

生物还原-化学沉淀耦合反应制备纳米硫化镉和硫化铅

辛宝平* 魏 军 郭 磊 陈 岗 刘 羽 陈 实 吴 锋

(北京理工大学化工与环境学院北京市环境科学与工程重点实验室, 北京 100081)

摘要: 本文应用生物还原-化学沉淀耦合反应成功制备了高纯纳米硫化镉和硫化铅, EDTA(Ethylene Diamine Tetraacetic Acid)的加入为高浓度金属离子条件下的生物制备提供了保证。研究表明, 在 $0.0125\sim0.0375\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的较低浓度范围内镉浓度增加促进了硫酸根的生物还原和硫化镉的生物制备; 但 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的高浓度镉则抑制了 SRB 的生物活性并降低了硫化镉的生成量。随着厌氧还原反应的进行, 微溶的白色硫酸铅沉淀逐渐转化为不溶的黑色硫化铅沉淀, 导致纳米硫化铅的生成。硫化镉微球的一次粒子约为 $10\sim20\text{ nm}$, 二次粒子平均粒径 400 nm , PAM(polyacrylamide)的加入使得二次粒子分布更为均匀。硫化铅微粒二次粒子约为 40 nm , PAM 的加入没有改变粒子大小, 但使得粒子形态由球形变为方形。生物还原-化学沉淀耦合反应对于金属硫化物的制备具有一定的普适性, 因而显示出良好的应用前景。

关键词: CdS; PbS; 生物还原; 纳米微粒

中图分类号: O614.24⁺3; O614.43⁺3; O613.51

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)05-0774-07

Nano Sized CdS and PbS Particles: Preparation by Coupling of Biological Reduction and Chemical Precipitation Mediated with EDTA

XIN Bao-Ping* WEI Jun GUO Lei CHEN Gang LIU Yu CHEN Shi WU Feng

(Beijing Key Laboratory of Environmental Science and Engineering, School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract: High-purity nano CdS and PbS particles were synthesized using a coupling reaction of biological reduction and chemical precipitation mediated with EDTA referred as CRBRCP-EDTA process. The results showed that the concentration increase of Cd^{2+} , between 0.0125 and $0.0375\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, enhanced the bioreduction of SO_4^{2-} and CdS bioproduction. But the high concentration of Cd^{2+} , $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, inhibited the biological activity of sulfate reduction bacteria (SRB) and reduced CdS production. In the reaction of anaerobic reduction, slightly soluble PbSO_4 sedimentation gradually transformed into insoluble PbS sedimentation, leading to nano PbS production. The diameter of CdS solid spheres is $10\sim20\text{ nm}$ for primary particles and around 400 nm for secondary particles. When polyacrylamide (PAM) was incorporated in the process, the distribution of secondary particles diameter of CdS were more uniform. The secondary particles diameter of PbS solid spheres is about 40 nm , and it did not change when PAM incorporated, but the morphology transformed from sphere to cube. The bioproduction of metal-sulfide using CRBRCP-EDTA process can be extended to other metals, leading to a bright prospect for wider application.

Key words: CdS; PbS; biological reduction; nanoparticles

收稿日期: 2009-01-12。收修改稿日期: 2009-03-05。

国家基础研究发展计划资助项目(No.2009CB220106)。

*通讯联系人。E-mail: xinbaoping@bit.edu.cn

第一作者: 辛宝平, 男, 40 岁, 副教授; 研究方向: 环境微生物技术。

硫化锌、硫化镉和硫化铅等一硫化物都是重要的半导体材料,在光电催化、光电转化、光敏元件、光学器件等诸多方面有着广泛的应用^[1]。硫化锌作为宽禁带直接跃迁型半导体,是最为广泛使用的电致发光材料和红外窗口材料^[2];硫化镉是灵敏度很高的光电导材料,主要用来制造光电池和光敏电阻^[3];硫化铅作为窄禁带直接跃迁型半导体光电材料,广泛用于红外探测器和激光器制造^[4]。纳米材料的表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观隧道效应赋予一硫化物更为卓越的光电性质;而近年来能源危机的凸显又引发了对于光电催化和转化材料的普遍关注,因此高纯纳米一硫化物的制备成为当前众多学科的研究热点。

各种各样的技术被开发并用于纳米一硫化物的制备,它们按反应介质可分为气相法、液相法和固相法三大类,按反应性质均属于物化法;从具体工艺来看,主要有气相/气固沉积法、气/液相沉淀法、均匀沉淀法、溶胶-凝胶法、水热合成法、微乳液法、机械球磨法等^[5-13]。虽然纳米一硫化物制备可以在受控条件、介质和模板下,通过相应的可溶性盐与 H_2S 气体或 $\text{Na}_2\text{S}/(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 的液相原位沉淀反应实现;但这些工艺有的需要高温高压条件,有的需要昂贵的背景材料,有的制备过程相当繁琐,而且 S 源或直接或间接来自 H_2S 气体, H_2S 的高价格决定了制备的高成本, H_2S 的高毒性导致了制备的高危险。

近年来,运用微生物合成纳米 ZnS 、 CdS 、 PbS 已有一些报道^[14]。纳米一硫化物的生物合成涉及细菌^[15-18]、酵母菌^[18-20]和真菌^[21],生成机理各不相同,菌体或单纯作为模板或直接参与还原反应;但金属纳米颗粒大多沉积于细胞内部和细胞表面,需要通过超声波处理和特定的提取剂进行分离和收集^[14]。个别学者尝试纳米金属硫化物的细胞外合成,应用 *Fudarium oxysporum*^[21]分泌于培养液的 SO_4^{2-} 还原酶直接合成纳米 CdS 颗粒于溶液之中,但生成的纳米颗粒仍与胞外酶结合而难以沉降。另一方面,由于金属离子强烈的生物毒性,纳米一硫化物的生物合成均在 $0.5\sim 1.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 极低的浓度下进行^[17-20],这对于提高纳米材料的收率显然不利。

着眼于纳米半导体金属硫化物的生物绿色制备和细胞外合成,作者首次探讨了硫酸盐还原菌生物还原 SO_4^{2-} 生成 S^{2-} 与可溶性 Zn^{2+} 沉淀生成纳米 ZnS 的可行性^[22]。产物 S 来自价格极低甚至烟气脱硫副产物 $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_3$ 的生物还原产物 H_2S ,故

制备成本低廉;生物还原产物 H_2S 一旦生成即与 Zn^{2+} 发生沉淀反应生成相应硫化物,故制备过程安全;生物还原反应和化学沉淀反应在同一个反应器中耦合进行,故制备工艺简单。应用该生物还原-化学沉淀耦合反应工艺制备的纳米 ZnS 不与菌或酶结合,而是沉积于反应器底部,无须专门的菌酶分离;而且通过 EDTA 的加入,消除或降低了高浓度金属离子的生物毒性并大幅提高了产物的纯度,为纳米半导体金属硫化物的简单高效生物合成奠定了基础。

本文研究了 EDTA 修饰的生物还原-化学沉淀耦合反应工艺制备其他两类重要纳米半导体金属硫化物 CdS 和 PbS 的可行性,比较了耦合系统制备 3 类硫化物半导体纳米材料的特性和差异,初步分析了合成行为产生差异的内在原因。

1 实验部分

1.1 试剂

CdCl_2 、 PbCl_2 、PAM、EDTA 及其他生化试剂乳酸、 NH_4Cl 、 Na_2SO_4 、 KH_2PO_4 、 CaCl_2 均为分析纯试剂(购自北京化学试剂公司),所有用水均为去离子水。

1.2 实验装置

实验装置为 500 mL 具塞锥形玻璃瓶,胶塞通过硬质玻璃管与一密封气球相连,以防止厌氧反应可能生成的气体造成锥形瓶破裂。

1.3 SRB 的培养

SRB 种子培养基:乳酸,0.033 mol; Na_2SO_4 , 0.1 mol; NH_4Cl , 1 g; KH_2PO_4 , 0.5 g; CaCl_2 , 0.1 g; 去离子水, 1 000 mL; pH 7.0。每 10 d 取 50 mL 上层液接入 500 mL 新鲜培养液之中,作为 SRB 的日常保存和种子菌悬液使用。

1.4 CdS/PbS 的耦合制备

CdS/PbS 生成培养基:乳酸,0.033 mol; Na_2SO_4 , 0.1 mol; NH_4Cl , 1 g; KH_2PO_4 , 0.5 g; CaCl_2 , 0.1 g; CdCl_2 , 0.012 5~0.05 mol 或 PbCl_2 , 0.037 5 mol; EDTA, 0.05 mol; 不加或加入 PAM, 1 g; 去离子水, 1 000 mL; pH 7.0。将配制好的上述 CdS/PbS 生成培养基 475 mL 转入 500 mL 锥形瓶中,并迅速接入 25 mL 已培养 10 d 的 SRB 种子培养液(浊度约为 150 NTU),盖塞密封后 35 °C 恒温培养。随着瓶内厌氧生物还原反应的进行,黄色的 CdS 沉淀逐渐生成并积累于底部或者白色的 PbSO_4 沉淀逐渐变为黑色的 PbS 沉淀。21 d 后生化反应趋于完成,测定溶液的残留 $\text{Cd}^{2+}/$

Pb^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度;并离心收集积累于瓶底的沉淀物 ($2000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 20 min), 去离子水 5 次洗涤, 100°C 真空干燥获得固体粉末进行结构、形貌和纯度分析。所有实验重复 3 次并取算术平均值(标准差不大于 10%)。

1.5 反应过程及反应产物的测定和表征

溶液 SO_4^{2-} 用美国戴安公司 ICS-1500 型离子色谱仪测定并计算 SO_4^{2-} 还原转化率。溶液 $\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ 用上海精密科学仪器有限公司 361MC 型原子吸收分光光度计测定并计算沉淀转化率。

用 Shimdu XD-D1 型粉末 X-射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.15418 \text{ nm}$, 40 kV, 40 mA, 扫描范围 2θ 为 $3^\circ\sim 90^\circ$, 扫描速率 $6^\circ \cdot \text{min}^{-1}$)进行生成 CdS/PbS 的物相分析。用 X 射线能谱仪(Hitachi S-4800, 20 kV, Japan)进行生成 CdS/PbS 组分分析。用场发射扫描电子显微镜(Hitachi S-4800, 20 kV, Japan)进行生成 CdS/PbS 的形态形貌分析。

2 结果与讨论

2.1 耦合制备体系 SO_4^{2-} 的生物还原动力学和金属离子的沉淀转化动力学

硫化镉生物耦合制备体系之 Cd^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度随培养时间的变化列于图 1, 培养 21 d 后反映耦合

体系硫化镉制备效能的主要参数列于表 1。由图 1 可见,不同起始浓度条件下 Cd^{2+} 浓度随培养时间均呈下降之势,表明 SO_4^{2-} 生物还原生成的 S^{2-} 与 Cd^{2+} 发生沉淀反应;但 Cd^{2+} 生成 CdS 的沉淀转化速率随起始浓度的增加而减低,培养 21 d 后镉的沉淀转化率由 $0.0125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 89.3%减至 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 38.5%(表 1)。图 1 显示, SO_4^{2-} 的还原转化速率也受到起始 Cd^{2+} 浓度的较大影响: 在 $0.0125\sim 0.0375 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内镉浓度增加促进了 SO_4^{2-} 的生物还原,但过高的 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 镉浓度抑制了 SO_4^{2-} 的生物还原。究其原因,镉浓度的增加一方面促使硫化镉沉淀反应的进行,从而加快了 S^{2-} 消耗和 SO_4^{2-} 还原;另一方面,虽然 EDTA 的螯合作用大大减低了游离态的 Cd^{2+} 浓度,但过高的起始镉浓度仍将导致具毒性效应的游离态镉浓度相应增加,并最终影响 SRB 的生物活性,进而降低 SO_4^{2-} 还原效率。

培养 21 d 后,生物还原化学沉淀耦合反应趋于完成,各浓度梯度中镉沉淀转化量与 SO_4^{2-} 还原转化量之比均为 1,表明生成的硫化镉具有很高的纯度;在镉浓度既促进 S^{2-} 消耗和 SO_4^{2-} 还原又抑制 SRB 生物活性并降低 SO_4^{2-} 还原效率的双重效应下, $0.0375 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的镉起始浓度导致硫化镉的最大生成(表 1)。耦合体系表面活性剂 PAM 的加入是为了探索生

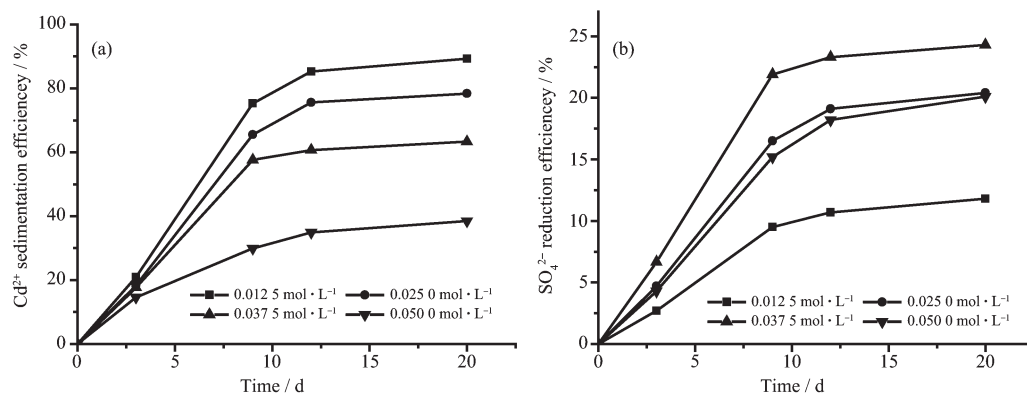


图 1 不同镉浓度条件下耦合制备体系两种离子浓度随时间变化

Fig.1 Variation of Cd^{2+} (a) and SO_4^{2-} (b) concentration with culture time in CRBRCP-EDTA process

表 1 培养 21 d 后耦合体系硫化镉制备效能的参数变化

Table 1 Various performance parameters in the CRBRCP-EDTA process for CdS after 21 d culture

$C_{\text{Cd}^{2+}} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	Sedimentation efficiency of $\text{Cd}^{2+} / \%$		Reduction efficiency of $\text{SO}_4^{2-} / \%$		Production of $\text{CdS} / (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	
	No PAM	With PAM	No PAM	With PAM	No PAM	With PAM
0.012 5	89.3	81.2	11.8	11.2	11.2	10.2
0.025 0	78.4	71.3	20.4	19.1	19.6	17.8
0.037 5	63.3	54.1	24.3	21.3	23.7	20.3
0.050 0	38.5	21.6	20.1	12.2	19.3	10.8

物制备过程中调控纳米硫化物粒度、形貌和分散性的可行性,但 PAM 的加入却减低了镉沉淀转化量, SO_4^{2-} 还原转化量和 CdS 的生成量(表 1);分析个中原因,可能 PAM 中有毒单体的缓慢释放导致 SRB 菌的活性下降,从而影响了耦合体系的制备效能。

与硫化镉不同,当用生物还原-化学沉淀耦合体系制备纳米硫化铅时, SO_4^{2-} 与 Pb^{2+} 共存产生白色沉淀 PbSO_4 。在 PbCl_2 投加浓度为 $0.0375 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下, PbSO_4 的微溶性使得水中 Pb^{2+} 浓度小于 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;随着培养时间的延长,溶液中 Pb^{2+} 浓度逐渐减小,直至不能检测(图 2)。这是由于 SO_4^{2-} 生物还原生成 S^{2-} ,硫酸铅沉淀渐变为硫化铅沉淀,而硫化铅完全不溶于水($K_{\text{sp}}(\text{PbSO}_4)=1.6 \times 10^{-8}$; $K_{\text{sp}}(\text{PbS})=1.3 \times 10^{-28}$),故水中游离态铅浓度不断下降至 0,表明 PbSO_4 全部转变为 PbS 。另一方面,由于体系中加入的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ SO_4^{2-} 较之 Pb^{2+} 大为过量,溶液 SO_4^{2-} 浓度基本保持不变(图 2)。与硫化镉制备不同的是, PAM 的加入对 Pb^{2+} 浓度变化和 PbS 生成基本没有影响,这可能是由于非常低的铅浓度不能与 PAM 释放的有毒单体形成协同毒性效应之故。

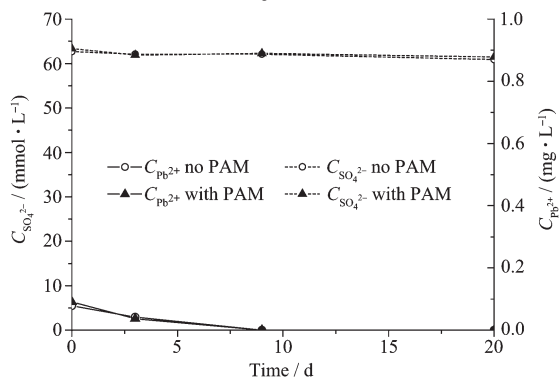


图2 硫化铅耦合制备体系的 Pb^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度随时间变化

Fig.2 Variation of Pb^{2+} and SO_4^{2-} concentration with culture time in CRBRCP-EDTA process

2.2 耦合体系生成产物的 XRD 表征

收集耦合体系生成的硫化镉和硫化铅沉淀并分别进行 XRD 分析(图 3 和图 4)。由图 3 可知, PAM 加入与否生成硫化镉样品的 XRD 图谱与标准图谱均保持一致, 主要峰对应的 2θ 值分别为 24.86° 、 26.44° 、 28.16° 、 43.72° 、 47.94° 和 51.86° 。根据布拉格衍射公式计算可得相应的衍射峰值对应的晶面间距为 0.358 、 0.337 、 0.317 、 0.207 、 0.189 和 0.176 nm , 其位置与 PDF 标准卡片(No.06-0314)的衍射数据相吻合, 表明产物是纯的 CdS 晶体, 具有六方结构

($\text{P6}_3\text{mc}(186)$)。图 3 还显示, 加入 PAM 生成的硫化镉 XRD 图谱其(100)、(101)峰型更突出, 晶型可能更好。

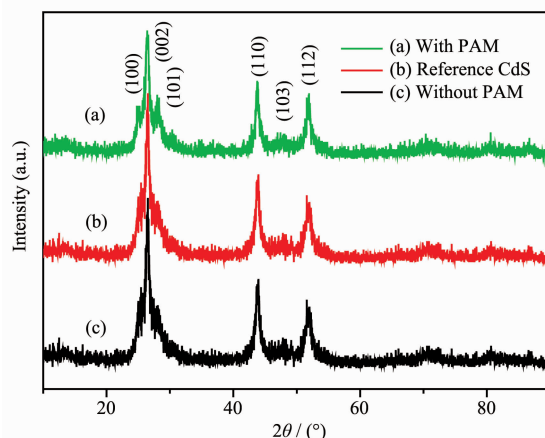


图3 耦合体系制备产物 CdS 的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of CdS produced in CRBRCP-EDTA process

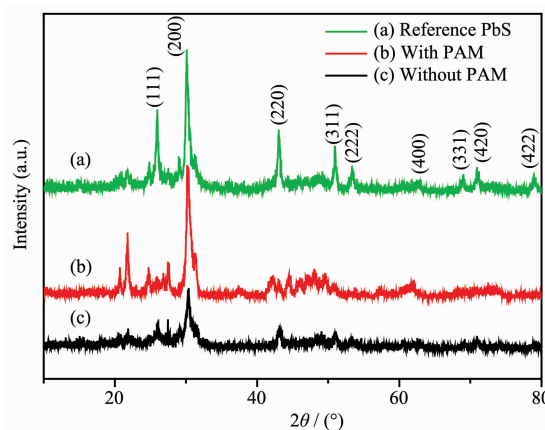


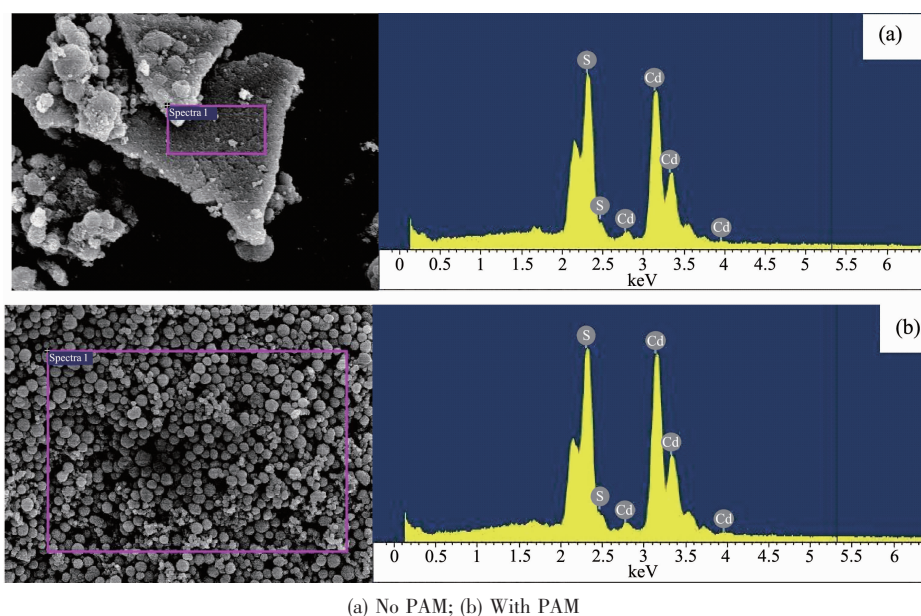
图4 耦合体系制备产物 PbS 的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of PbS produced in CRBRCP-EDTA process

由图 4 可见, 耦合体系生成的 PbS 样品 XRD 图谱与标准图谱中相应的主峰位置完全吻合, 样品纯度很高; 而且衍射峰明显宽化, 说明产物粒径很小。PAM 加入前后体系生成样品的 XRD 图谱峰位基本一致, 表明 PAM 的加入没有影响 PbS 的耦合制备。

2.3 耦合体系生成产物的 EDS 分析

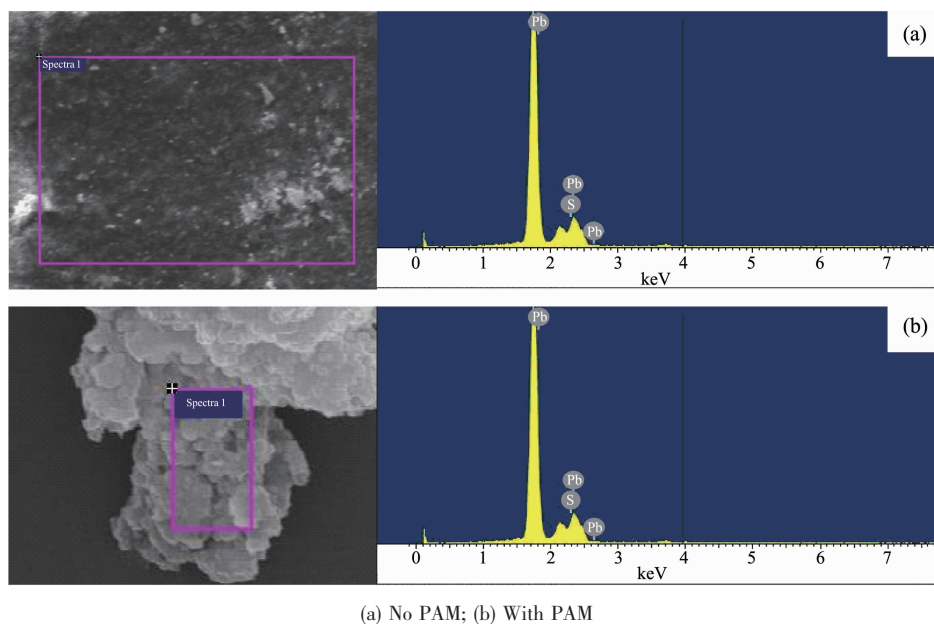
将耦合体系制备的硫化镉和硫化铅分别进行 EDS 微区分析(图 5 和图 6)。由图 5 可知, 加或不加 PAM 体系制备的硫化镉样品都只含有 Cd 和 S 2 种元素, 没有其他杂质; 而且 2 种元素的物质的量之比基本为 $1:1$, 耦合体系制备的 CdS 纯度很高。由图 6 可知, 耦合体系制备的 PbS 样品同样只有 Pb 和 S , 其原子比为 1 , 表明所得 PbS 样品纯度高, 不含其他杂质。



(a) No PAM; (b) With PAM

图 5 耦合体系制备产物 CdS 的 EDS 图谱

Fig.5 EDS spectra of CdS produced in CRBRCP-EDTA process



(a) No PAM; (b) With PAM

图 6 耦合体系制备产物 PbS 的 EDS 图谱

Fig.6 EDS spectra of PbS produced in CRBRCP-EDTA process

2.4 耦合体系生成产物的 SEM 分析

图 7 是 PAM 修饰前后耦合体系制备 CdS 的 SEM 图谱。由图可见,耦合体系制备出的 CdS 粒子为形状规则的微球体,一次粒子直径在 5~20 nm 之间,这与用 Scherrer 公式衍射峰宽化法粗略计算的 14 nm 的平均粒径基本一致;但在不加 PAM 的耦合体系中 CdS 粒子发生严重的不规则团聚,二次粒子大小不等,粒径分布不均。PAM 修饰的耦合体系制

备的 CdS 粒子虽然仍有团聚发生,但二次粒子直径分布均匀,分散性好,二次粒子直径 400 nm 左右, PAM 加入显著改善了生成 CdS 的分布均匀性。

图 8 是 PAM 修饰前后耦合体系制备 PbS 的 SEM 图谱。由图可知,无 PAM 修饰耦合体系制备的 PbS 粒子为球形颗粒,平均粒径约为 40 nm,粒子分散性差,存在明显团聚。PAM 修饰耦合体系制备的 PbS 粒子仍为颗粒状,粒径基本未变,团聚现象依然

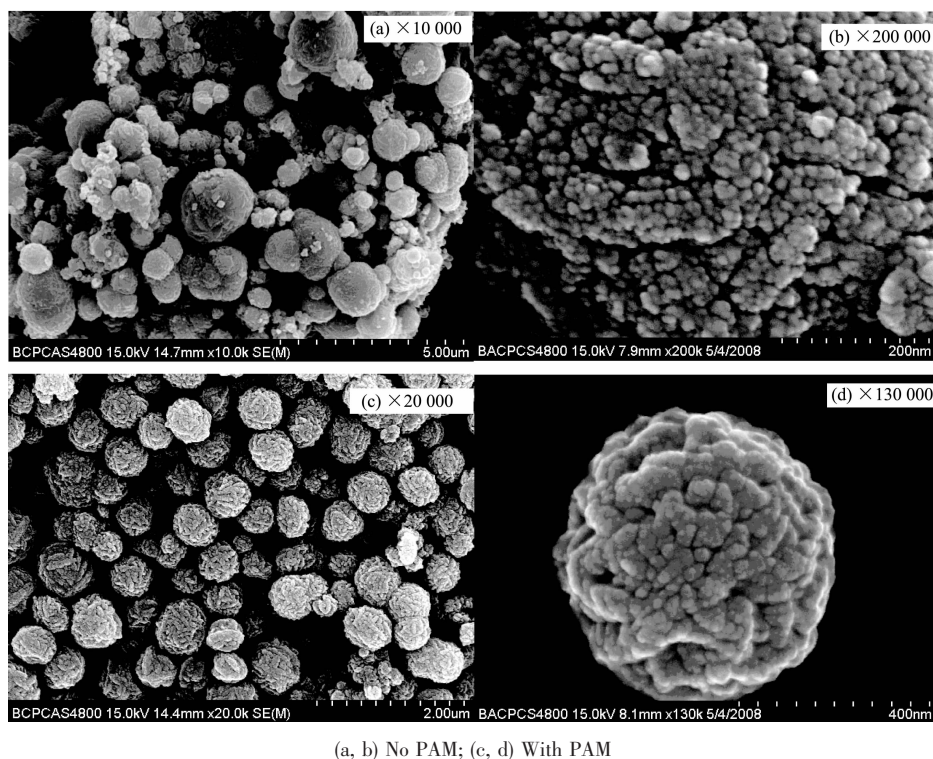


图 7 耦合体系制备产物 CdS 的 SEM 图谱

Fig.7 SEM images of CdS by CRBRCP-EDTA process

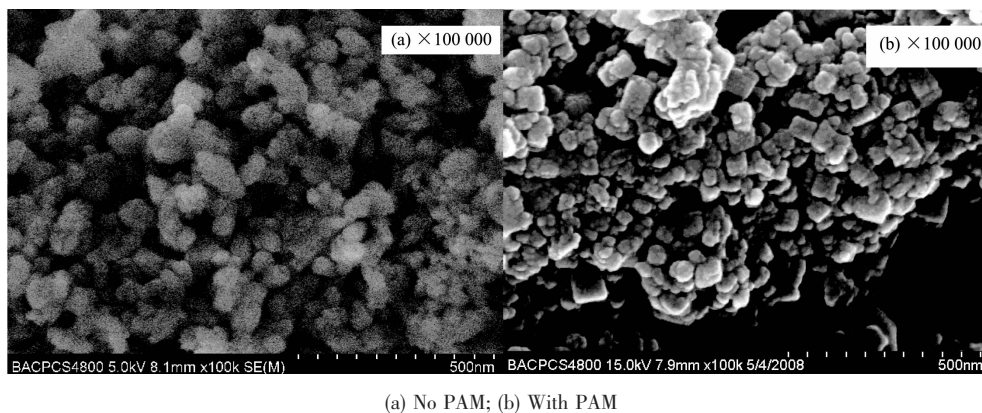


图 8 耦合体系制备产物 PbS 的 SEM 图谱

Fig.8 SEM images of PbS by CRBRCP-EDTA process

存在;但 PbS 粒子形貌发生由球形向方形的转变趋势,PAM 加入改变了生成 PbS 的形态。

2.5 讨论

本文提出的生物还原-化学沉淀耦合工艺不但可以制备高纯度的纳米硫化锌^[2],还可以制备高纯度的纳米硫化镉和硫化铅,体现了该技术在纳米一硫化物制备中的普适性特征。物化方法制备硫化物直接或间接需要有毒的硫化氢,生物耦合制备工艺则以廉价的硫酸根为硫源,一旦生化还原生成 S^{2-} 即与金属离子发生沉淀反应获得高纯纳米硫化物。生物制备过程较

之物化工艺,表现出经济、安全、绿色的特点。

一些酵母菌和真菌具有还原硫酸根为 S^{2-} 的生物活性,用于硫化镉等半导体材料的生物合成,但由于硫化物沉积于菌内、附着于菌体或与酶结合,需要进行硫化物的提取^[14-16,20,21]。国内学者应用硫酸盐还原菌在体外合成了纳米硫化铅^[23]。由于金属离子的高毒性,目前所有硫化物的生物制备,加入的金属离子浓度都很低^[17-20],导致产物的收率难以提高。本耦合体系应用 SRB 菌将 SO_4^{2-} 还原生成 S^{2-} 并释放于溶液中的特点,使得合成的不溶性硫化物依

靠重力自然沉积于瓶底,实现了硫化物的体外合成和自主分离;而且通过 EDTA 的加入大大提高了金属离子浓度(由 $0.5\sim 1.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 提高至 $12.5\sim 50\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$),导致产物收率大幅提高,同时产物纯度也显著改善,合成的硫化镉、硫化铅和硫化锌^[22]几乎未发现杂质。

耦合体系中 PAM 的加入对于硫化物的制备具有重要影响,但不同的硫化物类型影响模式并不相同。加入 PAM 后,硫化锌的二次粒子直径由 400 nm 降至 100 nm 以下,表明了 PAM 具有一定的减低表面张力并减少团聚的性能。本文研究显示,对于硫化镉制备 PAM 的加入并没有改变粒子大小,而使生成的粒子变的更为均匀;对于硫化铅制备,PAM 的加入既不影响粒子大小也不影响粒径分布,而是改变了粒子的形态,由球形变为方形。

对于不同硫化物 PAM 影响模式的不同可能反映了 PAM 影响其纳米颗粒形成的不同阶段。纳米颗粒的生成包括晶核的形成,晶核的定向生长和晶粒的集聚。对于硫化镉,PAM 的加入可能使得晶核的形成变得更为一致,导致生成的纳米粒子分布更为均匀。对于硫化铅,PAM 的加入可能改变了晶核的生长方向,导致生成的纳米粒子形态由球形变为方形。对于硫化锌,PAM 的加入可能减少了粒子的表面张力并抑制了粒子的集聚,导致粒子直径变小。但内在的具体机制和更有说服力的证据有待进一步研究。

3 结 论

生物还原-化学沉淀耦合反应可成功制备高纯纳米硫化镉和硫化铅。低浓度条件下镉浓度的增加促进了硫化镉的耦合制备;但高浓度镉的生物毒性对硫化镉制备产生了不利影响。在 SRB 的生物还原作用下微溶的白色硫酸铅沉淀逐渐转化为不溶的黑色硫化铅沉淀,导致纳米硫化铅的生成。PAM 的加入使得硫化镉二次粒子分布更为均匀;而硫化铅粒子形态由球形变为方形。生物还原-化学沉淀耦合反应对于金属硫化物的制备显示出一定的普适性。

参考文献:

- [1] JIN Chuan-Gui(晋传贵), PEI Li-Zhai(裴立宅), YU Hai-Yun(俞海云). *One-dimensional Inorganic Nano-material*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007.
- [2] HAO Wei(郝 伟), SUN Zhong-Xi(孙中溪). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, 2007, 23(3):461~465
- [3] PENG Ze-Ping(彭泽平), DENG Rui-Ping(邓瑞平), LI Zhe-Feng(李哲峰), et al. *Chemical Journal of Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, 2008, 29(10):1917~1920
- [4] ZHU Hua-Yun(祝华云), ZHANG Xiao-Bin(张孝彬), MI Yu-Hong(糜裕宏). *Acta Chimica Sinica (Huaxue Xuebao)*, 2008, 66(3):398~402
- [5] Zhuo R F, Feng H T, Yan D, et al. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310(13):3240~3246
- [6] Chung H V, Huy P T, An T T, et al. *Journal of the Korean Physical Society*, 2008, 52(5):1562~1565
- [7] Zhu S Z, Ma H L, Jean R, et al. *Optoelectronics and Advanced Materials*, 2007, 1(12):667~671
- [8] Voitekhovich S V, Talapin D V, Klinke C, et al. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(14):4545~4547
- [9] Caponetti E, Martino D C, Leone M, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 304(2):413~418
- [10] Zhao P T, Huang K X. *Crystal Growth & Design*, 2008, 8(2):717~722
- [11] Choudhury N, Sarma B K. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 2008, 46(4):261~265
- [12] Jiang Y, Wu Y, Xie B, et al. *Journal of Crystal Growth*, 2001, 231(1~2):248~251
- [13] Wang D B, Yu D B, Shao M W, et al. *Journal of Crystal Growth*, 2003, 257(3~4):384~389
- [14] Mandal D, Bolander M E, Mukhopadhyay D, et al. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2006, 69(5):485~492
- [15] Labrenz M, Druschel G K, Thomsen-Ebert T, et al. *Science*, 2000, 290(5497):1744~1747
- [16] Holmes J D, Smith P R, Evansgowing R, et al. *Archives of Microbiology*, 1995, 163(2):143~147
- [17] Sweeney R Y, Mao C B, Gao X X, et al. *Chemistry & Biology*, 2004, 11(11):1553~1559
- [18] Kowshik M, Deshmukh N, Vogle W, et al. *Biotechnology and Bioengineering*, 2002, 78(5):583~588
- [19] Kowshik M, Vogel W, Urban J, et al. *Advanced Materials*, 2002, 14(11):815~818
- [20] Dameron C T, Reese R N, Mehra R K, et al. *Nature*, 1989, 338(6216):596~597
- [21] Ahmad A, Mukherjee P, Mandal D, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(41):12108~12109
- [22] HUANG Qun(黄 群), XIN Bao-Ping(辛宝平), CHEN Shi(陈 实) et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, 2008, 24(6):880~885
- [23] GONG Jun(贡 俊), ZHANG Zhao-Ming(张肇铭), BAI Hong-Juan(白红娟), et al. *Science in China Series E (Zhongguo Kexue E)*, 2008, 38(3):455~459