

SiO₂ 介导的 5 nm 金颗粒的高效富集及其催化活性研究

李威^{†,a,d} 冉铁成^{†,c} 张瑜^{a,b} 何威^{a,d} 马继飞^a
汪启胜^b 张继超^{*,a,b} 诸颖^{a,b}

(^a 中国科学院上海应用物理研究所 物理生物研究室 上海同步辐射光源生物成像中心

中国科学院界面物理与技术重点实验室 上海 201800)

(^b 张江实验室 上海高等研究院 中国科学院 上海 201210)

(^c 武汉中原瑞德生物制品有限责任公司研发部 武汉 430206)

(^d 中国科学院大学 北京 100049)

摘要 粒径小于 10 nm 的金纳米颗粒(Au NPs)具有高的表面积与体积比, 因此具有极强的催化活性, 在催化领域应用广泛. 传统湿法合成的金纳米颗粒浓度过低, 需要进一步富集才能满足实验要求. 然而, 小粒径 Au NPs 在浓缩过程中容易聚集, 失去催化活性. 在保持催化活性的同时, 浓缩小粒径的 Au NPs 是一个挑战. 本工作用 500 nm 硅烷化修饰的 SiO₂ 颗粒, 通过静电相互作用吸附 5 nm Au NPs, 在室温下自组装形成 Au NPs@SiO₂ 复合物. Au NPs 的负载效率可达 99.5%, 每个 SiO₂ 上负载的 Au NPs 高达 800~1000 个, 大大提高了 Au NPs 有效浓度, 并且富集到 SiO₂ 表面的 Au NPs 不会团聚. 催化活性研究结果显示, 制备得到的 Au NPs@SiO₂ 的催化活性是同浓度 Au NPs 的 3 倍. 该复合物颗粒重复使用 5 次后, 催化转换效率仍能保持在 80%左右. 该复合物颗粒能稳定保存一个月, 结构和催化活性不变. 并且, 通过调节 Au NPs 在 SiO₂ 表面的组装密度, 可精确调控 Au NPs@SiO₂ 催化活性. 本工作提供了一种制备高浓度小粒径 Au NPs 的简单方法, 并大大提高了 Au NPs 催化活性, 该方法在富集其它小粒径纳米颗粒中具有广泛应用.

关键词 金纳米颗粒; 催化活性; 富集; 静电相互作用

SiO₂-Mediated High-efficiency Enrichment of 5 nm Gold Nanoparticles and Their Catalytic Activity

Li, Wei^{†,a,d} Ran, Tiecheng^{†,c} Zhang, Yu^{a,b} He, Wei^{a,d} Ma, Jifei^a
Wang, Qisheng^b Zhang, Jichao^{*,a,b} Zhu, Ying^{a,b}

(^a Shanghai Institute of Applied Physics, Division of Physical Biology, Shanghai Synchrotron Radiation Facility Bioimaging Center, CAS Key Laboratory of Interfacial Physics and Technology, Shanghai 201800)

(^b Zhangjiang Laboratory, Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210)

(^c Wuhan Zhongyuan Ruide Biological Products Corporation Limited R&D, Wuhan 430206)

(^d University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract Gold nanoparticles (Au NPs), smaller than 10 nm, have a high ratio of surface area to volume, and therefore have excellent catalytic activity. They are widely used in the field of catalysis. The concentration of small particle sized Au NPs synthesized by traditional wet chemical method is too low, and further enrichment is needed in order to meet the experimental requirements. However, small particle sized Au NPs are prone to aggregate during the concentration process and lose the catalytic activity. It is a challenge to concentrate the small Au NPs while keeping their catalytic activities. In this work, 500 nm silanized SiO₂ particles which are covered by positive charges were used to adsorb 5 nm Au NPs through electrostatic interaction, and self-assemble to form Au NPs@SiO₂ composite at room temperature. The loaded efficiency of Au NPs can reach 99.5% and the amount of Au NPs particles loaded on each SiO₂ particle reached 800~1000, which greatly increased the effective concentration of Au NPs in the local area. Moreover, Au NPs enriched on the surface of SiO₂ were bound by electrostatic action and uniformly distributed on the surface of SiO₂ without agglomeration. The results showed that the catalytic activity of AuNPs@SiO₂ was greatly enhanced by increasing the local concentration of AuNPs, and the catalytic activity was 3 times higher than that of AuNPs at the same concentration. After 5 times of reuse, the catalytic conversion efficiency

* E-mail: zjchao@sinap.ac.cn

†共同第一作者(These authors contributed equally to this work)

Received December 12, 2019; published February 13, 2020.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 11705270, 11675251, 21390414), the Shanghai Sailing Program (No. 17YF1423600), the China Postdoctoral Science Foundation (Nos. 2018M632189, 2018M640340) and the Youth Innovation Promotion Association of CAS (Nos. 2012205, 2016236).

项目受国家自然科学基金(Nos. 11705270, 11675251, 21390414)、上海市青年科技英才扬帆计划(No. 17YF1423600)、中国博士后科学基金(Nos. 2018M632189, 2018M640340)和中国科学院青年创新促进会(Nos. 2012205, 2016236)资助。

remained at about 80%. The Au NPs@SiO₂ composite could be preserved for one month with the same structure and catalytic activity. Moreover, by adjusting the molar ratio of SiO₂ and Au NPs, the assembly density of Au NPs at SiO₂ can be precisely regulated, and the catalytic activity of Au NPs@SiO₂ can also be changed precisely. This work provides a simple method for preparing small sized Au NPs with high concentration and greatly improves the catalytic activity of Au NPs. The method has wide application in enriching other small sized nanoparticles.

Keywords gold nanoparticles; catalytic activity; enrichment; the electrostatic interaction

1 引言

近年来,金纳米颗粒由于其独特的光学尺寸效应、电子和催化性质,引起越来越多的关注^[1~9],在物理学^[10,11],化学^[12~15],生物学^[16~23]领域都有广泛的应用.在催化领域,金纳米颗粒是化学转化中最重要的催化剂之一^[24~28],如催化烯烃环氧化^[29],饱和醇的有氧氧化^[30,31]和氢气的合成^[32,33]等.特别是,直径小于 10 nm 的小粒径金纳米颗粒(Au NPs),具有较高的表面积与体积比,表现出极强的催化活性^[34,35]. Chen 等^[36]通过单分子技术研究了纳米金尺寸与其催化活性的关系.他们发现,随着颗粒尺寸的减小,每单位比表面积催化反应转化速率逐步增加.然而,通过湿法化学方法合成的小粒径 Au NPs 的原始浓度太低,不能满足实验需求^[37~42].通常需要对其进行浓缩处理.小粒径的 Au NPs 尺寸小、重量轻,常规离心方法难以浓缩.高速离心是浓缩小粒径 Au NPs 的方法之一,但该方法容易造成 Au NPs 聚集^[43,44],使 Au NPs 失去催化活性. Long 等^[45]和 Fan 等^[46]分别通过 click 反应和种子生长法在单颗粒水平合成 Au NPs 复合物.但这些方法都是在单颗粒水平上制备合成 Au NPs 复合物, Au NPs 复合物的浓度较低.因此,迫切需要找到一种简单的方法来浓缩富集小粒径 Au NPs,同时保持它们的催化活性. SiO₂ 是一种良好的负载体^[47,48],可与 Au NPs 形成核壳结构、负载型结构,用于拉曼增强、模拟酶催化、电化学检测等^[49~51].目前未有工作将 SiO₂ 用于小粒径 Au NPs 的富集.

本研究中,500 nm 硅烷化 SiO₂ 通过静电相互作用吸附 5 nm Au NPs,自组装形成 Au NPs@SiO₂ 复合物. Au NPs 的负载效率高达 100%,每个 SiO₂ 上负载的 Au NPs 高达 800~1000 个, Au NPs 局域密度高,大大提高了 Au NPs 有效浓度,并且富集到 SiO₂ 表面的 Au NPs 不会团聚. Au NPs@SiO₂ 质量较大,易从溶液中沉降,可获得高度浓缩的 Au NPs. 这种自组装方法不仅高度富集了小粒径 Au NPs,且防止了 Au NPs 集聚并增强其催化活性. Au NPs@SiO₂ 的结构稳定,能保存一个月.催化活性研究结果显示,制备得到的 Au NPs@SiO₂ 的催化活性是同浓度 Au NPs 的 3 倍. Au NPs@SiO₂ 重复使用 5 次后,催化转换效率仍能保持在 80% 左右.该方法简单高效,在富集小粒径纳米颗粒、提高催化活性方面,具有极强的应用价值.

2 结果与讨论

2.1 Au NPs@SiO₂ 的表征

2.1.1 紫外可见光吸收光谱、粒径和负载效率分析

Au NPs@SiO₂ 的制备过程如图 1A 所示. 首先用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)将 SiO₂ 硅烷化,使 SiO₂ 表面修饰上带正电的氨基(Amino-SiO₂). 5 nm Au NPs 表面带负电荷. 通过静电相互作用,5 nm Au NPs 吸附在 SiO₂ 表面自组装形成 Au NPs@SiO₂ 复合物.

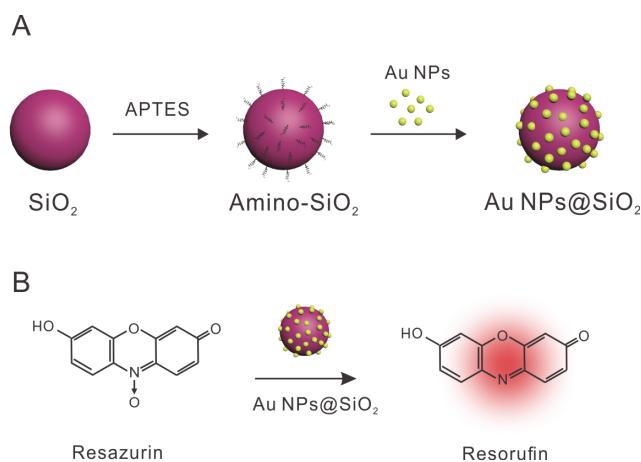


图 1 (A)小粒径 Au NPs 与 SiO₂ 的自组装示意图. (B)复合物 Au NPs@SiO₂ 催化刃天青还原成试卤灵

Figure 1 (A) Scheme of self-assembly of small sized Au NPs and SiO₂. (B) Reductive *N*-deoxygenation of Resazurin to Resorufin by Au NPs@SiO₂ composite

Au NPs, SiO₂ 和 Au NPs@SiO₂ 的紫外-可见光吸收光谱如图 2A 所示, SiO₂ 在 400 nm 到 800 nm 波长范围内无吸收峰,可以排除 SiO₂ 对 Au NPs 吸收的干扰. 与 Au NPs 相比, Au NPs@SiO₂ 的紫外-可见光吸收光谱的峰的形状发生了显著变化,最大吸收波长红移约 48 nm. Au NPs 的吸收光谱与 Au NPs 的尺寸以及周围物质的介电常数相关^[14]. Au NPs 的尺寸越大,其吸收波长越大. Au NPs 组装在 SiO₂ 表面之后, Au NPs 不再是分散状态,颗粒之间的距离缩短,相当于一个大粒径的 Au NPs,尺寸增大,会引起吸收峰红移. 另外, Au NPs 组装在 SiO₂ 表面,周围物质的介电常数发生改变,导致了 Au NPs@SiO₂ 吸收峰的红移.

用动态光散射仪进一步表征 Au NPs@SiO₂ 的水合粒径. 如图 2B 所示, SiO₂ 的平均水合粒径约为 498 nm,自组装后 Au NPs@SiO₂ 的平均水合粒径约为 513 nm,比 SiO₂ 的平均水合粒径增大了约 15 nm. Au NPs 组装到

SiO₂ 表面, 形成的复合物 Au NPs@SiO₂ 外周覆盖大量 Au NPs, 使 Au NPs@SiO₂ 平均水合粒径比 SiO₂ 平均水合粒径大。

为了研究 Au NPs 在 SiO₂ 表面的负载效率, 我们测定了组装前后, 上清液中 Au NPs 的浓度. 如图 2C 所示, 组装后, 上清液在 512 nm 处无吸收, 说明上清液中 Au NPs 的含量极少. 我们用电感耦合等离子质谱(ICP-MS)进一步精确计算负载效率. 分别测定了组装前的 Au NPs 溶液, 组装完样品离心后的上清液、沉淀中金元素的含量. 如表 1 所示, 组装前金元素的含量为(30.42 ± 0.25) μg, 组装完样品离心后上清液、沉淀中金元素的含量分别为(0.138 ± 0.016) μg, (30.25 ± 0.19) μg. 得出 Au NPs 的负载效率为 99.5%. SiO₂ 与 Au NPs 的组装比例为 1 : 1000(物质的量比), 平均每个 SiO₂ 表面可负载 995 个 Au NPs.

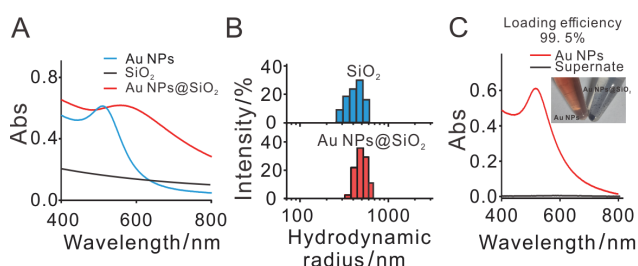


图 2 (A) Au NPs, SiO₂ 和 Au NPs@SiO₂ 的 UV-Vis 吸收光谱: Au NPs 的吸收峰值在 512 nm 处, Au NPs@SiO₂ 的吸收峰值在 560 nm 处. (B) SiO₂ 与 Au NPs @SiO₂ 的动态光散射粒径分析结果, 其平均水合粒径分别为 498 nm、513 nm. (C) 组装前后上清液 Au NPs 的紫外吸收光谱. **Figure 2** (A) The UV-Vis spectra of Au NPs and Au NPs@SiO₂. The absorption peak of Au NPs is 512 nm and Au NPs@SiO₂ is 560 nm. (B) The results of dynamic light scattering particle size analysis of SiO₂ and Au NPs@SiO₂ showed that the average hydration particle size is 498 nm and 513 nm, respectively. (C) The UV-vis spectra of Au NPs in the supernatant before and after assembled.

表 1 ICP-MS 测定并计算 Au NPs 的负载效率

Table 1 Load efficiency of Au NPs measured and calculated by ICP-MS

	Before assembling	Supernate	Sediment
Gold content/μg	30.42 ± 0.25	0.138 ± 0.016	30.25 ± 0.19
Percentage of total gold/%		0.45 ± 0.053	99.55 ± 0.63
Loading efficiency		99.5%	

2.1.2 透射电子显微镜(TEM)

我们用透射电子显微镜(TEM)进一步表征 Au NPs, SiO₂ 和 Au NPs@SiO₂ 形貌. 如图 3A 所示, 合成的 Au NPs 的直径约 4~6 nm, 小粒径 Au NPs 尺寸均匀, 分散性很好, 颗粒之间距离很大. 图 3B 展示的是组装前 SiO₂ 的 TEM 图, 从图中可以看出, 组装前 SiO₂ 表面光滑. 图 3C 展示的是组装后 Au NPs @SiO₂ 的 TEM 表征图. 通过 Image J 软件计算出每个 SiO₂ 上负载的 Au NPs

为 800~1000 个, 大大提高了 Au NPs 有效浓度. Au NPs 在 SiO₂ 表面分布均匀, 未发生团聚现象. 可能的原因是 Au NPs 和 SiO₂ 之间的静电作用力足够强, 有效地阻止了 Au NPs 的聚集而且使 Au NPs 均匀分布在 SiO₂ 表面. TEM 表征结果表明, Au NPs 自组装富集在 SiO₂ 球表面, 形成稳定的 Au NPs@SiO₂ 结构.

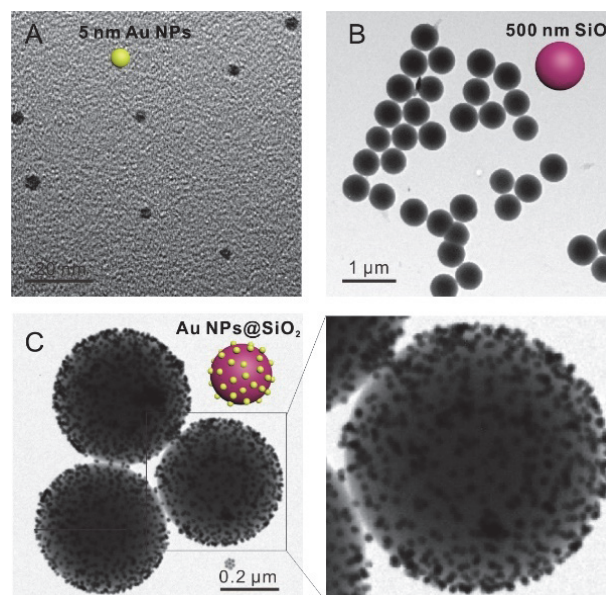


图 3 (A) Au NPs 的 TEM 图. (B) SiO₂ 的 TEM 图. (C) Au NPs@SiO₂ 的 TEM 图.

Figure 3 (A) TEM image of Au NPs. (B) TEM image of SiO₂. (C) TEM image of Au NPs@SiO₂

2.1.3 组装过程中 Zeta 电位变化

为了进一步研究 Au NPs@SiO₂ 的组装过程, 我们测定了 Au NPs, SiO₂, Amino-SiO₂, 以及 Au NPs@SiO₂ 的 Zeta 电位. 如图 4 所示, Au NPs 和 SiO₂ 表面带负电, Zeta 电位分别为 -27.5 mV, -29.7 mV. 通过加入 APTES 将 SiO₂ 硅烷化, 形成 Amino-SiO₂, 使 SiO₂ 表面修饰带正电的氨基. Amino-SiO₂ 的 Zeta 电位为 43.5 mV. 带负电的 Au NPs 与带正电的 Amino-SiO₂ 通过静电作用组装, 形成 Au NPs@SiO₂ 复合物. 该复合物的 Zeta 电位为 4.1 mV, 远小于 Amino-SiO₂ 的 Zeta 电位. 在组装过程中, 带负电的 Au NPs 与带正电的 Amino-SiO₂ 结合在一起, 负电荷与正电荷相互中和, 形成的复合物 Au NPs@SiO₂ 的 Zeta 电位很小. 而带正电的 Amino-SiO₂ 的 Zeta 电位较大, 使最终形成的复合物带正电荷. Au NPs@SiO₂ 在组装过程中 Zeta 电位的变化表明, Au NPs 与 Amino-SiO₂ 通过静电相互作用组装形成 Au NPs@SiO₂ 复合物.

2.2 Au NPs@SiO₂ 的催化活性研究

2.2.1 Au NPs 与 Au NPs@SiO₂ 催化活性对比

接下来, 我们进一步研究复合物 Au NPs@SiO₂ 表面的 Au NPs 是否具有催化活性. Au NPs 可以催化经典

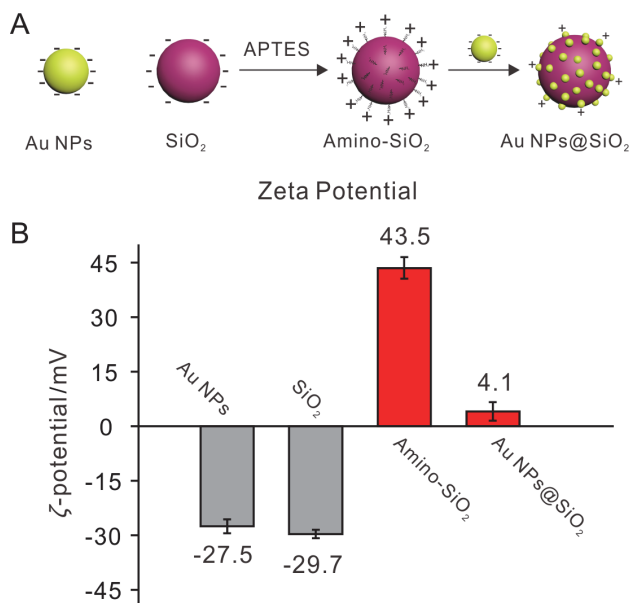


图4 (A) Au NPs 与 SiO₂ 表面电荷在自组装过程中的变化示意图. (B) Au NPs, SiO₂, Amino-SiO₂ 以及 Au NPs@SiO₂ 的 Zeta 电位.

的荧光反应: Au NPs 催化非荧光底物刃天青(Rz)还原为强荧光产物试卤灵(Rf)(图 1B). 我们用这个荧光反应评估 Au NPs@SiO₂ 的催化活性. 如图 5A 所示, 在未加催化剂或只加入 Amino-SiO₂ 时, 荧光无上升, 说明刃天青与羟胺在无催化剂的情况下不发生化学反应, Amino-SiO₂ 对该反应无促进作用. Au NPs 和 Au NPs@SiO₂ 都能加快该反应的进行. 与 Au NPs 相比, 在 Au NPs@SiO₂ 催化下, 产物的荧光随时间增加上升更迅速, 如图 5B 所示. Au NPs@SiO₂ 催化反应速率($v_1=0.0484 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)约为 Au NPs 催化反应速率($v_2=0.0150 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)的 3.1 倍. 这表明 Au NPs@SiO₂ 复合物不仅保持其表面 Au NPs 的催化活性, 还能加快化学反应速率. 我们猜测, Au NPs 组装到 SiO₂ 表面后, 在局部区域内, Au NPs 的密度大大增高, 高密度的 Au NPs 使化学速率加快. 实验结果表明, 与 Au NPs 相比, Au NPs@SiO₂ 加速了化学反应过程.

2.2.2 Au NPs@SiO₂ 催化活性的调控

SiO₂ 与 Au NPs 的物质的量比越大, 平均每个 SiO₂ 表面组装的 Au NPs 就越少. SiO₂ 表面的 Au NPs 越少, Au NPs@SiO₂ 的催化活性速率就越低. 如图 5C, B 和表 2 所示, 通过调控 SiO₂ 与 Au NPs 的物质的量比可精确调控组装后 Au NPs@SiO₂ 表面的 Au NPs 的密度, 进而调控 Au NPs@SiO₂ 催化活性. Au NPs 催化反应速率 $0.015 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 当 SiO₂ 与 Au NPs 的物质的量比为 1 : 1000、1 : 500、1 : 100 时, Au NPs 的负载量分别为 1000, 500, 100 (图 5D), Au NPs@SiO₂ 催化的反应速率分别为 0.0484 、 0.036 、 $0.0165 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. 最佳物质的

量比为 1 : 1000, 在该物质的量比下, Au NPs 的局域密度最高, 局域范围内参与催化反应的 Au NPs 数量最多, 从而加快了化学反应.

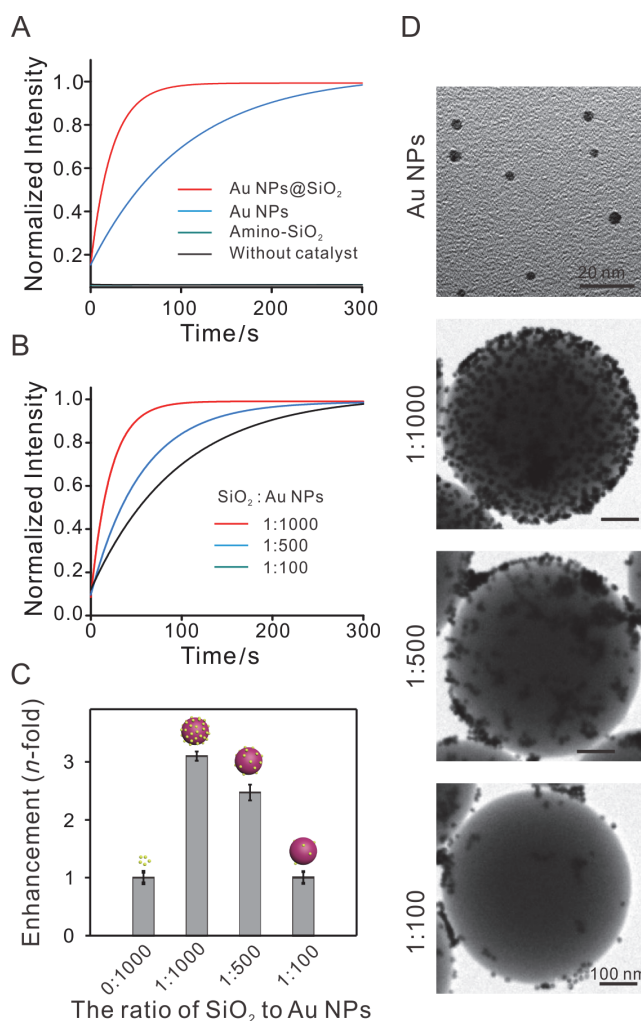


图5 (A) Amino-SiO₂, Au NPs 和 Au NPs@SiO₂ 的催化反应的动力学过程. (B) 不同 SiO₂ 与 Au NPs 的物质的量比时, Au NPs@SiO₂ 的催化反应动力学过程. (C) 不同 SiO₂ 与 Au NPs 的物质的量比时, Au NPs@SiO₂ 的催化反应增强倍数. (D) 不同 SiO₂ 与 Au NPs 的物质的量比时, Au NPs 在 SiO₂ 表面负载量的 TEM 表征.

Figure 5 (A) Kinetics reactions catalyzed by Amino-SiO₂, Au NPs and Au NPs@SiO₂. (B) The catalytic kinetics reactions catalyzed by Au NPs@SiO₂ at different ratios of SiO₂ to Au NPs. (C) Catalytic enhancement by Au NPs@SiO₂ at different ratios of SiO₂ to Au NPs. (D) TEM images of Au NPs@SiO₂ at different ratios of SiO₂ to Au NPs.

表2 SiO₂ 与 Au NPs 不同物质的量比下的催化反应速率

Table 2 The catalytic reaction rate of Au NPs@SiO₂ at different ratios of SiO₂ to Au NPs

$n(\text{SiO}_2) :$ $n(\text{Au NPs})$	0 : 1000	1 : 1000	1 : 500	1 : 100
Reaction rate/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	0.0150	0.0484	0.0360	0.0165
Enhancement (n-fold)	1.0	3.1	2.4	1.1

2.3 Au NPs@SiO₂ 的稳定性研究

2.3.1 Au NPs@SiO₂ 催化前后的稳定性

Au NPs@SiO₂ 的稳定性对于其发挥催化功能至关重要, 我们进一步研究其催化前后稳定性变化. Au NPs@SiO₂ 复合物中 Au NPs 起催化作用, 我们研究了复合物中 Au NPs 的形貌变化. 将催化前后的 Au NPs@SiO₂ 复合物用氢氟酸刻蚀, 获得单分散的 Au NPs, 然后进一步用 TEM 表征了 Au NPs 和未刻蚀的 Au NPs@SiO₂ 的形貌. 如图 6 所示, 催化前后, Au NPs 以及 Au NPs@SiO₂ 的形貌无明显差异. Au NPs 粒径统计结果显示, 催化前后, Au NPs 的粒径基本保持一致. 表明 Au NPs@SiO₂ 复合物中的 Au NPs 以及复合物本身在催化过程中能够保持自身结构的稳定.

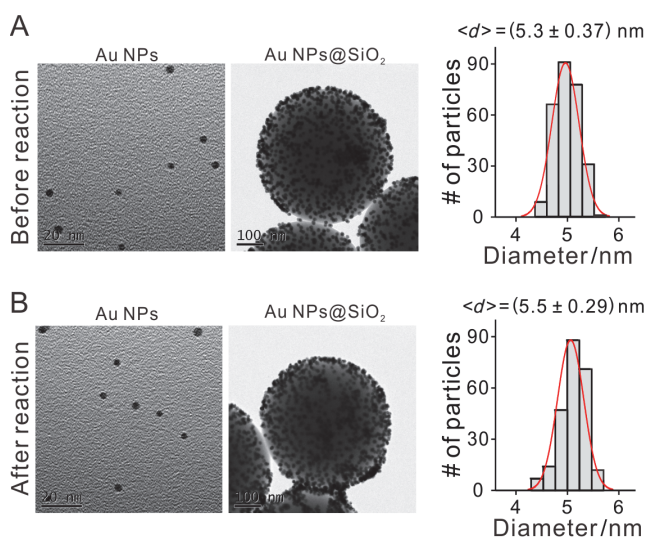


图 6 (A)催化前, Au NPs@SiO₂ 复合物中的 Au NPs 以及复合物本身的 TEM 图, 以及 Au NPs 的粒径统计. (B)催化后, Au NPs@SiO₂ 复合物中的 Au NPs 以及复合物本身的 TEM 图, 以及 Au NPs 的粒径统计. **Figure 6** (A) TEM images of Au NPs and Au NPs@SiO₂ before catalysis, and statistics for the sizes of Au NPs. (B) TEM images of Au NPs and Au NPs@SiO₂ after catalysis, and statistics for the sizes of Au NPs.

2.3.2 Au NPs@SiO₂ 的稳定性

我们进一步研究 Au NPs@SiO₂ 随存放时间的变化. 如图 7 所示, 随着存放时间的增长(0 d、5 d、10 d、20 d、30 d), Au NPs@SiO₂ 的紫外-可见光吸收光谱的峰形基本没有发生改变, 紫外-可见光吸收光谱峰值保持不变, 紫外-可见光的吸光度不变. 这表明随着存放时间的增加, Au NPs@SiO₂ 的结构基本保持不变. 实验结果表明, 自组装获得的 Au NPs@SiO₂ 结构非常稳定. Au NPs@SiO₂ 稳定的结构使得它能够重复使用. 在重复使用 5 次后, 其催化转化效率仍能保持在 80% 左右. 我们对比了 Au NPs@SiO₂ 使用前后的吸光光谱, 如图 7C 所示, 使用前后, Au NPs@SiO₂ 的吸光度分别是 0.208 和 0.20, 浓度分别为 21.4 nmol·L⁻¹ 和 20.7 nmol·L⁻¹. 使用前后 Au NPs@SiO₂ 的吸收峰的峰形以及最大吸收峰保持一致, 因此我们认为使用后, Au NPs@SiO₂ 以及其表

面上的 Au NPs 基本没有流失. 另外, 随着存放时间的增长, Au NPs@SiO₂ 的反应速率基本保持不变, 说明存放一个月内, Au NPs@SiO₂ 催化活性稳定. Au NPs@SiO₂ 的结构和催化活性都能稳定保持一个月.

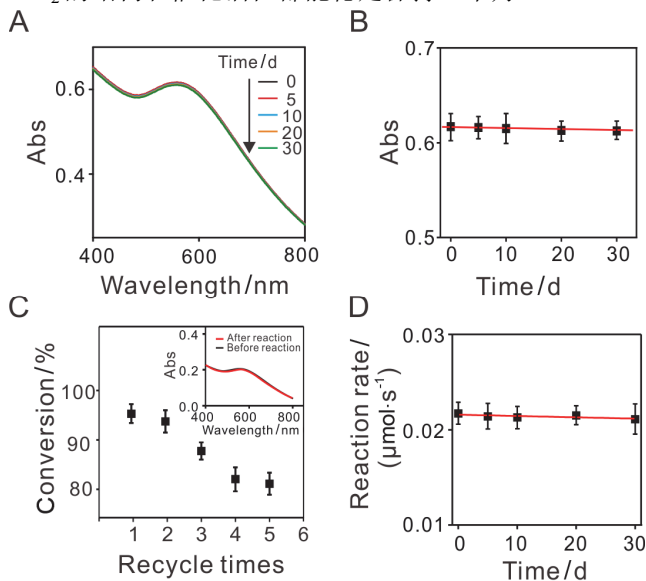


图 7 (A)不同存放时间下, Au NPs@SiO₂ 的紫外-可见光的吸收光谱. (B) Au NPs@SiO₂ 的紫外-可见光的吸光度随存放时间的变化图. (C) Au NPs@SiO₂ 的催化转化效率随循环使用次数的变化. 插入图: 催化前后 Au NPs@SiO₂ 的吸收谱. (D) Au NPs@SiO₂ 的催化速率随存放时间的变化图.

Figure 7 (A) The UV-vis spectra of Au NPs@SiO₂ at different times. (B) The change of UV-vis absorbance of Au NPs@SiO₂ at different time. (C) The catalytic conversion efficiency of Au NPs@SiO₂ varies with the number of cycles. Insert: the UV-vis spectra of Au NPs@SiO₂ before and after catalysis. (D) The change of catalytic activity of Au NPs@SiO₂ at different time.

3 结论

本工作提供了一种用 SiO₂ 浓缩 5 nm Au NPs, 同时增强 Au NPs 催化活性的简易方法. 通过硅烷化的 SiO₂ 介导, 自组装富集 5 nm Au NPs, 形成 Au NPs@SiO₂ 复合物, Au NPs 的负载效率可达 100%, 每个 SiO₂ 颗粒上负载的 Au NPs 高达 800~1000 个, 大大提高了 Au NPs 有效浓度, 并且富集到 SiO₂ 表面的 Au NPs 不会团聚. Au NPs@SiO₂ 的催化活性是同浓度 Au NPs 的 3 倍, 重复使用 5 次后, 催化转换效率仍能保持在 80% 左右, 结构和催化活性能稳定保持一个月. 通过调控 Au NPs 在 SiO₂ 表面的组装密度可精确调控 Au NPs@SiO₂ 催化活性. 该方法可广泛用于富集小尺寸的负电荷纳米颗粒, 简单高效, 在富集小粒径纳米颗粒、提高催化活性方面, 具有极强的应用价值.

4 实验部分

4.1 SiO₂ 介导的 5 nm 金颗粒的富集

4.1.1 5 nm Au NPs 的合成

在室温下将 1 mL, 10 nmol·L⁻¹ 氯金酸和 1 mL, 10

$\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 柠檬酸三钠二水合物加入到 36 mL 去离子水中. 将溶液保持恒速搅拌, 并加入 1 mL, $100\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硼氢化钠溶液. 溶液的颜色迅速变成酒红色. 2 min 后, 停止搅拌并将溶液静置 4 h.

4.1.2 SiO_2 的硅烷化

将 10 mg 500 nm SiO_2 粉末分散到 10 mL 甲苯中, 然后将该溶液超声处理 5 min. 将 100 μL APTES 加入上述溶液中, 用油浴锅将溶液冷凝回流煮沸 4 h. 冷却至室温, 将溶液以 2500 r/min 转速离心, 去除上清液, 再用去离子水分散并离心两次, 获得硅烷化 SiO_2 . 使用前将硅烷化 SiO_2 分散在乙醇溶液中.

4.1.3 SiO_2 介导的 Au NPs 的自组装

将 20 μL 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 硅烷化 SiO_2 加入 1 mL 50 $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Au NPs 溶液中. 将溶液在室温下振荡 4 h, 振荡速率为 300 r/min. 之后, 将样品以 2500 r/min 离心 5 min. 用去离子水离心洗两遍. 最后, 去除上清, 将沉淀物分散在去离子水中.

4.2 Au NPs@ SiO_2 的表征

4.2.1 紫外可见光吸收光谱

将 Au NPs 和 Au NPs@ SiO_2 稀释至相同的浓度, 置于紫外-可见光谱仪(Carry-100, 安捷伦科技有限公司)上进行吸收光谱测定.

4.2.2 测定动态光散射粒径

将分散于水溶液中 Au NPs 和 Au NPs@ SiO_2 各取 1 mL 到测量皿中, 测定其水合粒径. 每个样品测 3 次, 取 3 次测定结果的平均值.

4.2.3 Au NPs 负载效率及负载量的计算

电感耦合等离子质谱(ICP-MS)测定纳米金负载量: Au NPs 与 SiO_2 组装后, 将样品 2500 r/min 离心 5 min. 取上清液和沉淀于不同试管中, 向沉淀中加入 1 mL 10% 氢氟酸刻蚀二氧化硅, 使 Au NPs 重新分散于溶液中. 分别取 1 μL 去离子水(本底), 1 μL 上清液, 1 μL Au NPs, 1 μL 沉淀刻蚀后的分散液, 1 μL 10% HF(本底)到 3 mL 2% 的稀硝酸溶液中, 用 ICP-MS 测定上述样品中金元素含量, 扣除本底后得出 Au NPs 溶液、上清液以及沉淀中金元素的含量, 计算纳米金负载量、负载效率. 另外, 我们也用 ImageJ 软件计算了 Au NPs@ SiO_2 的 TEM 图中 Au NPs 的负载量.

4.2.4 透射电子显微镜(TEM)表征

将分散于水溶液中 Au NPs 和 Au NPs@ SiO_2 各取 5 μL 滴到铜网上, 静置, 让其自然干燥. 在场发射透射电子显微镜(TEM Zeiss Crossbeam 540)上进行表征.

Au NPs@ SiO_2 复合物中 Au NPs 的表征: 将催化前后 Au NPs@ SiO_2 复合物溶液以 2500 r/min 转速离心 5 min, 去掉上清液, 用去离子水离心洗两次. 分别加入 10% 氢氟酸, 静置 40 min. 然后, 8000 r/min, 离心 10 min, 取上清液用于 TEM 成像.

4.3 Au NPs@ SiO_2 的催化活性研究

取 10 $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Au NPs 和 10 $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Au NPs@ SiO_2 (以 Au NPs 的浓度计算)分别加入到含有 5 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 刃天青和 18 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 羟胺的溶液中, 混合均匀. Au NPs 和 Au NPs@ SiO_2 的终浓度为 1 $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 每 30 s 测量产物试卤灵的荧光强度. 荧光产物试卤灵的激发波长为 532 nm, 发射波长为 582 nm.

4.4 调控 Au NPs 在 SiO_2 表面的组装密度

分别取 990 μL , 1 $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 5 $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 10 $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Au NPs 到 1.5 mL 的离心管中, 然后分别加入 10 μL , 浓度分别为 1 $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Amino- SiO_2 , 室温下振荡过夜. 将溶液以 2500 r/min 转速离心 5 min, 去掉上清液, 用去离子水将沉淀重悬, 备用.

4.5 Au NPs@ SiO_2 的重复使用

将反应后的溶液以 2500 r/min 转速离心 5 min, 去掉上清液, 用去离子水离心洗两遍. 去除上清, 将沉淀物分散在一定体积去离子水中, 使每次 Au NPs@ SiO_2 的浓度保持一致. 然后将 Au NPs@ SiO_2 加入到反应溶液中, 并测定生成产物的荧光变化, 计算出反应的转化效率.

4.6 Au NPs@ SiO_2 的稳定性研究

取 2 mL 50 $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Au NPs@ SiO_2 (浓度以 Au NPs 的浓度计算)分散于乙醇溶液中. 并取 100 μL 用于吸收光谱测量, 100 μL 用于测定催化反应速率. 剩下 1800 μL 放置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存. 在不同的时间点(5 d、10 d、20 d、30 d), 取 100 μL 溶液测量光谱, 100 μL 溶液测定催化反应速率, 观察随存放时间增加, Au NPs@ SiO_2 的吸收光谱和催化性能的变化.

References

- [1] Jacinto, M. J.; Kiyohara, P. K.; Masunaga, S. H.; Jardim, R. F.; Rossi, L. M. *Appl. Catal. A: Gene.* **2008**, 338, 52.
- [2] Bian, Z.; Tachikawa, T.; Zhang, P.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 458.
- [3] Pattadar, D. K.; Zamborini, F. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 14126.
- [4] Mondal, B.; Mukherjee, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 12592.
- [5] Kale, M. J.; Avanesian, T.; Christopher, P. *ACS Catal.* **2013**, 4, 116.
- [6] Dong, H.; Zhu, M.; Yoon, J. A.; Gao, H.; Jin, R.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12852.
- [7] Zhang, J.; Wang, H.; Wang, L.; Ali, S.; Wang, C.; Wang, L.; Meng, X.; Li, B.; Su, D. S.; Xiao, F. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 2975.
- [8] Balogh, D.; Tel-Vered, R.; Freeman, R.; Willner, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 6533.
- [9] Li, Y.; Lin, Z.; Li, R.-Z.; Liu, X. *Acta Chim. Sinica* **2012**, 70, 1304 (in Chinese). (李迎, 林钊, 李蓉卓, 刘霞, 化学学报, **2012**, 70, 1304.)
- [10] Gittins, D. I.; Caruso, F. *ChemPhysChem* **2002**, 3, 110.
- [11] Cheng, Z.; Ji, G.; Wang, F.; Zhang, X.; Yang, Y.; Li, J.; Wen, W.; Gao, X. *Nucl. Tech.* **2017**, 40, 060101.
- [12] Qin, W.; Peng, T.; Gao, Y.; Wang, F.; Hu, X.; Wang, K.; Shi, J.; Li, D.; Ren, J.; Fan, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 515.
- [13] Su, S.; Zou, M.; Zhao, H.; Yuan, C.; Xu, Y.; Zhang, C.; Wang, L.; Fan, C.; Wang, L. *Nanoscale* **2015**, 7, 19129.
- [14] Li, K.; Wang, K.; Qin, W.; Deng, S.; Li, D.; Shi, J.; Huang, Q.; Fan, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 4292.

- [15] Zhang, Q.; Wu, S.-Y.; He, M.-W.; Zhang, L.; Liu, Y.; Li, J.-H.; Song, X.-M. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 2213 (in Chinese). (张谦, 吴抒遥, 何茂伟, 张玲, 刘洋, 李景虹, 宋溪明, 化学学报, **2012**, *70*, 2213.)
- [16] Chen, N.; Wei, M.; Sun, Y.; Li, F.; Pei, H.; Li, X.; Su, S.; He, Y.; Wang, L.; Shi, J.; Fan, C.; Huang, Q. *Small* **2014**, *10*, 368.
- [17] Yang, X.; Li, J.; Pei, H.; Li, D.; Zhao, Y.; Gao, J.; Lu, J.; Shi, J.; Fan, C.; Huang, Q. *Small* **2013**, *9*, 2844.
- [18] Hu, Y.; Cheng, H.; Zhao, X.; Wu, J.; Muhammad, F.; Lin, S.; He, J.; Zhou, L.; Zhang, C.; Deng, Y.; Wang, P.; Zhou, Z.; Nie, S.; Wei, H. *ACS Nano* **2017**, *11*, 5558.
- [19] Mi, L.; Wen, Y.; Pan, D.; Wang, Y.; Fan, C.; Hu, J. *Small* **2009**, *5*, 2597.
- [20] Liu, M.; Wang, K.; Chen, N.; Wang, L. *Nucl. Tech.* **2015**, *38*, 090501.
- [21] Zhang, Z.-X.; Luan, W.-X.; Zhang, C.-Y.; Liu, Y.-J. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 403 (in Chinese). (张召香, 栾文秀, 张超英, 刘玉洁, 化学学报, **2017**, *75*, 403.)
- [22] Bo, Y.; Yang, Q.; Meng, Q.; Hu, Y.; Huang, S.-S. *Acta Chim. Sinica* **2010**, *68*, 672 (in Chinese). (卜扬, 杨清, 孟琦, 胡赢, 黄杉生, 化学学报, **2010**, *68*, 672.)
- [23] Wang, C.; Zhang, H.; Zeng, D.; San, L.; Mi, X. *Chin. J. Chem.* **2016**, *34*, 299.
- [24] Ma, X.-P.; Lun, N.; Li, X.; Wen, S.-L.; Wu, Z.-P. *J. Chin. Electr. Microsc. Soc.* **2004**, *23*, 379 (in Chinese). (马希骋, 伦宁, 李霞, 温树林, 吴中平, 电子显微学报, **2004**, *23*, 379.)
- [25] Kim, Y.; Jo, A.; Ha, Y.; Lee, Y.; Lee, D.; Lee, Y.; Lee, C. *Electroanalysis* **2018**, *30*, 2861.
- [26] Hu, S.; Liu, X.; Wang, C.; Camargo, P. H. C.; Wang, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 17444.
- [27] Nehra, K.; Pandian, S. K.; Byram, C.; Moram, S. S. B.; Soma, V. R. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 16210.
- [28] Wang, C.; Shi, Y.; Dan, Y. Y.; Nie, X. G.; Li, J.; Xia, X. H. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 6717.
- [29] Wang, L.-C.; Fang, Z.; Huang, X.-S.; Cao, Y. *Pet. Tech.* **2007**, *36*, 869 (in Chinese). (王路存, 方正, 黄新松, 曹勇, 石油化工, **2007**, *36*, 869.)
- [30] Zhang, P.; Qiao, Z. A.; Jiang, X.; Veith, G. M.; Dai, S. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 823.
- [31] Fuerte, A.; Corma, A.; Iglesias, M.; Morales, E.; Sánchez, F. *Catal. Lett.* **2005**, *101*, 99.
- [32] Amin, M. A.; Fadlallah, S. A.; Alosaimi, G. S.; Ahmed, E. M.; Mostafa, N. Y.; Roussel, P.; Szunerits, S.; Boukherroub, R. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 30115.
- [33] Brust, M.; Gordillo, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3318.
- [34] Thangavel, S.; Ramaraj, R. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19825.
- [35] Maduraiveeran, G.; Ramaraj, R. *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 2051.
- [36] Zhou, X.; Xu, W.; Liu, G.; Panda, D.; Chen, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *132*, 136.
- [37] Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *7*.
- [38] Kimling, J.; Maier, M.; Okenve, B.; Kotaidis, V.; Ballot, H.; Plech, A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15700.
- [39] Manna, A.; Chen, P.-L.; Akiyama, H.; Wei, T.-X.; Tamada, K.; Knoll, W. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 20.
- [40] Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Faraday. Discuss. Soc.* **1951**, *11*, 55.
- [41] Perrault, S. D.; Chan, W. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17042.
- [42] Zhao, Y.; Huang, Y.; Zhu, H.; Zhu, Q.; Xia, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16645.
- [43] Chegel, V.; Rachkov, O.; Lopatynskiy, A.; Ishihara, S.; Yanchuk, I.; Nemoto, Y.; Hill, J. P.; Ariga, K. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 2683.
- [44] Zakaria, H. M.; Shah, A.; Konieczny, M.; Hoffmann, J. A.; Nijdam, A. J.; Reeves, M. E. *Langmuir* **2013**, *29*, 7661.
- [45] Shi, L.; Jing, C.; Ma, W.; Li, D.-W.; Halls, J. E.; Marken, F.; Long, Y.-T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6011.
- [46] Zheng, X.; Liu, Q.; Jing, C.; Li, Y.; Li, D.; Luo, W.; Wen, Y.; He, Y.; Huang, Q.; Long, Y.-T.; Fan, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11994.
- [47] Wang, H.-S.; Zhao, W.-X. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 1822 (in Chinese). (王宏社, 赵卫星, 有机化学, **2013**, *33*, 1822.)
- [48] Xiao, J.-J.; Qiu, Z.-M.; He, W.-J.; Du, C.-C.; Zhou, W. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 987 (in Chinese). (肖建军, 邱祖民, 何维娟, 杜成成, 周伟, 有机化学, **2016**, *36*, 987.)
- [49] Choi, D.; Ham, S.; Jang, D.-J. *Mater. Res. Bull.* **2019**, *120*, 110578.
- [50] Cao, N.; Zeng, P.; Zhao, F.; Zeng, B. *Talanta* **2019**, *204*, 402.
- [51] Li, L.; Si, Y.; He, B.; Li, J. *Talanta* **2019**, *205*, 120116.

(Cheng, B.)