DOI:10.16016/j.2097-0927.202201016

近红外光响应的二硫化钼/海藻酸钠纳米复合凝胶的制备与止血抗菌性能研究

冉 超[1],王佳程[2],李 猛[2],顾勋鑫[1],郑 璐[1],李 靖[1] 400037 重庆,陆军军医大学(第三军医大学)第二附属医院肝胆外科[1];400044 重庆,重庆大学能源与动力工程学院,重庆大学-新加坡国立大学新能源材料与器件联合实验室[2]

[摘要] **目的** 制备一种新型二硫化钼/海藻酸钠纳米复合凝胶,评价其微观结构、理化特性和止血抗菌性能。**方法** 采用两步法制备二硫化钼/海藻酸钠纳米复合凝胶。通过水热法合成二硫化钼(molybdenum disulfide,MoS_2)纳米片。制备2%海藻酸钠(sodium alginate,SA)溶液,然后以此为模板,添加不同浓度 MoS_2 分散液,混合均匀后通过钙离子交联得到 SA/MoS_2-X 凝胶;扫描电子显微镜观察 SA、SA/MoS_2-X 微观结构;傅里叶红外光谱测试(FTIR)通过图谱上各种振动峰的标定分析物质表面官能团;紫外可见光吸收光谱(UV-Vis)测试物质对特定波长的吸收等;光热抗菌实验评价 SA/MoS_2-X 凝胶对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌繁殖的抑制作用;大鼠肝脏出血模型评价 SA/MoS_2-X 凝胶的体内止血效果。**结果** 扫描电子显微镜结果显示,两步法合成的 SA/MoS_2-X 凝胶的纤维网络呈三维立体多孔结构,其孔隙大小和密度与纯 SA 凝胶有区别;MoS_2 附着于 SA 凝胶表面,均匀分布;紫外可见光吸收光谱显示 SA/MoS_2-X 比 SA 在 808 nm 处吸收峰值显著增加。SA/MoS_2-X 凝胶(分别含 1 mg/mL 和 2 mg/mL MoS_2)对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的光热抗菌效果显著高于 SA 组(P <0.05)。SA/MoS_2-X 凝胶对 SD 大鼠肝脏出血模型的止血效果显著高于对照组(P <0.05)。**结论** 两步法制备的 SA/MoS_2-X 凝胶具有良好的孔隙率和 MoS_2 结合稳定性,其光热特性和理化性能得到进一步提高,且对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有较好的抗菌活性,同时具有良好的止血效果。

[关键词] 海藻酸钠;二硫化钼;光热抗菌;止血凝胶

[中图法分类号] R318.08; R944.15; R973.1 [文献标志码] A

Preparation of near-infrared light responsive molybdenum disulfide/sodium alginate nanocomposite gel and its hemostatic and antibacterial properties

RAN Chao[1], WANG Jiacheng[2], LI Meng[2], GU Xunxin[1], ZHENG Lu[1], LI Jing[1] [1]Department of Hepatobiliary Surgery, Second Affiliated Hospital, Army Medical University (Third Military Medical University), Chongqing, 400037; [2]CQU-NUS Renewable Energy Materials & Devices Joint Laboratory, School of Energy & Power Engineering, Chongqing University, Chongqing, 400044, China

[**Abstract**] **Objective** To prepare a new type of molybdenum disulfide (MoS_2)/sodium alginate (SA) nanocomposite gel, and evaluate its microstructure, physical and chemical properties as well as its hemostatic and antibacterial performances. **Methods** The nanocomposite gel was prepared with a two-step method. Firstly, MoS_2 nanosheets were synthesized by hydrothermal method; secondly, 2% SA solution was prepared as a template, being added with different concentrations of MoS_2 dispersion; and then the SA/MoS_2-X gel was obtained by crosslinking with calcium ions after being mixed evenly. The microstructure of SA and SA/MoS_2-X were observed by scanning electron microscopy (SEM). Fourier transform infrared spectrometer

[基金项目] 国家自然科学基金项目(52173235);陆军军医大学第二附属医院临床技术重点创新项目(2018JSLC00025)

[通信作者] 李 靖,E-mail:xqyylj@163.com

2097-0927/Copyright © 2022, 陆军军医大学(第三军医大学)。这篇开放获取文章遵循 CC BY 许可协议(https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

(FTIR) analysis was used to analyze the surface functional groups of the substance through calibrating various vibration peaks on the spectrum. The absorption of the substance to specific wavelengths were measured by ultraviolet-visible (UV-Vis) light absorption spectroscopy. The inhibitory effects against *E. coli* and *S. aureus* and the hemostatic effect of SA/MoS_2-X gel were evaluated by photothermal antibacterial experiment and rat liver hemorrhage model, respectively. **Results** The SEM results showed that the fiber network of the SA/MoS_2-X gel was a 3-D porous structure, with its pore size and density being different from those of pure SA gel, and MoS_2 was attached to the surface of SA gel and evenly distributed. The UV-Vis absorption spectrum indicated that the absorption peak of SA/MoS_2-X was significantly higher than that of SA at 808 nm. The photothermal antibacterial effects against *E. coli* and *S. aureus* were remarkably enhanced in the SA/MoS_2-X gel group (containing 1 and 2 mg/mL MoS_2, respectively) ($P<0.05$). In addition, the hemostatic effect of SA/MoS_2-X gel on liver hemorrhage model of SD rats was greatly improved as compared with the control group ($P<0.05$). **Conclusion** The SA/MoS_2-X gel prepared by the two-step method has good porosity and binding stability to MoS_2, with further improved photothermal and physicochemical properties, and presents high antibacterial performance against *E. coli* and *S. aureus* as well as good hemostatic effectiveness.

[**Key words**] sodium alginate; molybdenum disulfide; photothermal antibacterial; hemostatic gel

Supported by the National Natural Science Foundation of China (52173235) and the Key Clinical Technology Innovation Project of the Second Affiliated Hospital of Army Medical University (2018JSLC00025). Corresponding author: LI Jing, E-mail: xqyylj@163.com

针对交通事故、自然灾害、军事作战等造成的创伤出血至今仍然是造成大出血死亡的第一原因[1]。理想的快速止血材料应具有良好的力学性能、多孔结构、优异的生物相容性、抗菌活性等特点[2]。海藻酸钠(sodium alginate, SA)由于其独特的生物相容性、廉价、高持水性以及温和的凝胶条件等优点,在止血材料、组织工程等方面表现出了巨大的可用性和潜力,是目前生物医用材料研究的热点[3]。纳米二硫化钼(molybdenum disulfide, MoS_2)具有良好的分散性、表面负电荷、光热抗菌特性和低细胞毒性等特点[4-5],将无机纳米材料引入有机多糖框架中不仅不影响自身功能,还能为新合成的材料增添新的功能。凝胶合成一般需要添加交联剂,其中钙离子(凝血因子Ⅳ)既是常用离子交联剂,同时也是凝血途径中所必需的因子,在止血方面具有重要作用。本研究探讨 SA/MoS_2-X 凝胶的合成,评价其微观结构、理化特性、光热抗菌和快速止血性能,旨在研发一种兼具光热抗菌和快速止血作用的新型复合凝胶,以期最终作为新型医用止血抗菌材料应用于创伤出血治疗。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

实验所用 SD 大鼠购自成都达硕生物科技有限公司。均为雄性 6~8 周龄大鼠,平均体质量约 280 g。动物的购买、饲养以及实验,均按陆军军医大学第二附属医院伦理委员会关于实验动物的指导方针执行。

大肠埃希氏菌[CMCC(B)44102BR6108,重庆波尔生物科技有限公司],金黄色葡萄球菌[CMCC(B)26003BR6118,重庆波尔生物科技有限公司]。无水钼酸钠(Na_2MoO_4,上海阿达玛斯试剂有限公司),硫代乙酰胺(CH_3CSNH_2,上海阿达玛斯试剂有限公司),海藻酸钠(Sodium alginate, SA,上海麦克林生化有限公司),氯化钙(calcium chloride,上海麦克林生化有限公司),Celox(深圳市其力实业有限公司)。电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9023A,上海齐欣科学仪器有限公司),冷冻干燥机(SCIENTZ-10N,宁波新芝生物科技股份有限公司),扫描电子显微镜(Zeiss,Germany),傅里叶红外光谱仪(Nicolet iS50,Thermofisher),紫外可见光吸收光谱(UV-3600,Shimadzu,Japan),电子分析天平(FA2004,上海舜宇恒平科学仪器有限公司),红外热成像仪(ST9450,希玛仪器有限公司),近红外光源(海特光电有限公司)。

1.2 水热法合成二硫化钼纳米片的制备

根据文献[6]报道,采用水热法合成了二硫化钼纳米片。首先,称量 0.206 g 无水钼酸钠、0.412 g 硫代乙酰胺,将两者依次溶于 50 mL 去离子水中,磁力搅拌 30 min 形成均匀溶液。将均匀混合的溶液转移到水热釜的聚四氟乙烯内衬中。然后,将高压釜放入电

热恒温鼓风干燥箱,加热至 220 ℃,24 h。待加热完成水热釜冷却至室温,将溶液取出转移到离心管中进行高速离心清洗(9 000 r/min,10 min),分别用乙醇和去离子水清洗 3 次,收集底部沉淀放入冰箱-18 ℃冷冻 8 h,最后将冷冻的 MoS_2 用冷冻干燥机真空干燥 24 h,得到 MoS_2 纳米片。

1.3 SA/MoS_2-X 复合水凝胶的制备

采用两步法进行 SA/MoS_2-X 复合凝胶的制备。第一步,先按上述方法制备二硫化钼纳米片,称量 20 mg 和 40 mg MoS_2 分散于 5 mL 去离子水中,并经细胞粉碎机超声处理 10 min,功率为 300 W。第二步,称量 900 mg 海藻酸钠溶于 45 mL 去离子水,80 ℃下磁力搅拌溶解 3 h 至海藻酸钠完全溶解,得到浓度为 2%SA 溶液[7]。同时配置浓度为 25%的氯化钙溶液。取 15 mL SA 溶液分别加入 5 mL 去离子水、5 mL 的 20 mg MoS_2 分散液、5 mL 的 40 mg MoS_2 分散液,充分混匀,分别记为 SA、SA/MoS_2-1、SA/MoS_2-2。取一定量的混合液完全浸泡氯化钙制备水凝胶。反应结束后,用去离子水彻底冲洗表面氯化钙得到水凝胶片,并根据实验需要进行冷冻干燥。

1.4 扫描电子显微镜观察(SEM)

将冷冻干燥后的 SA 和 SA/MoS_2-X 复合凝胶切割成 5 mm×5 mm 小片,样品表面喷金,然后通过扫描电子显微镜观察 SA 和 SA/MoS_2-X 复合凝胶的三维网络、孔隙以及 MoS_2 纳米片分布与尺寸大小等。

1.5 傅里叶红外光谱测试(FTIR)

将冷冻干燥后的 SA 和 SA/MoS_2-X 复合凝胶裁剪为 10 mm×10 mm 的方形,用无水乙醇清洁样品表面,待无水乙醇挥发后进行测定[8](波数 4 cm^{-1},扫描范围为 400~4 000 cm^{-1})。

1.6 紫外可见光吸收光谱(UV-Vis)

分别配置浓度为 1 mg/mL 的 SA、SA/MoS_2-1、SA/MoS_2-2 溶液(溶剂为去离子水),取 100 μL 各样品溶液滴入 96 孔板中,采用紫外可见光分光光度计检测每个样品的吸收光谱,波长扫描范围为 200~2 500 nm。

1.7 光热性能

将 SA 和 SA/MoS_2X 复合凝胶置于 PBS 缓冲溶液中完全膨胀,以模拟敷在伤口表面的生理状态。取出后分别放在近红外光源下,采用近红外(波长 808 nm,1 W/cm^2)辐照样品,同时利用红外热成像仪间隔 30 s 拍照测量样品表面的温度,拍至第 10 min,记录并绘制不同样品的温升曲线。

1.8 近红外光热抗菌性能

所有物品预先紫外杀菌 30 min。选择革兰阴性菌大肠杆菌和革兰阳性菌金黄色葡萄球菌作为试验菌。将细菌接种于灭菌的 LB 液体培养基,于恒温振荡培养箱中培养 24 h(37 ℃、200 r/min)。调整细菌悬液浓度至 10^5CFU/mL,按 1 cm^2 SA/MoS_2-X∶50 μL 细菌悬液(10^5CFU/mL),实验组给予近红外光照 10 min(808 nm,1 W/cm^2),对照组不予光照,完成后添加 500 μL 纯 LB 液体培养基将细菌悬液倍比稀释,涂布于 LB 琼脂平板,37 ℃下再次培养 24 h[9]。

1.9 止血性能

SD 大鼠经腹腔注射 3%戊巴比妥(0.2 mL/100 g)麻醉后,常规取仰卧位,备皮,固定,消毒铺巾。逐层打开腹腔,暴露肝左叶,用无菌棉球保护周围其他组织。切除部分肝组织距肝下缘 2 mm 处。将止血材料接触肝模型出血部位,不施加任何外力,并记录出血时间和出血量。实验空白对照组不作任何止血措施;阳性对照为常用止血材料 Celox。生物材料组分别为 SA、SA/MoS_2-1 和 SA/MoS_2-2,每组完全随机选取 3 只 SD 大鼠重复止血实验。

1.10 统计学分析

采用 SPSS 23.0 统计软件,数据以 $\bar{x}\pm s$ 表示,止血作用评价行单因素方差分析。检验水准 $\alpha=0.05$。

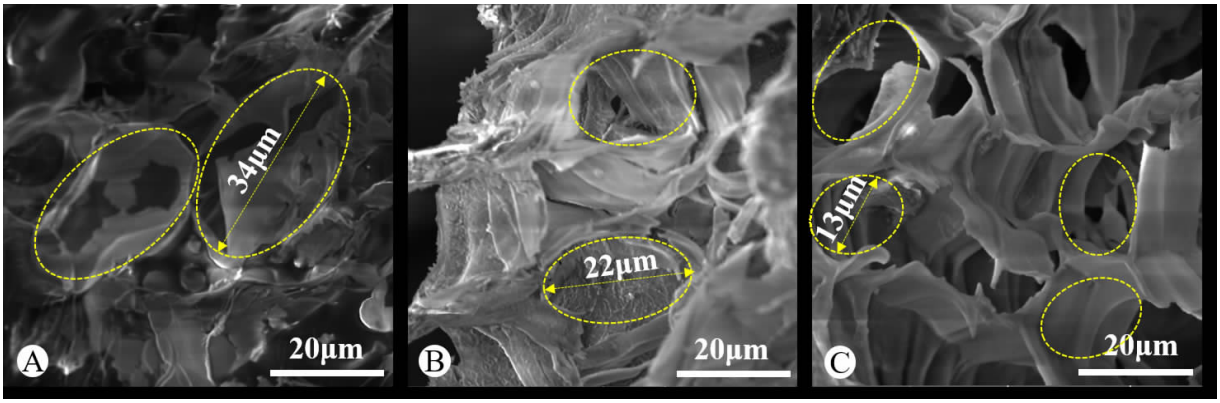
2 结果

2.1 SA 和 SA/MoS_2-X 水凝胶的微观结构

SEM 结果显示:相较于 SA 凝胶,SA/MoS_2-X 的纤维排列紧密,网络结构规则,纤维之间孔隙小、孔隙密度高。表明所制备的 SA/MoS_2-X 凝胶经冷冻干燥后,呈立体网络结构,孔隙大小和密度与 SA 有差异(图 1)。

2.2 傅里叶红外光谱测试(FTIR)

图 2 显示 SA 和 SA/MoS_2-X 凝胶的 FTIR 光谱。在 SA 样品的 FTIR 光谱中,1 428 cm^{-1} 和 1 078 cm^{-1} 的峰分别归因于-COO-和 C-O-C 的振动。当在 SA 中添加 MoS_2 后,SA 样品中 3 332 cm^{-1} 的峰移动至 3 354 cm^{-1},这可能是 SA 和 MoS_2 通过分子间氢键相互作用的结果。结果表明 MoS_2 注入后对 SA 材料表面有机官能团的构成并未发生明显改变。



A:SA 凝胶; B:SA/MoS_2-1 凝胶; C:SA/MoS_2-2 凝胶

图 1 SA、SA/MoS_2-1 和 SA/MoS_2-2 干燥凝胶的扫描电子显微镜观察

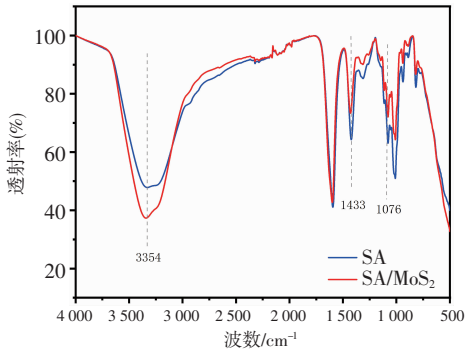


图 2 不同样品的 FTIR 光谱

2.3 紫外可见光吸收光谱(UV-Vis)

图 3 所示为 SA、SA/MoS_2-1 和 SA/MoS_2-2 的 UV-Vis 光谱。对比各样品在近红外区域的吸收情况发现,同一浓度下,SA/MoS_2-X 比 SA 在 808 nm 处吸收峰值均显著增加。MoS_2-2 比 MoS_2-1 吸收峰值增加,可能是由于 MoS_2 含量增加提高了近红外光的吸收(808 nm),从而改善了电子的运动。

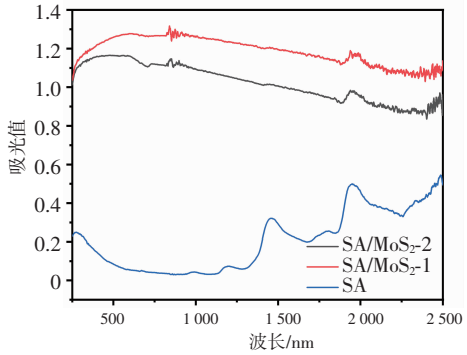


图 3 不同样品的 UV-Vis 光谱

2.4 光热转换性能

分别将 SA 和 SA/MoS_2-X 凝胶处理成 1 cm^3 大小,放置在近红外光源下。光源距离约 10 cm,使用近红外光(808 nm,1 W/cm^2)照射。红外测温仪实时测量温度,记录并绘制温升曲线。图 4A 显示,在近红外光照射下,SA 样品表面温度无明显变化,表明 SA 无光热转换性能。SA/MoS_2-X 组表现出明显的温升效果,但 SA/MoS_2-2 比 SA/MoS_2-1 在前 100 s 内升温速率更快,这与纳米光热材料 MoS_2 浓度相关,最后两组都稳定在 46 ℃,且无明显变化。结果表明,复合二硫化钼纳米片的凝胶具有良好的光热转换能力。红外热成像观测样品表面最高温度见图 4B。SA 在近红外光照射下的最高温度为 21.6 ℃,SA/MoS_2-1 和 SA/MoS_2-2 的最高温度为 47.0 ℃。

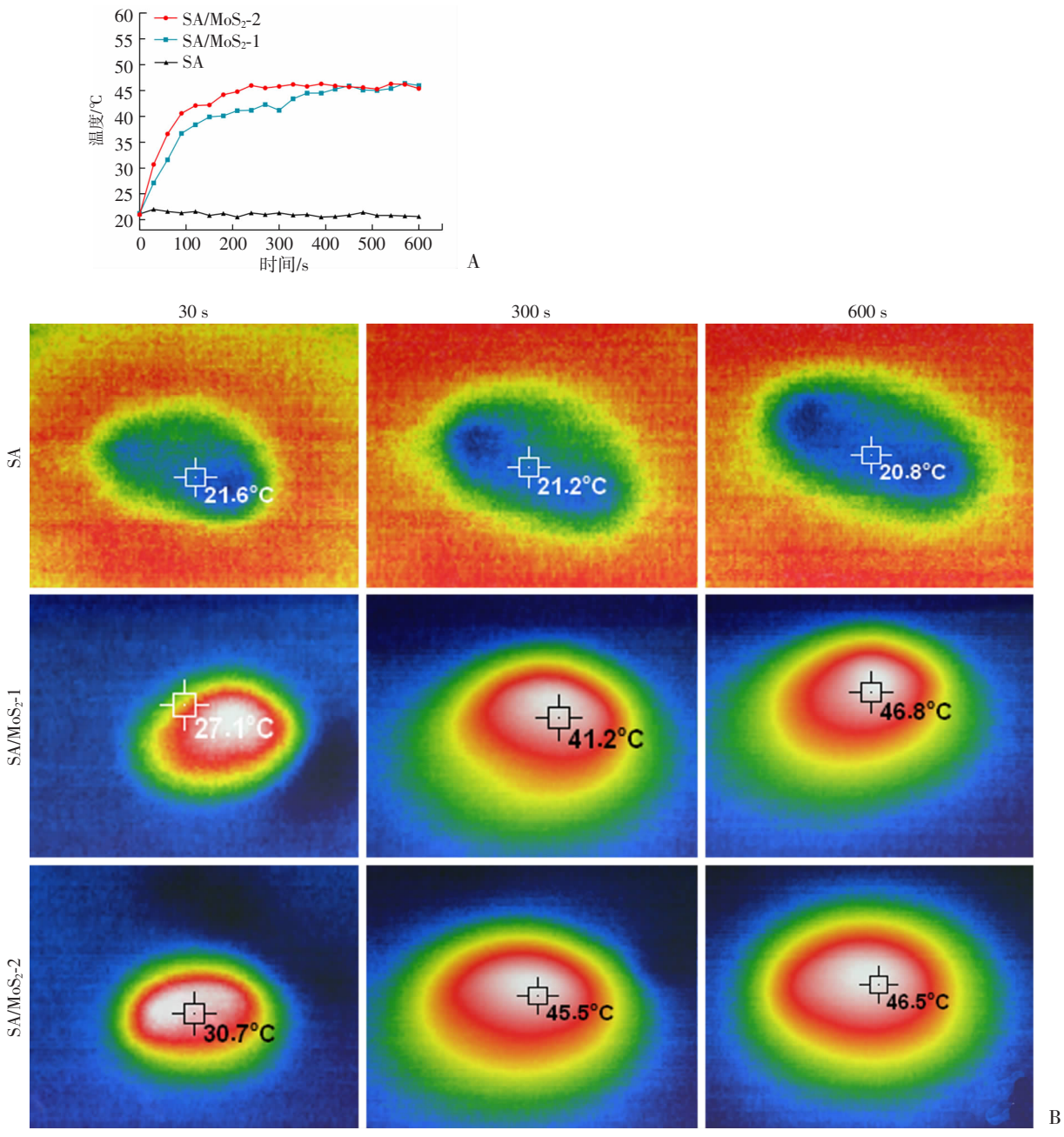
2.5 光热抗菌性能

通过在近红外光照射 SA、SA/MoS_2-1 和 SA/MoS_2-2 样品评价其抗菌效果。对照组设置为无光照组,细菌正常生长。对大肠杆菌的杀菌作用见图 5A,SA 组近红外光照射前后菌落数无显著差异,说明近红外光单独照射 SA 对细菌生长没有明显抑制作用,且 SA 不具有光热转换特性。未近红外处理的 SA/MoS_2-1 和 SA/MoS_2-2 菌落数与 SA 组的菌落数无显著差异,说明 3 种材料在无光照下本身并无明显的抗菌作用。近红外光照射处理的 SA/MoS_2-1 和 SA/MoS_2-2 菌落数与无近红外光处理组的菌落相比几乎消失,说明 MoS_2 在近红外光照射下的光热作用可以有效杀灭大肠杆菌。对金黄色葡萄球菌进行同样的处理,得到类似的结果,见图 5B。表明 MoS_2 在近红外波段具有良好的光热转换能力,SA/MoS_2-X 水凝胶可通过近红外照射有效抑制革兰阴性菌和革兰阳性菌的繁殖。

2.6 止血性能

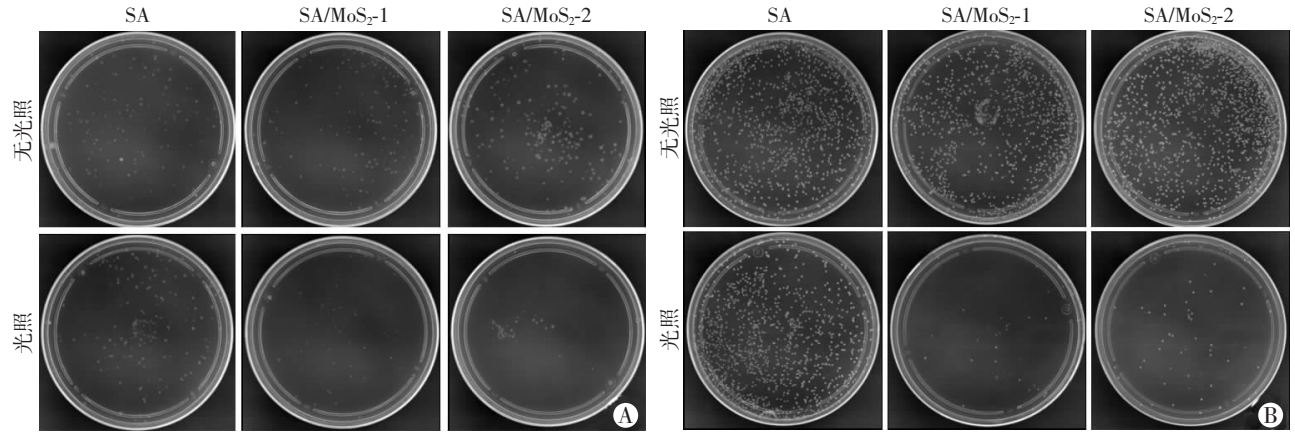
基于 SA/MoS_2-X 凝胶多孔结构以及富含钙离子,

推测其具有双重止血效应。因此,本研究构造了大鼠肝体积缺损损伤模型,评估 SA/MoS_2-X 凝胶的快速止血性能。止血典型代表图如图 6A 所示,证实了 SA/MoS_2-X 对大鼠肝脏创面有明显止血作用。各组出血时间统计学检验结果如图 6B,SA/MoS_2-1 和 SA/MoS_2-2 组的出血时间少于 SA 组、空白对照组和 Celox 组(P<0.01);SA 组与 Celox 组未见明显差别。各组出血量统计学检验结果如图 6C 所示,SA/MoS_2-1 和 SA/MoS_2-2 组的出血量明显少于 SA 组、空白对照组和 Celox 组(P<0.01);止血时间快的生物材料出血量相对较少。说明 SA/MoS_2-X 能有效减少大鼠肝创面出血的出血量并缩短出血时间。



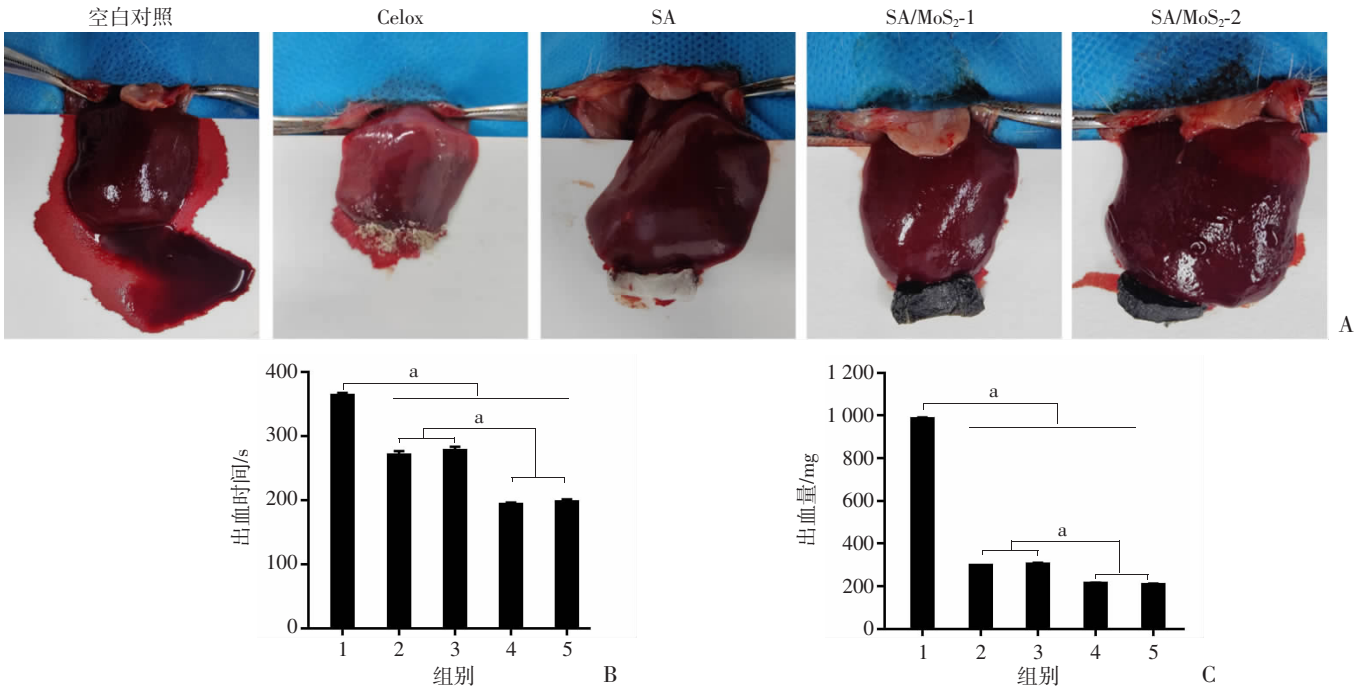
A:SA 和 SA/MoS_2-X 水凝胶的温升性能;B:SA 和 SA/MoS_2-X 水凝胶的红外热成像结果

图 4 SA/MoS_2-X 凝胶的光热转化性能



A:光照与无光照处理的大肠杆菌;B:光照与无光照处理的金黄色葡萄球菌

图 5 SA/MoS_2-X 凝胶对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌体外抑菌作用



A:各组肝体积缺损止血试验典型代表图;B:大鼠肝体积缺损损伤各标本止血时间;C:大鼠肝体积缺损损伤标本的出血量;1:空白对照;2:SA;3:Celox;4:SA/MoS_2-1;5:SA/MoS_2-2;a:$P<0.01$

图 6 大鼠肝体积缺损的止血实验

3 讨论

海藻酸钠由于其生物相容性好、低细胞毒性和低成本等优点被广泛应用于生物材料领域,包括止血材料、医用敷料等[2, 10-11]。然而,海藻酸钠及目前基于海藻酸钠开发的医用敷料的抗菌性能均依赖局部抗生素释放,这促进了细菌耐药性形成。有报道,海藻酸钠可以形成水溶胶、薄膜、海绵等形态,与其他具有治疗价值的高分子聚合物材料如石墨烯、壳聚糖等形成复合型海藻酸钠敷料,用于不同部位的伤口治疗;如应用氧化石墨烯包裹在海藻酸钠基质中用于药物传递[12]、海藻酸-明胶复合纤维用于伤口愈合[13]。在止血材料领域,已有报道海藻酸钠接枝多巴胺[14]、壳聚糖/海藻酸盐复合物[15]、海藻酸钠/聚谷氨酸微球复合物[16]等相关研究来改善止血效果,但海藻酸钠/二硫化钼复合物用作光热抗菌止血材料则鲜有报道。MoS_2 作为二维层状过渡金属化合物中的一员,由于其具有独特的光催化、光热特性和良好的生物相容性,展示了其作为光热抗菌功能材料的潜力[17-18];本研究将具有光热抗菌

活性的 MoS_2 纳米片与 SA 结合形成具有光热抗菌活性和快速止血性能的 SA/MoS_2-X 凝胶,为开发兼具快速止血和抗菌活性的 SA/MoS_2-X 功能性新型医用材料奠定基础。

以 SA 为模板通过完全快速浸泡氯化钙溶液原位合成水凝胶是常用的方法之一。此种方法通过正电荷的钙离子快速交联带负电荷的 SA,从而快速原位合成水凝胶。即使加入不同浓度 MoS_2 纳米片也对交联速度无明显影响,理论上有利于赋予材料的新功能。本研究制备 SA/MoS_2-X 凝胶方法较之前报道的 SA 纳米复合材料的制备更加简化[8]。本研究测试了 SA/MoS_2-X 凝胶的理化特性、光热抗菌性能和快速止血性能。SEM 结果显示,SA 水凝胶的网络结构排列无序,孔隙大且密度低;通过两步法获得的 SA/MoS_2-X 复合的孔隙大小和密度均显著增强。这主要与纳米尺度的 MoS_2 附着于 SA 表面,形成独特的形态有关,提示 MoS_2 在 SA 上的原位合成取得成功。由于 MoS_2 为片层结构,引入到 SA 表面后,会改变整体的表面形貌,大大增加其表面粗糙度;在粗糙的表面,由于其表面积增加,可能利于细菌细胞的黏附,从而有效发挥杀菌和止血功能。研究表明 MoS_2 光热抗菌较适合的温度为 45~50 ℃。近红外辐射下 MoS_2 纳米片诱导的热疗可加速细胞间谷胱甘肽(GSH)的消耗,从而破坏细菌的抗氧化应激系统[19]。本研究制备的 SA/MoS_2-X 复合凝胶具有高效稳定的温升趋势,从而有利于 SA/MoS_2-X 抗菌作用的发挥。本研究结果显示:SA/MoS_2-1 和 SA/MoS_2-2 复合凝胶温度在 120 s 升到 46 ℃,随后几乎稳定不变。同时,琼脂板菌落也对光照和无光照处理的常见细菌金黄色葡萄球菌和大肠杆菌表现出明显差异,证明其良好的抗菌性能,但其机制有待进一步探讨。本研究制备的 SA/MoS_2-X 复合水凝胶具有中-大孔结构的三维立体空间结构,该结构有利于提高材料的止血性能。SA/MoS_2-1 和 SA/MoS_2-2 出血时间和出血量低于单纯 SA 组和 Celox 组的出血时间和出血量,提示 SA/MoS_2-2 复合凝胶有利于创面止血所需要的微环境。研究表明作为凝血因子Ⅳ的钙离子会加速凝血途径级联反应[20-22],MoS_2 表面带负电荷[4],这可能影响整个材料表面电荷,从而促进止血效果,但其具体机制有待进一步探讨。

综上所述,本研究采用简单两步法制备的 SA/MoS_2-X 复合凝胶具有良好的 MoS_2 结合稳定性、孔隙率、光热特性和止血性能,对常见的革兰阴性菌大肠杆菌和革兰阳性菌金黄色葡萄球菌具有较好的抗菌活性,同时也是一种较理想的新型止血材料。下一步,我们将评估 SA/MoS_2-X 复合凝胶的生物安全性、生物相容性以及降解性、抗菌机制和止血机制等,其将有望成为新一代高效、安全的多功能生物材料。

参考文献:

[1] PRICE M A, KOZAR R A, BULGER E M, *et al*. Building the future for national trauma research[J]. Trauma Surg Acute Care Open, 2020, 5(1): e000421. DOI: 10.1136/tsaco-2019-000421.

[2] ZHONG Y T, HU H Y, MIN N N, *et al*. Application and outlook of topical hemostatic materials: a narrative review[J]. Ann Transl Med, 2021, 9(7): 577. DOI: 10.21037/atm-20-7160.

[3] LIU C K, SHI Z, SUN H Y, *et al*. Preparation and characterization of tissue-factor-loaded alginate: toward a bioactive hemostatic material[J]. Carbohydr Polym, 2020, 249: 116860. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116860.

[4] STEPANOV A A, ESENIN V N, GOLUB A S, *et al*. Characteristics of electrodeposition of composite coatings based on nanosized molybdenum disulfide and copper[J]. Russ J Inorg Chem, 2008, 53(5): 686-689. DOI: 10.1134/s0036023608050045.

[5] GAO Q, ZHANG X, YIN W Y, *et al*. Functionalized MoS_2 nanovehicle with near-infrared laser-mediated nitric oxide release and photothermal activities for advanced bacteria-infected wound therapy[J]. Small, 2018, 14(45): e1802290. DOI: 10.1002/smll.201802290.

[6] CHEN Y, LI Y, LIANG Y N, *et al*. One-step hydrothermal synthesis of double core-shell oxygen-incorporated molybdenum disulfide and its tribological properties[J]. Micro Nano Lett, 2021, 16(4): 274-279. DOI: 10.1049/mna2.12051.

[7] SONG Y M, JIANG Z Y, GAO B X, *et al*. Embedding hydrophobic MoS2 nanosheets within hydrophilic sodium alginate membrane for enhanced ethanol dehydration[J]. Chem Eng Sci, 2018, 185: 231-242. DOI: 10.1016/j.ces.2018.03.057.

[8] XUAN D D, ZHOU Y F, NIE W Y, *et al*. Sodium alginate-assisted exfoliation of MoS_2 and its reinforcement in polymer nanocomposites[J]. Carbohydr Polym, 2017, 155: 40-48. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.08.052.

[9] YUAN Z, TAO B L, HE Y, *et al*. Biocompatible MoS_2/PDA-RGD coating on titanium implant with antibacterial property *via* intrinsic ROS-independent oxidative stress and NIR irradiation[J]. Biomaterials, 2019, 217: 119290. DOI: 10.

1016/j.biomaterials.2019.119290.

[10] TERRILL P J, GOH R C W, BAILEY M J. Split-thickness skin graft donor sites: a comparative study of two absorbent dressings[J]. J Wound Care, 2007, 16(10): 433-438. DOI: 10.12968/jowc.2007.16.10.27912.

[11] XU S S, LIANG W C, XU G Z, *et al*. A fast and dual crosslinking hydrogel based on vinyl ether sodium alginate [J]. Appl Surf Sci, 2020, 515: 145811. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.145811.

[12] BODDU A, OBIREDDY S R, SUBBARAO S M C, *et al*. Encapsulation of 5-fluorouracil treated reduced graphene oxide in sodium alginate matrix for controlled and pH-responsive drug delivery[J]. Chemistry Select, 2021, 6(25): 6533-6540. DOI: 10.1002/slct.202101395.

[13] SHARMA A, MITTAL A, PURI V, *et al*. Curcumin-loaded, alginate-gelatin composite fibers for wound healing applications[J]. Biotech, 2020, 10(11): 464. DOI: 10.1007/s13205-020-02453-5.

[14] LV C L, LI L L, JIAO Z X, *et al*. Improved hemostatic effects by Fe^{3+} modified biomimetic PLLA cotton-like mat *via* sodium alginate grafted with dopamine[J]. Bioact Mater, 2021, 6(8): 2346-2359. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2021.01.002.

[15] WANG C, LUO W F, LI P W, *et al*. Preparation and evaluation of chitosan/alginate porous microspheres/Bletilla striata polysaccharide composite hemostatic sponges [J]. Carbohydr Polym, 2017, 174: 432-442. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.06.112.

[16] WANG Y, WANG P, JI H R, *et al*. Analysis of safety and effectiveness of sodium alginate/poly(γ-glutamic acid) microspheres for rapid hemostasis[J]. ACS Appl Bio Mater, 2021, 4(8): 6539-6548. DOI: 10.1021/acsabm.1c00671.

[17] SHEN H Y, JIANG C Y, LI W, *et al*. Synergistic photodynamic and photothermal antibacterial activity of in situ grown bacterial cellulose/MoS 2-chitosan nanocomposite materials with visible light illumination[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(26): 31193-31205. DOI: 10.1021/acsami.1c08178.

[18] MA T F, ZHAI X Y, HUANG Y K, *et al*. A smart nanoplatform with photothermal antibacterial capability and antioxidant activity for chronic wound healing [J]. Adv Healthc Mater, 2021, 10(13): e2100033. DOI: 10.1002/adhm.202100033.

[19] FENG Z Z, LIU X M, TAN L, *et al*. Electrophoretic deposited stable Chitosan@ MoS_2 coating with rapid in situ bacteria-killing ability under dual-light irradiation [J]. Small, 2018, 14(21): e1704347. DOI: 10.1002/smll.201704347.

[20] CHEN J W, QIU L P, LI Q L, *et al*. Rapid hemostasis accompanied by antibacterial action of calcium crosslinking tannic acid-coated mesoporous silica/silver Janus nanoparticles[J]. Mater Sci Eng C Mater Biol Appl, 2021, 123: 111958. DOI: 10.1016/j.msec.2021.111958.

[21] LENG F, CHEN F X, JIANG X L. Modified porous carboxymethyl chitin microspheres by an organic solvent-free process for rapid hemostasis[J]. Carbohydr Polym, 2021, 270: 118348. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.118348.

[22] TAN L H, ZHOU X, WU K K, *et al*. Tannic acid/Ca Ⅱ anchored on the surface of chitin nanofiber sponge by layer-by-layer deposition: integrating effective antibacterial and hemostatic performance[J]. Int J Biol Macromol, 2020, 159: 304-315. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.05.098.

(收稿:2022-01-04;修回:2022-02-24)

(编辑 邓强庭)