

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2026.02.007

## Ni@d-Cu<sub>2</sub>O 抗菌材料的制备及其抗菌性能

张宝忠<sup>1</sup>, 韩煦<sup>2</sup>

(1. 中石化(天津)石油化工有限公司, 天津 300271; 2. 天津大学 化工学院, 天津 300350)

**摘要:** 针对氧化亚铜(Cu<sub>2</sub>O)易于被氧气氧化导致稳定性不足及抗菌时效较短的问题,通过液相还原法制备出一种 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 抗菌材料,考察其抗菌性能,并分析抗菌机理。结果表明:该材料仅 10 min 内对大肠杆菌的杀灭对数值便可以达到 2.95(即抗菌率 99.89%);同时, Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 还拥有优秀的抗菌稳定性,即使在生理盐水中浸泡 20 d 后, Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 仍然能够保持在 10 min 内对大肠杆菌 57.63% 的抗菌率;在抗菌过程中 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 通过离子抗菌和氧化抗菌 2 种机制共同作用,实现对大肠杆菌的高效杀灭。

**关键词:** 氧化亚铜; Ni; 抗菌性能; 抗菌材料

**中图分类号:** TQ455

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1671-024X(2026)02-0052-07

### Preparation of Ni@d-Cu<sub>2</sub>O antimicrobial material and its antimicrobial properties

Zhang Baozhong<sup>1</sup>, Han Xu<sup>2</sup>

(1. SINOPEC Tianjin Petrochemical Co., Ltd., Tianjin 300271, China; 2. School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

**Abstract:** To address the problems of insufficient stability and short antibacterial effectiveness caused by the easy oxidation of cuprous oxide (Cu<sub>2</sub>O) by oxygen, a Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 antimicrobial material was prepared by liquid-phase reduction method, and its antimicrobial property and antimicrobial mechanism were analyzed. The results show that the killing log value of this material against *E. coli* can reach 2.95 in 10 min (equal to a 99.89% antimicrobial rate). Meanwhile, Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 also exhibits excellent antimicrobial stability, even after immersion in normal saline for 20 d, Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 is able to maintain antimicrobial rate of 57.63% against *E. coli* within 10 min. Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 acts synergistically through ionic antimicrobial and oxidative antimicrobial mechanisms to achieve efficient killing of *E. coli*.

**Key words:** Cu<sub>2</sub>O; Ni; antimicrobial performance; antimicrobial material

随着全球化进程的加快,人类活动范围的不断扩大,细菌感染及其相关疾病对公共卫生安全构成了严重威胁<sup>[1-3]</sup>。特别是多重耐药性细菌的出现,使得传统的抗菌策略日益失效,迫切需要研发新型抗菌材料<sup>[4-5]</sup>。在传统的有机抗菌剂中,抗生素的滥用导致了细菌的快速进化和抗药性的增强,而且抗生素的残留问题对环境 and 人体健康均有潜在风险。因此,开发一种稳定、高效且不易产生抗药性的抗菌材料成为了研究的重要方向。

在抗菌领域,氧化亚铜(Cu<sub>2</sub>O)因其广谱性、耐热性、不易产生耐药性、杀菌彻底、成本低等优点,可以

添加到织物、涂料、塑料等材料中,提供长效的抗菌防护作用<sup>[6-8]</sup>。然而,Cu<sub>2</sub>O 很容易被氧气氧化,在实际的抗菌应用中存在稳定性不足和抗菌时效短等问题,限制了其应用范围<sup>[9]</sup>。为了克服上述局限性,通过改性的方式将其他金属或非金属纳米颗粒引入 Cu<sub>2</sub>O 结构,改善其抗菌性能和稳定性的研究引起了广泛关注。

Cu<sub>2</sub>O 的负载改性过程旨在通过材料间的相互作用,优化 Cu<sub>2</sub>O 的性能,进而提升其在实际应用中的效能。例如, Yang 等<sup>[10]</sup>利用金属间的协同增效作用,合成了一种 Cu<sub>2</sub>O-Ag 球形复合材料,将 Ag 负载在 Cu<sub>2</sub>O 表面,使该材料的抗菌耐久性和杀菌活性得到提高; Li

收稿日期: 2024-07-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(51978455)

通信作者: 张宝忠(1971—),男,博士,高级工程师,主要研究方向为精细化工、特种工程材料。E-mail: zhangbaozhong.tjsh@sinopec.com

等<sup>[11]</sup>制备了一系列三维多孔氧化铜纳米颗粒,并成功将还原石墨烯与 Cu<sub>2</sub>O 结合,合成了 3DNP-Cu<sub>2</sub>O/rGOx@R-Gel 抗菌材料,该材料借助还原石墨烯的供电子特性,减缓了 Cu<sub>2</sub>O 有效抗菌成分的消耗速度,有效提升了 Cu<sub>2</sub>O 的长期抗菌能力;Jiang 等<sup>[12]</sup>利用超临界溶剂热法将 Cu<sub>2</sub>O 与 TiO<sub>2</sub> 结合制备了一种光催化抗菌材料,并发现该材料对边缘假单胞菌的光催化抗菌活性有显著提升。然而,在上述研究中,有些研究采用引入银等贵金属的方式以提升 Cu<sub>2</sub>O 的抗菌能力,尽管此方法可能取得一定成效,但高昂的成本成为了制约其实际应用的关键因素。另有研究尝试通过光催化抗菌的方式来增强 Cu<sub>2</sub>O 的抗菌性能,但这种方式的应用场景相对局限,难以广泛推广。因此,为了突破当前研究瓶颈,开发一种成本低廉且能够广泛应用于多种场景的 Cu<sub>2</sub>O 负载改性方法,已成为当前研究的重中之重。

基于上述问题,本文通过金属掺杂的方法制作一系列 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-x 抗菌材料,考察其抗菌性能,通过 Zeta 电位测试、滤液抗菌试验和淬灭实验等对抗菌机理进行探究,以期拓宽 Cu<sub>2</sub>O 相关抗菌材料的应用范围提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂与仪器

实验试剂:十二烷基硫酸钠(C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NaO<sub>4</sub>S)、二水合氯化铜(CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)、盐酸羟胺(NH<sub>3</sub>OH·HCl)、六水合氯化镍(NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)、水合肼(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O)、无菌生理盐水(质量分数 0.9%)、LB 液体培养基、乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O)、谷胱甘肽(C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>S)、叔丁基醇(C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O)、过氧化氢酶、超氧化物歧化酶、氢氧化钠(NaOH),上海阿拉丁有限公司;镍粉(Ni, 50 nm),天津三江科技有限公司;盐酸(HCl),天津大茂化学试剂厂;去离子水(H<sub>2</sub>O),天津市永清源蒸馏水公司。实验药品纯度均为分析纯。

实验仪器: TG16 型高速离心机,上海卢湘仪离心机仪器有限公司; BP121S 型电子天平,上海市精密科学仪器有限公司; UV-1200 型紫外可见分光光度计,上海美谱达仪器有限公司; DF-101S 型集热式磁力搅拌器、DGT-18B 型高压蒸汽灭菌器,上海力辰仪器科技有限公司; SN-SPX-80B 型恒温生化培养箱,上海尚仪仪器设备有限公司; THZ-103B 型恒温水浴振荡摇床、DZF6051 型真空干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司; SW-CJ-1D 型超洁净工作台,苏州净化设备有限公司; KQ-250E 型超声波清洗器,昆山舒美超声仪器

有限公司; Litesizer 500 型 Zeta 电位仪,奥地利 Anton Paar 公司; Smartlab 型 X 射线衍射仪,日本理学株式会社; S4800 型场发射扫描电子显微镜,日本日立公司; Fei Tecnai G2 F20 型场发射透射电子显微镜,美国 FEI 公司; Renishaw inVia Reflex 型拉曼光谱仪,英国 Renishaw 公司; FTIR-8400S 型傅里叶红外光谱仪,日本 Shimadzu 公司。

### 1.2 抗菌材料的制备

参考文献[13-14]所述方法,合成了十二面体氧化亚铜(d-Cu<sub>2</sub>O)与 Ni 掺杂的 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-x。

(1) d-Cu<sub>2</sub>O 的合成方法:取 6.92 mL 去离子水,加入 0.087 g 的十二烷基硫酸钠(SDS),在集热式磁力搅拌器中不断搅拌并保持 33 °C 的水浴,然后加入 0.5 mL 0.1 mol/L 的 CuCl<sub>2</sub> 和 0.18 mL 1.0 mol/L 的 NaOH 溶液,待蓝色沉淀出现时迅速加入 2.4 mL 0.2 mol/L 的 NH<sub>3</sub>OH·HCl 溶液,然后在水浴锅中保持 1 h。离心收集沉淀物,并用乙醇和去离子水洗涤数次,于 40 °C 真空干燥 12 h,制得 d-Cu<sub>2</sub>O。

(2) Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-x 的合成方法: d-Cu<sub>2</sub>O 合成过程结束后,向悬浊液中分别加入 0.012 5、0.025 0、0.050 0 mL NiCl<sub>2</sub> 溶液与 0.1 mL N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 溶液,并使用盐酸或 NaOH 溶液调节反应液 pH 值至 10.0,反应温度调节至 70 °C,继续搅拌反应 1 h。离心收集沉淀物,并用乙醇和去离子水洗涤数次,于 40 °C 真空干燥 12 h。并将制得的抗菌材料分别命名为 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-1、Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-2、Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3。

### 1.3 抗菌性能测试

实验选用大肠杆菌作为指示菌,对材料的抗菌性能进行测试。为确保实验结果的准确性,所有待测材料在使用前需经过 121 °C 高压灭菌处理 20 min,以确保无菌状态。所有实验操作均在超净工作台中进行,以最大程度减少外界污染。此外,实验所用细菌菌种需提前活化至 OD<sub>600</sub> = 1,该吸光度下大肠杆菌浓度约为 1.0 × 10<sup>9</sup> CFU/mL。

#### 1.3.1 抗菌率检测

活化好的菌液最终实验浓度为 1.0 × 10<sup>6</sup> CFU/mL。在灭菌后的玻璃小瓶中加入 4.0 mL 的无菌生理盐水并置于恒温磁力搅拌器上,开启搅拌并调节温度至 37 °C。使用生理盐水配置 0.5 mg/L Ni 粉、d-Cu<sub>2</sub>O 或 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-x 悬浊液,超声分散均匀。而后取 0.5 mL 稀释后的菌液与 0.5 mL 的材料悬浊液加入上述小瓶中,开始抗菌实验;10 min 后,从小瓶中移取 100 μL 混合液接种培养 24 h,并采用活菌菌落计数法计算出材料的杀灭对数值(KLV)或抗菌率。每份样品测定 3

次,取平均值。

### 1.3.2 抗菌稳定性检测

使用无菌生理盐水配置 0.5 g/L 的 d-Cu<sub>2</sub>O 或 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 悬浊液,并于 37 °C 下振荡 1、5、10、15、20 d 后,分别测试其抗菌性能,以分析材料的抗菌稳定性。具体操作步骤同 1.3.1。

### 1.3.3 离子抗菌实验

为确认 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 释放的离子在抗菌过程中的作用,本文进行了离子抗菌实验。将新制的 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 悬浊液在 37 °C 下搅拌 10 min 后,立刻使用无菌滤膜过滤,而后取滤液 4.5 mL 与浓度为 1.0 × 10<sup>7</sup> CFU/mL 的大肠杆菌菌悬液 0.5 mL 混合;其他步骤与 1.3.1 节步骤相同。每份样品测定 3 次,取平均值。

### 1.4 Zeta 电位测试

配置 0.05 g/L 的 d-Cu<sub>2</sub>O 或 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 悬浊液,超声分散后,采用 Litesizer 500 型 Zeta 电位仪于 25 °C 测试其 Zeta 电位;另以 1.0 × 10<sup>6</sup> CFU/mL 的大肠杆菌悬浊液为空白样,测试其 Zeta 电位,以便进行对比。

### 1.5 淬灭实验

淬灭实验的具体操作步骤与上述 1.3.1 中抗菌性能测试实验相同,但在抗菌前向抗菌体系中分别加入 10 mmol 谷胱甘肽(GSH)、10 mmol 叔丁基醇(TBA)、2 500 U/mL 超氧化物歧化酶(SOD)、2 000 U/mL 过氧化氢酶(CAT)以淬灭反应过程中的相应活性物种。每份样品测定 3 次,取平均值。

### 1.6 抗菌材料结构表征

(1) X 射线衍射分析(XRD):采用 Smartlab 型 X 射线衍射仪分析所合成抗菌材料的晶形结构,Cu Kα 为射线源,扫描速率为 10 (°)/min,扫描范围为 20°~90°。

(2) 场发射扫描电子显微镜(SEM):用牙签把少量抗菌材料粉末在导电胶上涂抹薄薄一层,然后用洗耳球吹去多余的催化剂粉末,对样品进行喷金处理,采用 S4800 型场发射扫描电子显微镜观察试样的表面形貌。

(3) 场发射透射电子显微镜(TEM):取微量抗菌材料放入到 2 mL 无水乙醇中,超声 30 min,使样品均匀分散,将悬浊液滴在超薄 Mo 网上,待溶液干燥后,重复滴加 2~3 次。采用 Fei Tecnai G2 F20 型场发射透射电子显微镜观察试样形貌。

(4) 拉曼光谱测试(Raman spectra):采用 Renishaw inVia Reflex 型拉曼光谱仪对合成的抗菌材料进行拉曼光谱测试,激发波长为 532 nm。

(5) 傅里叶变换红外光谱(FTIR):采用 FTIR-8400S 型傅里叶变换红外光谱仪对合成的抗菌材料进行 FTIR 测试。

## 2 实验结果和讨论

### 2.1 催化剂表征

#### 2.1.1 XRD 分析

图 1 为本文合成的 d-Cu<sub>2</sub>O 和 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-x 的 XRD 图谱以及相应的 JCPDS 标准卡片图谱,扫描角度 2θ 为 20°~90°,扫描速率为 10 (°)/min。

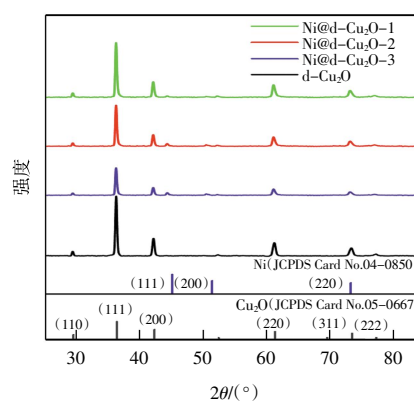


图 1 d-Cu<sub>2</sub>O 和 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-x 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of d-Cu<sub>2</sub>O 和 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-x

由图 1 可知,d-Cu<sub>2</sub>O 和 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-x 均在 2θ = 29.5°、36.4°、42.3°、61.3°、73.5°和 77.3°出现衍射峰,与 Cu<sub>2</sub>O(JCPDS Card No. 05-0667)的衍射峰位置一致<sup>[15]</sup>。而 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-x 在 44.5°、51.8°和 76.4°处分别出现衍射峰,与单质 Ni (JCPDS Card No. 04-0850)的衍射峰位置一致<sup>[16]</sup>,分别对应于其(111)、(200)和(220)晶面,表明 Ni 与 d-Cu<sub>2</sub>O 的成功结合。同时,伴随 Ni 负载量的提升,材料的 XRD 峰强度逐渐减弱,这表明材料的结晶度在不断下降<sup>[17]</sup>。

#### 2.1.2 SEM 和 TEM 分析

样品的 SEM 表征如图 2 所示。

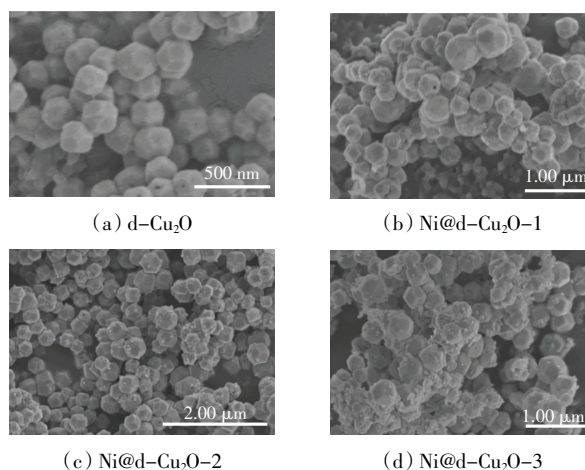


图 2 样品的 SEM 图

Fig.2 SEM images of samples

由图 2 可知:d-Cu<sub>2</sub>O 结构为十二面体;Ni 负载后,抗菌材料表面的粗糙程度逐渐提高,有颗粒物附着于 Cu<sub>2</sub>O 表面,且伴随 Ni 载量的提高,其表面颗粒物逐渐增多,表明 Ni 在 d-Cu<sub>2</sub>O 表面的成功负载;负载 Ni 并没有改变 d-Cu<sub>2</sub>O 的原有结构,抗菌材料 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-x 的结构仍然为十二面体。

图 3 为 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 的 TEM 图。

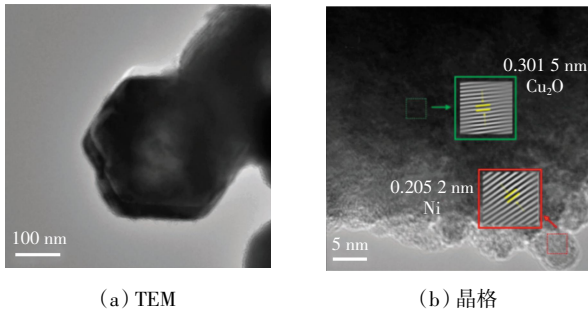


图 3 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 的 TEM 图和晶格图

Fig.3 TEM image and lattice image of Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3

由图 3 可知,材料表面 0.205 2 nm 与单质 Ni 的 (111)晶面相符<sup>[18]</sup>,而和 0.301 5 nm 的晶格间距则对应 Cu<sub>2</sub>O 的(110)晶面<sup>[19]</sup>,表明 Ni 与 d-Cu<sub>2</sub>O 的成功结合。

图 4 为 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 抗菌材料的元素分布能谱图。

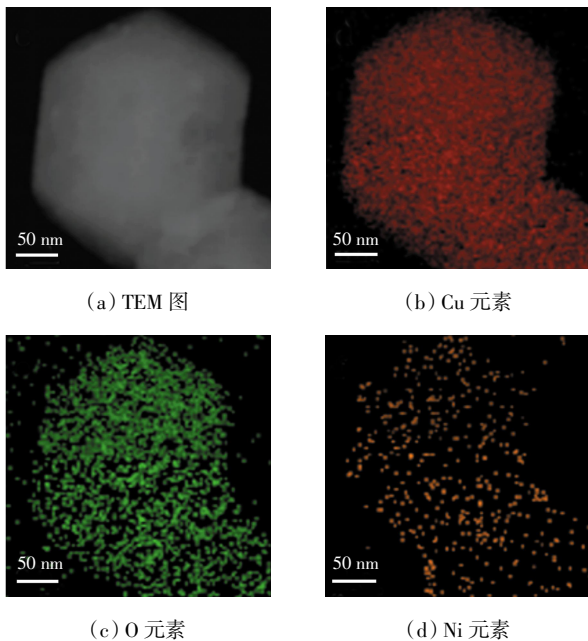


图 4 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 的元素分布能谱

Fig.4 Elemental mapping of Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3

由图 4 可以看出,元素 Cu、O 和 Ni 的分布相对均匀,这表明 Ni 在 d-Cu<sub>2</sub>O 上分布均匀。

### 2.1.3 FTIR 和拉曼图谱分析

图 5 所示为 d-Cu<sub>2</sub>O 和 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 的 FTIR 与拉曼图谱。

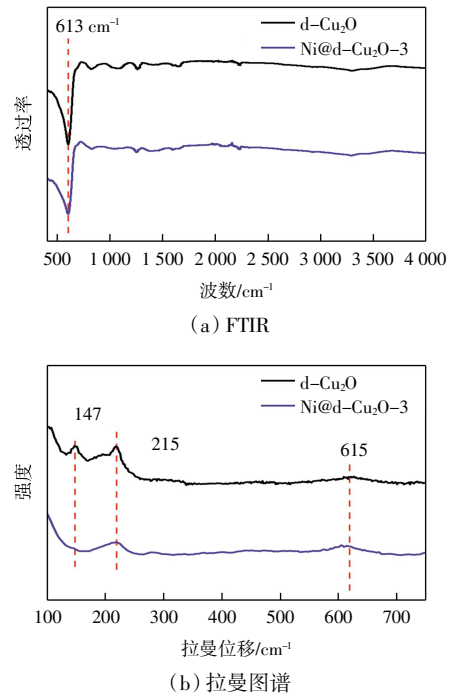


图 5 d-Cu<sub>2</sub>O 和 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 的 FTIR 图谱和拉曼图谱

Fig.5 FTIR patterns and Raman patterns of d-Cu<sub>2</sub>O and Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3

由图 5(a)可知,FTIR 图谱中 613 cm<sup>-1</sup> 处的峰代表 Cu—O 键振动<sup>[20]</sup>,表明 Cu<sub>2</sub>O 的存在;而由于 Ni 的负载,在 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 的 FTIR 图谱中 613 cm<sup>-1</sup> 处的峰强度有少量减弱。由图 5(b)可知,拉曼图谱中 147、215 和 615 cm<sup>-1</sup> 处的峰代表了 Cu<sub>2</sub>O 的存在<sup>[21]</sup>,负载 Ni 之后,Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 的 Raman 图谱在上述 3 个位置的峰强度均有不同程度的减弱,甚至 147 cm<sup>-1</sup> 处的峰直接消失,这进一步证明了 Ni 在 d-Cu<sub>2</sub>O 上的成功负载<sup>[22]</sup>。

## 2.2 抗菌性能分析

### 2.2.1 杀灭效果

不同 Ni 负载量的 d-Cu<sub>2</sub>O 在无菌生理盐水中 10 min 内对 1 × 10<sup>6</sup> CFU/mL 的大肠杆菌的杀灭效果如图 6 和图 7 所示,与其他文献结果的对比如表 1 所示。

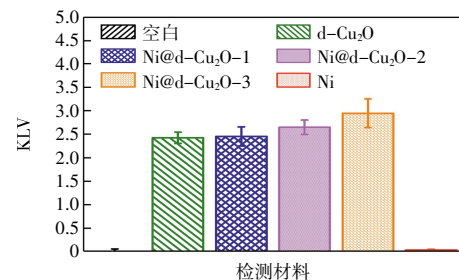


图 6 不同 Ni 负载量的 d-Cu<sub>2</sub>O 的抗菌性能对比  
Fig.6 Comparison of sterilization effect of d-Cu<sub>2</sub>O with different loading amounts of Ni

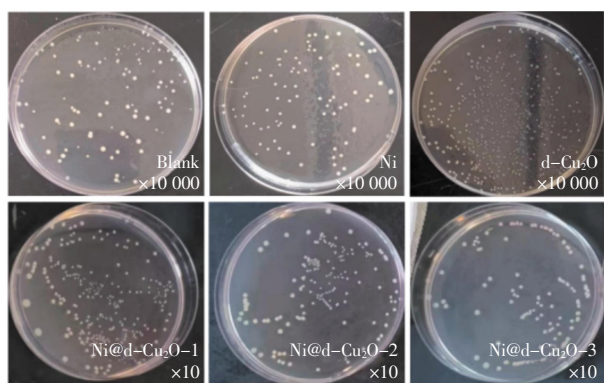


图 7 不同 Ni 负载量的 d-Cu<sub>2</sub>O 的灭菌效果

Fig.7 Sterilization effect of d-Cu<sub>2</sub>O with different loading amounts of Ni

表 1 Cu<sub>2</sub>O 相关抗菌材料对大肠杆菌的抗菌性能比较

Tab.1 Comparison of antimicrobial properties of materials related to Cu<sub>2</sub>O against *E. coli*

文献	初始菌浓度/ (CFU·mL <sup>-1</sup> )	抗菌材料质量 浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	抗菌时间/ min	光照	抗菌率/ %
本文	1×10 <sup>6</sup>	50	10	否	99.89
[11]	1×10 <sup>6</sup>	20	30	是	99.99
[13]	1×10 <sup>5</sup>	40	20	是	100.00
[23]	1×10 <sup>5</sup>	80	60	是	62.00

由图 6 和图 7 可知,空白组的杀灭对数值(KLV)保持为 0,当加入 d-Cu<sub>2</sub>O、Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-1、Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-2 和 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 进行抗菌后,KLV 值分别增长为 2.43、2.46、2.65 和 2.95。相对于未进行 Ni 负载的 d-Cu<sub>2</sub>O,3 组改性材料的抗菌性能均有所提高,这表明通过 Ni 的负载可以提高 d-Cu<sub>2</sub>O 的抗菌能力;3 组负载 Ni 的抗菌材料中,Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 展现出最佳的抗菌性能,这与其 Ni 载量成正相关,表明 Ni 载量的提高对 d-Cu<sub>2</sub>O 的抗菌能力有很大帮助。由表 1 可知,与前人成果相比,本文制备的 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-x 系列抗菌材料能够在更短时间内杀灭较高浓度的大肠杆菌,这表明该系列抗菌材料具备优良的杀菌能力。

### 2.2.2 抗菌稳定性

为了探究 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 的抗菌稳定性,对比了 0、1、5、10、15 和 20 d 时 d-Cu<sub>2</sub>O 和 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 的抗菌性能,结果如图 8 所示。

由图 8 可以看出,伴随材料在生理盐水中浸泡时间的延长,其抗菌效果也在逐渐下降。而且 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 的抗菌率降低趋势比 d-Cu<sub>2</sub>O 的趋势更慢,且在第 20 d 时,仍能保持 57.63% 的抗菌率,相比于 d-Cu<sub>2</sub>O 的 15.82% 的抗菌率而言更加优秀,这表明 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 的抗菌稳定性要优于 d-Cu<sub>2</sub>O,表明 Ni 的负载可以提高 d-Cu<sub>2</sub>O 的抗菌稳定性。

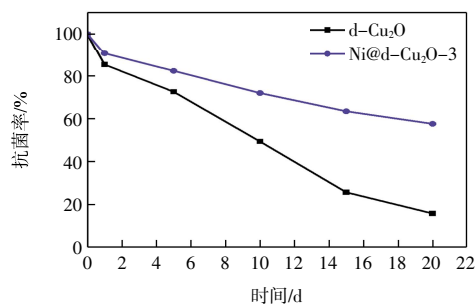


图 8 不同浸渍时间下 d-Cu<sub>2</sub>O 和 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 的抗菌率变化

Fig.8 Change in antimicrobial rate of d-Cu<sub>2</sub>O and Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 at different dipping times

### 2.2.3 离子在抗菌过程中的作用分析

为了明确 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 释放的离子在抗菌过程中的作用,本文开展了离子抗菌实验。Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 在抗菌过程中会释放铜离子至 PBS 缓冲液中,因此需要检测材料所释放的铜离子对大肠杆菌的抗菌效果。实验结果如图 9 所示。由图 9 可见,Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 的滤液在 10 min 内对大肠杆菌的抗菌率为 47.33%,这表明铜离子在抗菌过程中起着重要作用。

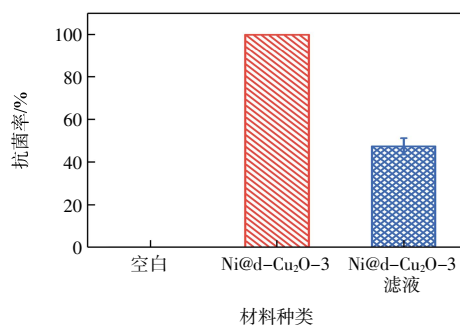


图 9 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 的离子抗菌实验结果

Fig.9 Ions antimicrobial experimental results of Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3

### 2.3 Zeta 电位分析

Zeta 电位可以反映出材料表面电荷的正负和多寡,从而可以判断材料与细菌的结合能力强弱。Zeta 电位测试结果如图 10 所示。

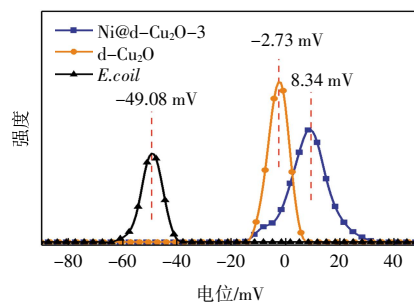


图 10 大肠杆菌、d-Cu<sub>2</sub>O 和 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 的 Zeta 电位

Fig.10 Zeta potentials of *E. coli*, d-Cu<sub>2</sub>O, and Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3

由图 10 可以发现,大肠杆菌的 Zeta 电位为 -49.08 mV,这主要是因为细菌外膜的阴离子磷脂或磷脂酰丝氨酸带负电而导致的<sup>[19]</sup>。而 d-Cu<sub>2</sub>O 和 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 的 Zeta 电位则分别为 -2.73 mV 和 8.34 mV。相比于 d-Cu<sub>2</sub>O, Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 拥有更大的 Zeta 电位,这表明 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 可以通过静电力更高效地与大肠杆菌结合,从而杀死大肠杆菌<sup>[24]</sup>。

## 2.4 淬灭实验

GSH 是一种常用的活性氧淬灭剂<sup>[25]</sup>,也是一种 Cu<sup>+</sup> 的强配体(log β = 19.1)<sup>[26]</sup>,可以清除体系中所有的氧化活性物种并整合所有的 Cu<sup>+</sup>。Cu<sup>+</sup>能够与细胞内的蛋白质和 DNA 结合破坏其结构,从而导致细胞内无法进行正常生理活动,进而使细胞死亡<sup>[27]</sup>。因此通过使用 GSH 进行淬灭实验,便可以判断材料抗菌过程中除了离子抗菌和氧化抗菌之外是否有其他影响因素的存在。为了研究 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 杀灭大肠杆菌过程中涉及的具体氧化活性物种,还进行了一系列其他淬灭实验。淬灭实验结果如图 11 所示。

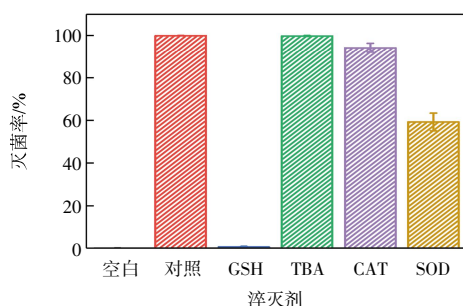


图 11 不同淬灭剂对大肠杆菌抗菌实验的影响

Fig.11 Effect of different scavengers on antimicrobial experiments against *E. coli*

由图 11 可知,当加入 GSH 时, Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 的抗菌性能从 99.89%降低到 0.57%,材料的抗菌能力基本消失。由于上文中 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 的离子杀菌能力约占抗菌材料的 47.3%,这表明 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 抗菌过程仅涉及离子抗菌和氧化抗菌。

TBA 是常用的羟基自由基·OH 淬灭剂<sup>[28]</sup>,加入 TBA 后, Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 的抗菌率从 99.89%降低到 99.78%,这表明·OH 在抗菌过程中几乎没有贡献; CAT 可以清除体系中的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>[29]</sup>,在加入 CAT 后, Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 的抗菌率从 99.89%降低到 94.21%,表明 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在抗菌过程中有作用,但贡献较小; SOD 可以清除体系中的超氧阴离子 O<sub>2</sub><sup>-</sup><sup>[30]</sup>,当加入 SOD 时, Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 的抗菌率从 99.89%降低到 59.27%,由此表明在抗菌过程中, O<sub>2</sub><sup>-</sup> 是氧化抗菌的关键氧化活性物种。

## 2.5 抗菌机理分析

综上所述,在质量分数为 0.9%的生理盐水中, Ni

@d-Cu<sub>2</sub>O-3 杀灭大肠杆菌的机理如图 12 所示。

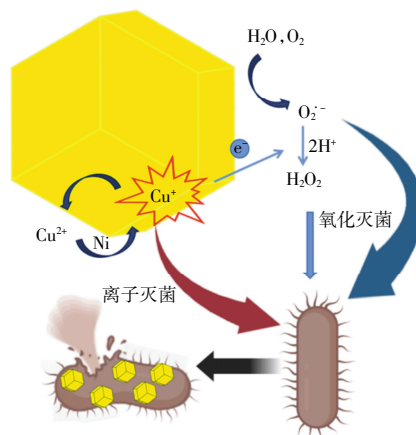


图 12 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 对大肠杆菌的抗菌机理

Fig.12 Antimicrobial mechanism of Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 against *E. coli*

Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 通过静电力吸附在大肠杆菌表面; Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 释放 Cu<sup>+</sup>, 并与大肠杆菌内的蛋白质和 DNA 结合, 破坏其正常生理活动致使其死亡; Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 与 O<sub>2</sub> 结合并生成大量的 O<sub>2</sub><sup>-</sup>, 这些活性氧化物对大肠杆菌造成氧化损伤; 单质 Ni 的金属活性更强, 负载后可以保护 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 的 Cu<sup>+</sup>, 防止其被 O<sub>2</sub> 快速氧化, 从而使 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 的抗菌性能与抗菌稳定性有所提升。

## 3 结论

本文合成了一系列 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-*x* 抗菌材料, 并测试了其对大肠杆菌的抗菌性能。利用 XRD、SEM、TEM、FTIR 和拉曼光谱对抗菌材料的组成、结构与形貌进行了分析, 考察其抗菌性能, 并采用淬灭实验分析抗菌过程中的关键活性物种, 结果表明:

(1) 相比于未负载状态和其他 Ni 载量, Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 在生理盐水中 10 min 内对大肠杆菌的杀灭对数值可以达到 2.95, 即抗菌率为 99.89%, 即便是浸泡在生理盐水 20 d 后, Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 在 10 min 内对大肠杆菌的抗菌率仍能达到 57.63%, 展现出了优异的抗菌稳定性。

(2) 相比于未负载状态下的 d-Cu<sub>2</sub>O 材料, Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 拥有更高的 Zeta 电位, 表明 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 可以更高效地通过静电力与大肠杆菌结合从而对其进行杀灭。

(3) 在抗菌过程中 Ni@d-Cu<sub>2</sub>O-3 所释放的 Cu<sup>+</sup> 离子在 10 min 内对大肠杆菌的抗菌率为 47.33%; O<sub>2</sub><sup>-</sup> 是氧化抗菌过程中的关键氧化活性物种。

综上所述,本文工作为解决  $\text{Cu}_2\text{O}$  在抗菌过程中稳定性不足和抗菌时效短的问题提供了新的解决途径。

#### 参考文献:

- [1] Wang Y, Yang Y N, Shi Y R, et al. Antibiotic-free antibacterial strategies enabled by nanomaterials: Progress and perspectives[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(18): 1904106.
- [2] 孙婷婷, 侯兴刚, 李静, 等.  $\text{Ag}^+$ 注入对  $\text{TiO}_2$  纳米管抗菌和亲水性能的影响[J]. *天津师范大学学报(自然科学版)*, 2018, 38(3): 32-35, 41.  
Sun Tingting, Hou Xinggang, Li Jing, et al. Effects of  $\text{Ag}^+$  implantation on the antibacterial and hydrophilic properties of  $\text{TiO}_2$  nanotubes[J]. *Journal of Tianjin Normal University (Natural Science Edition)*, 2018, 38(3): 32-35, 41(in Chinese).
- [3] Zietz B P, Dunkelberg H. The history of the plague and the research on the causative agent *Yersinia pestis*[J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2004, 207(2): 165-178.
- [4] 陆嘉渔, 蔡国强, 高宗春, 等. 纺织品常用的抗菌整理剂的应用综述[J]. *现代纺织技术*, 2023, 31(3): 251-262.  
Lu Jiayu, Cai Guoqiang, Gao Zongchun, et al. Review of commonly used antibacterial finishing agents for textiles [J]. *Advanced Textile Technology*, 2023, 31(3): 251-262 (in Chinese).
- [5] Wright G D. Mechanisms of resistance to antibiotics[J]. *Current Opinion in Chemical Biology*, 2003, 7(5): 563-569.
- [6] Da Costa W V, Da Silva Pereira B, Montanha M C, et al. Hybrid materials based on cotton fabric- $\text{Cu}_2\text{O}$  nanoparticles with antibacterial properties against *S. aureus* [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 201: 339-343.
- [7] Ding R, Li X B, Wang J, et al. Antifouling properties and release of dissolved copper of cold spray  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$  coatings for ships and steel structures in marine environment[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2018, 27(11): 5947-5963.
- [8] Yan J H, Li M, Wang H F, et al. Preparation and property studies of chitosan-PVA biodegradable antibacterial multilayer films doped with  $\text{Cu}_2\text{O}$  and nano-chitosan composites[J]. *Food Control*, 2021, 126: 108049.
- [9] 杨苏娥.  $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$  复合抗菌材料的设计及抗菌机理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2021.  
Yang Su'e. Design and antibacterial mechanism of  $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$  composite antibacterial materials[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2021 (in Chinese).
- [10] Yang Z Q, Ma C C, Wang W, et al. Fabrication of  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Ag}$  nanocomposites with enhanced durability and bactericidal activity[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 557: 156-167.
- [11] Li H L, Zhang L Q, Zhang X H, et al. Self-enhanced antibacterial and antifouling behavior of three-dimensional porous  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanoparticles functionalized by an organic-inorganic hybrid matrix[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(32): 38808-38820.
- [12] Jiang Y, Ding M N, Liu L, et al. Antibacterial effect of  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  photocatalytic composite on *Pseudomonas marginalis* pv. *marginalis*[J]. *Archives of Microbiology*, 2022, 204(8): 462.
- [13] Chu C Y, Huang M H. Facet-dependent photocatalytic properties of  $\text{Cu}_2\text{O}$  crystals probed by using electron, hole and radical scavengers[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(29): 15116-15123.
- [14] Huang W C, Lü L M, Yang Y C, et al. Synthesis of  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanocrystals from cubic to rhombic dodecahedral structures and their comparative photocatalytic activity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(2): 1261-1267.
- [15] Zhang Y, Deng B, Zhang T R, et al. Shape effects of  $\text{Cu}_2\text{O}$  polyhedral microcrystals on photocatalytic activity[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(11): 5073-5079.
- [16] Huang X H, Tu J P, Zhang B, et al. Electrochemical properties of NiO-Ni nanocomposite as anode material for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 161(1): 541-544.
- [17] Johan M R, Meriam Suhaimy S H, Yusof Y. Physico-chemical studies of cuprous oxide ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) nanoparticles coated on amorphous carbon nanotubes ( $\alpha$ -CNTs)[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 289: 450-454.
- [18] Hu Z R, Tong G Q, Lin D, et al. Laser sintered graphene nickel nanocomposites [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2016, 231: 143-150.
- [19] Wang K F, Lü M R, Si T, et al. Mechanism analysis of surface structure-regulated  $\text{Cu}_2\text{O}$  in photocatalytic antibacterial process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 461: 132479.
- [20] Yu X J, Zhang J, Zhang J, et al. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin using Zn-doped  $\text{Cu}_2\text{O}$  particles: Analysis of degradation pathways and intermediates[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 374: 316-327.
- [21] Chen B H, Kumar G, Wei Y J, et al. Experimental revelation of surface and bulk lattices in faceted  $\text{Cu}_2\text{O}$  crystals[J]. *Small*, 2023, 19(44): 2303491.
- [22] Wang Y, Kai Gary Kwok C, Xiao D Z, et al. Improving the p-type conductivity of  $\text{Cu}_2\text{O}$  thin films by Ni doping and their heterojunction with n-ZnO[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 590: 153047.
- [23] Du J, Hu Y J, Wan X, et al. Constructing type-II and S-scheme heterojunctions of  $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6\cdot\text{H}_2\text{O}$  polyhedra by *in situ* etching  $\text{Cu}_2\text{O}$  with different exposed facets for (下转第 66 页)