

MoS₂@SiO₂ 纳米纤维的制备及抗菌性能研究

李雪梅, 崔红圆, 郭勤*, 朱泽阳, 张宇

(新疆理工学院 新疆新能源与储能技术重点实验室, 阿克苏 843100)

摘要: 当前各类微生物污染越发严重及普遍, 新型抗菌材料的研究可成为解决该问题的重要途径。基于此, 本文构建了一种具有特殊结构和优异抗菌性能的界面, 首先以硅酸四乙酯(TEOS)为硅源, 利用静电纺丝技术制备得到 SiO₂ 纳米纤维; 其次通过原位负载法将二硫化钼(MoS₂)负载到 SiO₂ 纳米纤维上, 由此制备得到 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维, 并对其组成成分、形貌结构、抗菌活性以及生物相容性进行分析。结果表明: MoS₂@SiO₂ 纳米纤维在 15 min 内就可以表现出优异的抗菌活性, 经过 24 h 培养后, MoS₂@SiO₂ 纳米纤维对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌显示出持久、广谱的抗菌性能。而且经过 10 次洗涤后, MoS₂@SiO₂ 纳米纤维依旧维持较好的抗菌活性。另外, 800.0 mg/mL 的 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维分散液与 L929 细胞混合培养后显示出较低的细胞毒性。本研究为 SiO₂ 纳米纤维的研究提供了一定的研究基础, 进一步拓宽了纯无机抗菌纤维的应用市场。

关键词: MoS₂; SiO₂ 纳米纤维; 抗菌材料; 静电纺丝

中图分类号: TQ427.26; TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)02-0065-10

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.02.008

研究发现由微生物感染(细菌、病毒、真菌)引起的疾病正日益增加, 全世界已报告有数千万人死亡^[1]。截至 2022 年, 全球报告了约 1 370 万例与微生物感染相关的死亡案例, 约有 770 万例死亡与 33 种常见细菌病原体有关, 其中由大肠杆菌和金黄色葡萄球菌等常见细菌引起的感染是全球第二大死因^[2-3]。因此, 利用抗菌材料来解决细菌感染问题就变得至关重要。在抗菌材料的研究中, 无机抗菌材料因其稳定性较好、毒性较低, 在生物医学领域的研究中得到广泛的关注^[4]。

无机抗菌纳米纤维材料在生物医学领域中的应用非常普遍^[5]。与粉体状抗菌材料相比, 纳米纤维

材料由于其一维结构形状, 比粉体抗菌材料更具有抗菌基材的优势^[6]。在无机纳米纤维材料的研究中, SiO₂ 纳米纤维是一种具有潜在应用价值的纳米纤维材料。SiO₂ 纳米纤维因其比表面积大、导热系数低、化学惰性、生物相容性好、安全无毒和阻燃隔热等特性, 广泛应用于特种纺织、传感器、催化剂、导电纤维和生物医学(组织工程和药物输送)等多个方面^[7]。但是 SiO₂ 纳米纤维本身不具备抗菌活性, 会限制其在生物医学领域中的应用。因此, 对 SiO₂ 纳米纤维进行抗菌功能化是非常有必要的。例如, Wan 等^[8]报道了一种静电纺 Ag-TEA@SiO₂ 纳米纤维膜用于抗菌活性的检测, 而目前大多数研

收稿日期: 2024-09-03; 修改稿收到日期: 2024-12-25

基金项目: 新疆维吾尔自治区自然科学基金(自然科学基金)青年科学基金项目(2022D01C352); 新疆维吾尔自治区大学生创新创业训练计划项目(202313558006、S202413558014、202413558001)

第一作者简介: 李雪梅(1994-), 女, 甘肃张掖人, 讲师, 研究方向为无机功能纳米纤维膜的制备及应用。通讯作者, E-mail: 371522029@qq.com

引用本文: 李雪梅, 崔红圆, 郭勤, 等. MoS₂@SiO₂ 纳米纤维的制备及抗菌性能研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(2): 65-74.

Citation: Li X M, Cui H Y, Guo Q, *et al.* Preparation and antibacterial properties of MoS₂@SiO₂ nanofibers[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(2): 65-74.

究会在 SiO_2 纳米纤维膜的合成过程中添加高分子材料,正因为高分子材料的加入,会使得 SiO_2 纳米纤维膜失去一定的阻燃特性,进而限制其在更加广泛的领域使用。因此,本研究在合成 SiO_2 纳米纤维的过程中,采用无模板合成技术,不添加任何高分子材料,对纯无机 SiO_2 纳米纤维进行研究,并将其应用于生物医学领域和特种纺织领域。目前对无模板合成技术制备 SiO_2 纳米纤维的相关研究报道相对较少。

二硫化钼(MoS_2)是一种典型的二维纳米材料,与典型的二维抗菌材料石墨烯相比, MoS_2 具有较大的比表面积和宽光谱响应,优异的物理化学性能和良好的生物相容性^[9-10],被认为是一种良好的生物抗菌材料。而且在合成 MoS_2 纳米颗粒过程中,可对其形貌进行有效的控制。在抗菌活性的表达过程中,可以很好地发挥 MoS_2 纳米颗粒的形貌优势。然而,关于 $\text{MoS}_2@ \text{SiO}_2$ 纳米纤维膜抗菌性能的研究未见相关报道,亟需进一步探索。

基于此,本文旨在构建一种具有优异抗菌活性的纳米纤维界面。通过静电纺丝技术制备出 SiO_2 纳米纤维膜,再通过原位负载法制备形成 $\text{MoS}_2@ \text{SiO}_2$ 纳米纤维膜,从而得到具有高抗菌性能和生物活性的纯无机纤维抗菌材料。本研究进一步拓展了无机抗菌纳米纤维材料的应用前景。

1 实验

1.1 试剂

硅酸四乙酯(TEOS),盐酸(HCl),上海阿拉丁生化科技有限公司;无水乙醇,天津市致远化学有限公司;硫脲($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$),无水钼酸钠(Na_2MoO_4),上

海麦克林生化有限公司;LB 营养琼脂,北京索莱宝科技有限公司;琼脂粉,比克曼生物有限公司。大肠杆菌和金黄色葡萄球菌由食品科学与工程学院微生物实验室提供。

1.2 SiO_2 纳米纤维膜的制备

分别取 18.80 g TEOS、7.90 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、1.27 mL HCl、2.68 mL H_2O 于 100 mL 烧杯中并放入磁子,将此烧杯放入磁力搅拌器上,在室温条件下,以 450 r/min 条件下搅拌并水浴加热至 80 $^{\circ}\text{C}$ 。搅拌 3 h 后,将烧杯中的前驱体溶液倒入 10 mL 针筒中,在针筒中插入 10 cm 铜丝并固定在铁架台上,针筒的针尖到覆有铝箔纸的收集板的距离固定在 15 cm,铜丝端接入高压电源的正极,而覆有铝箔纸的收集板接入高压电源的负极,在 20 kV 的工作电压下进行纺丝,最终制备得到 SiO_2 纳米纤维膜。

1.3 $\text{MoS}_2@ \text{SiO}_2$ 纳米纤维膜的制备

分别取 0.308 g Na_2MoO_4 和 0.685 g $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ 于 100 mL 烧杯中,加入 40 mL H_2O ,在室温下搅拌 15 min。将通过静电纺丝技术制备得到的 SiO_2 纳米纤维膜裁切成长为 2 cm、宽为 1 cm 的长方形放入聚四氟乙烯的水热反应釜中。将 Na_2MoO_4 和 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ 的混合溶液倒入装有 SiO_2 纳米纤维膜的水热反应釜中,在 200 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下分别加热 16 h 和 24 h。加热完成后取出得到 $\text{MoS}_2@ \text{SiO}_2$ 纳米纤维膜,用无水乙醇冲洗 3 次后,放至培养皿当中,使用电鼓风干燥箱在 60 $^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥 18 h,得到 $\text{MoS}_2@ \text{SiO}_2$ 纳米纤维。其制备流程如图 1 所示。另外,将 $\text{MoS}_2@ \text{SiO}_2$ 纳米纤维用水冲洗 10 次,每次冲洗 60 s,将冲洗后的样品记为 $\text{MoS}_2@ \text{SiO}_2$ 纳米纤维-10。

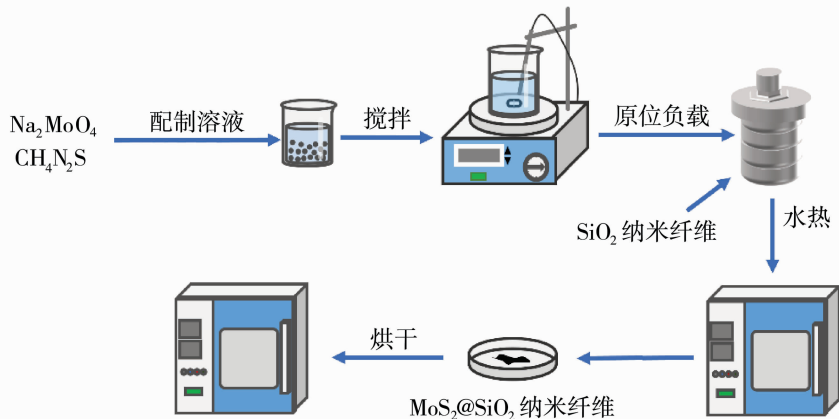


图 1 $\text{MoS}_2@ \text{SiO}_2$ 纳米纤维的制备流程图

Fig. 1 The preparation flow chart of $\text{MoS}_2@ \text{SiO}_2$ nanofibers

1.4 测试及表征

使用扫描电子显微镜(SEM)观察 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维的微观形貌。通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪对 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维的化学结构进行分析。使用 X 射线衍射(XRD)仪对 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维的结构进行分析。利用 Zeta 电位研究了 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维的电荷分布,Zeta 电位采用固体表面 Zeta 电位测试仪测定^[11]。此外,通过 X 射线光电子能谱(XPS)测定 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维的表面组成和元素化学状态。

1.5 抗菌活性测试

1.5.1 平板计数

采用大肠杆菌(革兰氏阴性)和金黄色葡萄球菌(革兰氏阳性)两种典型病原菌作为实验菌种,采用混合培养振荡技术进行抗菌活性实验。将 10⁶ CFU/mL 的大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的菌悬液与 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维在恒温振荡培养箱(保持温度 37 ℃)中培养 12 h,然后取 200 μL 的培养液涂布于固体营养琼脂培养基上,置于培养箱中观察平板表面的菌落生长情况。24 h 后对获得的细菌菌落进行计数,用于计算 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维的抗菌率,计算公式如式(1)所示:

$$\text{抗菌率} = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:A₀ 代表对照组的菌落数;A₁ 代表加入 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维后培养的菌落数。

1.5.2 活死染色

将 2 g 的 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维置于 10⁶ CFU/mL 的大肠杆菌和金黄色葡萄球菌菌悬液中,孵育 4 h(37 ℃,75r/min)。孵育结束后,取出样品,用无菌水冲洗样品。然后用 SYTO-9/PI(绿色核酸试剂染料/碘化丙啶红色核酸试剂染料)染色,并在室温避光条件下孵育 20 min。将染色液用无菌水冲洗干净后,使用荧光倒置显微镜观察细菌的活力。在本研究中,绿色和红色分别代表活菌和死菌。

1.5.3 细菌形态观察

对黏附在 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维上的大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的细胞形态进行检测。首先将 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维固定在 24 孔培养板中。每孔接种大肠杆菌和金黄色葡萄球菌(10⁶ CFU/mL),在 37 ℃ 条件下培养 24 h。然后,将培养后的样品用 PBS(磷酸盐缓冲溶液)清洗 3 次以去除未黏附的细胞。最后,将样品在乙醇(体积分数为 30%、

50%、75%、90%、100%)中进行梯度脱水,并在 37 ℃ 烘箱中干燥。干燥后,对 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维进行喷金处理,采用 FE-SEM 对其形貌进行观察。

1.6 生物相容性检测

采用 CCK-8 法研究 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维的生物相容性。MoS₂@SiO₂ 纳米纤维在使用前需经紫外照射消毒 30 min。然后,测定不同质量浓度(25.5、50.0、200.0、600.0、800.0 mg/mL)的 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维分散液的生物相容性。将 L929 成纤维细胞悬液加入 96 孔板中,37 ℃、体积分数 5% CO₂ 中培养 24 h。之后,将不同质量浓度的 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维分散液置于孔内并与细胞接触,最终在培养 24 h 后测定细胞的相对存活率。结果以各成分吸光度值相对于对照组的百分比来判定。接种不含 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维分散液的 L929 成纤维细胞作为对照组。使用倒置荧光显微镜观察并记录结果。相对细胞活性通过式(2)计算:

$$\text{相对细胞活性} = \frac{A_s}{A_c} \times 100\% \quad (2)$$

式中:A_s 和 A_c 分别为 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维分散液及对照组的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 形貌结构分析

MoS₂@SiO₂ 纳米纤维的制备,首先是利用静电纺丝技术制备了 SiO₂ 纳米纤维,其次通过水热反应将 MoS₂ 原位负载到 SiO₂ 纳米纤维上。图 2 分别展示了 SiO₂ 纳米纤维、MoS₂ 纳米颗粒(MoS₂-NPs)以及 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维的宏观和微观形貌图。从图中可以明显看出,SiO₂ 纳米纤维较为规整,表面光滑,呈现纯白色[图 2(a1)]。水热反应得到的 MoS₂-NPs 宏观表现为黑色[图 2(b1)],而经过不同水热反应时间后得到的 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维[图 2(c1)和图 2(d1)],肉眼可观察到 SiO₂ 纳米纤维膜表面有大量黑色物质覆盖,但是水热反应 16 h 后的 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维呈现的黑色相对较浅,从黑色 MoS₂ 的覆盖情况来看,水热反应 24 h 后 MoS₂ 的负载效果良好,并由此可证明 MoS₂ 负载成功。

用 SEM 来观察 SiO₂ 纳米纤维、MoS₂-NPs 以及 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维的微观形貌,结果如图 2 所示。SiO₂ 纳米纤维膜尺寸分布较为均匀,纤维表面光滑[图 2(a2)],MoS₂-NPs 由粒径为 200~500

nm、形状不一的纳米花无序地聚集而成,每朵纳米花由许多弯曲的纳米片堆叠构成,为了降低表面能,纳米片翘曲并组装成花状结构[图 2(b2)]。通过原位负载法制备得到 $\text{MoS}_2 @ \text{SiO}_2$ 纳米纤维,经过 16 h 水热后的 MoS_2 -NPs 在 SiO_2 纳米纤维上的负载量较少[图 2(c2)],而经过 24 h 水热后有明显的、大量的花状 MoS_2 -NPs 均匀地生长在 SiO_2 纳米纤维上[图 2(d2)]。可见,24 h 的水热效果较好, MoS_2 -NPs 成功负载到了 SiO_2 纳米纤维表面,后续测试和表征均选用 24 h 水热条件下得到的 $\text{MoS}_2 @$

SiO_2 纳米纤维。

为了进一步验证 MoS_2 -NPs 在 SiO_2 纳米纤维表面的成功负载,对 $\text{MoS}_2 @ \text{SiO}_2$ 纳米纤维进行 EDS 分析。结果如图 3 所示, $\text{MoS}_2 @ \text{SiO}_2$ 纳米纤维中存在的主要元素有 C、O、Si、S 和 Mo,其中各元素含量(质量分数)分别为 4.59%、32.59%、26.61%、12.93%和 23.27%。而且从图 3 中很明显可以看出,纳米花存在的地方主要显示为 S 和 Mo 元素,进一步也证明了花状 MoS_2 -NPs 成功负载到了 SiO_2 纳米纤维上。

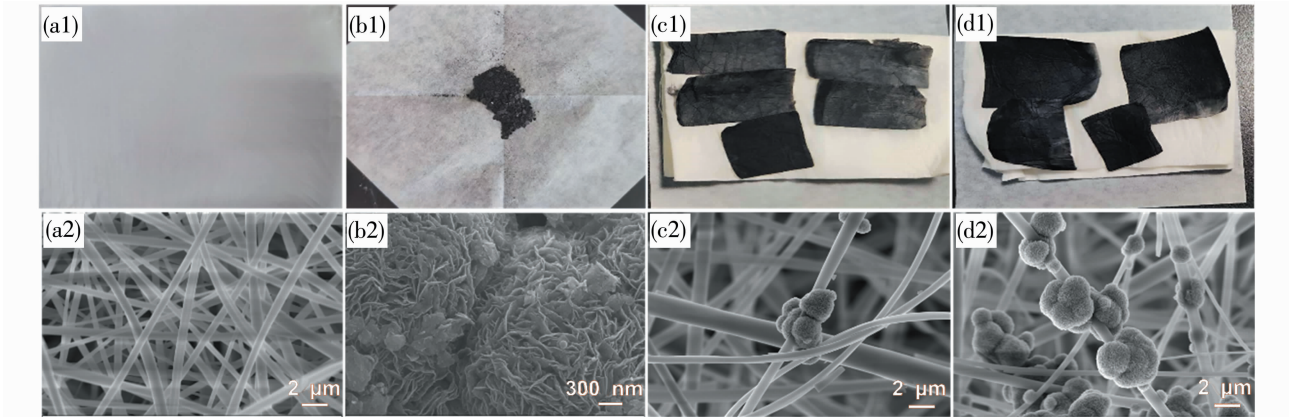


图 2 宏观图: SiO_2 纳米纤维(a1), MoS_2 -NPs(b1), 不同水热时间的 $\text{MoS}_2 @ \text{SiO}_2$ 纳米纤维: 16 h(c1), 24 h (d1); SEM 图: SiO_2 纳米纤维(a2), MoS_2 -NPs(b2), 不同水热时间的 $\text{MoS}_2 @ \text{SiO}_2$ 纳米纤维: 16 h(c2), 24 h (d2)

Fig. 2 Macroscopic images: SiO_2 nanofibers (a1), MoS_2 -NPs (b1), $\text{MoS}_2 @ \text{SiO}_2$ nanofibers with different hydrothermal time: 16 h(c1), 24 h(d1); SEM images: SiO_2 nanofibers (a2), MoS_2 -NPs (b2), $\text{MoS}_2 @ \text{SiO}_2$ nanofibers with different hydrothermal time: 16 h(c2), 24 h(d2)

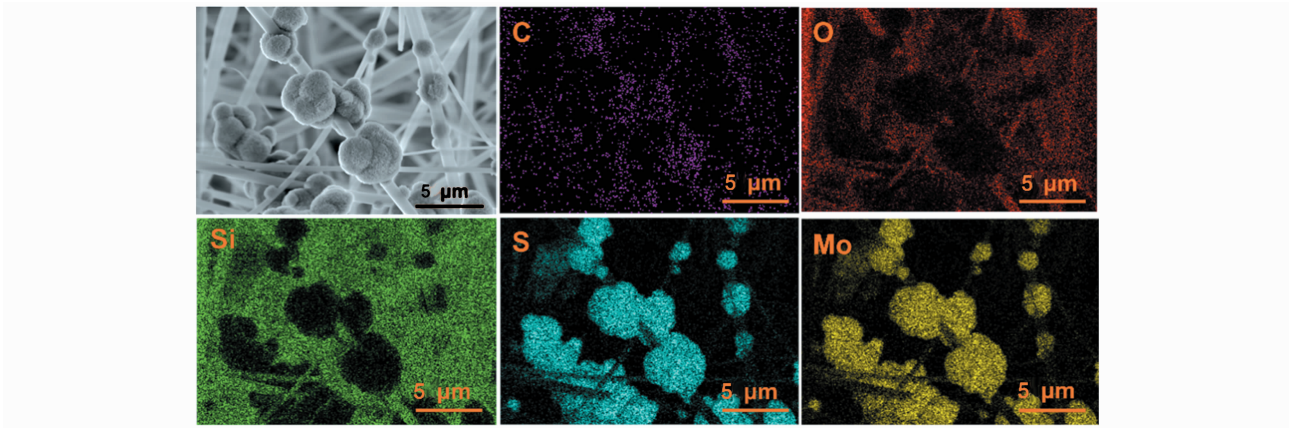


图 3 $\text{MoS}_2 @ \text{SiO}_2$ 纳米纤维的 EDS 图

Fig. 3 EDS diagram of $\text{MoS}_2 @ \text{SiO}_2$ nanofibers

2.2 组成成分分析

利用 FTIR 对 SiO_2 纳米纤维、 MoS_2 -NPs 以及 $\text{MoS}_2 @ \text{SiO}_2$ 纳米纤维的化学组成进行分析。结果如图 4 所示,其中位于 $3\,300 \sim 3\,600\text{ cm}^{-1}$ 处的峰主要是 O—H 键伸缩振动产生的, $2\,900\text{ cm}^{-1}$ 处是

C—H 的伸缩振动峰,位于 $1\,611\text{ cm}^{-1}$ 处的峰是 H—O—H 键的弯曲振动峰,位于 $1\,353\text{ cm}^{-1}$ 处的峰是 S—Mo—S 层伸缩振动峰,位于 761 cm^{-1} 处的峰是 Mo—S—Mo 链伸缩振动峰^[12],在 $\text{MoS}_2 @ \text{SiO}_2$ 纳米纤维膜的 FTIR 图谱中明显出现了 MoS_2 -NPs

和 SiO_2 纳米纤维膜的特征峰,证明 $\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$ 纳米纤维膜制备成功。

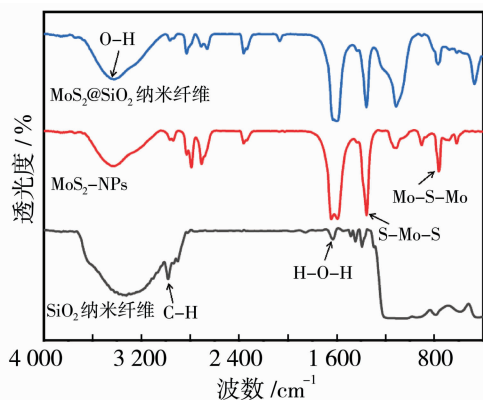


图4 SiO_2 纳米纤维膜、 MoS_2 -NPs 和 $\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$ 纳米纤维的 FTIR 图

Fig. 4 FTIR spectra of SiO_2 nanofibers, MoS_2 -NPs and $\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$ nanofibers

图5为 SiO_2 纳米纤维、 MoS_2 -NPs 以及 $\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$ 纳米纤维的 XRD 图。在 SiO_2 纳米纤维膜的 XRD 图谱上,仅在 $20^\circ\sim 30^\circ$ 之间出现了一个较宽且峰强极低的衍射峰,并未出现结晶峰,说明制备的 SiO_2 纳米纤维膜为无定形态^[13]。 MoS_2 -NPs 的 XRD 图上,在 $2\theta=11.0^\circ$ 和 13.2° 时出现的衍射峰为 MoS_2 (002) 面的特征峰,说明该物质具有完整的层状结构。 MoS_2 显示了一定的衍射峰,在 $2\theta=32.8^\circ$ 和 $2\theta=57.2^\circ$ 出现的峰对应于 MoS_2 的 (100) 和 (110) 面,证明其具有较高的结晶度^[14]。从 $\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$ 纳米纤维的 XRD 图中可看出,通过原位负载法制备的 $\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$ 纳米纤维膜,具有上述 MoS_2

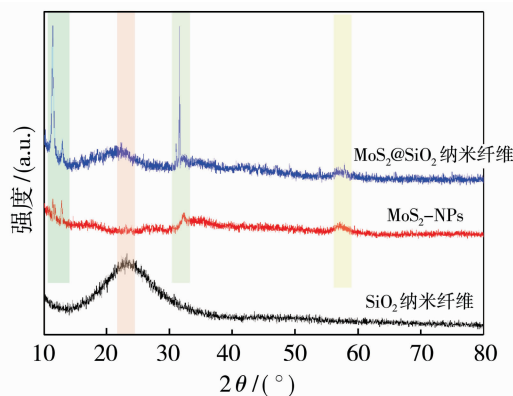


图5 SiO_2 纳米纤维膜、 MoS_2 -NPs 和 $\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$ 纳米纤维的 XRD 图

Fig. 5 XRD spectra of SiO_2 nanofibers, MoS_2 -NPs and $\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$ nanofibers

和 SiO_2 纳米纤维膜的晶面结构,说明 MoS_2 已成功负载到 SiO_2 纳米纤维膜。

通过 XPS 对 $\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$ 纳米纤维的表面化学组成进行分析,结果如图6所示。从 $\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$ 纳米纤维的 XPS 全谱图中可以观察到 C (284.9 eV)、O (531.0 eV)、Si (101.9 eV)、Mo (235.6 eV) 和 S (160.1 eV) 的特征峰,这表明该材料由这5种元素组成[图6(a)]。 SiO_2 纳米纤维和 $\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$ 纳米纤维的 C 1s 谱图显示了两个吸收峰,在 283.4 eV 和 285.9 eV 处的2个峰可以确定为 C—O 和 C—C[图6(b)]。101.9 eV 处的峰可归属于 SiO_2 纳米纤维中 Si 2p 的 O—Si—O。在 SiO_2 纳米纤维的 O 1s 精细谱中,533.2 eV 和 531.1 eV 处出现两个峰,与 Si—O—Si 和 C—O 分别对应[图6(d)]^[15]。另外, $\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$ 纳米纤维的 O 1s 精细谱在 528.4 eV 处显示出 Mo—O 的峰,进一步证明 MoS_2 负载到 SiO_2 纳米纤维膜上[图6(c)]。Mo 3d 的精细谱中,在 234.6 eV、230.2 eV 处为 $\text{Mo } 3d_{3/2}$, 226.8 eV 处为 $\text{Mo } 3d_{5/2}$,这3个明显的发射峰,表明 $\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$ 纳米纤维中存在 Mo^{4+} [图6(e)]。224.2 eV 处的峰归属于 MoS_2 对应的 S 2s 峰^[16]。在 S 2p 的精细谱中可以清晰地看到 S $2p_{3/2}$ (159.5 eV) 和 S $2p_{1/2}$ (160.7 eV) 的峰^[17][图6(f)]。以上结果可以很好地证明 $\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$ 纳米纤维制备成功。

2.3 抗菌活性分析

采用平板计数法研究 $\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$ 纳米纤维对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌活性,实验结果如图7所示。培养24 h后,发现对照组所在的平板表面大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的菌落生长较多。然而 MoS_2 -NPs 以及 $\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$ 纳米纤维所在的平板表面,两种菌菌落数显著减少。其中, MoS_2 -NPs 的抗菌率达到 96.5%, $\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$ 纳米纤维的抗菌率高达 99.9%。 MoS_2 可以通过干扰细菌细胞膜的形成、蛋白质的合成、核酸的合成等生物学过程,阻止细菌的进一步生长和传播。以上研究证明 $\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$ 纳米纤维具有持久、广谱且优异的抗菌活性。

另外,为了进一步验证 $\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$ 纳米纤维抗菌效果的稳定性,对 $\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$ 纳米纤维-10 的抗菌活性也进行了检测,结果如图8所示。从图中可以看出,洗涤10次后的 $\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$ 纳米纤维依旧具有较好的抗菌活性。

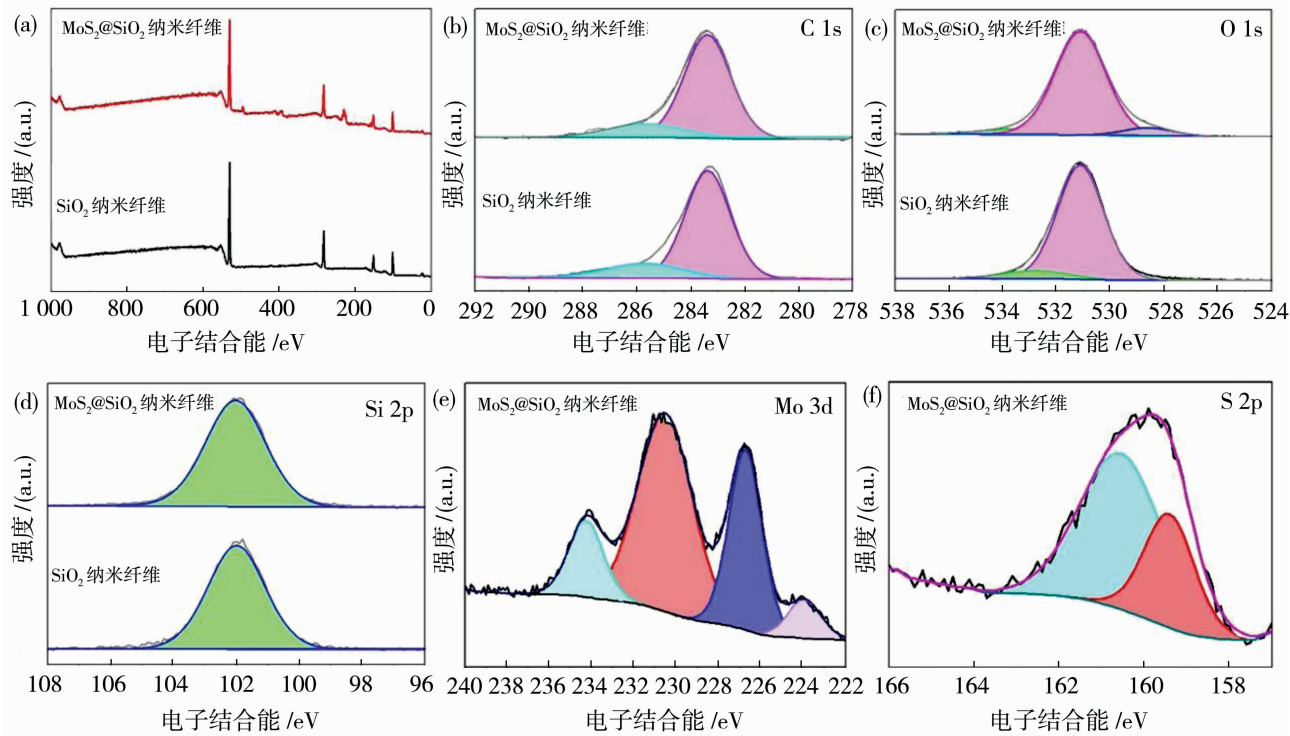


图 6 SiO₂ 纳米纤维膜和 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维的 XPS 图:全谱图(a)和精细谱图(b)~(f)

Fig. 6 XPS spectra of SiO₂ nanofibers and MoS₂@SiO₂ nanofibers;full spectrum (a) and fine spectra (b)~(f)

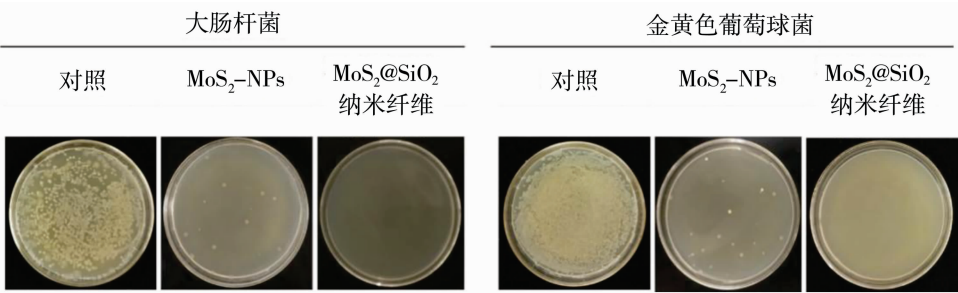


图 7 MoS₂-NPs 和 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维的抗菌平板图像

Fig. 7 Antibacterial plate images of MoS₂-NPs and MoS₂@SiO₂ nanofibers

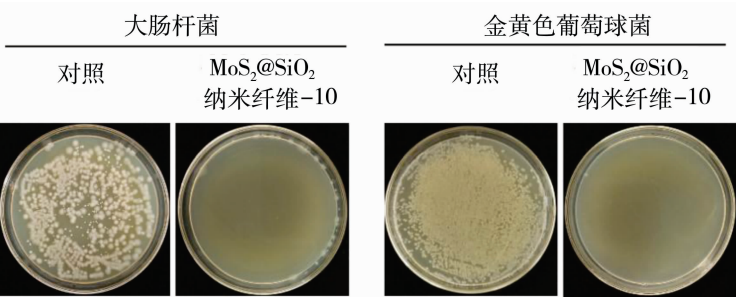


图 8 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维-10 的抗菌平板图像

Fig. 8 Antibacterial plate images of MoS₂@SiO₂ nanofibers-10

此外,还考察了不同混合培养时间对 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维抗菌效果的影响,结果如图 9 所示。研究发现,MoS₂@SiO₂ 纳米纤维对大肠杆菌和金

黄色葡萄球菌的抗菌效果随着时间的增加而增强,当混合 5 min 时,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率分别为 94.5%和 95.0%,在 15 min 时对两

种菌的抗菌率可达到 99.9%, 培养 30 min 的平板表面已没有菌落生长。可见 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维

与大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的混合培养时间超过 15 min, 就可达到较为明显的抗菌效果。

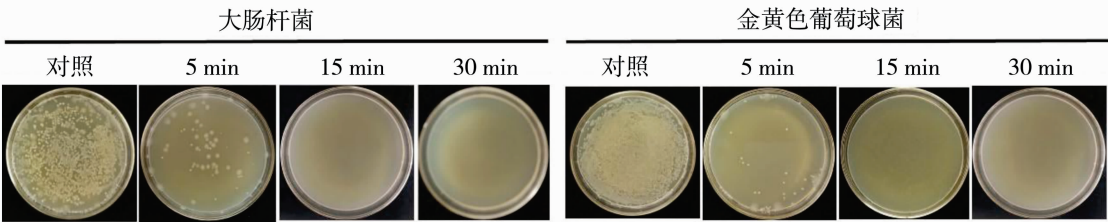


图 9 不同培养时间 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维的抗菌平板图像
Fig. 9 Antibacterial plate images of MoS₂@SiO₂ nanofibers with different culture time

采用 SYTO-9/PI 荧光染色法进一步探讨 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维的抗菌活性。SYTO-9 探针可以穿透完整和破损的细胞膜, 使其染成绿色。而 PI 探针只能进入破损的细胞膜, 与 DNA 反应发出红色荧光。以大肠杆菌和金黄色葡萄球菌为空白对照组, 用 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维处理过的细菌为实验组。如图 10 所示, 对照组中可观察到大量的绿色

荧光, 证明大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均处于存活的状态。而 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维所在的实验组在染色后, 大肠杆菌和金黄色葡萄球菌中都出现了大量红点, 表明 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维的存在造成大肠杆菌和金黄色葡萄球菌死亡。研究结果表明, MoS₂@SiO₂ 纳米纤维可以有效地破坏细胞膜结构, 造成细菌细胞死亡, 从而起到抗菌效果。

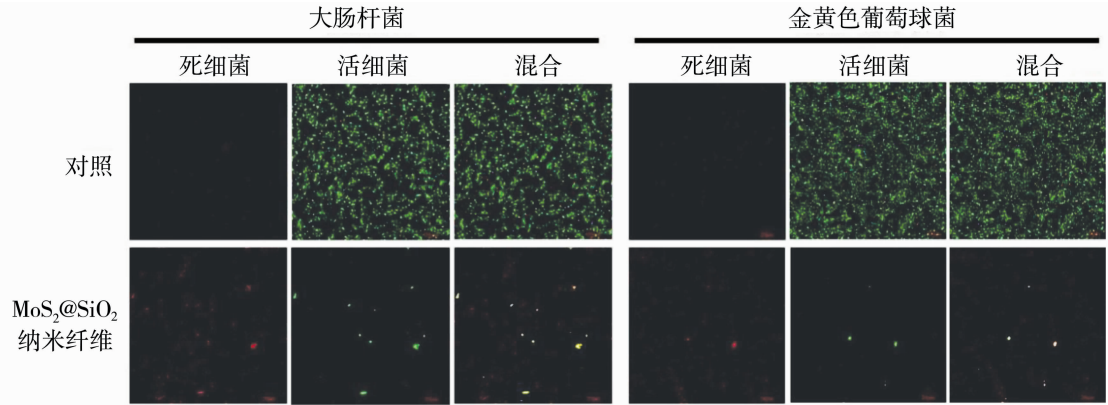


图 10 荧光显微图像: 暴露于 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维中用 SYTO-9/PI 染色后的大肠杆菌和金黄色葡萄球菌
Fig. 10 Fluorescence microscopic images: *E. coli* and *S. aureus* stained with SYTO-9/PI exposure to MoS₂@SiO₂ nanofibers

此外, 有研究报道, 植物和昆虫表面的尖锐结构可以有效破坏细菌细胞壁的完整性, 这种尖锐结构也可以导致黏附的细菌细胞变形和细胞死亡^[18]。基于此, 对用具有较为光滑表面的 SiO₂ 纳米纤维和具有花状且粗糙表面结构的 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维分别处理后的大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的形态变化进行观察, 结构如图 11 所示。显然, 在相对光滑的 SiO₂ 纳米纤维上的大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的形态保持其原始状态, 分别呈现完整的杆状和球状[图 11(a1)和(b1)]。然而, 用花状且粗糙表面结构处理后, 发现大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的细胞形态并没有保持一定的完整性, 形态遭到破坏[图

11(a2)和(b2)]。可以清楚地观察到细菌形态收缩, 这些形态变化可以导致细菌细胞内的内容物释放, 进一步导致细胞死亡。可见, 当细菌细胞黏附在 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维表面时, MoS₂@SiO₂ 纳米纤维表面的花状凸起结构在与细菌细胞接触时发生破裂, 进而对细胞形态造成一定程度的损伤和破坏。然而, SiO₂ 纳米纤维表面较为光滑, 细菌细胞在表面的黏附不会对细菌细胞的结构造成破坏, 相对光滑的表面有利于细菌细胞的生长, 不会造成细胞的死亡或损伤^[19]。

一般来说, Zeta 电位可描述材料的表面电荷^[20], 而根据材料的表面电荷分布情况可对其抗菌

机理进行阐述。因此,对 SiO_2 纳米纤维、 MoS_2 -NPs 以及 $\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$ 纳米纤维的电荷分布情况进行测定,结果如图 12。从图中可以看出,大肠杆菌和金黄色葡萄球菌悬液的电位值分别为 -7.5 eV 和 -8.3 eV ,大肠杆菌和金黄色葡萄球菌都显示一定的负电性,细菌表面带负电荷主要是因为细胞壁的主要成分,如脂多糖、脂蛋白和表面蛋白,它们含有反应性基团,如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 和其他反应性基团^[21]。 SiO_2 纳米纤维的

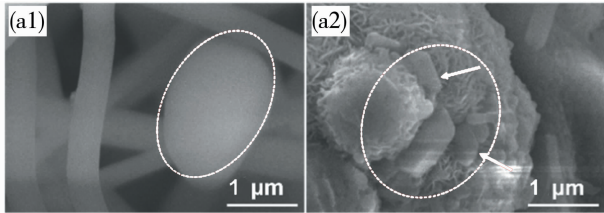


图 11 大肠杆菌(a1)和金黄色葡萄球菌(b1)在 SiO_2 纳米纤维,大肠杆菌(a2)和金黄色葡萄球菌(b2)在 $\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$ 纳米纤维表面培养的 SEM 图像

Fig. 11 SEM images of *E. coli* (a1) and *S. aureus* (b1) cultured on SiO_2 nanofibers, *E. coli* (a2) and *S. aureus* (b2) cultured on $\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$ nanofibers

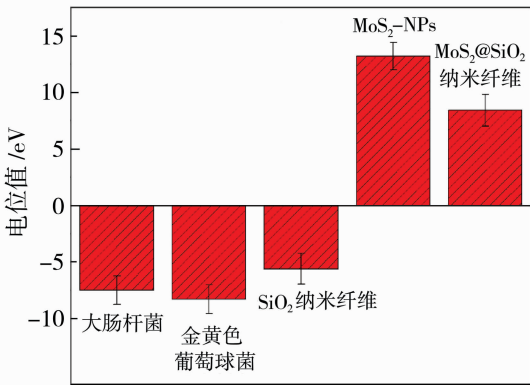


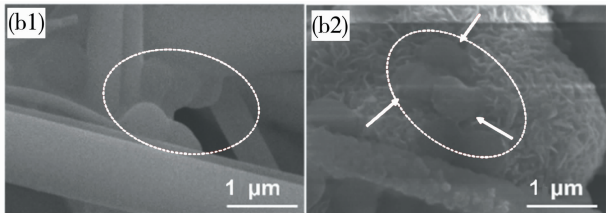
图 12 SiO_2 纳米纤维膜, MoS_2 -NPs 和 $\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$ 纳米纤维的 Zeta 电位分布

Fig. 12 Zeta potential distribution of SiO_2 nanofibers, MoS_2 -NPs and $\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$ nanofibers

2.4 生物相容性检测

对于抗菌纤维材料毒性的评估,可选用该材料与 L929 细胞的相容性来衡量^[23]。本文通过 $\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$ 纳米纤维分散液与 L929 细胞的生物相容性对比实验来评估 $\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$ 纳米纤维的毒性。实验结果如图 13 所示,与对照组相比,随着质量浓度的增加, $\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$ 纳米纤维分散液的细胞活性有所下降,造成这一现象的原因是当 $\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$ 纳米纤维分散液与 L929 细胞接触时,L929 细胞在不同环境因素的影响下,会出现一定程度的损伤,造

Zeta 电位为 -5.6 eV ,这主要是由于 SiO_2 表面存在硅羟基,导致其表面带负电荷。水热反应后的 MoS_2 -NPs 的电位值为 13.2 eV , $\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$ 纳米纤维的电位值为 8.4 eV 。当 $\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$ 纳米纤维与大肠杆菌和金黄色葡萄球菌悬液混合后,二者之间由于呈现出不同的正负电荷,可在静电引力的吸引作用下,导致细菌细胞膜表面的电荷分布发生变化,进一步导致细胞膜通透性发生变化,最终导致细菌细胞凋亡^[22]。



成细胞活性降低。虽然不同质量浓度的 $\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$ 纳米纤维分散液在与 L929 细胞培养 24 h 后活性有所下降,但 800.0 mg/mL $\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$ 纳米纤维分散液的细胞活性仍能保持在 90.1% 左右,证明 $\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$ 纳米纤维与 L929 细胞具有一定的相容性。

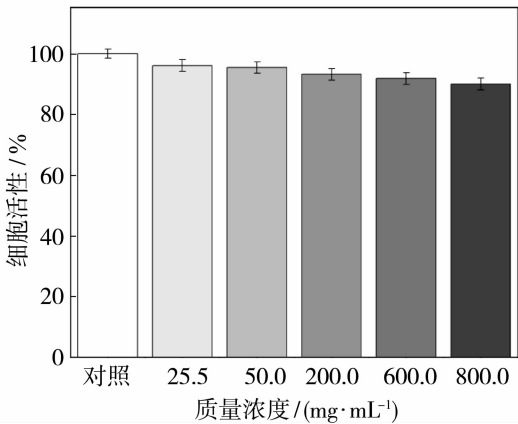


图 13 不同浓度的 $\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$ 纳米纤维与 L929 细胞的生物相容性

Fig. 13 Biocompatibility of $\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$ nanofibers with different concentrations and L929 cells

3 结论

本研究首先通过静电纺丝技术制备得到 SiO_2

纳米纤维,再利用水热反应将花状 MoS₂-NPs 原位负载到 SiO₂ 纳米纤维上,得到 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维,并对其组成和性能进行分析和探讨。结果表明,MoS₂@SiO₂ 纳米纤维在培养 15 min 后对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌活性可达到 99.9%,而且在培养 24 h 后,MoS₂@SiO₂ 纳米纤维对两种菌的抗菌率仍为 99.9%,证明其高效、持久和广谱的抗菌效果。MoS₂@SiO₂ 纳米纤维还可以充分利用表面的花状结构优势,在抗菌活性的表达过程中也起到一定的作用。将 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维洗涤 10 次后,MoS₂@SiO₂ 纳米纤维-10 依旧可以维持很好的抗菌稳定性。另外,800.0 mg/mL 的 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维与 L929 细胞培养后的活性为 90.1%,具有良好的生物相容性。因此,对 MoS₂@SiO₂ 纳米纤维膜的研究,为无机抗菌纳米纤维的进一步探索提供了一条很好的途径。

参考文献:

- [1] Yu X, Huang K, Zhang Y, *et al.* Photodynamically functionalized CoP/MoS₂ nanocomposites with antibacterial activity[J]. ACS Appl Nano Mater, 2024, 7(3): 3260-3268.
- [2] Al Ohaly R, Benoit M E, Schuster M G. Infectious diseases: what you may have missed in 2022[J]. Ann Intern Med, 2023, 176(5): 701-717.
- [3] Murray C J L, Ikuta K S, Sharara F, *et al.* Global burden of bacterial antimicrobial resistance in 2019: A systematic analysis[J]. The lancet, 2022, 399(10325): 629-655.
- [4] Wang Q, Ji P, Yao Y, *et al.* Gliadin-mediated green preparation of hybrid zinc oxide nanospheres with antibacterial activity and low toxicity[J]. Sci Rep, 2021, 11(1): 10373.
- [5] Hoang T D, Nguyen T C, Doan T T, *et al.* Preparation and photocatalytic and antibacterial properties of polyvinyl alcohol/chitosan/TiO₂@Ag electrospun nanofibers[J]. Thin Solid Films, 2024, 797: 140344.
- [6] Sargazi G, Afzali D, Mostafavi A, *et al.* Synthesis of CS/PVA biodegradable composite nanofibers as a microporous material with well controllable procedure through electrospinning[J]. J Polym Environ, 2018, 26: 1804-1817.
- [7] Le T T, Nguyen T V, Nguyen T A, *et al.* Thermal, mechanical and antibacterial properties of water-based acrylic polymer/SiO₂-Ag nanocomposite coating [J]. Mater Chem Phys, 2019, 232: 362-366.
- [8] Wan M, Zhao H, Peng L, *et al.* Facile one-step deposition of Ag nanoparticles on SiO₂ electrospun nanofiber surfaces for label-free SERS detection and antibacterial dressing[J]. ACS Appl Bio Mater, 2021, 4: 6549-6557.
- [9] Yuan Y, Guo R, Hong L, *et al.* Recent advances and perspectives of MoS₂-based materials for photocatalytic dyes degradation; a review[J]. Colloid and Surface A, 2021, 611: 125836.
- [10] Xu J, Cai R, Zhang Y, *et al.* Molybdenum disulfide-based materials with enzyme-like characteristics for biological applications [J]. Colloid and Surface B, 2021, 200: 111575.
- [11] Wan M, Zhao H, Peng L, *et al.* Facile one-step deposition of Ag nanoparticles on SiO₂ electrospun nanofiber surfaces for label-free SERS detection and antibacterial dressing[J]. ACS Appl Bio Mater, 2021, 4(8): 6549-6557.
- [12] Zhao J, Zhang Z, Yang S, *et al.* Facile synthesis of MoS₂ nanosheet-silver nanoparticles composite for surface enhanced Raman scattering and electrochemical activity[J]. J Alloy Compd, 2013, 559: 87-91.
- [13] Meng H, Pan X, Li X, *et al.* Oil-water separation performance and thermoregeneration of a nanofibrous SiO₂ membrane prepared by sol-electrospinning [J]. Chem Select, 2023, 8(29): e202300694.
- [14] Fu X, Wu H, Liu Z, *et al.* MoS₂ nanosheets as substrates for SERS-based sensing[J]. ACS Appl Nano Mater, 2024, 7(4): 3988-3996.
- [15] Liu J, He Z W, Bai G, *et al.* Fabrication of novel water glass-based monolithic aerogels with fibrous skeleton under alkaline for oil sorption and thermal evaporation[J]. J Non-Cryst Solids, 2023, 611: 122349.
- [16] Wang J W, Xun Fang X, Chen H H, *et al.* Antibacterial properties of the flower shaped nano-CuFe₂O₄@MoS₂ composites [J]. Colloids and Surfaces A, 2024, 683: 133076.
- [17] Lin H, Chen X, Li H, *et al.* Hydrothermal synthesis and characterization of MoS₂ nanorods [J]. Mater Lett, 2010, 64(15): 1748-1750.
- [18] Khalid S, Gao A, Wang G, *et al.* Tuning surface topographies on biomaterials to control bacterial infection[J]. Biomater Sci, 2020, 8(24): 6840-6857.
- [19] Zhang D, Li X, Liang T, *et al.* Construction of antibacterial fabrics with polymer cationic broccolo-shaped nanoparticles[J]. Polym Adv Technol, 2022, 33(12):

4012-4022.

[20] Halder S, Yadav K K, Sarkar R, *et al.* Alteration of Zeta potential and membrane permeability in bacteria: A study with cationic agents[J]. SpringerPlus, 2015, 4: 1-14.

[21] Wang X L, Li Y, Huang J, *et al.* Efficiency and mechanism of adsorption of low concentration uranium in water by extracellular polymeric substances[J]. J Environ Radioactiv, 2019, 197: 81-89.

[22] Xu C, Wang X, Cao L, *et al.* Highly sensitive and antibacterial flexible bilayer strain biosensor for human motion monitoring[J]. Ind Crop Prod, 2024, 21: 118081.

[23] Gnomou E, Tran T T A, Srinophakun P, *et al.* Optimization of lysozyme-modified ion exchange nanofiber membrane for efficient capture of *Escherichia coli*: Antibacterial and cytotoxic studies[J]. J Taiwan Inst Chem E, 2024, 157: 105400.

Preparation and antibacterial properties of MoS₂@SiO₂ nanofibers

LI Xuemei, CUI Hongyuan, GUO Qin, ZHU Zeyang, ZHANG Yu

(Xinjiang Key Laboratory of New Energy and Energy Storage Technology,
Xinjiang Institute of Technology, Aksu 843100, China)

Abstract: At present, all kinds of microbial contamination is more and more serious and common, and the research of new antibacterial materials become a major approach to solve the problem. Based on this, in this study, an interface with special structure and excellent antibacterial properties was constructed. Firstly, SiO₂ nanofibers were prepared by electrospinning using tetraethyl orthosilicate (TEOS) as silicon source. Secondly, molybdenum disulfide (MoS₂) was loaded onto SiO₂ nanofibers by in-situ loading method through hydrothermal reaction, and MoS₂@SiO₂ nanofibers were prepared. The composition, morphology, antibacterial activity and biocompatibility were analyzed. The results showed that MoS₂@SiO₂ nanofibers exhibited excellent antibacterial activity within 15 min, and after 24 h culture, MoS₂@SiO₂ nanofibers showed long-lasting and broad-spectrum antibacterial properties against *E. coli* and *S. aureus*. After 10 times of washing, MoS₂@SiO₂ nanofibers still maintained good antibacterial activity. In addition, 800.0 mg/mL MoS₂@SiO₂ nanofibers dispersion showed low cytotoxicity and good biocompatibility with L929 cells. Therefore, this study provides a certain research basis for the study of SiO₂ nanofibers, and further broadens the application market of pure inorganic antibacterial fibers.

Key words: MoS₂; SiO₂ nanofibers; antibacterial materials; electrospinning

(上接第 64 页)

a non-solvent for PMP with water-soluble and non-toxic, was added to enable the PMP/MA/PolarClean system to undergo hybrid induced phase separation (HIPS), and successfully obtaining PMP hollow fiber membranes with dense surface and bicontinuous gradient pore structure inside. A systematic investigation was conducted on the effect of the MA/PolarClean mass ratio and PMP mass fraction on the morphology, strength, bubble point, nitrogen permeability, and other properties of hollow fiber membranes. The results showed that when the mass ratio of MA/PolarClean was 5 : 1 and the PMP mass fraction was 40%, the comprehensive performance of PMP hollow fiber membranes was similar to that of commercial membranes, demonstrating good application potential.

Key words: poly (4-methyl-1-pentene); hollow fiber membrane; PolarClean; hybrid induced phase separation method; gradient pore structure