



# 氧化亚铜准球形聚集体的合成及其抗菌性能

张晓辉<sup>1</sup>, 胡英<sup>2</sup>, 黄飞桥<sup>1</sup>, 吕路明<sup>1</sup>, 彭志勤<sup>1</sup>, 颜志勇<sup>2</sup>

(1. 浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018; 2. 嘉兴学院材料与纺织工程学院, 浙江嘉兴 314000)

**摘要:**以废弃葡萄果肉提取物(Waste grape pulp extract, WGPE)为还原剂,采用液相还原法将硫酸铜还原成氧化亚铜准球形聚集体( $\text{Cu}_2\text{O-SA}$ ),借助傅里叶变换红外光谱仪、X射线薄膜衍射仪、X射线光电子能谱、扫描电子显微镜和场发射透射电子显微镜等表征分析 $\text{Cu}_2\text{O-SA}$ 的化学结构和形貌,测定反应条件对 $\text{Cu}_2\text{O-SA}$ 形貌和粒径的影响,并评价 $\text{Cu}_2\text{O-SA}$ 的抗菌效果。结果表明:以WGPE替代葡萄糖为还原剂或提高WGPE的浓度均有利于 $\text{Cu}_2\text{O-SA}$ 的合成;提高还原剂浓度和反应温度可使 $\text{Cu}_2\text{O-SA}$ 的粒径变小,粒径分布区间变窄,比表面积增大; $\text{Cu}_2\text{O-SA}$ 是通过晶粒团聚生长并相互融合形成的多晶粉末,且随着生长时间的增加 $\text{Cu}_2\text{O-SA}$ 会发生聚集和表面重建; $\text{Cu}_2\text{O-SA}$ 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的最小抑菌质量浓度均在3.125~6.250 g/L。该研究对氧化亚铜纳米颗粒的合成和抗菌领域的应用具有指导意义。

**关键词:**氧化亚铜;准球形聚集体;液相还原法;废弃葡萄;还原糖;抗菌

**中图分类号:** TQ131.2

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851(2023)11-0681-10

**引文格式:** 张晓辉, 胡英, 黄飞桥, 等. 氧化亚铜准球形聚集体的合成及其抗菌性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2023, 49(6): 681-690.

**Reference Format:** ZHANG Xiaohui, HU Ying, HUANG Feiqiao, et al. Synthesis and antibacterial properties of cuprous oxide quasi-spherical aggregates[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2023, 49(6): 681-690.

## Synthesis and antibacterial properties of cuprous oxide quasi-spherical aggregates

ZHANG Xiaohui<sup>1</sup>, HU Ying<sup>2</sup>, HUANG Feiqiao<sup>1</sup>, LÜ Luming<sup>1</sup>, PENG Zhiqin<sup>1</sup>, YAN Zhiyong<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. College of Materials and Textile Engineering, Jiaxing University, Jiaxing 314000, China)

**Abstract:** With waste grape pulp extract (WGPE) as a reducing agent, copper sulfate was reduced to cuprous oxide quasi-spherical aggregates ( $\text{Cu}_2\text{O-SA}$ ) by liquid phase reduction method. The chemical structure and morphology of  $\text{Cu}_2\text{O-SA}$  were analyzed by Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscope (SEM), and field emission transmission electron microscope (TEM), and the effects of reaction conditions on the morphology and particle size of  $\text{Cu}_2\text{O-SA}$  were measured. Finally, the antibacterial effect of  $\text{Cu}_2\text{O-SA}$  was evaluated. The results indicate that using WGPE as a reducing agent instead of glucose or increasing the concentration of WGPE is beneficial for the formation of  $\text{Cu}_2\text{O-SA}$ . Increasing the concentration of the reducing agent and reaction temperature can reduce the particle size of  $\text{Cu}_2\text{O-SA}$ , narrow the particle size distribution range, and increase the specific surface area.  $\text{Cu}_2\text{O-SA}$  is a polycrystalline powder formed by the aggregation and fusion of grains, and as the growth time increases,  $\text{Cu}_2\text{O-SA}$  undergoes aggregation and surface reconstruction. The minimum inhibitory concentration of  $\text{Cu}_2\text{O-SA}$  against both *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* ranges from 3.125 g/L to 6.250 g/L.

收稿日期: 2023-02-08 网络出版日期: 2023-06-07

基金项目: 浙江省基础公益研究计划项目(LGG21E030011); 嘉兴市科技计划项目(2020AY10014)

作者简介: 张晓辉(1997—), 男, 浙江嘉兴人, 硕士研究生, 主要从事新纤维材料及功能性纤维材料方面的研究。

通信作者: 颜志勇, E-mail: yzyong77@zjxu.edu.cn

This study is of great significance for the synthesis of cuprous oxide nanoparticles and their application in the antibacterial field.

**Key words:** cuprous oxide; quasi-spherical aggregates; liquid phase reduction method; waste grapes; reducing sugar; antibacterial

## 0 引言

近年来,细菌的耐药性受到了广泛的关注,氧化亚铜( $\text{Cu}_2\text{O}$ )作为一种新型抗菌剂可有效解决细菌耐药性的问题<sup>[1-2]</sup>, $\text{Cu}_2\text{O}$ 与细菌接触期间释放 $\text{Cu}^{2+}$ 和活性氧来杀死细菌,并且细菌在铜表面难以形成保护性生物膜,因此 $\text{Cu}_2\text{O}$ 相比其他金属纳米材料表现出更好的抗菌活性<sup>[3]</sup>。

$\text{Cu}_2\text{O}$ 的抗菌活性受比表面积和形貌影响,粒径较小的 $\text{Cu}_2\text{O}$ 抗菌活性较好,球体的抗菌活性优于立方体<sup>[4]</sup>。 $\text{Cu}_2\text{O}$ 晶体在形态演变过程中会形成具有较高比表面积的氧化亚铜准球形聚集体( $\text{Cu}_2\text{O}$ -SA)<sup>[5]</sup>,具有较好的抗菌活性。 $\text{Cu}_2\text{O}$ -SA的比表面积受粒径影响,通过改变原料的摩尔比、反应温度和表面活性剂等参数,可以获得不同粒径的 $\text{Cu}_2\text{O}$ -SA<sup>[6-10]</sup>。因此,探究 $\text{Cu}_2\text{O}$ 晶体的生长过程和反应条件有助于合成比表面积更大的 $\text{Cu}_2\text{O}$ -SA。

香蕉和甘蔗渣等含糖水果提取物中含有丰富的还原糖,利用含糖水果提取物可合成 $\text{Cu}_2\text{O}$ 晶体<sup>[11-12]</sup>。该方法使 $\text{Cu}_2\text{O}$ 晶体表现出更好的生物相容性<sup>[13]</sup>,从而拓展了其作为抗菌剂在生物医药等领域的应用。葡萄水果中也含有丰富的葡萄糖和果糖等还原糖,同时还含有多酚、类黄酮和有机酸等植物活性成分<sup>[14]</sup>,因此废弃葡萄果肉提取物(Waste grape pulp extract, WGPE)有望作为合成 $\text{Cu}_2\text{O}$ 晶体的还原剂。

本文以WGPE为还原剂,通过液相还原法合成 $\text{Cu}_2\text{O}$ -SA,同时探究了反应温度和还原剂及其浓度对 $\text{Cu}_2\text{O}$ -SA形貌和粒径的影响,并分析 $\text{Cu}_2\text{O}$ -SA的微观生长过程,最后评价了 $\text{Cu}_2\text{O}$ -SA的抗菌性能,论文结果为 $\text{Cu}_2\text{O}$ 晶体的形貌粒径控制与抗菌性能研究奠定理论基础。

## 1 实验方法

### 1.1 实验试剂

五水硫酸铜( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,分析纯,99%),氢氧化钠( $\text{NaOH}$ ,97%),D-无水葡萄糖( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ,99%),肉汤培养基(10 g/L蛋白胨、5 g/L牛肉膏和5 g/L氯化钠)和琼脂培养基(10 g/L蛋白胨、5 g/L

牛肉膏、5 g/L氯化钠和15 g/L琼脂粉)均购自上海麦克林生化科技有限公司;自制废弃葡萄果肉提取物(WGPE,29.1 mmol/L葡萄糖、30.9 mmol/L果糖);第二代金黄色葡萄球菌和大肠杆菌均购自上海鲁微科技有限公司。

### 1.2 氧化亚铜的合成

配制300 mL摩尔比为1.0:12.5的五水硫酸铜、氢氧化钠二元溶液,在磁力搅拌下缓慢加热至40、60℃和80℃时加入WGPE,反应10 min后迅速冷却使反应停止;离心所得的沉淀物用去离子水和乙醇反复洗涤,最后湿态样品通过真空干燥后密封备用。反应条件设计如下:

控制还原剂浓度和反应温度不变,分别用1.08 g葡萄糖和10 mL WGPE作为还原剂,葡萄糖实验组记为GL01, WGPE实验组记为WG01。

控制还原剂和反应温度不变,改变还原剂浓度(0.01、0.02、0.03 mol/L和0.04 mol/L),设置实验组分别记为WG02、WG03、WG04和WG05。

控制还原剂和还原剂浓度不变,改变反应温度(40、60℃和80℃),设置实验组分别记为WG06、WG03和WG01。

氧化亚铜的具体合成参数见表1。

表1 氧化亚铜的合成参数

实验组	浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )			反应温度/℃
	五水硫酸铜	还原剂	氢氧化钠	
GL01	0.010	0.020	0.125	80
WG01	0.010	0.020	0.125	80
WG02	0.010	0.010	0.125	60
WG03	0.010	0.020	0.125	60
WG04	0.010	0.030	0.125	60
WG05	0.010	0.040	0.125	60
WG06	0.010	0.020	0.125	40

### 1.3 表征方法

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)在400~4000 cm<sup>-1</sup>的范围内分析样品的官能团结构;采用X射线薄膜衍射仪(XRD)在2θ为20°~90°范围内分析样品的晶体结构;采用X射线光电子能谱(XPS)分析样品的元素组成和化学价态;采用扫描电子显微镜(SEM)观察样品的形貌和粒径;采用200 kV场发射透射电子显微镜(TEM)观察样品的

晶面和晶面间距;采用分光光度计法和酶法等方法测定 WGPE 中还原糖浓度,具体方法参考文献[15-16]。

#### 1.4 抗菌性能

抑菌圈测定:以细菌纤维素膜为载体,使用打孔器将复合膜裁剪成直径为 5 mm 的圆形膜,对样品进行抑菌圈测定。金黄色葡萄球菌和大肠杆菌在肉汤培养基中 30 ℃ 活化 24 h,将活化后的菌液稀释至  $10^8$  个/mL。加热琼脂培养基,并倒入培养皿中冷却凝固,移取 100  $\mu$ L 稀释后的菌液于琼脂培养基表面,并用无菌三角涂布棒涂抹均匀,最后将圆形复合膜贴于培养基表面,30 ℃ 倒置培养 16 h。

最小抑菌浓度测定:配制质量浓度 50 mg/mL  $\text{Cu}_2\text{O}$  悬浮液,取用 1~9 号无菌试管,每管加入 1 mL 无菌肉汤培养基。1 号试管中加入 1 mL  $\text{Cu}_2\text{O}$  悬浮液,混匀后取出 1 mL 加入到 2 号试管中,依次梯度稀释至 7 号试管。然后向 1~7 号试管中依次加入 100  $\mu$ L 稀释后的菌液,8 号试管不加菌

液作为对照,9 号试管不加  $\text{Cu}_2\text{O}$  悬浮液作为对照。将 1~9 号试管 30 ℃ 培养 16 h,然后每个试管移取 100  $\mu$ L 培养液于琼脂培养基表面并涂抹均匀,30 ℃ 倒置培养 16 h 后记录结果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Cu}_2\text{O}$ -SA 的化学结构分析

图 1 为不同还原剂合成的样品 GL01 和 WG01 的 FT-IR 图。2 个样品具有相似的红外吸收峰,表明采用 WGPE 合成的样品与葡萄糖合成的具有相似的官能团结构(图 1(a))。放大图 1(a)中 560~680  $\text{cm}^{-1}$  吸收带(图 1(b))显示:2 种材料分别在 623  $\text{cm}^{-1}$  和 619  $\text{cm}^{-1}$  处显示出特征吸收峰,对应于 Cu—O 键的伸缩振动,且样品 WG01 较样品 GL01 发生轻微红移,归因于样品粒径的增加<sup>[17]</sup>。因此,采用 WGPE 作为还原剂合成的样品与葡萄糖合成的样品在官能团结构上相比无显著差异。

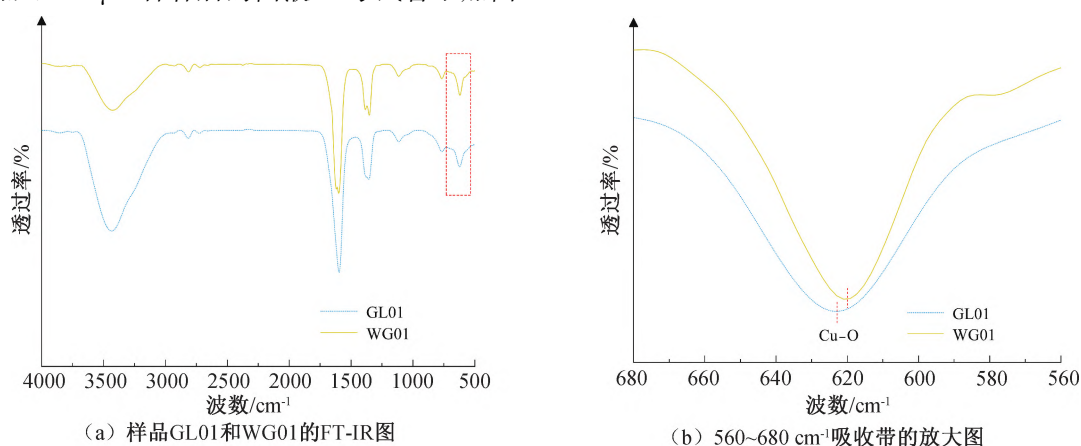


图 1 样品 GL01 和 WG01 的 FT-IR 图

图 2 为不同还原剂、还原剂浓度和反应温度下合成的样品的 XRD 图。不同反应条件下合成的样品均具有(110)、(111)、(200)、(220)和(311)特征衍射面,与赤铜矿的标准图谱(PDF 05-0667)一致,且未观察到 CuO 或 Cu 的特征衍射面(图 2),表明不同反应条件下合成的样品均具有相同的晶体结构。使用式(1)计算样品 GL01 和 WG01 的晶粒尺寸:

$$D = \frac{\lambda \times \kappa}{b \times \cos \theta} \quad (1)$$

其中:  $D$  是晶粒尺寸, nm;  $\kappa$  是 Scherrer 常数, 1.075;  $\lambda$  是 X 射线波长, 1.5405 Å;  $\theta$  是布拉格角, (°);  $b$  是峰的半峰全宽(FWHM), rad。经过计算, GL01 和 WG01 的晶粒尺寸分别为 3.48 nm 和 4.05 nm,表明反应过程中均有小晶粒的形成。

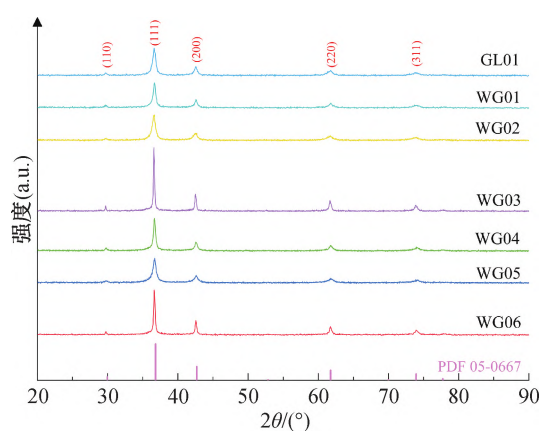


图 2 样品的 XRD 图

通过 X 射线光电子能谱对样品 WG01 进行元素和价态分析,结果如图 3 所示。样品 WG01 主要



存在 Cu 和 O 两种元素(图 3(a))。图 3(b)为 Cu 2p 的高分辨率谱图,其中 932.68 eV 和 952.8 eV 处的峰分别与 Cu 2p<sub>3/2</sub> 和 Cu 2p<sub>1/2</sub> 的结合能相关,因此样品 WG01 可能为单质铜或一价铜,同时在 946.1 eV 处存在微弱的宽卫星峰,主要是由于样品

表面存在微量的 Cu<sup>2+</sup>。为了进一步分析样品 WG01 中 Cu 元素的价态,分析样品中 Cu 元素的俄歇谱,并通过式(2)计算俄歇谱峰的动能为 916.5 eV,表明样品 WG01 主要为 Cu<sup>+</sup> 产物<sup>[18]</sup>(见图 3(c))。

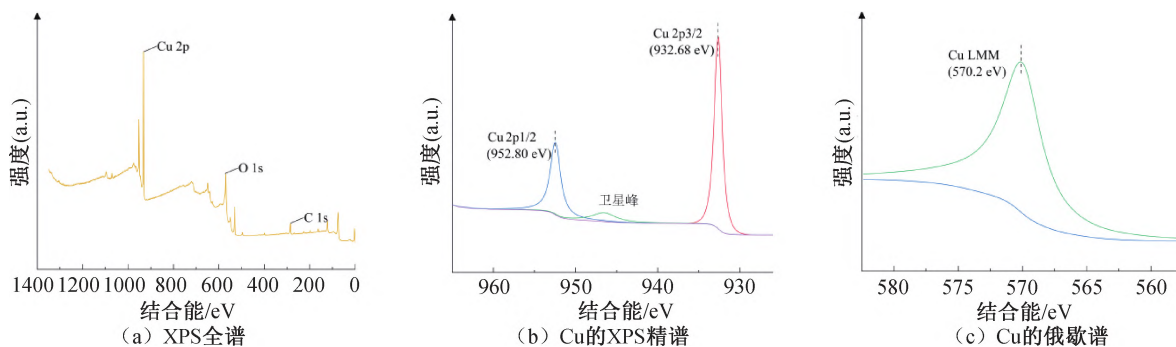


图3 样品 WG01 的 XPS 图

综上所述,结合官能团、晶体结构、元素组成和化学价态的分析结果可以得出,利用还原剂 WGPE 合成的晶体样品为 Cu<sub>2</sub>O。

$$h\nu = E_k + E_b + E_r \quad (2)$$

其中: $h\nu$  为 X 射线源光电子的能量,1486.6 eV; $E_k$  为俄歇谱峰的动能,eV; $E_b$  光电子的结合能,eV; $E_r$  为原子的反冲能量,eV。

## 2.2 Cu<sub>2</sub>O-SA 的形貌分析

图 4 为不同反应条件下合成 Cu<sub>2</sub>O 的 SEM 图和粒径分布区间图。样品 GL01 呈类立方体和类球形形貌,平均粒径( $AD$ )为 665 nm(图 4(a))。样品 WG01 具有规则球形形貌,平均粒径为 766 nm(图 4(b))。球形形貌的形成主要与反应溶液的 pH 相关,Cu<sub>2</sub>O 的(111)和(110)晶面中的 Cu 原子上的悬空键使晶面带正电<sup>[19]</sup>,反应体系中的 OH<sup>-</sup> 通过与悬空键结合从而稳定晶面并阻碍晶粒的团聚生长。WGPE 中的果酸可以中和反应体系中的 OH<sup>-</sup>,降低反应体系的 pH 值(表 2),使得晶核向各个晶面均匀生长并且促使晶核聚集生长形成球形和多晶形貌。从样品 WG02 中可以观察到不规则形貌,平均粒径为 1255 nm(图 4(c));WG03 和 WG04 中均可观察到类球形形貌,平均粒径分别为 1230 nm 和 1178 nm(图 4(d)–(e));样品 WG05 为球形形貌,平均粒径为 519 nm(图 4(f))。随着 WGPE 浓度的增加反应体系的 pH 值下降,样品的形貌逐渐从不规则向球形转变,同时样品 WG02 相比 WG03 粒径并没有明显减小,但粒径分布区间却明显变窄,是由于随着还原剂浓度增加成核时间减少,晶核的生长逐渐同步。从样品 WG06 中观察到

粒径分布区间较宽的类球形形貌,平均粒径为 891 nm(图 4(g))。结合样品 WG03 和 WG01 的粒径及其分布区间,可以得出随着温度的增加 Cu<sub>2</sub>O-SA 的粒径分布区间逐渐变窄,这是由于反应温度的增加会提高 Cu<sup>+</sup> 的浓度,从而促使晶核爆发式形成,晶核趋向同步生长。因此,随着还原剂浓度和反应温度的增加,Cu<sub>2</sub>O-SA 的粒径分布区间逐渐变窄,粒径逐渐减小,使得比表面积逐渐增大。

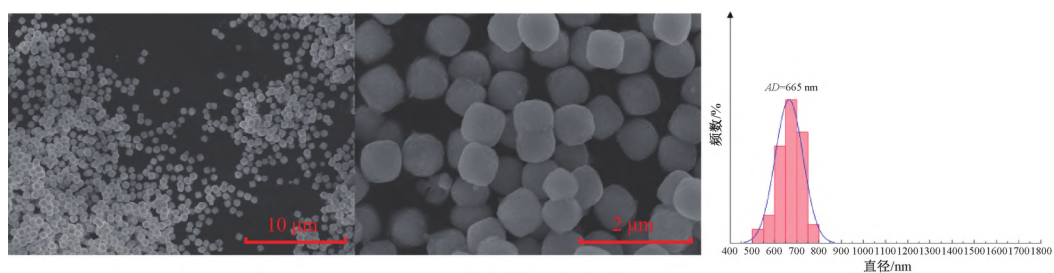
表2 反应前后反应体系的 pH 值

反应阶段	样品的 pH 值				
	GL01	WG01	WG02	WG04	WG05
反应前	3.37	1.89	2.16	1.75	1.70
反应后	12.13	11.08	11.65	10.69	10.65

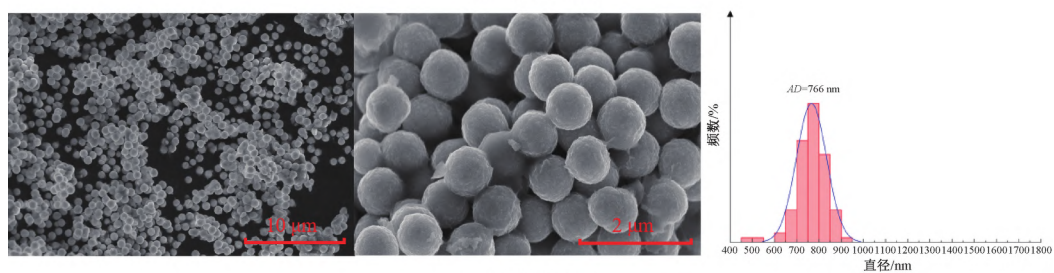
图 5 为样品 WG01 的 TEM、SAED 和 HRTEM 图。样品 WG01 是粒径约为 700 nm 的 Cu<sub>2</sub>O-SA(图 5(a))。在样品 WG01 的选区电子衍射图中观察到 Cu<sub>2</sub>O-SA 的多晶衍射环,说明样品为多晶粉末,并显示了 Cu<sub>2</sub>O-SA 的(110)、(111)和(220)晶面(图 5(b)),与样品 XRD 分析中所观察的衍射面一致。样品 WG01 的 HRTEM 图显示了结构均匀的(111)和(220)晶面,面间距  $D$  分别为 0.25 nm 和 0.15 nm(图 5(c)–(d)),与赤铜矿图案(PDF 05-0667)的(111)和(220)晶面间距相一致。

## 2.3 Cu<sub>2</sub>O-SA 的微观生长过程分析

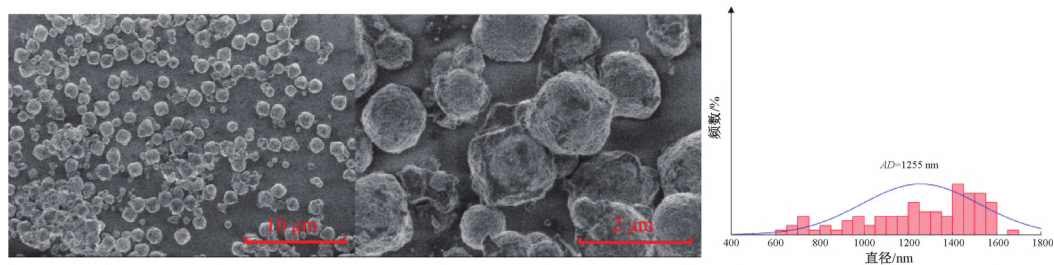
图 6 为 Cu<sub>2</sub>O-SA 的生长过程 SEM 图。反应开始阶段反应体系中存在大量纳米粒子,纳米粒子向晶核聚集使得晶核缓慢生长,晶核的数量受 Cu<sup>+</sup> 的浓度影响,而 Cu<sup>+</sup> 的浓度会随着还原剂浓度的增加和反应温度的升高而增加(图 6(a))。纳米粒子



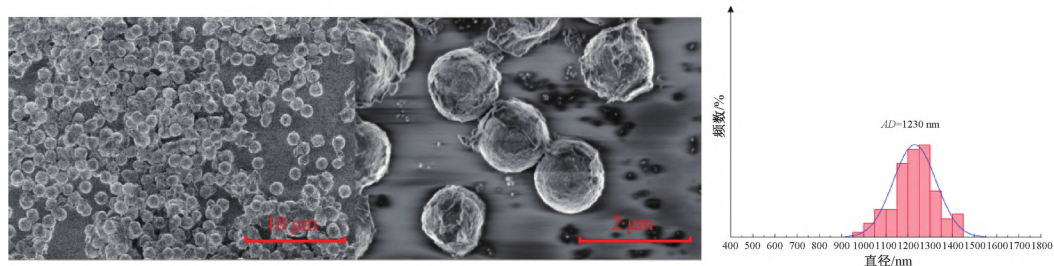
(a) 样品GL01



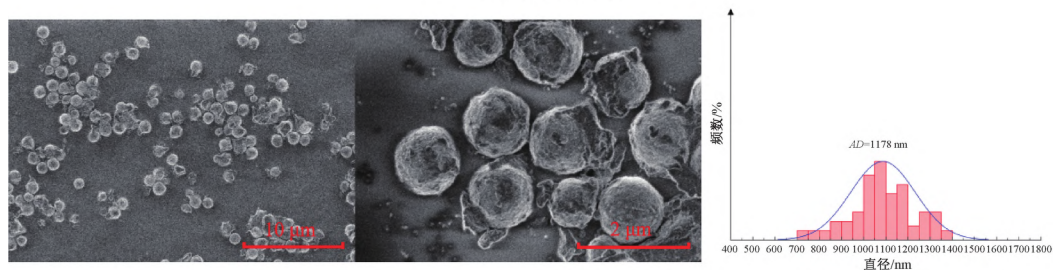
(b) 样品WG01



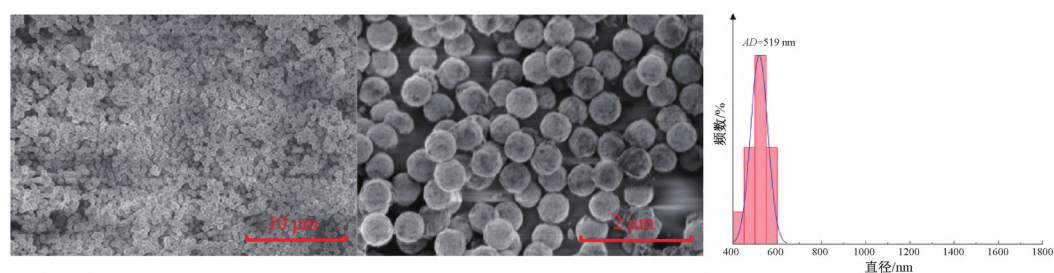
(c) 样品WG02



(d) 样品WG03



(e) 样品WG04



(f) 样品WG05



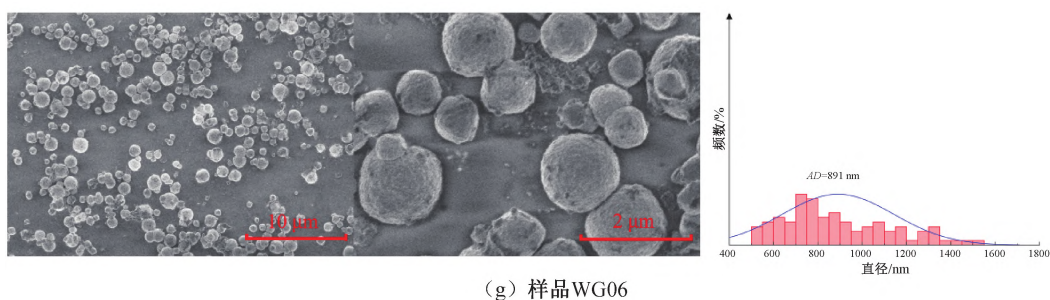


图4 不同反应条件下合成  $\text{Cu}_2\text{O-SA}$  的 SEM 图及粒径分布区间图

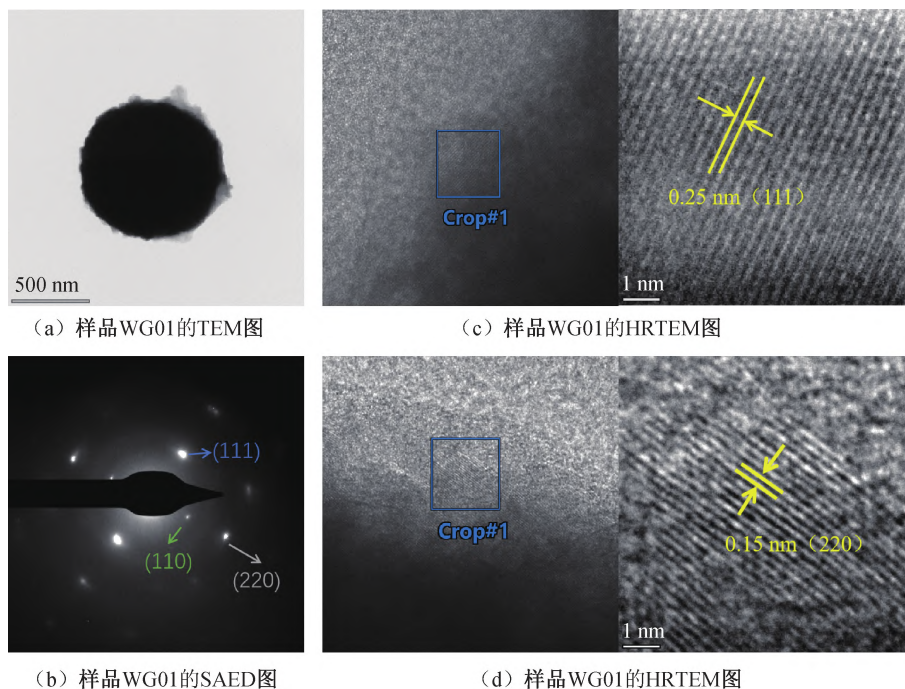


图5 样品 WG01 的 TEM 图、SAED 图和 HRTEM 图

聚集生长后形成晶粒,并且发生聚集,或者较小的晶粒吸附在较大的晶粒上(图 6(b)),聚集的晶粒不断生长并出现融合现象(图 6(c)),与 TEM 分析中观察到的多晶衍射环相一致,晶粒聚集融合后形成了 700 nm 左右的  $\text{Cu}_2\text{O-SA}$ (图 6(d)),其粒径大小和粒径分布区间受晶核形成时间和晶核生长时间共同影响。根据 Lamer 模型<sup>[20]</sup>,  $\text{Cu}^+$  浓度到达  $C_{\min}$  时开始成核阶段,直到  $\text{Cu}^+$  浓度再次低于  $C_{\min}$  时成核阶段结束,晶核浓度  $C$  高于溶解度  $C_s$  时为晶核的生长阶段,成核阶段时间过长就会导致不同时间点形成的晶核生长不同步,将导致  $\text{Cu}_2\text{O-SA}$  的粒径变大和粒径分布区间变宽。最后  $\text{Cu}_2\text{O-SA}$  通过团聚和表面重建进一步生长为氧化亚铜多晶六足体(图 6(e)–(f))。

## 2.4 $\text{Cu}_2\text{O-SA}$ 的抗菌性能

以纯纤维素膜为载体对样品 GL01、WG03、WG04 和 WG05 进行抑菌圈测定,图 7 为样品 GL01、WG03、WG04 和 WG05 对金黄色葡萄球菌

和大肠杆菌的抑菌圈测试照片,其中纯纤维素膜为空白对照组。结果表明纯纤维素膜对 2 个菌种均无抑菌圈,而样品 GL01、WG03、WG04 和 WG05 对 2 个菌种均产生明显的抑菌圈(图 7)。

样品 GL01、WG03、WG04 和 WG05 对大肠杆菌的抑菌圈直径分别为 0.75、0.98、0.99 cm 和 1.10 cm,对金黄色葡萄球菌的抑菌圈直径分别为 0.78、1.20、1.30 cm 和 1.50 cm(表 3)。因此,纯纤维素膜无抗菌活性, $\text{Cu}_2\text{O-SA}$  具有抗菌活性,其中 WG05 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌效果最好,且  $\text{Cu}_2\text{O-SA}$  对金黄色葡萄球菌的抗菌效果普遍优于大肠杆菌。

图 8 为样品 GL01 和 WG05 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的最小抑菌浓度(MIC)测试照片。从样品 GL01 对金黄色葡萄球菌的 MIC 测试照片中,观察到样品质量浓度 3.125 g/L 的培养皿中出现了菌落生长(图 8(a));从样品 GL01 对大肠杆菌的 MIC 测试照片中,观察到样品质量浓度 6.25 g/L 的培养

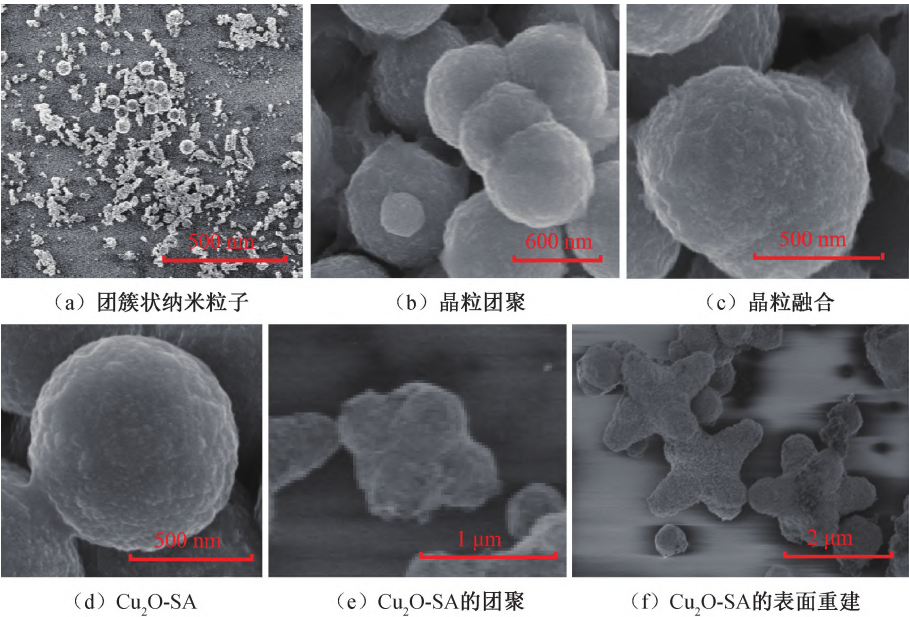


图 6  $\text{Cu}_2\text{O-SA}$  生长过程 SEM 图

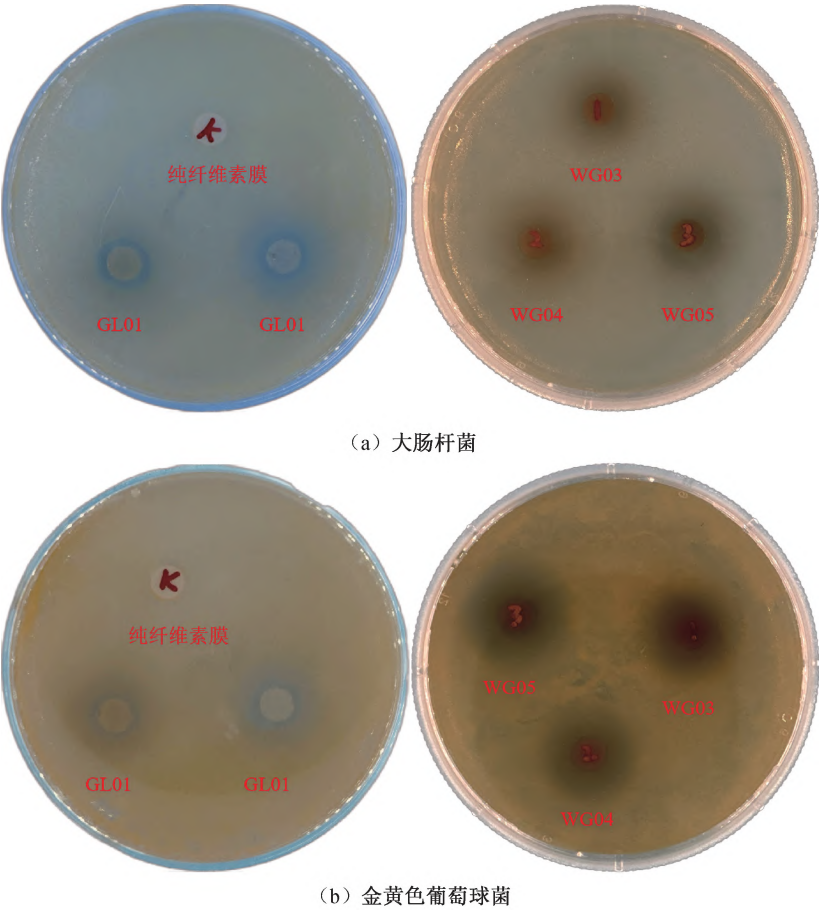
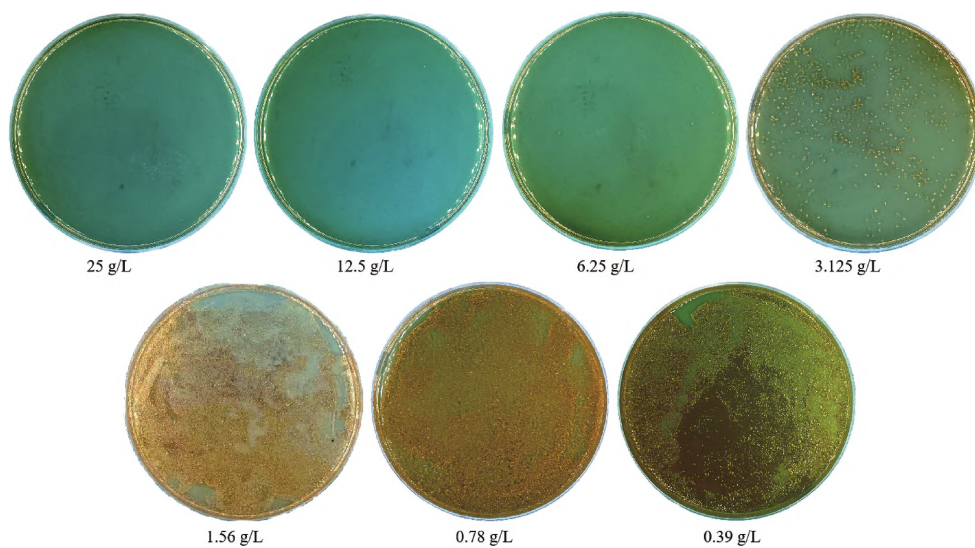


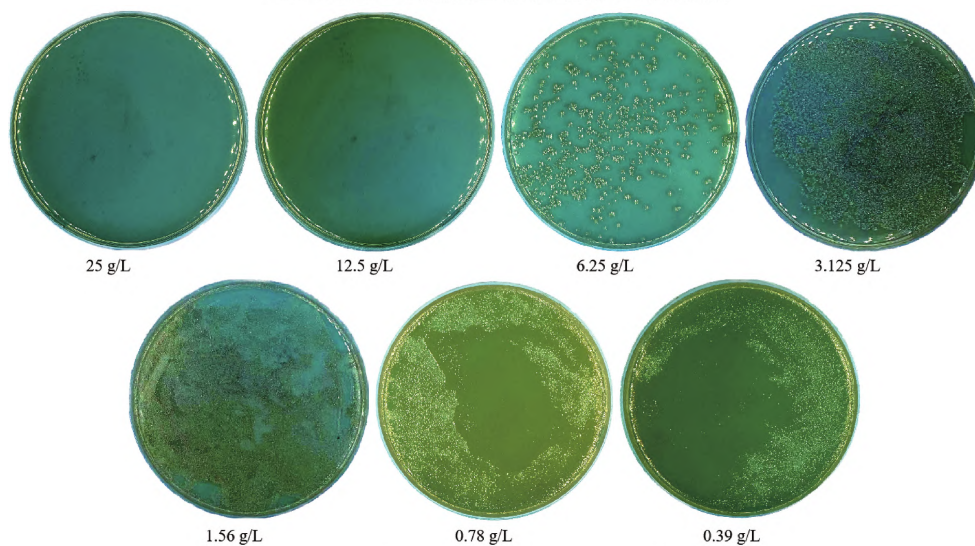
图 7 样品 GL01、WG03、WG04 和 WG05 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌圈测试照片  
表 3 样品 GL01、WG03、WG04 和 WG05 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌圈平均值

菌种	样品				
	纯纤维素膜	GL01	WG03	WG04	WG05
大肠杆菌抑菌圈/cm	—	0.75±0.150	0.98±0.008	0.99±0.002	1.10±0.120
金黄色葡萄球菌抑菌圈/cm	—	0.78±0.050	1.20±0.022	1.30±0.006	1.50±0.021

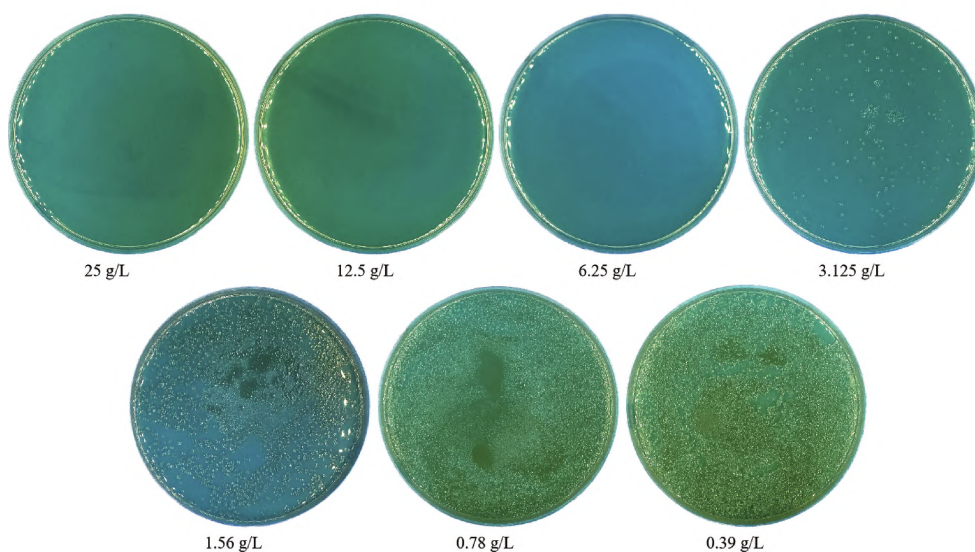




(a) 样品GL01对金黄色葡萄球菌的MIC测试照片

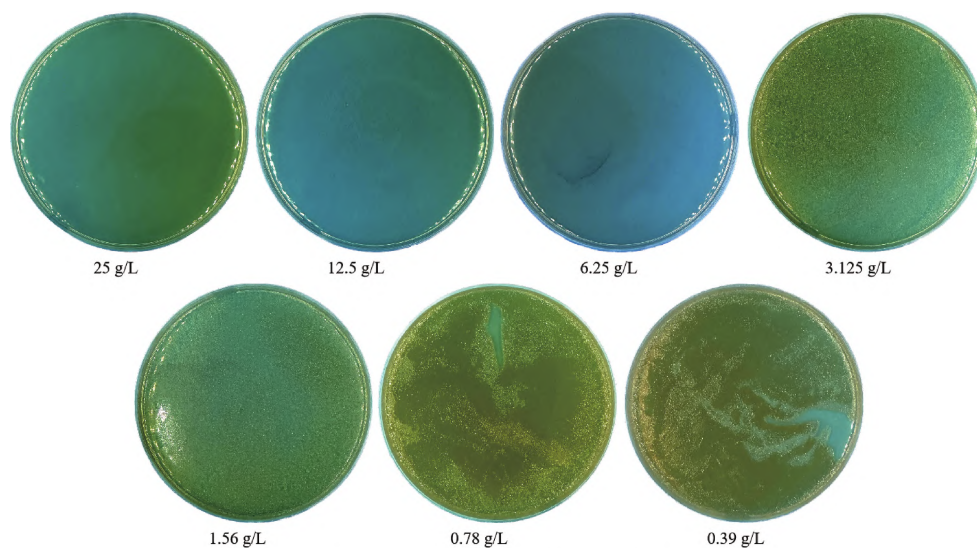


(b) 样品GL01对大肠杆菌的MIC测试照片



(c) 样品WG05对金黄色葡萄球菌的MIC测试照片





(d) 样品WG05对大肠杆菌的MIC测试照片

图 8 样品 GL01 和 WG05 的最小抑菌浓度照片

皿中出现了菌落生长(图 8(b));在样品 WG05 对金黄色葡萄球菌的 MIC 测试照片中,观察到样品质量浓度 3.125 g/L 的培养皿中出现了菌落生长(图 8(c));在样品 WG05 对大肠杆菌的 MIC 测试照片中,观察到样品质量浓度 3.125 g/L 的培养皿中出现了菌落生长(图 8(d))。因此,样品 GL01 对金黄色葡萄球菌的 MIC 在 3.125~6.250 g/L,而对大肠杆菌的 MIC 浓度在 6.25~12.50 g/L,样品 WG05 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的 MIC 均在 3.125~6.250 g/L。样品 WG05 相比 GL01 抗菌活性获得了一定的提高,其原因可能是样品 WG05 粒径小于样品 GL01,导致样品 WG05 的有效比表面积高于样品 GL01。

### 3 结 论

本文使用液相还原法合成了  $\text{Cu}_2\text{O}$ -SA,通过 FT-IR、XRD 和 XPS 分析了  $\text{Cu}_2\text{O}$ -SA 的化学结构,通过 SEM 和 TEM 观察了  $\text{Cu}_2\text{O}$ -SA 的形貌,最后测试了  $\text{Cu}_2\text{O}$ -SA 的抗菌性能,主要研究结果如下:

a)以 WGPE 为还原剂成功合成了  $\text{Cu}_2\text{O}$ -SA,并且利用 WGPE 替代还原剂葡萄糖和提高 WGPE 的浓度均会引起反应体系 pH 值的下降,进而促使样品形貌向球形转变。

b)提高还原剂浓度和反应温度会缩短晶核的形成时间,使  $\text{Cu}_2\text{O}$ -SA 的粒径减小,粒径分布区间变窄,比表面增大。

c)纳米粒子向晶核聚集生长形成晶粒,晶粒团聚生长并相互融合形成  $\text{Cu}_2\text{O}$ -SA 多晶粉末,最后

随生长时间增加  $\text{Cu}_2\text{O}$ -SA 开始聚集和表面重建生长为  $\text{Cu}_2\text{O}$  晶体。

d) $\text{Cu}_2\text{O}$ -SA 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌具有良好的抗菌效果,最小抑菌浓度均在 3.125~6.25 g/L,且  $\text{Cu}_2\text{O}$ -SA 对金黄色葡萄球菌的抗菌效果要优于大肠杆菌。

### 参考文献:

- [1] Shahid M, Ali A, Khaleeq H, et al. Development of antimicrobial multifunctional textiles to avoid from hospital-acquired infections[J]. *Fibers and Polymers*, 2021, 22(11): 3055-3067.
- [2] Li M N, Chen Z F, Sun Y, et al. Preparation and antibacterial activity of graphene oxide/cuprous oxide/zinc oxide nanocomposite [J]. *Materials Research Express*, 2021, 8(12): 125003.
- [3] Su Y M, Xu H L, Liao Z M, et al. Copper-based nanoparticles as antibacterial agents[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2023, 26(4): e202200614.
- [4] She B X, Wan X J, Tang J N, et al. Size-and morphology-dependent antibacterial properties of cuprous oxide nanoparticle and their synergistic antibacterial effect[J]. *Science of Advanced Materials*, 2016, 8(5): 1074-1078.
- [5] Liang X D, Gao L, Yang S W, et al. Facile synthesis and shape evolution of single-crystal cuprous oxide[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(20): 2068-2071.
- [6] Mukhtar M A, Syazana M S, Farhana A, et al. Review of various strategies to boost the photocatalytic activity of the cuprous oxide-based photocatalyst[J]. *Journal of*

- Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(2): 105-138.
- [7] 万文亮, 郎五可, 郭晓伟. 葡萄糖还原法制备不同形貌氧化亚铜的研究[J]. 化学研究与应用, 2020, 32(7): 1141-1146.
- [8] 张茂林, 成蕊. 纳米氧化亚铜的水热法制备及其可见光催化性能[J]. 淮北师范大学学报(自然科学版), 2021, 42(4): 42-46.
- [9] Zayed M F, Eisa W H, Anis B. Gallic acid-assisted growth of cuprous oxide within polyvinyl alcohol; a separable catalyst for oxidative and reductive degradation of water pollutants[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 279: 123826.
- [10] 莫若飞. 多孔腔骰子形和六足形氧化亚铜的水热合成[J]. 材料导报, 2020, 34(Z1): 148-152.
- [11] Torres-Arellano S, Reyes-Vallejo O, Pantoja J, et al. Biosynthesis of cuprous oxide using banana pulp waste extract as reducing agent [J]. Fuel, 2021, 285, 119152.
- [12] Yadav S, Chauhan M, Mathur D, et al. Sugarcane bagasse-facilitated benign synthesis of  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanoparticles and its role in photocatalytic degradation of toxic dyes: A trash to treasure approach [J]. Environment, Development and Sustainability, 2021, 23(2): 2071-2091.
- [13] Nasser B D, Alsharari Salam S, Aisha A, et al. Facile green synthesis inorganic cuprous oxide nanoparticles and their antibacterial properties[J]. Micro & Nano Letters, 2023, 18(1): e12154.
- [14] 李佳秀, 张春岭, 刘慧, 等. 葡萄汁中糖酸组成分析及在掺假鉴别中的应用[J]. 果树学报, 2019, 36(11): 1566-1577.
- [15] 邹建文, 罗先权, 饶红欣, 等. 10个黑老虎品系间果肉果汁中营养成分及含量的变异分析[J]. 经济林研究, 2022, 40(4): 115-123.
- [16] 那广宁, 丁昊, 唐霜, 等. 南果梨果汁非酶促褐变反应机制研究[J]. 食品研究与开发, 2022, 43(21): 23-30.
- [17] Zhang X X, Song J M, Jiao J, et al. Preparation and photocatalytic activity of cuprous oxides[J]. Solid State Sciences, 2010, 12(7): 1215-1219.
- [18] Rudd J A, Jones D R, Dunnill C W, et al. Study of copper (II) oxide and copper (II) acetate on multiwalled carbon nanotubes by XPS [J]. Surface Science Spectra, 2019, 26(1): 014013.
- [19] 田莉, 关文字, 赵振宇, 等. 纳米晶体的晶型和暴露晶面对其环境行为和效应的影响[J]. 环境化学, 2021, 40(4): 999-1010.
- [20] 王岳俊, 周康根, 蒋志刚. 加料方式对超细氧化亚铜粉体分散性与粒度稳定性的影响[J]. 无机材料学报, 2012, 27(2): 195-200.

(责任编辑:廖乾生)