

基于自组装的碳纳米管-金纳米复合物固定超氧化物歧化酶及其直接电化学

姜慧君¹, 杨 辉², Daniel L. Akins³

(1. 南京医科大学药学院, 江苏 南京 210029)

(2 中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 上海 200050)

(3. CASI and Department of Chemistry, the City College of the City University of New York, New York 10031, USA)

[关键词] 超氧化物歧化酶, 碳纳米管, 纳米金, 直接电化学

[中图分类号] O 646 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2008)04-0139-02

纳米材料结构上的特殊性,使其具有一些独特的效应,如表面效应、体积效应、量子尺寸效应等等,因而表现出许多优异的性能和全新的功能,广泛应用于电子、生物、医药、化工、材料等众多领域.碳纳米管作为重要的纳米材料之一,自上世纪 90 年代以来一直是纳米科技的前沿领域^[1-2].近年来采用物理或化学方法合成的金属纳米粒子-碳纳米管复合材料在燃料电池、催化剂、光电子器件、传感器等方面显示了广泛的应用前景^[3].超氧化物歧化酶(SOD)是生物抗氧化酶类的重要成员,它能够清除生物氧化过程中产生的超氧阴离子自由基.采用巯基自组装金纳米粒子可实现 SOD 与电极表面的直接电子传递^[4-5],但往往电流响应小,阴、阳极峰不对称.本文利用天然生物活性多糖——壳聚糖(CH I)合成了单壁碳纳米管-金纳米复合物(SWNT-GNP),利用其自组装到金电极表面,用于固定铜锌超氧化物歧化酶,研究其在电极表面的直接电化学,制备出的电极电化活性高,具有良好的稳定性.

壳聚糖-醋酸溶液分散的碳纳米管的制备见文献^[6].将制得的碳纳米管-壳聚糖溶液与氯金酸溶液充分混合均匀,在不引入其它还原剂和稳定剂的情况下于 80℃加热搅拌 1 h 冷却后即得碳纳米管-金纳米复合物溶液.碳纳米管经壳聚糖溶液超声处理后,可被质子化的壳聚糖包裹,稳定地分散在水溶液中;表面带正电荷的壳聚糖作为“绿色”的稳定剂和还原剂^[7-8],经加热即可合成金纳米粒子.该一步合成方法具有简便可行,条件温和且对环境友好等优点.

样品的透射电子显微镜(TEM)图像的获取采用 Zeiss EM 902 TEM 仪器,操作电压为 80 kV.将 1 小滴样品溶液滴加到覆盖有碳膜的铜网上,在干净环境下任其自然干燥制备 TEM 样品.图 1 为制备所得的纳米复合物的典型 TEM 图像.金纳米粒子为近球形结构,粒径分布比较窄,平均直径约为 20 nm,几乎全部有选择性地负载于碳管的外壁.值得一提的是,该纳米复合物溶液经超声或冰箱保存 1 个月后,金纳米粒子仍吸附于碳纳米管表面,分散于壳聚糖水溶液中;说明生物大分子壳聚糖与碳纳米管及金纳米粒子之间有较强的相互作用,因而纳米复合物在水溶液中有良好的稳定性.

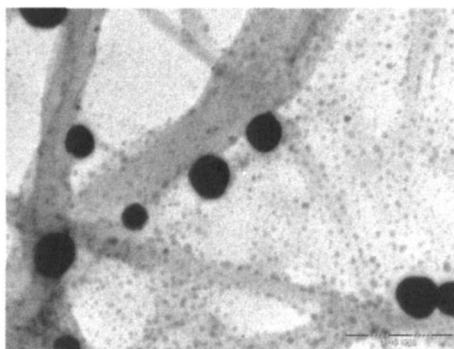


图 1 SWNT-GNP 复合物的典型 TEM 图像(标尺为 100 nm)
Fig.1 TEM image of SWNT-GNP nanocomposite (The scale bar represents 100 nm)

收稿日期: 2008-09-08

基金项目: 国家自然科学基金(20673136)资助项目.

通讯联系人: 姜慧君, 博士, 副教授, 研究方向: 生物电化学. E-mail: huijun_jiang@263.net

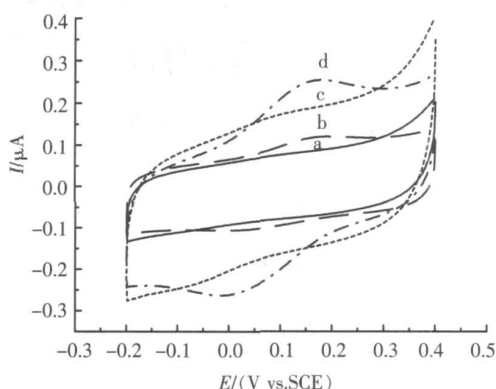
利用碳纳米管-金纳米复合物自组装 SOD 修饰金电极的方法如下: 金电极 (直径为 2 mm) 用 Al_2O_3 粉抛光, 超声清洗后在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中循环伏安扫描 (CHI 630 B, CH Instruments, Austin, TX) 至电极的电化学性质稳定, 水洗后浸入氮气保护的 20 mmol/L 半胱氨酸 (Cys) 溶液中 24 h, 取出冲洗, 氮气吹干后, 置于纳米复合物的壳聚糖溶液中 2 h, 取出水洗后再浸入 1 mg/mL SOD (Sigma From bovine erythrocytes) 2 h 即可。

图 2 分别为 Cys/Au (a)、SOD/GNP/Cys/Au (b)、SWNT-GNP/Cys/Au (c) 和 SOD/SWNT-GNP/Cys/Au (d) 修饰电极在氮气饱和的磷酸缓冲液 (0.02 mol/L, pH 7.0) 中的循环伏安曲线。由图可见, 碳纳米管-金纳米复合物修饰的 SOD 金电极 (曲线 d) 于 -0.01 V 附近出现了 1 个还原峰, 0.18 V 附近出现了 1 个氧化峰, 而 Cys 自组装金电极 (曲线 a) 及自组装 SWNT-GNP 复合物后的修饰电极 (曲线 c) 在同样的电位扫描范围观察不到氧化还原峰, 表明该对氧化还原峰应归属于 SOD 的氧化还原峰, 即 SOD 在电极表面发生了直接电子传递。阳极和阴极峰电位差 ΔE_p 为 0.19 V (扫速为 100 mV/s), 式电位 E°' 为 0.08 V (vs 饱和甘汞电极, SCE), 与文献报导相近^[4]。进一步的研究表明, 不同扫描速率下可以观察到阳极峰电流和阴极峰电流之比接近 1, 并且峰电流随扫速变化呈线性关系, 说明修饰电极上 SOD 的电子转移反应为 1 个准可逆过程。在同样条件下, 用金纳米粒子自组装的 SOD 修饰电极 (曲线 b) 虽然能观察到 SOD 的电化学响应, 但峰电流小, 且阳极峰和阴极峰明显不对称; 与曲线 d 相比, 说明单壁碳纳米管促进了 SOD 在修饰电极表面的直接电子传递。

上述结果表明采用壳聚糖可以一步合成碳纳米管-金纳米复合物, 壳聚糖不仅作为生物大分子分散碳纳米管于水溶液中, 还作为还原剂和稳定剂合成金纳米粒子。该纳米复合物具有良好的稳定性和生物相容性, 将其用于电极表面纳米结构组装, 可实现超氧化物歧化酶在电极表面的直接电子传递, 构建第三代 SOD 超氧阴离子生物传感器的工作正在进一步研究中。

[参考文献]

- [1] Sinnott S B, Andrews R. Carbon nanotubes: synthesis, properties, and applications [J]. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2001, 26(3): 145-249.
- [2] Paradise M, Goswami T. Carbon nanotube-production and industrial applications [J]. Materials & Design, 2007, 28(5): 1477-1489.
- [3] Georgakilas V, Gournis D, Tzitzios V, et al. Decorating carbon nanotubes with metal or semiconductor nanoparticles [J]. J Mater Chem, 2007, 17(26): 2679-2694.
- [4] Di Junwei, Peng Shaohua, Shen Chungping, et al. One-step method embedding superoxide dismutase and gold nanoparticles in silica sol-gel network in the presence of cysteine for construction of third-generation biosensor [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2007, 23(1): 88-94.
- [5] 郑国祥, 邵勇, 徐斌. 聚苯胺包裹的金纳米粒子的合成和表征及初步应用 [J]. 化学学报, 2006, 64(8): 733-737.
- [6] Yang Hui, Wang S C, Mercier P, et al. Diameter-selective dispersion of single-walled carbon nanotubes using a water-soluble, biocompatible polymer [J]. Chem Commun, 2006, (13): 1425-1427.
- [7] Huang Haizhen, Yang Xiuqiong. Synthesis of polysaccharide-stabilized gold and silver nanoparticles: a green method [J]. Carbohydrate Research, 2004, 339(15): 2627-2631.
- [8] Guo Shaojun, Wang Erkang. Synthesis and electrochemical applications of gold nanoparticles [J]. Anal Chim Acta, 2007, 598(2): 181-192.



(a) Cys/Au; (b) SOD/GNP/Cys/Au; (c) SWNT-GNP/Cys/Au; (d) SOD/SWNT-GNP/Cys/Au. 电位扫描速率: 100 mV/s

图 2 修饰电极在磷酸缓冲溶液 (0.02 mol/L, pH 7.0) 中的循环伏安图

Fig.2 Cyclic voltammograms of modified electrodes in phosphate buffer solution (0.02 mol/L, pH 7.0)

[责任编辑: 顾晓天]