

金属有机框架材料及其涂层在生物抗菌领域的应用研究进展

孔文泉, 魏 凯, 赵 耀, 闫宝林, 张 优

(北京石油化工学院 新材料与化工学院, 北京 102617)

摘 要: 细菌耐药性问题日益严峻, 对人类的健康造成了巨大威胁。面对传统抗菌药物有效性下降的现状, 开发新型抗菌材料成为了该领域的重要研究课题。金属有机框架 (metal-organic frameworks, MOFs) 材料是由金属离子与有机配体组成的多孔配位聚合物, 具有高比表面积、高孔隙率、高表面活性、结构可调等优势, 被认为是一种很有前途的抗菌材料。近年来, 国内外学者已设计、制备出不同结构的 MOFs 及其复合材料。本综述以 MOFs 材料的作用方式和抗菌机理为出发点, 分类概述了 MOFs 及其涂层在生物抗菌领域的应用研究, 并对该领域的发展趋势进行了一定的展望。

关键词: 金属有机框架; 复合材料; 生物抗菌; 机理; 涂层

中图分类号: TB383; R318.08

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)07-2623-16

近年来, 由于抗生药物使用不当, 病原体耐药现象在生活中日益普遍^[1], 使传统药物的杀菌效果不断减弱, 严重威胁着人们的生命健康^[2-3]。据统计, 每年由于细菌耐药问题造成超过 70 万人死亡, 预计在 2050 年全球因感染而死亡的人数将达到 1000 万^[4]。然而, 目前临床医学上缺乏一种多功能、广谱、且无细胞毒性的理想抗菌药物^[5]。新型便捷、无毒性且成本低的抗菌材料亟待开发。

目前, 常见的抗菌材料有抗生素^[6]、金属粒子^[7]、壳聚糖^[8]和季铵盐类化合物^[9]等。其中, 抗生素是简单有效的抗菌物质, 但滥用抗生素会造成细菌耐药的问题。金属粒子 (如银、锌和铜) 是常用的抗菌剂^[10-11], 与抗生素相比, 金属粒子不仅表现出优异的抗菌性能, 且不会造成细菌耐药的问题。然而, 一些金属颗粒释放的金属离子具有很强的细胞毒性, 会干扰正常细胞的生长^[12]。与之相比, 壳聚糖是常见的天然生物抗菌材料, 有良好的生物相容性, 对生物体无毒^[13]。但壳聚糖的抗菌条件比较苛刻, 只有在一定的 pH 条件下才具有抗菌活性^[14]。季铵盐抗菌效果优良^[15], 但化学稳定性差、且不易加工, 无生物相容性。使用传统的抗菌药物越来越受限, 且由于无缓释杀菌作用, 常常需要多次给药, 对人体细胞造成了损害。

MOFs 因其潜在的应用前景而备受关注。MOFs 是由金属位点和配体之间的强相互作用组装而成, 也称多孔配位聚合物^[16-18]。由于金属位点、有机配体及配位方

式的不同, 已经合成了成千上万种 MOF 材料。MOFs 材料具有高比表面积、高孔隙率、高表面活性等优点, 是极具前景的多孔材料, 近年来被广泛应用于食品保鲜、药物传递、生物医学及抗菌等领域^[19-22]。

更值得关注的是, MOFs 材料在抗菌领域也取得了显著的成效。研究方向包括: 利用不同的抗菌金属离子 (Ag、Cu、Zn 等) 和配体合成抗菌型 MOFs^[23-25]; 利用 MOFs 材料的超高孔隙率和多孔结构, 合成药物缓释型抗菌 MOFs^[26]; 利用 MOFs 材料的结构可调性与表面活性, 合成聚合物-MOFs 复合抗菌材料^[27]; 此外, MOFs 材料还可以应用于涂层, 提高涂层的物理屏蔽作用和抗菌性能, 有效防止细菌感染^[28]。目前, MOFs 材料及其复合材料的抗菌作用主要分为 MOFs 的组分释放、光催化、螯合和其它功能材料 (抗菌药物、纳米粒子等) 抗菌 (图 1a)^[29]。

涉及 MOFs 的出版物数量大幅度增长, 同时, 在过去十几年里, 抗菌 MOFs 的出版物数量也迅速增长, 表现出与 MOFs 类似的增长趋势 (图 2), 特别是 2021 年全球受到新冠疫情的影响, 关于抗菌 MOFs 的研究论文明显增加, 表现出良好的研究基础与应用前景。为此, 本文将抗菌 MOFs 材料按其抗菌机理和作用方式分为抗菌型 MOFs 材料和 MOFs 基复合抗菌材料 (图 1b), 系统综述了近年来 MOFs 材料在抗菌领域的研究现状与进展, 讨论了 MOFs 结构对抗菌性能的影响, 并介绍了抗菌 MOFs 涂层的应用前景。

收稿日期: 2022-06-17

基金项目: 北京市自然科学基金 (2182017, 2202017); 北京石油化工学院大学生研究训练计划 (2022J00098, 2022J00156)

作者简介: 孔文泉, 男, 1999 年生, 硕士生, 北京石油化工学院新材料与化工学院, 北京 102617, E-mail: q13997834241@163.com

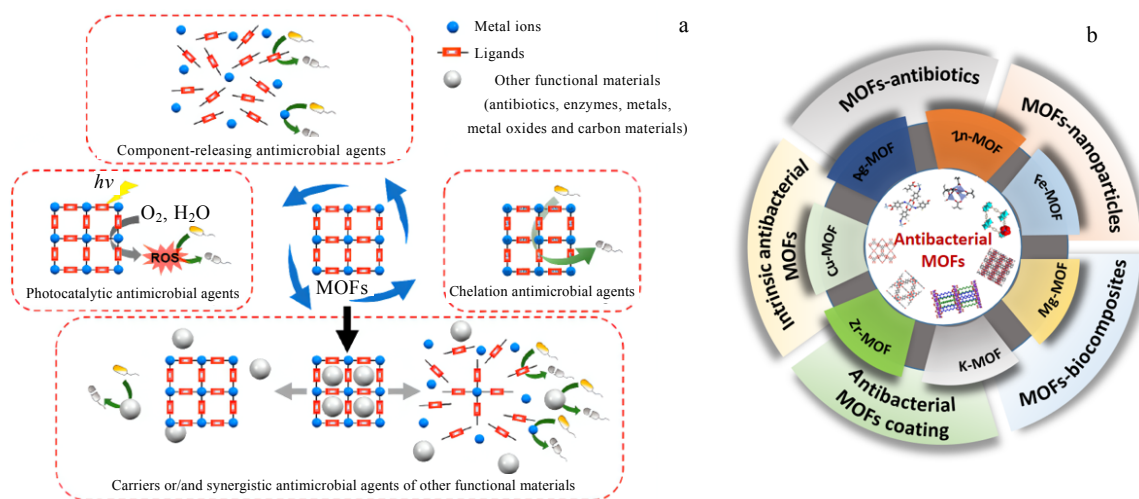


图 1 MOFs 在抗菌应用中的作用示意图和抗菌 MOFs 的分类

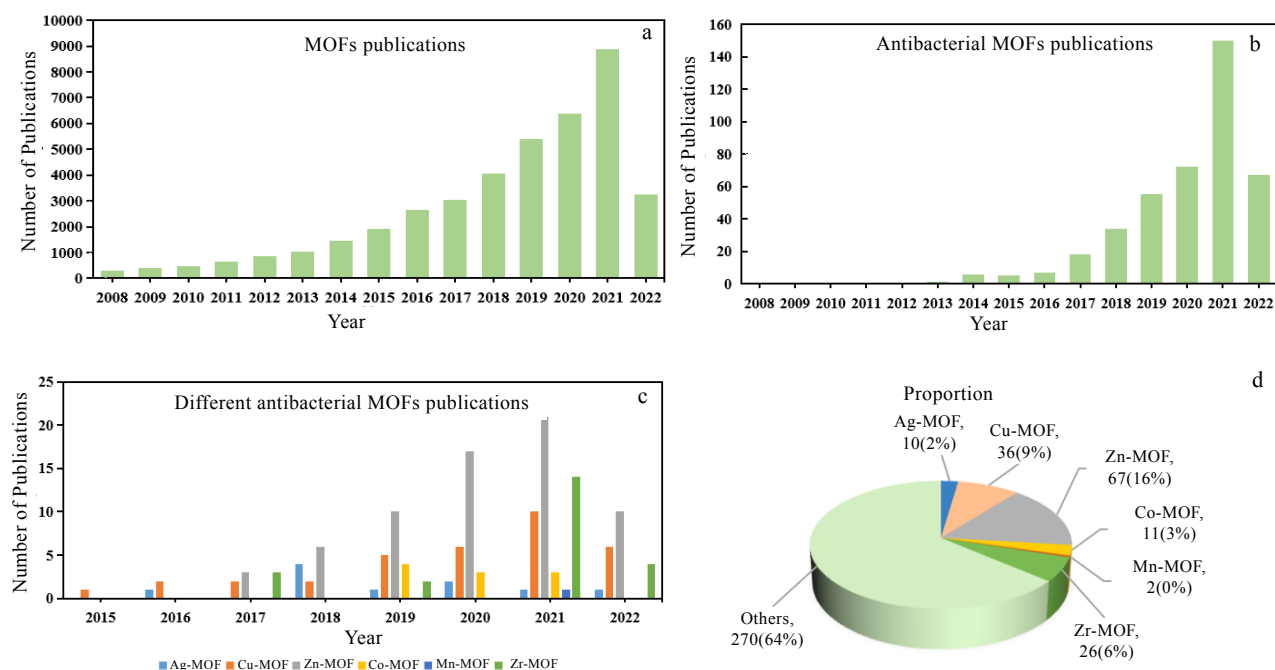
Fig.1 Schematic diagram of the roles of MOFs in antibacterial applications (a) ^[29], classification diagram of antibacterial MOFs (b)

图 2 MOFs 相关的出版物数量统计, 抗菌 MOFs 的出版物数量统计及分类统计

Fig.2 Number of publications on MOFs (a), number of publications on antimicrobial MOFs (b), number (c) and proportions (d) of publications on various types of antimicrobial MOFs (the data comes from CNKI and SCIE, deadline: 2022-05-28)

1 抗菌型 MOFs 材料

抗菌型 MOFs 材料是由具有抗菌性的金属离子和有机配体自组装而成, 包括 Ag-MOF、Cu-MOF、Zn-MOF 和其它金属离子的 MOFs 材料。抗菌型 MOFs 材料的抗菌机理是当局部环境 (光照、pH、压力等) 发生变化时, MOFs 材料响应释放具有抗菌性的金属离子和有机配体, 金属离

子吸附在细菌表面破坏细胞膜从而进入细胞内部, 阻碍细胞代谢过程或各种酶的作用, 最后导致细菌失活而死亡, 部分有机配体能诱导产生活性氧基团 (如单线态氧、超氧自由基、 H_2O_2 等) 通过强氧化、还原作用杀菌。近年来, 科研人员已制备出不同组分的抗菌型 MOFs, 证明其具有广谱的抗菌性能, 如对常见的革兰氏阴性菌 (大肠杆菌等) 和革兰氏阳性菌 (枯草芽孢杆菌等) 都有抗菌作用。其中,

锌基 MOFs 材料易于制备、稳定性好，目前已在抗菌^[25]、防腐^[30]、气体存储^[31]等领域受到广泛关注。图 3 是各类抗菌型 MOFs 材料对大肠杆菌的抗菌性能比较。抗菌型 MOFs 材料近几年的研究成果总结于表 1。

1.1 Ag-MOF

Ag 纳米粒子是常用的广谱抗菌剂，释放的 Ag^+ 可破坏细菌膜，干扰 DNA 或 RNA 复制，从而杀灭细菌。近年来，研究人员制备了各种由 Ag^+ 和不同有机配体组装形成的 MOFs 材料，Ag-MOF 普遍具有高稳定性、低毒性和高效持久的广谱抗菌性。

Berchel 等人^[34]在水热条件下合成了以磷酸苯甲酸为配体的 Ag 基 MOFs 材料，磷酸和羧酸与 Ag 原子形成了共价键，Ag-MOF 对各种革兰氏阴性菌或革兰氏阳性菌表现出优异的抗菌效果，以 Ag 为金属中心的 MOFs 材料在溶液中不断释放 Ag^+ 破坏了细菌的结构。尽管上述

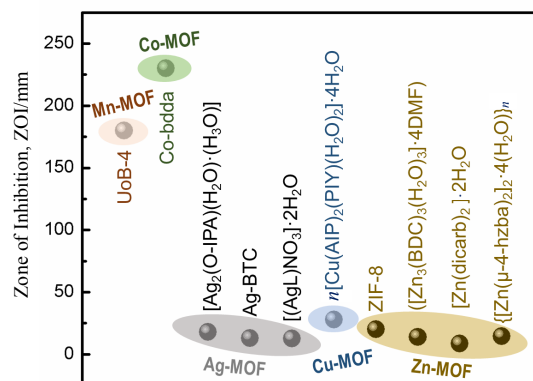


图 3 抗菌型 MOFs 材料对大肠杆菌的抗菌性能比较

Fig.3 Performance (ZOI) comparison of pure antibacterial MOFs materials against *E. coli*

表 1 抗菌型 MOFs 材料总结

Table 1 Summary of pure antibacterial MOFs materials

Metal ion	MOFs	Ligand	Preparation method	Antimicrobial activity	Mechanism	References
Ag^+	Ag-MOF	Phosphonic acid	-	<i>E. coli</i> : MBC=50 mmol/L <i>S. aureus</i> : MBC=50-75 mmol/L <i>P. aeruginosa</i> : MBC=20-30 mmol/L	Ag^+ releasing	[33]
	Ag-MOF	3-Phosphonobenzoic acid	Hydrothermal process	-	Ag^+ releasing	[34]
	Ag-BTC	Homobenzotricarboxylic acid	Room temperature synthesis	<i>B. subtilis</i> : ZOI=9.7 mm, MIC=32 $\mu\text{g/mL}$ <i>E. coli</i> : ZOI=12.7 mm, MIC=16 $\mu\text{g/mL}$	Ag^+ releasing	[23]
	$[\text{AgL}]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Methyl 4-cyanobenzoate	Solvothermal method	-	Ag^+ releasing	[35]
	Ag-BTC	Homobenzotricarboxylic acid, Imidazole	Hydrothermal process	<i>E. coli</i> : ZOI=19 mm, MIC=10-20 $\mu\text{g/mL}$ <i>B. subtilis</i> : ZOI=16 mm, MIC=10-20 $\mu\text{g/mL}$	Ag^+ releasing	[36]
Cu^{2+}	Cu-BTC	2-Aminoterephthalic acid	Hydrothermal process	<i>F. oxysporum</i> : IR=32.10%, ZOI=8.1 cm <i>A. oryzae</i> : IR=31.25%, ZOI=8.0 cm <i>A. niger</i> : IR=9.41%, ZOI=8.5 cm <i>B. subtilis</i> : MIC=32 $\mu\text{g/mL}$ <i>S. aureus</i> : MIC=64 $\mu\text{g/mL}$ <i>S. enteritidis</i> : MIC=64 $\mu\text{g/mL}$	ROS	[37]
	$[\text{Cu}(\text{ctp})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	3-Carboxylic acid-1,2,4-triazole-1-propionic acid	Hydrothermal process	<i>E. coli</i> / <i>S. aureus</i> / <i>K. pneumonia</i> / <i>P. aeruginosa</i> /MRSA: MBC<20 $\mu\text{g/mL}$	Cu^{2+} releasing	[38]
	Cu-MOF	Glutarates, Bipyridyl	Hydrothermal process	<i>E. coli</i> : MIC=300 $\mu\text{g/mL}$, IR=99.9% <i>S. aureus</i> : MIC=300 $\mu\text{g/mL}$, IR=99.9%	Cu^{2+} and ligand releasing	[39]
	$[\text{Cu}(\text{TDC})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,5-Thiophenedicarboxylic acid	Room temperature synthesis	<i>E. coli</i> : MIC=300 $\mu\text{g/mL}$, IR=99.9% <i>S. aureus</i> : MIC=300 $\mu\text{g/mL}$, IR=99.9%	Cu^{2+} releasing and ROS	[40]
Zn^{2+}	$\{[\text{Zn}(\mu-4\text{-hzba})_2]_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})\}_n$	4-Hydrazinobenzoic acid	Hydrothermal process	<i>S. aureus</i> : ZOI=(14.6±3.1) mm MIC=65-131 mg/L	Zn^{2+} and ligand releasing	[41]
	ZIF-8	2-Methylimidazole	Room temperature synthesis	<i>E. coli</i> : ZOI=(20.1±0.7) mm MBC=225 mg/L	Zn^{2+} releasing	[42]
	$[\text{Zn}(\text{dicarb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,6-Pyridinedicarboxylic acid	Ultrasonic radiation method	<i>S. aureus</i> : ZOI=17 mm <i>B. subtilis</i> : ZOI=16 mm <i>E. coli</i> : ZOI=8.6 mm	Zn^{2+} releasing	[25,43]
	$[\text{Zn}_3(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 4\text{DMF}$	Terephthalic acid	Solvothermal method	<i>E. coli</i> : ZOI=14 mm <i>S. aureus</i> : ZOI=15.5 mm	Zn^{2+} releasing	[44]
Zr^{4+}	Zr-MOF	Tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin	-	<i>E. coli</i> : MIC=105 $\mu\text{g/mL}$ <i>S. aureus</i> : MIC=100 $\mu\text{g/mL}$	ROS	[46]
	Zr-MOF	Tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin	Precipitation method	<i>E. coli</i> / <i>S. aureus</i> : IR>99%	ROS	[47]
	PB-PCN-224	Tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin	Precipitation method	<i>S. aureus</i> : IR=99.84%	Fe^{3+} and Zr^{4+} releasing	[48]

	Co-MOF	Tetrakis[(3,5-dicarboxyphenyl)oxamethyl] methane acid	Hydrothermal process	E. coli: MBC=10~15 µg/mL	Co ³⁺ releasing	[49]
Co ³⁺	Co-MOF	L-glutamine	Solvothermal method	E. coli: ZOI=(42±2) mm B. subtilis: ZOI=(44±1) mm	Co ³⁺ releasing	[50]
	Co-MOF	4,4'-[Benzene-1,4-diylbis(methylylid enenitrilo)] dibenzoic acid	Room temperature synthesis	E. coli: ZOI=(2.3±1) cm B. cereus: ZOI=(3.5±1) cm	Co ³⁺ releasing	[51]
Ti ⁴⁺	NH ₂ -MIL-125	2-Aminoterephthalic acid	Solvothermal method	S. aureus: MIC=5 mg/mL	Ti ⁴⁺ releasing	[52]
Mn ²⁺	UoB-4	4,4'-[Benzene-1,4-diylbis(methylylid enenitrilo)] dibenzoic acid	Ultrasonic radiation method	E. coli: ZOI=180 mm B. cereus: ZOI=280 mm	Mn ²⁺ releasing	[53]
K ⁺	[K ₂ (H ₂ AZE)(AZE)]	Neutral azelaic acid	Mechanochemical method	S. aureus: ZOI>500 mm S. epidermidis: ZOI>1000 mm	K ⁺ and ligand releasing	[54]
Y ⁶⁺	[Y ₂ (MH) ₆] _n ·DMF	Maleic hydrazide	Hydrothermal process	E. coli: MIC=25 µg/mL S. aureus: MIC=12.5 µg/mL	Y ⁶⁺ and ligand releasing	[45]
Al ³⁺	CAU-1-OH	2-Aminoterephthalic acid	Room temperature synthesis	E. coli: IR=99.94%	Al ³⁺ releasing	[32]

Notes: ZOI: zone of inhibition, MIC: minimum inhibitory concentration, MBC: minimum bactericidal concentration, IR: inhibition rate, ROS: reactive oxygen species

制备的 Ag 基 MOFs 材料具有良好抗菌性, 然而 MOFs 的形貌差、粒径大小不一, 因此, 以羧酸基为有机配体的 Ag-MOF 广受关注, 一方面是羧酸基更易与金属离子结合成簇, 形成更稳定有序的晶体结构, 另一方面是羧酸基配体具有抗菌活性^[23,36]。孙圆^[36]采用水热法制备了以均苯三甲酸和咪唑为双配体的 Ag-BTC 纳米材料, 所合成的纳米颗粒分布均匀、形状有序, 具有较好的热稳定性、水稳定性和抗菌活性, 即使 Ag⁺的浓度非常低, 仍对细菌有显著的抑制作用, 抗菌效果明显优于银纳米颗粒, 测得 Ag-BTC 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌圈 (zone of inhibition, ZOI) 直径分别为 19 和 16 mm, 最小抑菌浓度 (minimum inhibitory concentration, MIC) 为 10~20 µg/mL, 而银纳米颗粒对 2 种菌的 ZOI 分别为 12 和 11 mm。他们进一步采用荧光双染色法更直观地验证了该 MOFs 材料的高效抗菌性, 在 2 种菌液中均加入浓度为 50 µg/mL 的 Ag-MOF, 10 min 后发现 2 种菌全部凋亡, 抗菌机理分为三方面, 一是 MOFs 释放的 Ag⁺杀死细菌; 二是 MOFs 受控释放的咪唑抑制细菌细胞 DNA 的合成, 破坏 DNA 的双螺旋结构, 导致细菌死亡; 三是释放的均苯三甲酸能破坏细菌的结构, 三者协同增强了 MOFs 材料的抗菌活性。

1.2 Cu-MOF

Cu 纳米粒子也是一种广泛研究的抗菌剂, 近年来合成了多种不同配体的铜基 MOFs 纳米材料, Cu-MOF 抗菌机理与 Ag-MOF 类似, 释放的 Cu²⁺可破坏细胞结构, 导致

细胞死亡。此外, 部分 Cu-MOF 诱导产生的活性氧基团 (reactive oxygen species, ROS) 增强了抑制细菌的活性。

Rauf 等^[40]在室温下制备了有机配体为噻吩-2,5-二羧酸的一维 Cu 基 MOFs 材料, Cu-MOF 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌有良好的抗菌活性, 当 MOFs 浓度为 300 µg/mL 时, 对这 2 种菌抑菌率均达到 99.9%, 对金黄色葡萄球菌的抑制性优于大肠杆菌。抗菌机理分为两方面, 一是 Cu-MOF 作为 Cu²⁺的纳米容器, 能缓慢释放 Cu²⁺, 破坏细菌细胞的结构; 二是 Cu-MOF 产生的 ROS(-OH), 两者协同作用导致细胞死亡, 保持了优异持久的抗菌活性。尽管 Cu-MOF 制备及抗菌活性的研究取得了一定的进展, 然而金属离子的潜在细胞毒性的问题尚未解决, 因此研究者们利用 MOFs 表面的活性位点杀灭细菌, 有效减少了金属离子的释放量。Jo 等^[39]利用水热法合成了 4 种不同的 (bpe、bpp、bpy、bpa 与 Glu 双配体) Cu 基 MOFs 材料, Cu-MOF 有较好的水稳定性, 只释放了少量的 Cu²⁺, 但对测试的 5 种细菌有较好的抗菌效果, 测得 4 种 MOFs 对测试菌株的最小杀菌浓度 (minimum bactericidal concentration, MBC) 均低于 20 µg/mL, 其抗菌机理主要在于具有表面活性的三维金属结点使细菌细胞膜上的蛋白质和脂肪酸氧化, 导致细菌失活而死 (图 4a), 降低了金属离子产生的细胞毒性。

1.3 Zn-MOF

Zn²⁺可以诱导细胞变形, 造成细胞壁破裂, 导致细胞质暴露而死亡。Zn-MOF 作为金属离子的纳米容器可

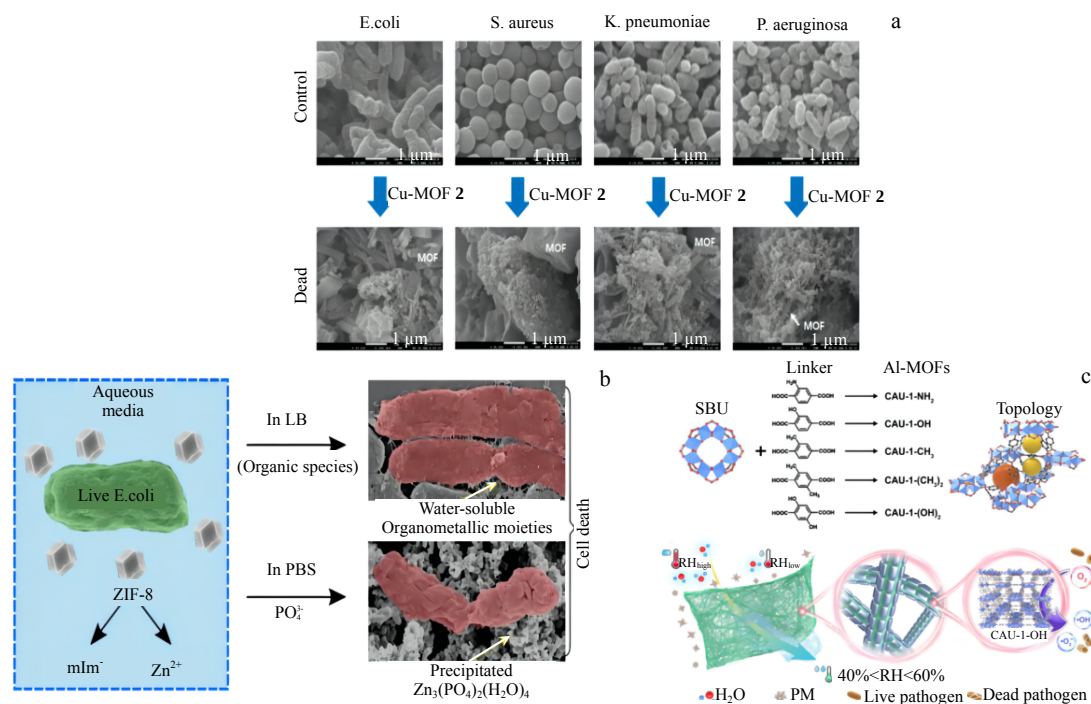


图 4 活菌和 Cu-MOF 2 处理后的 SEM 照片; ZIF-8 在 PBS 和 LB 溶液中的抗菌原理示意图; 使用对苯二甲酸配体构建 CAU-1 系列多孔纳米材料的示意图, 以及使用 CAU-1-OH 基过滤器进行室内湿度调控及微生物和 PM 污染预防

Fig.4 SEM images of live bacteria and Cu-MOF 2-treated bacteria([Cu₂(Glu)₂(μ-L)]·x(H₂O), Glu is glutarate, and L is bpa=1,2-bis(4-pyridyl)ethane) (a)^[39]; schematic illustration of antibacterial principle of ZIF-8 in PBS and LB solution (b)^[42]; schematic of the construction of CAU-1 family porous nanomaterials by using functionalized terephthalic acid ligands, and CAU-1-OH based filter application for indoor humidity management, microbial and PM pollution prevention (c)^[32]

控制释放 Zn²⁺, 保持持久的抗菌活性。Restrepo 等人^[41]用 4-胍基苯甲酸作为配体制备了 Zn-MOF, 4-胍基苯甲酸是一种具有生物学意义的材料, 常用于治疗铁过量的口服铁螯合剂。研究发现该 Zn-MOFs 和配体对金黄色葡萄球菌均产生明显的抑菌作用, ZOI 直径分别为 14.6 和 11.5 mm, 2 种材料的抑菌曲线基本保持一致, MOFs 材料的抗菌机理是受控释放的 4-胍基苯甲酸破坏了微生物的细胞膜, 使细胞内的蛋白质变性, 导致细菌失活而死。ZIF-8 是一种典型的锌基 MOFs 材料, 已经成为了 MOFs 材料的研究热点, 主要是因为其制备简单、粒径可控、稳定性好。普遍认为 ZIF-8 在水介质中有良好的稳定性, 近年来的研究结果与传统观点存在差异, ZIF-8 在不同溶液中的降解速率不一样。Taheri 等人^[42]在室温下合成了以 2-甲基咪唑为配体的 ZIF-8 纳米材料, 分别测试了 ZIF-8 和 ZnO 在 2 种不同大肠杆菌培养液(磷酸缓冲盐溶液(PBS)和蛋白胨混合溶液(LB))中的抗菌活性, 发现在这 2 种培养液中 ZIF-8 的降解量均高于纯水, 实验表明 Zn²⁺与 PBS 或 LB 溶液中的有机部分反应促进了 ZIF-8 的降解(图 4b), 使 ZIF-8 的抗菌活性强于 ZnO, ZIF-8 有更明显的抑菌圈(ZIF-8 的 ZOI 为 20.1±0.7 mm, ZnO 的为 14.1±1.2 mm),

在 PBS 溶液中有更低的 MBC 值(ZIF-8 为 250 mg/L, ZnO 为 600 mg/L), 在 LB 溶液中有更好的杀菌效果(在 1000 mg/L 的粉末浓度下, ZIF-8 的细菌数减少了 4.07(对数值), ZnO 减少了 2.96)。

1.4 其它抗菌型 MOFs 材料

除了 Ag⁺、Cu²⁺具有抗菌活性外, 还有很多金属离子, 如 Fe³⁺、Co³⁺等, 也表现出优异的抗菌性能。Aryanejad 等^[51]在室温下制备了以 Co³⁺为金属离子、H₂bdda 为有机配体的 Co 基 MOFs (UoB-3) 材料, Co-MOF 对大肠杆菌和蜡样芽孢杆菌有优异的抗菌活性, 对大肠杆菌的 ZOI 直径达到 23 mm, 主要是由于 UoB-3 在水介质中催化产生具有抗菌活性的 β-硝基烷醇, 并且 UoB-3 结构非常稳定, 可循环使用。尽管抗菌型 MOFs 研究工作取得了一定的进展, 然而对抗菌 MOFs 性质的研究还不够, 传统的抗菌 MOFs 材料通过释放自身的金属离子或有机配体杀菌, 但关于在外部条件作用下的研究较少, 因此, 研究者在光照条件下研究了 MOFs 的抗菌活性。Zhang 等^[32]采用室温合成法制备了以铝为金属离子、对苯二甲酸为有机配体的 CAU-1-OH 多孔纳米材料, 经过 MOFs 改良的空气过滤

器兼具三方面的作用(图 4c), 一是 CAU-1-OH 具有高孔隙率、大比表面积等特性, 确保了高吸水率, 可调节室内的湿度, 同时优良的水稳定性和化学稳定性保证了 MOFs 的结构不被破坏; 二是在光照条件下纳米材料产生 ROS, 强氧化或还原作用杀死空气中的细菌, 实验测得 MOFs 在光催化条件下对大肠杆菌的灭活率达到 99.94%, 证实了 MOFs 材料优良的抗菌性; 三是过滤器能捕获空气中的颗粒物, 为人体健康提供了保障。

1.5 抗菌型 MOFs 材料的结构模拟

不同结构的 MOFs 材料在溶液中释放金属离子或配体的速率不一样, 导致不同 MOFs 的抗菌效果存在较大差异。研究发现, MOFs 材料的缓释作用与其结构存在一定关联性。Greathouse 等人^[55]采用分子动力学模拟研究了 MOF-5 粉末的水稳定性, MOF-5 在低水量下十分稳定, 当水含量超过 4% 时稳定性变差。MOF-5 中每个锌离子由 1 个无机 O 原子(O1)和 BDC 中的 3 个 O 原子(O2)配位, 他们通过监测锌离子与相邻 O 原子的配位情况进一步模拟预测了 MOF-5 结构被破坏的过程(图 5a), 当水分子接近 ZnO_4 四面体时, 一个水分子中的 O 原子取代一个 O1 或 O2, 水分子中的 H 原子与 O2 形成氢键。随着水含量不断增加, ZnO_4 四面体继续受到破坏, 最终导致 MOF-5 的框架坍塌和组分释放。DeCoste 等人^[56]研究了 3 种常用 MOFs 材料(Cu-BTC、Mg-MOF-74 和 UiO-66)的水稳定性, 与 Cu-BTC 和 Mg-MOF-74 相比, UiO-66 具有最佳的水稳定性, 原因有两方面(图 5b): 一是 UiO-66 中的每个链与 12 个有机连接体配位, 使水分子更难接近金属羧酸盐位点。二是 UiO-66 中的每个锆原子的配位数为 8, 位点达到饱和后无法再与水或其他客体分子配位。而 Cu-BTC 和 Mg-MOF-74 中的金

属原子的配位数分别为 4 和 5, 游离的金属位点更易吸附水分。Mg-MOF-74 的水稳定性最差, 一方面高浓度的不饱和金属位点配位促使水分子聚集, Mg-MOF-74 中脱水的 5-配位 Mg 原子变为水合的 6-配位 Mg 原子; 另一方面 O 原子键合程度的增强使 Mg-O 键更容易断裂。

尽管上述 MOFs 水稳定性的研究工作取得了一定进展, 然而既研究 MOFs 组分释放的速率, 又横向对比 MOFs 抗菌性的研究较少, 因此, Cao 等人^[35]通过缓释曲线测定、3-(4,5-二甲基噻唑-2)-2,5-二苯基四氮唑溴盐(MTT)还原法、生长曲线研究了 $[\text{AgL}]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (p-MOF)、ZIF-8 和 MOF-5 的抗菌活性以及缓释性能与结构的关系, p-MOF 中的银原子由 2 个羧氧原子和 1 个氰基氮原子配位(图 5c); MOF-5 是由 Zn_4O 单元组成, 通过线性 1,4-苯二甲酸连接; ZIF-8 的框架是由五元咪唑环将锌中心与环上 1,3 位的 N 原子桥接而成。相比于 p-MOF 释放 Ag^+ 的速率, ZIF-8 和 MOF-5 有较好的水稳定性, 更难释放 Zn^{2+} 。3 种 MOFs 材料在溶液中持续释放金属离子, 对 3 种口腔细菌(Fn、Pg 和 UA159)有良好的抗菌活性, 杀菌性能随 Ag^+ 或 Zn^{2+} 浓度增加而不断加强, 相比 AgNO_3 具有更持久稳定的抗菌活性, 实验测得以上不同材料对 3 种细菌的抗菌性能强弱顺序为 p-MOF > AgNO_3 > MOF-5 > ZIF-8。

综上所述, 抗菌型 MOFs 材料具有大比表面积、高孔隙率、多孔结构等特性, 可作为理想的纳米容器存储金属离子, 当外界环境发生变化时 MOFs 响应释放金属离子或有机配体起到杀菌作用。不同 MOFs 材料的结构存在显著差异, 导致缓释作用和抗菌效果不同。虽然抗菌型 MOFs 材料的研究相对广泛, 但仍存在抗菌效果不理想、产生细胞毒性等问题。例如, Ag-

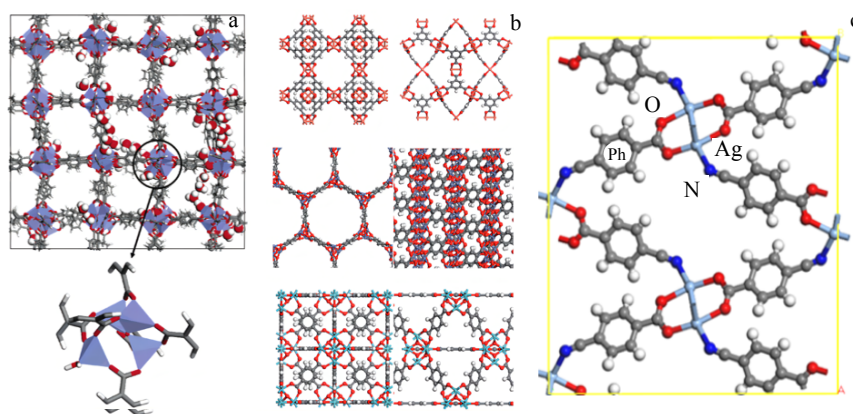


图 5 水含量为 2.3% 时 MOF-5 结构的破坏; Cu-BTC、Mg-MOF-74 和 UiO-66 的结构示意图; $[\text{AgL}]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 纳米结构

Fig.5 Disruption of the MOF-5 structure under solution with 2.3% water (a)^[55]; structure schematics of Cu-BTC (top), Mg-MOF-74 (middle), and UiO-66 (bottom) (b)^[56]; $[\text{AgL}]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanostructure schematic diagram (c)^[35]

MOF 释放的 Ag^+ 被人体吸收后, 很难排出体外, 长期累积会发生病变; Cu-MOF 的生产成本高, 难以大规模应用推广; Zn-MOF 具有广谱抗菌性, 但抗菌效果不理想。因此, 制备长效抗菌且绿色无毒的抗菌型 MOFs 材料仍存在很多挑战。此外, 金属离子的释放速率与 MOFs 结构之间的关系尚待研究, 未来还需要设计合适的 MOFs 结构以达到更理想的缓释抗菌效果。

2 MOFs 基复合抗菌材料

目前, MOFs 材料被大量用于与其它抗菌材料复合, 主要包括抗生素、纳米粒子、生物基材料等。MOFs 基复合抗菌材料的抗菌机理可分为三类, 一是将具有抗菌活性的抗生素封装在 MOFs 纳米容器内, 当局部环境发生变化或活性表面受到外界刺激(光催化、pH、压力等)时, MOFs 会响应刺激, 释放药物杀灭感染处的细菌; 二是 MOFs 材料通过物理作用或化学键合的方式与纳米粒子(纳米金属粒子、纳米非金属粒子)结合; 三是与生物基材料(壳聚糖、水凝胶、天然聚合物等)结合, MOFs 基复合抗菌材料释放金属离子或其它抗菌物质, 协同增强了材料的抗菌活性。其中,

关于 MOFs 与生物基材料复合的研究受到了越来越多的关注, 主要是因为生物基材料绿色环保、原料可再生、对人体无害, 在生物医学等领域有巨大的应用前景。图 6 为 MOFs 基复合抗菌材料对大肠杆菌的抗菌性能比较。表 2 是近年来 MOFs 基复合抗菌材料的研究成果总结。

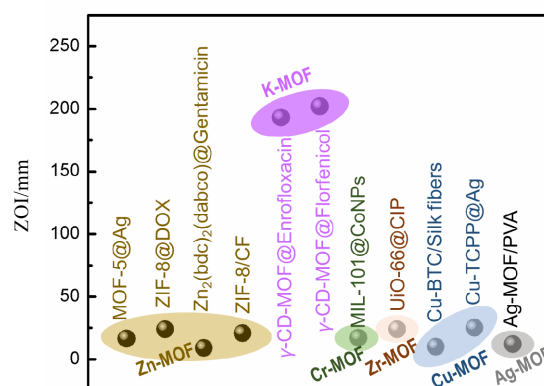


图 6 MOFs 基复合抗菌材料对大肠杆菌的抗菌性能比较

Fig.6 Performance comparison of MOFs-based composite antibacterial materials against *E. coli*

表 2 MOFs 基复合抗菌材料研究成果总结

Table 2 Summary of MOFs-based composite antibacterial materials research

Metal ion	MOFs	Composite materials	Composite mode	Antimicrobial activity	Mechanism	References
Ag^+	Ag-BTC	Graphene oxide	Surface adsorption	<i>E. coli</i> : MIC~50 $\mu\text{g/mL}$, IR=95%; <i>B. subtilis</i> : MIC~50 $\mu\text{g/mL}$, IR~78%	Graphene oxide, Ag^+ releasing	[57]
	Ag-MOF	Vancomycin	Encapsulate	MRSA: MIC=0.5 $\mu\text{g/mL}$	Vancomycin and Ag^+ releasing	[58]
	Ag-MOF	Polyvinyl alcohol	In-situ growth	<i>E. coli</i> : ZOI= 12 mm <i>S. aureus</i> : ZOI=13 mm	Ag^+ releasing	[59-60]
	Ag-BDC	Polyamide membrane	In-situ growth	<i>E. coli</i> / <i>S. aureus</i> : IR>92%	Ag^+ releasing	[61-62]
Cu^{2+}	HKUST-1	Copper sulfide	Encapsulate	<i>S. aureus</i> : IR=99.80%; <i>E. coli</i> : IR=99.70%	Photothermal effect, Cu^{2+} releasing	[63-64]
	HKUST-1	Active carbon	Surface adsorption	-	Active carbon, Cu^{2+} releasing	[65]
	HKUST-1	AgNPs	Surface grafting	-	Ag^+ and Cu^{2+} releasing	[66]
	HKUST-1	Lignin containing cellulose nanofibers	In-situ growth	<i>E. coli</i> : IR>90%	Cu^{2+} releasing	[67]
	HKUST-1	Cellulose acetate	In-situ growth	-	Cu^{2+} releasing	[68]
	HKUST-1	Wool fabric	In-situ growth	<i>E. coli</i> : IR=99.97%	Cu^{2+} releasing	[69]
	Cu-BTC	Polyvinyl alcohol	Electrostatic spinning	<i>S. aureus</i> : ZOI=4 mm	Cu^{2+} releasing	[70]
	Cu-BTC	Silk fibers	Layers of growth	<i>E. coli</i> : ZOI=10 mm <i>S. aureus</i> : ZOI=27 mm	Cu^{2+} and gentamicin releasing	[71]
	Cu-BTC	Cellulose	In-situ growth	-	Cu^{2+} releasing	[72]
	Cu-BTC	Chitosan	In-situ growth	<i>S. aureus</i> : IR=83%	Cu^{2+} releasing	[73]
	Cu-BDC	Poly(N-methylolacrylamide)	Surface adsorption	-	Cu^{2+} releasing	[74]
	Cu-MOF-74	Polyvinylidene difluoride	Mixture	<i>E. coli</i> : IR=97.7%	Cu^{2+} releasing	[75]
	Cu-TCPP	Glucose oxidase	Surface adsorption	-	Glucose oxidase, Cu^{2+} releasing	[76]
	$[\text{Cu}_2(\text{Glu})_2(\text{bpa})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Polysiloxane	Encapsulate	IR: MRSA(81.6%) < <i>S. aureus</i> (87.7%) < <i>E. coli</i> (88.8%)	Cu^{2+} releasing, polysiloxanes	[77]

Cu ²⁺	Cu-MOF	Polydimethylsiloxane	Surface adsorption	MIC<200 µg/mL	Cu ²⁺ releasing, photothermal effect	[78]
	Cu-MOF	Polydopamine, Polylactic acid	Electrostatic spinning	E. coli/S. aureus: IR=99.8%	Cu ²⁺ releasing	[79]
	Cu-MOF	Cotton	Layers of growth	E.coli: IR=99.9%	Cu ²⁺ releasing	[80]
	Cu-MOF	Hydrogel	Mixture	S. aureus/E. coli: IR=99.9%	Cu ²⁺ releasing	[81]
Zn ²⁺	MOF-5	Sliver	Surface adsorption	E. coli: ZOI=16.05 mm S. aureus: ZOI=14.62 mm	ROS	[82]
	MOF-5	Tetracycline	Encapsulate	S. aureus: MIC=500 µg/mL E. coli: MIC=1000 µg/mL	Tetracycline and Zn ²⁺ releasing	[26]
	ZIF-8	Doxorubicin	Encapsulate	S. aureus: ZOI=30 mm E. coli: ZOI=24 mm	Zn ²⁺ releasing, Doxorubicin	[83]
	ZIF-8	Ceftazidime	Encapsulate	-	Ceftazidime	[84]
	Zn-BTC	Thymol	Encapsulate	-	Thymol, Zn ²⁺ releasing	[85]
	Zn ₂ (bdc) ₂ (dabco)	Gentamicin	Encapsulate	S. aureus: ZOI=16 mm E. coli: ZOI=9 mm	Gentamicin, Zn ²⁺ releasing	[86]
	Zn ₄ O(dmcapz) ₃	5-Fluorouracil	Encapsulate	-	5-Fluorouracil, Zn ²⁺ releasing	[87]
	Zn-MOF	Nano silver	Surface adsorption	S. aureus: ZOI=9 mm	Ag ⁺ and Zn ²⁺ releasing	[88]
	Zn-MOF	Photosensitizer	Encapsulate	P. aphanidermatum: IR>60% B. cinerea: IR>80%	Zn ²⁺ releasing, photosensitizer	[89]
	ZIF-8	Polydopamine	Surface adsorption	E. coli: IR=99%	Zn ²⁺ and ligand releasing, polydopamine	[90-91]
	ZIF-8	Cellulose fibers	In-situ growth	E. coli: ZOI=20.8 mm	Zn ²⁺ and ligand releasing	[92]
	ZIF-8	Humic acid	In-situ growth	S. aureus: IR=99.59% E. coli: IR=99.37%	Zn ²⁺ and ligand releasing	[93]
	ZIF-8	Hydrogel	Encapsulate	E. coli: IR=99.3%	Zn ²⁺ and ligand releasing	[94]
	ZIF-8	Fabric	In-situ growth	S. aureus: IR=99.5%	Zn ²⁺ and ligand releasing	[95]
	ZIF-8	Stannic oxide, cobalt diiron tetraoxide	Surface adsorption	E. coli: MIC= 1.25 mg/mL, MBC=1.5 mg/mL; S. aureus: MIC=2.5 mg/mL, MBC=5 mg/mL	Zn ²⁺ and ligand releasing	[96]
	ZIF-8	Zinc oxide, Carbon	Surface adsorption	S. epidermidis: IR=100%, MIC=50 µg/mL	Zn ²⁺ and ligand releasing, Carbon	[97]
	ZIF-8	Glucose oxidase, sliver, hyaluronic acid	Encapsulate	E. coli: MIC= 5 µg/mL S. aureus: MIC=10 µg/mL	Ag ⁺ releasing, glucose oxidase	[98]
	Bio-MOF	Polyacrylonitrile, zinc oxide	Encapsulate and surface adsorption	S. aureus/E. coli/C. albicans/A. niger: ZOI=15/18/21/3.1 mm	Polyacrylonitrile, Zn ²⁺ releasing	[99]
	Zn-BDC	Cotton fabric	In-situ growth	S. aureus/E. coli: IR>99%	Zn ²⁺ and ligand releasing	[100]
Fe ³⁺	MIL	Glucose oxidase	Surface adsorption	MRSA: IR=99.99% S. aureus: IR=99.97%	Glucose oxidase	[101]
	Fe-MOF	Prussian blue, chitosan	Mixture	E. coli: IR=99.93%	Electrostatic adsorption	[102]
	MIL-100	Amoxicillin, clavulanate	Encapsulate	S. aureus: MIC>250 µg/mL	ROS	[103]
	MIL-101	Sliver	Surface adsorption	MIC=1 mg/L, MBC=4 mg/L	Ag ⁺ releasing	[104]
	MIL-101-NH ₂	Gold	Surface adsorption	-	ROS	[105]
K ⁺	MOF-53	Vancomycin	Encapsulate	S. aureus: IR=91.7%	Vancomycin	[106]
	γ-CD-MOF	Enrofloxacin, florfenicol, glycyrrhizic acid	Encapsulate	E. coli: γ-CD-MOF@Enrofloxacin: MIC=0.05 µg/mL, ZOI=193 mm γ-CD-MOF@Florfenicol: MIC=0.10 µg/mL, ZOI=202 mm	Antibiotic, glycyrrhizic acid, K ⁺ releasing	[107-108]
	Co-MOF	Graphene oxide	Surface adsorption	E. coli/S. aureus: MIC<25 µg/mL	Co ⁴⁺ releasing	[109]
Co ⁴⁺	Co-MOF	Polylactic acid	Electrostatic spinning	P. putida: ZOI=23.6±1.4 mm S. aureus: ZOI=25.4±0.801 mm	Co ⁴⁺ releasing, polylactic acid	[110]
	Ni-MOF	Nano silver	Surface adsorption	B. subtilis/E. coli/P. aeruginosa/C. albicans: IR=93.85%/92.15%/87.43%/84.07%	Ag ⁺ releasing	[111]
Ti ⁴⁺	MIL-125	Carbon	Surface adsorption	E. coli: IR=99.00%	Photocatalysis, Ti ⁴⁺ releasing	[112]
Cr ³⁺	MIL-101	Nano cobalt	Surface adsorption	S. aureus: ZOI=21 mm E. coli: ZOI=17 mm	Cr ³⁺ and Co ³⁺ releasing	[113]

Ga ³⁺	MOF	Titanium dioxide	Mixture	IR=95%, MIC=50 µg/mL	ROS	[114]
	PCN-224	Knitted cotton fabrics, graphene quantum dots	Surface grafting	IR=99.9999%	ROS	[115]
	Zr-MOF	Polydopamine	Auto polymerization	S. aureus: IR=99.62% E. coli: IR=99.97%	Polydopamine, Zr ⁴⁺ releasing	[116]
	Zr-MOF	Polyethylene glycol dicarboxylic acid, hydrogel	Surface adsorption	-	ROS	[117]
	Zr-MOF	Cotton, Salvia officinalis	In-situ growth	S. aureus: IR=60.95% E. coli: IR=64.64%	Salvia officinalis, Zr ⁴⁺ releasing	[27]
Zr ⁴⁺	Zr-MOF	Cotton, Salvia officinalis	In-situ growth	E. coli: IR=99.2% S. aureus: IR=99.9%	Salvia officinalis, Zr ⁴⁺ releasing	[118]
	UiO	Poly[2-(dimethyl decyl ammonium) ethyl methacrylate]	Surface grafting	S. epidermidis: IR=97.4% E. coli: IR=95.1%	Electrostatic adsorption, Zr ⁴⁺ releasing	[119]
	UiO-66-NH ₂	Levofloxacin, Polyvinyl alcohol	In-situ growth	E. coli/S. aureus: IR>99.9%	Levofloxacin and Zr ⁴⁺ releasing	[120]
	PCN-224	Vancomycin	Encapsulate	S. aureus: IR>78.7%	Vancomycin and Zr ⁴⁺ releasing	[121]
	Zr-MOF	Naringin	Encapsulate	-	Naringin and Zr ⁴⁺ releasing	[122]

2.1 负载抗生素

抗生素包括大环内酯类、 β -内酰胺类、氨基糖苷类等。抗生素的杀菌机理分为以下几方面：阻碍细菌核酸的合成、抑制细菌的生长和破坏细菌的细胞壁等结构。目前，临床医学使用的抗生素等抗菌药物在人体中普遍存在稳定性差、毒性较大、易溶解等问题，且细菌耐药问题严重，导致治疗效果不理想^[123]。MOFs 作为理想的药物载体，在不影响药物和纳米粒子抗菌活性的前提下，可通过缓慢释放药物实现持久抗菌，避免频繁给药并有效提高了生物相容性和稳定性。

Nabipour 等人^[86]采用浸润法将庆大霉素成功封装在 $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ 纳米容器中，复合材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌表现出较好的抗菌活性，ZOI 分别为 9 和 16 mm。复合材料抗菌性优于游离的庆大霉素或 MOFs 材料，是由于 MOFs 材料能够控释抗生素的释放，避免了降解造成的浪费，且 MOFs 具有 pH 响应性，在酸性缓冲液中加速释放抗生素产生更优异的抗菌活性。但该类 MOFs 缓释的药物定位不准确，针对性弱，无法精准地到达病变位置，因此，科研人员开发了一种靶向给药系统，及时把药物递送到感染处。Huang 等人^[58]先合成以 2-甲基咪唑为配体的 Ag-MOF 材料，再向 Ag-MOF 中原位负载万古霉素（Vanc），最后用血小板囊泡封装 Ag-MOF-Vanc 后制备出 PLT@Ag-MOF-Vanc 复合纳米材料，MOFs 对 Vanc 的负载率为 64.7%，血小板作为自体细胞能识别细胞感染的部位，将药物靶向运送到局部感染处，具有 pH 响应性的 Ag-MOF 在感染处（弱酸环境）响应释放 Ag⁺与 Vanc，双抗菌物大大增强了纳米颗粒的抗菌活性（图 7）。他们先后对 PLT@Ag-MOF-Vanc 进行了溶血实验、细胞活性测试、体外抗菌测试，测试表明纳米颗粒兼具以上三方面优异性能，一

是具有良好的生物相容性，纳米材料与红细胞无明显的溶血（溶血率小于 3%）；二是无细胞毒性，纳米颗粒对正常细胞无毒；三是优异的抗菌性，PLT@Ag-MOF-Vanc 对常见的 3 种菌株（大肠杆菌、铜绿假单胞菌和金黄色葡萄球菌）有明显的抑菌圈，抗菌活性优于游离 Vanc。

2.2 MOFs-纳米粒子复合材料

常见的抗菌性纳米粒子包括氧化石墨烯、纳米金属粒子、纳米金属氧化物等，它们具有较好的抗菌活性，但存在稳定性差、易团聚、难回收等问题，用多孔结构的 MOFs 材料与纳米材料复合可有效改善这些问题，且 MOFs 释放的组分与纳米粒子协同可增强抗菌性。

Firouzjaei 等人^[57]制备了一种新型的银基复合纳米材料（GO-Ag-MOF），Ag-MOF 粉末均匀分布在 GO 上，GO 和 MOFs 释放的 Ag⁺具有协同抗菌作用。研究发现 GO-Ag-MOF 对大肠杆菌和枯草芽孢杆菌有明显的抑制作用，是一种具有前景的强抗菌复合材料，其抗菌活性明显优于单独使用的 Ag-MOF 或 GO 纳米材料。在光催化作用下，一些 MOFs-纳米粒子复合材料的抗菌活性显著增强。例如，Han 等人^[64]采用溶剂热法首先制备了 HKUST-1 纳米材料，通过原位硫化在 MOFs 内合成 CuS，最后用聚多巴胺（PDA）包裹复合纳米粒子，分步制备出 CuS@HKUST-PDA 复合抗菌剂。复合抗菌剂在光照条件下（808 nm 近红外光）对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌性分别达到了 99.77%和 99.57%，优异的光催化抗菌性为未来药物治疗、抗菌等领域提供了新的思路。该复合材料的抗菌机理分为两方面，一是 PDA 将光转换成热能，加快了电荷的迁移从而大大增强纳米粒子的光催化性能，产生热量杀死细菌；二是复合材料在光催化作用下产生大量 ROS。产生的热量和 ROS 协同作用破坏了细菌的细胞膜、DNA 和功能性蛋白质，导致细菌死亡。

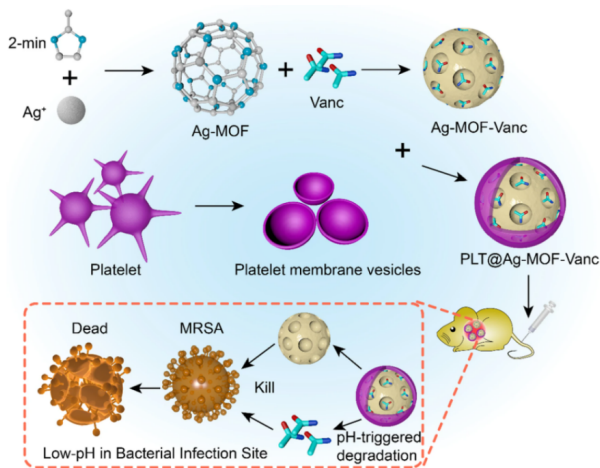


图 7 PLT@Ag-MOF-Vanc 的制备过程和抗菌机理示意图

Fig.7 Schematic illustration of the preparation and antibacterial principle of PLT@Ag-MOF-Vanc^[58]

2.3 MOFs-生物基复合材料

生物基材料是来自于可再生天然资源的新型材料，具有环境友好、原料可再生、绿色环保等特性。一些生物基材料通过共价键赋予 MOFs 生物功能化，有效改善传统材料生物相容性差的问题，其中研究最多的是 MOFs 材料与生物基聚合物（纤维素、壳聚糖等）、水凝胶或植物天然成分结合，生物基材料对人体无害，为

MOFs 材料在生物医学领域的研究提供了更多可能。

MOFs-水凝胶复合材料近年来已在伤口敷料和修复损伤等领域有了广泛的研究。MOFs 基水凝胶易于回收和二次利用，不会对环境造成污染^[124]。Wang 等人^[117]首次将 MOFs 纳米酶与水凝胶结合应用于抗菌医疗，用物理组装的方式将 PEG@Zr-Fc-MOF 纳米酶嵌入水凝胶，体外抗菌实验表明复合材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌有优异的抑制作用。复合材料的抗菌机理有 2 种作用形式（图 8），（1）PEG@Zr-Fc-MOF 纳米酶是一种优良的催化剂，能加快 Zr-Fc 与过氧化氢反应生成 ROS；（2）复合材料产生的光热效应（808 nm 的近红外光辐射）在 5 min 内使温度达到 45 °C 以上，从而破坏细菌的生理结构。他们进一步通过伤口感染实验发现 MOFs 复合材料具有快速的伤口修复作用，对细胞无毒，并且伤口不会被细菌感染，为抗菌治疗提供了新的思路。尽管 MOFs-水凝胶复合材料工作取得了一定的进展，然而合成工艺比较复杂，抗菌性较弱，因此，MOFs 与天然植物材料复合的研究受到了学者广泛关注。Qiu 等人^[108]采用超声处理法合成了环糊精金属有机框架（CD-MOFs），MOFs 材料以“瓶中造船”的方式负载甘草酸，甘草酸是一种天然三萜苷，具有抗菌、抗炎、抗癌等特性，MOFs 封装甘草酸克服了甘草酸易溶于水和生物相容性差的问题。细胞毒性测试表明负载甘草酸的 MOFs 安全无毒，不会抑制组织细胞的生长。

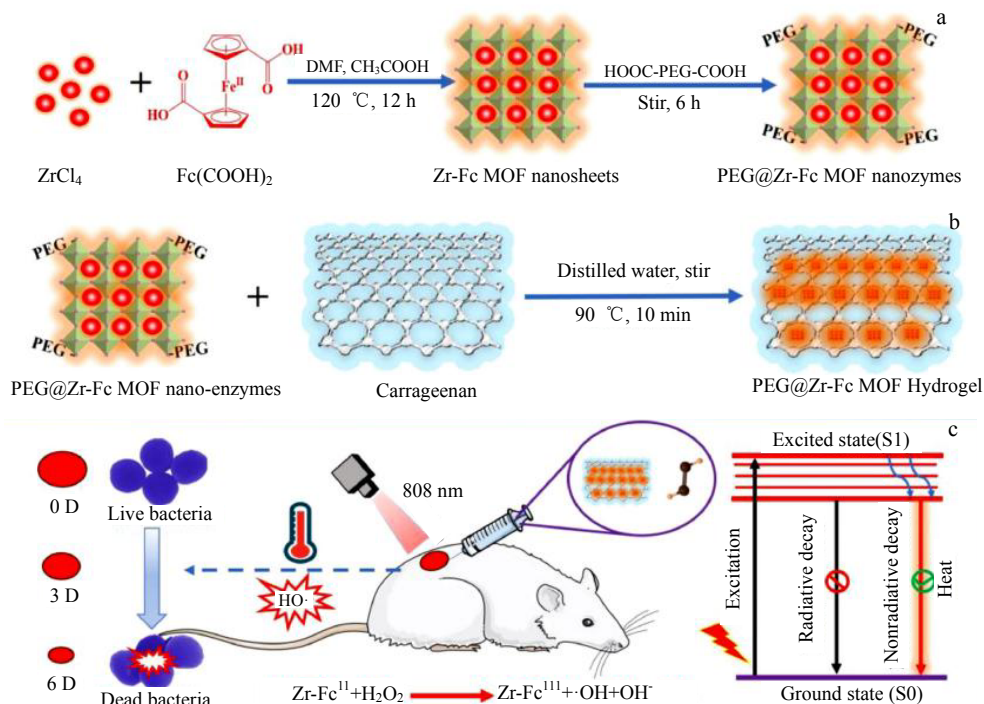


图 8 PEG@Zr-Fc-MOF 水凝胶的制备及抗菌机理示意图

Fig.8 Schematic illustrations of the preparation (a, b) and antibacterial principle (c) of PEG@Zr-Fc-MOF hydrogel^[117]

综上所述,与母体材料相比,MOFs 基复合抗菌材料具有稳定持久的抑菌活性、防止药物降解、降低细胞毒性、防止纳米粒子团聚、良好的生物相容性等优点,具有更优良的应用前景。但需要指出的是,关于 MOFs 对药物负载和释放动力学研究相对有限,同时 MOFs 基复合材料离临床应用仍存在很大距离,在人体系统复杂条件下无法保证对人健康无害,还需要进行更严格的检测。

3 抗菌 MOFs 涂层的应用

目前,不锈钢、钛、镁及其合金等金属材料被广泛应用于临床医学领域,但常常会存在一些问题。比如,钛、镁合金是常用的骨植入材料,虽然具有较好的机械强度、无毒性、良好的生物相容性、可降解性等优点,但容易受到细菌感染,导致骨整合植入失败,即使将植入体进行杀菌处理,仍会由于局部细菌感染引发病变,释放的金属离子也会产生细胞毒性、基因毒性,影响人的健康。除此之外,细菌在生物医疗器械表面粘附形成细菌生物膜,感染医疗装置,影响患者的治疗。因此,对其开发一种具有良好的生物相容性、低细胞毒性、强抑菌作用的改性材料迫在眉睫。在植入材料上制备一层具有抗菌性的涂层是一种有效的改性策略,将抗菌型 MOFs、MOFs 基复合抗菌材料嵌在医用材料上可实现涂层的多功能性,涂层不仅能防止环境中病菌的侵入,起到物理阻隔的作用,而且涂层中释放的抗菌物质可杀灭细菌,对材料起到了极大的防护作用。近年来,抗菌

MOFs 涂层受到了越来越多的关注。表 3 是抗菌 MOFs 涂层的近年研究成果总结。

Tao 等人^[128]在室温下合成了负载左氧氟沙星(Levo)的 ZIF-8,再通过电泳沉积将 MOFs 粉末嵌在钛板上,最后在钛板上旋涂凝胶和壳聚糖制备出 ZIF-8@Levo/LBL 涂层。然后将涂覆复合涂层的钛板植入小鼠体内股骨感染处,发现钛板对组织细胞无毒,既促进了成骨细胞的增殖和分化,又对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌有明显的抑制作用,在骨整合实验中涂层对钛板起到了良好的防护作用。ZIF-8@Levo/LBL 涂层的抗菌机理包括三方面(图 9a),一是改性涂层会释放 OH⁻离子,与细菌表面的 H⁺持续反应,降低了细菌内的 ATP 水平;二是 ZIF-8 释放的 Zn²⁺使细菌细胞内的 ROS 水平增加;三是 ZIF-8 释放的 Levo 作为一种广谱的杀菌剂导致细菌死亡。

尽管上述抗菌 MOFs 涂层方面的研究工作取得了一定进展,然而临床应用除了要考虑抗菌性外,还要考虑材料在人体环境下的降解性、耐蚀性、亲水性等问题,因此,研究者们致力于制备兼具抗菌、抗腐蚀等性能的多功能性 MOFs 涂层。Zheng 等人^[125]将叶酸修饰后的 Cu-BTC 作为填料加入聚己内酯,应用于改善生物医用镁合金的耐蚀性和细胞相容性。Cu-BTC 在聚己内酯涂层中兼具两方面的作用,一是 Cu-BTC 中的羧基和胺基通过氢键可与聚己内酯相结合,从而增加了涂层的交联密度,进而提高了复合涂层的耐蚀性;二是 Cu-BTC 释放的 Cu²⁺可促进成骨细胞的生长存活,具有无毒性和良好的体外

表 3 抗菌 MOFs 涂层研究成果总结

Table 3 Summary of antibacterial MOFs coating research

Metal ion	MOFs	Matrix	Coating	Composite mode	Antimicrobial activity	Mechanism	References
Cu ²⁺	Cu-BTC	Mg	Polycaprolactone	Paint	-	Cu ²⁺ releasing	[125]
	Cu-BTC	Bamboo	MOF membrane	In situ deposition	Levels of bacterial colony: E. coli: 7.18 → 4.07 cm ² S. aureus: 17.18 → 3.41 cm ²	Cu ²⁺ releasing	[126]
Zn ²⁺	ZIF-8	Ti	MOF membrane	In situ synthesis	-	Iodine, ROS	[127]
	ZIF-8@Levo/ LBL	Ti	Gelatin, Chitosan coatings	Electrophoretic deposition	E. coli: IR=88.5% S. aureus: IR=86.4%	Levofloxacin and Zn ²⁺ releasing	[128]
	ZIF-8	Ti	MOF membrane	In situ synthesis	-	Zn ²⁺ releasing	[129]
	Bio-MOF-1	Mg	MOF membrane	In situ synthesis	-	-	[130]
	Mg/Zn-MOF- 74	Ti	MOF membrane	In situ synthesis	E. coli, S. aureus: IR>90%	Mg ²⁺ and Zn ²⁺ releasing	[131]
Ti ⁴⁺	MIL@Ce-HA	Ti	MOF membrane	Electrochemical deposition	E. coli: IR=96.83% S. aureus: IR=92.66%	Ce ³⁺ releasing	[132]
	MIL@La-HA	Ti	MOF membrane	Electrochemical deposition	E. coli: IR=94.73% S. aureus: IR=92.78%	La ³⁺ releasing	[133]
Fe ³⁺	MIL-88B-Ag	Ti	MOF membrane	Paint	E. coli: IR=100 % (photocatalysis)	Fe ³⁺ and Ag ⁺ releasing	[134]
Mg ²⁺	Mg-MOF-74	Mg	MOF membrane	In situ synthesis	-	Mg ²⁺ releasing	[130]
Zr ⁴⁺	Collagen/ MOF/ Naringin	Ti	Collagen coating	Electrochemical deposition	-	Naringin	[122]

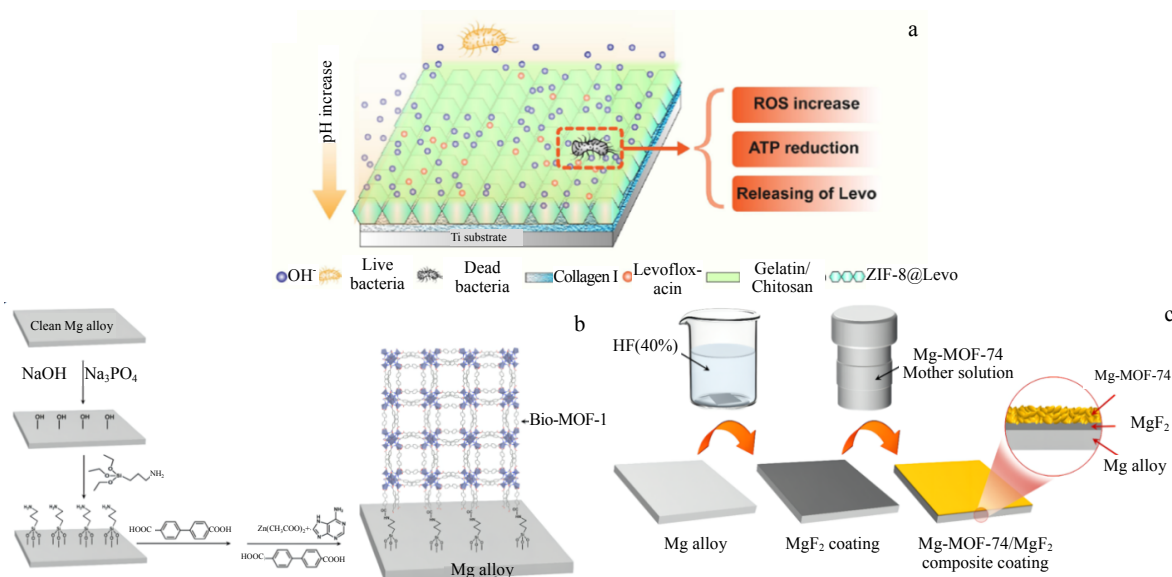


图 9 钛板上 ZIF-8@Levo/LBL 涂层潜在的抗菌机理示意图；镁合金表面 Bio-MOF-1 涂层制备工艺示意图；Mg-MOF-74/MgF₂ 复合涂层制备工艺示意图

Fig.9 Schematic diagram of the potential antibacterial pathways of ZIF-8@Levo/LBL coating on the titanium substrate (a)^[128]; schematic diagram of the preparation process of Bio-MOF-1 coating on Mg alloy (b)^[130]; schematic diagram of the preparation process of Mg-MOF-74/MgF₂ composite coating (c)^[130]

细胞相容性。闫^[130]采用溶剂热法在镁合金表面制备了一种新型生物功能化的 Bio-MOF-1 材料（图 9b），他们先后进行了电化学、腐蚀失重以及模拟体液浸泡实验，发现含 Bio-MOF-1 涂层的镁合金兼具两方面的特性，一是优异的耐蚀性，在硅烷偶联剂（KH-550）的作用下，MOFs 与基体间形成 Si-O-Mg 共价键改善了界面结合力，MOFs 在模拟体液中形成了碳酸化羟基磷灰石（CHA）矿化层，两者协同作用增强了涂层的耐蚀性；二是良好的生物活性，在 Bio-MOF-1 上形成的 CHA 矿化层是人体骨骼的主要无机成分，有利于骨的重塑。

抗菌、抗腐蚀、超亲水性 MOFs 涂层也渐渐受到更多学者的关注与研究。在骨植入体材料中构建超亲水性涂层，能促进细胞、组织的生长，开发超亲水性多功能涂层在生物医疗领域具有重要意义。闫^[130]先将镁合金氟化处理后制备 MgF₂ 涂层，再水热原位合成了 Mg-MOF-74/MgF₂ 复合涂层（图 9c），复合涂层兼具 3 种功能，（1）耐蚀性，采用“双镁源”法（MgF₂ 提供 Mg²⁺，配体提供 Mg²⁺）制备 MOFs 能增强涂层与基体的结合力，加上双涂层的物理阻隔作用协同增强了镁合金的耐蚀性；（2）抗菌性，将 Mg-MOF-74/MgF₂ 粉末对金黄色葡萄球菌进行抑菌圈测试，发现粉末周围出现明显的抑菌圈，是由于释放的 Mg²⁺ 具有抗菌活性；（3）超亲水性，MOFs 的大比表面积和表面大量的羟基提高了亲水性，超

亲水性涂层有利于骨细胞的增殖与粘附，促进骨的进一步生长，有助于镁合金作为可降解植入体的应用。

综上所述，MOFs 材料具有大比表面积、高孔隙率、结构可调、表面活性等优势，可对基材表面改性，实现涂层的多功能性（耐蚀性、抗菌性、超亲水性等）。改性涂层具备主动和被动两方面的防护性能，可以作为主动的物理屏蔽层阻挡腐蚀因子（H₂O、Cl⁻等）、病菌等进入基体，涂层的被动防护是指涂层中的抗菌物质在外界刺激（pH、不同溶剂、光照等）下释放，表现出优良的抗菌、抗腐蚀等特性。目前，抗菌 MOFs 涂层体系已应用于生物医疗等领域，未来也将会在其他领域有巨大的应用前景。

4 总结与展望

本文从三方面总结了 MOFs 在抗菌领域中的应用：抗菌型 MOFs 材料释放金属离子或有机配体抗菌、MOFs 基复合抗菌材料释放抗菌材料抗菌以及抗菌 MOFs 在涂层中的应用。目前，新研发的 MOFs 材料及其复合材料具有优良的广谱抗菌性、水稳定性等特点，尽管对于 MOFs 材料的抗菌性能在不断研究与改善，但仍存在一些问题，如受工艺和成本的限制不能大规模制备 MOFs 抗菌材料，MOFs 释放金属离子和有机配体产生细胞毒性的问题，都是限制抗菌 MOFs 材料大规模应用的主要因素。因此，基于抗菌 MOFs 材料存在的问题，

还需要从以下几个方面进行深入研究。

1) 目前 MOFs 抗菌材料的制备工艺复杂, 应从合成条件与抗菌性能的影响方面不断研发新的合成工艺。

2) MOFs 降解的金属离子和有机配体还存在潜在毒性, 目前处于实验室阶段, 未应用于食品领域, 未来应在动物及人体环境下开展更长期严格的生物相容性实验来评价 MOFs 的细胞毒性, 并选取具有生物活性的有机材料作配体和人体必需微量金属元素作金属节点, 制备出无毒性的抗菌 MOFs 材料。

3) MOFs 抗菌材料在涂层中的应用也将是一个重点研究方向, 开发稳定持久的抗菌涂层还存在诸多挑战, 应从 MOFs 的尺寸控制、MOFs 对抗菌剂的有效负载等方面进行研究。

4) MOFs 在人体内部复杂环境下易分解, 未来应设计可按需求控制释放的 MOFs 结构, 并通过分子动力学模拟分析 MOFs 的结构稳定性。

参考文献 References

- [1] Oo W T, Carr S D, Marchello C S *et al.* *Infection Prevention in Practice*[J], 2022, 4(1): 100 197
- [2] Marston H D, Dixon D M, Knisely J M *et al.* *Jama*[J], 2016, 316(11): 1193
- [3] Bullington W, Hempstead S, Smyth A R *et al.* *Journal of Cystic Fibrosis*[J], 2021, 20(3): 407
- [4] Dadgostar P. *Infection and Drug Resistance*[J], 2019, 12: 3903
- [5] Zhou C, Ao H Y, Han X *et al.* *Carbohydrate Polymers*[J], 2021, 258: 117 683
- [6] Short F L, Lee V, Mamun R *et al.* *eBioMedicine*[J], 2021, 73: 103 653
- [7] Song X L, Wang Y, Liu S *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2021, 50(4): 1210
- [8] Yang Aili(杨爱丽). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(5): 1583
- [9] Zachanowicz E, Pigłowski J, Grzymajto M *et al.* *Materials Science and Engineering C*[J], 2018, 90: 248
- [10] Islam M S, Akter N, Rahman M M *et al.* *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2018, 6(7): 9178
- [11] Deng Pingye(邓平晔), Bai Xinde(白新德), Ye Bin(叶彬) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(12): 1278
- [12] Ao H Y, Jiang W W, Nie Y J *et al.* *Polymer Testing*[J], 2020, 86: 106 490
- [13] Du Xiaofei(都笑非). *Henan Chemical Industry*(河南化工)[J], 2021, 38(12): 5
- [14] Su Wenyi(苏文义), Liang Fengyan(梁凤颜). *Guangdong Chemical Industry*(广东化工)[J], 2021, 48(23): 3
- [15] Ghazaei M, Ghiaci M, Soleimanian-Zad S *et al.* *Journal of Hazardous Materials*[J], 2019, 371: 224
- [16] Yue Q, Sun Q, Cheng A L *et al.* *Crystal Growth & Design*[J], 2010, 10(1): 44
- [17] Wen L L, Dang D B, Duan C Y *et al.* *Inorganic Chemistry*[J], 2005, 44(20): 7161
- [18] Obeidli A A, Salah H B, Murisi M A *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2022, 47 (4): 2561
- [19] Min T T, Sun X L, Zhou L P *et al.* *Carbohydrate Polymers*[J], 2021, 270: 118 391
- [20] Wen Y H, Zhang J, Xu Q *et al.* *Coordination Chemistry Reviews*[J], 2018, 376: 248
- [21] Qi Zhaorui(祁赵蕊), Li Xurui(李旭蕊), Han Shasha(韩莎莎) *et al.* *Materials China*(中国材料进展)[J], 2022, 41(10): 857
- [22] Au-Duong A N, Lee C K. *Materials Science & Engineering C*[J], 2017, 76: 477
- [23] Travlou N A, Algarra M, Alcoholado C *et al.* *ACS Applied Bio Materials*[J], 2018, 1(3): 693
- [24] Shams S, Ahmad W, Memon A H *et al.* *New Journal of Chemistry*[J], 2020, 44(41): 17 671
- [25] Akbarzadeh F, Motaghi M, Chauhan N P S *et al.* *Heliyon*[J], 2020, 6(1): e03231
- [26] Karimzadeh Z, Javanbakht S, Namazi H. *Bioimpacts*[J], 2019, 9(1): 5
- [27] Rezaee R, Montazer M, Mianehro A *et al.* *Fibers and Polymers*[J], 2022, 23(2): 404
- [28] Qiu S H, Su Y, Zhao H C *et al.* *Corrosion Science*[J], 2021, 178: 109 090
- [29] Li R, Chen T, Pan X. *ACS Nano*[J], 2021, 15(3): 3808
- [30] Zhang Y, Wang J, Zhao S *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2021, 13(43): 51 685
- [31] Alezi D, Belmabkhout Y, Suyetin M *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2015, 137(41): 13 308
- [32] Zhang J, Li P, Zhang X *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2020, 12(41): 46 057
- [33] Berchel M, Le Gall T, Denis C *et al.* *New Journal of Chemistry*[J], 2011, 35(5): 1000
- [34] Berchel M, Hernot S, Couthon-Gourvès H *et al.* *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*[J], 2013, 188(1-3): 76
- [35] Cao P, Wu X J, Zhang W B *et al.* *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2020, 59(4): 1559
- [36] Sun Yuan(孙圆). *Preparation and Properties of Composite Antibacterial Materials based on Silver Metal Organic*

- Framework(银金属有机骨架复合抗菌材料的制备及性能)[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016
- [37] Bouson S, Krittayavathananon A, Phattharasupakun N *et al.* *Royal Society Open Science*[J], 2017, 4(10): 170 654
- [38] Zhang Q K, Yue C P, Zhang Y *et al.* *Inorganica Chimica Acta*[J], 2018, 473: 112
- [39] Jo J H, Kim H C, Huh S *et al.* *Dalton Transactions*[J], 2019, 48(23): 8084
- [40] Rauf A, Ye J W, Zhang S Q *et al.* *Polyhedron*[J], 2019, 166: 130
- [41] Restrepo J, Serroukh Z, Santiago-Morales J *et al.* *European Journal of Inorganic Chemistry*[J], 2017, 2017(3): 574
- [42] Taheri M, Ashok D, Sen T *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2021, 413: 127 511
- [43] Zeraati M, Moghaddam-Manesh M, Khodamoradi S *et al.* *Journal of Molecular Structure*[J], 2022, 1247: 131 315
- [44] Nakhaei M, Akhbari K, Kalati M *et al.* *Inorganica Chimica Acta*[J], 2021, 522: 120 353
- [45] Zhu L W, Liu N, Jiang X H *et al.* *Inorganica Chimica Acta*[J], 2020, 501: 119 291
- [46] Liu Y Y, Chen L J, Zhao X *et al.* *Chemistry—A European Journal*[J], 2021, 27(39): 10 151
- [47] Luo Y, Li J, Liu X M *et al.* *ACS Central Science*[J], 2019, 5(9): 1591
- [48] Luo Y, Liu X M, Tan L *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2021, 405: 126 730
- [49] Zhuang W J, Yuan D Q, Li J R *et al.* *Advanced Healthcare Materials*[J], 2012, 1(2): 225
- [50] Can M, Demirci S, Sunol A K *et al.* *Microporous and Mesoporous Materials*[J], 2020, 309: 110 533
- [51] Aryanejad S, Bagherzade G, Moudi M. *Applied Organometallic Chemistry*[J], 2019, 33(6): e4820
- [52] Khan Z A, Goda E S, ur Rehman A *et al.* *Materials Science and Engineering B*[J], 2021, 269: 115 146
- [53] Aryanejad S, Bagherzade G, Moudi M. *New Journal of Chemistry*[J], 2020, 44(4): 1508
- [54] Quaresma S, André V, Antunes A M M *et al.* *Crystal Growth & Design*[J], 2019, 20(1): 370
- [55] Greathouse J A, Allendorf M D. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2006, 128(33): 10 678
- [56] DeCoste J B, Peterson G W, Schindler B J *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2013, 1(38): 11 922
- [57] Firouzjaei M D, Shamsabadi A A, Sharifian Gh M *et al.* *Advanced Materials Interfaces*[J], 2018, 5(11): 1 701 365
- [58] Huang R, Cai G Q, Li J *et al.* *Journal of Nanobiotechnology*[J], 2021, 19(1): 229
- [59] Zhang Meng(张 猛), Wang Guohui(王国慧), Zhang Xin(张 欣) *et al.* *Science and Technology of Food Industry*(食品工业科技)[J], 2021, 42(23): 8
- [60] Zhang M, Wang G H, Zhang X *et al.* *Polymers*[J], 2021, 13(18): 3151
- [61] Seyedpour S F, Dadashi Firouzjaei M, Rahimpour A *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2020, 12(34): 38 285
- [62] Seyedpour S F, Rahimpour A, Najafpour G. *Journal of Membrane Science*[J], 2019, 573: 257
- [63] Yu Pengli(余鹏礼). *In-situ Sulfuration of Cu-Based Metal-Organic Framework for Rapid Bacteria-Killing under Near-Infrared Light*(铜基金属有机框架的原位硫化及其近红外光响应抗菌)[D]. Tianjin: Tianjin University, 2020
- [64] Han D L, Yu P L, Liu X M *et al.* *Rare Metals*[J], 2022, 41: 663
- [65] Azad F N, Ghaedi M, Dashtian K *et al.* *Ultrasonics Sonochemistry*[J], 2016, 31: 383
- [66] Duan C, Liu C R, Meng X *et al.* *Applied Organometallic Chemistry*[J], 2019, 33(5): e4865
- [67] Yang S J, Tang R, Dai Y N *et al.* *Separation and Purification Technology*[J], 2021, 279: 119 524
- [68] Rickhoff T A, Sullivan E, Werth L K *et al.* *Journal of Applied Polymer Science*[J], 2019, 136(3): 46 978
- [69] Lis M J, Caruzi B B, Gil G A *et al.* *Polymers*[J], 2019, 11(4): 713
- [70] Singbumrung K, Motina K, Pisitsak P *et al.* *Fibers and Polymers*[J], 2018, 19(7): 1373
- [71] Abbasi A R, Akhbari K, Morsali A. *Ultrasonics Sonochemistry*[J], 2012, 19(4): 846
- [72] Rodríguez H S, Hinestroza J P, Ochoa-Puentes C *et al.* *Journal of Applied Polymer Science*[J], 2014, 131(19): 40 815
- [73] Mozafari M, Seyedpour S F, Salestan S K *et al.* *Journal of Membrane Science*[J], 2019, 588: 117 200
- [74] Yang Z, Cao L Q, Li J *et al.* *Polymer*[J], 2018, 153: 17
- [75] Zheng H G, Wang D R, Sun X *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2021, 411: 128 524
- [76] Liu X P, Yan Z Q, Zhang Y, *et al.* *ACS Nano*[J], 2019, 13(5): 5222
- [77] Gwon K, Kim Y, Cho H *et al.* *Nanomaterials*[J], 2021, 11(3): 719
- [78] Lee D N, Gwon K, Kim Y *et al.* *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*[J], 2021, 102: 135
- [79] Liu Zhao(刘 昭). *Preparation and Antibacterial Properties of Copper(II) Metal Organic Framework Composite Membranes*(铜(II)金属有机骨架复合膜的制备及其抗菌性能)[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2021

- [80] Rubin H N, Neufeld B H, Reynolds M M. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2018, 10(17): 15 189
- [81] Gwon K, Han I, Lee S *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2020, 12(18): 20 234
- [82] Hu Y C, Yang H, Wang R H *et al.* *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*[J], 2021, 626: 127 093
- [83] Horcajada P, Serre C, Vallet-Regi M *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2006, 118(36): 6120
- [84] Gallis D F S, Butler K S, Agola J O *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2019, 11(8): 7782
- [85] Wu Y P, Luo Y G, Zhou B *et al.* *Food Control*[J], 2019, 98: 174
- [86] Nabipour H, Soltani B, Nasab N A. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*[J], 2018, 28(3): 1206
- [87] Noorian S A, Hemmatinejad N, Navarro J A R. *Microporous and Mesoporous Materials*[J], 2020, 302: 110 199
- [88] Sacourbaravi R, Ansari-Asl Z, Kooti M *et al.* *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*[J], 2020, 30(11): 4615
- [89] Tang J Y, Tang G, Niu J F *et al.* *Journal of Agricultural and Food Chemistry*[J], 2021, 69(8): 2382
- [90] Wang X P, Hou J W, Chen F S *et al.* *Separation and Purification Technology*[J], 2020, 236: 116 239
- [91] Tu Y, Lei C, Deng F *et al.* *New Journal of Chemistry*[J], 2021, 45(19): 8701
- [92] Ma S S, Zhang M Y, Nie J Y *et al.* *Cellulose*[J], 2018, 25: 5999
- [93] Liu Z W, Tan L, Liu X M *et al.* *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*[J], 2020, 188: 110 781
- [94] Yao X X, Zhu G S, Zhu P G *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2020, 30(13): 1 909 389
- [95] Teo W L, Liu J W, Zhou W Q *et al.* *ACS Applied Nano Materials*[J], 2021, 4(7): 6562
- [96] Roudbari R, Keramati N, Ghorbani M. *Journal of Molecular Liquids*[J], 2021, 322: 114 524
- [97] Yang Y, Deng Y Y, Huang J B *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2019, 29(33): 1 900 143
- [98] Li Y J, Gao Z G, Zhang Y *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2021, 416: 127 610
- [99] Shouair K, Wassel A R, Ahmed M K *et al.* *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*[J], 2020, 400: 112 703
- [100] Lu L, Hu C C, Zhu Y J *et al.* *Cellulose*[J], 2018, 25(7): 4223
- [101] Li T, Qiu H Q, Liu N *et al.* *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*[J], 2020, 191: 111 001
- [102] Han D L, Li Y, Liu X M *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2020, 396: 125 194
- [103] Li X, Semiramoth N, Hall S *et al.* *Particle & Particle Systems Characterization*[J], 2019, 36(3): 1 800 360
- [104] Sohrabnezhad S, Pourahmad A, Salahshoor M. *Journal of the Chinese Chemical Society*[J], 2020, 67(9): 1579
- [105] Wu Y, Deng G Y, Jiang K *et al.* *Biomaterials*[J], 2021, 268: 120 588
- [106] Lin S, Liu X M, Tan L *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2017, 9(22): 19 248
- [107] Wei Y C, Chen C X, Zhai S *et al.* *Drug Delivery*[J], 2021, 28(1): 372
- [108] Qiu C, McClements D J, Jin Z Y *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2019, 553: 549
- [109] Hatamie S, Ahadian M M, Zomorod M S *et al.* *Materials Science and Engineering C*[J], 2019, 104: 109 862
- [110] Quirós J, Boltes K, Aguado S *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2015, 262: 189
- [111] Abd El Salam H M, Nassar H N, Khidr A S A *et al.* *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*[J], 2018, 28(6): 2791
- [112] Sha L, Ji X X, Si H Y *et al.* *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*[J], 2021, 96(9): 2579
- [113] Hachemaoui M, Mokhtar A, Ismail I *et al.* *Microporous and Mesoporous Materials*[J], 2021, 323: 111 244
- [114] Yang J J, Wang C, Liu X L *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2020, 30(43): 2 004 861
- [115] Nie X L, Wu S L, Mensah A, *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2020, 395: 125 012
- [116] Han D L, Li Y, Liu X M *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 62: 83
- [117] Wang X, Sun X Y, Bu T *et al.* *Acta Biomaterialia*[J], 2021, 135: 342
- [118] Rezaee R, Montazer M, Mianehro A *et al.* *Starch-Stärke*[J], 2021, 73(9-10): 2 100 120
- [119] Zhu Z, Zhang Y, Bao L *et al.* *Environmental Science: Nano*[J], 2021, 8(4): 1081
- [120] Zhu J, Qiu W W, Yao C J *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2021, 603: 243
- [121] Chen L J, Liu Y Y, Zhao X *et al.* *Chemistry-an Asian Journal*[J], 2021, 16(15): 2022
- [122] Yu M F, You D Q, Zhuang J J *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2017, 9(23): 1969
- [123] Qi Ye(齐野), Ren Shuang song(任双颂), Che Ying(车颖) *et al.* *Acta Chimica Sinica(化学学报)*[J], 2020, 78(7): 12
- [124] Ren W J, Gao J K, Lei C *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2018, 349: 766

- [125] Zheng Q Y, Li J, Yuan W *et al.* *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2019, 7(21): 18 114
- [126] Su M L, Zhang R, Li H R *et al.* *RSC Advances*[J], 2019, 9(69): 40 277
- [127] Teng W, Zhang Z J, Wang Y K *et al.* *Small*[J], 2021, 17(35): 2 102 315
- [128] Tao B L, Zhao W K, Lin C C *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2020, 390: 124 621
- [129] Chen J Y, Zhang X, Huang C *et al.* *Journal of Biomedical Materials Research Part A*[J], 2017, 105(3): 834
- [130] Yan Zhijie(闫志杰). *Studying of Medical Magnesium Alloy Surfaces MOFs Coating Preparation and Performance*(医用镁合金表面 MOFs 涂层制备与性能研究)[D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2019
- [131] Zhang Yangyang(张杨杨). *Preliminary Study on the Construction and Function of Mg/Zn-MOF74 Coating on Titanium Surface*(钛材表面 Mg/Zn-MOF74 涂层的构建及其功能的初步研究)[D]. Chongqing: Chongqing University, 2019
- [132] Zhang Z Q, Zhang Y, Zhang S Q *et al.* *Inorganic Chemistry Communications*[J], 2021, 127: 108 484
- [133] Zhang Z Q, Wang T J, Zhang S Q *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2021, 551: 149 425
- [134] Mohaghegh N, Faraji M, Abedini A. *Applied Physics A*[J], 2019, 125(1): 1

Research Progress on the Application of MOFs Materials and Their Coatings in Biological Antibacterial Field

Kong Wenquan, Wei Kai, Zhao Yao, Yan Baolin, Zhang You

(College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: In recent years, the problem of bacterial resistance has become increasingly serious, which poses a great threat to human health. Faced with the decline in the effectiveness of traditional antibacterial drugs, the development of a new antibacterial material has become a frontier research topic. Metal-organic frameworks (MOFs) are porous coordination polymers composed of metal ions and organic ligands, which has the advantages of high specific surface area, high porosity, high surface activity and adjustable structure, and is considered as a promising antibacterial material. In recent years, researchers have prepared MOFs and their composite materials with different structures. In this paper, based on the action mode and antibacterial mechanism of MOFs materials, the application research of MOFs materials and their coatings in the biological antibacterial field is reviewed. Meanwhile, the development trend of MOFs bio-antimicrobial in this field has been forecasted.

Key words: metal-organic frameworks; composite materials; biological antibacterial; mechanism; coatings

Corresponding author: Zhang You, Ph. D., Associate Professor, College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, P. R. China, Tel: 0086-10-81292097, E-mail: youzhang@bipt.edu.cn