http://pmse.scu.edu.cn

基于摇床法的多级孔聚苯乙烯微球的制备及负载催化性能

张金铭，王 楠，张高文

(湖北工业大学 材料与化学工程学院 绿色轻工材料湖北省重点实验室，湖北 武汉 430068)

摘要：文中以苯乙烯(St)和二乙烯基苯(DVB)为单体，通过分散聚合、两步种子溶胀法及超交联反应法合成了富含微孔、介孔和大孔的多级孔聚苯乙烯(PS)微球，借助摇床法实现了微球批量化制备；然后以氯金酸($HAuCl_4$)为前驱体，采用热还原法在多级孔PS微球上原位负载金纳米颗粒(Au NPs)，得到Au NPs/多级孔PS复合微球。采用傅里叶变换红外光谱仪、扫描电子显微镜、全自动物理吸附仪、X射线电子能谱仪(XPS)、X射线衍射仪(XRD)等对微球的结构进行了表征。结果表明，采用摇床法能得到具有良好单分散性的PS微球，随着分散剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)用量增加，微球粒径逐渐减小；采用甲苯/邻苯二甲酸二丁酯为致孔剂，可得到具有较高比表面积的多孔PS微球，超交联反应后微球比表面积进一步提高到565.22 m^2/g；XRD和XPS分析结果表明，$HAuCl_4$被还原为Au NPs，并成功负载于多级孔PS微球中；将其用作$NaBH_4$还原刚果红的催化剂，14 min即可达到95%的降解效果，经过10次循环后催化效果仍能保持83.8%，具有良好的循环稳定性。

关键词：多级孔聚苯乙烯微球；金纳米颗粒；超交联；催化性能

中图分类号：TQ325.2 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-7555(2024)07-0035-08

金、铂、钯等贵金属具有独特的空d电子轨道和较小的能级间距，表现出良好的催化活性和催化选择性，但其存在价格昂贵、纳米尺度下极易团聚影响利用效率、难重复利用等问题[1]。因此，如何选择合适的载体对贵金属催化剂进行负载有效解决其易团聚的问题成为目前研究的热点[2,3]。天然沸石、分子筛、多孔碳材料、有机多孔材料等被用作贵金属催化剂的载体[4]，具有高比表面积的多孔结构可赋予其更高的负载量，在催化过程中有利于物质的传输，获得更多催化活性位点与反应机会[5]。

其中，有机多孔聚合物材料不仅比表面积高，而且具有颗粒形貌、表面特性和孔结构可调的优点，近年来得到广泛关注[6]。Tan等[7]通过外交联编织法制备了负载钯的KAPs(Ph-PPh_3)-Pd催化剂，其微孔结构赋予高度分散的Pd活性位点，非均相的孔道结构有利于有机分子的扩散。Kaboudin等[8]利用乙二胺对磺化聚苯乙烯微球进行功能化，成功制备出了一种负载纳米金的新型多孔聚苯乙烯微球催化剂，对于水相中醇类的氧反应表现出优异的催化活性。Tang等[9]采用基于菲罗啉的多孔聚合物(POP-Phen)负载金属镍制备出了POP-Phen@Ni多相催化剂，高密度催化活性位点使其在C—H芳基化中表现出优异的催化性能。在有机多孔聚合物合成中，孔结构设计对贵金属负载及其活性位点控制至关重要。构筑具有大孔、介孔和微孔结构的多级孔，有利于提高有机多孔聚合物比表面积以及在多相催化应用中对小分子的吸附能力[10]，多层级、丰富的孔道结构能促进贵金属纳米粒子的负载，同时也为小分子催化提供了畅通的传质通道。大孔、介孔形成可以借助外加致孔剂，微孔结构构筑可采用反应条件温和的超交联编织法，在路易斯酸催化剂作用下，通过傅-克烷基化(Friedel-Crafts)反应将芳香性单体、外加交联

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0133
收稿日期：2023-08-23
通讯联系人：张高文，主要从事功能高分子材料合成及应用研究，E-mail: zhgw2003@163.com

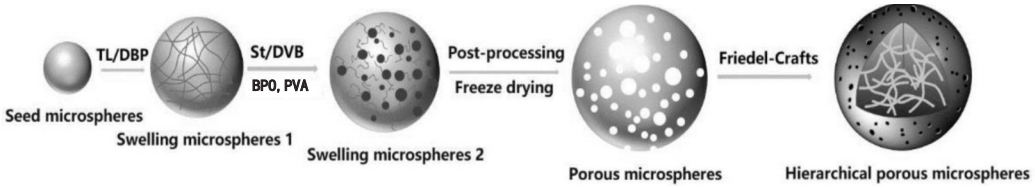


Fig. 1 Schematic synthetic route of hierarchical porous polymer microspheres

剂进行编织得到超交联结构，由于结构高度交联、高度刚性，在紧密收缩过程中形成微孔[11]。

本文借助摇床法、采用分散聚合制备单分散聚苯乙烯微球，两步种子溶胀法制备交联聚苯乙烯微球，然后加入外交联剂进行Friedel-Crafts烷基化反应，制备了具有多级孔结构的聚苯乙烯微球，最后通过热还原法负载纳米金颗粒，得到负载纳米金催化剂的多级孔聚合物微球。研究了多级孔聚苯乙烯微球制备过程中各因素对微球形貌、比表面积及孔径分布的影响，以及对硼氢化钠还原刚果红溶液的催化性能进行了探讨。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

苯乙烯（St）、聚乙烯吡咯烷酮（PVP）、偶氮二异丁腈（AIBN）、1,2-二氯乙烷（DCE）、三氯化铁（$FeCl_3$）、甲苯、乙醇、十二烷基硫酸钠（SDS）、四氢呋喃（THF）：分析纯，国药集团化学试剂有限公司，St经10% NaOH溶液洗涤、减压蒸馏去阻聚剂后低温保存，AIBN经重结晶处理；二乙烯基苯（DVB）、邻苯二甲酸二丁酯（DBP）、氯金酸（$HAuCl_4$）：分析纯，上海阿拉丁试剂有限公司；二甲氧基甲烷（FDA）：分析纯，上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 多级孔聚苯乙烯微球的制备

在若干个200 mL锥形瓶中分别加入10 g St，0.1 g AIBN，2 g PVP和88 mL乙醇，置于恒温振荡摇床中，设置振荡频率80 r/min，在70 ℃引发聚合24 h，经离心洗涤和冷冻干燥后得到PS种子微球。在200 mL锥形瓶中加入0.26 g PS种子微球、0.6 mL DBP、1.8 mL甲苯和20 mL质量分数0.375%的SDS水溶液，置于摇床中，在30 ℃溶胀24 h；再加入30 mL含有0.6 mL St，2 mL DVB，0.12 g AIBN和0.25% SDS的混合溶液，继续溶胀24 h；最后加入3.5 mL质量分数10%的PVA溶液，在70 ℃聚合24 h；产物经离心、四氢呋喃抽提、乙醇洗涤和冷冻干燥后得到多孔PS-DVB微球。

在100 mL三口烧瓶中加入50 mL DCE、0.3 g PS-DVB微球和1.1 mL的FDA，磁力搅拌混合均匀后升温至45 ℃，再加入1.88 g $FeCl_3$，升温至80 ℃反应19 h；产物经离心、抽提和冷冻干燥后得到超交联后的多级孔PS微球（HCMPs），制备流程如Fig.1所示。

1.3 纳米金催化剂的负载

在三口烧瓶中加入0.15 g HCMPs和10 mL无水乙醇，冷凝回流并通入氮气，升温至80 ℃，取5 mL 0.01 mol/L的氯金酸加入注射泵，调节进液速度为200 μL/min，缓慢加入三口烧瓶。加入完毕后，磁力搅拌反应9 h，产物经冷冻干燥后得到负载纳米金多级孔聚合物微球（Au NPs / HCMPs）。

1.4 测试与表征

1.4.1 微观形貌分析：将微球样品的乙醇分散液滴在硅片上，干燥后采用日本日立SU 8010型高分辨场发射扫描电子显微镜（SEM）对其微观形貌进行表征。加速电压1.5 kV，不喷金。

1.4.2 比表面积及孔径分布分析：采用美国Micromeritics公司ASAP 2020 M型全自动物理吸附仪对微球比表面积和孔径分布进行测试。样品经干燥脱气处理，然后在77 K温度进行氮气吸附-脱附测试。

1.4.3 红外分析：采用美国Bruker公司Tensor 2型傅里叶变换红外光谱仪进行FT-IR分析。样品经KBr压片，分辨率为0.4 cm^{-1}，扫描范围为500~4000 cm^{-1}，扫描16次。

1.4.4 XPS分析：采用日本Phi公司PHI Quantera II型X射线电子能谱仪（XPS）对样品表面化学成分及所含元素结合价态进行分析。

1.4.5 XRD分析：采用荷兰帕纳科公司Empyrean型X射线衍射仪（XRD）对样品成分进行分析。

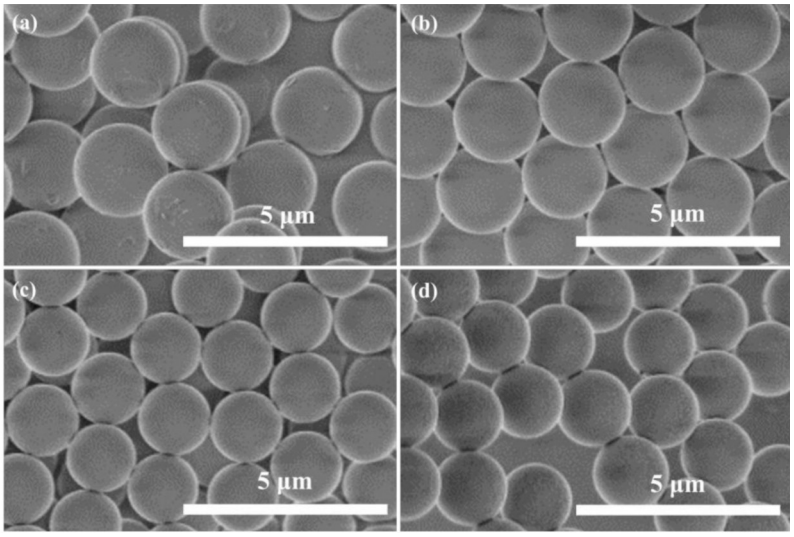


Fig. 2 SEM images of PS seed microspheres with different amounts of PVP
(a): 2%; (b): 3%; (c): 4%; (d): 5%

Tab. 1 Pore parameters of PS-DVB microspheres at different volumes of toluene/DBP

No.	$V_{Toluene}/V_{DBP}$	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})^a$	$PV/(cm^3 \cdot g^{-1})^b$
1	0:1	36.32	0.1610
2	1:1	243.73	0.5910
3	3:1	489.76	1.2836
4	1:0	297.82	0.6152

[a]surface area calculated from nitrogen adsorption isotherms at 77 K by BET equation; [b]pore volume (*PV*) calculated from nitrogen adsorption at $P/P_0 = 0.995$

仪器采用Cu靶材,电压为45 kV,电流为40 mA,波长为0.154 nm,扫描速率为5 (°)/min,扫描范围为20°~80°。

2　结果与讨论

2.1　分散剂PVP用量对微球形貌及粒径的影响

Fig.2为不同分散剂用量制备的PS种子微球SEM照片。由图可知,聚合物微球呈规则球形形貌,且粒径均一,有良好的单分散性。随着PVP用量的增加,微球平均粒径逐渐减小,从1.7 μm减小到0.9 μm左右。这是因为随着分散剂用量的增加,其对初级粒子核分散保护作用增强,减小了粒子核间发生并聚的概率,致使粒径偏小。结果表明,采用摇床法,在一定振荡频率下能够得到粒径均一的聚合物微球,解决了微球批量化制备的问题,并通过分散剂用量的调节可以调控其粒径大小。

2.2　致孔剂种类对多孔球结构的影响

多孔微球的制备采用两步溶胀法,第1次溶胀选用溶度参数与苯乙烯-二乙烯基苯(St-DVB)相近的甲苯和DBP,二者既是溶胀剂又是致孔剂,对聚合物微球有着非常好的溶胀性能,其中DBP还起到活化种球的作用,以便于单体、交联剂等能更好的进入种球内部;二次溶胀采用苯乙烯和DVB单体,溶胀平衡后,经聚合得到具有交联结构的聚苯乙烯-二乙烯基苯(PS-DVB)多孔微球。Fig.3为不同致孔剂比例下的多孔PS-DVB微球在77 K氮气吸附-脱附等温曲线以及微球的孔径分布,对应比表面积及孔体积测试结果见Tab.1。

从图中可以看出,对于只加入DBP的多孔微球,只存在少量大孔和介孔结构,比表面积仅为36.32 m^2/g;甲苯和DBP的体积比为1:1时,微球具备典型的IV型曲线特征,样品中不仅存在介孔、大孔结构,也出现微孔结构,表明甲苯的加入有利于形成更小的孔隙结构。进一步增加甲苯比例,甲苯和DBP的

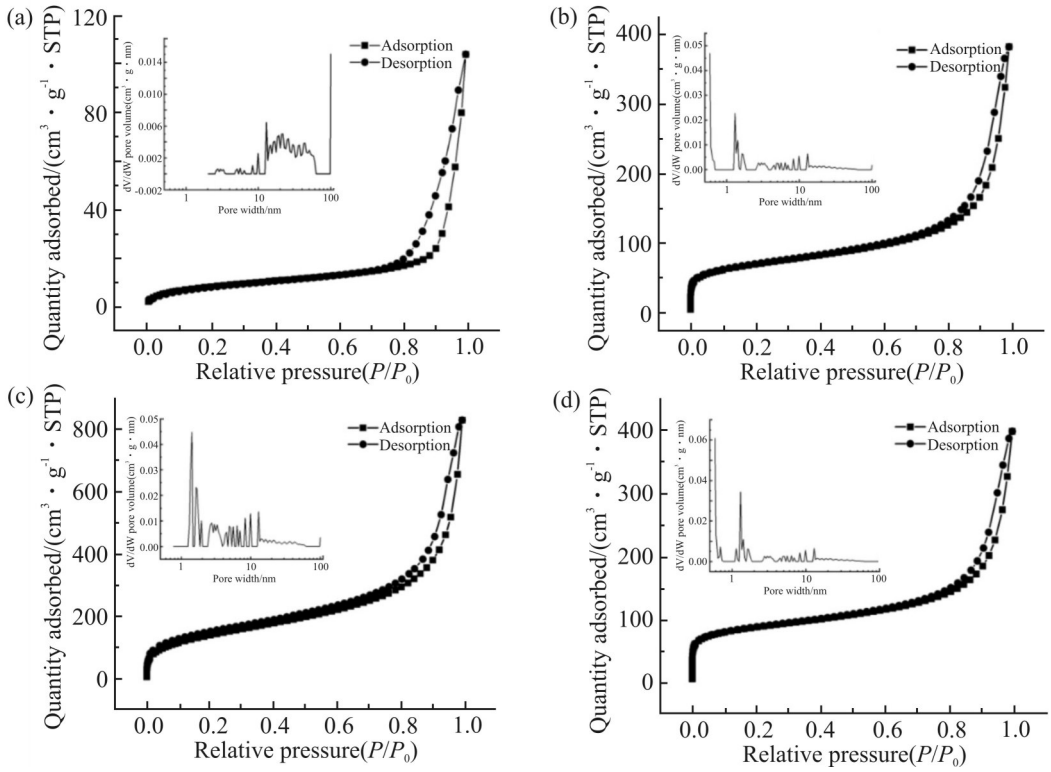


Fig. 3 Nitrogen sorption isotherms of PS-DVB microspheres at 77 K, insets show pore size distribution
(a): only DBP; (b): $V_{Toluene}$:V_{DBP}=1:1; (c): $V_{Toluene}$:V_{DBP} =3:1; (d): only toluene

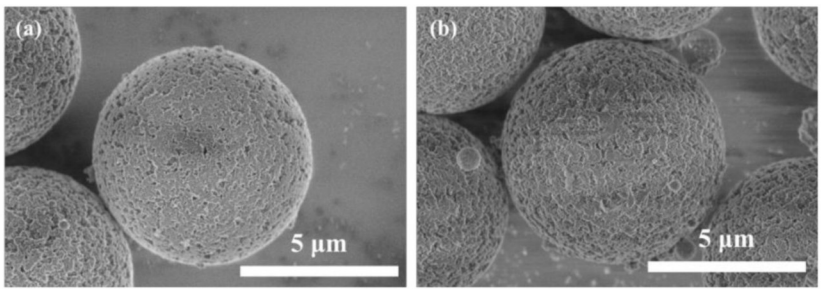


Fig. 4 SEM images of PS microspheres
(a): PS-DVB microspheres; (b): HCMPs

体积比达到3:1时，其氮气吸附-脱附曲线具备I型和IV型复合曲线特征，在2.7~13.0 nm处有明显的介孔孔径分布，2 nm以下微孔结构明显增加，其比表面积增加到489.76 m^2/g。当只用甲苯作为致孔剂时，比表面积减小为297.82 m^2 /g。综合考虑，采用复合致孔剂即甲苯和DBP的体积比为3:1时，所制备微球为多级孔结构且比表面积最大。

2.3 HCMPs的形态和结构分析

为了进一步丰富微球微孔结构，采取超交联反应法对PS-DVB多孔微球进行超交联处理，超交联前后的SEM和氮气吸附-脱附测试如Fig.4和Fig.5所示。从Fig.4看出，超交联处理后，微球样品仍保持良好的球形形貌，且表面粗糙，富含孔隙结构；相比种子微球，HCMPs微球的粒径明显增大，主要是由于后期二次聚合交联和多级孔形成所致。

Fig.5为超交联处理前后微球的氮气吸附-脱附曲线和对应的孔径分布曲线。可看出，在超交联前后，微球均为典型的I型-IV型复合型吸附曲线，在低压区存在一定吸附行为，出现微孔结构，说明超交联后为微孔-介孔-大孔的多级孔结构；从孔径分布可以看到，超交联后其孔径分布向小孔隙偏移，且介孔、大孔处孔径分布的趋势略有减少，超交联后其比表

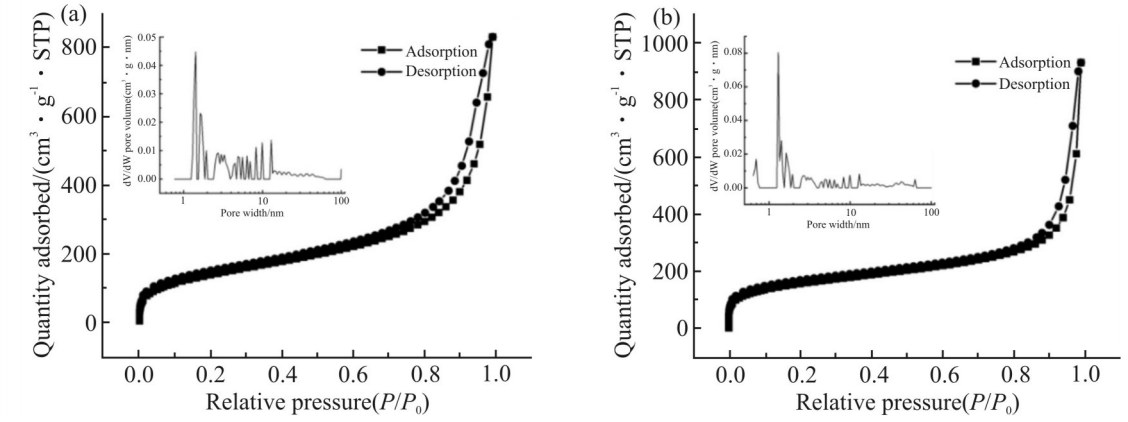


Fig. 5 Nitrogen sorption isotherms of PS microspheres at 77 K, insets show pore size distribution
(a): PS-DVB microspheres; (b): HCMPs

面积从489.76 m^2/g升高到565.22 m^2/g。超交联后，交联密度增加，高交联密度和高刚性结构导致分子链堆砌过程中形成微孔，从而导致比表面积进一步提高。聚合物微球的高比表面积和多级孔特征为贵金属催化剂的负载以及催化反应过程中物质的传质提供了有利条件。

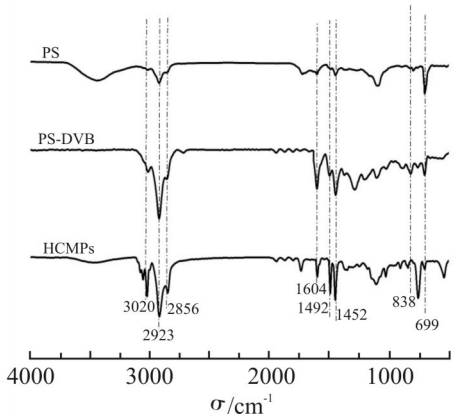


Fig. 6 FT-IR spectra of PS microspheres

2.4　微球红外光谱分析

不同微球的红外光谱分析如Fig.6所示。从图中可以看出，3020 cm^{-1}处为苯环C—H的伸缩振动峰，2856 cm^{-1}与2923 cm^{-1}处为—CH_2的对称与非对称伸缩振动峰，1604 cm^{-1}，1492 cm^{-1}和1452 cm^{-1}处为苯环的骨架振动峰，838 cm^{-1}处为苯环的1,4-二取代吸收特征峰，699 cm^{-1}处为苯环的单取代特征峰。通过比较发现，交联后出现了明显的苯环1,4-二取代吸收特征峰，在进一步超交联形成的多级孔微球中，—CH_2—的伸缩振动峰明显增强，苯环的单取代特征峰减弱，表明苯环与外交联剂FDA进一步发生傅-克烷基化反应，苯环之间形成了更多的亚甲基桥，获得了超交联网络结构。

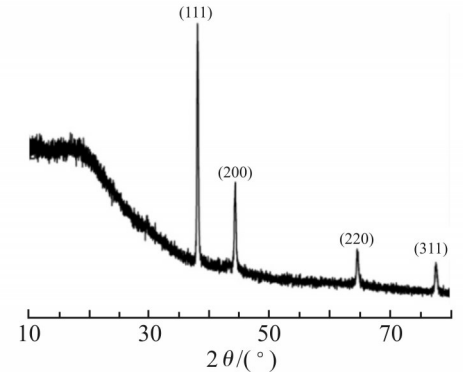


Fig. 7 XRD pattern of Au NPs / HCMPs

2.5　Au NPs/HCMPs复合微球结构分析

为了检验金是否负载到多级孔聚合物微球上及金的晶型，通过XRD和XPS对多级孔聚合物微球负载金前后的样品进行表征（Fig.7和Fig.8）。如Fig.7所示，在38.2°，44.4°，64.6°和77.5°处出现的4个特征峰，分别归属于金纳米颗粒中(111)，(200)，(220)和(311)晶面反射（PDF#89-3697），说明在还原过程中氯金酸被还原为单质金纳米颗粒并成功负载在多级孔聚合物微球上。

从总谱图(Fig.8(a))中可以看到，位于532.60 eV，284.80 eV和85.32 eV结合能处分别观察到O1s，C1s和Au4f的特征峰，说明聚合物中主要包含这3种元素，其中Au4f特征峰的出现，说明Au成功负载在多级孔聚合物微球上。Au4f图谱的分峰结果表明，其在84.53 eV和88.19 eV处的特征峰分别为Au的4$f_{7/2}$

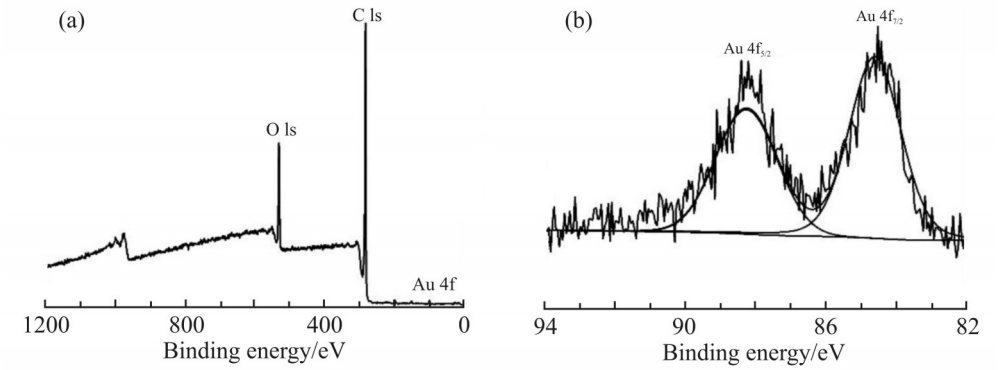


Fig. 8 (a) XPS spectrum of Au NPs / HCMPs; (b) high-resolution XPS spectrum of Au 4f

和$4f_{5/2}$分裂峰，说明金在多级孔聚合物微球中成功负载。相比于金的标准峰位置$Au4f_{7/2}$=84.0 eV和$Au4f_{5/2}$=87.6 eV来说，负载金的多级孔聚合物复合微球中金的特征峰有偏移，这可能是因为金以纳米颗粒的形式存在，或金与载体多级孔聚合物复合微球中电性比较强的基团相连，改变了金原子周围的电荷密度，从而使得金的分裂峰的电子结合能增大。

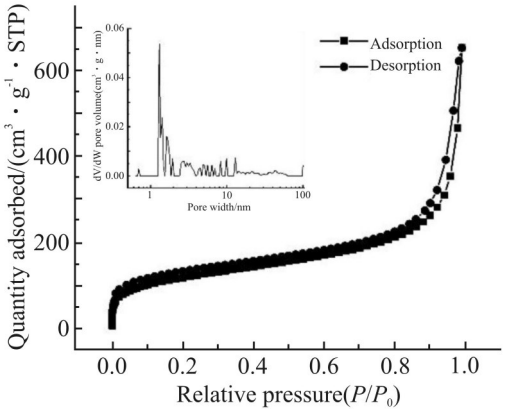


Fig. 9 Nitrogen sorption isotherms of Au NPs / HCMPs at 77 K, inset is pore size distribution

从Au NPs/HCMPs复合微球的氮气吸附-脱附曲线测试（Fig.9）可看出，微球保留了多级孔微球的典型I型和IV型复合曲线的特征，在微孔范围内有明显的孔径分布，在2.7~12.9 nm处有明显的介孔孔径分布，但其比表面积为407.38 m^2/g，相比于负载前的要低，说明金纳米离子负载到聚合物微球上未明显改变聚合物载体的多级孔特征，在负载过程中可能浸入部分孔隙。

2.6 Au NPs/HCMPs复合微球的催化性能

为了检验负载纳米金的多级孔聚合物复合微球的催化性能，实验以$NaBH_4$还原刚果红为模型反应，比较了加入HCMPs和Au NPs/HCMPs时的催化效果(Fig.10(a))。当只加入$NaBH_4$时，刚果红溶液浓度在120 min内下降仅约7.3%；加入HCMPs后，120 min内浓度降低约17.5%，说明聚合物微球有一定的吸附作用。将Au NPs/HCMPs加入到反应体系中，发现刚果红浓度下降的趋势非常明显，20 min时间内刚果红浓度基本降到0。说明负载金的多级孔聚合物复合微球对$NaBH_4$还原刚果红反应有明显的催化效果。

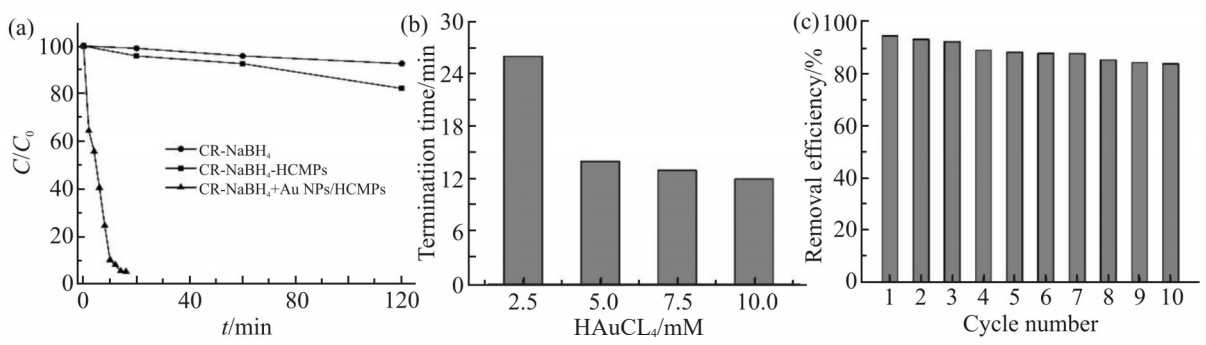


Fig. 10 (a) Comparison of catalytic effects; (b) comparison of catalytic performance at different initial concentrations of $HAuCl_4$; (c) Au NPs/HCMPs composite microsphere recycling performance

Fig.10(b)显示了不同$HAuCl_4$初始浓度下制备的复合物微球催化剂的催化效果,其催化完成时间随着$HAuCl_4$初始浓度的增加而明显缩短,当$HAuCl_4$初始浓度升高至5.0 mmol/L时,还原刚果红溶液所需时间缩减至14 min。这是因为$HAuCl_4$初始浓度增加后,其负载在多级孔聚合物微球上的金纳米颗粒增多,从而可以提供更多的催化活性位点,催化性能增强。Fig.10(c)显示了复合微球催化剂催化稳定性,复合微球催化剂的首次催化降解效率为94.5%,循环10次后,效果仍能保持83.8%,这可能是在催化剂经催化循环后,进行回收的过程中存在损失所造成的,说明该负载金的多级孔聚合物复合微球催化剂的循环使用性良好。

3　结论

本文通过分散聚合、两步种子溶胀法、傅克烷基化超交联反应合成了具有良好单分散性、高比表面积的多级孔聚苯乙烯微球,尤其是采用简单易行的摇床法极大提高了制备效率;通过热还原法将Au NPs负载在多级孔聚合物微球中,解决了Au NPs易团聚的问题,并在$NaBH_4$还原刚果红的反应中显示了良好的催化效果和催化稳定性。本文研究工作为多孔聚合物微球的批量化制备及催化负载应用提供了新思路。

参考文献:

[1] Xie S, Liu Y. Effect of transition metal doping on the catalytic performance of Au- Pd/3DOM Mn_2O_3 for the oxidation of methane and o- xylene[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 206: 221-232.

[2] Qian C, Yao N, Mei M, *et al*. Sustainable synthesis of supported metal nanocatalysts for electrochemical hydrogen evolution[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2020, 41: 1791-1811.

[3] Jiang Z, He C, Dummer N F. Insight into the efficient oxidation of methyl-ethyl-ketone over hierarchically micro-mesostructured Pt/K-(Al)SiO_2 nanorod catalysts: Structure-activity relationships and mechanism[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 226: 220-233.

[4] Shen R, Xie J, Xiang Q, *et al*. Ni- based photocatalytic H_2-production cocatalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2019, 40: 240-288.

[5] Zhang Q, Kuang Y, Li Y, *et al*. Synthesis and performance optimization of ultrathin two-dimensional CoFePt alloy materials via in situ topotactic conversion for the hydrogen evolution reaction[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7: 9517-9522.

[6] Albuszis M, Roth P J, Pauer W, *et al*. Macroporous uniform azide- and alkyne- functional polymer microspheres with tuneable surface area: synthesis, in- depth characterization and click-modification[J]. Polymer Chemistry, 2014, 5: 5689-5699.

[7] Li B, Guan Z, Wang W, *et al.* Highly dispersed Pd catalyst locked in knitting aryl network polymers for Suzuki- Miyaura coupling reactions of aryl chlorides in aqueous media[J]. Advanced Materials, 2012, 24: 3390-3395.

[8] Kaboudin B, Khanmohammadi H, Kazemi F. Polymer supported gold nanoparticles: synthesis and characterization of functionalized polystyrene-supported gold nanoparticles and their application in catalytic oxidation of alcohols in water[J]. Applied Surface Science, 2017, 425: 400-406.

[9] Tang Y, Chen F, Wang S, *et al.* Porous organic phenanthroline-based polymer as an efficient transition-metal-free heterogeneous catalyst for direct aromatic C- H activation[J]. Chemistry, 2021, 27: 8684-8688.

[10] Gu Y, Son S U, Li T, *et al*. Low-cost hypercrosslinked polymers by direct knitting strategy for catalytic applications[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31: 2170082.

[11] Yang X, Song K, Tan L, *et al*. Hollow microporous organic capsules loaded with highly dispersed Pt nanoparticles for catalytic applications[J]. Chemistry and Physics, 2014, 215: 1257.

Preparation and Catalytic Performance of Multi-Stage Porous Polystyrene Microspheres

Jinming Zhang, Nan Wang, Gaowen Zhang

(*School of Materials and Chemical Engineering, Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China*)

ABSTRACT: Multiporous polystyrene (PS) microspheres rich in micropores, mesoporous and macropores were synthesized by dispersion polymerization, two-step seed swelling and hyper-crosslinking using styrene (St) and divinylbenzene (DVB) as monomers. The Au NPs / multistage porous PS composite microspheres were prepared by in-situ loading of gold nanoparticles (Au NPs) on the multistage porous PS microspheres using $HAuCl_4$ as precursor. The structures of the microspheres were characterized by FT-IR, SEM, BET, XPS and XRD. The results show that PS microspheres with good monodispersive properties can be obtained by the shaking table method, and the particle size of the microspheres decreases with the increase of the amount of dispersant polyvinyl pyrrolidone (PVP). Using toluene/dibutyl phthalate (DBP) as pore-causing agent, the porous PS microspheres with high specific surface area were obtained, and the specific surface area of microspheres further increases to 565.22 m^2/g after hyper-crosslinking reaction. The results of XRD and XPS analysis show that $HAuCl_4$ is reduced to Au NPs and successfully loaded in multistage porous PS microspheres. It is used as catalyst for the reduction of Congo red by $NaBH_4$, and the degradation effect can reach 95% in 14 min, and the catalytic effect can still maintain 83.8% after 10 cycles, which has good cycle stability.

Keywords: microporous polystyrene microspheres; Au nanoparticles; hyper-crosslinking; catalytic performance