

基于生物模板法的钯纳米颗粒制备及其催化性能的研究

魏余辉¹, 王兰杰¹, 孔丽霞¹, 张公军², 周星飞¹

(1. 宁波大学 理学院, 浙江 宁波 315211; 2. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201)

摘要: 利用淀粉样蛋白纤维为生物模板合成了尺寸均匀且分散性较好的金属钯纳米颗粒。原子力显微镜的测试表明, 钯纳米颗粒的平均粒径大小为 (12.8 ± 0.5) nm。利用 X 射线光电子能谱对钯纳米颗粒/胰岛素进行化学组分表征, 最后将钯纳米颗粒/胰岛素催化剂应用于 Suzuki 交叉偶联催化反应以及过氧化氢的检测。实验结果表明, 生物模板制备的钯纳米颗粒催化剂具有高效的催化性能, 可用于多种铃木交叉偶联反应, 并能很好地检测低浓度的过氧化氢溶液。

关键词: 原子力显微镜; 钯纳米颗粒; Suzuki 交叉偶联反应; 过氧化氢

中图分类号: O641

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2016) 04-0077-05

金属钯纳米颗粒具有很高的催化活性, 并且价格低于铂等贵金属, 因此在工业催化领域有重要的应用^[1-3]。目前人们已发展了很多钯纳米颗粒合成的方法, 且近年来以生物大分子为模板的方法受到极大关注。生物模板具有特定的空间结构, 能够与钯纳米颗粒很好地结合在一起, 并具有可降解环境友好型优势。目前, 有研究组利用半胱氨酸(Cys)突变的烟草花叶病毒(TMVcys)为生物模板合成钯纳米颗粒^[4], 但是利用生物工程方法对蛋白修饰比较复杂, 而且合成的钯纳米颗粒尺寸均匀性也比较差。另外, Nguyen 等^[5]曾利用 DNA 分子为模板合成了一维钯纳米金属线, 发现其不仅具有良好的电学特性, 而且催化性能也十分优异。但是 DNA 分子比较脆弱, 容易断裂, 而且价格比较昂贵。淀粉样纤维具有 beta 片层核心结构, 因此其化学性质十分稳定, 是理想的生物模板。Zhang 等^[6]曾利用胰岛素(Insulin)多肽合成了一维钯纳米线, 并发现其具有很强的催化性质。

Suzuki 反应是在钯催化剂作用下, 芳基、烯基硼酸或与氯、溴、碘代芳烃发生交叉偶联反应, 具有很强的底物适应性及官能团容忍性, 常用于烯烃、苯乙烯、联苯的衍生物以及其他多种有机材料

的合成^[7-8]。过氧化氢在化工分析、医疗、环境监测等方面具有重要作用^[9-10], 在众多生物酶的催化产物中占据重要地位, 因此快速、可靠地监测过氧化氢及其浓度是一项重要工作。

本文以胰岛素蛋白纤维作为模板合成尺寸可控的钯纳米颗粒, 并将其应用于 Suzuki 交叉偶联反应以及过氧化氢的检测, 发现合成的钯纳米颗粒/胰岛素具有很好的催化活性, 并能有效地检测溶液中较低浓度的过氧化氢。

1 材料和方法

1.1 实验材料

胰岛素干粉(纯度大于 98%)和氯钯酸钠购于上海 Sigma-Aldrich 贸易有限公司; 对碘苯乙醚和对甲基苯硼酸等反应物购于北京中胜华腾科技有限公司; 无水乙醇(分析纯)购于南京化学试剂有限公司; 石油醚和乙酸乙酯均为合成级, 购于国药集团化学试剂有限公司。实验中使用的水为 Milli-Q 水(电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.2 样品制备

首先配制质量浓度为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ (pH=1.6)的新鲜胰岛素多肽溶液, 并放入 80°C 的水槽中培养

收稿日期: 2015-07-07.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(11474173); 浙江省自然科学基金(Y14A040006); 宁波大学王宽诚教育基金。

第一作者: 魏余辉(1989-), 女, 河南周口人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 纳米催化性能。E-mail: 913211761@qq.com

*通信作者: 周星飞(1975-), 男, 浙江余姚人, 研究员, 主要研究方向: 纳米催化性能。E-mail: zhouxingfei@nbu.edu.cn

3 d 后得到胰岛素纤维溶液. 然后配制浓度为 5.0 mmol·L 的氯钯酸钠溶液, 放入 25 °C 的恒温培养箱孵化 2~3 d, 胰岛素纤维和孵化后的氯钯酸钠溶液混合待用.

1.3 偶联反应

首先量取 Suzuki 反应物 0.001 0 mol 对碘苯乙醚和 0.012 mol 对甲基苯硼酸, 放入高温耐压反应瓶中; 然后依次加入 0.003 0 mol 的无水碳酸钾、4 mL 无水乙醇和 3 mL 去离子水; 接着放入我们合成的钯纳米颗粒/胰岛素催化剂. 在 90 °C 下反应 10 h, 将反应混合物提纯并计算产率(对溴苯甲醚和对甲基苯硼酸反应条件同上).

1.4 电化学反应

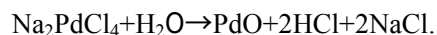
实验室选择三电极体系电化学工作站的循环伏安法测试钯催化过氧化氢的性能以及对于不同浓度过氧化氢的响应. 具体采用的工作电极、参比电极和对电极分别为玻碳电极、甘汞电极和铂电极. 对工作电极采用循环伏安法进行镀金修饰, 接着吸取 20 μ L 的胰岛素纤维溶液滴在工作电极表面, 30 min 后吸走多余的纤维溶液, 然后在此基础上滴加 20 μ L 孵化好的氯钯酸钠溶液, 待其自然晾干.

1.5 仪器设备

胰岛素纤维和氯钯酸钠溶液的培养采用上海一恒科技有限公司的 LHS-100CL 恒温箱. 蛋白纤维和钯纳米颗粒/胰岛素的形貌表征采用德国 Bruker 公司的原子力显微镜(Nanoscope V). 电化学工作站购于上海振华仪器有限公司. 钯纳米颗粒/胰岛素的化学组分分析在岛津公司 AXIS Ultra DLD 型 X 射线光电子能谱仪上完成.

2 结果和讨论

有研究表明胰岛素在酸性较高温度条件下可以自组装形成结构稳定的蛋白纤维^[11]. 实验中我们把质量浓度为 1.0 mg·mL (pH=1.6)的胰岛素溶液在 80 °C 水槽内培养 3 d, 得到粗细较均匀的胰岛素蛋白纤维, 如图 1 所示. 然后利用氯钯酸钠溶液水解得到氧化钯纳米颗粒, 其水解方程式为^[12]:



通过控制金属盐溶液温度可得到大小不同的不溶性纳米颗粒. Milić 等^[12]研究表明, 氯钯酸钠的水解程度与溶液的温度关系密切. 实验中我们把

氯钯酸钠溶液放置在室温下水解获得氧化钯纳米颗粒. 接着利用胰岛素蛋白上的基团与钯纳米颗粒的特异性相互作用把氧化钯纳米颗粒附着在纤维上. 利用镀金的硅片作为基底, 在其上交替滴加蛋白纤维和经室温水解的氯钯酸钠溶液, 如图 2 所示. 从 AFM 的表面形貌图中可知, 纳米颗粒很致密地排布在蛋白纤维上.

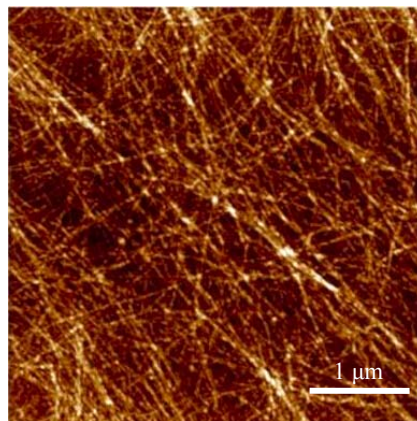


图 1 基底吸附胰岛素纤维的 AFM 形貌

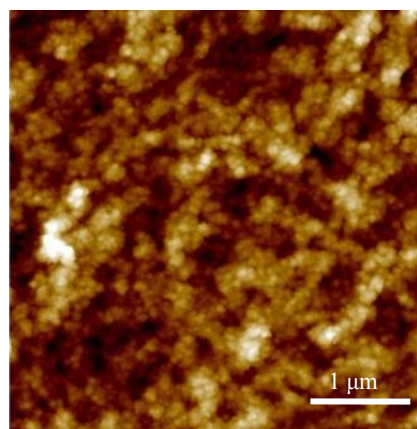


图 2 钯纳米颗粒和胰岛素纤维层层自组装后 AFM 形貌

进一步利用 X 射线光电子能谱研究吸附在蛋白纤维上钯纳米颗粒的化学性质, 结果如图 3 所示. 值得指出的是, 在 335.5 eV 处看到明显的金属钯峰, 说明部分氧化钯经过蛋白作用后已被还原成金属钯. 这可能是胰岛素蛋白中含有还原性 Cys 基团. 文献[13]曾报道过 Cys 变异的 TMV 病毒具有很好的还原性, 能将二价钯离子还原成金属钯.

接着研究钯催化剂在两种卤代芳烃的 Suzuki 反应的催化效果. 我们采用碘代和溴代的芳烃与对甲基苯硼酸反应, 在相同条件下反应 10 h, 经过称取、反应、分液、干燥、抽滤、旋干等步骤得到

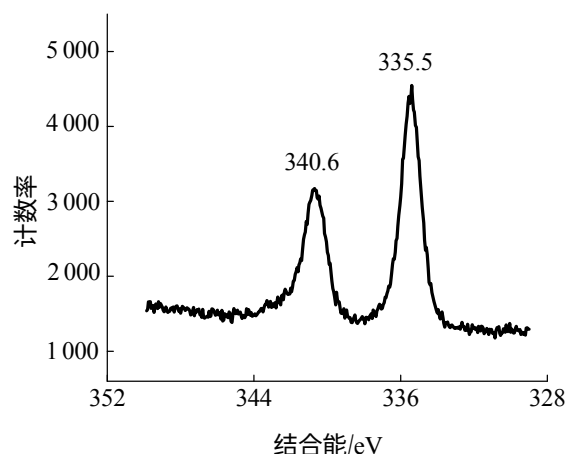
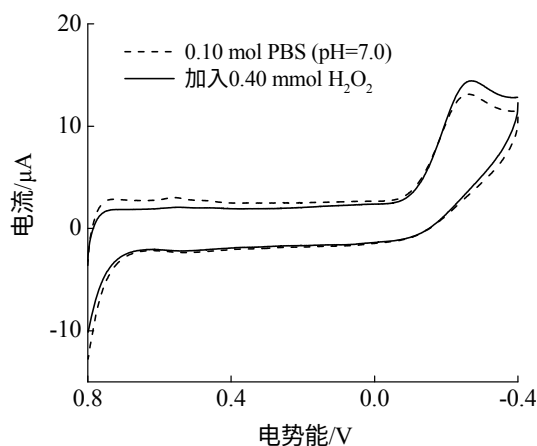


图3 钨催化剂样品的XPS谱图

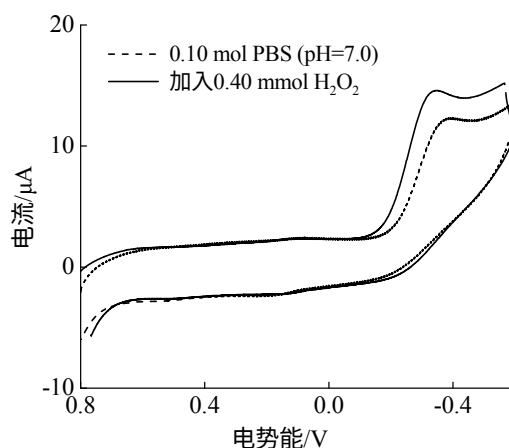
反应产物。实验中我们采用 0.1 L 5 mmol 氯钨酸钠的钨纳米颗粒, 计算钨催化 Suzuki 反应的转化率。计算结果表明, 采用 0.1 L 5 mmol 氯钨酸钠的钨纳米颗粒作为催化剂催化对碘苯乙醚和对甲基苯硼酸, 温度为 80 °C, 反应 10 h, 其反应效率达 98.1%; 相同条件下催化对溴苯甲醚和对甲基苯硼酸反应, 反应效率为 96.5%。说明钨催化碘代、溴代芳烃的 Suzuki 反应催化效率均高达 96%, 钨催化剂具有较高的催化性能。另一方面钨催化碘代芳烃的 Suzuki 反应的催化效率略高, 从元素周期表中可知碘更容易被置换出来。值得指出的是, 我们采用的催化剂量比文献[14]中报道的小一个数量级, 说明我们的钨纳米催化剂有较高的转化数。

除了催化 Suzuki 偶联反应, 钨纳米颗粒还可以检测过氧化氢。过氧化氢检测技术在化学、生物和临床医学等领域具有较大的实用价值。贵金属及其合金具有很高的催化活性, 但大颗粒的金属在催化过程中往往会产生中间产物, 并使催化剂中毒, 导致催化剂失去活性降低催化效率。纳米金属颗粒由于具有很高的表面效应和独特纳米结构获得广泛关注^[15]。对于过氧化氢电催化的研究, 钨颗粒大都以碳纳米管等碳基材料为吸附载体来研究^[16], 但这需要对碳纳米管进行化学修饰, 经常会引进很多缺陷。因此我们进一步利用合成的钨/胰岛素修饰工作电极, 并用循环伏安法研究纳米金属钨颗粒电化学活性。首先对我们工作电极金和胰岛素纤维在过氧化氢电化学还原反应中作对照实验, 结果如图4所示。从图4可知, 曲线在-0.30 V左右均出现较小的还原峰, 这可能是由于溶液中

溶解少量的氧气引起的。我们注意到金和胰岛素纤维的循环伏安图中2条曲线几乎重合, 说明金和胰岛素纤维在过氧化氢电化学还原反应中基本没有参与催化反应。



(a) 镀金修饰的工作电极



(b) 胰岛素纤维修饰的镀金工作电极

图4 不同材料修饰的工作电极的循环伏安图

接着我们用氧化钨纳米颗粒修饰工作电极, 其循环伏安曲线如图5所示, 我们发现在-0.02 V附近出现了明显的峰。据文献[17]报道, 这可能是因为吸附在电极表面的氧化钨在测试中被还原为零价的钨。图5中实线为加入 0.40 mmol 过氧化氢底物的循环伏安图, 可以看到在-0.04 V附近出现了很强的过氧化氢还原峰, 两者的电流差为 23.9 μA, 说明我们的钨纳米颗粒不仅在 Suzuki 交叉偶联反应中具有很高的催化活性, 而且在电催化过氧化氢还原体系中也具有较高的催化能力。

进一步比较钨/胰岛素对不同浓度过氧化氢的催化特性, 结果如图6所示。

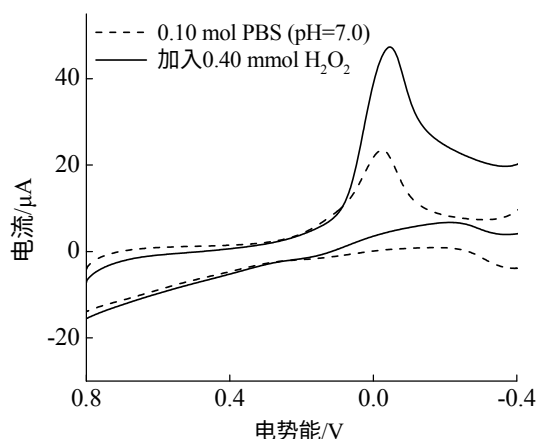


图5 钯纳米颗粒修饰的工作电极的循环伏安图

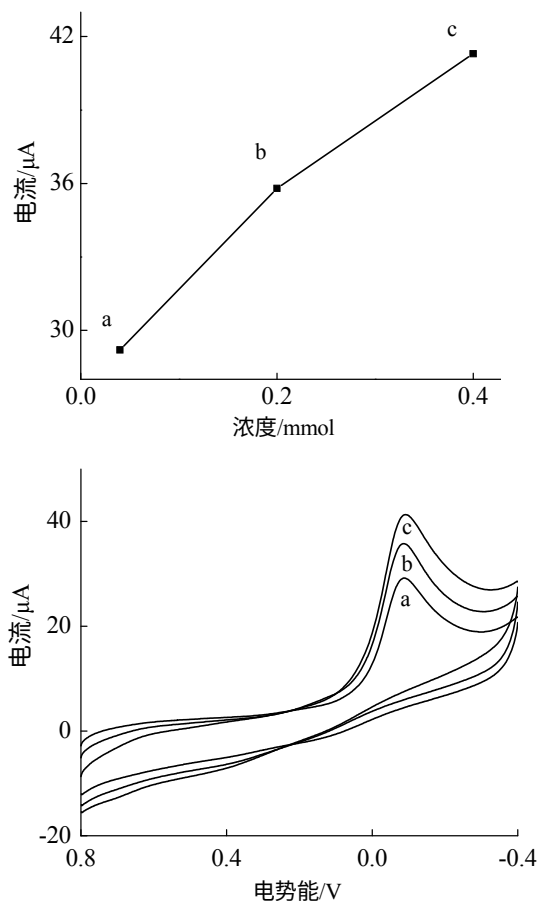


图6 钯纳米颗粒修饰的工作电极在 0.10 mmol PBS (pH=7.0)和加入 3 种不同浓度 H_2O_2 的循环伏安曲线

图6中曲线a、b、c分别代表浓度为0.04、0.20和0.40 mmol过氧化氢溶液的循环伏安曲线。所用工作电极经过同样的镀金、铺胰岛素纤维以及氧化钯吸附修饰处理。从图6可以看出,随着过氧化氢浓度的升高,过氧化氢还原峰值也逐渐升高,说明我们的实验体系容易实现对较低浓度过氧化氢的

检测。

3 结论

本研究提出了一种绿色简便的金属钯纳米颗粒合成方法,利用胰岛素纤维为模板合成了尺寸可控、分散性较好的金属钯纳米颗粒,其直径约为12 nm。实验结果表明,我们合成的钯纳米颗粒对2种卤代芳烃的Suzuki偶联反应的产率均大于96%。值得指出的是,偶联反应中钯催化剂的用量仅为0.000 5 mol,说明钯/胰岛素具有很高的转换率。另外,利用电化学方法,我们合成的钯/胰岛素能很容易地实现对较低浓度过氧化氢的检测。

参考文献:

- [1] HUANG S Y, ZHANG C B, HE H. Complete oxidation of o-xylene over Pd/Al₂O₃ catalyst at low temperature[J]. Catal Today, 2008, 139:15-23.
- [2] ZENG M F, ZHANG X, SHAO L J, et al. Highly porous chitosan microspheres supported palladium catalyst for coupling reactions in organic and aqueous solutions[J]. J Organomet Chem, 2012, 704:29-37.
- [3] 陈建, 王先厚, 李仕禄, 等. 钯、铂贵金属催化剂的工业应用[J]. 化肥设计, 2006, 44(2):30-32.
- [4] YANG C, MANOCCHI A K, LEE B, et al. Viral-templated palladium nanocatalysts for Suzuki coupling reaction[J]. J Mater Chem, 2011, 21:187-194.
- [5] NGUYEN N, MONTEVERDE M, FILORAMO A, et al. Synthesis of thin and highly conductive DNA-based palladium nanowires[J]. Adv Mater, 2008, 20:1099-1104.
- [6] ZHANG L G, NA L, GAO F M, et al. Insulin amyloid fibrils: An excellent platform for controlled synthesis of ultrathin superlong platinum nanowires with high electrocatalytic activity[J]. J Am Chem Soc, 2012, 134:11326-11329.
- [7] MIYAURA N, YANAGI N, SUZUKI A, et al. The palladium-catalyzed cross-coupling reaction of phenylboronic acid with haloarenes in the presence of bases[J]. Synth Commun, 1981, 11:513-519.
- [8] 王文涛, 刘小民, 张生军, 等. 负载钯及非钯性 Suzuki 偶联反应催化剂体系的研究进展[J]. 应用化工, 2010, 39(1):116-121.
- [9] XIAO X J, GUO K, LIAO L, et al. Nanocomposites of palladium nanoparticle-loaded mesoporous carbon nanospheres for the electrochemical determination of hydrogen peroxide[J]. Talanta, 2012, 99:256-261.

- [10] 孙岩峰, 袁洪福, 王艳斌, 等. 近红外光谱用于过氧化氢含量的定量分析研究[J]. 分析化学, 2005, 33(10): 1445-1448.
- [11] BRANGE J, ANDERSEN L, LAURSEN E D, et al. Toward understanding insulin fibrillation[J]. J Pharm Sci, 1997, 86:517-525.
- [12] MILIĆ N B, BUGARČIĆ Ž D. Hydrolysis of the palladium (II) ion in a sodium chloride medium[J]. Transition Met Chem, 1984, 9:173-176.
- [13] LIM J S, KIM S M, LEE S Y, et al. Biotemplated aqueous-phase palladium crystallization in the absence of external reducing agents[J]. Nano Lett, 2010, 10:3863-3867.
- [14] LI X, ZHAO X H, ZHANG J, et al. Assembly of a multilayer film and catalytic application in Suzuki cross-coupling reaction based on synergistic effects of a conjugated organometallic pyridyl $\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_2$ moiety with palladium[J]. Chem Commun, 2013, 49:10004-10006.
- [15] SAU T K, ROGACH A L, JACKEL F, et al. Properties and applications of colloidal nonspherical noble metal nanoparticles[J]. Adv Mater, 2010, 22:1805-1825.
- [16] ZHANG W J, BAI L, LU L M, et al. A novel and simple approach for synthesis of palladium nanoparticles on carbon nanotubes for sensitive hydrogen peroxide detection[J]. Colloids Surf B, 2012, 97:145-149.
- [17] CAI X, KALCHER K, KÖLBL G, et al. Electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide on a palladium modified carbon paste electrode[J]. Electroanal, 1995, 7:340-345.

Bio-templated Synthesis of Palladium Nanoparticles and its Application in Suzuki Coupling Reaction and Hydrogen Peroxide Detection

WEI Yu-hui¹, WANG Lan-jie¹, KONG Li-xia¹, ZHANG Gong-jun², ZHOU Xing-fei^{1*}

(1.Faculty of Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2.Ningbo Institute of Material Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315211, China)

Abstract: In this paper, we present a green and facile approach to synthesize the uniformly dispersed Pd NPs using amyloid fibrils as bio-templates. Firstly, $1\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ insulin peptides are incubated at $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 3 days to form protein fibrils, then insulin fibrils are mixed with palladium chloride aged for several days at room temperature to achieve uniformly dispersed Pd NPs. The diameter of Pd NPs is identified to be about (12.8 ± 0.5) nm according to AFM measurements. The chemical compositions of Pd/insulin are characterized by X-ray photoelectron spectroscopy. Finally, the Pd NPs catalysts are applied to Suzuki coupling reaction and hydrogen peroxide detection, indicating the satisfying ability to detect the low-density hydrogen peroxide solution.

Key words: AFM; palladium nanoparticles; Suzuki coupling reaction; hydrogen peroxide detection

(责任编辑 史小丽)