

研究论文

## 毕赤酵母-表面活性剂协同作用制备 Au 纳米线

景孝廉<sup>1,2</sup>, 黄登坡<sup>1</sup>, 黄加乐<sup>1</sup>, 孙道华<sup>1</sup>, 李清彪<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>厦门大学化学化工学院化学工程与生物工程系, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建 厦门 361005;

<sup>2</sup>厦门大学环境与生态学院, 福建 厦门 361005; <sup>3</sup>泉州师范学院化学与生命科学学院, 福建 泉州 362000)

**摘要:** 在毕赤酵母-十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 的协同作用下利用抗坏血酸 (AA) 还原氯金酸 (HAuCl<sub>4</sub>) 制备 Au 纳米线, 采用 SEM、TEM、HRTEM 及 SAED 等手段对 Au 产物进行表征, 结果表明产物为带有分支结构的 Au 纳米线, 纳米线在分叉处的晶型是连续的, 具有多晶结构的特征。研究发现, 菌体-HAuCl<sub>4</sub> 的相互作用对于后续纳米线的生成过程至关重要, 部分 Au(III) 可吸附在菌体表面并被还原为很小的 Au(0), 在 AA 加入后纳米线的生成过程中起到了晶种的作用。菌体-HAuCl<sub>4</sub> 作用时间过长会导致菌体表面生成的 Au(0) 趋于稳定, 不利于进一步生长为 Au 纳米线。菌体-表面活性剂的协同作用导致分支结构的多晶 Au 纳米线的生成。

**关键词:** Au 纳米线; 毕赤酵母; 表面活性剂

**DOI:** 10.11949/j.issn.0438-1157.20150925

中图分类号: TQ 420.6; TQ 426.6

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2015) 09—3661—08

## Preparation of Au nanowires based on synergistic action of *Pichia pastoris* cells and surfactant

JING Xiaolian<sup>1,2</sup>, HUANG Dengpo<sup>1</sup>, HUANG Jiale<sup>1</sup>, SUN Daohua<sup>1</sup>, LI Qingbiao<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemical and Biochemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, National Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols, Ethers and Esters, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China;

<sup>2</sup>Environmental Science Research Center, College of Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China;

<sup>3</sup>College of Chemistry & Life Science, Quanzhou Normal University, Quanzhou 362000, Fujian, China)

**Abstract:** Au nanowires (AuNWs) were obtained by the reduction of HAuCl<sub>4</sub> with ascorbic acid (AA) under the synergistic action between microorganism (*Pichia pastoris* cells, PPCs) and hexadecyltrimethylammonium bromides (CTAB). SEM, TEM, HRTEM and SEAD were used to characterize the shape and structure feature of the Au nanoproducs. The results showed the AuNWs were hierarchically branched polycrystal and the interfaces of the branched positions were continuous in lattice. The interaction process between the microorganism and CTAB was researched and it was found that Au(0) could be formed on the PPCs surface, which acted as the seeds for the formation of AuNWs after AA addtion. Without the interaction process between the microorganism and CTAB, the Au nanoparticles instead of nanowires were acquired. Too long time adsorption between PPCs and HAuCl<sub>4</sub> led to stable Au(0) on the microorganism surface, which was also unfavorable for the subsequent growth of AuNWs. The synergistic action between microorganism and CTAB resulted in the formation of AuNWs with hierarchically branched polycrystalline structure.

2015-06-15 收到初稿, 2015-06-25 收到修改稿。

联系人: 黄加乐, 李清彪。第一作者: 景孝廉 (1981—), 女, 博士后。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21406186)。

Received date: 2015-06-15.

Corresponding author: HUANG Jiale, cola@xmu.edu.cn; LI Qingbiao, kelqb@xmu.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (21406186).

**Key words:** Au nanowires; *Pichia pastoris* cells; surfactant

## 引 言

Au 纳米线在光学、催化、分离、生物传感器等领域有着广泛的应用<sup>[1-5]</sup>, 开发简单实用的 Au 纳米线制备方法非常重要。目前 Au 纳米线制备的主要方法是模板法和晶种诱导生长法。碳纳米管、多孔阳极氧化铝、介孔沸石及生物大分子等均可作为模板用于制备 Au 纳米线<sup>[6-7]</sup>。晶种诱导生长法是另一类重要的 Au 纳米线制备方法, 2001 年美国学者 Murphy 等<sup>[8]</sup>首次利用晶种诱导法制备了一维结构 Au 纳米线: 利用  $\text{NaBH}_4$  快速还原  $\text{HAuCl}_4$  制得 Au 纳米晶种, 将该晶种引入含有  $\text{HAuCl}_4$ 、保护剂的混合溶液中, 最后加入弱还原剂控制条件使晶种生长成 Au 纳米线。之后许多研究者利用这种方法成功制备了 Au 纳米线<sup>[9-13]</sup>。

由于生物法具有简单有效、成本低、环保无污染等特性, 利用生物法制备 Au 纳米材料, 近年来逐渐受到纳米科技工作者的重视<sup>[14]</sup>。研究发现<sup>[15-16]</sup>, 向毕赤酵母和大肠杆菌从酸性体系中吸附  $[\text{AuCl}_4]^-$  的体系加入一定量的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)后, 利用抗坏血酸(AA)还原, 室温下短时间内在菌体表面可以生成大量一维金纳米材料, 通过对菌体用量, CTAB、氯金酸和 AA 浓度等因素的考察, 确定了利用该法获得 Au 纳米线的最佳条件, 并将所得的 Au 纳米线/毕赤酵母菌复合材料用作表面增强拉曼光谱(SERS)的基底; 借助这个过程, 能够实现水溶液中金的快速回收, 菌体周围形成紧密堆积的金纳米线, 使得金/菌体自动快速沉淀至溶液底部<sup>[17]</sup>。在前期工作的基础上, 本研究针对在毕赤酵母-CTAB 协同作用下利用 AA 还原制备 Au 纳米线过程, 对所获产物的结构进行进一步的表征, 考察该过程中菌体与氯金酸的相互作用对后续 Au 纳米线生成的影响, 并对 AA 加入后不同阶段的溶液体系以及 Au 产物进行研究, 进一步获得 Au 纳米线的生长机制。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

氯金酸( $\text{HAuCl}_4$ )、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)购于国药集团化学试剂有限公司。YPD 培养基购于上海中科昆虫生物技术开发有限公司。毕赤酵母(*Pichia pastoris*)菌种由厦门大学生命科学

学院提供, 本实验室保存。

### 1.2 Au 纳米线的制备

毕赤酵母(*Pichia pastoris*)菌粉的制备: 培养基的主要成分为: 酵母粉  $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 大豆蛋白胨  $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 葡萄糖  $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。30℃下培养箱中 48 h 后, 离心分离上清液, 菌泥用超纯水洗涤 3 次后于 60℃下烘干后研磨, 过筛(0.15 mm), 干燥保存备用。

Au 纳米线的制备: 将一定量的菌粉、 $\text{HAuCl}_4$  溶液( $48.56 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )和 CTAB 混合一定时间后, 向体系加入抗坏血酸(AA,  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 置于恒温水浴摇床(30℃,  $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ )反应一定时间。

### 1.3 表征方法

透射电镜(TEM)、高分辨透射电镜(HRTEM)和选区电子衍射(SAED)分析在 Philips 公司的 FEI Tecnai 30 型透射电子显微镜上进行。扫描电镜(SEM)分析在 LEO-1530 扫描电子显微镜系统上进行。X 射线光电子能谱(XPS)在 Physical Electronics 公司的 Quantum-2000 Scanning ESCA Microprobe 型光谱仪上进行, 以 C1s 结合能(284.8 eV)作为内标。溶液体系的紫外可见吸收光谱(UV-Vis)在 Thermo Scientific 公司的紫外-可见分光光度计(Evolution 220)上进行, 以去离子水作为参比。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Au 纳米线的表征

图 1 为利用毕赤酵母-CTAB 协同作用下 AA 还原氯金酸所获金纳米线的 SEM 和 TEM 表征结果。由图 1(a)知, 所获 Au 产物为紧密堆积的带有分支的纳米线, Au 纳米线是弯曲的, 表面并不是光滑的[图 1(b)]。对图 1(b)中纳米线的局部区域进行分析, HRTEM 结果[图 1(c)]表明图中纳米线的晶格间距为 0.23 nm, 是面心立方 Au{111}晶面的晶格间距, 选区电子衍射(SAED)出现{111}, {200}, {220}和{311} 4 个布拉格衍射环[图 1(d)], 表明纳米线是多晶的。

为了进一步研究所获 Au 纳米线的结构特点, 利用 TEM 和 HRTEM 对单根 Au 纳米线上的不同位置进行观察。图 2 为单根 Au 纳米线上不同位置[(a)~(d)]的 TEM 图像、HRTEM 及傅里叶变换图像。由图可知, (a)~(d) 4 个位置的晶格间距除了 0.236 nm 还有 0.204 nm, 这分别对应于在面心立方 Au 的{111}和{200}晶面。(a)和(c)两个

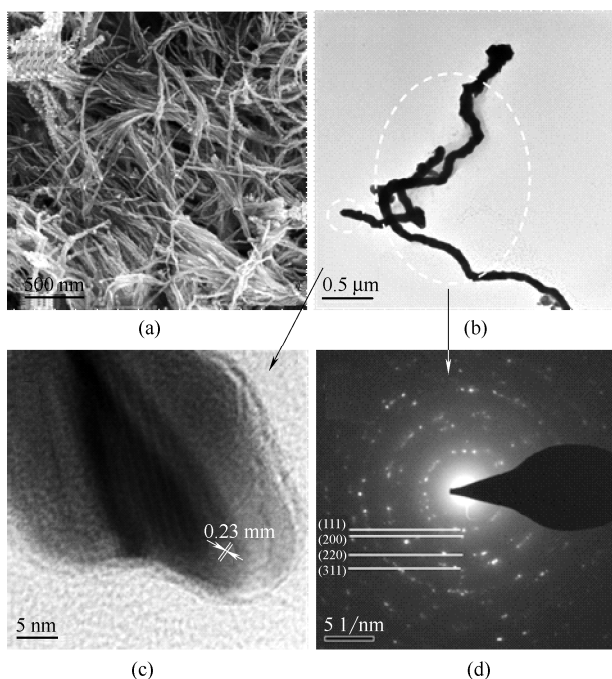


图 1 Au 纳米线的 SEM 图片, TEM 图片, HRTEM 图片和 SAED 图片

Fig.1 SEM image (a), TEM image (b), HRTEM image (c) and SAED image (d) of Au nanowires

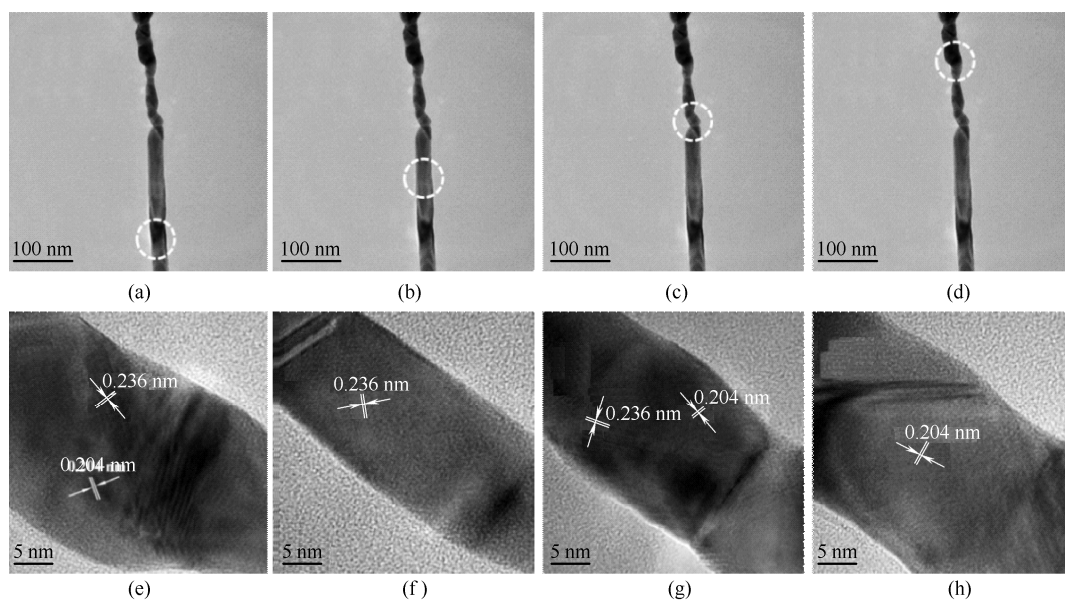
位置同时拥有两种不同的晶格间距, 表现出多晶的结构; 而 (b) 和 (d) 两个位置则只有单一的晶格, 表现出单晶的特征, 但 (b) 和 (d) 位置的晶格间距不同, 分别为面心立方 Au{111}和{200}晶面的晶格间距。图 2 (i) 和 (k) 的傅里叶变换图像表明 (a) 和 (c) 两个位置是面心立方 Au{111}和{200}两个晶面的叠加, 是多晶结构。而图 (j) 和 (l) 则是单一的面心立方 Au{111}和{200}晶面的图像,

是单晶结构。

利用 HRTEM 和 SAED 进一步对所获 Au 纳米线的不同分支结构进行表征, 结果如图 3 所示。图 3 (a) 和 (d) 分别为具有不同分支结构特点的 Au 纳米线。对于图 3 (a) 中所示结构进行 HRTEM 表征, 发现 (b) 分叉处纳米线有 0.236 nm 和 0.204 nm 两种晶格间距, 这分别对应于面心立方 Au 的{111}和{200}晶面, 此处表现出来多晶的结构, 且晶格是连续的。而 (c) 分叉处只有 0.236 nm 一种晶格间距, 对应面心立方 Au 的{111}面, 具有单晶性质, 且晶格也是连续的。图 3 (d) 为另一个分支结构的 Au 纳米线的 TEM 照片, HRTEM 图像[图 3 (e)] 和对应的傅里叶变换图案[图 3 (f)]也清楚地表明了 Au 纳米线支链是多晶结构。

### 2.2 HAuCl<sub>4</sub> 与菌体相互作用的影响

为了进一步研究 HAuCl<sub>4</sub> 与毕赤酵母菌粉的相互作用, 将 0.23 mmol · L<sup>-1</sup> 的 HAuCl<sub>4</sub> 溶液与 0.005 g 毕赤酵母菌粉混合后分别反应 15、30 和 60 min, 低速离心将固体产物分离, 用去离子水洗涤 3 次后冷冻干燥。将干燥后的样品研磨成粉末, 压片, 用 XPS 表征菌体表面的 Au 的价态, 结果如图 4 所示。HAuCl<sub>4</sub> 与 PPCs 作用 15 min 后, 图 4 (a) 中 XPS 结果显示菌体表面的 Au 4f<sub>7/2</sub> 电子轨道的谱图可以拟合出 3 个峰, 83.8、84.5 和 86.9 eV。根据文献, 结合能 83.8 eV 的是 Au(0)物种<sup>[18-19]</sup>。金的氧化态越高, 则其 4f 电子轨道的结合能越大, 84.5 和 86.9 eV 则归属为 Au<sup>δ+</sup>物种, 其中前者可归属为 Au<sup>+</sup>物种, 后者则为 Au<sup>3+</sup><sup>[19-20]</sup>。延长 HAuCl<sub>4</sub> 与 PPCs 作用时间



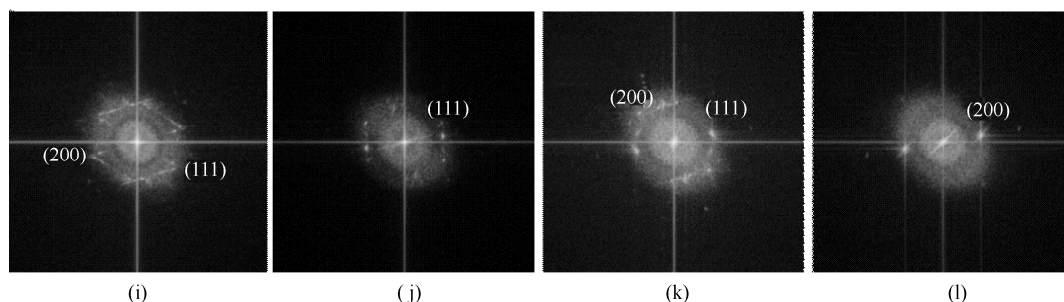


图 2 Au 纳米线上不同位置的 TEM 图像及其对应的 HRTEM 图像和傅里叶变换图像  
Fig.2 TEM images [(a)~(d)] and its corresponding HRTEM images [(e)~(h)] and Fourier transform images [(i)~(l)] of different positions on Au nanowire

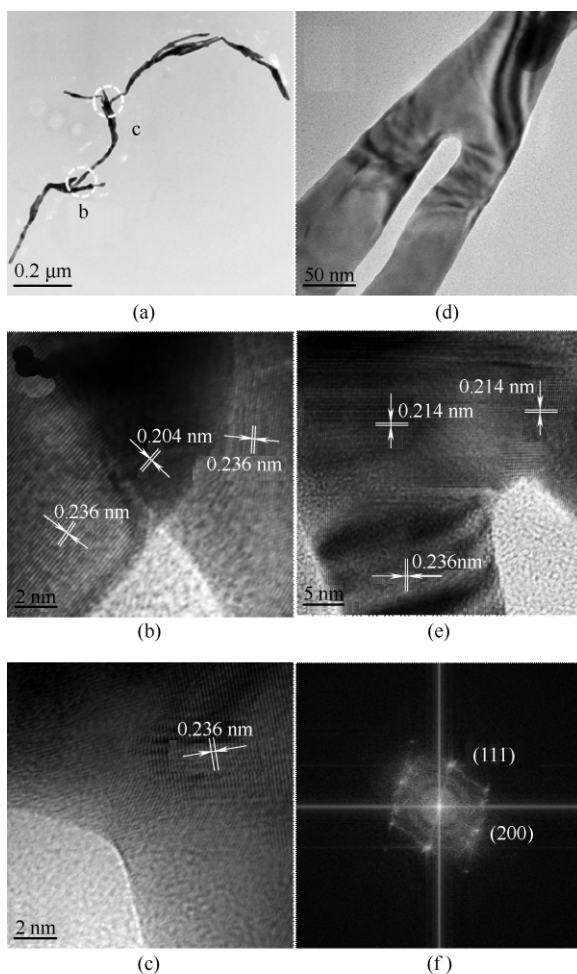


图 3 不同分支结构 Au 纳米线的 TEM 图像, (a) 中分支结构的 HRTEM 图像, (d) 中分支结构 Au 纳米线 HRTEM 图像和傅里叶变换图像

Fig.3 (a), (d) TEM image of Au nanowires with different branched structure feature, (b), (c) HRTEM images of Au nanowire in (a), (e) HRTEM images of Au nanowire in (d), (f) Fourier transform image of Au nanowire in (d)

到 30 min, 菌体表面检测到的是位于 83.8 和 84.5 eV 的峰, 如前文所述, 可分别归属为 Au(0)和 Au<sup>+</sup>。

而当两者相互作用 60 min 后, XPS 只检测到了归属于 Au(0)物种的峰 (83.7 eV)。Lin 等<sup>[21]</sup>的研究发现, 毕赤酵母对 [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 的生物还原经历了 Au(III)→Au(I)→Au(0)的过程, 菌体表面包括-NH<sub>2</sub>, -OH 等在内的还原性基团可将 Au(III)还原。XPS 结果表明毕赤酵母对氯金酸具有一定的还原性, 其表面的基团在温和条件下经过较短的时间即可将 Au(III)成功地还原为 Au(0)。但是由于在该过程中, 毕赤酵母相对用量较低, 其吸附和还原能力有限, HAuCl<sub>4</sub> 溶液中只有很小的一部分 Au(III)被菌体吸附还原, 实际上大部分的 Au(III)还存在于溶液体系中, 为后续纳米线的生成提供金源。前期的研究也发现<sup>[8-9]</sup>, 前驱体 HAuCl<sub>4</sub> 用量一定的条件下, 如果菌体用量过多, 大量的 Au(III)将被菌体吸附还原, 溶液体系中 Au(III)浓度过低, 造成后续纳米线生长所需的 Au 不足, 不利于纳米线的生成。

接下来考察了在 CTAB 存在条件下菌体和 HAuCl<sub>4</sub> 作用不同时间后, 加入 AA 还原所获 Au 产物的形貌, 具体过程如下: 将 HAuCl<sub>4</sub> (0.23 mmol · L<sup>-1</sup>) 与 CTAB (5.0 mmol · L<sup>-1</sup>) 的溶液与 0.005 g 的毕赤酵母菌粉在 30℃ 摇床中分别振荡 0、15、30、60、120、180、240、300 和 360 min 后, 再加入 50 μl AA 溶液 (0.1 mol · L<sup>-1</sup>)。结果如图 5 所示, 反应前期在 CTAB 的存在下 HAuCl<sub>4</sub> 与菌体相互作用不同时间 (15~300 min) 后, 加入还原剂 AA 均可获得 Au 纳米线产物。而菌体和氯金酸相互作用时间为 0 (CTAB 存在下 HAuCl<sub>4</sub> 与菌体混合后立即加入 AA) 和 360 min 后无法得到 Au 纳米线, 说明 HAuCl<sub>4</sub> 与菌体相互作用时间过短或过长均会对反应产生较大影响, 导致无法生成 Au 纳米线。HAuCl<sub>4</sub> 与毕赤酵母相互作用时间过短, 没有在菌体表面生成后续生长所需的晶种, 因此无法生成 Au 纳米线。而 HAuCl<sub>4</sub> 与毕赤酵母相互作用时间过长,

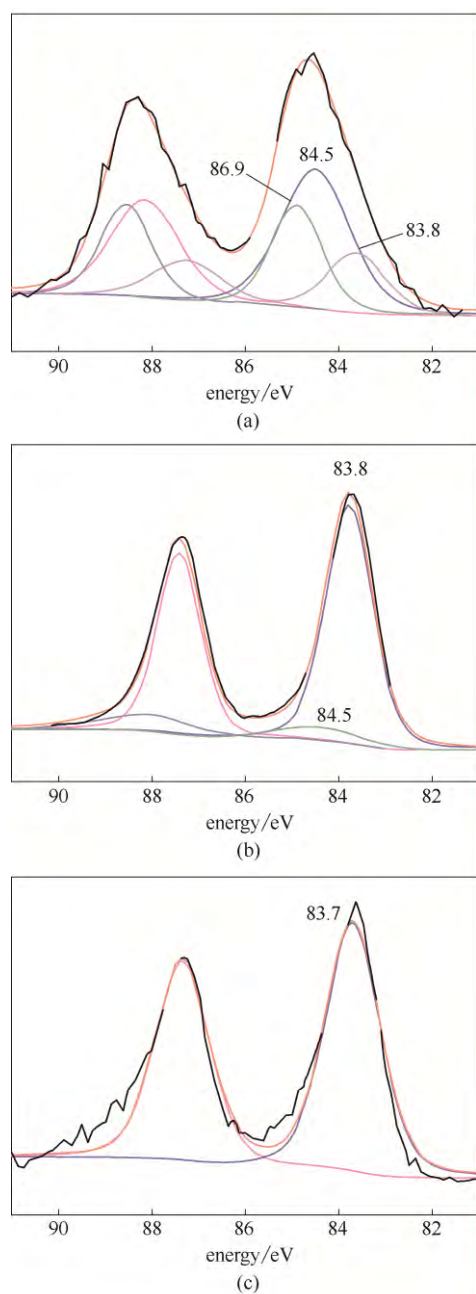


图4  $\text{HAuCl}_4$  与 PPCs 作用 15 min, 30 min, 60 min 后 Au 的 XPS 谱图

Fig.4 XPS spectra of Au adsorbed by PPCs with 15 min (a), 30 min (b), 60 min (c)

菌体表面生成的 Au 纳米晶种会进一步长大成稳定 Au 纳米颗粒, 不再具有继续生长能力, 无法长成 Au 纳米线。Lin 等的研究也发现  $\text{HAuCl}_4$  与 PPCs 经长时间相互作用后在菌体表面获得的是较大尺寸的稳定的 Au 纳米颗粒<sup>[21]</sup>。综合考虑, 选择 15 min 作为前期  $\text{HAuCl}_4$  与 PPCs 之间最佳的相互作用时间。

为了进一步证实前期通过菌体吸附还原过程生成的 Au(0) 在后续 Au 纳米线生成过程中的作用,

在  $\text{HAuCl}_4$  溶液中加入 0.005 g 的毕赤酵母菌粉, 经过 15 min 的吸附还原后, 将溶液进行低速离心分离, 保留固体。向经过不同时间的吸附还原后分离的固体分别加入 10 ml 去离子水或者 10 ml 不同浓度 (0.12 和 0.23  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的  $\text{HAuCl}_4$  溶液, 再加入 CTAB (5.0  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 和 50  $\mu\text{l}$  AA 溶液 (0.1  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 所获产物的电镜表征如图 6 所示。 $\text{HAuCl}_4$  与毕赤酵母相互作用后, 再进行分离的菌体表面吸附还原了少量的 Au 纳米颗粒, 后续反应中如果添加  $\text{HAuCl}_4$  则反应依然可以生成 Au 纳米线。而后续反应如果没有添加  $\text{HAuCl}_4$  则只能观察到菌体表面细小的 Au 纳米颗粒, 无 Au 纳米线生成。说明在反应前期  $\text{HAuCl}_4$  与毕赤酵母之间的相互作用下, 菌体表面生成的 Au(0) 对后续纳米线的生成起到了晶种的作用, 菌体只是吸附并还原了少部分  $\text{HAuCl}_4$ , 当 AA 加入后, 溶液中游离的  $\text{HAuCl}_4$  被还原为 Au(0), 为纳米线的生长提供 Au 源。

### 2.3 Au 纳米线的生长过程

在对菌体- $\text{HAuCl}_4$  相互作用过程的研究基础上, 进一步对体系加入 AA 后的金纳米线的生成过程进行了考察。首先, 利用紫外-可见分光光度计分析 AA 加入体系后不同时间溶液体系, 如图 7 所示。AA 加入后 0 min, 即反应刚开始时, 溶液的 UV-Vis 吸收曲线是一条光滑的上升曲线, 并没有任何明显的吸收峰。AA 加入 10 min 后, 550 nm 处开始出现较弱的特征吸收峰, 这是球形 Au 纳米颗粒的 SPR 特征吸收峰, 表明此时溶液中有少量的球形 Au 纳米颗粒生成。随着反应时间的延长, AA 加入 30 min 后 550 nm 处的吸收峰强度明显增强, 同时吸收峰位置出现小幅红移, 表明溶液中球形 Au 纳米颗粒进一步增多, 且颗粒粒径增大。当反应进行到 180 min 后, 反应基本完成, 550 nm 处的吸收峰又消失了, 表明此时溶液中已经没有球形 Au 纳米颗粒了。

为了进一步研究 AA 还原过程中 Au 纳米颗粒形貌的变化过程, 从溶液加入 AA 后不同时间 (0、10、30 和 180 min) 分别取样, 用 TEM 观察溶液中的 Au 纳米粒子的结构, 结果如图 8 所示。未加入 AA 的体系[图 8 (a)], 观察到的是菌体吸附还原氯金酸后生成的粒径极小 (2.9 nm 左右) 的球形 Au 纳米颗粒, 这些 Au 纳米颗粒即为后续 Au 纳米线结构生长的晶种和优先成核位点。在加入 AA 后 10 min[图 8 (b)], 溶液中开始出现一些颗粒较大的 Au 纳米颗粒, 这是因为随着 AA 的加入, 溶液中游离的  $\text{HAuCl}_4$  被 AA 快速还原, 吸附阶段生成的 Au

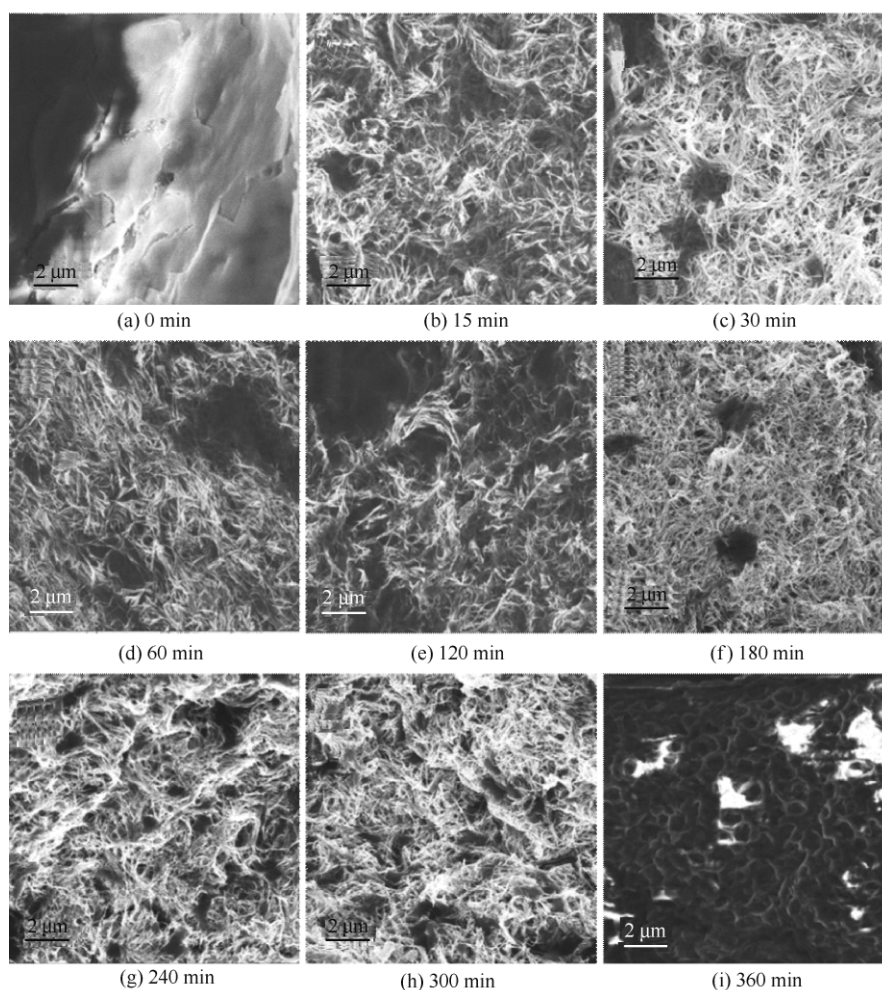


图 5 CTAB 存在下  $\text{HAuCl}_4$  与 PPCs 相互作用不同时间后反应生成的 Au 纳米线的 SEM 图像

Fig.5 SEM images of Au nanowires with  $\text{HAuCl}_4$  interacting with PPCs for different time

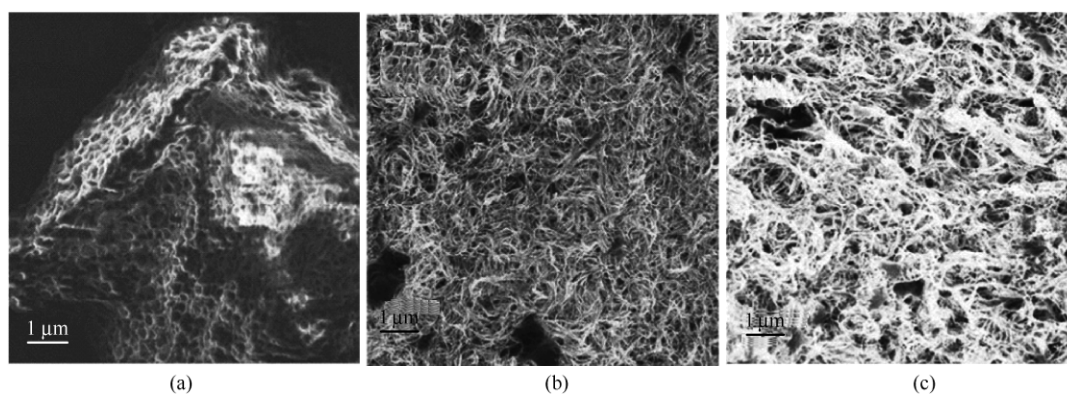


图 6 将与  $\text{HAuCl}_4$  作用 15 min 后的 PPCs 分别加入到 10 ml 去离子水或者 10 ml 不同浓度的  $\text{HAuCl}_4$  ( $0.12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $0.23 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 后, 再引入 CTAB ( $5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 和 AA ( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 反应得到的 Au 纳米线 SEM 图

Fig.6 SEM images of Au nanowires by using separated PPCs with 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  (a), 10 ml  $\text{HAuCl}_4$  ( $0.12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) (b) and 10 ml  $\text{HAuCl}_4$  ( $0.23 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) (c) under the presence of CTAB ( $5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) and AA ( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

(The separated PPCs was obtained by centrifugalization from the solution after a 15min-interacting with  $\text{HAuCl}_4$ )

纳米晶种[图 8 (a)]开始进一步生长, 所以溶液中的 Au 纳米颗粒变大。该阶段的 Au 由原先的球形小颗粒演变为五边形孪晶晶种, 在这种五边形孪晶晶面

约束下, 有梭子形的 Au 纳米颗粒的生成[图 8(b)]。随着还原过程的进行, 在 AA 加入 30 min 后, 更多  $\text{HAuCl}_4$  被还原, 小的纳米颗粒会开始团聚, 经过一

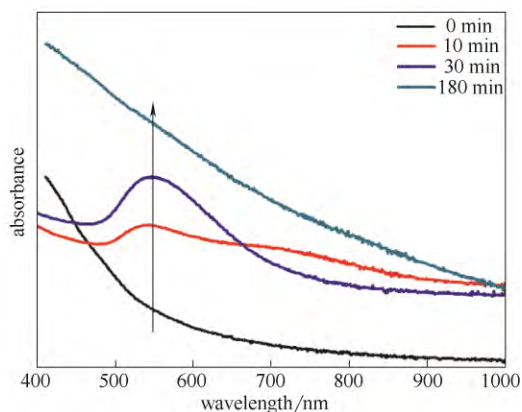


图 7 AA 加入后不同时间溶液体系的紫外-可见吸收光谱  
Fig.7 UV-Vis spectra of reaction solution after AA addition at different time

段时间的 Ostwald 粗化, 大颗粒变大, 小颗粒变小, 这些 Au 纳米颗粒在 CTAB 的软模板作用下, 开始出现线性排列, 逐渐形成串珠状结构[图 8 (c)]。CTAB 吸附在 Au 纳米颗粒的高能晶面上, 使 Au 纳米颗粒只沿着轴向一维生长, 由于吸附过程的 Au(0) 产生在菌体表面, Au 纳米线在 CTAB 软模板的作用下生长的过程同时受到了来自毕赤酵母的空间效应影响, 在二者的协同作用下最后的结果是倾向于

生成如图 8 (d) 所示的带有分支的 Au 纳米线。

### 3 结 论

本文在毕赤酵母-CTAB 的协同作用下利用 AA 还原制备 Au 纳米线, 并通过 SEM、TEM、HRTEM 及 SAED 等手段对所获产物进行表征, 发现产物为带有分支的 Au 纳米线, 纳米线在分叉处的晶型是连续的, 具有多晶结构的特征。通过研究  $\text{HAuCl}_4$  和菌体间的相互作用过程发现, 菌体可吸附并还原 Au(III) 生成 Au 纳米颗粒, XPS 结果证实了二者经过短时间相互作用 (15 min) 后菌体表面即有 Au(0) 的生成。表面带有 Au(0) 的菌体经分离后再引入一定浓度的  $\text{HAuCl}_4$  和 CTAB, 加入 AA 后有 Au 纳米线的生成, 说明这些分布在菌体表面的 Au(0) 在后续 Au 纳米线的生成过程中直接起到了晶种的作用。 $\text{HAuCl}_4$  和菌体间的相互作用时间对于后续纳米线的生成过程也至关重要, 如果没有前期二者的吸附作用, 就没有可供纳米线进一步生长的晶种的存在, 获得的是大量的纳米颗粒。在  $\text{HAuCl}_4$  浓度一定的情况下, 过长的作用时间导致菌体表面生成的 Au(0) 趋于稳定, 不利于进一步的生长。菌体表面 Au(0)

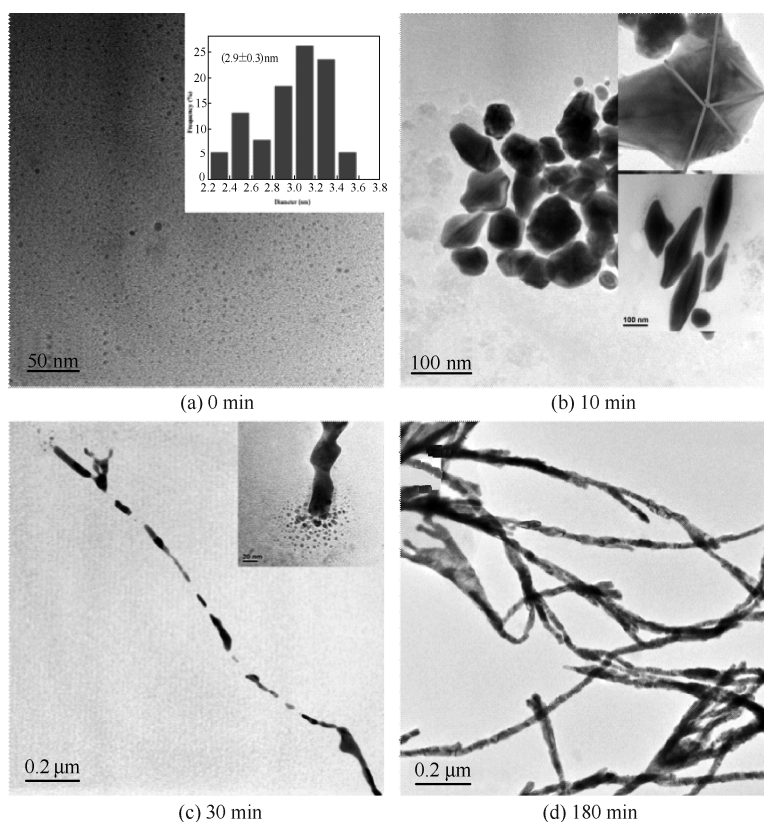


图 8 AA 加入后不同时间取样的 TEM 表征

Fig.8 TEM images of Au nanostructures synthesized through reduction of AA for different time

晶种生成后, 溶液体系中还必须同时有一定量的 Au(III), 为 AA 加入后 Au 纳米线的生成提供足够的 Au 源。菌体-表面活性剂的协同作用导致分支结构的多晶 Au 纳米线的生成。

## References

- [1] Cherevko S, Chung C H. Gold nanowire array electrode for non-enzymatic voltammetric and amperometric glucose detection [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, **142** (1): 216-223.
- [2] Guo S J, Wen D, Dong S J, Wang E K. Gold nanowire assembling architecture for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electrochemical sensor [J]. *Talanta*, 2009, **77** (4): 1510-1517.
- [3] Chirea M, Freitas A, Vasile B S, Ghitulica C, Carlos M, Pereira C M, Silva F. Gold Nanowire networks: synthesis, characterization, and catalytic activity [J]. *Langmuir*, 2011, **27** (7): 3906-3913.
- [4] Basu M, Seggerson S, Henshaw J, Jiang J, Cordona R A, Lefave C, Boyle P J, Miller A, Puglia M, Basu S. Nano-biosensor development for bacterial detection during human kidney infection: use of glycoconjugate-specific antibody-bound gold nanowire arrays (GNWA) [J]. *Glycoconjugate Journal*, 2004, **21** (8/9): 487-496.
- [5] Liu Z, Searson P C. Single nanoporous gold nanowire sensors [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110** (9): 4318-4322.
- [6] Sainsbury T, Fitzmaurice D. Carbon-nanotube-templated and pseudorotaxane-formation-driven gold nanowire self-assembly [J]. *Chemistry of Materials*, 2004, **16** (11): 2174-2179.
- [7] Djalali R, Chen Y F, Matsui H. Au nanowire fabrication from sequenced histidine-rich peptide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **124** (46): 13660-13661.
- [8] Jana N R, Gearheart L, Murphy C J. Wet chemical synthesis of high aspect ratio cylindrical gold nanorods [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, **105** (19): 4065-4067.
- [9] Gao J, Bender C M, Murphy C J. Dependence of the gold nanorod aspect ratio on the nature of the directing surfactant in aqueous solution [J]. *Langmuir*, 2003, **19** (21): 9065-9070.
- [10] Singh G, van Helvoort A T J, Bandyopadhyay S, Voldena S, Andreassena J P, Glomma W R. Synthesis of Au nanowires with controlled morphological and structural characteristics [J]. *Applied Surface Science*, 2014, **311**: 780-788.
- [11] Halder A, Ravishankar N. Ultrafine single-crystalline gold nanowire arrays by oriented attachment [J]. *Advanced Materials*, 2007, **19** (14): 1854-1858.
- [12] Taub N, Krichevski O, Markovich G. Growth of gold nanorods on surfaces [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107** (42): 11579-11582.
- [13] Oshima Y, Onga A, Takayanagi K. Helical gold nanotube synthesized at 150 K [J]. *Physical Review Letters*, 2003, **91** (20): 205503.
- [14] Huang J L, Lin L Q, Sun D H, Chen H M, Yang D P, Li Q B. Bio-inspired synthesis of metal nanomaterials and applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, DOI: 10.1039/c5cs00133a.
- [15] Wang M, Kong T, Jing X L, Hung Y K, Sun D H, Lin L Q, Zheng Y M, Huang J L, Li Q B. Fabrication of Au nanowire/*Pichia pastoris* cell composites with hexadecyltrimethylammonium bromides as a platform for SERS detection: a microorganism-mediated approach [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, **51** (51): 16651-16659.
- [16] Yang H X, Du M M, Odoom-Wubah T, Wang J, Sun D H, Huang J L, Li Q B. Microorganism-mediated, CTAB-directed synthesis of hierarchically branched Au-nanowire/*Escherichia coli* anocomposites with strong near-infrared absorbance [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2014, **89** (9): 1410-1418.
- [17] Yang H X, Lin L Q, Odoom-Wubah T, Huang D P, Sun D H, Huang J L, Li Q B. Microorganism-mediated, CTAB-directed aggregation of Au nanostructures around *Escherichia coli* cells: Towards enhanced Au recovery through coordination of cell-CTAB-ascorbic acid [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, **133** (8): 380-387.
- [18] Zhan G W, Huang J L, Du M M, Sun D H, Abdul-Rauf I, Lin W S, Hong Y L, Li Q B. Liquid phase oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with novel uncalcined bioreduction Au catalysts: High activity and durability [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **187**: 232-238.
- [19] Li Q L, Zhang Y H, Chen G X, Fan J Q, Lan H Q, Yang Y Q. Ultra-low-gold loading Au/CeO<sub>2</sub> catalysts for ambient temperature CO oxidation: Effect of preparation conditions on surface composition and activity [J]. *Journal of Catalysis*, 2010, **273** (2): 167-176.
- [20] Park E D, Lee J S. Effects of pretreatment conditions on CO oxidation over supported Au catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 1999, **186** (1): 1-11.
- [21] Lin L Q, Wu W W, Huang J L, Sun D H, Waithera N M, Zhou Y, Wang H T, Li Q B. Catalytic gold nanoparticles immobilized on yeast: From biosorption to bioreduction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **225**: 857-864.