

文章编号: 1001-3555(2009)04-0308-05

# 聚(异丙基丙烯酸酰胺)-b-聚(4-乙基吡啶)胶束负载铂纳米粒子的温度响应性催化

李军波\*, 翟一路, 李高伟, 梁莉娟

(河南科技大学 化工与制药学院, 河南 洛阳 471003)

**摘要:** 嵌段共聚物聚(N-异丙基丙烯酸酰胺)-b-聚(4-乙基吡啶)(PNPIAM-b-P4VP)在 pH 6.5 的水溶液中自组装成, 以聚(4-乙基吡啶)为胶束的核, 以热响应聚(N-异丙基丙烯酸酰胺)为胶束壳的球形胶束. 通过与 4VP 基络合作用, 将氯铂酸( $H_2PtCl_6$ )导入胶束的核中, 原位还原获得胶束负载 2~4 nm 的铂纳米粒子的温度敏感型催化体系. 结果显示, 最低临界溶解温度(LCST)为 33 °C, 在 LCST 以下, 催化反应速率会随着温度的升高而提高; 在 LCST 以上, PNPIAM 嵌段变成疏水而塌缩在催化剂表面, 阻碍了反应物的扩散, 因此胶束负载的铂纳米粒子的催化活性会随着温度的上升而下降.

**关键词:** 嵌段共聚物; 胶束; 铂纳米粒子; 智能催化剂; 热响应

**中图分类号:** O643.3 **文献标识码:** A

金属纳米粒子由于尺寸效应与其本体明显的不同, 它们高的表面积与体积比使其具有独特的光、电、磁和催化特性<sup>[1]</sup>. 在选择性催化反应中, 金属纳米粒子作为催化剂, 表现出高选择性和高效性, 显示出许多传统催化剂无法比拟的优异特性<sup>[2~5]</sup>. 但是, 人们发现金属纳米粒子很容易聚集, 随着反应的进行, 催化活性会逐步降低, 阻碍了其应用的发展. 而具有特定功能的超支化聚合物<sup>[6]</sup>、聚合物胶束<sup>[7]</sup>和微凝胶<sup>[8]</sup>等体系作为金属纳米催化剂的载体则有效的解决了这一难题, 成为本领域的研究热点. 经研究发现, 聚合物胶束/金属纳米催化剂体系能够有效地固定、分散金属纳米粒子, 提高催化剂的催化活性和稳定性<sup>[9~10]</sup>. 如, Klingelherfer<sup>[11]</sup>用胶束稳定的钯、铂和金米粒子在催化氢化或 Heck 反应中表现出高的催化活性和高稳定性的特点.

所有的聚合物中, PNIPAM 和其衍生物在水中显示出与温度相反的溶解状态, 具有一个最低临界溶解温度<sup>[12~13]</sup>(LCST), 在 LCST 以下, PNIPAM 在水中是亲水性、可溶的, 在 LCST 以上变为疏水性的. PNIPAM 已经被用于温度响应的催化剂的制备, 如 Lu<sup>[14]</sup>等在将 Ag 纳米粒子植入以聚苯乙烯

(PS)为核、以交联的 PNIPAM 为壳的凝胶粒子表面, 讨论了 PNIPAM 亲水-疏水转变对催化反应的开关控制. 与普通的催化剂相比, 温度响应的催化剂有两大优势: 首先, 催化反应的进行能很容易的通过温度调控; 其次, 温度响应性催化剂可以通过加热其水溶液得到恢复. 因此, 温度响应性催化剂的制备成为了学术研究上的重要挑战.

我们主要研究的是温度响应性胶束负载的纳米粒子及其温度响应性的催化体系. 首先, 制备了温度响应性嵌段共聚物聚(N-异丙基丙烯酸酰胺)-b-聚(4-乙基吡啶)(PNPIAM-b-P4VP)负载铂纳米粒子的胶束负载催化体系; 然后, 研究了此催化体系在  $NaBH_4$  还原对硝基苯酚为对氨基苯酚中的温度响应性特点.

## 1 实验部分

### 1.1 原料

N,N-二甲基甲酰胺、乙醇: 分析纯, 天津市化学试剂二厂; 氯铂酸分析纯, 贵研铂业有限公司; 对硝基苯酚: 分析纯, 天津市化学试剂二厂;  $NaBH_4$  (>98.9%) 分析纯, 天津市化学试剂二厂. 氯化亚铜 (>99%)、4-乙基吡啶(用前需经干燥

收稿日期: 2008-12-16; 修回日期: 2009-03-24.

基金项目: 河南科技大学博士启动基金.

作者简介: 李军波, 男, 生于 1978 年, 博士, 讲师.

1) 通讯联系人, e-mail: Li.junbo@yahoo.com.cn.

后减压蒸馏)、异丙基丙烯酰胺(NIPAM)、2-氯代丙酸甲酯( $\text{CH}_3\text{CHClCOOCH}_3 > 96\%$ ): 分析纯, 北京百灵威化学试剂有限公司。

### 1.2 嵌段共聚物 PNIPAM-b-P4VP 的合成

嵌段共聚物 PNIPAM<sub>126</sub>-b-P4VP<sub>134</sub> (下标数字代表重复单元的数目), 合成通过两步原子转移自由基聚合获得, 步骤见文献[15]. 聚合物数均分子量为  $2.8 \times 10^4$ , 分子量分布为 1.20. 下图为聚合物的在  $\text{CDCl}_3$  中的核磁图, 其中化学位移在 23 为甲基碳, 40 为高分子主链上的亚甲基碳, 120 为吡啶环上的碳, 174 为羰基碳。

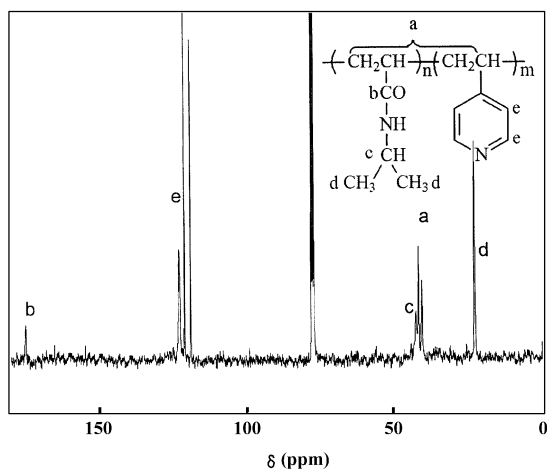


图1 PNIPAM<sub>126</sub>-b-P4VP<sub>134</sub>在  $\text{CDCl}_3$  中的核磁共振谱

Fig. 1  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of PNIPAM<sub>126</sub>-b-P4VP<sub>134</sub> in  $\text{CDCl}_3$

### 1.3 胶束及胶束负载铂纳米粒子的制备

在室温下, 直接将 PNIPAM<sub>126</sub>-b-P4VP<sub>34</sub> 分散在  $\text{PH} = 6.5$  的水中制备聚合物胶束, 其聚合物初始浓度为  $0.5 \text{ mg/mL}$ . 胶束负载的铂纳米粒子的溶液制备如下所述: 把  $\text{PH} = 6.5$  的  $12 \text{ mL}$  浓度为  $1.0 \text{ mmol/L}$   $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  水溶液加入到  $40 \text{ mL}$  胶束溶液, 其中 P4VP 段中氮原子与  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  的摩尔比大约为 6:1. 混合物溶液静置  $1 \text{ h}$ , 保证  $\text{PtCl}_6^{2-}$  和 4VP 完全配位, 之后在持续的搅拌下加入  $10.0 \text{ mmol/L}$  的  $\text{NaBH}_4$  水溶液  $8 \text{ mL}$ , 在溶液中嵌段共聚物与铂纳米粒子的浓度分别为  $0.33 \text{ mg/mL}$  和  $0.2 \text{ mmol/L}$ , 过量的  $\text{NaBH}_4$  用  $\text{PH} = 6.5$  的水透析掉。

### 1.4 对硝基苯酚的催化还原

催化还原反应是在一个长度只有  $1 \text{ cm}$  的标准石英槽中进行, Pt、对硝基苯酚、 $\text{NaBH}_4$  的初始摩尔比为  $1/5/167$ . 首先取  $10.0 \text{ mmol/L}$  的  $\text{NaBH}_4$  水溶液  $1.0 \text{ mL}$  与  $1.5 \text{ mL}$  浓度为  $0.2 \text{ mmol/L}$  的对硝基

苯酚水溶液(用  $1 \text{ mol/L}$   $\text{NaOH}$  水溶液校准为  $\text{pH} = 6.5$ )混合, 然后把混合物加热到设定的温度, 分别在  $27$ 、 $30$ 、 $33$ 、 $35$ 、 $38^\circ\text{C}$ , 之后立即加入提前加热的  $0.3 \text{ mL}$  浓度为  $0.2 \text{ mmol/L}$  的胶束负载的铂纳米粒子溶液中, 吸收光谱用 TU-8110UV 分光光度计进行记录。

## 2 结果与讨论

### 2.1 胶体负载的铂纳米粒子的表征

在室温下, 在  $\text{pH}$  为  $6.5$  的水中 PNIPAM 段是亲水性的, 而 P4VP 段是疏水性的, 所以 PNIPAM-b-P4VP 在水中自组装以 P4VP 为核, 以 PNIPAM 为壳的核-壳型胶束. 当把  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  加入到胶束溶液中,  $\text{PtCl}_6^{2-}$  与 P4VP 配位负载在胶束的核中, 然后被还原为铂纳米粒子, 形成胶束负载的铂纳米粒子的催化体系。

2.1.1 透射电镜(TEM)表征 首先对形成的胶束、以及胶束负载铂纳米粒子进行透射电镜的表征. 从图 2a 中看出 (PNIPAM-b-P4VP) 在  $\text{pH} 6.5$  的水溶液中自组装成球型胶束, 尺寸为  $40 \text{ nm}$  左右, 且均匀分散. 从图 2b 中, 铂纳米粒子均匀分散在球型胶束的核中, 尺寸为  $2 \sim 4 \text{ nm}$ . 铂进入胶束的核中, 并未影响胶束的尺寸核形状, 证明所形成的此胶束可以作为一种稳定的载体负载金属纳米催化体系。

2.1.2 紫外光谱表征 下图是胶束负载铂纳米粒子的紫外-可见分光光度表征, 在  $250 \text{ nm}$  处出现了纳米尺寸铂的特征吸收峰, 证明在胶束的核中形成的铂粒子尺寸为纳米级。

### 2.2 胶束负载的铂纳米粒子催化还原对硝基苯酚

2.2.1 还原反应的紫外光谱检测  $\text{NaBH}_4$  还原对硝基苯酚被用来作为一个典型反应来描述热响应性胶束负载的铂纳米粒子的灵敏催化作用. 为了能简便分析, 设定  $\text{NaBH}_4$  的浓度远远大于对硝基苯酚, 胶束负载的铂纳米粒子的浓度都保持在一个相对较低的水平. 图 4 显示的是在  $27^\circ\text{C}$  时, 检测反应进行的紫外光谱图. 可以清晰的看出, 随时间的进行, 对硝基苯酚在  $400 \text{ nm}$  处的特征峰随时间的增加而下降, 而生成对氨基苯酚, 在  $290 \text{ nm}$  处的特征峰随时间的进行上升. 另外, 空白实验证明没有胶束负载的铂纳米粒子还原反应就不会进行。

2.2.2 不同温度下反映速率常数的测定 在以上提到的典型反应中, 还原反应的动力学在对硝基苯

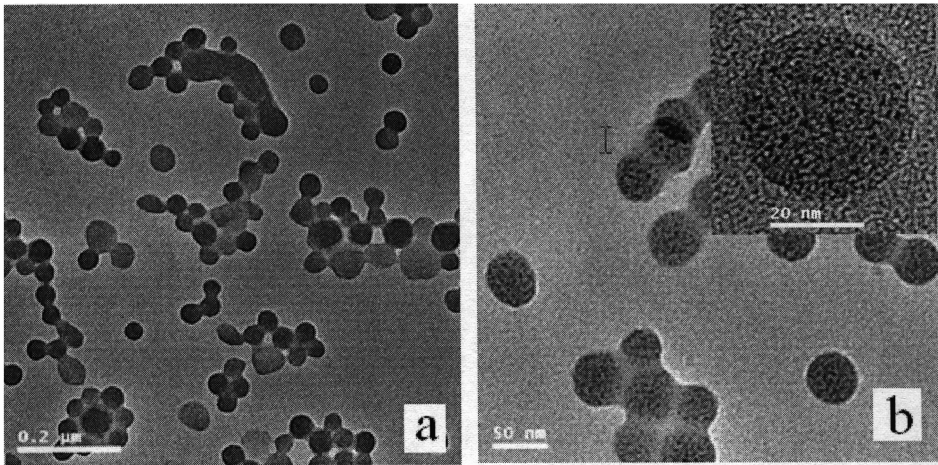


图2 PNPIAM-b-P4VP 胶束(a)以及负载铂纳米粒子(b)的透射电镜图

Fig. 2 TEM images of the micelles (a) and the micelles-supported Pt nanoparticles (b)

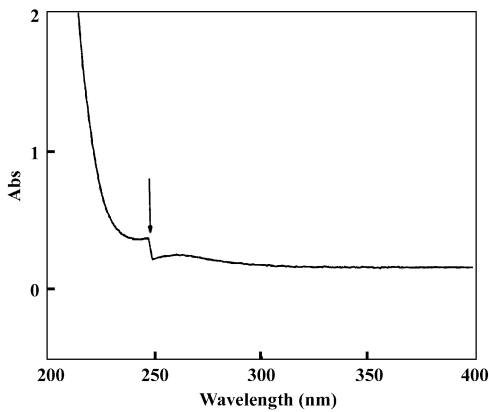


图3 胶束负载铂纳米粒子溶液的紫外吸收光谱  
Fig. 3 The UV-vis spectra of micelles-supported Pt nanoparticles (b)

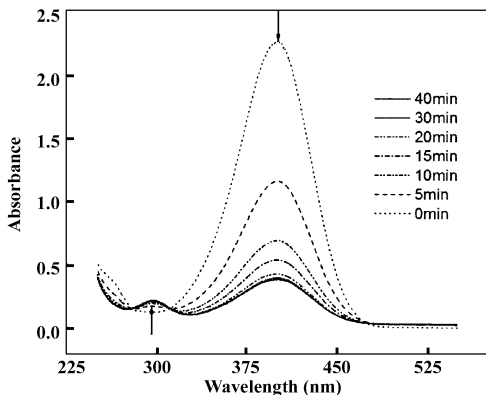


图4 胶束负载的铂纳米粒子在 27 °C 催化  $\text{NaBH}_4$  还原聚硝基苯酚的紫外光谱

Fig. 4 Successive UV - vis absorption spectra of the reduction of 4-nitrophenol catalyzed with the thermoresponsive micelle-supported Pt nanoparticles, where the temperature was 27 °C

酚的浓度中可以看作为准一级的, 在时间  $t$  时的吸光度  $A$  与  $t=0$  时的吸光度  $A_0$  可以得出对应的对硝基苯酚浓度比  $C/C_0$ . 因此我们得出以下方程式:

$$dC_t/dt(C_t, t) = K_{app}t$$

$$\text{或者 } \ln C_0/C_t = \ln A_0/A_t = K_{app}t$$

其中,  $C_t$  表示反应时间  $t$  时对硝基苯酚的浓度;  $K_{app}$  表示表观速率常数. 图 5 显示了在反应温度分别为

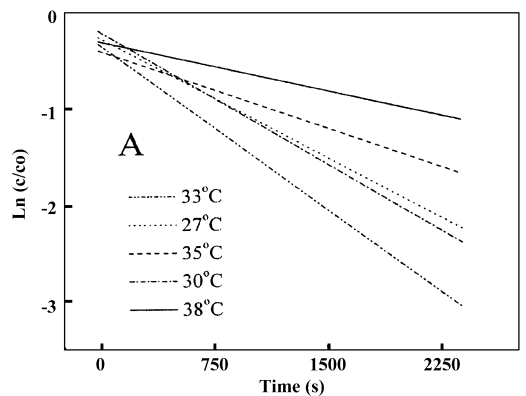


图5 不同温度下对硝基苯酚与时间的浓度变化关系

Fig. 5 Plots of concentration ratios  $C/C_0$  of  $p$ -nitrophenol vs. times at different temperatures (A)

27、30、33、35 和 38°C 时  $\ln(C_0/C_t)$  与时间  $t$  的关系. 从图中可见, 在相同的胶束负载铂纳米粒子催化剂浓度下,  $\ln(C_0/C_t)$  与反应时间  $t$  都呈线性关系.  $K_{app}$  的值通过计算各个拟合曲线的斜率而得, 分别为  $1.909 \times 10^{-3}$ ,  $2.365 \times 10^{-3}$ ,  $2.812 \times 10^{-3}$ ,  $2.211 \times 10^{-3}$  和  $0.803 \times 10^{-3}$ .

图 6 表示  $K_{app}$  和温度的关系, 可以显示出  $K_{app}$  的值在 27°C 到 33°C 范围内会随着温度的上升而增

加,原因可能是在此温度范围内,PNIPAM段是亲水性的,反应物可以很容易的穿过PNIPAM高分子

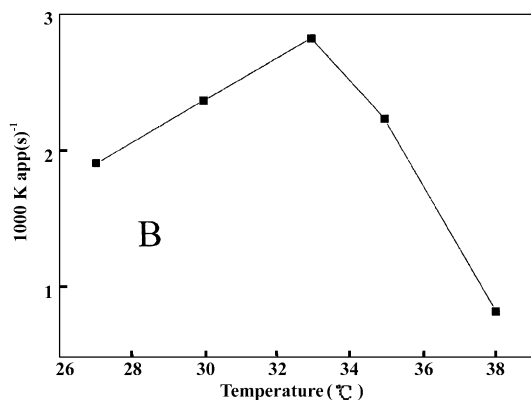


图6 催化反应的表现速率常数与温度的关系

Fig. 6 plots of the apparent rate constant  $K_{app}$  at different temperature

链到达铂纳米粒子的表面. 根据阿仑尼乌方程, 反应速率会随着温度的上升而提高. 这表明, 当温度在胶束的 LCST 以下, 热响应性胶束负载的铂纳米粒子与一般的催化剂具有相似的功能. 然而当温度进一步升高到 33 °C 以上,  $K_{app}$  的值会随着温度升高而不断降低, 这和一般催化反应相比是很反常的. 可能的原因是, 在这一温度以上, PNIPAM 链塌缩在铂纳米粒子表面形成一个疏水性壁垒, 降低了反应物到达铂纳米粒子催化剂表面的速率. 在所研究的温度范围内, 反应速率在 33 °C 达到最高后下降, 是由于 PNIPAM 的亲水-疏水转变引起的. 因此在温度响应性催化反应过程中, 可以通过改变体系的温度而调节催化反应的速率.

### 3 结 论

PNIPAM-b-P4VP 胶束可以作为铂纳米粒子的载体形成温度响应性催化体系. 在低于胶束的 LCST, 催化剂的催化活性具有随着温度的升高先升高; 在高于 LCST, 催化活性随温度的升高而降低, 显示了与一般催化体系不同的特征. 催化反应的进行速度可以由温度的改变而进行调节, 具有可控的特点. 同时, 这种热响应的胶束负载的催化体系也可与其它金属催化剂组成温度敏感型催化体系, 例如钯、银和金等催化体系, 具有一定的广泛性.

### 参考文献:

- [1] Förster S, Antonietti M. *Adv. Mater*[J], 1998, **10**: 195
- [2] a. Bergbreiter D E. *Catal. Today*[J], 1998, **42**: 389  
b. Li Ji-min(), Wang Xiao-dong(), Li Feng-bo, et al. *J. Mol. Catal.* (分子催化)[J], 2008, **22**(5): 439 ~ 442
- [3] Liu Pu (刘蒲), Zhang Peng (张鹏), Wang Xiangyu (王向宇). *J. Mol. Catal.* (分子催化)[J], 2006, **20**(4): 339
- [4] Liu Ling (刘玲), Xu Baohua(许宝华)1, Cao Hongbing(曹宏兵), et al. *J. Mol. Catal.* (分子催化)[J], 2007, **21**(1): 54
- [5] Kong Delun (孔德轮), Gao Baojiao(高保娇), Zhang Yan (章 艳). *J. Mol. Catal.* (分子催化)[J], 2007, **21**(6): 579
- [6] Esumi K, Isono R, Yoshimura T. *Langmuir*[J], 2004, **20**: 237 ~ 243
- [7] Pich A, Hain J, Lu Y, et al. *Macromolecules*[J], 2005, **38**: 6 610
- [8] Biffis A, Orlandi N, Corain B. *Adv. Mater*[J], 2003, **15**: 1 551
- [9] Klingelholfer S, Heitz W, Greiner A S. et al. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1997, **119**: 10 116
- [10] Cuenya B R, Baec S H, Jaramillo k T F, et al, *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2003, **125**: 12 928
- [11] Klingelhfher S, Heitz W, et al. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1997, **119**: 10 116
- [12] Liu S, Billingham N C, Armes S P. *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2001, **40**: 2 328
- [13] Liu S, Weaver J V M, Tang Y, et al. *Macromolecules* [J], 2002, **35**: 6 121
- [14] Lu Y, Mei Y, Drechsler M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2006, **45**: 813
- [15] Xu Y, Shi L, Ma R, Zhang W, et al. *Polymer* [J], 2007, **48**(6): 1 117

# The Preparation of Pt Nano-Catalyst with Micelles of ( PNIPAM-b-P4VP ) and Use in the Thermo-responsive Catalysis

LI Jun-bo, ZHAI Yi-lu, LI Gao-wei, LIANG Li-juan

( *College of Chemical Engineering & Pharmaceuticals Henan University of Science & Technology,  
Luoyang 410003, China* )

**Abstract:** The block copolymer poly( N-isopropylacrylamide )-b-poly( 4-vinyl pyridine ) ( PNIPAM-b-P4VP ) was self-assembled into core-corona micelles with the P4VP block as core and the thermoresponsive PNIPAM block as corona in pH 6.5. The diameter of the micelles was about 40 nm. Pt nanoparticles of size ranging from 2 to 4 nm were loaded in the micelles to form a responsive catalyst, the activity of which could be modulated due to the thermoresponsive PNIPAM. The lower critical solution temperature ( LCST ) was about 33°C. Below LCST, the catalytic activity of the micelle-supported Pt nanoparticles increased with the increase in temperature. However, above LCST, PNIPAM block turn into hydrophobic and collapsed on the Catalyst, which decelerated diffusion of the reactants. The catalytic activity of the micelle-supported Pt nanoparticles decreased with the increase in temperature.

**Key words:** Block copolymer; Pt-nanoparticles; Micelles; Responsive catalyst; Thermoresponsive