

花状纳米金和球形纳米金的催化活性对比研究

李林梅¹,罗颖²,李敏¹,宋太发¹

(1. 长沙医学院,长沙 410006; 2. 广西医科大学,南宁 530000)

摘要:以花状纳米金(AuNFs)或球形纳米金(AuNPs)为催化剂,硼氢化钠为供氢体,在不同温度下以对硝基苯酚为模板发生还原反应。结果表明,该催化反应温度与时间呈负相关。50℃时,AuNFs所需反应时间为7 min,37℃时所需时间为15 min,20℃时所需时间为45 min。该反应为准一级动力学反应。AuNFs的 E_a 值37.97 kJ/mol,比AuNPs的 E_a 值51.51 kJ/mol小,说明花状纳米金比球形纳米金具有更高的催化活性。

关键词:花状纳米金;球形纳米金;催化活性

中图分类号:Q614.123 文献标识码:A

A Comparison Study of the Catalytic Properties of Au-based Nanoflowers and Nanoparticles

LI Lin-mei¹, LUO Ying², LI Min¹, SONG Tai-fa¹

(1. Changsha Medical University, Changsha 410006, China; 2. Medical University of Guangxi, Nanning 530000, China)

Abstract: To explore the catalytic activity of gold nanoparticles in this paper is demonstrated. With sodium borohydride as the hydrogen donor, the catalytic reaction based on the reduction of p-nitrophenol by synthesized AuNFs or AuNPs was carried out at the different temperature. The results show that the reaction temperature was negatively correlated with the time. At 50℃, the reaction time of AuNFs was 7 min; at 37℃, AuNFs was 15 min; at 20℃, AuNFs was 45 min. The reaction was first order kinetics. And the E_a value of AuNFs was 37.97 kJ/mol, smaller than AuNPs' 51.51 kJ/mol. The catalytic activity of AuNFs is stronger than that of AuNPs.

Keywords: gold nanoflowers; spherical gold nanoparticles; catalytic activity

纳米材料在催化、光学、电学和生物医学等方面的独特性能受到越来越多的关注。在实际应用中,我们可通过调控纳米材料的尺寸、形状、组成和多孔性而优化其性能^[1-3]。

Singla等^[4]研究发现,镍纳米颗粒表现出较高的催化活性,温度较高时,镍催化剂对硝基苯酚的还原所需时间较短。Ishii等人^[5]制备了聚苯胺/Ag复合物,该复合物具有较高的催化活性。Endo等人^[6]研究了Au-Pt、Au-Pd和Pt-Pd树枝状纳米复合物的催化性能,三种复合材料的尺寸为2~4 nm。对于树枝状AuNPs复合材料而言,对硝基苯酚的反应速率取决于树枝状的

结构^[7]。

在前期工作中,我们在室温下以胰蛋白酶为模板一步合成了具有特定结构的花状纳米金。本论文的主要目的是定量评估花状纳米金和球形纳米金的催化活性。众所周知,纳米材料的催化活性取决于它的小尺寸效应。很显然,小尺寸的纳米材料由于具有更大的比表面积而催化活性更高。这种尺寸依赖性在多个体系中被验证^[8]。然而,对于不同类型的催化反应,并不是尺寸越小的纳米颗粒,催化性能更好。本文中我们以对硝基苯酚的加氢还原反应为模型,对比研究花状纳米金(80~120 nm)和小尺寸的球形纳

收稿日期:2013-12-18

基金项目:湖南省教育厅科研课题(11C0136)

作者简介:李林梅,女,1984年生,理学硕士,主要从事生物医药学研究。Email: xiexie112006@126.com。

通讯作者:宋太发,男,1982年生,硕士研究生学历,主要从事生物医药学研究。E-mail: songtaifa@163.com。

米金(10 nm)的催化活性。

1 实验

1.1 试剂与仪器

氯金酸、胰蛋白酶、抗坏血酸、4-硝基苯酚和硼氢化钠均为分析纯,实验用水为去离子超纯水(电阻率18.2 MΩ·cm)。观测仪器为LEO-1530型场发射扫描电子显微镜(SEM)、JEM2100型透射电子显微镜(TEM)、岛津公司UV2550型紫外-可见分光光度仪等。

1.2 实验方法

1.2.1 纳米金的制备

(1) 量取0.2 mM的氯金酸溶液8 mL与1 mg/mL的胰蛋白酶溶液1.6 mL(均为高纯水分散),充分搅拌混匀,保持氯金酸和胰蛋白酶的体积比为5:1,溶液pH值为5.0;加入一定量的0.015 M抗坏血酸(AA),使AA的浓度为3.0

mM,搅拌混匀,室温下放置60 min。反应后样品以高纯水反复洗涤、超声,15 000 r/m离心,收集样品。样品称量后分散于水中,使花状纳米金颗粒的浓度约为 1.6×10^{-2} mg/mL。

(2) 量取0.2 mM的氯金酸溶液8 mL,加入一定量的(0.015 M)AA,使AA的浓度为3.0 mM,搅拌混匀,溶液pH值为5.0;再加1 mg/mL的胰蛋白酶溶液1.6 mL,充分搅拌混匀,室温下放置60 min。反应后样品以高纯水反复洗涤、超声,15 000 r/m离心,收集样品。样品称量后分散于水中,使纳米金颗粒的浓度约为 1.6×10^{-2} mg/mL。

1.2.2 对硝基苯酚(4-NP)的催化反应

室温下,取两支10 mL试管,加入4-NP(0.05 mL 0.01 M)和NaBH₄(2.00 mL 0.1 M),搅拌均匀后,溶液呈黄色,加0.20 mL的金纳米催化剂(花状纳米金或球形纳米金),再加高纯水2.75 mL,使体系总体积为5.00 mL。同时,设置空白组,反应体系同上,金纳米催化剂用纯水代替(见表1)。

表1 对硝基苯酚催化反应体系

Table 1 The catalytic system of p-nitrophenol

项目	4-NP(0.01M) /mL	NaBH ₄ (0.1M) /mL	催化剂(1.6×10^{-2} mg·mL ⁻¹) /mL	补加水 /mL	总体积 /mL
空白	0.05	2.00	—	2.95	5.00
AuNFs	0.05	2.00	0.20	2.75	5.00
AuNPs	0.05	2.00	0.20	2.75	5.00

通过紫外-可见分光光度仪监测反应体系中4-NP和产物对氨基苯酚(4-AP)的吸收峰变化。设置3组实验,分别在20 °C、37 °C、50 °C水浴中反应,直至溶液无色时终止反应。预先将比色杯和未加金催化剂的反应体系在水浴中温育20 min,加入金催化剂后,立即扫描500~200 nm的波段。之后,每隔60 s监测1次,并记录,直至反应完全(注:为了减少温度变化的影响,之后的反应直接在比色杯中进行)。

2 结果与讨论

2.1 纳米金的表征

图1(a)和(b)分别为花状纳米金和球形纳米金的透射电镜图。紫外-可见分光光度图谱显

示,AuNFs的最大吸收峰为580 nm,而AuNPs的最大吸收峰为530 nm。单个AuNFs由多个小花瓣状纳米粒子组成,小纳米粒子以胰蛋白酶为模板聚集形成大粒径纳米颗粒。而AuNPs是AA还原的小纳米颗粒,由于胰蛋白酶的存在,导致颗粒团聚。AuNFs与AuNPs在电镜下观察,对比发现,AuNFs的小粒子之间存在间隙,这种间隙有利于电子的转移,由此猜想,AuNFs应该具有较高的催化活性。

2.2 纳米金催化剂的活性对比

贵金属纳米粒子能用于对硝基苯酚的还原反应,反应过程中颜色的变化为监测反应动力学常数提供了一条很好的途径^[8-9]。硼氢化钠加氢还原对硝基苯酚的反应体系定量评价AuNFs和AuNPs的催化活性。

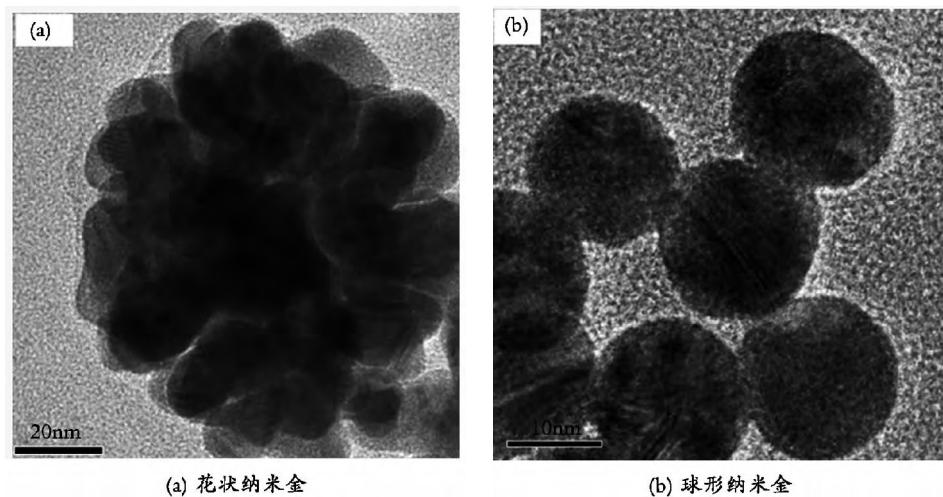


图1 花状纳米金和球形纳米金的透射电镜图

Fig. 1 TEM image of Au nanoflowers and spherical gold nanoparticles: (a) Au nanoflowers; (b) spherical gold nanoparticles

在无金纳米催化剂的空白体系中,该催化反应无法进行。在金纳米催化剂存在的体系中4-NP能被还原成4-AP。图2(以37℃反应体系为例)为反应过程中不同时间点监测的紫外-可见吸收光谱图。在AuNFs或AuNPs的催化下,4-NP逐渐还原成对4-AP。反应终止时4-NP的最大吸收峰400 nm消失,只观察到产物4-AP在300 nm的最大吸收峰。

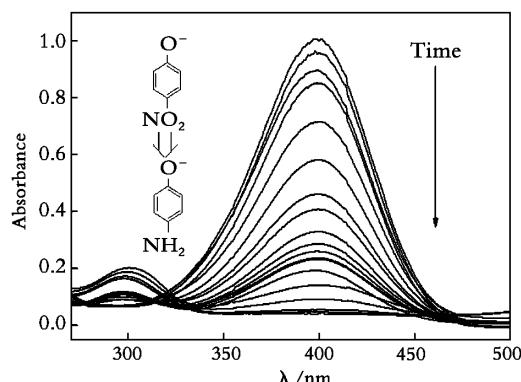


图2 对硝基苯酚转化为对氨基苯酚的时间变化图

Fig. 2 The extinction spectra at different reaction times, indicating the disappearance of the peak for p-nitrophenol due to the reduction of $-NO_2$ group into $-NH_2$ group

在紫外-可见光谱的监测中,400 nm的吸收峰比300 nm的吸收峰变化幅度大,更敏感。选择400 nm吸收峰作为反应进程的监测,同时也是反应动力学的一个计算参数。在该动力学实验中4-NP和NaBH₄的最初浓度分别为1.0 ×

10^{-4} 和 4.0×10^{-2} M,而以金为基础的催化剂浓度均为 1.6×10^{-2} mg/mL,使AuNFs和AuNPs在反应体系中的金原子量尽量保持相同。

4-NP的加氢还原反应以金纳米颗粒为催化剂。当金纳米催化剂加入反应体系中,催化剂与4-NP会有一个吸附时间,记为 t_{ads} 。在这段时间内,体系中的4-NP吸附到金催化剂表面,达到一个动力学的平衡状态,直至反应开始。相比于AuNPs,AuNFs具有最短的吸附时间 t_{ads} ,如图3所示。这表明,AuNFs对4-NP的还原具有更高的催化活性。在不同温度下,AuNFs比AuNPs的反应时间短。50℃时,花状纳米金的反应时间为7 min,球形纳米金约为15 min;37℃时,花状纳米金约为15 min,球形纳米金约为45 min;20℃时,花状纳米金约为45 min,球形纳米金约为65 min。可见,催化反应温度与时间呈负相关。

由于在反应中BH₄⁻的浓度大大过量,其浓度可认为是一个常量,因此4-NP的还原可认为是准一级动力学反应^[10]。将紫外-可见分光光度仪监测的数据,通过自然对数处理,得出一系列 $-\ln I_{ext}$ 值。在吸附时间 t_{ads} 之后, $-\ln I_{ext}$ 与时间成线性关系,进一步证明该反应是准一级动力学反应。

根据这些数据,我们采用Arrhenius方程 $k = Ae^{-E_a/RT}$,计算反应速率常数 k 。Arrhenius方程的另外一种形式为 $\ln k = \ln A - E_a/RT$ 。 $\ln k \sim 1/T$ 关系图为一直线(图4),由斜率可得表观活化能 E_a ,由截距可得指前因子 A 。表2为不同反应温

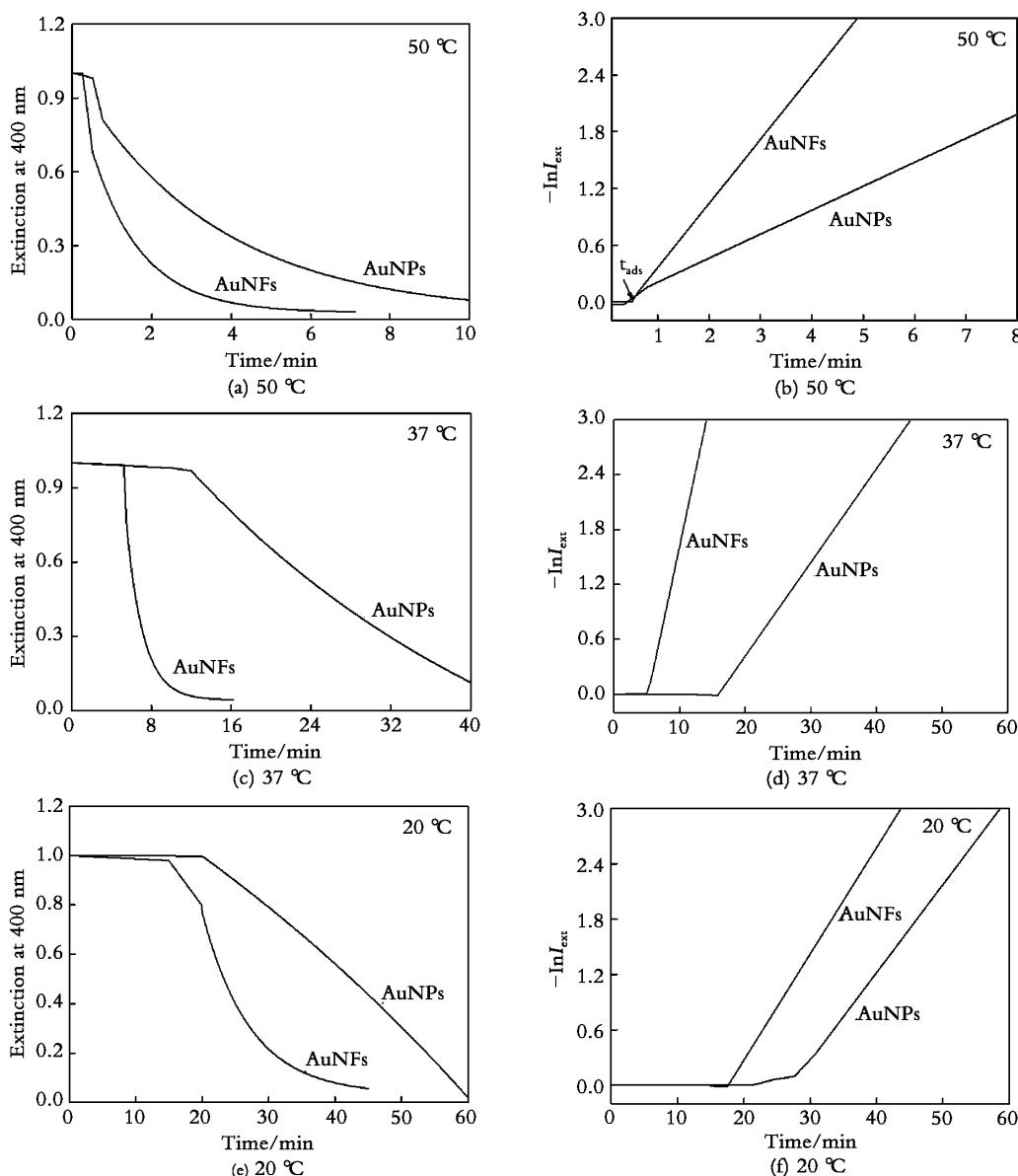


图3 不同温度下的动力学曲线

Fig. 3 Extinction (normalized against the initial point) at the peak position for p-nitrophenol (400 nm) as a function of time and plots of $-\ln I_{ext}$ against time at three different temperatures

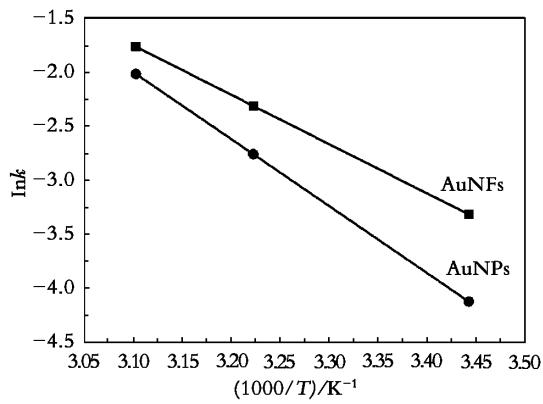
图4 $\ln k \sim 1000/T$ 的线性图

Fig. 4 The liner graph of $\ln k \sim 1000/T$ catalyzed by AuNFs and AuNPs

度时各个实验的反应速率常数。通过计算斜率 $-E_a/R$ 求得表观活化能 E_a 。AuNFs(37.97 kJ/mol) 比 AuNPs(51.51 kJ/mol) 的活化能低, 说明 AuNFs 具有更高的催化活性。

这种催化活性的相对增强, 可能与花状纳米金的结构有关。花瓣样纳米颗粒组成的花状纳米金在电子转移中更具优势, 能同时肩负氧化和还原的电子转移, 使得氧化和还原反应在同一颗粒上进行。同时, 4-NP 在催化剂表面的吸附对反应进程有决定性影响。由此可知, 比表面积大的催化剂具有更高的催化活性。

表2 AuNFs 和 AuNPs 的 k 、 E_a 、 A 、 ΔS 归纳

Table 2 Summary of the Reaction Rate Constant (k) , Activation Energy (E_a) , Pre-Exponential Factors (A) , and the Entropy of Activation (ΔS) for AuNFs and AuNPs

Items	k/min^{-1}			E_a /(kJ • mol ⁻¹)	A /min ⁻¹	ΔS /(J • mol ⁻¹ • K ⁻¹)
	20℃	37℃	50℃			
AuNFs	0.039	0.117	0.161	37.97	2.44×10^5	103.14
AuNPs	0.021	0.057	0.148	51.51	2.97×10^7	143.06

3 结论

以金纳米颗粒(AuNFs 或 AuNPs) 为催化剂, 以硼氢化钠为供氢体 4-NP 加氢还原为 4-AP 的催化反应温度与时间呈负相关。该反应为准一级动力学。AuNFs 的 E_a 值 37.97 kJ/mol , 比 AuNPs 的 E_a 值 51.51 kJ/mol 小, 因此, AuNFs 比 AuNPs 具有更高的催化活性。

参考文献:

- [1] Radha Narayanan , Mostafa A. El-Sayed. Shape-dependent catalytic activity of platinum nanoparticles in colloidal solution [J]. Nano Lett , 2004 , 4: 1343—1348.
- [2] Kuroda K , Ishida T , Haruta M. Reduction of 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol over Au nanoparticles deposited on PMMA [J]. J Moleculer Catal A: Chem , 2009 , 298: 7—11.
- [3] Chang Y C , Chen D H. Catalytic reduction of 4-Nitrophenol by magnetically recoverable Au nanocatalysts [J]. Journal of Hazardous Materials , 2009 , 165: 664—669.
- [4] Singla M L , Anjali N , Vikram M *et al*. Catalytic behavior of Nickel Nanoparticles stabilized by lower alkylammonium bromide in aqueous medium [J]. Appl Catal A: Gen 2007 , 323: 51—57.
- [5] Takayuki I , Eisuke N , Haruma K. Preparation of core-shell particles having poly (Aniline) shell and their application [J]. Kobunshi Ronbunshu , 2007 , 64: 56—61.
- [6] Endo T , Kuno T , Yoshimura T , Esumi K. Preparation and catalytic activity of Au-Pd , Au-Pt , and Pt-Pd binary metal dendrimer nanocomposites [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology , 2005 , 5: 1875—1882.
- [7] Hayakawa K , Yoshimura T , Esumi K. Preparation of gold dendrimer nanocomposites by laser irradiation and their catalytic reduction of 4-Nitrophenol [J]. Langmuir , 2003 , 19: 5517—5521.
- [8] Baker T A , Liu X , Friend C M. The mystery of gold's chemical activity: local bonding , morphology and reactivity of atomic oxygen [J]. Chem Phys , 2011 , 13: 34—46.
- [9] Marc Schrinner , Matthias Ballauff , Yaron Kauffmann *et al*. Single nanocrystals of platinum prepared by partial dissolution of Au-Pt Nanoalloys [J]. Science , 2009 , 323: 617—620.
- [10] Joongoo Lee , Ji Chan Park , Hyunjoon Song. A nanoreactor framework of an Au@ SiO₂ yolk/shell structure for catalytic reduction of p-Nitrophenol [J]. Adv Mater 2008 , 20: 1523—1528.

(编辑: 房威)