

pH 和温度对 PDA 在罗丹明 B 染料还原中催化性能的影响

李 遥, 闫孟飞, 郝 君, 韩 霞*, 刘洪来
(华东理工大学化学与分子工程学院, 上海 200237)

摘要:多巴胺在碱性溶液中发生氧化自聚得到聚多巴胺(PDA), PDA 颗粒表面的强粘附性和所含活性官能团使其在多功能复合材料的制备中具有广泛应用。利用 PDA 的弱还原性和粘附性可原位制备纳米金颗粒, 并使其负载于 PDA 表面得到 PDA@Au 复合颗粒; 通过对比不同溶液 pH 及不同反应温度条件下 PDA 和 PDA@Au 催化性能的差异发现, 两者均可催化罗丹明 B 的降解反应, 但 PDA@Au 的催化效率远高于 PDA, 且其催化活性基本不受溶液 pH 的影响。为简单、高效、普适的催化剂体系的制备提供了新思路。

关键词:聚多巴胺; 纳米金粒子; 催化剂; 罗丹明 B

中图分类号: TQ028

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)05-0101-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.05.022

Effect of pH and temperature on catalytic properties of PDA in reduction of rhodamine B dyes

LI Yao, YAN Meng-fei, HAO Jun, HAN Xia*, LIU Hong-lai

(School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Dopamine (DA) can be oxidized and self-polymerized to form polydopamine (PDA) under alkaline conditions. The strong adhesion and active functional groups on the surface of PDA particles make them widely used in the preparation of multifunctional composites. PDA@Au composite particles can be gained through loading gold nanoparticles, which is made by *in-situ* method, on the surface of PDA by means of weak reduction and adhesion of PDA. Both PDA particles and PDA@Au composite particles are used to catalyze the reduction of Rhodamine B in the presence of NaBH₄. It is found through comparing their catalytic performances under different pH values and different temperature that PDA@Au particles exhibit more excellent performance. Additionally, the excellent catalytic performance of PDA@Au composite particles is not affected by pH value of the solution. This method provides a new idea for the preparation of simple, efficient and universal catalyst system.

Key words: polydopamine; gold nanoparticle; catalyst; Rhodamine B

染料废水对生态环境的影响及其快速有效治理越来越得到人们的重视。罗丹明 B 是一种邻苯二酚类有机染料^[1], 具有致癌性, 由于其化学结构相对稳定, 在环境中难以自然降解, 因此, 寻找一种更加高效、安全、易得、可循环的、稳定的催化剂对这类污染物的快速有效处理是对环境科学的一个挑战^[2-4]。

纳米金颗粒由于具有条件温和、专一性强、环境友好等特点而广泛应用于多相绿色催化过程中, 成为催化领域的一大研究热点^[5-7]。然而, 纳米金颗粒用于多相催化体系时易团聚、难分离、难回收的特点使其应用受到限制^[8-9]。为了提高金纳米粒子的稳定性和催化活性, 人们利用多种载体材料如二氧化硅、氧化石墨烯、四氧化三铁、聚苯乙烯等固定和负载金纳米粒子来提高其稳定性、催化性能^[10-14]。

受到海洋贻贝类粘性蛋白的启发, 多巴胺可在碱性溶液中发生氧化自聚得到聚多巴胺(PDA), PDA 颗粒表面具有强粘附性且含有大量可二次反应的活性官能团^[15], 这些官能团不仅可以吸附络合金属离子^[16], 而且具有一定的氧化还原性^[17], 可将吸附的金属离子进一步还原为金属单质, 并负载在 PDA 表面, 形成复合材料。Zeng 和 Mao 等^[18-19]分别以四氧化三铁和杆状 β -FeOOH 为基体, 在其表面修饰一层 PDA 涂层, 原位还原负载金纳米颗粒, 制备了 Fe₃O₄@PDA-Au 和 β -FeOOH@PDA@Au 纳米复合材料, 并用于催化对硝基苯酚、罗丹明 B 等的还原反应, 催化效果良好。然而, 在循环使用过程中, PDA 易从载体表面脱落, 大大影响其循环寿命, 因此, 制备了无载体 PDA 颗粒并在其表面原位

收稿日期: 2018-08-16; 修回日期: 2019-03-18

基金项目: 国家自然科学基金(91534103); 中国石油科技创新基金资助项目(2017D-5007-0204)

作者简介: 李遥(1992-), 女, 硕士, 研究方向为 Pickering 界面催化, 13162231018@163.com; 韩霞(1973-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为表界面现象和理论、Pickering 催化, 通讯联系人, xhan@ecust.edu.cn。

负载金纳米颗粒,研究其在不同 pH 和温度下对罗丹明 B 的催化还原反应性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

多巴胺、三羟甲基甲烷、罗丹明 B、亚甲基蓝、Sigma-Aldrich 生产;盐酸、乙醇、硼氢化钠,上海凌峰化学试剂有限公司生产;四氯金酸,国药集团化学试剂有限公司生产。

透射电子显微镜,日本 JEOL 公司生产;紫外-可见光光度计,日本岛津公司生产;冷冻干燥机,上海宏固检测仪器有限公司生产;精密酸度计,赛多利斯科学仪器公司生产;磁力搅拌器,上海司乐仪器有限公司生产;恒温振荡器,上海一恒科学有限公司生产;电子天平,上海梅特勒-托利多有限公司生产;超声波清洗器,上海声源超声仪器设备有限公司生产;超纯水仪,美国 Milipore 公司生产;离心机,上海安亭科学仪器厂生产。

1.2 合成方法

1.2.1 PDA 纳米颗粒的合成

将 5、20 mg 多巴胺分别均匀分散于 10 mL Tris-HCl 缓冲溶液(10 mmol/L, pH=8.5)中,得到 2 种质量浓度的多巴胺溶液(0.5、2 mg/mL)。反应于室温条件下进行 48 h,离心、水洗 3 次进行产物的分离和纯化,再通过冷冻干燥得到 PDA 颗粒,分别记为 PDA0.5 和 PDA2,其中 0.5 和 2 表示多巴胺溶液初始质量浓度。

1.2.2 PDA@Au 纳米材料的制备

配制质量浓度分别为 0.5、2 mg/mL 的 PDA 纳米粒子分散液,在振荡状态下,加入 0.2 mL 四氯金酸(HAuCl_4) (质量分数为 0.1%) 溶液,在充分混合后持续恒温震荡 24 h,对产物进行离心洗涤并冷冻干燥,得到的黑色固体粉末即为 PDA@Au 纳米粒子。产物标记为 PDA0.5@Au 和 PDA2@Au。

1.3 PDA 和 PDA@Au 纳米颗粒催化罗丹明 B 的还原反应

将 0.2 mL PDA2(0.4 mg/mL) 催化剂溶液加入 3 mL RhB(15 mg/L) 溶液中,迅速加入 0.4 mL 现配的 NaBH_4 (0.1 mol/L) 溶液并混匀,反应在 25℃ 恒温条件下进行,通过 UV-Vis 光谱仪记录催化反应在不同时间的进度,其中 RhB 溶液在紫外光谱中的特征吸收波长为 552 nm。考察温度($T=25、35、45、55^\circ\text{C}$) 对 PDA2 纳米粒子催化 RhB 溶液(pH=3.0) 的还原反应速度的影响,然后按上述步骤分别对

pH=4.6 和 pH=8.5 的罗丹明 B 溶液进行催化反应。采用同样的方法测试 PDA0.5@Au 和 PDA2@Au 催化剂的催化性能。

2 结果与讨论

2.1 PDA 纳米粒子的表征

不同质量浓度多巴胺所制备的 PDA 的 TEM 图分别如图 1(a) 和图 1(b) 所示。当多巴胺的质量浓度较低时,生成的 PDA 颗粒形貌规整、均一,呈球形,其粒径约为 (200 ± 20) nm。多巴胺的质量浓度升高,PDA 颗粒虽然也是球形,但颗粒之间相互粘连聚集成颗粒聚团,且聚集严重。这是由于多巴胺溶液质量浓度过高,在其氧化自聚合初始时形成大量成核点,随着反应的进行,聚多巴胺生长过程中,其附近的大量多巴胺单体会很快聚合粘附在这些成核点上,并将这些成核点聚集在一起,从而导致聚团的形成;而溶液质量浓度较低时,成核点较少,聚多巴胺的生长受到扩散的控制,因此,其颗粒大小均一、分散均匀。相比较而言,PDA0.5 的颗粒形状圆整、大小均一、分散性好,而且可在高速离心作用下从溶液中分离,因此,PDA0.5 可为原位还原负载纳米金颗粒提供更加良好的载体。

利用 PDA 的表面粘附性和氧化还原性,在无外加还原剂的条件下原位制备了 PDA@Au 颗粒,其形貌如图 1(c)、图 1(d) 所示。由图 1(c)、图 1(d) 可以看出,虽然 PDA0.5 和 PDA2 的颗粒聚集形态不同,但其均可原位还原四氯金酸形成金纳米颗粒,

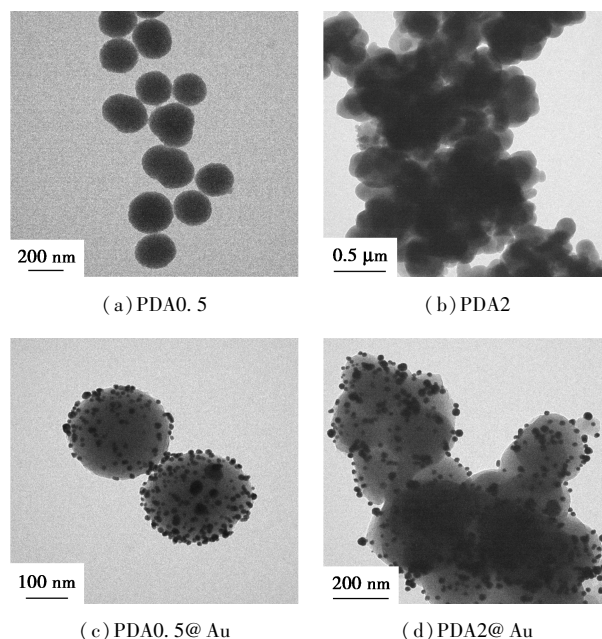
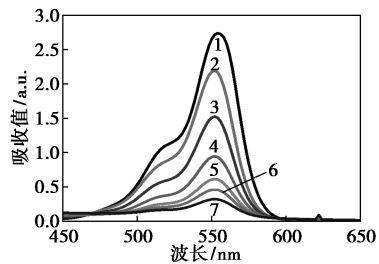


图 1 PDA、PDA@Au 颗粒的 TEM 图

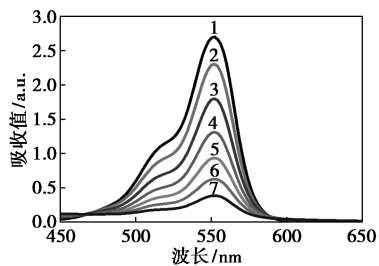
并负载于载体表面;PDA0.5@Au和PDA2@Au颗粒表面的金纳米颗粒具有良好的分散性,其粒径较均一,尺寸为 (12 ± 3) nm。

2.2 PDA颗粒对罗丹明B还原反应的催化性能

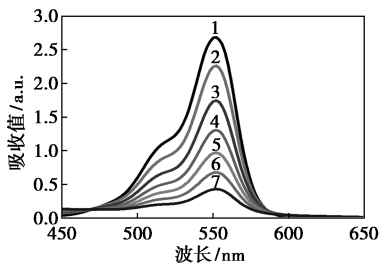
PDA可以作为氧化还原介质催化罗丹明B的还原反应。25℃条件下,pH分别为3.0、4.6和8.5时,PDA2催化罗丹明B的还原反应的紫外吸收光谱图如图2所示,其中,罗丹明B的特征峰波长为552 nm。



(a) pH=3.0



(b) pH=4.6



(c) pH=8.5

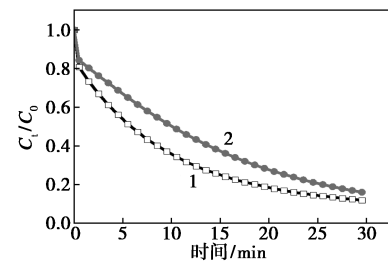
1—0 min; 2—0.5 min; 3—5.5 min; 4—10.5 min; 5—15.5 min;
6—21.5 min; 7—29.5 min

图2 PDA2为催化剂时RhB溶液的吸收值变化情况

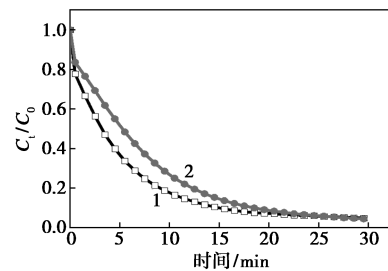
由图2可以看出,虽然溶液吸收值降低的较缓慢,但PDA确实具有催化RhB还原的作用。对比发现,在pH=3.0时,PDA2对罗丹明B的催化效果最好,而pH=4.6和pH=8.5条件下,PDA2对罗丹明B的催化效果差别不明显。由于RhB结构中同时含有羧基和胺基,因此,其在不同pH溶液中呈现的化学结构和带电性具有明显差异,其pKa为3.1^[20],但pH低于3.1时,其为阳离子型染料,但pH高于3.1时,其呈现为两性离子状态。这是由于

在pH=3.0时,RhB呈现为带正电状态,而PDA颗粒带负电,这使得RhB能够快速聚集吸附于PDA颗粒表面,从而加快 NaBH_4 对RhB的还原反应;而在pH4.6和8.5时,RhB均呈现为两性离子状态,PDA与RhB的静电吸引作用减弱,因此,其还原反应速度低于pH=3.0时基本无差别。说明PDA对罗丹明B的催化还原性能主要受电荷相互作用的影响。

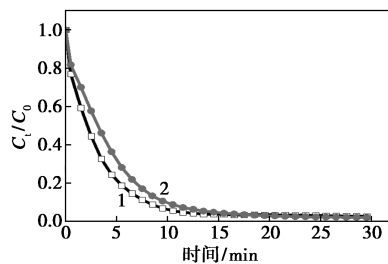
不同温度、不同pH反应条件下,PDA催化罗丹明B的还原反应的催化性能如图3所示。



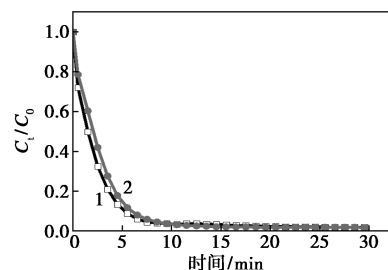
(a) 25℃



(b) 35℃



(c) 45℃



(d) 55℃

1—pH=3.0; 2—pH=8.5

图3 PDA2为催化剂时RhB在不同温度下的 C_t/C_0 变化

由图 3 可以看出,在各个温度下,pH 对反应的影响与前面所述一致,即 pH=3.0 时,反应速率较快;而 pH=8.5 时,反应速率较慢。另一方面,随着温度的升高,PDA2 对罗丹明 B 的催化速度显著加快,与此同时,随着反应温度的升高,不同 pH 之间的差异显著降低,当温度高于 55℃ 时,2 种 pH 条件下的反应速率基本无差异。这是因为反应温度升高,分子运动速率加快,在一定时间内催化剂与罗丹明 B 分子间的接触频率更高;减弱了由于静电作用导致的影响。

2.3 PDA@Au 颗粒对罗丹明 B 还原反应的催化性能

PDA0.5@Au 和 PDA2@Au 催化 RhB 还原反应的催化性能如图 4 所示。

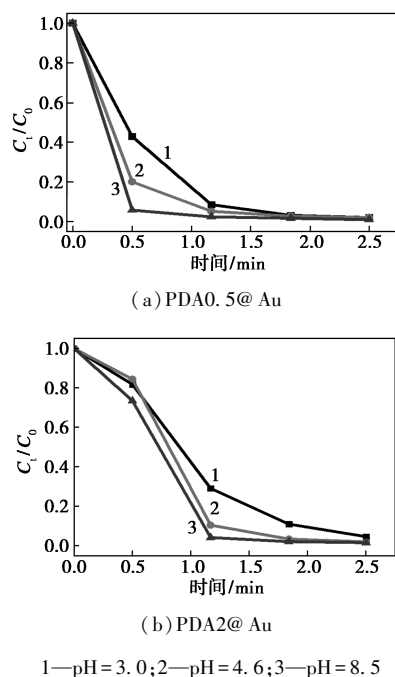


图 4 PDA0.5@Au 和 PDA2@Au 催化 RhB 还原反应的催化性能。

由图 4 可以看出,PDA@Au 对 RhB 还原反应的催化效率远高于 PDA,反应基本能在 2 min 之内完成,而 PDA 则需要 30 min 以上;说明 PDA@Au 对该还原反应的催化效率远高于 PDA,这是由于金纳米颗粒的高效催化作用所致。因此,PDA@Au 颗粒在催化 RhB 还原反应中,金纳米颗粒作用占主导地位。

另外,PDA2@Au 的初始催化速率远低于 PDA0.5@Au,这是由于 PDA2@Au 颗粒呈现聚团状态,RhB 在其表面的扩散速率受阻导致;分散性更好的 PDA0.5@Au 颗粒更有利于反应初始时反应

物与催化剂的有效接触;随着时间的进行,两者反应速率的差异逐渐减小,直至催化还原反应完全;说明反应初始为扩散控制。

由图 4 可以看出,不同 pH 下,催化还原反应速率差异不大,随着 pH 的升高,催化反应速率略有升高。这一变化趋势与 PDA 体系的变化规律不同,这是由于 PDA@Au 体系的催化性能不仅与 PDA 对 RhB 的吸附作用有关,还与金纳米颗粒表面电子转移速率有关。

3 结论

通过多巴胺碱性溶液的质量浓度控制,获得了不同聚集状态的聚多巴胺(PDA)以及负载纳米金颗粒后的 PDA@Au 催化剂,考察了不同 pH 和温度条件下,PDA 和 PDA@Au 对于罗丹明 B(RhB)还原反应的催化性能。

(1)多巴胺质量浓度较低时,可获得分散性良好、颗粒粒径约为 200 nm 左右的球形 PDA 纳米颗粒;质量浓度升高,PDA 颗粒易团聚。PDA 颗粒的分散性不影响其金纳米颗粒的原位还原和负载。

(2)PDA 颗粒由于其氧化还原性,可作为 RhB 还原的催化剂,但其催化效率较低;其催化效率与 RhB 溶液的 pH 密切相关,升高温度会减弱催化效率的 pH 依赖性;这是由于 PDA 颗粒对 RhB 吸附的影响所致。

(3)PDA@Au 的催化性能明显优于 PDA,说明 PDA@Au 体系中纳米金颗粒的催化性能起决定性作用,PDA 对 RhB 的吸附作用可忽略,因此,PDA@Au 体系基本不受溶液 pH 的影响。PDA0.5@Au 具有良好的分散性,其催化活性更优异。

参考文献

- [1] Cao J, Mei S, Jia H, *et al.* In situ synthesis of catalytic active Au nanoparticles onto gibbsite-polydopamine core-shell nanoplates[J]. *Langmuir*, 2015, 31(34): 9483-9491.
- [2] 刘国光, 丁雪军, 张学治, 等. 硝酸根对罗丹明 B 光解的敏化作用[J]. *环境化学*, 2003, 22(6): 564-567.
- [3] 孙剑辉, 祁巧艳, 杨明耀. 纳米 TiO₂/AC 光催化降解罗丹明 B 废水的研究[J]. *工业水处理*, 2005, 25(6): 37-39.
- [4] 施超, 冯景伟, 彭书传, 等. 活性炭纤维对水中罗丹明 B 的吸附性能[J]. *环境化学*, 2013, (3): 394-401.
- [5] Hvolbæk B, Janssens T V W, Clausen B S, *et al.* Catalytic activity of Au nanoparticles[J]. *Nano Today*, 2007, 2(4): 14-18.
- [6] Thompson D T. Using gold nanoparticles for catalysis[J]. *Nano Today*, 2007, 2(4): 40-43.

(下转第 106 页)

1 实验仪器与试剂

1.1 实验仪器

Nicolet 6700 FT-IR 傅里叶变换红外分析光谱仪,美国赛默飞世尔公司生产;Vario EL cube 元素分析仪,德国 Elementar 公司生产;梅特勒-托利多 DELTA320 pH 计,瑞士梅特勒-托利多公司生产;RPL-ZD10 装柱机,大连日普利公司生产;250 mm×4.6 mm 不锈钢空色谱柱,美国热电集团生产;Waters 1525 二元梯度高效液相色谱仪系统,包括 Waters 2489 紫外检测器、Waters 1525 二元高效液相色谱泵、Waters 2707 自动进样器、Empower 色谱工作站,美国 Waters 公司生产。

1.2 实验试剂

球形硅胶(粒径为 5 μm,比表面积为 300 m²/g),日本 Daiso 公司生产;三甲氧基硅丙基封端的聚乙烯亚胺(纯度 50%),美国 Gelest 公司生产;N,N-二甲基甲酰胺(AR)、三乙胺(AR)、丙酮(AR)、1,4-二氧六环(AR),国药集团化学试剂有限公司生产;甲醇(GR)、乙腈(GR),德国默克公司生产。

2 实验方法

2.1 合成步骤

聚乙烯亚胺型 HILIC 固定相的合成路线如图 1

所示。称取 4 g 球形硅胶于 150 mL 三口烧瓶中,加入 100 mL 质量分数为 10% 的盐酸水溶液,在 110℃ 下搅拌回流 12 h,冷却至室温,然后用超纯水洗涤抽滤,确保盐酸洗去使溶液 pH 呈中性后放入烘箱,于 110℃ 下干燥 12 h 至恒重,得 3.8 g 空白硅胶密封保存备用。

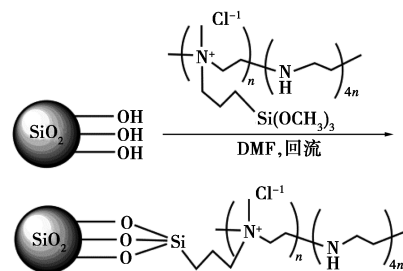


图 1 聚乙烯亚胺型亲水色谱固定相的制备路线

称取已活化好的球形硅胶 3.5 g 于 100 mL 三口烧瓶中,对其进行抽真空干燥,于 150℃ 下油浴加热 4 h。抽真空干燥结束后降为室温。通过滴液漏斗向三口烧瓶中加入 35 mL 二甲基甲酰胺(DMF),加入 1.0 g 三甲氧基硅丙基封端的聚乙烯亚胺,滴入 2 滴三乙胺催化剂,油浴加热反应温度设为 110℃,在氮气保护下磁力搅拌反应 24 h。反应结束后降为室温,用丙酮离心洗涤 3~5 次,放入烘箱于 68℃ 烘干,得到白色恒重粉末,命名为聚乙烯亚胺型 HILIC 固定相(SiO₂-PEI),称其质量为 3.78 g。

(上接第 104 页)

- [7] Schimpf S, Lucas M, Mohr C, *et al.* Supported gold nanoparticles: In-depth catalyst characterization and application in hydrogenation and oxidation reactions[J]. *Catalysis Today*, 2002, 72(1): 63-78.
- [8] 张杨子,祝琳华,何艳萍,等. 纳米金催化剂 Au/ZnAl-LDHs 的制备及在 CO 常温氧化反应中的活性及稳定性[J]. *材料导报*, 2015, 29(2): 10-14.
- [9] 唐月,胡红定,朱明乔,等. 活性炭负载的纳米金催化剂上葡萄糖氧化工艺[J]. *化学反应工程与工艺*, 2012, 28(3): 200-205.
- [10] Manuel S, Léger B, Addad A, *et al.* Cyclodextrins as effective additives in AuNPs-catalyzed reduction of nitrobenzene derivatives in a ball-mill[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(20): 5500-5509.
- [11] Ye Y, Jin M, Wan D. One-pot synthesis of porous monolith-supported gold nanoparticles as an effective recyclable catalyst[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(25): 13519-13525.
- [12] Zhao P, Feng X, Huang D, *et al.* Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold- and other transition metal nanoparticles[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, 287(10): 114-136.
- [13] Guo L, Liu Q, Li G, *et al.* A mussel-inspired polydopamine coating as a versatile platform for the in situ synthesis of graphene-based

nanocomposites[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(19): 5864-5867.

- [14] 李丽,季伟捷,区泽棠. 介孔 SiO₂ 负载的纳米金及其催化应用[J]. *化学进展*, 2009, 21(9): 1742-1749.
- [15] 韩丹,张爱文,高官俊,等. 负载型纳米 Au 催化剂光催化性能的研究进展[J]. *化工进展*, 2012, 31(2): 435-440.
- [16] Liu Y, Ai K, Lu L. Polydopamine and its derivative materials: Synthesis and promising applications in energy, environmental, and biomedical fields[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(9): 5057-5115.
- [17] Lynge M E, Van d W R, Postma A, *et al.* Polydopamine—a nature-inspired polymer coating for biomedical science [J]. *Nanoscale*, 2011, 3(12): 4916-4928.
- [18] Zeng T, Zhang X L, Niu H Y, *et al.* In situ, growth of gold nanoparticles onto polydopamine-encapsulated magnetic microspheres for catalytic reduction of nitrobenzene[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2013, s134-135(9): 26-33.
- [19] Mao Y, Jiang W, Xuan S, *et al.* Rod-like β-FeOOH@ poly(dopamine)-Au-poly(dopamine) nanocatalysts with improved recyclable activities[J]. *Dalton Trans*, 2015, 44(20): 9538-9544.
- [20] Arbeloa F L, Arbeloa T L, Estevez M J T, *et al.* Photophysics of rhodamines: Molecular structure and solvent effects [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1991, 95(6): 2203-2208. ■