

# 氧化亚铜的 $\text{SiO}_2$ 复合改性及其抗菌性研究

张明慧, 杨伟柯, 郑旭明

(浙江理工大学理学院化学系, 杭州 310018)

**摘 要:** 用葡萄糖还原法制备纳米氧化亚铜,考察不同表面活性剂和温度对氧化亚铜形貌的影响。对四面体氧化亚铜( $\text{Cu}_2\text{O}$ )表面进行了  $\text{SiO}_2$  包覆改性,以避免  $\text{Cu}_2\text{O}$  与纤维在纺丝挤出工艺过程中的直接接触。采用 FESEM、XRD 和 XPS 分别对  $\text{Cu}_2\text{O}$  及其包覆体  $\text{Cu}_2\text{O}@\text{SiO}_2$  的形貌、结晶性和元素组成进行了表征。结果表明, $\text{Cu}_2\text{O}$  表面被  $\text{SiO}_2$  均匀包覆。 $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{Cu}_2\text{O}@\text{SiO}_2$  对金黄色葡萄球菌的抗菌性进行实验研究,结果显示,在接触时间为 30 min 时, $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{Cu}_2\text{O}@\text{SiO}_2$  的最小抑菌浓度分别为 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  和 25  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

**关键词:** 氧化亚铜; 复合物; 形貌; 抗菌性能;  $\text{SiO}_2$

**中图分类号:** TQ343.5

**文献标志码:** A

## 0 引 言

纤维的功能化改性是提高纤维附加值的重要手段,抗菌纤维在赋予纤维功能化的同时,大大提高了纤维的附加值。用于制备抗菌纤维的抗菌剂根据成分不同可以分为天然、有机、无机和复合抗菌剂四大类<sup>[1]</sup>。天然抗菌剂毒性低、使用安全,但是耐热性差,持续时间短。有机抗菌剂抗霉菌效果比较好,但不耐热且容易产生耐药性。无机和复合抗菌剂凭其独特的优点,在抗菌研究领域占有重要地位。铜银锌是具有代表性的无机抗菌剂。银的抗菌效果最好但是容易变色,影响产品性能;铜的抗菌效果仅次于银,逐渐成为研究热点。就铜及其氧化物的抗菌性已经有了一些研究<sup>[2-3]</sup>。Pang 等<sup>[4]</sup>研究了不同形貌氧化亚铜对不同菌种的抗菌性及选择性,结果表明氧化亚铜具有较强的抗菌性,且四面体氧化亚铜对细菌没有选择性,即广谱性好。Shen 等<sup>[5]</sup>、Lee 等<sup>[6]</sup>以金黄色葡萄球菌为模型,研究了氧化亚铜对金黄色葡萄球菌的抑制机理,结果显示,可能是氧化亚铜纳米粒子被吸附到细胞表面,通过破坏细胞壁,增加细胞膜的渗透性,从而降低细菌生存能力。Ren 等<sup>[7]</sup>解释了八面体和四面体氧化亚铜抗菌性不

同的原因及缓冲液的不同对抗菌的影响。

近年来,以氧化亚铜作为抗菌剂的抗菌纤维材料已开始工业应用。但在挤出工艺过程中,氧化亚铜与聚酯纤维的直接接触会引发纤维的降解。已知在纺丝时添加适量的二氧化硅可以使纤维有更好的可纺性和拉伸性能的优点<sup>[8-10]</sup>,而二氧化硅又能对氧化亚铜进行包覆改性,故本文将研究氧化亚铜表面二氧化硅的包覆,并测试氧化亚铜及其复合物的抗菌性能。

## 1 试 验

### 1.1 实验材料与仪器

实验材料:硫酸铜(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司);葡萄糖(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);油酸(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司);氢氧化钠(分析纯,天津市永大化学试剂有限公司);十二烷基硫酸钠(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);氨水(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司);正硅酸乙酯(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司)。

实验仪器:电子天平(上海青海仪器有限公司);JJ-1 电动搅拌器(金坛市晶玻实验仪器厂);真空干

燥箱(上海一恒科学仪器有限公司);X射线衍射仪(德国布鲁克公司);恒温水油浴锅(杭州惠创仪器设备有限公司);热场发射扫描电子显微镜(Hitachi公司);X射线光电子能谱(美国 Thermo Fisher 公司)。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 氧化亚铜的制备

0.002 mol 的五水硫酸铜溶解在 80 mL 的蒸馏水中形成溶液,此后将 5 mL 油酸和 40 mL 无水乙醇在连续搅拌的情况下加入到上述溶液中,当混合溶液加热至 100℃时,加入 20 mL 的氢氧化钠(16 mmol, 0.64 g)溶液,5 min 后加入 60 mL 的葡萄糖(6.84 g)溶液,不断搅拌 60 min,逐渐形成砖红色沉淀,离心,洗涤,干燥。

### 1.2.2 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{SiO}_2$ 的合成

氧化亚铜(0.012 g)分散在 9 mL 无水乙醇和 12 mL 超纯水的混合溶液中,超声 5 min,将 28% 的氨水溶液稀释成 5.6%,50  $\mu\text{L}$  稀释过的氨水加入上述溶液中搅拌 15 min,然后 30  $\mu\text{L}$  正硅酸乙酯在室温的条件下加入上述混合溶液中,搅拌 3 h,离心,用无水乙醇洗涤 3~5 次,60℃真空干燥过夜。

## 1.3 结构表征和抗菌性能的测试

结构表征:产物的物相用 D8 Discover 型 X 射线衍射仪(XRD)来进行分析(扫描速率为 0.02°/s,扫描方式选取  $\text{CuK}\alpha$  X-Ray 多层腹镜单色 2 $\theta$  的方式,电压和电流分别设置为 40 kV 和 40 mA,波长为  $\lambda=0.154$  nm,扫描范围选取 20~80°),粒子的形貌用 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)来表征,样品的元素分析用能谱图(EDS)和 X 射线光电子能谱(XPS)来表征。

抗菌测试:按 GB/T 21510—2008《粉末抗菌性能实验方法》中的抑菌圈法和菌落计数法测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Cu}_2\text{O}$ 和 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{SiO}_2$ 的结构表征

当表面活性剂为油酸,设置不同温度 25、60、100℃制备砖红色沉淀氧化亚铜。结果只有 100℃时有砖红色沉淀生成,小于 100℃时没有沉淀生成。

由于反应温度较高,为了降低反应温度,用表面活性剂十二烷基硫酸钠 SDS 代替油酸,设置了不同的温度如 25、60、100℃进行实验,发现当温度为 60℃时有砖红色沉淀生成。通过调节硫酸铜和表面活性剂 SDS 的比例制备了四面体氧化亚铜,当  $m(\text{SDS})/m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$  为 11.536 时,生成的氧化亚铜为四面体。对不同形貌的氧化亚铜及

$\text{Cu}_2\text{O}@\text{SiO}_2$  作 SEM 分析,结果如图 1 所示。从图 1(c)可以看出, $\text{Cu}_2\text{O}$  的外面包覆了一层物质,且(d)显示为 Cu、O 和 Si 元素,可以断定这层薄薄的物质为  $\text{SiO}_2$ 。

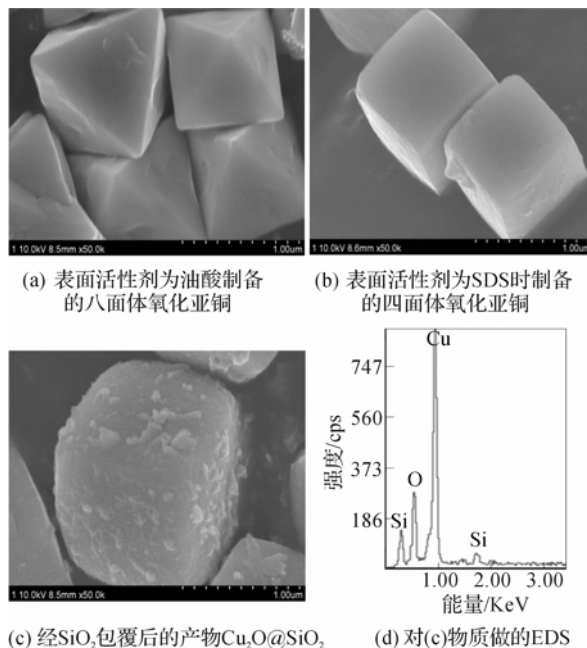


图1 不同形貌氧化亚铜及  $\text{Cu}_2\text{O}@\text{SiO}_2$  的 SEM 图

对样品做表面元素分析,结果如图 2 所示,其上图是  $\text{Cu}_2\text{O}$  的 XPS 全图,Cu2p3 的吸收峰在 932.04 eV,与标准  $\text{Cu}_2\text{O}$  的 XPS 谱图中的 Cu2p3 相一致,说明此样品为  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,O1s 的吸收峰在 530.22 eV,与  $\text{Cu}_2\text{O}$  中  $\text{O}^{2-}$  的带能相符合,更加证实了样品为  $\text{Cu}_2\text{O}$ ;其下图为样品  $\text{Cu}_2\text{O}@\text{SiO}_2$  的表面元素 XPS 全图,含有 Cu, Si, O 和少量吸附的 C 元素,Cu2p3 的峰明显降低,出现了 Si 元素且 O 元素增加,再次说明  $\text{Cu}_2\text{O}$  表面有沉积物  $\text{SiO}_2$ 。

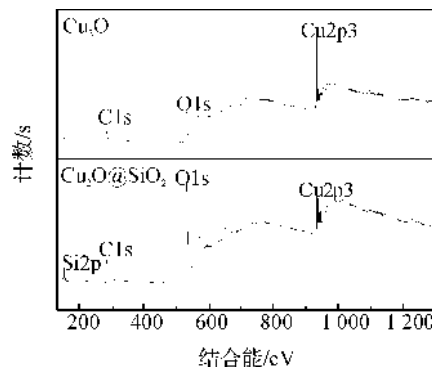


图2  $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{Cu}_2\text{O}@\text{SiO}_2$  的 X 射线光电子能谱图

对  $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{Cu}_2\text{O}@\text{SiO}_2$  样品作 XRD 分析,结果如图 3 所示。从图 3 曲线 a, b 在 2 $\theta$  为 29, 36, 42, 61, 73°处的峰与标准 pdf 卡片中氧化亚铜(110)、(311)、(111)、(200)、(220)的峰相一致,没有出现其

他物质的峰,因此合成的氧化亚铜纯净,且 a 中的衍射峰强度明显高于 b 的,说明八面体氧化亚铜的结晶性好。从图 3 曲线 c、d 中可以看出,Cu<sub>2</sub>O@SiO<sub>2</sub> 的 XRD 衍射峰较氧化亚铜的各晶面强度明显降低,且没有出现其他物质的峰,说明生成的包覆在 Cu<sub>2</sub>O 外的物质 SiO<sub>2</sub> 没有结晶性。

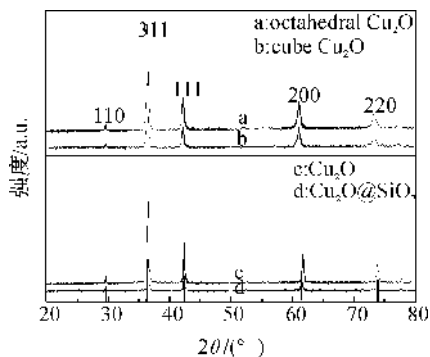


图 3 Cu<sub>2</sub>O 和 Cu<sub>2</sub>O@SiO<sub>2</sub> 的 XRD 图

## 2.2 Cu<sub>2</sub>O 和 Cu<sub>2</sub>O@SiO<sub>2</sub> 的抗菌性测试

用抑菌圈法做定性抗菌测试,对照样品为 SiO<sub>2</sub> (50 μg/mL),培养时间为 36 h,结果如图 4 所示。图 4 可明显看出,对照样品周围长满了细菌,实验样品周围都没有细菌生长,说明实验样品都具有抗菌性。

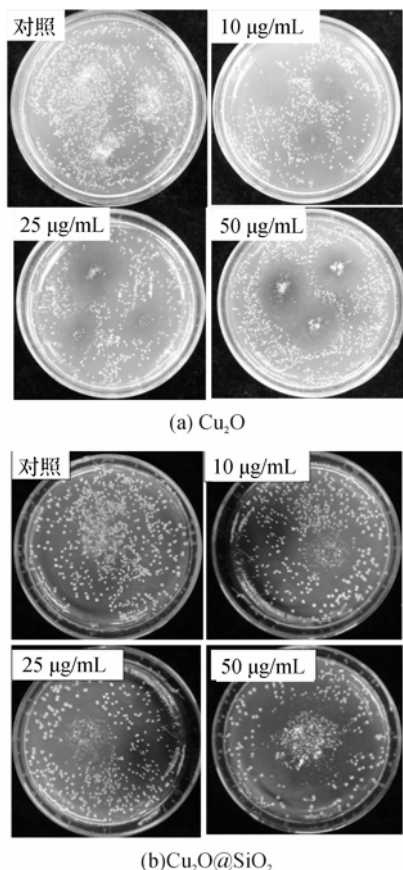


图 4 Cu<sub>2</sub>O 和 Cu<sub>2</sub>O@SiO<sub>2</sub> 的抑菌圈法测试

用菌落计数法对金黄色葡萄球菌做定量抗菌测试,分别用 10, 20, 30, 50 μg/mL 的 Cu<sub>2</sub>O 做接触 10, 20, 30 min 的抗菌测试,结果接触时间为 10 min 时 20, 30 μg/mL 的样品只有极少数细菌生长。于是对 10 μg/mL 的 Cu<sub>2</sub>O 和 Cu<sub>2</sub>O@SiO<sub>2</sub> 做接触时间的测定,结果如图 5 所示。图 5 显示,在接触 20 min 时都还有少数细菌生长,30 min 时 Cu<sub>2</sub>O 已经没有细菌生长,Cu<sub>2</sub>O@SiO<sub>2</sub> 还有少数细菌生长,接触 30 min 时,氧化亚铜的最小抑菌浓度为 10 μg/mL。

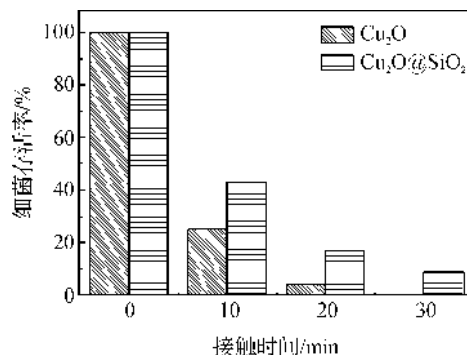


图 5 10 μg/mL Cu<sub>2</sub>O 和 Cu<sub>2</sub>O@SiO<sub>2</sub> 不同接触时间的抗菌测试结果

由上面的实验结果得知,Cu<sub>2</sub>O@SiO<sub>2</sub> 在接触 30 min 时的最小抑菌浓度应该大于 10 μg/mL,于是对复合物浓度 10、25、50 μg/mL 做接触 30 min 的抗菌测试,结果如图 6 所示,Cu<sub>2</sub>O@SiO<sub>2</sub> 的最小抑菌浓度为 25 μg/mL。

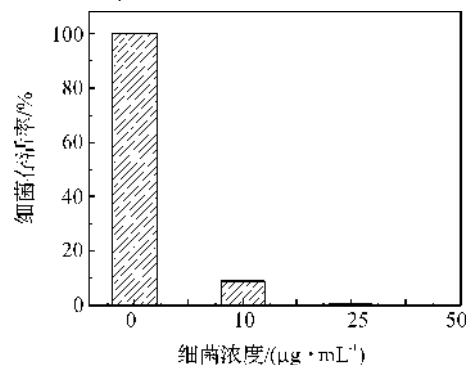


图 6 不同浓度的 Cu<sub>2</sub>O@SiO<sub>2</sub> 接触 30 min 的抗菌测试结果

## 3 结 论

a) 通过改变表面活性剂和温度可制备不同形貌氧化亚铜。

b) 氧化亚铜和聚酯熔融共混时容易使聚酯降解,已知适量二氧化硅可以使纤维有更好的可纺性和拉伸性能,于是为了防止氧化亚铜与纤维直接接触,制备了 Cu<sub>2</sub>O@SiO<sub>2</sub>,并用 SEM、EDS、XRD 和

XPS 进行表征。

c) 在接触时间为 30 min 时,  $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{Cu}_2\text{O}@\text{SiO}_2$  的最小抑菌浓度分别为  $10\ \mu\text{g/mL}$  和  $25\ \mu\text{g/mL}$ , 从静态角度表明,  $\text{Cu}_2\text{O}@\text{SiO}_2$  的抗菌性下降, 同时从侧面表明  $\text{SiO}_2$  成功包覆到  $\text{Cu}_2\text{O}$  的外面, 从而可以避免  $\text{Cu}_2\text{O}$  与纤维的直接接触。

致谢: 本文的抗菌实验得到浙江理工大学生命科学学院胡秀芳教授和他的硕士研究生钱鹏的指导和帮助, 在此表示衷心的感谢。

#### 参考文献:

- [1] 王 军, 葛 婕, 徐 虹. 载铜抗菌棉纤维的制备及其抗菌性能[J]. 环境与健康杂志, 2007, 24(2): 103-106.
- [2] Trapalis C C, Kokkoris M, Perdikakis G, et al. Study of antibacterial composite  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  thin coatings[J]. J Sol-Gel Sci Technol, 2003, 26: 1213-1218.
- [3] Gabbay J, Mishal J. Copper oxide impregnated textiles with potent biocidal activities[J]. J Ind Text, 2006, 35: 323.
- [4] Pang H, Gao F, Lu Q Y. Morphology effect on antibacterial activity of cuprous oxide[J]. Chem Commun, 2009(9): 1076-1078.
- [5] Shen C L, Li Y F, Qin W J, et al. Investigations of the interaction between cuprous oxide nanoparticles and staphylococcus aureus[J]. Sci China Ser B Chem, 2009, 52(7): 1028-1032.
- [6] Lee Y G, Kimb S, Park S H. Morphology-dependent antibacterial activities of  $\text{Cu}_2\text{O}$ [J]. Materials Letters, 2011, 65: 818-820.
- [7] Ren J, Wang W L, Sun S M, et al. Crystallography facet-dependent antibacterial activity: the case of  $\text{Cu}_2\text{O}$  [J]. Ind Eng Chem Res, 2011, 50: 10366-10369.
- [8] 乌 艳, 刘全勇, 石 瑞, 等. 纳米二氧化硅补强可生物降解聚酯弹性体的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 26(5): 147-150.
- [9] 王 敏. 纳米二氧化硅/不饱和聚酯复合材料的制备及性能研究[D]. 桂林: 桂林理工大学, 2009.
- [10] 攀 艳, 叶忍记, 吴嘉琳. 纳米二氧化硅对涤纶纺丝性能的影响[J]. 聚酯工业, 2006, 19(4): 26-28.

## Study on $\text{SiO}_2$ Compound Modification of Cuprous Oxide and Its Antibacterial Properties

ZHANG Ming-hui, YANG Wei-ke, ZHENG Xu-ming

(Department of Chemistry, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** The glucose reduction method was used to successfully prepare cuprous oxide and the effects of different surfactants and temperatures on morphology of cuprous oxide were investigated.  $\text{SiO}_2$  modification was conducted on the surface of tetrahedral cuprous oxide ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) so as to avoid direct contact between  $\text{Cu}_2\text{O}$  and fiber in the extrusion process. The morphology, crystallinity and element of  $\text{Cu}_2\text{O}$  and  $\text{Cu}_2\text{O}@\text{SiO}_2$  samples were characterized by SEM, EDS, XRD and XPS. The results show that  $\text{Cu}_2\text{O}$  surface is evenly coated by  $\text{SiO}_2$ . Antibacterial property experiment of cuprous oxide on staphylococcus aureus was studied with  $\text{Cu}_2\text{O}$  and  $\text{Cu}_2\text{O}@\text{SiO}_2$ . The results indicate the minimal inhibitory concentration of  $\text{Cu}_2\text{O}$  and  $\text{Cu}_2\text{O}@\text{SiO}_2$  is  $10\ \mu\text{g/mL}$  and  $25\ \mu\text{g/mL}$  respectively when the contact time is 30 min.

**Key words:** cuprous oxide; compound; morphology; antimicrobial property;  $\text{SiO}_2$

(责任编辑: 张祖尧)