

基于摩擦纳米发电机的电刺激方式对 Ag/ZnO 纳米线抗菌性能的影响

田静静¹, 张京家², 李颖星¹, 欧阳涵^{3,4}, 李舟^{3*}

1. 中国医学科学院, 北京协和医学院, 北京协和医院医学科学研究中心, 北京 100730;

2. 中国医学科学院, 北京协和医学院, 北京协和医院检验科, 北京 100730;

3. 中国科学院北京纳米能源与系统研究所, 微纳能源与传感北京市重点实验室, 中国科学院纳米科学卓越创新中心, 北京 101400;

4. 北京航空航天大学生物与医学工程学院, 生物力学与力生物学教育部重点实验室, 北京市生物医学工程高精尖创新中心, 北京 100083

* E-mail: zli@binn.cas.cn

收稿日期: 2021-01-13; 接受日期: 2021-02-24; 网络版发表日期: 2021-04-30

摘要 本文基于摩擦纳米发电机构建了电场刺激式和电流刺激式两种 Ag/ZnO 纳米线抗菌系统来探究不同电刺激方式对抗菌性能的影响。采用摩擦纳米发电机为该抗菌系统供电, 摩擦纳米发电机能够将生物体运动的机械能转变为电能, 采用大肠杆菌为杀菌对象。实验结果发现, 电刺激能够显著增强该体系的杀菌效率, 最高可将杀菌率提高 51.71% ($P < 0.01$)。此外, 通过对比电场和电流式刺激方式的杀菌率发现, 电流式的刺激方式优于电场的刺激方式, 最高可将杀菌率提高 12.93% ($P < 0.01$)。此外, 对于电场刺激式抗菌体系, 交流电刺激的杀菌率高于整流后的直流脉冲电刺激 (12.12%, $P < 0.01$); 而在电流式的抗菌体系中直流脉冲电刺激优于交流电刺激。该发现不仅有助于揭示电刺激协同抗菌体系的杀菌机制, 也对我们日后选择合适的刺激方式进行细胞活性的调节和控制提供了潜在的研究基础。

关键词 摩擦纳米发电机, 抗菌, Ag/ZnO 纳米线, 电刺激, 杀菌率

1 引言

近年来, 细菌感染已成为临床护理所面临的关键问题之一, 而抗生素的广泛使用也使致病菌的耐药性日趋增强^[1,2]。为了应对这个问题, 迫切需要开发替代性的抗菌方式和策略^[3]。其中, 抗菌纳米材料或纳米技术的快速发展使其成为一种有效的替代方案^[4]。在各种抗菌材料中, 银纳米材料因其广谱抗菌特性和有效性而广泛应用于生物医疗、水处理和空气净化等领域

域^[5~7]。

银纳米颗粒(Ag NPs)主要是由粒径小于 100 nm 的零价金属银组成, 具有较大的比表面积^[4]。Ag NPs 的抗菌机制主要包括两个方面: 一是 Ag NPs 表面释放 Ag⁺进行抗菌; 二是 Ag NPs 与细菌的膜结构结合, 导致膜结构功能受损, 如膜的渗透性增加, 质膜转运功能受损, 最终导致细菌死亡^[8,9]。因此, Ag NPs 以其广谱性、制备简单、副作用小等优势广泛应用于伤口敷料、医疗器械涂层等领域^[10,11]。但是, 含有 Ag NPs 的抗菌材料

引用格式: 田静静, 张京家, 李颖星, 等. 基于摩擦纳米发电机的电刺激方式对 Ag/ZnO 纳米线抗菌性能的影响. 中国科学: 技术科学, 2021, 51: 850–858
Tian J J, Zhang J J, Li Y X, et al. Effect of electrical stimulation mode on the antibacterial properties of Ag/ZnO nanowires based on a triboelectric nanogenerator (in Chinese). Sci Sin Tech, 2021, 51: 850–858, doi: [10.1360/SST-2021-0017](https://doi.org/10.1360/SST-2021-0017)

其抗菌性会随着Ag NPs的消耗而逐渐降低以至于失去抗菌性能^[12]。因此, 开发一种长效的多重联合抗菌方法如电流和电场刺激作为其补充方案将是解决临床细菌感染的方式之一。

无论是电流还是电场刺激, 都需要外接电源的输入, 这无疑给患者增添了治疗负担。而摩擦纳米发电机(triboelectric nanogenerator, TENG)以及基于TENG的自驱动微型电子设备的问世和发展给这一困境带来了新的生机和解决方案。TENG是在2012年由王中林团队提出的一种可以将机械能转化为电能的微纳器件^[13], 其基本原理是摩擦起电和静电感应的耦合^[14-16]。近年来, 随着对TENG研究的不断深入, 不同类型的收集各类生物机械能的TENG相继问世, 如走路、摆臂、呼吸的机械能等^[17,18]; 另一方面, 基于TENG的微型自驱动器件也得到了广泛的研究, 如自驱动脉搏传感器^[19]、自驱动心脏起搏器等^[20,21]。基于此, 本研究拟采用TENG收集生物体运动的机械能并将其转化成电能为Ag/ZnO纳米线杀菌体系供电, 以期通过电刺激和纳米技术的结合形成长效的多重抗菌体系, 为临床

细菌感染的治疗提供替代或补充方案。

虽然我们的前期研究工作表明, 电流刺激能够显著增强Ag/ZnO纳米线的杀菌效率^[22], 但是不同方式的电刺激对抗菌性能的影响水平依然不清楚。因此, 我们构建了电场刺激式和电流刺激式两种抗菌系统, 并对两种电刺激方式整流前后的抗菌性能进行了评估, 以期通过电刺激协同Ag/ZnO纳米线杀菌效率的检测来探究不同电刺激方式对Ag/ZnO抗菌体系的影响。该工作不仅为长效多重抗菌体系提供了一个新的方式, 也为后续选择合适的电刺激方式进行细胞刺激奠定了基础。

2 摩擦纳米发电机的结构及其输出性能

TENG的结构如图1(a)所示, 摩擦层分别是具有微纳结构的铜和聚酰亚胺(Kapton)。选用100 μm厚的Kapton薄膜, 其表面的扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)结构如图1(b)所示。首先分别用丙酮、乙醇清洗Kapton薄膜, 然后通过电感耦合等离

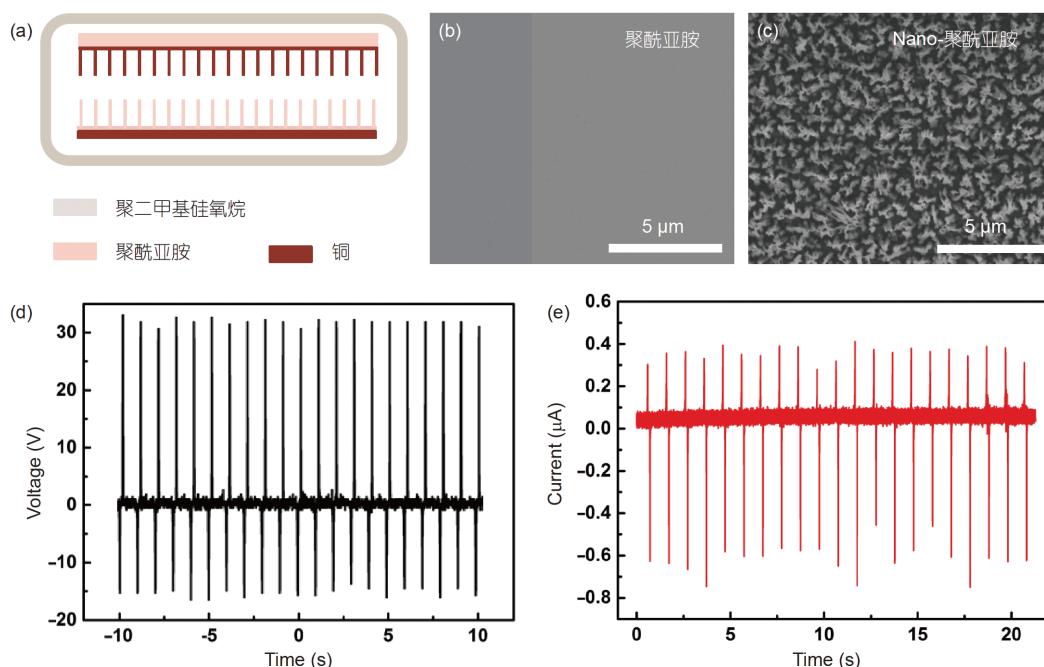


图 1 摩擦纳米发电机的结构及输出性能。(a) 摩擦纳米发电机的内部结构图;(b) 未处理的平面聚酰亚胺的SEM图;(c) 等离子刻蚀后的表面具有微纳结构的聚酰亚胺的SEM图;(d) 摩擦纳米发电机的开路电压(约为30 V);(e) 摩擦纳米发电机的短路电流(约为0.6 μA)

Figure 1 The Structure and output performance of TENG. (a) Schematic diagram of as-fabricated TENG; (b) SEM image of the Kapton film before treatment; (c) SEM image of the nanostructures on Kapton film treated by ICP; (d) the open-circuit voltage of TENG was 30 V; (e) the short-circuit current was 0.6 μA.

子体(inductively coupled plasma, ICP)刻蚀技术在其表面制备出约2 μm高的纳米线阵列(图1(c)), 而铜侧的微纳结构则通过在具有微纳结构的聚酰亚胺表面磁控溅射一层约50 nm厚的铜获得。其中铜不仅是摩擦层, 也是电极层, 最后通过导线将电极引出, 再用聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)对该TENG进行封装, 提高TENG的稳定性和抗干扰能力。用静电计(吉时利, 美国)对TENG的电学性能进行表征, 如图1(d)和(e)所示, 在线性马达的驱动下, TENG的摩擦层进行周期性的接触和分离, 从而利用摩擦起电和静电感应的耦合效应在外电路中产生电流。实验表明, 该TENG的

开路电压和短路电流分别为30 V和0.6 μA(图1(d)和(e))。

3 Ag/ZnO纳米线的结构

采用柔性且导电的碳布(carbon)作为生长基底, 如图2(a)(左)和图2(b)所示, 其碳纤维直径约为 9.77 ± 0.53 μm($n=6$)。分别用丙酮和乙醇溶液清洗碳布3次, 利用氧气等离子清洗机处理5 min后备用。然后在碳纤维上利用水热法合成ZnO纳米线, 具体步骤和方法已在之前的工作中进行了报道^[22], 如图2(c)所示, ZnO纳

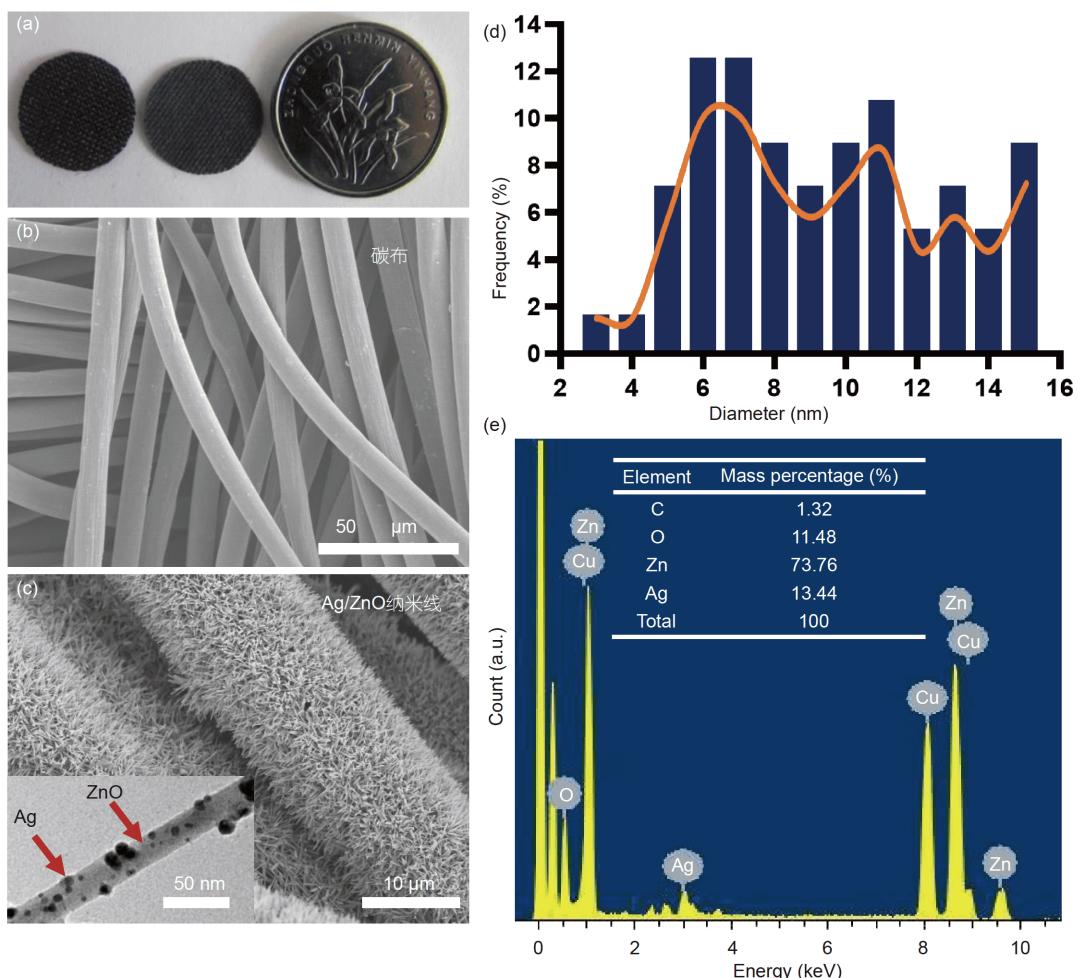


图 2 Ag/ZnO纳米线的结构。(a) 碳布(左)、Ag/ZnO纳米线(中)与一角硬币(右)的对照图;(b) 碳布的SEM图;(c) Ag/ZnO纳米线的SEM图, 插图为ZnO纳米线上的Ag纳米颗粒的透射电子显微镜(TEM)图;(d) Ag纳米颗粒的粒径分布图;(e) Ag/ZnO纳米线的EDX图

Figure 2 The structures of as-fabricated Ag/ZnO nanowires. (a) The comparison diagram of carbon cloth (left), Ag/ZnO nanowires (middle) and a dime (right); (b) SEM image of carbon cloth; (c) SEM image of Ag/ZnO nanowires (the inset shows TEM image of the Ag nanoparticles tightly attached to ZnO nanowires); (d) the size distribution of Ag nanoparticles; (e) the EDX image of Ag/ZnO nanowires.

米线垂直于碳纤维生长且均匀分布, 没有任何聚集和团聚现象, 其平均长度约为 $3.5\text{ }\mu\text{m}$, 直径从尖端至根部为 $10\sim40\text{ nm}$ 不等。最后采用 AgNO_3 为还原剂, 利用紫外光还原法在 ZnO 纳米线上合成出银纳米颗粒(Ag NPs), 如图2(c)插图所示, Ag NPs 均匀地分布于 ZnO 纳米线上, 其平均直径约为 9.36 nm (图2(d))。此外, ZnO 纳米线的能量色散X射线光谱(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX)图也证实了 Ag 元素的存在(图2(e)), 即我们在 ZnO 纳米线上成功还原制备出了 Ag NPs 。

4 电刺激协同 Ag/ZnO 纳米线的抗菌装置

本研究所涉及的实验装置如图3(a)所示, 利用蠕动泵控制细菌混悬液的流速为 1 mL/min , 确保细菌混悬液匀速通过 Ag/ZnO 纳米线抗菌体系。为了探究不同

电刺激方式对该体系杀菌性能的影响, 我们设计了两种抗菌体系, 如图3(c)和(d)所示。其中电流型的刺激方式如图3(c)所示, 将两片载有 Ag/ZnO 纳米线的碳布分别固定在两个过滤固定器即乳胶管接头中, 两个固定器之间的距离约为 2 cm , 然后通过导线将碳布基底分别连接至TENG的输出端, 故TENG所产生的电能可以通过两片碳布施加到菌悬液体系中。电场型的刺激装置如图3(d)所示, 将两片载有 Ag/ZnO 纳米线的碳布重叠固定在一个过滤固定器中, 然后在过滤器的两端分别固定一个铜电极片, 两个铜电极片的距离也设置为 2 cm , 通过铜电极片连接TENG的输出端, 因此可以在碳布两端产生电场用于刺激匀速通过的菌悬液。

此外, 为了对比不同输入信号如交流电和直流脉冲对材料杀菌效率的影响, 我们设计了TENG整流前的直接输出和TENG整流后(图3(b))的两种电气输出

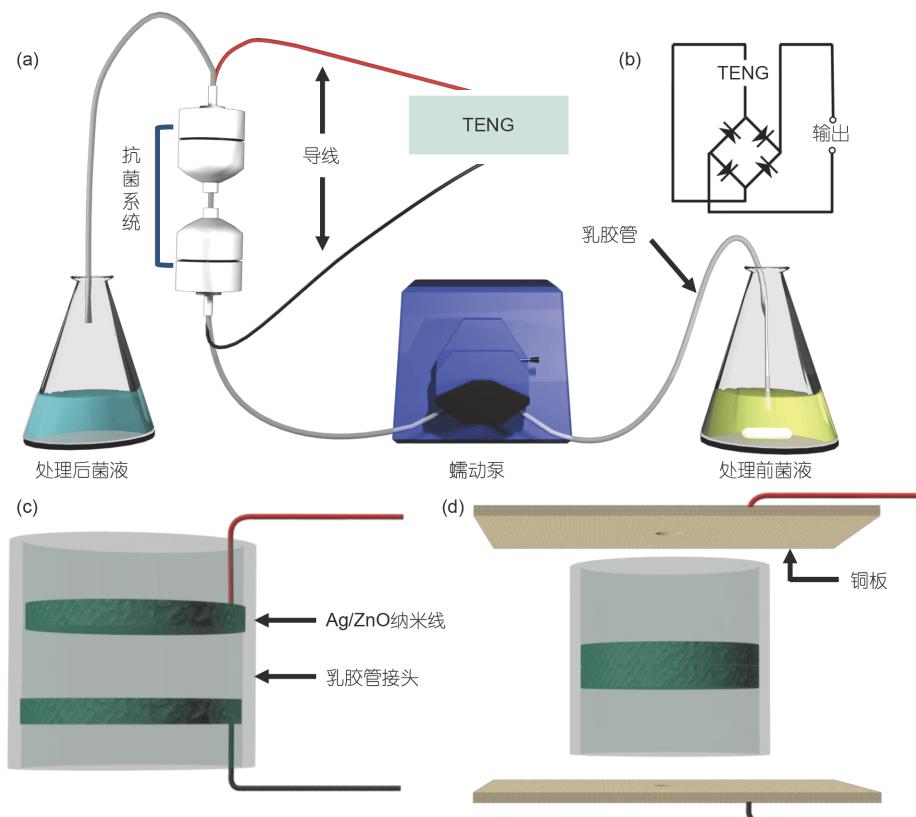


图 3 电刺激协同 Ag/ZnO 纳米线的杀菌系统。 (a) 电刺激与 Ag/ZnO 纳米线杀菌系统的实验装置示意图; (b) TENG输出信号经整流桥整流控制的线路图; (c) 电流刺激协同 Ag/ZnO 纳米线的抗菌体系示意图; (d) 电场刺激协同 Ag/ZnO 纳米线的抗菌体系示意图

Figure 3 The synergistic sterilization system of electrical stimulation and Ag/ZnO nanowires. (a) The experimental setup of electrical stimulation and Ag/ZnO nanowires sterilization system; (b) the circuit diagram of TENG rectified by a rectifier bridge; (c) the synergistic sterilization system of electric current stimulation and Ag/ZnO nanowires; (d) the synergistic sterilization system of electric filed stimulation and Ag/ZnO nanowires.

模式进行了对比研究.

5 电刺激方式对Ag/ZnO纳米线杀菌性能的影响

我们选用革兰氏阴性菌大肠杆菌(*Escherichia coli*, *E. coli*)对该装置的杀菌性能进行评估, 大肠杆菌购自中国工业微生物菌种保藏管理中心(China Center of Industrial Culture Collection, CICC). 采用LB培养基, 首先将复苏后的大肠杆菌在37°C的摇床上以120 r/min的转速培养18 h使其达到稳定生长期, 然后取100 μL加入到新鲜LB培养基中继续培养6 h, 使其进入对数生长期. 取对数期的菌液并以6000 r/min的转速离心5 min, 用磷酸缓冲液PBS清洗并重悬至细菌浓度大约为 1×10^6 CFU/mL.

将配制好的菌悬液按照图3的杀菌装置以1 mL/min的流速通过抗菌系统, 处理3 min后收集流出的菌液, 用10倍稀释法对菌液进行稀释, 然后吸取100 μL稀释后的菌液均匀地涂布于固体LB培养基上, 放置于37°C的孵箱中, 24 h后取出, 利用菌落计数仪拍照并计数计算处理前后的细菌数量. 采用碳布和ZnO纳米线组作为对照, 观察各组的抗菌情况, 其中两组之间的显著性差异采用的是配对T检验的双侧检验. 此外, 杀菌率(sterilizing rate, SR)的计算公式如下, 其中CFU₀为初始的细菌菌落数(CFU/mL), CFU₁是处理后的细菌菌落数(CFU/mL).

$$SR = \frac{CFU_0 - CFU_1}{CFU_0} \times 100\%. \quad (1)$$

5.1 交流电刺激对Ag/ZnO纳米线杀菌性能的影响

将TENG输出的交流电直接连接到铜板或碳布电极两端, 其杀菌效率如图4和5所示. 我们可以发现, 经过3 min电刺激处理后的杀菌率明显提高, 特别是Ag/ZnO纳米线协同电刺激组. 对于碳布组, 碳布协同电场杀菌的效率($33.04\% \pm 10.41\%$)与纯碳布组($18.08\% \pm 6.29\%$)无显著性差异($P=0.062$), 这可能是因为该强度的脉冲电场(1.5 kV/m, 1 Hz)不足以引起碳布的电荷扰动, 或该量级的电荷扰动对细菌的作用比较弱, 不能达到杀死细菌的强度; 而碳布协同电流(0.6 μA, 1 Hz)刺激组的杀菌效率($51.51\% \pm 3.16\%$)却明显高于碳布组, 且具有显著性差异($P<0.001$), 这说明电流刺激方式的杀菌

效率优于电场刺激方式, 这一点在ZnO和Ag/ZnO纳米线刺激组也得到了验证.

对于ZnO纳米线抗菌体系, ZnO协同电场的杀菌效率($76.76\% \pm 0.64\%$)显著高于单纯的ZnO处理组($32.16\% \pm 8.95\%$), 而ZnO协同电流组的杀菌效率($99.97\% \pm 0.01\%$)又显著高于协同电场组, 且都具有显著性差异($P<0.001$). 横向对比来看, 单纯的ZnO处理组杀菌率要优于单纯的碳布组, 且ZnO协同电场的杀菌率明显高于碳布协同电场组(${}^*P=0.019$), ZnO协同电流组的杀菌效率也明显高于碳布协同电场组(${}^{***}P<0.001$), 这说明ZnO纳米线的引入能够显著提高杀菌率, 这可能是因为ZnO纳米线作为一种半导体材料, 不仅具有尖端放电效应, 能够将ZnO纳米线尖端的电场强度提高几个数量级达到电穿孔的强度 10^6 V/m^[23,24], 还能将电荷储存于ZnO纳米线内部, 当细菌与之接触时, 过量的电荷会使细菌内部产生过量的活性氧簇(reactive oxygen species, ROS)^[22], 从而达到杀死细菌的目的.

对于Ag/ZnO纳米线抗菌体系, 电刺激处理3 min后, 单纯的Ag/ZnO纳米线处理组杀菌率为 $48.29\% \pm 9.76\%$, 而Ag/ZnO纳米线协同电刺激组的杀菌效率接近100%, 即菌落数从 10^6 CFU/mL降为0(图5), 具体地, Ag/ZnO纳米线协同电场的杀菌率为 $99.24\% \pm 0.17\%$, Ag/ZnO纳米线协同电流的杀菌率为 $100.00\% \pm 0.01\%$, 且与单纯Ag/ZnO纳米线处理组相比都具有显著性差异(图4(a), (b)), 说明电刺激能够有效提高Ag/ZnO纳米线的杀菌率. 横向对比发现, Ag/ZnO纳米线组(有无电刺激)的杀菌率要高于单纯的ZnO纳米线组和碳布组, 如单纯Ag/ZnO纳米线的杀菌率要高于ZnO纳米线组, 但没有显著性差异, 这可能是因为Ag纳米颗粒释放的Ag⁺水平(0.2 mg/L)过低不足以产生杀菌效应^[25]; 而Ag/ZnO纳米线协同电场的杀菌率要显著高于ZnO纳米线协同电场刺激组($P<0.001$). 这说明Ag纳米颗粒的引入能够提高电场协同杀菌体系的杀菌率, 而电流或电场刺激的加入能够放大这种效应, 这可能是因为单纯的Ag纳米颗粒一方面能够通过释放银离子进行抗菌, 另一方面能够与细菌的膜结构结合, 导致膜结构破裂功能受损等, 最终导致细菌死亡; 而电刺激的引入一方面提高了Ag纳米颗粒的杀菌特性, 如提高Ag⁺的释放水平, 虽然该水平的Ag⁺(0.36 mg/L)也不足以产生足够的杀菌效应^[25], 但是Ag⁺与细菌作用产

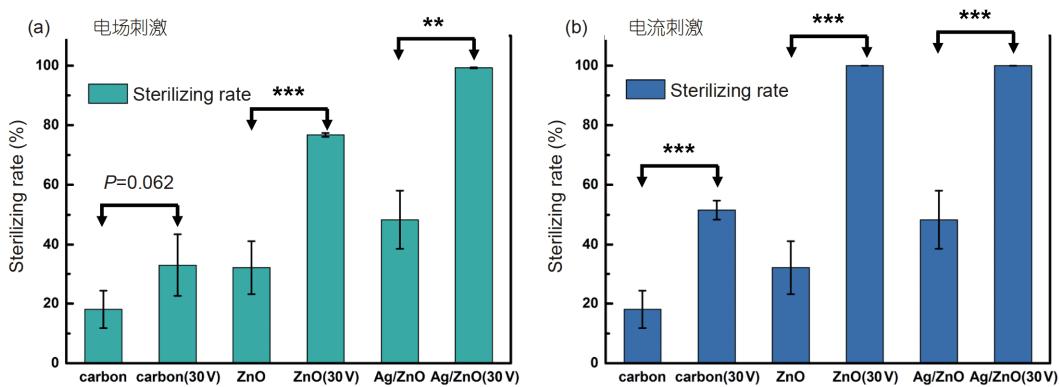


图 4 交流电刺激协同Ag/ZnO纳米线的杀菌效果. (a) 交流电场刺激与Ag/ZnO纳米线杀菌系统的杀菌效率; (b) 交流电流刺激协同Ag/ZnO纳米线的杀菌效率. *P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001

Figure 4 The synergistic sterilizing effect of AC electric field stimulation and Ag/ZnO nanowires. (a) The synergistic sterilizing effect of AC electric filed stimulation and Ag/ZnO nanowires; (b) the synergistic sterilizing effect of AC electric current stimulation and Ag/ZnO nanowires. *P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001.

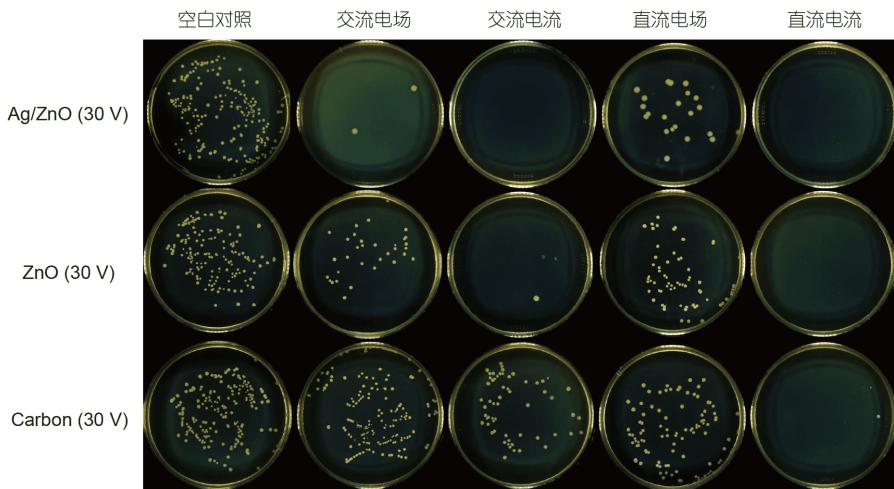


图 5 不同电刺激条件协同Ag/ZnO, ZnO和碳布材料协同处理*E. coli*后的CFU图

Figure 5 The CFU images of *E. coli* processed with different electrical stimulation modes synergy with Ag/ZnO nanowires, ZnO nanowires and carbon cloth.

生的ROS会与ZnO纳米线与细菌作用产生的ROS形成累加效应, 从而达到杀菌的目的; 另一方面, 细菌膜表面电穿孔的产生使Ag纳米颗粒能够穿过细菌的膜结构, 与胞内核糖体、核酸、蛋白作用进而导致细菌死亡。

5.2 直流脉冲电刺激对Ag/ZnO纳米线杀菌性能的影响

为了对比不同电信号产生的电刺激作用和杀菌效果, 我们将TENG输出的交流电进行整流, 即在TENG的输出端连接一个整流桥(图3(b)), 然后将整流后输出

的电信号连接到铜板或碳布电极两端, 其杀菌效率如图5和6所示。对于直流脉冲电场刺激组, 碳布协同电场杀菌的效率($22.9\% \pm 8.7\%$)略高于纯碳布组, 但是无显著性差异($P=0.43$); ZnO协同直流脉冲电场的杀菌效率($72.21\% \pm 1.67\%$)显著高于单纯的ZnO处理组, 且具有显著性差异($P<0.01$); Ag/ZnO纳米线协同直流脉冲电场的杀菌率为 $87.07\% \pm 7.93\%$, 显著高于单纯的Ag/ZnO处理组($P<0.01$)。这说明单纯的碳布导体不具备储存电荷的能力, 而该强度的电场又不足以引起细菌表面电势的变化, 而引入ZnO纳米线半导体之后, ZnO纳

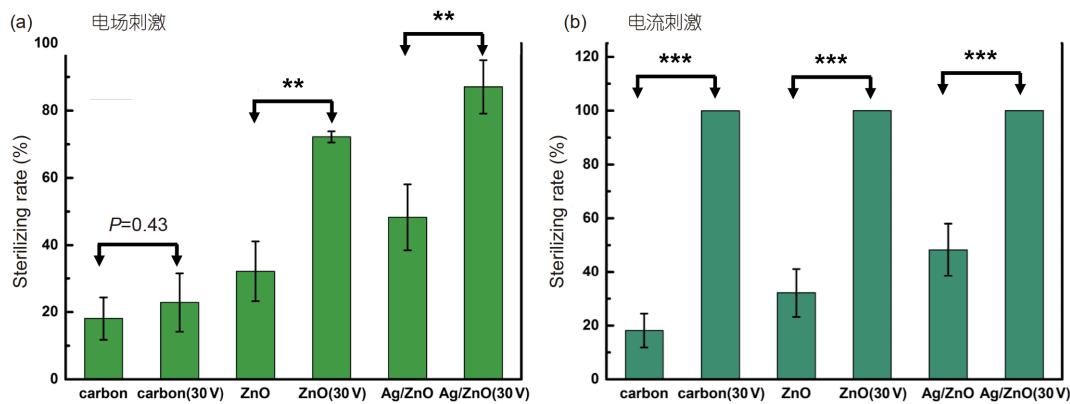


图 6 (网络版彩图) 直流电刺激协同Ag/ZnO纳米线的杀菌效果. (a) 直流电场刺激与Ag/ZnO纳米线杀菌系统的杀菌率; (b) 直流电流刺激协同Ag/ZnO纳米线的杀菌率. * $P<0.05$, ** $P<0.01$, *** $P<0.001$

Figure 6 (Color online) The synergistic sterilizing effect of direct current (DC) stimulation and Ag/ZnO nanowires. (a) The synergistic sterilizing effect of DC electric filed stimulation and Ag/ZnO nanowires; (b) the synergistic sterilizing effect of DC electric current stimulation and Ag/ZnO nanowires. * $P<0.05$, ** $P<0.01$, *** $P<0.001$.

米线能够将脉冲电场产生的电荷储存起来, 当细菌与之接触时, 过量的电子会使细菌内部产生过量的ROS从而杀死细菌, 所以ZnO协同电场的杀菌率显著高于ZnO组. 此外, Ag纳米颗粒一方面增强了ZnO纳米线的电荷储存能力, 另一方面, 产生的 Ag^+ 与细菌作用也会产生相应的ROS, 因此Ag/ZnO协同电场组相较于Ag/ZnO组也有显著差异. 但是, 纵向比较来看, 直流脉冲电场协同碳布、ZnO和Ag/ZnO纳米线组的杀菌率都略低于交流电刺激组, 这说明对于电场刺激, 交流电信号的杀菌效率优于直流脉冲电, 所以交流电对细菌产生的电势扰动可能强于直流电信号, 同时也说明交流电场对Ag/ZnO纳米线的充电效率可能高于直流脉冲电场.

对于直流脉冲电流刺激组, 碳布协同电场杀菌的效率($99.97\% \pm 0.01\%$)显著高于纯碳布组, ZnO协同直流脉冲电流的杀菌效率($100.00\% \pm 0.01\%$)显著高于单纯的ZnO处理组, Ag/ZnO纳米线协同直流脉冲电流的杀菌率为 $100.00\% \pm 0.01\%$, 也显著高于单纯的Ag/ZnO处理组, 且三组都分别具有显著性差异($P<0.001$). 这说明直流脉冲电流刺激显著提高了上述三组材料的杀菌效率, 且杀菌率增强幅度明显高于直流脉冲电场协同刺激组. 纵向比较发现, 直流脉冲电流协同碳布或ZnO纳米线组的杀菌率都高于交流电刺激组, 这说明对于电流刺激来说, 直流脉冲电信号的杀菌效率优于交流电, 这可能是因为直流脉冲电流对ZnO纳米线的充电效率高于交流电流信号. 而对于Ag/ZnO纳米线组

来说, 无论是协同交流电流组还是协同脉冲直流电流组, 都可以通过3 min的处理几乎将大肠杆菌完全杀死, 这可能是因为在协同电流刺激的条件下, 电穿孔与过量ROS生成同时发挥作用致使细菌死亡; 而电场协同组的杀菌率都低于相应的电流组, 这可能是因为在我们所构建的杀菌装置中, 电场刺激不足以使细菌产生电穿孔, 只有过量ROS形成这一致死因素发挥作用.

6 结论

我们通过水热法制备了一种以导电碳布为基底的Ag/ZnO纳米材料, 并结合不同的电刺激方式和Ag/ZnO纳米材料构建了两种自驱动抗菌体系, 即电场刺激式抗菌体系和电流式抗菌体系, 我们采用大肠杆菌为抗菌对象, 发现电刺激能够显著增强该体系的杀菌效率, 最高可将杀菌率提高51.71%. 此外, 我们还发现电流刺激方式协同材料的杀菌率高于相对应的电场刺激协同材料组, 其中Ag/ZnO纳米线协同电流刺激组的杀菌率比协同电场刺激组高12.93%. 最后, 我们还发现, 在所构建的电场刺激式抗菌系统中, 交流电信号刺激的杀菌率要优于脉冲直流电信号; 而在电流刺激式抗菌系统中, 脉冲直流式电刺激的杀菌率要优于交流电信号. 上述发现不仅为我们构建长效抗菌体系奠定了基础, 也为我们日后选择合适的电刺激方式和强度进行细胞刺激提供了一定的参考.

参考文献

- 1 Qiao M, Ying G G, Singer A C, et al. Review of antibiotic resistance in China and its environment. *Environ Int*, 2018, 110: 160–172
- 2 Levy S B, Marshall B. Antibacterial resistance worldwide: Causes, challenges and responses. *Nat Med*, 2004, 10: S122–S129
- 3 Ebrahiminezhad A, Barzegar Y, Ghasemi Y, et al. Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using alcea rosea flower extract as a new generation of antimicrobials. *Chem Ind Chem Eng Q*, 2017, 23: 31–37
- 4 Rai M, Yadav A, Gade A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotech Adv*, 2009, 27: 76–83
- 5 Sharma V K, Yngard R A, Lin Y. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities. *Adv Colloid Interface Sci*, 2009, 145: 83–96
- 6 Chernousova S, Epple M. Silver as antibacterial agent: Ion, nanoparticle, and metal. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 1636–1653
- 7 Marambio-Jones C, Hoek E M V. A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment. *J Nanopart Res*, 2010, 12: 1531–1551
- 8 Kim J S, Kuk E, Yu K N, et al. Antimicrobial effects of silver nanoparticles. *Nanomed-Nanotechnol Biol Med*, 2007, 3: 95–101
- 9 Zheng K, Setyawati M I, Leong D T, et al. Antimicrobial silver nanomaterials. *Coord Chem Rev*, 2018, 357: 1–17
- 10 Wu J, Zheng Y, Song W, et al. *In situ* synthesis of silver-nanoparticles/bacterial cellulose composites for slow-released antimicrobial wound dressing. *Carbohydr Polym*, 2014, 102: 762–771
- 11 Zhao L, Wang H, Huo K, et al. Antibacterial nano-structured titania coating incorporated with silver nanoparticles. *Biomaterials*, 2011, 32: 5706–5716
- 12 Knetsch M L W, Koole L H. New strategies in the development of antimicrobial coatings: The example of increasing usage of silver and silver nanoparticles. *Polymers*, 2011, 3: 340–366
- 13 Fan F R, Tian Z Q, Lin Wang Z. Flexible triboelectric generator. *Nano Energy*, 2012, 1: 328–334
- 14 Hinche R, Yoon H J, Ryu H, et al. Transcutaneous ultrasound energy harvesting using capacitive triboelectric technology. *Science*, 2019, 365: 491–494
- 15 Xu W, Zheng H, Liu Y, et al. A droplet-based electricity generator with high instantaneous power density. *Nature*, 2020, 578: 392–396
- 16 Wang Z L, Chen J, Lin L. Progress in triboelectric nanogenerators as a new energy technology and self-powered sensors. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 2250–2282
- 17 Shi B, Liu Z, Zheng Q, et al. Body-integrated self-powered system for wearable and implantable applications. *ACS Nano*, 2019, 13: 6017–6024
- 18 Tian J, Shi R, Liu Z, et al. Self-powered implantable electrical stimulator for osteoblasts' proliferation and differentiation. *Nano Energy*, 2019, 59: 705–714
- 19 Ouyang H, Tian J, Sun G, et al. Self-powered pulse sensor for antidiastole of cardiovascular disease. *Adv Mater*, 2017, 29: 1703456
- 20 Zheng Q, Shi B, Fan F, et al. *In vivo* powering of pacemaker by breathing-driven implanted triboelectric nanogenerator. *Adv Mater*, 2014, 26: 5851–5856
- 21 Zheng Q, Zou Y, Zhang Y, et al. Biodegradable triboelectric nanogenerator as a life-time designed implantable power source. *Sci Adv*, 2016, 2: e1501478
- 22 Tian J, Feng H, Yan L, et al. A self-powered sterilization system with both instant and sustainable anti-bacterial ability. *Nano Energy*, 2017, 36: 241–249
- 23 Gibot L, Rols M P. Gene transfer by pulsed electric field is highly promising in cutaneous wound healing. *Expert Opin Biol Ther*, 2016, 16: 67–77
- 24 Grainys A, Novickij V, Novickij J. High-power bipolar multilevel pulsed electroporator. *Instrum Sci Tech*, 2016, 44: 65–72
- 25 Maurer-Jones M A, Mousavi M P S, Chen L D, et al. Characterization of silver ion dissolution from silver nanoparticles using fluorous-phase ion-selective electrodes and assessment of resultant toxicity to *Shewanella oneidensis*. *Chem Sci*, 2013, 4: 2564–2572

Effect of electrical stimulation mode on the antibacterial properties of Ag/ZnO nanowires based on a triboelectric nanogenerator

TIAN JingJing¹, ZHANG JingJia², LI YingXing¹, OUYANG Han^{3,4} & LI Zhou³

¹ Department of Medical Research Center, Peking Union Medical College Hospital, Peking Union Medical College, Chinese Academy of Medical Sciences, Beijing 100730, China;

² Department of Clinical Laboratory, Peking Union Medical College Hospital, Peking Union Medical College, Chinese Academy of Medical Sciences, Beijing 100730, China;

³ CAS Center for Excellence in Nanoscience, Beijing Key Laboratory of Micro-Nano Energy and Sensor, Beijing Institute of Nanoenergy and Nanosystems, Chinese Academy of Sciences, Beijing 101400, China;

⁴ Beijing Advanced Innovation Centre for Biomedical Engineering, Key Laboratory for Biomechanics and Mechanobiology of Ministry of Education, School of Biological Science and Medical Engineering, Beihang University, Beijing 100083, China

In this article, two electric-field and electric-current stimulation modes are designed based on a triboelectric nanogenerator to examine the effect of electrical stimulation modes on the antibacterial properties of silver-zinc-oxide (Ag/ZnO) nanowires. The triboelectric nanogenerator converts biological mechanical energy into electrical energy to power the antibacterial system, and *Escherichia coli* is used as the antibacterial object. The results suggest that electrical stimulation increases the sterilization rate to 51.71% ($P<0.01$). Furthermore, in our antibacterial system, the electric-current stimulation mode is superior to the electric-field mode, with the sterilization rate increased by another 12.93% ($P<0.01$). We also found that the sterilization rate of alternating-current stimulation is higher (12.12%, $P<0.01$) than direct-current stimulation for the electric-field stimulation mode, but, for the electric-current stimulation mode, the direct-current stimulation is superior to alternating current. Indeed, this study not only identifies the synergistic antibacterial mechanism of electric stimulation and Ag/ZnO nanowires but also provides a foundation for the appropriate selection of electrical stimulation modes to regulate cell activity.

triboelectric nanogenerator, anti-bacteria, Ag/ZnO nanowire, electrical stimulation, sterilizing rate

doi: [10.1360/SST-2021-0017](https://doi.org/10.1360/SST-2021-0017)