

载铜钙钛矿 LaFeO_3 的制备及其光催化抗菌性能研究

张莉*, 封水彬, 刘振宇

(中国石化茂名石化分公司研究院, 广东 茂名 525011)

摘要: 由于载铜抗菌剂低毒、安全、杀菌广谱, 对真菌和细菌有效, 环境友好, 目前已开始使用铜作为替代银抗菌剂。采用先取代和后原位析出法制备出 Cu 修饰的钙钛矿 LaFeO_3 (LFO), 并通过 X 射线衍射 (XRD), 紫外可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS)、扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM) 等表征手段对其晶相结构、吸光特性、形貌进行了表征, 评价了其抗菌性能并提出可能的光催化抗菌机理。添加摩尔分数 0.2% 的 Cu^{2+} 可以显著提升 LaFeO_3 抗菌剂在室温下对革兰氏阴性大肠杆菌和革兰氏阳性金黄色葡萄球菌的抗菌性能, Cu^{2+} 还原后得到的 Cu 金属修饰的 LFO 抗菌性能进一步增强, 在规定接触时间内几乎能将大肠杆菌和金黄色葡萄球菌全部杀灭, 抗菌效果均接近 100%, 说明 Cu 修饰的钙钛矿 LFO 具有良好的光催化抗菌效果。

关键词: 光催化; 抗菌剂; Cu 改性; LaFeO_3

中图分类号: O643.36; O611.62

文献标志码: A

DOI: [10.16084/j.issn1001-3555.2024.06.009](https://doi.org/10.16084/j.issn1001-3555.2024.06.009)

抗菌材料是近二十多年来迅速发展起来的具有抑制或杀灭其表面细菌能力的一种新型功能材料^[1]。含有抗菌材料的各种制品具有自洁功能, 对预防疾病, 保护人类健康具有十分重要的意义^[2]。抗菌剂的开发和应用为保护人类健康竖起了一道绿色屏障, 目前常用的抗菌剂仍然以载银抗菌剂为主, 虽然该类抗菌剂已经获得了较广泛的应用^[3-5], 但其依然存在以下几方面劣势: (i) 由于银原料的价格非常昂贵, 导致载银抗菌剂的成本一直居高不下, 限制其在各领域的广泛推广; (ii) 载银抗菌剂中的银离子具有很强的光敏反应, 遇到光会还原变成灰色, 同时银离子还会跟材料中的硫、卤素反应而变成浅褐色或褐色, 并且随着银离子浓度不同其变色程度也不同, 且变色是不可控的, 从而限制了它的应用范围; (iii) 抗真菌和霉菌效果较差, 故在接触人体和潮湿等环境中的应用受到一定限制; (iv) 由于目前纳米银抗菌剂的安全性尚未通过美国 FDA(Food and Drug Administration) 和欧盟 REACH(Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) 的认可, 认为其可能导致水体中银浓度超过 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 而造成水体重金属污染。Wu 等^[6] 通过在塑料表面引入亲水基团进行改性, 然后将 Ag 锚定在塑料表面, 该载银抗菌塑料虽然对革兰氏阳性

金黄色葡萄球菌和革兰氏阴性大肠杆菌均具有较好的杀菌效果, 然而随着实验次数的增加, 抗菌性能慢慢减弱直至完全消失, 抗菌持久性难以得到保证。此外, 如果它被人体内脏吸收还会累积进而发生病变。虽然载银抗菌剂的活性成分是银离子, 但其中也不可避免有少量纳米银的存在, 故其安全性依然受到质疑。因此, 开发可替代载银抗菌剂的新型非银抗菌剂, 已成为抗菌领域亟需解决的技术难题, 具有十分重要的理论意义和实用价值。

铜元素是人体内一种不可缺少的微量元素, 具有能够维持正常造血功能、促进结缔组织形成等重要作用, 铜元素含量不足时将引发疾病, 而且铜相对于银来说, 价格低廉易得, 因此, 铜杀菌剂可作为替代载银抗菌剂之一。在无公害水果生产中都把铜杀菌剂列为推荐保鲜杀生药剂。Xu 等^[7] 利用超声水热法制备了 TiO_2/Cu 复合材料, 研究表明, 该复合材料不仅对有机污染物具有很好的光催化降解效率, 而且对大肠杆菌也具有较好的抗菌性能, 抑菌率达到 99.75%。此外, 由于铜抗菌剂低毒、安全、不易产生抗性、杀菌广谱, 对真菌和细菌有效, 环境友好。欧美等国家已禁止使用纳米银作为抗菌剂, 目前已开始使用纳米铜等作为替代, 同时纳米铜抗菌剂也已通过美国 FDA 和欧盟 REACH 的认可。

收稿日期: 2024-08-05; 修回日期: 2024-10-16。

基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金(2022A1515110239)(Guandong Basic and Applied Basic Research Fund(No. 2022A1515110239))。

作者简介: 张莉(1990-), 女, 博士, 工程师, 主要从事光催化方向研究.* E-mail: zhangyige@163.com(Zhang Li(1990-), female, doctor, engineer, mainly engaged in photocatalysis. *E-mail: zhangyige@163.com).

光催化型无机抗菌剂大多属于半导体氧化物, 由于其化学性质稳定并且对人体危害小而备受关注。作为一种有前景的氧化物光催化剂, 钙钛矿(分子通式为 ABO₃)由于其电子结构、能带结构和表面缺陷可调, 因此, 在光催化抗菌领域得到广泛研究^[8-9]。如 Swamy 等^[10]发现 Eu掺杂的 LFO 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有良好的抗菌效果。Liu 等^[11]发现在 LaCoO₃ 的 A 和 B 位分别掺杂 Ce 和 Al 可以提高氧空位的形成, 从而促进氧气和水分子的吸附, 进而显著提高光催化抗菌效率(从 46.8% 提高到 98.8%)。Bolognino 等^[12]发现 Cu 掺杂的 LFO 在降解抗生素方面也具有良好的效果。本研究通过先掺杂取代和后原位析出的设计方法成功制备出 Cu 修饰的 LFO 抗菌剂, 并对其进行抗菌实验评价, 结合多种表征手段探究含 Cu 催化剂的抗菌机制。

1 实验部分

1.1 抗菌催化剂的制备

LFO 的制备: 采用超声辅助溶胶-凝胶法制备 LaFeO₃ 纳米颗粒^[13]。在 30 mL 去离子水中加入 4.33 g La(NO₃)₃·6H₂O(AR) 和 4.04 g Fe(NO₃)₃·9H₂O(AR), 然后在超声波水浴中 60 °C 水浴 1 h, 此溶液命名为 A 溶液。同时, 将 3.84 g 柠檬酸(AR) 溶于 20 mL 去离子水中, 磁力搅拌器剧烈搅拌, 得到均匀的溶液命名为 B 溶液。持续超声下, 将 B 溶液缓慢加入到溶液 A 中, 温度控制在 60 °C 左右, 维持 3 h 直至溶液混合物完全转化为凝胶。随后, 将溶胶在 80 °C 的烘箱中干燥 12 h。然后将干燥的凝胶研磨, 在马弗炉中 200 °C(升温速率为: 5 °C·min⁻¹) 下空烧 12 h。最后, 样品在 600 °C(升温速率为: 5 °C·min⁻¹) 下煅烧 5 h, 得到 LaFeO₃, 记为 LFO。

LCFO 的制备: Cu 掺杂 LaFeO₃(LCFO) 纳米粒子的合成与 LFO 基本相似, 除加入上述 A 溶液外, 还需加入 0.048 g Cu(NO₃)₂·3H₂O(AR), 其它过程完全相同, 得到的样品记作 LCFO。

LCFO-12h 的制备: 将合成的 LCFO 置于瓷舟中放在管式炉中, 在 5% H₂/N₂ 气氛下升温至 450 °C(升温速率为: 5 °C·min⁻¹) 并保持 12 h, 制备出 Cu 修饰的 LaFeO₃ 样品, 记为 LCFO-12h。

1.2 抗菌性能测试

通过革兰氏阳性金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*, ATCC6538) 和革兰氏阴性大肠杆菌 (*E. coli*,

ATCC8739) 平板计数法去测定样品的抗菌效率。实验前, 将所需的玻璃器皿、营养琼脂和生理盐水经过高压灭菌。其他塑料物品、凝固后的琼脂板以及材料通过紫外线灭菌。首先, 向 5 mL 的 LB 肉汤中加入 100 μL 的原始细菌悬浮液, 放置于 37 °C 恒温摇床中培养达到指数生长期。采用稀释平板涂布法定量评估样品的抗菌活性。即将 3.2 mg 的样品加入 1 mL 的生理盐水制成样品液, 在 500 μL 样品液中加入 500 μL 的大肠杆菌悬浮液(10^8 CFU·mL⁻¹), 与样品充分接触, 在 37 °C 培养箱中孵育 24 h 后将菌液进行梯度稀释。最后, 取 100 μL 稀释后的大肠杆菌菌悬液涂抹在营养琼脂板上, 并在 37 °C 下孵育 12 h。之后, 对菌落进行拍照并计算不同样品的抗菌率。对于金黄色葡萄球菌, 与大肠杆菌的操作相同, 只需将金黄色葡萄球菌与样品的接触的量改为 300 μL 样品液中加入 700 μL 的菌液, 接触时间改为 12 h, 金黄色葡萄球菌均匀涂布在营养琼脂板的孵育时间为 16 h。抗菌率 R 依据公式 $R = [(A_1 - A_2)/A_1] \times 100\%$ 计算, 其中 A_1 为空白组中的菌落数, A_2 为实验组中的菌落数。

1.3 统计分析

所有实验至少进行 3 次, 所有数据均表示为平均值±标准偏差(SD)。采用单因素方差分析进行统计分析, 各组之间的显著性差异(P)程度用*表示, *表示 $P < 0.05$, **表示 $P < 0.01$, ***表示 $P < 0.001$ 。

1.4 抗菌催化剂的表征

X-射线衍射分析(XRD), X-射线粉末衍射实验在日本 Rigaku Ultima IV 型 X 射线粉末衍射仪上进行。测试条件为: 管电流 15 mA, 管电压 30 kV, Cu(Kα) ($\lambda = 0.15418$ nm)。测试时, 样品首先进行研磨, 然后将样品置于玻璃凹槽内并压平, 扫描范围为 20°~80°, 扫描速率为 10 (°)·min⁻¹。扫描电镜(SEM) 和透射电镜(TEM) 分析, 扫描和透射电镜是观察和分析材料形貌、组织和结构的有效工具。扫描电镜测试在 ZEISS-SIGMA 电子显微镜上进行。TEM 分析在加速电压为 200 kV 的 Tecnai G2 F20 场发射透射电子显微镜上完成。待测样品经研磨后悬浮于无水乙醇溶液中, 在强超声作用下进行分散, 之后取上清液滴在覆有碳膜的铜网上, 于 60 °C 下干燥 10 min 后取出放入密闭的离心管中直到被检测。紫外可见漫反射光谱(UV-Vis DRS) 测试是在 Varian 公司生产的 Cary 5000 上进行的。实验过程中以硫酸钡作为背景, 记录波长在 200~800 nm 范围内样品对紫

外-可见光的吸收情况。测试前将样品研磨后放入固体粉末漫反射附件中并压平, 扫描速度为 $200 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。Cu L-edge X射线吸收近边结构(XANES)光谱, 借助中国国家同步辐射实验室光源软X射线磁圆二色站(MCD-A)和软X射线能源材料原位分析线站(MCD-B, Soochow Beamline for Energy Materials)的同步辐射软X射线吸收谱进行XANES测试。

2 结果和分析

2.1 TEM 分析

通过 SEM、TEM 和 HRTEM 对样品 LCFO-

12h 的形貌进行表征(图1)。从图1(a)中可以看出, LCFO-12h 样品具有规整的形貌和网状结构, 每个网孔直径约为 50~200 nm。图1(b)为 LCFO-12h 样品的 TEM 图像, 很明显地观察到 Cu 纳米颗粒的存在, 颗粒的直径小于 10 nm, 呈现高度分散的状态并且很好地锚定在 LFO 表面。从图1(c)的 HRTEM 中测得的晶格间距分别为 0.277 和 0.207 nm, 对应于 LFO 和 Cu 的 (121) 和 (111) 晶面^[14-15]。对 LCFO-12h 的高角度环形暗场扫描图像进行相应的 EDS 分析研究各元素的分布(图1(d-g)), 可以看出, La、Fe、O、Cu 均匀分布在 LCFO-12h 表面, 说明样品是由 La、Fe、O、Cu 组成的。

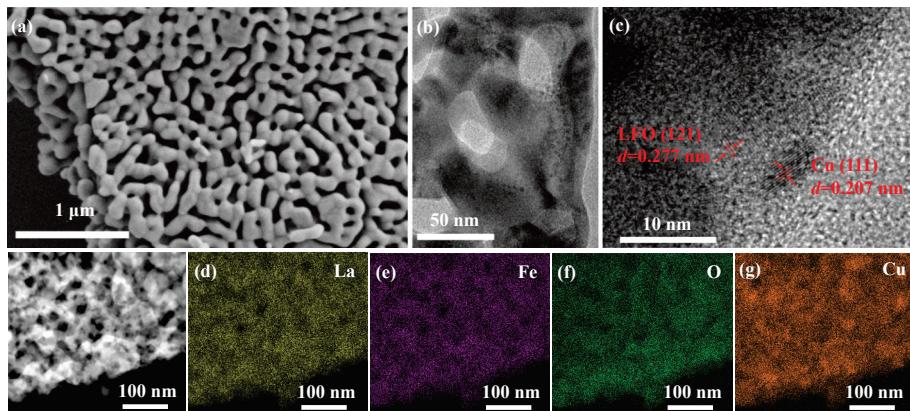


图 1 LCFO-12h 的 SEM (a), TEM (b), HRTEM (c) 和 EDS mapping (d-g) 图

Fig.1 SEM (a), TEM (b), HRTEM (c) and EDS mapping (d-g) of LCFO-12h

2.2 XRD 分析

通过 XRD 对三种抗菌剂的物相结构进行了表征, 结果如图2所示。衍射峰 2θ 位于 22.6° 、 25.3° 、 32.2° 、 39.7° 、 46.1° 、 51.6° 、 57.4° 、 67.4° 、 72.0° 和 76.5° 分别归属于正交钙钛矿结构(JCPDS card No.

01-074-2203) LFO 的 (002)、(111)、(112)、(022)、(004)、(114)、(204)、(400)、(314) 和 (116) 晶面, 这与先前的文献报道相一致^[16]。Cu²⁺掺杂后, 衍射峰 (121) 向低角度略微偏移, 这是由于 Cu²⁺(0.073 nm) 半径略大于 Fe³⁺(0.065 nm) 半径, Cu²⁺成功取代了 Fe³⁺引起了晶胞膨胀。掺杂后 LCFO 具有完整的钙钛矿型结构, 这是因为掺杂的 Cu²⁺半径与 Fe³⁺相近, 所以掺杂原子只是进入了 LaFeO₃ 晶格的结点位置, 并没有改变其晶型。进一步在 H₂ 气氛中还原后, 观察到一个弱峰(绿色方框, $2\theta = 43.3^\circ$), 这归属于金属铜的衍射峰^[17], 这一结果说明在还原条件下 Cu 成功地从 LCFO 中析出。

2.3 DRS 分析

光吸收和能带结构对光催化剂的活性有显著影响。通过 UV-Vis DRS 来测定样品 LFO、LCFO 和 LCFO-12h 的光学性质。从图3可以看出, 在 600~800 nm 处, 所有样品都出现了明显的吸收带, 吸收

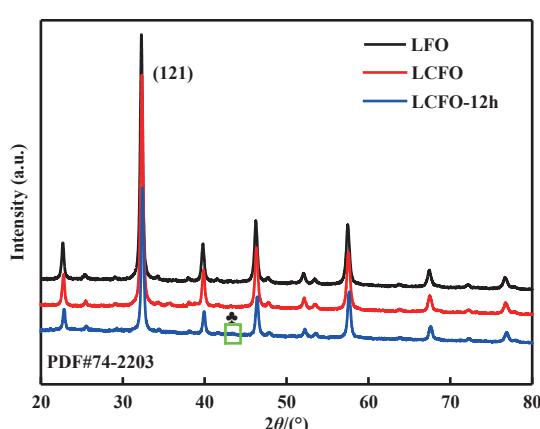


图 2 所制备样品 LFO、LCFO、LCFO-12h 的 XRD 图

Fig.2 XRD spectra of the sample LFO, LCFO, LCFO-12h

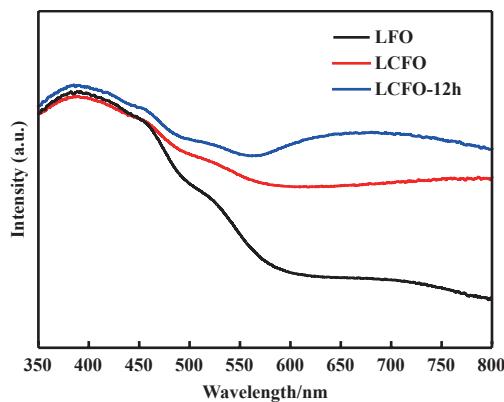


图3 所制备 LFO、LCFO 和 LCFO-12h 的 UV-Vis DRS 光谱图

Fig.3 UV-Vis DRS spectra of the samples LFO, LCFO and LCFO-12h

归属于 LaFeO₃ 从价带 (VB) 到导带 (CB) 的特征电子跃迁, O 2p→Fe 3d^[18]. 掺杂 Cu²⁺ 后, 在 600~800 nm 波长范围内 LCFO 光吸收强度增强, 这可能是由于 Cu 离子成功进入 LFO 晶格产生的氧空位和局域能级有关^[19]. 此外, LCFO 经过 H₂ 还原后, LCFO-12h 样品在 600~800 nm 光吸收强度进一步增强, 这是由于 LCFO 经过 H₂ 还原后表面 Cu 颗粒析出 Cu 的局域表面等离子体效应所引起的, 这与先前的文献报道相一致^[20].

2.4 XANES 分析

X 射线吸收光谱测试 (XANES) 可以用来深度探究材料的电子结构和几何结构. 对制备的 LCFO、LCFO-12h 催化剂和 Cu 箔片, CuO 样品进行 XAS 测试分析. 样品图 4 显示了 LCFO 和 LCFO-12h 中的 Cu L-edge XANES 光谱. 与金属 Cu 和 CuO 的参

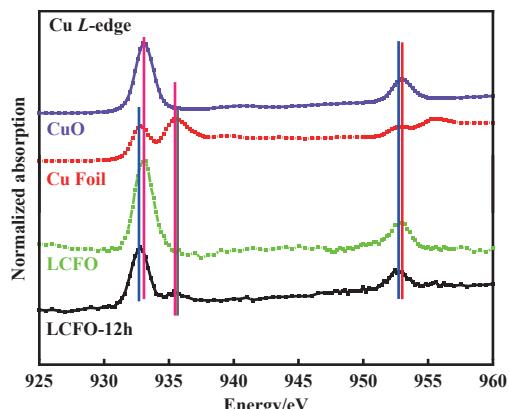


图4 所制备样品 LCFO 和 LCFO-12h 中 Cu L-edge XANES 光谱图

Fig.4 Cu L-edge XANES spectra of the samples LCFO and LCFO-12h

考样品相比, LCFO 在 933 和 953 eV 出现两个强峰, 光谱特征类似于 CuO 参考样品, 表明 LCFO 中的铜以 Cu²⁺ 形式存在^[21]. LCFO 被还原后得到的 LCFO-12h 样品与 Cu 的 XANES 谱图相似^[21], 说明 Cu²⁺ 成功被掺杂后, 进一步被还原析出 Cu, 以 Cu(0) 形式存在 LFO 表面.

2.5 抗菌效果

图 5 为样品 LFO、LCFO 和 LCFO-12h 分别与 10⁸ CFU·mL⁻¹ E. coli 共培养 24 h 以及 S. aureus 共培养 16 h 后的两种细菌的平板涂布实拍图片. 从结果可以明显看出, LFO 对 S. aureus 和 E. coli 的杀菌效果并不明显 (图 6). 而掺杂 Cu²⁺ 后的 LCFO 抗菌效果明显增强, 对 S. aureus 和 E. coli 的抗菌率分别达到 99.7%、99.8%. 从图 5 中不难看出, LCFO 对 E. coli 的灭菌效果低于对 S. aureus, 这归结于革兰

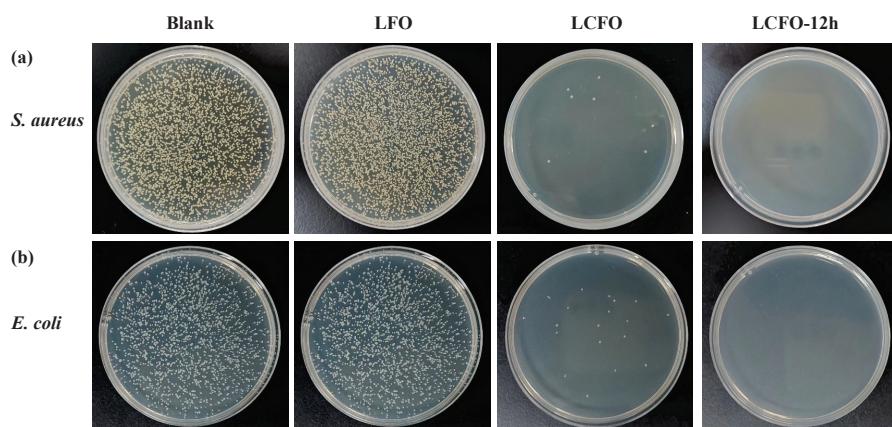


图5 样品的平板涂布实拍图 (a) 金黄色葡萄球菌, (b) 大肠杆菌

Fig.5 Plate coated real picture of samples (a) S.aureus and (b) E. coli

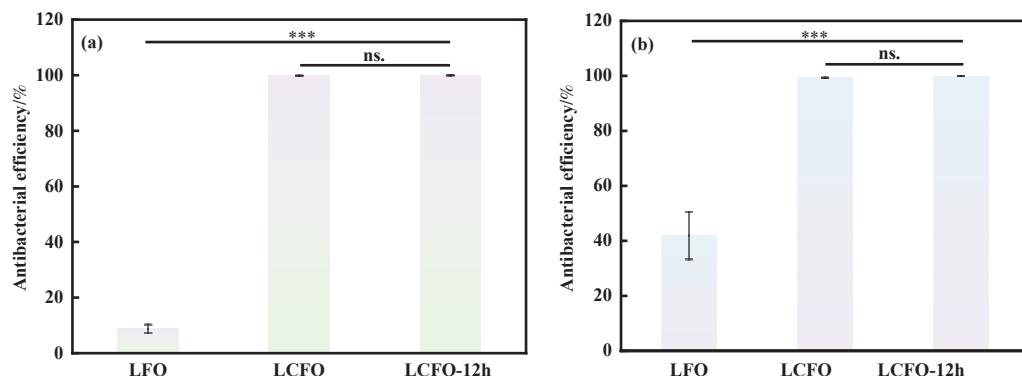


图 6 样品的平板计数计算结果 (a) 金黄色葡萄球菌, (b) 大肠杆菌 (ns. 表示无显著差异)

Fig.6 Results of plate counting of samples were calculated for (a) *S. aureus* and (b) *E. coli*

氏阴性菌和革兰氏阳性菌的细胞壁结构和组成的差异。前者外部具有多层膜, 可以作为选择性渗透屏障, 避免外来分子的渗透; 而后者只有一层厚厚的肽聚糖细胞壁, 可以很容易地被穿透^[22]。而 LCFO-12h 对于两种细菌的杀灭效果最强, 在规定接触时间内几乎能将 *S. aureus* 和 *E. coli* 全部杀灭, 抗菌率均接近 100% (图 6), 最终效果优于 TiO₂/Cu 复合材料对大肠杆菌的抗菌性能 (抑菌率达到 99.75%)^[7], 说明掺杂 Cu²⁺ 的 LFO 以及还原 Cu²⁺ 得到 Cu 修饰的 LFO 均能很好地抑制 *E. coli* 和 *S. aureus* 的生长, Cu 修饰的 LFO 具有更好的杀菌效果。

3 抗菌机理分析

通过以上研究, 推测并提出了 LCFO-12h 可能的光催化抗菌机理。LFO 是半导体, 本身对细菌没有杀伤能力。在光照条件下, LFO 吸收光能被激发形成电子-空穴对 ($e^- - h^+$ 对), 即吸收光能导致电子从价带跃迁到导带, 同时在价带留下空穴。光生空穴 h^+ 与催化剂表面的 H₂O 结合, 生成强氧化性羟基自由基 ($\cdot OH$); 光生电子 e^- 与表面的氧分子反应生成超氧化物离子 ($\cdot O_2^-$) 自由基^[23-30]。同时, 由于 Cu 具有等离子体共振效应, 增强了对光的吸收。LFO 吸光后产生的电子和空穴寿命相对较长, 但也容易直接复合消失。由于表面 Cu 粒子与 LFO 的相互作用, e^- 从 LFO 迁移到 Cu 粒子上成为 Cu 捕获的 e^- , 避免了 h^+ 和 e^- 的复合, 提高了 h^+ 和 e^- 的利用率。这些具有强氧化性的自由基可以和细菌新陈代谢所需的部分酶 (MO) 结合, 从而破坏细菌的细胞壁或者细胞膜的渗透性、DNA 结构, 造成电子传递中断而使微生物致死, 如图 7 所示。

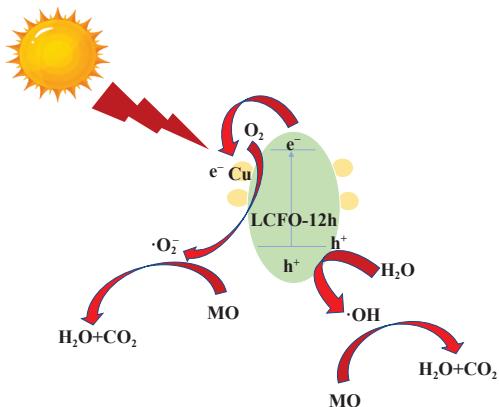


图 7 LCFO-12h 光催化抗菌机理图
Fig.7 Proposed photocatalytic antibacterial mechanism of LCFO-12h catalyst

4 结论

利用先取代和后原位析出法成功制备出 Cu 修饰的钙钛矿 LFO 抗菌剂, 该抗菌剂对于金黄色葡萄球菌和大肠杆菌均具有较好的光催化抗菌性能, 在规定接触时间内几乎能将 *S. aureus* 和 *E. coli* 全部杀灭, 抗菌率均接近 100%, 说明 Cu 修饰的钙钛矿 LFO 具有良好的光催化抗菌效果。其原因可能是: LFO 表面成功析出的纳米 Cu 具有等离子体共振效应, 增强了对光的吸收; Cu 纳米粒子和 LFO 之间的相互作用使得产生的 e^- 从 LFO 向 Cu 表面进行转移, 从而提高电荷分离效率, 抑制了 e^- 和 h^+ 的复合, 进而提高了光催化抗菌效率。

参考文献:

- [1] Li Bi-zhong(李毕忠). Development of antimicrobial plastics and its application(抗菌塑料的发展和应用)[J].

- [1] New Chem Mater(化工新型材料), 2000, **28**(6): 8–12.
- [2] Li Xiao-ying(李晓英). Application of antibacterial agents and antibacterial materials(抗菌剂及抗菌材料的应用)[J]. *China Plastics(中国塑料)*, 2001, **15**(2): 68–70.
- [3] Liu Qing-ju(柳清菊), Wang Yu-de(王毓德), Zhao Jing-chang(赵景畅), et al. Strong and safe inorganic antibacterial functional materials(强力安全的无机抗菌功能材料)[J]. *J Inorg Mater(无机材料学报)*, 2002, **17**(1): 73–78.
- [4] Necula B S, Fratila-Apachitei L E, Zaia S A J, et al. In vitro antibacterial activity of porous TiO₂-Ag composite layers against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*[J]. *Acta Biomater*, 2009, **5**(9): 3573–3580.
- [5] Jeon H J, Yi S C, Yi S C. Preparation and antibacterial effects of Ag-SiO₂ thin films by sol-gel method[J]. *Biomaterials*, 2003, **24**(27): 4921–4928.
- [6] Wu J J, Lee G J, Chen Y S, et al. The synthesis of nano-silver/polypropylene plastics for antibacterial application[J]. *Curr Appl Phys*, 2012, **12**(S2): S89–S95.
- [7] Liu Zhun(柳准), Xu Qi-jie(徐启杰), Zhang Li-li(张莉莉), et al. Studies on the photocatalytic degradation and antimicrobial properties of TiO₂/Cu composite as well as the mechanism(TiO₂/Cu 复合材料的光催化降解和抗菌性能研究及机理分析)[J]. *New Chem Mater(化工新型材料)*, 2023, **51**(9): 209–219.
- [8] Singh C, Wagle A, Rakesh M. Doped LaCoO₃ perovskite with Fe: A catalyst with potential antibacterial activity[J]. *Vacuum*, 2017, **146**: 468–473.
- [9] Chu Y Y, Tan X Y, Shen Z F, et al. Efficient removal of organic and bacterial pollutants by Ag-La_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{0.94}O_{3-δ} perovskite via catalytic peroxymono-sulfate activation[J]. *J Hazard Mater*, 2018, **356**: 53–60.
- [10] Swamy S, Gurushantha K, Keshavamurthy K, et al. Green fuel mediated europium doped lanthanum ferrites synthesis, characterisation of and their application as photocatalyst and antibacterial agents[J]. *Inorg Chem Commun*, 2024, **168**: 112978.
- [11] Liu J L, Zhang K T, Shang R R, et al. Theory-guided doping of LaCoO₃ nanoparticles for enhanced antimicrobial performance[J]. *Chem Eng J*, 2023, **464**: 142710.
- [12] Bolognino I, Pelosato R, Marcì G, et al. Comparison of ten metal-doped LaFeO₃ samples on photocatalytic degradation of antibiotics in water under visible light: Role of surface area and aqueous phosphate ions[J]. *Molecules*, 2023, **28**(9): 3807.
- [13] Parida K M, Reddy K H, Martha S, et al. Fabrication of nanocrystalline LaFeO₃: An efficient sol-gel auto-combustion assisted visible light responsive photocatalyst for water decomposition[J]. *Int J Hydron Energy*, 2010, **35**(22): 12161–12168.
- [14] Shen H F, Xue T, Wang Y M, et al. Photocatalytic property of perovskite LaFeO₃ synthesized by sol-gel process and vacuum microwave calcination[J]. *Mater Res Bull*, 2016, **84**: 15–24.
- [15] Zheng Y K, Zhang L, Guan J, et al. Controlled synthesis of Cu⁰/Cu₂O for efficient photothermal catalytic conversion of CO₂ and H₂O[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, **9**(4): 1754–1761.
- [16] Sayed M, Zhang L Y, Yu J G. Plasmon-induced interfacial charge-transfer transition prompts enhanced CO₂ photoreduction over Cu/Cu₂O octahedrons[J]. *Chem Eng J*, 2020, **397**: 125390.
- [17] Zhang L, Yang Y L, Tian J S, et al. Selective photocatalytic reduction of CO₂ to syngas over tunable metal-perovskite interface[J]. *ChemSusChem*, 2022, **15**(6): e202102729.
- [18] Thirumalairajan S, Girija K, Mastelaro V R, et al. Photocatalytic degradation of organic dyes under visible light irradiation by floral-like LaFeO₃ nanostructures comprised of nanosheet petal[J]. *New J Chem*, 2014, **38**(11): 5480–5490.
- [19] Sang Li-xia(桑丽霞), Li Qun-wei(李群伟), Xu Li-xian(胥利先), et al. Effect of doping Cu²⁺ on photocatalytic activity of perovskite oxides LaFeO₃ for hydrogen evolution from water(掺杂 Cu²⁺对钙钛矿型 LaFeO₃ 光催化分解水制氢性能的影响)[J]. *J Xi'an JiaoTong Univ(西安交通大学学报)*, 2008, **42**(5): 626–629.
- [20] Chen B R, Nguyen V H, Wu J C S, et al. Production of renewable fuels by the photohydrogenation of CO₂: Effect of the Cu species loaded onto TiO₂ photocatalysts[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, **18**(6): 4942–4951.
- [21] Jiang P, Prendergast D, Borondics F, et al. Experimental and theoretical investigation of the electronic structure of Cu₂O and CuO thin films on Cu(110) using X-ray photoelectron and absorption spectroscopy[J]. *J Chem Phys*, 2013, **138**(2): 204704.
- [22] Paesa M, Almazán F, Yus C, et al. Gold nanoparticles capped with a novel titanium(IV)-containing polyoxomolybdate cluster: Selective and enhanced bactericidal effect against *escherichia coli*[J]. *Small*, 2024, **20**(6): 2305169.
- [23] Li Jing(李静), Li Quan-sheng(李全胜). Synthesis and properties of two-dimensional composite photocatalyst

- (二维复合光催化剂的合成及其性能研究)[J]. *J Mol Catal (China) (分子催化)*, 2024, **38**(2): 99–103.
- [24] Liu Zhi-xi(刘智煜), Qi Rong-jie(戚荣杰), Luo Hao-lin(罗皓霖), et al. Iron-doped $C_3N_4/BiVO_4$ as a Z-scheme photocatalyst system for water splitting(铁掺杂氮化碳/ $BiVO_4$ 构建Z型光催化全解水)[J]. *J Mol Catal (China) (分子催化)*, 2024, **38**(2): 112–120.
- [25] Lan Yu-jie(兰钰婕), Liang Qing(梁卿), Huang Xiao-juan(黄晓倦), et al. Unveiling the activity origin of ultra-thin Bi_2MoO_6 nanosheets for photocatalytic CO_2 reduction(探究超薄 Bi_2MoO_6 纳米片高效光催化 CO_2 还原活性)[J]. *J Mol Catal (China) (分子催化)*, 2024, **38**(2): 121–129.
- [26] Wang Feng-jiao(王凤娇), Yan Liang-lin(闫良霖), Geng Lai-hong(耿来红), et al. Sulfur-deficient In_2S_3 photocatalyst for high-efficiency hydrogen evolution via water splitting(硫缺陷型 In_2S_3 光催化剂高效分解水制氢研究)[J]. *J Mol Catal (China) (分子催化)*, 2024, **38**(3): 215–223.
- [27] Su Ze-yuan(苏泽源), Zhao Yu(赵雨), Zhu Yan-yan(朱燕艳). Photocatalytic hydrogen production performance of oxygen-containing vacancy-deficient bismuth tungstate(含氧空位缺陷钨酸铋光催化产氢性能研究)[J]. *J Mol Catal (China) (分子催化)*, 2024, **38**(2): 99–103.
- [28] Wang Xiao-xiao(王潇潇), Guo Shi-long(郭世龙), Niu Zi-Yan(牛紫嫣), et al. Preparation of $LaCoO_3$ perovskite catalyst and its photocatalytic degradation of acid fuchsin and basic fuchsin($LaCoO_3$ 钙钛矿型催化剂的制备及其光催化降解酸性品红和碱性品红的研究)[J]. *J Mol Catal (China) (分子催化)*, 2024, **38**(1): 71–80.
- [29] Du Min-xing(杜民兴), Sun Yu-xia(孙玉霞), Yan Chang-zeng(闫长增), et al. One-pot synthesis of WS_2/WO_3 heterojunction for UV-Visible-light-driven CO_2 reduction to CO(一锅法制备 1T/2H- WS_2/WO_3 异质结用于紫外可见光催化的 CO_2 还原)[J]. *J Mol Catal (China) (分子催化)*, 2023, **37**(6): 523–527.
- [30] Peng Jiang-wei(彭江伟), Jiang Zhuo-ting(江卓婷), Jiang Kui-bing(姜奎兵), et al. Preparation of Z-scheme $g-C_3N_4/Bi/BiOBr$ heterojunction photocatalyst and its visible light degradation of formaldehyde gas(Z-机制 $g-C_3N_4/Bi/BiOBr$ 异质结光催化剂制备及其可见光降解甲醛气体研究)[J]. *J Mol Catal (China) (分子催化)*, 2023, **37**(1): 53–62.

Preparation of Cu-modified Perovskite $LaFeO_3$ and Its Photocatalytic Antibacterial Properties

ZHANG Li*, FENG Shui-bin, LIU Zhen-yu

(Research Institute of Maoming Petrochemical Branch Company, SINOPEC, Maoming 525011, China)

Abstract: Due to the low toxicity, safety, bactericidal broad-spectrum, effective against fungi and bacteria, and environmental friendly, copper has been used as an alternative to silver antibacterial agents. The Cu-modified perovskite $LaFeO_3$ (LFO) was prepared by the presubstitution and *in-situ* exsolution methods, and its crystal structure, light absorption characteristics and morphology were characterized by X-ray diffraction (XRD), UV-Vis diffuse reflection spectroscopy (UV-Vis DRS), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and other characterization methods. The antibacterial properties were evaluated and the possible antibacterial mechanism of photocatalysis was proposed. The addition of molar fraction 0.2% of Cu^{2+} can significantly improve the antibacterial performance of $LaFeO_3$ antibacterial agent against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* at room temperature, and the antibacterial properties of Cu-modified LFO were further enhanced after Cu^{2+} reduction, and almost all *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* were killed within the specified contact time, and the antibacterial rate was close to 100%, which shows that the Cu-modified perovskite LFO has excellent photocatalytic antibacterial effect.

Key words: photocatalysis; antibacterial agent; Cu modification; $LaFeO_3$