

载银阴离子 PS 微球制备及催化性能

方天勇^{1,2}, 王 斌^{1,3,4*}, 黄月文^{1,4}, 梁彩珍^{1,2}

(1. 中国科学院广州化学研究所 中国科学院纤维素化学重点实验室, 广东 广州 510650;

2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 佛山市功能高分子材料与精细化学品专业中心, 广东 佛山 528000; 4. 中科院广州化学所韶关技术创新与育成中心, 广东 韶关 512400)

摘要:以对苯乙烯磺酸钠为稳定剂, 采用阴离子稳定分散聚合法一步制备了单分散聚苯乙烯 (PS) 微球。并以该微球为模板通过化学沉积和化学镀 2 种方法制备 Ag/PS 复合微球, 研究了不同制备方法和银氨溶液浓度对复合微球形貌的影响。通过傅里叶红外光谱、X-射线衍射、扫描电镜、热重分析和紫外-可见光谱对微球的组成、结构、形貌、热稳定性及催化性能等进行了表征。结果表明: 相比化学沉积法, 化学镀法可以明显减少银粒子异相成核, 提高微球表面包覆率; 复合微球表面形貌可以通过银氨溶液浓度来调节, 随银氨溶液浓度提高, 制备的 Ag/PS 复合微球载银量和热稳定性提高; 当银氨溶液浓度为 3×10^{-2} mol/L 时, 得到的 Ag/PS 复合微球表面结构均一, 载银质量分数约为 33.1%, 对硼氢化钠还原对硝基苯酚反应的催化活性最好。

关键词: 分散聚合; 纳米银; 复合微球; 催化性能

中图分类号: TQ316.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)09-0088-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.09.021

Synthesis of polystyrene microsphere immobilized with silver nanoparticles and its catalytic performance

FANG Tian-yong^{1,2}, WANG Bin^{1,3,4*}, HUANG Yue-wen^{1,4}, LIANG Cai-zhen^{1,2}

(1. Key Laboratory of Cellulose and Lignocellulosics Chemistry, Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Foshan Centre for Functional Polymer Materials and Fine Chemicals, Foshan 528000, China; 4. Shaoguan Technology Innovation and Incubation Center, Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shaoguan 512400, China)

Abstract: Monodisperse polystyrene microspheres are prepared through one-pot polymerization stabilized with polymerizable anion-charged monomer, sodium styrene sulfonate. Using PS particles as template, Ag/PS composite microspheres are then obtained by electrostatic deposition and electroless plating approach. The influence of synthesis method and $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ concentration on the morphology of composite microspheres is discussed. The resultant composite microspheres are characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis and UV-visible spectroscopic techniques. The results reveal that, in contrast to electrostatic deposition, electroless plating approach can significantly reduce the heterogeneous nucleation and improve the rate of surface coating. Composite microsphere surface morphology can be adjusted by $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ concentration. With the increase of $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ concentration, the silver loads and thermal stability of the prepared Ag/PS composite microspheres are both improved. When the concentration of $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ is 3×10^{-2} mol/L, the surface structure of Ag/PS composite microspheres is uniform and the silver mass fraction is about 33.1%. The catalytic activity is the best for the reduction of 4-nitrophenol by NaBH_4 .

Key words: dispersion polymerization; nano-Ag; composite microspheres; catalytic performance

纳米 Ag 具有比表面积大、表面活性高、高效选择性等特点, 一直是催化领域的研究热点^[1]。但纳米 Ag 极易发生团聚, 且在实际使用中二次回收较为困难, 限制了其应用性能。为了解决这种矛盾, 研究者多采用将纳米 Ag 颗粒负载在载体上, 以实现在载体上分散稳定。文献报道较多的纳米 Ag 载体有分子筛^[2]、二氧化硅^[3]、碳纳米纤维^[4]、聚合物微球^[5]等。聚苯乙烯微球由于具有价格低廉、易功能化等特点, 也被广泛研究及应用。

将银纳米粒子负载到聚合物微球表面的方法有

化学沉积法^[5]、层层包覆法^[6]、种子生长法^[7]、化学镀法^[8]等。其中化学沉积法研究最多, 但由于银纳米粒子和表面缺乏足够的作用力, 以及沉积过程溶剂中的异相成核, 导致大量游离的纳米粒子不能稳定地固定在微球表面。目前, 大多的研究主要集中于通过微球的功能化提高银粒子与微球表面作用力, 但异相成核问题难以解决。Liz-Marzán 等^[8]提出将化学镀的方法用于包覆研究, 以 SiO_2 为核, 先将其用 Sn^{2+} 活化, 使氧化-还原反应限制在 SiO_2 球表面进行能避免溶剂中的成核, 受此启发, 笔者采用

收稿日期: 2016-02-19

基金项目: 广州市科技计划项目(201510010183)

作者简介: 方天勇(1990-), 男, 硕士研究生, fangtianyong1990@163.com; 王斌(1970-), 男, 博士, 研究员, 硕士生导师, 研究方向为功能性高分子材料的合成与应用研究, 通讯联系人, wangbin@gic.ac.cn。

阴离子稳定分散聚合法,先制备出表面带磺酸基的苯乙烯微球,然后通过化学镀方法制备 Ag/PS 复合微球,与直接化学沉积法制备的复合微球形貌进行对比,并以硼氢化钠还原对硝基苯酚反应为模型,研究了其催化性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂

苯乙烯、对苯乙烯磺酸钠水合物、偶氮二异丁腈(AIBN)、氯化亚锡水合物、酒石酸钠、硼氢化钠、对硝基苯酚、对氨基苯酚,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;硝酸银,山东西亚化学工业有限公司生产;甲醇、氨水,国药集团化学试剂有限公司生产;去离子水,自制;苯乙烯为化学纯,其他试剂均为分析纯;苯乙烯经减压蒸馏提纯,AIBN 经乙醇重结晶,其余试剂均直接使用。

1.2 PS 模板微球制备

将 5 mL 苯乙烯、0.1 g 对苯乙烯磺酸钠、0.1 g AIBN、40 mL 甲醇和 10 mL 去离子水加入 250 mL 三口烧瓶中。装上冷凝管和机械搅拌器(转速为 200 r/min)。通氮气 20 min 后,将其置于预加热到 75℃ 的水浴锅中,保持温度反应 12 h。反应结束后,通过离心(4 000 r/min, 20 min)将微球从乳状液中分离,用甲醇和水交替洗涤除去微球表面低聚物,然后放于 40℃ 真空烘箱中 12 h,得到白色粉末状 PS 微球。

1.3 化学沉积法制备 Ag/PS 复合微球

取 0.5 g PS 微球超声分散在 50 mL 水中,加入 25 mL 一定质量浓度的硝酸银溶液并置于冰浴中,避光磁力搅拌 2 h 后,滴加 25 mL 新鲜配置的硼氢化钠水溶液(质量浓度为 1.79 g/L),溶液逐渐变黄棕色,滴加完后继续反应 2 h 停止反应,离心洗涤得到 Ag/PS 复合微球。

1.4 化学镀法制备 Ag/PS 复合微球

将 0.5 g PS 微球超声分散在 50 mL 水中,加入 50 mL 质量浓度为 6.76 g/L 的氯化亚锡溶液中,磁力搅拌 2 h 后,离心洗涤得到表面活化聚合物微球。取活化的 PS 微球超声分散在 50 mL 水中,分别滴加 50 mL 一定浓度的银氨溶液和 50 mL 浓度为 2×10^{-2} mol/L 的酒石酸钠溶液,溶液由白色逐渐变为黑色后,继续反应 2 h 后停止反应,离心洗涤得到 Ag/PS 复合微球。

1.5 结构表征及性能测试

1.5.1 结构表征

红外光谱分析:采用 KBr 压片法,扫描范围为

4 000 ~ 500 cm^{-1} ;扫描电镜测试:采用日本 Hitachi S4800 型场发射扫描电镜对微球表面形貌进行表征,制样方法采用粉末样品直接粘在导电碳胶上;热重分析:升温速度为 10℃/min,气氛为 N_2 ,温度为室温到 800℃。

1.5.2 催化性能测试

将 0.1 mmol/L 对硝基苯酚和 10 mmol/L 硼氢化钠水溶液按体积比 1:1 混合。向混合液中加入质量浓度为 3.2×10^{-2} g/L 复合微球,通过紫外分光光度计在线监测混合液中不同时间对硝基苯酚、对氨基苯酚紫外吸收峰来判断反应程度的变化,并监测反应终点。

2 结果与讨论

2.1 PS 模板微球结构表征

表面带负电的单分散聚苯乙烯功能微球在许多领域有广泛应用,制备这种功能微球的方法通常有 2 种:一种为聚合物微球的后功能化法^[9];另一种为直接生成法,通常有无皂乳液的方法^[10],而直接通过分散聚合制备带负电的微球的研究较少^[11]。

采用带负电的小分子单体对苯乙烯磺酸钠作稳定剂,在甲醇和水混合溶剂中进行分散聚合,一步投料法制备了苯乙烯模板微球,扫描电镜结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,制备的微球粒径均匀,通过图像软件 image pro plus 6.0 对粒径统计分析得到微球的数均粒径为 737 nm。

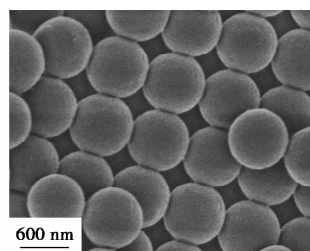


图 1 PS 微球扫描电镜图

PS 模板微球红外光谱图如图 2 所示。由图 2 可以看出,3 027 cm^{-1} 处是苯环中—CH 的伸缩振动吸收峰;2 922 cm^{-1} 处对应亚甲基中—CH 的伸缩振

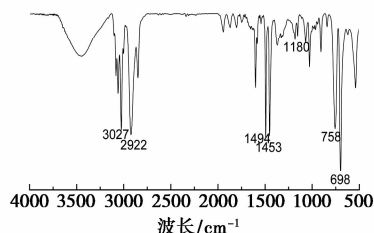
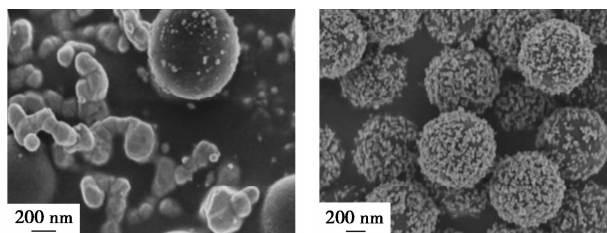


图 2 微球的红外谱图

动吸收峰;758、698 cm^{-1} 处为苯环上的一CH 面外弯曲振动;1 494、1 453 cm^{-1} 处为苯环中骨架振动的特征吸收峰;1 180 cm^{-1} 处宽峰为磺酸基特征吸收峰^[12]。

2.2 制备方法对复合微球形貌影响

不同制备方法获得的复合微球如图3所示。由图3(a)可以看出,尽管微球表面有银粒子附着,但微球表面以外有许多游离的银粒子,包覆不理想,这是由于 Ag^+ 在溶液中还原成核造成的。而由图3(b)可见,银纳米粒子基本包覆在微球表面,几乎没有游离银粒子,这是因为微球表面活化后充分吸附了 Sn^{2+} , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 首先被表面的 Sn^{2+} 还原生成 Ag 核,附着在微球表面的 Ag 核作为“种子”继续生长。因此,相比化学沉积法,化学镀法可以抑制银粒子异相成核,减少游离银粒子的生成,同时提高包覆率。

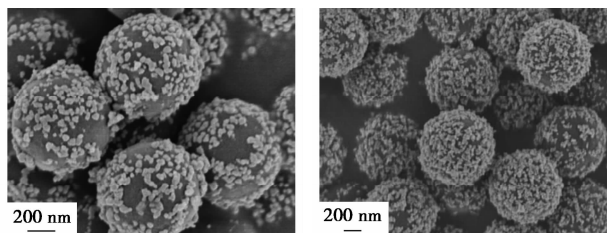


(a) 化学沉积法制备的复合微球 (b) 化学镀法制备的复合微球

图3 复合微球扫描电镜图

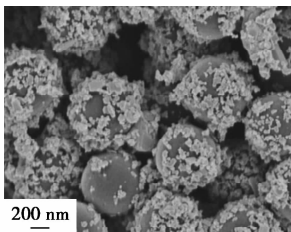
2.3 不同银氨溶液浓度对化学镀法制备复合微球形貌影响

不同浓度银氨溶液制备的 Ag/PS 复合微球的扫描电镜图如图4所示。由图4可以看出,随着银氨溶液浓度的提高,聚合物微球表面银纳米粒子覆盖率提高,但银氨溶液过高,出现包覆不均现象。



(a) 1.5×10^{-2} mol/L

(b) 3.0×10^{-2} mol/L



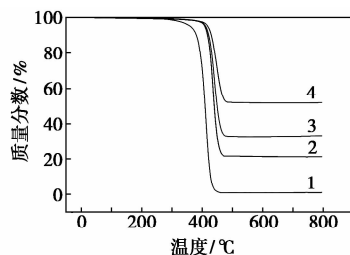
(c) 6.0×10^{-2} mol/L

图4 不同浓度银氨溶液制备的复合微球扫描电镜图

这是由于高浓度银氨溶液下还原速率快,银粒子快速生长聚集。实验结果表明,复合微球表面形貌可以通过调节银氨溶液浓度来调节,当银氨溶液浓度为 3×10^{-2} mol/L 时,得到的复合微球表面较均匀。

2.4 TG 分析

采用热重分析方法对制备的复合微球的热稳定性进行表征,结果如图5所示。由图5可见,在400~500℃温度范围为苯乙烯模板分解阶段,与纯PS模板微球相比,复合微球的热稳定性有一定提高;同时由分解残量可知,随着银氨溶液浓度提高,制备的复合微球载银量增加,这与图4所表达的结果是一致的,通过分解残量估算载银质量分数分别为21.3%、33.1%和51.9%。



1—纯PS;2— 1.5×10^{-2} mol/L;3— 3.0×10^{-2} mol/L;
4— 6.0×10^{-2} mol/L

图5 不同浓度银氨溶液制备的复合微球热重曲线

2.5 XRD 分析

Ag/PS 复合微球的 X 射线衍射谱图如图6所示。由图6可以看出,在 2θ 约为 20° 附近的宽峰为聚苯乙烯衍射峰, 2θ 约为 38.1° 、 44.2° 、 64.4° 和 77.4° 处出现银纳米粒子尖锐峰,峰位与标准卡片(JCPDS No. 04-0783)位置相符^[5],对应面心立方结构(111)、(200)、(220)、(311)的4个点阵晶面,表明通过化学镀方法在微球表面沉积的银纳米粒子具有较好晶型。

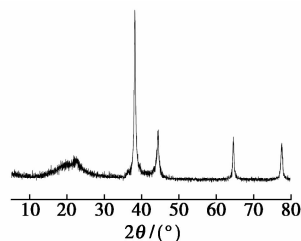
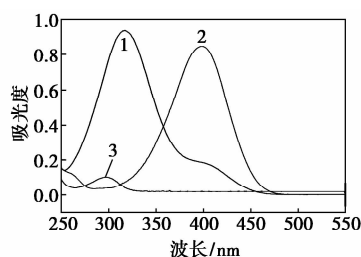


图6 复合微球的 XRD 图

2.6 Ag/PS 复合微球催化性能

为了研究 Ag/PS 复合微球的催化性能,以硼氢化钠还原对硝基苯酚(4-NP)生成对氨基苯酚(4-AP)为反应模型。未加入硼氢化钠溶液前,对硝基

苯酚的水溶液呈淡黄色,加入硼氢化钠溶液后,溶液由淡黄色变成亮黄色。加入硼氢化钠前、后溶液的紫外-可见吸收光谱如图7所示。由图7可以看出,未加入硼氢化钠时,溶液的最大吸收峰在317 nm处,此吸收峰属于对硝基苯酚的特征吸收峰;而加入硼氢化钠之后,溶液的最大吸收峰红移至400 nm,这是由于溶液pH改变了,此峰为对硝基苯酚碱性环境下的特征吸收峰。为进行对比,配置了与反应初对硝基苯酚浓度相同的对氨基苯酚溶液,其紫外-可见光谱如图7中曲线3所示,最大吸收峰在300 nm处,因此通过室温条件下监测反应体系紫外-可见光谱图中对硝基苯酚吸收峰(400 nm)、对氨基苯酚吸收峰(300 nm)随时间变化来判断反应进行程度。



1—未加硼氢化钠的4-NP;2—加硼氢化钠的4-NP;3—4-AP

图7 对硝基苯酚、对氨基苯酚紫外-可见吸收光谱图

为便于比较,向反应体系中加入相同低浓度的上述制备的Ag/PS复合微球,研究Ag/PS载银量对反应速度的影响。反应过程中对硝基苯酚紫外-可见吸收光谱图如图8所示。

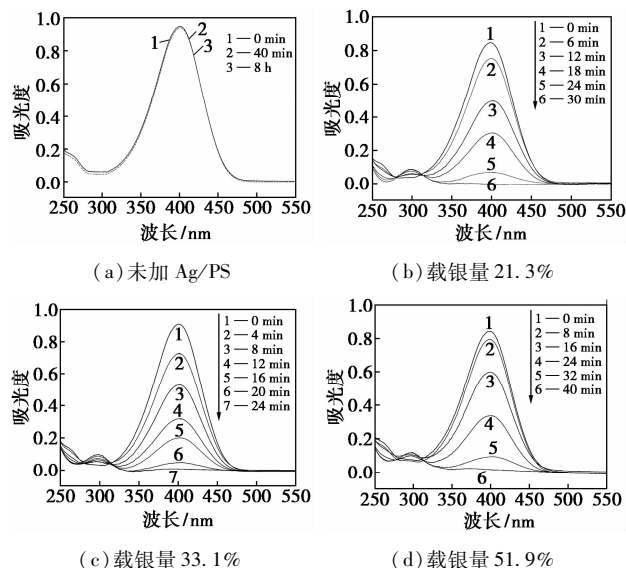


图8 反应过程中对硝基苯酚紫外-可见吸收光谱图

由图8可以看出,如果反应体系中不加入Ag/PS复合微球,经过8 h,反应体系对硝基苯酚(4-NP)吸收峰(400 nm)无下降,也无对氨基苯酚吸收峰(300 nm)出现[图8(a)所示]。说明无催化剂条件下,NaBH₄还原对硝基苯酚反应难以进行。向反应体系加入载银质量分数为21.3%的复合微球后,反应体系的颜色逐渐变浅,最终变成无色。对硝基苯酚紫外光谱中在400 nm处吸收峰逐渐降低,同时,紫外光谱图中300 nm处的吸收峰不断增强。400 nm处的吸收峰在30 min后基本消失[图8(b)所示],可以推断最终反应中对硝基苯酚基本还原成对氨基苯酚。而向反应体系中分别加入相同质量浓度的载银质量分数为33.1%、51.9%的复合微球时,400 nm处的吸收峰分别在24[图8(c)所示]、40 min[图8(d)所示]后基本消失,说明加入载银质量分数为33.1%的复合微球时,反应速度最快,催化活性最好。结果表明,制备的Ag/PS复合微球对于NaBH₄还原对硝基苯酚的反应具有良好的催化活性,其中载银质量分数为33.1%的复合微球催化活性最好。

3 结论

采用阴离子稳定分散聚合法一步制备了单分散聚苯乙烯微球。并以该微球为模板通过化学沉积和化学镀2种方法制备了Ag/PS复合微球,并通过表征分析。结果表明:相比化学沉积法,化学镀法可以明显减少银粒子异相成核,提高微球表面包覆率;复合微球表面形貌可以通过调节银氨溶液浓度来调节,随银氨溶液浓度提高,制备的Ag/PS复合微球热稳定性有一定提高;当银氨溶液浓度为 3×10^{-2} mol/L时,得到的Ag/PS复合微球表面结构均一,载银质量分数约为33.1%,XRD谱图显示银纳米粒子具有面心立方结构,在微球表面有较好的分散性及稳定性,对硼氢化钠还原对硝基苯酚的反应具有良好的催化活性。Ag/PS复合微球属于异相催化剂,因此在工业催化领域有应用前景。

参考文献

- [1] 郝敏敏,李晨,余敏,等. 负载纳米银复合微球制备及其催化性能[J]. 物理化学学报,2013,(4):785-791.
- [2] 田涛,鞠伟中,孙玉建,等. Ag/ZSM-5催化剂上甲醇芳构化过程[J]. 现代化工,2009,(1):55-58.
- [3] Tzounis L, Contreras-Caceres R, Schellkopf L, et al. Controlled growth of Ag nanoparticles decorated onto the surface of SiO₂ spheres: A nanohybrid system with combined SERS and catalytic properties[J]. Rsc Advances,2014,4(34):17846-17855.

按比例加入常温 98% 的浓硫酸,搅拌速率为 200 r/min,降温到一定温度后,立即用 G2 玻砂过滤。

1.2 试剂与仪器

实验中所用的主要原料为预浓缩后的钛白废酸,其主要组成如表 1 所示,所用主要仪器如表 2 所示。

表 1 预浓缩钛白废酸的主要成分及质量分数 %

组分	酸	TFe	Fe ²⁺	TiO ₂
质量分数	25.67	4.83	4.67	0.50

表 2 实验仪器一览表

实验仪器	型号/规格	生产厂家
数显调温电热套	HDM-3000	金坛市华龙试验仪器厂
恒温水浴锅	HH-6	金坛市金城国胜实验仪器厂
数显电动搅拌器	JJ-6	金坛市华龙实验仪器厂
电子天平	BSA224S	赛多利斯科学仪器有限公司
电子天平	A21002	上海精科天平
水环式真空泵	SK-0.4	淄博真空设备厂有限公司
电热鼓风干燥箱	101-1A	北京中兴伟业仪器有限公司
扫描电子显微镜	JSM-6390A	日本电子株式会社(JEOL. Ltd.)

2 实验结果与讨论

2.1 料液温度对结晶的影响

当料液温度分别为 50、65、80℃ 时,滤酸与亚铁渣的主要组成如表 3 所示,不同结晶温度下亚铁渣的电镜扫描图如图 2 所示。由图 2 与表 3 可知,料浆温度较高时,晶粒细小且均匀度较差,滤饼酸质量分数较高。当料浆温度降低到一定温度后,晶体在粒径、均匀度及滤饼酸质量分数上相差不大。这是

由于 65℃ 下滤酸中总铁质量分数已低至 0.25%,结晶趋于稳定。考虑到亚铁渣的过滤性能以及时间效益,结晶终点温度定为 65℃ 最佳。

表 3 不同结晶温度下亚铁渣与滤液的质量分数 %

组分	酸	Fe ²⁺	TFe	TiO ₂
55 酸-50℃	56.31	0.23	0.25	0.019
55 酸-65℃	57.02	0.24	0.25	0.019
55 酸-80℃	54.82	0.46	0.47	0.025
亚铁渣-50℃	14.47	19.59	19.80	2.128
亚铁渣-65℃	14.87	19.39	19.64	2.122
亚铁渣-80℃	20.48	16.98	17.06	1.918

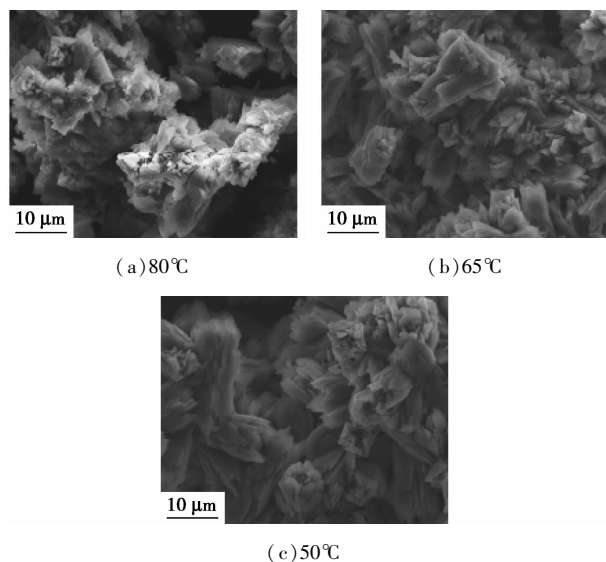


图 2 不同结晶温度下亚铁渣的电镜扫描图

2.2 熟化时间对结晶的影响

结晶温度降至 65℃ 后,分别保温熟化 0.5、2.5、3.5 h 后过滤,得到的滤酸与亚铁渣组成如表 4 所示,65℃ 下不同熟化时间的亚铁渣电镜扫描图如

(上接第 91 页)

[4] Peng Z, Changlu S, Zhenyi Z, *et al.* In situ assembly of well-dispersed Ag nanoparticles (AgNPs) on electrospun carbon nanofibers (CNFs) for catalytic reduction of 4-nitrophenol [J]. *Nanoscale*, 2011, 3(8): 3357-3363.

[5] Zhang J, Ge X, Wang M, *et al.* Colloidal silver deposition onto functionalized polystyrene microspheres [J]. *Polymer Chemistry*, 2011, 2(4): 970-974.

[6] Dong A G, Wang Y J, Tang Y, *et al.* Fabrication of compact silver nanoshells on polystyrenespheres through electrostatic attraction [J]. *Chemical Communications*, 2002, 4(4): 350-351.

[7] Jackson J B, Halas N J. Silver nanoshells: Variations in morphologies and optical properties [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(14): 2743-2746.

[8] Kobayashi Y, Salgueiriño-Maceira V, Liz-Marzán L M. Deposition of silver nanoparticles on silica spheres by pretreatment steps in electroless plating [J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(5): 1630-1633.

[9] Hu Y G, Zhao T, Zhu P L, *et al.* Preparation of monodisperse polystyrene/silver composite microspheres and their catalytic properties [J]. *Colloid and Polymer Science*, 2012, 290(5): 401-409.

[10] 张高文, 叶莹, 杨侃, 等. 无皂乳液聚合法合成阴离子 PS 微粒及粒径控制 [J]. *高分子通报*, 2013(05): 60-64.

[11] Zhang F, Cao L, Yang W. Preparation of monodisperse and anion-charged polystyrene microspheres stabilized with polymerizable sodium styrene sulfonate by dispersion polymerization [J]. *Macromolecular Chemistry & Physics*, 2010, 211(7): 744-751.

[12] 陈明月, 董丽红, 韩明娟, 等. 聚苯乙烯/银核/壳复合微球的制备及其表征 [J]. *分子科学学报*, 2014, 30(5): 383-389. ■