

李佳胤,刘润泽,赵琪,等.新型光催化剂 CoFeBiO_4 的制备及其性能[J].湖南科技大学学报(自然科学版),2021,36(2): 113-118. doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2021.02.017

LI J Y, LIU R Z, ZHAO Q, et al. Researches of a New CoFeBiO_4 Photocatalyst Preparation and Oxidation Ability[J]. Journal of Hunan University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2021,36(2): 113-118. doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2021.02.017

新型光催化剂 CoFeBiO_4 的制备及其性能

李佳胤^{1,2},刘润泽¹,赵琪¹,石玉玺^{1,2},高冠岳¹,周虎^{3*}

(1.中国科学院理化技术研究所 中国科学院光化学转换与功能材料重点实验室,北京 100190;
2.中国科学院大学 理化技术研究所,北京 100049;3.湖南科技大学 化学化工学院,湖南 湘潭 411201)

摘要:可见光响应型光催化剂的开发对于太阳能的综合利用十分重要.通过简单的共沉淀以及水热合成法,成功合成了一种可见光响应型光催化剂 CoFeBiO_4 .研究表明:可见光照射下, CoFeBiO_4 不仅对亚甲基蓝具有明显的降解活性,120 min 内可以将 10 mg/L 的亚甲基蓝降解完全,同时对大肠杆菌也具有良好的杀菌效果,杀菌效率可达 90% 以上.另外,在对癌细胞杀伤效果的研究中发现,即使在普通日光灯的照射下, CoFeBiO_4 对于 HCT116 细胞具有良好的杀伤效能,杀伤率达到 80%.

关键词: CoFeBiO_4 ;水热合成法;可见光催化剂;氧化性能

中图分类号:O643 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-9102(2021)02-0113-06

Researches of a New CoFeBiO_4 Photocatalyst Preparation and Oxidation Ability

LI Jiayin^{1,2}, LIU Runze¹, ZHAO Qi¹, SHI Yuxi^{1,2}, GAO Guanyue¹, ZHOU Hu³

(1. Key Laboratory of Photochemical Conversion and Optoelectronic Materials, TIPC, CAS, Technical Institute of Physics and Chemistry, CAS, Beijing 100190, China;
2. Technical Institute of Physics and Chemistry, CAS, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: The development of visible light-responsive photocatalysts is very important for the comprehensive utilization of solar energy. A visible light-responsive photocatalyst CoFeBiO_4 was successfully synthesized through a simple co-precipitation and hydrothermal synthesis method. Studies have shown that under visible light irradiation, CoFeBiO_4 not only has obvious degradation activity on methylene blue, it can completely degrade 10 mg/L methylene blue within 120 minutes, and it also has a good bactericidal effect on E. coli, with a bactericidal efficiency of more than 90%. In addition, in the research on the killing effect of cancer cells, it is found that even under the irradiation of ordinary fluorescent lamps, CoFeBiO_4 has a good killing effect on HCT116 cells, with a killing rate of 80%.

Keywords: CoFeBiO_4 ; hydrothermal synthesis; photocatalyst; oxidation ability

随着科技以及经济的快速发展,环境和健康成为全球性的焦点话题.而随之发展的光催化技术正是一

种全新的节能环保技术,它能直接利用太阳光将水体或空气中的有机污染物降解、转化或矿化为易被生物降解的小分子或 $\text{CO}_2^{[1-3]}$.研究人员发现 TiO_2 半导体可光催化降解水中的有机污染物,可以作为一种有效的光催化材料^[4],但是 TiO_2 半导体只能吸收波长小于388 nm的紫外光,而太阳光中最丰富的资源是可见光,约占45%,紫外光只占3%~4%,导致其光催化效率低、耗能大.目前,常见的一些光催化剂主要是过渡金属氧化物、硫化物以及碳材料改性的光催化剂,这些催化剂确实具有一定的性能,但是关于可见光下具有高度响应的催化剂的报道还是很少,因此,开发可见光响应的光催化剂具有重要的研究意义^[5-8].据报道,光催化降解有机污染物主要是利用光催化剂在光照条件下产生的氧化性的活性自由基物种^[9],这些活性自由基物种除了能够降解苯酚、苯、染料等有机物之外,也是光催化杀菌的主要活性物种^[10-12].光催化材料经光照后产生的自由基物种包括超氧自由基、羟基自由基等,这些活性物种本身也可称为活性氧物种,人体内活性氧水平的高低对于癌细胞的选择性杀伤具有重要意义^[13-15].本文研究制备了一种 CoFeBiO_4 可见光催化剂,以亚甲基蓝为目标底物,研究了它的光催化降解性能,并由此测试了其在可见光下对大肠杆菌的抗菌性能,以及在可见光下对HCT116的杀伤效能.结果表明: CoFeBiO_4 是一种集光催化降解、抗菌及癌细胞选择性杀伤为一体的优异催化剂.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

使用的仪器设备:使用PLS-SXE 300C/300CUV氙灯稳流电源(北京泊菲莱科技有限公司)、DF-3型集热式磁力搅拌器(浙江舟山市定海区海源仪器厂)、GW-06A型电热恒温干燥箱(哈尔滨理化仪器厂)、LD5-10型低速离心机(北京医用离心机厂)用于材料合成;采用Hitachi S-4800型扫描电子显微镜(日本电子株式会社岛津仪器厂)、紫外可见漫反射(岛津UV-2550)、Lambda 35型紫外可见分光光度计(美国铂金埃默仪器公司)、F4500型荧光分光光度计(日本日立高新技术公司)、AXS/D8型X射线衍射仪(布鲁克公司)等用于材料的性能表征.

1.1.2 试剂

使用的试剂:硝酸钴(衡阳水口山有色金属有限公司)、硝酸铁(上海化学试剂公司)、硝酸铋(株洲市星空化玻有限责任公司)、亚甲基蓝(上海阿拉丁试剂公司)、大肠杆菌(生态环境中心)、MDCK细胞和HCT116细胞(复旦生物医学研究院),所用试剂皆为分析纯.

1.2 CoFeBiO_4 样品的制备

分别称取1 mmol的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,并将这些药品加入10 mL的NaOH和35 mL去离子水的混合溶液中,将所得溶液装入70 mL反应釜中,在150 °C条件下反应20 h,反应釜冷却到室温后,将所得沉淀进行过滤分离及洗涤,最后于60 °C下烘干后即可得到 CoFeBiO_4 样品,收集称量后进行性能表征.

1.3 光催化活性测试

称取0.05 g的 CoFeBiO_4 于200 mL烧杯中,然后加入100 mL的10 mg/L的亚甲基蓝溶液,室温下避光搅拌60 min后,光照前先用移液管取出2.5 mL混合液于离心管中离心洗涤,然后采用300 W氙灯,波长大于420 nm的可见光进行光照,发生光催化反应,并分别于0, 20, 40, 60, 80, 100 min时,用移液管取出2.5 mL混合液于离心管中进行离心洗涤,并取上清液配成溶液,亚甲基蓝溶液(MB)的最大吸收波长是664 nm,采用紫外分光光度计检测出各个时间点的混合液在此处的吸光度,并分别换算成浓度.

1.4 光催化杀菌活性测试

称取0.05 g的 CoFeBiO_4 于200 mL烧杯中,然后加入1 mL的 $\text{OD}_{600} = 1.0$ 的大肠杆菌溶液用生理盐水稀释至100 mL,室温下避光搅拌60 min后,光照前先用移液管取出2.5 mL混合液于离心管中,然后采用

300 W 氙灯, AM1.5 G 的滤光片进行光照, 发生光催化反应, 并分别于 0, 30, 60, 90, 120 min 时, 用移液管取出 2.5 mL 混合液于离心管中, 取上清液配成溶液, 并涂敷在固体培养基上, 培养 24 h 后, 统计菌落数.

1.5 光催化癌细胞杀伤活性测试

称取一定量的 CoFeBiO_4 , 配制成 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的溶液, 滴加于 MDCK 细胞与 HCT116 细胞的培养基中, 然后采用日光灯进行光照, 光照 2 h 后, 继续培养 24 h, 然后通过 CCK-8 试剂法测试细胞的活性, 并进行荧光拍照.

2 结果与讨论

2.1 CoFeBiO_4 的形貌与结构表征

图 1 为 CoFeBiO_4 的形貌与结构表征结果. 图 1a 和图 1b 分别为 CoFeBiO_4 的 SEM 图和 TEM 图. 由图 1a 可知: CoFeBiO_4 为形状不规则的颗粒, 粒径大小在 100~500 nm. 由图 1b 可知: CoFeBiO_4 为形状不规则的颗粒, 粒径大小与 SEM 图中的大小基本一致. 图 1c 和图 1d 分别为 CoFeBiO_4 的 XRD 图和紫外可见漫反射图. 由图 1c 可知: 通过 XRD 图谱证实了单相立方尖晶石钴铁氧体结构的衍射峰, 并且观测到了由于 Bi 元素引起的 Fd-3 空间群, 该物质的 002、311、400 与 511 衍射峰与 XRD 标准图谱中的 CoFe_2O_4 (JCPDS No.22-1086) 相吻合, 111 衍射峰与 Bi_2O_3 (JCPDS No.22-0515) 相吻合, 说明 CoFeBiO_4 的成功制备. 由图 1d 可知: 扫描区间为 200~800 nm 时, CoFeBiO_4 对 200~800 nm 之间的紫外以及可见光具有比较宽的吸收, 这在一定程度上决定了 CoFeBiO_4 对可见光的吸收范围和利用效率. 紫外可见吸收光谱说明 CoFeBiO_4 可以作为一种可见光响应的光催化剂.

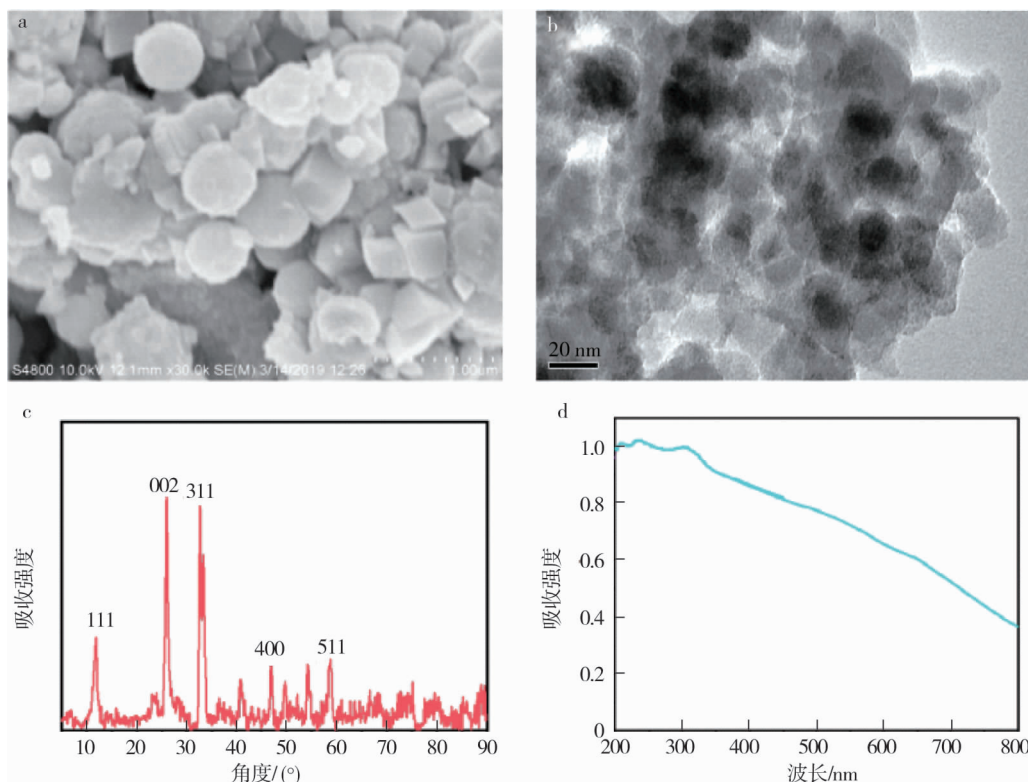
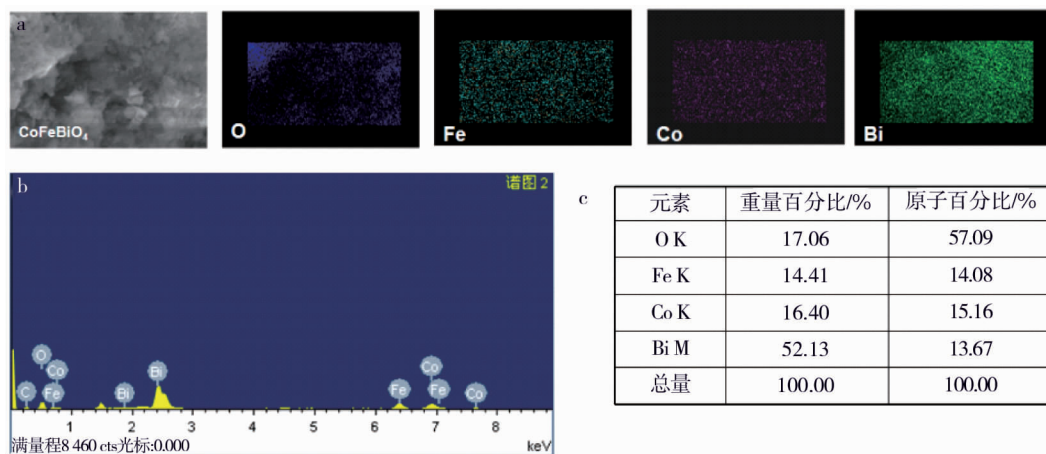


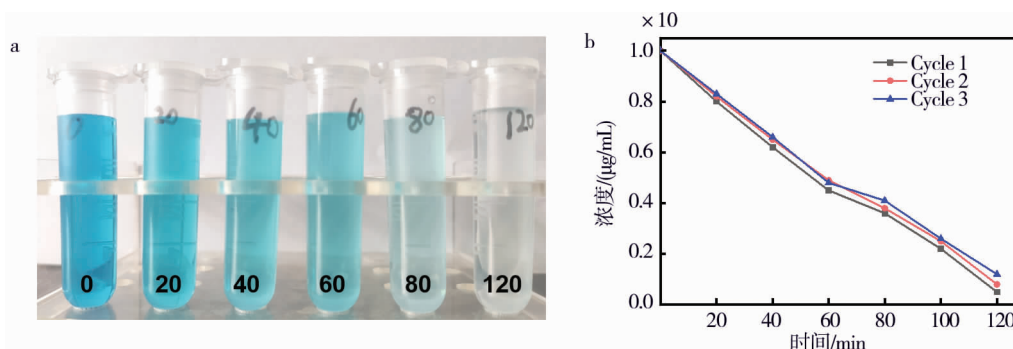
图 1 CoFeBiO_4 的形貌与结构表征

图 2 为 CoFeBiO_4 的 SEM-EDS 图. 图 2a 和图 2b 分别为 CoFeBiO_4 的 SEM-EDS 图和 SEM-EDS 图谱. 由图 2a 可知: Co, Fe, Bi, O 这 4 种元素均匀分布在材料表面. 由图 2b 可知: 测试样品中只含有 Co, Fe, Bi, O 这 4 种元素. 由图 2c 可知: O, Fe, Co, Bi 这 4 种元素的重量百分比为 17.06 : 14.41 : 16.40 : 52.13, 原子百分比为 57.09 : 14.08 : 15.16 : 13.07. 测试结果与 CoFeBiO_4 中各元素的含量一致, 结合 XRD 与 SEM-EDS 图谱证明 CoFeBiO_4 的成功制备.

图2 CoFeBiO₄的SEM-EDS图

2.2 CoFeBiO₄降解有机染料性能

图3是在可见光下CoFeBiO₄对于亚甲基蓝的降解图以及降解过程中的亚甲基蓝的紫外吸收图谱.由图3a可知:随着时间的增加,亚甲基蓝溶液的颜色逐渐变浅,最终透明,说明CoFeBiO₄对于亚甲基蓝具有明显的催化降解能力,这与图3b中亚甲基蓝的降解活性曲线的变化一致,并且3次重复降解实验表明CoFeBiO₄对于亚甲基蓝的降解活性没有降低.在可见光的照射下,CoFeBiO₄可以对亚甲基蓝进行明显的催化降解,表明CoFeBiO₄可以产生自由基等活性物种.

图3 CoFeBiO₄降解亚甲基蓝的照片及降解活性曲线

2.3 CoFeBiO₄杀菌性能测试

图4为在可见光下CoFeBiO₄对于大肠杆菌杀伤的光催化活性评估.由图4a可知:在可见光光照下,随着反应时间的增加,大肠杆菌菌落的数目明显减少,CoFeBiO₄约在120 min内就可将OD₆₀₀ = 1.0的大肠杆菌基本杀灭.由图4b可知:对照组的大肠杆菌活性始终维持在100%左右,活性没有降低,而实验组的大肠杆菌在OD₆₀₀处的吸收显著降低,这与菌落数目的降低现象一致.由此可得,在可见光光照下,大肠杆菌能被杀死的主要原因是由于CoFeBiO₄的光催化作用.

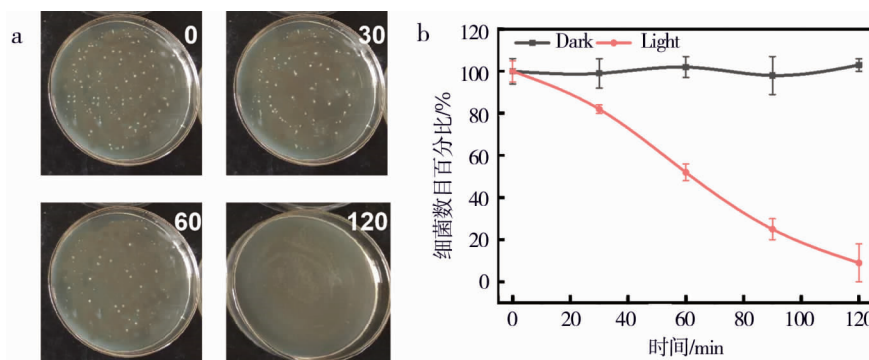
图4 CoFeBiO₄杀伤大肠杆菌后的菌落及大肠杆菌的活性变化

图 5 为大肠杆菌的 SEM 图.图 5a 与图 5b 为对照组大肠杆菌的低倍与高倍扫描电镜照片,由图 5a 和图 5b 可知:对照组大肠杆菌的形态比较饱满,细胞壁比较清晰,表明大肠杆菌的生理活性良好.图 5c 与图 5d 为实验组大肠杆菌的低倍与高倍扫描电镜照片,由图 5c 和图 5d 可知:实验组大肠杆菌的形态出现了大量破损,细胞壁存在大量的孔洞,表明大肠杆菌的细胞壁受到严重损坏.在可见光光照下, CoFeBiO_4 对大肠杆菌展示明显的光催化杀菌活性,光照条件下 CoFeBiO_4 产生的自由基物种对大肠杆菌的细胞壁产生强烈的氧化作用,破坏大肠杆菌细胞壁的结构,最终使大肠杆菌由于细胞壁的损坏而死亡.

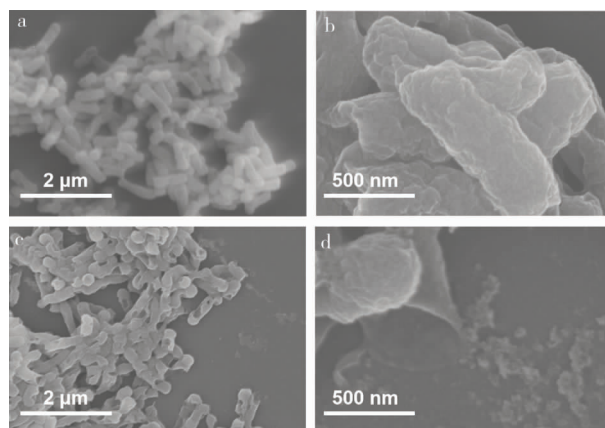
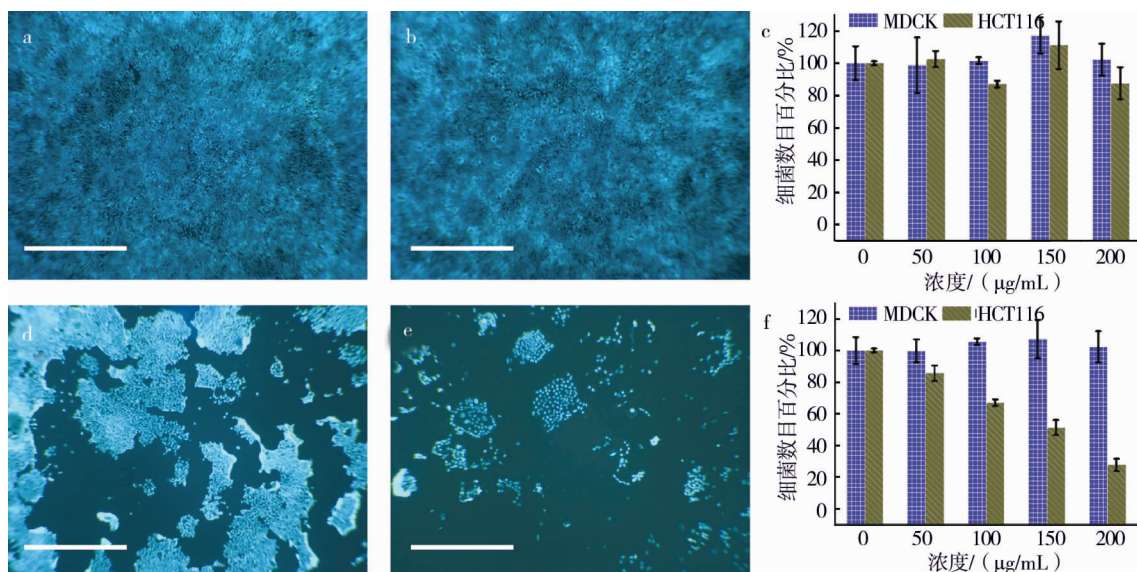


图 5 大肠杆菌的 SEM 图

2.4 CoFeBiO_4 的癌细胞选择性杀伤性能测试

图 6 为 CoFeBiO_4 的细胞杀伤性能测试.图 6a 与图 6b 分别为 MDCK 细胞在对照组和实验组的荧光成像,由图 6a 和图 6b 可知:在可见光的光照下,加入不同浓度的 CoFeBiO_4 ,MDCK 细胞的数目与对照组细胞的数目没有发生明显变化,表明 CoFeBiO_4 对于正常细胞器没有明显的杀伤与毒性.图 6c 是在无光条件下,加入不同浓度的 CoFeBiO_4 并继续培养 24 h 后,通过 CCK-8 法对 MDCK 细胞与 HCT116 细胞进行的细胞活性测试结果,由图 6c 可知:MDCK 细胞与 HCT116 细胞的活性始终维持在 90% 以上,这表明 CoFeBiO_4 良好的生物相容性.图 6d 与图 6e 分别为 HCT116 细胞在对照组和实验组的荧光成像,由图 6d 与图 6e 可知:在可见光的光照下,加入不同浓度的 CoFeBiO_4 ,HCT116 细胞的数目与对照组细胞的数目相比明显减少,表明 CoFeBiO_4 对于癌细胞具有明显的杀伤与毒性.图 6f 是加入不同浓度的 CoFeBiO_4 ,在日光灯照射 2 h 后,并继续培养 24 h 后,通过 CCK-8 法对 MDCK 细胞与 HCT116 细胞进行的细胞活性测试结果,由图 6f 可知:MDCK 细胞的活性始终维持在 90% 以上,而 HCT116 细胞的细胞活性随着 CoFeBiO_4 浓度的增加而显著降低,当 CoFeBiO_4 的浓度达到 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时,HCT116 细胞的杀伤达到 80% 以上,这与活性氧对于癌细胞杀伤的机理一致,表明 CoFeBiO_4 对于癌细胞具有明显的细胞选择性.

图 6 CoFeBiO_4 的细胞杀伤性能测试

3 结论

- 1) 通过共沉淀与水热合成法成功制备了一种新型光催化剂 CoFeBiO_4 .
- 2) CoFeBiO_4 可以在 2 h 内将 10 mg/L 的亚甲基蓝基本降解完全.

3) 可见光下, CoFeBiO_4 对于大肠杆菌与 HCT116 细胞具有良好的杀伤效能.

参考文献:

- [1] Jiang J, Cao S W, Hu C L, et al. A comparison study of alkali metal-doped g-C₃N₄ for visible-light photocatalytic hydrogen evolution [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38 (12): 1981-1989.
- [2] Zhang G, Lan Z A, Wang X. Conjugated Polymers; Catalysts for Photocatalytic Hydrogen Evolution [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55 (51): 15712-15727.
- [3] Boppella R, Choi C H, Moon J, et al. Spatial charge separation on strongly coupled 2D-hybrid of rGO/La₂Ti₂O₇/NiFe-LDH heterostructures for highly efficient noble metal free photocatalytic hydrogen generation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 239: 178-186.
- [4] Yang Z W, Wang B, Zhang J, et al. Factors influencing the photocatalytic activity of rutile TiO₂ nanorods with different aspect ratios for dye degradation and Cr(VI) photoreduction [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17 (28): 18670-18676.
- [5] Wang W S, Du H, Wang R X, et al. Heterostructured Ag₃PO₄/AgBr/Ag plasmonic photocatalyst with enhanced photocatalytic activity and stability under visible light [J]. Nanoscale, 2013, 5(8): 3315-3321.
- [6] Xu L, Huang W Q, Wang L L, et al. Mechanism of Superior Visible-Light Photocatalytic Activity and Stability of Hybrid Ag₃PO₄/Graphene Nanocomposite [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118: 12972-12979.
- [7] Yin C C, Cui L F, Pu T T, et al. Facile fabrication of nanosized hollow-CdS@g-C₃N₄ Core-shell spheres for efficient visible-light-driven hydrogen evolution [J]. Applied Surface Science, 2018, 456: 464-472.
- [8] Mousavi M, Habibi-Yangjeh A. Ternary g-C₃N₄/Fe₃O₄/Ag₃VO₄ nanocomposites: Novel magnetically separable visible-light-driven photocatalysts for efficiently degradation of dye pollutants [J]. Materials Chemistry and Physics, 2015, 163: 421-430.
- [9] Chai B, Yan J, Wang C, et al. Enhanced visible light photocatalytic degradation of Rhodamine B over phosphorus doped graphitic carbon nitride [J]. Applied Surface Science, 2017, 391: 376-383.
- [10] Xu Y G, Liu Q Q, Liu C C, et al. Visible-light-driven Ag/AgBr/ZnFe₂O₄ composites with excellent photocatalytic activity for E. coli disinfection and organic pollutant degradation [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 512: 555-566.
- [11] Pirhashemi M, Habibi-Yangjeh A. Ultrasonic-assisted preparation of plasmonic ZnO/Ag/Ag₂WO₄ nanocomposites with high visible-light photocatalytic performance for degradation of organic pollutants [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 491: 216-229.
- [12] Huang S Q, Xu Y G, Chen Z G, et al. A core-shell structured magnetic Ag/AgBr@Fe₂O₃ composite with enhanced photocatalytic activity for organic pollutants degradation and antibacterium [J]. RSC Advances, 2015, 5: 71035-71045.
- [13] Shim M S, Xia Y. A reactive oxygen species (ROS)-responsive polymer for safe, efficient, and targeted gene delivery in cancer cells [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2013, 125(27): 7064-7067.
- [14] Ma W, Sha S N, Chen P L, et al. A Cell Membrane-Targeting Self-Delivery Chimeric Peptide for Enhanced Photodynamic Therapy and In Situ Therapeutic Feedback [J]. Advanced Healthcare Materials, 2020, 9: 201901100.
- [15] Huo M, Wang L, Zhang L, et al. Photosynthetic Tumor Oxygenation by Photosensitizer Containing Cyanobacteria for Enhanced Photodynamic Therapy [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59: 1906-1913.