

银系抗菌材料的制备及应用研究进展

目 录

- 一、抗菌的必要性
- 二、抗菌剂的分类
- 三、银系抗菌材料的制备
- 四、银系抗菌材料的应用
- 五、银系抗菌机理
- 六、结语与展望

一、抗菌的必要性

•每平方英寸的细菌数量：马桶上有320万个细菌、浴缸（排水管附近）有12万个细菌、浴室水龙头把手有6267个细菌、厨房排水管道有56万个细菌、厨房海绵擦或抹布有13万个细菌。

•全球每年死亡人数约为5200万人，其中因微生物有关的疾病造成的死亡人数约占33%。



二、抗菌剂的分类

种类	无机抗菌剂	有机抗菌剂	天然抗菌剂
示例	银、钛、锌、铜等金属及其离子（含无机载体）	香草醛或乙基香草醛类化合物、酰基苯胺类、咪唑类、噻唑类、异噻唑酮衍生物、季铵盐类、双胍类、酚类等	甲壳素、芥末、蓖麻油、山葵等
优点	不产生耐药性、广谱性、耐热性能优异	杀菌力强、即效好、来源广泛	毒性小
缺点	成本高、杀菌速度较有机慢	毒性大、会产生微生物耐药性、耐热性较差、易迁移	使用寿命短、耐热性较差、应用范围较窄

三、银系抗菌材料的制备

3.1 银系抗菌材料的分类

➤ 纳米银抗菌材料

纳米银是指半径在1-100 nm的银簇，由于纳米颗粒具有较大的比表面积，因此纳米银比金属银块有更高的生物活性。

➤ 载银型抗菌材料

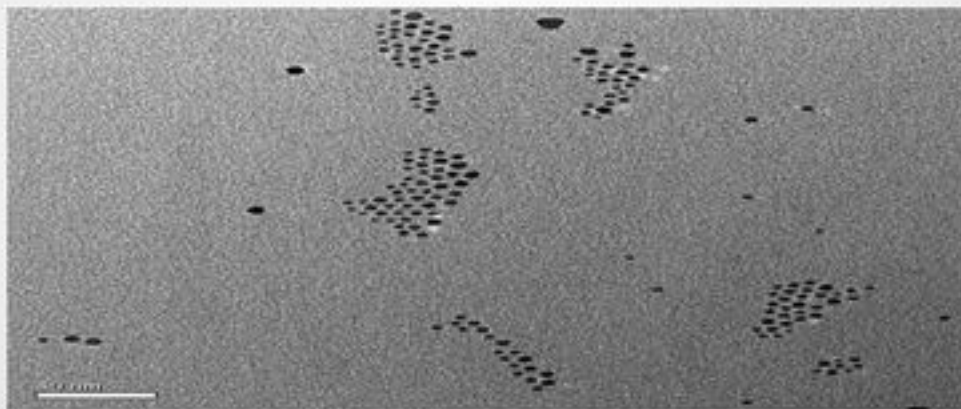
以金属银离子为抗菌成分、各种无机矿物为载体的载银型无机抗菌材料。

3.2 纳米银抗菌材料的制备



► 化学还原法

- 一般是指在液相中用还原剂将 Ag^+ 还原为单质银，并通过控制不同的反应条件得到不同粒径和形貌的纳米银颗粒。常用还原剂有水合肼、硼氢化钠、葡萄糖等。

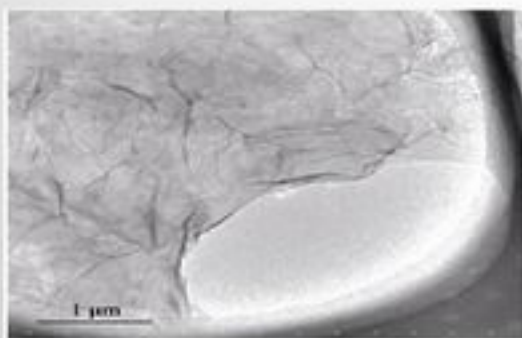


以聚乙烯吡咯烷酮为保护剂、水合肼为还原剂、硝酸银溶液为银源，合成粒径分布均匀的单分散的纳米银粒子。

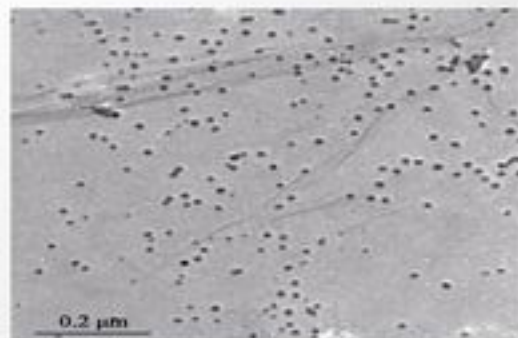
- 在化学还原法中，可通过添加石墨烯、四氧化三铁等其他纳米材料，制备具有特殊性能的纳米银抗菌复合材料。

(1) 石墨烯/银纳米粒子 (AgNP/G)

以氧化石墨烯、 AgNO_3 为原料，在碱性环境下采用原位还原法制备，当AgNP/G的抗菌质量浓度为 $20 \mu\text{g/mL}$ 时，抗菌率达到98.7%。研究表明，石墨烯与银纳米粒子之间存在协同作用。



a GO



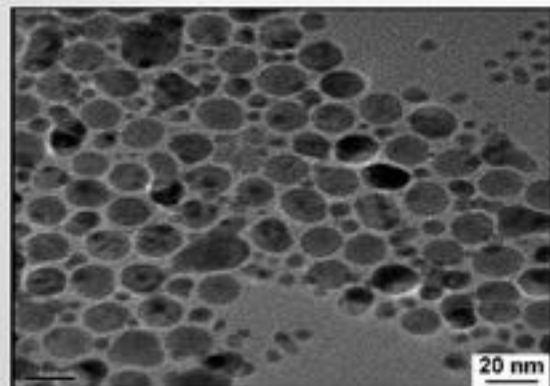
b AgNP/G

纳米银尺寸较小 (15 nm)、粒径均一，在石墨烯片层上分布均匀

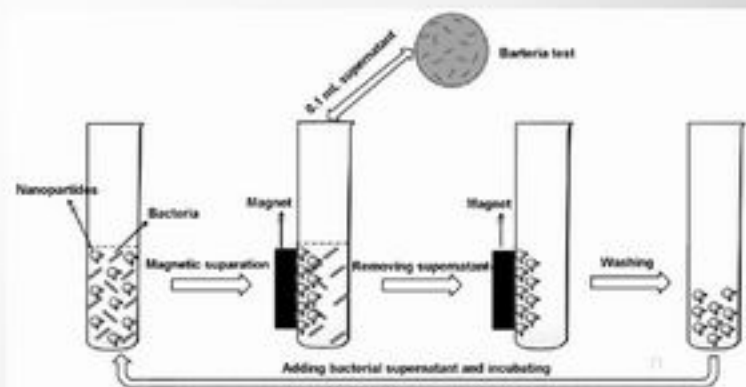
(2) 四氧化三铁载银纳米复合粒子 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag}$)

在 Fe_3O_4 纳米粒子的正己烷分散液中逐滴加入乙酸银/油胺混合液制得，该 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag}$ 纳米粒子不仅具备 Fe_3O_4 的室温超顺磁性，同时对葡萄球菌和大肠杆菌表现出优良的抗菌性能，将在靶向抗菌、生物分离等领域具有重要的应用前景。

在 Fe_3O_4
表面原位生长
银纳米晶



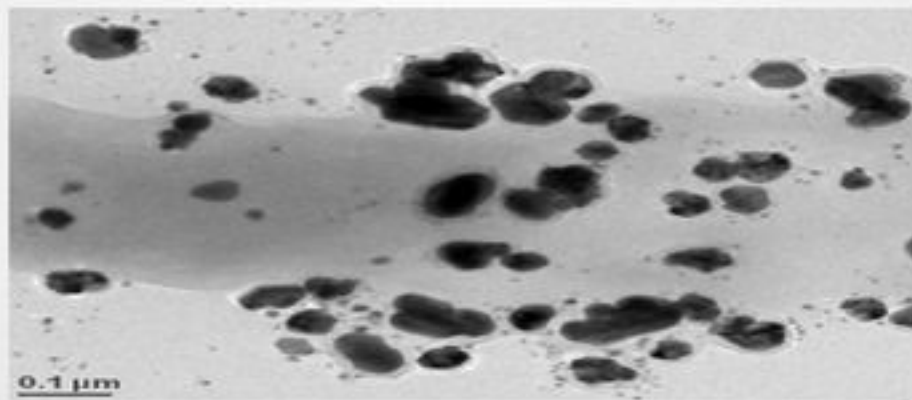
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag}$



$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag}$ 的抗菌示意图

➤生物合成法

- 生物法是利用生物材料或生物体制备纳米银颗粒，通常是在微藻、细菌等微生物的培养过程中加入 Ag^+ 溶液，利用微生物体内或表面具有还原性的化合物对 Ag^+ 进行原位还原生成银纳米粒子。该法具有绿色环保、反应条件温和等优点。



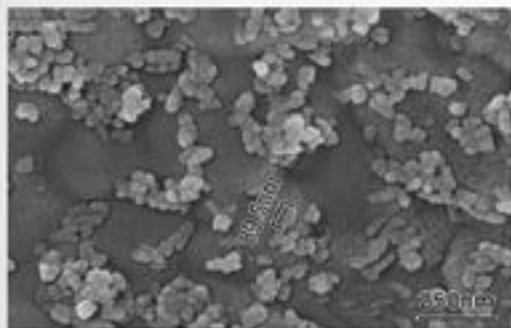
分别用黄曲霉菌和构巢裸壳孢菌酶促还原 AgNO_3 可制备平均粒径约为100 nm的准球形、六角形或三角形的银纳米粒子，该产物具有显著的抗菌活性，与抗生素结合的协同效应。

3.3载银型抗菌材料的制备

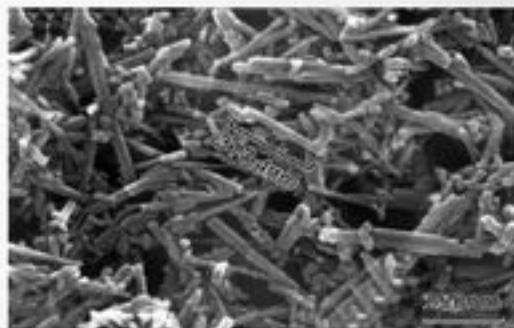
- 通过离子交换和物理吸附等作用将银离子负载于多孔无机物的载体中而制得的一类具有抗菌作用的材料。
- 根据载体不同，包括羟基磷灰石、沸石、硅藻土和磷酸锆等载银抗菌材料。

➤ 载银羟基磷灰石抗菌材料

- 羟基磷灰石（简称HA），广泛存在于哺乳动物的骨骼和牙齿中，具有良好的生物相容性和生物活性，但HA易吸附蛋白质、氨基酸等有机质，用作生物材料时存在微生物感染的风险，故有必要开发载银羟基磷灰石抗菌材料。



沉淀法



水热法

以磷酸氢二铵、硝酸钙、硝酸银等试剂为原料，采用沉淀法与水热法合成的纳米载银羟基磷灰石（Ag-HA）颗粒，对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均表现出良好的杀菌性能，其中水热法合成的Ag-HA长径比高、分散性好，产物结晶度高、晶粒尺寸大，晶胞参数更小。

➤载银沸石抗菌材料

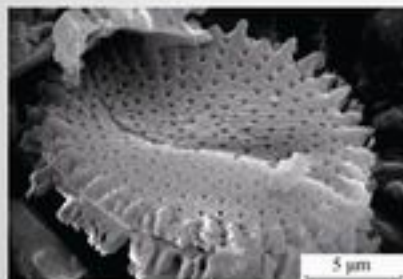
- 沸石是一种含水的碱金属或碱土金属硅铝酸盐矿物，具有由硅氧四面体和铝氧四面体通过共用氧原子连接而成的三维骨架结构，在铝氧四面体中有一个氧原子的电价没有得到中和，故必须有带正电的离子来抵消（一般是结合Na、Ca等金属离子），这些阳离子可被其他阳离子交换取代而不破坏沸石结构。
- 纳米ZSM-5沸石材料以四丙基氢氧化铵、四丙基溴化铵、正硅酸乙酯等为原料制得，分散于硝酸银溶液，可制得载银纳米沸石材料。



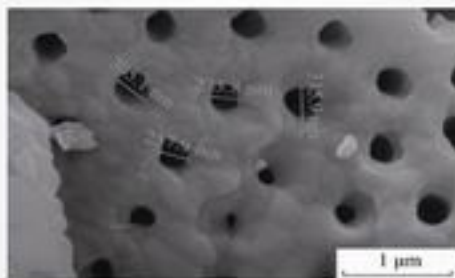
纳米ZSM-5沸石的TEM图

➤ 载银硅藻土抗菌材料

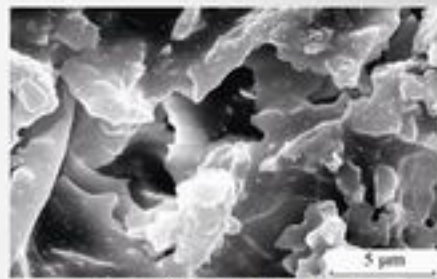
- 硅藻土是一种硅质岩石，主要由无定形 SiO_2 组成，含少量 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 及有机杂质，其来源广泛、价格低廉，是制备多孔陶瓷的理想原料。
- 纳米银/硅藻土复合抗菌陶瓷：以硅藻土和硝酸银为主要原料，采用预先真空浸渍法和压制成型工艺，在 1050°C 煅烧而得。该抗菌陶瓷对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均有良好的抗菌活性，有望应用于终端水处理系统。



硅藻土形状



硅藻土孔洞结构

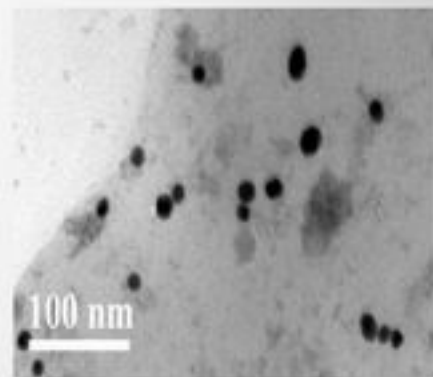
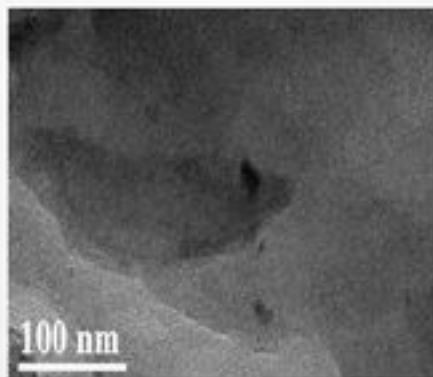
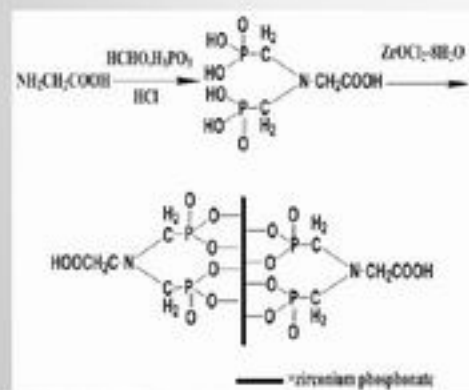


AgO分布于硅藻土表面

该抗菌陶瓷平均孔径为 $2.6\ \mu\text{m}$ ，孔隙率为58%，银以AgO的形式均匀分散于材料中，粒径在20 nm左右

➤ 载银磷酸锆抗菌材料

- 磷酸锆载体具有多孔结构，有较大的比表面积，化学稳定性好、耐高温，可发生离子交换反应。
- 载银有机磷酸锆抗菌材料：在片层磷酸锆表面修饰一系列具有抗菌功能的有机官能团，再加入一定量的硝酸银反应后制得。该抗菌材料克服单一有机抗菌剂和无机抗菌剂的缺点，能应用到聚合物中并具有好的抗菌效果。



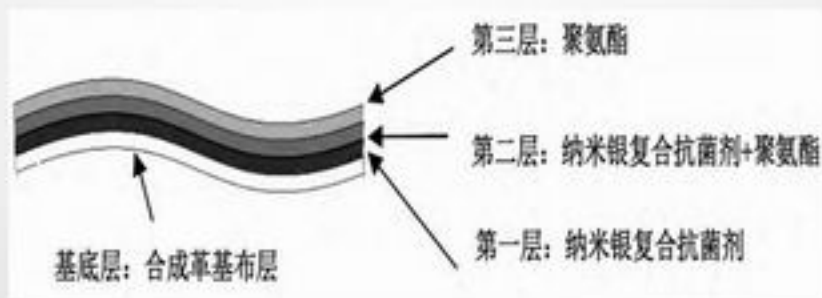
四、银系抗菌材料的应用

4.1 主要应用领域:

- 在鞋材中的应用
- 在医疗领域中的应用
- 在陶瓷中的应用
- 在纺织行业中的应用
- 在家具中的应用
- 在家用电器中的应用
- 在玻璃中的应用

4.2在鞋材中的应用

- 合成革是较常见的一种鞋材，主要由树脂及基材组成，采用喷淋、浸泡等方法处理得到的抗菌合成革，存在抗菌性能持久性较差的问题。
- 利用纳米银复合抗菌剂（纳米银粒子平均粒径26nm，质量浓度 2.4×10^{-5} g/mL），通过“三明治”处理法制备得到的抗菌合成革，在汗洗前后对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、粘性红圆酵母、黑曲霉这4种实验菌株的平均抑菌率分别大于90%和70%。



抗菌合成革“三明治”处理法的示意图

4.3在医疗领域中的应用

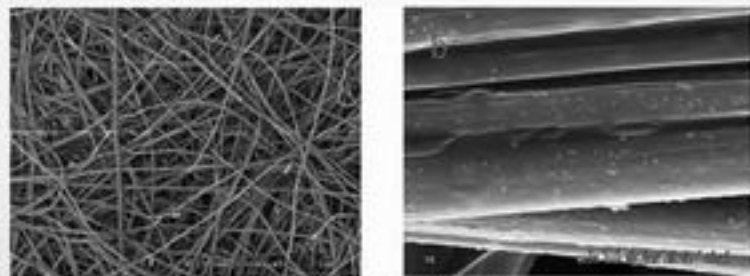
- 超级细菌的出现，使人们更加重视非抗生素类抗菌剂。纳米银抗菌剂具有广谱抗菌性，不易产生耐药性，已在医疗领域中得到应用和发展。



在医疗领域中的应用（续）

➤ 制备可生物降解的银系抗菌材料

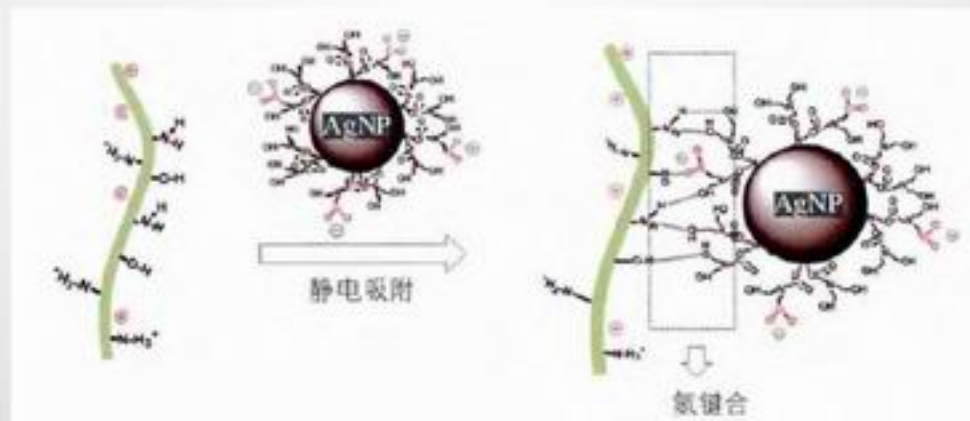
- PLA/纳米载银磷酸锆共混纤维：可利用双螺杆挤出机将聚乳酸(PLA)切片和纳米载银磷酸锆颗粒共混法制备，当载银磷酸锆含量达到1.5%时，对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌抑菌率达99.9%。
- 载银海藻酸钙敷料：可用湿法纺丝法制得的海藻酸钙羧甲基纤维复合物作为敷料载体，再利用浸渍法将纳米银粒子搭载于敷料之上，其中载银量1%的海藻酸钙敷料无明显细胞毒性，具有良好的抗菌性能，是一个理想的载银浓度。



载纳米银海藻酸钙敷料的SEM照片

在医疗领域中的应用（续）

- 载银甲壳素纤维：将 AgNO_3 溶液和端羟基超支化聚（胺-酯）（HBP-OH）溶液混合均匀后，加入一定浓度的 NaBH_4 溶液，制得羟基功能化纳米银溶液，再将甲壳素纤维浸渍于该溶液中制得载银甲壳素纤维。相比于未载银甲壳素纤维，其抗菌性能有很大的提高，当银含量达 1000 mg/kg 时，其对 $E. coli$ 和 $S. aureus$ 的抑菌率均可达99%以上。



甲壳素纤维对羟基功能化纳米银的吸附机理示意图

4.4在陶瓷中的应用



瓷砖



卫浴



微孔抗菌陶瓷球

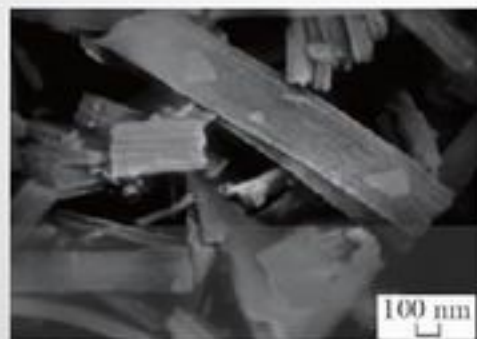


马桶盖

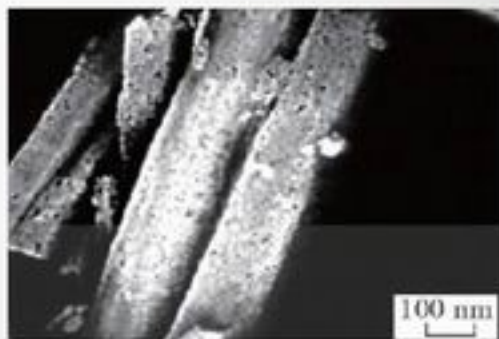
在陶瓷中的应用（续）

➤ 银掺杂介孔氧化铝的开发

- 为避免抗菌材料加入到陶瓷釉料中存在陶瓷光洁度变差，甚至产生裂纹釉的问题，可采用介孔 Al_2O_3 为抗菌材料载体，以PEG600为模板， $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 AgNO_3 为原料， $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 为沉淀剂，在水热条件下一步合成银掺杂介孔氧化铝纳米粒子，对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的最低抑菌浓度均为 $80 \mu\text{g}/\text{mL}$ ，抑菌圈直径分别为 26 mm 和 24 mm 。



介孔 Al_2O_3 NPs的FESEM 照片

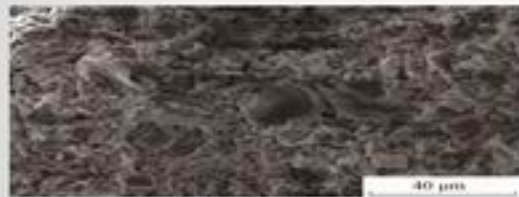


介孔Ag/ Al_2O_3 NPs的FESEM 照片

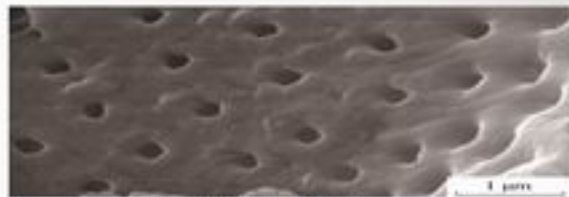
在陶瓷中的应用（续）

► 纳米银/羟基磷灰石/硅藻土复合陶瓷的开发

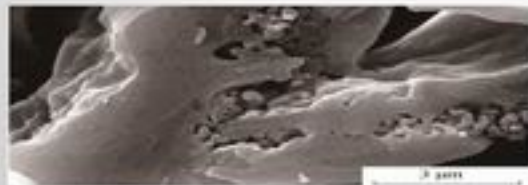
• 以分析纯 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 AgNO_3 、硅藻土及黏土为主要原料，采用原位复合法制备，其具有良好的孔隙结构，平均孔径510 nm、中位孔径1521 nm、孔隙率52.23%，对大肠杆菌有优异杀菌效果，有望应用于终端水处理领域。



复合陶瓷



硅藻土颗粒



载银羟基磷灰石（呈短棒状）



纳米银（呈球形，平均粒径小于10 nm）

纳米银/载银羟基磷灰石/硅藻土复合陶瓷的SEM照片

4.5在纺织行业中的应用

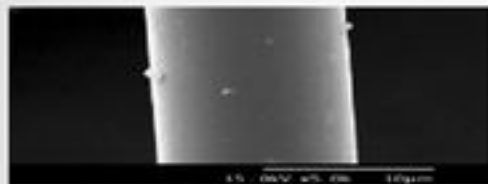
- 银系抗菌纺织品的制备方法包括纤维改性法和织物后整理法。纤维改性法是将抗菌剂添加到成纤高聚物中，然后进行湿法或熔融纺丝，再将抗菌纤维制成抗菌织物；织物后整理法是通过在织物表面涂层或浸渍抗菌剂的方式，使织物表面形成抗菌层。



在纺织行业中的应用（续）

➤ 载银海藻酸盐/PET 纤维

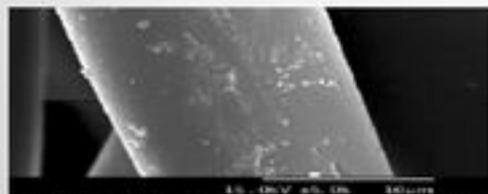
- 将PET纤维经碱减量、蔗糖脂肪酸酯处理后，利用溶胶凝胶法制备海藻酸钙/PET 纤维，再与银离子进行离子交换制得载银海藻酸盐/PET 纤维，其亲水性、抗静电性能及抗菌性能较PET 纤维有明显的提升。



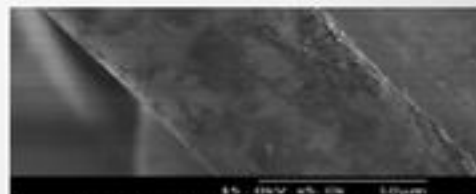
PET试样



碱减量处理后的PET试样



经蔗糖脂肪酸酯处理后的PET试样

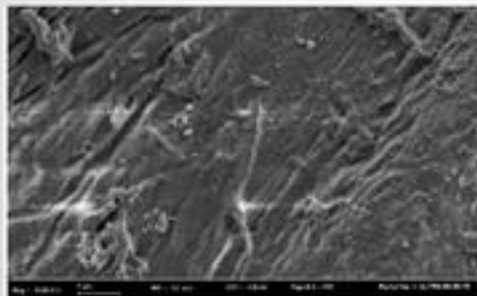


载银海藻酸盐/PET 试样

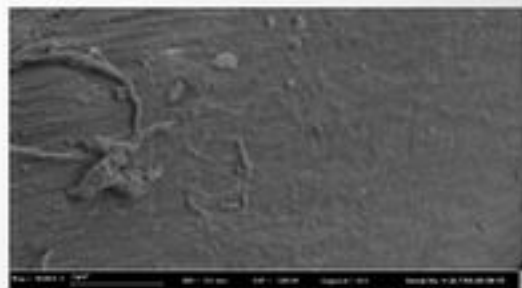
在纺织行业中的应用（续）

➤ 纳米银抗菌棉织物

• 采用马来酸酐对甲基丙烯酰胺接枝棉织物进行改性，并通过银离子浸渍吸附和汽蒸还原的整理工艺制备纳米银抗菌棉织物，该织物经50次标准洗涤后抑菌率仍保持在97%以上；相对于未改性的接枝棉织物，经马来酸酐改性的接枝棉织物能有效阻止纳米银的团聚。



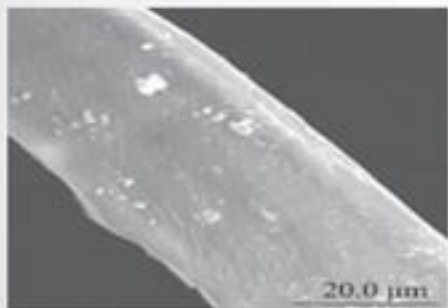
接枝棉织物纳米银整理



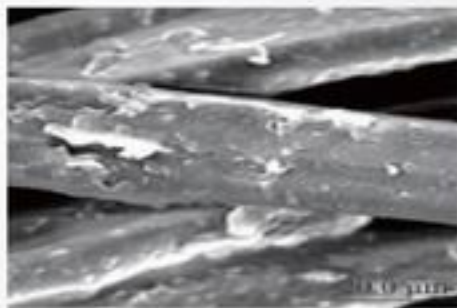
马来酸酐改性接枝棉织物纳米银整理

4.6 在家具中的应用

- 为改善木制家具表面的吸湿发霉问题，采用液相还原法制备壳聚糖-银纳米微粒(CS-Ag NPs)，并通过偶联剂 γ -巯丙基三甲氧基硅烷将其修饰到木纤维表面，可制得具有抗菌性能的CS-Ag NPs 表面修饰木纤维。



表面修饰前



表面修饰后

木纤维经CS-Ag NPs 处理前后的扫描电镜图

4.7 在家用电器中的应用

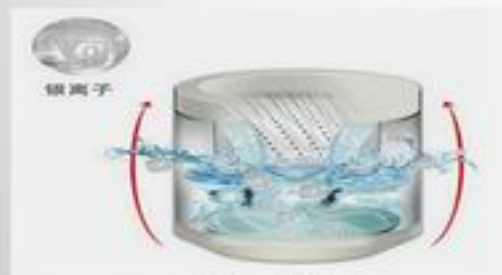
➤ 目前，国内众多企业都推出抗菌家电产品，抗菌成分以银系抗菌剂为主。



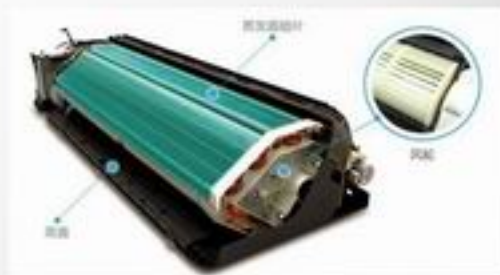
抗菌冰箱



抗菌热水器



抗菌洗衣机

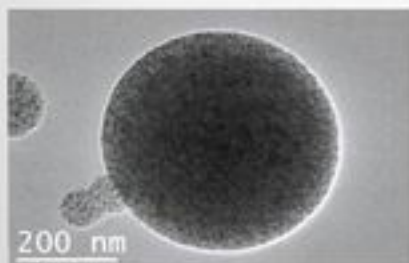


抗菌空调

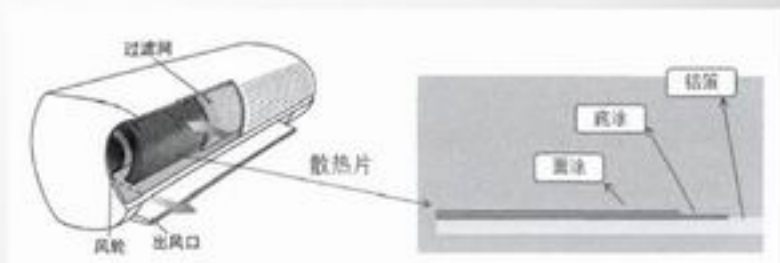
在家用电器中的应用（续）

➤ 抗菌空调散热器

- 为了解决空调内部细菌污染室内空气的问题，以硝酸银、TEOS、硅烷、表面活性剂、盐酸、纯水等为原料制得的复合纳米银抗菌剂粉体，按0.01%比例与涂层面涂均匀混合，按一定的工艺涂布在铝箔上，制成抗菌铝箔卷，再由散热器厂制成空调散热器，经过300次干湿循环后测试的抗菌率达99.9%。



复合纳米银TEM图

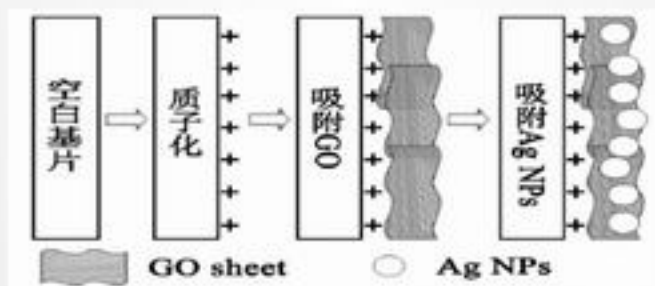


空调及散热器

4.8在玻璃中的应用

➤ 镀膜抗菌玻璃

- 以硝酸银为原料，硼氢化钠为还原剂，聚(二烯丙基二甲基氯化铵)为分散稳定剂，先制备单分散的纳米银溶胶，并以石英玻璃基片为载体，带负电荷的氧化石墨烯(GO)为模板，采用提拉法，依次提拉氧化石墨烯溶液和银溶胶，制备具有抗菌功能的镀膜玻璃。

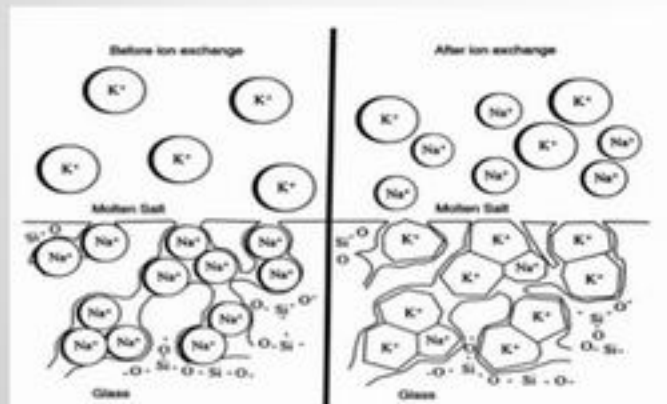


纳米银镀膜抗菌玻璃制备流程

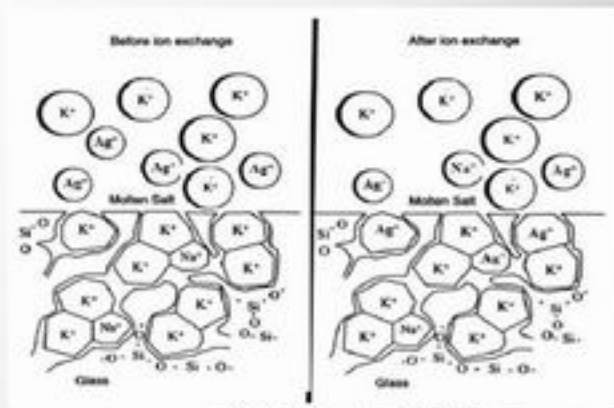
在玻璃中的应用（续）

➤ 载银型高强度抗菌玻璃

- 选用 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系玻璃基体，采用两步离子交换法将抗菌剂 Ag^+ 植入玻璃表层，制得具有优异抗菌性能的载银型高强度抗菌玻璃，其表面应力值高于580MPa，达到了高强度要求，而采用一步离子交换法制备得到的抗菌玻璃不具有高强度特点。



第一步：K-Na交换



第二步：Ag-K交换

两步离子交换示意图

五、银系抗菌机理

- 银纳米粒子和银离子都通过如下四种方式和大肠杆菌发生作用：
 - 银和大肠杆菌内的自由巯基发生配位络合；（这一类是最主要的作用模式）
 - 银使大肠杆菌内蛋白质发生错误折叠聚集；
 - 银导致大肠杆菌生物膜上的脂多糖发生缺失；
 - 银能引起大肠杆菌内的DNA发生构象改变。
- 在银和自由巯基配位以及引起脂多糖缺失方面，银纳米粒子和大肠杆菌的作用是一个慢动力学过程，而银离子和大肠杆菌的作用却是一个快动力学过程。这个慢动力学过程，是银离子的缓释作用造成。此外，纳米银抗菌机理与粒子尺寸效应有关。



六、结语与展望

- 近年来，银系抗菌材料以其抗菌广谱性、高效和热稳定性能好等优点而成为一类重要的无机抗菌材料，并在银系抗菌材料的制备技术、应用领域和抗菌机理研究等方面均取得较大的进展。
- 目前，银系抗菌材料仍存在制造成本高的问题，如何从绿色化学的角度出发，选用无毒或低毒材料制备高品质、高性能的银系抗菌材料仍是研究重点。
- 随着银系抗菌材料制备技术的进步和有效评价方法的发展，银系抗菌材料将在建材、轻工等领域取得更大的应用进展。
- 通过将银系抗菌材料与其他功能材料复合，充分发挥二者的协同作用，将进一步拓宽其应用范围开辟广阔的发展前景。
- 未来，生物合成法将成为银系抗菌材料制备技术的一个重要发展方向，而关于银系抗菌剂的人体安全性问题也将有更深入的研究。