

金纳米棒核/贵金属壳杂化纳米结构的 可控制备和性质调控*

张珂¹ 刘建波¹ 胡晓娜¹ 向彦娟² 冯莉莉¹ 何伟伟¹
侯帅¹ 郭玉婷¹ 纪英露¹ 周维亚² 解思深² 吴晓春^{1,†}

(1 国家纳米科学中心 中国科学院纳米标准与检测重点实验室 北京 100190)

(2 中国科学院物理研究所 北京凝聚态物理国家实验室 北京 100190)

摘要 贵金属纳米颗粒由于其独特的光学及催化性能引起了人们的广泛关注,而这些性能与纳米颗粒的尺寸、形貌、结构组成等密切相关。目前如何有意识地控制晶体生长过程,以得到人们需要的纳米结构和组成,仍具有相当大的挑战性。文章重点介绍了利用具有特定形貌和晶面组成的金纳米棒(Au nanorods)作为种子,借助形成核/壳结构,诱导了 Ag, Pd, Pt 棒状纳米结构的形成,并实现了对杂化纳米结构光学和催化性能的调控,进一步扩展了贵金属纳米结构的应用范围。作者的研究结果表明,形成杂化纳米结构是性能调控的一种有效方式。

关键词 贵金属纳米结构,金纳米棒,表面等离子共振吸收,电催化,类酶催化

Controlled synthesis and tunable properties of noble-metal hybrid nanostructures with gold nanorods as cores

ZHANG Ke¹ LIU Jian-Bo¹ HU Xiao-Na¹ XIANG Yan-Juan²
FENG Li-Li¹ HE Wei-Wei¹ HOU Shuai¹ GUO Yu-Ting¹
JI Ying-Lu¹ ZHOU Wei-Ya² XIE Si-Shen² WU Xiao-Chun^{1,†}

(1 *Key Laboratory of Standardization and Measurement for Nanotechnology of the Chinese Academy of Sciences, National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China*)

(2 *Beijing National Laboratory of Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Beijing 100190, China*)

Abstract Noble-metal nanoparticles have attracted tremendous interest on account of their merits in optics and catalysis. Their properties are strongly dependent on size, shape and composition. However, it is still a great challenge to control the growth process of metal nanocrystals to achieve a desired shape. In this paper, we describe the use of single crystalline Au nanorods (NRs) with fixed facets and unique optical properties as seeds to prepare various core-shell hybrid nanostructures, including Au@Pd nanobars, arrow-headed Au NRs, Au nanooctahedra, orange segment-like Au@Ag nanoparticles, Au@Pt island NRs, and Au@PtAg island alloy NRs. The optical and catalytic properties of hybrid nanostructures are regulated via the composition and structure. Our investigations indicate that the formation of hybrid nanostructures is an effective way to tailor the properties of nanomaterials.

Keywords noble-metal, gold nanorods, surface plasmon resonance, electrocatalysis, enzyme mimetics

* 国家自然科学基金(批准号:20773032;10874015)、国家重点基础研究发展计划(批准号:2006CB932602;2011CB932802)资助项目
2010-11-01 收到

† 通讯联系人, Email: wuxc@nanoctr.cn

1 引言

贵金属纳米颗粒,特别是金和银,因其独特的表面等离子共振(surface plasmon resonance, SPR)特征及与 SPR 相关的应用近期受到了广泛关注^[1].除了与颗粒尺寸有关外,SPR 特征与颗粒的形貌和结构有更密切的关联,因此,贵金属纳米颗粒形貌可控的合成研究是贵金属纳米结构研究的一个热点^[2].图 1(a)显示出目前实验上可制备出的各种形状和结构的金纳米颗粒.其中金纳米棒(gold nano-rods, Au NRs)引起了研究人员的极大兴趣.金纳米棒的 SPR 特征分成两部分:一部分是自由电子沿着纳米棒长轴方向的集体振荡,称为纵向 SPR (longitudinal SPR, LSPR),其峰位置与纳米棒的长径比(纳米棒长度和直径之比)密切相关(呈直线关系);另一部分是自由电子沿着纳米棒短轴方向的集体振荡,称为横向 SPR (transverse SPR, TSPR),其峰位置对纳米棒的长径比不敏感.如图 1(c)所示,保持金纳米棒的体积不变,将长径比从 2 调到 4.9,其 LSPR 峰位发生很大的移动,从 610nm 红移到 880nm;而 TSPR 峰位只发生较小的移动,从 517nm 蓝移到 508nm.应该说,金纳米棒长径比所依赖的光学性质赋予了此类材料更多的功能特性.例如,其增强的近红外吸收使得金纳米棒成为癌症光热治疗的一个优秀的候选者.

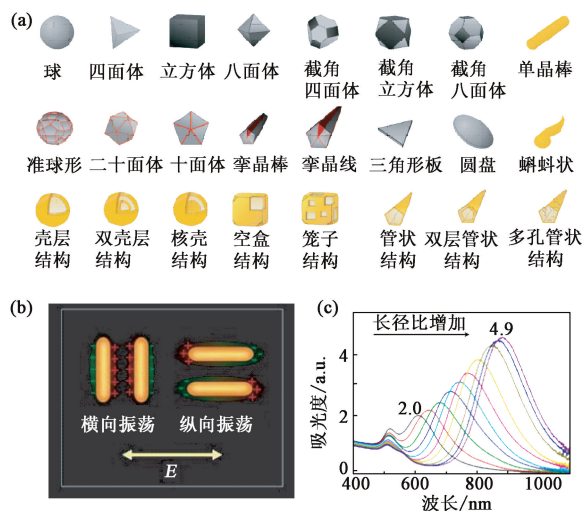


图 1 (a)不同形状的金纳米颗粒^[2]; (b)金纳米棒的表面等离子共振特征; (c)金纳米棒的长径比与其光学性质的依赖关系曲线

另一方面,随着纳米材料研究的不断深入,单一组分的纳米结构已不能满足实际应用的需求,构建

具有多种功能特性的纳米结构是纳米材料研究的另一个重要发展方向.它不仅丰富了纳米结构的种类和增强了其功能特性,而且有可能带来不同于单一材料的、更加独特的新性质和新功能.例如,Pt 对甲醇氧化反应、氧气还原反应、有机加氢反应、汽车尾气氧化反应以及其他许多化学反应(尤其是对甲醇或甲酸氧化反应及氧气还原反应)都有很好的催化作用,这也使其成为燃料电池中的主导电极材料.然而,纯 Pt 容易吸附燃料小分子氧化的中间产物,如 CO 等,造成催化剂中毒而丧失活性.而缓解中毒效应最为有效的方式之一就是与其他金属(如 Ru, Au 等)形成双金属纳米结构.双金属或者多金属纳米结构被认为是一种新型的纳米材料,近年来,对这类新材料的合成、性质及潜在应用和开发等方面进行的研究备受关注.

由于 SPR 性质对棒状纳米颗粒的长径比有强烈的依赖性,合成不同长径比的贵金属纳米棒可望显著调控其光学性质.然而到目前为止,在常用的 4 种贵金属(金、银、铂、钯)纳米材料中,只有金纳米棒的制备技术和长径比调控手段最为成熟.基于此,我们设计了以金纳米棒为模板,通过形成核/壳结构来得到其他 3 种金属的棒状结构(Au@Pd, Au@Ag, Au@Pt).在对生长过程深入分析的基础上,我们研究了杂化纳米结构 SPR 性质和基于 SPR 的介电传感性质以及表面增强拉曼散射(surface enhanced Raman scattering, SERS)性质等.此外,发现了贵金属杂化纳米结构具有新颖的类抗坏血酸酶和类过氧化物酶活性,且催化活性表现出成分和结构依赖性,从而实现了催化性能的可调控.上述研究工作扩展了贵金属杂化纳米结构在生物传感、燃料电池、生化检测等方面的应用前景.我们的研究表明,形成多组分杂化结构,利用成分和结构调控是优化纳米材料光学和催化性能的一种有效途径.

2 金纳米棒诱导贵金属杂化纳米结构的形成

鉴于贵金属纳米颗粒形状对其光学和催化性质有显著影响,因此,形状可控的合成是该研究领域的一个热点问题.但是目前大部分的合成都是经验性的,要实现对特定形状(晶面)的有意控制仍然面临着很大的挑战^[2,3].种子调控的方法被广泛应用于贵金属纳米结构的可控生长.通常所用的种子多为

球形晶种,在随后的生长过程中,种子的几何对称性被随机打破,从而诱导了各向异性生长,不同晶面的相对生长速度决定了纳米颗粒的最终形貌^[4].目前,如何有意识地控制对称性打破还是一个尚未解决的问题.因此,如果采用具有特定已知晶面组成的纳米结构作为种子,既可以避免对称性被随机打破,又可以通过不同晶面的生长行为来有意识地控制不同晶面的生长速度,为有效地控制金属纳米颗粒的生长,为得到特定形貌的纳米结构提供了可行性.

金纳米棒具有独特的晶面结构:侧面是由4个较大的 $\{110\}$ 面和4个较小的 $\{100\}$ 面交替组成,顶端则由4个 $\{111\}$ 面和4个 $\{110\}$ 面围成,以 $\{100\}$ 面封口(见图2)^[5].不稳定 $\{110\}$ 面的存在赋予了金纳米棒较高的反应活性,因此,具有独特高活性表面和丰富晶面组成的金纳米棒,可以作为一种很好的生长模板,来研究贵金属纳米颗粒形状控制的生长及生长过程中高表面能表面的演化.

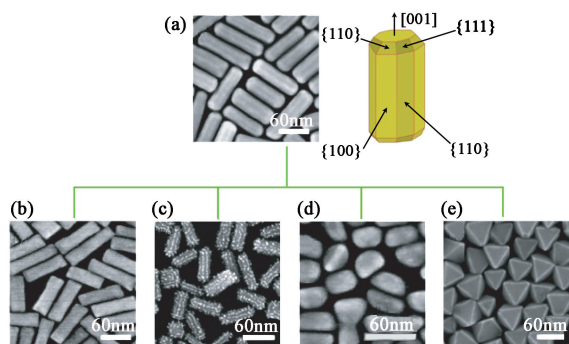


图2 金纳米棒作为模板诱导得到的贵金属杂化纳米结构的SEM图像(a)Au纳米棒及其晶面组成示意图;(b)Au@Pd纳米长方体;(c)Au@Pt纳米结构;(d)Au@Ag纳米晶;(e)Au八面体

在金纳米棒上生长Pd时,4个 $\{110\}$ 侧面的生长速率快于4个 $\{100\}$ 侧面,导致 $\{110\}$ 侧面的消逝,从而形成长方体形状的纳米棒(见图2(b)).与 $\{100\}$ 面相比, $\{110\}$ 面是高能面,降低表面能,以得到热力学上相对更稳定的、由 $\{100\}$ 面组成的长方体,是Pd生长的驱动力^[6].Pd(3.89Å)与Au(4.08Å)晶格常数相差4.6%,因此Pd在Au纳米棒上的生长也可能是岛状成核生长过程,从而形成Pd纳米颗粒.Yang等利用电化学合成的Au纳米棒作为种子来生长Pd时,得到的是直径为2—4nm的Pd纳米颗粒组成的壳层^[7].

在Au纳米棒上生长Ag时^[8],通常得到的是哑铃状的结构^[8].这是由于十六烷基溴化铵(CTAB)分子与Au纳米棒侧面的 $\{110\}$ 面作用较强^[9](CTAB是一种表面活性剂分子,是在纳米棒制备过

程中加入的),从而抑制了 $\{110\}$ 面的生长,导致更多的金属沉积在棒的两端,最终形成哑铃状的结构.我们发现,除了哑铃状结构外,还可以得到桔子瓣状结构的纳米晶^[10].当生长溶液中 Ag^+ 浓度较低时,Ag壳层均匀包覆在Au纳米棒上,形貌仍为圆柱状结构;但当 Ag^+ 浓度较高时,则形成桔子瓣状的纳米晶.在桔子瓣生长过程中,Ag原子沿Au纳米棒横轴方向的生长速度大于沿纵轴方向的生长速率.与圆柱状Au纳米棒相比,桔瓣状Au@Ag纳米晶的横截面为正方形,由4个 $\{100\}$ 面组成.非常有趣的是,金纳米棒并不在正方形的中心,而是离其中的一个角更近(见图3(a),(b)).迄今为止,另外两个研究小组也观察到了这一现象,但其形成机制还不清楚.

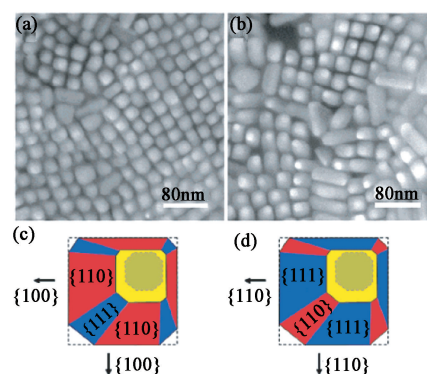


图3 (a)和(b)为直立桔瓣状Au@Ag纳米晶SEM俯视图;(c)和(d)为可能的生长机制示意图^[10]

在Au纳米棒上生长Au时,可以得到均匀生长的圆柱状、顶端生长的哑铃状和八面体结构的金纳米晶^[7,11].我们通过调控生长条件得到了八面体金纳米晶.通过监测生长动力学发现,箭头状的金纳米棒是由原始圆柱状Au纳米棒向正八面体转变的中间态.具体生长机制如下(见图4):原始Au纳米棒由于两端的CTAB较中间稀松,Au原子优先在两端生长,使得两头比中间部分更大一些.两端的4个不稳定的 $\{110\}$ 面生长速度较4个 $\{111\}$ 面生长速度快,从而逐渐缩小,直到最终消失;而4个 $\{111\}$ 面则不断扩大,其交点形成箭头尖锐的顶点.与此同时,Au纳米棒侧面的 $\{110\}$ 面和 $\{100\}$ 面的竞争生长,最后导致 $\{110\}$ 面的消失,侧面从原始Au纳米棒的8个侧面变成4个侧面.在顶端连接4个 $\{111\}$ 面和中间4个 $\{100\}$ 面的位置出现了4个小的三角形 $\{110\}$ 面.继续生长时,箭头形成过程中新出现的不稳定 $\{110\}$ 面开始快速生长,当两端的 $\{110\}$ 面相向生长碰到一起时,形成截角八面体.截角的 $\{110\}$ 面继续生长、缩小,最后得到正八面体.在我们的实验中, Ag^+ 对产物形状的调控作用显著,它调整了

{110}面与其他晶面的生长速度,使{110}面优先生长,从而获得了箭头状 Au 纳米棒和正八面体的 Au 纳米晶^[11]. 其他研究组通过添加聚乙烯吡咯烷酮或硫醇分子,阻止顶端{111}面的生长,或通过添加酸,显著降低纳米晶的生长速度,也可以得到热力学上稳定的八面体金纳米晶^[12].

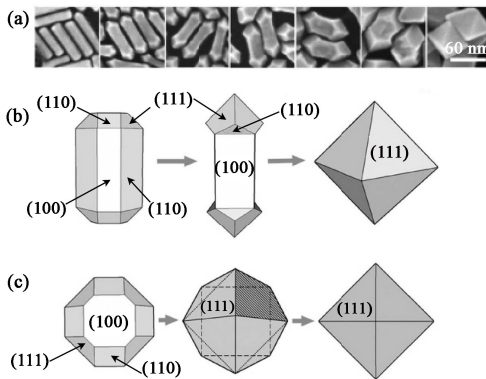


图4 (a)圆柱状 Au 纳米棒生长为正八面体金纳米晶的过程中中间体的 SEM 图像;(b)和(c)为生长机理的示意图,其中(b)为侧视图,(c)为俯视图^[11]

与 Pd 类似,生长 Pt 时,4 个{110}侧面的生长速率快于 4 个{100}侧面,导致{110}侧面的消逝,从而形成长方体形状的纳米棒. 与 Pd 不同的是,Pt 在 Au 纳米棒上的生长主要表现为岛状生长模式,如图 2(c)所示^[13]. 由于 Pt-Pt 键离解能高于 Au ($E_{Pt-Pt}=306.7\text{ kJ/mol}$, $E_{Au-Au}=226.2\text{ kJ/mol}$),Pt 在 Au 纳米棒上的生长倾向于自成核的岛状生长模式^[14].

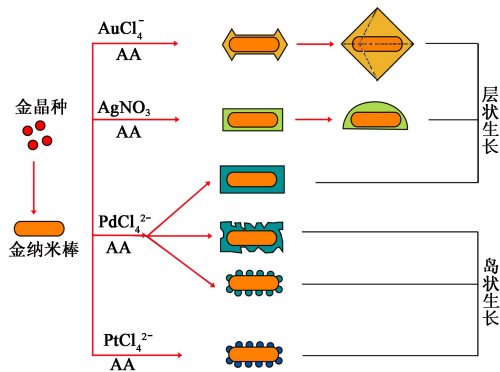


图5 Au, Ag, Pd 和 Pt 在 Au 纳米棒上生长的示意图(其中 AA 为抗坏血酸)

综上所述, Pd, Ag, Au 以及 Pt 在 Au 纳米棒上的生长均为热力学控制的生长. 生长基本为外延生长并伴随着高能{110}面的消逝,但对不同的金属,该面消逝的方式不尽相同,因而导致最终形成不同的形状(见图 5). 在 Pd 和 Pt 的情况下,侧向 4 个{110}面的快速生长导致形成长方体形状的纳米棒

(见图 2(b)和(d)). 在生长 Ag 的情况下,端头{100}面生长速率的差异导致了各向异性桔瓣状纳米晶的形成(见图 2(c)). 在金纳米棒上生长 Au 时,则得到正八面体形状的金纳米晶(见图 2(e)). Ag 在 Au 纳米棒表面的生长主要表现为层状生长模式(Frank-van der Merwe mode),而 Pt 的生长则主要表现为岛状生长模式^[15]. 一个有趣的问题是,当 Pt 和 Ag 共生时,会出现什么情况呢? 我们发现, Pt 的岛状生长模式起主导作用. 例如,我们固定 Pt 的量,增加 Ag 的量,则可以在较宽的组成范围内在 Au 纳米棒上合成岛状 PtAg 合金纳米结构,如图 6 所示^[16]. 因此, Pt 的引入改变了 Ag 在 Au 纳米棒上的生长模式. 形成合金结构也是调控结构的一个有效途径.

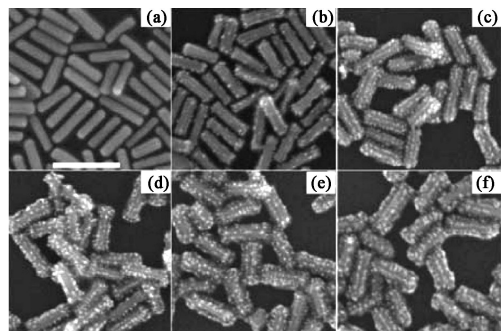


图6 各种纳米棒的 SEM 图片 (a) Au 纳米棒; (b) Au@Pt 纳米棒; (c), (d), (e), (f) 为 Au@PtAg 纳米棒(其中 Pt/Au=0.27, Pt/Ag 值为 0(图(c)), 1/3(图(d)), 1/1(图(e)) 和 5/1(图(f)))^[16]

3 贵金属杂化纳米结构的光学性质

与 Au 和 Ag 相比, Pd 纳米晶在可见光谱区没有明显的 SPR 特征吸收. Xia 等通过合成 ~50nm 的 Pd 立方体纳米晶,将其 SPR 带调控到与 Ag 纳米颗粒相近的位置(~400nm)^[17]. 进一步变为多孔 Pd 纳米笼后, SPR 可红移到 520nm^[18]. 我们以金纳米棒为模板,形成 Au 核/Pd 壳纳米棒则赋予了 Pd 更宽范围的 LSPR 可调性,如图 7 所示^[19]. 随着 Pd 壳层厚度的增加, Au@Pd 纳米棒的 LSPR 呈现出了一个先红移后蓝移的现象,而在此过程中,纳米棒的长径比不断下降. 对于单质金属纳米棒,如 Au 和 Ag,固定棒的体积,其 LSPR 峰位主要取决于棒的长径比. 随长径比增加, LSPR 逐渐向长波方向移动. 而对双金属纳米棒,整个棒的 LSPR 则受内核 Au 纳米棒和外壳层 Pd 的共同影响. 我们认为,当 Pd/Au 较小时, Pd 层厚度很小,壳层结构的 LSPR 位于金核的长波侧,二者之和导致红移;与此同时,

长径比的下降也较小,这样的净效果是整个棒 LSPR 发生红移.当 Pd 壳层厚度持续增加时,其 LSPR 逐渐移至金核的短波侧,加之整个棒长径比的进一步降低,二者都导致 LSPR 蓝移.与金纳米棒相比,随 Pd 壳层厚度增加,Au@Pd 纳米棒的 LSPR 吸收强度逐渐下降,且峰不断宽化.

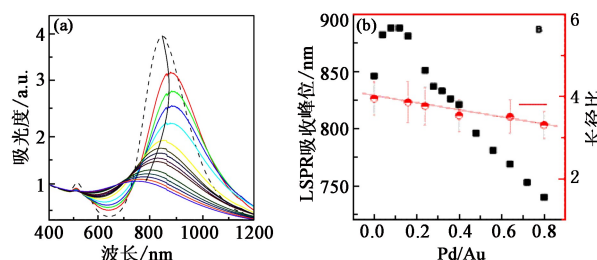


图 7 (a) Au 纳米棒以及随 Pd 层厚度增加,Au@Pd 纳米棒的紫外/可见/近红外吸收光谱;(b) 随 Pd/Au 比值的增大,Au@Pd 纳米棒 LSPR 峰位以及长径比的变化趋势^[19]

多孔结构的形成可以导致更大程度的 SPR 红移,这一点在 Au@Pt 岛状纳米棒上得到很好体现:随 Pt/Au 比值的增加,Au@Pt 纳米棒的 LSPR 峰位一直红移(见图 8).与前述 Au@Pd 纳米棒类似,是内核 Au 纳米棒与外壳层 Pt 共同作用的结果.由于是岛状生长模式,Pt 壳层可以看成是多孔结构,随着 Pt/Au 比增加,岛状结构多孔度增加,因此产生 LSPR 的持续红移^[13].与 Pd 类似,随 Pt/Au 比值的增加,伴随着峰强度下降和峰展宽,这源于 Pt 对内核 Au 纳米棒的屏蔽和衰减.

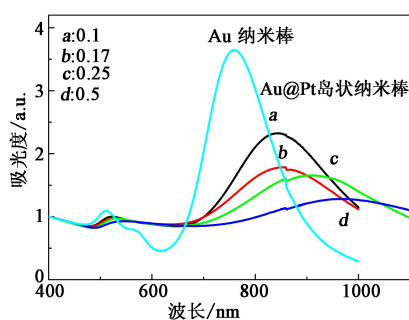


图 8 Au 纳米棒(曲线为淡蓝色)及具有不同 Pt/Au 比值的 Au@Pt 岛状纳米棒(曲线 a,b,c,d 分别为黑色、红色、绿色、蓝色)紫外/可见/近红外吸收光谱(见本期《物理》网刊彩图,下同)^[13](曲线 a,b,c,d 的 Pt/Au 比值分别为 0.1,0.17,0.25,0.5)

与 Au 相比,Ag 纳米晶在可见光谱区的 SPR 峰强和 SERS 增强都远远高于 Au 的纳米晶.形成 Au@Ag 纳米晶后,随 Ag/Au 比增加,LSPR 发生蓝移,峰强度增强,峰宽也有所窄化(见图 9)^[10].LSPR 蓝移源于 Ag 的介电特征和整个纳米棒长径比的下降;峰强度和峰宽的变化则源于 Ag 的介电特征.与 Au 纳米棒相比,Au@Ag 纳米晶水溶胶由

于增强的吸收/散射,呈现非常鲜亮的色彩.

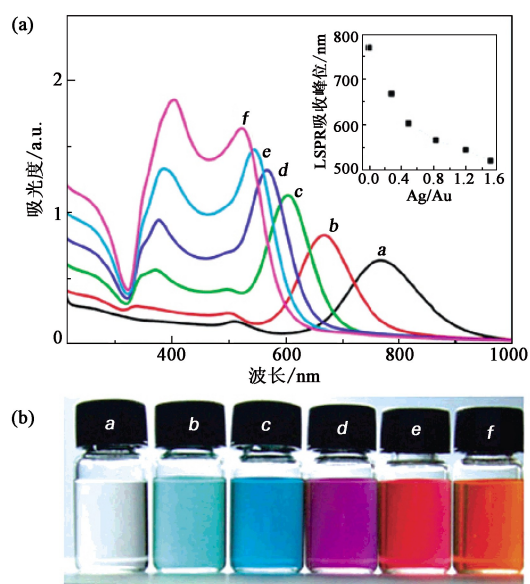


图 9 (a) Au@Ag 纳米晶紫外/可见/近红外吸收光谱(插图为 LSPR 峰位随 Ag/Au 比值增加蓝移变化的趋势^[10]);(b) 相应纳米晶水溶胶的图片

LSPR 带的一个应用是基于 SPR 的传感.对于纯 Pd 纳米颗粒,其 SPR 峰很宽且强度较弱,因此较难应用于基于 SPR 的传感.形成 Au@Pd 纳米棒后,当 Pd/Au 比值较小时,与内置 Au 纳米棒核相比,Au@Pd 纳米棒的 LSPR 带只发生略微的强度降低和宽化,仍具有完好的 LSPR 峰形,为开发基于 Pd 纳米材料的 SPR 传感提供了可能(见图 10).在 Pd/Au 比值较小时,改变内核 Au 纳米棒的长径比,可以得到一系列不同 LSPR 带的 Au@Pd 纳米棒,为多波段同时标记提供了可能.随着溶液折射率的增加,纳米棒的 LSPR 逐渐红移,表明其进行传感的可行性.

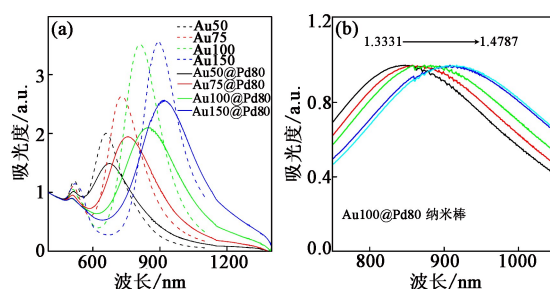


图 10 (a) 4 种不同长径比的 Au 纳米棒及固定 Pd/Au 比为 0.16 时对应的 Au@Pd 纳米棒的可见/近红外吸收光谱;(b) Au100@Pd 纳米棒 LSPR 峰随溶剂折射率的变化^[19](图中 1.3331→1.4787 表示溶剂折射率的变化)

同样地,当少量的 Pt 沉积在 Au 纳米棒上,Au@Pt 岛状纳米棒具有明显红移的 LSPR 吸收峰,

且峰宽展宽也较小(FWHM: $\sim 0.42\text{eV}$). 由于红移的吸收带, Au@Pd 和 Au@Pt 纳米棒均比对应的 Au 纳米棒具有高的介电敏感性, 且介电敏感性与 LSPR 呈直线关系: LSPR 峰位波长越长, 介电敏感性越大(见图 11).

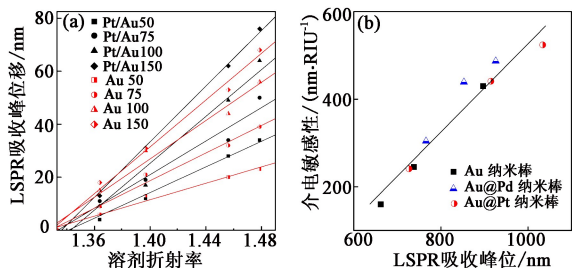


图 11 (a) 4 种不同长径比的 Au 纳米棒及固定 Pt/Au 比值为 0.17 时所对应的 Au@Pt 纳米棒 LSPR 峰位随溶剂折射率的变化, 直线斜率表示纳米棒的介电敏感因子; (b) 不同长径比的 Au 纳米棒、Au@Pd 纳米棒和 Au@Pt 纳米棒介电敏感性与其 LSPR 峰位的关系^[13](图中 RIU 为折射率, $\text{nm} \cdot \text{RIU}^{-1}$ 表示纳米棒的 LSPR 峰位移动随溶剂折射率变化的敏感性)

图 12 展示了不同 Pd 层厚度 Au@Pd 纳米棒对 R6G SERS 的增强效应(R6G 是一种化学药品的缩写, 名字为罗丹明 6G, 在拉曼检测中作为信号分子) 随 Pd 壳层厚度增加, 增强因子呈指数衰减的趋势. Pd 本身 SERS 较低, Au@Pd 纳米棒 SERS 增强主要源于内核 Au 纳米棒的电磁增强; Pd 层厚度增加, 对内核 Au 的屏蔽效应越强, 导致 SERS 增强减弱. 通过选择合适长径比的 Au 纳米棒以及 Pd 层厚度, 可以利用 Au@Pd 纳米棒 LSPR 与激发光以及散射光的共振耦合, 来实现更大的电磁增强效应, 为开发 Pd 作为 SERS 活性材料提供了可行性.

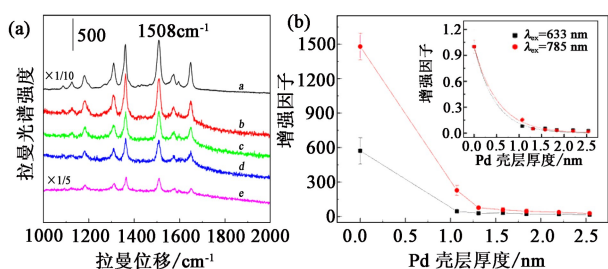


图 12 (a) 曲线 a—d 分别为 Au 纳米棒, Pd 层厚度为 1.1 nm, 1.3 nm 和 2.5 nm 的 Au@Pd 纳米棒对 R6G 的 SERS 光谱, 曲线 e 为 1 mM R6G 的拉曼光谱; (b) 增强因子随 Pd 壳层厚度的指数衰减关系^[19]

上面的研究表明, 以 Au 纳米棒为种子, 借助核/壳的形成, 可以得到其他贵金属材料的棒状结构的纳米晶; 进一步通过调控内置金核的长径比或壳层的厚度可以调控材料的光学性质.

4 贵金属杂化纳米结构的催化性质

4.1 甲醇电催化性质

组分和结构的改变对材料的催化性能改善起着很重要的作用. 以 Au@PtAg 合金纳米结构为例, 在甲醇的电催化氧化中, 随着组分中 Pt 含量的增加, 电化学活性表面(EAS)逐渐增大, 表明 Pt 是其中具有催化活性的成分; 与此同时, Ag 的氧化峰明显下降, 表明合金化后 Ag 的稳定性显著提高. 不同 Ag/Pt 比值的合金纳米结构均表现出比纯 Pt 有更强的抗 CO 中毒能力. 在特定的合金组成(如 Au@Pt_{0.62}Ag_{0.38} 纳米棒)中, 几乎没有中毒现象. 因此, 通过调控合适的 PtAg 合金组分, 可以最大限度地优化其电催化性能(见图 13)^[20-22].

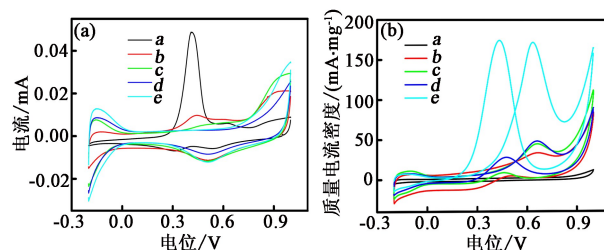


图 13 Au@Ag_{0.85} 纳米棒(曲线 a)以及 Au@PtAg 合金纳米棒修饰的玻碳电极(曲线 b—e)在 0.5 M H₂SO₄ 溶液中(a)和在 0.5 M H₂SO₄ + 2 M CH₃OH 溶液中(b)的循环伏安曲线. 图中横坐标电位的单位是 V, 是在电化学检测过程中与参比电极(饱和甘汞电极)相比测得的电位

4.2 类酶催化性质

4.2.1 类抗坏血酸酶活性

以抗坏血酸为还原底物, 以氧气为氧化剂来催化氧化抗坏血酸的酶被称作抗坏血酸酶. 我们发现, Au@Pt 纳米棒在温和条件下可以有效催化抗坏血酸被水中溶解氧氧化, 因此可以看作是一种类抗坏血酸酶. 将壳层 Pt 与 Ag 形成合金后, 可以对其类抗坏血酸酶活性进行调控(图 14). Au@Pt 纳米棒具有最强的催化活性, 随合金中 Ag 含量增加, 催化活性很快下降. 当 Ag/Pt 比值为 1/3 时, 仍具有较强的催化活性; 继续增大到 2/3 时, 则合金纳米棒基本丧失了催化抗坏血酸氧化的能力.

4.2.2 类过氧化物酶活性

除了类抗坏血酸酶活性外, 我们还发现 Au@PtAg 合金纳米棒具有组成依赖的类过氧化物酶特性. 合金纳米结构在过氧化氢存在下, 可催化辣根过氧化物酶常用的显色底物使其氧化显色, 如氧化邻苯二胺(OPD)使其从无色变为黄色的氧化产物(见

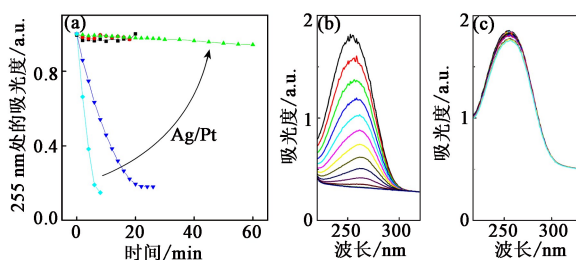


图14 (a) Au 纳米棒及不同 Ag/Pt 比值的 Au@PtAg 纳米棒在催化氧化抗坏血酸过程中在 255nm 处的吸光度随时间变化; (b)和(c) 分别为不同合金组成的 Au@PtAg 纳米棒((b),(c) 分别对应 Ag/Pt 为 1/3 和 1/1)对催化氧化抗坏血酸过程中的 255nm 吸收带的影响^[16]

图15 (a)^[20-22]. 与催化氧化抗坏血酸类似,随合金中 Pt 含量增加,催化活性增强,但催化活性随组分变化呈非线性变化趋势. 通过合成特定组成的 AgPt 合金,可以实现对类过氧化物酶活性的有效调控(见图 15(b)和(c)).

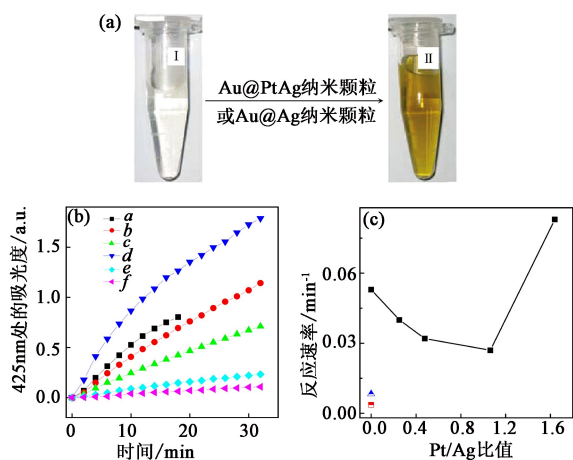


图15 (a) Au@PtAg 合金纳米结构催化 OPD + H₂O₂ 体系氧化显色图片(I 为氧化显色前, II 为氧化显色后); (b) 不同纳米棒催化 OPD 氧化产物吸光度随时间的变化(曲线 a 为 Au@Ag 纳米棒, 曲线 b-d 为 Au@PtAg 纳米棒, 曲线 e 为 Au 纳米棒, 曲线 f 为无催化剂存在时空白实验曲线); (c) 类过氧化物酶催化活性与组成的关系曲线^[20-22] (其中蓝色三角和红色方块分别对应于(b)图中的曲线 e 和 f^[20-22])

5 结束语

综上所述,贵金属纳米颗粒因其独特的光学和催化特性使其在生物医学、光学传感及催化等方面具有潜在的应用价值;基于这些方面的研究也引起了广泛关注. 本文综述了利用 Au 纳米棒作为种子,通过形成核/壳结构,实现了棒状 Pd, Ag 和 Pt 纳米结构的可控制备,扩展了杂化纳米结构的光学和催

化性能,发展了基于贵金属杂化纳米结构的 SPR 传感, SERS 增强, 电化学催化调控及基于类抗坏血酸酶和类过氧化物酶特性的检测等,为贵金属杂化纳米结构的可控设计及性能优化提供了新思路.

参考文献

- [1] El-Sayed M A. Acc. Chem. Res. ,2001, 34:257; Murphy C J, Sau T K, Gole A M *et al.* J. Phys. Chem. B, 2005, 109:13857; Jain P K, Lee K S, El-Sayed I H *et al.* J. Phys. Chem. B, 2006, 110:7238
- [2] Xia Y *et al.* MRS Bulletin, 2005, 30: 338
- [3] Sun Y G, Xia Y N, Science, 2002, 298:2176; Sau T K, Murphy C J. J. Am. Chem. Soc. ,2004, 126:8648
- [4] Petroski J M, Wang Z L, Green T C *et al.* J. Phys. Chem. B, 1998, 102:3316; Wang Z L. J. Phys. Chem. B, 2000, 104:1153
- [5] Wang Z L, Mohamed M B, Link S *et al.* Surf. Sci. ,1999, 440: L809
- [6] Xiang Y J, Wu X C, Liu D F *et al.* Nano Lett. ,2006, 6:2290
- [7] Song J H, Kim F, Kim D *et al.* Chem. Eur. J. ,2005, 11:910
- [8] Ah C S, Hong S D, Jang D J. J. Phys. Chem. B, 2001, 105: 7871; Huang C C, Yang Z, Chang H T. Langmuir, 2004, 20: 6089; Liu M Z, Guyot-Sionnest P. J. Phys. Chem. B, 2004, 108:5882; Yang Z, Chang H T. Nanotechnology, 2006, 17: 2304
- [9] Nikoobakht B, El-Sayed M A. Langmuir, 2001, 17: 6368; Gai P L, Harmer M A. Nano. Lett. ,2002, 2: 771 ; Johnson C J, Dujardin E, Davis S A *et al.* J. Mater. Chem. ,2002, 12:1765
- [10] Xiang Y J, Wu X C, Liu D F *et al.* Langmuir, 2008, 24:3465
- [11] Sohn K, Kim F, Pradel K C *et al.* ACS nano. ,2009, 3:2191; Xiang Y J, Wu X C, Liu D F *et al.* J. Phys. Chem. C, 2008, 112:3203
- [12] Carb-Argibay E, Rodriguez-González B, Pacifico J *et al.* Angew. Chem. Int. Ed. ,2007, 46:8983; Kou X, Zhang S, Yang Z *et al.* J. Am. Chem. Soc. ,2007, 129:6402
- [13] Feng L L, Wu X C, Ren L R *et al.* Chem. Eur. J. ,2008, 14: 9764
- [14] Hoefelmeyer J D, Niesz K, Somorjai G A *et al.* Nano Lett. , 2005, 5:435; Song Y J, Jiang Y B, Wang H R *et al.* Nanotechnology, 2006, 17:1300
- [15] Fan F R, Liu D Y, Wu Y F *et al.* J. Am. Chem. Soc. ,2008, 130: 6949
- [16] He W W, Wu X C, Liu J B *et al.* J. Phys. Chem. C, 2009, 113: 10505
- [17] Xiong Y J, Chen J Y, Wiley B *et al.* Nano Lett. , 2005, 5:1237
- [18] Xiong Y J, Wiley B, Chen J Y *et al.* Angew. Chem. Int. Ed. , 2005, 44:7913
- [19] Zhang K, Xiang Y J, Wu X C *et al.* Langmuir, 2009, 25:1162
- [20] He W W, Wu X C, Liu J B *et al.* Langmuir, 2010, 26:4443
- [21] He W W, Liu Y, Yuan J S *et al.* Biomaterials, 2011, 32:1139
- [22] Zhang K, Hu X N, Liu J B *et al.* Langmuir, 2011, 27:2796