



二维氮化碳载铜聚酰胺纤维的制备及其抗菌性能

黄倩, 吕汪洋

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘要: 为了开发一种新型抗菌纤维, 在过硫酸钾($K_2S_2O_8$)改性的石墨相氮化碳上($g-C_3N_4$)原位生长纳米铜制备得到二维氮化碳载铜纳米复合材料(Cu/CN), 然后以聚己内酰胺(PA6)为基体, 经离心静电纺丝法制备二维氮化碳载铜聚酰胺纤维(Cu/CN@PA6)。对 Cu/CN 和 Cu/CN@PA6 的结构和性能进行表征, 并评价 Cu/CN@PA6 的抗菌活性以及细胞毒性。结果表明: Cu/CN 纳米复合材料保留了 CN 的主体结构, 负载 Cu/CN 不影响聚己内酰胺的化学结构, 并且 Cu/CN@PA6 仍有良好的热稳定性; Cu/CN@PA6 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率分别达到 99.90% 和 99.00%, 且具有较低的细胞毒性。该新型抗菌纤维有望用于医疗和工业领域。

关键词: 聚己内酰胺; 石墨相氮化碳; 过硫酸钾; 纳米铜; 离心静电纺丝

中图分类号: TQ342.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2022)07-0482-08

Preparation and antibacterial properties of two-dimensional carbon nitride copper-loaded polyamide fiber

HUANG Qian, LÜ Wangyang

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to develop a novel antibacterial fiber, two-dimensional carbon nitride copper-loaded nanocomposite (Cu/CN) was prepared by in situ growth of nano-copper on graphitic carbon nitride ($g-C_3N_4$) modified by potassium persulfate ($K_2S_2O_8$). Two-dimensional carbon nitride copper-loaded polyamide fibers (Cu/CN@PA6) were prepared by centrifugal electrospinning, the structures and properties of Cu/CN and Cu/CN@PA6 were characterized, and the antibacterial activity and cytotoxicity of Cu/CN@PA6 were evaluated. The results indicated that the Cu/CN nano-composite reserved the main structure of CN, the loading of Cu/CN didn't affect the chemical structure of polycaprolactam, and Cu/CN@PA6 still had good thermal stability. The antibacterial rates of Cu/CN@PA6 against *E. coli* and *S. aureus* reached 99.90% and 99.00% respectively, and the cytotoxicity was low. Therefore, this novel antibacterial fiber is expected to be used in medical and industrial fields.

Key words: polycaprolactam; graphitic carbon nitride; potassium persulfate; nano-copper; centrifugal electrospinning

0 引言

近年来,聚己内酰胺(PA6)微纳米纤维因其耐

磨性高、纤维直径小、吸湿性强、比重较轻、柔韧性较好、强度高优点,被广泛用于纺织服装和生物医疗等领域^[1-2]。随着消费者需求的提升,聚酰胺制品不

仅要具有高机械性能还要有一定的抗菌功效。微生物容易在纺织品表面繁殖,使得纺织品会发生霉变甚至腐烂,进而影响人体健康,亟需开发一种具有良好抗菌性能的新型功能性纺织品^[3-4]。

新型金属无机抗菌材料如银系、铜系、锌系抗菌剂和钛系抗菌剂,均具有快速杀菌且无耐药性等优点,能够极大缩短消毒时间,提高医治效率,进而降低因感染导致死亡的概率^[5-6]。其中,铜系抗菌剂具有良好的抗菌、抗病毒性,且成本低廉,因而被广泛应用于医护用品、家用纺织品和产业用纺织品^[7]。铜系抗菌剂主要分为纳米铜抗菌剂、含铜类抗菌剂和氧化物类抗菌剂。其中,纳米铜抗菌剂对大部分的革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌均具有较强的杀菌能力,但因其表面积大且能量不稳定,容易发生团聚和氧化从而导致离子大量溢出,进而对人体健康产生威胁^[8-9]。因此,保留纳米铜的抗菌性能并赋予其良好的稳定性,成为近年来的研究热点。作为一种新型的非金属半导体材料,石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)具有易制备、稳定性优异、无毒和生物相容性较好等优点,且其结构单元中C、N是以 sp^2 杂化的方式形成的高度离域的 π 键共轭结构,适用于无机抗菌剂的载体^[10-11]。

本文采用氧化还原法,以L-抗坏血酸作为还原剂,将纳米铜颗粒负载在过硫酸钾改性的石墨相氮化碳上,制备得到二维氮化碳载铜纳米复合材料(Cu/CN),并利用离心静电纺丝法制备二维氮化碳载铜聚酰胺纤维(Cu/CN@PA6)。利用大肠杆菌(*E. coli*)和金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)评价Cu/CN@PA6纤维的抗菌性能,考察Cu/CN@PA6纤维中Cu/CN添加量对其抗菌性能的影响。本文的研究结果对制备抗菌性纺织品具有一定的指导意义。

1 实验部分

1.1 实验材料

PA6和L-抗坏血酸($C_6H_8O_6$)购自于上海麦克林生物化学有限公司;二水氯化铜($CuCl_2 \cdot 2H_2O$)购自于天津市博迪化工有限公司;尿素(CH_4N_2O)和氯化钠(NaCl)购自于无锡市展望化工试剂有限公司;过硫酸钾($K_2S_2O_8$)、六氟异丙醇(HFIP)和氢氧化钾(KOH)购自于上海阿拉丁生化科技有限公司;*E. coli* (ATCC 8739)和*S. aureus* (ATCC 6538)购自于上海鲁微科技有限公司;胰酪大豆琼脂培养基、酵母浸粉和蛋白胨购自于杭州百思生物技术有限公司;0.03 mol/L磷酸盐缓冲液

(PBS, pH为7)购自于以达科技有限公司。DMEM细胞培养基、噻唑蓝(MTT)染色剂和二甲基亚砜(DMSO)购自于上海碧云天生物技术有限公司。

1.2 二维氮化碳载铜纳米复合材料(Cu/CN)的制备

称取一定量的尿素于坩埚中,锡箔纸包覆放置于马弗炉中,在空气的气氛下以 $2.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧3 h,冷却研磨得到淡黄色 $g-C_3N_4$ 。称取1.00 g的 $g-C_3N_4$,加入300.00 mL去离子水,再加入11.20 g $K_2S_2O_8$,用0.2 mol/L的KOH调至pH 12左右, $85\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温油浴锅反应6 h后离心洗涤冷冻干燥,得到CN样品。称取1.00 g的CN,加入200.00 mL去离子水后再加入3 mmol $CuCl_2 \cdot 2H_2O$,置于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温油浴锅中逐滴加入100.00 mL的1 M L-抗坏血酸,反应20 h后离心洗涤冷冻干燥得到Cu/CN样品。

1.3 二维氮化碳载铜聚酰胺纤维(Cu/CN@PA6)的制备

称取0.19 g的Cu/CN,加入20.00 mL HFIP于磁力搅拌器搅拌8 h,再加入3.55 g PA6继续磁力搅拌8 h,配制得到纺丝液,利用离心静电纺丝得到5.000%Cu/ $g-C_3N_4$ -COOH@PA6(命名为Cu/CN-4@PA6),纺丝参数:电压10 kV,转数3500 r/min,距离10 cm,纺丝头型号为27 G。用同样的制备方法得到0.625%、1.250%、2.500%和7.500%Cu/CN@PA6,分别命名为Cu/CN-1@PA6、Cu/CN-2@PA6、Cu/CN-3@PA6和Cu/CN-5@PA6。

1.4 样品表征

采用扫描电子显微镜(ULTRA55,日本)对Cu/CN、PA6和Cu/CN-4@PA6的表面形貌进行观察分析。采用透射电子显微镜(JEM-2100,日本)观察Cu/CN的形貌。采用二维X射线衍射仪(D8 Discover,德国)测试CN和Cu/CN的晶体结构。采用傅里叶红外光谱仪(Nicolet 5700, Thermo Fisher Scientific)分析CN和Cu/CN的官能团结构,扫描范围 $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 。采用热重分析仪(TGA1/DSC1,美国)分析PA6、Cu/CN和Cu/CN-4@PA6的热稳定性,测试温度范围 $30\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,在氮气的气氛下,氮气流速为 $40\text{ mL}/\text{min}$ 。采用电感耦合等离子体发射光谱仪(Perkin Elmer 8300,美国)测试Cu/CN-4@PA6中铜的含量,消解液为硝酸、盐酸和氢氟酸,消解时间30 min,消解温度 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 。采用X射线光电能谱仪(Thermo ESCALAB 250XI,美国)对Cu/CN上铜的价态进行分析。

1.5 抗菌性能测试

振荡法和菌落计数法:参照《纺织品 抗菌性能的评价 第3部分:振荡法》(GB/T 20944.3—2008)对 PA6、Cu/CN-1@PA6、Cu/CN-2@PA6、Cu/CN-3@PA6、Cu/CN-4@PA6 进行抗菌测试。用紫外灯照射灭菌 30 min 后加入 5.00 mL 的 PBS 溶液和 0.36 mL,提前稀释至 10^6 CFU/mL 的 *E. coli* 或 *S. aureus* 菌液,放入 150 r/min 的摇床反应 18 h。以 10 倍法稀释至一定的倍数后,取 0.10 mL 菌液滴到固体培养基板上,用涂布器将菌液均匀涂开,最后放入 37 °C 恒温培养箱培养 18 h,取出并计数。抗菌率 Y 的计算公式为:

$$Y/\% = \frac{W_t - Q_t}{W_t} \times 100 \quad (1)$$

其中: W_t 为空白对照样菌落数,CFU; Q_t 为实验组菌落数,CFU。

抑菌圈实验:将粉末压成直径为 1 cm 的圆形,置于紫外灯灭菌 30 min,分别将 *E. coli* 和 *S. aureus* 菌液稀释至 10^8 CFU/mL 并取 0.10 mL 至固体培养基板,用涂布器将菌液均匀涂开,再将圆形的纤维置于培养皿正中心,最后放入 37 °C 恒温培养箱培养 18 h 后取出。

1.6 细胞毒性测试

采用小鼠胚胎成纤维细胞(3T3 细胞)作为实验细胞。将细胞铺板后培养 12 h 至细胞浓度为 6×10^4 个/mL,将紫外灭菌 24 h 后的 Cu/CN-4@PA6 加入到孔板中(对照组为 3T3 细胞和 DMEM 培养基),并且每个样品组加入 0.10 mL DMEM 培养基,然后放入培养箱中培养 24 h 后取出样品,吸出培养基,并用 PBS 溶液冲洗细胞后加入 0.10 mL DMEM 培养基,再在避光条件下加入 0.02 mL MTT 染色剂,放于培养箱中 4 h 后吸出所有液体再加 150.00 mL DMSO,放入摇床 10 min,最后用酶标仪检测 490 nm 和 570 nm 处的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 Cu/CN 结构和形貌分析

为制备具有优异抗菌性能的聚酰胺纤维材料,通过在纺丝液中掺杂 Cu/CN 进行离心静电纺丝得到 Cu/CN@PA6。图 1 为 CN 和 Cu/CN 的 FTIR 图。由图 1 可知,对于 CN 和 Cu/CN 样品而言,814 cm^{-1} 处特征吸收峰归因于三嗪结构单元的变形振动,883 cm^{-1} 处特征吸收峰归因于氨基中 N—H 键的变形振动,在 1200~1500 cm^{-1} 之间的特

征吸收峰归因于 C—N 单键的伸缩振动,在 1500~1700 cm^{-1} 之间的特征吸收峰归因于 C=N 双键的伸缩振动,在 3072~3435 cm^{-1} 之间的特征吸收峰归因于 N—H 键的伸缩振动^[12]。在 1700 cm^{-1} 附近没有出现羧基的特征峰,可能是因为羧基基团含量少。由于 CN 的特征峰和 Cu/CN 的特征峰都吻合,说明 Cu/CN 仍保留了 CN 的主体结构。

图 2 为分别加 NaOH 和 H_3PO_4 后 CN 的沉降

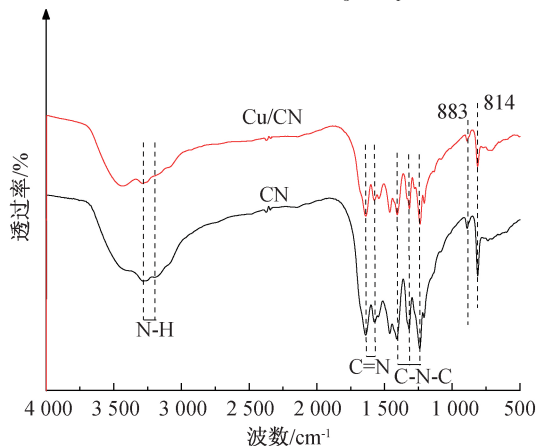


图 1 CN 和 Cu/CN 的 FTIR 图

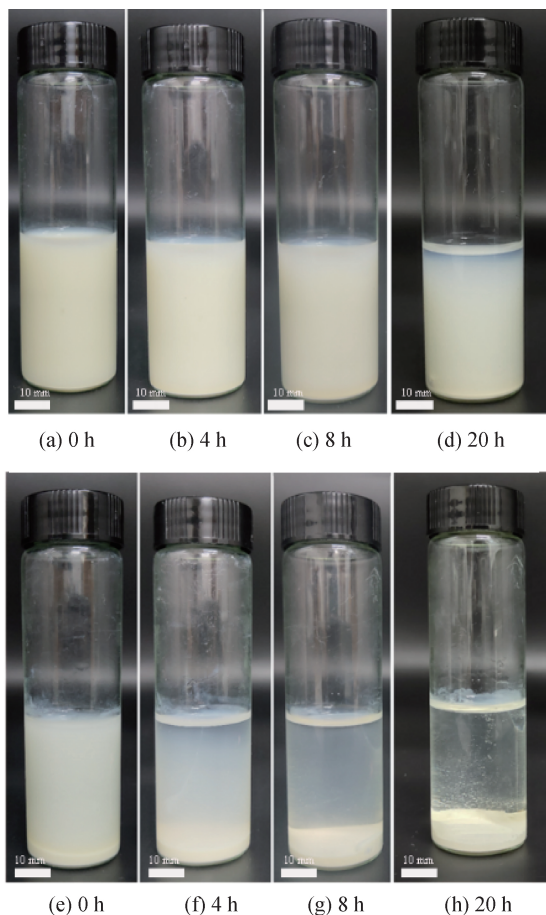


图 2 CN 的沉降照片

注:(a)—(d)加 NaOH,(e)—(h)加 H_3PO_4 。

照片。根据图 2(a)–(h)所示,加入 NaOH 之后的 0 h 形成均匀分散的水溶液,20 h 后才有部分沉淀,而加入 H_3PO_4 之后的 0 h 就有部分沉淀,在 20 h 已完全沉淀,这归因于加入 NaOH 会生成 $-COONa$, $-COONa$ 在水里比 $-COOH$ 更容易电离,证明了过硫酸钾改性后的 $g-C_3N_4$ 产生了羧基团^[13]。

图 3 为 Cu/CN 的 XPS 图。根据图 3(a)全谱图可知,Cu/CN 样品主要存在 C、N、O、Cu 四种化学元素。图 3(b)为 C 1s 的高分辨谱图,可以看出 Cu/CN 分别在 284.7、286.3 eV 和 288.1 eV 存在 C—C、C—N 和 C—C=N 的特征峰^[13]。图 3(c)为

N 1s 的高分辨谱图,可以看出 Cu/CN 分别在 398.6、400.1 eV 和 401.0 eV 存在 C—N=C、N—(C)₃ 和 N—H 的特征峰^[13]。图 3(d)为 O 1s 的高分辨谱图,可以看出 Cu/CN 分别在 531.7 eV 和 533.1 eV 存在 $g-C_3N_4$ 表面氧化物和 C—O 特征峰。图 3(e)为 Cu 2p 的高分辨谱图,可以看出 Cu/CN 含有 932.4 eV 的 $Cu2_{p3/2}$ 和 952.2 eV 的 $Cu2_{p1/2}$ 属于 Cu^0 特征峰^[14-15]。此外,还观察到位于 934.3 eV 和 954.7 eV 处归属于 Cu^{2+} 。因此,所制备的 Cu/CN 中 Cu 元素有两个价态组成,其中 Cu^0 为主要化学态,少量的 Cu^{2+} 可能是被空气氧化所致。

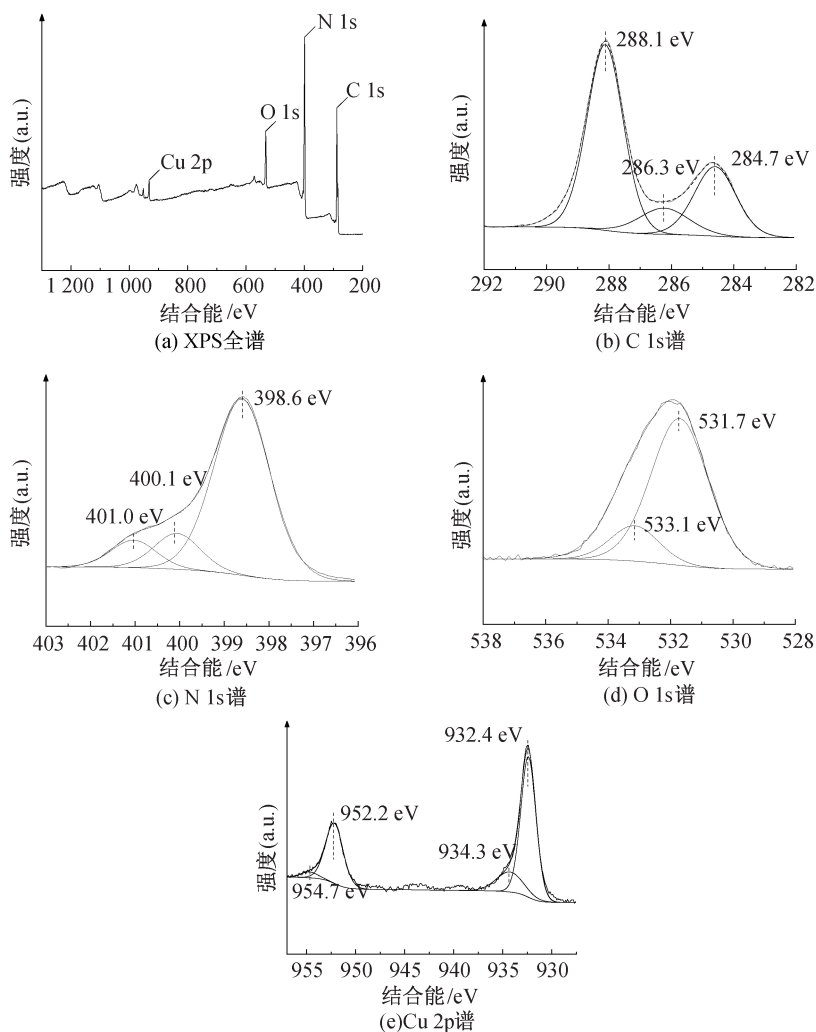


图 3 Cu/CN 的 XPS 图

图 4 为 CN 和 Cu/CN 的 XRD 图。根据图 4 可知,由过硫酸钾改性得到的 CN 在 13.2° 和 27.6° 处出现了 2 个明显的衍射峰,对应于 $g-C_3N_4$ 的 (100) 和 (002) 衍射晶面,分别是由三嗪环结构单元面内的堆积和共轭芳香族体系层间堆积形成^[16]。当原位生长纳米铜制备得到二维氮化碳载铜纳米复合材料

后,所制备的 Cu/CN 除 CN 位置的衍射峰外,在 2θ 值为 43.3° 处出现了一个新的衍射峰,该结晶峰对应的是面心立方晶系单质铜的 (111) 衍射晶面,说明铜被成功的负载在 CN 上。

图 5 为 Cu/CN 的 SEM 图,展示了 Cu/CN 的微观形貌。Cu/CN 有很多片层堆垛而成,中间留有

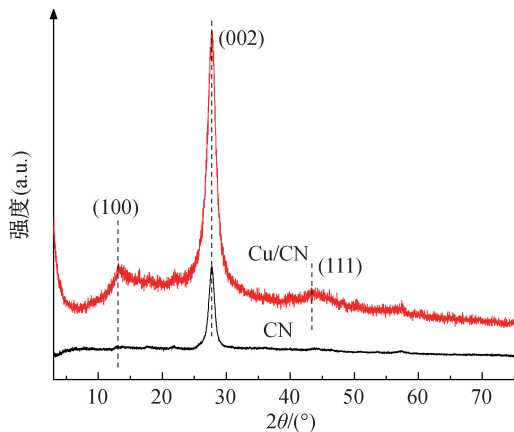
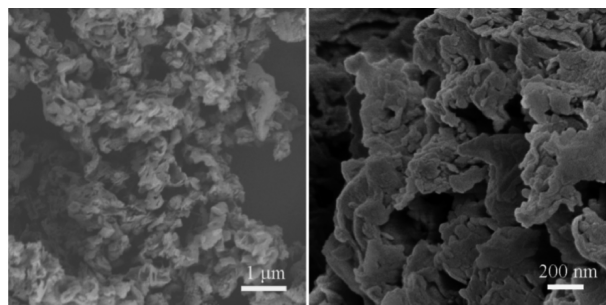


图4 CN和Cu/CN的XRD图

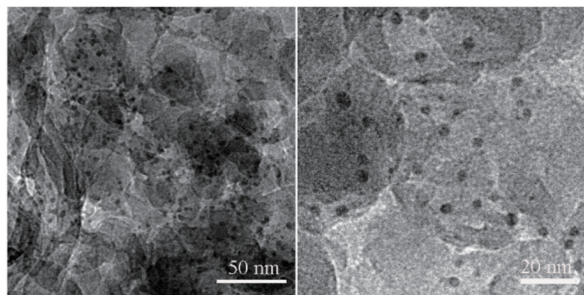
部分空隙,说明对 $g-C_3N_4$ 的羧基化处理和纳米铜的引入并没有破坏 $g-C_3N_4$ 纳米片的层状结构。一方面片层结构提供了更多的位点,使铜的负载量进一步增加且不易团聚;另一方面片层结构使得菌和样品能够充分接触,从而达到更好的杀菌效果。



(a) Cu/CN (10000×) (b) Cu/CN (40000×)

图5 Cu/CN的SEM图

图6为Cu/CN的TEM图。由图6可知,黑点的边缘可以观察到多层片状结构,与SEM结果一致。图6中观察到一种扁圆状黑点,尺寸分布比较均匀,可能是被成功还原的纳米铜。从图中看出纳米铜均匀的分布在 $g-C_3N_4$ 上,说明 $g-C_3N_4$ 可以提高纳米铜的分散性,降低出现团聚情况。



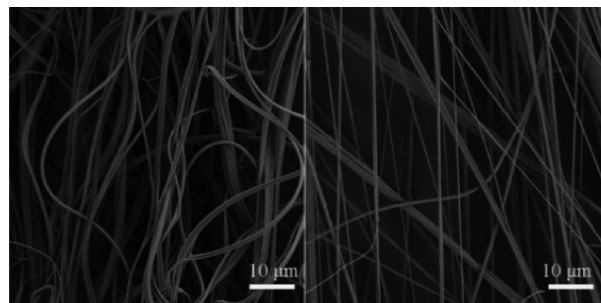
(a) Cu/CN (b) Cu/CN

图6 Cu/CN的TEM图

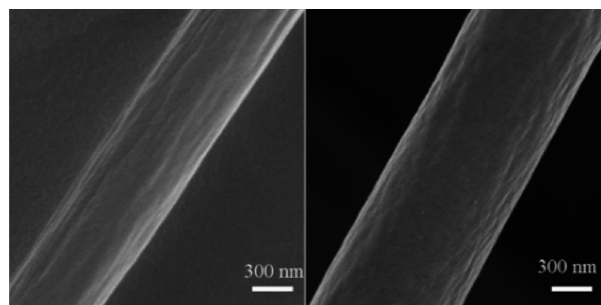
2.2 Cu/CN@PA6结构和形貌分析

图7为PA6和Cu/CN-4@PA6的SEM图。

如图7(a)~(d)所示,PA6和Cu/CN-4@PA6纤维呈无序状态,相对比PA6光滑的表面,Cu/CN-4@PA6表面也没有观察到团聚的颗粒现象,说明离心纺丝技术将Cu/CN包覆到PA6里面,并没有改变纤维的形貌。



(a) PA6 (3000×) (b) Cu/CN-4@PA6 (3000×)



(c) PA6 (30000×) (d) Cu/CN-4@PA6 (30000×)

图7 PA6和Cu/CN-4@PA6的SEM图

图8为Cu/CN、PA6和Cu/CN-4@PA6的TG图。如图8所示,Cu/CN的初始分解温度为314℃,最大热失重温度为695℃,700℃残留率为10.52%,其热分解分为三个阶段:第一阶段是由于样品表面水分的蒸发造成的;第二阶段为Cu/CN表面官能团的分解,比如羧基;第三阶段为主要的大分子分解成小分子^[17]。PA6的初始分解温度为350℃,最大热失重温度为493℃,700℃残留率为7.16%,其热分解分为两个阶段:第一阶段是由于样品表面水分的蒸发造成的;第二阶段为PA6分子链的分解。根据图8局部放大图可知,在500℃时,Cu/CN-4@PA6的残留率比PA6的残留率高1.91%,这部分可能是Cu/CN;在600℃时,Cu/CN-4@PA6总损失质量和PA6趋于一致复合后的Cu/CN-4@PA6,纤维也具有良好热稳定性。通过电感耦合等离子体质谱来测定Cu/CN-4@PA6中铜的含量,可以得到Cu/CN-4@PA6上的铜含量为0.27%,从而推算53.6 mg的Cu/CN-4@PA6上的铜含量大概为0.15 mg。

2.3 抗菌性能分析

为了研究Cu/CN@PA6的抗菌性能,对CN和

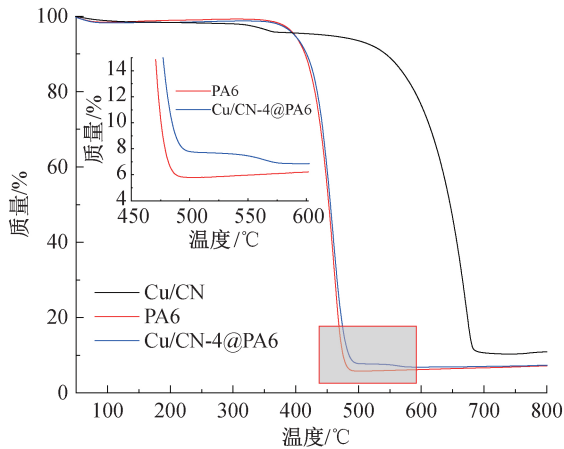


图 8 Cu/CN、PA6 和 Cu/CN-4@PA6 的 TG 图

Cu/CN 进行抑菌圈实验。如图 9 所示, CN 没有抑菌圈,说明 CN 对 *E. coli* 和 *S. aureus* 均没有抗菌效果; Cu/CN 显示出明显的抑菌圈,说明 Cu/CN 对 *E. coli* 和 *S. aureus* 均有抗菌效果。为了进一步探究 Cu/CN@PA6 纤维中 Cu/CN 添加量对其抗菌性能的影响,利用振荡法和菌落计数法来评估对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的抗菌性能。根据图 10 和图 11 所示,PA6 对 *E. coli* 和 *S. aureus* 均没有抗菌效果,反而会促进菌的增长; Cu/CN-1@PA6、Cu/CN-2@PA6、Cu/CN-3@PA6、Cu/CN-4@PA6 和 Cu/CN-5@PA6 对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的抗菌率分别是 63.67% 和 87.08%, 96.96% 和 96.20%, 99.00% 和 97.57%, 99.90% 和 99.00%, 99.90% 和 99.00%。由此可以说明,PA6 本身不具有抗菌能力,但是随着 Cu/CN 含量的增加,抗菌效果也随之增加,而且 Cu/CN@PA6 对大肠杆菌的抗菌效果更好,这可能是因为 Cu/CN@PA6 中的纳米铜与水在有氧的条件发生化学反应,能产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和活性氧离子($\text{O}_2^{\cdot-}$),这些活性氧自由基(ROS)具有很强的氧化还原作用,能够破坏微生物细胞增殖能力,从而起到杀菌的作用^[18]。

2.4 安全性分析

细胞毒性是影响产品在医疗和工业领域应用的另一个重要参数^[19]。图 12 为 Cu/CN-4@PA6 处理 3T3 细胞的细胞活性图。根据图 12 可知,采用 MTT 测定法对 Cu/CN-4@PA6 进行细胞毒性评估,测试结果显示细胞活性为 90%,证明 Cu/CN-4@PA6 具有较低的细胞毒性。

3 结论

为制备具有优异抗菌性能的聚酰胺纤维材料,本文以 L-抗坏血酸为还原剂,在过硫酸钾改性后的石

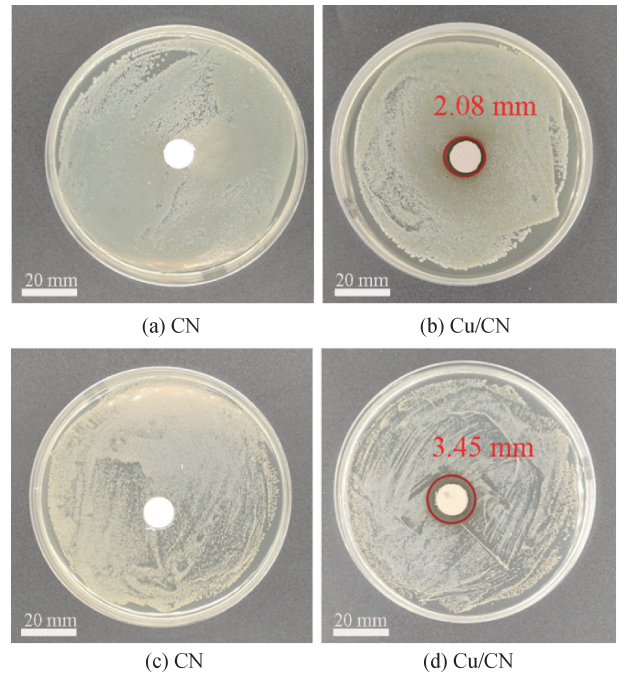


图 9 CN 和 Cu/CN 的抑菌圈照片

注: (a)和(b)为 *E. coli*; (c)和(d)为 *S. aureus*。

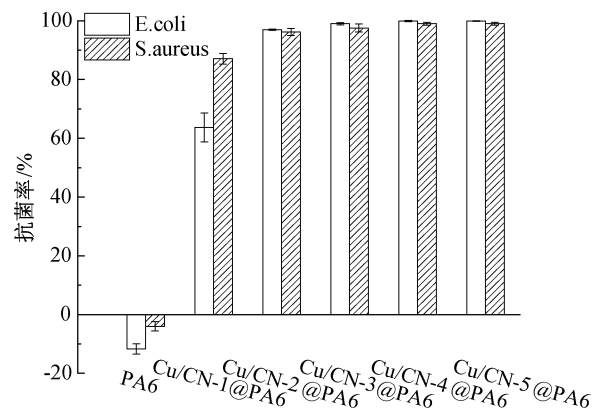


图 10 不同含量的 Cu/CN@PA6 的抗菌率

墨相氮化碳上原位生长纳米铜,并通过离心静置法成功地制备得到二维氮化碳载铜聚酰胺纤维。通过 SEM、TEM、XRD、FTIR 等分析了 Cu/CN 纳米复合材料和 Cu/CN@PA6 的结构特征,并测试了 Cu/CN@PA6 的抗菌性能和细胞毒性,主要研究结果如下:

a) Cu/CN 纳米复合材料保留了 CN 的主体结构,也没有改变 CN 的形貌; CN 能在极大程度上使纳米铜能均匀分布,降低出现团聚情况; Cu/CN@PA6 仍然保持 PA6 的形貌和结构; Cu/CN@PA6 有良好的热稳定性。

b) 抗菌性能和毒性测试结果表明,纳米铜含量仅为 0.27% 的 Cu/CN@PA6 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率分别能达到 99.90% 和 99.00%; 细胞毒性试验证实, Cu/CN@PA6 对人体是安全的。

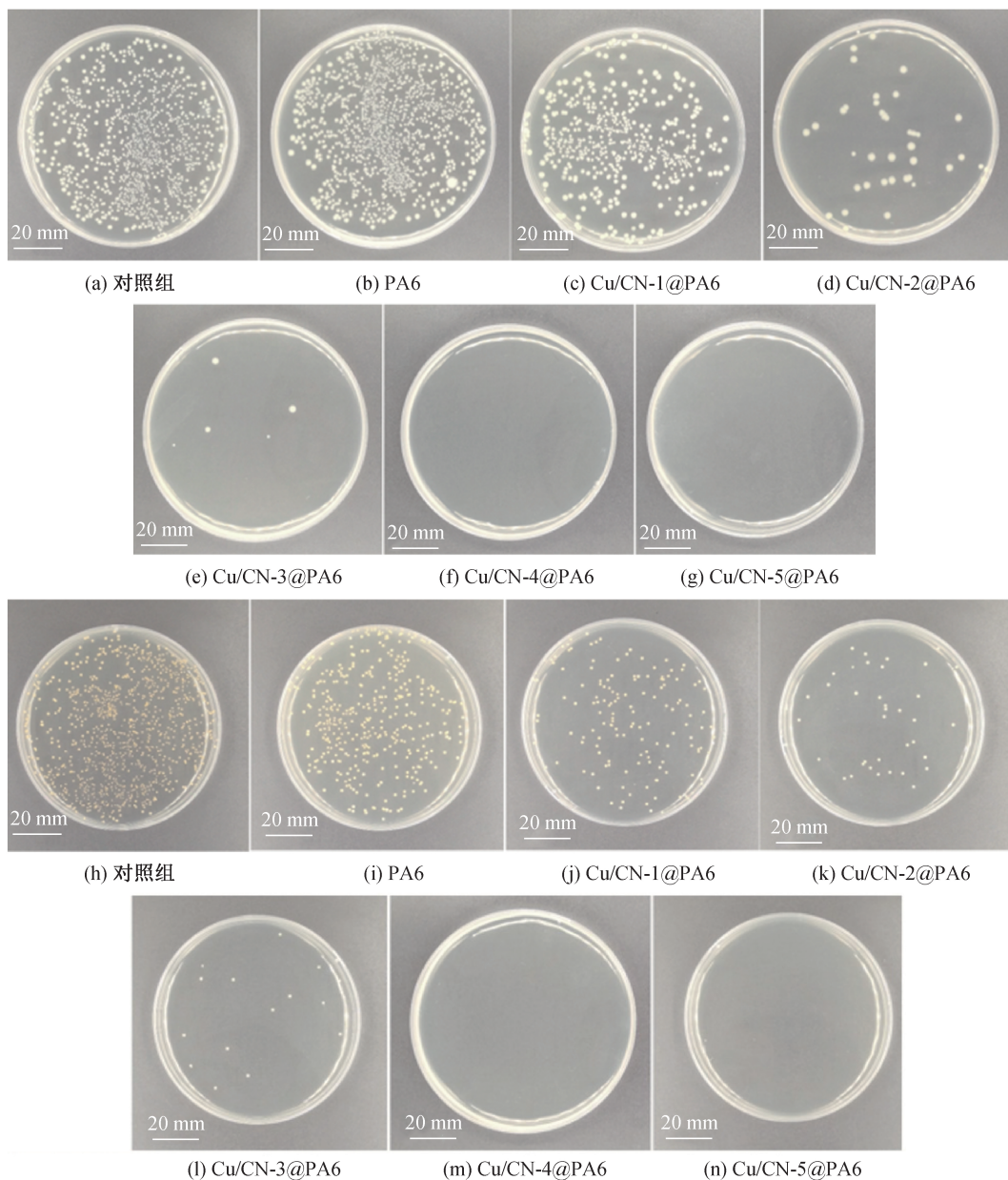


图 11 不同样品的杀菌测试照片

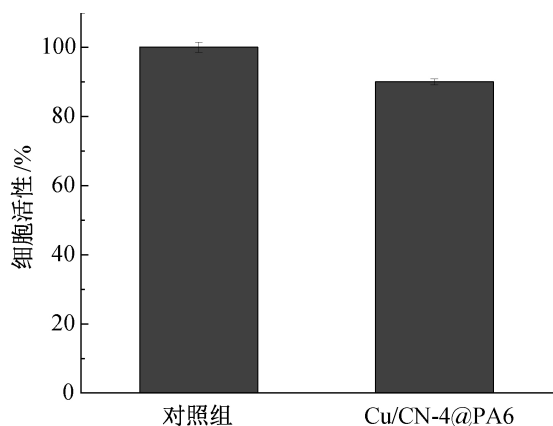
注:(a)-(g)为 *E. coli*, (h)-(n)为 *S. aureus*。

图 12 Cu/CN-4@PA6 处理 3T3 细胞的细胞活性图

参考文献:

- [1] 徐娜, 陶亚楠, 邢燕梅, 等. 胶原蛋白/聚酰胺纤维非织造材料的构建[J]. 现代化工, 2021, 41(10): 101-106.
- [2] 赖慧玲, 张雪华, 张顺花. 新型架状硅酸盐改性聚酰胺 6 纤维的制备及性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2019, 41(6): 763-768.
- [3] 杨宏珊. 无机纳米材料在纺织品抗菌性能中的应用[J]. 中国纤检, 2021(1): 127-128.
- [4] 崔绮嫦. 专家解读: 什么是抗菌纺织品? 抗菌性如何界定? [J]. 中国纤检, 2019(12): 53-55.
- [5] 郭一婧, 张铭哲, 段昶晟, 等. 无机抗菌材料的抗菌性能研究与应用[J]. 云南化工, 2020, 47(9): 18-20.
- [6] 宋登鹏, 周佳艳, 朱坤坤, 等. 纺织用抗菌整理剂的研

- 究进展[J]. 西安工程大学学报, 2020, 34(2): 26-36.
- [7] Wang Z Y, Liang K, Chan S W, et al. Fabrication of nano CuAl_2O_4 spinel for copper stabilization and antibacterial application [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 371: 550-557.
- [8] Wang Z Y, Tang Y Y, Wang T, et al. Nano CuAl_2O_4 spinel mineral as a novel antibacterial agent for PVDF membrane modification with minimized copper leachability[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 368: 421-428.
- [9] Bashiri Rezaie A, Montazer M, Mahmoudi Rad M. Low toxic antibacterial application with hydrophobic properties on polyester through facile and clean fabrication of nano copper with fatty acid[J]. Materials Science and Engineering: C, 2019, 97: 177-187.
- [10] Pan J Y, Liu C, Wang J Q, et al. Visible-light enabled C4-thiocyanation of pyrazoles by graphite-phase carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) [J]. Tetrahedron Letters, 2021, 77: 153253.
- [11] 慕成龙, 刘晨艳, 崔晓峰, 等. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 基纳米复合材料的抗菌性能研究进展[J]. 化工新型材料, 2021, 49(11): 63-67.
- [12] 秦礼平, 饶邵盛, 高帅, 等. 银-氧化亚铜/壳聚糖/石墨相氮化碳的制备及其光催化抗菌性能[J]. 化工新型材料, 2021, 49(7): 102-106.
- [13] 纪丁愈, 熊明彪, 刘冬, 等. $\text{MoS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纳米催化剂光催化深度处理造纸废水研究[J]. 中国造纸, 2021, 40(10): 57-62.
- [14] He M, Lu L Y, Zhang J C, et al. Facile preparation of L-ascorbic acid-stabilized copper-chitosan nanocomposites with high stability and antimicrobial properties[J]. Science Bulletin, 2015, 60(2): 227-234.
- [15] Pourmorteza N, Arianezhad M, Behmadi H, et al. Preparation of novel bisphenanthro [9, 10-d] imidazoles with an efficient copper nano magnetic catalyst [J]. Organic Preparations and Procedures International, 2022, 54(1): 79-87.
- [16] 周存, 杜佳佳. 水溶性聚己内酰胺磷酸酯盐的制备与性能研究及应用[J]. 化工新型材料, 2021, 49(2): 209-213.
- [17] 陈雪, 王松博, 何婷, 等. 界面高分散 Au 调控 p-TiO₂/Au/g-C₃N₄ Z 型结的构建及光催化性能研究[J]. 功能材料, 2021, 52(8): 8017-8023.
- [18] Abebe B, Zereffa E A, Tadesse A, et al. A review on enhancing the antibacterial activity of ZnO: mechanisms and microscopic investigation [J]. Nanoscale Research Letters, 2020, 15(1): 190.
- [19] Vasiljević J, Štular D, Kalcíková G, et al. New insights into antibacterial and antifungal properties, cytotoxicity and aquatic ecotoxicity of flame retardant PA6/DOPO-derivative nanocomposite textile fibers[J]. Polymers, 2021, 13(6): 905.

(责任编辑:刘国金)