

活体生物膜双模板同步诱导合成硫化镉半导体纳米管和纳米球

李 丽^{①②} 吴庆生^{①②*} 丁亚平^③ 李 强^④

(^① 同济大学化学系, 上海 200092; ^② 复旦大学上海市分子催化和功能材料重点实验室, 上海 200433;

^③ 上海大学化学系, 上海 200436; ^④ 上海大学分析测试中心, 上海 200436. *联系人, E-mail: qswu@mail.tongji.edu.cn)

摘要 利用绿豆芽作为活体生物膜双模板, 模拟生物矿化过程, 在室温下同步诱导合成出长径比较小硫化镉纳米管和纳米球. 前者为外径 220~240 nm, 内径在 200~220 nm, 长度大约为 600~700 nm, 长径比为 2:1, 两端开口的管状纳米结构材料; 后者为直径约 25 nm, 分布均匀的纳米球, 其结构均为立方相, 晶胞常数为 $a = 5.818 \text{ \AA}$, 并且对其光学性质进行了研究, 对纳米结构材料的形成机理进行了初步探讨.

关键词 硫化镉 纳米管 纳米球 活体生物膜 双模板

II-VI 族半导体化合物, 因其具有独特的发光性质和半导体量子化特性, 可以广泛应用于发光与显示装置、激光与红外探测、光敏传感器和光催化等领域^[1~3]. CdS 作为一种典型的 II-VI 族半导体纳米材料, 其合成、组装和颗粒形貌控制一直备受关注. 目前制备硫化镉纳米材料的方法主要有水热-溶剂热法^[2,4], SBA-15 模板法^[5]、溶胶-凝胶法^[6]、单分子前驱体法^[7]、高分子模板^[8]以及氧化铝模板的电化学沉积法^[9]等. 关于 CdS 纳米管的合成已经有很多报道^[10~12], 主要是合成了长径比大的管状纳米材料, 但是合成出长径比很小(长径比约为 2)的管状纳米材料尚未见报道.

众所周知, 活体生物膜具有特殊的载体蛋白和活性基团, 它们不仅能控制传输无机离子, 而且能诱导(生物)矿化过程, 起到模板作用^[13~15]. 一些活体生物膜具有内外不同的表面结构, 且有较多的活性基

团, 例如羟基、氨基、羧基等等以及特殊的载体蛋白, 如果能很好地利用活体生物体系来调节控制, 则有望同时合成出不同形貌结构的纳米材料.

研究发现, 豆芽是一种简单、易得的活体生物膜材料, 表面均滑且具有很浅的沟道, 茎内分布着大量的维管(图 1), 外表面与内部的维管具有不同的表面构造, 管壁细胞能控制无机离子穿入和穿出, 整个豆芽易于浸养成活和保鲜, 是理想的活体生物膜双模板. 在自然界中, 动植物活体膜资源极其丰富. 如果有办法利用活体生物膜来合成无机纳米材料, 那么不仅对材料学、生物学和化学学科有意义, 而且也为动植物资源的综合利用作贡献.

本文利用豆芽活体生物双模板, 通过活体控制, 同步诱导合成出不同形貌的硫化镉半导体纳米材料, 即硫化镉纳米管和纳米球. 其中长径比很小的纳米

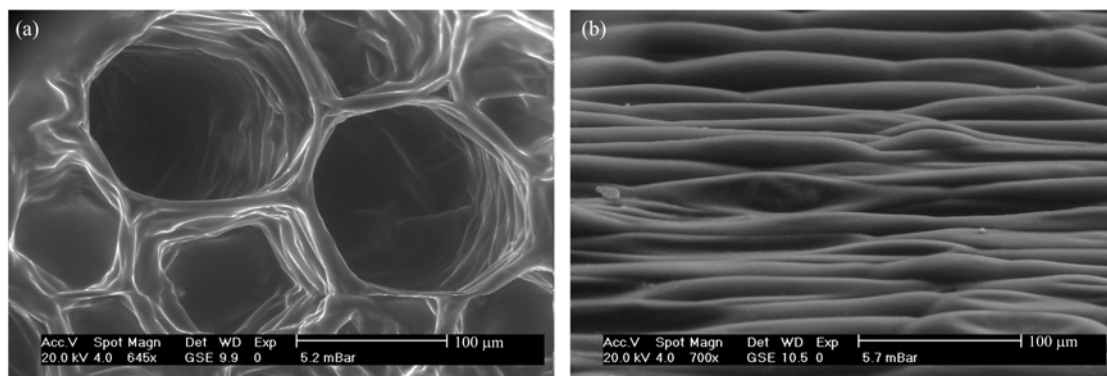


图 1 豆芽结构的环境扫描图片
(a) 豆芽内部的结构, (b) 豆芽表面的结构

管是一种非常新颖的纳米结构,在纳米器件的合成与组装方面有着潜在的应用前景。

1 实验

1.1 试剂及仪器

$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, 二硫化碳, 无水乙醇, 均为分析纯, 购自上海化学试剂公司. 新鲜绿豆芽, 市售. 日立H-800型透射电子显微镜(TEM), 飞利浦1700型X射线衍射仪(XRD, 荷兰), Agilent 8543型, 紫外-可见分光光度计(UV-Vis), Perkin Elmer LS-55荧光仪(PL, 美国).

1.2 实验步骤

将市售的新鲜绿豆芽用去离子水洗净后, 放入盛有 0.08 mol/L Na_2S 水溶液的烧杯中, 浸没茎部, 露出叶片, 经过 12 h 后取出, 用去离子水洗掉豆芽外部的 Na_2S 溶液, 转到盛有 0.1 mol/L CdCl_2 溶液的烧杯中, 用同法浸泡 24 h.

取出豆芽, 首先利用超声仪将豆芽茎外的黄色的产品转入无水乙醇中, 而后将内部产品用玻璃棒转入另外一个盛有无水乙醇的烧杯中, 最后将产物中加入二硫化碳去除多余的硫单质.

取少量 CdS 产品置于无水乙醇中, 经超声振荡后上铜网, 用日立 H-800 型透射电子显微镜观察产物的形貌, 并用电子衍射方法测定产物结构.

2 结果与讨论

2.1 透射电子显微镜(TEM)和电子衍射(ED)表征

利用活体生物膜双模板的外部模板所合成的产物如图 2 所示, 从产物的透射电子显微镜照片可以看出, 通过适当的调整反应条件, 可以合成出管状的纳米材料. 这里合成出的 CdS 半导体材料的外径在 $200 \sim 240 \text{ nm}$, 内径在 $200 \sim 220 \text{ nm}$, 长度大约为 $600 \sim 700 \text{ nm}$, 长径比为 $2:1$, 两端开口的管状纳米结构材料. 从产物的局部放大图(图 2(b)), 放大倍数为 8

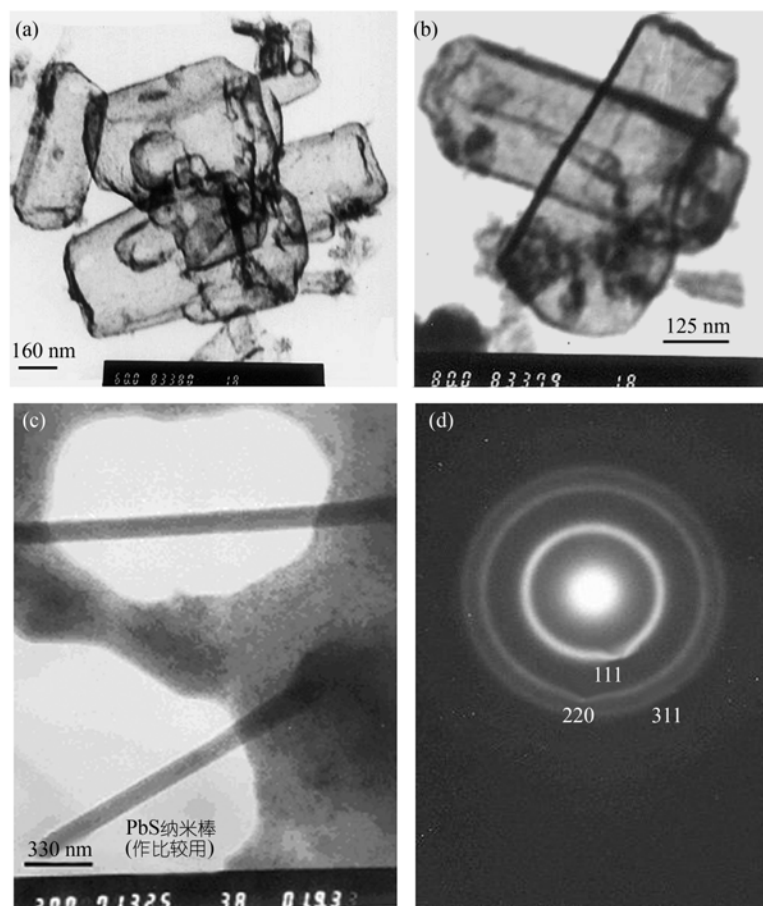


图 2

(a)和(b) CdS纳米管的TEM照片, (c) 纳米棒的TEM照片, (d) 产物的选区电子衍射照片

万倍)看到,该管状结构的纳米材料的壁厚约为 20~30 nm,且非常光滑。

图 2(a)为硫化镉纳米管透射电子显微镜照片,相比较图 2(c)的纳米棒(非本实验中所得的产物)的照片,在结构上有很大的差别,纳米棒的整个晶体为均匀的实心结构,边缘并未见我们所报道的管状结构的较深颜色的管壁,且其中间颜色较浅,为空心的。

从纳米管的电子衍射照片(图 2(d))中可以看到清晰的衍射环,证明生成的 CdS 纳米管是多晶结构,由内向外所对应的环依次对应于硫化镉锌矿结构的(111)、(220)、(311)晶面。

利用活体生物膜双模板的内部模板所合成的产物如图 3 所示,透射电子显微镜观察结果显示,产物为形貌较为规则的纳米球,具有良好的分散性,硫化镉纳米球的平均直径约为 25 nm。纳米球的粒径尺寸均达到了纳米量级,这是优化其光学性能的关键。由于产物具有较规则的圆球形貌,还可用在机械润滑等领域。产物的电子衍射花样为规则的衍射斑点,说明 CdS 纳米球为单晶结构。

2.2 X 射线粉末衍射表征

半导体纳米材料的晶体结构是很重要的,不同晶体结构决定了其在光化学方面的不同功能及应用。从 X 射线粉末衍射分析可知(图 4),峰位值和强度与立方晶形 CdS 的数据相一致,产物纯度较高,无杂峰出现,但衍射峰明显宽化。晶格常数为 $a=5.818\text{\AA}$,与 JC-PDS 卡(No: 10-454)相一致。

2.3 实验条件的选择

实验条件和操作顺序对纳米 CdS 材料的形成产生一定影响。分别用浓度为 0.2, 0.1, 0.05, 0.025 mol/L 的 CdCl_2 和 Na_2S 溶液进行实验,结果发现,浓度过大时,反应速度过快,容易生成粒径较大的产物,且会对豆芽的生命产生威胁;当浓度过小时,合成效率降低,本节选择的 CdCl_2 和 Na_2S 浓度分别为 0.1 和 0.08 mol/L。

为了消除金属离子对生物体所产生的毒害作用,绿豆芽的浸泡顺序是先 S^{2-} ,而后 Cd^{2+} ,这主要是阴阳离子的吸收和结合是由细胞膜所控制的,若是先浸泡 Cd^{2+} ,时间过长会使豆芽枯萎而失去生物功能,导致余下的 Cd^{2+} 和 S^{2-} 反应步骤无法控制进行。而当先浸入 S^{2-} 时,不仅不影响细胞控制下的 CdS 的合成反应,而且 S^{2-} 在一定意义上对豆芽有营养作用,使豆芽能正常生长。另外,豆芽先后在 S^{2-} 和 Cd^{2+} 溶液

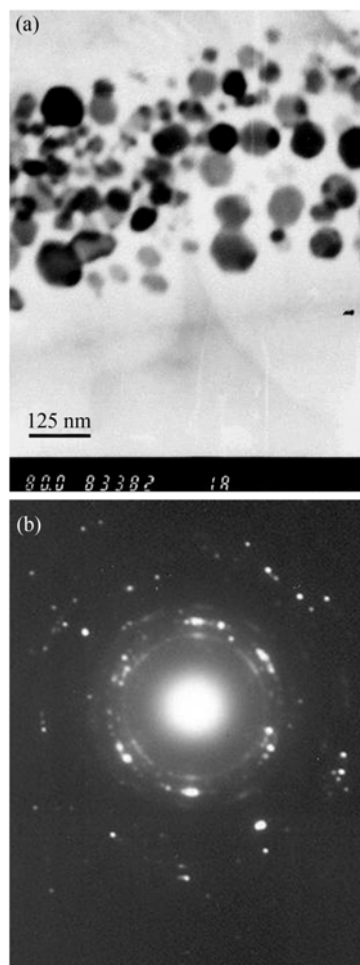


图 3 CdS 纳米球的 TEM 照片(a)和产物的选区电子衍射照片(b)

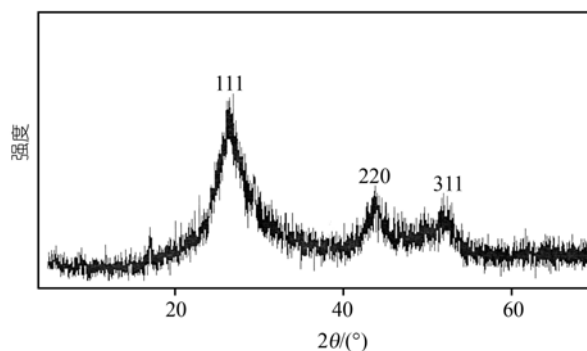


图 4 CdS 纳米材料的 XRD 图

中浸泡后,其茎叶仍鲜活如初。因此,本文中的纳米材料可以认为是在活体生物膜控制下合成出来的。

3 合成机理探讨

在反应过程中,可以清楚地看到在豆芽的外表面慢慢有黄色的产物附着在上面。与此同时,豆芽的根部

首先出现黄色填充物质,而后向上逐渐生长.合成反应结束后,解剖豆芽并用扫描电子显微镜观察其根部的剖面,发现在生物膜的内表面有大量的 CdS 纳米材料存在.根据有关的现象,其合成机理推测可能如下:

(1) 当豆芽浸养在含有 S^{2-} 离子的溶液中的时候,由于浓度梯度的存在,一些 S^{2-} 离子通过活体生物膜上特定的载体蛋白运输到生物膜内部,其他一些 S^{2-} 离子则吸附在活体生物膜的外表面.

(2) 当豆芽从含有 S^{2-} 离子的溶液浸养在 Cd^{2+} 溶液中时,一些 S^{2-} 离子被释放出豆芽生物膜的表面,另外一些还存在于生物膜内表面,与此同时,在活体生物膜的内外表面生成了硫化镉.由于氧气的存在,一些 S^{2-} 被空气中的氧气氧化成硫单质.

(3) 随着豆芽内外表面生成 CdS 的增多, CdS 的晶核形成.

(4) 豆芽内外表面的硫化镉晶核在内外活体生物膜各自不同模板的控制下分别诱导生长成不同形貌的硫化镉纳米材料.

4 紫外-可见光谱性质

体相 CdS 在室温下最大吸收边在 515 nm 附近, CdS 纳米产品(图 5)的最大吸收边为 417 nm, 带边与体相相比, 蓝移了 98 nm, 这是量子尺寸效应的体现. 利用产物这一明显区别于体相材料的光学性质, 在紫外过滤器、光催化、特殊光器件研制等方面将具有重要的科学价值.

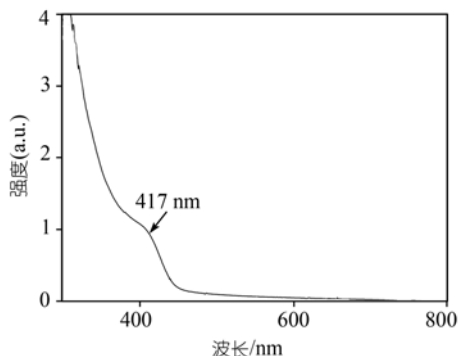


图5 CdS 半导体纳米材料的紫外光谱

5 结论

利用豆芽类的活体生物双模板在植物生长的状态下同步诱导合成出不同形貌和结构的硫化镉纳米材料. 这种方法取材广泛, 成本低廉, 极易推广. 它不仅可用于其他纳米材料的制备, 而且可换用其他

的活体生物双模板来合成此类材料, 为纳米材料的合成与制备提供了一条全新的思路.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 20471042, 20131030)、上海市科技发展基金(批准号: 0452nm075, 0352nm129)、教育部博士点基金(批准号: 20040247045)和上海市分子催化和功能材料重点实验室开放基金(批准号: 2005KF02)资助项目.

参 考 文 献

- Peng X G, Manna L, Yang W D, et al. Shape control of CdSe nanocrystals. *Nature*, 2000, 404: 59~61[DOI]
- Li Y D, Wang Z Y, Ding Y. Room temperature synthesis of metal chalcogenides in ethylenediamine. *Inorganic Chemistry*, 1999, 38: 4737~4740[DOI]
- Wu Q S, Liu J K, Ding Y P. Controlled synthesis and properties of CdS quasi-nanospheres with active membrane as template. *Acta Chimica Sinica*, 2003, 61: 1824~1827
- Zhang P, Gao L. Cadmium sulfide nanocrystals via two-step hydrothermal process in microemulsions: Synthesis and characterization. *Journal of Colloid Interface Science*, 2003, 266(2): 457~460[DOI]
- Gao F, Lu Q Y, Zhao D Y. In situ adsorption method for synthesis of binary semiconductor CdS nanocrystals inside mesoporous SBA-15. *Chemistry Physical Letters*, 2002, 360: 585~591[DOI]
- Cao Y C, Wang J H. One-pot synthesis of high-quality zinc-blende CdS nanocrystals. *Journal of America Chemistry Society*, 2004, 126: 14336~14337[DOI]
- Barrelet C J, Wu Y, Lieber C. M. Synthesis of CdS and ZnS nanowires using single-source molecular precursors. *Journal of America Chemistry Society*, 2003, 125: 11498~11499[DOI]
- Pedone L, Caponetti E, Leone M, et al. Synthesis and characterization of CdS nanoparticles embedded in a polymethylmethacrylate matrix. *Journal of Colloid Interface Science*, 2005, 284: 495~500[DOI]
- Cao H Q, Xu Y, Hong J M, et al. Sol-gel template synthesis of an array of single crystal CdS nanowires on a porous alumina template. *Advanced Materials*, 2001, 13: 1395~1398[DOI]
- Zhang H, Ma X Y, Xu J, et al. Synthesis of CdS nanotubes by chemical bath deposition. *Journal of Crystal Growth*, 2004, 263: 372~376[DOI]
- Peng T Y, Yang H P, Dai K, et al. Fabrication and characterization of CdS nanotube arrays in porous anodic aluminum oxide templates. *Chemical Physics Letters*, 2003, 379: 432~436[DOI]
- Zhou S M, Feng Y S, Zhang L D. A two-step route to self-assembly of CdS nanotubes via electrodeposition and dissolution. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2003, 1794~1797
- Mann S. Biomimetalization and biomimetic materials chemistry. *Journal of Materials Chemistry*, 1995, 5: 935~946[DOI]
- Baeuerlein E. Biomimetalization of unicellular organism: An unusual membrane biochemistry for the production inorganic nano- and microstructures. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, 42: 614~641[DOI]
- Li M, Schnablegger H, Mann S. Coupled synthesis and self-assembly of nanoparticles to give structures with controlled organization. *Nature*, 1999, 402: 393~395

(2005-06-22 收稿, 2005-09-21 接受)