

Photocatalytic Inactivation of the Bacteria *Escherichia coli* by CuFe₂O₄ Photocatalyst under Simulated Solar Light Irradiation

Li Zhang^{1,2}, Ke-long Huang², Hao Chen^{1,2}, Jian-hui Yan^{1,2,*}

¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Science and Technology, Yueyang, China ²School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha, China Email: ¹hgx.zl@163.com, ² yanjh58@163.com

Abstract: CuFe₂O₄ Photocatalyst was synthesized by a facile citric acid (CA)-assisted sol-gel method, and characterised by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and UV–vis diffuse reflectance spectrum (UV–vis DRS). The sample prepared has a good solar light absorption ability and composed of almost uniform nanoparticles with a grain size of about 80 nm and crystallized in a tetragonal crystal phase structure. Then the photocatalytic inactivation of *Escherichia coli* under simulated solar light irradiation (λ = 200-900 nm) was performed with the photocatalyst to investigate the photocatalytic bactericidal capability. The results showed that CuFe₂O₄ has different sterilization activity with the change of the calcination temperature. when the calcination temperature is 700 °C, the photocatalyst exhibited the optimal photocatalytic sterilization activity. The survival ratio of *Escherichia coli* is only 5.6% upon 60 min irradiation, whereas that with no light irradiation as a dark control and without photocatalyst as a control still reaches 94.4% and 87.4%, respectively, under the same conditions. It is shown that CuFe₂O₄ has no toxic itself and is a good visible -light photocatalyst.

Keywords: Escherichia co l i; CuFe₂O₄; Photocatalytic inactivation; simulated solar light

CuFe₂O₄ 光催化剂在模拟太阳光下对大肠杆菌杀灭作用的研究

张丽^{1,2},黄可龙²,陈浩^{1,2},阎建辉^{1,2,*}

¹湖南理工学院 化学化工学院,岳阳,中国,414000 ²中南大学 化学化工学院,长沙,中国,410083 Email:¹hgx.zl@163.com,²yanjh58@163.com

摘 要:采用溶胶-凝胶法制备了纳米 CuFe₂O₄光催化剂,并通过 TEM, XRD 和 UV-visDRS 对其进行 表征,表明样品是由粒径约为 80 nm 粒子组成,晶体结构均匀,具有良好的可见光吸收性能。以大肠 杆菌为研究对象,考察了光催化剂在模拟太阳光照射下的杀菌性能。结果表明: CuFe₂O₄ 光催化剂杀 菌性能随着焙烧温度的不同而变化,当焙烧温度为 700 ℃时,杀菌效果最佳,光照 60 min 后,细菌的 存活率仅为 5.6%,而在相同条件下使用催化剂避光和不用催化剂光照时细菌存活率分别为 94.4%和 87.4%,说明该催化剂本身无毒性,是一种在可见光下有优良杀菌性能的光催化剂。

关键词: 大肠杆菌; CuFe₂O₄; 光催化杀菌; 模拟太阳光

1 引言

自从 1985 年 Matsunaga 等^[1]首次发现了 TiO₂ 在紫 外光的照射下具有良好的杀菌作用以来, TiO₂ 以其持 久性、广谱性、耐热性、不易产生耐药性、杀菌彻底 等优点,成为人们的研究热点。但是 TiO₂ 半导体材 料的禁带较宽,只有能量大于 3.2ev 的紫外照射才能 产生具有强的氧化还原能力的光生电子,通过一系列 过氧化链式反应直接或间接破坏生物结构,从而杀伤 细菌等^[2-4]生物大分子。而太阳光中可利用的这部分 紫外光不到 5%,为了提高 TiO₂在可见光条件下的光 催化活性,人们致力于通过对其改性^[5-8]来提高光催 化效率和提高可见光利用率。因此,寻找一种光响应 范围广、量子效率高的新型光催化剂是一项重要研究

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20876039);湖南省教育厅 优秀青年资助项目(10B042)



课题。CuFe₂O₄ 属 p 型半导体、具有良好的可见光吸 收性能和合适的禁带宽度 Eg 且稳定性好,在可见光 催化水解产氢方面具有较高的效率。因此,本文采用 了溶胶-凝胶法制备纳米CuFe₂O₄光催化剂,以大肠杆 菌为研究对象,考察了 CuFe₂O₄光催化剂在模拟太阳 光照射下的杀菌性能。

2 实验部分

2.1 光催化剂的制备

采用柠檬酸辅助溶胶-凝胶法^[9]制备了纳米 CuFe₂O₄光催化剂。具体方法如下:将0.005 mol Cu(NO₃)₂和0.01 mol Fe(NO₃)₃溶于50 mL去离子水 中,随后在80 ℃水浴中搅拌,将所得溶液中逐滴加 入100 mL 0.3 M的柠檬酸溶液得到透明溶胶,继续在 80 ℃水浴中加热得到溶胶,转入烘箱中,130 ℃下干 燥3 h得到前驱物,最后在所需温度下煅烧2 h,即得 产物CuFe₂O₄。实验中所用试剂全部为分析纯,实验 用水为二级去离子水。

2.2 光催化剂的表征

采用日本Hitachi H-800(操作电压200kV)透射电 镜仪对样品形貌及尺寸进行表征;采用日本理学生产 的Rigaku D/max 2550 VB⁺18 kw 转靶X射线衍射测定 仪,对样品进行晶体结构分析,Cu靶作为激发光 源,扫描范围20为10°~80°;样品的紫外-可见光谱 测试采用日本100-60型紫外可见光谱仪(UV-vis DRS) 进行样品测定,扫描范围200~700 nm,催化剂样品 在5MPa压力下成型,采用标准BaSO4白板为参比。

2.3 杀菌性能测试

实验选用大肠杆菌DH-5α菌种,分空白组、对照 组、实验组进行杀菌实验。

具体过程如下:实验组是在无菌条件下,将 0.6mg的催化剂加入到已经装有浓度为1×10⁶CFU/mL 的细菌悬浮液中,室温下置于光催化反应器中的磁力 搅拌器中不断均匀搅拌,同时采用150 W氙灯模拟太 阳光照射,开灯瞬间开始计时,分别在60 min内每隔 10 min,取1 mL菌悬液,用生理盐水稀释10倍,再从 稀释后的菌悬液中取50 μL菌液涂布于LB固体培养基 中,37 ℃下细菌培养箱中培养24 h后,按照平板培养 计数法对菌落进行计数。空白组仅加以光照未加光催 化剂,对照组仅加光催化剂而没有光照,其余操作均 与实验组相同。每个实验均重复进行3次,实验数据 取平均值。

实验用细菌存活率作为指标来评价光催化剂对大 肠杆菌的杀灭作用,细菌存活率计算公式如下: 细菌存活率= 活菌菌落数/总菌落数×100%

3 结果与讨论

3.1 光催化剂的表征

3.1.1 TEM 分析

采用柠檬酸辅助溶胶-凝胶法所得 CuFe₂O₄ 光催 化剂的 TEM 图如图 1 所示。柠檬酸用作络合剂,在 水溶液中与金属组分离子形成配合物,确保了均匀透 明柠檬酸凝胶的形成,所得样品纯度高、粒径小(约 为 80 nm)、分散性好。



Figure 1. TEM images of the CuFe₂O₄ photocatalyst 图 1. CuFe₂O₄ 光催化剂的 TEM 图

3.1.2 XRD 分析

在不同焙烧温度下合成的 CuFe₂O₄ 光催化剂的 XRD 分析如图 2 所示。由图可知,400 ℃ 焙烧所得催 化剂的衍射峰强度较弱、且宽度较宽,表明其结晶性 较差,但粒径较小;当焙烧温度由400 ℃ 升高到 1000 ℃ 时,衍射峰逐渐变得更强更窄,说明结晶性 进一步提高,但粒径也在不断变大。由此可知,焙烧 温度对产物的结晶成型及粒径大小影响较大,较低的 焙烧温度所得产物的结晶性差,而过高的焙烧温度则 会引起粒径过大,因此,需要根据实验条件选择较合 适的焙烧温度。通过实验表明选择 600~800 ℃ 的焙 烧温度比较适宜。



Figure 2. XRD patterns of the CuFe₂O₄ photocatalyst calcined at different temperature 图 2. 不同焙烧温度所得 CuFe₂O₄ 光催化剂的 XRD 图

3.1.3 UV-Vis DRS 光谱

光催化剂 CuFe₂O₄的 UV-VisDRS 如图 3 所示。 实验中选择了商用 TiO₂ (P25, Degussa)作为对比。由 图可以看出,与 TiO₂相比,所得 CuFe₂O₄催化剂从紫 外光区到可见光整个区域中均表现出很好的光吸收性 能,吸收率约为90%,远远高于 TiO₂。催化剂的光催 化活性与它的吸光能力密切相关,一般说来,对光的 吸收能力越强,光催化反应的活性也可能越高^[10]。





3.2 光催化剂杀菌性能

3.2.1 焙烧温度对杀菌性能影响

由图4可知,不同焙烧温度下的CuFe₂O₄均有一定 的杀菌效果。700 ℃的焙烧温度下杀菌效果最佳,光 照60 min后细菌的存活率仅有5.6%。焙烧温度低于或 高于700 ℃时,催化剂的光催化活性都会降低。因为 1000℃焙烧温度会影响催化剂的结晶性及形貌,会直接影响 其光催化活性。同时图2的XRD结果表明,较低焙烧 800℃ 温度 (如400 ℃)下,所得CuFe₂O₄催化剂的结晶性很 600℃ 差,基本上是无定形的,故光催化杀菌活性较差;较 400℃ 高的焙烧温度有利于CuFe₂O₄晶体的形成并具有良好 的结晶性,同时催化剂颗粒也较小,活性比表面积较 高,这保证了其具有较好的光催化活性;而过高的焙 烧温度又会引起颗粒的团聚使粒径变大,活性比表面 和 取下降,导致光催化杀菌活性下降。



3.2.2 不同实验条件下杀菌效果比较

图 5 为光照与黑暗、有催化剂与无催化剂等不同 实验条件下细菌存活率的比较。由图可知, CuFe₂O₄ 在模拟太阳光照射 60 min 后,细菌的存活率为 5.6%,而 TiO₂中细菌存活率更低,表明 CuFe₂O₄ 与 TiO₂相比对大肠杆菌的杀灭作用稍弱。因为 TiO₂本 身催化活性高、氧化能力强,所以表现出比 CuFe₂O₄ 更高的杀菌率,但 TiO₂的带隙较宽,光响应在紫外 区,而紫外光在太阳光中不到 5%,且被激活的电子-空穴容易复合。由图 3 可知,CuFe₂O₄催化剂从紫外 光区到可见光整个区域中均表现出很好的光吸收性 能,远远高于纯 TiO₂,且能促进电子一空穴对的有 效分离。而且单独CuFe₂O₄或 TiO₂要将大肠杆菌完全 杀灭均需 60 min 以上。若将 TiO₂和 CuFe₂O₄复合使 两者的优势互补,产生协同效应,可能会大大提高杀 菌效率;没有光照的情况下只加 CuFe₂O₄ 催化剂,细 菌存活率没有明显的变化,表明催化剂本身无毒性, 同时从理论上讲也无法使电子发生跃迁,产生电子一 空穴对。因此,细菌存活率几乎没有发生变化;而不 加催化剂只有光照条件下也有一定的杀菌能力,60 min 后,细菌的存活率减少到 87.4%,因为仅有光照 无催化剂的条件下,还有不到 5%的紫外光具有一定 的杀菌能力。因此,细菌存活率仍有减少。



Figure 5. Comparison of survival ratio of *E.coli* under different experimental conditions

图 5. 不同实验条件下细菌存活率比较



4 结论

1) 焙烧温度影响光催化剂杀菌活性,在 700℃焙烧下,CuFe₂O₄ 光催化剂杀菌效果最佳,60min 后细 菌存活率为仅为 5.6%。

2) 经 TEM 和 UV-Vis DRS 分析,采用溶胶-凝胶 法制备的 CuFe₂O₄ 纯度高、粒径小、分散性好。与

TiO₂相比,具有很好的从紫外光区到可见光整个区域中光吸收性能,是一种优良的可见光催化剂。

3)相同条件下,CuFe₂O₄催化剂的杀菌效果低于 TiO₂,准备进一步通过二者复合来制备一种杀菌效率 高的优良复合光催化剂。

5 致谢

感谢国家自然科学基金委员会和湖南省教育厅给 予的项目经费资助。

References (参考文献)

- T Matsunaga, R Tomoda, T Nakajima, et al. Photoelectrochemical sterilization of microbialcells by semiconductor powders[J]. *Fems Microbiol Lett*, 1985, 29 (4):211-214.
- [2] J C Ireland, P Klostermann, E W Rice, R M Clark. Inactivation of E. coli by TiO₂ photocatalytic oxidation[J].*Appl Environ Microbiol*, 1993, 59:1668–1670.
- [3] Qianlin Chen, Jianqing Wu, Longxian Wang. Preparation of TiO₂ photocatalysis antibacterial ceramic[J]. *Funct. Mater.*, 2009, 40(7):1166-1168(Ch). 陈前林,吴建青,王龙现. TiO₂光催化抗菌陶瓷的制备[J].功能

际前种, 天建肖, 工龙斑. 1102 几准化抗菌阿克的耐奋[J].功能 材料, 2009, 40 (7):1166-1168.

- [4] M A Dheaya, S M Patrick, A M Trudy, et al. Photocatalytic inactivation of E. coli in surface water using immobilised nanoparticle TiO₂ films[J].water research, 2009, 43:47-54.
- [5] L Li, M Lei, T Sakae, et al. Photocatalytic sterilization of TiO₂ films coated on Al fiber[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2008,148:183-186.
- [6] S Funda, A Meltem, K Nadir, et al. Photocatalytic antibacterial performance of Sn⁴⁺-doped TiO₂ thin films on glass substrate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009,162:1309-1316.
- [7] R V Kumar, G Raza. Photocatalytic disinfection of water with Ag-TiO₂ nanocrystalline composite[J]. *Ionics*, 2009, 15:579-587.
- [8] Y Q Lan, C Hu, X X Hu. Efficient destruction of pathogenic bacteria with AgBr/TiO₂ under visible light irradiation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 73: 354-360.
- [9] H H Yang , J H Yan, Z G Lu, et al. Photocatalytic activity evaluation of tetragonal CuFe₂O₄ nanoparticles for the H₂evolution under visible light irradiation[J].*Journal of Alloys* and Compounds, 2009, 476:715–719.
- [10] Yuchao Tang, Xianhuai Huang, Hanqing Yu. Nonmetal Element Doping Mechanisms of Titanium Oxide Photocatalyst[J]. Progress in Ch emistry, 2007, 19(2-3): 225-233(Ch). 唐玉朝, 黄显怀, 俞汉青. 非金属掺杂改性TiO₂光催化剂的机 理[J].化学进展, 2007, 19(2-3): 225-233.