



您现在的位置: 首页 > 新闻中心 > 科研进展

固体所在“赝反伽伐尼反应”研究方面取得重要进展

发表日期: 2020-06-13

作者: 夏楠、金凤鸣

【打印】 【小中大】 【关闭】

近期, 中科院合肥研究院固体物理研究所伍志鲲研究员课题组与中国科学技术大学杨金龙院士等课题组通过实验与理论的紧密合作, 在“赝反伽伐尼反应”研究方面取得连续进展, 相关工作分别以“Module Replacement of Gold Nanoparticles by a Pseudo-AGR Process”和“Structural Oscillation Revealed in Gold Nanoparticles”为题发表在Acta Chimica Sinica (Acta Chim. Sinica, 2020, 78, 407)和Journal of the American Chemical Society (J. Am. Chem. Soc., DOI: 10.1021/jacs.0c02117)上。

“伽伐尼反应”(Galvanic reaction, GR)是意大利科学家路易吉·伽伐尼(Luigi Galvani)于1780年发现的一个经典反应, 是指某种金属还原相对惰性金属离子的反应。中科院合肥研究院固体物理研究所伍志鲲研究员认为当金属尺寸小到一定程度时, 也可还原相对活泼的金属离子, 他通过实验证实了这一设想, 并把这一类反应命名为“反伽伐尼反应”(Anti-galvanic reaction, AGR) (Angew. Chem. Int. Ed., 2012, 51, 2934), 随后开启了“反伽伐尼反应”的机理和应用研究 (Nano Lett., 2015, 15, 1281; JACS, 2015, 137, 9511; 2015, 137, 15350; Angew.Chem. Int. Ed., 2018, 57, 4500; 2020, 59, 3073, Acc. Chem. Res., 2018, 51, 2774, 等等)。他们进一步发现小尺寸的金属能与同种金属的化合物(离子)发生反应, 这类反应既不属于经典的“伽伐尼反应”, 也不等同于新近发现的“反伽伐尼反应”, 因而命名为“赝反伽伐尼反应”(Pseudo-Antigalvanic reaction) (Nanoscale, 2015, 7, 16200)。以处在金属活动性序列中的某种金属 M_i 为例, 这三类反应的区别可简单图示如下:

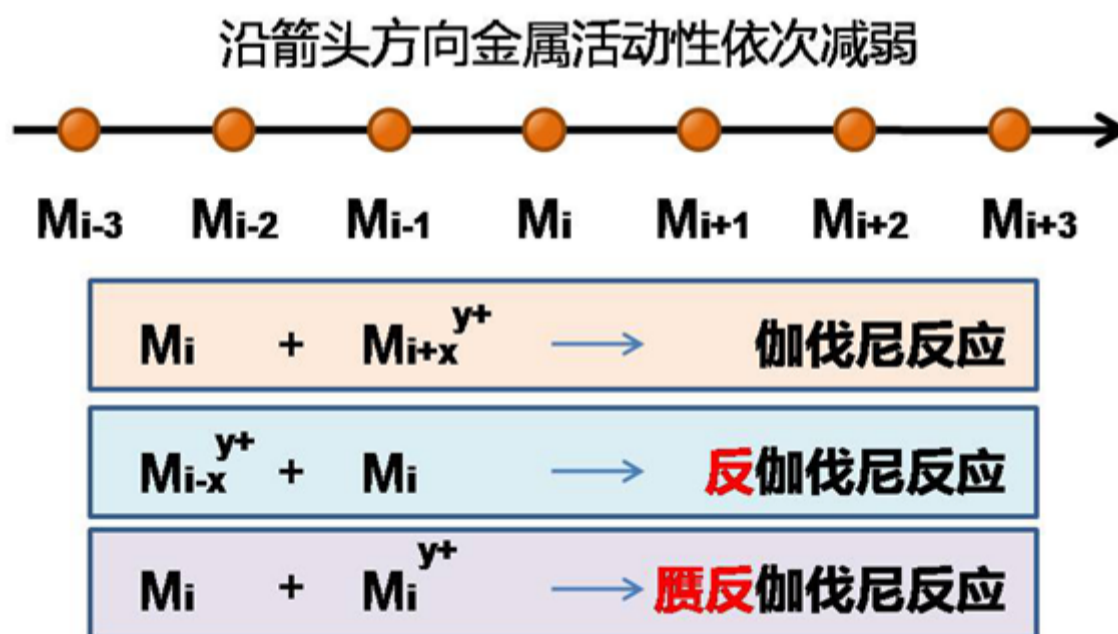


图1. 以金属活动性序列(其它金属省略)中的某种金属 M_i 为例, 图示“伽伐尼反应”、“反伽伐尼反应”、“赝反伽伐尼反应”的区别(注: 后两类反应由伍志鲲课题组命名, x为正整数, y可为正整数也可为正小数)。

“反伽伐尼反应”一经报道, 就有专家学者意识到这是一种独特的纳米结构的调控方法, 如李亚栋院士等人指出“反伽伐尼反应”“提供了一种方便而强有力的纳米合金的合成方法”(Nano today, 2012, 7, 448)。而在“反伽伐尼反应”基础上提出的“赝反伽伐尼反应”在调控团簇(纳米粒子)结构上的潜力, 尚有待进一步开发。近来伍志鲲课题组与杨金龙院士等课题组合作, 开展了相关研究, 连续取得了重要进展, 分别简述如下:

对于金属纳米粒子(团簇)进行组成结构的精确调控是富有挑战性的课题, 特别对于涉及三个以上金属原子的局部结构替换(类似于工件中的“模块替换”), 还没有报道。研究团队通过“赝反伽伐尼反应”成功实现对环己硫醇配体保护的 $Au_{48}(SR)_{26}$ 团簇的“模块替换”, 得到新团簇 $Au_{37}(SR)_{23}$, 两者具有相似的 $Au_{31}(SR)_{12}$ 模块, 但 $Au_{48}(SR)_{26}$ 的另一块 $Au_{17}(SR)_{14}$ 可看做被 $Au_6(SR)_{11}$ 替换。进一步实验发现“模块替换”过程抑制了 Au_{48} 团簇的光热效

新闻中心

头条新闻

科研进展

工作动态

媒体视角

中科院之声

应，却增强了其荧光，暗示了这两种作用至少可以彼此部分转化。此工作对于调控金属纳米团簇的局部结构以及深入理解团簇光致发光和光热效应的相互作用具有重要意义，以封面论文的形式发表在Acta Chim. Sinica（化学学报）2020, 78, 407上。金凤鸣和董宏伟为共同第一作者。

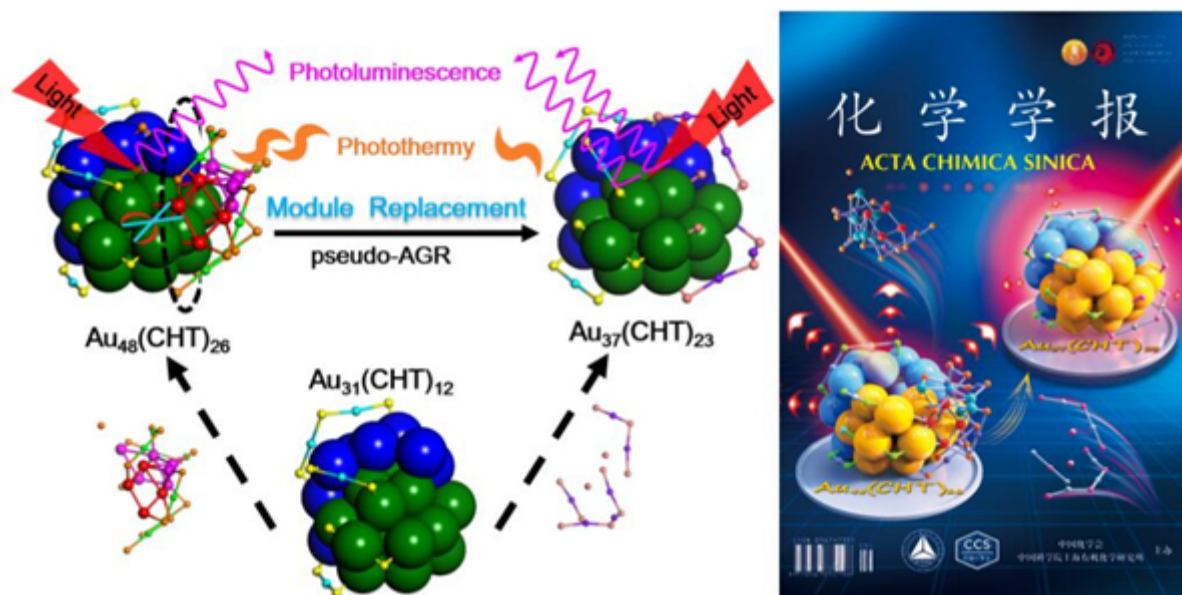


图2. 左图示意模块替换过程及对光热效应和荧光的影响，右图为发表文章封面。

另一方面，自然界中存在很多振荡现象，大到天体中黑洞的周期性耀斑，小到Belousov-Zhabotinskii化学振荡反应和蓝藻生物钟体系，都可看做振荡体系，但纳米粒子的结构振荡尚未报道。研究团队利用“膺反伽伐尼反应”同时合成了一对金属纳米团簇构造异构体： Au_{28ii} 和 Au_{28i} ，这也是到目前为止发现的第四对真正意义上的构造异构体，第一对和第二对均为伍志鲲课题组发现（Nat. Comm., 2015, 6, 8667; Angew. Chem. Int. Ed., 2019, 58, 4510）。有意思的是这两对异构体能够通过溶解-结晶过程来回往复的振荡，其中 Au_{28ii} 向 Au_{28i} 的转变还具有溶剂效应和氘代效应：溶剂介电常数越大，转变速度越快。 Au_{28ii} 与 Au_{28i} 具有相同的内核，但外壳稍微紧缩（刚性增大），导致荧光显著增强（前者是后者的7倍以上），进一步验证了伍志鲲课题组以前提出的观点：壳层结构的刚性有利于荧光发射（Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55, 11567）。值得一提的是，这种振荡结构引起的荧光变化可能在检测和信号转变等方面有潜在应用前景。该工作已在线发表（J. Am. Chem. Soc., DOI: 10.1021/jacs.0c02117）。夏楠博士和袁金云博士为共同第一作者。

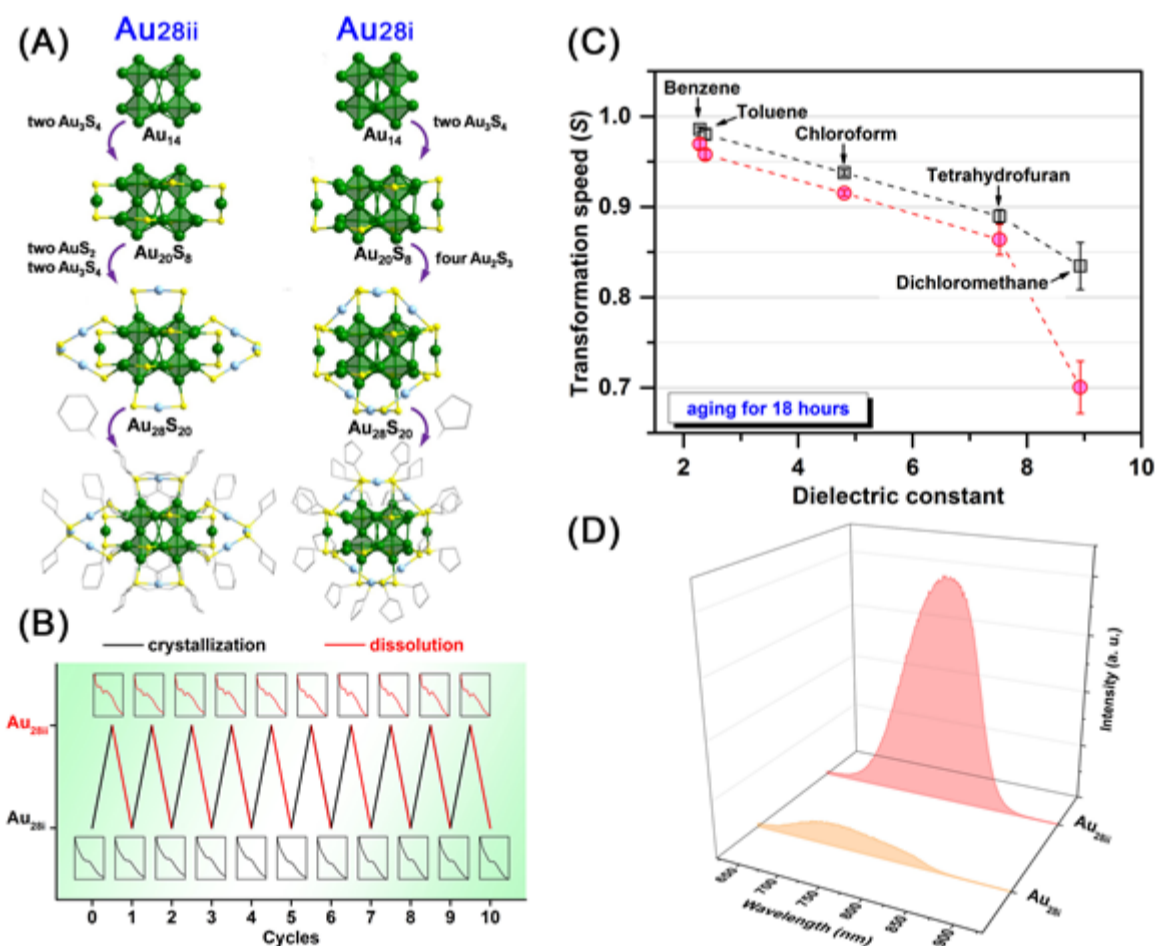


图3. (A) 两种 Au_{28} 的结构对比，(B) 两种 Au_{28} 结构的振荡（仅表示10个来回），(C) Au_{28ii} 向 Au_{28i} 转变的溶剂效应和氘代效应，(D) Au_{28ii} 和 Au_{28i} 的荧光性能对比。

上述工作获得了国家自然科学基金、安徽省自然科学基金、中国科学院创新研究团队、中国科学院合肥物质科学研究院院长基金等项目的资助，也得到了中科院合肥物质科学研究院、中科院固体物理研究所、中国科学技术大学等单位的大力支持。

文章链接:

http://sioc-journal.cn/Jwk_hxxb/CN/10.6023/A20040134

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.0c02117>

提到的有关文献链接如下:

1. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201107822>
2. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl504477t>
3. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201800877>
4. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.5b03483>
5. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.5b09627>
6. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.accounts.8b00374>
7. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/nr/c5nr04760a#!divAbstract>
8. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1748013212000965>
9. <https://www.nature.com/articles/ncomms9667>
10. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201813426>



皖ICP备050001008中国科学院固体研究所 版权所有

地址: 安徽省合肥市蜀山湖路350号

邮编: 230031 电话: 0551-65591415 传真: 0551-65591434