

纳米光热材料在抗菌领域的研究进展

王英泮^{1,2}, 李开淮¹, 殷茂力¹, 李伟¹

[1. 安徽工程大学 纺织服装学院, 安徽 芜湖 241000; 2. 复旦大学 聚合物分子工程国家重点实验室(复旦大学), 上海 200438]

摘要: 耐药菌的出现极大地提高了临床发病率及死亡率, 并对人们的生活及医疗系统造成了很大的冲击。耐药菌的快速变异和新抗菌药研发的滞后, 迫切需要新的抗菌手段以应对上述问题。光热疗法 (PTT) 是一种将太阳能转换成热能 (光热转换), 提高局部温度, 进而杀死细菌的新型抗菌技术。PTT 具有独特的抗菌机制, 产生耐药菌的可能性较低, 在抗菌领域具有独特的优势。各种具有光热转换效果的纳米粒子以及基于此设计的纳米复合材料是 PTT 的关键。该文综述了近年来光热剂 (PTAs) 在抗菌领域的研究进展, 总结了 PTAs 的种类及应用领域, 对 PTT 抗菌发展存在的问题进行了分析, 对未来研究的重点和方向进行了展望, 以期对 PTAs 抗菌材料的研究提供新的思路。

关键词: 抗菌性; 光热治疗; 近红外光; 纳米材料; 应用

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 07-1435-12

Research progress on photothermal nanomaterials in antibacterial applications

WANG Yingfeng^{1,2}, LI Kaizhun¹, YIN Maoli¹, LI Wei¹

[1. School of Textile and Garment, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, Anhui, China; 2. State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers (Fudan University), Fudan University, Shanghai 200438, China]

Abstract: The appearance of drug-resistant bacteria has led to a sharp increase in clinical incidence and mortality, significantly impacting human life and medical systems. In order to address the problems of drug-resistant bacteria mutations and the prolonged process in antibiotics investigation, the development of new antibiotic methods is essential and urgent. Photothermal therapy (PTT), a novel antibacterial technique, utilizes solar energy to generate thermal energy, which raises the temperature in the local area so as to eliminate the bacteria. With its unique antibacterial mechanism, PTT reduces the possibility of drug-resistant bacteria formation, thus providing a special advantage in the antibacterial field, with various photothermal nanoparticles and nanocomposites the key. In this review, the latest research on the design and synthesis of various photothermal agents (PTAs) was discussed, followed by summarization on their development and applications. Finally, the existing problems and the future directions of PTT antibacterial applications were analyzed to provide reference experience for the design and synthesis of PTAs materials with efficient antibacterial properties.

Key words: antibacterial properties; photothermal therapy; near-infrared light; nanomaterials; application

由于抗生素的滥用, 耐药菌感染在世界范围内
严重威胁着人类生命健康。世界卫生组织 (WHO)

已将抗生素耐药性列为三大公共威胁之一。根据美
国卫生与公众服务部 (HHS) 2019 年的数据, 由于

收稿日期: 2023-08-13; 定用日期: 2023-10-17; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230661

基金项目: 聚合物分子工程国家重点实验室 (复旦大学) 开放研究课题 (K2023-20); “纺织面料”安徽省高校重点实验室安徽省纺织工程技术研究中心联合开放基金项目 (2021AETKL14); 安徽省高校优秀青年人才支持计划项目 (gxyq2022024); 安徽工程大学校级科研项目 (Xjky2022073)

作者简介: 王英泮 (1989—), 男, 博士生, E-mail: wangyingfeng@ahpu.edu.cn。

抗生素滥用及耐药细菌的出现, 美国每年发生 2 万例细菌感染和 3.5 万例死亡; 预计到 2050 年, 全世界每年将有 1000 万人死于耐药性细菌感染^[1]。更为严重的是, 耐药菌的出现会使本身罹患基础性疾病的病人病情加重, 进而引发败血症, 甚至导致病患死亡^[2]。基于此, 寻找具有高效、稳定、安全的新颖抗菌方法非常重要。

传统的抗菌方法包括离子抗菌法〔包括银 (Ag)、金 (Au)、铜 (Cu) 及锌 (Zn) 等〕和抗生素抗菌法, 虽然已有几百年的历史, 仍广泛用于抗菌领域, 但尚不明确其抗菌机理以及潜在的生物安全性, 需进一步研究及解决。此外, 抗菌药物滥用所带来的多重耐药菌已成为医疗卫生领域的又一大难题^[3]。早期研究发现, 高温对细菌的繁殖及活性具有明显的抑制作用, 针对细菌的热处理是有效的抗菌方式^[4]。基于此, 能够产生高温的光热疗法 (PTT) 成为可替代抗生素疗法的新型抗菌方法, 它是利用近红外光 (NIR) 照射光热剂, 诱发材料光热效应并产生高温杀死细菌的新型抗菌方法。光热抗菌可通过外部刺激特定材料, 改变其理化性质, 进而导致细菌死亡。此法可很好地避免细菌耐药性及材料生物相容性等问题, 成为当前研究的热点。光热剂 (PTAs) 吸收光能后会转换成热量, 引起局部温度上升, 从而破坏细菌细胞壁或细菌表面膜结构, 进而引发细菌死亡。理想的 PTAs 应具备合成简便、光热转换效率高、生物相容性良好等特点, 其独特的优势使其在治疗癌症、净化污水、光催化以及抗菌领域取得了广泛的应用^[5-7]。

PTAs 光热转化的机制可分为 3 个类别: 等离子体局部加热、非辐射松弛和分子热振动^[8]。而根据 PTAs 产生的最终温度, PTT 又可分为轻度热 (< 42 °C)、热疗 (42~48 °C) 和热消融 (>48 °C)^[9]。前 2 个阶段往往需要结合其他疗法才能有效杀菌, 而热消融可通过破坏细菌的 DNA 和蛋白质杀死细菌, 当温度达到 50 °C 时, 细菌生长得到明显抑制。实验表明, 780~1000 nm 的近红外光是最合适的光源, 而 PTAs 则是决定 PTT 抗菌效果的关键。

基于此, 本文将目前常用的 PTAs 和抗菌机理进行分类, 如图 1 所示。对 PTAs 的相关研究进展进行综述, 总结各类 PTAs 的抗菌机理、合成及其应用领域, 为设计及合成具有高效抗菌性能的 PTAs 提供参考。

1 光热剂的分类

1.1 贵金属纳米材料

贵金属光热剂, 如纳米 Au、Ag 和 Pt 等, 其结构中具有表面等离子体激元共振 (LSPR) 效应, 在

吸收特定波长光能的条件下可在其表面生成振荡自由电子, 从而产生热量诱导细菌死亡^[10]。这一独特的特性使其在光热治疗中备受青睐。

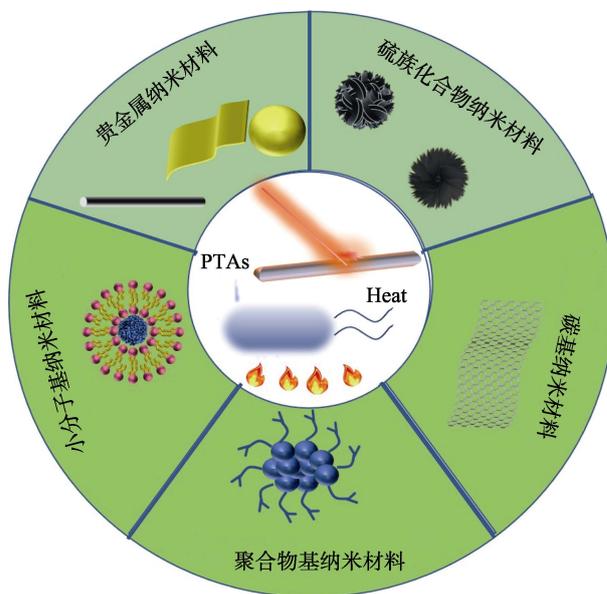


图 1 光热剂分类及其抗菌机理

Fig. 1 Classification and antibacterial mechanism of photothermal agents

纳米 Au 具有较高的红外光吸收率和较低的发光量子产率, 可实现光子到声子的高效转换, 成为高效光热剂的备选材料之一^[11]。WANG 等^[12]利用氨基聚乙二醇巯基 (NH₂-PEG-SH) 将万古霉素 (Van) 硫醇化, 从而方便地锚定在 Au 纳米星材料 (AuNSs) 上, 开发了一种基于 Van 修饰的 Au 纳米星材料 (AuNSs@Van), 可以有效地靶向革兰氏阳性菌细胞壁的 D-丙氨酸-D-丙氨酸 (D-Ala-D-Ala) 部分, 并在细菌表面上锚而主动靶向革兰氏阳性菌。其设计原理如图 2a 所示。相较其他种类的纳米 Au 材料, Au 纳米星材料具有尖锐的尖角及较高的比表面积, 因而具有更高的光热转换效率和载药量^[13]。这种改性 Au 纳米星材料可以与革兰氏阳性菌细胞壁进行靶向结合, 从而实现远红外照射下的靶向高效杀菌。SUARASAN 等^[14]制备了三角形的 Au 纳米颗粒 (AuNTs), 其独特的比表面积表现出优异的光热转换效率, 制备流程如图 2b 所示。除上述 Au 纳米材料外, 其他 Au 纳米结构材料, 如 Au 纳米球、Au 纳米笼等也不断地应用在光热抗菌治疗中。

作为另一种贵金属材料——纳米 Ag, 其在近红外光的照射下不仅能产生表面等离子体共振效应, 还能释放游离 Ag⁺与细菌细胞壁中含硫的分子进行结合, 进而对细菌的细胞分裂和呼吸造成影响, 最终导致细菌死亡^[15]。为了增加纳米 Ag⁺在光热抗菌

中的光热转换效果, 如图 2c 所示, FAN 等^[16]通过简单的种子生长法, 合成了具有三角形的 Ag 纳米片 (AgNPIs)。由于 AgNPIs 特殊的三角形态和较大的比表面积, 使其具有更高的等离子体共振效应, 样品的光热转换效率可达 40%。在 AgNPIs 合成中, 均匀的各向异性 Ag 种子通过还原以及两性粒子缓冲剂 4-羟乙基哌嗪乙磺酸 (HEPES) 的形状引导, 使得 AgNPIs 在反复近红外辐照后仍保留了纳米片的锋利尖端, 增强了在近红外光下的光热稳定性, 进而提升了样品的抗菌效果。CHEN 等^[17]通过将纳米 Ag 涂覆在 4-巯基苯甲酸 (4-MBA) 改性的 Au 纳米棒表面, 制备出核-壳纳米结构的光热材料 (AuNRs@Ag)。如图 2d 所示, 通过在 AuNRs@Ag 表面包覆一层牛血清白蛋白 (BSA), 在增强材料

生物安全性的同时, 可以基于表面增强拉曼散射 (SERS) 实现体外抗菌过程的检测。随着近红外光的照射, 材料表面的 Ag 壳层会逐渐刻蚀, 在释放出 Ag^+ 的同时, 也会加强光热转换效率, 表现出 Ag^+ /PTT 高效协同抗菌活性。

除纳米 Ag 外, 纳米 Pt 材料同样具有较好的光热治疗效果。如图 2e 所示, 基于纳米点促进伤口愈合的特性, ZHANG 等^[18]合成了一种具有优异体内生物安全性的 Au-Pt 纳米点 (AuPtNDs)。这种 Au-Pt 纳米点具有较高的光热转换效率及光热稳定性, 在 808 nm 近红外光照射下, 可以生成羟基自由基, 从而达到化学动力学疗法 (CDT), 具有协同抗菌的效果, 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌有很好的抑制性能。

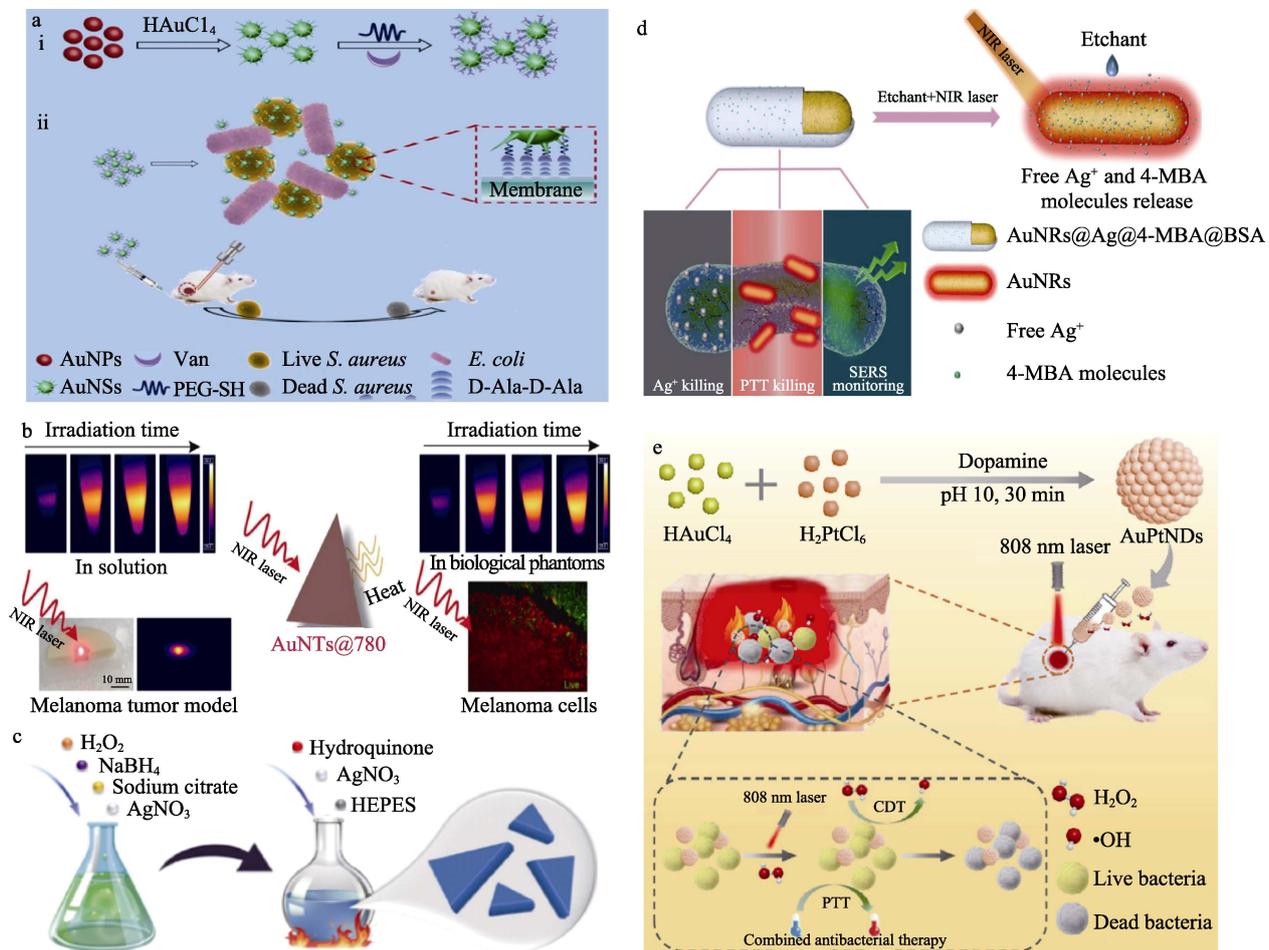


图 2 AuNSs@Van 的制备和应用示意图 (a): AuNSs@Van 的制备示意图 (i), AuNSs@Van 在 808 nm 光照下靶向杀灭耐甲氧西林金黄色葡萄球菌 (MRSA) (ii)^[12]; 三角形 Au 纳米片的制备示意图 (b)^[14]; 种子生成法合成 Ag 纳米板及其光热抗菌的应用 (c)^[16]; 可蚀刻等离子体 SERS 纳米材料协同抗菌及抗菌过程监测 (d)^[17]; 具有高过氧化物酶样活性和光热转换效率的 Au-Pt 纳米点用于抗菌治疗 (e)^[18]

Fig. 2 Schematic illustration of preparation and application of AuNSs@Van (a): Schematic diagram of preparation of AuNSs@Van (i), AuNSs@Van for distinguishing and killing MRSA using 808 nm light (ii)^[12]; Schematic diagram of preparation of triangular Au nanoparticles (b)^[14]; Synthesis of Ag nanoplates by seeded-growth strategy and its application to photothermal antibacterial (c)^[16]; Etchable plasmonic SERS nanotags for synergistic bacterial killing and antibacterial process monitoring (d)^[17]; Au-Pt nanodots with high-peroxidase-like activity and photothermal conversion efficiency for antibacterial therapy (e)^[18]

作为早期研究最多的贵金属纳米光热剂, 由于合成方法较简单, 且通过改变纳米材料的尺寸可增强表面等离子体激元共振效应, 达到增强光热转换效率等特性而引起人们的关注。但是如何保证其生物安全性, 以及解决金属纳米粒子容易聚集及保持分散等课题, 是目前贵金属基 PTAs 材料的研究重点及难点。针对金属材料杂化、功能化及形貌设计是目前此类材料的主要研究方向。

1.2 硫族化合物纳米材料

硫族化合物纳米材料得益于其低带隙、显著的自旋轨道耦合以及半导体特性等优势, 使其在纳米光热材料的抗菌中得到应用^[19]。硫族化合物是包含一种或多种硫族元素的材料, 通常是硫化物、硒化物和碲化物。由于其细胞相容性及非靶向细胞的毒性, 硫族化合物在实际应用时存在诸多限制。基于此, 硫族化合物通常与生物相容性较好的材料进行共混或封装, 实现多级协同抗菌; 此外, 通过对硫族化合物纳米材料形貌的控制, 增大自身的比表面积, 从而提高其材料光热转换性能, 达到提高光热抗菌效率的效果。

二硫化钼 (MoS_2) 具备固有的抗菌活性, 有利于表面修饰和载药, 近红外光热转换效率较为优异。ZHANG 等^[20]研究发现, 聚多巴胺 (PDA) 在 MoS_2 纳米片表面涂抹后, 通过共价偶联的方式与抗体 (免疫球蛋白 A, IgG) 和硫醇化聚乙二醇 (PEG-SH) 结合, 得到了 $\text{MoS}_2@PDA\text{-PEG/IgG NSs}$ (MPPI NSs), 如图 3a 所示。这种改性 MoS_2 材料具有良好的体内及体外生物安全性; 由于 IgG 的存在, MPPI NSs 对金黄色葡萄球菌的靶向性较未改性的 MoS_2 高 5 倍; 在红外光照射下, MPPI NSs 对生物被膜及感染组织中的金黄色葡萄球菌均具有优异的靶向清除效果。WANG 等^[21]在 MoS_2 纳米片中掺杂 Cu^{2+} , 合成了复合纳米片材料 ($\text{MoS}_2@Cu^{2+}$), 见图 3b。研究发现, $\text{MoS}_2@Cu^{2+}$ 相较于 MoS_2 纳米片展现出更为优异的近红外光热性能, 且在 660 nm 可见光下同样具有较好的抗菌效果, 对金黄色葡萄球菌的抑菌率达到 99.64%。

作为硫族化合物纳米材料家族中的另一个重要的物质——硫化铜 (CuS), 在创伤愈合方面具有积极的促愈合作用。CuS 结构中的 Cu^{2+} 可促进成纤维细胞的增殖, 同时起到抵御细菌及预防细胞衰老的作用^[22]。MO 等^[23]利用光热及光动力效应 (PDT) 原理, 通过水热法合成的富含硫空位的 CuS 纳米片 (V_S), 在 808 nm 近红外光照射下具有很高的杀菌效果 (图 3c)。 V_S 会促进材料吸收光谱的红移, 提

升材料的光能利用率。这种材料不但具有很高的光热转换效率 (41.8%), 在远红外照射下还能产生大量的单线态氧 ($^1\text{O}_2$), 对大肠杆菌和枯草杆菌具有很好的抗菌效果。不同结构的 CuS 改性可展现出不同的抗菌效果。WANG 等^[24]采用四臂星形热敏聚异丙基丙烯酰胺 (4sPNIPAm) 修饰 CuS 纳米颗粒 (CuS NPs), 制备了光热纳米颗粒 (CuS-PNIPAm NPs)。如图 3d 所示, CuS-PNIPAm NPs 经 4sPNIPAm 改性后, 会使细菌聚集并将其捕获, 在 34 °C 以上时, 经红外光照射几分钟后引发细菌死亡, 对顽固慢性伤口的治疗具有很高的应用价值。LI 等^[25]通过模板辅助法构建了一种 NIR-II 窗口三模协同抗菌阳离子 $\text{CuS (cCuS) @万古霉素 (Van)}$ 纳米体系 (cCuS@Van)。如图 3e 所示, 这种材料对 1064 nm 激光 (NIR-II 窗口) 具有较强的热响应性、良好的光热转换能力 ($\eta=49.12\%$), 可实现满意的局部热疗和更深的组织穿透。正电荷的修饰使 cCuS@Van 纳米颗粒更容易接近细菌细胞膜并聚集在细菌周围, 提升其破坏细菌细胞膜的能力。Van 在其表面的修饰也使得 cCuS@Van 纳米颗粒具有更强的靶向作用和抗生素导向的化学杀菌作用。三重抗菌模式使此纳米颗粒能够达到快速有效的杀菌效果。

此外, 硒类及碲类金属化合物同样作为金属基纳米光热材料被广泛研究。与金属硫化物相比, 金属硒化物具有多种抗菌机制, 如释放活性氧 (ROS)、金属阳离子、破坏细胞壁和影响基因表达等, 可有效抑制细菌生长^[26]。MIAO 等^[27]合成了一种具有高性能的二维硒化锑纳米片 (Sb_2Se_3 NSs)。在近红外光照射下, 此纳米片仅需 5 min 即可根除多种细菌, 其抗菌机理如图 3f 所示。当 Sb_2Se_3 NSs 接触细菌后, 经近红外光照射, 纳米片升温并且产生 ROS, 从而起到协同杀死细菌的作用。金属碲化物同样具有较高的透射率和吸收系数^[28]。LIU 等^[29]利用单宁酸 (TA) 可以抑制细胞壁合成的特性, 将其修饰在碲化铌 (NbTe_2) 上。这种纳米材料在近红外光下可杀死金黄色葡萄球菌和大肠杆菌, 并具有极高的生物安全性。

由于较高的成本及生物安全性等问题, 贵金属纳米材料在实际应用中受到了一定的限制。作为一种光热转换效率可以媲美贵金属的纳米材料, 硫族化合物纳米材料具有很好的应用前景。通过形貌控制、材料杂化结构设计以及相关药物的负载, 在降低材料成本的同时提高材料的光热转换效率及协同抗菌效果, 是硫族化合物纳米光热材料的主要研究方向。

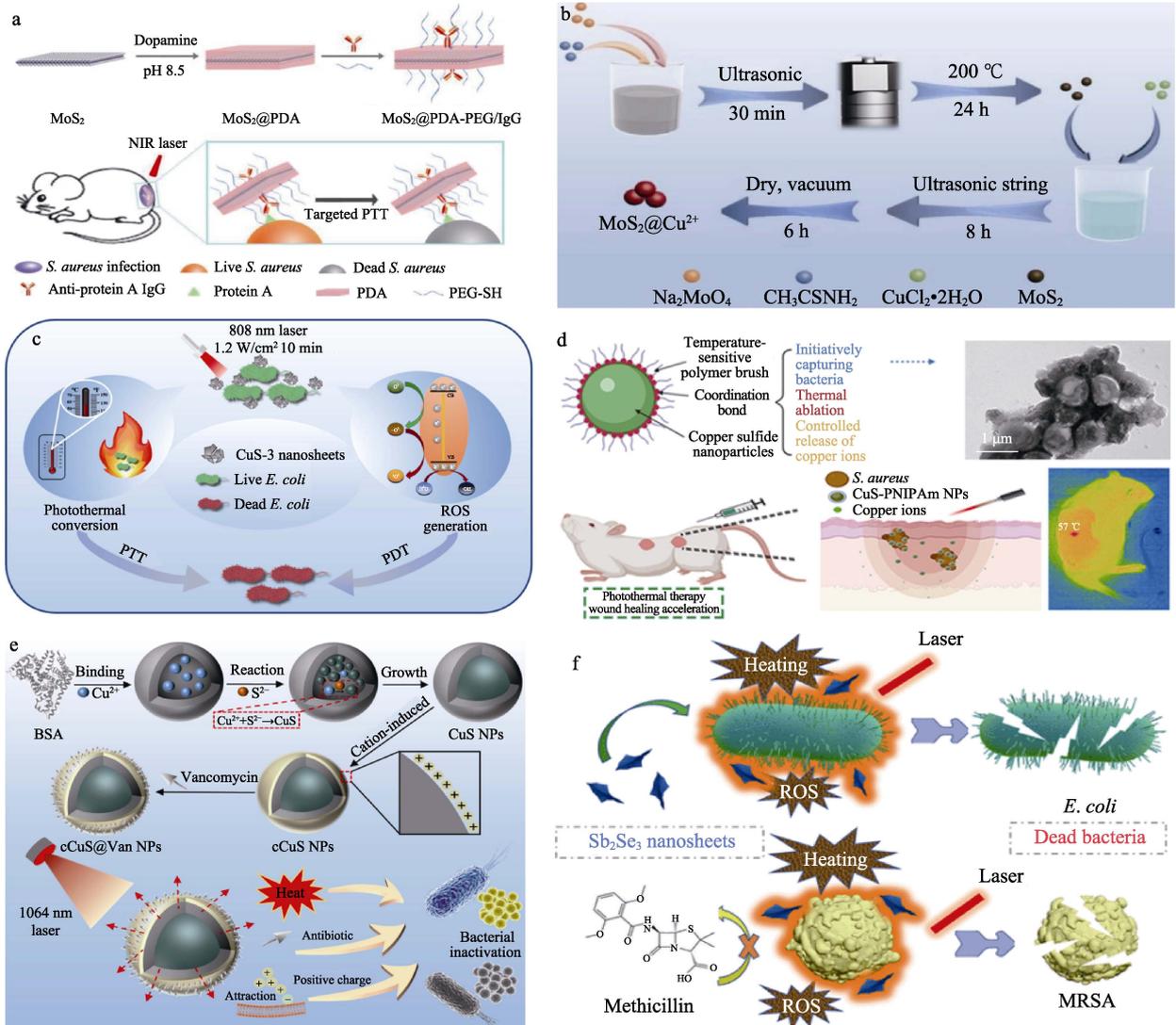


图 3 MoS₂@PDA-PEG/IgG NSs (MPPI NSs) 的制备及其在金黄色葡萄球菌局灶性感染靶向光热抗菌的应用 (a)^[20]; MoS₂@Cu²⁺ 的制备示意图 (b)^[21]; 富含硫空位的 CuS 纳米片光热和光动力抗菌机理 (c)^[23]; CuS-PNIPAm NPs 细菌捕获及光热抗菌示意图 (d)^[24]; cCuS@Van 纳米颗粒的抗菌机理示意图 (e)^[25]; 二维 Sb₂Se₃ 纳米片杀灭大肠杆菌和耐甲氧西林金黄色葡萄球菌 (MRSA) 示意图 (f)^[27]

Fig. 3 Preparation of MoS₂@PDA-PEG/IgG NSs (MPPI NSs) and their application for targeted PTT of *S. aureus* focal infection (a)^[20]; Schematic illustration of fabrication process of MoS₂@Cu²⁺ (b)^[21]; Photothermal and photodynamic antimicrobial mechanism of CuS nanosheets rich in sulfur vacancies (c)^[23]; Photothermal treatment by CuS-PNIPAm NPs with the ability to actively capture and kill bacteria (d)^[24]; Schematic diagram of antibacterial mechanism of cCuS@Van NPs (e)^[25]; Schematic diagram of kills *E. coli* and methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA) of 2D Sb₂Se₃ nanosheets (f)^[27]

1.3 碳基纳米材料

碳基纳米材料独特的光学性能和优异的电子导热性, 使其具有较好的抗菌性及生物相容性^[30]。作为有机类材料, 碳基纳米材料的抗菌机理与贵金属基材料有所不同。碳基纳米材料较宽的可见光吸收范围使绝大部分的光子被碳材料吸收, 进而引发电子能级跃迁。激发态的电子不稳定, 可通过辐射跃迁、无辐射跃迁、传能和猝灭等方式回到基态, 放出能量; 另一方面, 碳基纳米材料独特的颜色可彻底吸收光源, 提高材料的电子/导热性能。研究表明, 不同维度的碳基纳米材料对细菌的靶向性以及抗菌

效果有很大的影响^[31]。因此, 通过在前期调整合成参数, 如表面功能化、合成药品的选择以及合成环境的优化等, 都可能影响其抗菌及抗生物膜的机制与能力。

石墨烯材料作为碳基纳米材料的代表, 在 PTT 抗菌领域中得到了广泛的应用。ROMERO 等^[32]以氧化石墨烯 (GO) 和纳米氧化石墨烯 (nGO) 作为光响应材料, 用于抗菌领域, 如图 4a 所示。当使用 630 nm 的可见光照射 GO 与 nGO 表面时, 发现二者在 PTT 与光动力抗菌治疗 (PDT) 的联合作用下, 能够杀死金黄色葡萄球菌以及大肠杆菌, 其在伤口

感染治疗领域中具有很大的应用潜力。WANG 等^[33]利用甘露糖改性的 β -环糊精衍生物 (CDM) 以及石墨化氮化碳 ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) 对 GO 进行了功能化改性, 成功制备出氧化石墨烯/石墨化氮化碳抗菌材料 (CDM/GO/CN)。CDM/GO/CN 具有优异的光热转换性能, 对大肠杆菌有较好的抑制作用, 并在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 存在下能产生 ROS, 形成协同抗菌作用, 从而达到杀死细菌的目的 (图 4b)。LIU 等^[34]研究发现, 还原氧化石墨烯 (rGO) 在石墨烯类碳基材料中的抗菌性能仅次于 GO, 但纯 rGO 的光热转换效率较低, 无法实现对细菌的有效杀灭。TAN 等^[35]将具有较高光热转换效率的 Ag 与 rGO 耦合, 制备了纳米复合材料 (rGO/Ag)。在 15 和 30 $\mu\text{g/mL}$ 2 种不同质量浓度下, rGO/Ag 可在近红外辐射 (功率密度 0.30 W/cm^2 , 时间 10 min) 下杀死近 100% 的大肠杆菌和多耐肺炎克雷伯菌, 并在后续的生物相容性实验中展现出良好的生物相容性。

碳纳米管 (CNT) 在光热抗菌领域同样具有较为广泛的应用。CNT 中的碳原子为 sp^2 杂化, 其未

杂化的 p 电子由于共轭形成了广泛的 π 键, 使电子可以快速转移^[36]。HE 等^[37]利用 N -羧乙壳聚糖 (CEC) 溶液和聚氧乙烯聚氧丙烯醚 (Pluronic F127) /CNT (PF127/CNT) 分散体复合, 制备了水凝胶材料 (CEC/PF/CNT), 其止血性能表现出色, 并且有良好的压缩恢复性能, CNT 的存在使其具有良好的光热抗菌性能 (图 4c)。

作为新兴的碳基纳米材料, 碳量子点 (CDs) 具有良好的生物相容性及可控的光学特性等优点。YAN 等^[38]利用荧光碳点 (CD) 作为载体, 与姜黄素 (Cur) 复合制备 CD/Cur 纳米材料。这种复合纳米材料在可见光照射下具有协同的光动力及光热效果, 显著提高了 CD/Cur 对革兰氏阳性菌和阴性菌的灭活效率, 并表现出较低的细胞毒性。

然而, 碳基纳米材料的高疏水性、高成本及复杂的制备工艺依旧是碳基纳米材料研发及应用的瓶颈。合成流程简化、可控的碳基纳米材料是未来此类材料的研发重点。此外, 材料本身的长期生物安全性也是需解决的重要问题。

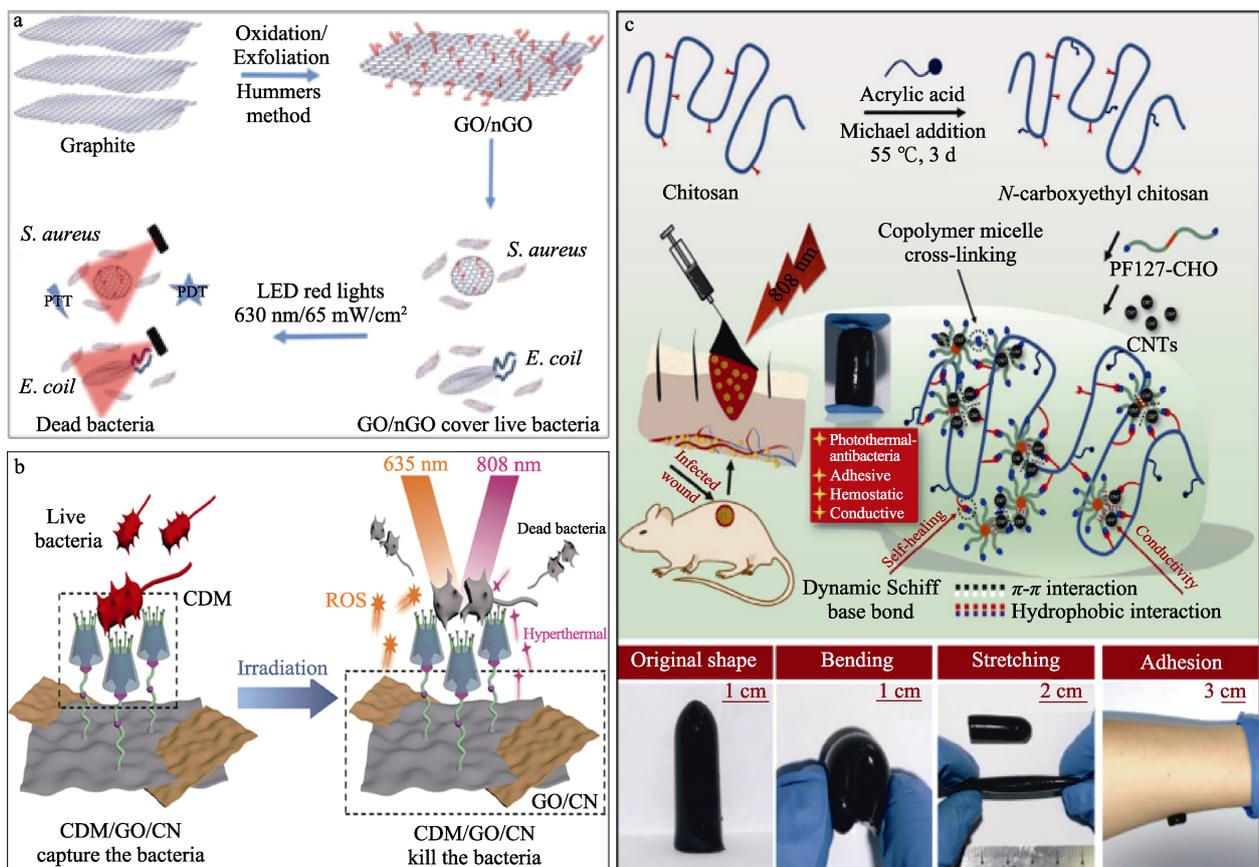


图 4 GO 和 nGO 在可见光照射对大肠杆菌及金黄色葡萄球菌的 PTT/PDT 抗菌示意图 (a)^[32]; CDM/GO/CN 结构及抗菌机理示意图 (b)^[33]; CEC/PF/CNT 水凝胶制备示意图及 CEC/PF/CNT 水凝胶的原始形状、弯曲、拉伸形状的特征和黏附行为 (c)^[37];

Fig. 4 PTT/PDT antibacterial diagram of GO and nGO in the presence of *E. coli* and *S. aureus* under irradiation in visible light (a)^[32]; Schematic illustration of structure and antibacterial mechanism of CDM/GO/CN (b)^[33]; Schematic representation of CEC/PF/CNT hydrogel preparation and original shape, bending, stretching shape representations and adhesion behavior of CEC/PF/CNT hydrogel (c)^[37]

1.4 聚合物基纳米材料

聚合物基纳米材料在体内环境中表现出良好的生物相容性、高光热转换能力以及可忽略不计的毒性, 成为 PTT 应用中有潜力的候选者^[39], 但它存在的靶向性及结合特异性较差等特点, 使其进一步的应用受到了限制。因此, 基于聚合物基纳米材料较高的生物安全性, 采用特定靶向配体与其进行功能化负载, 是该类材料的主要研究方向。它们一些独特的碳键可利用分子热振动, 通过晶格振荡将光能转换成能量^[40]。如聚多巴胺 (PDA)、聚苯胺 (PANI) 等具有较强的光捕获能力、良好的光稳定性和生物降解性, 近年来在抗菌领域的应用中得到了极大的关注, 并广泛地应用在 PPT 领域中。

PDA 纳米材料体系的抗菌效果主要依靠光热效应实现, 但这种纳米体系在光照条件下容易造成热量分布不均, 可能造成正常细胞的损伤^[41]。因此, 有必要对 PDA 类材料进行功能化改性以实现协同抗菌及靶向抗菌。QI 等^[42]首先将具有一定光热转换能力的氧化锌 (ZnO) 作为载体, 使用 PDA 包覆, 并与赖氨酸 (ϵ -pL) 偶联, 形成 ZnO@PDA- ϵ -pL 复合材料。如图 5a 所示, ZnO@PDA- ϵ -pL 具有优异的光热转换效率, 经 808 nm 近红外光照射 10 min 后温度达到 53.2 °C, 可破坏细菌的细胞完整性,

并且这种复合材料对细菌具有捕获能力, 其在治疗细菌伤口感染方面具有较大的应用潜力。为了在破坏细菌细胞结构的同时能提高材料的生物相容性, HU 等^[43]利用硫醇-聚乙二醇 (mPEG-SH) 和万古霉素 (Van) 修饰 PDA 纳米颗粒, 制备出细菌靶向颗粒材料 (PDA-PEG-Van), 其制备流程及抗菌机理如图 5b 所示。mPEG-SH 在纳米颗粒表面形成壳层结构, 极大地提高了材料的生物相容性以及长期循环稳定性; PDA-PEG-Van 可以靶向作用于耐甲氧西林金黄色葡萄球菌 (MRSA), 并且在 808 nm 近红外光的照射下, 破坏 MRSA 的细胞完整性, 提高了材料的抗菌效率。

作为最早的聚合物基纳米光热材料, PANI 除了自身优异的光热转换能力外, 还具有特殊的光稳定性, 使其可达到重复光热治疗的效果^[44]。KIM 等^[45]使用 4-羟基苯乙酮季铵化的聚乙烯吡咯烷酮 (C-PVP) 与 1,3-丙烷磺酰制得聚乙烯吡咯烷酮磺基甜菜碱 (PVPS)。PVPS 对 PANI 进行修饰, 制备了一种基于 PANI 的抗菌涂层 (PVPS:PANI)。如图 5c 所示, 质量浓度为 1 g/L 的抗菌涂层在近红外光照射 3 min 后能够有效杀死革兰氏阳性菌和阴性菌, 为研究具有抗菌保护的表面涂层材料提供了新的策略。

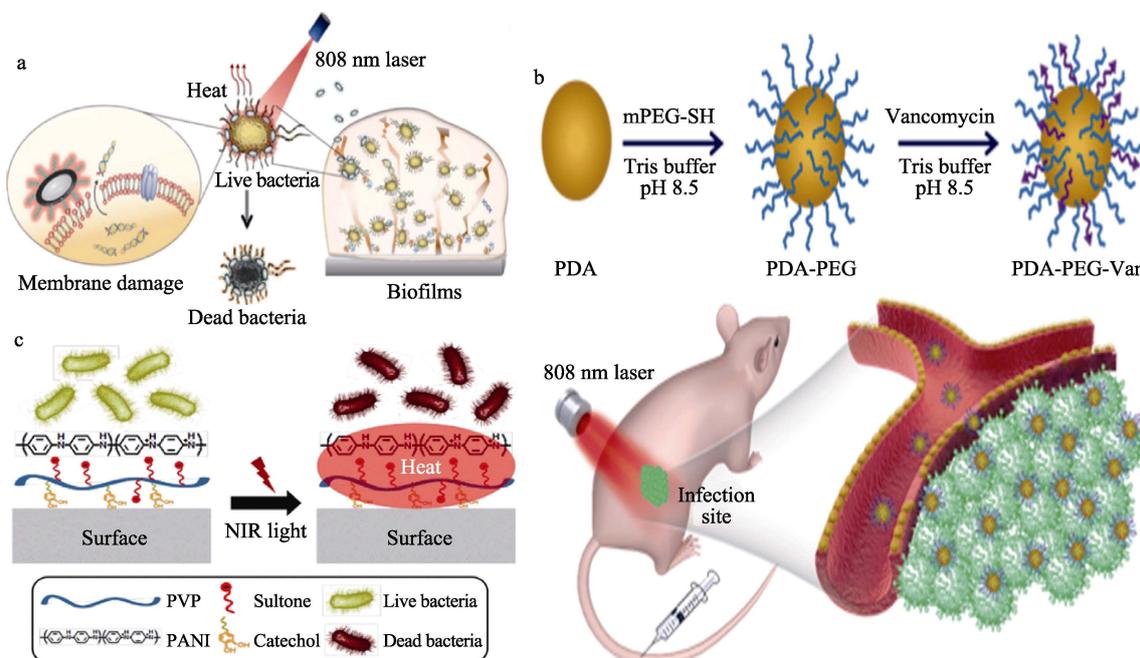


图 5 ZnO@PDA- ϵ -PL 抗菌机理示意图 (a)^[42]; PDA-PEG 和 PDA-PEG-Van 纳米粒子的合成及近红外光下 PDA-PEG-Van 光热清除 MRSA 感染的机制示意图 (b)^[43]; PVPS:PANI 涂层的制备及其在近红外光下对材料表面细菌的光热抗菌机理 (c)^[45]

Fig. 5 Schematic diagram of antibacterial mechanism of ZnO@PDA- ϵ -PL (a)^[42]; Synthetic route of PDA-PEG and PDA-PEG-Van nanoparticles and schematic diagram of mechanism involved in photothermal eradication of MRSA-associated infections by PDA-PEG-Van under NIR light (b)^[43]; Preparation of PVPS:PANI coating and its photothermal antibacterial mechanism of bacteria on the surface of materials under near infrared light (c)^[45]

聚合物基纳米材料在材料的设计方面具有更高的可控性,可以实现多种功能化纳米材料的设计,并和其他类型的材料形成协同抗菌。但作为有机高分子聚合物,聚合物基纳米材料中光敏基团的稳定性也为此类材料的研发带来了一定的挑战。

1.5 小分子基纳米材料

尽管有关贵金属基、碳基以及聚合物基纳米材料已有较多报道,但材料制备过程及光热稳定性等问题仍无法得到有效解决,这极大地限制了它们在临床上的应用。普鲁士蓝(PB)、黑磷(BP)、红磷(RP)以及菁基染料等小分子 PTT 材料开始引起人们的关注。此类小分子基纳米材料具有优异的生物相容性,PB 等有机小分子 PTT 纳米材料已被美国食品药品监督管理局(FDA)批准用于放射性元素中毒治疗^[46]。然而,小分子基纳米材料存在着固有的局限性,如疏水性较差、稳定性较低、光热转换效率较低等问题。对小分子基纳米材料进行功能化改性和封装,是目前该类材料发展的主流趋势。

CHEN 等^[47]研究发现,将镧系元素(Yb)负载在用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和铁氰化钾 $\{K_3[Fe(CN)_6]\}$ 制作的 PB 上制备的 PB-Yb 纳米材料,可大幅度提高其光热转换效率。如图 6a 所示,在 PB 纳米立方体中掺杂 Yb³⁺显著提高了材料的光热转换效率,并且在 808 nm 的近红外光照射下对大肠杆菌的灭活率可达

96%。MA 等^[48]采用 Ag 纳米粒子对 PB 进行修饰,制备出光响应纳米立方体(AgPB),如图 6b 所示。AgPB 的纳米立方体结构可极大地提高材料的光热转换效率,而 PB 的铁离子金属有机框架结构在 808 nm 近红外光照射下会不断释放 Fe³⁺和 Fe²⁺,产生大量氧化的中间产物,进一步抑制了细菌的繁殖;纳米 Ag 的存在提高了材料的光动力性能,使 AgPB 具有三重协同抗菌性能。

吡咯菁绿(ICG)具有良好的生物相容性,它的近红外光激发波长可以更深入地穿透组织内部,并能产生相对较高的热量^[49]。TOPALOGU 等^[50]用 809 nm 的激光照射 ICG,发现其对革兰氏阳性菌及其阳性耐药菌的抗菌率均能达到 95%。BP 和 RP 由于良好的降解性和较高的光热转换效率近些年受到了广泛的关注。OUYANG 等^[51]设计了一种单分散超顺磁性硒化亚铁(FeSe₂)改性的黑磷纳米片(BPs),并用甲氧基聚乙二醇胺(mPEG-NH₂)对其进行修饰,有效地增强了 BPs 的光热转换效率。

相较于其他 PTAs 纳米材料,有机小分子 PTAs 具有较好的生物相容性和安全性,并常用于抗菌及抗肿瘤治疗中。然而这类纳米材料也存在较为突出的问题,如光热转换效率不高、纳米材料分散性较差等,极大地制约了材料的发展,并成为小分子纳米 PTAs 材料未来的研究方向。

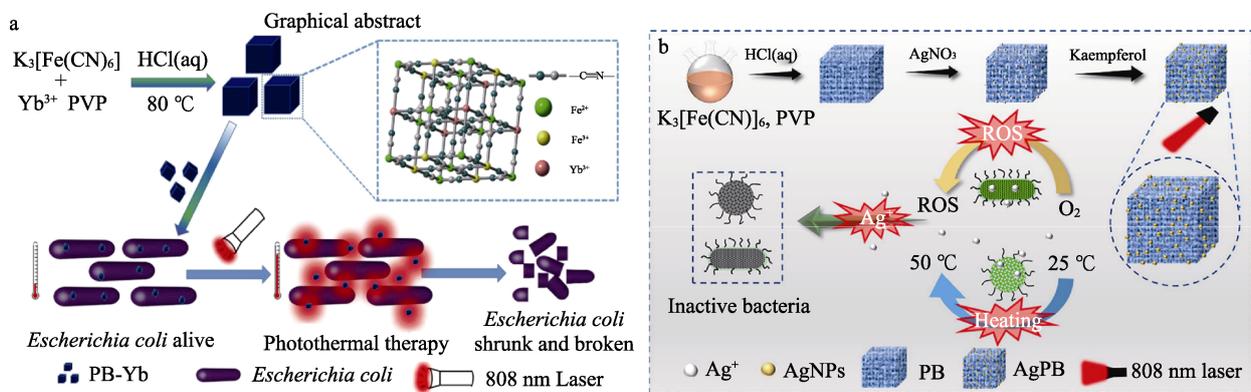


图 6 PTT 法制备 PB-Yb 及其对大肠杆菌生长的影响 (a)^[47]; AgPB 的制备及其抗菌机制示意图 (b)^[48]

Fig. 6 Fabrication of PB-Yb by PTT and its effect on the growth of *E. coli* (a)^[47]; Preparation and of AgPB and its antibacterial mechanism (b)^[48]

2 PTT 材料在光热抗菌中的应用

研究表明,不同种类的纳米光热材料在 PTT 抗菌领域中表现出相较于传统抗菌的优势。但单纯依靠 PTT 作用实现杀菌,尤其是形成生物膜的细菌仍有难度。因此,PTAs 与其他抗菌手段结合实现联合治疗的方式,是 PTAs 在光热抗菌应用中的主流方法。可通过封装抗生素、PDT 联用等,降低杀菌所需的最高温度,同时极大地提升材料的生物相容

性。此外,PTAs 的应用形式同样影响其光热抗菌的效果及性能。

2.1 一维及二维光热材料

近年来,有关一维光热材料微胶囊的研究层出不穷,其具有较小的体积、较多的表面改性位点、较高的生物安全性以及可控的定向药物释放能力,已逐步应用于 PTT 材料的制备中。FANG 等^[52]制备了一种具有光热和光动力协同抗菌功能的磁性杂化微胶囊(Fe₃O₄-Au-PDA),并以四羧基酞菁锌(ZnPc)

为光敏剂负载至杂化微胶囊结构中, 制备流程如图 7a 所示。在 808 nm 的近红外光照射下, 这种负载杂化微胶囊材料对大肠杆菌具有令人满意的灭菌效果, 并且表现出良好的光热-光动力协同抗菌能力。

通过静电纺丝或延流法的方式制备的 PTT 二维膜材料也广泛应用于食品包装以及伤口敷料等领域。俞炯弛等^[53]以均苯三甲酰氯 (TMC) 交联单宁酸 (TA) 官能化的二硫化钼 (MoS_2) 纳米片构建薄层复合纳滤膜 (TCT- MoS_2), 如图 7b 所示, 该纳米膜不仅表现出优异的纳滤性能, 而且经 808 nm 的近红外光照射 10 min 后, 能够有效杀灭 90% 的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌。CHEN 等^[54]发现, 当自然创面进行愈合时, 需要一系列皮肤组织以及血管再生的过程如图 7c 所示。为了加速这一过程, 通过近红外光激发的方式制备出沸石咪唑酸骨架-8 衍生的纳米碳材料, 在取向聚己内酯/明胶 (PCL/Gel) 纤维中

进行静电纺丝, 并与抗菌剂盐酸环丙沙星 (CIP) 和聚丙烯酸钠 (PAAS) 混合, 制备了具有光热转换效应和载药能力的无机/聚合物复合纤维 (ZCPC), ZCPC 在近红外光照射下能够达到可变形形貌的效果, 而特定的拓扑结构可以促进细胞的积极移动, 在加速伤口愈合的同时, 也可以达到抗菌药物释放的效果。针对导管医疗器械所存在的细菌感染问题, XU 等^[55]利用黑磷纳米片 (BPNS) 和纳米氧化锌 (nZnO) 粒子制备了基于聚乳酸 (PLA) 的静电纺丝膜 (ZnO-BP/PLA), 如图 7d 所示。复合纳米纤维膜在近红外光照射下, 不仅对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌表现出较好的抑制作用, 而且由于存在 nZnO , 会在光热抗菌过程中析出 Zn^{2+} , 更进一步地抑制了细菌的繁殖。ZnO-BP/PLA 同样表现出不错的生物相容性, 在介入导管材料领域有很大的应用潜力。

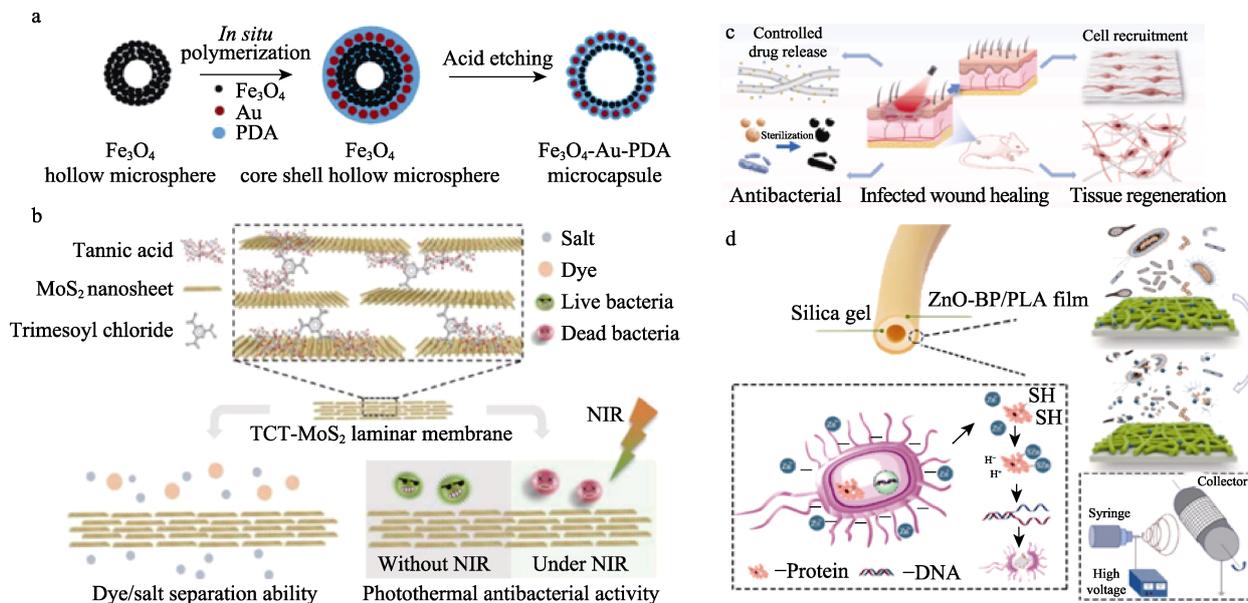


图 7 Fe_3O_4 -Au-PDA 杂化物的制备示意图 (a)^[52]; 近红外辐照下具有光热转换性能的 TCT- MoS_2 层流膜的制备及其纳滤、抗菌原理示意图 (b)^[53]; 增强抗菌活性的复合纤维敷料在皮肤创面修复中的应用 (c)^[54]; 导尿管膜的抗菌原理及设计示意图 (d)^[55]

Fig. 7 Schematic diagram of preparation of Fe_3O_4 -Au-PDA hybrid microcapsule (a)^[52]; Schematic illustration of TCT- MoS_2 laminar membrane with photothermal conversion property for nanofiltration and antibacterial under NIR irradiation (b)^[53]; Application diagram of composite fiber dressing with enhanced antibacterial activity in skin wound repair (c)^[54]; Schematic diagram of antibacterial principle and design of a novel urinary catheter film (d)^[55]

2.2 三维光热材料

除了上述一维微胶囊材料及二维膜材料外, PTT 还被广泛应用于三维水凝胶材料中。PTT 功能化的水凝胶敷料除了具有较好的生物相容性以及离子缓释性能外, 在近红外光的照射下会成为发热源, 能有效杀死细菌; 并且由于水凝胶的独特性能可提供一个润湿环境, 显著减少术后疼痛与炎症^[56]。ZHANG 等^[57]利用 CuS 负载在 MoS_2 上制备 CuS@MoS_2 复合微球, 再与聚乙烯醇 (PVA) 通过

冻融循环, 得到 CuS@MoS_2 水凝胶材料, 如图 8a 所示。该水凝胶经过近红外光照射后对伤口处细菌有出色的抑制效果, 并对伤口也有很好的促愈合作用。LI 等^[58]通过“一锅法”制备了 *N*-丙烯酰胺基甘氨酸 (NAGA) 与 PDA 包覆 Au 纳米棒 (Au@PDA NRs), 再通过过硫酸铵 (APS) 引发聚合反应制备了水凝胶材料 (PNAGA- Au@PDA)。如图 8b 所示, PNAGA- Au@PDA 结构中再负载一层细菌预处理的巨噬细胞膜, 得到具有靶向抗菌能力的功能化水凝胶

敷料 (E/SMM-PNAGA-Au@PDA)。这种功能化水凝胶敷料在大鼠伤口模型上表现出很好的愈合效果；由于巨噬细胞膜的存在，E/SMM-PNAGA-Au@PDA 可特异性识别细菌，并在近红外光的照射下杀死 98% 的细菌。研究发现，PVA 水凝胶敷料除了具有良好的生物相容性及力学性能外，相对于普通敷料可为伤口提供湿润环境，极大地提高了伤口愈合速度及更换敷料的便捷性^[59]。基于此，XIA 等^[60]制备了一种多孔 PVA/PDA@Cu 水凝胶材料，如图 8c 所示。这种水凝胶敷料由于 PDA 的存在，具有良好的

光热性能，能够起到有效的抑菌作用，并且因为 Cu^{2+} 的存在，它对伤口愈合具有较好的促进作用。

综上所述，基于光热材料的不同应用场景，对材料的要求也不尽相同。通过与不同类型的抗菌材料进行复合，制备具有多功能的抗菌新材料，是未来光热抗菌的发展趋势。此外，光热纳米材料与不同载体进行封装，可使最终材料更加适应复杂的应用场景，从而具备更为优异的特性。纳米光热材料基于其独特的机制和特性，必将在生物医疗领域具有更为广阔的应用前景。

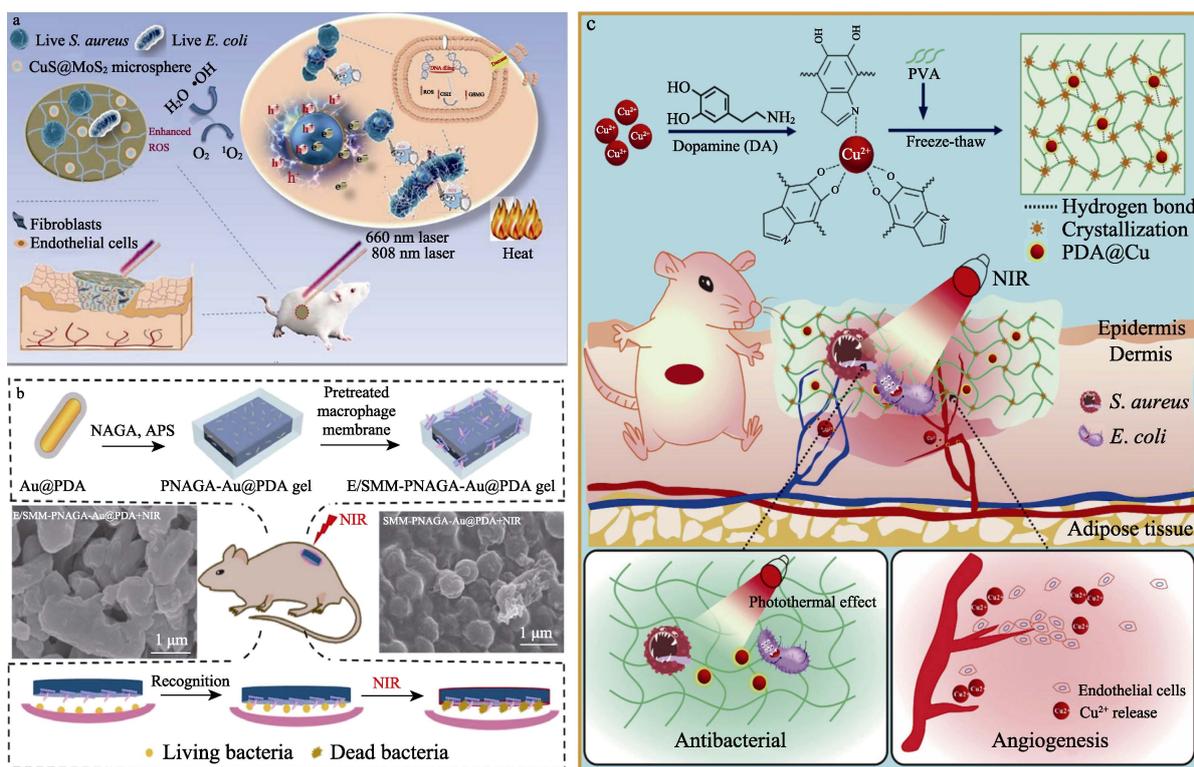


图 8 用于治疗感染创面的光热响应多孔膜 (a)^[57]；具有靶向吸附、抗菌及促愈合功能的高强韧性 E/SMM-PNAGA-Au@PDA 纳米复合水凝胶的制备示意图 (b)^[58]；PVA/PDA@Cu 水凝胶膜制备及应用 (c)^[60]

Fig. 8 Photothermal responsive porous membrane for treatment of infected wound (a)^[57]; Schematic illustration of fabrication of high-strength and tough E/SMM-PNAGA-Au@PDA nanocomposite hydrogel with a targeted binding to specific bacteria and efficient antibacterial activity for promoting wound healing (b)^[58]; Preparation and application of PVA/PDA@Cu hydrogel film (c)^[60]

3 结束语与展望

目前，光热疗法主要应用于抗肿瘤治疗中，且取得了一些进展，在抗菌领域的应用尚处于起步阶段。作为一种新型的物理型杀菌方式，光热抗菌可有效避免滥用抗生素所带来的耐药菌等问题，且通过材料的设计可实现精准靶向抗菌。目前，光热抗菌仍处于基础和临床研究阶段，尚未大规模产业化应用。近年来，国内针对光热抗菌的研究才兴起，相应研究基础较为薄弱。基于光热抗菌优异的抗菌特性，对防止疾病的传播具有重要意义和广阔

的发展前景。目前，光热抗菌技术仍存在一些瓶颈，将成为未来研究的重点及热点。

(1) 光热转换不稳定以及生物安全性问题。由于 PTAs 种类及光照条件的不同，材料的光热抗菌效果在不同条件下大相径庭，部分材料不仅会影响抗菌效果，甚至会引发生物毒性。由于多数光热抗菌材料的应用领域为伤口敷料及生物医疗，因此，针对 PTAs 在不同条件及环境下的光热稳定性及材料的生物安全性将是未来 PTAs 发展及推广的主要侧重点。

(2) 技术的稳定性以及可靠性问题。光热抗菌是一种依靠红外光源对 PTAs 的持续照射，通过

PTAs 将光能转化成热能的一种抗菌方式。研究发现, 光热抗菌虽然可以对细菌形成较好的杀菌效果, 但近红外照射所产生的热量同样会对人体正常细胞造成一定的损伤。如何保证在近红外照射下有效杀菌的同时保障材料的生物安全性, 并明确抗菌性能与生物安全性之间的平衡阈值, 将是 PTAs 下一步研发的重要方向。

(3) 基于不同应用场景的多功能化 PTAs 的研发。作为一种依赖光热转换产生的热量实现杀菌的方式, PTT 抗菌虽然可以实现较好的杀菌效果, 但无法实现对多种复杂场景的应用。与其他种类的抗菌剂, 如无机材料类、季铵盐类、抗生素类的抗菌剂有机结合, 实现不同场景下的协同抗菌, 提高材料的抗菌广谱性, 将是 PTAs 材料未来研究的又一重要方向。此外, 如何实现材料抗菌性能与其他性能的有机结合, 如促伤口愈合性能、消炎性能、诱捕细菌性能等, 将是 PTAs 材料在其他领域应用的重要前提。

作为新兴的抗菌方式, PTT 抗菌具有物理杀菌、抗菌性能广谱、不易产生耐药菌等特点, 可作为代替抗生素抗菌疗法的有效方式。PTAs 合成的简便化和多样化作为 PTT 的抗菌提供了很好的应用基础。目前, PTT 抗菌应用主要集中于生物医疗、伤口敷料、过滤净化等领域。随着 PTT 抗菌研究的不断完善, PTAs 材料的应用领域将不断拓展, 并最终实现 PTAs 的产业化。

参考文献:

- [1] Centers for Disease Control and Prevention (US). Antibiotic resistance threats in the United States, 2019[R]. US Department of Health and Human Services, 2019.
- [2] DU X C, ZHANG M Z, ZHOU H T, *et al.* Decoy nanozymes enable multitarget blockade of proinflammatory cascades for the treatment of multi-drug-resistant bacterial sepsis[J]. *Research*, 2022, 2022: 9767643.
- [3] MURUGAIYAN J, KUMAR P A, RAO G S, *et al.* Progress in alternative strategies to combat antimicrobial resistance: Focus on antibiotics[J]. *Antibiotics*, 2022, 11(2): 200.
- [4] GUAN G, WIN K Y, YAO X, *et al.* Plasmonically modulated gold nanostructures for photothermal ablation of bacteria[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2021, 10(3): 2001158.
- [5] YIN Q Q, TAN L X, LANG Q Q, *et al.* Plasmonic molybdenum oxide nanosheets supported silver nanocubes for enhanced near-infrared antibacterial activity: Synergism of photothermal effect, silver release and photocatalytic reactions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 224: 671-680.
- [6] LIU H, XING F, ZHOU Y X, *et al.* Nanomaterials-based photothermal therapies for antibacterial applications[J]. *Materials & Design*, 2023, 233: 112231.
- [7] LYU S B, MIAO Y Y, LIU D P, *et al.* Recent development of photothermal agents (PTAs) based on small organic molecular dyes[J]. *ChemBioChem*, 2020, 21(15): 2098-2110.
- [8] XU D X, LI Z D, LI L S, *et al.* Insights into the photothermal conversion of 2D MXene nanomaterials: Synthesis, mechanism, and applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(47): 2000712.
- [9] LI L F, ZHANG X D, ZHOU J, *et al.* Non-invasive thermal therapy for tissue engineering and regenerative medicine[J]. *Small*, 2022, 18(36): 2107705.
- [10] KOTELNIKOVA P A, IUREVA A M, NIKITIN M P, *et al.* Peroxidase-like activity of silver nanowires and its application for colorimetric detection of the antibiotic chloramphenicol[J]. *Talanta Open*, 2022, 6: 100164.
- [11] YUAN X N (袁香楠), TAN S J (谭绍洁), GAO J (高晶), *et al.* Research progress about photothermal nanomaterials with targeted antibacterial properties and their applications in wound healing[J]. *Journal of Biomedical Engineering (生物医学工程学杂志)*, 2022, 39(1): 207-216.
- [12] WANG H J, SONG Z Y, LI S J, *et al.* One stone with two birds: Functional gold nanostar for targeted combination therapy of drug-resistant staphylococcus aureus infection[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(36): 32659-32669.
- [13] HAO F, NEHL C L, HAFNER J H, *et al.* Plasmon resonances of a gold nanostar[J]. *Nano Letters*, 2007, 7(3): 729-732.
- [14] SUARASAN S, CAMPU A, VULPOI A, *et al.* Assessing the efficiency of triangular gold nanoparticles as NIR photothermal agents *in vitro* and melanoma tumor model[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23(22): 13724.
- [15] PATIL M P, KIM G D. Eco-friendly approach for nanoparticles synthesis and mechanism behind antibacterial activity of silver and anticancer activity of gold nanoparticles[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2017, 101(1): 79-92.
- [16] FAN R R, YANG Y S, XUE J, *et al.* Synthesis of photothermally stable triangular silver nanoplates for SERS applications, photokilling of bacteria[J]. *Chemnanomat*, 2019, 6(1): 148-153.
- [17] CHEN J, YANG J Q, CHEN W L, *et al.* Tri-functional SERS nanoplatform with tunable plasmonic property for synergistic antibacterial activity and antibacterial process monitoring[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 608(3): 2266-2277.
- [18] ZHANG S N, LU Q J, WANG F Y, *et al.* Gold-platinum nanodots with high-peroxidase-like activity and photothermal conversion efficiency for antibacterial therapy[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2021, 13(31): 37535-37544.
- [19] CHOI W, CHOUDHARY N, HAN G H, *et al.* Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications[J]. *Materials Today*, 2017, 20(3): 116-130.
- [20] ZHANG Y Q, XIU W J, GAN S Y, *et al.* Antibody-functionalized MoS₂ nanosheets for targeted photothermal therapy of staphylococcus aureus focal infection[J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2019, 7: 218.
- [21] WANG C F, LI J, LIU X M, *et al.* The rapid photoresponsive bacteria-killing of Cu-doped MoS₂[J]. *Biomaterials Science*, 2020, 8(15): 4216-4224.
- [22] ZHANG Z F (张转芳), TANG L (唐林), SUN L (孙立), *et al.* Preparation of CuS/GO nanocomposite and its photocatalytic degradation activity[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(2): 237-242.
- [23] MO S D, SONG Y H, LIN M H, *et al.* Near-infrared responsive sulfur vacancy-rich CuS nanosheets for efficient antibacterial activity via synergistic photothermal and photodynamic pathways[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 608(3): 2896-2906.
- [24] WANG Z Z, HOU Z S, WANG P W, *et al.* CuS-PNIPAm nanoparticles with the ability to initiatively capture bacteria for photothermal treatment of infected skin[J]. *Regenerative Biomaterials*, 2022, 9(1): rbac026.
- [25] LI C, GAO F C, TONG Y, *et al.* NIR-II window triple-mode antibacterial nanoplatform: Cationic copper sulfide nanoparticles combined vancomycin for synergistic bacteria eradication[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 628: 595-604.
- [26] NAZARI O, GOURAN O P, CHAICHI M J, *et al.* Synthesis and characterization of cadmium selenide quantum dots doped by europium and investigation of their chemiluminescence properties and antibacterial activities[J]. *Luminescence*, 2019, 34(4): 394-401.

- [27] MIAO Z H, FAN L X, XIE X L, *et al.* Liquid exfoliation of atomically thin antimony selenide as an efficient two-dimensional antibacterial nanoagent[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(30): 26664-26673.
- [28] MUSLIH E Y, MUNIR B, KHAN M M. 2-Advances in chalcogenides and chalcogenides-based nanomaterials such as sulfides, selenides, and tellurides[J]. *Chalcogenide-Based Nanomaterials as Photocatalysts*, 2021: 7-31.
- [29] LIU H, LIU Z M, LIU X Y, *et al.* Facile synthesis of tannic acid modified NbTe₂ nanosheets for effective photothermal ablation of bacterial pathogens[J]. *Colloid and Interface Science Communications*, 2021, 41: 100383.
- [30] ZHANG B T, ZHENG X, LI H F, *et al.* Application of carbon-based nanomaterials in sample preparation: A review[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2013, 784: 1-17.
- [31] WANG N, HU B, CHEN M L, *et al.* Polyethylenimine mediated silver nanoparticle-decorated magnetic graphene as a promising photothermal antibacterial agent[J]. *Nanotechnology*, 2015, 26(19): 195703.
- [32] ROMERO M P, MARANGONI V S, DE FARIA C G, *et al.* Graphene oxide mediated broad-spectrum antibacterial based on bimodal action of photodynamic and photothermal effects[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2019, 10: 2995.
- [33] WANG T, BAI Z L, WEI W, *et al.* Beta-cyclodextrin-derivative-functionalized graphene oxide/graphitic carbon nitride composites with a synergistic effect for rapid and efficient sterilization[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(1): 474-483.
- [34] LIU S B, ZENG T H, HOFMANN M, *et al.* Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: Membrane and oxidative stress[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(9): 6971-6980.
- [35] TAN S R, WU X, XING Y Q, *et al.* Enhanced synergetic antibacterial activity by a reduce graphene oxide/Ag nanocomposite through the photothermal effect[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2020, 185: 110616.
- [36] ALMEIDA T C S, MARTINS P A, JOVIANO-SANTOS J V, *et al.* Carbon nanotubes functionalized with sodium hyaluronate: Sterilization, osteogenic capacity and renal function analysis[J]. *Life Sciences*, 2020, 248: 117460.
- [37] HE J H, SHI M T, LIANG Y P, *et al.* Conductive adhesive self-healing nanocomposite hydrogel wound dressing for photothermal therapy of infected full-thickness skin wounds[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394: 124888.
- [38] YAN H J, ZHANG B Q, ZHANG Y, *et al.* Fluorescent carbon dot-curcumin nanocomposites for remarkable antibacterial activity with synergistic photodynamic and photothermal abilities[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 4(9): 6703-6718.
- [39] XU L G, CHENG L, WANG C, *et al.* Conjugated polymers for photothermal therapy of cancer[J]. *Polymer Chemistry*, 2014, 5(5): 1573-1580.
- [40] GAO M M, ZHU L L, PEH C K, *et al.* Solar absorber material and system designs for photothermal water vaporization towards clean water and energy production[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(3): 841-864.
- [41] FAN S H, LIN W S, HUANG Y F, *et al.* Advances and potentials of polydopamine nanosystem in photothermal-based antibacterial infection therapies[J]. *Frontiers in Pharmacology*, 2022, 13: 829712.
- [42] QI C Y, ZHANG Y P, TU J. Facile synthesis of ϵ -poly-L-lysine-conjugated ZnO@PDA as photothermal antibacterial agents for synergistic bacteria killing and biofilm eradication[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2022, 186: 108569.
- [43] HU D F, ZOU L Y, LI B C, *et al.* Photothermal killing of methicillin-resistant staphylococcus aureus by bacteria-targeted polydopamine nanoparticles with nano-localized hyperpyrexia[J]. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2019, 5(10): 5169-5179.
- [44] WAHYUNI A S, BIMA D N, AZMIYAWATI C, *et al.* Silica-coated magnetite functionalized with polyaniline for antibacterial and anticandidal treatment[J]. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 2024, 73(5): 1-9.
- [45] KIM S H, KANG E B, JEONG C J, *et al.* Light controllable surface coating for effective photothermal killing of bacteria[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(28): 15600-15606.
- [46] LI D Y, LIU M, LI W Y, *et al.* Synthesis of Prussian blue nanoparticles and their antibacterial, antiinflammation and antitumor applications[J]. *Pharmaceuticals*, 2022, 15(7): 769.
- [47] CHEN X, WU G, TANG J Y, *et al.* Ytterbium-doped Prussian blue: Fabrication, photothermal performance and antibacterial activity[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2020, 114: 107821.
- [48] MA Z W, LI W R, ZHANG J Y, *et al.* Prussian blue nanocubes decorated with Ag nanoparticles for near-infrared triggered release of bactericidal Ag⁺, Fe²⁺, and Fe³⁺ ions[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(7): 9401-9414.
- [49] LIU X, LIU H X, ZHANG J Z, *et al.* Construction of a matchstick-shaped Au@ZnO@SiO₂-ICG Janus nanomotor for light-triggered synergistic antibacterial therapy[J]. *Biomaterials Science*, 2022, 10(19): 5608-5619.
- [50] TOPALOGLU N, GULSOY M, YUKSEL S. Antimicrobial photodynamic therapy of resistant bacterial strains by indocyanine green and 809 nm diode laser[J]. *Photomed Laser Surg*, 2013, 31(4): 155-162.
- [51] OUYANG J, JI X Y, ZHANG X C, *et al.* *In situ* sprayed NIR-responsive, analgesic black phosphorus-based gel for diabetic ulcer treatment[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2020, 117(46): 28667-28677.
- [52] FANG Q L, XU K Z, XIONG Q S, *et al.* Fe₃O₄-Au-polydopamine hybrid microcapsules with photothermal-photodynamic synergistic anti-bacterial performance[J]. *CrystEngComm*, 2021, 23(37): 6610-6619.
- [53] YU J C (俞炯弛), MA M Q (马梦琪), ZHU C Y (朱城业), *et al.* MoS₂ membranes with photothermal conversion property for nanofiltration and antibacterial activity[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2021, 52(5): 505-513.
- [54] CHEN L, ZHANG D, CHENG K, *et al.* Photothermal-responsive fiber dressing with enhanced antibacterial activity and cell manipulation towards promoting wound-healing[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 623: 21-33.
- [55] XU H F, XU H, MA S L, *et al.* Bifunctional electrospun poly (L-lactic acid) membranes incorporating black phosphorus nanosheets and nano-zinc oxide for enhanced biocompatibility and antibacterial properties in catheter materials[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2023, 142: 105884.
- [56] LIANG Y P, ZHAO X, HU T L, *et al.* Adhesive hemostatic conducting injectable composite hydrogels with sustained drug release and photothermal antibacterial activity to promote full-thickness skin regeneration during wound healing[J]. *Small*, 2019, 15(12): 1900046.
- [57] ZHANG X Y, ZHANG G N, ZHANG H Y, *et al.* A bifunctional hydrogel incorporated with CuS@MoS₂ microspheres for disinfection and improved wound healing[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122849.
- [58] LI J, WANG Y J, YANG J H, *et al.* Bacteria activated-macrophage membrane-coated tough nanocomposite hydrogel with targeted photothermal antibacterial ability for infected wound healing[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 127638.
- [59] YOSHII F, ZHANSHAN Y, ISOBE K, *et al.* Electron beam crosslinked PEO and PEO/PVA hydrogels for wound dressing[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 1999, 55(2): 133-138.
- [60] XIA H T, ZHANG Y, XIN H M, *et al.* Metal-phenolic network-based polydopamine@Cu within a polyvinyl alcohol hydrogel film for improved infected wound healing through antibacterial and pro-angiogenesis activity[J]. *Materials & Design*, 2022, 221: 110904.