合肥研究院等在赝反伽伐尼反应研究中取得进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/10086.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

近期，中国科学院合肥物质科学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教授杨金龙等课题组通过实验与理论合作，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* 和*Journal of the American Chemical Society* 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，指某种金属还原相对惰性金属离子的反应。伍志鲲认为，当金属尺寸小到一定限度时，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），进行了相关机理和应用研究。研究发现，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）。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（图1）。

反伽伐尼反应是一种独特的纳米结构的调控方法，赝反伽伐尼反应在调控团簇（纳米粒子）结构上的潜力则有待进一步开发。近期，伍志鲲课题组、杨金龙等课题组合作，开展相关研究并取得系列进展。

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。但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”），还未见报道。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。该研究对调控金属纳米团簇的局部结构、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。相关成果以封面论文的形式发表在*Acta Chim. Sinica*上。

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，都可看作振荡体系，但纳米粒子的结构振荡尚未报道。研究团队利用赝反伽伐尼反应同时合成一对金属纳米
团簇构造异构体：Au_{28i}和Au_{28ii}

，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。这对异构体能通过溶解-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“壳层结构的刚性有利于荧光发射”观点。此外，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。相关成果发表在*J. Am. Chem. Soc.*上。

相关研究获得了国家自然科学基金、安徽省自然科学基金、中科院创新研究团队、合肥研究院院长基金等项目的资助。

论文链接：12

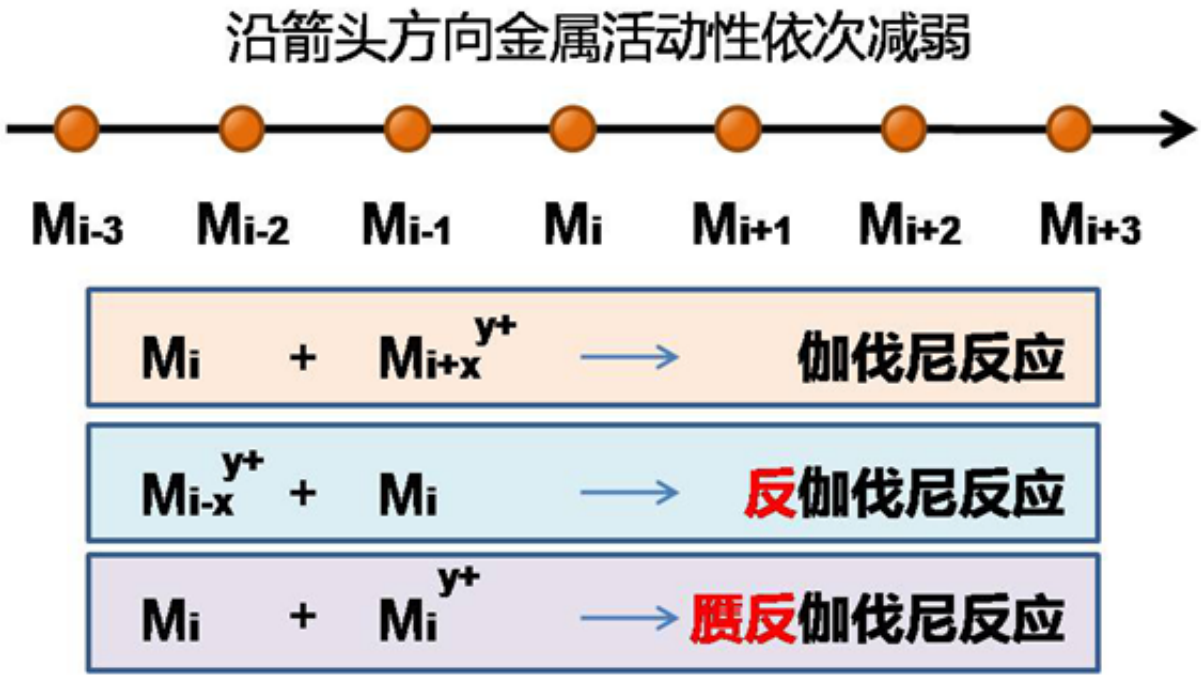


图1.
以金属活动性序列(其它金属省略)中的某种金属M_i为例，图示伽伐尼反应、反伽伐尼反应、赝反伽伐尼反应的区别（注：后两类反应由伍志鲲课题组命名，x为正整数，y可为正整数也可为正小数）。

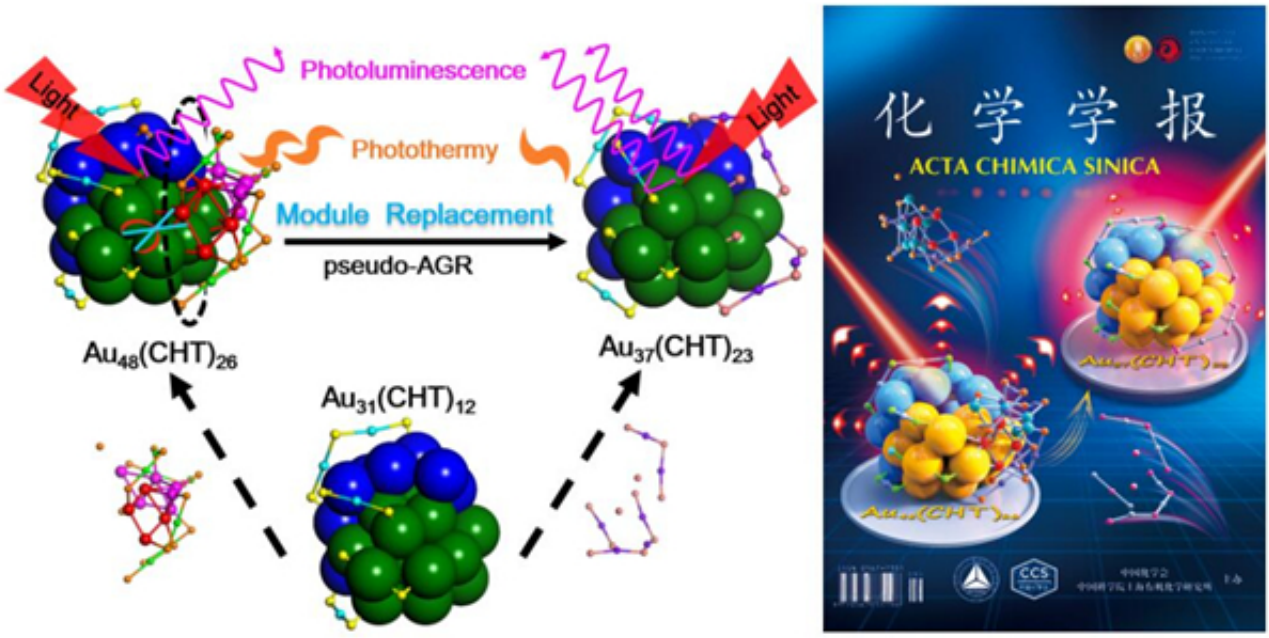


图2. 左图示意模块替换过程及对光热效应和荧光的影响，右图为发表文章封面。

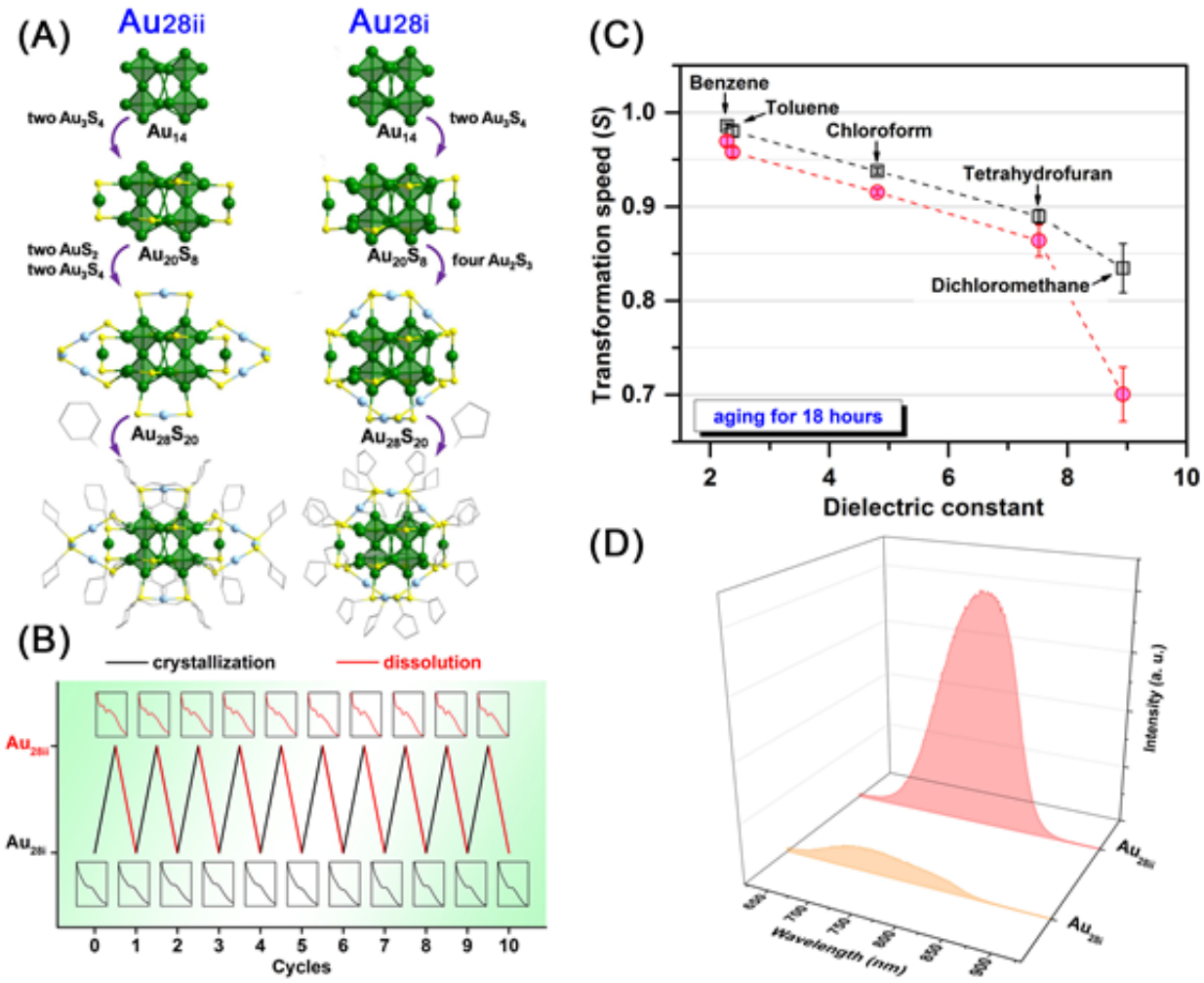


图3. (A) 两种Au_{28}的结构对比，(B) 两种Au_{28}结构的振荡（仅表示10个来回），(C) Au_{28ii}向Au_{28i}转变的溶剂效应和氘代效应，(D) Au_{28ii}和Au_{28i}的荧光性能对比。

研究团队单位：合肥物质科学研究院

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发