

<http://pmse.scu.edu.cn>

聚多巴胺涂层的制备及其衍生碳材料的概述

庞田田, 王强, 韩璐, 丁宁, 王冬阳

(陕西科技大学 电子信息与人工智能学院, 陕西 西安 710021)

摘要: 受贻贝粘蛋白的启发, 聚多巴胺因其极强的黏附性、优良碳产率而受到广泛的关注。文章综述了浸涂法、转移法等聚多巴胺涂层的主要制备方法, 并对制备过程中的各种影响因素进行了分析, 揭示了其对聚多巴胺生成速率和最终聚多巴胺涂层厚度的影响规律; 并对其衍生碳材料的制备方法、结构性质以及应用进行了简要概述, 类似于石墨烯的层状结构、高导电性等特性促使其在柔性电子、储能等前沿领域的广泛应用。

关键词: 聚多巴胺; 衍生碳材料; 柔性电子

中图分类号: TQ127.1⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2023)08-0175-07

多巴胺是人体大脑中分泌的一种神经递质, 也广泛存在于贻贝类分泌的足丝蛋白中, 在弱碱性、有氧环境下可以氧化自聚合生成聚多巴胺(PDA)。PDA具有黏附性、不溶性、亲水性和生物相容性, 可以在几乎任何材料和尺寸的基底上进行保形包覆^[1]。而PDA通过炭化可以形成具有类石墨烯结构的氮掺杂碳材料, 由于其自身独特的结构从而表现出高导电性及良好的电化学和力学性能, 被广泛地应用于储能、柔性电子、催化、析氢等前沿领域。

2007年, Messersmith等^[2]因贻贝粘蛋白具有极强的黏附性, 而对其产生了浓厚兴趣。经过结构分析后发现其中富含儿茶酚和氨基, 故将同时具有儿茶酚基团和氨基的多巴胺作为前驱体制备高分子聚合物以模仿贻贝粘蛋白的高黏附性。最终利用多巴胺在碱性环境中的氧化自聚合反应制备出了PDA, 并经实验证明了PDA在有机、无机材料上均具有一定的黏附性。PDA的制备方法多样, 但其内在原理均是多巴胺的氧化自聚合。该过程非常复杂, 涉及电荷转移、 π 堆叠和氢键等非共价力和共价作用^[3-5]。首先, 多巴胺经过氧化脱氢形成多巴胺醌, 继而环化形成5,6-二羟基吲哚。d'Ischia等^[6]认为其后续的过程存在3个主要的竞争途径: 一是由未环化的多巴胺二聚进而聚合环化; 二是由多巴胺

环化形成的5,6-二羟基吲哚进一步聚合; 三则是由环化和未环化的多巴胺分子混合聚合。PDA成分复杂, 其聚合过程受多巴胺浓度等多重因素影响。由于PDA具有高达60%的碳产率, 被应用于制备碳材料, 与其他碳材料前驱体相比, PDA易与无机纳米结构集成, 并且易于调整合成的复合纳米材料的结构, 从而应用广泛。

1 聚多巴胺涂层的制备

聚多巴胺涂层的制备方法多样, 但万变不离其宗, 其内在机理均是多巴胺在弱碱性溶液中的氧化自聚合反应。多巴胺分子氧化自聚合形成聚多巴胺分子, 在溶液中聚集成纳米颗粒或者由于其极强的黏附性黏附在溶液中的物体表面及容器内表面形成聚多巴胺涂层。这2种过程存在一定的竞争关系^[7]。PDA呈棕褐色, 此节综述了聚多巴胺涂层的一些主要制备方法。

1.1 浸涂法

将衬底浸泡在多巴胺反应溶液中, 通过多巴胺的氧化自聚合反应以及PDA的黏附性在衬底表面保形包覆一层PDA薄膜的方法可以统称为浸涂法。其中多巴胺反应溶液主要包括多巴胺溶质、缓冲液及溶剂。缓冲液用以稳定溶液的pH。常用的

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0174

收稿日期: 2022-09-18

基金项目: 陕西科技大学“学术骨干”科研启动项目(0126-126021944)

通讯联系人: 王强, 主要从事二维材料与器件研究, E-mail: qiang.wang@sust.edu.cn

缓冲液有三(羟甲基)甲基氨基甲烷(Tris)、磷酸盐、碳酸氢盐。常用的溶剂为水和乙醇。浸涂法的反应速率和最终PDA涂层的质量(厚度、粗糙度等)受多种因素影响,如多巴胺浓度、缓冲液、溶剂、温度、沉积时间、pH、衬底、氧化剂等。

最初的制备过程非常简单。Messersmith等^[1]使用多巴胺、Tris和水配制成多巴胺浓度为2 mg/mL、pH=8.5的多巴胺反应溶液。室温下,将硅、贵金属等多种不同材料竖直放入其中浸泡数小时,过程中可搅拌以防止非特异性微粒沉积造成涂层粗糙度增加或产生杂质等。多巴胺在溶液中的溶解氧作用下发生氧化自聚合反应,在衬底表面黏附一层PDA涂层。研究发现PDA涂层能够在几乎所有类型的材料表面保形包覆,且非常稳定。在无机衬底上的PDA涂层只有在划伤、超声处理或pH<1的强酸下才会被破坏,而在有机衬底上的PDA涂层在超声处理和强酸下依然能保持稳定。并且,一定多巴胺浓度下,PDA涂层的厚度与沉积时间有关,随着沉积时间的延长,PDA涂层的厚度呈对数上升趋势,一定时间后趋于平缓。对于不同多巴胺浓度下PDA涂层可达到的最大厚度,Ball等^[8]研究了多巴胺浓度为0.1 mg/mL,0.5 mg/mL,1.0 mg/mL,2.0 mg/mL,3.0 mg/mL和5.0 mg/mL时PDA涂层在硅衬底上的最大厚度。结果表明随着多巴胺浓度的上升,PDA涂层的生成速率增加,可达到的最大厚度增大。原因不难想象,反应溶液中的多巴胺含量增加,同一时刻发生氧化自聚合反应的多巴胺分子越多,生成的PDA也就越多,形成的PDA涂层自然越厚。然而,浓度的增加亦会带来PDA涂层粗糙度的增加。同时,粗糙度亦与沉积时间有关。随着涂层的生长,其缺陷越来越多,造成粗糙度也不断增大。此外,pH也是影响PDA涂层最大厚度的因素。在对同一多巴胺浓度(2 mg/mL)下,不同pH值

时PDA涂层在硅衬底上的最大厚度研究后发现,随着pH值的增加,PDA涂层的淀积速率也会增加,而涂层可达到的最大厚度也持续增大。但在pH=8.5时,淀积速率趋于饱和。表明在此条件下,pH=8.5是使得PDA淀积速率最大的酸碱度。

然而这种利用溶液中的溶解氧使多巴胺发生氧化自聚合反应的过程具有一定的局限性。氧在溶液中有限的溶解性会限制PDA的生成速率和其最大厚度。为加速PDA的生成过程,可以添加氧化剂(如CuSO₄/H₂O₂,NaIO₄)^[9,10]、外界刺激(如微波照射、紫外线照射、电催化、酶催化)^[11-15]。各外部刺激加速PDA生成的内在机制如Tab.1所示。微波照射使得多巴胺化学键断链产生儿茶酚的自由基。这些自由基参与多巴胺的聚合,与溶解氧氧化多巴胺从而聚合的过程协同作用,因而加速了多巴胺的聚合。Lee等^[12]报道的1000 W微波照射下PDA涂层的生成速率为同等条件下传统浸涂法生成速率的18倍。15 min即可得到18 nm厚的PDA涂层。紫外线照射加速PDA的生成是基于活性氧的产生。这些活性氧比溶解氧更为活跃,PDA的生成速率约为传统浸涂法的2倍^[13]。与二者不同,电聚合是利用电化学氧化。多巴胺失去电子,聚合在电极与溶液界面形成PDA涂层。PDA的生成速率约为传统浸涂法的4倍^[14]。电聚合不仅加速了PDA的形成,也大大提高了PDA的利用率。在杜绝溶解氧的存在后,电聚合的PDA只在电极-溶液界面形成,不会造成多巴胺的浪费以及废液对环境的危害。酶催化加速PDA形成的内在机制相对简单。Li等^[15]在传统浸涂法的多巴胺反应溶液中额外添加尿素和尿素酶,通过尿素酶对尿素的降解作用生成氢氧根,使得整个溶液的pH增加从而加速多巴胺的聚合。但尿素和尿素酶的加入引入了杂质,且过高的pH不适用于碱敏感性材料。

Tab. 1 Intrinsic mechanism by which external stimuli accelerate PDA generation

External stimuli	Intrinsic mechanisms to accelerate PDA generation
Microwave irradiation ^[12]	Heat caused by microwaves causes the dopamine chemical bond to break to produce free radicals
UV exposure ^[13]	Produces reactive oxygen species(¹ O ₂ , O ₂ ^{·-} , ·OH)
Electrical polymerization ^[14]	Electrochemical oxidation polymerization, dopamine loses electrons, dehydrogenizes, oxidizes
Enzyme catalysis ^[15]	Enzymes degrade counterparts (such as urea) to produce OH ⁻ , making the pH increase

总之,改变多巴胺反应溶液的缓冲液、溶剂、多巴胺浓度、沉积时间、pH、温度和衬底,或添加氧化剂、外界刺激等都对PDA的成膜质量和效率有所影响。其中,缓冲液和溶剂可以控制和微调PDA纳米颗粒聚集的大小。Tris缓冲液中的亲核试剂对PDA的中间产物多巴胺醌有靶向作用,从而抑制了PDA颗粒的生长,故而在Tris缓冲液中合成的PDA平均颗粒大小较其他缓冲液小。而PDA颗粒的大小很大程度上决定了最终黏附在衬底上的PDA涂层的粗糙度。温度、pH以及氧和多巴胺的浓度是影响多巴胺氧化速率的主要因素。温度的升高使得氧含量以及多巴胺分子的能量增加,从而增加了多巴胺脱氢氧化化的速率;而pH为多巴胺的氧化提供大环境,可通过盐酸等对其进行调节。由于PDA形成过程必须经过失去氢离子氧化,酸性pH抑制了这一过程,故而pH值越大,多巴胺的氧化速率越高。而pH的下降可以通过升高温度、添加氧化剂来弥补以达到多巴胺氧化自聚合的条件^[16]。其中,添加氧化剂可以使得PDA在弱酸性条件下形成,而高温高压下的水热反应可以使PDA在pH=1的强酸环境下生成。这4个因素互相牵制影响着最终PDA的成膜速率和PDA涂层的厚度。衬底材料的类型和尺寸也对PDA涂层的厚度有所影响^[17]。此外,未转化的邻苯二酚基团是黏附性所必需的^[18,19],故而氧化过程不能过快,否则会导致PDA无法黏附在衬底上。

1.2 转移法

转移法则是将多巴胺反应溶液静置一定时间,多巴胺氧化自聚合后在反应溶液与空气界面自组装形成一层PDA薄膜,随后将其转移到所需衬底上。该方法形成的PDA涂层保留了浸涂法制备的PDA涂层的功能性,具有极强的黏附性,可以将其转移到硅、聚四氟乙烯等有机、无机材料上。且在同等条件下该方法制备的PDA涂层厚度较浸涂法制备的更厚,PDA在空气/多巴胺反应溶液界面的生成速率比在多巴胺反应溶液/固体衬底界面的生成速率更快。在多巴胺浓度为2 mg/mL时转移法获得的PDA涂层厚度为浸涂法的2倍。Ponzio等^[20]分别采用浸涂法和Langmuir-Schaeffer转移技术制备PDA涂层,对比了相同参数、条件下这2种方法获得的PDA涂层的厚度、光吸收特性等性质。转移法不仅可以在短时间内获得比浸涂法更厚的涂层,而且也展现出了一些值得注意的特性,如高取向、层状结构和机械弹性等。Coy等^[21]将2 mg/mL的多巴胺溶液静置24 h在其表面获得了一层PDA膜,并采用舀

取的方式将其转移。测试结果表明该PDA膜具有高取向性的分层结构。其弹性模量为(13±4) GPa,具有较好的力学弹性。另外,其X射线衍射图像与还原氧化石墨烯有相似之处,暗示其中或许形成了一定的晶体结构。在此基础上,添加辅助剂以形成力学性能更强的PDA复合薄膜也是生物应用领域的研究热点^[22]。

与浸涂法相同,对于转移法来说,多巴胺浓度、沉积时间、pH、温度以及氧化剂也是影响PDA生成速率和PDA薄膜厚度的因素。其影响规律亦相同,均呈正相关趋势。与浸涂法相比,转移法效率高,获得的PDA涂层性能更好,但其亦存在PDA颗粒的聚集问题,且操作不易,不适于大面积的PDA涂层的制备。

1.3 喷涂法

浸涂法、转移法不适用于制备大面积的PDA涂层,其受限于装多巴胺反应溶液的容器大小,故而喷涂法应运而生。Lee等^[23]将PDA的快速浸涂法与传统的喷涂法结合,提出了PDA的快速喷涂法,即同时提高多巴胺反应溶液的多巴胺浓度、pH、并添加氧化剂,将混合好的多巴胺反应溶液通过喷雾系统快速喷涂在衬底上。多巴胺浓度和pH的增加,以及氧化剂的添加,使得多巴胺氧化聚合产生PDA的速率大大提高。在其实验过程中,测试了多巴胺浓度(5~320 mmol/L)、酸碱度(7~11)以及NaIO₄/多巴胺对PDA涂层生成速率的影响。将最佳参数配制的反应溶液通过喷雾系统喷涂在Si/SiO₂、Au、玻璃、聚四氟乙烯等基底上,其表面的深棕色以及Au喷涂前后的X射线光电子能谱证明了PDA涂层的形成。对比浸涂法和喷涂法制备的PDA涂层的扫描电子显微镜图像和原子力显微镜图像后发现,二者的表面形貌相似,且喷涂法得到的PDA涂层更加均匀,表面PDA聚集颗粒较少。涂层生成效率极高,喷涂1 min后即可在Si/SiO₂表面形成30 nm厚的PDA涂层,且其黏附性能并没有为此下降。

该方法最大限度地利用了多巴胺反应溶液,不会造成大量的废液,且便于制备多层结构,适用于大面积PDA涂层的制备。涂层厚度同样受多巴胺浓度、氧化剂和pH的影响,可以通过喷涂时间或喷涂次数进行调节。

1.4 旋涂法

Chen等^[24]对传统的旋涂法进行了改善,首次提出了将旋涂法应用于PDA涂层的制备。即将已经发生自聚合反应一定时间的多巴胺溶液置于衬底

之上。在一定黏附时间后用旋涂机进行旋涂,在衬底表面形成一层PDA薄膜。并探究了氧化剂、多巴胺浓度、pH、黏附时间和反应时间对PDA厚度的影响。与浸涂法相同,添加氧化剂比将溶液中溶解氧作为氧化剂得到的PDA涂层更厚。且多巴胺浓度、pH值、黏附时间与PDA涂层的厚度呈正相关。为避免黏附时间过长使得溶剂蒸发而导致反应溶液浓度增加,黏附过程须尽可能地快速。在对2~30 min范围内的反应时间的PDA涂层厚度进行探究后发现5 min时PDA涂层厚度最大,即说明此刻得到的PDA黏附性最佳。可据此猜测,溶液中的PDA的黏附性会随着时间的延长而变弱,这可能与PDA的聚合机理有关,或者是PDA纳米颗粒随时间的增长而生长,亦可能是在溶液中吸附了其他分子而导致的黏附性的下降。对此,还需进一步探索。此外,该方法在不同衬底上形成的PDA涂层形态不同。在亲水性衬底二氧化硅上呈现完全覆盖的均匀层状结构,在疏水性衬底聚二甲基硅氧烷上形成岛状结构,而在同样疏水性的聚二甲基氨基硅氧烷衬底上却由于氨基的存在改变了衬底与PDA的相互作用而形成了与二氧化硅表面类似的连续PDA涂层。故而该方法在一定程度上受到衬底类型的限制。

较传统的浸涂法而言,旋涂法的优点在于无需消耗大量多巴胺反应溶液,便于废液的处理,降低了对环境的伤害,且在旋转离心力的作用下会得到更加均匀的薄膜。但是旋涂法只适用于制备比较薄的PDA涂层,并且PDA与衬底之间的相互作用也制约了该方法的应用^[25]。

2 聚多巴胺衍生碳材料

PDA因其特有的黏附性及较高的碳产率,被视作良好的碳源。PDA炭化而衍生的碳材料由于类似于石墨烯的结构与高导电性等优异性质而应用广泛。此节综述了聚多巴胺衍生碳材料的制备方法、结构与性质及一些主要应用。

2.1 聚多巴胺衍生碳材料的制备

与其他聚合物前驱体相同,热解是使PDA炭化的主要方式。将样品放入真空退火炉中,在高温、惰性气体氛围下PDA获得能量而使化学键断裂、原子或分子重组等,从而得到聚多巴胺衍生碳材料——炭化的聚多巴胺(Carbonized polydopamine, CPDA)。这一过程涉及复杂的化学和物理作用。热重分析表明,在N₂氛围、800 °C的高温下PDA的碳产

率为其质量的60%,其余以H₂, CH₄, CO₂等副产物的形式被释放;而在空气氛围、800 °C的高温下其碳产率几乎为0,碳被空气中的氧气等消耗殆尽。2011年,Liu等^[26]首次报导利用PDA制备碳基材料。以传统的浸涂法沉积24 h在二氧化硅纳米球表面制备PDA涂层,然后两步高温热解处理使PDA炭化。以氢氟酸去除二氧化硅球后得到4 nm厚的空心纳米碳球,该纳米碳球具有层状孔隙结构。此外,也使用激光退火进行热解,其处理后的材料缺陷较炉内退火少,激光束照射在PDA上使其迅速被加热而热解炭化。Lee等^[27]使用蓝色二极管激光器对PDA薄膜进行激光退火,研究不同激光功率下PDA的炭化程度,结果表明,激光功率越大,炭化程度越高,且激光功率超过1.2 W时PDA才会被炭化。

CPDA的形态可通过其衬底形状调控,形成二维薄膜、空心或实心纳米球、纳米管等多种形态。高温热解适用于任何形态的CPDA制备,其炭化程度可通过控制退火温度进行调节。激光退火便于控制炭化区域,可形成图案,而传统的炉内退火成本低、操作简单。

纵观炭化有机物原理,即脱氢、氧,留碳,外界向材料施加能量,使得分子振动、化学键断裂,分子重组,小气体分子如H₂等挥发,剩余的C、N等重组为新的材料。而能量的来源多样,除高温加热外,利用电子的动能使得有机物断键、重组亦有可能。王磊^[28]探究了电子束辐照对PDA的影响,电子束辐照后PDA由深褐色变为深黑色,表明了碳含量的增加,且其化学键亦发生了变化,但未形成连续的碳膜,该过程有待进一步研究。

2.2 聚多巴胺衍生碳材料的结构与性质

PDA衍生碳材料CPDA为氮掺杂碳材料,并表现出明显的类石墨纳米结构,也被称作类石墨烯,其理想的分子结构为与石墨烯类似的碳六边形蜂巢结构,不同的是,其中的部分碳原子被氮原子取代。与石墨烯类似CPDA具有高导电性、柔性等优异的性质。

Kong等^[29]通过透射电子显微镜观察到氧化锡粒子上包覆的CPDA涂层为层状碳结构,提出CPDA可以看作是掺杂了杂质原子的多层石墨烯,并且通过测量得到CPDA涂层内面和贯穿面的电导率分别约为660 S/m和 2.66×10^4 S/m,可与多层石墨烯相媲美。而Yu等^[30]利用高分辨率透射电镜也观察到了CPDA的类石墨纳米结构,并通过拉曼光谱对CPDA进行表征。拉曼表征表现出典型的D峰和

Tab. 2 Application of CPDA

Fields of application	Application details	Nature of application
Energy storage	Lithium-ion battery ^[34,35]	Strong bonding with metal, enhance structural stability and conductivity; high specific surface area, high conductivity, much freedom for volume change for Li-ion diffusion
	Supercapacitors ^[36]	High specific capacitance, electrochemical stability
Adsorption, catalysis	Carrier of transition metal nickel ^[37]	Prevent the migration and aggregation of nickel nanoparticles, complex hierarchical structures, more active catalytic and adsorption sites are exposed
Hydrogen-evolution reaction ^[38]	—	High electrocatalytically active site
Flexible electronics	Flexible photodetector ^[33]	High conductivity, strong mechanical strength, certain transparency, thickness adjustable, easy to prepare

G 峰,证实了类石墨纳米结构的存在。Gong 等^[31]通过 X 射线光电子能谱仪表征,知晓 CPDA 中存在氮元素并计算得出氮元素质量分数为 3.8%。Li 等^[32]通过中子衍射、拉曼光谱等技术表明热解制得的 CPDA 主要是非晶的,随着热处理温度的升高,出现一些短程有序和类似石墨的结构。且在 800 °C 下热处理的样品上获得的最大室温下热电优为 2×10^{-4} ,高于还原氧化石墨烯。Feng 等^[33]将 PDA 在 H₂ 气氛下、1000 °C 热解炭化获得 CPDA,经测试该 CPDA 电导率可达到 1.2×10^5 S/m,远高于还原氧化石墨烯。且其具有一定的透明度和柔韧性,可以将其弯曲到 1.5 mm 半径约 100 次循环而保持稳定。

2.3 PDA 衍生碳材料的应用

以 PDA 作为前驱体制备碳材料,具有经济环保、结构控制精确、制备过程简单的优点。而 CPDA 具有类似于石墨烯的层状结构,并且 CPDA 还具有良好的电化学性能、一定的透明度以及柔韧性,故而应用极为广泛,如 Tab.2 所示。

锂离子电池的负极材料多使用石墨材料,但由于石墨的理论比电容低,且容易与电解液发生反应,无法满足日益增长的能源需求。而作为氮掺杂碳材料的 CPDA,其结构稳定、电导率高,既可以包覆其他电极材料以提高结构稳定性,延长电池寿命,又可以单独作为电极材料提高电池比电容、延长电池寿命^[34,35]。Li 等^[34]将制备的网状 CPDA 复合材料作为锂电池的负极集流层,抑制锂的枝晶生长从而将锂离子电池的循环稳定性提高为普通锂离子电池的 4 倍。而 Xu 等^[35]将 PDA 衍生的氮掺杂双壳中空介孔碳纳米球作为锂离子电池的负极材料,

因其具有高比表面积、高活性位点、高导电性等,从而得到了比传统石墨材料高的比电容。与锂离子电池相同,CPDA 的独特结构使其可以作为超级电容器的理想电极材料,Xu 等^[36]将 PDA 衍生的氮掺杂中空介孔碳材料作为超级电容器的电极材料,在分层孔隙结构和高氮掺杂的协同效应下比电容高达 253 F/g,且在 1×10^4 次循环后仍保留 93% 的电容。

复杂的层次结构在催化剂和蛋白质吸附剂的性能中发挥重要作用,而 CPDA 结构控制精确,具有层状结构,可以作为催化和吸附材料的载体,防止材料聚集的同时暴露更多的活性位点。Wang 等^[37]利用浸涂法在 MnO₂@NiAl-LDH 纳米片表面涂覆 PDA 层,炭化得到 MnO@Al₂O₃@C/Ni 复合材料。该材料具有独特的分层结构,Ni 纳米颗粒被固定在由 PDA 炭化得到的氮掺杂炭层中,抑制了 Ni 纳米颗粒的迁移和聚集。而高密度和大比表面积的超细 Ni 纳米颗粒可以实现最大限度的材料催化和蛋白质吸附。经实验证实该复合材料对硝基苯酚的还原具有更强的催化性能、对组氨酸蛋白具有良好的吸附性能。

此外,CPDA 独特的氮掺杂碳结构,促进了其自旋密度,从而形成高电催化活性位点,利于析氢反应应用^[38]。而 CPDA 与石墨烯类似的结构使其具有高导电性、高力学强度、一定的透明度、厚度可调,以及易于制备等柔性电子材料所需的特点,故也被做成柔性透明电极,应用于柔性光电探测器^[33]。

3 总结与展望

在贻贝粘蛋白的启发下,与之具有类似黏附性

的PDA诞生,且广泛应用于表面改性、碳材料的制备等。PDA涂层的制备方法很多,包括浸涂法、转移法、喷涂法和旋涂法等。其内在机理均是多巴胺的氧化自聚合反应,均可通过改变反应溶液的组分、pH值、温度、氧化剂、多巴胺浓度等方式来提高PDA成膜速率和涂层厚度。然而,目前制备的PDA涂层普遍存在表面颗粒聚集的问题,影响涂层表面粗糙度。由PDA通过高温热解炭化而得到的衍生碳材料,由于其类似于石墨烯的碳结构、易于调控的形态以及与石墨烯相媲美的高导电性和柔性等特点,使其在柔性电子等领域具有广泛的应用前景。但是,目前的CPDA的结晶度还非常有限,仅存在一些短程有序的结构,至今未有报道得到晶体碳材料的研究,限制了其物理化学性质。因而,该领域未来的研究可以重点放在以下2个方面。

(1)PDA涂层的表面颗粒聚集问题。通过进一步研究PDA在溶液中的聚集和与衬底的相互作用改善PDA涂层表面粗糙度。

(2)探索更多的聚多巴胺衍生碳材料的制备方法,研究其炭化过程,进一步探索碳晶体材料形成的可能。如通过多步退火、其他炭化方式与高温热解炭化结合等。

参考文献:

- [1] 代玉. 基于聚多巴胺衍生物碳材料的制备及其氧化还原性能的研究[D]. 石河子:石河子大学,2019.
Dai Y. Preparation of polydopamine derivative carbon materials and their oxygen reduction properties[D]. Shihezi: Shihezi University, 2019.
- [2] Lee H, Dellatore S M, Miller W M, *et al.* Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings[J]. *Science*, 2007, 318: 426-430.
- [3] Waite J H. Surface chemistry-mussel power[J]. *Nature Materials*, 2008, 7: 8-9.
- [4] Dreyer D R, Miller D J, Freeman B D, *et al.* Elucidating the structure of poly(dopamine)[J]. *Langmuir*, 2012, 28: 6428-6435.
- [5] Hong S, Na Y S, Choi S, *et al.* Non-covalent self-assembly and covalent polymerization co-contribute to polydopamine formation [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22: 4711-4717.
- [6] Vecchia N F D, Avolio R, Alfe M, *et al.* Building-block diversity in polydopamine underpins a multifunctional eumelanin-type platform tunable through a quinone control point[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23: 1331-1340.
- [7] Ruppel S, Liang J F. Tunable properties of polydopamine nanoparticles and coated surfaces[J]. *Langmuir*, 2022, 38: 5020-5029.
- [8] Ball V, Frari D D, Toniazio V, *et al.* Kinetics of polydopamine film deposition as a function of pH and dopamine concentration: insights in the polydopamine deposition mechanism[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 386: 366-372.
- [9] Ball V, Gracio J, Vila M, *et al.* Comparison of synthetic dopamine-eumelanin formed in the presence of oxygen and Cu²⁺ cations as oxidants[J]. *Langmuir*, 2013, 29: 12754-12761.
- [10] Zhang C, Li H N, Du Y, *et al.* CuSO₄/H₂O₂- induced rapid deposition of polydopamine coatings with high uniformity and enhanced stability[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55: 3054-3057.
- [11] Cheng W, Zeng X, Chen H, *et al.* Versatile polydopamine platforms: synthesis and promising applications for surface modification and advanced nanomedicine[J]. *ACS Nano*, 2019, 13: 8537-8565.
- [12] Lee M, Lee S H, Lee H, *et al.* Microwave-accelerated rapid, chemical oxidant-free, material-independent surface chemistry of poly(dopamine)[J]. *Small*, 2017, 13: 1600443.
- [13] Du X, Li L, Li J, *et al.* UV-Triggered dopamine polymerization: control of polymerization, surface coating, and photopatterning [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26: 8029-8033.
- [14] Wang J L, Li B C, Li Z J, *et al.* Electropolymerization of dopamine for surface modification of complex-shaped cardiovascular stents[J]. *Biomaterials*, 2014, 35: 7679-7689.
- [15] Li N, Wang H B, Thia L, *et al.* Enzymatic-reaction induced production of polydopamine nanoparticles for sensitive and visual sensing of urea[J]. *Analyst*, 2015, 140: 449-455.
- [16] Zheng W, Fan H, Wang L, *et al.* Oxidative self-polymerization of dopamine in an acidic environment[J]. *Langmuir*, 2015, 31: 11671-11677.
- [17] Mondin G, Haft M, Leifert A, *et al.* Investigations of mussel-inspired polydopamine deposition on WC and Al₂O₃ particles: the influence of particle size and material[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, 148: 624-630.
- [18] Yu J, Wei W, Danner E, *et al.* Mussel protein adhesion depends on interprotein thiol-mediated redox modulation[J]. *Nature Chemical Biology*, 2011, 7: 588-590.
- [19] Heo J, Kang T, Jang S G. Improved performance of protected catecholic polysiloxanes for bioinspired wet adhesion to surface oxides[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134: 20139-20145.
- [20] Ponzio F, Payamyar P, Schneider A, *et al.* Polydopamine films from the forgotten air/water interface[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5: 3436-3440.
- [21] Coy E, Iatsunskyi I, Colmenares J C, *et al.* Polydopamine films with 2D-like layered structure and high mechanical resilience[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13: 23113-23120.
- [22] Ponzio F, Le Houerou V, Zafeiratos S, *et al.* Robust alginate-

- catechol@polydopamine free-standing membranes obtained from the water/air interface[J]. *Langmuir*, 2017, 33: 2420-2426.
- [23] Hong S H, Lee H, Kang S M, *et al.* Sprayable ultrafast polydopamine surface modifications[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2016, 3: 1500857-1500864.
- [24] Le M L, Zhou Y, Byun J, *et al.* Using a spin-coater to capture adhesive species during polydopamine thin-film fabrication[J]. *Langmuir*, 2019, 35: 12722-12730.
- [25] Awasthi A K, Gupta S, Thakur J, *et al.* Polydopamine-on-liposomes: stable nanoformulations, uniform coatings and superior antifouling performance[J]. *Nanoscale*, 2020, 12: 5021-5030.
- [26] Liu R, Mahurin S M, Li C, *et al.* Dopamine as a carbon source: the controlled synthesis of hollow carbon spheres and yolk-structured carbon nanocomposites[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 123: 6931-6934.
- [27] Lee K, Park M, Malollari K G, *et al.* Laser-induced graphitization of polydopamine leads to enhanced mechanical performance while preserving multifunctionality[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 4848.
- [28] 王磊. 电子束辐照对聚多巴胺及聚多巴胺/金纳米粒子复合膜的影响[D]. 北京:北京交通大学, 2017.
Wang L. Effect of electron beam irradiation on polydopamine and polydopamine/gold nanoparticle composite films[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2017.
- [29] Kong J H, Yee W A, Yang L, *et al.* Highly electrically conductive layered carbon derived from polydopamine and its functions in SnO₂-based lithium-ion battery anodes[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48: 10316-10318.
- [30] Yu X, Fan H, Liu Y, *et al.* Characterization of carbonized polydopamine nanoparticles suggests ordered supramolecular structure of polydopamine[J]. *Langmuir*, 2014, 30: 5497-5505.
- [31] Gong W, Chen W, He J, *et al.* Substrate-independent and large-area synthesis of carbon nanotube thin films using ZnO nanorods as template and dopamine as carbon precursor[J]. *Carbon*, 2015, 83: 275-281.
- [32] Li H, Aulin Y V, Frazer L, *et al.* Structure evolution and thermoelectric properties of carbonized polydopamine thin films[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9: 6655-6660.
- [33] Li R, Parvez K, Hinkel F, *et al.* Bioinspired wafer-scale production of highly stretchable carbon films for transparent conductive electrodes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52: 1-5.
- [34] Li Y, Min Y, Liang J, *et al.* Lithiophilic diffusion barrier layer on stainless steel mesh for dendrite suppression and stable lithium metal anode[J]. *Applied Materials Today*, 2020, 22: 100896.
- [35] Xu C, Niu D, Zheng N, *et al.* Facile synthesis of nitrogen-doped double-shelled hollow mesoporous carbon nanospheres as high-performance anode materials for lithium-ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2018, 5: 2242-2249.
- [36] Xu Z, Fan Q, Yang H, *et al.* Metal-organic framework assisted synthesis of nitrogen-doped hollow carbon materials for enhanced supercapacitor performance[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42: 17389-17395.
- [37] Wang N, Wen Q, Liu L, *et al.* One dimensional hierarchical nanoflakes with nickel-immobilization for high performance catalysis and histidine-rich protein adsorption[J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48: 11308-11316.
- [38] Nguyen D N, Sim U, Kim J K. Biopolymer-inspired N-doped nanocarbon using carbonized polydopamine: a high-performance electrocatalyst for hydrogen-evolution reaction[J]. *Polymers*, 2020, 12: 912-923.

Preparation of Polydopamine Coatings and Its Derivation of Carbon Materials

Tiantian Pang, Qiang Wang, Lu Han, Ning Ding, Dongyang Wang

(School of Electronic Information and Artificial Intelligence, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

ABSTRACT: Inspired by mussel mucin, polydopamine has attracted widespread attention because of its strong adhesion and excellent carbon yield. In this paper, the main preparation methods of polydopamine coatings, such as dipping method and transfer method, were reviewed, and various influencing factors in the preparation process were analyzed, revealing their influence on the formation rate of polydopamine and thickness of final polydopamine coating. The preparation method, structural properties and application of its derived carbon materials were briefly summarized, and the layered structure and high conductivity similar to graphene have led to its extensive application in frontier fields such as flexible electronics and energy storage.

Keywords: polydopamine; derived carbon material; flexible electronics