

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20520081151764

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

II-VI 族纳米半导体与氧化还原蛋白复合体系中电子
传递的电化学和光谱研究

**Electrochemical and Spectroscopic Studies of Electron
Transfer in Hybrid Systems of II-VI Nano Semiconductors
and Redox Proteins**

韩楠楠

指导教师姓名: 周剑章 副教授

林仲华 教授

专业名称: 应 用 化 学

论文提交日期: 2011 年 06 月

论文答辩日期: 2011 年 06 月

学位授予日期: 2011 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2011 年 06 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘 要	I
Abstract	III
第一章 绪论	1
1.1 II-VI 族半导体纳米材料研究与应用	1
1.1.1 II-VI 族半导体纳米材料介绍	1
1.1.2 纳米氧化锌介绍	2
1.1.3 纳米硫化镉介绍	7
1.2 细胞色素 c 的研究概况	12
1.2.1 细胞色素 c 的基本结构及构象特点	13
1.2.2 细胞色素 c 的电化学及光谱研究概述	17
1.3 纳米材料与细胞色素 c 复合体系研究概述	18
1.3.1 纳米修饰电极对细胞色素 c 电化学行为研究概述	19
1.3.2 纳米粒子与细胞色素 c 复合体系的光谱和光电化学研究概述	20
1.4 本论文的研究目的和设想	22
参考文献	23
第二章 实验部分	30
2.1 主要试剂	30
2.2 电极	32
2.3 实验条件	35
2.4 实验仪器与设备	35
第三章 氧化还原蛋白在电沉积 ZnO 纳米棒修饰电极上的直接电子传递	38
3.1 引言	38
3.2 电沉积法制备 ZnO 纳米棒修饰电极	40
3.2.1 ZnO 纳米棒修饰电极的电化学制备及其机理	40

3.2.2 ZnO 纳米棒修饰电极的形貌及光谱性质	42
3.3 ZnO 纳米棒修饰电极上细胞色素 c 的直接电化学研究	47
3.3.1 ZnO 纳米棒修饰电极上细胞色素 c 的直接电化学行为	47
3.3.2 ZnO 纳米棒修饰电极上细胞色素 c 电子传递机理	53
3.3.2 ZnO 纳米棒和细胞色素 c 构建 H ₂ O ₂ 传感器	54
3.4 本章小结	56
参考文献	57
第四章 硫化镉半导体纳米粒子与细胞色素 c 间的光诱导电子传递过	
程研究	58
4.1 引言	58
4.2 半导体纳米粒子的制备	60
4.2.1 水溶液相 CdS 纳米粒子的制备与表征	61
4.2.2 电沉积法制备 CdS 纳米粒子膜的机理与表征	64
4.3 CdS 纳米粒子与细胞色素 c 复合体系中光诱导电子传递过程研究	71
4.3.1 CdS 纳米粒子与细胞色素 c 间的光诱导电子传递研究	71
4.3.2 CdS 纳米粒子与细胞色素 c 间的光诱导电子传递机理初探	83
4.4 本章小结	86
参考文献	87
硕士在学期间的科研成果	88
致 谢	89

CONTENTS

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Application and Study of II-VI Semiconductor Nanomaterials	1
1.1.1 Brief Introduction of II-VI Semiconductor Nanomaterials	1
1.1.2 Introduction of ZnO Nanomaterial	2
1.1.3 Introduction of CdS Nanomaterial	7
1.2 Research Progress of Cytochrome c	12
1.2.1 Structure and Conformational Characteristic of Cytochrome c	13
1.2.2 Summary on Electrochemistry and Spectra Study of Cytochrome c	10
1.3 Research Progress of Hybrid Systems of Nanomaterials & Cytochrome c	18
1.3.1 Summary on Electrochemistry of Cytochrome c by Nanomaterials Modified Electrodes	19
1.3.2 Spectroscopy and Photoelectrochemistry of Hybrid Systems of Nanoparticles & Cytochrome c	20
1.4 Scope and main points of this work	22
References	23
Chapter 2 Experimental	30
2.1 Reagents	30
2.2 Electrodes	32
2.3 Experiment conditions	35
2.4 Instruments	35

Chapter 3 Direct Electron Transfer of Redox Proteins at ZnO Nanorods Modified Electrodes	38
3.1 Introduction	38
3.2 Electrodeposition of ZnO Nanorods Modified Electrodes	58
3.2.1 Electrodeposition and Mechanism of ZnO Nanorods Modified Electrodes ..	58
3.2.2 Morphology and Spectral Characteristic of ZnO Nanorods Modified Electrodes	62
3.3 Electrochemical Behavior of Cytochrome c at ZnO Nanorods Modified Electrodes	47
3.3.1 Electrochemical Behavior of Cytochrome c at ZnO Nanorods Modified Electrodes	47
3.3.2 Electron Transfer Mechanism of Cytochrome c of ZnO Nanorods Modified Electrodes	53
3.3.3 Fabrication of H ₂ O ₂ Sensor by Cytochrome c and ZnO Nanorods Modified Electrode	54
3.4 Summary	56
References	57
Chapter 4 Research of Photo-Induced Electron Transfer between Cytochrome c and CdS Nanoparticles	58
4.1 Introduction	58
4.2 Preparation of Semiconductor Nanoparticles	60
4.2.1 Preparation and Characterization CdS Nanoparticles Present in Aqueous Phase	61
4.2.2 Electrodeposition and Mechanism of CdS Nanoparticles Membrane	64
4.3 Photo-Induced Electron Transfer between CdS Nanoparticles and	

Cytochrome c	82
4.3.1 Study of Photo-Induced Electron Transfer between CdS Nanoparticles and Cytochrome c	83
4.3.2 Mechanism of Photo-Induced Electron Transfer between CdS Nanoparticles and Cytochrome c	86
4.4 Summary	86
References	87
List of publications	88
Acknowledgements	89

摘要

II-VI 族纳米半导体与氧化还原蛋白复合体系中电子传递的电化学和光谱研究

II-VI族半导体纳米材料与氧化还原蛋白复合体系因其特殊的光学、电学和光电性质，得到研究者越来越多的关注，并在发光、光电等领域具有重要的应用价值。近年来随着研究的不断深入，II-VI族纳米半导体粒子与氧化还原蛋白间相互作用的信息变得十分有意义：对复合体系中相互作用如电子传递的研究不仅能够提供二者间的相互影响和作用机理，而且能够为构筑相关的传感器、光电器件等提供理论基础。

本文利用电化学、光谱和光电化学方法研究了以 ZnO、CdS 为代表的 II-VI 族半导体纳米材料与氧化还原蛋白细胞色素 c 构筑的复合体系。主要包括以下两个方面的工作：（1）电沉积制备 ZnO 纳米棒修饰电极，将其应用于细胞色素 c 等氧化还原蛋白的直接电化学行为研究；通过细胞色素 c 吸附的 ZnO 纳米棒修饰电极检测过氧化氢的浓度并构筑氧化氢电化学传感器。（2）研究了 CdS 纳米粒子与细胞色素 c 复合体系在光激发下的电子传递过程，通过复合体系产生的光谱、光电化学行为的表征对复合体系中光诱导电子传递的行为进行深入探讨。

研究主要取得以下结果：

一、氧化还原蛋白在 ZnO 纳米棒修饰电极表面的直接电化学行为

1. 在金电极、玻碳电极和 ITO 电极表面分别采用恒电位或恒电流阴极还原法沉积修饰了一层 ZnO 纳米棒，通过扫描电子显微镜（SEM）观察了电极表面 ZnO 纳米棒的形貌，分别用 X 射线衍射谱（XRD），紫外可见吸收光谱及荧光发射光谱表征了 ZnO 纳米棒的晶型、紫外可见光吸收和荧光发射等性质。

2. 用电沉积的 ZnO 纳米棒修饰电极研究了细胞色素 c 在电极表面的直接电

化学行为和电子传递过程,并运用血红素直接电子传递机理解释说明所发生的电化学反应现象。拓展研究 ZnO 纳米棒修饰电极上辣根过氧化物酶的直接电化学反应。

3. 使用 ZnO 纳米棒修饰金电极有效的固定了细胞色素 c, 构建了过氧化氢生物传感器, 探测细胞色素 c 吸附后的 ZnO 纳米棒修饰电极对过氧化氢的响应能力。

二. CdS 半导体纳米粒子与细胞色素 c 间的光诱导电子传递过程研究

1. 分别制备了水相分散的 CdS 纳米粒子和固定于 FTO 电极表面的 CdS 纳米粒子, 并使用扫描电子显微镜(SEM)、电子能谱(EDS)、X 射线衍射谱(XRD)、紫外可见吸收光谱和荧光光谱等方法表征了所制备的 CdS 纳米粒子的形貌、结构及光学性质。

2. 分别用水溶液中分散的 CdS 纳米粒子和 FTO 基底表面固定的 CdS 纳米粒子与细胞色素 c 构筑了复合体系, 研究 CdS 纳米粒子与细胞色素 c 间的光诱导电子传递过程。

首先我们从水相中分散的 CdS 纳米粒子与细胞色素 c 复合体系的荧光光谱和紫外可见吸收光谱发现复合体系中细胞色素 c 引发了 CdS 纳米粒子的荧光猝灭, 并且溶液中出现二价铁细胞色素 c, 表明 CdS 纳米粒子的光生电子向细胞色素 c 发生了转移。

我们进一步通过 FTO 电极表面固定的 CdS 纳米粒子与细胞色素 c 构筑了复合体系, 运用暂态光电流响应, 荧光光谱、荧光寿命和紫外吸收光谱等的表征手段相结合, 充分论证了 CdS 纳米粒子与细胞色素 c 间的相互作用过程中发生了光激发产生的电子从 CdS 纳米半导体界面转移到细胞色素 c 的卟啉铁核心的现象。

从能带理论和细胞色素 c 的直接电子传递机理出发, 我们解释了复合体系中观测到的各现象, 并对荧光猝灭过程做了详细分析, 合理地说明了 CdS 半导体纳米粒子与细胞色素 c 构筑的复合体系中的光诱导电子的传递机理。

关键词: 细胞色素c; ZnO纳米棒; CdS纳米粒子; 电子传递; 光诱导电子传递

Abstract

Electrochemical and Spectroscopic Study of Electron Transfer in Hybrid Systems of II-VI Nano Semiconductors and Redox Proteins

Hybrid systems of II-VI semiconductor material and redox protein, because of their special physical and chemical properties, attract more and more attention and have significant application value in fields of photoluminescence, photovoltaics, and sensors. During past years, with in-depth study, information of interaction between II-VI semiconductor material and redox protein is extremely valuable. The study of electron transfer in hybrid systems not only shows the mutual influence and the interplay mechanism, but also provides fundamental basis for constructing relevant sensors and photoelectrical devices.

In this thesis, hybrid systems were fabricated with nano-structured ZnO or CdS and Cytochrome c (Cyt c), and explored by electrochemical, spectroscopic and photoelectrochemical methods. The work mainly include the following aspects: (1) ZnO nanorods modified electrodes were prepared by one-step cathodic electrodeposition; these ZnO nanorods modified electrodes were used to detect the direct electron transfers of Cyt c; ZnO nanorods modified Au electrode with absorbed Cyt c were used to explore the amperometric response to H_2O_2 and fabricate the sensor. (2) Photo-induced electron transfer was explored within the CdS nanoparticles-Cyt c hybrid system. The spectroscopic and the photoelectrochemical behavior of the hybrid system were characterized and the process and the mechanism of the electron transfer within the hybrid system were discussed.

The main results are shown below:

1. Electrochemical Behavior of Redox Proteins at ZnO Nanorods Modified Electrodes

(1) We prepared ZnO nanorods modified ITO, Au, GC electrodes by one-step cathodic electrodeposition method. Scanning electron microscopy (SEM) was used to

observe the morphology of the ZnO nanorods. X-ray diffraction (XRD), UV-Vis and fluorescence (FL) spectra were used to analyse the crystal phase and spectral characteristics of the ZnO nanorods.

(2) These ZnO nanorods modified electrodes were further exploited to detect the direct electron transfer of Cyt c. The common mechanism of direct electron transfer of Cyt c was employed to explain the electron transfer process between ZnO nanorods and Cyt c. The ZnO nanorods modified Au electrode was also found successful in obtaining the direct electron transfer of horse radish peroxidase.

(3) Hydrogen peroxide sensor was fabricated on the basis of Cyt c absorbed ZnO nanorods modified Au electrodes. Electrochemical data demonstrate that a linear amperometric response to hydrogen peroxide could be observed.

2. Photo-induced electron transfer between CdS nanoparticles and Cyt c

(1) In this part, we synthesized CdS nanoparticles dispersed in aqueous phase and CdS nanoparticles deposited on FTO conducting glass, respectively. SEM, EDS, XRD, UV-Vis and FL were used to characterize the morphology, crystal phase and spectral characteristics of CdS nanoparticles.

(2) We used CdS nanoparticles in aqueous media and CdS nanoparticles on FTO to fabricate CdS NPs / Cyt c hybrid system, respectively. The electron transfer process between CdS nanoparticles and Cyt c was explored by photoelectrochemical and spectroscopic methods.

First of all, UV-Vis and FL spectra of aqueous CdS nanoparticles were detected. We found fluorescence quenching of CdS nanoparticles was aroused by adding of Cyt c (III). Meanwhile, the UV-Vis spectra showed that Cyt c (III) in the hybrid system was reduced to Cyt c (II) after the illumination.

Furthermore, the deposited CdS nanoparticles – Cyt c hybrid system were analyzed by transient photocurrent responses, FL spectra, FL lifetime decay and UV-Vis spectra. It is demonstrated that photo-induced electron transfer from CdS nanoparticles to Cyt c (III) happened and caused the fluorescence quenching.

From band theory of semiconductor and direct electron transfer mechanism of Cyt c, we proposed the photo-induced direct electron transfer from Cyt c to CdS

nanoparticles to explain the phenomenon of the hybrid system.

Keywords: Cytochrome c; ZnO nanorods; CdS nanoparticles; Direct Electron transfer;

Photo-induced electron transfer.

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

1.1 II-VI 族半导体纳米材料研究与应用

本节中首先介绍了 II-VI 族半导体纳米材料性质概况，然后分别详细介绍了本文中主要研究的两种 II-VI 族半导体纳米材料---ZnO 与 CdS, 分别从基本性质, 主要制备方法, 性能和应用三方面对两种材料进行了概述。

1.1.1 II-VI 族半导体纳米材料简介

II-VI 族半导体化合物主要是以第 II 族元素 Zn, Cd, Hg 与第 VI 族元素 O, S, Se, Te 组成的化合物。这些化合物具有禁带宽度大, 属直接跃迁能带结构, 离子键成分等共同特点, 在制备固体发光, 激光, 红外, 压电等器件方面得到广泛的应用。II-VI 族半导体熔点高, 点缺陷密度大, 因而由点缺陷造成的补偿效应使这类材料难于掺杂^[1]。

纳米材料定义为三维空间中至少有一维尺寸在 0.1-100nm 的超细颗粒, 对零维、一维和二维的基本单元分别又称量子点、量子线和量子层。它们的尺度处于原子簇和宏观物体交界的过渡域, 是介于宏观物质与微观原子或分子间的过渡亚稳态物质。当粒子尺寸进入纳米量级时, 将呈现许多与出块体材料不同的效应和性质, 例如量子效应、表面效应和小尺寸效应等^[2-4], 这些效应从不同的角度描述了纳米材料与体相材料的性能的区别。

II-VI 族半导体纳米材料综合了 II-VI 族半导体化合物和纳米材料的特征和效应, 在 LED, 太阳能电池, 激光器, 传感器及其它电子器件等领域有着广泛的应用, 下面以列举方式进行简要介绍。

1. 量子级激光器: II-VI 族量子线, 量子点激光器将有更低的阈值电流密度, 更高的微分增益和更窄的光谱带宽以及最高的特征工作温度。例如采用 TiO₂/CdSe、CdSe@ZnS 组装的纳米激光器得到广泛研究^[5]。ZnO 纳米线作为短波长纳米激光器的研究在杨培东等的成功报道后也备受人们关注^[6]。

2. 太阳能电池: 染料敏化电池不稳定性使研究者纷纷转向 CdSe, CdTe 等固态无机太阳能电池的研究中, Claude 等在 ZnO 纳米棒表面沉积 CdSe 作为敏化层制

作的太阳电池得到了 2.3% 的转换效率^[7]。Ilan Gur 等采用 CdSe, CdTe 纳米棒晶组装的全无机太阳电池, 光电转换效率达到了 3%^[8], 目前 II-VI 族半导体纳米材料在太阳电池领域的研究仍在火热进行中。

3. 发光器件: II-VI 族半导体纳米材料在固态发光器件的中得到广泛的研究和应用。Colvin 等用 CdSe 纳米晶和 PPV (poly p-phenylene vinylene) 做成的双层结构发光器件, 通过改变纳米粒子尺寸及外加电压, 会发出从绿光到红光的不同频率的可见光^[9]。M Gao 等采用 CdTe 与 PDDA 做成的电致发光器件提高了器件的发光强度^[10]。

4. 传感器: II-VI 族半导体纳米材料在各种传感器中具有广泛研究和应用。例如在生物及检测方面, Alivisatos 等用 CdSe@CdS 核壳结构与生物大分子相偶联, 用其发射的荧光标记 F2 肌动蛋白丝, 并在细胞中成像^[11]。CdS 纳米粒子用于定量检测 Hg^{2+} 等离子^[12]。物理传感器方面, ZnO 等的压电效应可使其用于压电传感器的研制^[13]。

1.1.2 纳米氧化锌介绍

纳米氧化锌 (ZnO) 是本文研究的主要对象之一, ZnO 是 II-VI 族半导体化合物, 属直接能隙、宽禁带半导体材料 ($E_g=3.37 \text{ eV}$), 有较高的激子结合能 (60 meV)^[14,15]。传统的 ZnO 材料广泛用于橡胶, 涂料, 塑料, 陶瓷, 催化剂, 化妆品等领域^[16]。纳米 ZnO 具有非常丰富的结构, 如纳米棒, 纳米管, 纳米粒子, 纳米带、纳米环、纳米螺旋等, 如图 1-1-1 所示^[17,18]。纳米 ZnO 半导体材料主要应用于光子器件, 光电子器件, 传感器等领域; 其中光电器件主要包括紫外探测器、发光二极管(LED)和半导体激光器(LD)等用于光通信网络、光电显示、光电储存、光电转化和光电探测等领域。

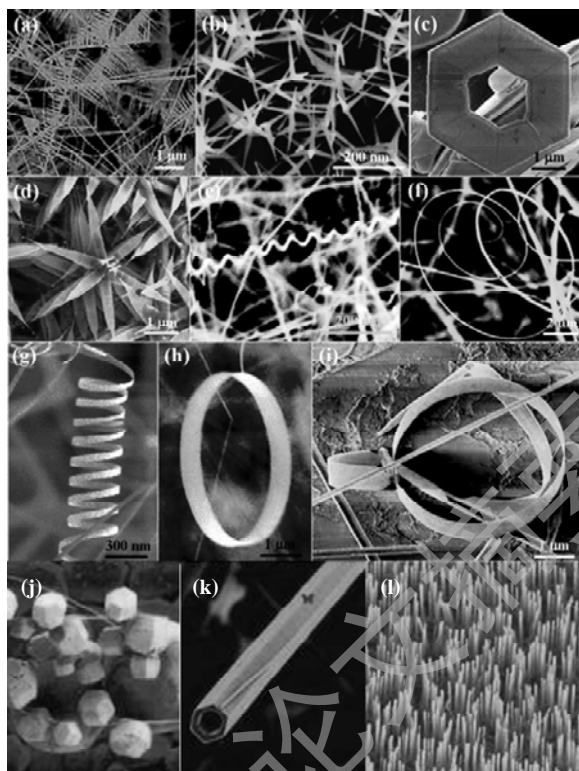


图 1-1-1 不同形貌的 ZnO 纳米结构

1.1.2.1 ZnO的基本性质

通常条件下ZnO以六方纤锌矿结构存在(wurtzite)，其热稳定性好；另外ZnO还有立方闪锌矿(zincblende)、亚稳岩盐矿(rocksalt)的两种晶体存在形式，如图1-1-2所示。室温下，当压强达到9 GPa左右时，纤锌矿结构的ZnO会转变为四方岩盐矿结构，即NaCl型晶体结构，并保持在亚稳状态^[19]。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库