

基于可调控多肽纳米管和石墨烯复合纳米结构的光吸收催化平台

薛斌 王洪阳 秦猛 曹毅 王炜

A photocatalysis system based on composite nanostructures of controlable peptide nanotubes and graphene

Xue Bin Wang Hong-Yang Qin Meng Cao Yi Wang Wei

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 098702 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.098702

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.098702>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I9>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

激光波长对纳米光纤俘获和输送聚苯乙烯微球的影响

[Laser wavelength influence on capture and delivery of polystyrene microspheres using nanofibers](#)

物理学报.2014, 63(4): 048703 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.048703>

空间散斑场捕获大量吸光性颗粒及其红外显微观测

[Trapping of multiple particles by space speckle field and infrared microscopy](#)

物理学报.2014, 63(2): 028701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.028701>

红外显微观测被俘获吸光性颗粒

[Infrared microscopic observation of trapped absorbing particles](#)

物理学报.2013, 62(20): 208702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.208702>

基于自回归模型的光阱中粒子运动模拟

[Simulation of the Brownian motion of particle in an optical trap based on the auto-regressive model](#)

物理学报.2013, 62(18): 188701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.188701>

时间飞行法测量光阱刚度的实验研究

[Calibration of optical tweezers using time of flight method](#)

物理学报.2012, 61(22): 228702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.228702>

专题: 庆祝南京大学物理学科成立100周年

基于可调控多肽纳米管和石墨烯复合纳米结构的光吸收催化平台*

薛斌[†] 王洪阳 秦猛 曹毅 王炜

(人工微结构科学与技术协同创新中心, 固体微结构国家实验室, 南京大学物理学院, 南京 210093)

(2015年1月5日收到; 2015年3月23日收到修改稿)

近年来, 自组装纳米结构因为其容易制备、稳定、环保以及与各种功能基团、粒子等的多样结合能力吸引了科学家们的目光, 成为人们研究的热点课题, 在光电池、光催化、水凝胶、药物缓释等方面的实验科学领域得到了广泛的应用. 尤其是光催化方面, 自组装结构的重复性为激子的传递创造了比较好的条件, 成为众多激子传递平台中的佼佼者. 本文报道了一种以苯丙氨酸二肽纳米管和羧基石墨烯为基础的自组装光吸收催化平台, 对其结构进行研究, 并使用该体系进行了烟酰胺腺嘌呤二核苷酸到它的还原态的催化实验. 该体系的微观结构由纳米管和石墨烯膜复合而成, 羧基石墨烯的存在能够降低纳米管直径, 实现纳米管的形态操控, 石墨烯与多肽纳米管复合纳米结构的存在实现了多通道协同激子传递, 降低了激子传递的距离, 极大增强了催化中心对于激子的接受和使用效率. 在复合了光敏剂和催化中心之后, 该体系具有较高的稳定性, 均一的分散性, 很强的光能吸收和转化能力等性质. 对于从 NADP^+ 往 NADPH 转变的催化实验表明, 该体系有较高的反应速率和催化效率, 并且比两种单一结构催化平台效果之和更好, 实现了一加一大于二的效应, 展现了复合纳米结构光吸收催化平台的巨大潜力和广阔应用前景.

关键词: 多肽纳米管, 羧基石墨烯, 光吸收, 催化**PACS:** 87.80.cc, 82.45.Jn, 34.50.fa, 64.75.Yz**DOI:** 10.7498/aps.64.098702

1 引言

近些年来, 自组装纳米结构由于其独特的微观结构, 极大的表面积, 与多种化合物, 离子及其他特殊功能结构结合的性质^[1], 在光电池, 生物医药, 电子等领域引起了关注, 特别是在光吸收和催化领域有了比较多的进展^[2,3]. 光能转化和催化的效率太低是困扰光吸收这一领域多年的问题, 而自组装纳米结构的出现, 推动了光吸收催化领域的发展. 其更大的表面积, 更均匀的光敏基团分布, 更好的激子传递性能, 都适合于光吸收和催化的需求, 但是更高效, 更快速的光吸收催化系统仍然是人们研究的热点.

近些年来, 对于自组装纳米结构光吸收和催化系统的设计有比较多的思路, 通过对于自然中的光吸收模拟^[4,5], 可以使用带荧光基团的化合物进行聚合, 利用其高效的光子捕捉能力进行光吸收^[6]; 可以使用自组装的微纳结构平台吸附荧光物质进行吸收, 利用其激子传递功能获得比较高的光能吸收转化效率; 还可以使用水凝胶载体搭配光吸收媒介, 使用水凝胶相对较大的表面积和纵横交错的纤维网络进行光吸收和转化. 对于催化的部分则基本均为在光吸收系统中结合催化中心^[7,8], 激子的传递使得催化位点^[9]被激活, 从而进行催化, 催化速率和效率主要取决于催化中心的激活快慢和效率. 由此可见, 在光吸收催化系统中, 光吸收过程的速率及效率值得我们继续研究, 力求获得更高的催化

* 国家重点基础研究发展计划(973计划)(批准号: 2013CB834100)和国家自然科学基金(批准号: 11334004, 91127026)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: apang22@163.com

效率.

最近人们使用多肽纳米管结合荧光进行了模拟光合作用的光吸收和催化实验, 并且获得了较高的催化效率^[10,11], 同时也有人使用石墨烯水凝胶作为载体进行了制备氢气的光催化实验^[12]并获得成功, 但是在这些实验中, 使用的光吸收平台均是单态的系统, 其中的微观结构基本为一种, 结合上光敏剂和催化中心之后的催化速率仍然需要进一步提升. 本文报道了一种新型的复合纳米结构光吸收和催化平台, 由苯丙氨酸二肽 (FF) 纳米管, 絮膜状羧基石墨烯 (carboxyl graphene, CG) 结合上三联吡啶氯化钌六水合物 (tris(2, 2'-bipyridyl) dichlororuthenium(II) hexahydrate) 以及纳米铂颗粒组成, 并且成功使用该系统进行了烟酰胺腺嘌呤二核苷酸 (NADP⁺) 到它的还原态 (NADPH) 的催化实验, 其光吸收催化速率相对于其他系统有比较大的提升, 这种复合结构光吸收系统的催化速率比两种纯单态系统催化速率之和高一倍以上.

2 两态结构光吸收平台和催化过程的设计及原理

如图 1 所示, 在本实验设计中, 使用 FF 自组装形成的纳米管与 CG 结合作为骨架, 在其上沉积三联吡啶氯化钌和纳米铂颗粒, 三联吡啶氯化钌作为光吸收基团, 纳米铂颗粒作为催化中心. 我们选用 FF 自组装纳米管和石墨烯结合作为骨架的原因在于, 第一, FF 能够在水中自组装形成长直管状的纳米结构^[13], 具有比较高的化学稳定性和热稳

定性^[14-18], 同时它的导电性能也比较出色, 便于激子的传输^[19]; 第二, 石墨烯作为新兴的一种热门材料, 具有更加出色的导电性, CG 除了继承石墨烯的导电性之外还具有较高的亲水性, 能够完全溶于水, 从而与 FF 进行共自组装, 增加整个体系激子传递的速率; 第三, 石墨烯能够调控 FF 自组装形成的纳米管的直径^[20], 使得最终形成的纳米管直径由微米级降低到到纳米级, 从而增大微结构表面积, 可以吸附更多的钌配合物体和胶体铂, 同时也能使得两态结合的光吸收体系能够更好的均匀悬浮于液体中, 具有更大的吸光面积; 第四, FF 多肽纳米管和 CG 形成的复合结构, 使得微观结构除了纳米管之外还存在絮膜状结构, 极大地增加了体系中激子传递通道的数目, 激子可以在单纯的 FF 纳米管通道, 单纯石墨烯膜通道以及二者复合的通道上传递. 使用荧光级的钌配合物作为荧光基团是因为它已经被广泛应用于工业生产和实验室工作中, 已经渐渐成为最具潜力的人工光吸收基团之一^[21-25]. 在本实验中, 具体采用三联吡啶氯化钌为荧光基团, 其上有三个联吡啶配体, 疏水性的联吡啶配体与 FF 上的苯环之间形成 π - π 堆积作用, 从而比较紧密地吸附在多肽纳米管表面, 同时联吡啶配体与 CG 上的大 π 键之间也能形成 π - π 堆积, 使得钌配合物与 CG 之间也能比较好的结合. 催化中心是纳米铂, 由纳米铂沉积而成, 它能够通过原位沉积作用完美地吸附在复合纳米结构表面. 整个光吸收及催化的过程表述如下, 三联吡啶氯化钌中的金属钌吸收光子产生激子, 激子传递到钌的

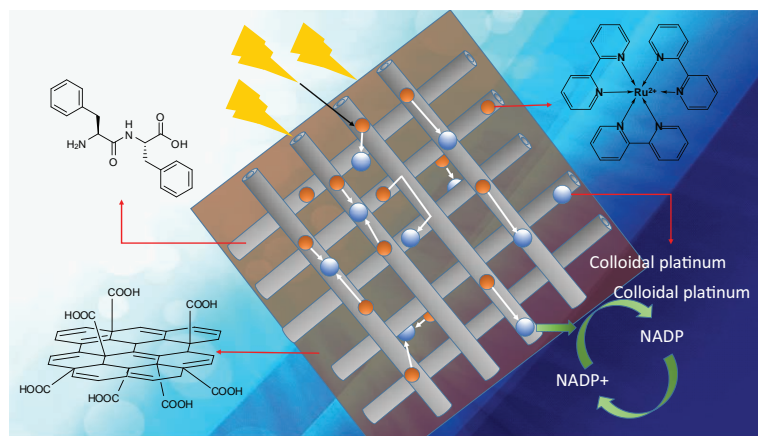


图 1 两态光吸收平台及催化的实验示意图 (图中白色箭头表示激子移动方向, 绿色箭头表示电子转移方向, 黑色箭头表示光子移动方向, 右下角显示化烟酰胺腺嘌呤二核苷酸 (NADP⁺) 与它的还原态 (NADPH) 之间的转化)

Fig. 1. Schematic of the structure and biocatalytic reaction about the peptide and carboxyl graphene based light harvesting system. The White and black arrows indicate photo induced electron excitation and photon transfer, respectively. The cation in the bottom right shows the conversion between NADP⁺ and NADPH.

配体上, 由于配体与FF纳米管上的苯环, 配体与CG的大 π 键, 以及FF上的苯环与CG之间均存在 π - π 相互作用, 使得激子在多肽纳米管和絮状CG复合纳米结构表层的 π - π 键和配体之间传递, 通过多种传递通道, 降低激子传递的距离, 激子能够较容易地到达纳米铂, 然后电荷分离形成游离的电子和空穴, 激活纳米铂的催化位点, 催化NADP⁺到NADPH, 而NADP⁺到NADPH的转化是植物光合作用中卡尔文循环的一个重要过程.

3 实验及测量方法

3.1 实验样品的制备

实验中FF纳米管与CG结合的复合纳米结构光吸收平台制备过程如下, 首先, 将CG溶于磷酸盐缓冲液(PB, 100 mm, pH 6.0), 超声一小时进行溶解, 使得CG的浓度达到要求浓度, 然后将FF溶于六氟异丙醇(HFIP)中, 使得其浓度达到100 mg/ml; 其次, 将溶于六氟异丙醇的FF稀释到含有CG的磷酸盐缓冲液中, 使得苯丙氨酸最终浓度达到目标浓度, 则FF在其中自组装形成多肽纳米管的同时, CG参与共自组装, 形成纳米管与絮状膜状物共存的复合纳米结构; 在制备好的样品中加入三联吡啶氯化钌, 使其溶解, 则三联吡啶氯化钌会在原位沉淀以及 π - π 相互作用下螯合在FF和CG表面; 最后将混合物加入含有氯铂酸钾和抗坏血酸钠的磷酸盐缓冲溶液中(PB, 100 mm, pH 6.0), 然后在350 W的氙灯光源照射下反应0.5 h, 氯铂酸钾在抗坏血酸钠的作用下还原成纳米铂颗粒, 自然沉积在实验体系中纳米管和石墨烯表面, 则最终形成以纳米管和CG复合纳米结构为基础螯合了光敏剂和催化中心的光吸收催化平台. 在本实验中, 我们尝试了多种CG以及三联吡啶氯化钌的浓度, 改变其配比, 寻求最佳光吸收和催化效果. 为了进行对比, 我们也制备了只含有FF纳米管、三联吡啶氯化钌和纳米铂以及只含有CG、三联吡啶氯化钌和纳米铂的光吸收催化平台, 所有操作均在室温下进行.

3.2 实验样品的形态学表征

在形态表征和光电性质测量方面, 本实验制备的样品通过环境扫描电镜和X射线衍射图谱进行表征, 实验中进行电镜扫描和X射线衍射测量的样品均为冻干样品; 实验样品的紫外光谱和荧光光

谱的测量均在液相中进行, 溶剂均为磷酸盐缓冲液(PB, 100 mm, pH 6.0), 荧光光谱测量中激发波长选用450 nm; 实验样品的电导率为先使用高精度万用表进行电阻测量, 然后进行计算得到.

3.3 催化实验方法及测量

本实验中催化NADP⁺到它的还原态NADPH的操作过程如下: 首先, 在室温下, 将NADP⁺溶解到含有15%(质量体积比, w/v)三乙醇胺(TEOA)的磷酸盐缓冲液(PB, 100 mm, pH 6.0)中, 使其浓度为1 mol/L, 此时, 三乙醇胺作为溶液中的电子供体; 然后加入制备好的光吸收催化体系, 使其均匀悬浮于反应溶液中, 将整个体系放在石英比色皿中, 然后置于氙灯光源照射下进行催化反应, 氙灯功率为350 W; 反应过程中NADP⁺和NADPH的浓度使用紫外分光光度计进行测量, NADP⁺和NADPH分别在260 nm和340 nm处有特征吸收峰, 使用特征吸收峰的强度来表征其浓度. 随着反应的进行, 260 nm处的吸收峰会降低, 340 nm处的吸收峰会升高.

4 实验结果及讨论

我们使用扫描电镜对FF纳米管, CG, 结合了三联吡啶氯化钌的FF纳米管, 以及FF纳米管, 三联吡啶氯化钌, CG三者结合的微观结构进行了表征, 所有表征均未进行喷金操作. 如图2(a)所示, FF纳米管呈现长直管状结构, 其直径在1—6 μ m之间, 长度一般大于500 μ m; 图2(b)显示了单独的CG的微观结构, 单独的CG是片状结构, 与一般石墨烯的微观结构相同, 表面平整, 片层面积大小达到毫米量级; 图2(c)呈现了三联吡啶氯化钌与三联吡啶氯化钌结合之后的微观结构, 呈现为长直管状结构, 与单纯多肽纳米管相比形态并无变化, 管子直径也未发生变化, 说明结合三联吡啶氯化钌不会改变多肽纳米管结构; 图2(d)为FF纳米管, CG, 三联吡啶氯化钌结合之后的电镜图片, 很明显可以看到其微观结构由纳米管和絮膜状物两种类型组成, 纳米管主要由FF自组装形成, 絮膜状物主要由CG形成, 正如之前所说, 石墨烯对于FF纳米管的形成起调控作用, 在有石墨烯存在的情况下, FF纳米管的直径会降低到纳米级, 图中可以看出, 此时多肽纳米管的直径在300—900 nm之间, 为单独的FF纳米管直径的数分之一, 同时多肽纳米管周

围可以看到絮膜状结构, 是由CG形成, 激子可以在纳米管、石墨烯膜上同时传输, 这样的复合结构使得激子在其中的传递效率大大增加, 相比于单独的石墨烯或者纳米管传递具有很大的优势. 图2(e)是上面四种样品的X射线衍射图谱, 单纯CG没有比较明显的晶型结构; FF纳米管具备明显晶型结构, 同时在结合三联吡啶氯化钌之后, 其晶型结构并未发生变化^[26,27]; FF纳米管、三联吡啶氯化钌以及CG相互结合之后晶型依然没有发生变化, 因为CG不具备明显的晶体结构, 所以此时晶体结构部分仍然主要表现为纳米管结构. X射线衍射图谱的结果与电镜照片显示保持一致, 显示了实验设计的复合纳米结构的正确性.

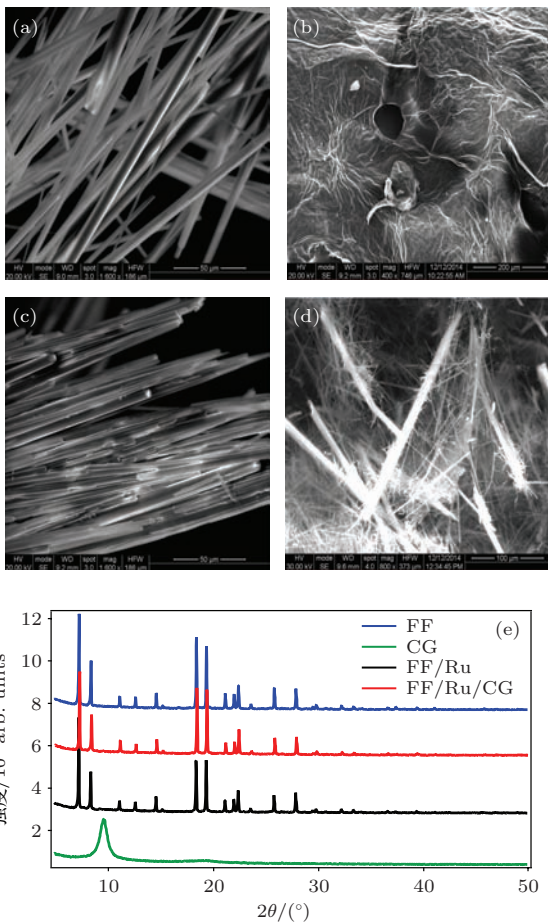


图2 催化平台微观结构的电镜照片 (a) FF纳米管; (b) CG; (c) 复合三联吡啶氯化钌的FF纳米管; (d) 复合了三联吡啶氯化钌和CG的FF纳米管; (e) FF纳米管、CG、复合三联吡啶氯化钌的FF纳米管以及FF纳米管, 三联吡啶氯化钌, CG三者复合的X射线衍射图谱

Fig. 2. Structures of FF/CG/Ru nanotubes. (a)–(d) SEM images of FF, CG, FF/Ru and FF/CG/Ru, respectively. (e) XRD patterns of FF, CG, FF/Ru, FF/Ru and FF/CG/Ru. Incorporation of ruthenium complexes and CG into FF nanotubes does not change the molecular arrangement of FF peptides in the nanotubes.

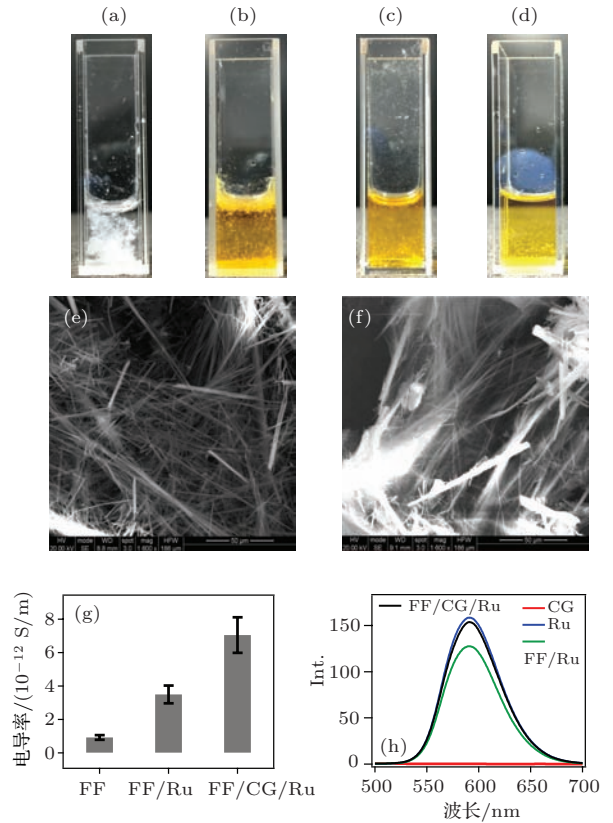


图3 不同组分复合之后在磷酸盐缓冲溶液中的分散情况 (a)–(d) 分别为FF, FF/Ru, 高浓度FF/CG/Ru和低浓度FF/CG/Ru; (e)–(f) 不同比例的FF纳米管、三联吡啶氯化钌与CG复合电镜照片; (g) FF纳米管, FF纳米管复合三联吡啶氯化钌以及FF纳米管、三联吡啶氯化钌、CG三者复合的电导率; (h) 不同组分以及不同组分复合之后的荧光光谱图, 分别为CG, Ru, FF/Ru, CG/Ru和FF/CG/Ru

Fig. 3. The morphology and physical properties of the catalytic system after the addition of ruthenium complex. (a)–(d) Photographs of FF, FF/Ru and FF/CG/Ru at high concentration and low concentrations for the light harvesting reaction; (e)–(f) SEM images of FF/CG/Ru at low and high concentrations, respectively; (g) conductivities of FF, FF/Ru and FF/CG/Ru; (h) fluorescence spectra of CG, Ru, FF/Ru, CG/Ru and FF/CG/Ru.

为了进一步表征不同反应体系在溶液中反应时候的分散状态, 我们拍摄了各种样品在反应溶液中的照片, 如图3所示, 图3(a)为2 mg/ml FF纳米管, 可以明显看到, 单独FF纳米管在反应溶液中分布极不均匀, 并且透光度极差; 图3(b)为FF纳米管与三联吡啶氯化钌结合, 浓度分别为2 mg/ml和0.2 mg/ml, 结合了三联吡啶氯化钌之后, 纳米管有变粗的趋势, 在反应溶液中分为两部分, 一部分聚集浮在溶液上层, 一部分直接沉在溶液底部, 透光度有所增加, 但纳米管接受光照的面积较小; 图3(c)为高浓度的FF纳米管、三联吡啶氯化

钨与CG结合,此时三者浓度分别为2 mg/ml, 0.2 mg/ml和0.06 mg/ml,与图3(b)进行对比可以发现此时溶液中样品均匀悬浮,透光度好,并未出现沉淀和聚集悬浮于上层的现象,这也是复合纳米结构光吸收催化效果比单纯一种纳米结构更好的原因之一;图3(d)为低浓度的FF纳米管、三联吡啶氯化钨与CG结合,浓度分别为0.6 mg/ml, 0.06 mg/ml和0.06 mg/ml,可以看到此时反应溶液呈透明态,是因为此时反应体系浓度较低,同时纳米管直径在CG的调节之下达到了纳米量级,可以看到不同浓度的复合纳米结构体系分散性都很均一,透光性也相当高,光吸收面积相对较大.图2(e)和(f)为对应图2c和(d)的电镜照片,我们可以看到对于FF纳米管、三联吡啶氯化钨与CG结合的复合纳米结构,改变样品的浓度对最终催化平台的微观结构有一定影响,浓度较高状态下,CG表现出的絮膜状结构存在,但是相对不明显,而在浓度较低状态下,絮膜状结构表现较为明显.我们还测量了不同样品的电导率来比较不同组分结合之后的导电性能,这也是影响光吸收催化过程速率的重要因素,优良的导电性有利于光吸收催化过程中的激子传输,正如图3(g)所显示,单独的FF纳米管的电导率极低,只有 9.2×10^{-13} S/m,在结合三联吡啶氯化钨之后其电导率有了较大的增强,达到了 3.5×10^{-12} S/m,而对于我们的复合纳米结构光催化平台,其电导率在 $7. \times 10^{-12}$ S/m左右,导电能力增长了一个量级,这就意味着这样的结构在进行光吸收和催化的过程中激子的传输速率方面具有极大的优势.此外,我们也对同样品的荧光性质进行了测量,荧光性质决定了反应体系吸收光子的能力,荧光性越强,体系俘获光子的能力越强,图3(h)所示为450 nm波长激发光照射下等物质的各组分荧光光谱,从图上可以看出作为光敏剂的三联吡啶氯化钨其本身的荧光性是比较强的,在590 nm处有强度约为159的发射峰;而CG本身并没有荧光性质,并无吸收峰;FF和三联吡啶氯化钨也表现出一定的荧光性质,峰位未发生移动,但是荧光强度降低到127,这说明二者之间有一定的荧光猝灭现象存在,因而相对于三联吡啶氯化钨吸收光子的能力有所下降;在FF、三联吡啶氯化钨和CG三者结合之后,荧光峰位仍未移动,但是荧光强度回到了三联吡啶氯化钨最初的强度158,所以复合体系的光子吸收能力与单独的三联吡啶氯化钨持平,其金属到配体的电荷转移并未因为三者的结合受到影响^[28],这也是复合体系的光吸收催化效果比单独FF和三

联吡啶氯化钨结合体系更高效的原因之一.

制备复合光吸收催化系统之后,我们进行了光吸收催化实验.本实验中采用三乙醇胺作为电子供体,使用光吸收催化系统催化NADP⁺到它的还原态NADPH这一反应.只有反应体系中含有光敏剂三联吡啶氯化钨和催化剂纳米铂的时候才能发生反应,并且需要有激子传递的载体存在,例如FF纳米管或者CG,如果没有则反应不能发生,此处可以参考我们之前发表的工作^[10].图4(a)到(c)显示了典型的光催化反应过程中紫外光谱检测的结果,我们可以看到对于每一条紫外光谱曲线,在290 nm处都有明显的峰,即为表征NADP⁺的峰位,而表征NADPH的峰位于340 nm处,随着催化反应的进行,290 nm处的峰强降低,340 nm处的峰强升高,但是由于浓度与紫外峰值的对比不一致,340 nm处的峰位不明显,此处我们采用NADP⁺的降低来表征反应进行.图4(a)表示使用FF纳米管、三联吡啶氯化钨和纳米铂结合的催化体系,图4(b)表示使用CG、三联吡啶氯化钨和纳米铂结合的催化体系,图4(c)表示使用FF纳米管、CG、三联吡啶氯化钨和纳米铂结合的催化体系,可以看到,这三种体系均有催化效果,但是催化效率以第三种体系为最好,催化速率也远高于前两种.如果将紫外光谱260 nm处峰强经过归一化计算,按照时间进行排布,则可以得到图4(d)到(f)中的曲线,这些曲线直观表现了光吸收催化反应的程度随时间的变化.图4(d)表示使用FF纳米管和CG复合的光吸收催化平台,改变光敏剂三联吡啶氯化钨的浓度得到的反应进程,可以看到,随着光敏剂浓度的增加,反应的速率逐渐加快,催化效果也更好,三联吡啶氯化钨的浓度为分别为1 mg/ml, 1.5 mg/ml, 2 mg/ml和3.3 mg/ml,此时体系中FF和CG的浓度分别为2 mg/ml和0.06 mg/ml.本文还重点研究了CG的量对于反应体系反应速率的影响,图4(e)显示了使用FF纳米管和CG复合的光吸收催化平台,改变CG的浓度得到的反应进程,此时FF和三联吡啶氯化钨的浓度为2 mg/ml和0.2 mg/ml,CG的浓度分别为0.02 mg/ml, 0.04 mg/ml, 0.06 mg/ml和0.08 mg/ml.可以看到对于复合光吸收催化平台,其催化的速率均比单独只含FF纳米管或者只含CG的体系更好,而其中又以CG石墨烯在0.06 mg/ml浓度时速率为最高,同时两者复合的体系催化效率比较高,在CG浓度为0.06 mg/ml时30 min的催化效率达到了15%;图4(f)表示三联吡啶氯化

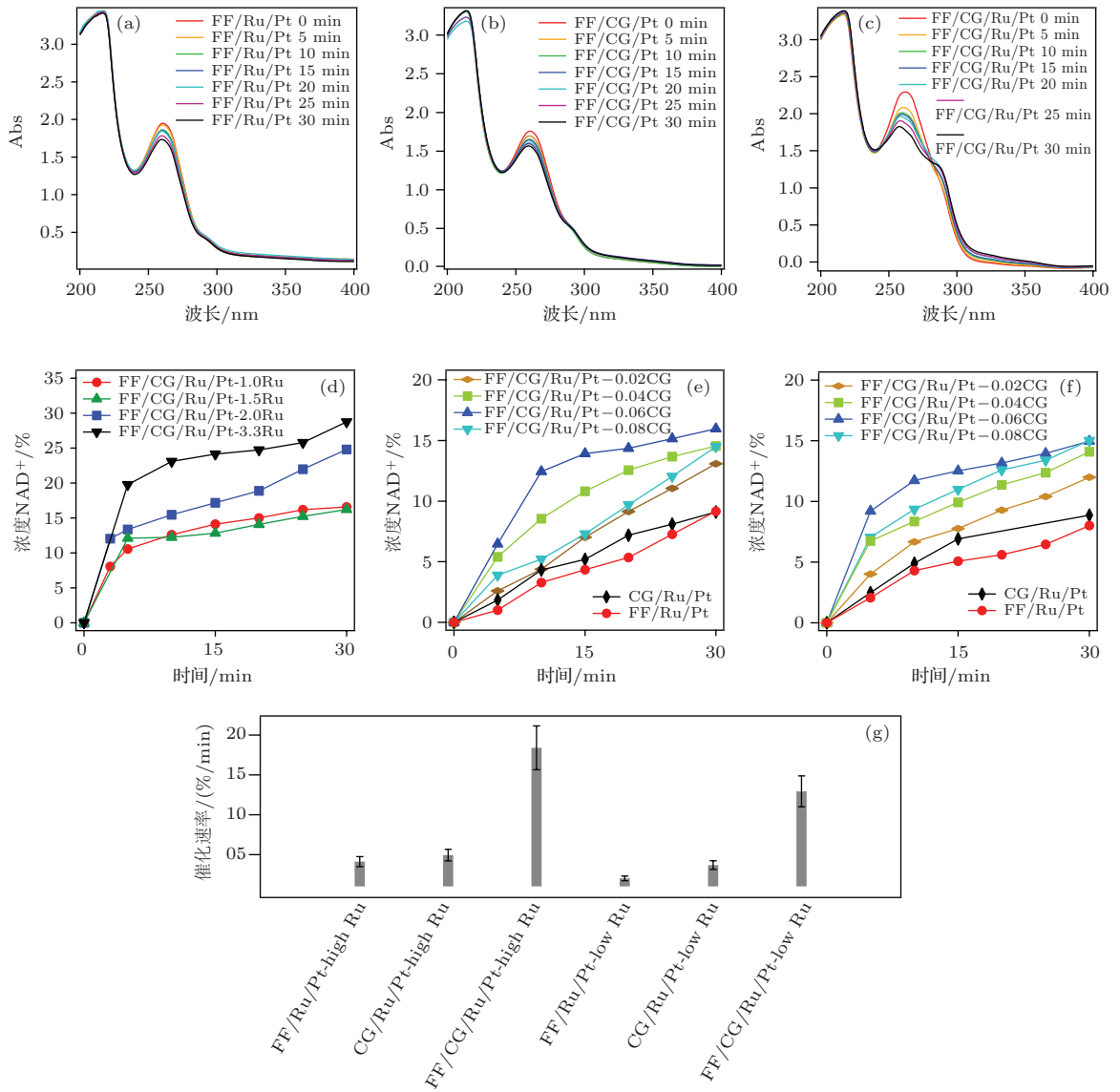


图4 光吸收催化效果测量和分析 (a)–(c) 使用 FF、三联吡啶氯化钌复合, CG 与三联吡啶氯化钌复合以及 FF、三联吡啶氯化钌和 CG 三者复合的三种光吸收催化体系进行光吸收催化不同时间点的紫外光谱; (d) 不同三联吡啶氯化钌浓度之下, FF、三联吡啶氯化钌和 CG 三者复合的光吸收催化体系中烟酰胺腺嘌呤二核苷酸 (NADP⁺) 浓度的归一化百分比变化; (e) 不同 CG 浓度之下, FF、三联吡啶氯化钌和 CG 三者复合的光吸收催化体系中烟酰胺腺嘌呤二核苷酸 (NADP⁺) 浓度的归一化百分比变化, 此时体系中三联吡啶氯化钌浓度为 0.33 mg/ml; (f) 不同 CG 浓度之下, FF、三联吡啶氯化钌和 CG 三者复合的光吸收催化体系中烟酰胺腺嘌呤二核苷酸 (NADP⁺) 浓度的归一化百分比变化, 此时体系中三联吡啶氯化钌浓度为 1 mg/ml; (g) 两种不同三联吡啶氯化钌浓度 (0.33 mg/ml 和 1 mg/ml) 情况下光吸收催化速率比较, 此时体系中 CG 浓度均为 0.06 mg/ml

Fig. 4. Photocatalytic properties. (a)–(c) The UV spectra of typical catalytic experiments with FF/Ru/Pt, CG/Ru/Pt and FF/CG/Ru/Pt respectively; (d) normalized photo-reduction of NADP⁺ to NADPH catalyzed by FF/Ru/CG/Pt in different concentrations of Ru. Conditions: 1 mmol/L NADP⁺, 100 mmol/L ammonium sulphate, and 15 w/v% TEOA in a phosphate buffer (100 mmol/L, pH 6.0); (e) photo-reduction of NADP⁺ to NADPH catalyzed by FF/CG/Ru/Pt in different concentrations of CG while the Ru is 0.33 mg/ml; (f) photo-reduction of NADP⁺ to NADPH catalyzed by FF/CG/Ru/Pt in different concentrations of CG while the Ru is 1 mg/ml; (g) the comparison of reaction rate while the Ruthenium is in low concentration (0.33 mg/ml) and high concentration (1 mg/ml). The concentration of CG in these system is 0.06 mg/ml.

钌浓度为 0.06 mg/ml 时改变 CG 的浓度对于体系的影响, FF 和 CG 的浓度与图 2(e) 一样, 可以发现, 在三联吡啶氯化钌浓度降为原本三分之一的时候, 仍然是复合结构的催化速率和催化效率更好, 并

且 CG 浓度为 0.06 mg/ml 的时候 30 min 催化效率也达到了 15%。可以发现, 无论三联吡啶氯化钌浓度高低, CG 的浓度为 0.06 mg/ml 的时候反应速率均为最快, 我们认为这是因为在该浓度下, 羧基

石墨烯与FF多肽纳米管的结合结构为最优, 纳米管与石墨烯膜的结合所构筑的结构最为均, 吸收光子效率和传递激子的效率最高. 由以上两图明显可见, 我们设计的复合结构光吸收催化平台在催化速率和效率方面都具有很大的优势, 特别是在催化速率方面, 与之前一些报道相比^[3,10], 有了数倍的提升. 为了进一步表征本体系的速率优势, 我们对CG浓度在0.06 mg/ml时的反应速率进行了计算, 图2(g)显示了两种三联吡啶氯化钌浓度下的前5 min 反应速率比较, 其中低三联吡啶氯化钌低浓度和高浓度分别为0.06 mg/ml和0.2 mg/ml. 在低浓度的时候, 单独FF, 单独CG以及FF与CG结合之后反应速率分别为0.20 %/min, 0.36 %/min和1.29 %/min, 由此可见在二者结合的时候光催化反应的速率比二者单独的速率之和的2.3倍; 同样在高浓度的时候, 单独FF, 单独CG以及FF与CG结合之后反应速率分别为0.41 %/min, 0.49 %/min和1.84 %/min, 二者结合的催化速率为单独速率之和的2.0倍. 由以上分析可以发现在复合纳米结构光吸收催化平台中, 我们实现了一加一大于二的催化效果, 充分展现了这种复合纳米结构在光吸收和催化方面的巨大优势.

5 结 论

在本文中, 我们成功制备了基于可调控多肽纳米管和石墨烯复合纳米结构的光吸收催化平台, 并对其结构和光电性质进行了测量表征, FF多肽纳米管在CG的调控下, 管径由微米级下降到纳米级, 二者复合的微观结构表现为纳米管与膜相结合, 表现出比较好的导电性能, 激子在其中能够高效传输, 并且整个体系在分散系中分布均匀, 透光性好; 在沉积了三联吡啶氯化钌之后并无荧光猝灭发生, 具备比较强的荧光性质, 三联吡啶氯化钌发的光吸收效能并不因为与本体系的螯合而降低, 并且钌的配体与FF纳米管以及CG三者之间的 π - π 相互作用不仅使得体系成为一个整体, 还有利于反应进行时的激子传递; 同时, 我们成功地使用该催化平台对NADP⁺到NADPH的转化进行催化, 并与单独的只含FF纳米管和只含CG的体系进行比较, 发现本催化平台催化效率和速率都比较高, 特别是催化速率相比于之前我们的报道和Chan Beum Park等的报道高了数倍, 同时还发现复合结构的催化速率大于单独结构催化速率之和, 实现了一加一

大于二的效应. 根据本实验的结果, 激子传输对于光催化反应的速率和效率是具有比较大的影响的, 我们认为纳米管与石墨烯更有序的排列会对整个体系的催化效果有更大提升, 所以本体系还有比较大的发展空间. 同时本体系对于其他常见的催化体系也有比较好的催化效果, 例如光解水制氢, 正如Weingarten等的报道^[12], 自组装形成的网状结构对于光催化制氢具有比较好的催化效果, 我们正在准备进行进本体系普适性的进一步实验, 其中包括光解水制氢. 总之, 本文展示了一种具有复合纳米结构的完整结合荧光基团和催化中心的光吸收催化平台, 具备比较高效的光吸收催化速率和效率, 除了在光吸收和催化行业具有良好的应用前景之外, 其高效的光吸收和转化性能还可以应用于光能电池, 新能源等行业, 具有多样的工业应用可能性.

参考文献

- [1] Jordan P, Fromme P, Witt H T, Klukas O, Saenger W, Krauss N 2001 *Nature* **411** 909
- [2] Hasobe T 2010 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** 44
- [3] Kim J H, Lee M, Lee J S, Park C B 2011 *Angew. Chem.* **123** 1196
- [4] Chen L, Honsho Y, Seki S, Jiang D 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 6742
- [5] Peng H Q, Chen Y Z, Zhao Y, Yang Q Z, Wu L Z, Tung C H, Zhang L P, Tong Q X 2012 *Angew. Chem.* **51** 2088
- [6] Ryu J, Lim S Y, Park C B 2009 *Adv Mater.* **21** 1577
- [7] Nam D H, Lee S H, Park C B 2010 *Small* **6** 922
- [8] Zouni A, Witt H T, Kern J, Fromme P, Krauss N, Saenger W, Orth P 2001 *Nature* **409** 739
- [9] Amunts A, Drory O, Nelson N 2007 *Nature*. **447** 58
- [10] Kim J H, Lee M, Lee J S, Park C B 2012 *Angew. Chem.* **51** 517
- [11] Xue B, Li Y, Yang F, Zhang C F, Qin M, Cao Y, Wan W 2014 *Nanoscale* **6** 7832
- [12] Weingarten A S, Kazantsev R V, Palmer L C, McClen-don M, Koltonow A R, Samuel A P S, Kiebalá D J, Wasielewski M R, Stupp S I 2014 *Nature Chemistry* **6** 964
- [13] Reches M, Gazit E 2003 *Science* **300** 625
- [14] Adler-Abramovich L, Reches M, Sedman V L, Allen S, Tendler S J B, Gazit E 2006 *Langmuir* **22** 1313
- [15] Kol N, Adler-Abramovich L, Barlam D, Shneck R Z, Gazit E, Rousso I 2005 *Nano Lett.* **5** 1343
- [16] Reches M, Gazit E 2003 *Science* **300** 625
- [17] Amdursky N, Molotskii M, Aronov D, Adler-Abramovich L, Gazit E, Rosenman G 2009 *Nano Lett.* **9** 3111
- [18] Andrade-Filho T, Ferreira F F, Alves W A, Rocha A R 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 7555
- [19] Ryu J, Park C B 2008 *Adv. Mater.* **20** 3754
- [20] Li P, Chen X, Yang W 2013 *Langmuir* **29** 8629

- [21] Schmidt-Mende L, Kroeze J E, Durrant J R, Nazeeruddin M K, Gratzel M 2005 *Nano Lett.* **5** 1315
- [22] Fry N L, Mascharak P K 2011 *Acc. Chem. Res.* **44** 289
- [23] Jiang K J, Masaki N, Xia J B, Noda S, Yanagida S 2006 *Chem. Commun.* 460
- [24] Chen C Y, Wang M, Li J Y, Pootrakulchote N, Alibabaei L, Ngoc-le C H, Decoppet J D, Tsai J H, Gratzel C, Wu C G, Zakeeruddin S M, Gratzel M 2009 *ACS Nano* **3** 3103
- [25] Happ B, Winter A, Hager M D, Schubert U S 2012 *Chem. Soc. Rev.* **41** 2222
- [26] Wang M, Xiong S, Wu X, Chu P K 2011 *Small* **7** 2801
- [27] Ryu J, Lim S Y, Park C B 2009 *Adv. Mater.* **21** 1577
- [28] Baitalik S, Wang X Y, Schmehl R H 2004 *J. Photochem. Photobiol C* **5** 55

SPECIAL ISSUE — Celebrating 100 anniversary of physical science in Nanjing University

A photocatalysis system based on composite nanostructures of controllable peptide nanotubes and graphene*

Xue Bin[†] Wang Hong-Yang Qin Meng Cao Yi Wang Wei

(Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, National Laboratory of Solid State Microstructure and Department of Physics, Nanjing 210093, China)

(Received 5 January 2015; revised manuscript received 23 March 2015)

Abstract

Self-assembly is the way that is used by Mother Nature to create complex materials of hierarchical shapes and diverse functionalities. The photosynthesis apparatus of plant is an example of such complex materials that can direct convert the sunlight energy into chemical energy. Inspired by this, many artificial photosynthesis systems have been successfully engineered. However, most of these systems were based on only one type of simple nanostructure, such as nanosphere or nanotube. The charge separation and exciton transfer in such systems may be further improved by combining multiple nano-structures. Here, we report a novel photo catalysis system based on composite nanostructures of controllable peptide nanotubes and graphene. We use the mixture of diphenylalanine (FF) and carboxyl graphene for the photo catalysis because they are stable under different solvent conditions and highly conductive, which can provide more paths for exciton transfer. Moreover, the diameters of the peptide nanotubes become thinner in the presence of carboxyl graphene, leading to a more uniformly distributed system than simply using the peptide nanotubes alone. The FF peptide nanotubes can connect with the carbonyl graphene (CG) to form the composite nanostructures because of the π - π stacking interaction between benzene rings of FF and conjugated π bond of CG. The composite nanostructures of controllable peptide nanotubes and graphene provide more transmission channels for the excitations since they can travel on the nanotubes, CG or the compound of the both. We also demonstrate that when the photo-harvesting ruthenium complex and catalytic platinum nanoparticles are deposited on the system, the nicotinamide adenine dinucleotide (NADP⁺) can reduce to NADPH. The catalytic efficiency and rate are much higher than those of other artificial photosynthesis systems reported in the literature. Surprisingly, we find that the catalytic efficiency of the combined system is better than the sum of separated systems with only FF nanotubes or carboxyl graphene. The high turnover frequency, high reaction rate, and low toxicity of this artificial photosynthesis system will make the combined system attractive for large-scale applications, including optoelectronic industry, energy industry, etc.

Keywords: peptide nanotubes, carboxyl graphene, light harvesting, photocatalysis

PACS: 87.80.cc, 82.45.Jn, 34.50.fa, 64.75.Yz

DOI: 10.7498/aps.64.098702

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2013CB834100), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11334004, 91127026).

[†] Corresponding author. E-mail: apang22@163.com