

负载硫化铋纳米簇的硅基杂化胶束的制备及其光热抗菌性能

赵丽华, 王言帅, 尹昕妩, 毛叶琼, 牛德超

(华东理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200237)

摘 要: 铋基纳米材料作为一种新型光热试剂, 具有毒性低、环境友好、原料廉价易得等优势, 在生物光热治疗方面展示出较大的应用潜力, 但其光热转换效率和抗菌性能仍然较低。本研究首先基于课题组前期报道的“限域凝胶化”方法, 以普朗尼克聚合物 F127 和 3-巯基丙基-三甲氧硅烷为原料, 制备了有机硅氧骨架稳定胶束内核的硅基杂化胶束前驱体, 然后通过简便的“受限还原/硫化”方法, 即利用杂化胶束有机氧化硅网络内核中丰富的巯基团作为受限吸附位点, 硼氢化钠作为还原剂, 硫化钠作为硫化剂, 制备了超小且具有无定形结构的硫化铋团簇负载的硅基杂化胶束体系。结果表明, 该功能杂化胶束体系具有优异的光热性能, 其光热转换效率高达 86.93%, 这归因于具有缺陷结构的硫化铋团簇在硅氧骨架网络中的单分散稳定负载, 增强了硫化铋纳米材料在近红外光波段的光吸收能力。体外抗菌实验结果表明, 该体系在 808 nm 近红外光的辐照下展示出优异的光热抗菌性能且具有良好的生物相容性。

关 键 词: 氧化硅; 嵌段共聚物; 硫化铋; 光热性能; 抗菌剂

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)10-1129-08

Bismuth Sulfide Nanoclusters-loaded Silica-based Hybrid Micelles: Preparation and Photothermal Antibacterial Property

ZHAO Lihua, WANG Yanshuai, YIN Xinwu, MAO Yeqiong, NIU Dechao

(School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: As a new type of photothermal compound, bismuth-based nanomaterials have advantages of low toxicity, environmental friendliness, and cheap raw materials, showing great application potential in biological photothermal therapy, but their photothermal conversion efficiency and antibacterial property are still low. In this study, based on the confined gelation method reported by previous literature, a silica-based hybrid micellar precursor with organosilica-stabilized micellar cores was prepared using Pluronic polymer F127 and 3-mercaptopropyl-trimethoxy-silane as raw materials, and a facile “confined reduction/sulfuration” method was further developed, that is, the abundant thiol groups in the organosilica framework of the micelle core were used as restricted adsorption sites, sodium borohydride was used as reducing agent, and sodium sulfide was used as vulcanizing agent to prepare ultra-small and amorphous bismuth sulfide clusters-supported silica-based hybrid micellar system. The results show that the functional hybrid micellar system has excellent photothermal performance, and its photothermal conversion efficiency is up to 86.93%,

收稿日期: 2024-12-20; 收到修改稿日期: 2025-03-15; 网络出版日期: 2025-04-15

基金项目: 国家自然科学基金(32371406); 上海市优秀学术/技术带头人项目(22XD1421100)

National Natural Science Foundation of China (32371406); Program of Shanghai Academic/Technology Research Leader (22XD1421100)

作者简介: 赵丽华(1999–), 女, 硕士研究生. E-mail: Lizzzzz233@outlook.com

ZHAO Lihua (1999–), female, Master candidate. E-mail: Lizzzzz233@outlook.com

通信作者: 牛德超, 教授. E-mail: dcniu@ecust.edu.cn

NIU Dechao, professor. E-mail: dcniu@ecust.edu.cn

which may be attributed to monodisperse and stable loading of bismuth sulfide clusters with defective structure in the organosilica framework of hybrid micellar system, which enhances light absorption capacity of bismuth sulfide nanomaterials in the near-infrared wavelength range. The *in vitro* antimicrobial experiments show that this bismuth-containing system exhibits excellent photothermal antibacterial properties under irradiation of 808 nm near-infrared laser and good biocompatibility.

Key words: silicon oxide; block copolymer; bismuth sulfide; photothermal property; antibacterial agent

光热疗法作为一种新型光疗手段,因其无创性和操作简便,迅速在医学界崭露头角。这种疗法通过精准控制特定波长的光线来照射患者的皮肤或内部组织,触发其中含有光敏剂的物质发生反应,释放热量^[1]。这些热能不仅能够激活细胞内的化学反应,加速疾病的恢复过程,还能有效促进受损组织的再生与修复。光热疗法因安全性高,且对患者几乎不产生副作用,已经被证明是一种有效的肿瘤治疗方法,尤其适用于传统治疗手段无效或者存在不良副作用风险的肿瘤类型^[2]。此外,光热疗法还在感染创面、关节痛、慢性疼痛以及肌肉损伤等病症中显示出良好的治疗潜力^[3]。尽管如此,随着人们对医疗需求的提高,光热疗法的效率仍需进一步提升。

为此,科学家们一直在探索更先进、更安全的光热材料,以实现更加高效的光吸收和转换过程。近年来,铋基纳米材料作为一种新型光热试剂,具有毒性低、环境友好、原料廉价易得等优势,在生物光热治疗方面展示出较大的应用潜力。截至目前,人们已成功制备具有不同形貌的铋基纳米材料,如棒状、片状、针状、管状,这些结构展现出独有的物理特性^[4-7],在肿瘤诊疗等领域显示出良好的应用前景^[8-9]。Ni 等^[10]成功制备了一种硫化铋纳米棒用于双能量计算机断层扫描成像引导的光热疗法,通过破坏骨肉瘤细胞来抑制肿瘤生长,还可通过计算机断层扫描技术监测避免损伤正常组织。此外,Wu 等^[11]制备了一种富含氧空位的 BiOCl 材料,其具有全光谱吸收特性,在近红外激光下可实现光热性能,在 808 nm 照射时,光热转换效率可达 40%,从而有效清除原发性皮下肿瘤,预防肿瘤复发以及协同提高治疗效果。虽然铋基纳米材料在生物医学领域展示出良好的应用潜力,但其光热转换效率仍然较低。这主要是因为铋基材料的组成、微观结构及尺寸影响了其光吸收与转换效率。而传统方法制备的铋基材料通常光损耗大,光热疗效有限。因此,开发用于光热疗法的新型高光热转化效率铋基试剂仍然面临较大挑战。

为了克服上述挑战,本研究采用简便的“受限

还原/硫化”方法制备了负载硫化铋纳米团簇的 F127 有机氧化硅杂化胶束(BiS-FOMs)用于光热抗菌治疗。首先,采用课题组前期提出的“限域凝胶化”策略,基于嵌段共聚物 F127 的自组装行为和硅烷偶联剂 3-巯基丙基-三甲氧基硅烷(MPTMS)在胶束内核中的水解缩聚反应,制备富含巯基/双硫键基团的有机氧化硅稳定的杂化胶束结构;随后,采用“受限还原/硫化”方法,即利用杂化胶束有机氧化硅网络内核中丰富的巯基基团作为受限吸附位点,硼氢化钠作为还原剂,硫化钠作为硫化剂,制备了具有无定形结构的硫化铋簇负载的硅基杂化胶束体系,从而得到负载硫化铋纳米团簇(BiS)的 F127 有机氧化硅杂化胶束(FOMs)。研究表明,BiS-FOMs 具有优秀的光热转换能力,且具有良好的生物安全性和优异的光热抗菌性能。

1 实验方法

1.1 FOMs 的制备

在 10 mL 去离子水中加入 600 mg F127(分析纯, Sigma-Aldrich),搅拌 2 h 直至全部溶解,得到 F127 胶束(FMs)。再向溶液中添加 500 μL 氨水(质量分数 25%~28%,上海泰坦科技股份有限公司)和 400 μL 3-巯基丙基-三甲氧基硅烷(MPTMS,质量分数 95%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司),连续搅拌 24 h 后将该混合物转移至透析袋中透析 24 h(截留分子量 14000),除去残留物,并每隔 2 h 更换一次透析介质,得到 FOMs。

1.2 Bi-FOMs 的制备

在 3.5 mL 去离子水中加入 1.5 mL 上述 FOMs。然后,配制 10 mmol/L 硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)溶液 12 mL,搅拌 15 min 后,向其中加入溶解于 4 mL 冰水的 30 mmol/L 硼氢化钠(NaBH_4 ,质量分数 $\geq 96\%$,上海润捷化学试剂有限公司)(等物质的量)。在室温下以 600 r/min 转速搅拌 24 h 后,将溶液转移至透析袋中进行透析(截留分子量 14000),并每隔 2 h 更换一次

透析介质以去除残留物, 最终得到负载铋纳米团簇的 F127 有机氧化硅杂化胶束(Bi-FOMs)。

1.3 BiS-FOMs 的制备

在 4 mL Bi-FOMs 中添加 1 mL 浓度为 100 mmol/L 的硫化钠($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 质量分数 99%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)溶液, 在 70°C 下搅拌 4 h, 然后将该混合物转移至透析袋中进行透析(截留分子量 14000), 并每隔 2 h 更换一次透析介质, 以去除残留物, 最终得到 BiS-FOMs。

1.4 材料测试与表征

在 200 kV 工作电压下采用透射电镜(TEM, JEM-2100F, 日本电子株式会社)测定样品的粒度。采用动态光散射计(DLS, Malvern ZEN3700, 英国马尔文公司)测定样品在室温下的水合动力学大小和 Zeta 电位。采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Focus, 德国布鲁克公司)测定样品的物相, 其电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$ 。采用傅里叶变换红外光谱仪(INVENIO S-Hyperion3000), 通过 KBr 压片法获得傅里叶变换红外(FT-IR)光谱图。利用场发射扫描电镜(FESEM, S-4800, 日本日立)对试样进行元素能谱分析。通过 X 射线光电子能谱仪(XPS, 250 Xi, 美国赛默飞世尔技术有限公司)获得 XPS 图谱。采用紫外-可见(UV-Vis)分光光度计(UV-3600, 日本岛津株式会社)测定样品的 UV-Vis 光谱图。利用电感耦合等离子体光谱仪(ICP-OES, 752 ES, 美国安捷伦)测定样品的元素含量。使用电子顺磁共振波谱仪(EMX-8/2.7, 美国布鲁克公司)测定样品的分子原子结构。采用 FOTRIC 220S 热成像仪监测光热升温过程。

2 结果与讨论

2.1 BiS-FOMs 的合成及表征

BiS-FOMs 的制备流程如图 1 所示。首先, 将 F127 聚合物溶解于水中, 基于亲疏水组装机制形成纳米胶束结构; 然后基于 MPTMS 硅烷分子在碱性条件下的水解/缩聚反应, 在胶束内核中形成富含巯基和双硫键的硅氧骨架, 从而稳定胶束结构, 得到 FOMs。在 FOMs 溶液中加入 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 后, 利用巯基基团与铋离子的配位作用, 成功制得 Bi-FOMs。最后使用硫化钠对上述材料进行硫化处理, 得到 BiS-FOMs。值得注意的是, 在上述制备过程中, 铋物种在富含巯基/双硫键基团的有机硅氧骨架的杂化胶束内核中受到空间限制, 发生了还原和硫化反应, 基于这种微孔隙的受限空间以及铋离子与巯基基团的配位作用, 铋盐的还原和硫化反应只发生在杂化胶束的有机硅氧内核中, 显著提升了硫化铋纳米簇的分散性和生物稳定性。

利用高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)表征 FOMs 和 BiS-FOMs 的形貌和尺寸。图 2(a)显示, FOMs 颗粒大小均一, 平均尺寸约为 10 nm。元素分析结果进一步证实存在硫元素, 其来源于有机氧化硅骨架中的巯基和双硫键基团。通过 HAADF-STEM 照片可知, 经过还原和硫化反应后得到的 BiS-FOMs 的形貌和尺寸均未发生明显变化(图 2(b)), 表明形成的硫化铋纳米簇主要分布于有机氧化硅杂化内核中。进一步结合元素分析结果可知, 大部分硫元素和铋元素信号相互重叠, 表明成功负载了硫化铋纳米簇。

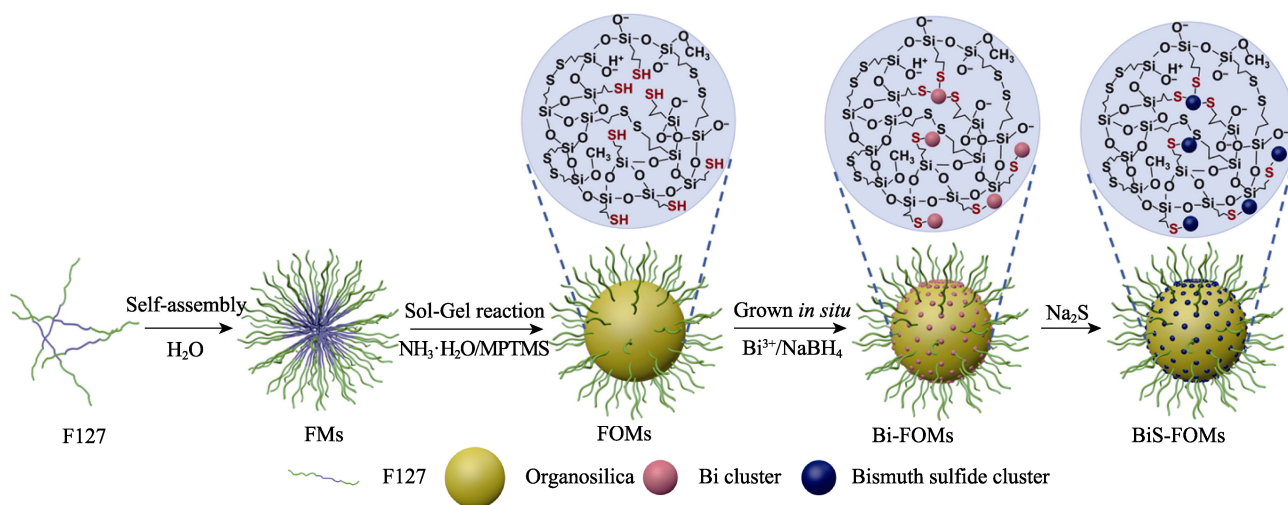


图 1 BiS-FOMs 的合成示意图

Fig. 1 Schematic diagram for the synthesis of BiS-FOMs

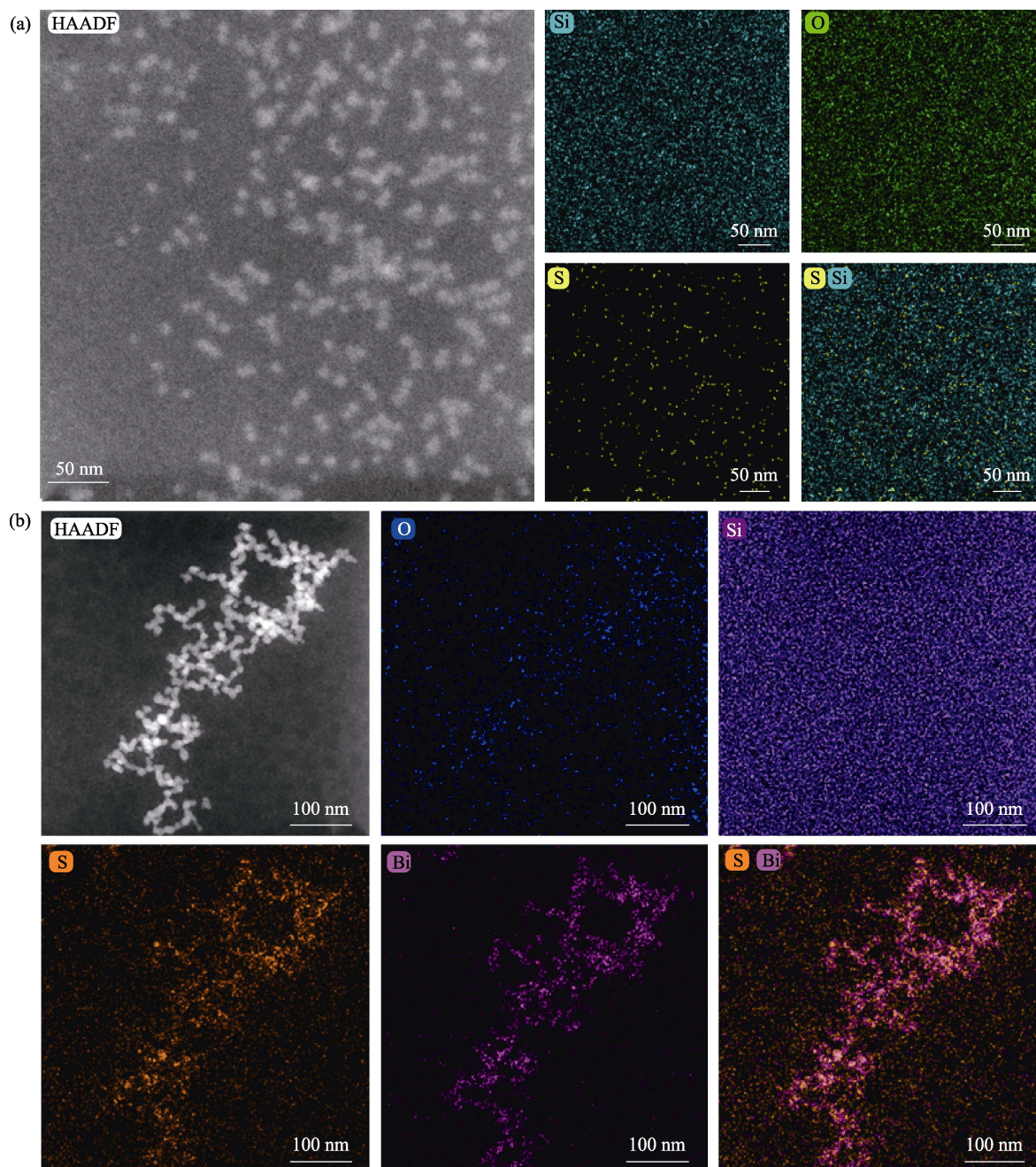


图 2 (a) FOMs 和 (b) BiS-FOMs 的 HADDF-STEM 照片和相应的元素分布图

Fig. 2 HADDF-STEM images of (a) FOMs and (b) BiS-FOMs and corresponding element mappings

采用动态光散射仪对 FOMs、Bi-FOMs 和 BiS-FOMs 的动力学粒径进行表征。如图 3(a)所示, 样品 FOMs 的平均动力学粒径为 10.8 nm。随着铋物种的引入, Bi-FOMs 的平均动力学粒径增大到 14.7 nm。相比于 Bi-FOMs, BiS-FOMs 的平均动力学粒径未发生明显变化, 进一步表明硫化反应仅发生在有机氧化硅骨架中。Zeta 电位结果(图 3(b))显示, 样品 FOMs、Bi-FOMs 和 BiS-FOMs 在水溶液中均呈现负电性。这主要归因于杂化胶束表面存在硅羟基基团。

采用傅里叶变换红外光谱仪对 FOMs、Bi-FOMs 和 BiS-FOMs 的表面官能团进行表征。如图 3(c)所

示, 2555 cm^{-1} 处出现了一个来源于巯基(S-H)伸缩振动特征峰, 表明巯基基团被成功引入 FOMs 的有机氧化硅骨架结构中。引入铋物种后, 该特征峰逐渐消失, 表明铋离子与巯基之间发生了配位作用, 消耗了巯基基团, 形成 Bi-S 配位键。为了进一步表征 BiS-FOMs 中铋物种的结晶情况, 对 FOMs、Bi-FOMs 和 BiS-FOMs 进行了 XRD 表征。如图 3(d)所示, 所有样品的 XRD 图谱中未出现明显的硫化铋结晶峰, 表明硫化铋主要以无定形团簇形式存在于杂化胶束的有机氧化硅内核中。通过对比这三个样品的 XRD 图谱还可以看出, 在 $2\theta=18.8^\circ$ 、 23.1°

处出现的两个明显衍射峰主要来源于 F127 聚合物, 而非铋物种的结晶衍射峰。

通过 XPS 对 Bi-FOMs、BiS-FOMs 的元素组成和价态进行表征。图 4(a, b)显示, 经拟合计算得出的 Bi-FOMs 中 Bi 的价态主要为 Bi^0 (占比 32.30%) 和 Bi^{3+} (占比 67.70%), BiS-FOMs 中 Bi 的价态主要为 Bi^0 (占比 47.97%) 和 Bi^{3+} (占比 52.03%)。其中, 结合能位于 157.03 和 162.13 eV 处的特征峰分别对应于低价态铋的 $\text{Bi}4f_{7/2}$ 和 $\text{Bi}4f_{5/2}$ 自旋轨道双态, 而结合能位于 157.48 和 162.09 eV 处的特征峰分别对应于高价态铋的 $\text{Bi}4f_{7/2}$ 和 $\text{Bi}4f_{5/2}$ 自旋轨道双态。此外, 硫化反应前后 S2p 位于 162.13 和 163.41 eV 的双特征峰向较低的结合能方向移动至 162.04 和 163.08 eV。

这一现象表明, Bi 物种在受限空间中通过硫化反应生成硫化铋团簇结构的过程中可能产生了硫空位^[12-13]。采用拉曼光谱图进一步表征硫化铋团簇^[14]。如图 4(c)所示, FOMs 在 2555 cm^{-1} 处的峰代表 S-H, 而在 Bi-FOMs 和 BiS-FOMs 中该特征峰消失, 表明巯基被消耗^[15]。此外, 相比于 FOMs 和 Bi-FOMs, BiS-FOMs 在 $200\sim300\text{ cm}^{-1}$ 低波数区域处出现明显的特征峰, 这主要归因于硫化铋中 Bi-S 键的伸缩振动和弯曲振动^[16]。

2.2 生物稳定性

为了研究 BiS-FOMs 的生物稳定性, 利用 DLS 监测了其在不同生理介质中的动力学粒径变化。通过连续 3 d 的点取样, 测定了 BiS-FOMs 在去离子

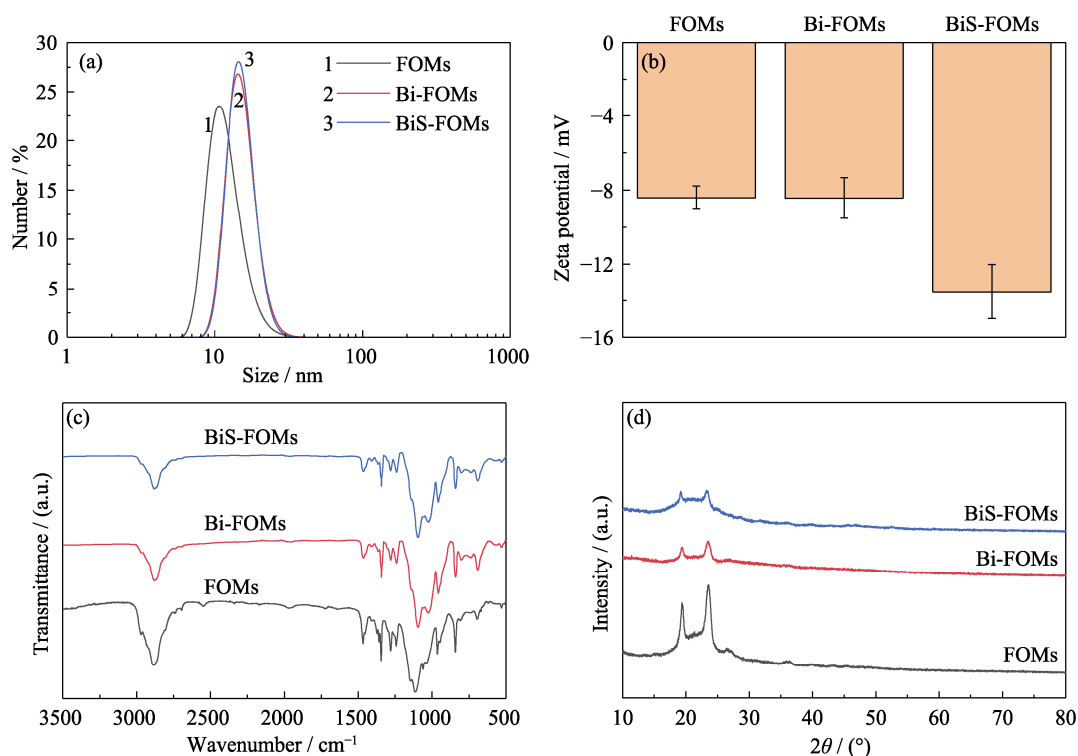


图 3 FOMs、Bi-FOMs、BiS-FOMs 的(a)粒径分布、(b) Zeta 电位、(c) FT-IR 光谱图和(d) XRD 图谱

Fig. 3 (a) Size distributions, (b) Zeta potentials, (c) FT-IR spectra and (d) XRD patterns of FOMs, Bi-FOMs, and BiS-FOMs

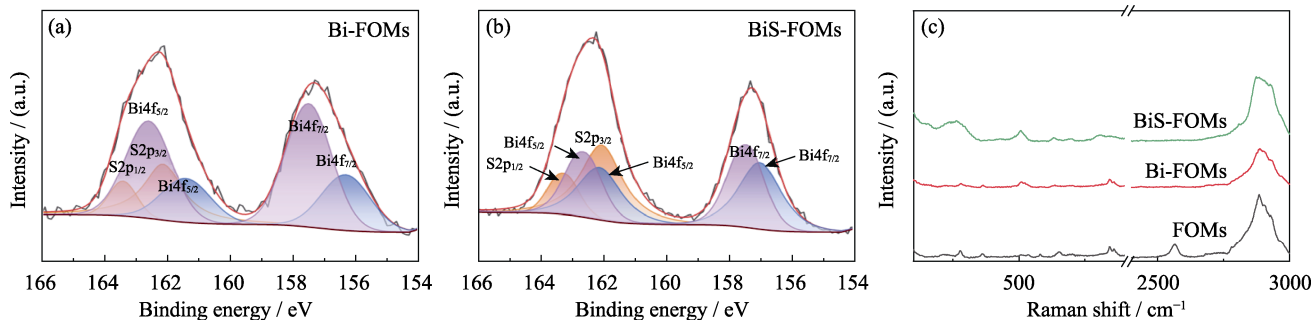


图 4 不同样品的(a, b) XPS 图谱和(c)拉曼光谱图

Fig. 4 (a, b) XPS spectra and (c) Raman spectra of different samples

水、磷酸盐缓冲溶液(PBS, pH 7.4)和 DMEM 细胞培养基中的粒径变化。如图 5 所示, BiS-FOMs 在不同生理介质中的动力学尺寸变化幅度较小, 表明 BiS-FOMs 具有良好的生物稳定性。如图 6 所示, 使用 808 nm 激光器(1.5 W/cm^2)持续照射 BiS-FOMs 1 h 后, 吸光度几乎没有发生变化, 表明其具有良好的光热稳定性。值得指出的是, UV-Vis 吸收光谱图中存在陡降现象, 这可能是 UV-Vis 分光光度计在切换光源时导致的曲线误差。

2.3 体外光热性能

图 7(a)为 FOMs、Bi-FOMs 和 BiS-FOMs 在低 Bi 质量浓度(60 mg/L)下的 UV-Vis 吸收光谱。从图中可以看出, 相比 FOMs、Bi-FOMs, BiS-FOMs 在近红外区域具有更强的吸收, 表明硫化反应生成的硫化铋团簇结构显著改善了该材料体系的光吸收能力。为了验证这个观点, 将 Bi 质量浓度提升至 600 mg/L, BiS-FOMs 在波长为 750~830 nm 范围内显示出增强的光吸收性能(图 7(b))。并且使用 808 nm 激光照射时, BiS-FOMs 温度在 5 min 之内从 23°C 升至 51°C , 升幅达到 28°C (图 7(c))。相比之下, 样品

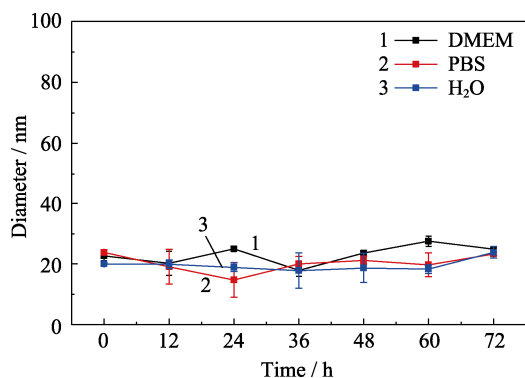


图 5 BiS-FOMs 在水、PBS (pH 7.4)及 DMEM 培养基中的水化动力学尺寸变化

Fig. 5 Variations hydrodynamic diameters of BiS-FOMs in water, PBS (pH 7.4) and DMEM medium

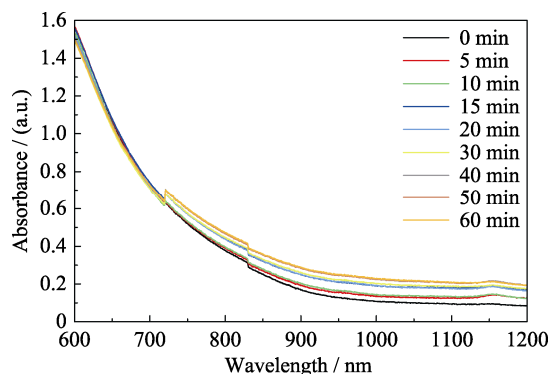


图 6 BiS-FOMs 的 UV-Vis 吸收光谱图

Fig. 6 UV-Vis absorption spectra of BiS-FOMs

Colorful figure is available on website

Bi-FOMs 几乎没有升温效果, 这主要归因于其在近红外区域的光吸收能力较弱。从图 7(a)的 UV-Vis 吸收光谱图还可看出, Bi-FOMs 和 BiS-FOMs 均在波长为 380 nm 处出现一个较为明显的吸收峰^[17], 其可能对应于 Bi_2O_3 的紫外吸收特征峰。这表明, 在 BiS-FOMs 制备过程中的还原阶段, 部分低价态的铋物种可能被氧化为氧化铋团簇结构, 但该结构并未贡献 BiS-FOMs 在近红外区域的光吸收性能。因此, BiS-FOMs 的光热性能主要来源于具有硫空位缺陷的硫化铋团簇, 而不是有机氧化硅结构中也存在的氧化铋团簇。

进一步对 BiS-FOMs 的体外光热性能进行了表征。从图 7(d)可以看出, Bi 质量浓度是影响 BiS-FOMs 光热性能的关键因素之一。在功率密度为 1.5 W/cm^2 的 808 nm 激光照射 5 min 内, 随着 Bi 质量浓度增大, 温度变化量(ΔT)逐渐增加, BiS-FOMs 材料的光热性能增强, 尤其当 Bi 质量浓度为 600 mg/L 时温度变化量达 28°C 。除了浓度效应外, 激光功率密度同样对材料的光热性能有重要影响。如图 7(e)所示, 随着激光功率密度增加, BiS-FOMs 的升温能力也得到了显著提升。

同时, 光热稳定性是评价材料光热性能的一个重要指标。为了表征 BiS-FOMs 在长时间激光照射下的光热稳定性, 本研究进行了光热循环实验。如图 7(f)所示, 在 1.5 W/cm^2 、808 nm 激光的连续照射下, BiS-FOMs 经历四次温度循环后, 其光热升温效果未受到明显影响, 表明 BiS-FOMs 具有优异的光热稳定性。

为了计算该材料的光热转换效率, 对 BiS-FOMs 进行长时间的激光照射并完整记录温度升降曲线。如图 7(g)所示, BiS-FOMs 经 808 nm 激光照射 10 min 后, 温度从 23.9°C 升高到 61.6°C , 显示出良好的升温能力。通过理论计算可知, BiS-FOMs 的光热转换效率达到 86.93%, 显著优于已报道的其他硫化铋基光热材料(表 1)。这种增强的光热转换效率可能归功于具有硫空位缺陷结构的硫化铋团簇在杂化胶束的硅氧骨架网络中的合成受限, 即通过对超小硫化铋团簇的单分散稳定负载, 增强了其在近红外光波段的光吸收能力, 进而提高了该材料体系的光热转换效率。

2.4 体外抗菌性能及细胞毒性

为了研究 BiS-FOMs 的体外光热抗菌性能, 本研究选取金黄色葡萄球菌作为模型菌种, 研究了不同 Bi 质量浓度的 BiS-FOMs 材料对金黄色葡萄球菌的杀伤能力。如图 8(a, b)所示, 在 808 nm 激光照射 10 min 内, 随着 Bi 质量浓度增加, 材料的抗菌性能

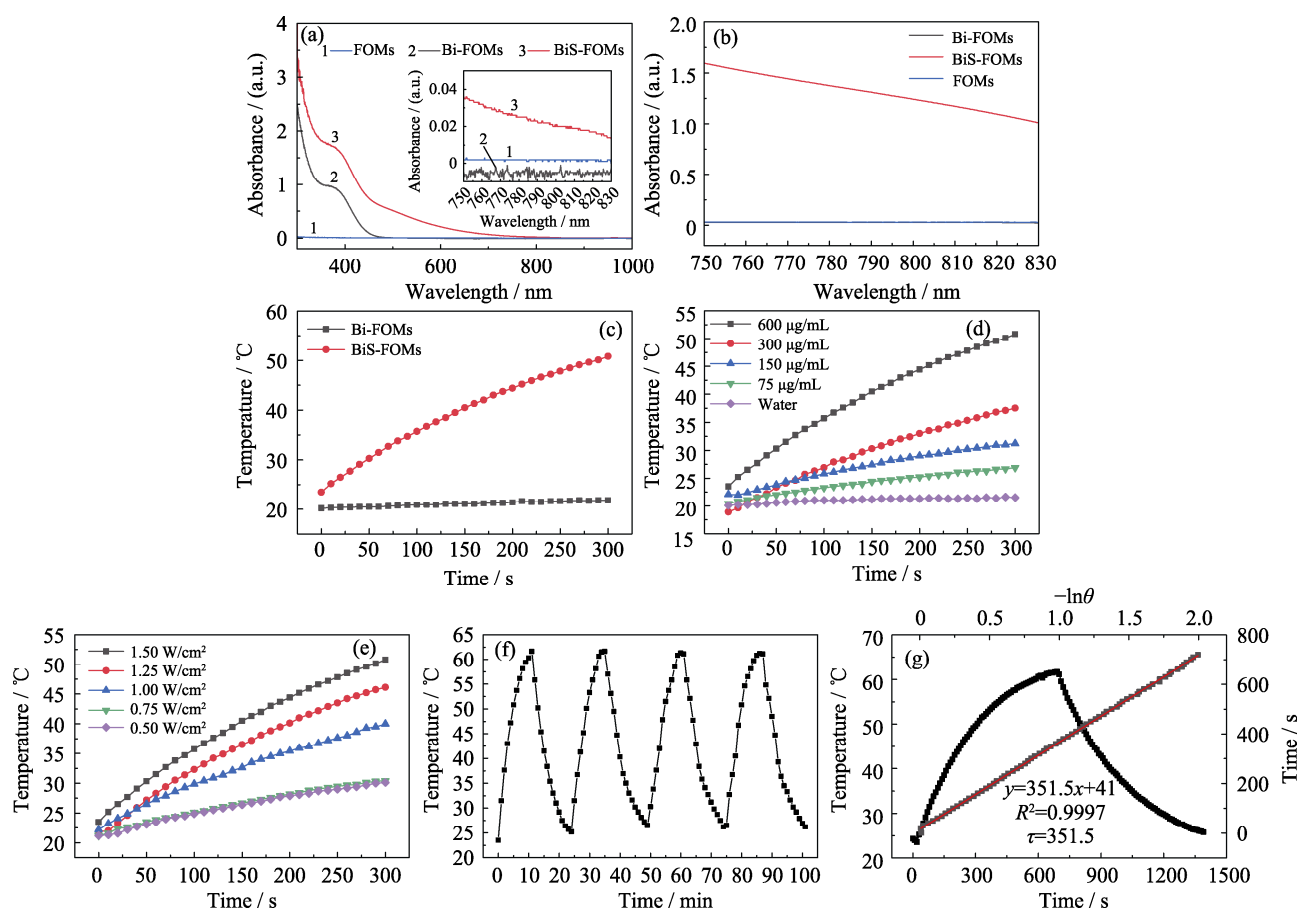


图 7 FOMs、Bi-FOMs 和 BiS-FOMs 的体外光热性能

Fig. 7 Photothermal performance of FOMs, Bi-FOMs and BiS-FOMs

(a, b) UV-Vis absorption spectra of samples with Bi concentration of 60 (a) and 600 mg/L (b); (c) Temperature-time curves of samples under 808 nm laser radiation for 5 min (power density of 1.5 W/cm², Bi concentration of 600 mg/L); (d) Temperature-time relationship of BiS-FOMs with different Bi concentrations under 808 nm laser irradiation for 5 min (power density of 1.5 W/cm²); (e) Temperature-time relationship of BiS-FOMs with Bi concentration at 600 mg/L under 808 nm laser irradiation with different power densities for 5 min; (f) Four ramp-up/down cycle curves of BiS-FOMs with or without laser radiation (1.5 W/cm², 808 nm, 600 mg/L for Bi); (g) Photothermal conversion efficiency of BiS-FOMs (1.5 W/cm², 808 nm, 600 mg/L for Bi); Colorful figures are available on website

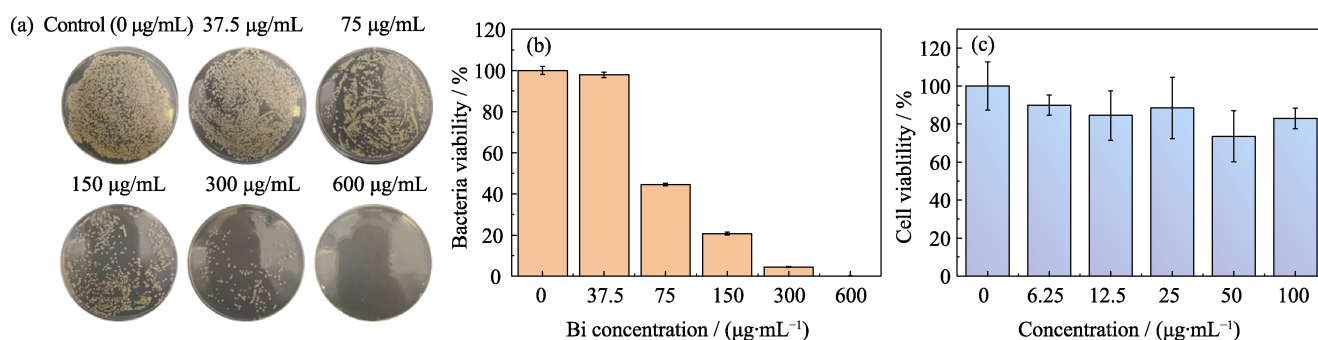


图 8 BiS-FOMs 的抗菌性和细胞相容性

Fig. 8 Antibacterial effect and cytocompatibility of BiS-FOMs

(a) Digital photos and (b) quantitative colonies of *Staphylococcus aureus* treated with BiS-FOMs at different Bi concentrations under 808 nm laser (1.5 W/cm²) radiation for 10 min; (c) *In vitro* cell survival rates of HUVECs treated with BiS-FOMs at different Bi concentrations for 48 h

也随之增强。当 Bi 质量浓度达到 600 mg/L 时, 细菌几乎完全被杀灭, 表明该材料具有优异的光热抗菌性能, 有望作为一种新型光热抗菌材料用于感染难愈创面等疾病的高效修复治疗。

为了评估 BiS-FOMs 对正常细胞的生物安全性,

选取人脐静脉内皮细胞(HUVECs)作为模型细胞, 采用 CCK-8 法对 BiS-FOMs 的细胞相容性进行研究。如图 8(c)所示, 当 Bi 质量浓度达到 50 µg/mL 时, 培养 48 h 后的 HUVECs 的存活率仍大于 70%, 表明 BiS-FOMs 具有良好的细胞相容性。

表 1 已报道的 Bi 基光热材料在波长 808 nm 激光照射下的光热转化效率

Table 1 Photothermal conversion efficiency of reported Bi-based materials under 808 nm wavelength laser irradiation

Material	Photothermal conversion efficiency, η	Concentration/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Power density/ ($\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Ref.
Bi_2S_3	33.58%	100	0.75	[18]
Bi_2S_3 -Au NRs	51.06%	100	0.75	[18]
Au/ Bi_2S_3 NFs	58.3%	180	2	[19]
Fe_3O_4 @PDA@BSA- Bi_2S_3 NPs	47.6%	900	1	[20]
$\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ - Bi_2S_3 @PSIOAm NCs	31%	300	1	[21]
Au- Bi_2S_3 HNSCs	~15%	50	1	[22]
Au@ Bi_2S_3	35.30%	125	2	[23]
$\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Cu}_2\text{S}/\text{Cu}_3\text{BiS}_3$	43.8%	200	0.75	[24]
BiS-FOMs	86.93%	600	1.5	This work

3 结论

1) 基于普朗尼克聚合物 F127 的自组装行为和课题组前期提出的“限域凝胶化”方法, 制备了有机氧化硅稳定胶束内核的杂化胶束体系(FOMs), 进一步通过一种简便“受限还原/硫化”方法, 即基于有机氧化硅骨架中的受限空间及特定的巯基吸附位点, 铋离子的还原及硫化反应只发生在有机氧化硅骨架结构上的策略, 显著提升了硫化铋纳米簇的分散性和稳定性, 最终制备了负载硫化铋团簇的有机氧化硅杂化胶束体系(BiS-FOMs), 该体系在不同生理环境下均显示出较好的稳定性, 且粒径分布均一。

2) BiS-FOMs 表现出良好的光热性能和光热稳定性, 其光热转化效率高达 86.93%。体外抗菌实验表明, BiS-FOMs 具有卓越的光热抗菌能力。

参考文献:

- [1] ZHI D F, YANG T, O'HAGAN J, *et al.* Photothermal therapy. *Journal of Controlled Release*, 2020, **325**: 52.
- [2] LI C W, CHENG Y, LI D W, *et al.* Antitumor applications of photothermal agents and photothermal synergistic therapies. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, **23**(14): 7909.
- [3] HE Z Y, BU P Z, XU K, *et al.* Remodeling of the pro-inflammatory microenvironment in osteoarthritis via hydrogel-based photothermal therapy. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2024, **7**(2): 36.
- [4] LV H W, ZHOU X M, YANG G, *et al.* Bismuth@bismuth sulfide core@shell structure for near infrared II light triggered photothermal therapy. *ChemistrySelect*, 2024, **9**(12): e202304834.
- [5] YE M L, SHI F, SHEN M, *et al.* Composite soft-template method synthesis and biosensing application of hedgehog-like bismuth sulfide micro-nanostructures. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, **613**: 126094.
- [6] SUN B, FENG T T, DONG J, *et al.* Green synthesis of bismuth sulfide nanostructures with tunable morphologies and robust photoelectrochemical performance. *CrystEngComm*, 2019, **21**(9): 1474.
- [7] ANASANE N, AMETA R. Morphologies of nanostructured bismuth sulphide and Mn (II) doped bismuth sulphide nanoparticles: characterization and application. *Materials Science-Poland*, 2017, **35**(1): 6.
- [8] SHAHBAZI M A, FAGHFOURI L, FERREIRA M P A, *et al.* The versatile biomedical applications of bismuth-based nanoparticles and composites: therapeutic, diagnostic, biosensing, and regenerative properties. *Chemical Society Reviews*, 2020, **49**(4): 1253.
- [9] NIKODIMOS Y, HUANG C J, TAKLU B W, *et al.* Chemical stability of sulfide solid-state electrolytes: stability toward humid air and compatibility with solvents and binders. *Energy & Environmental Science*, 2022, **15**(3): 991.
- [10] LI Y H, TAN X X, WANG H, *et al.* Spectral computed tomography-guided photothermal therapy of osteosarcoma by bismuth sulfide nanorods. *Nano Research*, 2023, **16**(7): 9885.
- [11] FANG Q L, XU Y, LUO L J, *et al.* Controllable synthesis of layered black bismuth oxidechloride nanosheets and their applications in internal tumor ablation. *Regenerative Biomaterials*, 2022, **9**: rbac036.
- [12] SONG S L, LIAO L, LEI H, *et al.* Purification of iodine from high-temperature argon environment by bismuth sulfide-modified zeolite. *Atomic Energy Science and Technology*, 2025, **59**(1): 57.
- [13] DING F C, WANG Q J, ZHOU S F, *et al.* Synthesis of Bi_2S_3 thin films based on pulse-plating bismuth nanocrystallines and its photoelectrochemical properties. *Royal Society Open Science*, 2020, **7**(8): 200479.
- [14] CHENG J H, FENG W L, YANG X Z, *et al.* High-performance Bi_2S_3 photodetector based on oxygen-mediated defect engineering and its wafer-scale fast fabrication. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, **679**: 373.
- [15] ZHAO Z W, CHI Z R, SUN Q Q, *et al.* Preparation and performance of palladium clusters-loaded silica-based hybrid micelles. *Journal of East China University of Science and Technology*, 2023, **49**(4): 498.
- [16] ZHANG X, QIAO X F, SHI W, *et al.* Phonon and Raman scattering of two-dimensional transition metal dichalcogenides from monolayer, multilayer to bulk material. *Chemical Society Reviews*, 2015, **44**(9): 2757.
- [17] YU N, LIU X L, LU Z W, *et al.* Polymorph control, phase transitions and photocatalytic activity of bismuth oxide with emphasis on sodium-impurity effects. *Ceramics International*, 2025, **51**(18): 24960.
- [18] CHENG D Y, CHANG Y, FENG Y L, *et al.* Deep-level defect enhanced photothermal performance of bismuth sulfide-gold heterojunction nanorods for photothermal therapy of cancer guided by computed tomography imaging. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, **57**(1): 246.
- [19] ZHAO X S, LI S W, HUANG T D, *et al.* Synthesis of Au/ Bi_2S_3 nanoflowers for efficient photothermal therapy. *New Journal of Chemistry*, 2020, **44**(43): 18724.
- [20] LUO K Y, ZHAO J L, JIA C Z, *et al.* Integration of Fe_3O_4 with Bi_2S_3 for multi-modality tumor theranostics. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**(20): 22650.
- [21] LU X, LI Y, BAI X, *et al.* Multifunctional $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ - Bi_2S_3 @polymer nanocomposites for computed tomography imaging guided photothermal ablation. *Science China Materials*, 2017, **60**(8): 777.
- [22] WANG X, ZHANG C Y, DU J F, *et al.* Enhanced generation of non-oxygen dependent free radicals by Schottky-type heterostructures of Au- Bi_2S_3 nanoparticles via X-ray-induced catalytic reaction for radiosensitization. *ACS Nano*, 2019, **13**(5): 5947.
- [23] WANG W N, PEI P, CHU Z Y, *et al.* Bi_2S_3 coated Au nanorods for enhanced photodynamic and photothermal antibacterial activities under NIR light. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **397**: 125488.
- [24] YU G D, LIU A L, JIN H L, *et al.* Urchin-shaped $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Cu}_2\text{S}/\text{Cu}_3\text{BiS}_3$ composites with enhanced photothermal and CT imaging performance. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, **122**(7): 3794.