

文章编号: 1671-6833(2015)06-0034-04

# 生物模板法合成铁钴纳米材料的研究

谢银德<sup>1</sup>, 侯保森<sup>1</sup>, 赵占中<sup>1</sup>, 张冰<sup>2</sup>, 赵霞<sup>1</sup>

(1. 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001; 2. 郑州大学化工与能源学院, 郑州 450001)

**摘要:** 采用脱铁铁蛋白为生物模板, 以硝酸钴和硫酸亚铁铵为原材料, 利用硼氢化钠为还原剂合成了蛋白质包覆的铁钴纳米材料, 并通过透射电子显微镜、EDS能谱分析、电子衍射和紫外光谱分析对制得的样品进行了表征。实验结果表明, 采用脱铁铁蛋白生物模板制备的铁钴复合纳米颗粒为无定型的非晶体, 具有高度的单分散性, 其直径大约为5~7 nm, 粒径分布较为均匀, 且研究结果进一步表明了脱铁铁蛋白是一种良好的制备纳米材料的模板。

**关键词:** 脱铁铁蛋白; 生物模板; 铁钴; 纳米颗粒

中图分类号: TB331

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1671-6833.2015.06.007

## 0 引言

生物纳米材料的类天然性以及良好的生物相容性赋予了其更加优良的生物和物理化学方面的特性<sup>[1]</sup>, 研究和利用这些纳米生物材料, 在生物医学领域、微电子技术和电子元器件等领域具有非常广阔的发展前景<sup>[2]</sup>。近些年来, 采用脱铁铁蛋白法合成了多种纳米材料, 如 Douglas 等<sup>[3]</sup>以脱铁铁蛋白为生物模板, 成功合成了  $\text{CO}_3\text{O}_4$  纳米颗粒; Kasivelu 等<sup>[4]</sup>以单细胞蛋白螺旋藻为生物模板合成了 Ag 和 Au 的纳米颗粒; Kenji 等<sup>[5]</sup>利用 Dps 笼状蛋白腔作为生物模板合成了半导体材料 CdS 纳米颗粒; 黄保军等<sup>[6]</sup>利用生物模板法制备微纳米三氧化铁, 用这种方法合成的纳米颗粒具有尺寸小、分布均匀等优点<sup>[7]</sup>。

铁钴纳米材料具有良好的生物相容性, 再加上钴元素具有较好的铁磁性, 使铁钴合金在磁性性能上有更进一步的提高, 并扩大了其应用范围<sup>[8]</sup>。目前, 铁钴材料主要通过液相合成法制成, 颗粒直径较大, 团聚较多并且尺寸不易控制<sup>[9]</sup>。

笔者通过脱铁铁蛋白生物模板法合成铁钴纳米材料, 成功解决了上述问题, 并为二元金属纳米材料的合成提供了参考。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

马脾脱铁铁蛋白(Apoferritin), Sigma 公司; 硝酸钴( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 天津市海晶精细化工厂; 硼氢化钠( $\text{NaBH}_4$ ), 天津傲然精细化工研究所; 三羟甲基氨基甲烷  $\text{Tris}((\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2)$ , 上海惠兴生化试剂有限公司; 硫酸亚铁铵( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 天津市北方化玻采购销售中心。

### 1.2 试样制备

硝酸钴和硫酸亚铁铵为主要材料。首先, 在水浴缸中注满水, 在  $60^\circ\text{C}$  水浴加热和磁力搅拌的条件下, 移取 2.0 mL 的 Tris 缓冲溶液于反应瓶的内层中, 并通入氮气进行除氧<sup>[10]</sup>。其次, 将 20  $\mu\text{L}$  的脱铁铁蛋白溶液注入到反应瓶中, 再分别吸取硝酸钴溶液、硫酸亚铁铵溶液和硼氢化钠溶液各 100  $\mu\text{L}$ <sup>[11]</sup>, 以相同的速率加入到反应瓶中进行反应, 并将反应液离心。最后, 取上清液进行分析表征。

### 1.3 样品表征

采用日本 JEM-100CX 型透射电子显微镜、E-VOLUTION600 紫外可见光分光光度计和能量色散 X 射线能谱仪(EDS)对样品进行表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铁钴样品 TEM 分析

脱铁铁蛋白溶液用乙酸双氧铀染色后所拍摄

收稿日期: 2015-06-13; 修订日期: 2015-07-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21271158); 河南省教育厅科学技术研究重大项目(12B430023)

作者简介: 谢银德(1965—), 男, 河南焦作人, 博士, 主要从事仿生纳米材料和污染物降解等方面的研究, E-mail: ydxie@zzu.edu.cn.

的 TEM 照片如图 1 所示. 从图 1 可以看到脱铁铁蛋白分子.

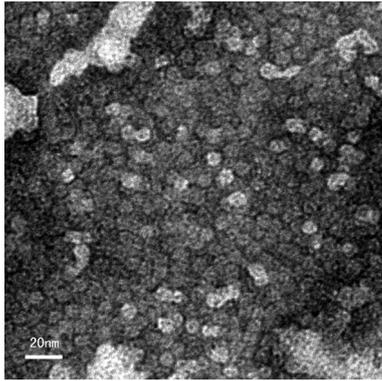


图 1 乙酸双氧铀染色后的纯脱铁铁蛋白的 TEM 照片  
Fig. 1 Pure apoferritin TEM photographs  
uranyl acetate stained

图 2 为还原反应后的脱铁铁蛋白溶液在经过乙酸双氧铀染色后拍摄的 TEM 照片. 从图 2 可以看到蛋白质的空腔, 这些空腔的直径大概为 8 nm, 在这些白色斑点的中心都有一个直径约为 5 nm 的黑色颗粒. 图 3 是放大 10 万倍的样品的 TEM 图像.

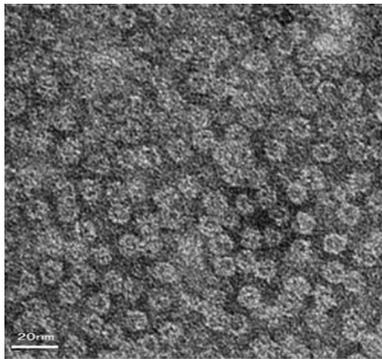


图 2 乙酸双氧铀染色后的铁钴样品 TEM 照片  
Fig. 2 TEM photograph of iron cobalt samples  
stained with uranyl acetate

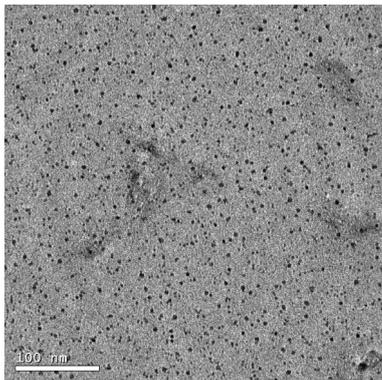


图 3 放大 10 万倍的铁钴样品 TEM 照片  
Fig. 3 100 000 magnification TEM photograph  
of iron-cobalt samples

图 3 中的黑色斑点即纳米尺寸的颗粒体, 颗粒分布均匀, 具有高度的分散性, 其粒径约为 5 ~ 7 nm, 稍小于脱铁铁蛋白空腔的内径尺寸为 8 nm. 从选用的原材料来分析, 这些黑色的颗粒可能是蛋白质包覆的、成分以 Fe-Co 为主的纳米粒子. 再结合图 2 可断定样品颗粒被包裹在蛋白质内部中.

### 2.2 铁钴样品的 EDS 能谱分析

对铁钴样品进行 EDS 能谱分析, 得到图 4 和表 1.

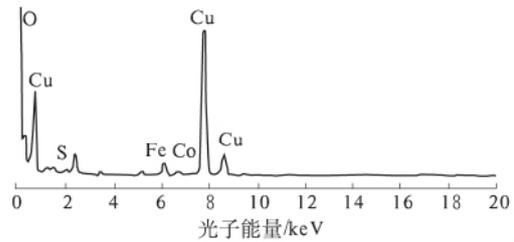


图 4 铁钴样品的 EDS 能谱  
Fig. 4 EDS spectrum of Fe-Co samples

表 1 能谱中各元素质量百分比含量

Tab. 1 Energy spectrum percentage content of each element

| 元素 | 质量分数 / % | 原子数百分比 / % |
|----|----------|------------|
| Cu | 33.55    | 9.88       |
| Fe | 2.53     | 0.85       |
| Co | 0.90     | 0.29       |
| C  | 58.50    | 84.03      |
| S  | 0.61     | 0.36       |
| O  | 3.91     | 4.59       |

图 4 所示是选区在微米级区域某个点的 EDS 能谱. 从图谱中可以观测到铁元素和钴元素的能谱峰, 这说明看到的那些黑色纳米颗粒是金属铁或者钴, 亦或者是两者的混合体. 并且图 4 中还有很强的铜元素峰, 这是由于样品在做 TEM 表征时的衬物为铜网所致. 另外, 还存在杂质碳元素的峰值, 原因可能是溶液中脱铁铁蛋白含碳量过高所致; 此外, 还有杂质硫元素和氧元素的峰值, 这可能是因为加入的原材料硫酸亚铁铵和脱铁铁蛋白中都含有一定量的硫元素和氧元素.

### 2.3 铁钴样品的选区电子衍射分析

采用透射电子显微镜观察样品的外观形貌, 发现有许多粒径为 5 ~ 7 nm 的黑色纳米颗粒, 选定其中一个具有代表性的、典型的黑色颗粒区域, 进行选区电子衍射, 其选区电子衍射结果如图 5 所示.



图5 铁钴样品的电子衍射

Fig. 5 Electron diffraction of Fe-Co samples

从图5中未能发现明显的电子衍射斑点,推测这些包覆在蛋白质内部的纳米颗粒没有形成晶体,而是以无定形态存在.在室温下,单质Fe的空间各质点呈体心立方的排列结构,属于立方晶系的布拉菲结构,其晶格常数是 $a=0.2863\text{ nm}$ ;单质Co的空间各质点呈密排六方结构,晶格常数是 $a=0.2507\text{ nm}$ , $c=0.4070\text{ nm}$ .由于铁钴的晶格结构不同,晶格常数也有一定的差别,导致了其在蛋白腔内不能形成晶体结构,而是以无定形态存在.

#### 2.4 铁钴样品的紫外可见光谱分析

对还原反应前后的脱铁铁蛋白纳米颗粒进行紫外可见光谱分析,紫外可见光吸收光谱图如图6所示.

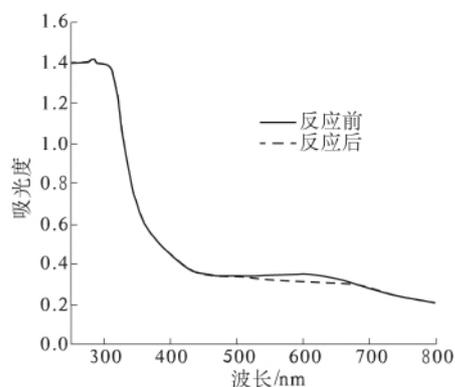


图6 铁钴样品还原反应前后的UV-vis谱

Fig. 6 The UV-vis spectroscopy of Fe-Co sample before and after reduction reaction

图6中实线表示脱铁铁蛋白纳米颗粒在只加入 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 溶液而不加入还原剂情况下的UV-vis谱线,虚线则表示同时加入 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 溶液和还原剂情况下的UV-vis谱线.从图6中峰位的变化来看,还原反应前的脱铁铁蛋白和 $\text{Fe}^{2+}$ 、

$\text{Co}^{2+}$ 的混合液在610 nm左右处出现了一个弱的吸收峰,这个位置是 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 的典型特征吸收峰位;在同时加入 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 溶液和还原剂 $\text{NaBH}_4$ 后,在此位置附近的吸收峰明显变弱,说明溶液中的 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 被还原剂 $\text{NaBH}_4$ 还原成为Fe、Co金属原子;而在280 nm附近的脱铁铁蛋白的峰位则没有发生明显变化,说明还原反应前后脱铁铁蛋白的浓度没有发生变化,表明在整个反应过程中脱铁铁蛋白只是起到了一个载体模板的作用,对金属颗粒进行约束,并不参加反应.

通过紫外可见光谱分析进一步证实了组成黑色纳米颗粒的成分是金属铁和钴,这和透射电子显微观察分析的结果是一致的.

### 3 结论

以马脾脱铁铁蛋白(Apoferritin)为基体生物模板,以硝酸钴和硫酸亚铁铵为原材料,采用生物模板法合成Fe-Co纳米材料.通过对样品的表征,说明制备的样品为铁钴纳米材料,颗粒直径在5~7 nm左右,非晶体结构分布均匀,具有高度的分散性,无明显团聚体;并且,脱铁铁蛋白在反应前后成分未发生变化,只是起到了一个约束颗粒成长的载体模板的作用.

#### 参考文献:

- [1] DIAS A M G C, HUSSAIN A, MARCOS A S, et al. A biotechnological perspective on the application of iron oxide magnetic colloids modified with polysaccharides [J]. *Biotechnology Advances*, 2011, 29 (1): 142-155.
- [2] 张文毓. 新型仿生材料的研究进展 [J]. *传感器世界: 技术综述*, 2009, 25(6): 6-9.
- [3] DOUGLAS T, STARK V T. Nanophase cobalt oxyhydroxide mineral synthesized within the protein cage of ferritin [J]. *Inorganic Chemistry*, 2000, 39(8): 1828-1830.
- [4] KASIVELU G, SABJAN K B. Silver gold and bimetallic nanoparticles production using single-cell protein generator [J]. *Journal of Materials Science*, 2008, 43(15): 5115-5122.
- [5] KENJI I, TAKAHIRO E, FURUSHO H, et al. Cadmium sulfide nanoparticle synthesis in dps protein from *Listeria innocua* [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(13): 3105-3111.
- [6] 黄保军, 何琴, 郭少凡, 等. 生物模板法制备微纳米三氧化铁 [J]. *化学世界*, 2012, 76(3): 133-135.
- [7] CHIU C Y, LI Yujing, HUANG Yu. Size-controlled

- synthesis of Pd nanocrystals using a specific multifunctional peptide [J]. *The Royal Society of Chemistry*, 2010, 2(6): 927-930.
- [8] 邵东旭,郑冬梅,卓先勤,等. 铁钴纳米合金的制备及表征[J]. *甘肃冶金*, 2013, 135(2): 12-21.
- [9] 王凤平,薛行华,马力胜,等. 铁钴纳米合金/天然橡胶复合材料的制备及性能研究[J]. *弹性体*, 2011, 21(5): 22-25.
- [10] 朱志斌,王婧雯,廖明骏,等. PEG模板控制水热法制备 BaTiO<sub>3</sub> 粉体[J]. *现代技术陶瓷*, 2013, 112(4): 3-7.
- [11] WU Hao, XU Ming, WANG Yongchen, et al. Branched Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires as high capacity lithium-ion battery anodes [J]. *Nano Research*, 2013, 6(3): 167-173.

## The Synthesis of Fe-Co Nano-materials Using Biological Templates

XIE Yinde<sup>1</sup>, HOU Baosen<sup>1</sup>, ZHAO Zhanzhong<sup>1</sup>, ZHANG Bing<sup>2</sup>, ZHAO Xia<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Fe-Co composited nanoparticles were synthesized by using apoferritin as a biological template, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O and NaBH<sub>4</sub> as the reactants. The prepared nanoparticles were further characterized by TEM, EDS and UV-visible spectroscopy. Experimental results show that iron-cobalt composite nanoparticles that use apoferritin as a biological template for the preparation are amorphous non-crystalline and highly monodisperse. They are about 5~7 nm in diameter and the distribution of their particle size is relatively uniform. The result of the study is a further indication that the apoferritin is a good template for preparing nanomaterials.

**Key words:** apoferritin; biological template; Fe/Co; nano-particle

(上接第33页)

## Adsorption Behavior of Surface Ion-imprinted Poly(Allylamine)-Silica Material for Cu(II) from Aqueous Solution

FAN Zhonglei, LI Ruirui

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Surface ion-imprinted poly(allylamine)-silica material (IIP-PAA/SiO<sub>2</sub>) was synthesized by physical load and surface imprinting technique. The thermodynamics, kinetics and selectivity of Cu(II) adsorption on IIP-PAA/SiO<sub>2</sub> were studied by static methods. The results showed that the adsorption capacity and selectivity of IIP-PAA/SiO<sub>2</sub> decreased with the increase of the temperature. Its adsorption equilibrium data for Cu(II) could be fit well by the Langmuir model. The adsorption thermodynamic parameters calculated showed that its enthalpy change  $\Delta H^0$  was  $-12.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  and  $\Delta G^0$  was among  $-16.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  and  $-17.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , which indicated that the adsorption was exothermic spontaneous process and increasing temperature was not conducive to Cu(II) adsorption. Adsorption kinetics data of Cu(II) on IIP-PAA/SiO<sub>2</sub> could be described by pseudo-second-order kinetics equation, and the fitting adsorption rate constant and balanced copper adsorption capacity were related to initial solution concentration.

**Key words:** poly(allylamine); silica gel; surface imprinting; Cu(II)