

•科普•

doi: 10.3866/PKU.DXHX202304082

www.dxxh.pku.edu.cn

将“幻想植物”带入现实 ——纳米材料功能化的“植物光容器”

黄俊铭¹, 龚晓儒¹, 葛兴祥¹, 刘红瑜^{1,2,*}, 蒋俊^{1,2,*}¹ 中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥 230026² 化学国家级实验教学示范中心(中国科学技术大学), 合肥 230026

摘要: 随着城市的进一步发展, 对土地利用效率的要求提高, 我们将植物与纳米功能材料结合, 赋予了植物神奇的功能, 实现了植物的高效利用。通过对文献方案的优化与植物功能的拓展, 我们成功设计出“植物光容器”。这些功能化植物便于展示, 绿色安全, 具有很强的趣味性。本实验开展梯度科普: 对象包括从幼儿园小朋友到高中生、本科生及社会大众等不同知识储备的人群。此外, 我们还就公众关心的纳米、纳米粒子等前沿概念进行科学解读。通过生动直观的实验, 为青少年埋下科学探究的种子, 帮助大众体会化学之美和化学之趣, 阐释化学使生活更美好的理念。

关键词: 纳米材料; 功能化植物; 植物光容器; 梯度科普

中图分类号: G64; O6

Bring “Plants in Fantasy” into Reality: Functionalized “Living Plant Photonic Capacitor” by Nanomaterial

Junming Huang¹, Xiaoru Gong¹, Xingxiang Ge¹, Hongyu Liu^{1,2,*}, Jun Jiang^{1,2,*}¹ School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China.² National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (University of Science and Technology of China), Hefei 230026, China.

Abstract: With the fast urbanization and the improved requirements for land use efficiency, we combine plants with nano-functional materials, endow plants with magical functions, and achieve the efficient use of plants. Through the optimization of the literature and expanding the plant functions, we successfully designed the “living plant photonic capacitor”. These functional plants are easy to display, green and safe. This topic carries out multilevel science popularization. In addition, we make a scientific interpretation of the concepts of nanometers and nanoparticles of public concern. Through vivid and intuitive experiments, this project lays the seeds of scientific inquiry for kids and helps the public feel the beauty and the interest of chemistry.

Key Words: Nanomaterial; Functionalized plant; Living plant photonic capacitor; Multilevel science popularization

1 引言

植物在现代城市中承担着举足轻重的责任。但随着城市的进一步发展, 对土地利用效率的要求

收稿: 2023-04-24; 录用: 2023-06-12; 网络发表: 2023-07-03

*通讯作者, Emails: jiang123@ustc.edu.cn (蒋俊); liuhyx@ustc.edu.cn (刘红瑜)

基金资助: 中国科学技术大学本科质量工程项目(2022xjyxm046, 2020xjyxm021)

提高,我们希望植物能拥有更多的功能性。如果能够利用活体植物取代塑料、电路板等,制造功能装置,那么既可以利用城市中丰富的植物资源,又可以减少可能造成的环境污染。目前,在将活体植物转化为功能装置的研究上取得了许多进展。例如, Giacomo等^[1]利用碳纳米管改造植物细胞以制造温度传感器。Wong等^[2]通过DNA包裹的碳纳米管将菠菜转化为地下水监测传感器。Stavriniidou等^[3]则在植物内部合成了导电有机聚合物。然而,到目前为止,利用发光材料改造活植物的研究还比较欠缺。

植物叶片表面遍布气孔,这些气孔在植物的蒸腾、光合、呼吸等生命活动中承担与外界物质交换的职责。植物气孔大小约为几微米到几十微米之间,纳米尺寸的粒子可以轻松进入内部,达到功能化的目的。纳米是长度的度量单位(Nanometer, 符号: nm), $1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$ 。很多功能材料的微观尺度多以纳米为单位——这使得利用纳米材料对活体植物进行功能化的方法与原位合成、基因改造等方法相比具有极高的便利性和较低的成本。另一方面,现今对纳米材料的研究已经非常深入,可以合成出大量具有丰富性质的纳米材料,而这些纳米材料又可以进一步改造出功能多样的活体植物。

为将纳米材料与植物结合,我们优化文献方法^[4-6],利用具有磷光性能的纳米材料改造活体植物,拓展纳米材料功能,得到具有储存光能及发光功能的功能化植物。鉴于这种植物能储存或释放光能的特点,我们类比电容器的名字,将其命名为“植物光容器”。另一方面,我们面向不同知识储备的人群,针对性地开发了梯度科普活动方案。具体如下:(1) 面向初中及以下群体,采用精心制作的科普动画介绍趣味性的知识,与其互动演示功能植株及制备功能化书签;(2) 面向有一定化学基础的高中生、本科生,可以开展大型仪器表征和纳米功能植物原理及制备的探究,激发青少年学习化学的兴趣;(3) 面向社会大众,对纳米、纳米粒子等概念进行科学解读,提升公众科学素养。

2 实验部分

2.1 植物光容器实验原理

“植物光容器”是将磷光纳米材料与植物相结合的功能化植物。其巧妙地结合了前沿科学技术与生活中常见的植物,绿色安全,易于操作,富于趣味性。我们在大量调研文献的基础上,根据实际情况改进文献方案,实现了植物光容器的设计,设计原理如图1所示。

2.1.1 植物光容器的应用背景

能量的存储与调度在现代社会扮演着重要的角色,可以说,人类生活水平的提升基本平行于对能量利用水平的提升。荧光和磷光材料均有储存光能的能力,但磷光材料储存光能的时间往往是荧光材料的百倍以上,且荧光现象的发生需要持续供给能量,并不能有效发挥“光容器”的作用。而磷光材料能将光捕捉储存,再长时间缓慢释放。因此磷光材料在光能的存储与调度、制造“光容器”方面具有极大的应用潜力。

2.1.2 植物光容器的设计原理

商业磷光材料铝酸锶($\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$) (铕和镝离子掺杂的铝酸锶)具有许多优秀性质。其在

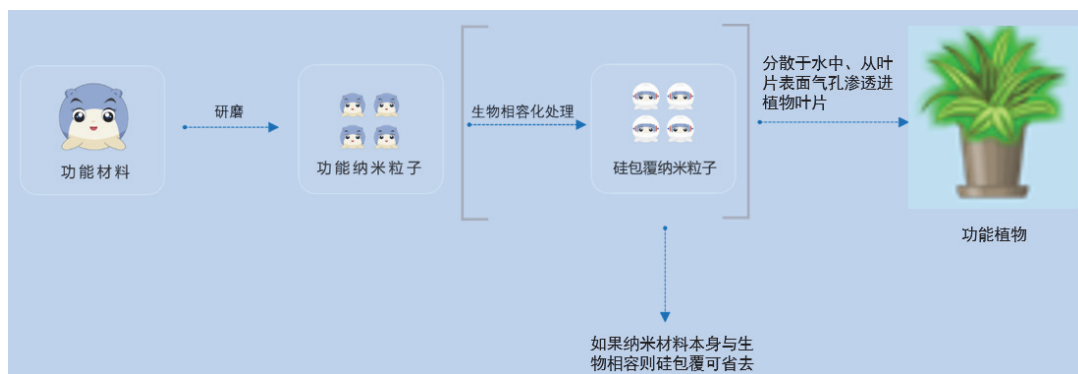


图1 “功能化植物”设计原理示意图

照明^[7]、数字和图形显示^[8]、发光二极管(LED)^[9,10]和发光聚合物复合材料^[11,12]等领域均有领先其他磷光材料的应用,因此我们选择其作为植物光容器的一种模型材料。此外,实验选择了常见的、易于存活的、3周大的罗勒幼苗作为模型植物(如图2(A), 2(B))。

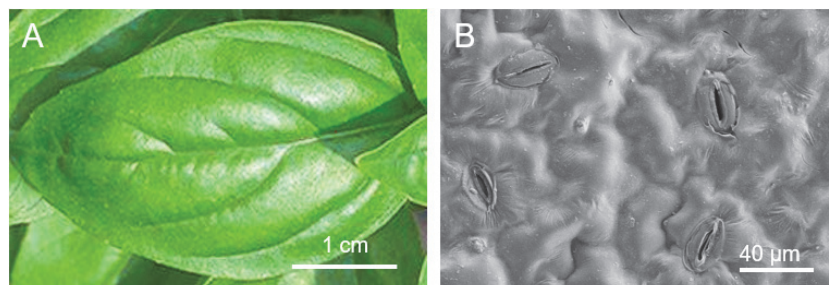


图2 (A) 3周罗勒幼苗叶片照片; (B) 3周罗勒幼苗表面气孔扫描电镜照片

首先采用球磨法^[13]研磨大颗粒铝酸锶以获得纳米级的铝酸锶磷光材料。然后再进一步通过离心筛选粒径,除去未充分研磨的大颗粒铝酸锶。这些铝酸锶粉末最初的粒径约为10–100 μm,在研磨并离心筛选粒径后,铝酸锶粉末的粒径降低到100 nm以下。而植物气孔大小为微米级,纳米尺度的铝酸锶粒子便可通过气孔进入植物内部,达到植物功能化的目的。但是由于铝酸锶在水中会逐渐水解,在失去磷光性能的同时使溶液pH达到强碱性,从而使植物枯萎死亡。所以需要在铝酸锶表面包覆一层对生命体无害的生物相容性材料^[14]。

我们首先尝试了文献中描述的方案^[4],为铝酸锶包覆具有生物相容性的二氧化硅。但实验结果表明,此方法会诱导二氧化硅成核形成许多二氧化硅球。因此,我们改进文献方案,利用氨基诱导二氧化硅异相成核,成功将二氧化硅外壳包覆在纳米铝酸锶表面形成二氧化硅包覆铝酸锶。这种修饰不仅使铝酸锶颗粒能在水溶液中保持稳定,同时也降低了其对植物的危害。最后将二氧化硅包覆铝酸锶纳米材料通过气孔进入植物叶片内部。

2.1.3 植物光容器的磷光原理

磷光材料中的电子处于分立的能级。当磷光材料受到光照射时,电子就会吸收特定波长的光子跃迁,被激发到更高的能级。此时为满足角动量守恒,电子跃迁按选律的要求被激发至单线态。一般情况下,激发态电子能量高,不稳定,很快便返回基态,将多余的能量以光的形式发射而产生荧光。但在磷光材料中,处于单线态的电子会通过“系间窜越”过程进入三线态。又因为电子从三线态回到基态的跃迁是自旋禁阻的,故处于三线态的电子会以远比在单线态时缓慢的速度回到基态,从而在较长时间内保持发光——此即磷光现象(如图3)。

2.2 原料与试剂

实验所用主要原料与试剂见表1。

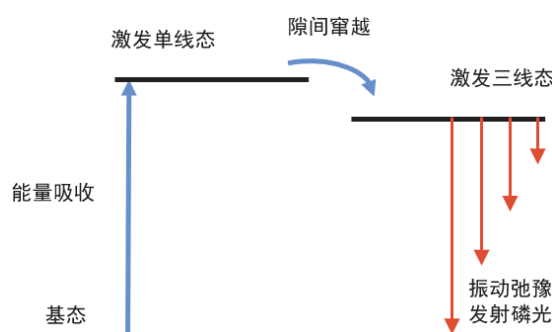


图3 磷光机理示意图

表1 制备功能纳米材料所需试剂

试剂	规格	试剂	规格
Sr(AlO ₂) ₂	分析纯	无水乙醇	分析纯
乙酸乙酯	分析纯	氨水	分析纯
原硅酸四乙酯	分析纯	盐酸	分析纯
3-氨丙基三乙氧基硅烷	99%	超纯水	实验试剂
氢氧化钠(片状)	分析纯		

2.3 设备与仪器

实验所用主要仪器和设备见表2、表3。

表2 制备实验所用仪器

仪器名称	型号	生产厂家	仪器名称	型号	生产厂家
球磨机	MITR-QM-QX-2L	长沙米淇仪器设备有限公司	超声清洗仪	KQ-300DE	昆山超声仪器有限公司
离心机	Multifuge-X1	赛默飞世尔(美国)	紫外灯	365 nm	淘宝购买

表3 表征实验所用设备

仪器名称	型号	生产厂家
扫描电子显微镜	GeminiSEM450	蔡司(德国)
光学显微镜	BX53M	上海普赫光电科技有限公司

2.4 实验步骤

2.4.1 植物光容器

参考文献方法^[4]并按实际情况改进后的实验方案:称取适量铝酸锶,以1 g铝酸锶分散于1 mL乙酸乙酯的比例分散,置于球磨机中研磨24 h。将研磨后的铝酸锶粉末于2000 r·min⁻¹离心5 min,取上清液合并得到纳米级铝酸锶。之后将上清液加入10% (质量分数,下同)的3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)的30:1 (体积比)的乙醇与水混合溶液中,超声20 min。同时,按5%四乙氧基硅烷(TEOS)、4%水、0.1%盐酸的比例溶于乙醇溶液,水解2 h后加1 mol·L⁻¹氢氧化钠溶液调制中性,即获得包覆剂。然后将铝酸锶彻底离心洗涤后加入包覆剂中反应24 h。最后离心干燥即得硅包覆铝酸锶粉末。将粉末按25 mg·mL⁻¹的浓度分散在水中,即可用于植物的渗透,涂抹于植物叶片表面。待液体自然挥发后,用洗瓶洗去叶片表面的磷光材料,即得到植物光容器(如图4)。涂抹后的水分挥发时间根据实际环境情况会有所差异,一般可以在30 min到1 h内挥发完毕。我们对罗勒、豆瓣菜、绿萝等植物进行了实验,均可以得到功能化的植物。紫外灯照射时长为2 min。关闭紫外灯后,植物发出磷光持续时间约为1 min,逐渐衰减。

2.4.2 表征方法

通过扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)、能量分布谱(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)等方法对纳米材料及植物内部结构进行分析表征。

2.5 实验结果讨论

2.5.1 植物光容器发光效果展示

得到植物光容器后,用紫外灯照射叶片后,移去光源,植物发出磷光(如图5)。

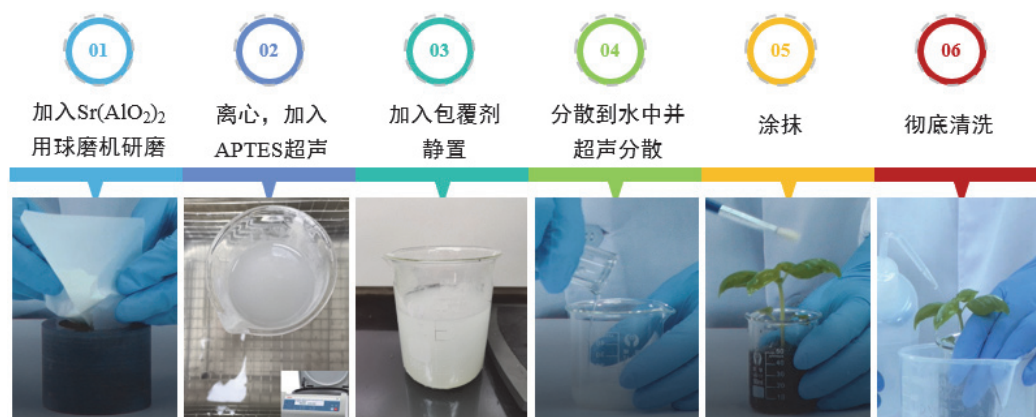


图4 植物光容器实验流程图



图5 植物光容器发光效果展示

2.5.2 纳米材料的表征

我们通过扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)拍摄渗透了纳米粒子(二氧化硅包裹铝酸锶)的叶片截面(如图6(A)), 并且通过能量分布谱(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)的面分布图表征了植物内部锶元素的分布(如图6(B)), 成功证实了纳米粒子已进入植物内部。

3 科普展示和互动方案

本作品实现梯度科普。面向包括从幼儿园小朋友到高中生、本科生及社会大众等不同知识储备的人群, 具体方案如下。

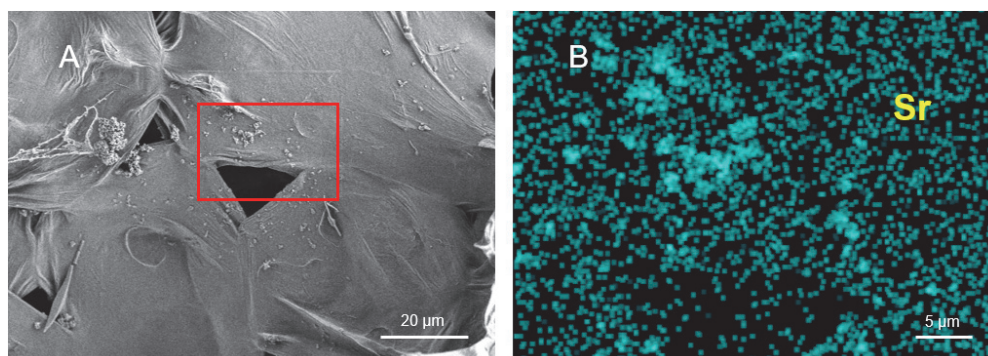


图6 (A) 渗透了纳米粒子(二氧化硅包裹铝酸锶)的叶片截面SEM, 纳米粒子进入植物内部;
(B) 图(A)红框内区域的能量分布谱, 植物内部锶元素分布图

电子版为彩图

3.1 面向初中及以下群体：原创科普动画及功能植株的演示、书签制备互动

首先，通过精美原创动画，介绍纳米材料、植物气孔、生物相容性材料、磷光现象等富于趣味性的知识，激起孩子们对背后科学原理的好奇心(如图7)。

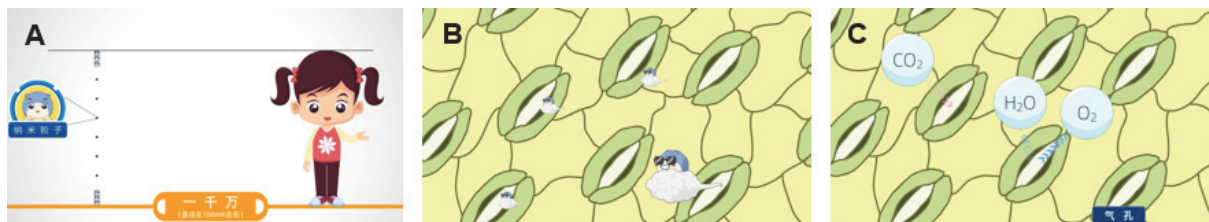


图7 通过原创动画介绍纳米粒子、植物气孔等科普知识

其次，本实验所用材料经生物相容化处理，无毒无害。此实验富于视觉冲击，便于与孩子们互动演示功能植株，让他们自己动手感受功能植株的奇妙(如图8)。

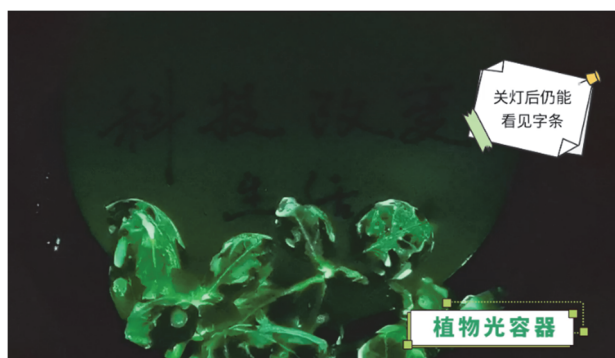


图8 向孩子们演示功能植株

此外，我们还可以指导孩子们完成具有发光能力的植物书签的手工互动制作，让他们体会化学之美。

3.2 面向有一定化学基础的高中生和本科生：制备并在仪器下观察功能化植物

面向有化学基础的学生，鼓励他们走进实验室，开展纳米材料制备实验，亲手制作功能植物，激发青少年学习化学的兴趣和热情。该科普实验跨及物理、化学、生物三门学科，引导他们用所学知识解释生活中的科学，培养科学思维。

3.3 面向社会大众：提升公众科学素养

面向社会大众，帮助大众区分“磷光”和“荧光”，科普“纳米”“纳米粒子”等前沿科学概念，从而提升公众的整体科学素养。

以浅显语言解释前沿科学，以生动画面引导大众认知，让大众体会化学之美。寓教于乐，为“激励广大科技工作者更加奋发有为，更好地动员全社会力量，更好地传播普及科技文明成果，提升全民科学素质”的目标尽绵薄之力。科普工作任重而道远，我辈义不容辞。

4 结语

本科普实验巧妙结合纳米功能材料与植物，设计出功能化植物。实验安全、绿色、有趣、易操作，适于各年龄段人群参与，让大众了解前沿又贴近生活的科学知识。同时，以有趣的动画、通俗的语言诠释科学概念，揭示纳米、磷光的原理，设计梯度展示和互动环节，多方位展现化学之趣，在青少年心中埋下科学的种子，助力提升全民科学素质。

参 考 文 献

- [1] Giacomo, D.; Daraio, C.; Maresca, B. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2015**, *112*, 4541.
- [2] Wong, M. H.; Giraldo, J. P.; Kwak, S. Y.; Koman, V. B.; Sinclair, R.; Lew, T. T. S.; Bisker, G.; Liu, P.; Strano, M. S. *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 264.
- [3] Stavrinidou, E.; Gabrielsson, R.; Gomez, E.; Crispin, X.; Nilsson, O.; Simon, D. T.; Berggren, M. *Sci. Adv.* **2015**, *1*, e1501136.
- [4] Gordiichuk, P.; Coleman, S.; Zhang, G.; Kuehne, M.; Lew, T.T.S.; Park, M.; Cui, J. Q.; Brooks, A. M.; Hudson, K.; Graziano, A. M.; *et al.* *Sci. Adv.* **2021**, *7* (37), eabe9733.
- [5] Zhu, Z. C.; Sun, Y.; Ma, T.; Tian, D.; Zhu, J. T. *Anal. Bioanal. Chem.* **2021**, *413*, 3291.
- [6] Kwak, S. Y.; Giraldo, J. P.; Wong, M. H.; Koman, V. B.; Lew, T. T. S.; Ell, J.; Weidman, M. C.; Sinclair, R. M.; Landry, M. P.; Tisdale, W. A.; *et al.* *Nano Lett.* **2017**, *17*, 7951.
- [7] Yu, Y.; Wang, J.; Zhu, Y. N.; Ge, M. Q. *J. Rare Earths* **2014**, *32*, 1196.
- [8] Guo, Y. T.; Huang, Y. M. *Key Eng. Mater.* **2010**, *428*, 421.
- [9] Jamalaiah, B. C.; Babu, Y. R. *Mater. Chem. Phys.* **2018**, *211*, 181.
- [10] Eeckhout, K. V. D.; Poelman, D.; Smet, P. F. *Materials* **2013**, *6*, 2789.
- [11] Li, Y.; Gecevicius, M.; Qiu, J. R. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2090.
- [12] Do, Y. R.; Bae, J. W. *J. Appl. Phys.* **2000**, *88*, 4660.
- [13] Matsuzawa, T.; Aoki, Y.; Takeuchi, N.; Murayama, Y. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 2670.
- [14] Novak, B. M. *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 422.