

文章编号:1674-2869(2014)09-0042-07

纳米金/琼脂糖复合凝胶制备及其催化性能

吴江渝,李竹,胡易然,许谦

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

摘要:以琼脂糖作为模板、稳定剂和还原剂,通过一步法合成了纳米金粒子及纳米金/琼脂糖复合凝胶,对纳米金粒子进行了表征,并以对硝基苯酚催化还原为模型反应研究了纳米金/琼脂糖复合凝胶的催化性能。结果表明,纳米金粒子为球状,粒径为1~10 nm,分布较均匀;纳米金/琼脂糖复合凝胶表现出明显的催化活性,在实验条件下完全反应时间约为30 min。在重复利用实验中,该复合凝胶的催化性能随使用次数增多有一定下降。通过琼脂糖和氯金酸一步法制备纳米金/琼脂糖复合凝胶,方法简单、使用方便、后处理容易,为新型纳米金属催化剂的设计、合成及应用提供了新的思路。

关键词:琼脂糖;纳米金粒子;复合凝胶;对硝基苯酚;催化剂

中图分类号:O614.123

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2014.09.009

0 引言

金属纳米材料由于具有独特的光、电、磁性质,被广泛应用于药物测定、免疫分析、基因检测、工业催化等领域。材料的形态不同对其物理、化学性能有较大影响。到目前为止,人们已经制备出形态迥异的纳米材料^[1],例如纳米点^[2]、纳米棒^[3]、纳米球、纳米片^[4]以及纳米多面体等。金纳米材料性能优越,其化学性质具有各向异性^[5],这种各向异性会使金纳米材料发生自组装行为,因而控制其形态非常重要^[6]。合成纳米金的方法包括模板法^[7-8]、光化学法^[9]、微波法^[10]、电化学法^[11]、微乳液法^[12-13]以及晶种生长法^[14]等。

近10年以来,基于纳米金的催化材料已成为催化领域的一大研究热点^[15]。与传统贵金属相比,纳米金催化剂具有目标产物选择性高、反应条件简便等突出优势。研究发现,金催化剂在选择性催化反应中有优异的表现,如CO氧化反应^[16]、低温水煤气转换反应^[17]、液相氧化反应^[18]、液相加氢反应^[19-20]等。

琼脂糖是由半乳糖及其衍生物构成的中性物质,常温下在水中不溶,加热到约90℃时逐渐溶解形成澄清透明的溶液,当温度下降到约40℃时形成半固体状凝胶。琼脂糖具有亲水性,并且几乎完全不存在带电基团,对敏感的生物大分子极少引起变性和吸附,是理想的惰性载体^[21-22]。此外,

琼脂糖凝胶具有多孔结构,分子链上有较多的羟基。多孔结构可以作为制备纳米材料的模板,而羟基具有一定还原性,能在不使用其他还原剂的条件下实现氯金酸的还原,合成出纳米金材料。因此,琼脂糖可以集模板、稳定剂、还原剂等功能于一身,在制备纳米材料上具有巨大的潜力。例如Ma等^[23]以琼脂糖作为纳米金粒子的载体应用于表面增强拉曼散射(SERS)的研究;Wang等^[24]以琼脂糖作为载体和模板,制备纳米金/二氧化钛复合材料。

本文以琼脂糖为模板和还原剂制备纳米金粒子,在不添加其他稳定剂和还原剂的条件下一步法合成纳米金/琼脂糖复合凝胶。对所制备的纳米金粒子及复合凝胶进行了表征,并以对硝基苯酚催化还原反应为模型反应,测试了该复合凝胶的催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯金酸(分析纯,北京鸿源化工贸易有限公司);琼脂糖(分析纯,上海如吉生物科技有限公司);对硝基苯酚(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);硼氢化钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);氢氧化钠(分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司);85-2型恒温磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限公司);TU-1900双光束紫外可见分光

收稿日期:2014-07-31

基金项目:国家自然科学基金项目(51003081)

作者简介:吴江渝(1977-),男,广东电白人,教授,博士。研究方向:树形分子、聚丙烯酸合成及应用、纳米功能材料合成及应用。

光度计(北京普析通用仪器有限责任公司); Nicomp380 粒度仪(美国 PSS 公司); JEM-2100 透射电镜(日本电子公司); BS124S 电子天平(德国赛多利斯科学仪器有限公司); 台式真空冷冻干燥机(上海比朗仪器有限公司); 超纯水仪(上海 Reptile 生物科学有限公司); 其他实验常用玻璃仪器.

1.2 纳米金/琼脂糖复合凝胶制备及表征

称取琼脂糖 0.15 g 置于 25 mL 烧杯中, 加入 9 mL 去离子水, 加热搅拌直至琼脂糖粉末完全溶解. 趁热向澄清琼脂糖溶液中加入 1 mL 氯金酸溶

液(0.25 mmol/L), 搅拌 3~5 min, 得到纳米金/琼脂糖溶液, 静置冷却至凝胶形成定型. 若趁热将纳米金/琼脂糖溶液倒入比色皿中冷却, 可对该复合凝胶进行紫外表征. 将充分反应后的纳米金/琼脂糖复合凝胶冷冻干燥, 样品脱水由凝胶状变为泡沫状, 用适量的去离子水浸洗该泡沫样品, 可将纳米金粒子从泡沫状样品中洗脱出来, 经过滤得到纳米金粒子溶液. 该纳米金粒子溶液通过紫外检测其特征吸收峰, 通过透射电镜(TEM)及纳米激光粒度仪观察粒子的尺寸及形貌. 纳米金/琼脂糖复合凝胶制备过程如图 1 所示.

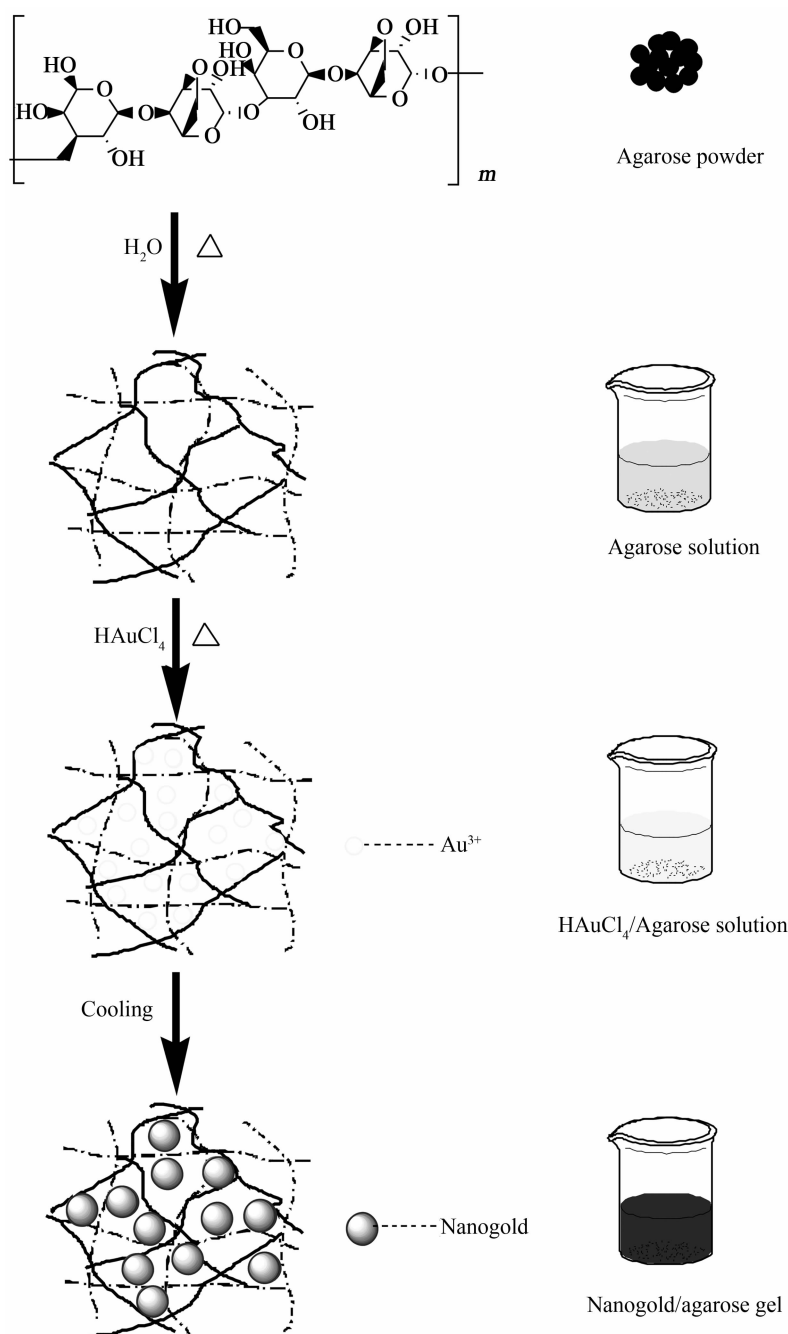


图 1 纳米金/琼脂糖复合凝胶制备

Fig. 1 Preparation process of nanogold/agarose gel

1.3 纳米金/琼脂糖复合凝胶催化性能研究

配制对硝基苯酚催化还原反应溶液, 10 mL 去离子水中依次加入对硝基苯酚、氢氧化钠和硼氢化钠, 其中对硝基苯酚为 1.35×10^{-4} mol/L、氢氧化钠为 0.01 mol/L、硼氢化钠为 0.2 mol/L, 称取制备好的纳米金/琼脂糖复合凝胶 3 g 放入茶包中, 将该茶包置于反应溶液中, 升温至 40 °C 反应, 溶液由黄色逐渐变为无色. 反应过程中每隔一定时间从溶液中取样进行紫外-可见光谱表征, 并监测该催化还原反应中对硝基苯酚的浓度变化. 空白对照实验加入不含纳米金的琼脂糖凝胶, 其余条件相同.

催化剂重复利用实验: 反应结束后, 将含有纳米金/琼脂糖复合凝胶的茶包取出, 用清水浸泡、洗涤数次, 室温晾干, 在相同反应条件下参与第 2 次催化还原反应并监测对硝基苯酚的浓度变化, 如此重复 3 次, 观察纳米金/琼脂糖复合凝胶重复利用效果.

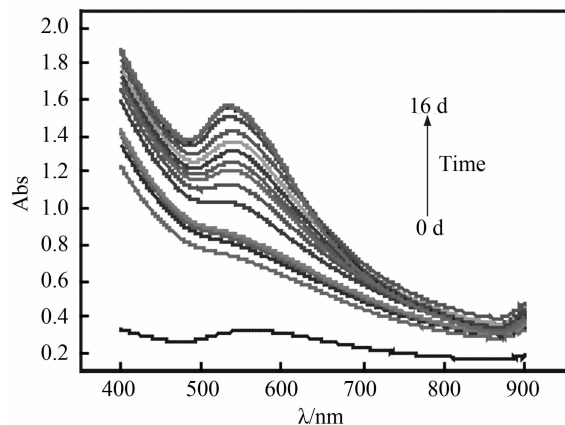
2 结果与讨论

2.1 纳米金/琼脂糖复合凝胶表征

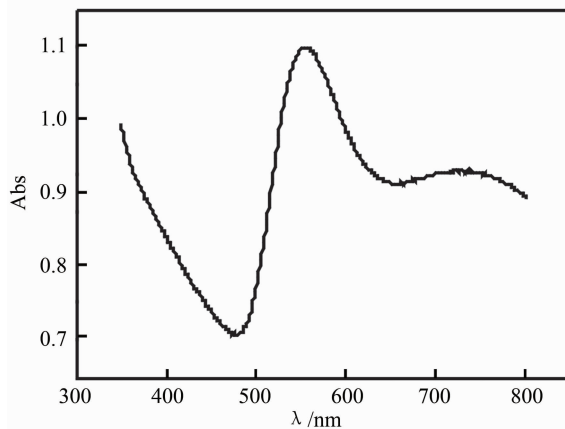
琼脂糖是一种富含羟基的多糖类化合物, 其结构中的羟基具有一定的还原能力, 可以缓慢还原氯金酸而生成纳米金粒子; 此外, 琼脂糖凝胶形成以氢键相连的空间网状结构, 此网状结构具有模板和稳定剂的功能, 一方面通过空腔大小调节生成金粒子的尺寸, 另一方面可起到稳定作用, 使得纳米金粒子被分散在空腔内不易发生团聚.

2.1.1 紫外-可见光谱表征 在复合凝胶制备过程中, 将纳米金/琼脂糖溶液趁热倒入比色皿中, 静置冷却, 而后通过紫外-可见光谱检测凝胶的特征吸收峰, 如图 2(a) 所示. 由图可见, 纳米金/琼脂糖复合凝胶的特征吸收峰在 538 nm 处, 且随静置时间增加吸收峰强度不断增加, 至 16 天趋于稳定. 这是因为琼脂糖凝胶中的羟基还原性较弱, 氯金酸被还原生成纳米金粒子的过程较为缓慢, 在形成凝胶之后, 不断有纳米金粒子生成. 单位体积纳米金粒子数量的增加, 导致复合凝胶的紫外-可见吸收峰不断增强. 将纳米金/琼脂糖复合凝胶进行冷冻干燥、浸洗处理, 可以将其中的纳米金粒子从凝胶中洗脱出来. 图 2(b) 是洗脱出来的纳米金粒子分散于水中的紫外-可见吸收光谱. 由图可见纳米金粒子溶液的最大吸收峰在 555 nm 处, 与复合凝胶不同. 其原因在于: 后者是以琼脂糖凝胶作

为模板和稳定剂, 使纳米金颗粒均匀分布在凝胶中; 而纳米金粒子溶液中是金颗粒直接分散在水中. 分散介质的不同导致纳米金粒子特征吸收峰发生偏移.



(a) 纳米金/琼脂

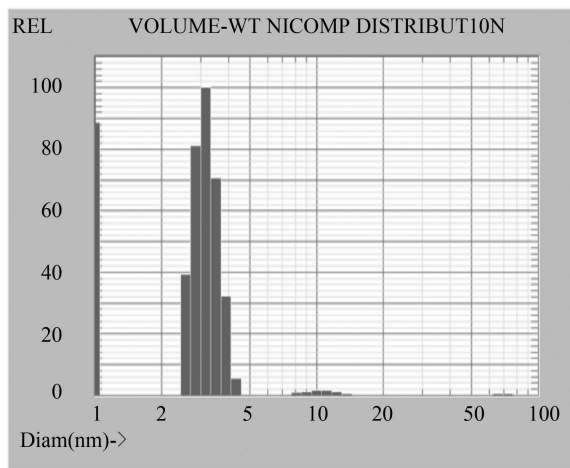


(b) 纳米金粒子

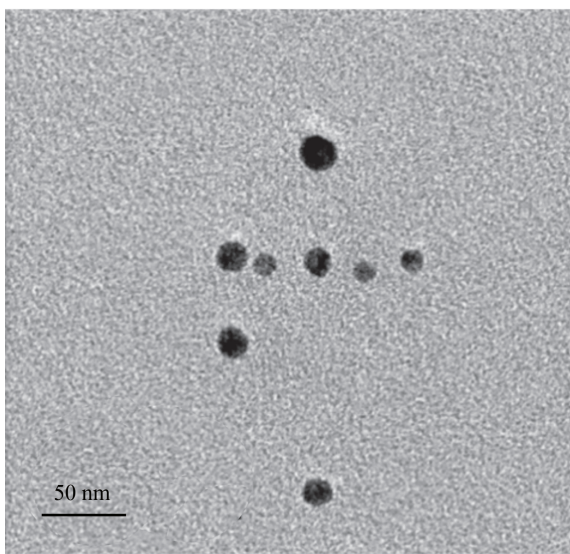
图 2 纳米金/琼脂糖复合凝胶紫外-可见光谱(a)和纳米金粒子溶液紫外-可见光谱(b)图

Fig. 2 UV-Vis spectra of nanogold/agarose gel(a) and UV-Vis spectra of nanogold solution(b)

2.1.2 激光粒度仪及透射电镜表征 纳米金/琼脂糖复合凝胶经冷冻干燥、浸洗处理, 可得到纳米金粒子溶液. 通过激光粒度仪及透射电镜对纳米金粒子进行表征, 如图 3 所示. 从图 3(a) 中可以看出, 大部分纳米金粒子尺寸为 2~5 nm, 分布较窄. 此外亦有约 10 nm 大小的粒子存在. 图 3(b) 是纳米金粒子的透射电镜照片, 由图可知, 纳米金粒子基本呈球状, 无团聚现象, 且分散性较好, 粒径为 3~7 nm, 与粒度仪表征结果范围相符. 从激光粒度仪及透射电镜表征可以看出, 在未添加外源还原剂及稳定剂情况下, 通过琼脂糖及氯金酸的混合可一步法得到粒径均匀的纳米金粒子, 该方法简便易行.



(a)



(b)

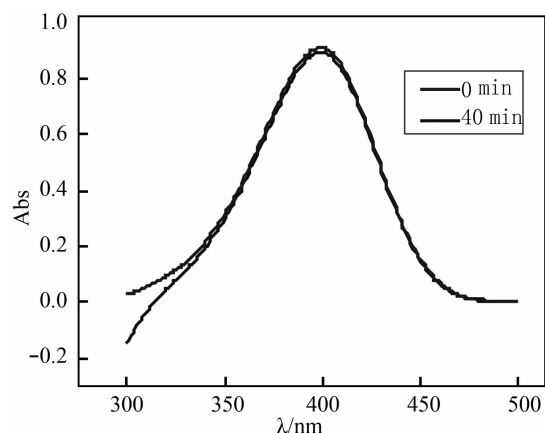
图3 纳米金粒子的粒度分布图(a)
和纳米金粒子的透射电镜照片(b)

Fig. 3 The size distribution of gold nanoparticles(a)
and the TEM image of gold nanoparticles(b)

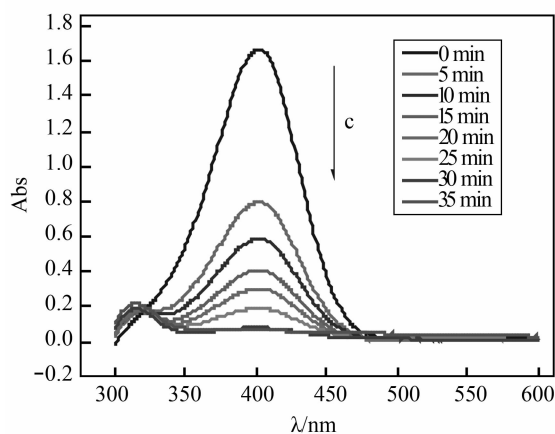
2.2 纳米金/琼脂糖复合凝胶催化性能

2.2.1 对硝基苯酚催化还原 在对纳米金/琼脂糖复合凝胶催化性能的研究中,我们将凝胶块作为催化剂置于对硝基苯酚还原反应体系中,每隔一定时间从溶液中取样进行紫外-可见光谱表征,监测反应体系中对硝基苯酚的浓度变化,如图4所示,图4(a)是空白对照实验结果,即使用了不含纳米金粒子的琼脂糖凝胶。由图4(a)可见,对硝基苯酚的特征吸收峰在约400 nm处,对于空白实验,反应开始时溶液的吸收曲线与反应40 min后的吸收曲线基本重叠,表明在不加入纳米金的情况下,琼脂糖凝胶无催化活性,还原反应无法进行。图4(b)表示以纳米金/琼脂糖复合凝胶为催化剂,对硝基苯酚还原反应溶液紫外-可见光谱随时间的变化情况。随着时间推移,反应液吸收峰强度

逐渐减小,直至30 min吸收峰基本消失,可认定反应结束,即在实验条件下该催化还原反应完所需时间约为30 min,纳米金/琼脂糖复合凝胶催化效果明显。纳米金催化剂可以促使硼氢化钠分解,吸附产生的氢气及对硝基苯酚,通过降低反应活化能,提高还原反应的反应速率。琼脂糖凝胶在该反应中的作用表现为:首先,作为纳米金粒子的载体,使得纳米金粒子固定于琼脂糖凝胶网络中;其次,琼脂糖凝胶是一种水凝胶,反应体系也是水溶液,因此在反应过程中亲和性较好;最后,因凝胶(固体)与反应溶液(液体)的物理状态不同,反应后可方便地分离出催化剂和反应产物。



(a)使用不含纳米金粒子的琼脂糖凝胶作为催化剂



(b)使用纳米金/琼脂糖复合凝胶作为催化剂

图4 紫外-可见光谱监测-对硝基苯酚还原反应

Fig. 4 UV-Vis monitoring for reduction of p-nitrophenol

2.2.2 催化剂重复利用性 观察到纳米金/琼脂糖复合凝胶的催化性能之后,我们进一步考察了该催化剂的重复利用性。在反应结束后,将含有纳米金/琼脂糖复合凝胶的茶包取出,用清水洗涤并晾干,之后重复用于对硝基苯酚的催化还原反应,监测反应溶液的紫外-可见光谱变化,从而可知纳米金/琼脂糖复合凝胶的重复利用性能。为了方便讨论,可以将反应溶液在400 nm处吸收值随时间

的变化进行比较,如图 5 所示.图 5 记录了重复使用三次同一块纳米金/琼脂糖复合凝胶的反应情况.由图可知,在反应初期,催化反应可以较快的进行,对硝基苯酚浓度迅速下降,随着反应进行则反应速度逐渐降低.在首次使用纳米金/琼脂糖复合凝胶的反应中,完全反应大约需要 30 min,第二次重复使用该凝胶的催化反应完成时间为 60 min 左右,第三次反应时间则需要 80 min 左右.很明显,催化剂的效率随着反应次数增加而逐渐下降.我们认为,可能有两个原因导致纳米金/琼脂糖复合凝胶的催化活性下降.首先,在反应过程中可能有部分纳米金粒子通过扩散进入到反应溶液中,从而使后续反应中的有效催化成分减少;其次,由于对硝基苯酚的催化还原反应是在碱性条件下进行,因此存之于琼脂糖凝胶中的纳米金粒子可能会发生团聚现象,使得粒子粒径变大,有效面积减少,以至于纳米金/琼脂糖复合凝胶在重复使用中的催化活性减弱.在实验过程中我们发现纳米金/琼脂糖复合凝胶在使用后颜色略有加深,可能与这种团聚现象有关.

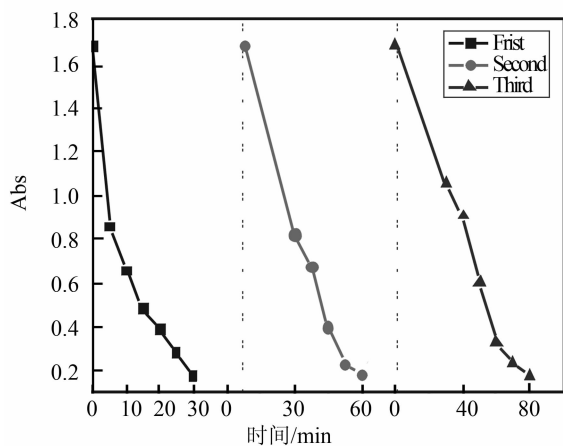


图 5 纳米金/琼脂糖复合凝胶在对硝基苯酚催化还原中的重复利用

Fig. 5 The recycling of nanogold/agarose gel in catalytic reduction of p-nitrophenol

3 结 语

a. 琼脂糖凝胶具有尺寸可调的空间网状结构和丰富的羟基基团,可作为模板、稳定剂和还原剂在无需加入其他添加剂的情况下进一步合成纳米金粒子.该纳米金粒子呈球状,粒径小于 10 nm,均匀分散于凝胶网络中.

b. 该纳米金/琼脂糖复合凝胶成功用于对硝基苯酚的催化还原反应.在实验条件下,反应完全进行需要大约 30 min,并可多次使用.

c. 纳米金/琼脂糖复合凝胶,制备方法简单新

颖,材料易得,方便用于催化反应中并易于分离和循环,可以推广到其他纳米贵金属材料的制备与催化应用中.

致 谢

本研究得到国家自然科学基金委员会资金资助,在此予以衷心的感谢!

参考文献:

- [1] MURPHY C J. Nanocubes and nanoboxes[J]. Science, 2002, 298(5601): 2139-2141
- [2] CARLSON M T, GREEN A J, RICHARDSON H H. Superheating water by CW excitation of gold nanodots[J]. Nano Letters, 2012, 12(3): 1534-1537.
- [3] VIGDERMAN L, KHANAL B P, ZUBAREV E R. Functional gold nanorods: synthesis, self - assembly, and sensing applications[J]. Advanced Materials, 2012, 24(36): 4811-4841.
- [4] LIU Q, LAI L, HUANG H, et al. High-yield synthesis of branched gold nanocrystals by a sodium diphenylamine-4-sulfonate reduction process in polyethylene glycol aqueous solution[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2010, 28(4): 537-542.
- [5] SREEPRASAD T S, SAMAL A K, PRADEEP T. Body-or tip-controlled reactivity of gold nanorods and their conversion to particles through other anisotropic structures[J]. Langmuir, 2007, 23(18): 9463-9471.
- [6] XIAO J, QI L. Surfactant-assisted, shape-controlled synthesis of gold nanocrystals[J]. Nanoscale, 2011, 3(4): 1383-1396.
- [7] 周旭, 吴江渝, 李妍. 三向聚酰胺胺树形分子模板法制备纳米金[J]. 武汉工程大学学报, 2010, 32(7): 74-77.
ZHOU X, WU J Y, LI Y. Preparation of gold nanocluster using three-direction PAMAM dendrimer as template[J]. Journal of Wuhan Institute Technology, 2010, 32(7): 74-77. (in Chinese)
- [8] 党婕, 艾媛媛, 郑行望. 壳聚糖/PEI 凝胶模板法制备 Au/SiO₂ 复合纳米粒子[J]. 陕西师范大学学报: 自然科学版, 2014, 42(1): 56-61.
DANG J, AI Y Y, ZHENG X W. The synthesis of Au/SiO₂ nanocomposites using chitosan/ PE composite nanohydrogel as template [J]. Journal of Shaanxi Normal University, Natural Science Edition, 2014, 42(1): 56-61. (in Chinese).
- [9] ABDELRASOUL G N, CINGOLANI R, DIASPRO A, et al. Photochemical synthesis: Effect of UV irradiation on gold nanorods morphology[J]. Journal

- of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2014, 275: 7-11.
- [10] 杨立平, 涂伟霞. 微波法合成纳米金胶体颗粒的调控研究[J]. 物理化学学报, 2006, 22(4): 513-516. YANG L P, TU W X. Studies on Au colloidal nanoparticles synthesized by microwave irradiation[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2006, 22(4): 513-516. (in Chinese)
- [11] 沈理明, 姚建林, 顾仁敖. 金纳米粒子的电化合成及光谱表征[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 25(12): 1998-2001. SHEN L M, YAO J L, GU R A. Electrochemical synthesis and spectroscopic characterization of gold nanoparticles[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 25(12): 1998-2001. (in Chinese)
- [12] 李兰芳, 杨平, 宋宏图, 等. 纳米金/4, 4'-二巯基二苯硫醚自组装膜修饰金电极的制备及其电化行为研究[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 32(12): 6-9. LI L F, YANG P, SONG H T, et al. Electrochemical behavior of gold nanoparticles and 4, 4'-Dimercaptodiphenyl sulfide ether self-assembled monolayer modified gold electrode and its analytical application[J]. Journal of Wuhan Institute Technology, 2011, 32(12): 6-9. (in Chinese)
- [13] 张帆, 齐文杰, 安学勤, 等. 反相微乳液中纳米金的可控合成及其机理研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 40(11): 2055-2059. ZHANG F, QI W J, AN X Q, et al. Controlled synthesis and mechanism of gold nanoparticles in reverse microemulsions[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 40(11): 2055-2059. (in Chinese)
- [14] 周海英, 周瑞, 熊斌, 等. 大长径比金纳米棒的合成及其单细胞毒性研究[J]. 分析化学, 2013, 40(12): 1807-1815. ZHOU H Y, ZHOU R, XIONG B, et al. Preparation and cytotoxicity of high-aspect-ratio gold nanorods at single cell level[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2013, 40(12): 1807-1815. (in Chinese)
- [15] MA Z, DAI S. Development of novel supported gold catalysts: A materials perspective[J]. Nano Research, 2011, 4(1): 3-32.
- [16] LOPEZ-ACEVEDO O, KACPRZAK K A, Akola J, et al. Quantum size effects in ambient CO oxidation catalysed by ligand-protected gold clusters[J]. Nature Chemistry, 2010, 2(4): 329-334.
- [17] KUDO S, MAKI T, FUKUDA T, et al. Pre-reduction of Au/Iron oxide catalyst for low-temperature water-gas shift reaction below 150 °C[J]. Catalysts, 2011, 1(1): 175-190.
- [18] ZOPE B N, HIBBITTS D D, NEUROCK M, et al. Reactivity of the gold/water interface during selective oxidation catalysis [J]. Science, 2010, 330(6000): 74-78.
- [19] BU W, ZHAO L, ZHANG Z, et al. Effect of water on hydrogenation of 1, 3-butadiene over Au (111): A joint theoretical and experimental study [J]. Applied Surface Science, 2014, 289: 6-13.
- [20] KIITTISAKMONTREE P, PONGTHAWORN-SAKUN B, YOSHIDA H, et al. The liquid-phase hydrogenation of 1-heptyne over Pd-Au/TiO₂ catalysts prepared by the combination of incipient wetness impregnation and deposition-precipitation[J]. Journal of Catalysis, 2013, 297: 155-164.
- [21] GUACCIO A, BORSELLI C, OLIVIERO O, et al. Oxygen consumption of chondrocytes in agarose and collagen gels: a comparative analysis[J]. Biomaterials, 2008, 29(10): 1484-1493.
- [22] POTOCZEK M, ZIMA A, PASZKIEWICZ Z, et al. Manufacturing of highly porous calcium phosphate bioceramics via gel-casting using agarose[J]. Ceramics International, 2009, 35(6): 2249-2254.
- [23] MA X, XIA Y, NI L, et al. Preparation of gold nanoparticles-agarose gel composite and its application in SERS detection[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2014, 121: 657-661.
- [24] WANG X, EGAN C E, ZHOU M, et al. Effective gel for gold nanoparticle formation, support and metal oxide templating[J]. Chemical Communications, 2007 (29): 3060-3062.

Preparation and catalytic property of gold nanoparticles-agarose gel

WU Jiang-yu, LI Zhu, HU Yi-ran, XU Qian

School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: Gold nanoparticles and nanogold/agarose composite gel were prepared in a one-step process using agarose as template, stabilizer and reducing agent. The gold nanoparticles were characterized and the catalytic activity of the composite gel was investigated using the reduction of p-nitrophenol as the model reaction. The result shows that the majority of gold nanoparticles are spherical with 1-10 nm in diameter and distributed evenly; the nanogold/agarose composite gel shows good catalytic activity and the reaction finishes in 30 min in experimental conditions, but the catalytic activity of the composite gel declines in recycling assay. It indicates that the preparation of nanogold/agarose composite gel has advantages of facile synthesis, easy handling and convenient recycling, which provides a new way for design, synthesis and application of metal nano-catalysts.

Keywords: agarose; gold nanoparticle; composite gel; p-nitrophenol; catalyst

本文编辑: 龚晓宁