

# 纳米抗菌复合材料的研究进展

景峰<sup>1</sup>, 林本兰<sup>1,2</sup>, 崔升<sup>1\*</sup>, 张荣景<sup>2</sup>, 程建<sup>2</sup>

(1. 南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏南京 210009;  
2. 江苏洁润管业有限公司, 江苏宿迁 223800)

**摘要:** 综述了以无机材料、有机材料和天然材料为基体的纳米抗菌复合材料, 介绍了各类抗菌复合材料的研究方法, 阐述了材料抗菌机理及其应用, 并对该领域的研究进行了展望。

**关键词:** 纳米; 抗菌; 复合材料; 抑制; 细菌

中图分类号: TQ455

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)08-0029-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.08.007

## Research progress in antibacterial nanocomposite materials

JING Feng<sup>1</sup>, LIN Ben-lan<sup>1,2</sup>, CUI Sheng<sup>1\*</sup>, ZHANG Rong-jing<sup>2</sup>, CHEN Jian<sup>2</sup>

(1. College of Material Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China;  
2. Jiangsu Jierun Pipe Industry Co., Ltd., Suqian 223800, China)

**Abstract:** The research development of antibacterial nanocomposite materials based on inorganic materials, organic materials and natural materials are reviewed. The methods of studying various types of antibacterial nanocomposite materials are introduced. The antibacterial mechanism and application of antibacterial materials are described. The research direction in the future is prospected as well.

**Key words:** nanometer; antibacterial; composite material; inhibition; bacteria

细菌感染是危害人类生命健康的主要方式之一, 全球每年数以百万的人因为细菌感染而死亡。其繁殖的方式是致病菌或条件致病菌进入血循环中产生毒素和其他代谢产物<sup>[1]</sup>。目前最为棘手的是埃博拉病毒, 根据世界卫生组织(WTO)的报道, 截至2015年3月, 死亡人数已经超过了11 000人。埃博拉病毒主要通过2种途径进行传播, 一是通过血液和尸体的接触进行传播, 二是通过未消毒的注射器进行传播。因此, 研制一种新型高效的抗菌材料来阻断细菌的传播已经刻不容缓。

随着人们对纳米技术的研究, 逐步发现纳米材料因其颗粒尺寸小、比表面积大的特点而具有独特的性质, 尤其在抗菌方面效果更好。纳米抗菌材料具有传统的抗菌材料所没有的耐老化、不易分解、安全卫生、耐高温等优良性能。目前, 纳米抗菌复合材料已经在纺织品、塑料、建筑、陶瓷、电子、医疗等方面得到了广泛应用<sup>[2]</sup>。抗菌材料从综合性能上考虑应该具有抗菌高效性、成本低廉、制备简便<sup>[3]</sup>的特点, 单一类型的抗菌材料的性能有限, 而纳米抗菌复合材料的研制, 既解决了纳米抗菌材料的单一性能, 又提高了材料的杀菌效果, 因此对现有材料进行适当地复合成为了现在研究的主流方向。

本文中综述以无机材料、有机材料和天然材料为基体的纳米抗菌复合材料, 介绍了各类抗菌复合材料的研究方法, 阐述了材料抗菌机理及其应用, 并对该领域的研究进行了展望。

## 1 纳米抗菌复合材料的分类

### 1.1 AgO类纳米抗菌复合材料

AgO类纳米复合材料是一种高效的杀菌材料, 常见的复合材料有AgO/CuO复合抗菌材料、AgO/TiO<sub>2</sub>复合抗菌材料等。Ag的化合价决定着自身的抗菌效果, 化合价越高能力越强。李洪刚等<sup>[3]</sup>以NaOH为沉淀剂、K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>为氧化剂, 通过AgNO<sub>3</sub>和Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>为原料制备AgO/CuO复合抗菌材料, 以枯草芽孢杆菌为测试对象, CuO与AgO的复合比例为1:0.4时, 材料的杀菌效果最好, 抑菌圈的直径达到5.25 cm, 粒径的尺寸在50~80 nm。Grandcolas等<sup>[4]</sup>将活性细胞涂在沾有大肠杆菌的AgO/TiO<sub>2</sub>复合材料表面, 2 h内活性细胞的数目在黑暗条件和有光照条件下分别减少了4.6%和3.2%。

### 1.2 碳类纳米抗菌复合材料

碳类纳米抗菌材料主要以石墨烯抗菌纳米复合

收稿日期: 2015-12-18; 修回日期: 2016-05-27

基金项目: 江苏省产学研前瞻性联合研究项目(BY2015005-01); 江苏省社会发展计划(面上)项目(BE2015672); 江苏省科技支撑计划(工业)项目(BE2014128); 江苏省高校自然科学研究重大项目(15KJA430005)

作者简介: 景峰(1992-), 男, 硕士生; 崔升(1980-), 博士, 教授, 研究方向为纳米复合材料, 通讯联系人, 025-83587235, scui@njtech.edu.cn。

材料为主。石墨烯是由碳原子经过  $sp^2$  杂化而形成的二维平面结构的材料<sup>[5]</sup>, 以比表面大、质量轻、性能稳定、抗菌能力强等性能而广泛应用于医疗领域。石墨烯的边缘比较尖锐, 因此可以直接戳破细菌的细胞膜, 导致 RNA 的泄露, 从而致其死亡, 并且石墨烯复合材料的抗菌性能更加优于单一的石墨烯性能。王斌等<sup>[6]</sup>采用改进的 Hummers 法制备石墨烯/银纳米抗菌复合材料, 以金黄色葡萄球菌和大肠杆菌为研究对象, 随着石墨烯/银浓度的增加, 材料的抗菌性能越好, 石墨烯/银纳米抗菌复合材料对金黄色葡萄球菌的最小抑制浓度为 4 mg/mL, 对大肠杆菌的最小抑制浓度 15 mg/mL。Van 等<sup>[7]</sup>以  $H_2$  作为还原剂, 通过  $CO_2$  超临界制备了氧化石墨烯/银纳米抗菌复合材料, 实验表明, 100 mg 含银率为 50% 的氧化石墨烯/银纳米抗菌材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的最小抑菌浓度为 0.16  $\mu\text{g/mL}$ 。

### 1.3 $TiO_2$ 类纳米抗菌复合材料

$TiO_2$  类纳米抗菌材料是近年来发展起来的一种新型材料, 因其优异的性能被广泛用于各行各业当中。经过紫外线照射后的纳米  $TiO_2$  具有 2 种独特的光化学性能, 一种是光催化氧化性能, 另一种是光致超亲水性能,  $TiO_2$  的光催化氧化性能在抗菌杀菌的医疗领域有很好的效果, 但  $TiO_2$  纳米材料在杀菌方面需要紫外线光照射<sup>[8]</sup>, 为了解决这一限制条件, 现在很多研究人员研发<sup>[9]</sup>  $TiO_2$  纳米抗菌复合材料。丁爱武等<sup>[10]</sup>通过对纳米  $TiO_2$ /天然橡胶复合材料抗菌性能的研究表明, 天然橡胶经过硫化后制成的纳米抗菌材料对大肠杆菌的抗菌率达到 98% 以上, 未经过硫化的抗菌材料的抗菌率也达到 90% 以上。Li 等<sup>[11]</sup>简易合成了  $Ag/TiO_2$  壳核纳米线抗菌复合材料, 通过综合比较,  $Ag-TiO_2-272$  的抗菌性能最佳, 对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、枯草杆菌的细菌抑制直径分别为 28、29.3、21 mm。

### 1.4 $ZnO$ 类纳米抗菌复合材料

$ZnO$  是一种高效的无机抗菌材料, 其溶于菌液

当中时,  $Zn$  离子会在溶液当中游离出来, 当与细菌接触时,  $Zn$  离子和细菌体内活性蛋白酶相结合使其结构发生破坏, 达到杀菌的目的。当  $ZnO$  与其他材料复合时, 所达到的抗菌效果会进一步增强。杨倩等<sup>[12]</sup>利用廉价的凹凸棒石为载体, 成功制备了  $ZnO$ /凹凸棒石新型复合抗菌材料, 将复合材料加入到聚乙烯中制成抗菌塑料, 其对大肠杆菌的抗菌能力达到 96%, 其制备流程是将  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、蒸馏水、凹土混合进行磁力搅拌和超声震荡, 一段时间后加入  $NaOH$  溶液进行恒温搅拌, 最后通过抽滤、烘干和煅烧得到抗菌材料。Mahesh 等<sup>[13]</sup>对  $Ag/ZnO$  纳米复合材料的合成、表征和抗菌性能进行研究, 当  $n(Zn):n(Ag) = 9:1$  时, 其对大肠杆菌的抑菌浓度和杀菌浓度最低, 分别为 40、60  $\mu\text{g/mL}$ 。

### 1.5 高分子类纳米抗菌复合材料

高分子类纳米抗菌复合材料是以高分子材料作为基体, 通过纳米级抗菌材料的复合而制成。徐惠等<sup>[14]</sup>先通过水热法制成长 2  $\mu\text{m}$  的  $CuO$  纳米棒, 再采用原位聚合法得到聚苯胺/氧化铜纳米复合材料, 具有良好的抑菌作用, 随着氧化铜含量的增加, 抑菌效果逐渐增强, 复合材料对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌的最大抑菌直径分别为 18.9、34.5 mm。高山等<sup>[15]</sup>通过实验证明, 聚苯胺/银纳米复合材料对酵母菌的抑菌效果很高, 当  $n(C_{12}H_{14}N_4):n(AgNO_3) = 100:1$  时, 其抑菌率为 91.5%; 当  $n(C_{12}H_{14}N_4):n(AgNO_3) = 20:1$  时, 其抑菌率达到 99.9%。

### 1.6 霉菌类纳米抗菌材料

近年来, 利用微生物还原法制备金属纳米颗粒作为一种新型的方法而受到研发人员的青睐<sup>[16]</sup>。微生物还原法分为 2 种, 一种是酶催化还原法, 另一种是非酶还原法<sup>[17]</sup>。非酶还原法相对于酶催化还原法具有许多优势, 其在还原过程中不受微生物生长条件的约束, pH 和反应温度可以用来调控反应的速率, 所用的菌体容易获得。De 等<sup>[18]</sup>通过非酶还原法利用活性乳酸杆菌 *L. fermentum* 制得  $AgNPs$ /菌

the gas composition[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, (64): 180-188.

[29] 张秋林, 邱春天, 徐海迪, 等. 整体式  $Cu-ZSM-5$  催化剂上  $NH_3$  选择性催化还原  $NO$  活性[J]. 催化学报, 2010, 31(11): 1411-1416.

[30] Huang Z G, Zhu Z P, Liu Z Y. Combined effect of  $H_2O$  and  $SO_2$  on  $V_2O_5/AC$  catalysts for  $NO$  reduction with ammonia at lower temperatures[J]. Applied Catalysis: Environment, 2002, 39: 361-368. ■

(上接第 28 页)

[26] Devadas M, Krocher O, Elsener M, et al. Influence of  $NO_2$  on the selective catalytic reduction of  $NO$  with ammonia over  $Fe-ZSM5$  [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 67: 187-196.

[27] Schwidder M, Santhosh K M, Brückner A, et al. Active sites for  $NO$  reduction over  $Fe-ZSM-5$  catalysts[J]. Chemical Communications, 2005, 6(6): 805-807.

[28] Sjövall Hanna, Olsson Louise, Fridell Erik, et al. Selective catalytic reduction of  $NO_x$  with  $NH_3$  over  $Cu-ZSM-5$  the effect of changing

体复合材料,与相同浓度  $\text{Ag}^+$  利用化学法制备的 AgNPs 相比,复合材料的活性更加优越。张金丽等<sup>[19]</sup>采用非霉还原法将黑曲霉负载银纳米颗粒制成复合材料,反应温度及 pH 对材料的稳定性和抗菌效果有着影响,pH 在 9.5 和 11.5 的碱性条件下所合成的纳米银颗粒最好;抗菌性能上,对大肠杆菌有很高的抗菌效果,最小抑菌浓度(MIC)为 217 ~ 414 mg/L。

### 1.7 壳聚糖类纳米抗菌复合材料

壳聚糖是目前为止发现的唯一天然碱性多糖,其通过甲壳素脱乙酰而得到<sup>[20]</sup>。壳聚糖具有众多的优异性能,其抗菌性和无毒性已被广泛用于制作抗菌材料。陶希芹等<sup>[21]</sup>对壳聚糖/纳米  $\text{TiO}_2$  复合膜的抗菌性能研究表明,与纳米  $\text{TiO}_2$  复合的壳聚糖膜比单一的壳聚糖膜的抑菌率提高了 17.6%,并且对抗植物原菌的效果也有所提高。Qian 等<sup>[22]</sup>研究  $\text{TiO}_2$ /壳聚糖的抗菌性和防霉性,在 12 h 的光照下,纳米抗菌复合材料对大肠杆菌、黑曲霉杀菌率分别为 99.9%、97.4%。

## 2 复合材料的制备方法

目前,纳米抗菌复合材料的制备方法有共混交联法、浸渍法、水热法和溶胶-凝胶法等。

### 2.1 共混交联法

共混交联法是制备抗菌复合材料最简单的方法,此方法用于制备高分子类复合抗菌材料比较多。将粉料与高分子材料进行混合,通过机械搅拌使粉料均匀分散在分子材料中,最后将所得的料经过挤塑机进行加工成型。缺点是在操作过程中,粉末在分子材料中分布不均匀,容易聚集。高艳玲等<sup>[23]</sup>采用共混法将纳米 ZnO 加到 LDPE 基材中,在自然光下复合材料对大肠杆菌的抗菌率为 99.93%。

### 2.2 浸渍法

浸渍法是将高比表面积的纳米多孔材料浸渍到完全溶解的水溶液中,在一定的温度下搅拌均匀,一段时间后真空干燥、研磨,焙烧,最后得到纳米抗菌复合材料。优点是此方法简单易行,不需要昂贵的实验设备。缺点是焙烧时对环境污染大,干燥时活性组分会迁移。杨玲等<sup>[24]</sup>采用浸渍法以纳米 ZnO 作为载体制成 ZnO/Ag 纳米抗菌材料,并对其制备性能和抗菌性能进行了研究,经过月桂酸进行表面改性的粉体的色差为 0.88,亲油化度为 54.5%;材料对大肠埃希氏菌的最小抑菌浓度

(MIC)为 75 mg/L。

### 2.3 水热法

水热法是指在一定的压力和温度下,将一定的粉料和试剂加入到水溶液中,混合均匀并冷却至室温,通过离心收集沉淀,最后干燥得到干粉状复合材料。此方法的优点是粉料能够均匀分散在溶液中,并且所得到材料的纯度比较高。缺点是反应的过程不易观察,危险性比较大,设备的要求高。张崇森等<sup>[25]</sup>采用水热法制备了 ZnO/ $\text{TiO}_2$  复合材料,通过抑菌实验表明,最后的抑菌率达到 99.9% 以上。温度在 30℃ 左右会使材料的抗菌性能有所提高。

### 2.4 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是制备纳米抗菌复合材料的最好方法,这种方法用于制备无机纳米  $\text{TiO}_2$  抗菌复合材料比较多。在实验过程中,通过溶胶-凝胶方法将 Ti 的前驱体制成  $\text{TiO}_2$  的溶胶,再加入其他溶剂,经过水解和缩聚反应,最终干燥得到  $\text{TiO}_2$  抗菌复合材料。鞠剑锋等<sup>[26]</sup>用溶胶-凝胶法制备不同比例的 Ag/ $\text{TiO}_2$  的复合材料,当  $n(\text{Ti}):n(\text{Ag})=20:1$ ,材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制性能最好、抑制圈都为 17 mm。

## 3 纳米抗菌复合材料的应用

纳米抗菌复合材料已经在医疗、纺织品、建筑材料等领域得到了广泛应用。

### 3.1 医疗领域

纳米抗菌材料以其优异的抗菌性能和良好的融合性而广泛用于口腔和骨修复治疗当中,其对人体组织的愈合有很好的促进作用。孙传锋等<sup>[27]</sup>观察新型纳米复合骨修复材料明胶-羟基磷灰石-米诺环素复合材料(Gel-HA-M)的抗菌性能,Gel-HA-M 的抗菌持续能力比较长,并对金黄色葡萄球菌有良好的抑菌效果。王加兴等<sup>[28]</sup>通过实验表明,骨科内植物纳米抗菌涂层具有良好的抗菌性,还对骨组织的整合有促进作用。

### 3.2 纺织领域

纺织产品通过与抗菌材料进行复合,从而达到抑菌效果。经过复合后的纺织产品,其储藏时间比未经复合的纺织产品要长。戴晋明等<sup>[29]</sup>用载银  $\text{SiO}_2$  与羊毛进行复合,其断裂强度和弹性回复都有所增加,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率达到了 96%。

### 3.3 建筑材料领域

抗菌材料广泛应用于建筑管道和建筑涂料当

中,是一种具有特殊功能的新型材料。周立春<sup>[30]</sup>用 ZnO 纳米颗粒与纳米原纤化纤维素进行混合制成纳米抗菌复合材料,再加入到涂料中,其对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌有很好的抑制作用。

#### 4 结语

主要介绍了无机材料、有机材料和天然材料为基体的纳米抗菌复合材料,并且介绍各类纳米抗菌复合材料的制备方法和应用领域。溶胶-凝胶法制备纳米抗菌复合材料时不需要复杂的操作和昂贵的设备,且不会对环境造成污染,因此是制备纳米抗菌复合材料的最好方法。随着人们对居住环境的要求不断提高,建筑材料中添加纳米抗菌复合材料的呼吁越来越高,目前实验还处于初级阶段,需要进一步研究探索。因此,纳米抗菌复合材料在建筑材料领域具有广阔的发展前景。

#### 参考文献

- [1] 郭琪,邹国英. 高密度脂蛋白抗感染的研究进展[J]. 中南大学学报,2013,38(9):954-957.
- [2] 何丹农. 纳米材料技术的应用[J]. 工程研究,2011,3(4):344-351.
- [3] 李洪刚,李巧玲,续丽丽,等. AgO/CuO 复合材料的制备及抗菌性能[J]. 化工新型材料,2013,41(9):76-80.
- [4] Grandcolas M, Ye J, Hanagata N. Combination of photocatalytic and antibacterial effects of silver oxide loaded on titania nanotubes[J]. Materials Letters,2011,65(2):236-239.
- [5] Sheneve Z Butler, Shawna M Hollen, Linyou Cao, et al. Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene[J]. Acs Nano,2013,7(4):2898-2926.
- [6] 王斌,张莉,郭志华,等. 石墨烯/银纳米复合材料的制备及抗菌性能的研究[J]. 稀有金属材料与工程,2015,44(1):170-173.
- [7] Van Hoa Nguyen, Byung-Keuk Kim, Youl-Lae Jo, et al. preparation and antibacterial activity of silver nanoparticles decorated graphene composites[J]. J Supercritical Fluids,2012,72:28-29.
- [8] 杨静,扶教龙,徐孝文. 载银沸石基纳米二氧化钛抗菌性能研究[J]. 苏州科技学院学报,2010,27(4):41-44.
- [9] Mansoob M Khan, Sajid A Ansari, Ikhlusal M Amal, et al. Highly visible light active Ag@TiO<sub>2</sub> nanocomposites synthesized using an-electrochemically active biofilm: Anovel biogenic approach [J]. Nanoscale,2013,5(10):4427-4435.
- [10] 丁爱武,黄茂芳,丁丽,等. 纳米 TiO<sub>2</sub>/天然橡胶复合材料的抗菌性研究[J]. 热带作物学报,2010,31(2):310-313.
- [11] Li Fang, Liu Kun, Zhao Yuling, et al. Facile synthesis of Ag@TiO<sub>2</sub> (B) hierarchical core-shell nanowires: Facile synthesis, growth mechanism and photocatalytic and antibacterial applications[J]. Journal of Materials Science-Materials in Electronics,2015,26(8):5753-5760.
- [12] 杨倩,冯建国. ZnO/凹凸棒石复合抗菌材料的制备与应用探索[J]. 中国非金属矿工业导刊,2010,(2):26-29.
- [13] Mahesh Kumar Talari, Abu Bakar Abdul Majeed, Dulal Krishna Tripathi, et al. Synthesis, characterization and antimicrobial investigation of mechanochemically processed silver doped ZnO nanoparticles[J]. Chemical & Pharmaceutical Bulletin,2012,60(7):818-824.
- [14] 徐惠,黄剑,陈泳,等. 聚苯胺/氧化铜纳米复合材料的制备及抗菌性能[J]. 高分子材料科学与工程,2011,27(10):173-175.
- [15] 高山,陕绍云,李丹,等. 聚苯胺/银纳米复合材料的形貌对抗菌性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程,2012,28(2):60-62.
- [16] Narayanan K B, Sakthivel N. Biological synthesis of metal nanoparticles by microbes[J]. Adv Colloid Interface Sci,2010,156(1/2):1-13.
- [17] Sintubin L, De Windt W, Dick J, et al. Lactic acid bacteria as reducing and capping agent for the fast and efficient production of silver nanoparticles [J]. Appl Microbiol Biotechnol,2009,84(4):741-749.
- [18] De Gussem B, Hennebel T, Christaens E, et al. Virus disinfection in water by biogenic silver immobilized in polyvinylidene fluoride membranes[J]. Water Res,2011,45(4):1856-1864.
- [19] 张金丽,孙道华,詹国武,等. 黑曲霉负载银纳米颗粒的制备及其抗菌性能[J]. 化工学报,2012,63(7):2272-2277.
- [20] 宋玉民,王婷,马新贤. 纳米 AgBr/壳聚糖杂化抗菌材料的制备和抑菌性研究[J]. 化学试剂,2013,35(8):689-692.
- [21] 陶希芹,王明力,谯顺彬. 壳聚糖/纳米 TiO<sub>2</sub> 复合膜的抗菌性能研究[J]. 广州化工,2015,43(13):86-100.
- [22] Qian Tingting, Su Haijia, Tan Tianwei. The bactericidal and mildew-proof activity of a TiO<sub>2</sub>-chitosan composite[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,2011,218(1):130-136.
- [23] 高艳玲,姜国伟,张少辉. 纳米 ZnO/LDPE 抗菌食品包装材料研制[J]. 食品科学,2010,31(2):103-105.
- [24] 杨玲,叶云. Ag/ZnO 复合粉体抗菌性能及其表面改性研究[J]. 化工新型材料,2008,36(12):75-77.
- [25] 张崇森,詹莉莉,赵珊. TiO<sub>2</sub>/ZnO 复合材料的制备及其在不同条件下的抗菌性能研究[J]. 功能材料,2015,46(12):12136-12139.
- [26] 鞠剑峰,李澄俊,徐铭. 纳米 Ag/TiO<sub>2</sub> 复合材料的抗菌性能[J]. 精细化工,2005,22(1):60-61.
- [27] 孙传锋,李全利,周健,等. Gel-HA-M 纳米复合骨修复材料的抗菌性研究[J]. 口腔颌面外科杂志,2011,21(5):330-333.
- [28] 王加兴,秦晖,张先龙. 骨科内植物纳米涂层抗菌性能研究进展[J]. 国际骨科学杂志,2014,35(2):83-85.
- [29] 戴晋明,朱岳. 载银纳米 SiO<sub>2</sub> 超细羊毛复合材料的服用性能[J]. 毛纺科技,2011,39(6):49-52.
- [30] 周立春. 基于纳米原纤化纤维素和氧化锌抗菌涂料的抗菌纸[J]. 造纸化学品,2015,34(3):31-33. ■