

银纳米粒子/聚多巴胺微球的制备及催化性能

许泉然,周 璘,孙 雪,刘吉洋,奚凤娜

(浙江理工大学理学院,杭州 310018)

摘 要: 利用多巴胺在碱性醇/水体系中的氧化自聚反应制备得到粒径均一的聚多巴胺纳米微球(polydopamine spheres, PDS),并进一步利用PDS结构中儿茶酚胺的还原性,原位还原硝酸银负载银纳米粒子,建立了银纳米粒子/聚多巴胺微球(Ag nanoparticles loaded PDS, AgNPs/PDS)的简单制备方法。利用紫外-可见光谱、傅里叶变换红外光谱、扫描电子显微镜、X射线光电子能谱和电化学溶出伏安法对PDS及AgNPs/PDS的形貌、结构及成分进行分析。在最优条件下,粒径约为40 nm的球形AgNPs均匀固载在平均粒径约为200 nm的PDS表面。通过紫外-可见吸收光谱现场监测了AgNPs/PDS对硼氢化钠还原4-硝基苯酚(4-nitrophenol, 4-NP)的催化作用,结果表明AgNPs/PDS极大地加速了4-NP的还原反应。这种绿色、简单、快捷的复合材料制备方法有望为新型功能材料构建提供新途径。

关键词: 聚多巴胺;银纳米粒子;复合材料;4-硝基苯酚;催化还原

中图分类号: O63.73 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-3851(2016)04-0548-06 **引用页码:** 070206

0 引 言

银纳米粒子(Ag nanoparticles, AgNPs)体积小、比表面积大、物理和化学性能独特,在催化、抗菌等领域具有潜在应用价值^[1]。然而,由于具有高的比表面积和表面能,AgNPs在使用过程中易于团聚。这极大限制了AgNPs的应用。为解决这一问题,相关研究者尝试在纳米管、纳米线、纳米球等基质或载体上合成AgNPs制备性能稳定的复合材料^[2]。然而,已有的报道大多需先对基底材料进行复杂改性后,再进一步添加还原剂和表面修饰剂才能制备AgNPs^[3]。尽管上述方法可在保留催化性能的基础上避免AgNPs团聚,但复合材料制备过程往往复杂、步骤多。因此,建立绿色、简单、快捷的方法,用于合成银纳米粒子基复合材料并研究其在有机反应中的催化作用具有重要意义。

聚多巴胺是当前备受瞩目的新型仿生材料。它是自然界中天然存在的黑色素的组成单元,也是海

洋贻贝黏附蛋白交联过程中的关键成分,已广泛应用于防污、抗菌、自愈水凝胶、染料去除、能源存储等领域^[4-5]。聚多巴胺可由其单体多巴胺(结构中含性质活泼的儿茶酚基元)在碱性有氧溶液中(pH>7.5)原位自聚生成。这种自聚合反应条件温和、无需任何复杂的仪器或苛刻的反应条件,并可通过调节溶液pH、多巴胺浓度、聚合时间等参数得到具有不同形貌的聚多巴胺膜、纤维或微球^[6]。除此之外,聚多巴胺结构中的儿茶酚基团和N-H结构使其具有还原性和配位性。因此,聚多巴胺可直接作为还原剂还原Au(III)、Ag(I)、Pt(III)盐制得Au、Ag、Pt纳米材料,并进一步作为所得金属纳米材料的稳定剂。利用多巴胺的原位聚合反应、通过调控反应条件制备粒径均一的聚多巴胺纳米微球后,进一步原位复合金属纳米粒子,有望开发金属纳米粒子修饰聚多巴胺微球的绿色、便捷合成方法^[7]。

本文建立了银纳米粒子/聚多巴胺微球(Ag nanoparticles loaded polydopamine spheres,

收稿日期: 2015-09-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(21305127);浙江省自然科学基金项目(Y15B050022)

作者简介: 许泉然(1990-),女,安徽蚌埠人,硕士研究生,主要从事功能材料制备及应用方面的研究。

通信作者: 奚凤娜, E-mail: fengnaxi@zstu.edu.cn

AgNPs/PDS)的简单制备方法。首先采用多巴胺在碱性醇/水体系中的氧化自聚反应制备聚多巴胺纳米微球(PDS),并利用聚多巴胺本身的还原性还原硝酸银,在无需外加稳定剂和还原剂的情况下,在PDS上直接负载 AgNPs,并研究了所得 AgNPs/PDS 对硼氢化钠还原水中常见有机污染物 4-硝基苯酚的催化作用。

1 试验部分

1.1 试验试剂

无水乙醇(分析纯)、浓氨水(25%~28%,分析纯)、多巴胺(98%)、硝酸银(99.8%,分析纯),购自阿拉丁试剂有限公司,试验用水为 Millipore 超纯水。

1.2 AgNPs/PDS 的合成

首先利用多巴胺氧化自聚反应合成 PDS。在洁净的小烧杯中加入 18 mL 超纯水和 8 mL 无水乙醇,随后加入 600 μL 浓氨水,所得混合液搅拌 30 min 后,缓慢加入 2 mL 多巴胺溶液(50 mg/mL)。室温下磁力搅拌反应 30 h 后,将所得溶液于 10000 rpm 下离心 5 min,所得固体即为 PDS。PDS 经超纯水清洗后冷冻干燥备用。随后利用 PDS 的还原性原位负载 AgNPs。具体为:在洁净的小烧杯内,加入 500 μL 聚多巴胺微球(2 mg/mL)后,加入 5 mL 硝酸银溶液(300 mmol/L~600 mmol/L),避光下磁力搅拌反应 1 h 后,将所得溶液于 10000 rpm 离心 5 min,所得固体即为 AgNPs/PDS。AgNPs/PDS 经超纯水清洗后,冷冻干燥备用。

1.3 AgNPs/PDS 的表征

采用 Nicolet 5700 傅里叶变换红外光谱仪(美国热电公司)对 PDS 的化学结构进行定性分析,利用 KBr 压片法制备样品。紫外-可见光谱由 UV-2450 紫外-可见分光光度计(日本岛津公司)测得。采用扫描电子显微镜(Vtra55,德国 Carl Zeiss 公司)观测样品形貌,加速电压为 5 kV。采用 X 射线光电子能谱仪(K-Alpha,美

国 Thermo Fisher Scientific 公司)测定 PDS、AgNPs/PDS 的元素成分。AgNPs/PDS 修饰电极的溶出伏安表征采用 CHI 660D 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)测定。电化学测定采用的三电极体系为:工作电极为玻碳电极(glassy carbon, GC, 直径 3 mm)或 AgNPs/PDS 修饰的玻碳电极(AgNPs/PDS/GC),对电极为铂片(面积为 1cm^2)电极,参比电极为 Ag/AgCl 电极。电解质溶液为硝酸酸化的 KNO_3 溶液(0.1 mol/L, $\text{pH}=5$),溶出电位为 +0.5 V,电解时间为 1 min。将 10 μL AgNPs/PDS 溶液(0.1 mg/L, 8 mL)滴涂到抛光过的 GC 电极,室温干燥得到 AgNPs/PDS/GC。

1.4 AgNPs/PDS 催化硼氢化钠还原 4-硝基苯酚

准确配制 AgNPs/PDS(0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$)、4-硝基苯酚(6 mmol/L)和 NaBH_4 溶液(38 mmol/L,用前新鲜配制)。将 4-硝基苯酚溶液(20 μL)与 NaBH_4 溶液(3 mL)混合后转移至石英比色皿中,随后加入 2 μL PDS@AgNP 溶液。每 2 min 测定一次溶液的紫外-可见吸收光谱。

2 结果与讨论

2.1 AgNPs/PDS 的制备机理

如图 1 所示,AgNPs/PDS 的制备分两步进行。首先利用多巴胺在碱性溶液中的氧化自聚反应,制备 PDS;随后利用聚多巴胺的还原性还原硝酸银,在 PDS 上原位负载 AgNPs,建立银纳米粒子修饰多巴胺微球的简单合成方法。多巴胺的聚合机理如图 2 所示。多巴胺(图 2 I)结构中性质活泼的儿茶酚单元在碱性条件($\text{pH}>7.5$)、溶解氧的作用下,首先被氧化为多巴醌(图 2 II)。该结构极不稳定,会通过 1,4 迈克尔加成反应经分子内环化生成中间体(图 2 III)后,进一步经氧化重排生成 5,6-二羟基吲哚中间体(图 2 IV)。这种中间体进而通过分子间或分子内重排交联形成聚多巴胺结构(图 2 V 和 VI)^[8]。

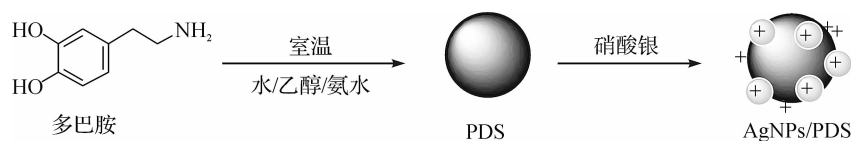


图1 AgNPs/PDS 的制备机理示意

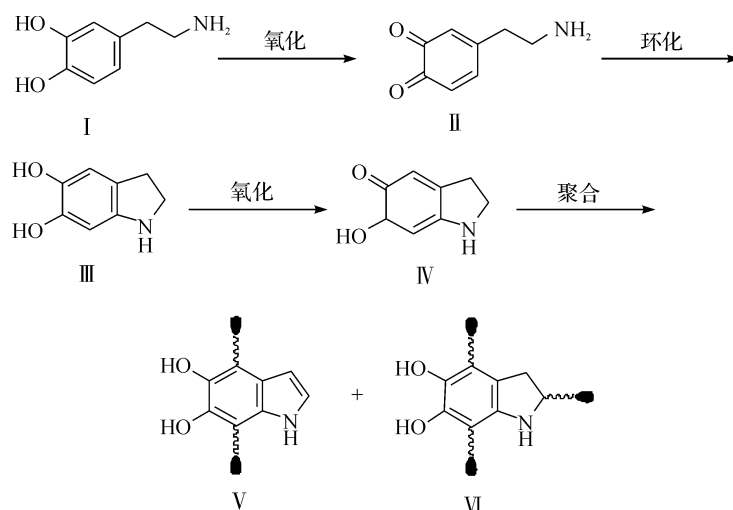


图2 多巴胺在碱性条件($\text{pH} > 7.5$)、有氧状态下原位聚合生成聚多巴胺的机理

2.2 PDS的表征

多巴胺聚合反应必须在 $\text{pH} > 7.5$ 的碱性条件下进行。本文在反应体系中添加氨水使得溶液呈碱性。研究发现,调节氨水在反应体系中的浓度可调控所得聚多巴胺微球的粒径。这归因于体系中氨水浓度可改变多巴胺聚合速度进而影响聚多巴胺微球的粒径。考虑到粒径过大的 PDS 由于单一微球的重量过大,易于沉降。因此,选择氨水浓度为 0.14 mol/L 时合成所得 PDS 用于后续研究。PDS 的扫描电子显微镜照片如图 3 所示。从图中可以看出,PDS 具有球形结构,粒径较均一,平均粒径约为 200 nm 。

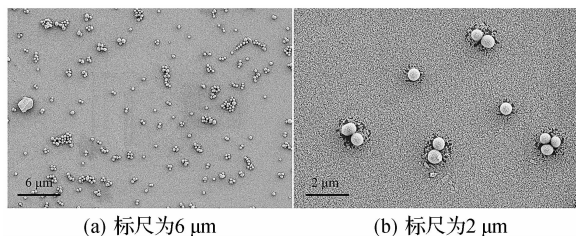


图3 PDS在不同放大倍数下的扫描电子显微照片

利用紫外-可见光谱法和傅里叶变换红外光谱法对 PDS 的结构进行表征。多巴胺能在弱碱性水溶液条件下发生氧化自聚反应形成聚多巴胺已被大量研究广泛证实^[7]。由于未聚合的多巴胺可溶于水,而聚合形成的聚多巴胺不溶于水。因此,多巴胺聚合反应后,通过离心、洗涤可实现聚多巴胺与未聚合多巴胺的分离。图 4(a)为 PDS 的紫外-可见光谱图,从图中可以看出,PDS 在 230 nm 和 282 nm 处有两个明显的吸收峰,该结果与文献报道一致。这归因于聚多巴胺分子中存在大量的酚羟基和小部分寡聚体^[9]。图 4(b)为 PDS 的傅里叶变换红外光谱图,图中在 $3000 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 处出现宽的强峰为 $\text{O}-\text{H}$ 和 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动峰, 1627 cm^{-1} 处的吸收峰是芳环上 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩和弯曲振动峰。在 1518 cm^{-1} 和 1120 cm^{-1} 处的吸收峰分别是 $\text{N}-\text{H}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 的剪切振动峰,在 1395 cm^{-1} 和 1292 cm^{-1} 处分别是苯环上 $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 的弯曲和拉伸振动峰^[10]。

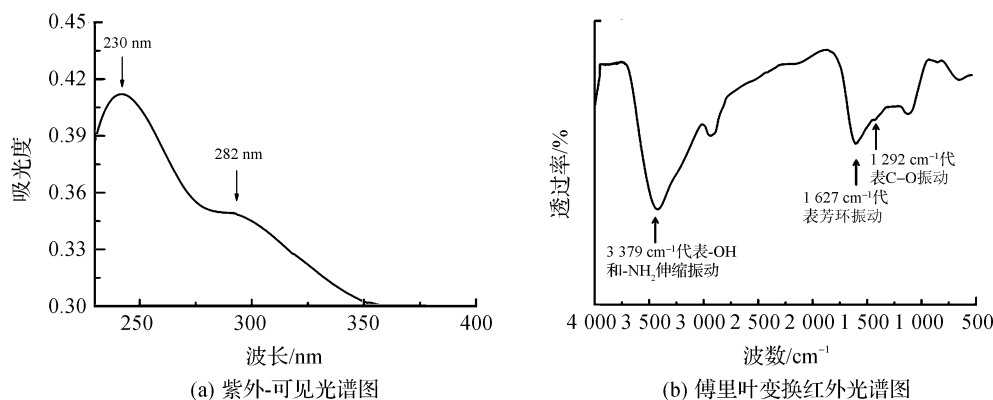


图4 PDS的紫外-可见光谱图和傅里叶变换红外光谱图

2.3 AgNPs/PDS 的表征

通过调节硝酸银在反应体系中的浓度,可以调控多巴胺微球表面银纳米粒子的负载量及 AgNPs 粒径。当体系中硝酸银终浓度为 500 mmol/L 时,所得 AgNPs/PDS 的扫描电子显微镜如图 5 所示。图 5 可以看出,AgNPs 在 PDS 微球表面分布均匀,负载量大,且 AgNPs 具有球形结构,平均粒径约为 40 nm。后续研究中,选用此条件下制备的 AgNPs/PDS 用于催化性能考察。

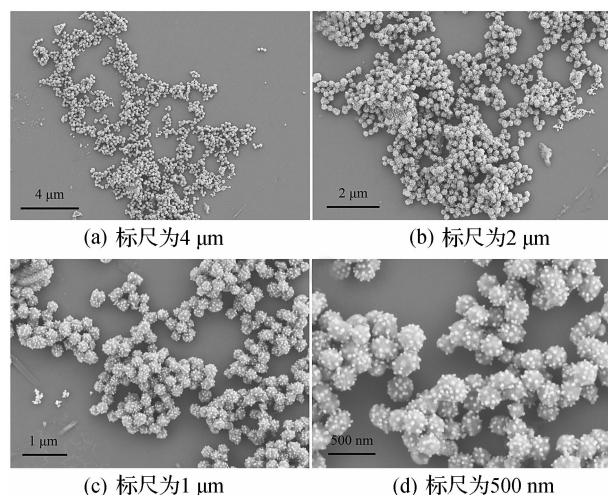


图 5 AgNPs/PDS 在不同放大倍数下的扫描电子显微照片

利用电化学溶出伏安法及 X-射线光电子能谱分析证明 AgNPs 在 PDS 表面的成功负载。图 6 是 GC 和 AgNPs/PDS/GC 的差分脉冲伏安曲线。可以看出,裸 GC 电极在硝酸钾电解质溶液中没有氧化还原峰。而 AgNPs/PDS/GC 在 +0.26 V 处出现银的溶出峰,这一结果证明 PDS 表面成功负载了

银基材料。该结果与文献[11]报道的银纳米粒子修饰电极结果一致。为进一步考察银元素的存在形式,对 PDS 和 AgNPs/PDS 样品进行了 X-射线光电子能谱(全谱、Ag3d、O1s、N1s 谱)表征,结果如图 7 所示。可以看出,与 PDS 相比,AgNPs/PDS 出现了 Ag 元素的特征峰。进一步考察 Ag3d 谱图发现,Ag 元素的 3d_{3/2} 和 3d_{5/2} 峰分别位于 368 eV 和 374 eV 处,两者能量差为 6 eV,表明 PDS 表面负载的为零价 Ag 元素^[12],由此可知,AgNPs 被成功固载在聚多巴胺纳米微球上。从 O1s 和 N1s 谱中可以看出,AgNPs/PDS 结构中具有 O—H、C=O、N=、N—H 四种基团。因此推测,PDS 结构中的含氧基团和含氮基团,可以与金属纳米材料发生相互作用,使得 AgNPs 能够紧密的结合在 PDS 微球表面,即 PDS 作为还原剂还原 Ag⁺ 生成银纳米粒子的同时,还充当所得银纳米粒子的保护剂。这有利于提高 AgNPs 的稳定性。

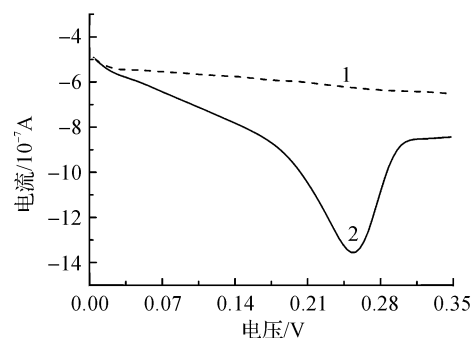


图 6 GC(虚线)和 AgNPs/PDS/GC(实线)在酸性 KNO₃ 介质中的溶出伏安曲线

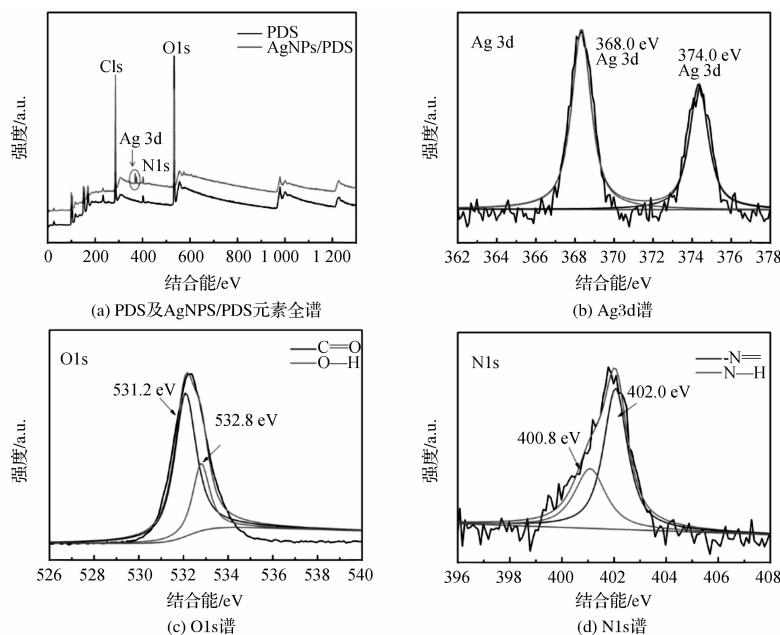


图 7 PDS 及 AgNPs/PDS 的 X 射线光电子能谱

2.4 AgNPs/PDS 催化硼氢化钠还原 4-硝基苯酚

近年来,AgNPs 对硝基苯酚和硝基苯胺类化合物的催化还原作用已被研究者证实。然而,由于高的比表面积和表面能,AgNPs 通常不稳定、易于团聚。因此实现 AgNPs 在高效催化中应用的关键是在保持其催化活性的基础上提高稳定性。AgNPs/PDS 具有良好的水分散性,可稳定放置一个月以上而无沉淀产生。放置后的样品进行 XPS 和电化学溶出伏安表征,信号无显著变化,表明以 PDS 作为“绿色”载体制备的银纳米粒子具有良好的稳定性。以 4-硝基苯酚作为模型有机化合物、硼氢化

钠为还原剂,研究 AgNPs/PDS 的催化性能。图 8 (a)为以 2 分钟为测定间隔,AgNPs/PDS 催化 NaBH_4 还原对 4-硝基苯酚的紫外-可见光谱图(从上至下每两条紫外-可见光谱图对应的反应时间间隔均为 2min)。从图中可以看到,反应物 4-硝基苯酚在 400 nm 处有一个强的吸收峰。随着反应的进行,400 nm 处的吸收峰逐渐降低,而在 297 nm 处出现的一个新的吸收峰。在这一过程中,4-NP 在反应过程中逐渐被还原成为对氨基苯酚(4-aminophenol, 4-AP)。空白实验表明,PDS 对该反应没有催化反应。

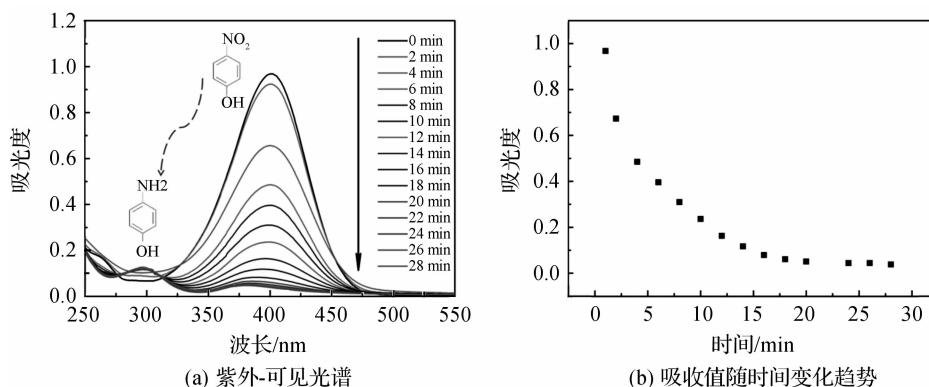


图 8 AgNPs/PDS 催化 NaBH_4 还原 4-NP 的紫外-可见光谱图及 400nm 处吸收值随时间变化趋势

注:图(a)中,从上至下每两条紫外-可见光谱图对应的反应时间间隔均为 2min。

由于反应体系中 NaBH_4 的浓度远高于 4-硝基苯酚,可以认为氧化还原反应不受 NaBH_4 浓度的影响。催化还原反应中 400nm 处吸收值随时间变化趋势如图 8(b)所示。将上述动力学数据拟合作图。结果符合一阶 Langmuir-Hinshelwood 线性曲线,通过如下方程(1)计算反应速率常数 k_{app} :

$$\begin{cases} -\frac{dC_t}{dt} = k_{\text{app}} C_t = k_1 S C_t \\ \ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = \ln\left(\frac{A_t}{A_0}\right) = -k_{\text{app}} t \end{cases} \quad (1)$$

其中 C_t 为 t 时刻 4-硝基苯酚的浓度; k_{app} 为表观反应速率常数; k_1 为 S 归一化的标准反应速率常数。经计算得到 k_{app} 的值为 0.2193min^{-1} 。该值明显优于文献报道的纯银纳米粒子催化 NaBH_4 还原 4-NP 的结果(0.0456min^{-1})^[13]。这表明 AgNPs/PDS 较纯银纳米粒子具有更好的催化性能。AgNPs/PDS 复合材料具有较高的比表面积,且 PDS 提高了 AgNPs 的稳定性,这些特点均有利于催化反应的进行。

3 结 论

制备了聚多巴胺纳米微球,并进一步复合银纳米粒子,建立了银纳米粒子/聚多巴胺微球复合材料

的简单制备方法并系统表征了所得材料的性能。结果表明,聚多巴胺纳米微球粒径均一、平均粒径约为 200 nm。将其直接作为还原剂,可均匀负载具有球形结构、平均粒径约为 40 nm 的银纳米粒子。考察了银纳米粒子/聚多巴胺微球对硼氢化钠还原 4-硝基苯酚的催化作用。与文献报道结果^[13]相比,银纳米粒子/聚多巴胺微球复合材料具有优于纯银纳米粒子的催化性能。纳米粒子/聚多巴胺微球制备方法在新型功能界面、多金属共杂催化材料构建等领域具有重要应用价值。

参考文献:

- [1] KELLY F M, JOHNSTON J H. Colored and functional silver nanoparticle-wool fiber composites [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(3): 1083-1092.
- [2] VECCHIA N F, AVOLIO D, ERRICO M, et al. Building-Block diversity in polydopamine underpins a multifunctional eumelanin type platform tunable through a quinone control point[J]. Adv Funct Mater, 2013, 23(8): 1331-1340.
- [3] CUI J H, HU C F, YANG Y H, et al. Mussel-inspired functionalization of graphene for synthesizing Ag-polydopamine-graphene nanosheets as antibacterial

- materials[J]. *Mater Chem*, 2012, 22(4): 8121 - 8126.
- [4] BELL V, FRARI D D, MICHEL M, et al. Deposition mechanism and properties of thin polydopamine films for high added value applications in surface science at the nanoscale[J]. *Bio Nano Science*, 2012, 2(6): 16-34.
- [5] HU M, MI B. Enabling graphene oxide nanosheets as water separation membranes [J]. *Environ Sci Tech*, 2013, 47(8): 3715-3723.
- [6] BERNSMANN F, BALL V, ADDIEGO F, et al. Dopamine-melanin film deposition depends on the used oxidant and buffer solution[J]. *Langmuir*, 2011, 27(4): 25-2819.
- [7] LIU Y L, KELONG A, LU L H. Polydopamine and its derivative materials: synthesis and promising applications in energy, environmental, and biomedical fields[J]. *Chem Rev*, 2014, 114(9): 5057.
- [8] WAITE J H. Surface chemistry: mussel power[J]. *Nat Mater*, 2008, 7(3): 8-9.
- [9] FENG J J, ZHANG P P, LIAO Q C. One-step synthesis of monodisperse polydopamine-coated silver core-shell nanostructures for enhanced photocatalysis [J]. *New J Chem*, 2012, 36(2): 148-154.
- [10] FU J W, CHEN Z H, WANG M H. Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis [J]. *Chem Eng J*, 2015, 259(7): 53-61.
- [11] ZEJLI H, HIDALGO-HIDALGO DE CISNEROS J L, NARANJO-RODRIGUEZ I, et al. Stripping voltammetry of silver ions at polythiophene-modified platinum electrodes [J]. *Talanta*, 2007, 71 (6): 1594-1599.
- [12] LUO H Y, GU C W, ZHENG W H, et al. Facile synthesis of novel size-controlled antibacterial hybrid sphere with silver nanoparticles loaded to polydopamine sphere [J]. *RSC Adv*, 2015, 5 (3): 13470-13477.
- [13] TANG J, SHI Z, BERRY R M, et al. Mussel-inspired green metallization of silver nanoparticles on cellulose nanocrystals and their enhanced catalytic reduction of 4-nitrophenol in the presence of β -cyclodextrin [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54(13): 3299-3308.

Preparation of Silver Nanoparticles /Polydopamine Nanosphere and Its Catalytic Property

XU Xiaoran, ZHOU Lin, SUN Xue, LIU Jiyang, XI Fengna

(School of Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Polydopamine nanosphere (PDS) with uniform particle size was prepared by oxidation and auto-agglutination reactions of dopamine in alkaline alcohol /water system. Besides, the simple preparation method of Ag nanoparticles loaded PDS (AgNPs/PDS) was established through further applying reducibility of catecholamine in PDS structure and reducing silver nanoparticles loaded with silver nitrate in situ. UV-Vis spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscope, X-ray photoelectron spectroscopy and electrochemical stripping voltammetry were used to investigate the morphology, structure and ingredients of PDS and AgNPs/PDS. Under the optimized conditions, spherical AgNPs with the particle size of 40 nm were fixed and uniformly dispersed onto the surface of the PDS (particle size about 200 nm). The catalytic action of AgNPs/PDS on reductions of 4-nitrophenol (4-NP) by sodium borohydride was monitored with UV-Vis spectroscopy on site. The results show that AgNPs/PDS greatly accelerates reduction reaction of 4-NP. Such green, simple and convenient composite preparation method is expected to offer a new approach to construct new functional materials.

Key words: polydopamine; silver nanoparticles; composite material; 4-nitrophenol; catalytic reduction

(责任编辑: 张祖尧)