

pH 响应性阳离子微凝胶-纳米 Pd 催化剂的制备及性能*

叶丹锋 申迎华** 杨振芳 杜海燕 刘旭光

(太原理工大学化学化工学院 太原 030024)

摘 要 以聚乙二醇甲基丙烯酸酯(PEGMA)为大分子稳定剂,通过乳液聚合制备稳定性良好的具有 pH 响应性聚甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯(PDEA)微凝胶,以其为模板将一定量的四氯钯酸钠(Na_2PdCl_4)溶液通过静电作用充分络合到高分子微凝胶的网络结构中,并以 NaBH_4 为还原剂,原位合成法制备 pH 响应性阳离子微凝胶-纳米 Pd 催化剂.利用透射电镜(TEM)、动态光散射(DLS)、紫外-可见分光光度计(UV-Vis)、热重分析(TGA)和 X 射线衍射仪(XRD)分别对阳离子微凝胶-纳米 Pd 催化剂的形貌、pH 响应性、静电力、Pd 负载量和 Pd 晶型进行了表征及分析.结果表明,制备得到的纳米 Pd 的平均粒径约为 3.5 nm;紫外吸收光谱图中, $\text{PDEA-Na}_2\text{PdCl}_4$ 复合体系在波长 280 nm 出现吸收峰,证明 PdCl_4^{2-} 与微凝胶之间存在相互作用力;pH 响应性阳离子微凝胶-纳米 Pd 催化剂还原 4-硝基苯酚具有很好的催化活性,其催化活性与微凝胶网络的 pH 响应性有一定关系.此外对阳离子微凝胶-纳米 Pd 催化剂循环使用的状况进行了初步研究.

关键词 阳离子微凝胶, pH 响应性, 纳米 Pd, 催化活性

纳米重金属具有比表面积大,表面能高,吸附能力强等特点,广泛应用于光学、生物、催化等众多领域.与铂(Pt)和铑(Rh)相比,钯(Pd)价格相对便宜.但纳米 Pd 与其他纳米重金属一样,存在易聚集的问题,故需加入一种高分子稳定剂作为模板或微反应器克服纳米 Pd 团聚的问题.相对于支状、嵌段和星形聚合物等模板,微凝胶的网络结构提供了纳米重金属成核及成长的空间(限域作用);微凝胶会随着外界环境条件($\text{pH}^{[1-4]}$ 、温度^[5]、离子强度等)的改变而表现出相应的刺激响应性能,通过改变单体组分、交联剂的量以及制备条件易于得到粒径及种类等可控的纳米重金属.目前研究最为广泛的是采用温度响应性微凝胶,如聚 *N*-异丙基丙烯酸胺(PNIPAM)制备的微凝胶-纳米重金属催化剂,这类催化剂需通过调控温度改变催化反应的速率,并实现其分离和回收,这不仅耗能,同时实际操作不便.实际中有些催化反应需在一定的酸碱性条件下进行,pH 响应性微凝胶恰好可通过外调节 pH 控制催化反应的活性^[6-8],且操作简便易行.更为重要的是,这类催化反应可在水相中进行,实现反应体系的绿色化.

微凝胶-纳米重金属催化剂一般通过两种途

径制得.第一种途径是对预先制备好的纳米重金属进行负载^[9],此方法存在负载量低、纳米重金属易聚集等缺点;第二种途径即为纳米重金属在微凝胶内原位生长,即原位合成法. Kawaguchi^[10]以 NIPAM 与 GMA 为单体共聚合成了温敏性微凝胶,以其为模板, HAuCl_4 为前驱体原位合成纳米 Au.以此复合体系为种子,并引入 AgNO_3 得到 Au/Ag 复合金属. Antonietti^[11]以苯乙烯为单体,利用微乳液聚合法合成了粒径为纳米级聚苯乙烯(PS)微凝胶,并通过磺化对其表面进行修饰,使得微凝胶表面带有磺酸基,通过改变交联度以及还原方式,将微凝胶放入含有 Au^{3+} 的溶液中,得到颜色、形貌等不同的纳米 Au.存在的缺陷是与 Au^{3+} 静电结合的磺酸基团占单体总量的比例较少,会导致纳米 Au 的负载量较低. Chen^[12]以 P(HEMA-PEGMA-MAA)阴离子微凝胶为模板,加入不同浓度的 AgNO_3 得到了粒径、形貌不同的 Ag-P(HEMA-PEGMA-MAA),但存在的问题是制备的纳米 Ag 易发生结块及微凝胶无规则聚集等现象.到目前为止,有关阳离子微凝胶负载纳米重金属方面的研究较少.

本文以甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯(DEA)

* 2013-10-25 收稿,2014-01-10 修稿;山西省自然科学基金(基金号 2010011032-2)、国家自然科学基金青年基金(基金号 21304065)和太原市科技项目(项目号 120247-25)资助.

** 通讯联系人, E-mail: shenyinhua@tyut.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13373

为原料,通过传统乳液聚合制备阳离子微凝胶. 以其为模板,加入一定量的 Na_2PdCl_4 溶液,原位合成法制备高负载量的阳离子微凝胶-纳米 Pd 催化剂. 阳离子微凝胶-纳米 Pd 被视为“类均相催化剂”,结合了均相催化剂与非均相催化剂的高活性和易回收利用等特点,同时又具有微凝胶特有 pH 响应性能. 阳离子微凝胶-纳米 Pd 可在酸性条件下形成均一相,可有效地提高催化效率;在碱性条件下,通过离心等方法实现回收利用.

1 实验部分

1.1 试剂

甲基丙烯酸二乙氨基乙酯 (DEA, 99%, 百灵威科技有限公司); 二甲基丙烯酸乙二醇酯 (EGDMA, AR, 百灵威科技有限公司); 聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (PEGMA, AR, $M_n = 2080$, 阿拉丁试剂); 十二烷基硫酸钠 (SDS, AR, 天津市申泰化学试剂有限公司); 四氯钯酸钠 (Na_2PdCl_4 , 99%, 百灵威科技有限公司); 过硫酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, AR, 天津化学试剂三厂); 硼氢化钠 (NaBH_4 , AR, 天津市光复精细化工研究所); 4-硝基苯酚 (4-NP, AR, 天津市福晨化学试剂厂).

1.2 阳离子微凝胶的制备

乳化剂 SDS (单体总量的 3 wt%) 及 1.00 g PEGMA 溶于 45 mL 去离子水中,将混合液加入到四口烧瓶中. 取 5.00 g 单体 DEA 及 0.05 g 交联剂 EGDMA, 超声使其混合均匀后以一定的滴加速度滴入四口烧瓶中. 通入 N_2 充分除氧,体系升温至 $65\text{ }^\circ\text{C}$, 引发剂 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (单体总量的 1 wt%) 溶于 5 mL 水中以一定的速度滴入反应体系,反应进行 24 h. 用 ZDJ-4A 电位-电导滴定测定微凝胶分散液中叔胺基含量的量.

1.3 阳离子微凝胶-纳米 Pd 催化剂的制备

制备过程如图 1. 具体步骤如下: (1) 取叔胺基含量已知的稀释到一定体积的阳离子微凝胶分散液,采用 0.1 mol/L HCl 溶液调节微凝胶分散液的 pH 在 2.0 左右. 磁力搅拌 12 h,使其充分溶胀. 按微凝胶中叔胺基与 Na_2PdCl_4 以 1:1 摩尔比,取一定体积的 0.05 mol/L 的 Na_2PdCl_4 水溶液配制成混合液,磁力搅拌 12 h. (2) 称取一定量的 NaBH_4 溶于 $2\text{ }^\circ\text{C}$ 的 1 mL 去离子水中. 通入 N_2 ,将新鲜配制的 NaBH_4 溶液加入微凝胶- Na_2PdCl_4 的复合体系中,反应 30 min,用透析袋 (截留相对分子质量为 8000 ~ 14000) 透析 24 h.

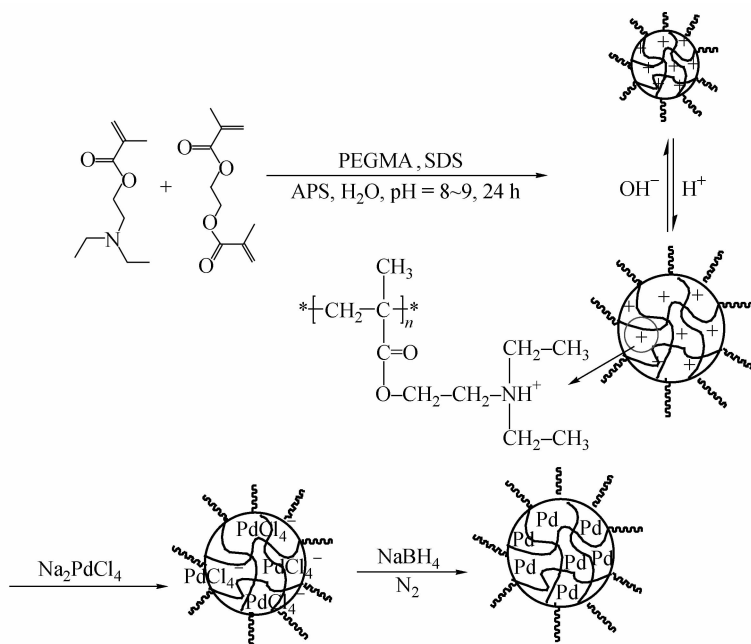


Fig. 1 Schematic representation for Pd nanoparticles formation within the PDEA microgel

1.4 表征

1.4.1 透射电镜 (TEM)

吸取 1 滴 0.02 wt% 微凝胶-纳米 Pd 催化剂

滴于铜网上,室温下自然干燥 24 h 后采用透射电子显微镜进行观察. 微凝胶所负载的纳米 Pd 粒径用公式(1)计算.

$$d_n = \frac{\sum_{i=1}^N}{N} \quad (1)$$

1.4.2 动态光散射 (DLS)

以 0.005 mol/L NaCl 溶液作为背景电解质,分别稀释质量分数为 0.02 wt% 微凝胶、微凝胶-纳米 Pd 催化剂分散在不同 pH 的 NaCl 溶液中.测试条件:激光波长为 660 nm,散射角为 90°,运行时间为 20 min.微凝胶的溶胀率 q 由公式(2)计算得到. d_i 代表微凝胶在特定 pH 值的粒径, d_0 为微凝胶在 pH=2 条件下的粒径.

$$q = \frac{V_t}{V_0} = \left(\frac{d_i}{d_0} \right)^3 \quad (2)$$

紫外-可见分光光度计 (UV-Vis) 分别对质量分数为 0.02 wt% 微凝胶、微凝胶- Na_2PdCl_4 、微凝胶-纳米 Pd 催化剂在 200 ~ 600 nm 范围进行扫描.

1.4.3 热重分析 (TGA)

将制备得到的微凝胶-纳米 Pd 催化剂在常温下进行真空干燥,用 Perkin-Elmer TGA-7 型热重分析仪进行热重分析,测试条件: N_2 速率为 10 K/min,温度范围从 100 ~ 800 °C.

1.4.4 X 射线衍射仪 (XRD)

将微凝胶-纳米 Pd 催化剂在常温下进行真空干燥,烘干后应用 X 射线衍射分析仪进行测试.扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度为 $1^\circ/\text{min}$.

1.4.5 催化性能测试

将 Pd 含量一定的微凝胶-纳米 Pd 催化剂稀释成质量分数为 0.02 wt% 的微凝胶-纳米 Pd 催化剂分散液,用 0.1 mol/L HCl 或 0.1 mol/L NaOH 溶液调节分散液的 pH 分别为 2.0、6.0、8.0、10.0,保存于容量瓶中待用.分别称取 0.5 mg 4-硝基苯酚与 0.19 g NaBH_4 ,将它们混合溶于

50 mL 的水中,取该混合液 3 mL 于比色皿中,将上述 Pd 含量和 pH 值一定的微凝胶-纳米 Pd 催化剂分散液滴于比色皿中,通过 UV-Vis 测定不同时刻该反应溶液的吸光度随时间变化的曲线.以相同方法测定不同 pH 条件下阳离子微凝胶-纳米 Pd 的吸光度随时间变化的曲线.微凝胶-纳米 Pd 催化剂还原对硝基苯酚的表现速率常数 (k_{app}),可由公式(3)求出

$$-\frac{dc_t}{dt} = k_{\text{app}}c_t = k_1sc_t \quad (3)$$

其中 c_t 为在 t 时刻 4-硝基苯酚的物质的量浓度 (mol L^{-1}); s 为金属纳米粒子单位体积时所对应的面积 ($\text{m}^2 \text{L}^{-1}$); k_1 为单位面积所对应的速率常数 ($\text{s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{L}$).

1.5 循环使用

先用 0.1 mol/L NaOH 的调节微凝胶-纳米 Pd 催化剂体系的 pH 为 12,然后以 3000 r/min 的转速 (TDL-50 离心机)离心 20 min,分离后的样品用去离子水清洗多次,将其冷冻干燥后再分散在水中,超声 20 min 后再次循环使用.

2 结果与讨论

2.1 阳离子微凝胶-纳米 Pd 的形貌和结构分析

2.1.1 TEM 分析

图 2(a) 是微凝胶-纳米 Pd 催化剂的 TEM 图.由公式(1)计算可知,微凝胶所负载的纳米 Pd 粒径约为 3.5 nm,纳米 Pd 粒径分布较均匀(图 2(b)),使得纳米粒子具有很大的比表面积,可作为优良的催化剂.但照片中看不见单分散的微凝胶粒子,这是因为 PDEA 微凝胶粒子之间的范德华作用力及高分子原子的电子云密度低在 TEM 中的衬度低所造成的.此外照片中微凝胶周围有少量的纳米 Pd,这可能是分散液中游离的 Pd 粒

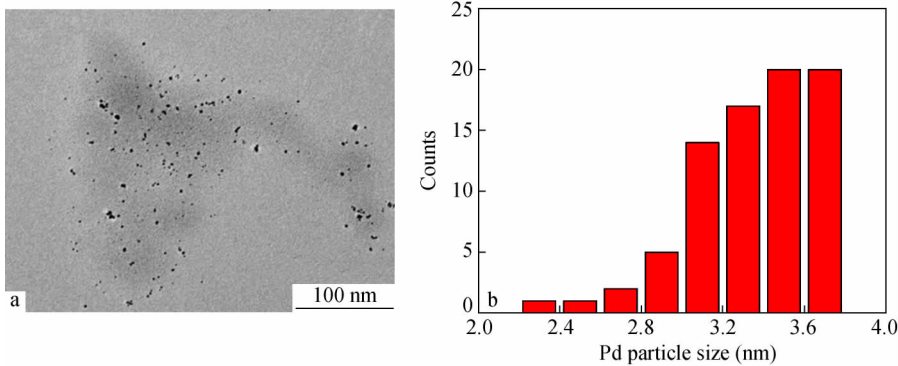


Fig. 2 TEM images of 0.02 wt% Pd/PDEA (a) and the size distribution of PdNPs (b)

子未被透析干净所导致.

2. 1. 2 XRD 分析

图 3 是微凝胶(图 3(a))和微凝胶-纳米 Pd 催化剂(图 3(b),3(c))的 XRD 谱图. 与微凝胶无定形结构相比(图 3(a)),微凝胶分散液在 pH = 6 时负载,微凝胶-纳米 Pd 催化剂在 40.1°、46.6°处出现 Pd 的特征衍射峰(图 3(b)). 微凝胶分散液在 pH = 2 下负载,微凝胶-纳米 Pd 催化剂中纳米 Pd 含量的增加,在 40.1°、46.6°及 68.1°处出现 Pd 的特征衍射峰(图 3(c)),这 3 个衍射峰分别与 Pd 的面心立方晶体中(111)、(200)和(220)晶面衍射相一致^[13],说明微凝胶-纳米 Pd 催化剂中结晶态 Pd 的存在.

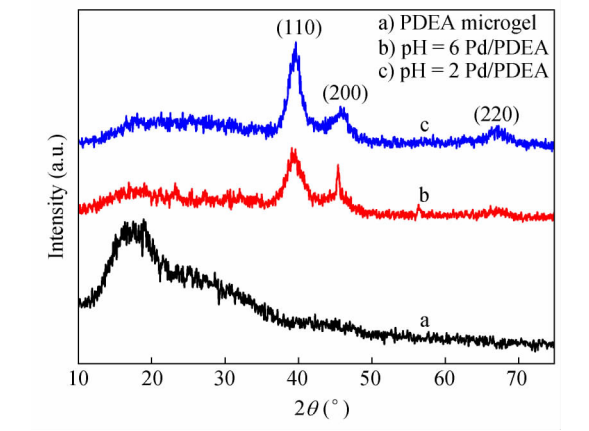


Fig. 3 XRD patterns of PDEA microgel (a), the Pd/PDEA at N: Pd = 1: 1 with pH = 6 (b) and pH = 2 (c)

2. 1. 3 UV-Vis 光谱分析

图 4 中 a、b、c 和 d 曲线分别为微凝胶—Na₂PdCl₄ 不同负载时间 0、6、12 和 24 h 下的紫外吸收曲线,从图 4 中可看出,与微凝胶(f)曲线相比,(a)~(d)曲线分别在波长 280 nm 处有吸收峰,表明微凝胶中的叔胺基与 PdCl₄²⁻之间存在静电作用力的作用. 负载时间在 0~12 h 之间,在 280 nm 处的吸收峰降低较明显;12 h 后,吸收峰略微降低. 这可能是因为叔胺基作为一种弱还原剂使得 PdCl₄²⁻被还原生成 Pd^[14]. NaBH₄ 还原后的微凝胶-纳米 Pd 催化剂曲线(e)在 280 nm 的峰位完全消失,进一步证实纳米 Pd 的存在.

2. 1. 4 TGA 分析

图 5 是微凝胶(图 5(a))和微凝胶-纳米 Pd 催化剂(图 5(b),5(c))的 TGA 图. 从图 5 中可以看出,T < 220 °C 时,范围(A)的质量损失主要是水的挥发,在 220~360 °C 时,范围(B)的质量损失主要是微凝胶中胺基的分解,在 360~780 °C

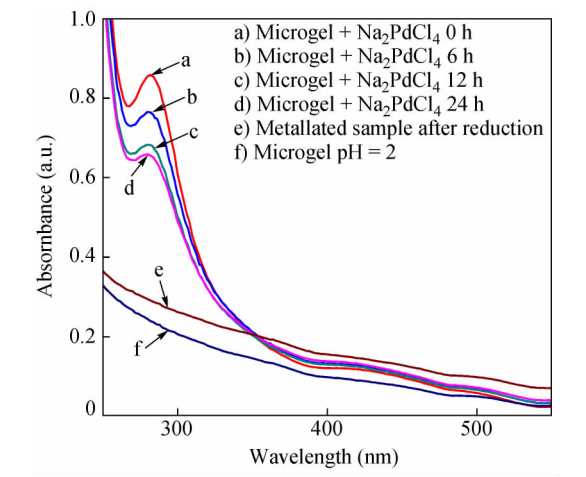


Fig. 4 UV-Visible absorption spectra of a PDEA microgel in the presence of Na₂PdCl₄ (a, b, c and d), the Pd/PDEA (e) and PDEA microgel (f)

时,范围(C)的质量损失主要是因为微凝胶完全的热分解^[15],样品最终剩余物质为炭及 Pd. 与微凝胶(图 5(a))在 360~420 °C 温度范围的热分解相比,微凝胶-纳米 Pd 催化剂(图 5(b),5(c))在相应温度范围内的分解则较为缓慢,可能是因为纳米 Pd 与微凝胶的相互作用有关. 热分析结果测得微凝胶分散液在 pH = 6 时负载(图 5(b))和在 pH = 2 条件下负载(图 5(c)),Pd 的负载量分别为 28.7%、38.9%,pH = 2 时 Pd 的负载量高于 pH = 6 的负载量,是因为在 pH = 2 时微凝胶体系更多的胺基发生质子化,吸附了更多的 PdCl₄²⁻^[16].

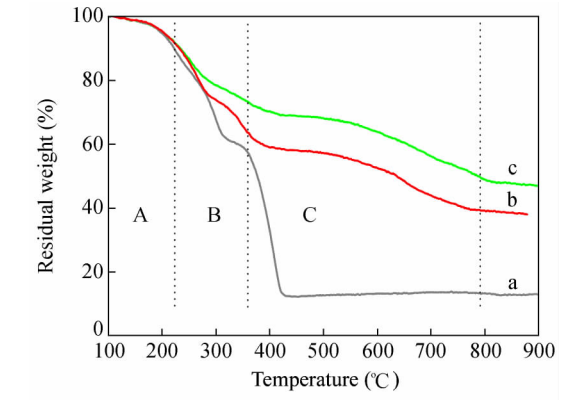


Fig. 5 TGA of PDEA microgel (a), the Pd/PDEA at N: Pd = 1: 1 with pH = 6 (b) and pH = 2 (c)

2. 2 微凝胶-纳米 Pd 催化剂的 pH 响应性能

图 6 是微凝胶和微凝胶-纳米 Pd 催化剂在不同 pH 值下的溶胀率 q 图. 随 pH 值的增大,微凝胶-纳米 Pd 催化剂的溶胀率先下降然后一定的上升,可能是粒子间静电排斥力变得很小发生聚

集^[17]. 微凝胶-纳米 Pd 催化剂相转变点 ($\text{pH} \approx 6.8$) 下降, 主要是由于纳米 Pd 与微凝胶相互作用, 使得相转变点发生变化; 随 pH 值的变化, 微凝胶-纳米 Pd 催化剂与微凝胶的溶胀率几乎一致, 说明微凝胶-纳米 Pd 催化剂保留微凝胶特有的 pH 响应性^[18].

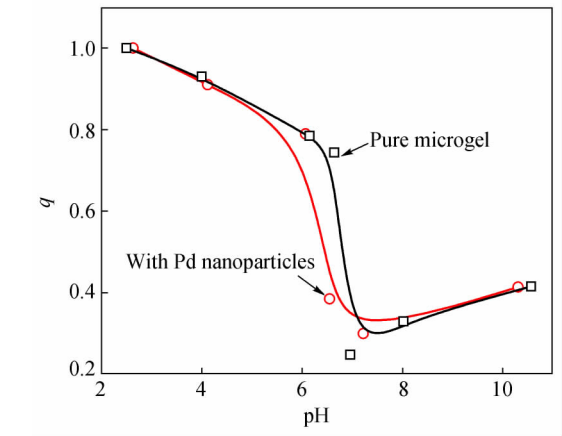


Fig. 6 Variation in deswelling ratio, q , as a function of pH for pure microgels and microgels doped with Pd nanoparticles

2.3 微凝胶-纳米 Pd 催化剂的催化性能及循环利用

2.3.1 微凝胶-纳米 Pd 催化剂催化 4-硝基苯酚

以 4-硝基苯酚的还原反应为特征反应, 采用 UV-Vis 对此还原反应进行动力学研究, 以分析微凝胶-纳米 Pd 催化剂的催化性能. 以 Pd 含量为 38.9% 及 pH 值为 6.0 条件下的微凝胶-纳米 Pd 分散液为催化剂, 不同时刻 NaBH_4 还原 4-硝基苯酚的 UV-Vis 光谱曲线见图 7(a). 从图可以看出, 随着反应时间的进行 4-硝基苯酚的特征吸收峰 ($\lambda = 400 \text{ nm}$) 强度逐渐减小, 4-氨基苯酚的特征吸收峰 ($\lambda = 308 \text{ nm}$) 强度逐渐增强^[19-22]. 当反应进行到约 22 min, 4-硝基苯酚的特征吸收峰基本消失.

图 7(b) 为 Pd 含量为 38.9% 的微凝胶-纳米 Pd 分散液在不同 pH 值下催化还原 4-硝基苯酚的 $\ln(c_t/c_0)$ 与反应时间的线性关系图. 在图 7(b) 中, 随 pH 增大 k_{app} 值的变化可分为 4 个阶段: pH = 2.0 时, 阳离子微凝胶-纳米 Pd 处于最大的溶胀状态, 反应物与微凝胶网络中的纳米 Pd 能够充分接触^[23], k_{app} 值最大; 当 pH 增至 6.0 时, 微凝胶发生收缩, k_{app} 值下降; 当 pH 从 6.0 增至 8.0 时, 微凝胶-纳米 Pd 保持收缩状态, k_{app} 值变化不明显; 当 pH 增至 10.0, 微凝胶-纳米 Pd 粒子间易发

生聚集使得粒径变大, k_{app} 值增大. 在 pH = 2 时, 微凝胶-纳米 Pd 的 k_{app} 值为 $2.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($k_1 = 1.30 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ L}$), 与 Ballauff^[24] 课题组研究微凝胶负载纳米 Pd 催化体系的 k_{app} 值 $1.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($k_1 = 1.01 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ L}$) 相比, 说明微凝胶-纳米 Pd 催化剂具有较好的催化活性.

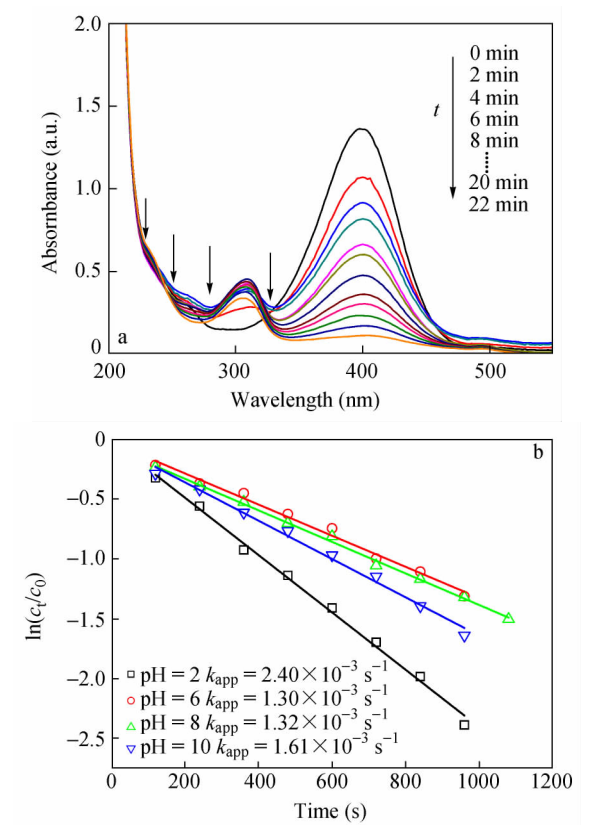


Fig. 7 UV spectra of the catalytic reduction of 4-nitrophenol (a), and the rate constant k_{app} for the reduction of 4-nitrophenol at different pH (b)

2.3.2 微凝胶-纳米 Pd 催化剂的循环使用

阳离子微凝胶-纳米 Pd 可在酸性条件下形成均一相, 在碱性条件下, 通过离心等方法实现循环使用. 表 1 为微凝胶-纳米 Pd 催化剂催化 4-硝基苯酚反应循环使用中的负载量和催化活性的变化. 从表 1 中可以看出, 循环利用多次后, k_1 有所

Table 1 Recycling of pH-responsive colloid supported palladium catalyst in the catalytic reduction of 4-nitrophenol

Run	$k_{\text{app}}^a (\text{s}^{-1})$	$k_1^b (\text{s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ L})$	Content ^c
Fresh use	2.4×10^{-3}	1.30×10^{-1}	38.9%
1 st use	1.8×10^{-3}	1.15×10^{-1}	32.7%
2 nd use	1.1×10^{-3}	1.09×10^{-1}	21.3%

^a Apparent rate constant; ^b Rate constant normalized to the surface of the particles in the system (Eq. 3); ^c The Pd loading of the microgels determined by TGA

减小,可能因为在离心分离过程有少量纳米 Pd 催化剂损失使得负载量下降,导致催化活性下降.

3 结论

通过乳液聚合法制备 pH 响应性阳离子微凝胶,以其为模板将一定量的 Na_2PdCl_4 溶液通过静电作用充分络合到高分子微凝胶的网络结构中, NaBH_4 为还原剂,原位合成法制备微凝胶-纳米 Pd 催化剂. 制备得到的纳米 Pd 的平均粒径约为 3.5 nm;紫外吸收光谱图中, $\text{PDEA-Na}_2\text{PdCl}_4$ 复合

体系在波长 280 nm 出现吸收峰,证明 PdCl_4^{2-} 与微凝胶之间存在相互作用力;以 4-硝基苯酚的还原反应为探针反应,分析微凝胶-纳米 Pd 催化剂的催化性能,微凝胶-纳米 Pd 催化剂还原 4-对硝基苯酚的表观速率常数 k_{app} 为 $2.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($k_1 = 1.30 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ L}$),说明微凝胶-纳米 Pd 催化剂具有较好的催化活性. 此外对阳离子微凝胶-纳米 Pd 催化剂循环使用的负载量和催化活性的变化进行了初步探讨.

REFERENCES

- 1 Morse A J, Dupin D, Thompson K L, Armes S P. *Langmuir*, 2012, 28: 11733 ~ 11744
- 2 Liu R, Milani A H, Freemont T J, Saunders B R. *Soft Matter*, 2011, 7: 4696 ~ 4704
- 3 Yang Zhenfang(杨振芳), Shen Yinghua(申迎华), Du Haiyan(杜海燕). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2013, (7): 928 ~ 933
- 4 Shen Yinghua(申迎华), Liu Huimin(刘慧敏), Li Guoqing(李国卿). *Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报)*, 2011, (8): 1919 ~ 1925
- 5 Hoare T, Pelton R. *Macromolecules*, 2004, 37: 2544 ~ 2550
- 6 Chen X, An YL, Zhao DY, He ZP, Zhang Y, Cheng J, Shi L Q. *Langmuir*, 2008, 24: 8198 ~ 8204
- 7 Zheng PW, Zhang WQ. *J Catal*, 2007, 250: 324 ~ 330
- 8 Lu Y, Proch S, Ballauff M. *J Mater Chem*, 2009, 19: 3955 ~ 3961
- 9 Kim J H, Lee T R. *Chem Mater*, 2004, 16: 3647 ~ 3651
- 10 Suzuki D, Kawaguchi H. *Langmuir*, 2005, 21: 12016 ~ 12024
- 11 Antonietti M, Grohn F, Hartmann J. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1997, 36: 2080 ~ 2083
- 12 Xiang Y Q, Chen D J. *Euro Polym J*, 2007, 43: 4178 ~ 4187
- 13 Pavlopoulou E, Portale K E. *Macromolecules*, 2010, 43: 9828 ~ 9836
- 14 Oishi M, Hayashi H, Uno T, Nagasaki Y. *Macromol Chem Phys*, 2007, 208: 1176 ~ 1182
- 15 Pich A, Karak A, Lu Y, Ghosh AK. *Macromol Rapid Commu*, 2006, 27: 344 ~ 350
- 16 Pavlopoulou E, Portale K E. *Macromolecules*, 2010, 43: 9828 ~ 9836
- 17 Sun Guixiang(孙桂香), Zhang Mingzu(张明祖), Xu Yang(许杨). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 2009, (14): 1685 ~ 1690
- 18 Akamatsu K, Shimada M, Tsuruoka T. *Langmuir*, 2010, 26: 1254 ~ 1259
- 19 Kyoko Kuroda, Tamao Ishida, Masatake Harutaa. *J Mol Catal A: Chem*, 2009, 298: 7 ~ 11
- 20 Welsch, Lu, Ballauff. *Adv Polym Sci*, 2010, 234: 129 ~ 163
- 21 Liu Y Y, Liu X Y, Zha L S. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects*, 2012, 393: 105 ~ 110
- 22 Lv Meili(吕美丽), Li Guoliang(李国梁), Zhang Ying(张颖). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 2011, (20): 2385 ~ 2392
- 23 He Minmin(赫敏敏), Li Chen(李晨), Zhang Ying(张颖). *Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报)*, 2013, (4): 785 ~ 791
- 24 Mei Y, Lu Y, Ballauff M. *Chem Mater*, 2007, 19: 1062 ~ 1069

Preparation and Performance of pH-Responsive Cationic Microgel-Pd Nanoparticles as Catalysts

Dan-feng Ye, Ying-hua Shen^{*}, Zhen-fang Yang, Hai-yan Du, Xu-guang Liu

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract Cross-linked sterically stabilized latexes were synthesized by emulsion polymerization of 2-(diethylamino) ethyl methacrylate using a bifunctional ethylene glycol dimethacrylate cross-linker and a poly-(ethylene oxide)-based macromonomer as the stabilizer. These latexes exhibit reversible swelling properties in water by adjusting the solution pH. At low pH, they exist as swollen microgels as a result of protonation of the tertiary amine units. Deswelling occurs above $\text{pH} = 7$ [the effective pK_a of poly(2-(diethylamino) ethyl methacrylate)], leading to the formation of the original compact latex particles. PDEA-Pd nanocomposite particles were prepared *via in situ* reduction using NaBH_4 as a reducing agent, based upon a polymer microgel template method. pH-responsive microgel-nano metal particle composite system can be prepared for catalyses which proceed under acidic conditions. The composite system of the microgel and the metal nanoparticles form homogeneous phase with the physics reaction, which can effectively improve the catalytic efficiency, and after completion of the reaction the system can be adjusted at alkaling conditions for recycling. TEM, UV-Vis, XRD and TGA were used to characterize Pd particle size, the PDEA- Na_2PdCl_4 composite microspheres interaction, Pd crystal form and Pd loadings. TEM images showed the Pd particle diameter was about 3.5 nm. The rate constant k_{app} for the reduction of 4-nitrophenol in presence of PDEA-Pd nanocomposite particles was studied by UV-Vis spectroscopy, which suggested the PDEA-Pd nanocomposite particles had good catalytic activity. The pH-responsive catalyst can be easily separated from the reaction mixture and readily recovered.

Keywords Cationic microgel, pH-responsive, Pd nanoparticle, Catalytic activity

* Corresponding author; Ying-hua Shen, E-mail: shenyinghua@tyut.edu.cn