

硅酸锰形貌转化及其抗菌性能

谢明筱, 任璐瑶, 李晓伟

(山东理工大学材料科学与工程学院, 山东 淄博 255000)

摘 要: 纳米催化抑菌材料在解决因抗生素滥用导致的细菌耐药性方面具有广阔的应用前景, 但其催化效率受限于低的 pH 值环境($\text{pH} = 2.0 \sim 5.0$), 而实际的细菌微环境 pH 值相对较高($\text{pH} = 6.0 \sim 7.0$), 这导致大多数材料催化效率有限、杀菌效果不理想。本研究用简单的共沉淀法一步制备了 MnSiO_3 纳米颗粒, 采用透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)、紫外可见光谱(UV-Vis)等测试手段对样品的形貌、结构和催化性能进行了表征, 研究了其对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌性能。结果表明: 非晶态的 MnSiO_3 纳米颗粒在 pH 值为 6.4、7.0 的缓冲溶液中, 形态从纳米颗粒转变成微米花球; MnSiO_3 纳米颗粒在较高 pH 值下具有强催化能力, 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌表现出了优异的抑菌性能。因此, 可原位形貌转变的 MnSiO_3 材料在抗菌感染的治疗方面具有一定的应用优势。

关键词: 纳米催化; 形貌转变; pH 响应; 抑菌治疗

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)08-2037-08

网络出版时间: 2023-04-28



Morphological Transformation of MnSiO_3 and Its Antibacterial Property

XIE Mingxiao, REN Luyao, LI Xiaowei

(School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, Shandong, China)

Abstract: Nano-catalytic materials have broad application prospects in solving bacterial resistance caused by overuse of antibiotics. However, their catalytic efficiency usually depends on a lower pH value range (*i.e.*, $\text{pH} = 2.0 \sim 5.0$) rather than on a weakly acidic bacterial microenvironment (*i.e.*, $\text{pH} = 6.0 \sim 7.0$), leading to a limited catalytic efficiency and an insignificant bactericidal effect. In this paper, MnSiO_3 samples were prepared by a simple co-precipitation method. The morphology, structure and catalytic properties of the samples were characterized by transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM) and ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis). The antibacterial performance against *E. coli* and *S. aureus* were investigated. The results show that the morphology of amorphous MnSiO_3 samples transforms from nano-sized particles to micron-sized blobs in buffer solutions at pH 6.4 and 7.0. MnSiO_3 nano-sized particles had an intense catalytic ability at a higher pH value and an excellent antibacterial performance against *E. coli* and *S. aureus*. Therefore, the *in-situ* structure transformation of MnSiO_3 presents a promising treatment strategy for bacterial infection.

Keywords: nano-catalytic therapy; structure transformation; pH-ultrasensitive; bacterial infection treatment

纳米催化材料因其高的特异性、优异的催化治疗活性和良好的生物安全性, 在生物医药领域受到广泛关注^[1-4]。近年来, 细菌微环境响应的纳米催化杀菌剂因其具有广谱抗菌性^[5-6], 能够利用酸性环境

释放金属离子, 催化细菌微环境中的 H_2O_2 转化成高毒性的 $\cdot\text{OH}$, 在治疗因抗生素滥用滋生的超级细菌方面表现出巨大的潜力^[7-9]。但纳米催化杀菌剂在响应酸性微环境方面还存在不足, 其催化效率依赖于

收稿日期: 2023-02-07。 修订日期: 2023-03-01。

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(51802178)。

第一作者: 谢明筱(1997—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 李晓伟(1989—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2023-02-07. Revised date: 2023-03-01.

First author: XIE Mingxiao (1997—), female, Master candidate.

E-mail: mingxiaoxie@163.com

Correspondent author: LI Xiaowei (1989—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: weis.lee@163.com

低的 pH 条件(pH=2~5)、然而细菌微环境 pH 值相对较高(pH=6~7), 导致材料在细菌微环境中的催化效率低, 极大影响了材料的催化抑菌治疗效果^[10-13]。

锰元素是人体内某些酶和生理过程所必需的微量元素^[14]; 锰基磁共振成像造影剂因其高弛豫和优异的生物安全性, 在代替商用钆基造影剂方面具有巨大潜力^[15]。例如, MnO ^[16], MnO_2 ^[17], MnSiO_3 ^[18]等广泛应用于肿瘤特异性磁共振成像, 能够响应弱酸性肿瘤微环境并释放大量的 Mn^{2+} , 在肿瘤成像中表现出了较高的效率和特异性^[19-21]。此外, 锰基纳米催化材料介导的类芬顿反应在化学动力学治疗方面已被证明具有优异的催化治疗效果^[22-23]。这些研究表明 MnSiO_3 具有敏感的 pH 响应特性, 锰基纳米催化材料介导的类芬顿反应在化学动力学治疗中具有优异的催化治疗活性。因此, 设计和开发生物相容性的 MnSiO_3 纳米催化抗菌剂, 在弱酸性的细菌微环境中可能具备优异的抗菌性能。

本研究通过共沉淀方法制备的 MnSiO_3 纳米颗粒能够在弱酸性的细菌微环境中释放 Mn^{2+} , 催化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$, 具有良好的生物相容性和催化治疗活性。研究发现, 制备的 MnSiO_3 纳米颗粒在与细菌相互作用时, 伴随着形貌转变从纳米颗粒转变成微米花球。这种形貌转变有利于材料和细菌的接触, 极大地缩短了活性氧与细菌的作用距离, 弥补了产生的 $\cdot\text{OH}$ 寿命短的问题($<200\text{ ns}$)^[24], 提高了 $\cdot\text{OH}$ 的作用效率, 实现了在微弱酸性条件(pH=6.4)下具有较强的抑菌能力。

1 实验

1.1 MnSiO_3 纳米颗粒的制备

药品采用四水合氯化锰($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 九水合偏硅酸钠($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 磷酸氢二钠十二水合物($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), 无水柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), 亚甲基蓝($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$)为分析纯。

采用共沉淀法制备 MnSiO_3 纳米颗粒。首先, 在 225 mL 去离子水加入 0.355 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 室温下搅拌至分散均匀。随后, 取 0.247 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加入装有 25 mL 去离子水的烧杯中搅拌, 待其完全溶解后缓慢滴加到偏硅酸钠溶液中, 搅拌 4 h 后, 用离心机分离, 用去离子水洗涤 3 次, 在 50 °C 烘箱中干燥, 研磨后得到棕色粉末。

1.2 形貌与成分表征

采用 200 kV 美国 Tecnai G2F 20 型场发射高分辨透射电子显微镜(TEM)观察纳米颗粒的形貌; 使

用中国 MSXD-3 型 X 射线衍射仪(XRD)分析粉体的物相组成, 测试条件: Cu 靶, K_α 射线, 工作电压 40 kV, 扫描速率为 2 (°)/min; 采用美国 Apreo S HiVac 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察材料的形貌转变过程。

1.3 催化性能表征

采用中国 TU-1810PC 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis)用于 MnSiO_3 的催化性能分析。将 5 mL 浓度为 50×10^{-6} 的亚甲基蓝(MB)溶解到 38 mL 含有 1 mmol/L H_2O_2 的磷酸盐缓冲溶液中。最后向上述溶液中加入 5 mL MnSiO_3 溶液, 用 UV-Vis 记录在 500 至 800 nm 波长内的吸收光谱。

1.4 抗菌性能测试

采用平板计数法研究 MnSiO_3 对革兰氏阴性菌大肠杆菌(*E. coli*)和革兰氏阳性菌金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)的抑制效果。

取单菌落大肠杆菌和金黄色葡萄球菌分别在 15 mL 的 Luria-Bertani 肉汤中用 190 r/min 的转速培养 13 h, 得到处在生长期的细菌悬液。取 10 μL 菌液, 用磷酸盐缓冲液稀释至 10^6 CFU/mL, 加入 MnSiO_3 溶液, 置于 37 °C 培养箱中 10 h, 反应后的菌液用磷酸盐缓冲液稀释后取 100 μL 均匀涂在培养皿上, 培养 24 h, 拍照并统计菌落数。

在不同 MnSiO_3 浓度的抑菌实验中, 对照组的细菌用 pH 值为 6.4 缓冲溶液处理, H_2O_2 组的细菌在 pH 值为 6.4 缓冲溶液中加入 H_2O_2 (1 mmol/L) 处理, MnSiO_3 组是将细菌置于含 1 mmol/L H_2O_2 的 pH 值为 6.4 缓冲溶液中并添加不同浓度的 MnSiO_3 (200, 100, 80, 50 $\mu\text{g/mL}$) 处理。在不同 pH 环境的抑菌实验中, 对照组的处理方式是将细菌置于含 1 mmol/L H_2O_2 的缓冲溶液中, 实验组处理方式是将细菌置于含 1 mmol/L H_2O_2 的缓冲溶液中并添加 50 $\mu\text{g/mL}$ 的 MnSiO_3 。

1.5 细胞毒性测试

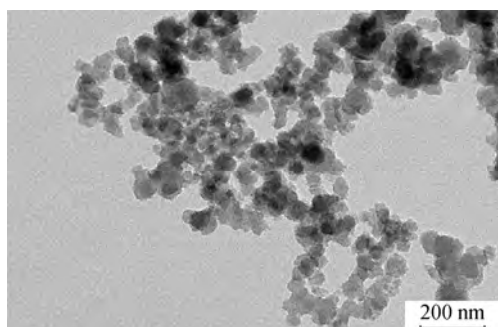
选择小鼠 3T3 细胞研究 MnSiO_3 的细胞毒性。在 96 孔板中每孔加入 100 μL 培养 1 d 后的细胞悬液, 放入细胞培养箱中。培养 24 h 后, 吸走培养液并在平板孔中加入不同浓度梯度的 MnSiO_3 溶液(0~200 $\mu\text{g/mL}$), 继续培养 48 h; 培养结束后, 弃除培养液, 加入 100 mL 磷酸盐缓冲溶液(PBS)清洗, 在黑暗环境下每孔加入 0.5 mg/mL 的 3-(4,5-二甲基噻唑-2)-2,5-二甲基四氮唑溴盐溶液, 培养 4 h。培养结束后每孔加入 150 μL 二甲基亚砜孵育 20 min。使用美国 Thermo Fisher 型酶标仪检测在

490 nm 处的吸光度。

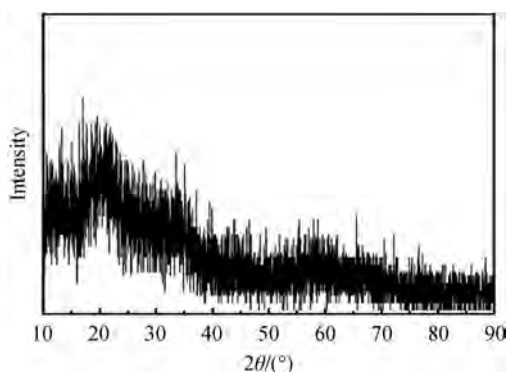
2 结果与讨论

2.1 MnSiO_3 的形貌与结构

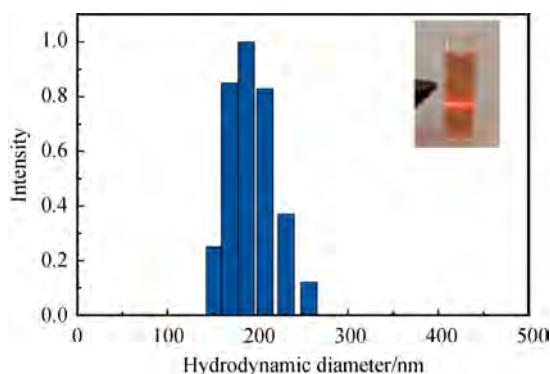
在常温常压条件下, 通过共沉淀法制备出的 MnSiO_3 纳米颗粒形貌如图 1a 所示。图 1b 中为 MnSiO_3 的 X 射线衍射(XRD)谱, 并未出现明显的特征峰, 表明所制备的 MnSiO_3 为非晶态。图 1c 中粒径分布结果表明, MnSiO_3 的流体动力学粒径为 190.1 nm, 表明了 MnSiO_3 在水中具有良好的分散性。



(a) TEM image of MnSiO_3



(b) XRD pattern of MnSiO_3



(c) Particle size distribution of MnSiO_3 in water and photograph showing Tyndall effects

图 1 MnSiO_3 结构和形貌的表征

Fig. 1 Characterization of structure and morphology of MnSiO_3

插图显示了 MnSiO_3 在合成 2 周后表现出明显的 Tyndall 现象, 没有观察到材料的聚集, 表明了 MnSiO_3 具有良好的胶体稳定性。

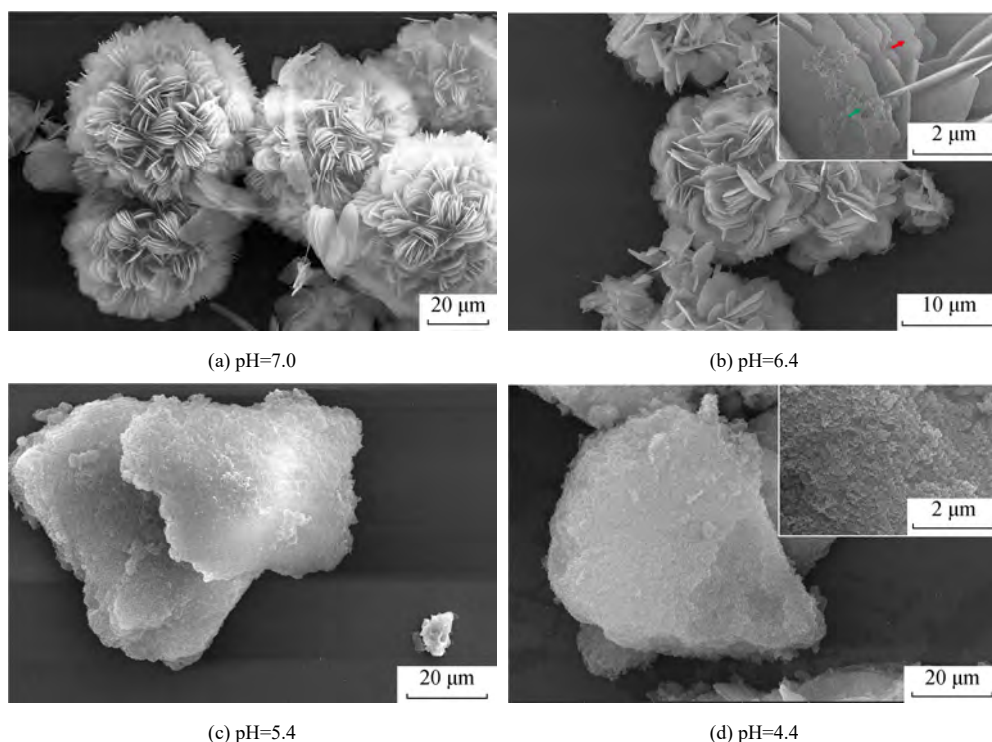
将 MnSiO_3 纳米颗粒置于不同 pH 的磷酸盐缓冲溶液中, 滴加 H_2O_2 (1 mmol/L) 反应 4 h 后, 利用扫描电子显微镜(SEM)观察产物形貌特征。从 SEM 图片中可以发现, 在 H_2O_2 存在的情况下, 当 MnSiO_3 纳米颗粒处在 pH 值为 7.0 或 6.4 的缓冲溶液中时, 其原始的纳米颗粒形貌会转变成微米花球形貌(图 2)。而当 MnSiO_3 处在 pH 值为 5.4 或 4.4 的缓冲溶液中时, 几乎不会发生形态转变, 且表现为纳米颗粒聚集形式(图 3)。上述结果表明, 随着缓冲溶液 pH 值升高, MnSiO_3 的形态从纳米颗粒转变为微米花球, 且 pH 值越高, 形貌转变越完全彻底。

随后, 对形貌转变后的样品进行了 XRD 测试。由图 4a 可以看出, 新生的微米花球的主要特征峰在 $2\theta = 10.6^\circ, 12.6^\circ, 26.6^\circ, 29.6^\circ, 34.5^\circ, 42.6^\circ, 44.8^\circ, 60.0^\circ$ 等位置的主要特征峰与标准卡片 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS Card No. 03-0426) 匹配, 说明原始的颗粒状 MnSiO_3 在高 pH 条件下转变成微米花球状的 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

此外, 本工作采用 XPS 对 Mn 的价态进行了分析, 如图 4b 和图 4c 所示, MnSiO_3 的 $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 轨道可以被分成 3 个特征峰, 分别位于约 641、642 eV 和 644 eV 处, 分别对应于 Mn^{2+} (40.8%)、 Mn^{3+} (30.2%) 和 Mn^{4+} (29%)。在 pH 值为 7.0 的缓冲溶液中反应得到 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 轨道可以被分成 3 个特征峰, 分别位于约 641、642 eV 和 644 eV 处, 分别对应于 Mn^{2+} (51.3%)、 Mn^{3+} (27.9%) 和 Mn^{4+} (20.8%), 表明形貌转变前后, Mn 的价态均以 +2 价为主, 同时存在少量的 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} , 并且 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中 Mn^{2+} 的占比明显高。这种 pH 响应的 MnSiO_3 “原位结构转化” 为在微弱酸性环境中产生优异的催化活性创造了可能。

2.2 MnSiO_3 的催化性能

采用 MB 分子作为活性氧指示剂测试 MnSiO_3 的催化性能。检测原理是 $\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Mn}^{3+} + \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$, 具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 能够氧化降解蓝色的 MB 分子使其褪色, 因此可以通过紫外-可见光吸收光谱来测定 $\cdot\text{OH}$ 的产生。由图 5a 可以看出, 在 pH 为 5.4 条件下, 将含有 H_2O_2 的 MB 溶液中加入不同浓度的 MnSiO_3 (1 000, 500, 250, 125, 62.5 $\mu\text{g/mL}$) 在 664 nm 波长处吸光度明显下降, 并呈现出浓度依赖的趋势, 这表明 MnSiO_3 浓度越高催化效果越强。



Note: green arrow represents the MnSiO_3 nanoparticles without transformation, and the red arrow represents the transformed $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ flower ball

图 2 不同 pH 下形貌转变后的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of structure transformation

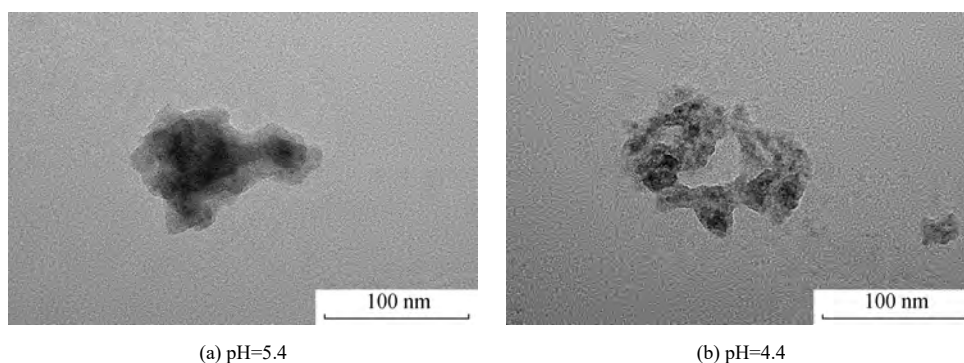


图 3 MnSiO_3 在 pH 值为 5.4 和 4.4 缓冲溶液 5 min 后的 TEM 照片

Fig. 3 TEM images of MnSiO_3 dissolved in phosphate buffered solution of pH 5.4 and 4.4 after 5 min

图 5b 为在 pH 值为 4.4, 5.4, 6.4 和 7.0 的 MB 溶液中加入 $1\,000\,\mu\text{g/mL}$ MnSiO_3 后的紫外-可见光吸收光谱。从图 5b 可以看出, 随着 pH 值的升高, MB 的降解效果明显增强, 在 pH 为 7.0 时, 降解率达到 65.9%, 结果表明了材料在高 pH 下具有更强的催化能力。

2.3 MnSiO_3 的抑菌性能

将细菌悬液与 MnSiO_3 共同孵育 10 h, 研究不同 MnSiO_3 浓度对抗菌活性的影响。由图 6a~图 6c 可以看出 MnSiO_3 抑菌效果呈现浓度依赖特性, 材料的浓度越高, 表现出的抑菌能力越强。当 pH 值为 6.4, MnSiO_3 浓度为 $200\,\mu\text{g/mL}$ 时, 抑菌率接近 100%, 说明了 MnSiO_3 在微弱的酸性下具有显著的

抑菌性能。此外, 进一步探究了 pH 值条件对 MnSiO_3 抑菌效果的影响。如图 7a~图 7c 所示, 随着 pH 值的升高, MnSiO_3 对大肠杆菌的抑菌率显著降低, 然而对金黄色葡萄球菌的抑菌率显著增强。结果说明了反应 pH 条件能够影响 MnSiO_3 的抑菌活性。

为了进一步探究造成在酸性环境下 MnSiO_3 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌抑菌规律相反的原因, 将细菌与 MnSiO_3 纳米颗粒孵育 10 h 后, 进行离心、脱水、固定, 利用 SEM 观察细菌与材料的分布。如图 8 所示, MnSiO_3 纳米颗粒与细菌孵育 10 h 后, 能发生图 2 所示的形貌变化, 当处在 pH 值为 6.4

和 7.0 的缓冲溶液中形貌转变成微米花球, 处在 pH 为 5.4 缓冲溶液中不发生形貌转变, 表现为纳米颗粒聚集形式。此外, 大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均可以与 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 微米花球和 MnSiO_3 纳米颗粒贴合。在高 pH 条件下, 大肠杆菌更易于与微米花球的花瓣平面贴合, 而金黄色葡萄球菌易从花瓣平面滑落。在低 pH 条件下, 大肠杆菌与颗粒材料接

触有限, 而金黄色葡萄球菌更易于与颗粒材料接触。细菌与材料的接触能够有效缩短活性氧的扩散距离 ($<20\text{ nm}$), 弥补活性氧超短寿命的问题 ($<200\text{ ns}$)^[25], 造成材料对大肠杆菌在较高 pH 条件下的抑菌能力强, 而对金黄色葡萄球菌的抑菌能力在低 pH 条件下强的现象。这种 pH 响应的 MnSiO_3 原位结构转化显著提高了在微弱酸性环境中的杀菌效率。

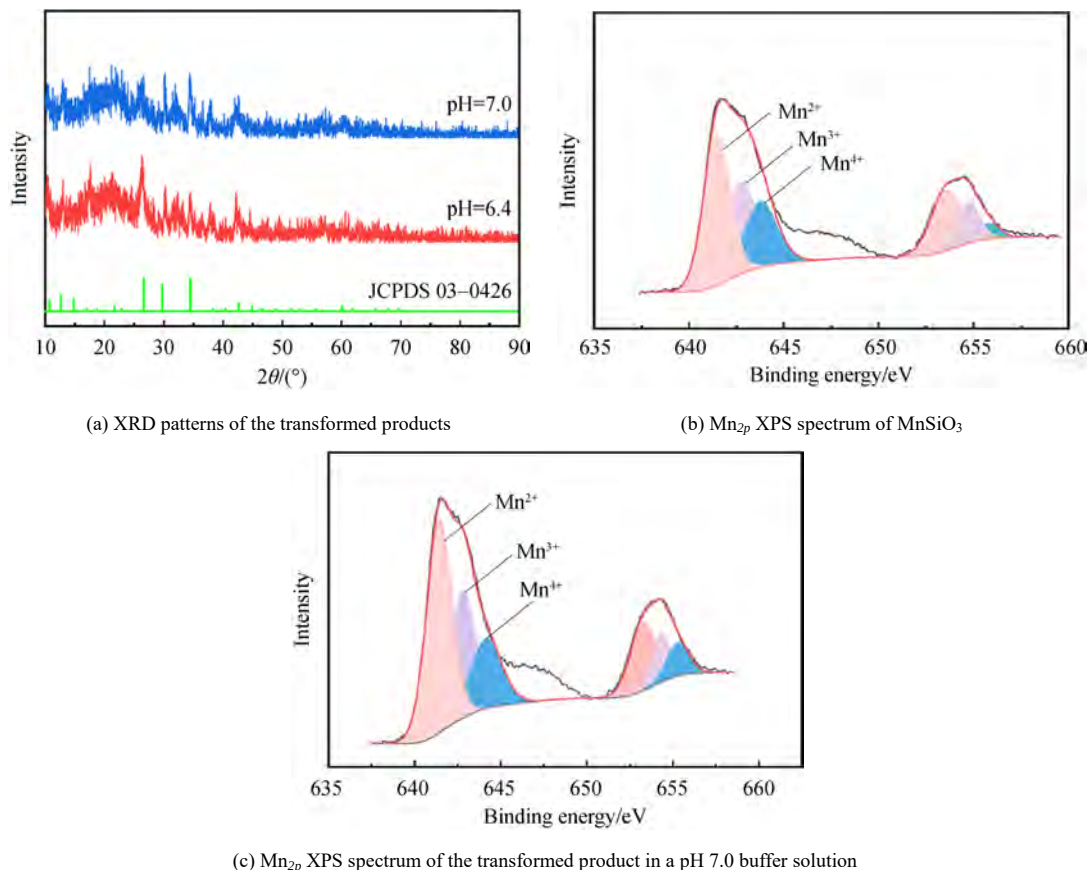


图 4 MnSiO_3 转化前后的成分和价态分析

Fig. 4 Composition and valence analysis of MnSiO_3 before and after transformation

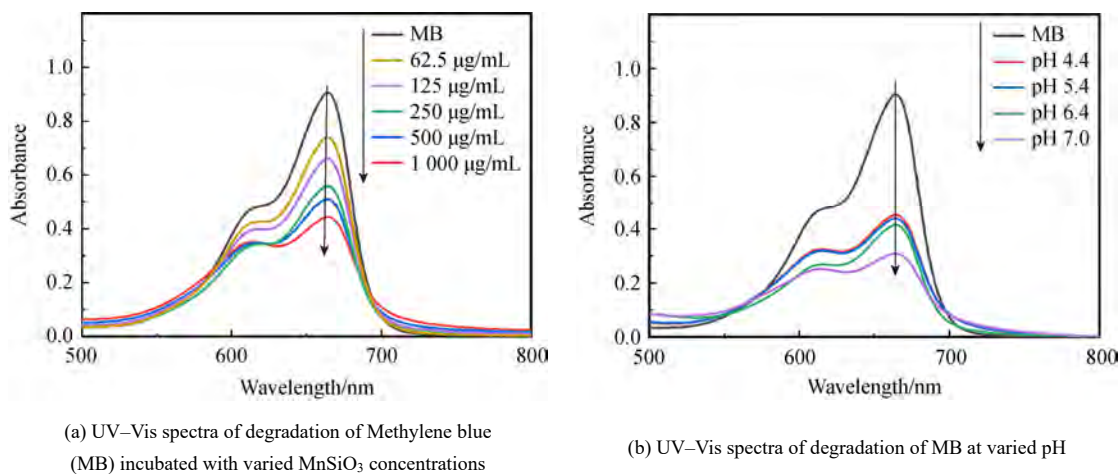


图 5 MnSiO_3 降解 MB 的紫外-可见吸收光谱

Fig. 5 UV-Vis absorption spectra of MB degraded by MnSiO_3

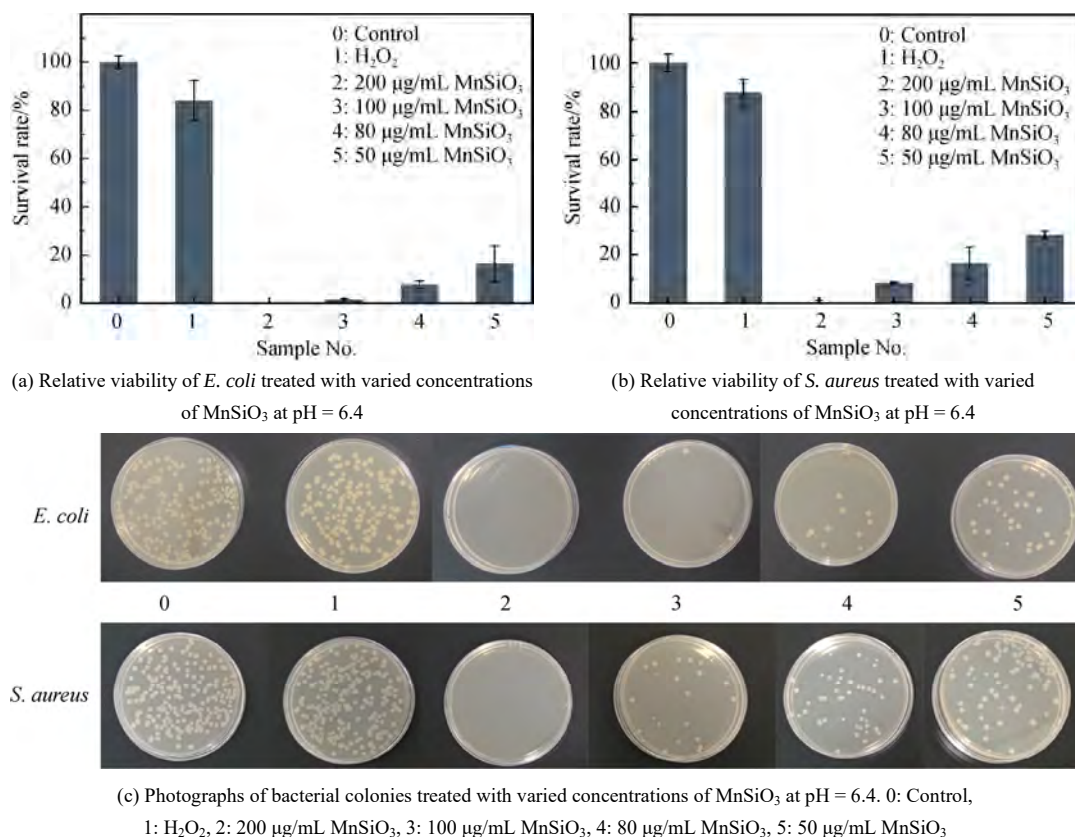


图 6 在 pH 值为 6.4 下不同浓度 MnSiO_3 处理(a)大肠杆菌和(b)金黄色葡萄球菌的存活率及相应的(c)菌落照片

Fig. 6 Relative viability of (a) *E. coli* and (b) *S. aureus* at different concentrations of MnSiO_3 and (c) photographs of colonies at pH = 6.4

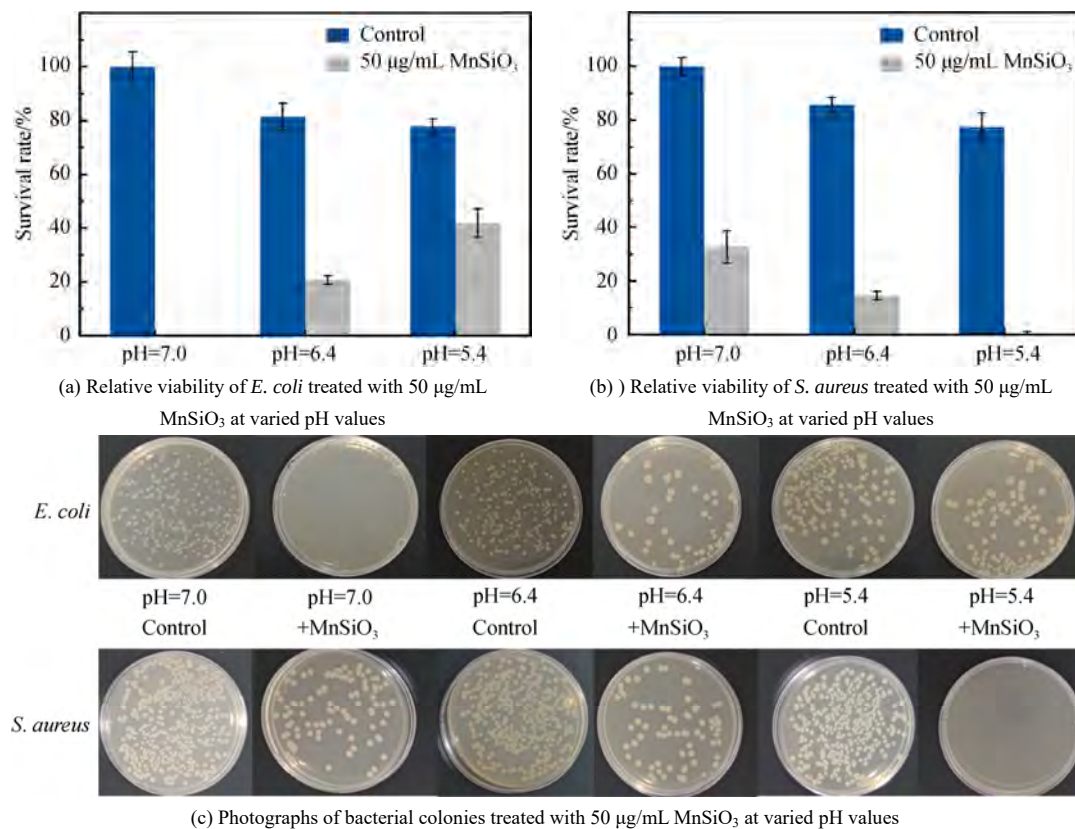
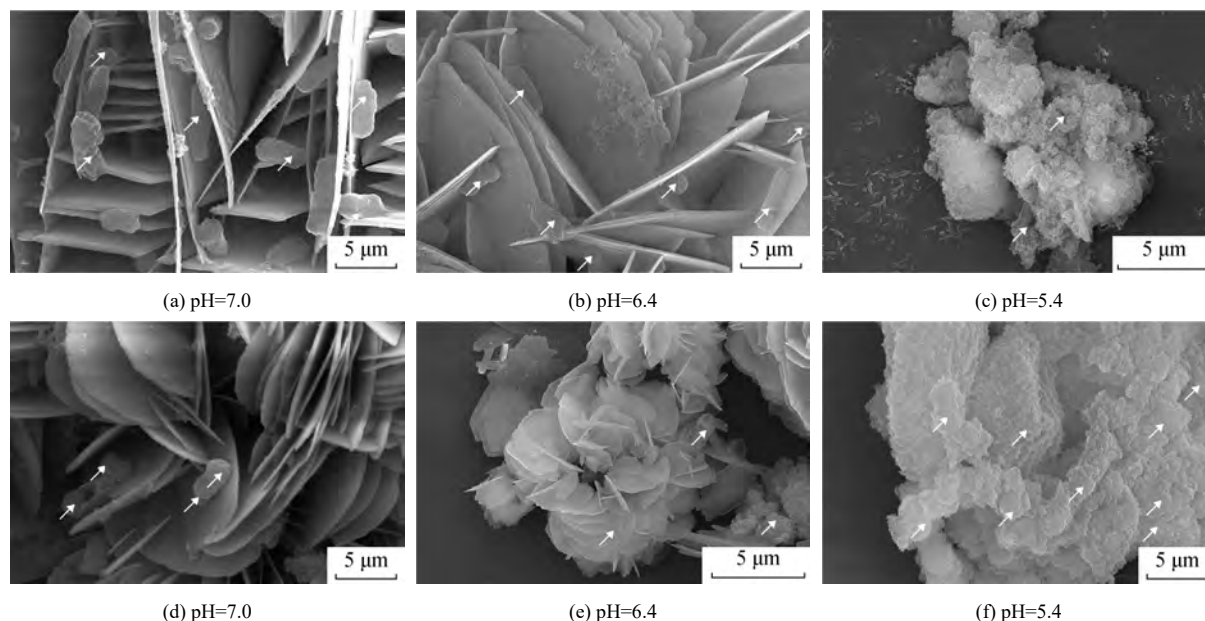


图 7 MnSiO_3 (50 $\mu\text{g/mL}$)处理(a)大肠杆菌和(b)金黄色葡萄球菌的存活率及(c)菌落照片

Fig. 7 Relative viability of MnSiO_3 (50 $\mu\text{g/mL}$) against (a) *E. coli* and (b) *S. aureus* and (c) photographs of colonies



White arrows reflect bacteria.

图 8 (a-c)大肠杆菌和(d-f)金黄色葡萄球菌与 MnSiO_3 在不同 pH 下作用的 SEM 照片
Fig. 8 SEM images of (a-c) *E. coli* and (d-f) *S. aureus* treated by MnSiO_3 at varied pH values

2.4 MnSiO_3 的细胞毒性

MnSiO_3 的细胞毒性测试是作为理想创面敷料的必要表征。如图 9 所示, 将 MnSiO_3 与小鼠 3T3 细胞共同孵育 48 h 后, 细胞存活率没有明显下降, 且各处理组细胞存活率均高于 96%, 表明所制备的 MnSiO_3 具有良好的生物相容性。

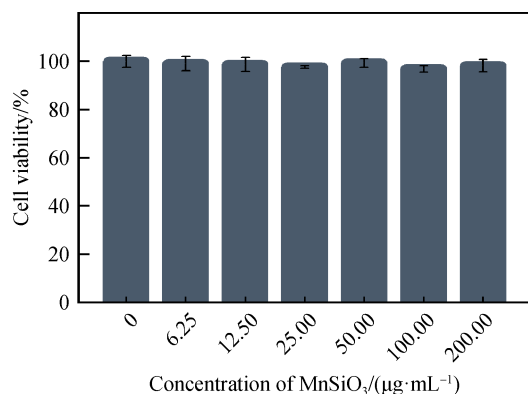


图 9 小鼠 3T3 细胞与不同浓度 MnSiO_3 培养 48 h 后的细胞存活率

Fig. 9 Survival rate of mouse 3T3 cells cultured with different concentrations of MnSiO_3 for 48 h

3 结论

1) 以 MnCl_2 和 Na_2SiO_3 为原料采用简单的共沉淀方法制备的 MnSiO_3 纳米颗粒, 粒度分布均匀, 平均粒径约为 190.1 nm, 稳定性能较好。

2) 在一定 pH 的磷酸盐缓冲溶液中, H_2O_2 存在

的条件下, MnSiO_3 纳米颗粒的形貌能够发生变化。在 pH 值为 7.0 时, MnSiO_3 纳米颗粒逐渐转变成 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 微米花球, 在 pH 值为 6.4 时, 大部分的 MnSiO_3 纳米颗粒转变成 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 微米花球。在 pH 值为 4.4 和 5.4 时, 形貌几乎不发生转变, 形貌转变呈现 pH 越高形貌转变越彻底的趋势。

3) 利用 MB 降解实验探究了 MnSiO_3 的催化性能, 结果显示了 pH 值越高其降解 MB 能力越强, 表明了其催化能力随着 pH 值升高而显著提升。

4) 在 pH=6.4 时, 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 MnSiO_3 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率达到 98.4%和 91.5%, 实现了在较高 pH 下具有较强的杀菌能力。

参考文献:

- [1] XIU W J, SHAN J Y, YANG K L, et al. Recent development of nanomedicine for the treatment of bacterial biofilm infections[J]. View, 2021, 2(1): 20200065.
- [2] JIA B Q, DU X C, WANG W J, et al. Nanophysical antimicrobial strategies: a rational deployment of nanomaterials and physical stimulations in combating bacterial infections[J]. Adv Sci, 2022, 9(10): 2105252.
- [3] WANG Y, YANG Y N, SHI Y R, et al. Antibiotic-free antibacterial strategies enabled by nanomaterials: progress and perspectives[J]. Adv Mater, 2020, 32(18): 1904106.
- [4] GE C C, WU R F, CHONG Y, et al. Synthesis of Pt hollow nanodendrites with enhanced peroxidase-like activity against bacterial infections: implication for wound healing[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28(28): 1801484.

- [5] WANG Z, LIU X Y, DUAN Y W, et al. Infection microenvironment- related antibacterial nanotherapeutic strategies[J]. *Biomaterials*, 2022, 280: 121249.
- [6] DUAN S, WU R N, XIONG Y H, et al. Multifunctional antimicrobial materials: from rational design to biomedical applications[J]. *Prog Mater Sci*, 2022, 125: 100887.
- [7] LIU Z W, ZHAO X Y, YU B R, et al. Rough carbon-iron oxide nanohybrids for near-infrared-II light-responsive synergistic antibacterial therapy[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(4): 7482–7490.
- [8] NAHA P C, LIU Y, HWANG G, et al. Dextran-coated iron oxide nanoparticles as biomimetic catalysts for localized and pH-activated biofilm disruption[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(5): 4960–4971.
- [9] LIU X P, YAN Z Q, ZHANG Y, et al. Two-dimensional metal-organic framework/enzyme hybrid nanocatalyst as a benign and self-activated cascade reagent for *in vivo* wound healing[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(5): 5222–5230.
- [10] TAO Y, JU E G, REN J S, et al. Bifunctionalized mesoporous silica-supported gold nanoparticles: intrinsic oxidase and peroxidase catalytic activities for antibacterial applications[J]. *Adv Mater*, 2015, 27(6): 1097–1104.
- [11] YANG N, GUO H, CAO C Y, et al. Infection microenvironment-activated nanoparticles for NIR-II photoacoustic imaging-guided photothermal/chemodynamic synergistic anti-infective therapy[J]. *Biomaterials*, 2021, 275: 120918.
- [12] SHAN J Y, LI X, YANG K L, et al. Efficient bacteria killing by Cu_2WS_4 nanocrystals with enzyme-like properties and bacteria-binding ability[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(12): 13797–13808.
- [13] HU D F, LI H, WANG B L, et al. Surface-adaptive gold nanoparticles with effective adherence and enhanced photothermal ablation of methicillin-resistant staphylococcus aureus biofilm[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(9): 9330–9339.
- [14] REDDI A R, JENSEN L T, CULOTTA V C. Manganese homeostasis in *saccharomyces cerevisiae*[J]. *Chem Rev*, 2009, 109(10): 4722–4732.
- [15] NI D L, BU W B, EHLERDING E B, et al. Engineering of inorganic nanoparticles as magnetic resonance imaging contrast agents[J]. *Chem Soc Rev*, 2017, 46(23): 7438–7468.
- [16] NA H, LEE J, AN K, et al. Development of a T1 Contrast agent for magnetic resonance imaging using MnO nanoparticles[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46(28): 5397–5401.
- [17] CHEN Y, YE D L, WU M Y, et al. Break-up of two-dimensional MnO_2 nanosheets promotes ultrasensitive pH-triggered theranostics of cancer[J]. *Adv Mater*, 2014, 26(41): 7019–7026.
- [18] SUN X, ZHANG G L, DU R H, et al. A biodegradable $\text{MnSiO}_3@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoplatfor for dual-mode magnetic resonance imaging guided combinatorial cancer therapy[J]. *Biomaterials*, 2019, 194: 151–160.
- [19] LI X W, ZHOU H, NIU Z H, et al. *In situ* 3D-to-2D transformation of Manganese-based layered silicates for tumor-specific T_1 -weighted magnetic resonance imaging with high signal-to-noise and excretability[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(22): 24644–24654.
- [20] TANG Z M, LIU Y Y, HE M Y, et al. Chemodynamic therapy: tumour microenvironment-mediated Fenton and Fenton-like reactions[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(4): 946–956.
- [21] LI X W, ZHAO W R, LIU X H, et al. Mesoporous Manganese silicate coated silica nanoparticles as multi-stimuli-responsive T_1 -MRI contrast agents and drug delivery carriers[J]. *Acta Biomater*, 2016, 30: 378–387.
- [22] NIU Z H, XIE M X, WEI Z C, et al. *In situ* structure transformation of a sprayed gel for pH-ultrasensitive nano-catalytic antibacterial therapy[J]. *Adv Healthcare Mater*, 2023: 2202441.
- [23] CAO S H, FAN J L, SUN W, et al. A novel Mn–Cu bimetallic complex for enhanced chemodynamic therapy with simultaneous glutathione depletion[J]. *Chem Commun*, 2019, 55(86): 12956–12959.
- [24] FAN X, WU X Z, YANG F, et al. A nanohook-equipped bionanocatalyst for localized near-infrared-enhanced catalytic bacterial disinfection[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61(8): e202113833.
- [25] FAN X, YANG F, NIE C X, et al. Biocatalytic nanomaterials: a new pathway for bacterial disinfection[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(33): 2100637.