



Cu₂S@SBPF复合材料的协同抑菌性能

汪艳 张强 陈惠惠 邱莹 胡瑞玲 李亚鹏 赵欣鑫 安雪 刘荟芝 郭少波

Synergistic antibacterial properties of Cu₂S@SBPF composites

WANG Yan, ZHANG Qiang, CHEN Huihui, QIU Ying, HU Ruiling, LI Yapeng, ZHAO Xinxin, AN Xue, LIU Huizhi, GUO Shaobo

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240506.004>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Cu₂O/CuO–四环素复合材料的协同抑菌性能

Synergistic antibacterial study of Cu₂O/CuO–tetracycline composites

复合材料学报. 2023, 40(12): 6789–6799 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230417.004>

4-羟基香豆素–Ag复合材料的协同抑菌性能

Synergistic bacteriostatic properties of 4-hydroxycoumarin–Ag composite

复合材料学报. 2023, 40(8): 4779–4791 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221019.003>

纳米核壳型Ag@Fe₃O₄复合材料的制备、催化及抑菌性能

Preparation, catalytic property and antibacterial property of Ag@Fe₃O₄ core–shell composite nanomaterials

复合材料学报. 2021, 38(3): 816–823 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200623.001>

ZnFe₂O₄@聚多巴胺@Ag纳米复合材料的制备及其抑菌性

Preparation and antibacterial properties of ZnFe₂O₄@polydopamine@Ag nanocomposites

复合材料学报. 2023, 40(12): 6774–6788 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230317.001>

Ti₃SiC₂/Cu复合材料的制备与摩擦磨损性能

Preparation and tribological properties of Ti₃SiC₂/Cu composites

复合材料学报. 2020, 37(11): 2844–2852 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200723.002>

镍铁水滑石/聚S,S-二氧-二苯并噻吩复合材料的合成及其光催化产氢性能

Synthesis and photocatalytic hydrogen production performance of nickel–iron hydrotalcite/poly(dibenzothiophene–S,S-dioxide)composites

复合材料学报. 2022, 39(12): 5768–5777 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211207.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240506.004

Cu₂S@SBPF 复合材料的协同抑菌性能



分享本文

汪艳¹, 张强^{*1}, 陈惠惠¹, 邱莹¹, 胡瑞玲¹, 李亚鹏², 赵欣鑫¹, 安雪²,
刻荟芝², 郭少波¹

(1. 陕西理工大学 化学与环境科学学院, 汉中 723000; 2. 陕西理工大学 生物科学与工程学院, 汉中 723000)

摘要: 随着耐药细菌的快速增长, 有机抑菌剂已无法满足社会公共卫生需求, 高活性复合抑菌剂不仅可以保留单组分的性质, 还可以显示出更加优异的抑菌性能, 因而成为抑菌材料的重要研究方向。本研究通过制备纳米 Cu₂S 材料, 然后与 3-(苯并噻唑-2-巯基)丙烷磺酸钠 (SBPF) 反应, 制备出结构新颖的 Cu₂S@SBPF 材料, 采用 TEM、XRD、UV-vis、FTIR 及 XPS 等测试手段对样品的微观形貌、结构、元素组成等进行表征, 探究了该复合材料对革兰氏阴性菌大肠杆菌 (*E. coli*)、革兰氏阳性菌金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*) 和耐药菌沙门氏菌 (*T-Salmonella*) 的抑菌性能。结果表明, 浓度为 500 μg/mL 的复合材料在 60 min 时对 *E. coli*、*S. aureus* 和 *T-Salmonella* 的抑菌率均达到 99.99% 且对 *E. coli* 最为敏感。抑菌机制表明, 该复合材料能破坏细菌的细胞壁进入细菌内部, 抑制细菌呼吸, 最终使细菌死亡。这一成果有望为解决细菌耐药问题提供新的方案。

关键词: Cu₂S; 苯并噻唑; 复合材料; 协同抑菌; 医药

中图分类号: O626; TB333 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2025)01-0489-13

Synergistic antibacterial properties of Cu₂S@SBPF composites

WANG Yan¹, ZHANG Qiang^{*1}, CHEN Huihui¹, QIU Ying¹, HU Ruiling¹, LI Yapeng², ZHAO Xinxin¹,
AN Xue², LIU Huizhi², GUO Shaobo¹

(1. School of Chemistry and Environmental Science, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China;

2. School of Biological Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China)

Abstract: With the rapid growth of drug-resistant bacteria, organic bacteriostatic agents have been unable to meet the needs of social public health. High-activity composite bacteriostatic agents can not only retain the properties of single components, but also show more excellent antibacterial properties, thus becoming an important research direction of antibacterial materials. In this study, a novel structure Cu₂S@sodium 3-(benzothiazol-2-ylthio)-1-propanesulfonate (SBPF) material, TEM, XRD, UV-vis, FTIR and XPS were used to characterize the micromorphology, structure and elemental composition of the samples. The antibacterial properties of the composite against Gram-negative bacteria *E. coli*, Gram-positive bacteria *S. aureus* and drug-resistant bacteria *T-Salmonella* were investigated. The results showed that the antibacterial rate of the composite at the concentration of 500 μg/mL to *E. coli*, *S. aureus* and *T-Salmonella* reached 99.99% at 60 min, and the composite was the most sensitive to *E. coli*. The anti-bacterial mechanism showed that the composite material could destroy the cell wall of bacteria into the interior of bacteria, inhibit bacterial respiration, and eventually cause bacterial death. This result is expected to provide a new solution to solve the problem of bacterial drug resistance.

Keywords: Cu₂S; benzothiazole; composite materials; synergistic inhibition of bacteria; medicine

收稿日期: 2024-02-28; 修回日期: 2024-04-03; 录用日期: 2024-04-20; 网络首发时间: 2024-05-08 09:17:49

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240506.004>

基金项目: 陕西省教育厅项目 (20JS015); 陕西省自然科学基金 (2023-YBGF-486); 陕西理工大学基础研究基金 (SLGRCQD2309)

Project of Shaanxi Provincial Department of Education (20JS015); Shaanxi Provincial Natural Science Foundation (2023-YBGF-486); Fundamental Research Fund of Shaanxi University of Science and Technology (SLGRCQD2309)

通信作者: 张强, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为多环芳烃的合成 E-mail: zhangqiang22@126.com

引用格式: 汪艳, 张强, 陈惠惠, 等. Cu₂S@SBPF 复合材料的协同抑菌性能 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(1): 489-501.

WANG Yan, ZHANG Qiang, CHEN Huihui, et al. Synergistic antibacterial properties of Cu₂S@SBPF composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(1): 489-501(in Chinese).

近年来，由细菌感染引起的疾病对人类造成巨大威胁^[1]。噻唑类有机物是含有氮和硫原子的五元芳香杂环化合物^[2]，不仅对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌显示出良好的抑菌活性，而且对耐甲氧西林金黄色葡萄球菌和铜绿假单胞菌等耐药菌株表现出抗菌活性，其良好的生物活性和抑菌活性被广泛应用于涂料、医药、造纸、海洋防污及化妆品等领域^[3-4]。

Cu^+ 具有较高的生物相容性，其d电子轨道为满电子，容易与原核细胞蛋白质中含有的一SH、—NH和—OH配位， Cu^+ 通过吸附在细菌表面达到对细胞壁的破坏，进而破坏细胞膜使膜通透，同时破坏细胞中的酶，抑制其细胞呼吸，使细菌的新陈代谢不能正常进行，最终致使细菌破裂死亡^[5]，从而具备了良好的抑菌性能，逐步成为较为理想的生化材料^[6]。然而， Cu^+ 单独使用存在离子释放过快、不稳定和易团聚等缺点^[7]。为了克服这些问题，将有机抑菌剂与金属材料复合组成了复合抑菌材料^[8]，其不仅可以保留单个组分的性质，还显示出更加优异的抑菌性能。Xu等^[9]在研究还原氧化石墨烯基氧化铜时发现该复合材料的抑菌效果和稳定性均较为良好。Zhou等^[10]以氧化亚铜、电气石与丙烯酸为原料制备了 Cu_2O @TM复合材料，其对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均具有良好的抑菌性能。吴迎花等^[11]发现 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ -四环素复合材料具有优异的抑菌性能，并通过理论计算说明了复合材料的配位结合方式。以上研究均表明，以铜作为基底材料与有机抑菌剂配位可以得到具有优异抑菌性能的复合材料。然而，有机抑菌剂无法和载体内部的活性位点结合，这对载体利用率太低。为此本文以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为原料通过蚀刻法制备得到空心结构的纳米 Cu_2S 材料并与有机抑菌剂3-(苯并噻唑-2-巯基)丙烷磺酸钠(SBPF)配位结合得到 Cu_2S @SBPF复合材料来提升对载体的利用率。采用透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射仪(XRD)、紫外可见分光光度计(UV-vis)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)及X射线光电子能谱分析仪(XPS)等测试手段对复合材料的微观形貌、结构、元素组成等进行表征；在此基础上，通过革兰氏阴性菌(*E. coli*)、革兰氏阳性菌(*S. aureus*)和耐药菌沙门氏菌(*T-Salmonella*)3种测试菌进一步研究其协同抑菌性能，并探究该抑菌剂的抑菌机制。结果表明，

该复合材料能破坏细菌的细胞壁进入细菌内部，抑制细菌呼吸，最终使细菌死亡。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

三水合硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99%，上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、氢氧化钠(NaOH, 98%，上海麦克林生化科技股份有限公司)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 99%，南通润丰石油化工有限公司)、九水合硫酸钠($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 99%，上海麦克林生化科技股份有限公司)、氨水(25%，上海迈瑞尔生化科技有限公司)、水合肼(N_2H_4 , 80%，天津市大茂化学试剂厂)、3-(苯并噻唑-2-巯基)丙烷磺酸钠(SBPF，上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、碘化丙啶(上海迈瑞尔生化科技有限公司)、磷酸氢钠(Na_2HPO_4 , 99%，陕西晨明生物科技有限公司)、磷酸氢二钠(Na_2HPO_4 , 99%，湖北泰合昌生物科技有限公司)。大肠杆菌(BNC-C1332640)、金黄色葡萄球菌(BNCC186335)、沙门氏菌(CCTCC CB20082358)，均由陕西省食用菌研究所提供；固体培养基(胰蛋白胨、琼脂和酵母浸粉)，均由上海吉至生化科技有限公司提供，氯化钠和无水乙醇，均由上海阿拉丁生化科技股份有限公司提供。

1.2 材料的制备

1.2.1 Cu_2O 的制备

在100 mL的蒸馏水中加入 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.4832 g, 0.02 mmol/L)，用超声波清洗仪(KQ-600，昆山市超声仪器有限公司，功率600 W)分散至均匀后，加入PVP(2 g)，继续超声分散0.5 h，将混合液置于磁力搅拌器(850 r/min)室温搅拌，缓慢滴加NaOH溶液(10 mL, 1 mol/L)，继续搅拌10 min后，逐滴加入水合肼(50 μL , 80%)，反应30 min后，采用离心机(CHT210R，湖南湘仪实验室仪器开发有限公司，8 000 r/min, 10 min)进行离心，将固体残留物用蒸馏水洗涤4次，无水乙醇洗涤1次，然后真空干燥5 h(75°C)，得到红棕色固体(备用， Cu_2O)。

1.2.2 Cu_2S 的制备

将上述 Cu_2O 固体溶于 Na_2S 溶液(0.02 mol/L, 100 mL)中，超声10 min(功率600 W)，用离心机(8 500 r/min, 5 min)进行离心分离，固体残留物用蒸馏水洗涤3次后，然后加入氨水中(300 mL, 10%)超声分散1 h，用离心机(8 000 r/min, 5 min)

进行离心后,用蒸馏水洗涤3次,无水乙醇洗涤1次,然后将固体残留物真空干燥8 h(75℃),得到黑色Cu₂S固体(备用)^[12]。

1.2.3 Cu₂S@SBPF的制备

将上述制备的Cu₂S(80 mg, 0.5 mmol)分散于100 mL的蒸馏水,然后加入3-(苯并噻唑-2-巯基)丙烷磺酸钠(31 mg, 0.1 mmol),超声20~30 min后置于黑暗环境中存放4 h,将分散液离心(10 000 r/min, 8 min)后得到的固体用蒸馏水和无水乙醇各洗涤两次,置于真空干燥箱(DZF-6050, 上海一恒科学仪器有限公司)中干燥5 h(75℃),得到黑色固体粉末(Cu₂S@SBPF)。

1.3 抑菌活性测定

1.3.1 菌株活化

在营养琼脂板上将用接种环挑取的细菌(*E. coli*、*S. aureus*、*T-Salmonella*)分别进行划线培养,并置于恒温培养箱中(37℃)进行培养24 h。最后挑取单菌落扩大培养,继续按照以上的条件培养,获得活化菌体。从经过活化的菌体斜面上挑取一环菌体接种于相应液体培养液中,放入恒温振荡的摇床培养至变浑浊(对数生长期),分别吸取以上培养菌液,加入无菌水稀释至菌落数为5×10⁵ CFU(colony-formingunits)/mL备用。

1.3.2 滤纸片扩散法

以*E. coli*、*S. aureus*和*T-Salmonella*的细菌悬浊液作为测试菌,使用高压灭菌锅(LDZF-75L, 上海申安医疗器械厂)(120℃)对实验所需材料高温灭菌20 min。将Cu₂S@SBPF复合材料、Cu₂S和SBPF用无菌蒸馏水配制成浓度为200 μg/mL、500 μg/mL、1 mg/mL和5 mg/mL的溶液。将活化好的测试菌用无菌蒸馏水稀释至5×10⁵ CFU/mL,均匀地涂在固体培养基上,滴加6 μL不同浓度的复合材料和对照材料于直径为6 mm的滤纸片上,以无菌蒸馏水为空白对照,每种测试菌平行3组,在恒温37℃的培养箱内培养12 h观察结果,并拍照留存。以浓度梯度(μg/mL)为横坐标,抑菌圈直径(mm)为纵坐标,绘制浓度-直径曲线。

1.3.3 菌落计数法

通过菌落计数法测定Cu₂S@SBPF复合材料对*E.coli*、*S. aureus*和*T-Salmonella*的时间抑菌曲线。在无菌操作箱中,将500 μg/mL Cu₂S@SBPF复合材料分别与浓度为5×10⁵ CFU/mL的3种菌悬液混合0、5、10、20、40和60 min后,在固体培

养基上滴加10 μL上清液,并用接种环均匀涂布。以浓度为5×10⁵ CFU/mL的菌悬液为对照组,在37℃恒温培养箱(DHP-9602(立式),上海一恒科学仪器有限公司)内培养12 h。对固体培养基上的菌落数进行计数,每种测试菌平行3组,确定该材料的最佳抑菌浓度。以培养时间(min)为横坐标,以不同时间内测得的平均菌落数为纵坐标,绘制时间-抑菌曲线。利用下式计算抑制率:

$$Z = \frac{X - Y}{X} \times 100\% \quad (1)$$

其中: Z表示抑菌效率; X为对照组菌落个数; Y是不同时间实验组菌落个数。

1.4 抑菌机制研究

1.4.1 Zeta电位分析法

采用Zeta电位分析仪(90Plus PALS, 美国布鲁克海文仪器公司北京办事处)测定Cu₂S@SBPF复合材料对3种测试菌(*E. coli*、*S. aureus*、*T-Salmonella*)的Zeta电位值随时间发生的变化。分别将隔夜活化好的3种测试菌稀释为浓度5×10⁵ CFU/mL,测定其Zeta电位值作为对照组,重复3次并记录数据。将稀释后的3种测试菌与500 μg/mL Cu₂S@SBPF复合材料分别混合5 min和60 min后用离心机(5 000 r/min, 5 min)将复合材料除去,最后对3种测试菌的Zeta电位值进行测定,重复3次并记录数据。

1.4.2 碘化丙啶(PI)染色法

在无菌环境中将菌液(*E. coli*、*S. aureus*、*T-Salmonella*)稀释至5×10⁵ CFU/mL摇匀,以纯测试菌悬液作为对照组,加入Cu₂S@SBPF复合材料的菌悬液作为实验组,并在37℃下振荡培养12 h。利用离心机将混合溶液分离,将15 μL碘化丙啶染色剂加入300 μL上清液中进行染色并避光10 min。然后在离心机8 000 r/min下离心5 min,使用磷酸盐缓冲液(PBS, pH=6, 0.2 mol/L)洗涤3次,通过IX73型荧光倒置显微镜(奥林巴斯株式会社)观察Cu₂S@SBPF复合材料对细菌的损伤程度。

1.4.3 细胞质物质泄露测定

细菌细胞膜破裂后其中的内容物会流出,利用紫外可见分光光度计(UV-6100S型, 上海元析仪器有限公司)在260 nm处可检测到其内容物的特征吸收峰,以此来进一步探究Cu₂S@SBPF复合材料的抑菌机制。先将3种测试菌稀释至1.5×10⁸ CFU/mL备用。取3 mL菌液装入离心管作

为实验组，加入复合材料，并将混合液在室温下振荡 24 h。离心机 10 000 r/min 离心 10 min，过滤上清液去除残留的完整细菌，同时取 3 mL 纯菌液作为对照组。最后，用紫外可见分光光度计测定滤液的紫外光谱吸收值，平行 3 组实验。

2 结果与分析

2.1 Cu₂S@SBPF 复合材料的结构和元素组成分析

2.1.1 Cu₂S 形貌表征

图 1 为合成 Cu₂S@SBPF 复合材料的整个过程。本研究以硝酸铜为原料制备得到 Cu₂O，再采用蚀刻法制得 Cu₂S 载体，然后将 Cu₂S 载体与 SBPF 配位结合得到 Cu₂S@SBPF 复合材料。图 2(a) 为 Cu₂S 六角晶体的 TEM 图像(透射电子显微镜，FEITecnaiG2F20，荷兰 FEI 公司)，其粒径约为 258 nm；图 2(b) 为 Cu₂S 的 HRTEM 图像，从图中测得的晶面间距为 0.195 nm，对应于六方晶相 Cu₂S 的 (110) 晶面^[13]。图 2(c)~2(e) 中一系列的 EDS 图像(X 射线能谱仪，Oxford，英国牛津仪器集团) 证实了所制 Cu₂S 样品中 Cu 和 S 元素的存在，由 Cu₂S 的面分布情况可见，Cu₂S 元素分布均匀，说明成功制备了 Cu₂S。

2.1.2 Cu₂S@SBPF 复合材料的结构表征

采用 X 射线衍射仪(XRD，D8 DISCOVER，布鲁克衍射荧光事业部) 分析 Cu₂S@SBPF 复合材料的组成和相纯度。如图 3(a) 所示，在 2θ 位于 38.0°、46.9°、49.0° 和 54.7° 处观察到 4 个衍射峰，分别对应 Cu₂S 的 (102)、(110)、(103) 和 (200) 位面(JCPDS No. 20-0365)^[14]。Cu₂S@SBPF 复合材料的 XRD 图谱的衍射峰与 Cu₂S 的衍射峰类似，但复合材料的峰强度发生明显的减弱且向右边发生微小偏移。以上分析表明 Cu₂S 和 SBPF 可能发生了配位作用。

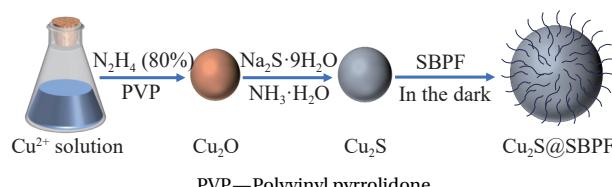


图 1 Cu₂S@3-(苯并噻唑-2-巯基)丙烷磺酸钠(SBPF)复合材料的合成示意图

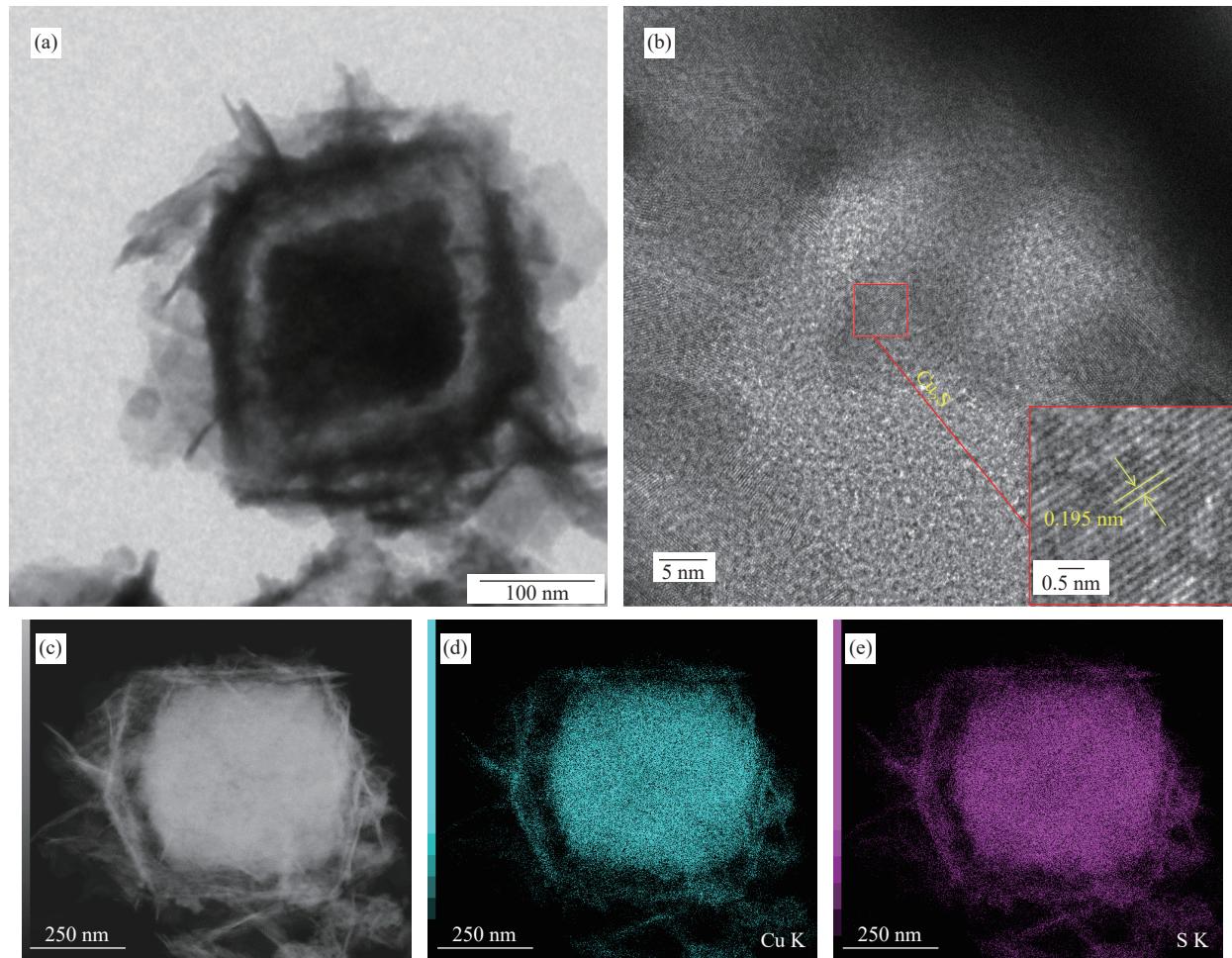
Fig. 1 Illustration of the synthesis of Cu₂S@sodium 3-(benzothiazol-2-ylthio)-1-propanesulfonate (SBPF) composites

采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR，TENSOR 27，德国 Bruker 公司) 对 Cu₂S@SBPF 复合材料的

官能团进行分析(图 3(b))。SBPF 在 3 055 cm⁻¹ 处为芳烃中 C—H 的伸缩振动峰，1 634 cm⁻¹ 处的吸收峰为 C=N 的伸缩振动峰，1 425 cm⁻¹ 处为 C—C 伸缩振动，1 454 cm⁻¹ 处为芳环骨架振动，1 172 cm⁻¹ 处为 S=O 的吸收峰，1 047 cm⁻¹ 处为磺酸根的吸收峰，757 cm⁻¹ 处的吸收峰为苯环上的邻位二取代吸收峰，595 cm⁻¹ 处为 C—S 的伸缩振动吸收峰，991 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于 C—N 伸缩振动^[15-17]。与对照组 SBPF 的 FTIR 图谱相比，Cu₂S@SBPF 复合材料在 1 047 cm⁻¹ 和 1 172 cm⁻¹ 处的吸收峰发生了偏移，且在 1 584 cm⁻¹ 处出现新增的吸收峰，可能是 SBPF 中的磺酸基与 Cu₂S 发生了一定的配位作用。

采用紫外可见光谱分析了材料的负载率。图 3(c) 为 Cu₂S@SBPF 复合材料和对照组 Cu₂S、SBPF 的紫外可见光谱，其中在 281 nm 和 223 nm 处观察到 SBPF 的特征吸收带，且 SBPF 在 Cu₂S 表面的负载率约为 23.1%^[18]。

通过 X 射线光电子能谱(XPS，Kratos，日本 AXIS Supra 公司) 对 Cu₂S@SBPF 复合材料的组成和元素价态进行进一步分析。图 3(d) 为 Cu₂S@SBPF 复合材料的 XPS 全扫描光谱图，从图中可以看出 C、N、O、S 和 Cu 特征峰的存在，C1s、N1s、O1s 为 SBPF 所含元素的特征峰。如图 3(e) 所示，位于 932 eV 和 951.8 eV 的两个特征峰分别为 Cu2p_{3/2} 和 Cu2p_{1/2} 的结合能，这属于 Cu₂S 中 Cu⁺ 的特征峰。位于 933.7 eV 和 954.3 eV 的两个特征峰分别为 Cu2p_{3/2} 和 Cu2p_{1/2} 的结合能，属于 CuS 中 Cu²⁺ 的特征峰^[19]。由于 Cu₂S 材料在制备过程中有水和氧气的存在，材料中有一部分 Cu⁺ 被氧化为 Cu²⁺，因此在 Cu2p_{3/2} 和 Cu2p_{1/2} 处分别有一处 Cu²⁺ 的卫星特征峰^[11]。C1s 在 284.6、285.5 和 286.2 eV 分别为 C—C、C—S 和 C—(S₂N) 的特征峰(图 3(f))^[20-21]。如图 3(g) 所示，O1s 中 531.2 eV 处的特征峰属于 SBPF 中 S=O 的特征峰^[22]。N1s 在 398.7 和 399.3 eV 处的峰归属于 SBPF 的 C—N 和 C=N(图 3(h))。C1s、N1s、O1s 特征峰的出现进一步证明了 SBPF 与 Cu₂S 的成功负载^[23]。如图 3(i) 所示，S2p 在 169.1 eV 和 168 eV 处出现的特征峰，分别为 SBPF 中的 SO₃²⁻ 和 S⁶⁺ 的特征峰，位于 160~163 eV 和 163~166 eV 的特征峰分别为 S2p_{3/2} 和 S2p_{1/2} 的结合能，位于 163.9 eV 和 162 eV 的两个特征峰分别为 SBPF 中环内 C—S 的特征峰^[24]，

图 2 (a) Cu₂S 的 TEM 图像; (b) Cu₂S 的 HRTEM 图像; ((c)-(e)) Cu₂S 的 EDS 图谱Fig. 2 (a) TEM image of Cu₂S; (b) HRTEM image of Cu₂S; ((c)-(e)) EDS diagrams of Cu₂S

在 163.1 eV 和 161.2 eV 处出现的峰归属于 SBPF 中环外的 C—S，位于 162 eV 和 163.1 eV 的两个特征峰为 Cu₂S 中 S²⁺的特征峰^[25-27]。XPS 的谱图分析进一步证明了 Cu₂S@SBPF 复合材料的成功制备。

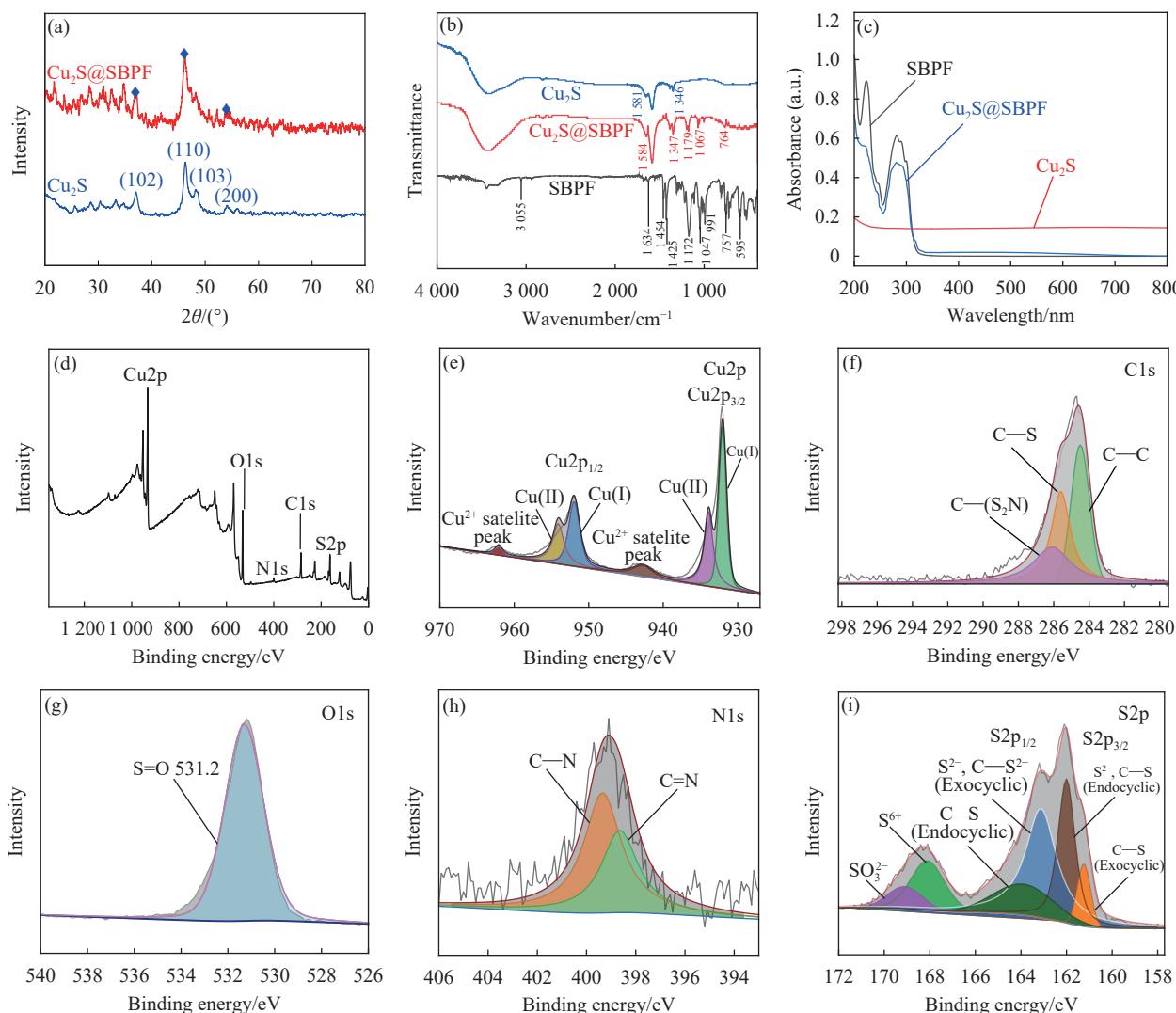
2.1.3 Cu₂S@SBPF 复合材料的理论计算结果

根据图 4(a) 的表面静电势 (ESP) 分析结果显示，SBPF 上紧邻磺酸基的亚甲基具有相对较高的表面静电势，达到了 109.00 kJ/mol，这表明该亚甲基处于缺电子区域，其电子云密度较低，更容易失去氢原子，而 SBPF 在磺酸基附近具有相对较低的表面静电势，为 -129.20 kJ/mol，这说明 S=O 基团部分具有孤对电子，即电子云密度较高，属于富电子区域，与 Cu₂S 具有较大的吸附概率。图 4(b) 表明 Cu₂S 颗粒与 SBPF 中磺酸基结合形成的复合物的结合能为 -316.44 kJ/mol，这意味着 Cu₂S 与 SBPF 之间存在较强的相互作用力，可以形成一个稳定的复合物。这与红外光谱以及 XRD 谱图分析结果一致。

2.2 Cu₂S@SBPF 复合材料的抑菌活性

2.2.1 滤纸片扩散结果分析

通过滤纸片扩散法来测试复合材料对 *E. coli*、*S. aureus* 和 *T-Salmonella* 的抑菌性能。图 5(a₁)~5(c₁) 分别为 3 种不同材料 (Cu₂S、SBPF、Cu₂S@SBPF) 在不同浓度下，对 *E. coli*、*S. aureus* 和 *T-Salmonella* 的抑菌性能研究。其中 A (蒸馏水) 为空白对照组，可以观察到，当 3 种材料的浓度为 0.5 mg/mL 时，SBPF 没有出现抑菌圈，Cu₂S 和 Cu₂S@SBPF 出现抑菌圈且 Cu₂S 的抑菌圈小于 Cu₂S@SBPF。随着材料浓度的增加其抑菌效果也呈上升趋势，当浓度达到 1、2 和 5 mg/mL 时，Cu₂S@SBPF 显示出比同浓度的 Cu₂S 和 SBPF 更大的抑菌圈。从图 5(a₂)~5(c₂) 可以看出，当 Cu₂S@SBPF 的浓度为 2 mg/mL 时对这 3 种测试菌的抑菌效果最好。实验结果表明，Cu₂S@SBPF 复合材料对这 3 种测试菌均有很好的抑菌效果，由表 1 可知，

图 3 Cu_2S 、SBPF、 Cu_2S @SBPF 的 XRD 图谱 (a)、红外光谱图 (b) 和紫外吸收光谱图 (c); ((d)~(i)) Cu_2S @SBPF 的 XPS 谱图Fig. 3 XRD patterns (a), infrared spectra (b) and UV absorption spectra (c) of Cu_2S , SBPF and Cu_2S @SBPF; ((d)~(i)) XPS spectra of Cu_2S @SBPF

与单独使用 Cu_2S 相比, Cu_2S @SBPF 复合材料对 *E. coli*、*S. aureus* 和 *T-Salmonella* 的抑菌效率分别提高

了 1.19、1.14 和 1.30 倍。与 SBPF 相比, 该复合材料对 *E. coli*、*S. aureus* 和 *T-Salmonella* 的抑菌效率

表 1 溶剂、 Cu_2S 、SBPF 以及 Cu_2S @SBPF 对 *E. coli*、*S. aureus* 和 *T-Salmonella* 的抑菌圈尺寸Table 1 Inhibition zone size of solvent, Cu_2S , SBPF, and Cu_2S @SBPF against *E. coli*, *S. aureus*, and *T-Salmonella*

Bacterial	Concentration/ ($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Inhibition zones/cm ($\pm 0.05 \text{ cm}$)			
		H_2O	Cu_2S	SBPF	Cu_2S @SBPF
<i>E. coli</i>	0.5	0.6	0.9	0.6	1.0
	1	0.6	1.1	0.7	1.2
	2	0.6	1.6	0.8	1.9
	5	0.6	2.1	1.0	2.4
<i>S. aureus</i>	0.5	0.6	0.6	0.6	0.7
	1	0.6	0.7	0.6	0.8
	2	0.6	1.2	0.6	1.9
	5	0.6	1.7	0.7	2.3
<i>T-Salmonella</i>	0.5	0.6	0.7	0.6	0.8
	1	0.6	0.8	0.6	1.0
	2	0.6	1.0	0.7	1.3
	5	0.6	1.5	0.9	1.6

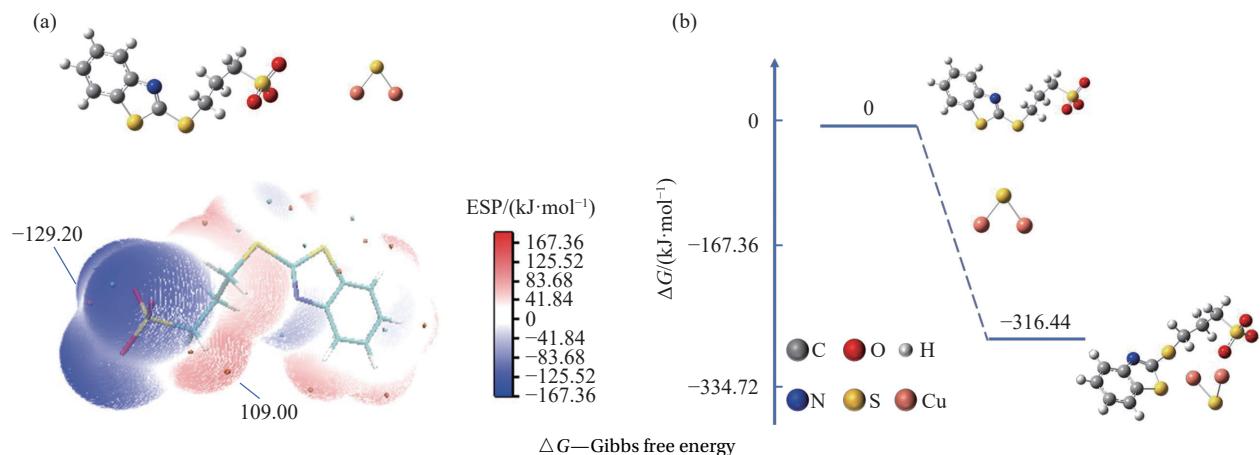
图4 (a) SBPF 和 Cu₂S 的优化电子结构和 SBPF 的静电势 (ESP) 分析示意图; (b) Cu₂S 与 SBPF 的结合能

Fig. 4 (a) Schematic diagram of the optimized electronic structures of SBPF and Cu₂S and the electrostatic potential (ESP) analysis of SBPF;
 (b) Binding energy between Cu₂S and SBPF

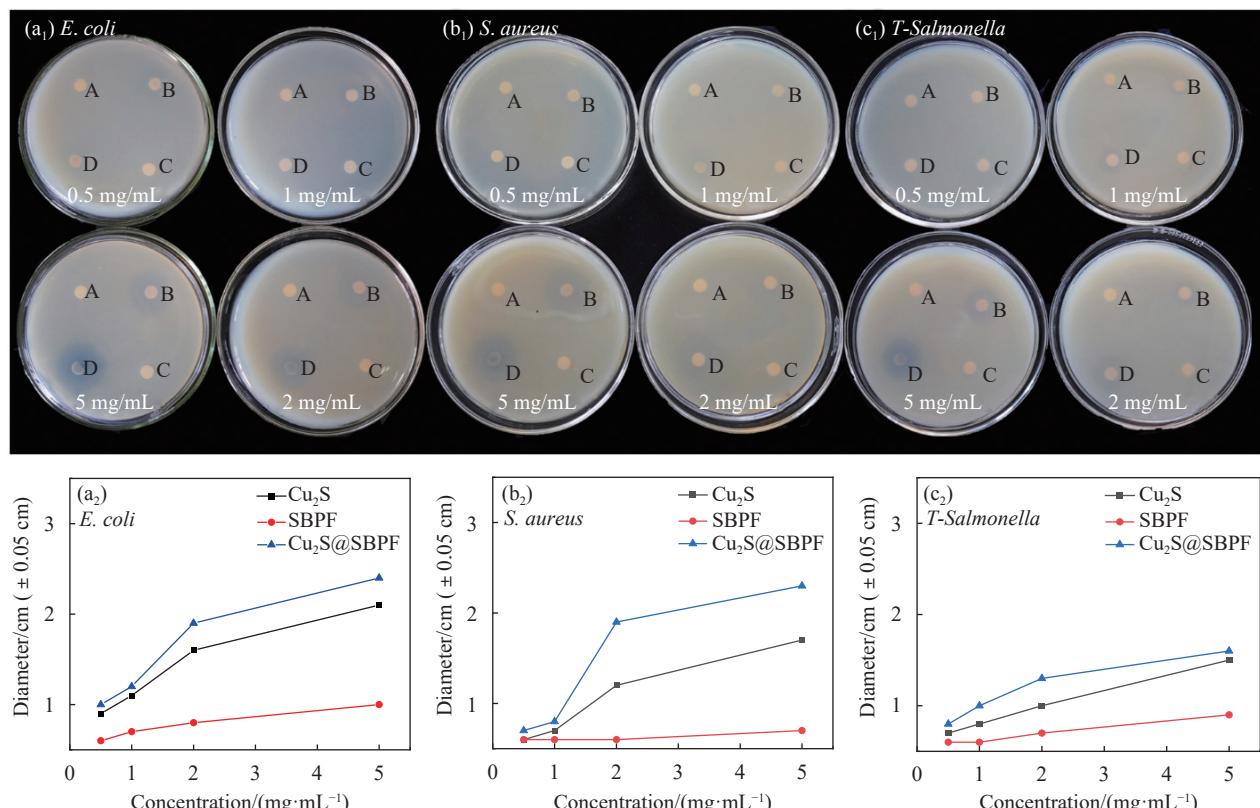
图5 不同材料对大肠杆菌 (*E. coli*)、金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*) 和沙门氏菌 (*T-Salmonella*) 的滤纸片扩散照片 (A、B、C、D 分别对应溶剂蒸馏水、Cu₂S、SBPF 以及 Cu₂S@SBPF): ((a₁)~(c₁)) 分别代表浓度为 0.5、1、2、5 mg/mL 的不同抑菌材料对 *E. coli*、*S. aureus* 和 *T-Salmonella* 的抑菌结果照片; ((a₂)~(c₂)) 分别为不同材料对 *E. coli*、*S. aureus*、*T-Salmonella* 的抑菌圈直径随浓度变化曲线

Fig. 5 Diffusion photos of *E. coli*, *S. aureus* and *T-Salmonella* by different materials on filter paper (A, B, C and D correspond to the solvents distilled water, Cu₂S, SBPF and Cu₂S@SBPF, respectively): ((a₁)~(c₁)) Antibacterial results of different antibacterial materials with concentrations of 0.5, 1, 2 and 5 mg/mL against *E. coli*, *S. aureus* and *T-Salmonella*; ((a₂)~(c₂)) Inhibition zone diameter curves of different materials against *E. coli*, *S. aureus* and *T-Salmonella* as a function of concentration

分别提高了 2.38、3.17 和 1.86 倍。由此可见，该复合材料的抑菌能力超越了单一抗菌剂的抑菌性能。其中，Cu₂S@SBPF 复合材料对 *E. coli* 有更高的敏感性。

2.2.2 菌落计数结果分析

通过菌落计数法测定浓度为 0.5 mg/mL 的 Cu₂S@SBPF 复合材料分别与 *E. coli*、*S. aureus* 和

T-Salmonella 混合 0、5、10、20、40 和 60 min 后的抑菌结果。如图 6(a)~6(c) 所示, Contrast 为实验对照组, 由图可见, 随着混合时间的增加, 3 种测试菌的生长受到抑制, 其中 *E. coli* 在 40 min 时菌落数几乎为零, 而 *S. aureus* 和 *T-Salmonella*

在 60 min 时菌落数几乎为零。图 6(d) 为 Cu₂S@SBPF 复合材料对 *E. coli*、*S. aureus* 和 *T-Salmonella* 3 种测试菌的抑菌率。其中 *E. coli* 在 20 min 时抑菌率已达到 99%, 而 *S. aureus* 和 *T-Salmonella* 在 40 min 后抑菌率达到 99%。实验结果进一步说明

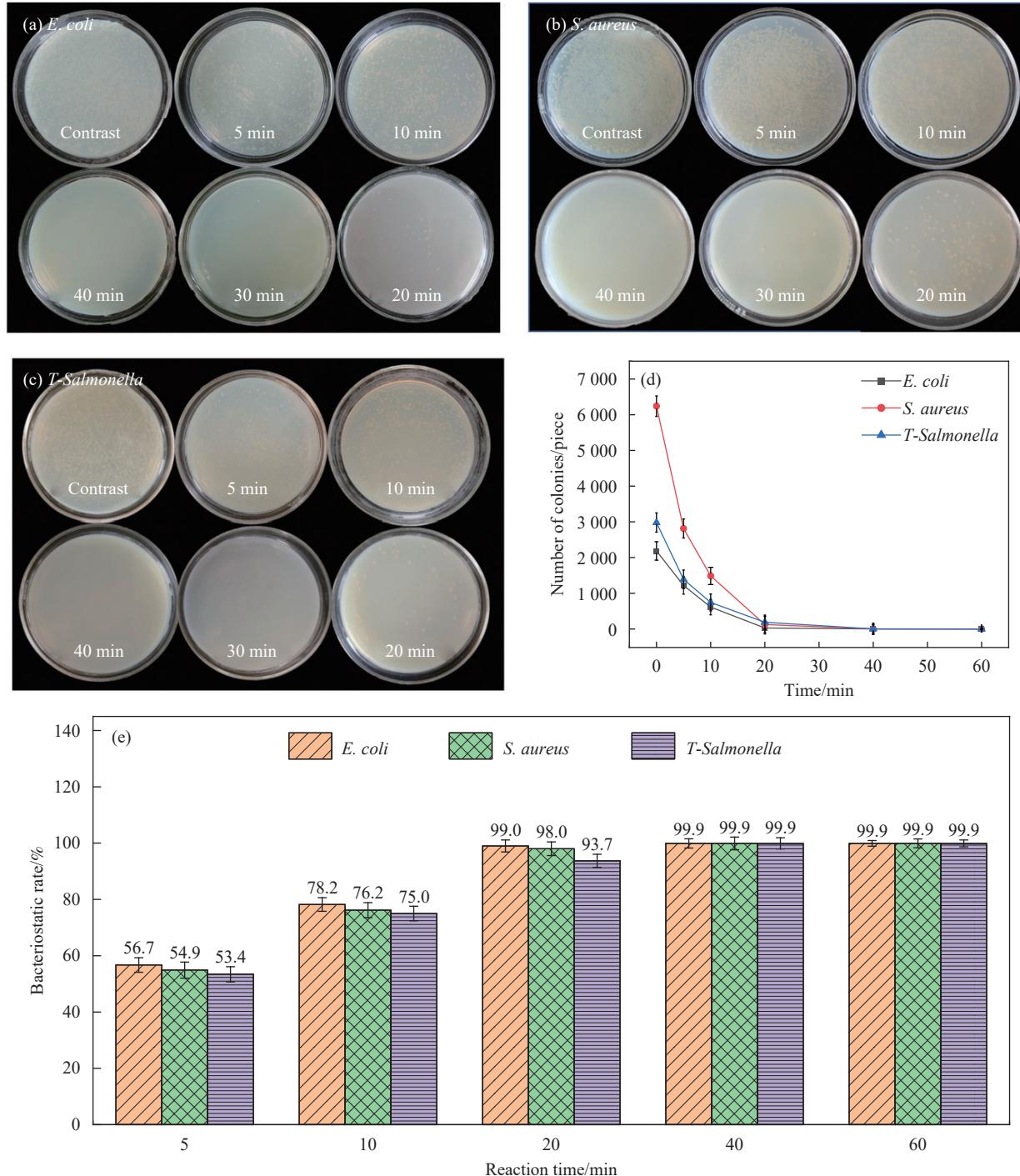


图 6 Cu₂S@SBPF 复合材料抑制 *E. coli* (a)、*S. aureus* (b) 和 *T-Salmonella* (c) 的菌落计数分布图; (d) 纳米复合材料的时间-杀菌曲线图; (e) 纳米复合材料对 3 种测试菌在不同时间的抑菌率比较图

Fig. 6 Cu₂S@SBPF colony count distribution diagram of *E. coli* (a), *S. aureus* (b) and *T-Salmonella* (c) inhibited by the composite; (d) Time-sterilization curves of the nanocomposite; (e) Comparison of antibacterial rates of nanocomposites against the three test bacterias at different time

Cu₂S@SBPF复合材料对 *E. coli*、*S. aureus* 和 *T-Salmonella* 3种测试菌都有良好的抑菌效果，特别是对 *E. coli* 的抑菌效果更为突出，这也与滤纸片扩散实验观察到的结果一致。

2.3 Cu₂S@SBPF复合材料的抑菌机制研究

2.3.1 Zeta电位结果分析

图 7(a) 为 500 μg/mL 的 Cu₂S@SBPF 复合材料与 *E. coli*、*S. aureus* 和 *T-Salmonella* 分别混合 5 min 和 60 min 后对细菌膜表面 Zeta 电位值的影响。Zeta 电位可反映出细菌表面净电荷分布情况^[28]，由图可知，Cu₂S@SBPF 复合材料的表面电位值为 -25.48 mV，以纯菌 *E. coli*、*S. aureus* 和 *T-Salmonella* 的 Zeta 电位值为对照组，测得 3 种测试菌的表面电位值分别为 -14.85、-15.18 和 -15.61 mV。Cu₂S@SBPF 复合材料与 *E. coli*、*S. aureus* 和 *T-Salmonella* 混合 5 min 后，3 种测试菌的表面电位值分别为 -10.09、-11.87 和 -12.01 mV，混合 60 min 后测得 3 种测试菌的表面电位值分别为 -5.07、-7.18 和 -7.72 mV，可以看出 3 种测试菌的细胞膜表面的 Zeta 电位值随时间呈递增趋势。与对照组相比，实验组电荷均向正向移动，这是由于细菌细胞壁上的脂多糖和表面蛋白等含有 -COOH、-CONH₂、-OH、-NH₂ 等阴离子活性基团^[29]，Cu₂S@SBPF 复合材料作用于细菌后，可缓释出 Cu²⁺ (图 7(b) 为使用 ICP-OES 测得的铜阳离子释放图)，与细菌表面活性基团作用，破坏了细菌的细胞壁，使其表面的电位发生变化。由 Zeta 电位结果可看出纳米复合材料对 *E. coli* 的抑菌性强于 *S. aureus* 与 *T-Salmonella*，这与滤纸片扩散和菌落计数实验结果一致。图 7(c) 为复合材料的毒理性

实验结果，对照组 GDC-0941 的半抑制浓度 (IC₅₀) 值为 354.28 μg/mL，SBPF 的 IC₅₀ 值为 7.04 μg/mL，复合材料的 IC₅₀ 值为 220.52 μg/mL。与 SBPF 相比，复合材料的毒性大大减小，和市售药 GDC-0941 相比，复合材料仍具有良好生物相容性。

2.3.2 PI染色结果分析

采用 PI 染色法对 Cu₂S@SBPF 抑菌机制进一步探究，荧光染料 PI 是一种可对凋亡细胞 DNA 染色的细胞核染色试剂，可使受损细胞的细胞核在荧光显微镜下呈现红色荧光^[30]，从图 8(a)~8(f) 中可以看到，空白对照组纯菌 *E. coli*、*S. aureus* 和 *T-Salmonella* 经 PI 染色后只有极少数细菌被标记为红色斑点，当加入 500 μg/mL 的 Cu₂S@SBPF 复合材料处理 3 h 后，3 种测试菌均显示出较多的红色斑点，其中对 *E. coli* 显示的红色斑点最多，说明该复合材料对 *E. coli* 造成的膜损伤最为严重，其次为 *S. aureus* 和 *T-Salmonella*，这与上述实验结果一致。由此可见，Cu₂S@SBPF 复合材料可以有效地破坏细菌细胞膜。

2.3.3 细胞质物质泄漏结果分析

通过对细菌细胞质泄露实验进一步探究 Cu₂S@SBPF 复合材料的抑菌机制。当细菌细胞膜受到损伤时，细胞中所包含的 DAN、RNA 与质粒等就会被释放出来，而通过在 260 nm 处可检测这些物质的紫外特征吸收峰就可以知道细菌细胞膜是否损伤^[31]。如图 8(g) 所示，未加入 Cu₂S@SBPF 复合材料的纯菌 *E. coli* 在 260 nm 处的吸光强度为 0.12 (±0.01)，表明其释放的细胞内容物较少，当加入 500 μg/mL 的 Cu₂S@SBPF 复合材料并作用 24 h 后，测得其吸光度为 0.67 (±0.01)，由此可见纳米复合

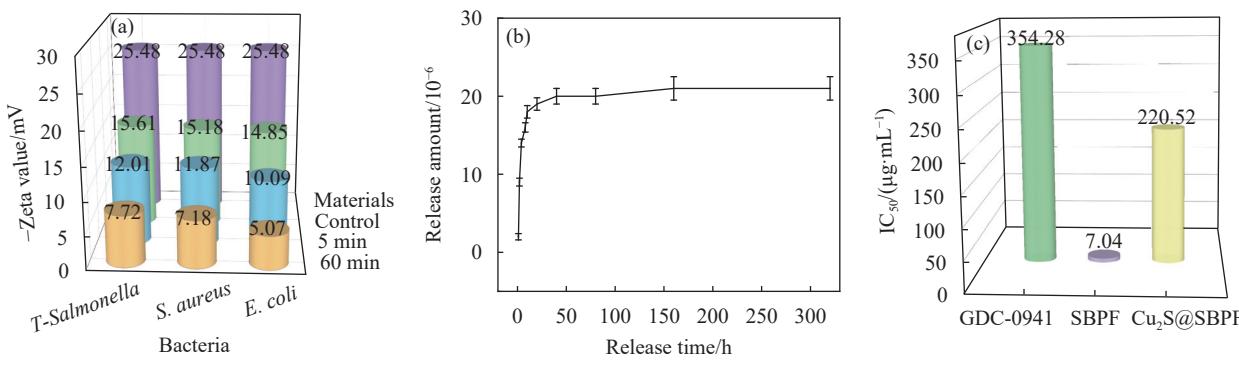


图 7 (a) Cu₂S@SBPF 复合材料与 3 种测试菌混合 5 min 和 60 min 后的 Zeta 电位值；(b) ICP-OES 测得的铜阳离子累积释放图；(c) 复合材料毒理性实验结果

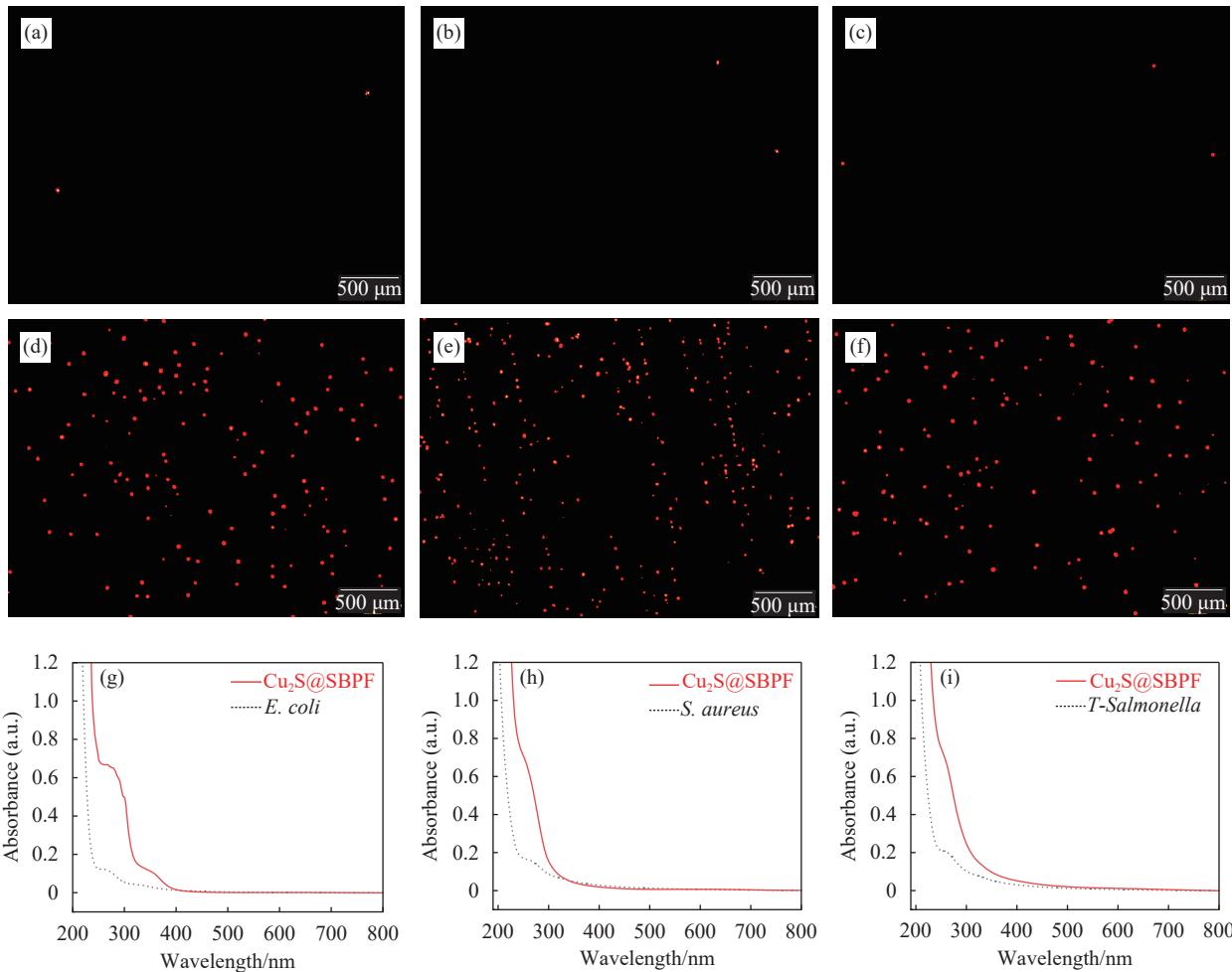


图 8 Cu₂S@SBPF 复合材料对 *E. coli* (d)、*S. aureus* (e) 和 *T-Salmonella* (f) 的碘化丙啶 (PI) 染色照片; ((a)-(c)) 为对应的纯菌对照效果图; Cu₂S@SBPF 复合材料作用于 *E. coli* (g)、*S. aureus* (h) 和 *T-Salmonella* (i) 的细胞质泄露结果

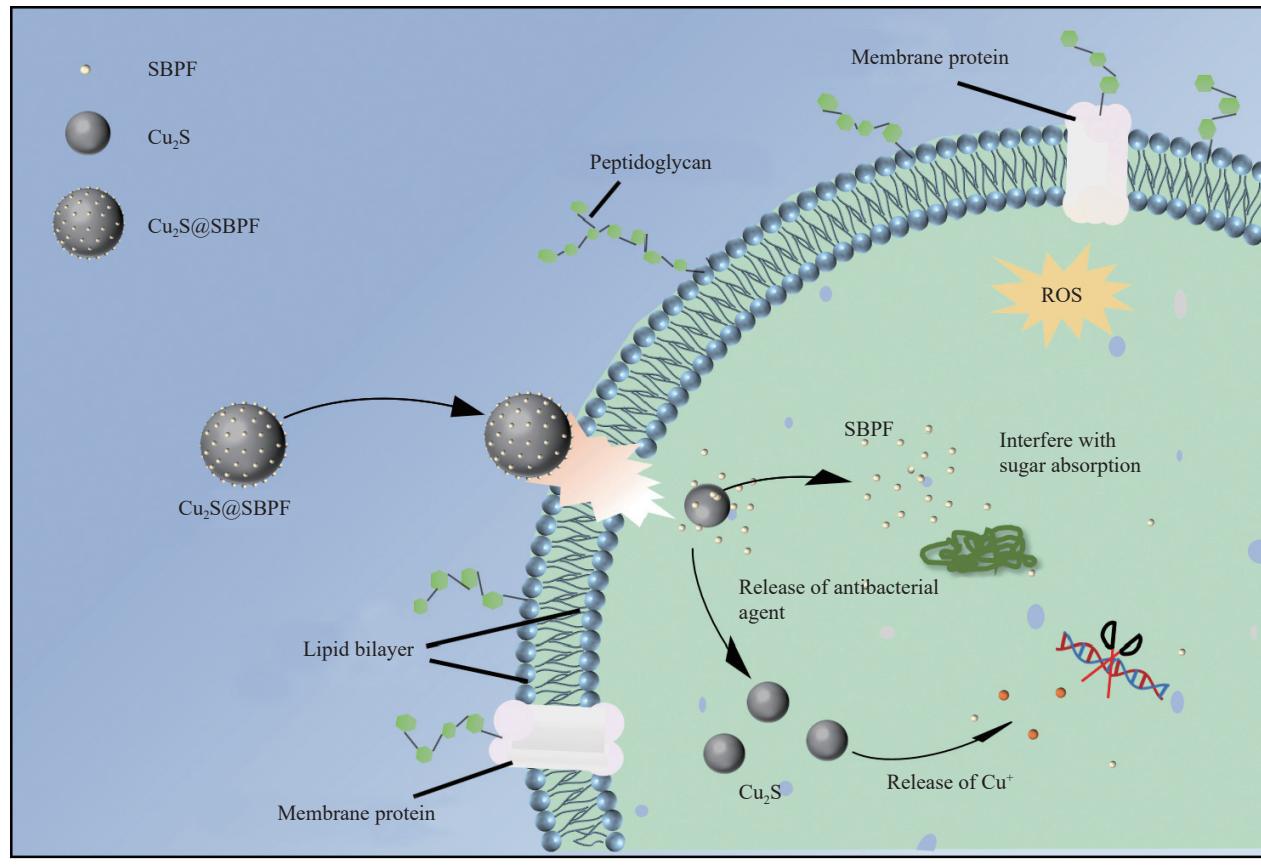
Fig. 8 Photos of the propidium iodine (PI) staining of the Cu₂S@SBPF composite for *E. coli* (d), *S. aureus* (e) and *T-Salmonella* (f), and ((a)-(c)) Corresponding rendering of the pure bacteria control; Results of cytoplasmic leakage of the Cu₂S@SBPF composite acting on *E. coli* (g), *S. aureus* (h), and *T-Salmonella* (i)

材料破坏了细菌的细胞壁，使细胞膜的通透性增大，细菌内部大量的内容物流出，从而使细菌死亡。此外，*S. aureus*、*T-Salmonella* 纯菌在 260 nm 处的吸光度分别为 0.16 和 0.21，在与 Cu₂S@SBPF 复合材料作用后，其吸光度分别上升为 0.63 和 0.66，由此可见，Cu₂S@SBPF 复合材料对 3 种细菌都具有良好的抑菌效果。对比 3 种测试菌吸光度的差值可以发现，Cu₂S@SBPF 复合材料对 *E. coli* (0.55) 的破坏程度大于 *S. aureus* (0.47)、*T-Salmonella* (0.45)。这与前述抑菌机制结果一致，并且也证明了经 Cu₂S@SBPF 复合材料作用后，细菌细胞膜会被破坏，导致细菌细胞质内容物流出，进而使细菌死亡^[32-33]。

2.3.4 Cu₂S@SBPF 复合材料的抑菌机制

本文通过研究 Cu₂S@SBPF 复合材料与革兰氏

阳性菌、革兰氏阴性菌的相互作用，采用 Zeta 电位分析法、PI 染色法，以及细胞质物质泄露测试探究提出更加完整的抑菌机制。该复合材料对不同结构的细菌的抑菌效果有较大差别，因为革兰氏阳性菌有较厚的带有肽聚糖的细胞壁和磷壁酸，而革兰氏阴性菌有较多的脂多糖和较少肽聚糖^[34]。所以 Cu₂S@SBPF 复合材料对革兰氏阳性菌的抑制作用相对较弱。如图 9 所示，Cu₂S@SBPF 复合材料中的 Cu₂S 释放出的可吸附于革兰氏阴性菌细胞壁的金属阳离子，与细胞壁中带负电的脂蛋白和脂多糖通过静电吸引，致使细胞壁表面结构发生变化和细胞膜通透性增加，这与 Zeta 电位结果一致。单独使用无机抗菌剂 Cu₂S 和有机抗菌剂 SBPF 时，Cu₂S 会因易团聚和不稳定等弊端大大降低其抑菌性能；SBPF 有可能干扰菌体中糖的吸

图9 Cu₂S@SBPF复合材料抑菌机制图Fig. 9 Antibacterial mechanism diagram of Cu₂S@SBPF composite material

收,导致菌体细胞能量供应足,使菌体细胞产生糖饥饿现象,刺激酶活性的升高,不断降解细胞壁组分,使细胞壁松弛,导致菌丝塌陷,从而抑制其生长^[35]。但也会因细菌耐药机制导致有机抑菌剂外排,使其抑菌活性降低。这两种抗菌剂通过配位结合得到的Cu₂S@SBPF复合材料不仅能破坏细菌的细胞壁和细胞膜^[36],同时能干扰菌体中糖的吸收,从而提高了抑菌活性。Cu₂S@SBPF复合材料不仅可以有效地杀死革兰氏阳性菌 *S. aureus*、革兰氏阴性菌 *E. coli* 和耐药菌 *T-Salmonella*,还可以有效地解决Cu₂S不稳定和细菌耐药等问题,且对细菌病原菌具有持久的抑制作用。以上为复合材料的潜在的抑菌机制,而更加深入的机制还有待进一步研究。

3 结论

(1)本研究通过将无机金属抗菌剂Cu₂S与有机抗菌剂3-(苯并噻唑-2-巯基)丙烷磺酸钠(SBPF)结合,开发出一种具有高效抑菌效果的新型复合材料;实验结果表明,当使用浓度为500 μg/mL

的Cu₂S@SBPF复合材料处理60 min后,对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和沙门氏菌的抑菌率均达到99.99%;

(2)相较于单独使用Cu₂S,该复合材料对上述细菌的抑菌效率分别提高了1.19倍、1.14倍和1.30倍;而与单独使用SBPF相比,分别提高了2.38倍、3.17倍和1.86倍,特别是对大肠杆菌的抑菌效果最为显著;

(3)进一步的抑菌机制研究表明,该复合材料不仅增强了单个抗菌剂Cu₂S与SBPF材料的抑菌活性,还导致细菌细胞质膜通透性增加,进而导致膜破裂和细胞死亡,因此,Cu₂S@SBPF复合材料具备良好的抑菌性能,在生物医药领域具有广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] THEO V, STEPHEN S L, CRISTIANA A, et al. Global burden of 369 diseases and injuries in 204 countries and territories, 1990-2019: A systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2019[J]. *The Lancet*, 2020,

- 396(10258): 1204-1222.
- [2] ALI S H, SAYED A R. Review of the synthesis and biological activity of thiazoles[J]. *Synthetic Communications*, 2021, 51(5): 670-700.
- [3] GRYBAITE B, VAICKELIONIENE R, STASEVYCH M, et al. Synthesis and antimicrobial activity of novel thiazoles with reactive functional groups[J]. *Chemistry Select*, 2019, 4(23): 6965-6970.
- [4] KARTSEV V, GERONIKAKI A, ZUBENKO A, et al. Synthesis and antimicrobial activity of new heteroaryl (aryl) thiazole derivatives molecular docking studies[J]. *Antibiotics*, 2022, 11(10): 1337.
- [5] JI X H, WU Y H, HAN Y Y, et al. Synergistic antibacterial study of nano-Cu₂O/CuO@ Ag-tetracycline composites[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2023, 306: 127904.
- [6] CHEN H F, WU J J, WU M Y, et al. Preparation and antibacterial activities of copper nanoparticles encapsulated by carbon[J]. *New Carbon Materials*, 2019, 34(4): 382-389.
- [7] RADI A, PRADHAN D, SOHN Y, et al. Nanoscale shape and size control of cubic, cuboctahedral, and octahedral Cu-Cu₂O core-shell nanoparticles on Si(100) by one-step, templateless, capping-agent-free electrodeposition[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(3): 1553-1560.
- [8] 梁萍, 吴娟娟, 郑锦丽, 等. 4-羟基香豆素-Ag 复合材料的协同抑菌性能 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(8): 4779-4791.
- LIANG Ben, WU Juanjuan, ZHENG Jinli, et al. Synergistic antibacterial properties of 4-hydroxycoumarin-Ag composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(8): 4779-4791(in Chinese).
- [9] XU X Y, SHEN J, QIN J Y, et al. Cytotoxicity of bacteriostatic reduced graphene oxide-based copper oxide nanocomposites[J]. *Journal of Metals*, 2019, 71: 294-301.
- [10] ZHOU J L, ZHAI M, WANG R X, et al. High metal-loaded Cu₂O@TM hybrids for melt-spun antibacterial fibers engineered towards medical protective fabrics[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 161: 107080.
- [11] 吴迎花, 陈惠惠, 房迅, 等. Cu₂O/CuO-四环素复合材料的协同抑菌性能 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(12): 6789-6799.
- WU Yinghua, CHEN Huihui, FANG Xun, et al. Study on synergistic antibacterial effect of Cu₂O/CuO-tetracycline composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(12): 6789-6799(in Chinese).
- [12] 何月珍, 尹曼悦, 孙健. 硫化亚铜纳米抗菌剂及其制备方法和应用: CN113582216A[P]. 2021-11-02.
- HE Yuezhen, YIN Manyue, SUN Jian. Cuprous sulfide nano antibacterial agent and preparation method and application thereof: CN113582216A[P]. 2021-11-02(in Chinese).
- [13] 董娜, 陈哲, 王辰. 高温热解法合成硫化亚铜纳米晶 [J]. 有色金属 (冶炼部分), 2020(5): 71-74.
- DONG Na, CHEN Zhe, WANG Chen, et al. Synthesis of cuprous sulfide nanocrystalline by high temperature pyrolysis[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2020(5): 71-74(in Chinese).
- [14] 李思晴, 赵晨, 陈哲. Cu_{1.1}S 纳米晶的制备及光催化应用 [J]. 吉林化工学院学报, 2021, 38(11): 29-32.
- LI Siqing, ZHAO Chen, CHEN Zhe. Preparation and photocatalytic application of Cu_{1.1}S nanocrystals[J]. *Journal of Jilin Institute of Chemical Technology*, 2021, 38(11): 29-32(in Chinese).
- [15] 余德观, 廖颖艺, 黄罗仪, 等. 4 种苯并噻唑类药物及其类似物的谱学计算分析 [J]. 药物分析杂志, 2021, 41(8): 1461-1475.
- YU Deguan, LIAO Yingyi, HUANG Luoyi, et al. Spectrographic calculation of 4 benzothiazoles and their analogues[J]. *Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2021, 41(8): 1461-1475(in Chinese).
- [16] 刘庆, 魏振宏, 于慧, 等. 金属氯化物-苯并噻唑有机-无机杂化合物的合成、表征及荧光性质 [J]. 无机化学学报, 2017, 33(11): 2139-2146.
- LIU Qing, WEI Zhenhong, YU Hui, et al. Syntheses, characterization and optical properties of three organic inorganic hybrid compounds based on metal chlorides and benzothiazole[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, 33(11): 2139-2146(in Chinese).
- [17] ZHANG P, WANG T Q, QIAN G R, et al. Organo-LDH synthesized via tricalcium aluminate hydration in the present of Na-dodecylbenzenesulfate aqueous solution and subsequent investigated by near-infrared and mid-infrared[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, 125: 195-200.
- [18] 高明, 徐艳林, 盛翔, 等. 超高效液相色谱法测定橡胶中 6 种橡胶助剂的含量 [J]. 理化检验 (化学分册), 2020, 56(1): 66-70.
- GAO Ming, XU Yanlin, SHENG Xiang, et al. Determination of six kinds of rubber additives in rubber by ultra performance liquid chromatography[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2020, 56(1): 66-70(in Chinese).
- [19] 岳阳阳, 韦毅, 邓明龙, 等. 构造 CuO/Cu₂S 复合微纳米晶材料及其光催化性能研究 [J]. 化工新型材料, 2020, 48(7): 114-118, 123.
- YUE Yangyang, WEI Yi, DENG Minglong, et al. Synthesis and photocatalytic properties of CuO/Cu₂S composite micro-nanocrystalline materials[J]. *New Chemical Materials*, 2020, 48(7): 114-118, 123(in Chinese).
- [20] FINSGAR M. Tandem GCIB-ToF-SIMS and GCIB-XPS analyses of the 2-mercaptobenzothiazole on brass[J]. *npj Materials Degradation*, 2023, 7(1): 1.
- [21] CHEN X N, WANG X H, FANG D. A review on C1s XPS-

- spectra for some kinds of carbon materials[J]. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2020, 12(28): 1048-1058.
- [22] SHI H Y, LIU Y H, SONG J, et al. On-surface synthesis of self-assembled monolayers of benzothiazole derivatives studied by STM and XPS[J]. *Langmuir*, 2017, 33(17): 4216-4223.
- [23] ZHAO J, GAO F, PUJARI S P, et al. Universal calibration of computationally predicted N1s binding energies for interpretation of XPS experimental measurements[J]. *Langmuir*, 2017, 33(41): 10792-10799.
- [24] 李毓豪, 刘华, 杨丙桥, 等. 木质素磺酸钠在磷矿正浮选脱镁中的应用及机理研究 [J]. 有色金属 (选矿部分), 2023(3): 152-157, 180.
LI Yuhao, LIU Hua, YANG Bingqiao, et al. Study on the application and mechanism of sodium lignosulfonate in phosphorite flotation[J]. Nonferrous Metals (Mieral Processing Section), 2023(3): 152-157, 180(in Chinese).
- [25] 谢成浩, 郭鸿旭, 陈彭旭. CN@NiS-Cu₂S复合材料的制备及其催化性能分析 [J]. 闽南师范大学学报 (自然科学版), 2023, 36(3): 90-97.
XIE Chenghao, GUO Hongxu, CHEN Zhangxu, et al. Preparation of CN@NiS-Cu₂S composites and analysis of their catalytic properties[J]. *Journal of Zhangzhou Teachers College (Natural Science Edition)*, 2023, 36(3): 90-97(in Chinese).
- [26] FINSGAR M. Surface analysis of the 2-mercaptobenzothiazole corrosion inhibitor on 6082 aluminum alloy using ToF-SIMS and XPS[J]. *Analytical Methods*, 2020, 12(4): 456-465.
- [27] VALE B R C, MOURAO R S, BETTINI J, et al. Ligand induced switching of the band alignment in aqueous synthesized CdTe/CdS core/shell nanocrystals[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 8332-8344.
- [28] MAILLARD A P V F, ESPECHE J C, MATURANA P, et al. Zeta potential beyond materials science: Applications to bacterial systems and to the development of novel antimicrobials[J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA): Biomembranes*, 2021, 1863: 183597.
- [29] WANG X L, LI Y, HUANG J, et al. Efficiency and mechanism of adsorption of low concentration uranium in water by extracellular polymeric substances[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2019, 197: 81-89.
- [30] YADAV A K, SIROHI P, SARASWAT S, et al. Inhibitory mechanism on combination of phytic acid with methanolic seed extract of *syzygium cumini* and sodium chloride over *bacillus subtilis*[J]. *Current Microbiology*, 2018, 75: 849-856.
- [31] YANG H Y, CHANG C M, CHEN Y W, et al. Inhibitory effect of propolis extract on the growth of *Listeria monocytogenes* and the mutagenicity of 4-nitroquinoline-N-oxide[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2006, 86(6): 937-943.
- [32] LIU B K, XUE Y F, ZHANG J T, et al. Visible-light-driven TiO₂/Ag₃PO₄ heterostructures with enhanced antifungal activity against agricultural pathogenic fungi *Fusarium graminearum* and mechanism insight[J]. *Environmental Science: Nano*, 2017, 4(1): 255-264.
- [33] HAMANO Y. Occurrence, biosynthesis, biodegradation, and industrial and medical applications of a naturally occurring ε-poly-l-lysine[J]. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 2011, 75(7): 1226-1233.
- [34] ROJAS E R, BILLINGS G, ODERMATT P D, et al. The outer membrane is an essential load-bearing element in Gram-negative bacteria[J]. *Nature*, 2018, 559(7715): 617-621.
- [35] 刁春玲, 张国平, 徐广芳, 等. 苯并噻唑衍生物亚磷酸盐对禾谷镰刀菌的作用机理初探 [J]. 农药学学报, 2006, 8(3): 233-238.
DIAO Chunling, ZHANG Guoping, XU Guangfang, et al. Effect of benzothiazole derivative phosphite on *Fusarium graminearum*[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2006, 8(3): 233-238(in Chinese).
- [36] LI W R, XIE X B, SHI Q S, et al. Antibacterial activity and mechanism of silver nanoparticles on *Escherichia coli*[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2010, 85: 1115-1122.