

多肽自组装介导贵金属纳米结构合成 及其催化性能研究进展

彭嘉力, 冯永海, 刘磊

(江苏大学材料科学与工程学院 新材料研究院, 江苏 镇江 212013)

摘要: 以生物大分子为核心的仿生矿化法是近年来合成生物无机复合纳米材料的研究热点之一。作为一种多功能性生物分子, 多肽不仅具有可设计性、可降解性和高生物相容性, 而且在特定溶液微环境下可自组装形成不同维度的纳米结构, 为可控合成不同结构和功能的纳米材料, 尤其是贵金属纳米催化材料, 提供了合适的生物模板。因多肽组装结构的空域及其与金属纳米粒子、反应底物之间的相互作用, 使得负载贵金属的多肽组装体纳米结构催化性能增强, 在有机合成、电催化、光催化等领域有广阔的应用前景。概述了多肽自组装及其作为模板介导合成贵金属纳米结构的方法, 及其在相关催化领域的应用, 为新型纳米催化材料开发提供新的研究思路。

关键词: 多肽; 自组装; 仿生矿化; 生物无机复合纳米材料; 催化

中图分类号: TB333; O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)06-0435-10

引用格式: 彭嘉力, 冯永海, 刘磊. 多肽自组装介导贵金属纳米结构合成及其催化性能研究进展[J]. 中国材料进展, 2022, 41(6): 435-444.

PENG J L, FENG Y H, LIU L. Research Progress in Synthesis and Catalytic Performance of Noble Metal Nanostructures Mediated by Peptide Self-Assembly[J]. Materials China, 2022, 41(6): 435-444.

Research Progress in Synthesis and Catalytic Performance of Noble Metal Nanostructures Mediated by Peptide Self-Assembly

PENG Jiali, FENG Yonghai, LIU Lei

(Institute for Advanced Materials, School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: The biomimetic mineralization method with biological macromolecules as the core is one of the research hotspots in the synthesis of bio-inorganic composite nanomaterials in recent years. As a multifunctional biomolecule, peptides not only have designability, degradability and high biocompatibility, but also can self-assemble to form nanostructures of different dimensions in a specific solution microenvironment. Peptides can provide suitable biological templates for the controllable synthesis of nanomaterials with different structures and functions, especially noble metal nano catalytic materials. Due to the spatial limitation of the peptide assembly structure and its interaction with metal nanoparticles and reaction substrates, peptide based noble metal nanostructures have the characteristic of enhancing the catalytic reaction and have broad application prospects in the fields of organic synthesis, electrocatalysis and photocatalysis. In this review, we summarize the peptide self-assembly and discuss the application of peptides template-mediated noble metal nanostructures in catalysis, it will provide new research ideas for the development of new nano catalytic materials.

Key words: peptides; self-assembly; biomimetic mineralization; bio-inorganic composite nanomaterials; catalysis

1 前言

近年来, 纳米材料的研究已经成为关注度最高的科学领域之一。纳米材料具有特殊的表面与界面效应、体积分数效应、量子尺寸效应等特性, 使其具有比传统固体材料更优异的光学、电学、热学、磁学性能。在过去的 20 年里, 大量的研究工作致力于开发制备新型纳米结构的

收稿日期: 2021-04-06 修回日期: 2021-06-08

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(22072060, 21573097)

第一作者: 彭嘉力, 男, 1996 年生, 硕士研究生

通讯作者: 刘磊, 男, 1981 年生, 教授, 博士生导师,

Email: liul@ujs.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202104008

合成方法,其中金属纳米材料的合成受到了更多的关注,通常采用的策略有“自上而下”法和“自下而上”法。通过“自上而下”的方法,块状金属材料被还原成纳米级颗粒。这种方法可以精确地控制纳米粒子的尺寸和形状,但是逐层或逐点的制备过程花费相对较长的时间。相反,“自下而上”的方法则是通过原子和分子自组装构建纳米结构。这种方法既简单又快速,可以通过设计构建模板来促进具有特定功能的纳米粒子的组装^[1-3]。

近年来,蛋白质、DNA、多肽等生物分子已被广泛用作模板^[4-7],这类模板制备条件温和,不存在环境问题且无需高能量消耗,这为多种功能纳米材料的制备提供了新途径。多肽是功能性生物分子,在生命科学中起着关键作用,近年来已经成为构建功能材料的研究热点^[8,9]。多肽除了本身良好的生物相容性和可控的降解性能外,其强大的自组装能力是构建功能材料的最大优

势(图 1)。近年来,以多肽及其组装体为模板的仿生矿化法为绿色、温和合成多功能的生物无机复合纳米材料提供了新的思路,该材料凭借独特的结构和性能在催化、传感、检测和生物医学等领域得到了广泛的应用^[10-14]。制备高效、可重复利用的催化剂能有效缓解能源短缺和环境污染问题。其中,贵金属具有性质稳定、高催化活性、化学反应选择性等优点,但贵金属催化剂的可控制备仍是一个重大挑战^[15]。多肽模板的优势在于可控的组装结构以及丰富的氨基酸残基可以与金属表面结合,其能够在较为温和的条件下调控出不同形状、尺寸、结构和组成的金属纳米结构材料^[16]。本文从多肽自组装的角度阐述了以多肽为模板制备功能纳米材料的优势,并且讨论了以多肽自组装体为模板构建贵金属纳米材料在催化领域的应用。

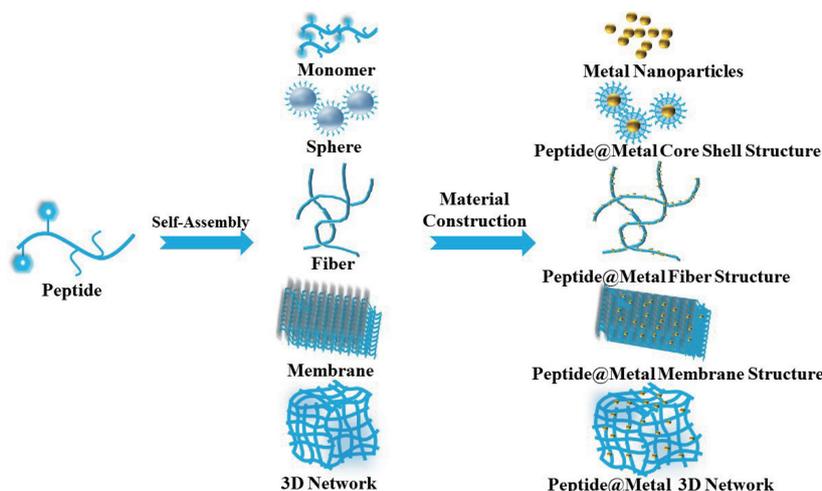


图 1 多肽自组装成单体、球、纤维、膜、三维网络等多种结构及其作为模板构建功能金属纳米材料的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the self-assembly of polypeptides into monomers, spheres, fibers, membranes, three-dimensional networks and other structures and template mediating construction of functional metal nanomaterials

2 多肽自组装

多肽是一类含有少于 50 个氨基酸残基的化合物,分子结构介于氨基酸和蛋白质之间,不仅是构成蛋白质的结构片段,而且是蛋白质发挥作用的活性基团。多肽可以利用分子与分子、或分子中某一片段与另外一片段之间的互相识别,通过一些非共价作用形成拥有特定排列次序的分子聚集体,该过程被称为多肽自组装^[17]。多肽自组装可以分为自发型自组装和触发型自组装。自发型自组装是指多肽溶解后自发地进行组装,而触发型自组装则是在温度、pH、光、配体与受体等一种或多种因素的影响下方可进行自组装^[17-20]。自组装过程往往伴随着二级结构的转变,主要包括 α -螺旋、 β -折叠、 β -发夹等,

多肽的二级结构与其组装结构、性质紧密关联。多肽自组装的驱动力包括氢键作用、范德华力、疏水作用、 π - π 堆积作用^[3],正是由于这一系列的相互作用,通过调控溶液微环境才能使多肽自组装形成有序的零维、一维、甚至是二维、三维结构^[21,22]。

2.1 多肽纳米球

多肽纳米球是一种常见的多肽自组装零维结构。例如二苯丙氨酸肽是具有二苯甘氨酸类似性质的芳香肽,由于其周围缺乏 C—C 键转动自由,有较高的空间位阻,其分子结构刚度较大,自由度较低,因此具有此类性质的多肽可以自组装成纳米球(图 2a)。二苯丙氨酸肽纳米球在 10% 三氟乙酸(trifluoroacetic acid, TFA) 溶液中孵育 5 h 和 1 mol/L NaOH 溶液中孵育 5 h 后大量球结构分散

均匀,这证明了该方法可以高效制备得到结构稳定的多肽纳米球^[23]。除天然活性肽外,人工合成的C3对称的(FKFE)₂肽也可以自组装形成多肽纳米球^[24]。

2.2 多肽纳米纤维

多肽纳米纤维是最常见的一维多肽自组装结构。 β 淀粉样肽、胰岛淀粉样肽的随机序列使其可以自组装成丰富的纤维结构。 β 淀粉样肽包括 $A\beta_{16-20}$ 、 $A\beta_{26-35}$ 、 $A\beta_{25-35}$ 、 $A\beta_{33-42}$ 、 $A\beta_{37-42}$ 等序列,均有文献报道了其成纤维的能力^[25-28](图2b),它们能够首先自组装形成寡聚体(图2c)^[29],通过分子间氢键和疏水相互作用进一步自组装成 β -sheet二级结构的纤维。人胰岛淀粉样多肽20-29(hIAPP20-29)是hIAPP1-37的关键片段,其极易形成纤维,hIAPP22-27、hIAPP23-27也具有成纤维的能力^[30,31]。此外通过静电和疏水相互作用将特定残基或官能团引入肽中同样是调控多肽自组装成纤维的有效方式。Woolfson等^[32]设计出一系列离子互补型二十八肽,在亮氨酸残基存在下引入谷氨酸以及赖氨酸残基,谷氨酸以及赖氨酸残基会发生静电作用构建稳定的卷曲螺旋结构,并自组装形成纳米纤维。有研究发现Fmoc基团的引入同样可以促进多肽自组装形成纳米纤维,在Gly-Gly二肽中引入Fmoc疏水基团可构建两亲性多肽,该多肽在pH为3的水溶液中能够自组装形成纳米纤维^[33]。

2.3 多肽纳米管

一维多肽纳米管同样可以作为模板还原金属离子得到金属纳米结构^[34]。环肽是能够自组装形成多肽纳米管的良好单体材料,Klein等^[35]设计了含有8个氨基酸残基的环肽,交替改变各氨基酸残基的空间构象后该环肽可以自组装成多肽纳米管。具有疏水性尾部和亲水性头部的类表面活性肽可以自组装成多肽纳米管,如富含聚谷氨酰胺的D₂Q₁₅K₂以及V6D、A6D等肽也能够自组装成多肽纳米管(图2d)^[36]。 β 淀粉样多肽同样是构建多肽纳米管的重要单体来源,Lynn的团队^[37]发现 $A\beta_{16-22}$ 在pH等于2的乙腈溶液以及水溶液中都能够自组装成纳米管结构。

2.4 多肽纳米带

纳米带是另一种一维多肽自组装结构。Stupp等^[38]通过短的疏水段-亲水段交替肽序列触发了两亲肽自组装形成具有完全平坦结构的宽纳米带(图2e),纳米带宽度可达150 nm,长度可达0.1 mm,他们还通过调整多肽浓度使得纳米带变窄甚至是发生扭曲。二苯丙氨酸凝胶可以通过溶剂热处理的方法在10 min内形成超长肽晶体纳米带,溶剂热处理能够加快分子内环化反应,使纳米带的自组装过程迅速完成^[39]。

2.5 多肽纳米膜

纳米片、纳米膜、纳米层是多肽自组装的二维结构,按照当前的定义,纳米片与纳米层也可以被定义成纳米

膜。Lee团队^[40]发现,YYACAYY序列多肽在空气/水界面可以自组装成均匀、厚度可控、大尺度的二维肽纳米膜。据报道,寡肽5-丙氨酸也能够通过肽分子N端的酰胺基团和C端的羧基之间的氢键作用而组装成连续层状结构^[41]。Pan等^[42]通过辉光放电技术调控 $A\beta_{16-20}$ 的自组装,使其由原来的纤维结构组装成二维的膜结构(图2f),这一发现为二维多肽膜结构的构建提供了新的思路。

2.6 囊泡

阳离子二肽(H-Phe-Phe-NH₂·HCl)在溶液pH为7.2时能自组装成纳米管,这些阳离子二肽纳米管在稀释后能够重排形成囊泡(图2g和2h),该多肽囊泡高度约为100 nm^[43]。此外,有研究表明类表面活性肽也能够自组装成纳米囊泡。Zhang等^[44]以6个甘氨酸作为疏水性尾部、天冬氨酸作为亲水性头部设计出G₆D₂肽,这段多肽能够自组装形成纳米囊泡,这种囊泡不仅可以作为构建纳米器件的支架,也可以作为封装基本酶物质的外壳。

2.7 三维纳米支架

一维肽基纳米结构之间的相互作用可以促使三维网络结构的形成。Fmoc修饰的Phe-Phe二肽在生理条件下能够自发组装成三维纤维水凝胶(图2i),这个自组装过程是通过氢键和 π - π 堆积作用驱动的,这种结构被成功应用到软骨细胞的二维和三维培养^[45]。除Fmoc基团外,将茈丁酸作为疏水性基团引入到丙氨酸二肽也可合成D-Ala-D-Ala两亲性多肽,通过 π - π 堆积作用其也能够自组装成三维网络结构的水凝胶^[46]。

3 多肽模板贵金属纳米材料催化应用

3.1 多肽模板贵金属纳米催化剂的结构

多形态的多肽自组装结构丰富了模板材料,为功能纳米材料的制备提供了基础^[47]。近二十年来,以多肽作为生物模板调控合成的金属纳米结构在有机合成、电催化和光催化领域取得了突破性的进展^[48-50]。目前以多肽为模板合成的催化剂主要以贵金属作为活性成分。贵金属的形貌结构以及分布状态是影响其催化活性的关键,而多肽自组装的特性在催化剂的形貌与结构调控方面起到了至关重要的作用^[51],研究人员通过改变多肽序列及自组装条件已经合成了零维、一维、二维甚至是三维的催化剂。

3.1.1 零维多肽模板贵金属纳米催化剂

作者课题组^[52]利用 $A\beta_{25-35}$ 的自组装特性,将其分别在磷酸盐缓冲液(phosphate buffer saline, PBS)和水中孵育不同时间组装制备了单体(水溶液、PBS溶液)、原纤维、成熟纤维。基于以上组装结构分别成功合成出Au纳米颗粒、Au纳米带、Au纳米花、Au纳米纤维等结构(图3a和图3b),并且证实与无模板制备的Au纳米颗粒

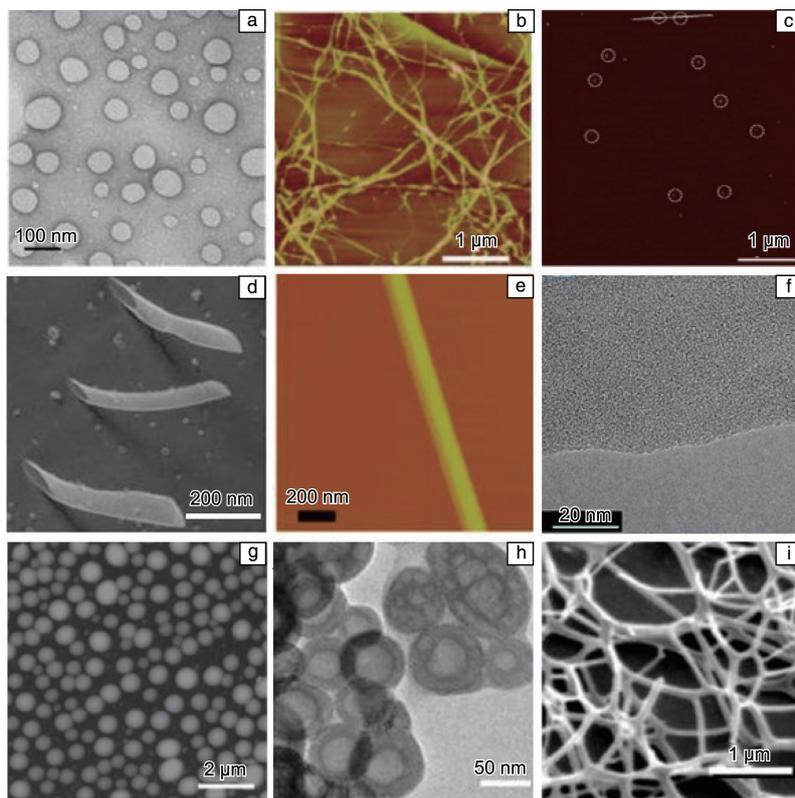


图 2 二苯丙氨酸肽纳米球(a)^[23], A β ₃₃₋₄₂ 纤维(b)^[28], A β ₂₅₋₃₅ 寡聚体(c)^[29], V6D 多肽纳米管(d)^[36], 两性性肽纳米带(e)^[38], A β ₁₆₋₂₀ 肽纳米膜(f)^[42], 阳离子二苯丙氨酸肽纳米囊泡(g, h)^[43], 二苯丙氨酸纤维三维网络(i)^[45]

Fig. 2 Diphenylalanine nanospheres (a)^[23], A β ₃₃₋₄₂ fiber (b)^[28], A β ₂₅₋₃₅ oligomer (c)^[29], V6D nanotubes (d)^[36], amphiphilic peptide nanobelt (e)^[38], A β ₁₆₋₂₀ nanomembrane (f)^[42], cationic diphenylalanine acid peptide nanovesicles (g, h)^[43], three-dimensional network of diphenylalanine fiber (i)^[45]

相比, 它们催化活性明显提高。自组装条件的改变会引起多肽自组装结构的不同, 进而引导 Au 纳米粒子形成多种不同的结构。Lee 等^[53]在乙醇磺酸(MES)缓冲液中, 通过改变 pH 和 YC7 肽与 Au³⁺浓度比, 成功制备出多面体结构的 Au 颗粒(图 3c)。Chen 等^[54]利用一系列肽: Pd4 (TSNAVHPTLRHL)、C6(Pd4 的第 6 位 H 被 C 取代, 下同)、C11、C6,11、A6C11(第 6 位 H 被 A 取代和第 11 位 H 被 C 取代)、C6A11(第 6 位 H 被 C 取代和第 11 位 H 被 A 取代), 自组装并进一步合成 6 种不同的 Pd 纳米颗粒, 所有被肽包裹的 Pd 纳米粒子均表现出良好的电催化活性; 其中 A6C11、C11 包裹的 Pd 材料催化活性最高, 原因是这两段多肽接近序列末端的组氨酸被具有巯基的半胱氨酸取代, 这一例子证实残基特异性结合效应能够改善材料的催化活性。Knecht 团队^[55]曾研究还原剂对肽模板合成的贵金属催化剂的影响, 以 AuBP1、AuBP2 和 Pd4 肽为模板, 分别采用 NaBH₄、胼和抗坏血酸 3 种不同强度的还原剂来合成 Au 纳米粒子, 还原剂的不同使得 Au 纳米颗粒的形貌发生显著的差异。用抗坏血酸作为还原剂生成了表面粗糙的大球状纳米颗粒, 而用 NaBH₄ 则

能生成小球状光滑的纳米颗粒, 胼的效果则介于两者之间。Knecht 团队^[56]还研究了以多肽为模板合成的 Pd、Au 催化剂中多肽与金属的结合机理, 多肽与金属主要受特定氨基酸残基与金属位点之间的相互作用而结合, 剩余残基继续排列达到最小表面能而稳定。通过分析理论与实验结果提出, 多肽与金属之间的强结合可以广义地定义为焓驱动或熵驱动, 分别对应大量锚定残基沿肽链均匀分布和在肽链两端聚集 2 种情况。此外, Knecht 团队^[57]认为多肽模板起到类似封端剂的作用, 当多肽浓度增加到一定值, 其可以自组装成明确的结构, 而非非密集地覆盖在金属表面, 这一结果由他们通过改变 Pd 与多肽的比例合成出 Pd 纳米颗粒、Pd 纳米棒、Pd 纳米网络 3 种不同维度的 Pd 催化剂而被证实。

除单金属外, 结合 Z1 肽自组装结构能够合成不同合金含量比例的 AuPt 纳米粒子, 研究发现 Au₃₃Pt₆₇ 为花生状(图 3d), 其他比例时则为球形颗粒; 这种花生状结构的催化剂的电催化效果明显高于商用的 Pt/C 催化剂, 可归因于 AuPt 合金化引起的协同效应^[58]。具有核壳结构的双金属贵金属纳米结构已经受到研究者的认可,

Zong 等^[59]利用 FlgA3 肽制备出 Au 纳米粒子表面包覆 Pd 纳米粒子的双金属壳核结构(图 3e), 这一有趣结构同样展现出高的催化活性。

3.1.2 一维多肽模板贵金属纳米催化剂

上文已经提到过作者课题组以 $A\beta_{25-35}$ 自组装体为模板合成了纤维状排列的 Au 纳米颗粒(图 3b), Au 颗粒均匀依附在纳米纤维上, 证明了多肽的模板化作用^[52]。Huang 等^[60]利用 Pt 特异性结合肽 BP7A 组装成一维的超薄 Pt 纳米线网络结构(图 3f), 此结构在电化学氧还原和甲醛氧化反应中催化性能优异。

3.1.3 二维多肽模板贵金属纳米催化剂

Pan 等^[49]利用辉光放电技术对多肽片段 KLVFFAE 和 $HAuCl_4$ 同时进行处理, 制备了均匀负载 Au 的多肽纳米复合膜结构, 这种方法简单有效, 研究还证实了 Au 纳米颗粒的尺寸可以通过改变多肽浓度进行调节。同样, 向多肽溶液中加入 H_2PtCl_6 、 $Pd(NO_3)_2$ 溶液能够分别制备颗粒分布良好、尺寸均匀的 Pt、Pd 多肽纳米复合膜(图 3g), 这一新颖策略为纳米金属粒子的还原提供了新方法^[61]。Knecht 等^[62]以 R5 肽为模板合成了非球形 Au

纳米颗粒二维网络结构(图 3h), 证明该结构同样具备高催化活性, 进一步表明二维多肽模板制备贵金属纳米催化剂的优势。

3.1.4 三维多肽模板贵金属纳米催化剂

在构建了二维的 Au 纳米颗粒网络的研究基础之上, Knecht 团队^[63]结合 R5 肽组装了三维的 PdAu 双金属纳米支架, PdAu 合金颗粒空间尺寸均一且分布均匀, 通过调整 Pd 与 Au 的比例可以优化催化效果。两亲性多肽 K-PA 同样能够自组装成三维纳米纤维气凝胶, 在此基础上通过原子层沉积(atomic layer deposition, ALD)处理合成了 Pt 纳米颗粒修饰的三维 TiO_2 纳米纤维网络(图 3i), 此结构对氨硼烷的水解反应具有良好的催化活性^[64]。

3.2 结合多肽模板制备贵金属催化剂增强催化活性的机理

结合多肽模板制备贵金属纳米催化材料能够增强催化活性的原因主要有以下几点。首先, 多肽与多种金属表面有特定亲和力, 结合多肽模板合成的贵金属纳米粒子均匀分布, 具有较大的比表面积, 从而暴露更多的反应活性位点^[54]。其次, 由于多肽与贵金属纳米粒子的介

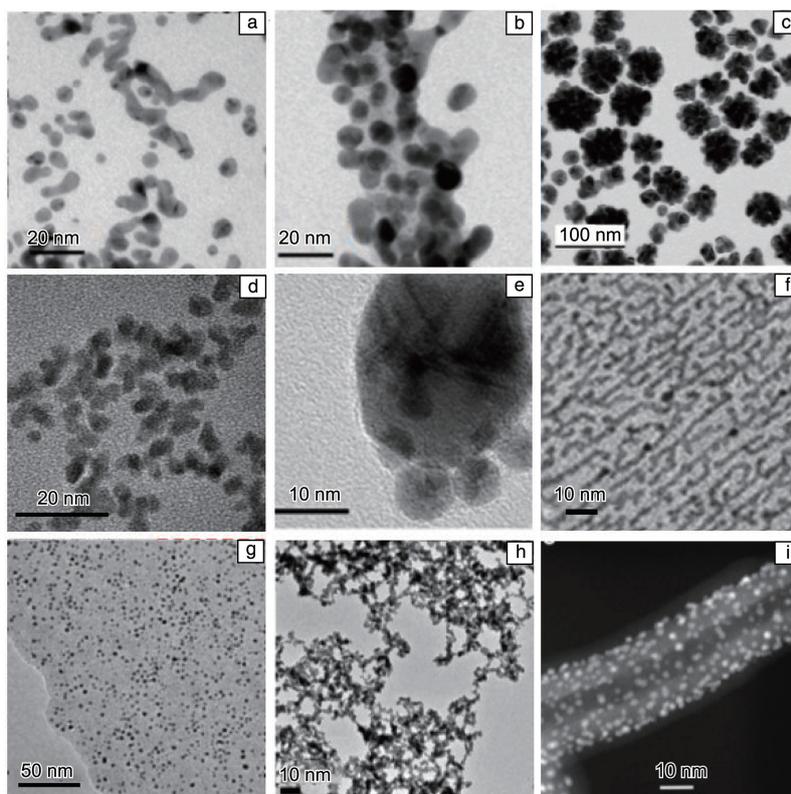


图 3 Au 纳米带(a)^[52], Au 纳米纤维(b)^[52], 多面体 Au 纳米颗粒(c)^[53], 花生状 AuPt 合金颗粒(d)^[58], AuPd 壳核结构(e)^[59], Pt 纳米线(f)^[60], Pt 肽纳米膜(g)^[61], Au 纳米网络(h)^[62], 三维 Pt/ TiO_2 纳米网络(i)^[64]

Fig. 3 Au nanobelt (a)^[52], Au nanofiber (b)^[52], polyhedral Au nano particles (c)^[53], peanut-like AuPt alloy particles (d)^[58], AuPd core-shell structure (e)^[59], Pt nanowire (f)^[60], Pt/peptide nanomembrane (g)^[61], Au nanonetwork (h)^[62], three-dimensional Pt/ TiO_2 nanonetwork (i)^[64]

导作用, 催化剂具有高稳定性, 可长期保持高催化活性^[54]。再者, 通过改变多肽自组装条件能够获得多种不同形貌、结构与尺寸可控的催化剂, 尺寸较小的贵金属颗粒和结构形貌的多样性提供了更多的活性位点^[52]; 还可以通过调整多肽与贵金属的比例, 控制贵金属颗粒之间的距离, 从而调控催化剂的结构以及催化活性^[57]。最后, 改变多肽序列能够提高催化活性, 因为部分氨基酸残基能够与贵金属粒子发生特异性结合, 甚至具有促进电子转移的能力, 从而促进催化反应进程^[53]。

3.3 催化应用

3.3.1 有机合成催化

化工生产产生的对硝基苯酚会造成水污染问题, 目前主要采用催化加氢法来还原对硝基苯酚, 其产物对氨基苯酚作为重要的中间体在化工、制药、染料、橡胶等工业中应用广泛。Lee 等^[53]结合富含酪氨酸的 YC7 肽自组装制备出多面体凹凸结构的 Au 纳米粒子, 该催化剂在对硝基苯酚的还原中展现出较好的催化活性, 活化能可以达到 18.0 kJ/mol。YC7 肽是一种良好的生物分子稳定剂, 以耐热的方式保留了 Au 纳米粒子固有的催化活性; 而酪氨酸部分也促进了催化过程, 因为酪氨酸促进了电子转移, 使配位金属具有更高的电子密度。作者课题组^[52]将结合 A β_{25-35} 模板制备的负载 Au 的多肽纳米纤维催化剂应用到对硝基苯酚还原的催化中(图 4a), Au 纳米颗粒小于 5 nm 时催化活性优异, 活化能为 11.40 kJ/mol。与无多肽模板制备的 Au 催化剂相比, 分别以 A β_{25-35} 单体、原纤维、成熟纤维为模板合成的催化剂催化活性明显提高。此外, Knecht 团队^[62]以 R5 肽自组装体为模板成功制备 Au 二维网络纳米结构, 并用于催化对硝基苯酚还原反应, 为多肽模板法制备催化材料提供了新思路。基于这一成功案例, Knecht 团队^[65]又以 A3、AgBP1、AgBP2、AuBP1、AuBP2、GBP1、Midas2、Pd4、Z1、Z2 等 10 种多肽为模板构建 Au 纳米材料, 这 10 种复合材料对还原对硝基苯酚表现出不同的催化活性, 表明, 催化活性不仅由 Au 纳米颗粒尺寸决定, 还受肽序列和结合位点的影响。

碳碳偶联反应在有机合成中应用广泛, Knecht 团队^[57]以 R5 肽模板构建金属与多肽为不同物质的量比例的 Pd₆₀、Pd₉₀、Pd₁₂₀ 结构, Pd₆₀ 为纳米颗粒, Pd₉₀ 为类似纳米带结构, Pd₁₂₀ 为二维网状结构, 并将材料应用到 Stille 偶联反应中。他们采用多种不同的芳基卤化物进行实验, 均表现出可观的催化活性, 其中, 该催化剂对 4-碘苯甲酸芳基卤化物的催化转换频率(turnover frequency, TOF)值最高。通过分析表明, Pd 颗粒比表面积与负载量是影响 TOF 的 2 个重要因素, Pd₁₂₀ 的负载量最高,

Pd₆₀ 纳米颗粒的比表面积最大, 与前两者相比, Pd₉₀ 的 Pd 有效比表面积减少, 反应需要穿透的深度最大, 因此其 TOF 值最低。该团队^[66]又将 R5 肽偶联到聚酰胺-胺型树枝状分子上, 并作为模板制备 Pd 催化剂, 该催化剂在烯丙醇加氢反应中催化效果优于无树枝状分子的肽模板制备的催化剂, 这说明受限材料结合多肽系统可以作为另一种有效手段来改善催化剂的形态与性质。在制备单金属催化剂的研究基础之上, Knecht 团队^[63]以 R5 肽为模板构建 PdAu 双金属催化剂, 该催化剂也被成功应用于烯烃加氢反应。Pt 已经被证实是催化氨硼烷水解制氢的有效活性金属。Guler 等^[64]用 K-PA 肽纳米纤维模板制备出 Pt/TiO₂ 催化剂, 此材料在催化氨硼烷水解制氢反应中展现出极高的催化活性, 催化活性大约是商业 Pt/C 催化剂的 3 倍, 而且比 Pt/ γ -Al₂O₃、Pt/CeO₂、Ni_{0.33}Pt_{0.67}/C、Co_{0.32}Pt_{0.68}/C、Pt/CeO₂/RGO、Pt/SiO₂、PtRu/C 等大多数 Pt 基催化剂具有更高的催化活性。

3.3.2 电催化

燃料电池在解决全球能源替代和严重的环境污染问题方面发挥着重要作用。商用 Pt/C 催化剂具有最出色的氧还原反应(oxidation reduction reaction, ORR)催化性能, 但其稳定性和耐用性不佳, 基于肽模板的贵金属纳米材料催化剂已经展现了优异的催化活性与耐用性。

Huang 等^[60]以 BP7A 肽为模板合成了高密度双平面的一维 Pt 多孪晶纳米网络结构, 与商用 Pt/C 催化剂相比, 该纳米结构具有更高的电化学表面积(electrochemical surface area, ECSA), 因而在 ORR 和甲醛氧化反应中催化活性更高; 通过加速耐久性试验发现, 同等条件下肽模板催化剂的 ECSA 损失率为 14.2%, 而 Pt/C 催化剂的 ECSA 损失率为 56.7%。Chen 等^[54]分别以一系列肽 Pd4、C6、C11、C6,11、A6C11 和 C6A11 包覆 Pd 纳米粒子, 并将其作为 ORR 的电催化剂。C11、A6C11 包覆 Pd 表现出最强的催化活性(图 4b), 通过计时安培法对其进行耐久性评估, 运行 8 h 阴极电流损失分别为 14.6% 和 18.1%, 而商业 Pt/C 和 Pd/C 催化剂的损失值分别为 66% 和 68%; 并且 ORR 催化性能在样品回收并测试 3 次后几乎不变。Chen 的团队^[67]以 R5 肽作为模板分别制备了不同金属含量的 Au 和 Pt 催化剂, 并对其催化活性作了比较。当金属与 R5 肽物质的量比例较小时, 可合成 Au 和 Pt 球形纳米颗粒, 而较大的金属与 R5 肽比例会导致纳米带和网状纳米链的形成。研究表明, 两者物质的量比为 90 时形成的 Au₉₀ 网状结构和 Pt₉₀ 纳米带结构在同类中均表现出最好的催化活性, Pt₉₀ 比 Au₉₀ 表现出更好的 ORR 催化活性, 而 Au₉₀ 则表现出更好的长期稳定性。

由于双金属纳米粒子的电子效应和几何效应所产生

的协同效应，双金属纳米粒子相比于单金属往往表现出更优的催化活性。Wang 等^[68]以 FlgA3 肽为模板，制备出一系列不同合金比例的 AuPd 合金 ORR 催化剂，Au₃₃Pd₆₇ 催化活性最高，其耐久性明显高于 Pt/C 催化剂。基于此研究，Tian 等^[59]同样以 FlgA3 肽为模板合成了壳核结构的 AuPd 合金催化剂。AuPd 核壳结构对 ORR 和析氢反应 (hydrogen evolution reaction, HER) 均表现出高效的电催化

活性，通过调节 Pd 与 Au 的比例可以优化其催化活性。当 Pd 和 Au 物质的量之比为 1 时，AuPd 核壳结构的 ORR 和 HER 催化活性均为最优，ORR 催化活性优于 Pt/C 和 Pd/C 催化剂，HER 催化活性也接近于 Pt/C 和 Pd/C 催化剂，这一结果归因于核壳结构诱导的晶格应变可以提高催化性能。Chen 等^[58]以 ZI 肽为模板制备出不同比例的 AuPt 合金纳米粒子作为 ORR 和 HER 的催化剂，形貌

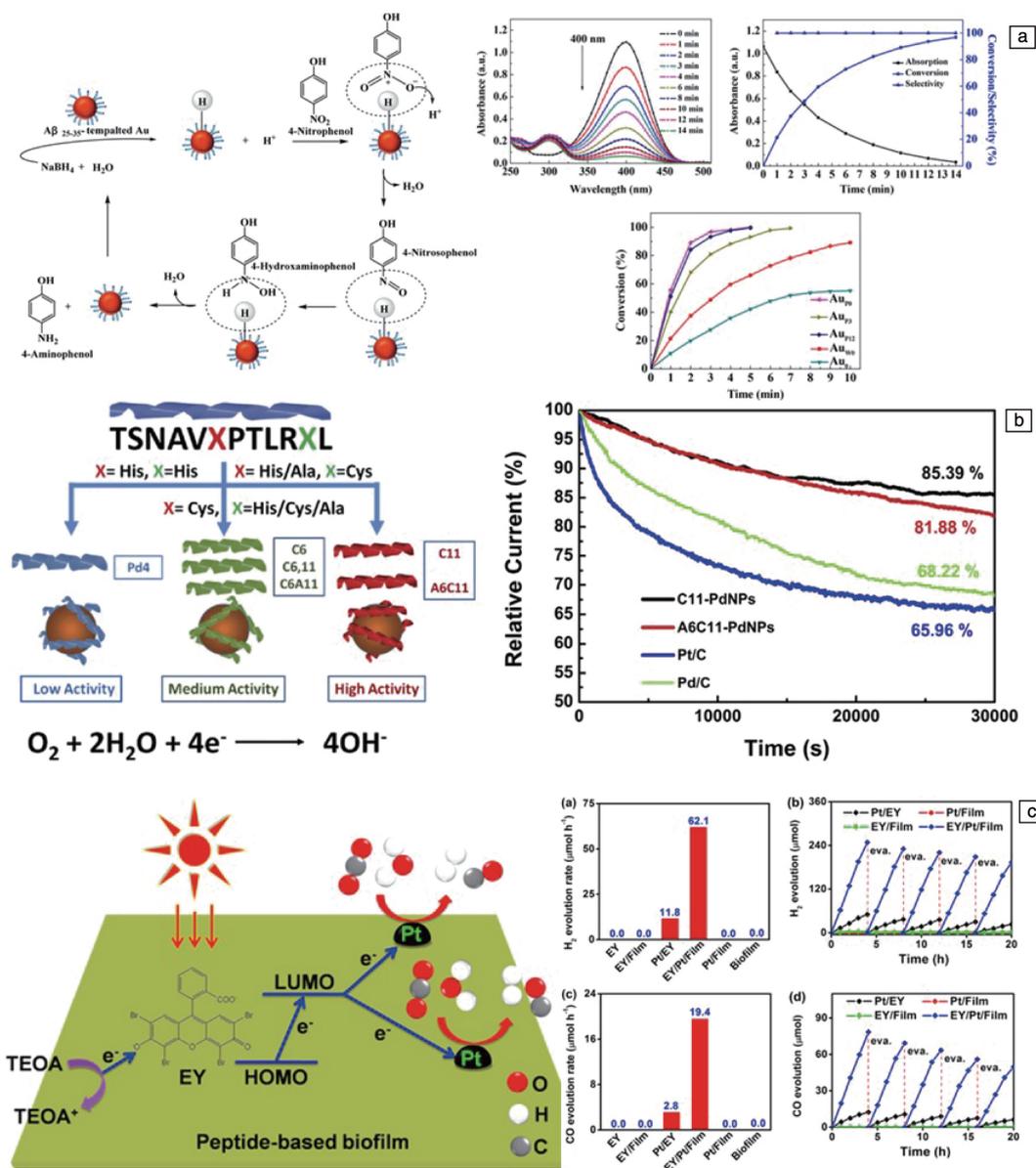


图 4 Au/Abeta₂₅₋₃₅ 纳米颗粒催化对硝基苯酚还原为对氨基苯酚的反应示意图和催化效果 (a)^[52]；Pt/C11, Pt/A6C11 纳米颗粒电催化氧化还原反应的示意图和催化效果 (b)^[54]；Pt/EY/Abeta₁₆₋₂₂ 膜催化剂光分解水制氢和催化二氧化碳还原为一氧化碳的示意图和反应结果 (c)^[49]

Fig. 4 Schematic and results of Au/Abeta₂₅₋₃₅ nanoparticles catalysis for the reduction of p-nitrophenol to p-aminophenol (a)^[52]；schematic and results of Pt/C11 and Pt/A6C11 nanoparticles electrocatalysis for oxygen reduction reaction (b)^[54]；schematics and results of Pt/EY/Abeta₁₆₋₂₂ membrane catalysis for light splitting water to produce hydrogen and reducing CO₂ to CO (c)^[49]

为花生状结构的 $\text{Au}_{33}\text{Pt}_{67}$ 效果最好。 $\text{Au}_{33}\text{Pt}_{67}$ 催化剂在酸性和碱性电解质溶液中初始电位可达 0.98 和 1.02 V, 这一结果优于 Pt/C、PtAu/C 以及 AuPd 核壳结构催化剂。 $\text{Au}_{33}\text{Pt}_{67}/\text{Zl}$ 在 ORR 和 HER 中均显现出长期催化稳定性, 因此可以认为引入另一种金属可以改善贵金属催化体系的表面几何结构和电子结构, 从而显著提高合金纳米颗粒的稳定性, 而多肽则可以有效防止由于金属与金属之间的强相互作用而引发的聚集。

3.3.3 光催化

除有机合成催化和电催化外, 多肽模板贵金属纳米材料应用于光催化反应同样得到了研究。Pan 等^[49] 利用辉光放电冷等离子体辅助 $\text{A}\beta_{16-22}$ 自组装构建了超薄均匀的多肽膜, 并在此基础上成功制备 Pt/曙红染色剂 (Eosin Y, EY)/ $\text{A}\beta_{16-22}$ 膜催化剂, 这种材料能够高效地在可见

光照射下光催化水分解为氢气, 同时可催化二氧化碳还原为一氧化碳(图 4c)。 $\text{Pt}/\text{EY}/$ 多肽膜催化下的氢气释放速率可达 $62.1 \mu\text{mol}/\text{h}$, 这一速率大约是 Pt/EY 催化剂的 5 倍, $\text{Pt}/\text{EY}/\text{TiO}_2$ 催化剂的 1.5 倍; 而一氧化碳的生成速率达到 $19.4 \mu\text{mol}/\text{h}$, 这一数据高于 Pt/EY 催化剂的 7 倍, 高于 $\text{Pt}/\text{EY}/\text{TiO}_2$ 催化剂的 3 倍。 $\text{Pt}/\text{EY}/\text{A}\beta_{16-22}$ 催化剂的高催化活性源自于多肽膜结构良好的电子传导能力, 经过等离子体处理的 $\text{A}\beta_{16-22}$ 纳米膜的高电导率促进了光生电子从 EY 向 Pt 纳米颗粒快速转移。可见多肽模板贵金属催化剂的催化活性相比于 TiO_2 等传统载体优势明显, 但目前应用于光催化的实例不多, 仍需进一步研究。

上述所讨论的多肽模板贵金属纳米催化剂在有机合成、电催化、光催化方面的应用详见表 1。

表 1 结合不同多肽序列的模板制备的贵金属纳米催化剂及其催化应用
Table 1 Catalyst applications of noble metal nanostructures templated by different peptide sequences

Peptide sequence	Peptide self-assembly structure	Catalyst structure	Application	References
$\text{A}\beta_{25-35}$	Monomer/Protofibril/ Fiber	Au nanoparticles Au nanobelts Au nanofibers Au nanoflowers	Reduction of p-nitrophenol to p-aminophenol	[52]
Pd4/C6/C11 /C6, 11/A6C11/C6A11	Monomer	Pd nanoparticles	Oxygen reduction reaction(ORR)	[54]
$\text{A}\beta_{16-22}$	Two-dimensional peptide membrane	Pt nanoparticle/ peptide membrane	Photocatalytic hydrogen production	[49]
$\text{A}\beta_{16-20}$	Two-dimensional peptide membrane	Pt nanoparticle/ peptide membrane	ORR	[10]
R5	Monomer	Pd nanoparticles/nanobelts/ nanonetwork	Stille coupling/Reduction of p-nitrophenol to p-aminophenol	[57]
	3D nano scaffold	AuPd alloy nanonetwork	Olefin hydrogenation	[63]
		Pd/dendritic peptide scaffold	Allyl alcohol hydrogenation	[66]
R5	Monomer	Au/Pt nanoparticles Au/Pt nanobelts Au/Pt nanonetworks	ORR	[67]
		Au nanonetworks	Reduction of p-nitrophenol to p-aminophenol	[62]
FlgA3	Monomer	AuPd nanoparticles	ORR	[68]
		AuPd core shell structure	ORR/HER	[59]
BP7A	Monomer	Pt nanowires	ORR, methanol oxidation reaction (MOR)	[60]
YC7	Monomer	Polyhedral Au nanoparticles	Reduction of p-nitrophenol to p-aminophenol	[53]
K-PA	3D nano scaffold	3D Pt/ TiO_2 nanonetwork	Hydrolysis of ammonia borane to produce hydrogen	[64]

续表

Peptide sequence	Peptide self-assembly structure	Catalyst structure	Application	References
Z1	Monomer	Peanut-shaped AuPt nanoparticles	ORR/HER	[58]
		Au nanoparticles	Reduction of p-nitrophenol to p-aminophenol	[65]
A3/AgBP1/AgBP2/ AuBP1/AuBP2/GBP1/ Midas2/Pd4/Z2	Monomer	Au nanoparticles	Reduction of p-nitrophenol to p-aminophenol	[55, 65]

4 结 语

近年来,由于多肽的自组装特性以及可修饰的优点,以多肽为模板构建功能纳米材料已成为研究的热点。以多肽为模板构建的贵金属纳米材料在催化应用中取得了阶段性进展,多肽可以在较为温和的条件下有效地控制催化剂的形状、尺寸、组成与结构,多肽序列、多肽与催化活性中心比例以及修饰多肽的基团都会对催化剂的结构与性能产生影响。多肽模板贵金属纳米材料在热催化、电催化、光催化领域中均已展现出优异的催化效果,但目前仍有许多工作需要更深一步的探索。首先,对应用于催化剂制备的肽序列的研究仍然较少,多肽基序与金属表面的相互作用有待研究,这需要一系列理论计算来支持。其次,多肽模板目前以单体结构为主,结合多肽纳米纤维、多肽纳米膜以及三维网络等模板结构制备的催化剂同样展现出高催化活性,这些零维、一维、二维和三维的多肽自组装结构与金属的构效关系尚不完善,需要我们进一步探索与验证。此外,具有压电性及电子传导能力的自组装结构往往对高催化活性有利,研究具有此类性质的多肽可以提供更多模板来构建高活性催化剂。最后,除 Pd, Au 和 Pt 等贵金属外,以多肽模板合成 Rh, Ru 和 Ir 等高催化活性贵金属催化剂可进一步研究开发。除单金属外,多肽模板合成双金属催化剂的制备过程简单,结构多样,催化活性高,基于此可以探索更多不同结构的双金属甚至是多金属催化剂。

参考文献 References

- [1] MORAG A, PHILOSOF-MAZOR L, VOLINSKY R, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2011, 23(37): 4327-4331.
- [2] VINOD T P, ZARZHITSKY S, MORAG A, *et al.* *Nanoscale*[J], 2013, 5(21): 10487-10493.
- [3] EKIZ M S, CINAR G, KHALILY M A, *et al.* *Nanotechnology*[J], 2016, 27(40): 1-37.
- [4] JUÁREZ J, CAMBÓN A, GOY-LÓPEZ S, *et al.* *The Journal of Physical Chemistry Letters*[J], 2010, 1(18): 2680-2687.
- [5] MATTHEW B D, KENNETH H S, RAJESH R N. *Chemical Reviews* [J], 2008, 108(11): 4935-4978.
- [6] SLOCIK J M, NAIK R R. *Advanced Materials*[J], 2006, 18(15): 1988-1992.
- [7] BOLISSETTY S, ARCARI M, ADAMCIK J, *et al.* *Langmuir* [J], 2015, 31(51): 13867-13873.
- [8] LIU L, BUSUTTIL K, ZHANG S, *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2011, 13(39): 17435-17444.
- [9] CHEN C L, ROSI N L. *Angewandte Chemie International Edition* [J], 2010, 49(11): 1924-1942.
- [10] WANG W, WANG Z, YANG M, *et al.* *Nano Energy*[J], 2016, 25: 26-33.
- [11] SUN L, ZHENG C, WEBSTER T J. *International Journal of Nanomedicine*[J], 2017, 12: 73-86.
- [12] FENG J J, HUANG H, ZHOU D L, *et al.* *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2013, 1(31): 4720-4725.
- [13] SLOCIK J M, GOVOROV A O, NAIK R R. *Nano Letters*[J], 2011, 11(2): 701-705.
- [14] PAZOS E, SLEEP E, RUBERT PEREZ C M, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2016, 138(17): 5507-5510.
- [15] TASHA D, JI P, LIN W. *Accounts of Chemical Research*[J], 2018, 51(9): 2129-2138.
- [16] CHIU C Y, LI Y, RUAN L, *et al.* *Nature Chemistry*[J], 2011, 3(5): 393-399.
- [17] ZHAO L, ZOU Q, YAN X. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* [J], 2019, 92(1): 70-79.
- [18] LEE B I, LEE S, SUH Y S, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2015, 54(39): 11472-11476.
- [19] XU X D, CHEN C S, ZHUO R X, *et al.* *Journal of Physical Chemistry B*[J], 2010, 114(7): 2365-2372.
- [20] YE Z, ZHANG H, LUO H, *et al.* *Journal of Peptide Science*[J], 2010, 14(2): 152-162.
- [21] NIECE K L, CZEISLER C, SAHNI V, *et al.* *Biomaterials*[J], 2008, 29(34): 4501-4509.
- [22] MICHIIYA M, TOMONORI W, TATSUO K, *et al.* *Langmuir* [J], 2006, 22(4): 1396-1399.
- [23] MEITAL R, EHUD G. *Nano Letters*[J], 2004, 4(4): 581-585.
- [24] KAZUNORI M, YUSAKU M. *Biopolymers* [J], 2016, 106(4): 470-475.

- [25] BORTOLINI C, KLAUSEN L H, HOFFMANN S V, *et al.* ACS Nano [J], 2018, 12(6): 5408–5416.
- [26] PAN Y X, LIU C J, ZHANG S, *et al.* Chemistry [J], 2012, 18(46): 14614–14617.
- [27] ZHANG L, ZHONG J, HUANG L, *et al.* Journal of Physical Chemistry B [J], 2008, 112(30): 8950–8954.
- [28] LIU L, ZHANG L, MAO X B, *et al.* Nano Letters [J], 2009, 9(12): 4066–4072.
- [29] GUI H, FENG Y, QIANG L, *et al.* Smart Materials in Medicine [J], 2021, 2: 46–55.
- [30] ZHANG H X, LIU L, WANG J, *et al.* Journal of Colloid and Interface Science [J], 2018, 513(1): 126–132.
- [31] KONSTANTINOS T, MICHAELA W, JUÈ R B. Journal of Molecular Biology [J], 2000, 295(4): 1055–1071.
- [32] PANDYA M J, SPOONER G M, SUNDE M, *et al.* Biochemistry [J], 2000, 39(30): 8728–8734.
- [33] ZHANG Y, GU H W, YANG Z M, *et al.* Journal of the American Chemical Society [J], 2003, 125(45): 13680–13681.
- [34] HAMLEY I W. Angewandte Chemie International Edition [J], 2014, 53(27): 6866–6881.
- [35] KHURANA E, DEVANE R H, KOHLMAYER A, *et al.* Nano Letters [J], 2008, 8(11): 3626–3630.
- [36] PERUTZ M F, FINCH J T, BERRIMAN J, *et al.* Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America [J], 2002, 99(8): 5591–5595.
- [37] LYNN D G. Chemical Communication [J], 2007, 26: 2729–2731.
- [38] CUI H, MURAOKA T, CHEETHAM A G, *et al.* Nano Letters [J], 2009, 9(3): 945–951.
- [39] LI Y, YAN L, LIU K, *et al.* Small [J], 2016, 12(19): 2575–2579.
- [40] PARIBOK I V, KIM Y O, CHOI S K, *et al.* ACS Omega [J], 2018, 3(4): 3901–3907.
- [41] NIU L, MA L J, LIU L, *et al.* Physical Chemistry Chemical Physics [J], 2010, 12(37): 11683–11687.
- [42] 严金茂. 辉光等离子体辅助多肽自组装及其贵金属复合材料制备研究 [D]. 天津: 天津大学, 2014.
YAN J M. Glow Discharge Plasma-Assisted Self-Assembly of Peptides and Preparation of Noble Metal-Peptide Composite Material [D]. Tianjin: Tianjin University, 2014.
- [43] YAN X, CUI Y, HE Q, *et al.* Chemistry [J], 2008, 14(19): 5974–5980.
- [44] SANTOSO S, HWANG W, HARTMAN H, *et al.* Nano Letters [J], 2002, 2(7): 687–691.
- [45] JAYAWARNA V, ALI M, JOWITT T A, *et al.* Advanced Materials [J], 2006, 18(5): 611–614.
- [46] ZHANG Y, YANG Z, YUAN F, *et al.* Journal of the American Chemical Society [J], 2004, 126(46): 15028–15029.
- [47] PIGLIACELLI C, SANCHEZ FERNANDEZ R, GARCIA M D, *et al.* Chemical Communication [J], 2020, 56(58): 8000–8014.
- [48] WANG Z, WANG J, SUN Z, *et al.* Chinese Journal of Catalysis [J], 2021, 42(3): 376–387.
- [49] PAN Y X, CONG H P, MEN Y L, *et al.* ACS Nano [J], 2015, 9(11): 11258–11265.
- [50] ZONG M. International Journal of Electrochemical Science [J], 2020, 15: 2634–2647.
- [51] BHANDARI R, COPPAGE R, KNECHT M R. Catalysis Science & Technology [J], 2012, 2(2): 256–266.
- [52] FENG Y, WANG H, ZHANG J, *et al.* Biomacromolecules [J], 2018, 19(7): 2432–2442.
- [53] LEE N, LEE D W, LEE S M. Biomacromolecules [J], 2018, 19(12): 4534–4541.
- [54] YANG H, TANG Z, YAN W, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2017, 702: 146–152.
- [55] BRIGGS B D, LI Y, SWIHART M T, *et al.* ACS Applied Materials Interfaces [J], 2015, 7(16): 8843–8851.
- [56] TANG Z H, PABLO P H, KNECHT M R, *et al.* ACS Nano [J], 2013, 7(11): 9632–9646.
- [57] BHANDARI R, KNECHT M R. ACS Catalysis [J], 2011, 1(2): 89–98.
- [58] WU W, TANG Z, WANG K, *et al.* Electrochimica Acta [J], 2018, 260: 168–176.
- [59] ZONG Z, XU K, LI D, *et al.* Journal of Catalysis [J], 2018, 361: 168–176.
- [60] RUAN L, ZHU E, CHEN Y, *et al.* Angewandte Chemie International Edition [J], 2013, 52(48): 12577–12581.
- [61] YAN J, PAN Y, CHEETHAM A G, *et al.* Langmuir [J], 2013, 29(52): 16051–16057.
- [62] BHANDARI R, KNECHT M R. Catalysis Science & Technology [J], 2012, 2(7): 1360–1366.
- [63] NICHOLAS A M, ERIK M M, KYLE C M, *et al.* ACS Nano [J], 2015, 9(12): 11968–11979.
- [64] KHALILY M A, EREN H, AKBAYRAK S, *et al.* Angewandte Chemie International Edition [J], 2016, 55(40): 12257–12261.
- [65] LI Y, TANG Z, PRASAD P N, *et al.* Nanoscale [J], 2014, 6(6): 3165–3172.
- [66] BEDFORD N M, BHANDARI R, SLOCIK J M, *et al.* Chemistry of Materials [J], 2014, 26(14): 4082–4091.
- [67] WANG Q N, TANG Z H, WANG L K, *et al.* Chemistry Select [J], 2016, 1(18): 6044–6052.
- [68] LI D, TANG Z, CHEN S, *et al.* ChemCatChem [J], 2017, 9(15): 2980–2987.