

3. Qingdao Telan New Materials Co., Ltd., Shandong Qingdao 266100, China)

ABSTRACT: The polluted air is easy to breed harmful substances such as bacteria and viruses which exist in biological aerosols and enter the human body through respiratory contact, seriously threatening people's health. Common disinfection methods include

收稿日期: 2024-08-17; 修订日期: 2024-11-28

Received: 2024-08-17; **Revised:** 2024-11-28

基金项目: 国家自然科学基金 (51972290, U2106226); 中央高校基本科研业务费 (202461104); 企事业单位委托科技项目 (20230586)

Fund: The National Natural Science Foundation of China (51972290, U2106226); Fundamental Research Funds for the Central Universities (202461104); Entrusting Scientific and Technological Projects by Enterprises and Institutions (20230586)

引文格式: 董丽婷, 董玮利, 别清峰, 等. 氧化铜纳米线表面功能改性及电场空气杀菌机理研究[J]. 表面技术, 2025, 54(10): 237-245.

DONG Liting, DONG Weili, BIE Qingfeng, et al. Surface Function Modification of Copper Oxide Nanowires and Mechanism of Electric Field Air Sterilization[J]. Surface Technology, 2025, 54(10): 237-245.

*通信作者 (Corresponding author)

ultraviolet irradiation, heating, plasma treatment, bactericide, etc., which are difficult to be used on a large scale in real life because of high cost and great side effects. Therefore, there is an urgent need for a safe, energy-saving and efficient way to improve air quality. The work aims to propose an energy-saving and environmental-friendly air purification method, which uses electroporation technology to realize efficient inactivation of bacteria in flowing air. Electroporation means that under the stimulation of ultra-high voltage electric field, the permeability of cell membrane changes and the irreversible perforation occurs, which leads to the death of bacteria. This method is energy-intensive and dangerous. Based on this, low-voltage electroporation technology avoids the above shortcomings, and relies on the tip discharge effect of nanowires to realize local high-voltage electric field at the tip of nanowires under low voltage input. This electric field amplification effect can usually increase the electric field by several orders of magnitude. In this work, the surface of copper foam was treated by thermal oxidation and chemical etching, and the in-situ growth differences and conditions of nanowires were explored. The results showed that the size of nanowires grown by thermal oxidation was small and uneven, and nanowires with good morphology were obtained at 400 °C. Copper oxide nanowires with uniform density and good stability were prepared by alkali etching. In order to further improve the conductivity and mechanical stability of nanowires, polyaniline was deposited on the surface of copper oxide nanowires, and a C-CuO/PANI nanowire bactericidal material was constructed. The P-P homogeneous junction formed by the combination of CuO and PANI could greatly promote the generation of carriers and holes under the condition of electric load and improve the electrocatalytic efficiency. It was proved by impedance test that the conductivity of C-CuO/PANI nanowire sterilization material was improved. At the same time, the sterilization material was put into the electric field sterilization device, and the sterilization rate of air was 99% at 12 V AC voltage and 1 m/s working flow rate. It had an efficient bactericidal effect on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. In order to explore the sterilization mechanism, it is necessary to verify the sterilization mechanism other than electroporation effect. Reactive oxygen species staining and electron paramagnetic resonance confirm the existence of intracellular reactive oxygen species and extracellular $\cdot\text{OH}$. This shows that the conduction band position of the formed P-P heterojunction is negative enough. Under the applied voltage, after the electron transition at the conduction band, the energy carried by the holes can effectively oxidize H_2O into $\cdot\text{OH}$. The sterilization mechanism of C-CuO/PANI nanowire sterilization material is caused by the electroporation effect caused by the local enhanced electric field at the tip of the nanowires and the strong oxidation of bacteria by active oxygen. This work provides an energy-saving and efficient way for air purification.

KEY WORDS: air purification; low-voltage electroporation; nanowires; CuO; PANI

室内空气难以避免滋生细菌等有害微生物,并随着空气流动吹到室内各处,危害人们的生命健康^[1]。因此,避免空气大量滋生细菌是保证人们健康生活的必要条件。

目前市场上常见的消毒技术是紫外灯管灭菌^[2-3],但是灯管寿命短且存在光照死角,因此其应用具有一定的隐患^[4-5]。电穿孔是指脉冲电场的作用使细菌细胞膜的磷脂双分子层及蛋白质失稳,小分子的物质能够自由透过细胞膜进入细胞内,从而引起细胞膜的膨胀破裂^[6-7]。此方法对细菌具有广谱性、无污染,但是能耗较高、成本高,通常需要 10^7 V ^[8-10]。极高的电压也有一定的安全隐患,因此在实际应用中还有一定的限制^[11-12]。在近年的研究工作中,为了避免以上隐患,研究人员通过材料设计,制备了高长径比的纳米线结构,对纳米线施加电压时,纳米线尖端区域的电场会增强,局部电压会高多个数量级,当局部电压足够高时,会对细菌产生电穿孔效应导致细菌死亡。Huo 等^[13]以垂直接触分离式 TENG 为供电系统,将振动能转换为电能,在铜板上生长 Cu_3P 纳米线并制

备成过滤电极,最终实现在 2 m/s 的空气流速下对微生物的灭活率达到 99.99%。Wang 等^[14]研究了在铁网上生长氧化铁纳米线,通过施加 4.5 V 的电压,实现对空气中的细菌灭活。研究发现,施加电压能产生电吸附效应,对捕获空气中的生物气溶胶有很大用处^[15-16]。

泡沫金属是近几十年发展起来的一种新型功能材料,是以金属或金属合金为骨架,含大量胞孔的三维多孔材料。泡沫金属材料具有优良的性能,比如:具有较大的比表面积,多孔材料的空隙可供气体通过,这些特点使其在催化领域具有很大的应用价值。氧化铜(CuO)是一种窄带隙的典型 P 型半导体材料,禁带宽度为 1.2~2.0 eV^[17],CuO 的禁带宽度与地面太阳光谱的较强光区相匹配,且有较高的光吸收率,同时具有无毒性、化学稳定性好、原材料充足和低的制备成本等优点,使其在场效应晶体管、太阳能电池、场发射纳米器件、催化剂以及气体传感器等方面有着广泛的潜在应用价值^[18]。在催化剂应用方面,由于纳米级氧化铜的表面效应使其具有比表面积大、反应活性高和选择性强等特点,从而在许多反应中表现出很

好的催化效果^[19]。

氧化铜是无机材料中典型的 P 型材料, 而聚苯胺由于其负电子体系, 也属于 P 型材料。本文通过不同表面处理探究了氧化铜纳米线不同制备方法之间的差异, 并将聚苯胺沉积在氧化铜上, 构成 P-P 同质结。二者的复合可以极大地促进电负载条件下载流子与空穴的产生, 具有很高的电催化效率。同时, 这种材料在电催化杀菌中可以重复使用, 可在不使用腐蚀性化学药品的情况下快速彻底地杀菌, 极大程度地降低了污染性, 属于一种成本低、效益高的新型材料。将其组装在空气净化系统中具有出色的抗菌效果。

1 试验

1.1 材料制备

试验材料包括: 盐酸 (HCl, 分析纯)、硫酸 (H₂SO₄, 分析纯)、氯化钠 (NaCl, 分析纯)、氯化钾 (KCl, 分析纯)、氢氧化钠 (NaOH, 分析纯)、冰醋酸 (C₂H₄O₂, 分析纯) 和无水乙醇 (C₂H₅OH), 国药集团化学试剂有限公司; 酵母提取物 (LP0021), OXOID; 营养琼脂, 国药集团化学试剂有限公司; 活/死菌荧光染色剂 (L13152), Life Technologies (America); 大肠杆菌 (ATCC25922) 和金黄色葡萄球菌 (ATCC25923), 青岛日水生物技术有限公司。

1.2 方法

1.2.1 热氧化制备氧化铜纳米线

材料制备方法如图 1 所示。将泡沫铜按规格剪下, 浸入预配制的 1 mol/L 盐酸溶液中静置 5 min, 用去离子水冲洗多次以去除残余盐酸后用 N₂ 吹干; 将处理好的泡沫铜放入烧结炉中, 分别在 400~600 °C 热氧化处理, 降温后取出获得 H-CuO。

1.2.2 化学刻蚀法制备氧化铜纳米线

将泡沫铜按规格剪下, 浸入预配制的 1 mol/L 盐酸溶液中静置 5 min, 用去离子水冲洗多次以去除残余盐酸后用 N₂ 吹干; 配制刻蚀溶液, 将 5 g 氢氧化

钠和 1.14 g 过硫酸铵按次序溶于 50 mL 去离子水中, 置于 4 °C 环境下使溶液降温; 将预处理好的泡沫铜浸入刻蚀溶液, 使用保鲜膜封口, 置于 4 °C 下分别保存 5 min 和 10 min, 然后 180 °C 处理 3 h 获得 C-CuO。

1.2.3 沉积聚苯胺

取 1 mmol 苯胺, 置于盛有 40 mL 氢氧化钠溶液的烧杯中并使用超声波震荡 0.5 h, 之后置于 4 °C 下降温 1 h。取 1 mmol 过硫酸铵, 分别溶于 60 ml 去离子水, 置于 4 °C 下保温 1 h; 混合后置于 4 °C 下保存 24 h, 并将所制备的氧化铜纳米线置于其中。取出后用乙醇冲洗 15 s 左右, 之后用去离子水冲洗干净, 最后置于 30 °C 下真空干燥箱干燥 24 h, 获得 C-CuO/PANI、H-CuO/PANI。

1.2.4 材料表征

使用扫描电镜 (飞纳科学仪器有限公司) 研究在加速电压 5 kV 下纳米线的表面形貌, 利用红外光谱 (FT-IR, Thermo Scientific Nicolet iS50 Spectrometer, Thermo Fisher Scientific Inc.) 对其组分进行表征。ROS 的信号用中国国仪量子科技有限公司生产的 EPR200-Plus 光谱仪测量。

1.2.5 电化学性能测试

通过化学工作站 (Gamry Ref. 600) 三电极系统施加交流电来测试样品的阻抗。采用面积为 1 cm² 的泡沫铜电极作为工作电极, 氯化亚汞电极作为参比电极, 铂电极作为反电极, 频率范围为 0.1~10⁵ Hz, 测量电化学阻抗谱。

1.2.6 杀菌实验

纯氧化铜 (C-CuO, H-CuO) 以及 C-CuO/PANI、H-CuO/PANI 复合材料的快速空气杀菌实验使用革兰氏阴性大肠杆菌 (*E.coli*) 和革兰氏阳性金黄色葡萄球菌 (*S.aureus*) 为实验菌种。在实验前, 将泡沫铜以及 C-CuO/PANI、H-CuO/PANI 复合材料裁剪好制备成平行电极备用, 对制备的纳米电极的抗菌性能进行研究。在流速、电压等不同条件下进行了几组试验。细菌浓度为 10⁴ CFU/mL。抗菌性能测试在不同的条件下

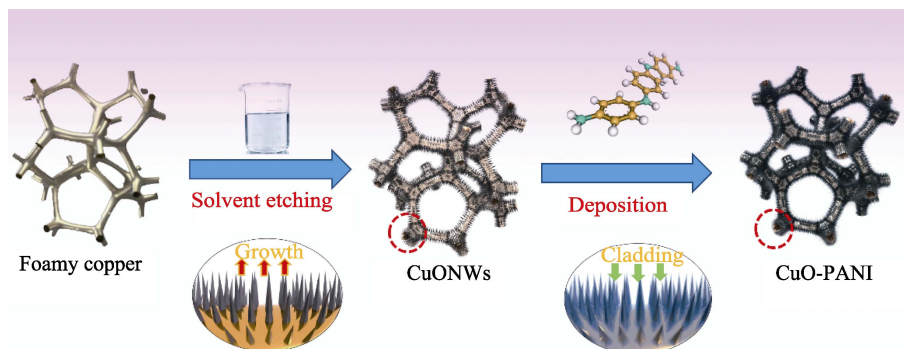


图 1 CuO-PANI 制备流程示意图

Fig.1 Schematic diagram of preparation process of CuO-PANI

进行,即空气流速为1~3 m/s(细菌浓度为 10^4 CFU/mL,电压为10 V),电压为0~10 V(细菌浓度为 10^4 CFU/mL,空气流速为1.5 m/s)。对过滤后的气体采样,用平板菌落计数法进行细菌计数,计算杀菌率。细菌通过过滤器后,活性氧检测试剂盒(Beyotime,中国)用于检测细菌内部产生的活性氧,用共聚焦激光扫描显微镜在荧光分光光度计上获得细菌的荧光图像(蔡司显微镜 A1)。每组实验重复3次以降低实验误差。

2 结果及分析

2.1 材料形貌

图2a为泡沫铜在400℃退火后,所得样品的图像。由图2a可见,400℃退火所得纳米线短且细小,纳米线的长度不等,平均直径为200 nm~1 μm。相比于400℃,氧化铜在450℃退火后所得的纳米线较粗大,此时纳米线尺寸明显变大(图2b)。图2c为样品在500℃退火后的SEM图,此时纳米线的尺寸更大,纳米线的长度约为3 μm,直径达到了500 nm以上。当退火温度达到600℃后如图2d所示,表面纳米线生长较为稀疏。值得注意的是,在许多文献报道中,氧化铜纳米线热氧化生长的生长温度区间较宽,在退火温度达到700℃甚至更高时,仍有氧化铜纳米线出现。然而,本实验中热氧化生长氧化铜纳米线的生长温度区间却较为狭窄,为400~500℃,当温度到达500℃时,氧化铜纳米线的生长变得稀疏并且纳米

线出现坍塌现象。

在化学刻蚀过程中泡沫铜经碱性环境氧化作用,生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米结构,再经由高温脱水,得到CuO纳米针结构,该过程反应方程式如下:



首先泡沫铜在碱性溶液氧化剂的作用下被氧化释放出 Cu^{2+} ,随后 Cu^{2+} 与 OH^- 迅速结合形成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀,待生成沉淀稳定后用 N_2 吹干,然后经过一定温度的处理脱水后形成CuO纳米线。

图2e和图2f分别展示了泡沫铜在5、10 min刻蚀时间下氧化铜纳米线的生长状态形貌图,可以看出氧化铜纳米线在5 min的时间已经完成了生长过程,其长度在10~20 μm,之后的10 min纳米线形状变化基本不大。由此表明,在泡沫铜比表面积一定的情况下,碱性环境下对铜的腐蚀量是一定的。

综上通过热氧化法制备的氧化铜纳米线与碱性刻蚀法制备的氧化铜相对比,可以看出,热氧化法制备的氧化铜纳米线生长并不均匀,而且产量较小不稳定,而通过碱性刻蚀法制备的氧化铜纳米线生长更为均匀致密,且多次重复制备下稳定性很好。

图3为聚苯胺分别与热氧化法制备的氧化铜和化学刻蚀法制备的氧化铜复合后的扫描电镜图。从图3a可以看出,聚苯胺已经在氧化铜纳米线表面聚合,聚苯胺呈絮状散落到氧化铜基体表面并覆盖在纳米线上,包覆状态良好。图3b中聚苯胺同样覆盖到了

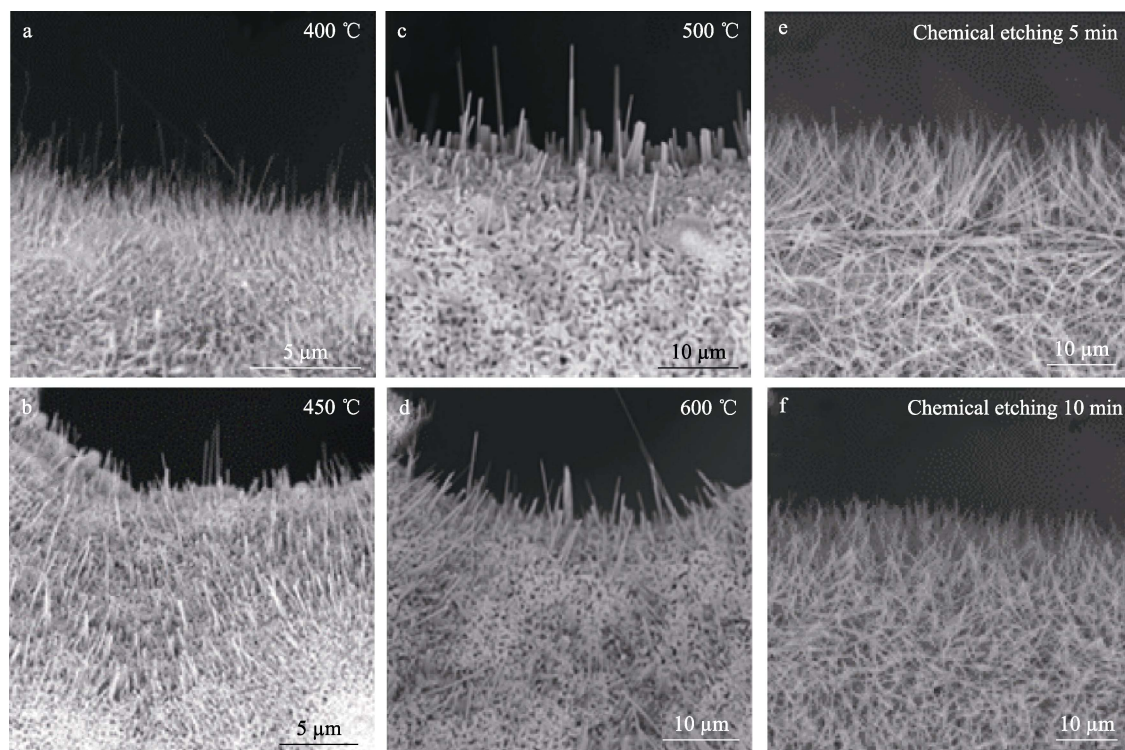


图2 热氧化法制备 H-CuO 纳米线扫描电镜图(a~d),以及不同刻蚀时间下制备的 C-CuO 纳米线(e~f)
Fig.2 SEM images of H-CuO nanowires prepared by thermal oxidation method (a-d) and C-CuO nanowires prepared at different etching time (e-f)

氧化铜纳米线的表面, 由于化学刻蚀法制备的 CuO 纳米线生长均匀且直径较热氧化法制备的 CuO 纳米线大几倍, 聚苯胺并没有发现团聚现象, 而是均匀地分布在 CuO 纳米线上。

2.2 成分与性能分析

通过红外光谱检测样品中聚苯胺的存在, 结果图 4a 所示。聚苯胺的特征吸收峰所代表的官能团如图 4a 所示, 其中 1 处 $1\,688.85$ 、 $1\,681.14\text{ cm}^{-1}$ 代表醌式结构 $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ 的吸收振动, 2 处代表苯式结构 $\text{N}-\text{B}-\text{N}$

的吸收振动, 3 处和 4 处分别代表芳香胺 $\text{Ar}-\text{N}$ 和 $\text{C}-\text{N}$, 表明聚苯胺的形成。

阻抗测试结果如图 4b 所示, 其中能奎斯特图中频区的半圆曲线直径大小可以代表材料的电荷转移能力^[20], 而阻抗图像中每个点的上下波动大小, 在一定程度上代表了材料的稳定性。相较于纯 CuO, 聚苯胺的复合为 CuO 带来了更高的导电性, 有利于进一步提高纳米线的尖端放电能力。另外, CuO 纳米线包覆聚苯胺涂层后, 进一步促进了材料的机械稳定性。

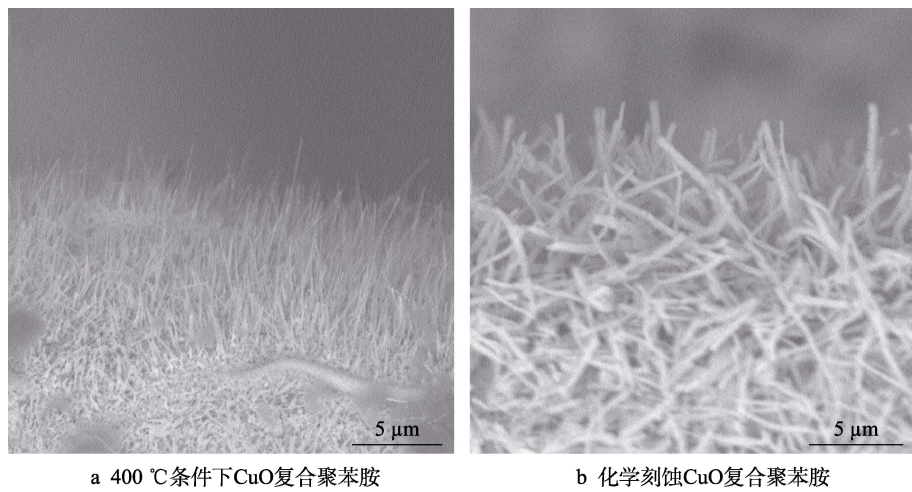


图 3 聚苯胺复合热氧化 H-CuO 与化学刻蚀制备 C-CuO 形貌扫描电镜图

Fig.3 SEM images of C-CuO prepared by thermal oxidation of H-CuO with polyaniline and chemical etching: a) CuO composite polyaniline at 400 °C; b) CuO composite polyaniline by chemical etching

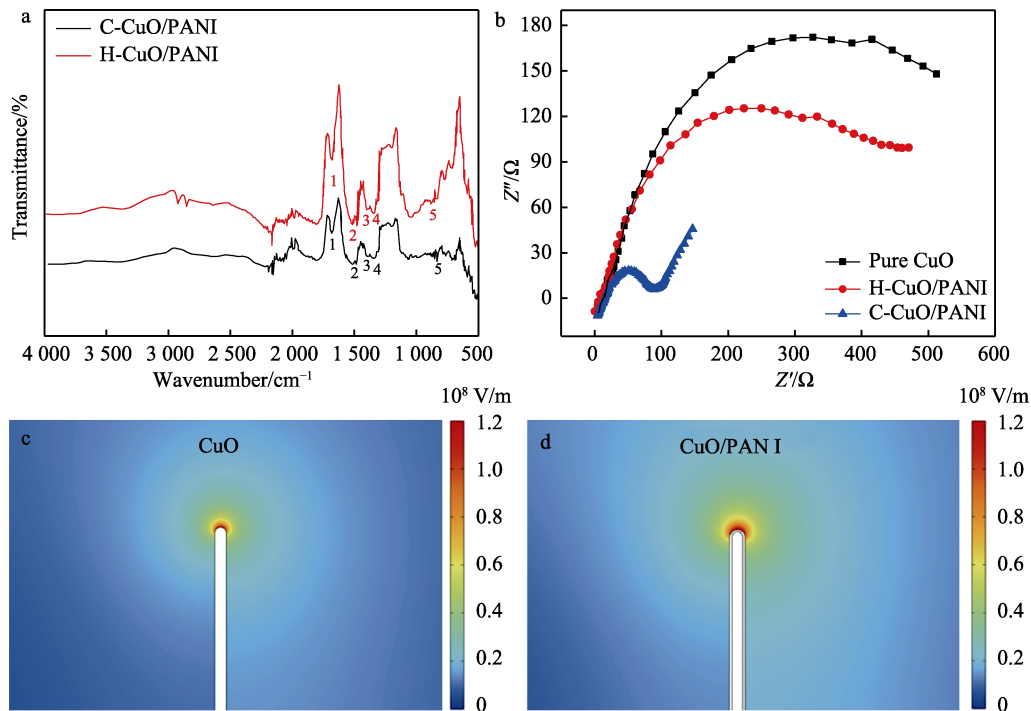


图 4 聚苯胺复合热氧化制备氧化铜与化学刻蚀制备氧化铜的红外光谱图 (a)、不同电极的中频区能奎斯特图 (b)、有限元局部电场增强模拟 (c~d)

Fig.4 Infrared spectra of copper oxide prepared by polyaniline composite thermal oxidation and copper oxide prepared by chemical etching (a) and energy Quist diagram of intermediate frequency region of different electrodes (b) and finite element simulation of local electric field enhancement (c-d)

另外,为了进一步表征材料尖端放电的能力,通过有限元模拟在施加电压后纳米尖端局部的电场强度。如图 4c~d 所示,根据实验结果构建了 CuO 纳米线和包覆聚苯胺涂层的 CuO 纳米线。纳米线的尺寸设置为直径 200 nm,长度 20 μm ,聚苯胺的厚度设置为 20 nm。相对介电常数和温度分别设置为 1 和 298 K,空气平均电导率为 $1 \times 10^{-12} \text{ S/m}$ 。可以从有限元模拟明显观察到,当模拟施加电压为 10 V 时,聚苯胺复合后的 CuO 纳米线尖端处电场强度更高,达到 $1 \times 10^8 \text{ kV/m}$ (图 4d),相比 CuO 纳米线 (图 4c) 附近的电场强度明显增大。这也证明聚苯胺的复合为 CuO 带来了更高的导电性,有利于进一步提高纳米线的尖端放电能力。

2.3 杀菌性能

根据杀菌实验需求,按照先前的杀菌装置进行实验^[21-22]。分别测试 H-CuO、C-CuO、C-CuO/PANI 以及 H-CuO/PANI 复合材料在不同电压以及不同空气流速下对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的杀菌情况 (图 5),并选取典型杀菌效果对应的琼脂平板培养照片 (图 6)。结果表明 C-CuO/PANI 复合材料在 10 V 电压、1 m/s 空气流速下具备最高的杀菌性能,可以分别对大肠杆菌以及金黄色葡萄球菌达到 99.32% 和 99.45% 的杀菌效果。从制备的 2 种材料杀菌率可以明显看出,聚苯胺修饰氧化铜纳米线材料的杀菌效率要明显优于纯氧化铜纳米线材料,这是由于氧化铜是无机材料中典

型的 P 型材料,而聚苯胺有富电子体系也属于 P 型材料。当聚苯胺修饰于氧化铜之上,便形成了 P-P 同质结,二者的复合可以极大地促进电负载条件下载流子与空穴的产生,材料整体的导电性能更加优秀,材料各部位的放电效率趋于一致,提高了所施加电压的效率,进而提高了杀菌效果。而在高流速下,2 种材料的杀菌速率都有所下降,这是由于随着流速的提高,空气中的细菌与材料表面的接触概率降低,对细菌的灭杀效率也有所下降。

2.4 杀菌机理

采用 ROS 染色法、EPR 表征 C-CuO/PANI 复合材料在通电、未通电情况下处理空气中的含菌气溶胶,探究其杀菌机理。结果如图 7a~b 所示,当 C-CuO/PANI 复合材料处于电场时,经其处理的大量细菌显示 ROS 荧光特性 (图 7a),而当电压为 0 V 时,没有荧光显示 (图 7b),这些结果说明电场对 C-CuO/PANI 纳米线结构的杀菌性能起关键作用。得益于 P-P 异质结的构建,当施加外电压时,在 C-CuO/PANI 纳米线尖端形成的局部增强电场可以刺激细菌内部产生氧化应激,进而实现细菌的灭活^[23-25]。如图 7c~e 所示,对通电、未通电下的材料进行 EPR 表征发现, C-CuO/PANI 纳米线在电场激发下产生了羟基自由基和超氧阴离子,没有单线态氧,而在 0 V 时没有任何明显信号。这说明形成的 P-P 同质结电子发生跃迁,电子从价带被激发到导带。生成的电子和空穴

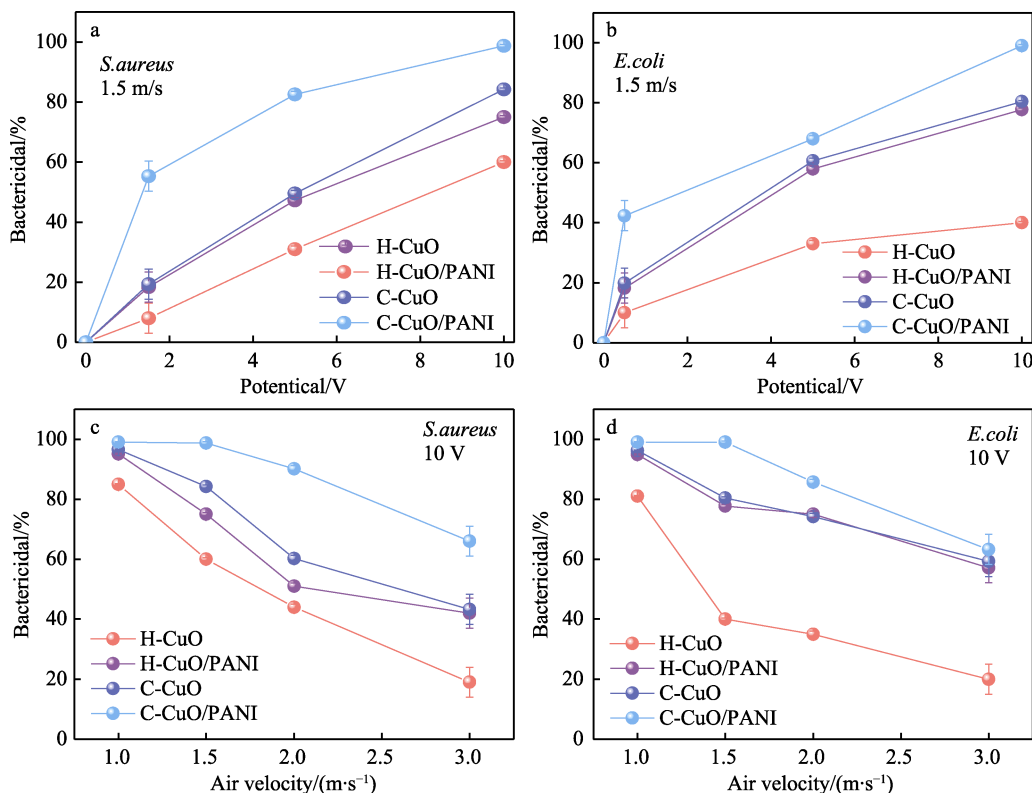


图 5 电极在不同电压、不同空气流速下对大肠杆菌与金黄色葡萄球菌的灭活率

Fig.5 Inactivation rate of electrodes for Escherichia coli and Staphylococcus aureus at different voltages and air flow rates

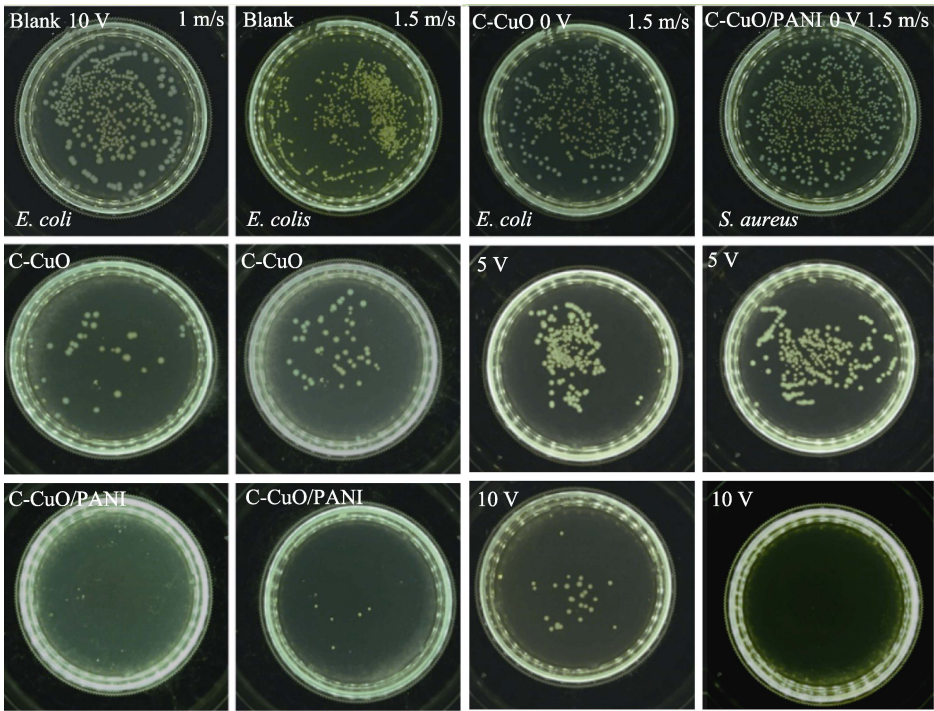


图 6 C-CuO 及 C-CuO/PANI 复合材料在不同电压以及不同空气流速下对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌进行杀菌实验后的琼脂平板培养照片

Fig.6 C-CuO and C-CuO/PANI, agar plate culture photos of composite materials after sterilization experiments on Escherichia coli and Staphylococcus aureus at different voltages and air flow rates

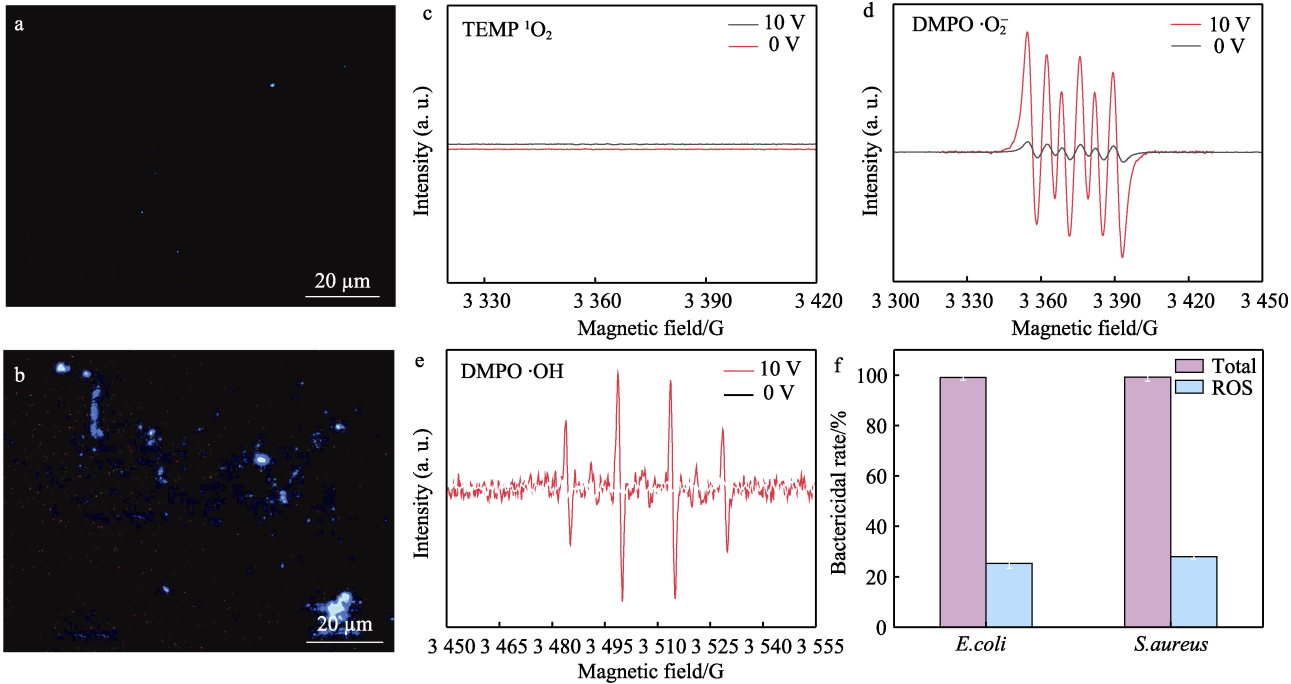


图 7 用 C-CuO/PANI 电极处理的大肠杆菌的 ROS 染色图像 (a~b)、通电 10 V 与未通电条件下的 EPR 测试 (c~e)、ROS 杀菌占比 (f)

Fig.7 ROS staining images of Escherichia coli treated with C-CuO/PANI electrode (a-b), EPR test with and without power on 10 V (c-e) and ROS sterilization ratio (f)

具有强还原性和强氧化性, 可以有效地将 H_2O 氧化成 $\cdot\text{OH}$, 氧化电位为 2.8 V, 在自然界中氧化能力仅次于 F (3.05 V), 同时也可将 O_2 还原成 $\cdot\text{O}_2^-$, 还原电

位为 -0.33 V. $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 可以有效破坏细菌表面膜结构以及细菌内部的 DNA、蛋白质等, 导致细胞质流出。为了进一步确定 ROS 的杀菌贡献, 进行了 ROS

定量研究。杀菌性能是纳米尖端导致的电穿孔与 ROS 的协同效果,因此使用谷胱甘肽作为 ROS 淬灭剂^[26],来测试细菌灭活中氧化应激的比例。杀菌实验前将菌液与 10 mmol/L 谷胱甘肽混合,再将其转化为生物气溶胶用以杀菌实验。通过菌落计数法计算除菌率。不含谷胱甘肽的生物气溶胶的细菌灭活率与含谷胱甘肽的细菌灭活率之差即 ROS 的抗菌率。如图 7f 所示,以 C-CuO/PANI 为杀菌电极材料,在 10 V 和 1 m/s 空气流速下对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌进行杀菌实验,ROS 杀菌占比分别达到 25.4%和 27.9%。这说明导致细菌灭亡的电穿孔起主要作用,整体的杀菌率是电穿孔和活性氧协同作用的结果。

3 结论

本文基于空气中易滋生细菌、威胁人们身体健康这一关键问题,提出了一种基于低压电穿孔技术的空气净化方法,实现了流动空气的高效快速细菌灭活。具体结论如下:

1) 通过热氧化和化学刻蚀不同表面处理手段,探究了泡沫铜表面纳米线生长的差异,证明化学刻蚀方法制备的纳米线致密且均匀,重复性好。

2) 将聚苯胺沉积在氧化铜上,构筑了均匀致密的 C-CuO/PANI 纳米线杀菌材料。二者复合后通过形成 P-P 同质结的方式,大幅促进了电负条件下载流子与空穴的产生,提高了电催化效率。

3) C-CuO/PANI 杀菌材料在 10 V 电压、1 m/s 的空气流速下对大肠杆菌以及金黄色葡萄球菌分别达到 99.32%和 99.45%的杀菌效果,明显优于 C-CuO 纳米线材料。

4) C-CuO/PANI 复合材料的杀菌机理可以解释为一维纳米结构在外加电场作用下的局部增强电场和活性氧灭活 2 种机制的耦合效应。

参考文献:

- [1] 田原,蒲亚男,孙天翔,等. 硫酸盐还原菌在顶空体积变化条件下所致镍的微生物腐蚀研究[J]. 表面技术, 2024, 53(4): 68-76.
TIAN Y, PU Y N, SUN T X, et al. Microbiologically Influenced Corrosion of Nickel Caused by Sulfate-Reducing Bacteria under Different Levels of Headspace Volume[J]. Surface Technology, 2024, 53(4): 68-76.
- [2] 卢杰宏,温博,张旭. UVC-LED 杀菌技术在空调上应用的设计因素分析[J]. 家电科技, 2022(S1): 646-649.
LU J H, WEN B, ZHANG X. Analysis of Design Factors for the Application of UVC-LED Sterilization Technology in Air Conditioning[J]. Journal of Appliance Science & Technology, 2022(S1): 646-649.
- [3] 张超杰,陈长明,马巧云. 中央空调系统紫外线杀菌灯的应用[J]. 医药论坛杂志, 2004, 25(14): 8.
ZHANG C J, CHEN C M, MA Q Y. Application of Ultraviolet Germicidal Lamp in Central Air Conditioning System[J]. Journal of Medical Forum, 2004, 25(14): 8.
- [4] CADO G, ASLAM R, SÉON L, et al. Self-Defensive Biomaterial Coating Against Bacteria and Yeasts: Polysaccharide Multilayer Film with Embedded Antimicrobial Peptide[J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(38): 4801-4809.
- [5] 刘颖,高旭,梁勇超,等. 浅谈日本家用空调的健康功能技术[J]. 家电科技, 2022(S1): 637-641.
LIU Y, GAO X, LIANG Y C, et al. Discussion on Health Function Technology of Japanese Household Air Conditioner[J]. Journal of Appliance Science & Technology, 2022(S1): 637-641.
- [6] 李世明,李兴霖,陈守刚,等. 兼具抗疲劳和抗菌功能的双网络水凝胶的构筑及性能[J]. 表面技术, 2023, 52(5): 268-277.
LI S M, LI X L M, CHEN S G, et al. Preparation and Properties of Anti-Fatigue and Antibacterial Double-Network Hydrogel[J]. Surface Technology, 2023, 52(5): 268-277.
- [7] 宋翼,陈守刚. 温度对厌氧环境中硫酸盐还原菌所致铜镍合金腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2022, 51(3): 95-102.
SONG Y, CHEN S G. Effect of Temperature on Corrosion Behavior of Copper-Nickel Alloys by Sulphate-Reducing Bacteria in Anaerobic Environment[J]. Surface Technology, 2022, 51(3): 95-102.
- [8] TIAN J J, FENG H Q, YAN L, et al. A Self-Powered Sterilization System with both Instant and Sustainable Anti-Bacterial Ability[J]. Nano Energy, 2017, 36: 241-249.
- [9] 胡敏敏,白雪嫻,栾东磊,等. 电场强度对微波场非热效应杀菌效果及机制的影响研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(6): 204-210.
HU M M, BAI X Y, LUAN D L, et al. Study on the Influence of Electric Field Strength on the Inactivation Effect and Mechanism of Non-Thermal Effect of Microwave Field[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(6): 204-210.
- [10] 贾洪鑫,王继国,齐祥明. 低强度直流电场对南美白对虾杀菌效果及其贮藏品质的影响 [J]. 食品工业科技: 2024, 45(23): 331-340.
JIA H X, WANG J G, QI X M. Effect of Low-intensity DC Electric Field on Sterilization Effect and Storage Quality of Penaeus Vannamei[J]. Food Industry Science and Technology: 2024, 45(23): 331-340.
- [11] 邝金艳,林颖,王丽,等. 高压电场杀菌技术研究进展 [J]. 肉类研究, 2023, 37(9): 52-59.
KUANG J Y, LIN Y, WANG L, et al. Research Progress in High-Voltage Electric Field Sterilization Technology[J]. Meat Research, 2023, 37(9): 52-59.
- [12] 田野,樊文硕,卢伟健,等. 电极间隙对脉冲电场处理器杀菌效果的影响[J]. 高电压技术, 2024, 50(4): 1760-

1768.
TIAN Y, FAN W S, LU W J, et al. Effect of Electrode Gap on the Sterilization Effect of Pulsed Electric Field Processor[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(4): 1760-1768.
- [13] HUO Z Y, KIM Y J, SUH I Y, et al. Triboelectrification Induced Self-Powered Microbial Disinfection Using Nanowire-Enhanced Localized Electric Field[J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 3693.
- [14] WANG D W, ZHU B, HE X, et al. Iron Oxide Nanowire-Based Filter for Inactivation of Airborne Bacteria[J]. Environmental Science Nano, 2018, 5: 1096-1106.
- [15] HWANG G B, PARK H S, BAE G N, et al. Effects of Electric Field Strength on an Antimicrobial Air Filter[J]. Aerosol and Air Quality Research, 2014, 14(3): 1028-1037.
- [16] SHI J G, AI Z H, ZHANG L Z. Fe@Fe₂O₃ Core-Shell Nanowires Enhanced Fenton Oxidation by Accelerating the Fe(III)/Fe(II) Cycles[J]. Water Research, 2014, 59: 145-153.
- [17] PAVLUKHINA S V, KAPLAN J B, XU L, et al. Noneluting Enzymatic Antibiofilm Coatings[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(9): 4708-4716.
- [18] BRATSKAYA S, MARININ D, SIMON F, et al. Adhesion and Viability of Two Enterococcal Strains on Covalently Grafted Chitosan and Chitosan/Kappa-Carrageenan Multilayers[J]. Biomacromolecules, 2007, 8(9): 2960-2968.
- [19] SHI Z, NEOH K G, ZHONG S P, et al. In Vitro Antibacterial and Cytotoxicity Assay of Multilayered Polyelectrolyte-Functionalized Stainless Steel[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2006, 76A(4): 826-834.
- [20] 胡继月, 刘琪, 来龙杰, 等. 二步阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米管阵列复合 MoS₂ 的光电化学性能研究[J]. 表面技术, 2024, 53(22): 210-219.
- [21] HU J Y, LIU Q, LAI L J, et al. Photoelectrochemical Properties of TiO₂ Nanotube Array Composite MoS₂ Prepared by 2-Step Anodization Method[J]. Surface Technology, 2024, 53(22): 210-219.
- [22] CUI S G, CHEN S G, WANG H Y, et al. N-Doped Carbon-Coated Cu₇S₄ Nanowires on Cu Foam Supports for Water Disinfection[J]. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4(6): 6124-6134.
- [23] DONG L T, CUI S G, SUN X, et al. Copper Sulfides (Cu₇S₄) Nanowires with Ag Anchored in N-Doped Carbon Layers Optimize Interfacial Charge Transfer for Rapid Water Sterilization[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024, 654: 1209-1219.
- [24] DING F, LIU S, PENG S, et al. A Near-Infrared-Activated Heterostructure Endowed Nerve Scaffold with Electrical Stimulation and Antibacterial Performance[J]. Materials Today Sustainability, 2023, 24: 100579.
- [25] KAUR S, LYTE P, GARAY M, et al. Galvanic Zinc-Copper Microparticles Produce Electrical Stimulation that Reduces the Inflammatory and Immune Responses in Skin[J]. Archives of Dermatological Research, 2011, 303(8): 551-562.
- [26] WANG C F, LEI J, MAO C Y, et al. Defective S-TiO₂-X/CeO₂ Heterojunction for Mutual Reinforcing Chemodynamic/Sonocatalytic Antibacterial Therapy and Sonoelectric/Ion-Activated Bone Regeneration[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(41): 2306493.
- [27] WANG S T, WANG W, YUE L F, et al. Hierarchical Cu₂O Nanowires Covered by Silver Nanoparticles-Doped Carbon Layer Supported on Cu Foam for Rapid and Efficient Water Disinfection with Lower Voltage[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382: 122855.