

文章编号: 1008-9357(2026)03-0235-11

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20260206001

丝胶作为生物分子模板合成硫化铜纳米颗粒的光热性能

石天奇^{1,2,3}, 王雅欣^{1,2,3}, 王倩^{1,2,3}, 宁晚娥^{1,2,3}, 黄继伟^{1,2,3}

(广西科技大学 1. 生物与化学工程学院; 2. 广西壮族自治区丝绸工程研究中心;
3. 天虹现代纺织产业学院, 广西 柳州 545006)

摘要: 以桑蚕茧为原料, 采用热水提取法, 通过调控提取时间成功制备了 4 种不同分子量的丝胶蛋白。随着提取时间的延长, 所得丝胶蛋白的分子量逐渐降低。以该系列丝胶蛋白为生物分子模板合成了硫化铜纳米颗粒 CuS@Ser NPs, 并系统研究了其光热性能。结果表明, 不同分子量的丝胶蛋白均可作为有效模板用于合成 CuS@Ser NPs; 且丝胶蛋白的分子量越小, 所合成的 CuS@Ser NPs 粒径越小、分布越均匀。光热性能分析显示, CuS@Ser NPs 的光热行为与模板丝胶分子量呈显著相关性: 丝胶蛋白的分子量越小, CuS@Ser NPs 的光热性能越优异, 具体表现为更高的最终平均温度、更快的升温速率以及更高的光热转换效率。本研究为通过调控丝胶蛋白分子量优化硫化铜材料的光热性能提供了理论依据与实验支撑, 对拓展丝胶蛋白基复合材料在光热转换领域的应用具有重要参考价值。

关键词: 热水提取法; 丝胶蛋白; 生物分子模板; 硫化铜; 光热性能

中图分类号: R318.08

文献标志码: A

Photothermal Properties of Sericin-Templated CuS Nanoparticles

SHI Tianqi^{1,2,3}, WANG Yaxin^{1,2,3}, WANG Qian^{1,2,3}, NING Wan'e^{1,2,3}, HUANG Jiwei^{1,2,3}

(1. College of Biological and Chemical Engineering; 2. Guangxi Zhuang Autonomous Region Engineering Research Center of Silk; 3. Rainbow Modern Textile Industry College, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545006, Guangxi, China)

Abstract: Using silkworm cocoons as raw materials, four types of sericin with different molecular weights were successfully prepared via hot water extraction by adjusting the extraction time. With prolonged extraction time, the molecular weight of the obtained sericin gradually decreased. Using this series of sericin as biomolecular templates, copper sulfide nanoparticles CuS@Ser NPs were synthesized, and their photothermal properties were systematically investigated. Sericin with different molecular weights could all serve as effective templates for the synthesis of CuS@Ser NPs. Moreover, the smaller the molecular weight of sericin, the smaller and more uniformly distributed the resulting CuS@Ser NPs. Photothermal performance analysis revealed a significant correlation between the photothermal behavior of CuS@Ser NPs and the molecular weight of the template sericin: the smaller the sericin molecular weight, the better the photothermal performance of CuS@Ser NPs, as manifested in a higher final average temperature, faster heating rate, and greater photothermal conversion

收稿日期: 2026-02-06

基金项目: 国家自然科学基金 (51763001); 广西自然科学基金 (2024 GXNSFAA010390); 广西研究生教育创新计划项目 (YCSW2023476)

作者简介: 石天奇 (2000—), 女, 硕士生, 研究方向为蚕丝工程及丝蛋白基新材料。E-mail: 486629667@qq.com

通信联系人: 黄继伟, E-mail: huangjiwei@gxust.edu.cn

引用格式: 石天奇, 王雅欣, 王倩, 宁晚娥, 黄继伟. 丝胶作为生物分子模板合成硫化铜纳米颗粒的光热性能 [J]. 功能高分子学报, 2026, 39(3): 235-245.

Citation: SHI Tianqi, WANG Yaxin, WANG Qian, NING Wan'e, HUANG Jiwei. Photothermal Properties of Sericin-Templated CuS Nanoparticles [J]. Journal of Functional Polymers, 2026, 39(3): 235-245.

efficiency. This study provides both theoretical insights and experimental support for optimizing the photothermal performance of copper sulfide materials by regulating sericin molecular weight, and provides a valuable reference for expanding the application of sericin-based composite materials in the field of photothermal conversion.

Key words: hot water extraction; sericin; biomolecular template; copper sulfide; photothermal property

光热治疗是一类极具发展前景的微创肿瘤治疗技术,凭借靶向性强、创伤轻微、毒副作用小等优势,在肿瘤治疗领域受到广泛关注^[1]。光热治疗的核心机制是利用光热剂将近红外光(波长 700~1 100 nm)的能量高效转化为热能,使病灶部位温度升至 42~48 ℃,从而选择性破坏肿瘤细胞,同时最大程度保护周边正常组织^[2]。在光热治疗相关研究中,高性能、高生物相容性光热剂的研发是推动该技术走向临床应用的关键前提。

硫化铜纳米颗粒(CuS NPs)依托其独特的局域表面等离子体共振效应,在近红外区域展现出极强的光吸收能力与优异的光热转换效能,且具有制备工艺简便、生物毒性低、成本经济等优势,被视为极具应用潜力的新型光热剂材料^[3]。然而,传统 CuS NPs 的化学合成常需引入有毒化学试剂作为还原剂或稳定剂,易导致纳米颗粒团聚、粒径分布不均等问题,不仅削弱其光热性能,还带来生物安全风险,严重制约其在生物医学领域的推广应用^[4]。生物分子模板合成法是一种绿色温和的纳米材料制备技术,可有效克服传统化学合成工艺的不足^[5],该方法以生物分子(如蛋白质、多糖、核酸等)为模板,利用其分子结构中含有的羟基、氨基、羧基等活性官能团与金属离子发生配位反应,进而调控纳米颗粒的成核与生长过程,实现对纳米颗粒粒径、形貌及分散性的精准调控^[6]。同时,生物模板自身具备的良好生物相容性与可降解性可显著提升纳米材料的生物安全性,为其在生物医学领域的应用奠定基础^[7]。

丝胶蛋白是蚕丝纤维中含有的天然水溶性蛋白质,作为蚕丝加工产业的主要副产物,具有来源广泛、价格低廉、可再生等突出优势。丝胶蛋白的分子结构富含羟基、氨基、羧基等亲水性官能团,可与金属离子形成稳定的配位复合物^[8];同时,其分子链的空间构象可提供稳定的成核位点,是一种理想的生物分子模板。已有研究表明,丝胶蛋白可用于多种金属及金属硫化物纳米材料的合成^[9]。在以丝胶蛋白为模板合成硫化铜纳米颗粒 CuS@Ser NPs 方面,Guo 等^[10]开展了较为系统的研究,通过简单、绿色的原位合成方法制备出具有光热性能的 CuS@Ser NPs,并将其负载于黄原胶/魔芋葡甘聚糖复合水凝胶中,构建了一种具有光热抗菌性能的水凝胶敷料。他们系统表征了 CuS@Ser NPs 的微观形貌、光热性能及其复合水凝胶的机械特性与生物相容性,并证实该复合水凝胶具有优异的光热抗菌活性和伤口愈合促进能力,可有效清除伤口感染细菌、减轻炎症反应、促进血管生成与胶原蛋白沉积,为感染伤口的临床治疗提供了新思路。然而,他们未探讨丝胶蛋白的来源及其物化性质对 CuS@Ser NPs 光热性能的影响,尤其未关注分子量这一关键物化参数的调控作用。

分子量是丝胶蛋白的核心结构与功能属性之一,不同分子量的丝胶蛋白在活性官能团密度及空间构象上存在显著差异^[11],这种差异可能通过调控 CuS@Ser NPs 的成核生长、粒径分布及表面性质,最终影响其光热转换效率与光热稳定性。丝胶蛋白的分子量受提取工艺(包括碱法、酸法、酶解法和超声辅助法等)及降解条件(如浓度、温度和时间等)等多种因素的影响^[12]。不同分子量的丝胶蛋白在溶解性、黏度及金属离子结合能力等方面存在明显差异^[13]。以不同分子量的丝胶蛋白为模板合成 CuS@Ser NPs 时,可能对其光热性能产生显著影响。然而,目前尚无相关研究对此进行系统探讨。

本文采用热水提取法,通过调控高温高压处理时间,制备了一系列不同分子量的丝胶蛋白,并以其作为生物分子模板合成 CuS@Ser NPs。通过系统表征所得纳米颗粒的形貌、粒径及光热转换效率来揭示丝胶蛋白分子量与其模板效应之间的构效关系,为绿色、可控合成高性能 CuS@Ser NPs 基光热材料提供技术支撑。

1 实验部分

1.1 原料

桑蚕茧(广西柳州,2025年春季):柳州市昌海茧丝有限责任公司;无水硫酸铜、氨水、Tris-HCl 缓冲液(pH=6.8)、十二烷基硫酸钠(SDS)、溴酚蓝、考马斯亮蓝染色液、无水乙醇、甘油、 β -巯基乙醇、冰醋酸、硫化钠(Na_2S)、预染标准蛋白 Marker($1.0\times 10^4\sim 1.3\times 10^5$):上海麦克林生化科技股份有限公司;SDS-PAGE(PAGE:聚丙烯酰胺凝胶电泳)试剂盒(w=15%,双色,G2179-50T型):武汉赛维尔生物科技有限公司。

1.2 丝胶蛋白的提取

去除桑蚕茧内的蚕蛹和蜕皮,得到干净的蚕茧壳,备用。称取 20 g 蚕茧壳置于高压灭菌锅内胆,设置压力为 0.1 MPa、温度为 121 °C,并按浴比(物料质量与处理液体积之比)1:10 加入去离子水。高压灭菌锅第一次喷气 30 min 后关闭电源,打开放气阀,取出蚕茧壳,并将蚕茧壳上的水分挤压回内胆,所得溶液即为丝胶蛋白溶液。将丝胶蛋白溶液置于烧杯中,于 60 °C 旋转蒸发,浓缩至约 100 mL。取部分浓缩液分装于培养皿中,于-20 °C 冷冻,然后转移至-5 °C 冷冻干燥机中冷冻干燥,所得冻干产物经研磨后即得丝胶蛋白粉末 SS-30。将上述得到的丝胶蛋白溶液分别用高压灭菌锅以同样的方式再处理 30、60、150 min,即累计提取时间分别为 60、90、180 min,所得丝胶蛋白粉末分别记为 SS-60、SS-90、SS-180。

1.3 CuS@Ser NPs 的合成

精确配制 0.04 mol/L 的 CuSO_4 溶液 20 mL;另取一定量丝胶蛋白粉末,配制成质量分数为 1% 的丝胶蛋白溶液 10 mL,备用;取 2 mL 上述 CuSO_4 溶液与 200 μL $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 混合,得到铜氨络合物溶液($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$),随后将该溶液加入丝胶蛋白溶液中,持续搅拌使其充分混合得丝胶蛋白-铜离子(Cu^{2+})络合溶液(Sericin-Cu^{2+});在搅拌过程中,向混合液中逐滴滴加 4 mol/L 的 Na_2S 溶液,直至溶液颜色不再变化。用去离子水将所得溶液定容至 40 mL,即得 CuS@Ser 溶液,对该溶液进行冷冻干燥,即得 CuS@Ser NPs 粉末。所用丝胶蛋白粉末分别为 SS-30、SS-60、SS-90、SS-180 时,分别制得 4 种 CuS@Ser NPs 粉末,记为 SS-30 CuS@Ser NPs 、SS-60 CuS@Ser NPs 、SS-90 CuS@Ser NPs 、SS-180 CuS@Ser NPs 。

1.4 测试与表征

1.4.1 扫描电镜(SEM) 采用扫描电子显微镜(德国蔡司 Sigma 300 型,配备 Ultim Extreme 能谱仪)对样品的形貌与元素组成进行分析。测试前,将干燥样品粘于导电胶上,喷金处理 90 s。电镜测试电压为 10 kV,工作距离为 8.5 mm,能谱采集时间为 60 s。采用仪器自带的无标样定量程序,对选定区域进行 X 射线能谱(EDS)元素面分布(Mapping)扫描,观察 C、O、N、Cu、S 等元素的分布情况。

1.4.2 SDS-PAGE 用移液枪吸取 1 mol/L Tris-HCl 缓冲液(pH=6.8) 2.5 mL,加入 1 g SDS、50 mg 溴酚蓝、5 mL 甘油,用超纯水定容至 10 mL,分装成 10 份(每份 1 mL),室温避光保存;使用前每份补加 50 μL β -巯基乙醇。SDS-PAGE 电泳缓冲液用超纯水溶解、定容至 1 L,室温保存。洗净的凝胶板于 60 °C 烘干 30 min 后固定,按配方配制分离胶,混匀后注入板间至玻璃板下边缘 1.5 cm 处,上层覆盖 200~300 μL 灭菌水,室温凝固 15~20 min;倾去水分后配制浓缩胶注入上层并插入梳子,凝固 20~30 min 后置于电泳槽,倒入电泳液浸没电极后拔出梳子。将蛋白样品与上样缓冲液混匀,沸水浴 10 min 变性,依次上样 5 μL 蛋白 Marker 与 20~25 μL 变性蛋白样品(间隔上样);先恒压 60 V 电泳至溴酚蓝前沿达分离胶界面,再调至 120 V 电泳至分离胶边缘。电泳结束后剥离凝胶,放入考马斯亮蓝染色液,摇床振荡染色 1~2 h,再用脱色液振荡脱色(每 1 h 换液 1 次),直至背景透明、蛋白条带清晰。

1.4.3 傅里叶变换红外光谱(FT-IR) 使用傅里叶变换红外光谱仪(荧飒光学 FOLI10-R 型)对样品进行 FT-IR 分析,扫描范围为 400~4000 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 16 次。

1.4.4 X 射线衍射(XRD) 采用 X 射线衍射仪(荷兰 PANalytical 公司 X'Pert Pro 型)对样品进行测试,X 射线光源为 $\text{Cu K}\alpha$ 射线,测试电压为 10 kV,电流为 40 mA,扫描速率为 10($^\circ$)/min,扫描范围为 5°~50°。

1.4.5 热学性能 使用 Jupiter 同步热分析仪(德国耐驰 STA449 F5 型)对样品进行热重分析(TGA)、微分热重(DTG)与差示扫描量热(DSC)分析,升温速率为 10 °C/min,温度从室温升至 800 °C,测试环境为氮气,流速为 20 mL/min。

1.4.6 紫外-可见吸收(UV-Vis)光谱 采用紫外-可见分光光度计(日本岛津 UV-2700 i 型)分别测定丝胶蛋白溶液、 $\text{Sericin}+\text{Cu}^{2+}$ 溶液及 CuS@Ser 溶液的紫外-可见吸收光谱。以纯水为参比,扫描波长范围为 400~800 nm。

1.4.7 粒径 将 CuS@Ser 溶液适度稀释后超声处理,使用激光粒度仪(英国马尔文公司 Mastersizer 2000 型)测定粒径,每个样品重复测 3 次,结果以平均粒径及多分散指数(PDI)表示,测试温度为 25 °C。

1.4.8 光热性能 (1)取质量浓度为 1 mg/mL 的 CuS@Ser 溶液置于 1.5 mL 离心管中,用 808 nm 近红外激光器(长春镭仕光电公司 MW-GX-808/2000 mW 型)以 1.0 W/ cm^2 的功率密度照射 10 min,照射过程中用热电偶实时记录温度变化,每组实验重复 3 次,根据温度-时间曲线进行线性拟合,所得斜率作为升温速率,以评价材料的光热升温性能。光热稳定性测试则按上述条件将 CuS@Ser 溶液升温 10 min 后关闭激光器,待溶液自然

冷却至初始温度,再次开启激光器照射升温,如此循环 4 次。

(2)不同激光功率密度(I)下的光热性能:将激光的功率密度分别调节至 0.6、1.0、2.0 W/cm²,参照步骤(1)进行测试。

(3)不同质量浓度 CuS@Ser 溶液的光热性能:分别配制 2 mL 质量浓度为 0、0.5、1.0、1.5、2.0 mg/mL 的 CuS@Ser 溶液,置于离心管中,参照步骤(1)测试其光热性能,并计算升温速率。

(4)光热转换效率(η):将 1 mg CuS@Ser NPs 均匀分散于水中,以 808 nm 激光 I 为 1.0 W/cm² 照射分散液,升温阶段的热量源于 CuS@Ser 溶液的光吸收(由其吸光度(A)决定)以及溶剂(水)自身吸收激光产生的热量(Q),同时体系通过容器壁向环境散热,散热强度由传热系数(h)与容器的有效表面积(S)共同决定;停止激光照射后,溶液自然冷却,此时无外加激光热源。由于 CuS@Ser NPs 质量仅为 1 mg 且完全分散于水中,其比热容(C_p)可近似取纯水的比热容(C_{H_2O} , 4.2 J/g)。 η 可通过公式(1~5)计算得到。

$$\eta = [hS(T_1 - T_0) - Q]/[I(1 - 10^{-A_{808}})] \quad (1)$$

$$Q = 10^3 m_{H_2O} C_{H_2O} \Delta T / t \quad (2)$$

$$hS = \sum (mC_p) / \tau_s \quad (3)$$

$$\tau_s = -t \ln \theta \quad (4)$$

$$\theta = (T_0 - T) / (T_0 - T_1) \quad (5)$$

式中: T_1 为升温 10 min 后的温度, T_0 为环境温度, τ_s 为系统时间常数, θ 为降温过程的温度比, m 与 m_{H_2O} 分别为 CuS@Ser 与水的质量, t 为冷却时间, T 为冷却后的实时温度。

2 结果与讨论

2.1 丝胶蛋白的形貌

丝胶蛋白溶液的照片及其冻干粉末的微观形貌如图 1 所示。4 种丝胶蛋白溶液均呈半透明状,外观无明显差异;而冻干粉末的颜色则存在显著区别:丝胶蛋白粉末 SS-30 呈淡黄色,随着提取时间的延长,粉末颜色逐渐加深,由淡黄色转变为深黄色。该现象可能与不同分子量丝胶蛋白的褐变反应有关,即分子量越低,褐变程度越严重^[11,14]。进一步的 SEM 观察表明,丝胶蛋白粉末的微观形貌均呈粒径不一的块状结构,且不同提取时间所得样品的微观形貌无明显差异。

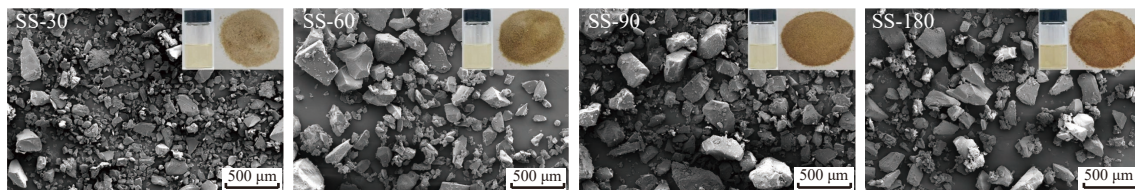


图 1 丝胶蛋白溶液的照片及其冻干粉末的微观形貌

Fig. 1 Photographs of sericin solutions and microstructural morphologies of their corresponding lyophilized powders

2.2 丝胶蛋白的分子量

丝胶蛋白溶液的 SDS-PAGE 测试结果如图 2 所示。丝胶蛋白提取时间对其分子量分布具有显著影响。SS-30 丝胶蛋白分子量主要分布于 $2.5 \times 10^4 \sim 1.3 \times 10^5$, 其中以 $3.3 \times 10^4 \sim 1.3 \times 10^5$ 最为集中; SS-60 分子量主要分布于 $1.7 \times 10^4 \sim 1.3 \times 10^5$, 尤以 $2.5 \times 10^4 \sim 1.3 \times 10^5$ 较为集中; SS-90 分子量主要分布于 $1.7 \times 10^4 \sim 9.5 \times 10^4$; SS-180 分子量则主要分布于 $1.0 \times 10^4 \sim 5.5 \times 10^4$ 。上述结果表明,随着丝胶蛋白提取时间的延长,其分子量呈逐步降低趋势,并表现出明显的阶梯性下降特征,该结论与 Park 等^[15]的研究结果基本一致。

2.3 丝胶蛋白的结构与热学性能

冻干丝胶蛋白粉末的 FT-IR、XRD、TGA、DTG 和 DSC 图谱如图 3 所示。由图 3(a)可知,丝胶蛋白在

1058、1233、1519、1630、1645 cm^{-1} 处存在明显的吸收峰:其中,1058 cm^{-1} 附近的吸收峰源于丝胶蛋白分子中 C-O 的伸缩振动;1233 cm^{-1} 附近的吸收峰源于 C-N 键伸缩振动与 N-H 键平面内弯曲振动的协同作用,归属于酰胺Ⅲ谱带区;1519 cm^{-1} 附近的吸收峰主要源于 N-H 键平面内弯曲振动与 C-N 键伸缩振动的共同作用,归属于酰胺Ⅱ谱带区;1630 cm^{-1} 和 1645 cm^{-1} 附近的吸收峰源于 C=O 和 C-N 键的伸缩振动,并受 N-H 键平面内弯曲振动的影响,归属于酰胺Ⅰ谱带区^[16]。丝胶蛋白的酰胺Ⅰ谱带区对其二级结构特征较为敏感^[15]。对比不同丝胶蛋白提取时间所得样品的酰胺Ⅰ谱带区可知,随着提取时间的延长,酰胺Ⅰ谱带区的吸收峰位由 1630 cm^{-1} 向 1645 cm^{-1} 偏移,表明经长时间提取所得的冻干丝胶蛋白粉末中, α -螺旋和无规卷曲构象含量增加,而 β -折叠构象含量减少。这与长时间提取对丝胶蛋白分子结构的破坏有关。提取时间越长,丝胶蛋白分子量越低,越难以形成 β -折叠构象^[17]。

由图 3(b)可知,4 种丝胶蛋白在 19.2°附近均存在明显的衍射峰,在 23.7°附近存在肩峰,在 41°附近呈现微弱的鼓包峰。对比不同提取时间所得丝胶蛋白的 XRD 图谱可知,丝胶蛋白粉末 SS-30 在 19.2°附近的主衍射峰较为尖锐,且在 10°附近存在微弱肩峰;随着提取时间的延长,19.2°附近主衍射峰的尖锐程度逐渐降低,10°附近的肩峰亦逐渐消失;SS-180 在 19.2°附近的主衍射峰已与 23.7°附近的肩峰重叠,并宽化为一个凸包峰^[14]。上述结果表明,随着丝胶蛋白提取时间的延长,所得丝胶蛋白的结晶度有所下降。同时,分子量越低越难以形成有序的结晶结构,从而导致结晶度下降^[18]。

为进一步阐明不同丝胶蛋白提取时间所得冻干丝胶蛋白粉末的结晶度变化情况,对 4 种样品进行了热学性能测试,结果如图 3(c~e)所示。由图 3(c)可知,随着丝胶蛋白提取时间的延长,其热重残余质量逐渐降低;由图 3(d)可知,热分解峰值温度随提取时间的延长而逐渐下降;由图 3(e)可知,吸热转变峰随提取时间的延长向低温方向偏移。这些结果与文献^[19]基本一致,进一步证实了随着丝胶蛋白提取时间的延长,所得丝胶蛋白的结晶度有所下降。

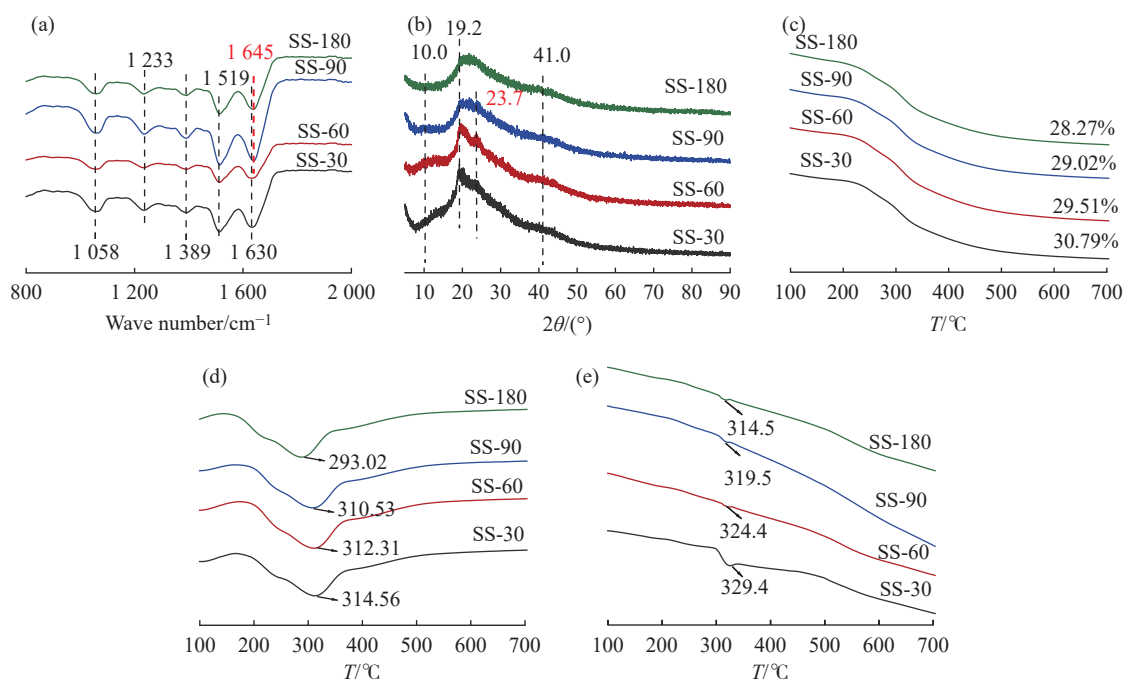


图3 冻干丝胶蛋白粉末的(a) FT-IR、(b) XRD、(c) TGA、(d) DTG与(e) DSC图谱

Fig. 3 (a) FT-IR, (b) XRD, (c) TGA, (d) DTG and (e) DSC spectra of lyophilized sericin powders

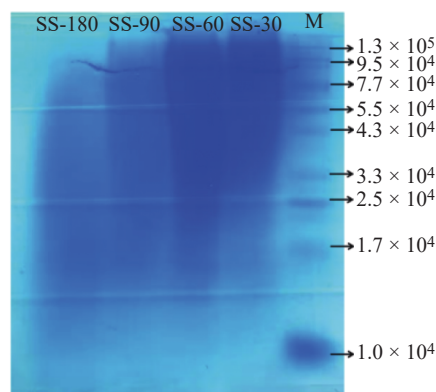


图2 丝胶蛋白溶液的 SDS-PAGE 分析结果

Fig. 2 SDS-PAGE profiles of sericin solutions

2.4 CuS@Ser NPs 的粒径与形貌

基于动态光散射(DLS)的 CuS@Ser NPs 粒径测试结果如图 4(a~d)所示,以 SS-30、SS-60、SS-90、SS-180 为模板合成的 CuS@Ser NPs 流体动力学粒径分别为 295、255、245、230 nm,即随着丝胶蛋白提取时间的延长,CuS@Ser NPs 的流体动力学粒径呈逐步减小趋势。该粒径变化规律与丝胶蛋白模板的分子结构效应密切相关^[20]。提取时间的延长导致丝胶蛋白分子链降解,分子量下降,从而影响其对 CuS NPs 的包裹程度及聚集行为。高分子量丝胶蛋白 SS-30 CuS@Ser NPs 通过链段缠结形成疏松网络结构,其物理包覆作用在一定程度上促进纳米颗粒聚集,导致其粒径较大;随着提取时间的延长,丝胶蛋白分子量降低,链段缠结减弱,物理包覆能力下降,聚集程度随之降低。此外,较低分子量的丝胶蛋白因链段较短,可暴露出更多羧基、氨基等活性位点,通过配位作用更精确地引导硫化铜成核与生长,从而形成粒径更小、分布更均匀的纳米颗粒^[21]。

由图 4(e~h)可见,所合成的 CuS@Ser NPs 颗粒均呈现明显的包覆状态,形成核壳结构。对比 4 种样品可知,SS-30 CuS@Ser NPs 颗粒包覆较为完整;随着提取时间的延长,CuS@Ser NPs 出现裸露,包覆不完全。较高分子量的丝胶蛋白因其较长分子链具有更优的渗透性与界面亲和力,可在 CuS@Ser NPs 表面充分铺展与吸附,形成完整包覆;随着分子量下降,丝胶蛋白链段变短、覆盖能力受限,易导致包覆不完全,使部分 CuS@Ser NPs 暴露。图 4(e~h)中 CuS@Ser 颗粒粒径的统计结果如图 4(m)所示:随着提取时间延长,CuS@Ser 颗

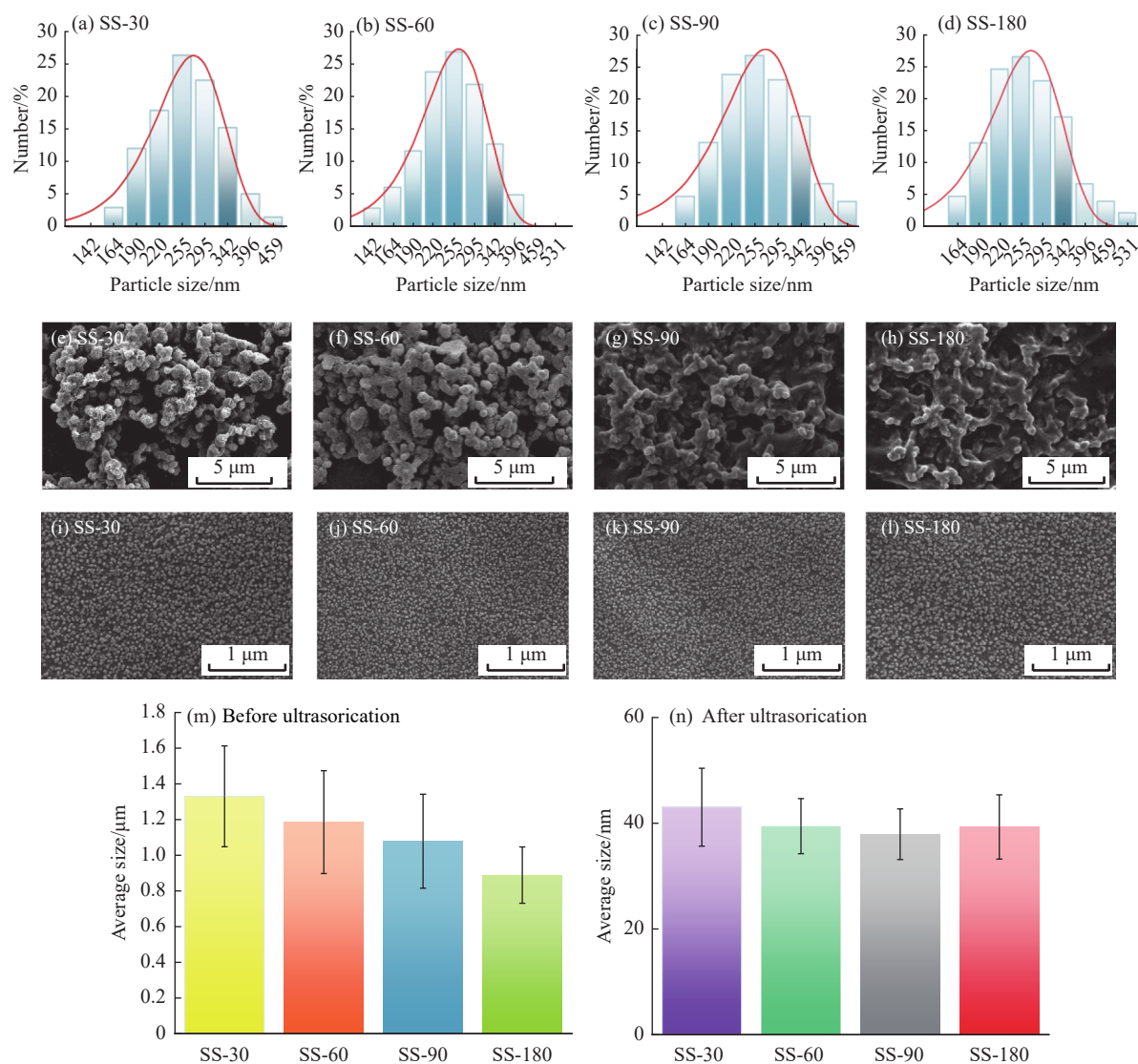


图 4 CuS@Ser NPs 的(a~d)粒径分布(基于 DLS);(e~l)SEM 图像((e~h)超声前,(i~l)超声后)及其(m,n)颗粒粒径(基于 SEM)的统计结果

Fig. 4 (a~d) DLS-measured particle size; (e~l) SEM images ((e~h) before ultrasonication, (i~l) after ultrasonication) and (m, n) SEM-derived statistical results of particle size of CuS@Ser NPs

粒粒径从 $1.3\ \mu\text{m}$ 降至 $0.9\ \mu\text{m}$, 该趋势与 DLS 测试结果一致, 但数值存在差异。此差异源于测试方法不同, DLS 表征的是包含丝胶包覆层及表面溶剂层的水动力学直径, 通常大于真实粒径; 而干燥状态下, 丝胶蛋白失水后分子链相互缠绕形成黏结桥, 将 CuS NPs 牢固黏结成硬团聚体, 导致颗粒粒径更大。

为精确获取 CuS@Ser NPs 的粒径, 对 CuS@Ser 溶液进行多次超声与稀释处理, 将最终稀溶液滴于铝箔纸上烘干后进行 SEM 测试, 结果如图 4(i~l) 所示。经超声分散后, CuS@Ser NPs 粒径显著减小至约 $40\ \text{nm}$, 且分布均匀, 其粒径的统计结果如图 4(n) 所示。随着丝胶蛋白提取时间的延长, CuS@Ser NPs 粒径从 $42\ \text{nm}$ 降至 $39\ \text{nm}$, 该变化趋势与未超声处理的 CuS@Ser NPs 一致, 但数值不同。超声可破坏丝胶分子链间的缠绕与氢键, 恢复其分散能力, 使颗粒回归单分散状态, 从而获得 CuS@Ser NPs 的真实粒径。

2.5 CuS@Ser NPs 的 EDS 分析

图 5 为 CuS@Ser NPs 的 EDS 元素面分布分析图。由图 5 可直观看出, C、N、O、S、Cu 这 5 种元素的空间分布特征。C、N、O 元素作为丝胶蛋白的特征组分, 在整个观测区域内呈现相对连续且均匀的分布; S 元素与 Cu 元素的分布区域高度重叠, 信号强度匹配度高, 且均匀弥散于 C、N、O 基质中, 无明显团聚或局部富集现象, 直接佐证了 CuS NPs 已成功复合于丝胶基质内, 且分散均匀。5 种元素的全域分布图进一步验证了 CuS@Ser NPs 的均一性。

图 6 为 CuS@Ser NPs 的 XRD 谱图。0.245 keV 归属于 C K α 特征线; 0.335 keV 归属于 N K α 特征线, 因该峰为平缓的弱峰, 图 6 中未标示; 0.505 keV 归属于 O K α_1 特征线; 0.935 keV 归属于 Cu L γ_1 特征线; 2.305 keV 归属于 S K α 特征线; 8.085 和 8.955 keV 归属于 Cu K α 特征线。这些特征线的标识与文献 [22-25] 结果一致, 证实了 CuS NPs 的成功合成。

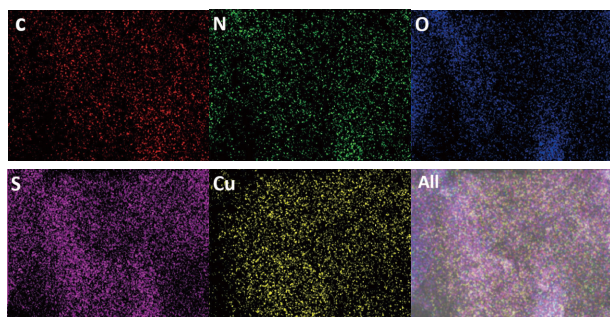


图 5 CuS@Ser NPs 的 EDS 元素面分布分析图

Fig. 5 EDS mapping images of CuS@Ser NPs

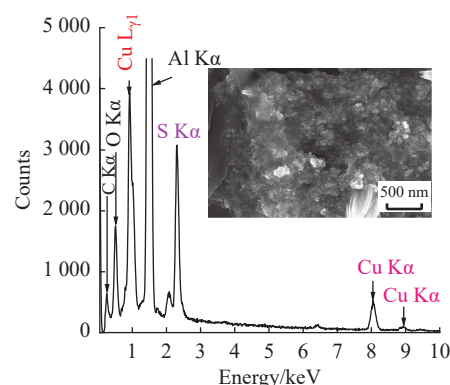


图 6 CuS@Ser NPs 的 XRD 能谱图

Fig. 6 XRD spectra of CuS@Ser NPs

由 X 射线能谱得到的 CuS@Ser NPs 的元素组成见表 1。C、N、O 的质量分数分别为 10.209%、7.048% 和 21.132%, 原子摩尔分数分别为 21.463%、12.706% 和 33.352%。C、N、O 原子的物质的量之比约为 1.69:1:2.62, 符合丝胶蛋白作为天然蛋白质的典型元素组成特征。Cu、S 的质量分数分别为 41.106%、20.504%, 原子摩尔分数分别为 16.334%、16.146%。Cu、S 原子的物质的量之比约为 1:1.01, 与 CuS 的理论化学计量比吻合。表 1 进一步证实了 CuS@Ser NPs 的成功合成。

2.6 FT-IR 与 UV-Vis 分析

CuS@Ser NPs 的 FT-IR 图谱(图 7(a))中, CuS 的特征峰位于 $619\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1107\ \text{cm}^{-1}$ 处, 分别对应于 Cu-S 键与 S-S 键的伸缩振动[26, 27]; 丝胶蛋白的特征谱带出现在 $1637\ \text{cm}^{-1}$ (酰胺 I)、 $1526\ \text{cm}^{-1}$ (酰胺 II) 及 $1262\ \text{cm}^{-1}$ (酰胺 III) 附近[28]。在 CuS@Ser NPs 的光谱中, 同时观察到源于 CuS 的 Cu-S、S-S 特征峰与源于丝胶蛋白的酰胺 I、II、III 特征峰, 证实了 CuS@Ser NPs 的成功合成。从丝胶蛋白溶液(图 7(b))与丝胶蛋白- Cu^{2+} 溶液(图 7(c))的 UV-Vis 图谱可知, 在测试波长范围内均未出现明显的特征吸收峰, 表明丝胶蛋白及其与 Cu^{2+} 的物理混合体系不具备显著的光吸收性能。相比之下, 图 7(d)所示的 CuS@Ser 溶液在 $450\sim 700\ \text{nm}$ 波长范围内呈现出明显的宽谱吸收峰。该吸收带位于可见光-近红外区域, 证实所合成的 CuS@Ser 具有显著的近红外光吸收能力[10]。

表 1 CuS@Ser NPs 的元素组成表
Table 1 Elemental composition of CuS@Ser NPs

Element	Intensity/(counts·s ⁻¹)	Mass fraction/%	Atomic molar ratio/%	Mass fraction error (2σ)/%	Detection limit (3σ)/%
C	63.27	10.209	21.463	0.344	0.844
N	43.11	7.048	12.706	0.316	0.811
O	294.67	21.132	33.352	0.246	0.450
S	821.81	20.504	16.146	0.130	0.190
Cu	190.19	41.106	16.334	0.555	0.873

σ: Standard deviation

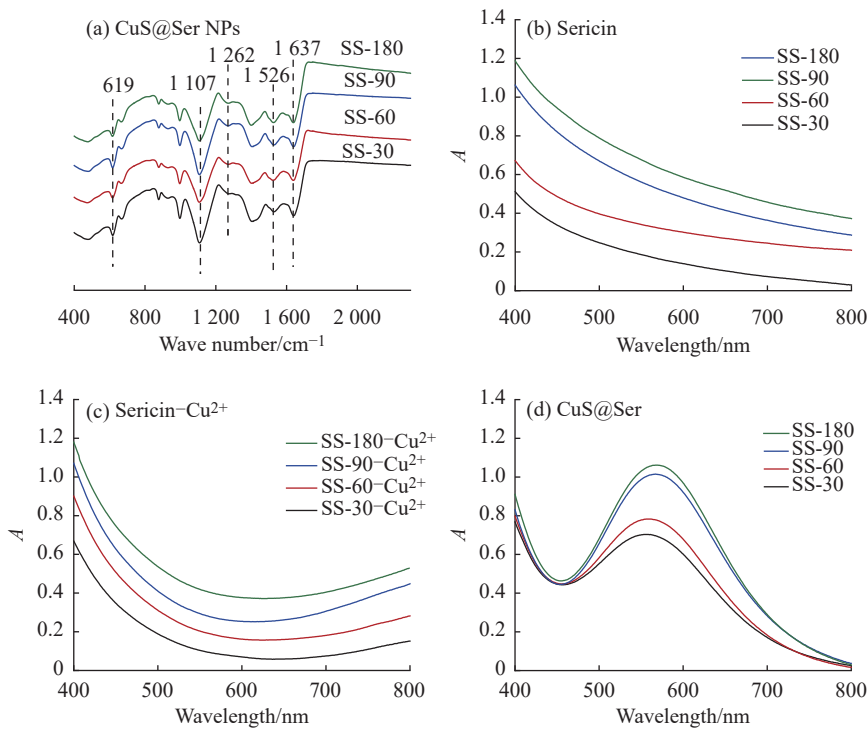


图 7 (a)CuS@Ser NPs 的 FT-IR 图谱; (b)丝胶蛋白溶液、(c)丝胶蛋白-Cu²⁺溶液及(d)CuS@Ser 溶液的 UV-Vis 图谱
Fig. 7 (a) FT-IR spectra of CuS@Ser NPs; UV-Vis spectra of (b) sericin solution, (c) sericin-Cu²⁺ solution and (d) CuS@Ser solution

图 8 为 4 种 CuS@Ser 溶液的光热性能分析图。由图 8(a~c)可知,在固定功率密度(1.0 W/cm²)照射下,所有样品的温度均随辐照时间延长而升高,且升温速率与最终平均温度均随丝胶模板分子量的减小而提高。基于前文分析,以低分子量丝胶(SS-180)为模板可合成出粒径更小、分散更均匀的纳米颗粒,其包覆层较薄或覆盖不完全,暴露出更多硫化铜活性表面,从而增强近红外光吸收与光热转换效率^[20]。由图 8(d~e)可知,对于 SS-180 CuS@Ser,照射功率越大,升温效果越显著,且表现出稳定的升降温规律。

图 9 为 4 种不同质量浓度 CuS@Ser 溶液的光热性能分析图。以 4 种丝胶蛋白为模板所合成的 CuS@Ser 溶液均表现出随质量浓度升高,光热升温速率与最终平均温度均显著增加的趋势。其中,SS-180 丝胶蛋白模板合成的 CuS@Ser 在光热升温速率与最终平均温度方面均表现最优。

2.7 CuS@Ser 的光热转换效率

本文通过计算样品的光热转换效率来评估丝胶蛋白分子量对材料光热性能的调控作用。首先,通过实验获得不同分子量模板下 CuS@Ser 的升温 and 降温曲线(图 10(a~d));然后,对降温阶段的数据进行线性拟合(图 10(e~h)),获得 τ_s 等参数;最后,根据式(1)~(5)计算出 SS-30 CuS@Ser、SS-60 CuS@Ser、SS-90 CuS@Ser、SS-180 CuS@Ser 的光热转化效率分别为 38.44%、40.05%、42.73%、52.25%。随着丝胶蛋白模板分子量的

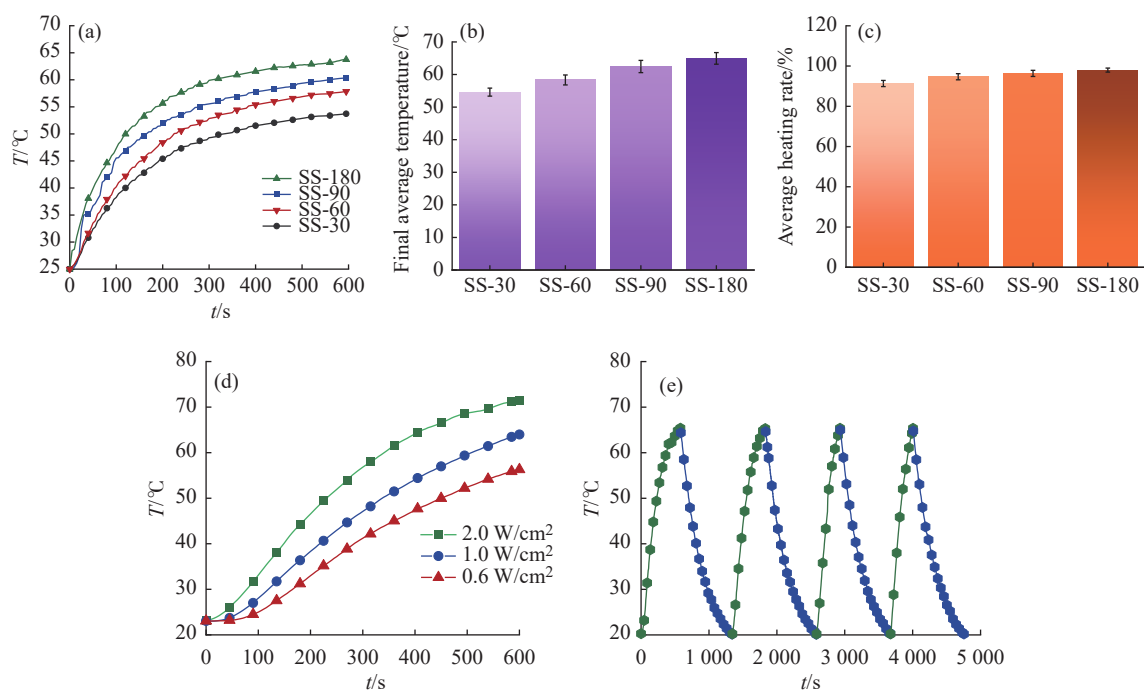


图8 光热性能分析图: (a)光热升温曲线; (b)最终平均温度的统计结果; (c)升温速率的统计结果; (d)SS-180 CuS@Ser 在不同功率下的升温曲线; (e)SS-180 CuS@Ser 的循环升降温曲线

Fig. 8 Photothermal performance analysis diagrams: (a) Photothermal heating curves; (b) Statistical results of final average temperature; (c) Statistical results of heating rate; (d) Heating curves of SS-180 CuS@Ser under different powers; (e) Cyclic heating-cooling curves of SS-180 CuS@Ser

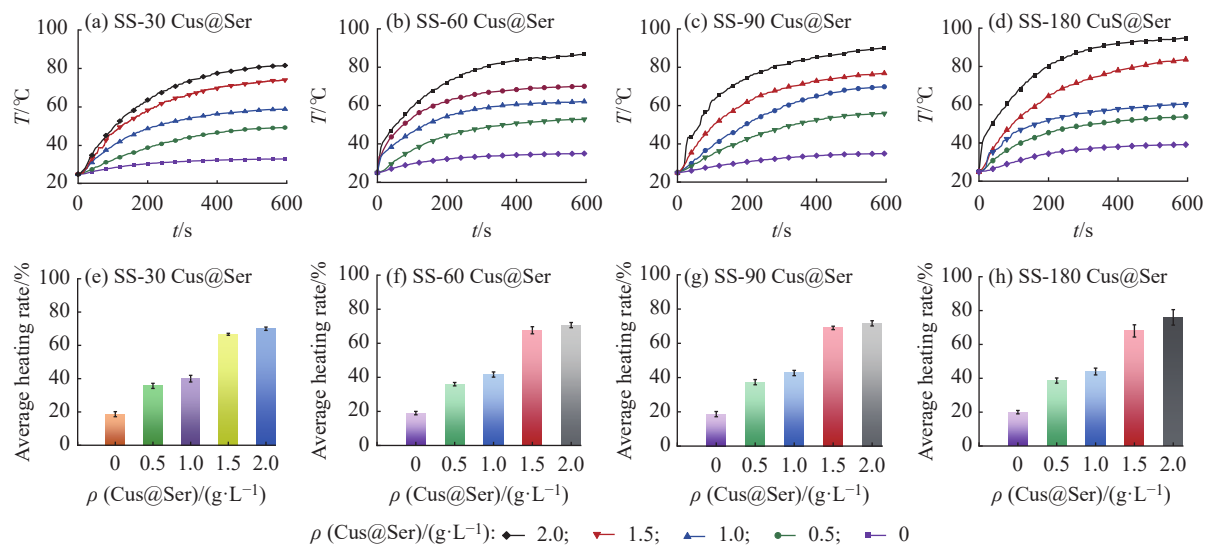


图9 不同质量浓度 CuS@Ser 溶液的光热性能分析图

Fig. 9 Photothermal performance analysis diagrams of CuS@Ser solution with different mass concentrations

减小, CuS@Ser 的光热转换效率不断升高。其中, SS-180 CuS@Ser 表现出最高的光热转换效率。该结果表明, 以 SS-180 为模板合成的 CuS@Ser NPs 具有最优的光热转换能力。

3 结 论

(1)采用热水提取法,通过调控丝胶提取时间,可成功制备具有不同分子量的丝胶蛋白。丝胶提取时间越长,所得丝胶蛋白的分子量越小。

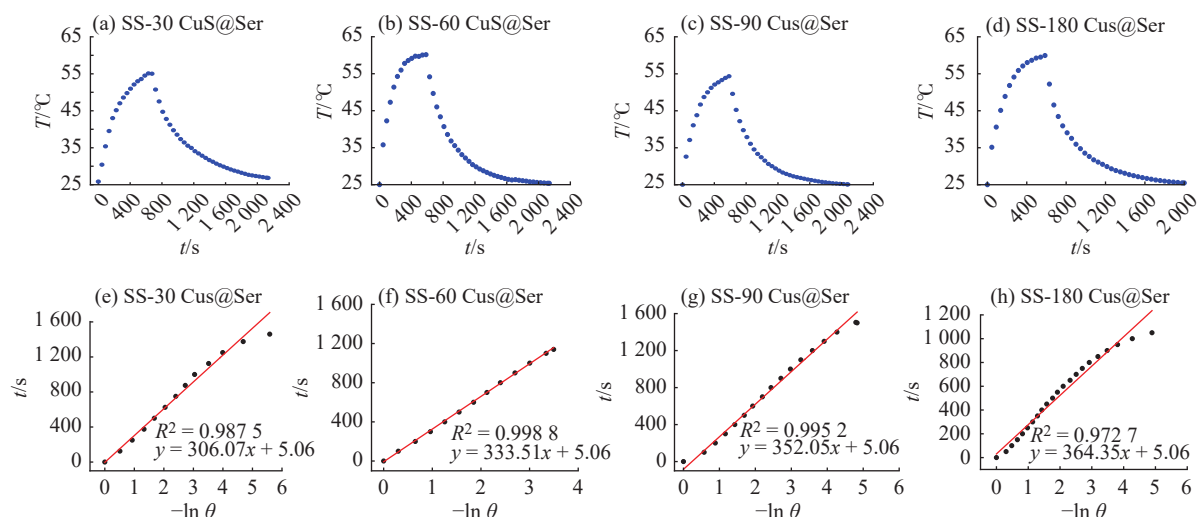


图10 不同分子量丝胶蛋白模板合成 CuS@Ser 的升降温曲线及其降温过程的线性拟合曲线

Fig. 10 Heating and cooling curves of CuS@Ser synthesized with sericin templates of different molecular weights, along with the linear fitting curves of the cooling process

(2)以不同分子量丝胶蛋白为生物分子模板,均可成功合成 CuS@Ser NPs。丝胶蛋白分子量越小,所得 CuS NPs 的粒径越小、分布越均匀,丝胶包裹作用越弱。

(3)以不同分子量丝胶蛋白为模板合成的 CuS@Ser 的光热性能与模板分子量呈显著相关性:丝胶蛋白分子量越小,所得 CuS@Ser 溶液的光热性能越优,表现为最终平均温度更高、升温速率更快以及光热转换效率更高。

参考文献:

- [1] CHAN W, URANDUR S, LI H, GOUDAR V S. Recent advances in copper sulfide nanoparticles for phototherapy of bacterial infections and cancer [J]. *Nanomedicine*, 2023, 18(30): 2185-2204.
- [2] RAMAMOORTHY S, BAJHAL S, SUNDARAMURTHY A. The role of surface modification in improving the effectiveness of CuS nanorods for cancer ablation therapy and antibacterial applications [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2023, 39: 103001.
- [3] SARKAR N, MISHRA S R, GADORE V, AHMARUZZAMAN M. Recent advances of CuS-based nanocomposites: synthesis, properties, and multifaceted applications in energy, environment, and biomedical domains [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2025, 1323: 140733.
- [4] AIN N, NASIR J A, KHAN Z, BUTLER I S, REHMAN Z. Copper sulfide nanostructures: synthesis and biological applications [J]. *RSC Advances*, 2022, 12(12): 7550-7567.
- [5] MA J, LI N, WANG J, LIU Z, HAN Y, ZENG Y. *In vivo* synergistic tumor therapies based on copper sulfide photothermal therapeutic nanoplateforms [J]. *Exploration*, 2023, 3(5): 20220161.
- [6] SOW C, METTELA G, KULKARNI G U. Shape-controlled template-driven growth of large CuS hexagonal nanoplates [J]. *Bulletin of Materials Science*, 2020, 43(1): 323.
- [7] DEVI L, KUSHWAHA P, ANSARI T M, KUMAR A, RAO A. Recent trends in biologically synthesized metal nanoparticles and their biomedical applications: a review [J]. *Biological Trace Element Research*, 2023, 202: 3383-3399.
- [8] 陈红, 邵正中. 基于桑蚕丝蛋白的多肽/两亲性多肽及其组装和功能化 [J]. *高分子学报*, 2018(8): 987-996.
CHEN H, SHAO Z Z. Peptides/amphiphilic peptides based silk fibroin of Bombyx mori and their self-assembly and functionalization [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2018(8): 987-996.
- [9] DAS G, SHIN H S, CAMPOS E V R, FRACETO L F, RODRIGUEZ-TORRES M D P, MARIANO K C F, ARAUJO D R D, FERNANDEZ-LUQUENO F, GRILLO R, PATRA J K. Sericin based nanoformulations: a comprehensive review on molecular mechanisms of interaction with organisms to biological applications [J]. *Journal of Nanobiotechnology*, 2021, 19(1): 30.
- [10] GUO Y, XIE B, JIANG M, YUAN L, JIANG X, LI S, CAI R, CHEN J, JIANG X, HE Y, TAO G. Facile and eco-friendly fabrication of biocompatible hydrogel containing CuS@Ser NPs with mechanical flexibility and photothermal antibacterial activity to promote infected wound healing [J]. *Journal of Nanobiotechnology*, 2023, 21(1): 266.
- [11] WANG Y, GAO J, YANG Y, ZHU L, YANG W, LI P, YANG W, YANG W. A review on the extraction methods, bioactivities, and

- application in foods of silk sericin [J]. *Journal of Food Biochemistry*, 2025, 2025(1): 2155701.
- [12] HASSAN M A, BASHA A A, ERAKY M, ABBAS E, EL-SAMAD L M. Advancements in silk fibroin and silk sericin-based biomaterial applications for cancer therapy and wound dressing formulation: a comprehensive review [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2024, 662: 124494.
- [13] SAAD M, EL-SAMAD L M, GOMAA R A, AUGUSTYNIAK M, HASSAN M A. A comprehensive review of recent advances in silk sericin: extraction approaches, structure, biochemical characterization, and biomedical applications [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 250: 126067.
- [14] WANG H, ZHANG Y. The glycation of silk sericin to enhance its application to functional foods [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2023, 173: 114255.
- [15] PARK C J, RYOO J, KI C S, KIM J W, KIM I S, BAE D G, UM I C. Effect of molecular weight on the structure and mechanical properties of silk sericin gel, film, and sponge [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 119: 821-832.
- [16] GOKCE Y, AKTAS Z, CAPAR G, KUTLU E, ANIS P. Improved antibacterial property of cotton fabrics coated with waste sericin/silver nanocomposite [J]. *Materials chemistry and physics*, 2020, 254: 123508.
- [17] SALUNKE N H, JADHAV N R, MORE H N, JADHAV A D. Screening of drug-sericin solid dispersions for improved solubility and dissolution [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 107: 1683-1691.
- [18] ZHAO Z, ZHANG Y. Greener degumming production of layered sericin peptides from a silkworm cocoon and their physicochemical characteristics and bioactivities in vitro [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 261: 121080.
- [19] OH H, LEE J Y, KIM M K, UM I C, LEE K H. Refining hot-water extracted silk sericin by ethanol-induced precipitation [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2011, 48(1): 32-37.
- [20] SOLOMUN J I, TOTTEEN J D, WONGPINYOCHIT T, FLORENCE A J, SEIB F P. Manual versus microfluidic-assisted nanoparticle manufacture: impact of silk fibroin stock on nanoparticle characteristics [J]. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2020, 6(5): 2796-2804.
- [21] 杨翩翩, 朱春娥, 吴传斌. 再生丝素蛋白及其纳米粒的性质考察 [J]. *中国医药工业杂志*, 2018, 49(5): 630-638.
- YANG P P, ZHU C E, WU C B. Investigation on properties of regenerated silk fibroin and its nanoparticles [J]. *Chinese Journal of Pharmaceutics*, 2018, 49(5): 630-638.
- [22] JUNG J, JEON H J, YANG S W, CHOI M G, VIDYASAGAR D, KIM J H, SHIM R B, YUN Y, HAN S, CHO I S, HAN J E, LEE S. Cost-effective synthesis of copper sulfide nanoparticles and flexible films for photocatalytic and antibiotic applications [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2024, 28: 1875-1882.
- [23] WANG X, SUN X, LIU W, LI H, WANG J, WANG D. Amino acid-mediated amorphous copper sulphide with enhanced photothermal conversion efficiency for antibacterial application [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 657: 142-154.
- [24] GAO P, LI G, WANG Z, ZHANG H, SHAN Y, YUAN X, SHI Q, DOU X, ZHOU Q, XU Q. Protease-loaded CuS nanoparticles with synergistic photothermal/dynamic therapy against f. nucleatum-induced periodontitis [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(27): 32215-32225.
- [25] WANG K, LIU Y, LI D, ZHANG A, MO P, LIU J, WANG Y, CHEN Y. Electrodeposited alginate-based green synthesis of CuS nanoparticles and nanocomposite films for electrochemical and colorimetric detection [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2022, 307(8): 2200090.
- [26] LI H, JENSEN M, WANG N, CHEN Y, GAO Y, CHEN X, LI X. Cu_xS/PAN 3D Nanofiber mats as ultra-lightweight and flexible electromagnetic interference shielding materials [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2019, 304(12): 1900482.
- [27] ARAMWIT P, DAMRONGSAKKUL S, KANOKPANONT S, SRICHANA T. Properties and antityrosinase activity of sericin from various extraction methods [J]. *Biotechnology and Applied Biochemistry*, 2010, 55(2): 91-98.
- [28] CAI R, XIANG H, YANG D, LIN K T, WU Y, ZHOU R, GU Z, YAN L, ZHAO Y, TAN W. Plasmonic AuPt@CuS heterostructure with enhanced synergistic efficacy for radiophotothermal therapy [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(39): 16113-16127.

(责任编辑: 刘亚萍)