

文章编号: 1000-324X(2006)06-1313-06

人发的无机复制及金纳米粒子的原位合成

刘淑霞, 贺军辉

(中国科学院理化技术研究所, 北京 100080)

摘要: 以人发为生物模板, 用溶胶-凝胶法对人发的表皮结构进行了复制. 其中以 TEOS 和水玻璃为前驱体时头发结构未得到复制, 而以钛酸四丁酯为前驱体, 得到二氧化钛微米管, 微米管的外壁由屋顶瓦状排列的多孔二氧化钛层片组成, 类似于头发表皮层结构. 微米管上的纳米孔可以作为纳米反应器原位合成金属纳米粒子. 微米管道、纳米孔与贵金属纳米粒子在这个体系中结合起来, 因此在催化、吸附与分离等领域可能具有潜在的应用前景.

关键词: 二氧化钛; 溶胶-凝胶法; 纳米粒子; 原位合成

中图分类号: O611; TB333 **文献标识码:** A

1 引言

许多天然材料有着复杂且有趣的结构, 其中, 材料工作者比较感兴趣的是其发达的多孔结构. 但是由于它们之中大部分是有机化合物, 给直接应用带来了很大限制. 因此人们转用无机成分复制天然材料的结构, 并探索其在催化、磁学、分离科学、绝热、光电等方面的应用. 例如, 通过复制纤维素^[1]、花粉粒子^[2]、蛋壳内膜^[3]、丝绸^[4]等, 可以得到具有独特形貌和多孔性能的无机材料, 这样的多孔材料也可用作纳米反应器来原位合成金属纳米粒子, 并且即使是在较高温度下仍可保持其对纳米粒子的负载稳定作用. 本文中, 我们以人的头发为生物模板, 用溶胶-凝胶法合成了二氧化硅、硅酸盐和二氧化钛微米管, 并在二氧化钛微米管中原位制备了金纳米粒子^[5].

人发从外到里可分为毛表皮、毛皮质、毛髓质三个部分. 毛表皮是头发的最外层结构, 由鳞片状的角质细胞构成, 这一层虽然很薄 (3~5 μm , 呈透明), 只占整个头发重量的 10%~15%, 却具有重要的性能, 它可以抵御外来的刺激, 保护皮脂并抑制水分的蒸发. 毛皮质位于毛表皮的内侧, 由含有黑色素的细小纤维质细胞组成. 它是头发的主要组成部分, 几乎占头发重量的 85%~90%^[6]. 毛髓质位于头发的中心, 是含有些许黑色素粒子的空洞性的细胞集合体. 头发的基本成分是角质蛋白, 构成角质蛋白的氨基酸链上的氨基、羧基等官能团可以和钛或硅的前驱体反应, 通过共价键固定到头发表面^[5], 进一步反应得到无机包覆层. 通过高温焙烧除去模板, 即可得到头发的无机复制产物.

2 实验

2.1 人发的无机复制

(1) 二氧化硅微米管的制备

收稿日期: 2005-12-05, 收到修改稿日期: 2006-02-27

基金项目: 国家自然科学基金 (20471065); 中国科学院“百人计划”; 中国科学院院长基金

作者简介: 刘淑霞 (1977-), 女, 博士研究生. 通讯联系人: 贺军辉. E-mail: jhhe@mail.ipc.ac.cn

将洗涤并干燥的头发样品在前驱体 (100mmol/L 正硅酸乙酯 / 甲苯溶液或 30% 水玻璃溶液) 中浸泡 30min, 然后用相应溶剂洗涤, 空气中放置 30min, 真空干燥过夜. 在马弗炉中以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度从室温升至 600°C , 并在此温度下保持 4h 以除去有机组分.

(2) 多孔二氧化钛微米管的制备

头发样品用家用香波洗涤后用蒸馏水洗净, 室温干燥后在 100mmol/L 的钛酸四乙酯 / 甲苯溶液中浸泡 30min, 甲苯洗涤两次 (每次 1min), 抽干, 于空气中放置 30min 使其发生水解. 得到的样品真空干燥过夜, 然后在马弗炉中以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度从室温升至 800°C , 并在此温度下保持 4h 以除去有机组分.

2.2 金纳米粒子的原位制备

将 800°C 焙烧后的二氧化钛微米管样品在 5mmol/L 的 HAuCl_4 溶液中浸泡 10min, 乙醇洗涤, 然后用 200mmol/L 的 NaBH_4 还原 10min, 蒸馏水洗涤, 得到的样品在室温下真空干燥过夜.

2.3 产物表征

扫描电镜实验在日立公司 W 丝冷场扫描电镜 S-4300 上进行, 样品未经喷金处理. 透射电镜样品制备: 将少量二氧化钛微米管放于小瓶中, 加入少量乙醇, 超声后转移至涂有碳膜的铜网上, 真空干燥. TEM 实验在日本电子 JEM200CX 上进行, 加速电压 150 kV. 粉末 X 射线衍射在 Rigaku Dmax-2400 衍射仪上进行. 热重分析在美国 Dupont 公司 Dupont 1090B 热分析仪上进行.

3 结果和讨论

3.1 头发的结构和性质

如图 1 所示, 头发直径为 $50\sim 100\mu\text{m}$ (图 1(a)), 毛表皮由许多平面角质细胞顺次堆积组

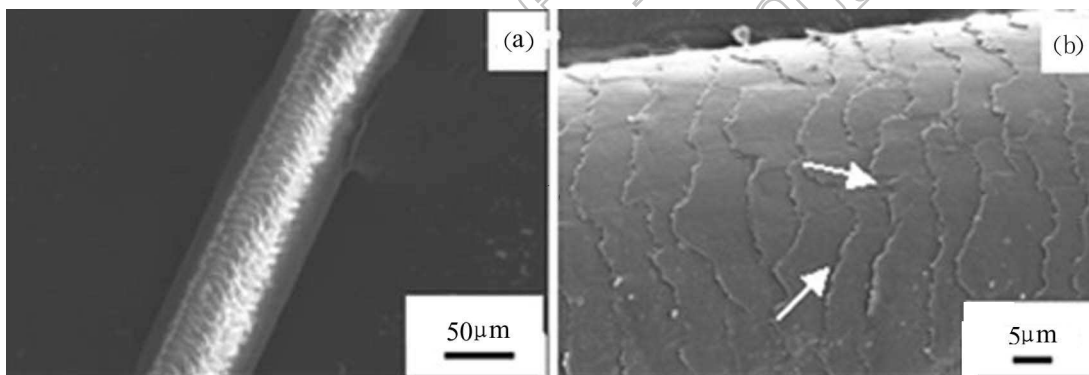


图 1 (a) 和 (b) 人发的侧面扫描电镜照片

Fig. 1 (a) and (b) SEM images of side views of human hair

成, 类似于屋顶上的瓦片堆积. 每个“鳞片”的边缘部分都有轻微的破损 (图 1(b) 白色箭头所指部位)^[7], 不如“鳞片”的中间部分平滑. 每个毛小皮细胞的厚度为 $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$, 长约 $45\mu\text{m}$ ^[8]. 根据文献 [9], 毛表皮是由 6~10 层厚度的毛小皮细胞组成, 总厚度约为 $3\sim 5\mu\text{m}$.

头发由纤维状蛋白质组成: 85%~93% 是 α -角质蛋白、黑色素 (酪氨酸衍生的聚合物), 水 (3%~5%), 脂质 (1%~9%), 无机化合物 (0.25%~0.95%)^[10]. 疏水性氨基酸分布在角质蛋白的外周, 少量亲水性氨基酸及基团包容于肽键及蛋白质骨架的内部, 肽链之间形成许多二硫键, 呈索状结构, 性质比较稳定^[8].

对头发进行热重分析, 结果表明(图 2): 90°C 时质量损失为 7.6%, 主要是水分蒸发引起的; 330°C 时质量损失 38.6%, 可以归因为脂质和小分子量成分的去, 此阶段角质蛋白变成较小的蛋白质亚单元和线状排布的肽链群^[8]; 480°C 时质量损失为 44.7%, 可以归因为蛋白质亚单元和肽链的去; 600°C 以后质量基本保持不变, 最后残余质量约 10%.

3.2 人发的二氧化硅和硅酸盐复制

以水玻璃和正硅酸乙酯 (TEOS) 作前驱体对头发结构进行复制, 均得到二氧化硅微米管(图 3). 其中以水玻璃为前驱体制得的二氧化硅微米管的表面较为平滑(图 3(a)), 从放大倍数的图片(图 3(b))可以看出, 微米管由粒径约 $1\mu\text{m}$ 的硅酸盐颗粒堆积而成, 管的表面颗粒堆积厚薄不同, 类似头发毛表皮鳞片状排列的图案(图 3(a)、(b) 箭头所指部分). 而以 TEOS 为前驱体所得的二氧化硅微米管的外部二氧化硅颗粒堆积错乱, 在“鳞片”突起位置的颗粒粒径较大, 超过 $2\mu\text{m}$. 综合以上结果, 我们可以得到如下结论: 以水玻璃和 TEOS 作前驱体对头发结构的复制中仅发生了表面沉积过程, 所得硅酸盐和二氧化硅微米管的外壁与头发表皮结构排列方式相似, 但头发毛表皮结构没有得到较好的复制.

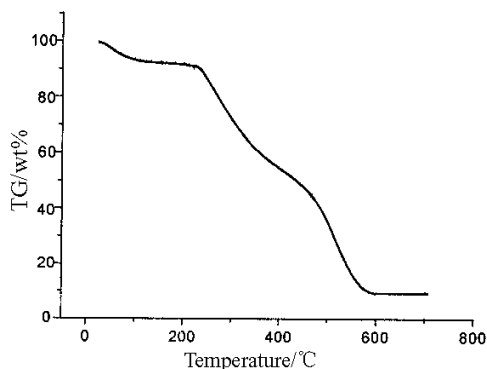


图 2 头发的热重分析曲线

Fig. 2 Thermal analysis of hair

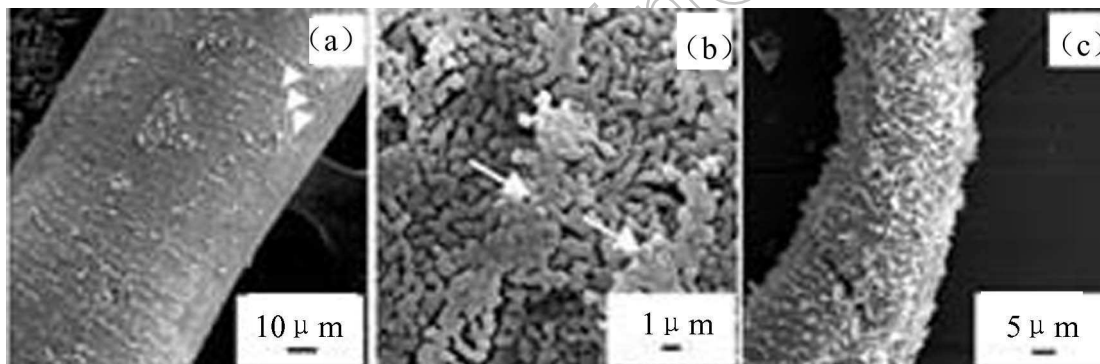


图 3 以水玻璃 (a)~(b) 和正硅酸乙酯 (c) 为前驱体合成的 SiO_2 微米管的扫描电镜图片

Fig. 3 SEM images of SiO_2 microtubes synthesized with silicate (a)~(b) and TEOS (c) as precursors

3.3 头发的二氧化钛复制

以钛酸四丁酯 ($\text{Ti}(\text{O}-n\text{Bu})_4$) 为前驱体, 头发结构得到了较好的复制: 经过 10 个溶胶-凝胶循环反应并在 800°C 下焙烧, 得到了一团白色的二氧化钛丝(图 4(a)), 这些丝实际上是由二氧化钛颗粒组成的微米管, 管的内径为 $40\mu\text{m}$ (图 4(b)), 与头发丝的原始宽度 $70\mu\text{m}$ (图 1(a)) 相比有所减小. 这与宏观上观察到的尺寸缩小一致, 说明经过焙烧除去模板后样品发生了体积收缩. 高倍数扫描电镜照片表明, 管的表面由二氧化钛片堆积组成, 这些片以与管的轴心倾斜的方式排列(图 4(c)). 显然, 这一独特的形貌来自于头发的表皮结构, 即每个表皮细胞平行中轴紧密排列. 更高倍数扫描电镜照片表明, 每个二氧化钛“鳞片”都是由粒径为 $50\sim 100\text{nm}$ 的粒子组成, 粒子之间彼此连接, 中间形成 $20\sim 100\text{nm}$ 的孔(图 4(d)). 得到的二氧化钛管壁厚约 $3\mu\text{m}$ (图 4(e)), 相当于表皮层的厚度 ($3\sim 5\mu\text{m}$). 显然, 皮质层和毛髓质层

都没有和 $\text{Ti}(\text{OnBu})_4$ 反应, 继而在焙烧过程中被完全除去. 更高倍数的照片 (图 4(f)) 表明

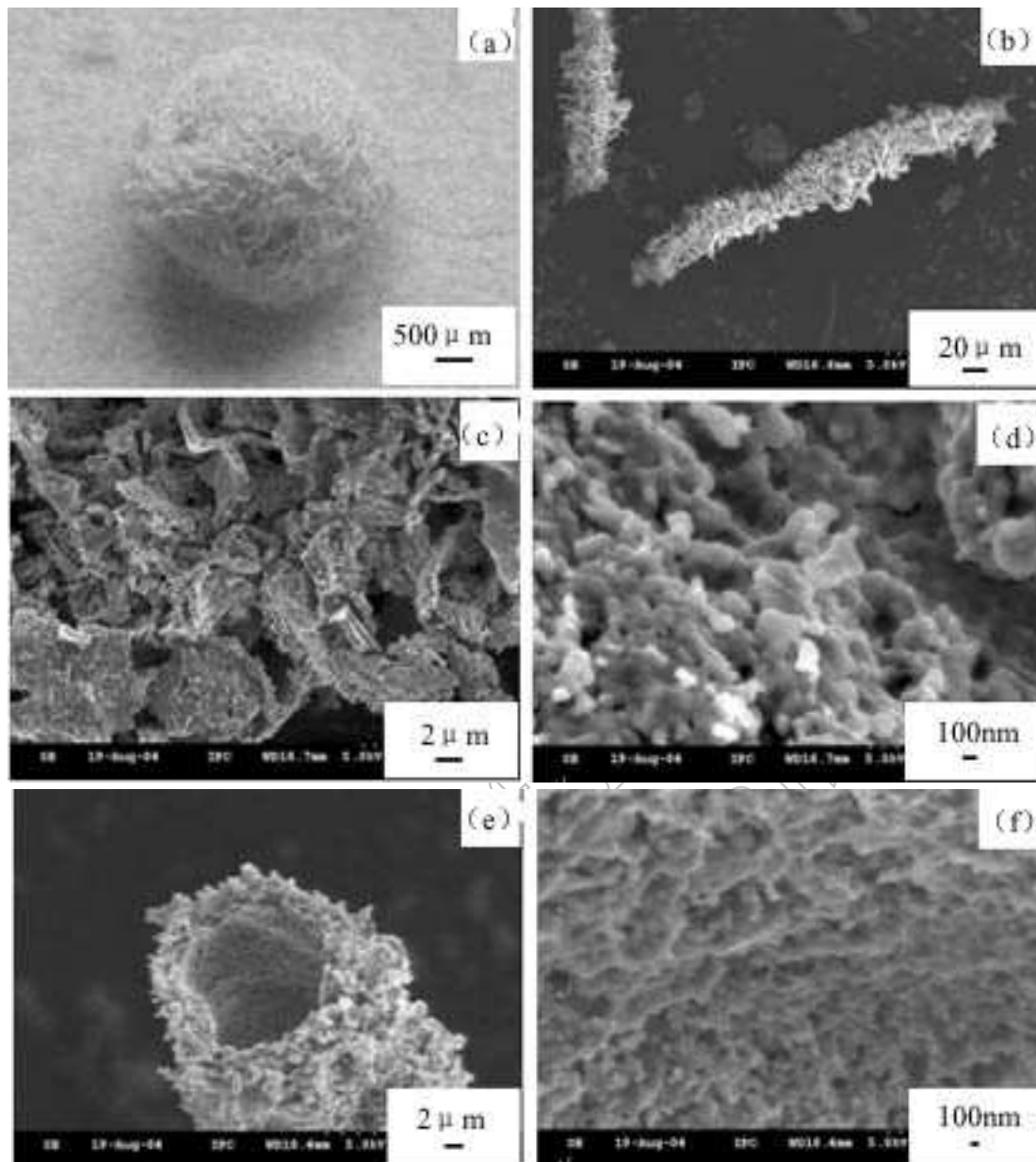


图 4 (a) 一簇多孔二氧化钛微米管的数码照片, (b) 和 (c) 不同放大倍数下二氧化钛微米管的侧面扫描电镜照片, (d) 放大的二氧化钛鳞片的扫描电镜照片, (e) 和 (f) 二氧化钛微米管截面放大照片
 Fig. 4 (a) Digital image of an array of porous titania microtubes, (b) and (c) SEM side views of a titania microtube at various magnifications, (d) magnified image of a titania platelet, (e) and (f) cross-sectional view and magnified image of a titania microtube

管的内腔也是由二氧化钛纳米粒子组成, 与外部的二氧化钛片上纳米粒子相比, 内部的纳米粒子粒径一般 $>100\text{nm}$, 且大部分联结成一体, 形成 100nm 左右的孔隙. 对所得二氧化钛微米管样品进行 X 射线衍射分析表明, 经 800°C 焙烧的二氧化钛微米管由金红石 (Rutile) 和锐钛矿 (Anatase) 两相组成, 其中金红石 / 锐钛矿比例约为 2:1 (图 5).

我们考察了预处理过程对产物形貌的影响. 用热碱液 (pH 11, 70°C) 对头发进行预处理, 所得二氧化钛微米管上的二氧化钛片呈卷曲状, 排列比较零乱 (图 6(a)). 这是因为在热碱性条件下, 头发表皮“鳞片”打开甚至翘起, 因此复制后二氧化钛管表面“鳞片”也保持了相应的结构.

碱性条件下 (pH 11, 70°C) 用 0.6% 的双氧水处理头发样品, 然后以 $\text{Ti}(\text{OnBu})_4$ 为前驱体对处理后的头发结构进行复制, 800°C 焙烧后样品具有如图 6(b) 结构. 由于双氧水可以使头发表皮层角质蛋白的双硫键断裂,

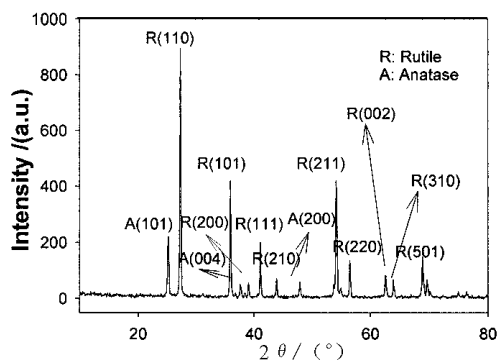


图 5 二氧化钛微米管的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD analysis of titania microtubes

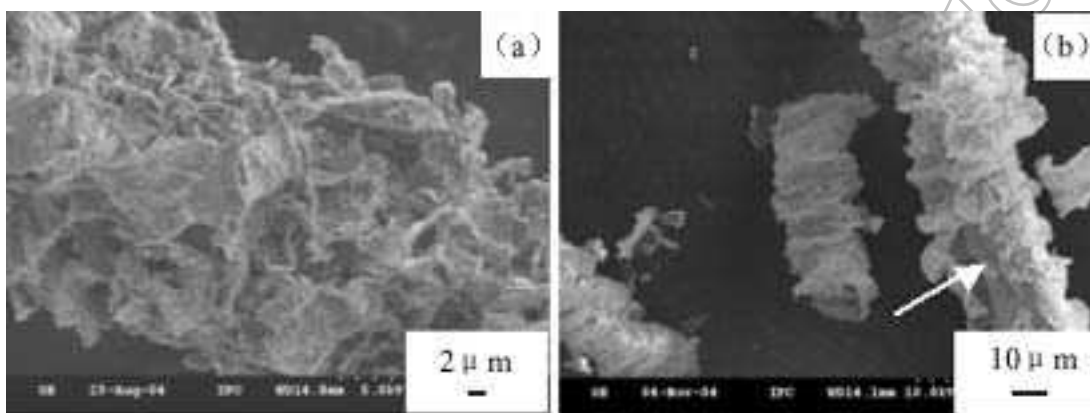


图 6 经碱 (a) 和双氧水 / 碱 (b) 预处理头发样品所得二氧化钛微米管的扫描电镜照片

Fig. 6 SEM images of titania microtubes with hair pretreated with alkaline (a) and H_2O_2 /alkaline (b)

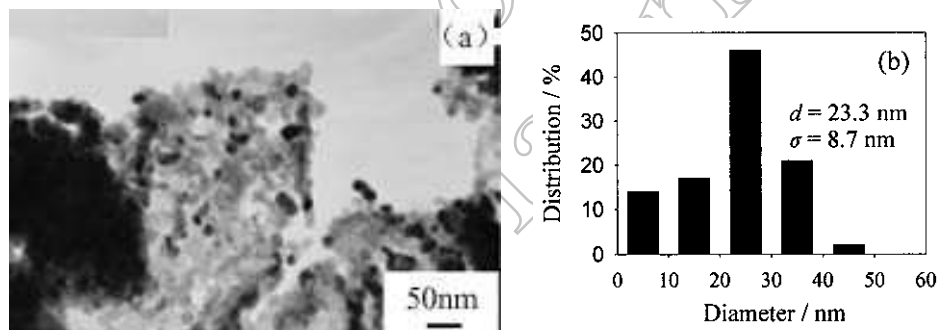


图 7 负载于二氧化钛微米管上的金纳米颗粒的透射电镜照片 (a) 及其尺寸分布 (b)

Fig. 7 TEM image (a) and histogram (b) of gold nanoparticles in titania microtubes

The specimen was briefly sonicated before transferred to TEM grid

从而使表皮层结构受到较大程度的破坏, 因此得到的复制结构表面虽有层状堆积, 但头发表皮层的精细结构大部分失去, 可以观察到表皮层的大量损坏 (图 6(b) 箭头所指部位).

3.4 金纳米粒子的原位制备

利用二氧化钛微米管上的纳米孔作为纳米反应器, 原位制备了金纳米粒子. 从图 7(a) 可以看出, 制备的金纳米粒子均匀分布于二氧化钛微米管中, 粒径统计表明金纳米粒子的

平均粒径为 23nm, 在二氧化钛微米管上的纳米孔孔径范围 (20~100nm) 之内, 说明了金纳米粒子是在微米管的孔中形成的^[11].

4 结论

以人发为生物模板合成了多孔陶瓷微米管. 其中以正硅酸乙酯和水玻璃为前驱体合成的二氧化硅及硅酸盐微米管的外壁虽然一定程度上类似于头发的毛表皮结构, 但其实质是二氧化硅或硅酸盐颗粒在头发表面进行的自然堆积, 头发表皮的精细结构没有得到有效地复制. 而以钛酸四丁酯为前驱体, 得到二氧化钛微米管, 管的表面由二氧化钛片组成, 这些片以与管的轴心倾斜的方式排列, 这一独特的形貌来自于头发表皮层的结构. 每个二氧化钛“鳞片”由粒径为 50~100nm 的粒子组成, 粒子之间中间形成 20~100nm 的孔. 所得微米管的形貌和尺寸可以通过改变样品预处理方式和溶胶-凝胶过程次数进行调控. 利用微米管上的纳米孔为反应器原位合成了金纳米粒子. 这种新材料将微米管、纳米孔和贵金属纳米粒子有效结合起来, 在催化、吸附与分离等领域可能具有潜在的应用前景.

参考文献

- [1] Huang J, Kunitake T. *Journal of American Chemical Society*, 2003, **125**(39): 11834-11835.
- [2] Hall S R, Bolger H, Mann S. *Chemical Communication*, 2003, 2784-2785.
- [3] Yang D, Qi L, Ma J. *Advanced Material*, 2002, **14** (21): 1543-1546.
- [4] He J, Kunitake T. *Chemistry of Materials*, 2004, **16** (13): 2656-2661.
- [5] Liu S, He J. *Journal of American Ceramic Society*, 2005, **88** (12): 3513-3514.
- [6] Bertrand L, Doucet J, Simionovici A, et al. *Biochimica et Biophysica Acta*, 2003, **1620**: 218-224.
- [7] Scanavez C, Silveira M, Joekes I. *Colloids and Surfaces B, Biointerfaces*, 2003, **28**: 39-52.
- [8] Leslie N, Jones P. *Clinics in Dermatology*, 2001, **19**: 95-103.
- [9] Molina R, Comelles F, Julià M, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, **237**: 40-46.
- [10] Wennig R. *Forensic Science International*, 2000, **107**: 5-12.
- [11] He J, Kunitake T, Nakao A. *Chemistry of Materials*, 2003, **15**: 4401-4406.

Facile Fabrication of Porous Titania Microtube Arrays by Replication of Human Hair

LIU Shu-Xia, HE Jun-Hui

(Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: The structure of hair was replicated *via* a sol-gel process using human hair as the template. When using silicate and TEOS as the precursor, the cell structure of hair cuticle was not well replicated. When using $\text{Ti}(\text{O}n\text{Bu})_4$ as the precursor, however, titania microtubes were obtained, with nanopores in their wall and nanoporous platelets on their outer surfaces, which were derived from cuticle cells on hair surfaces. The nanopores in the microtubes acted as an effective nanoreactor for *in situ* synthesis of Au nanoparticles. The microchannels, nanopores and noble metal nanoparticles may provide a unique combination that would be attractive in such applications as catalysis, adsorption, and separation.

Key words titania; sol-gel method; gold nanoparticles; *in situ*