六元瓜环修饰的银对染料的催化氧化性能

赵安婷,高 丽,罗 娟 (贵州大学 化学与化工学院,贵阳 550025)

摘 要:以六元瓜环(Q[6])为修饰剂,抗坏血酸为还原剂,采用化学还原法制备了 Q[6]修饰的银。 用 X 射线粉末衍射、扫描电镜对产物进行结构和形貌表征,并研究了银催化氧化染料次甲基蓝和罗 丹明 B 的性能。结果表明,修饰剂 Q[6]用量为 0.4 mmol 时,获得的银呈直径为 2 µm 花团状结构, 并且对罗丹明 B 和次甲基蓝具有较好的催化氧化效果, 0.02 g/L 花团状银在 300 min 内对罗丹明 B 和次甲基蓝的脱色率超过 74.0%和 78.0%。

关键词:材料化学; 六元瓜环; 花团状银; 催化氧化; 染料 中图分类号: O643.3, TG146.3⁺2 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2016)02-0026-06

Cucurbit[6]uril Modified Silver on the Catalytic Oxidation Property of Dyes

ZHAO Anting, GAO Li, LUO Juan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: Cucurbit[6]uril modified silver was prepared by chemical reduction method using cucurbit[6] uril as the modifier and ascorbic acid as a reducing agent. The structure and morphology of the product were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscope. And its catalytic performance in the oxidation of methylene blue and rhodamine B were studied. The results showed that the silver following the modification had special of clocklike morphology with a diameter of 2 μ m when 0.4 mmol cucurbit[6]uril was used. Catalyzed by 0.02 g/L clocklike silver, more than 74.0% of rhodamine-B and 78.0% of methylene blue could be oxidized in 300 min with H₂O₂.

Key words: material chemistry; cucurbit[6]uril; clocklike silver; catalytic oxidation; dyes

纳米贵金属铂、钯和金等的催化性能已得到了 广泛研究^[1-6]。纳米贵金属作为催化剂所展现出特有 的催化能力与其结构、形貌、尺寸、比表面积等因 素息息相关,其中,纳米银的催化性能研究也越来 越受到人们重视^[7-11]。相对于其他贵金属,银价格 较便宜,作为催化剂,成本较低,采用可控的制备 技术和反应条件,调控其形貌和尺寸分布,获得高 效催化性能纳米银的研究具有一定的现实意义。为 更好地控制纳米粒子的形貌、粒径和分散性等,通 常需要加入 PVP、SDS 和 CTS 等物质对其进行表 面修饰^[12-14]。修饰剂六元瓜环(Q[6])是瓜环家族 (cucurbit[*n*] uril, Q[*n*], *n*=4~14,常见 *n*=5~8)中第 一个被确定结构的成员,是具有疏水空腔和亲水羰 基端口结构的一种新型笼状聚合物^[15],其空腔、2 个端口以及外壁与金属发生作用时可以起到模板、 稳定和修饰等作用。Cao等人利用Q[6]为保护剂, "一锅法"制备了Q[6]-Pd 纳米颗粒,瓜环对纳米 钯起到负载作用^[16]。Santos研究了七元瓜环参与的 PbI₂纳米粒子的研究^[17]。Lu等在不同聚合度的瓜环 存在条件下,研究了制备瓜环粘附型纳米银离子合 成途径^[18]。Premkumar研究组采用一锅煮方法合成 得到Q[7]保护的纳米银离子^[19],并表现出特殊的抗 癌病毒性质。瓜环特有的结构使其在纳米材料的合 成与性质研究中有着积极的影响和作用,但是用瓜

收稿日期: 2015-10-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(21272045)、贵州大学 SRT 基金(No.(2015) 159)

第一作者:赵安婷,女,副教授,研究方向:功能材料。E-mail: atzhao@sina.com

环作为修饰剂制备单质银并进行催化氧化染料研究 却相对较少。因此,本文开展了Q[6]修饰的银对次 甲基蓝和罗丹明B的催化氧化性能研究。

1 实验

1.1 试剂与仪器

硝酸银、抗坏血酸、罗丹明 B、次甲基蓝和双 氧水均为分析纯试剂;高纯氮气;Q[6](分子量为 996.84)由贵州省大环化学及超分子化学重点实验 室提供。测试产物晶相组成、颗粒微观形貌和溶液 吸光度所采用的仪器与此前研究^[20]相同。

1.2 实验方法

1.2.1 六元瓜环修饰的银的制备

分别称取 1.0035 g(6 mmol) AgNO3 与 0 g(0

mmol)、0.1990 g (0.2 mmol)、0.3981 g (0.4 mmol)和 0.5979 g (0.6 mmol)的 Q[6]于 50 mL 超纯水中,用 超声分散均匀、溶解后,于 60℃水浴、磁力搅拌并 通入 N₂条件下,向溶液中滴加 0.3 mol/L 抗坏血酸 还原剂 20 mL,随着抗坏血酸的不断滴加以及反应 的不断进行,反应体系酸度逐渐增加(pH<3),瓜环 逐渐溶解,银离子不断被还原成为银。将银灰色悬 浊液离心分离后获得的固体用乙醇洗涤 3 次,在 55℃,0.07 kPa 条件下,真空干燥即可获得产物,产物依次标记为 1[#]、2[#]、3[#]和 4[#]。

1.2.2 催化实验

在 200~700 nm 波长范围内对一定浓度的次甲 基蓝和罗丹明 B 进行 UV-Vis 扫描,获得它们的 UV-Vis 光谱图,如图1所示。



Fig.1 UV-Vis spectra of methylene blue (-MB) and rhodamine B (-RhB)

从图 1 可以看出,次甲基蓝在 290、612 和 664 nm 有 3 处吸收峰,实验选择 664 nm 处的最大吸收 峰作为次甲基蓝特征吸收峰。罗丹明 B 在 563 nm 处有最强吸收峰,选择其作为罗丹明 B 特征吸收峰。

次甲基蓝或罗丹明B的脱色反应经常被用来当 作催化降解实验的模型反应,进行所制催化剂活性 的评价。2种染料都为阳离子型碱性染料。次甲基 蓝是一种吩噻嗪盐,分子状态的次甲基蓝在水溶液 中离解成带有正电荷的有色离子,其氧化态水溶液 呈蓝色,还原态为无色次甲基蓝溶液。在40℃下, 分别将1 mg、2 mg和3 mg的银产物加入到100 mL, 10 µmol/L 罗丹明B或16 µmol/L 次甲基蓝溶液中, 随后加入1 mL 质量分数为2%的 H₂O₂,反应过程 中每间隔 20 min 取样一次,取样溶液经高速离心后 测定其吸光度。通过公式((*A*₀-*A*)/*A*₀×100%)计算次 甲基蓝或罗丹明B的脱色率。

2 结果与讨论

2.1 银产物的形貌结构表征

2.1.1 扫描电子显微镜分析

产物银的 SEM 如图 2 所示。未加入修饰剂 Q[6] 时,获得的银分布不均匀,为 0.1~0.6 µm 不规则球 形。使用 0.2 mmol Q[6]获得的银为 0.4 µm 较均匀 的不规则球形。加入 0.4 mmol Q[6]时,银形貌发生 了较大变化,形成了较大尺寸的直径约为 2 µm 的 花团;花团形貌完整,表面粗糙,尺寸分布均匀; 组成花团状银的粒子直径约 0.3 µm 的多边立方体, 它们之间相互吸引后聚集形成了花团状结构。继续 增加 Q[6]用量至 0.6 mmol,银的形貌变为表面光滑 的 0.4~1 µm 不规则球形。



E(U) \$4800 15 0kV 8.9mm x30.0k SE(U) \$4800 15 0kV 8.9mm x30.0k SE(U) 图 2 1[#]~4[#]银产物的扫描电子显微图像

Fig.2 SEM images of 1[#]~4[#] silver product

由图 2 可以看出,Q[6]用量对产物银的形貌和 粒径有影响,使用 0.4 mmol Q[6]可以得到特殊形貌 的花团状银,Q[6]在纳米粒子集聚和生长形成花团 状银的过程中起到了模板导向作用。

2.1.2 X 射线衍射分析

对 1[#]和 3[#]产物作 XRD 分析,如图 3 所示。它 们都在 2θ 为 38.097[°]、44.281[°]、64.431[°]和 77.391[°]处 出现了衍射峰, 衍射峰的相对强度和角度位置均与 立方晶型的银(JCPDS, No.65-2871)一致, 说明获得 的产物为银, 衍射峰是银的(111)、(200)、(220)和(311) 晶面衍射, 最强峰值 *d*=4.086, 属于 fm-3m(225)空 间群。银纯度较高, 结晶良好, 使用六元瓜环修饰 后的银衍射峰强度降低。



图 3 银产物的 X 射线衍射图谱



2.1.3 六元瓜环与银的相互作用

反应过程中银离子可能与 Q[6]端口羰基氧原 子的一对电子配位形成配合物, 然后缓释出的 Ag⁺ 被还原剂抗坏血酸还原为银晶粒, 晶粒有规则地排 列在 Q[6]上。溶液酸性逐渐增加,Q[6]不断溶解, 排列在 Q[6]上且距离相近的金属晶粒逐渐靠拢,形 成多边体聚集在一起,最终形成了花团状结构,如 图 4 所示。



图 4 瓜环结构以及六元瓜环与银的相互作用示意图

Fig.4 Structure of cucurbit[n]uril and schematic diagram for the interaction between cucurbit[6]uril and silver

2.2 催化结果与讨论

2.2.1 银催化氧化次甲基蓝

银催化氧化次甲基蓝的性能如图 5 所示。由图 5 可见,在只使用 H₂O₂ 催化氧化次甲基蓝时,300 min 内次甲基蓝的脱色率仅为 5.61%。加入催化剂

银后,次甲基蓝的脱色率随着银的浓度增大先迅速 升高,然后降低。当催化剂银的使用量为 0.02 g/L 时,次甲基蓝的脱色效果达到最好,反应 300 min, 0.02 g/L 的银(1[#]~4[#])对次甲基蓝的脱色率依次为: 17.6%、25.3%、78.2%和 21.6%。



图 5 次甲基蓝的催化脱色率

Fig.5 The decolorization rate of methylene blue at different catalytic time

催化剂银的加入,使之与 H₂O₂ 相互作用产生 了更多·OH 自由基,催化效率得到快速提高;但继 续增加催化剂用量,过多·OH 增加了·OH 相互碰撞的几率,使·OH 的量减少,导致催化效率降低。由

图 5 可以看出,Q[6]修饰的银催化氧化次甲基蓝的 性能都得到了提高;银的形貌为不规则球形时(2[#]和 4[#]),催化性能的提高不明显(4%~8%);银的形貌发 生较大变化时(3[#]花团状银),催化性能显著提高,花 团状银催化效率明显高于其他球形银。说明影响产 物催化性能的主要因素是形貌,而使用特定比例的 六元瓜环可以起到调控产物形貌以及达到提高产物 催化性能的目的。

2.2.2 银催化氧化罗丹明 B

在此基础上,以罗丹明 B 为目标污染物考察了 六元瓜环修饰的银的催化性能,如图 6 所示。



Fig.6 The decolorization rate of rhodamine-B at different catalytic time

在只使用 H₂O₂时,反应 300 min,罗丹明 B 的 脱色率仅为 11.9%。加入催化剂银后,罗丹明 B 的 脱色率也随着银浓度的增大而迅速升高然后降低。 与催化氧化次甲基蓝一样,银的用量为 0.02 g/L 时, 花团状银(3[#])对罗丹明 B 的催化氧化效果最好,300 min 内,罗丹明 B 的脱色率达到 74.1%。相同条件 下,花团状银催化氧化次甲基蓝的能力比催化罗丹 明 B 的强。

3 结论

使用化学还原法制备 Q[6]修饰的银时,加入 0.4 mmol 的修饰剂 Q[6]会使银的形貌发生较大改变,获得直径约 2 µm 花团状银,并且催化氧化次甲基 蓝和罗丹明 B 的效果得到显著提高,与没有使用修 饰剂 Q[6]制备的银比较,脱色率升幅分别达到了 60.6%和 56.5%(银用量为 0.02 g/L,反应 300 min)。修饰剂 Q[6]的使用,有利于银催化性质的提高和特 殊花团状形貌的形成。Q[6]修饰的花团状银具有潜 在的催化氧化染料的应用价值。

参考文献:

- HUSSAIN I, BRUST M, PAPWORTH A J. Preparation of acrylate-stabilized gold and silver hydrosols and goldpolymer composite films[J]. Langmuir, 2003, 19(11): 4831-4835.
- [2] 刘士新. 不同结构的金铂纳米复合材料的制备及其催

化性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2012.

LIU S X. Preparation of different structured Au-Pt nanomaterials and study on their electrocatalytic performance[D]. Jinan: Shandong University, 2012.

 [3] 黄玉萍,徐淑坤,王文星,等.纳米金催化没食子酸还 原法制备纳米银及机理研究[J].无机化学学报,2007, 23(10):1683-1688.

HUANG Y P, XU S K, WANG W X, et al. Nano-silver: preparation by gallic acid reduction and reactionmechanism[J]. Chinese journal of inorganic chemistry, 2007, 23(10): 1683-1688.

- [4] 徐娇珍,杨平,华南平,等. Pt/Au 双金属纳米粒子的 制备及表征[J]. 化学研究与应用, 2003, 15(6): 838-840.
 XU J Z, YANG P, HUA N P, et al. Preparation and characterization of bimetallic Pt/Au nanoparticles[J]. Chemical research and application, 2003, 15(6): 838-840.
- [5] Skrabalak S E, Chen J, Sun Y, et al. Gold nanocages: synthesis, properties, and applications[J]. Accounts of chemical research, 2008, 41(12): 1587-1595.
- [6] 李爱坤,谢明,张吉明,等.贵金属纳米粒子/碳纳米管 复合材料的研究进展[J].贵金属,2015,36(3):87-94.
 LI A K, XIE M, ZHANG J M, et al. Advances in precious metal nanoparticles/carbon nanotubes nanocomposite[J].
 Precious metals, 2015, 36(3): 87-94.
- [7] 宋李红,易清风,唐梅香,等.树枝状微纳米银催化剂 对甲醛的电化学检测[J].环境化学,2013,32(1):15-20.
 SONG L H, YI Q F, TANG M X, et al. Dentrite-like Ag

micronano-catalysts for electrochemical detection of formaldehyde[J]. Environmental chemistry, 2013, 32(1): 15-20.

- [8] 王皓南,齐殿鹏,赵晓杰,等.银纳米树的选择性沉积及其催化性质[J].高等学校化学学报,2010,31(12): 2319-2321.
 WANG H N, QI D P, ZHAO X J, et al. Selective deposition of silver dendritic structures and its catalytic property[J]. Chemical journal of Chinese universities, 2010, 31(12): 2319-2321.
- [9] 刘冠男,周宇,蒋华良,等. 银催化有机合成反应的研 究进展[J]. 化学进展, 2011, 23(6): 1137-1147.
 LIU G N, ZHOU Y, JIANG H L, et al. Recent advances in silver-mediated organic synthesis reactions[J]. Progress in chemistry, 2011, 23(6): 1137-1147.
- [10] 庄严,郑军伟,黄红缨,等.银粒子浓度、粒度对催化
 硝基化合物的影响[J].稀有金属材料与工程,2011,40(6):1029-1032.

ZHUANG Y, ZHENG J W, HUANG H Y, et al. Effect of concentration and particle-size of silver nanoparticles on the catalytic nitro-compound[J]. Rare metal matrials and engineering, 2011, 40(6): 1029-1032.

- [11] 张孟如. 银纳米晶的制备及其催化性能研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2012.
 ZHANG M R. Preparation and investigation of catalytic properties of silver nanocrystals[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2012.
- [12] 王立英, 蔡灵剑, 沈頔, 等. 金属纳米颗粒制备中的还 原剂与修饰剂[J]. 化学进展, 2010, 22(04): 580-592.
 WANG L Y, CAI L J, SHEN D, et al. Reducing agents and capping agents in the preparation of metal nanoparticles[J]. Progress in chemistry, 2010, 22(04): 580-592.
- [13] 戎红仁,赖梨芳,沈象其,等.在不同保护剂存在下合成纳米银线(粒子)[J].化学世界,2011,52(4):197-201.

RONG H R, LAI L F, SHEN X Q, et al. Synthesis of silver nanowires (particles) in the presence of different protective agents[J]. Chemical world, 2011, 52(4): 197-201.

- [14] CLIFFEL D E, ZAMBORINI F P, GROSS S M, et al. Mercaptoammonium-monolayer-protected, water-soluble gold, silver, and palladium clusters[J]. Langmuir, 2000, 16(25): 9699-9702.
- [15] KIM J, JUNG I S, KIM S Y, et al. Syntheses, isolation, characterization, and X-ray crystal structures of cucurbit[n]uril (n=5, 7, and 8)[J]. Journal of the American chemical society. 2000, 122(3): 540-541.
- [16] CAO M N, LIN J X, YANG H X, et al. Facile synthesis of palladium nanoparticles with high chemical activity using cucurbit[6]uril as protecting agent[J]. Chemical communications, 2010, 46(28): 5088.
- [17] SANTOS ERICK M S DOS, PEREIRA LOURIVALDO
 S, DEMETS GRÉGOIRE J F. Quantum confinement in PbI₂ nanodisks prepared with cucurbit[7]uril[J]. Journal of the Brazil chemical society. 2011, 22(8): 1595-1600.
- [18] LU X Y, MASSON ERIC. Formation and stabilization of silver nanoparticles with cucurbit[n]urils (n=5~8) and cucurbituril-based pseudorotaxanes in aqueous medium[J]. Langmuir, 2011, 27(6): 3051-3058.
- [19] PREMKUMAR T, LEE Y, GECKELER K E. Macrocycles as a tool: A facile and one-pot synthesis of silver nanoparticles using cucurbituril designed for cancer therapeutics[J]. Chemistry-A European journal, 2010, 16(38): 11563-11566.
- [20] 高丽,罗娟,赵安婷,等.花团状纳米铜的制备和催化 性能[J].化学研究,2015,26(3):287-291.
 GAO L, LUO J, ZHAO A T, at al. Synthesis and catalysts properties of clocklike nano-copper[J]. Chemical research, 2015,26(3):287-291.