

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¹, 李颖星¹, 欧阳涵² and 李舟³

Citation: [中国科学: 技术科学](#); doi: 10.1360/SST-2021-0017

View online: <https://engine.scichina.com/doi/10.1360/SST-2021-0017>

Published by the [《中国科学》杂志社](#)

Articles you may be interested in

[基于薄膜拍打型摩擦纳米发电机的风能收集研究](#)

SCIENTIA SINICA Technologica

[Hybridized electromagnetic-triboelectric nanogenerator](#)

Chinese Science Bulletin **61**, 1268 (2016);

[表面态和线间距对ZnO纳米线/聚\(3-己基噻吩\)复合纳米结构光伏性能的影响](#)

Chinese Science Bulletin **61**, 1495 (2016);

[Self-powered implantable electronic medical devices research based on triboelectric nanogenerator](#)

SCIENTIA SINICA Technologica **47**, 1075 (2017);

[Flexible piezoelectric nanogenerators](#)

Chinese Science Bulletin **61**, 1288 (2016);



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

Effect of electrical stimulation mode on antibacterial properties of Ag/ZnO nanowires based on Triboelectric Nanogenerator

| | |
|---|---|
| 期刊： | 中国科学: 技术科学 |
| 稿件ID： | SST-2021-0017.R2 |
| 稿件栏目： | 论文 |
| 作者提交日期： | 2021-02-23 |
| 参与作者列表： | 田静静, 张京家, 李颖星, 欧阳涵, 李舟 |
| 关键词： | 摩擦纳米发电机, 抗菌, Ag/ZnO纳米线, 电刺激, 杀菌率 |
| 英文关键词： | Triboelectric Nanogenerator, Anti-bacteria, Ag/ZnO Nanowire, Electrical Stimulation, Sterilizing Rate |
| 学科领域： | 纳米科学与技术 |
| 注意：以下文件由作者提交以供同行评审, 但不能转换为PDF. 您必须在线查看这些文件. | |
| 图片PDF格式.rar | |

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, 北京 101400

4. 北京航空航天大学生物与医学工程学院, 北京, 100083

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

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。我们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。我们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

1
2
3 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
4
5
6
7 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
8
9
10
11 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
12
13
14
15 在的研究基础。

16
17
18 **关键词** 摩擦纳米发电机; 抗菌; Ag/ZnO 纳米线; 电刺激; 杀菌率
19
20
21

22
23 **Abstract:** In this article, two stimulation mode of electric field and electric current
24 based on Triboelectric Nanogenerator were designed to detect the effect of electrical
25 stimulation mode on antibacterial properties of Ag/ZnO nanowire. Triboelectric
26 Nanogenerator could convert biological mechanical energy into electrical energy was
27 fabricated to power the antibacterial system, *escherichia coli* was selected as the
28 antibacterial object. We found that electrical stimulation could promote the
29 sterilization rate up to 51.71% ($p < 0.01$). Furthermore, in our antibacterial system, the
30 electric current stimulation mode was superior to electric field mode by an increased
31 sterilization rate of 12.93% ($p < 0.01$). We also found that the sterilization rate of
32 alternating current stimulation was higher (12.12% , $p < 0.01$) than direct current
33 stimulation in electric field stimulation mode. Whereas, in electric current stimulation
34 mode, the direct current stimulation superior to alternating current stimulation. The
35 above findings not only contribute to the revelation of the synergistic antibacterial
36 mechanism of electric stimulation and Ag/ZnO nanowire, but also provide a potential
37 foundation for the selection of appropriate electrical stimulation mode to regulate cell
38 activity.
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54

55 **Key word:** Triboelectric Nanogenerator, Anti-bacteria, Ag/ZnO Nanowire, Electrical
56 Stimulation, Sterilizing Rate
57
58
59
60

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严重^{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临床细菌感染的解决方式之一。

1
2
3 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
4
5
6
7 治疗负担。而摩擦纳米发电机（Triboelectric Nanogenerator, TENG）以及基于
8
9
10 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
11
12
13
14 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
15
16
17 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
18
19
20
21 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，
22
23
24
25 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
26
27
28 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
29
30
31
32 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
33
34
35
36
37 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
38
39
40
41
42 体系，为临床细菌感染的治疗提供替代或补充方案。

43
44
45 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
46
47
48 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
49
50
51
52 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
53
54
55
56
57 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
58
59
60

1
2
3 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
4
5
6
7 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
8
9
10
11 了基础。

12 2 摩擦纳米发电机的结构及其输出性能

13
14
15
16
17 TENG 的结构如图 1a 所示, 摩擦层分别是具有微纳结构的铜和聚酰亚胺
18
19
20
21 (Kapton)。选用 100 μm 厚的 Kapton 薄膜, 其表面的扫描电子显微镜
22
23
24
25 (Scanning Electron Microscope, SEM) 结构如图 1b 所示。首先用丙酮、乙醇分别
26
27
28
29 清洗 Kapton 薄膜, 然后通过电感耦合等离子体 (Inductively Coupled Plasma,
30
31
32
33 ICP) 刻蚀技术在其表面制备出约 2 μm 高的纳米线阵列 (图 1c), 而铜侧的微
34
35
36
37 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
38
39
40
41 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
42
43
44
45 基硅氧烷 (Polydimethylsiloxane, PDMS) 对该 TENG 进行封装, 提高 TENG 的
46
47
48
49 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
50
51
52
53 征, 如图 1d,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
54
55
56
57 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
58
59
60

明该 TENG 的开路电压和短路电流分别为 30 V 和 0.6 μA (图 1d,e)。

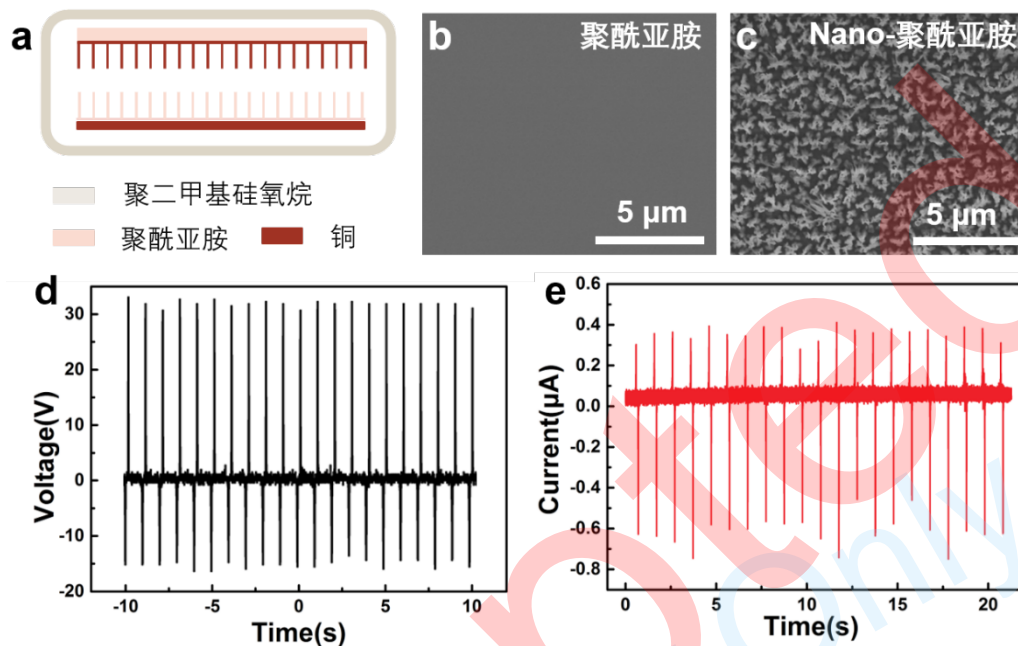


图 1 摩擦纳米发电机的结构及输出性能。(a) 摩擦纳米发电机的内部结构图；(b) 未处理的平面聚酰亚胺的 SEM 图；(c) 等离子体刻蚀后的表面具有微纳结构的聚酰亚胺的 SEM 图；(d) 摩擦纳米发电机的输出电压，约为 30 V；(e) 摩擦纳米发电机的输出电流，约为 0.6 μA

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 .

3 Ag/ZnO 纳米线的结构

采用柔性且导电的碳布作为生长基底，如图 2a (左) 和图 2b 所示，其碳纤维

1
2
3 直径约为 $9.77 \pm 0.53 \mu\text{m}$ ($n=6$)。用丙酮和乙醇溶液分别清洗碳布 3 次, 利用氧
4
5
6
7 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
8
9
10 具体步骤和方法已在之前的工作中进行了报道²², 如图 2c, ZnO 纳米线垂直于
11
12
13
14 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 $3.5 \mu\text{m}$,
15
16
17
18 直径从尖端至根部为 10-40 nm 不等。最后采用 AgNO_3 为还原剂, 利用紫外光还
19
20
21
22 原法在 ZnO 纳米线上合成出银纳米颗粒 (Ag NPs), 如图 2c 嵌入图所示, Ag
23
24
25
26 NPs 均匀的分布于 ZnO 纳米线上, 其平均直径约为 9.36 nm (图 2d)。此外,
27
28
29
30 ZnO 纳米线的能量色散 X 射线光谱 (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy,
31
32
33
34 EDX) 图也证实了 Ag 元素的存在 (图 2e), 即我们在 ZnO 纳米线上成功还原
35
36
37
38 制备出了 Ag NPs。
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

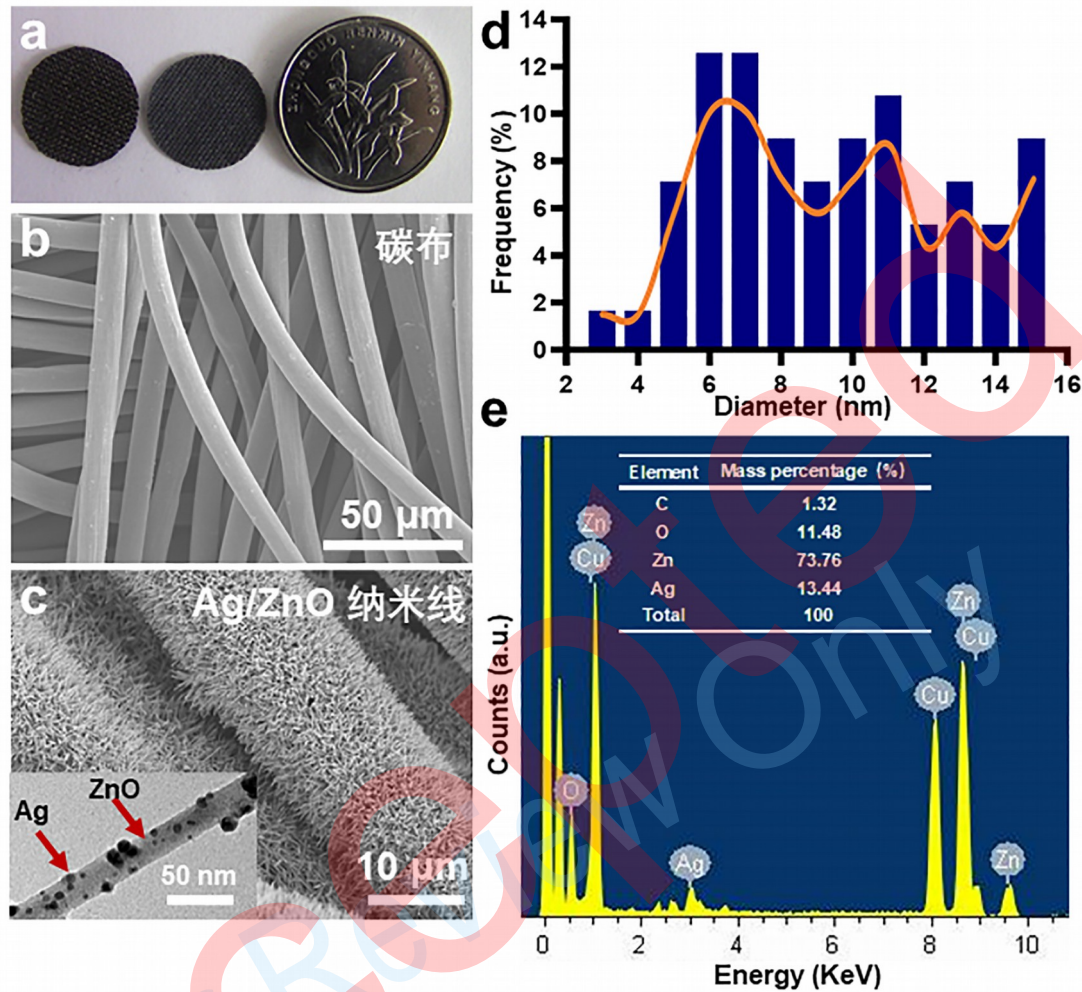


图 2 Ag/ZnO 纳米线的结构。(a) 碳布 (左)、Ag/ZnO 纳米线 (中) 与一角硬币 (右) 的对照图; (b) 碳布的 SEM 图; (c) Ag/ZnO 纳米线的 SEM 图, 嵌入图片为 ZnO 纳米线上的 Ag 纳米颗粒的透射电子显微镜 (TEM) 图; (d) Ag 纳米颗粒的粒径分布图; (e) Ag/ZnO 纳米线的 EDX 图

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. (b) SEM image of carbon cloth. (c) SEM image of Ag/ZnO nanowires, the insert TEM image showing the Ag nanoparticles tightly attached to ZnO nanowires. (d) The size distribution of Ag nanoparticles. (e) The EDX image of Ag/ZnO nanowires.

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 3a 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的通过 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 3c,d 所示。其中电流型的刺激方式如图 3c 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, 故而 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 3d 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, 然后在过滤器的两段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, 故而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电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 3b) 的两种电学

输出模式进行了对比研究。

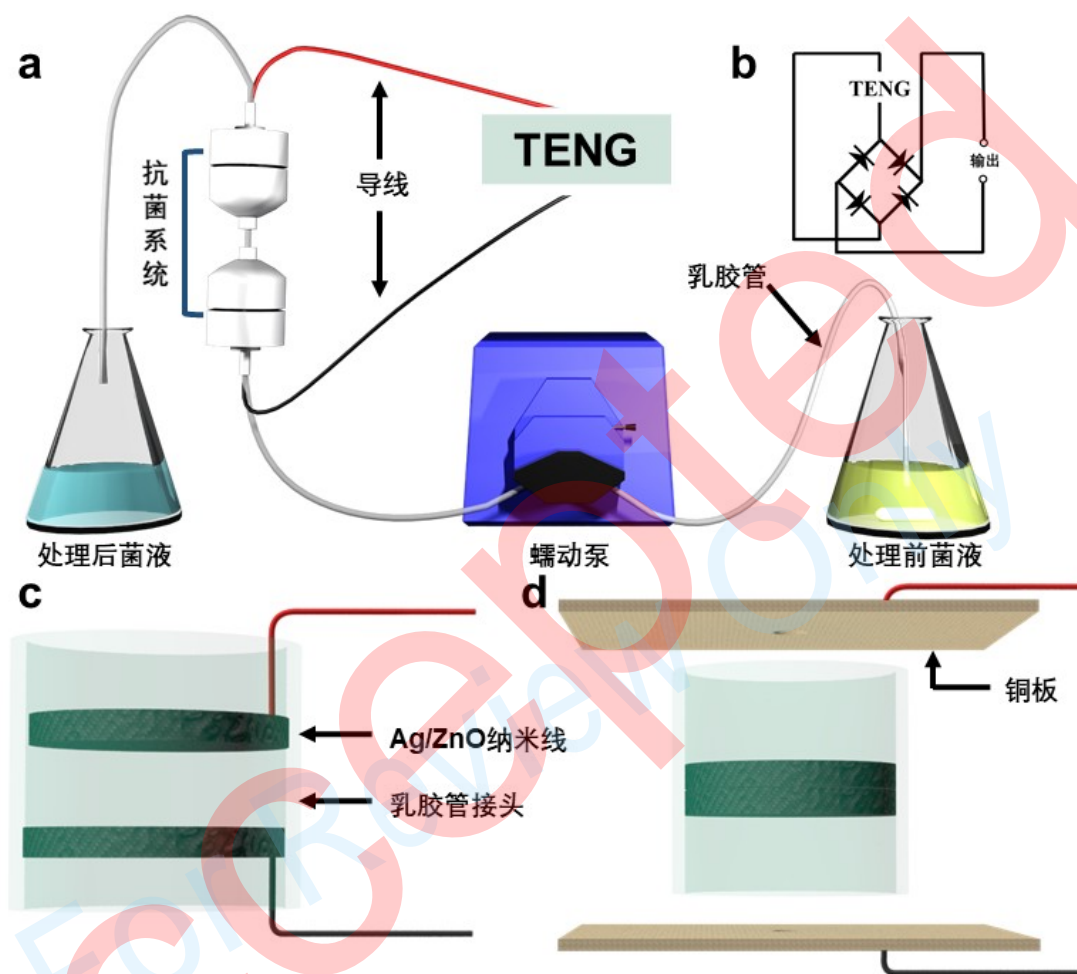


图3 电刺激协同 Ag/ZnO 纳米线的杀菌系统。(a) 电刺激与 Ag/ZnO 纳米线杀菌系统的实验装置示意图；(b) TENG 输出信号经整流桥整流控制的线路图；(c) 电流刺激协同 Ag/ZnO 纳米线的抗菌体系示意图；(d) 电场刺激协同 Ag/ZnO 纳米线的抗菌体系示意图

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

1
2 rectifier bridge. (c) The synergistic sterilization system of electric current stimulation
3 and Ag/ZnO nanowires. (d) The synergistic sterilization system of electric filed
4 stimulation and Ag/ZnO nanowires.
5
6
7
8
9

10 5 电刺激方式对 Ag/ZnO 纳米线杀菌性能的影响

11
12
13
14 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
15
16
17
18 能进行评估, 大肠杆菌购买自中国工业微生物菌种保藏管理中心 (China Center
19
20
21 of Industrial Culture Collection, CICC)。采用 LB 培养基, 首先将复苏后的大肠
22
23
24
25
26 杆菌在 37°C 的摇床上以 120 rpm 的转速培养 18 h 使其达到稳定生长期, 然后取
27
28
29
30 100 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
31
32
33
34 的菌液并以 6000 rpm 的转速离心 5 min, 用 PBS 清洗并重悬至细菌浓度大约为
35
36
37
38 1×10^6 CFU/mL。
39

40
41 将配置好的菌悬液按照图 3 的杀菌装置以 1 mL/min 的流速通过抗菌系统, 处
42
43
44
45 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
46
47
48
49 稀释后的菌液均匀的涂布于固体 LB 培养基上, 放置于 37°C 的孵箱中, 24 h 后
50
51
52
53 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
54
55
56
57 (carbon) 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
58
59
60

1
2
3 统计学差异采用的是配对 T 检验的双侧检验。此外, 杀菌率 (Sterilizing Rate,
4
5
6
7 SR) 的计算公式如下, 其中 CFU_0 为初始的细菌菌落数 (CFU/mL), CFU_1 是
8
9
10 处理后的细菌菌落数 (CFU/mL)。

$$SR = \frac{CFU_0 - CFU_1}{CFU_0} \times 100\%$$

18 5.1 交流电刺激对 Ag/ZnO 纳米线杀菌性能的影响

20 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
21
22
23
24 4 和 6 所示。我们可以发现经过 3 min 的处理杀菌率提高明显, 特别是 Ag/ZnO
25
26
27
28 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 ($33.04\% \pm$
29
30
31
32
33 10.41%) 与纯碳布组 ($18.08\% \pm 6.29\%$) 无显著学差异 ($p=0.062$), 这可能是
34
35
36 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
37
38
39
40
41 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
42
43
44 电流 ($0.6 \mu\text{A}$, 1 Hz) 刺激组的杀菌效率 ($51.51\% \pm 3.16\%$) 却明显高于碳布组,
45
46
47
48 且具有显著学差异 ($p < 0.001$), 这说明电流刺激方式的杀菌效率优于电场刺
49
50
51
52 激方式, 这一点在 ZnO 和 Ag/ZnO 纳米线刺激组也得到了验证。

53
54
55 对于 ZnO 纳米线抗菌体系, ZnO 协同电场的杀菌效率 ($76.76\% \pm 0.64\%$)
56
57
58
59
60

1
2
3 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
4
5
6
7 率 (99.97 ± 0.01) 又显著高于协同电场组, 且都具有统计学差异 ($p < 0.001$) 。

8
9
10 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
11
12
13
14 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
15
16
17
18 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
19
20
21
22 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
23
24
25
26 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
27
28
29
30 强度 $10^6 \text{V/m}^{23, 24}$, 还能将电荷储存于 ZnO 纳米线内部, 当细菌与之接触时, 过
31
32
33
34 量的电荷会使细菌内部产生过量的活性氧簇 (Reactive Oxygen Species, ROS) ²² ,
35
36
37
38 从而达到杀死细菌的目的。

39
40
41 对于 Ag/ZnO 纳米线抗菌体系, 处理 3 min 后, 单纯的 Ag/ZnO 纳米线处理
42
43
44
45 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
46
47
48
49 100% , 即菌落数从 $10^6/\text{mL}$ 降为 0 (图 6) , 具体地, Ag/ZnO 纳米线协同电场
50
51
52
53 的杀菌率为 $99.24\% \pm 0.17\%$, Ag/ZnO 纳米线协同电流的杀菌率为 $100.00\% \pm$
54
55
56
57 0.01% , 且与单纯 Ag/ZnO 纳米线处理组相比都具有显著学差异 (图 4a,b) , 说
58
59
60

1
2
3 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
4
5
6
7 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,比如单纯
8
9
10 Ag/ZnO 纳米线的杀菌率要高于 ZnO 纳米线组,但没有显著学差异,这可能是
11
12
13
14 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
15
16
17
18 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
19
20
21 (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,
22
23
24
25
26 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
27
28
29 粒一方面能够通过释放银离子进行抗菌,一方面能够与细菌的膜结构结合,导
30
31
32
33 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
34
35
36
37 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)
38
39
40
41 也不足以产生足够的杀菌效应²⁵,但是 Ag⁺与细菌作用产生的 ROS 会与 ZnO 纳
42
43
44
45
46 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
47
48
49
50 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、
51
52
53
54 核酸、蛋白作用进而导致细菌死亡。
55
56
57
58
59
60

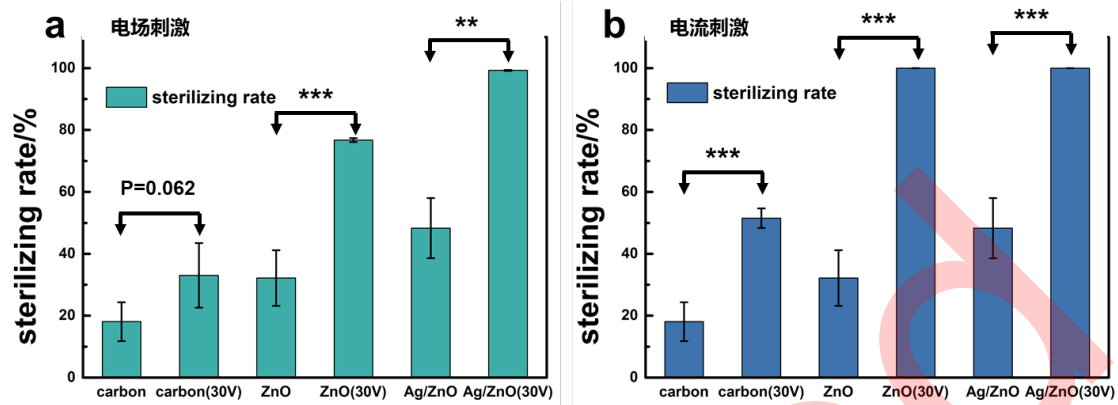


图 4 交流电刺激协同 Ag/ZnO 纳米线的杀菌效果。(a) 交流电场刺激与 Ag/ZnO 纳

米线杀菌系统的杀菌率；(b) 交流电流刺激协同 Ag/ZnO 纳米线的杀菌率；

* $p < 0.05$, ** $p < 0.01$, *** $p < 0.001$

Figure 4. The synergistic sterilizing effect of alternating current (AC) stimulation and Ag/ZnO nanowires. (a) The synergistic sterilizing effect of AC electric field stimulation and Ag/ZnO nanowires. (b) The synergistic sterilizing effect of AC electric current stimulation and Ag/ZnO nanowires.

* $p < 0.05$, ** $p < 0.01$, *** $p < 0.001$

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 3b），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 和图 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

1
2
3 碳布组，但是无统计学差异 ($p=0.43$)；ZnO 协同直流脉冲电场的杀菌效率
4
5
6 ($72.21\% \pm 1.67\%$) 显著高于单纯的 ZnO 处理组，且具有统计学差异 ($p <$
7
8
9
10 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
11
12
13 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
14
15
16 的能力，而该强度的电场又不足以因子细菌表面电势的变化，而引入 ZnO 纳米
17
18
19 线半导体之后，ZnO 纳米线能够将脉冲电场产生的电荷储存起来，当细菌与之
20
21
22 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
23
24
25 同电场的杀菌率显著高于 ZnO 组。此外，Ag 纳米颗粒的一方面增强了 ZnO 纳米
26
27
28 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
29
30
31 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，
32
33
34 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
35
36
37 组，这说明对于电场刺激来说，交流电信号的杀菌效率优于直流脉冲电场，所
38
39
40
41 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
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54 Ag/ZnO 纳米线的充电效率可能高于直流脉冲电场。

55
56
57 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
58
59
60

1
2
3 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
4
5
6
7 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%
8
9
10 $\pm 0.01\%$, 也显著高于单纯的 Ag/ZnO 处理组, 且三组都分别具有统计学差异
11
12
13
14 ($p < 0.001$)。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,
15
16
17
18 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
19
20
21
22 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
23
24
25
26 刺激来说, 直流脉冲电信号的杀菌效率优于交流电, 这可能是因为在直流脉冲电
27
28
29
30 流对 ZnO 纳米线的的充电效率高于交流电流信号。而对于 Ag/ZnO 纳米线组来说
31
32
33
34 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
35
36
37
38 乎将大肠杆菌完全杀死, 这可能是因为在协同电流刺激条件下, 电穿孔与过
39
40
41
42 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
43
44
45
46 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
47
48
49
50 生电穿孔, 只有过量 ROS 形成这一致死因素发挥作用。
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

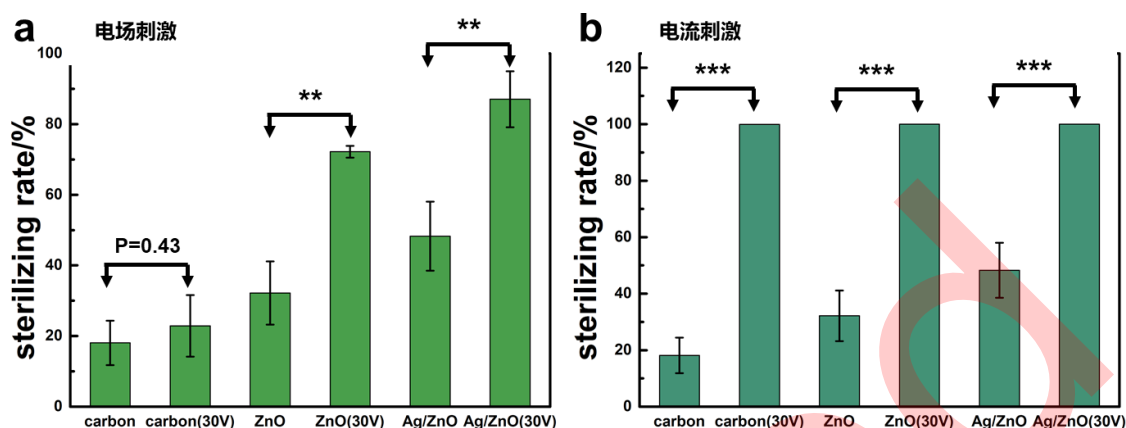


图 5 直流电刺激协同 Ag/ZnO 纳米线的杀菌效果。(a) 直流电场刺激与 Ag/ZnO 纳米线杀菌系统的杀菌率；(b) 直流电流刺激协同 Ag/ZnO 纳米线的杀菌率；

* $p < 0.05$, ** $p < 0.01$, *** $p < 0.001$

Figure 5. The synergistic sterilizing effect of direct current (DC) stimulation and Ag/ZnO nanowires. (a) The synergistic sterilizing effect of DC electric field stimulation and Ag/ZnO nanowires. (b) The synergistic sterilizing effect of DC electric current stimulation and Ag/ZnO nanowires.

* $p < 0.05$, ** $p < 0.01$, *** $p < 0.001$

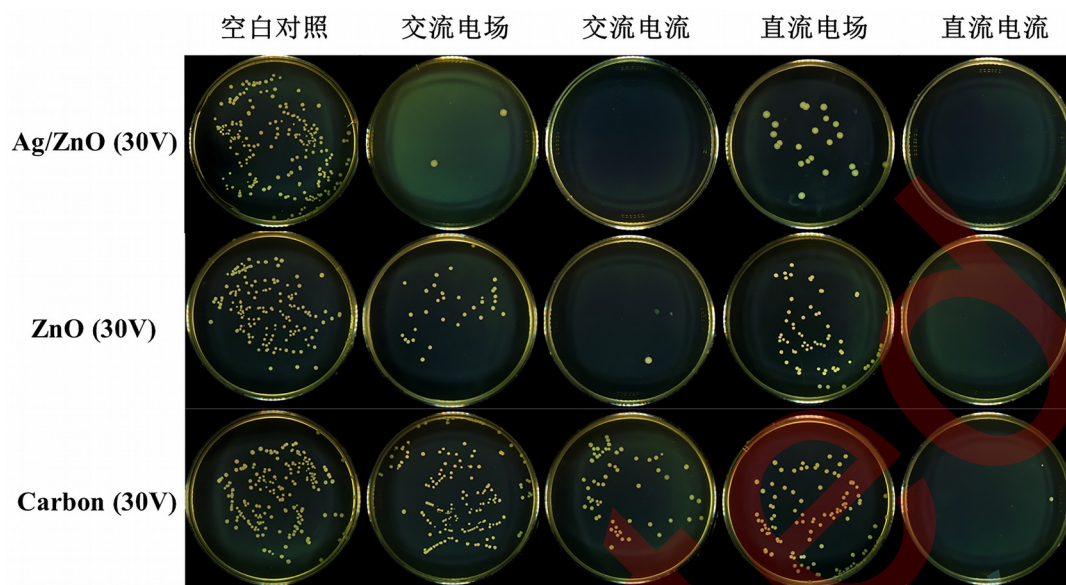


图 6 不同电刺激条件协同 Ag/ZnO, ZnO 和碳布不同材料处理 *E.coli* 后的 CFU

图

Figure 6. The CFU images of *E.coli* processed with different electrical stimulation mode synergy with Ag/ZnO nanowires, ZnO nanowires and Carbon cloth.

6. 结论

38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

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, 在我们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 (12): 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 (1): 31-37
4. Rai M, Yadav A, Gade A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnol Adv*, 2009, 27 (1): 76-83
5. Sharma V K, Yngard R A, Lin Y. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities. *Adv Colloid Interfac*, 2009, 145 (1-2): 83-96
6. Chernousova S, Epple M. Silver as Antibacterial Agent: Ion, Nanoparticle, and Metal. *Angew Chem Int Edit*, 2013, 52 (6): 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 (5): 1531-1551
8. Kim J S, Kuk E, Yu K N, et al. Antimicrobial effects of silver nanoparticles. *Nanomed-Nanotechnol*, 2007, 3 (1): 95-101

- 1
2
3 9. Zheng K Y, Setyawati M I, Leong D T, et al. Antimicrobial silver nanomaterials.
4 Coordin Chem Rev, 2018, 357: 1-17
5
- 6
7 10. Wu J, Zheng Y D, Song W H, et al. In situ synthesis of silver-nanoparticles/bact
8 erial cellulose composites for slow-released antimicrobial wound dressing. Carbo
9 hyd Polym, 2014, 102: 762-771
10
- 11
12 11. Zhao L Z, Wang H R, Huo K F, et al. Antibacterial nano-structured titania coat
13 ing incorporated with silver nanoparticles. Biomaterials, 2011, 32 (24): 5706-571
14 6
15
- 16
17 12. Knetsch M L W, Koole L H. New Strategies in the Development of Antimicrobia
18 l Coatings: The Example of Increasing Usage of Silver and Silver Nanoparticles.
19 Polymers-Basel, 2011, 3 (1): 340-366
20
- 21
22 13. Fan F R, Tian Z Q, Wang Z L. Flexible triboelectric generator! Nano Energy 201
23 2, 1 (2): 328-334
24
- 25
26 14. Hinchet R, Yoon H J, Ryu H, et al. Transcutaneous ultrasound energy harvestin
27 g using capacitive triboelectric technology. Science, 2019, 365 (6452): 491-494
28
- 29
30 15. Xu W H, Zheng H X, Liu Y, et al. A droplet-based electricity generator with hig
31 h instantaneous power density. Nature, 2020, 578 (7795): 392-396
32
- 33
34 16. Wang Z L, Chen J, Lin L. Progress in triboelectric nanogenerators as a new ener
35 gy technology and self-powered sensors. Energ Environ Sci, 2015, 8 (8): 2250-2
36 282
37
- 38
39 17. Shi B J, Liu Z, Zheng Q, et al. Body-Integrated Self-Powered System for Weara
40 ble and Implantable Applications. Acs Nano, 2019, 13 (5): 6017-6024
41
- 42
43 18. Tian J J, Shi R, Liu Z, et al. Self-powered implantable electrical stimulator for o
44 steoblasts' proliferation and differentiation. Nano Energy, 2019, 59: 705-714
45
- 46
47 19. Ouyang H, Tian J J, Sun G L, et al. Self-Powered Pulse Sensor for Antidiastole
48 of Cardiovascular Disease. Adv Mater, 2017, 29 (40): 1703456
49
- 50
51 20. Zheng Q, Shi B J, Fan F R, et al. In Vivo Powering of Pacemaker by Breathing-
52 Driven Implanted Triboelectric Nanogenerator. Adv Mater, 2014, 26 (33): 5851-
53 5856
54
- 55
56 21. Zheng Q, Zou Y, Zhang Y L, et al. Biodegradable triboelectric nanogenerator as
57
58
59
60

- 1
2 a life-time designed implantable power source. *Sci Adv*, 2016, 2 (3): e1501478
3
4 22. Tian J J, Feng H Q, Yan L, et al. A self-powered sterilization system with both i
5 nstant and sustainable antibacterial ability. *Nano Energy*, 2017, 36: 241-249
6
7 23. Gibot L, Rols M P. Gene transfer by pulsed electric field is highly promising in c
8 utaneous wound healing. *Expert Opin Biol Th*, 2016, 16 (1): 67-77
9
10 24. Grainys A, Novickij V, Novickij J. High-power bipolar multilevel pulsed electrop
11 orator. *Instrum Sci Technol*, 2016, 44 (1): 65-72
12
13 25. Maurer-Jones M A, Mousavi M P S, Chen L D, et al. Characterization of silver io
14 n dissolution from silver nanoparticles using fluoruous-phase ion-selective electro
15 des and assessment of resultant toxicity to *Shewanella oneidensis*. *Chem Sci*, 201
16 3, 4 (6): 2564-2572
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60