

doi 10.3969/j.issn.1002-154X.2009.07.007

可见光下钙钛矿 LaCoO_3 光催化杀菌性能的应用研究

吴维维 张虹 常思思 高敬 贾立山
(厦门大学化学化工学院化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005)

摘要 采用柠檬酸配合法制备纳米钙钛矿型 LaCoO_3 及 Sr 掺杂的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ 。在可见光下考察了催化剂浓度、菌液浓度对 LaCoO_3 杀菌性能的影响。结果表明,在以 30 W 日光灯为光源,距光源 20 cm 处,辐照 30 min 时,当菌液浓度为 $10^2 \sim 10^4$ cfu/mL 对大肠杆菌的杀菌率达 90% 以上,金黄色葡萄球菌 46%。Sr 掺杂后 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ 杀菌率分别可达 98%, 52%。通过 XRD、SEM、DRS 表征分析表明,催化剂粒径为 60~80 nm,在大于 400 nm 的可见光区均有较好的吸收, Sr 掺杂有助于提高杀菌效果。通过溶胶提拉法在瓷砖上附着钙钛矿膜,膜表面的杀菌率仍可保持在 80%, 40% 以上。

关键词 钙钛矿 光催化 杀菌 可见光

Study on the antibacterial performance of perovskite LaCoO_3 under visible light illumination

Wu Weiwei Zhang Hong Chang Sisi Gao Jing Jia Lishan
(Department of Chemical Engineering and Biochemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Fujian Xiamen 361005)

Abstract Perovskite LaCoO_3 and $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ were prepared by citrate complex method. Under the visible light, the influence of the photocatalysis activity was studied to some factors, such as the amount of catalyst, the strength of bacterial. The result showed that when the concentration of bacteria was $10^2 - 10^4$ cfu/ml and the intensity of illumination was 30W (20 cm away from the lamp), the bactericidal rate to E. coli was over 90%, while 46% to Staphylococcus aureus. Even when Sr doped the bactericidal rate of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ was able to reach 98%, 52%. The XRD, SEM, DRS were adopted to characterize the catalysts, which showed that they both had perovskite-type and the diameter of the particle were 60~80 nm. What's more, they had good absorption of the wavelength of visible light greater than 400 nm, especially $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$.

Keywords perovskite-type photocatalysis antibacterial action visible light

纳米二氧化钛光催化抗菌材料以其广谱抗菌性、使用安全、持久抗菌等优点,近年来被广泛的用于杀菌抗菌领域,如防霉抗菌织物,抗菌涂料^[1]等。TiO₂的能隙约 3.2 eV,只能吸收波长小于 400 nm 的紫外

光^[2,3]。为此出现了一些二氧化钛改性方法如:二氧化钛光敏化,表面金属离子沉积,复合半导体掺杂,金属离子掺杂^[4,5]等,在一定程度上拓展了二氧化钛对可见光光谱的响应范围,提高光催化对光利用率,但

收稿日期: 2009-05-26

基金项目: 福建省科技计划项目 (2005Y21022)和厦门大学创新实验计划项目支持

作者简介: 吴维维 (1987~), 女, 本科, 主要研究方向为抗菌材料。联系人: 贾立山 (1964~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为光催化材料。

制备过程复杂,在工业上推广有一定困难。稀土钙钛矿型 ABO_3 (A = 稀土离子, B = 过渡金属离子) 复合氧化物具有适宜的带宽,并且可以利用 A 位、 B 位元素部分同位取代来调整钙钛矿的带宽。成为具有可见光响应的光催化剂研究的热点^[6],在降解有机废水等方面展示了很好的应用前景^[7,8]。但钙钛矿用于抗菌材料研究的相对较少,近年来随着家装市场的发展,人们对功能化建材的需求在不断提高,作为室内装修材料的瓷砖的杀菌抗菌功能越来越引起人们的重视,利用钙钛矿可见光性,开发具有可见光抗菌功能的瓷砖建材显得尤为重要。

本文对纳米钙钛矿型 $LaCoO_3$ 光催化杀菌性能进行研究,并考察在抗菌瓷砖中钙钛矿 $LaCoO_3$ 膜的杀菌效果,为功能化建材研发提供借鉴。

1 实验部分

1.1 钙钛矿粉末的制备

钙钛矿 $LaCoO_3$ 和 $La_{0.9}Sr_{0.1}CoO_3$ 制备采用柠檬酸配合法^[9]。将物质的量比 $La^{3+}:Co^{3+} = 1:1$ ($LaCoO_3$) $La^{3+}:Sr^{2+}:Co^{3+} = 0.9:0.1:1$ ($La_{0.9}Sr_{0.1}CoO_3$) 取一定的 0.5 mol/L 硝酸镧、硝酸铈、硝酸钴溶液,形成混和溶液,然后按金属离子总物质的量与柠檬酸物质的量比为 $1:1.2$ 取相应的 0.5 mol/L 柠檬酸溶液加入上述溶液中,混和均匀后在红外干燥箱中形成溶胶(供成膜用)进一步干燥直到水分烘干。将所得固体研成粉末后转移到坩埚,放入电炉中,于 400°C 下预烧 2 h 再在 800°C 下煅烧 4 h 后即得到所需的纳米钙钛矿型催化剂。

1.2 瓷砖钙钛矿膜的制备

瓷砖经过表面清洁处理后,放入上述制成的溶胶,以 0.40 mm/s 的速度将浸入的瓷砖拉出,在瓷砖表面即形成一层均匀的凝胶。为了去除凝胶中的有机成分,需要将薄膜在低温环境下热分解。经过热分解的薄膜还须在高温下焙烧,形成薄膜。按上述条件,一次提拉只能获得大约 $0.14\text{ }\mu\text{m}$ 左右的薄膜。为制备较厚的膜,须多次重复进行拉膜、烘干及热处理。

1.3 杀菌活性评价

实验菌种为革兰氏阴性菌大肠杆菌(水体污染的指示菌种)及金黄色葡萄球菌(疾病感染占第二位),根据 GB 15981-1995(消毒与灭菌效果的评价方法),应用细菌菌落总数与初始污染菌检测方法测

定杀菌率。具体如下:配制 LB 培养基,接入菌种,置于恒温 37°C 的气浴摇床中培养 12 h 。摇匀后测 OD 值。用 10 倍稀释法将原菌液稀释到 10^{-1} ~ 10^{-7} ,依据不同实验要求,选取相应浓度的上述试管。加入一定量的催化剂粉末,充分振荡摇匀。于日光灯下照射一定时间后,取 1 mL 菌液涂平板,放置于 37°C 培养箱培养 24 h 。

杀菌率计算: $\eta = (1 - N/N_0) \times 100\%$ (式中 N_0 和 N 分别是空白样的菌落数和加入催化剂粉末后的菌落数),平行 5 次取平均。

2 实验结果与讨论

2.1.1 XRD 分析

结果如图 1 所示:

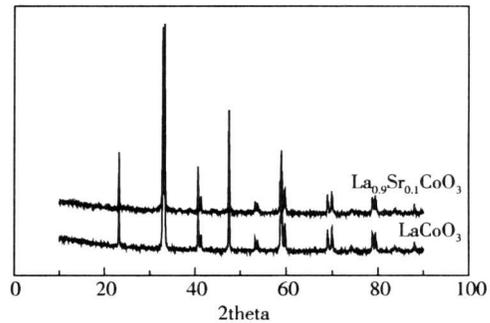


图 1 催化剂的 XRD 图谱

Fig 1 XRD patterns of catalysts

由图 1 可得,所制得的催化剂为钙钛矿结构。与 $LaCoO_3$ 相比, A 位 La^{3+} 被部分 Sr^{2+} 取代后得到的 $La_{0.9}Sr_{0.1}CoO_3$ 峰形没有发现明显改变,仍为钙钛矿结构。

2.1.2 SEM 分析

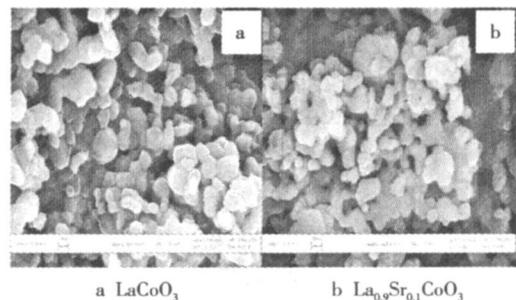


图 2 催化剂的 SEM 显微照片

Fig 2 SEM patterns of catalyst

催化剂扫描电子显微镜照片如图 2 所示。从图 2(a),

图 2(b) 中可以观察到钙钛矿 LaCoO_3 掺杂前后颗粒的大小基本上维持在 $60\sim 80\text{ nm}$, 形状为一致的小次球形颗粒, 存在少量次级小颗粒。从 b 图可以看出 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ 的颗粒的一定的团聚现象, 表明锶的掺杂使催化剂表面局部存在一定电荷可能造成少量颗粒聚集。

2.1.3 DRS 分析

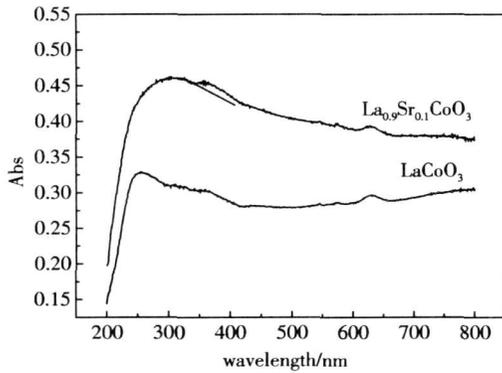


图 3 催化剂的紫外-可见漫反射图谱

Fig 3 UV-vis DRS patterns of catalysts

从图 3 中可看出, 钙钛矿 LaCoO_3 和 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ 在 $300\sim 800\text{ nm}$ 范围内的有较强光吸收, 光响应在 $600\sim 700\text{ nm}$ 均出现一个明显的吸收峰。表明这些钙钛矿材料具有较强的可见光响应能力。这些有助于光催化性能的提高。 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ 可见光吸收能力得到提高。

2.2 操作条件的影响

2.2.1 催化剂浓度的影响

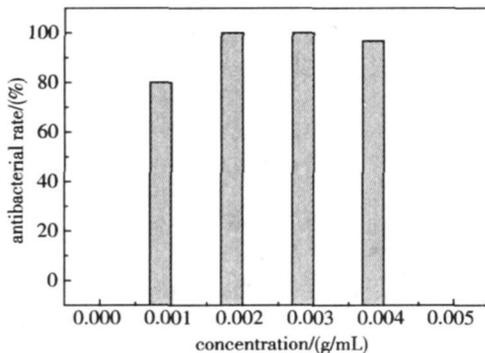


图 4 催化剂 LaCoO_3 浓度对杀菌率的影响

Fig 4 Effect of the concentration of catalyst on photocatalytic antibacterial action

注: 30W 日光灯, 距光源 20 cm 处, 照 30 min
原菌液 OD 2.492 稀释倍数 107

以 30W 日光灯为光源, 距光源 20 cm 处, 辐照

30 min 杀菌所用催化剂 LaCoO_3 浓度对杀菌率的影响, 从图 4 中可以看出, 催化剂浓度大于 0.002 mg/L 作用下杀菌率都接近 100%。随着催化剂浓度的增加, 杀菌效果呈先上升趋势后略有下降的趋势。实验说明催化剂有杀菌作用, 但催化剂浓度过高会使光的利用率下降, 从而影响光催化杀菌效果。

2.2.2 菌液浓度的影响

固定催化剂浓度为 0.003 g/mL , 光照时间为 10 min , 光照条件同上。考查不同菌液浓度时, 催化剂的抗菌性能。

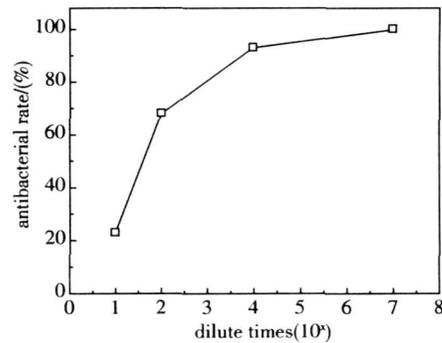


图 5 菌液浓度对催化剂的杀菌活性的影响

Fig 5 Effect of bacterial concentration on photocatalytic antibacterial action

注: 30W 日光灯, 距光源 20 cm 处, 照 10 min , 原菌液 OD 2.744

由图 5 可以看出催化剂的抗菌性能和细菌浓度有很大关系, 当细菌浓度由原菌液 OD 2.744 顺次成倍稀释时杀菌率随之增加时, 当 10^4 稀释后杀菌率接近 93%, 10^7 稀释后可达 100%。表明, 光催化杀菌时, 要达到有效的杀菌, 催化剂与菌液浓度存在一个适宜的比值范围。

2.2.3 催化剂改性对光催化杀菌的影响

以 LaCoO_3 为基础, 考查了掺杂改性后的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ 对催化剂抗菌性能的影响。

催化剂浓度 0.003 g/mL , 大肠杆菌原菌液 OD 值 2.584, 金黄色葡萄球菌原菌液 OD 值 5.168 均稀释 10^4 倍, 光照时间 10 min , 光照条件相同。

由图 6 可知, LaCoO_3 对大肠杆菌的杀菌率达 93%, 金黄色葡萄球菌 46%。锶掺杂后 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ 杀菌效果分别达到 98%, 52%。与 LaCoO_3 相比, Sr 掺杂后 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ 的杀菌率明显提高。这是由于 La^{3+} 被 Sr^{2+} 部分取代后, 催化剂局部出现过正电荷, 为维持体系的电中性, 通常由产生带正电荷的氧空位

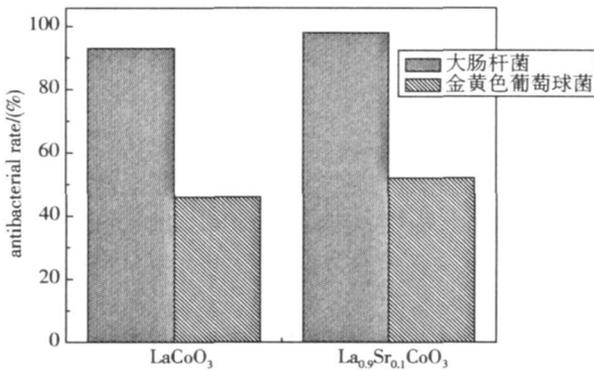


图 6 Sr 掺杂对 LaCoO₃ 催化剂杀菌性能的影响
Fig 6 Effect of Sr doped LaCoO₃ on photocatalytic antibacterial action

注: 30W 日光灯, 距光源 20 cm 处, 照 10 min

原菌液 OD: 大肠杆菌 2.584 金黄色葡萄球菌 5.168

予以补偿。电价补偿通过形成氧空位, $O^{2-} \rightarrow \square + 2e^-$ 来实现, 这时氧空位带正电荷, 带正电荷的空位可成为光生电子的陷阱而捕获光生电子, 从而降低了光生电子和空穴的复合速率, 提高光催化活性^[10]。从以上杀菌实验可以看出, LaCoO₃ 催化剂对金黄色葡萄球菌的杀菌性能明显要小于其对大肠杆菌, 这可能与两种菌种的生物学特性有关, 金黄色葡萄球菌为革兰氏阳性菌, 其细胞壁比大肠杆菌 (革兰氏阴性菌) 厚, 阻挡杀菌的活性氧类物质的能力更强, 从而较难被杀死。

2.2.4 钙钛矿膜的杀菌性能

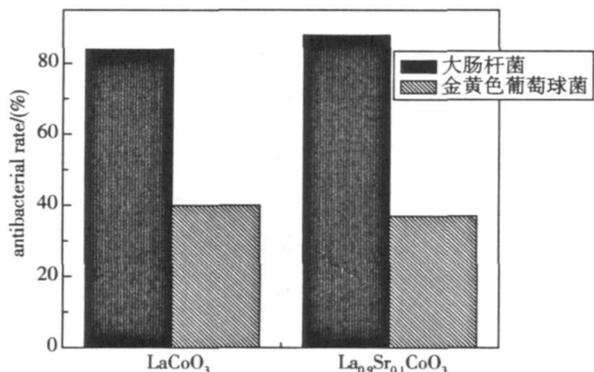


图 7 瓷砖上钙钛矿膜的杀菌性能
Fig 7 The bactericidal activity of perovskite coating on tiles

注: 30W 日光灯, 距光源 20 cm 处, 照 10 min

原菌液 OD: 大肠杆菌 2.584 金黄色葡萄球菌 5.168

图 7 为钙钛矿附着在瓷砖后的杀菌性能评价结果。

果。比较图 7 与图 6 可以看出钙钛矿膜附着在瓷砖上后, 虽然杀菌性能有所降低, 但对大肠杆菌杀菌率仍保持 80% 以上, 对金黄色葡萄球菌在 36% 以上, 表明通过钙钛矿膜方法可以使建材实现杀菌功能, 满足家居和公共场所对提高卫生水平的要求。这对于建材的多功能化有重要的指导作用。

2.3 钙钛矿膜杀菌机理分析

ABO₃ 型钙钛矿氧化物结构中, BO₆ 八面体结构中心的 B 离子的 5 条简并轨道分裂为能量较高的 eg 和能量较低的 t_{2g} 轨道, 当 eg 和 t_{2g} 轨道上的电子处于不饱和状态时, 费米能级升高, 电子逸出功变小, 电子易受激发跃迁, 从而提高了材料的催化活性^[11]。在 ABO₃ 型钙钛矿光催化剂存在的条件下, 用适当波长的光照射时, 催化剂表面受激产生电子-空穴对, 空穴与水作用产生羟基自由基, 氢氧自由基化学性活泼、氧化能力极强, 能攻击有机物, 达到降解有机污染物的作用。当遇到细菌时, 直接攻击细菌的细胞, 致使细菌细胞内的有机物降解, 以此杀灭细菌, 并使之分解^[12]。

3 结论

本实验采用柠檬酸配合法制备纳米钙钛矿型 LaCoO₃ 及 Sr 掺杂的 La_{0.9}Sr_{0.1}CoO₃。在可见光下考察了催化剂浓度、菌液浓度对 LaCoO₃ 杀菌性能的影响。结果表明, 钙钛矿实现了可见光下杀菌, 并且展示了较好的杀菌性能。通过 Sr 的掺杂可以进一步提高杀菌性能。通过提拉法制备的钙钛矿膜可以使瓷砖具有较好的抗菌性能, 对杀菌抑菌功能建材的开发有一定的指导意义。

参考文献

- [1] 柳翔, 蔡继业. 纳米技术在抗菌材料方面的应用 [J]. 生命科学仪器, 2008, 6(8): 9~12
- [2] Fujishima A, Honda K. Electrochemical Photocatalysis of water at a semiconductor electrode [J], nature, 1972, 328 (7): 37~38
- [3] Fernandez P, Blanco J, Sichel C, et al. Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collectors [J]. Catalysis Today, 2005(10): 345~352
- [4] 陈玮, 龚文琪, 袁昊等. 掺铁纳米 TiO₂ 的制备及其光催化抗菌性能的研究 [J]. 上海第二工业大学学报, 2007, 24(1): 10~17

(下转第 42 页)

上海改性活性炭对醋酸甲酯的吸附能力比苯强,因此,在实际过程中,就会产生醋酸甲酯从活性炭中置换已被吸附的苯,导致在接近饱和浓度点的附近,最终测定的出口苯浓度不断出现波动的现象。而对于木林森活性炭,则出现醋酸甲酯和苯交替置换吸附位的情况,分析原因,可能是由于上海改性活性炭的中大孔(>10 nm)含量较多,较大的孔径对苯分子的约束能力不够,很容易产生脱附。

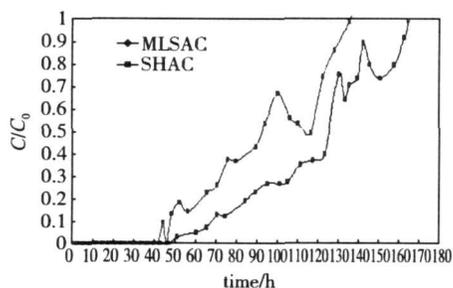


图 7 多组分有机物下苯的穿透曲线

Fig 7 penetrate curve of complicated component(benzene)

从图 5 图 6 可以看出,低浓度的多组分有机物在活性炭中的吸附过程也可以分为 3 个阶段。第一阶段是新鲜活性炭吸附穿过吸附床气体中的有机成分,此时有机物吸附的比较彻底,出口中的有机物含量接近于零,穿透曲线呈现一条基线。随着时间的迁移,出口气体中的有机物含量慢慢增加,当达到某一点时,吸附过程进入到第二个阶段,此时出口气体中的有机物含量又逐渐增加。从图 7 中可以看出,吸附能力弱的苯含量增加到一个最高点后,在较短的时间内又迅速下降,在一定时间段内呈现反复循环的过

程。到达第三阶段后,出口气体中的有机物含量逐渐趋于稳定,活性炭吸附达到了饱和。

3 结 论

(1) 纯组分醋酸甲酯或苯在活性炭上的吸附等温线符合 Langmuir 型。

(2) 低浓度醋酸甲酯或苯在活性炭上吸附穿透曲线呈现 S 型曲线,颗粒内扩散传质阻力为吸附过程的控制步骤

(3) 多组分情况下,由于吸附质极性的差别,使得活性炭对醋酸甲酯的吸附能力比苯强。活性炭中、大孔含量的多少,决定醋酸甲酯和苯相互置换程度,中孔含量多的上海改性活性炭容易使醋酸甲酯置换已被吸附的苯,导致在接近饱和浓度点的附近,最终测定的出口苯浓度不断出现波动的现象。

参考文献

- [1] 林晓丹,陈水挾,曾汉民. VOCs 的净化及活性炭纤维的应用 [J]. 广东化工, 2003 5 40~43
- [2] 王琨,姜安玺,徐江兴. 活性炭吸附室内空气中挥发性有机化合物 [J]. 环境污染与防治, 1999, 21(2): 14~16
- [3] 陶有胜. “三苯”废气治理技术 [J]. 环境保护, 1999, 8 20~21, 24
- [4] 王玉红. PTA 生产中挥发性有机物在活性炭上的动态吸附研究 [D]. 南京工业大学, 南京 2003
- [5] 林敏杰. PTA 尾气吸附塔的模拟与优化研究 [D]. 华东理工大学, 上海 2002
- [6] 叶振华. 化工吸附分离过程 [J]. 北京: 中国石化出版社, 1992 128~130

(上接第 28 页)

- [5] 苑春等. 载银二氧化钛光催化杀菌性能研究 [J]. 应用化工, 2005, 34(1): 40~42
- [6] 刘海燕,卫芝贤. 稀土钙钛矿型催化剂的研究进展 [J]. 天津化工, 2008, 22(3): 5~6
- [7] 许永权. 钙钛矿型复合氧化物降解染料废水的性能研究 [J]. 河北科技大学学报, 2005, 26(4): 283~285
- [8] 李利东,回杨,任广军等. 钙钛矿 $SrTiO_3$ 光催化降解染料的研究 [J]. 当代化工, 2008, 37(4): 117~118
- [9] 王俊珍,傅希贤,杨秋华,孙艺环,陈秀增,曾淑兰等.

钙钛矿型 $LaCoO_3$ 的光催化活性 [J]. 应用化工, 2006, 16(3): 88~99

- [10] 康振晋,姚艳红,郑兴. 钙钛矿型 A 位掺杂复合氧化物 $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ 的光催化活性研究 [J]. 分子催化, 2005 19(6): 473~476
- [11] 曾佳,汪浩,朱满康,严辉. 钙钛矿氧化物的化学结构及其催化性能的研究进展 [J]. 材料导报, 2007 21(1): 33~36
- [12] 鹿院卫,马重芳,王伟,李文彩. 纳米光催化杀菌技术研究进展 [J]. 北京工业大学学报, 2006 32(7): 623~627