

研究简报

TG146.11

TG146.36

 $\gamma$ -射线辐照法制备纳米 Cu-Pd 合金粉末的影响因素刘华蓉<sup>a,\*</sup> 张志成<sup>a</sup> 钱逸泰<sup>b,c</sup> 张曼维<sup>a</sup>(<sup>a</sup> 中国科学技术大学应用化学系, <sup>b</sup> 中国科技大学化学系, $\gamma$ 射线辐照法

中国科技大学结构成份分析中心, 合肥 230026)

铜钯合金  
制备关键词:  $\gamma$ -射线辐照法 纳米粉末 铜-钯合金  
分类号: O614 TB3 TF123

纳米 Cu-Pd 合金粉末在催化<sup>[1-4]</sup>、电导体<sup>[1,5,6]</sup>、导电胶<sup>[1,6]</sup>、传感器<sup>[7]</sup>、气体吸附与分离<sup>[8,9]</sup>等许多方面有着重要用途。其制备方法虽较多<sup>[1-4,11-17]</sup>,但多数方法制备温度较高,难以制得纳米 Cu-Pd 合金。 $\gamma$ -射线辐照还原法简单易行,可在常温常压下操作,J. Belloni 等人<sup>[10]</sup>曾用该法从混合金属盐溶液中得到 Cu-Pd 合金胶体,但其胶粒为亚微米级。我们成功地用  $\gamma$ -射线辐照还原法制备出纳米铜粉<sup>[18]</sup>、钯粉<sup>[19]</sup>和粒径为 10 nm 左右、分布较窄的 Cu-Pd 合金粉末。我们将讨论混合溶液的浓度、组成配比、pH 值以及辐照剂量和 PVA 用量对纳米 Cu-Pd 合金粉末形成的影响。

## 1 实验部分

## 1.1 试剂及仪器

CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, PdCl<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 为分析纯,聚乙烯醇(PVA)为化学纯。XRD: 日本 Rigaku Dmax  $\gamma$ <sub>A</sub> 型 X-射线粉末衍射仪(CuK $\alpha$  石墨单色器);TEM: 日本 Hitachi H-800 型透射电子显微镜(加速电压 200 kV)。

## 1.2 Cu-Pd 合金的制备

将 CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 和 PdCl<sub>2</sub> 以一定配比溶于蒸馏水中,加入过量 NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O,并加入异丙醇以清除辐照产生的自由基,选择 PVA 为表面活性剂以控制粒径大小。通氮除氧后放到 2.59 × 10<sup>13</sup> Bq <sup>60</sup>Co 源中进行辐照。一定时间后取出,将产生的沉淀过滤洗涤干燥,得黑色粉末。

## 2 结果与讨论

主要实验条件与结果列于表 1,产物的平均粒径从 XRD 图上根据 Scherrer 公式<sup>[20]</sup>计算,

收稿日期:1998-03-27, 收修改稿日期:1998-07-14。

国家自然科学基金(No. 5773006)和攀登计划资助项目(No. 860605)。

\* 通讯联系人。

第一作者:刘华蓉,女,30岁,博士;研究方向:纳米材料的辐射化学研究。

合金中铜和钯的含量根据晶格常数估算<sup>[21,22]</sup>。从表1可以看出:

表1 实验条件和结果的关系

Table 1 Correlations between the Experimental Conditions and the Results

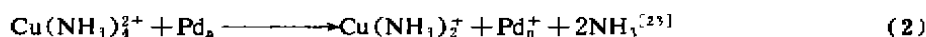
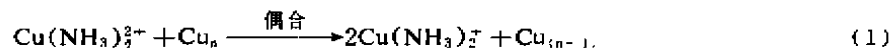
| No. | concentration of mixed solution <sup>a</sup> / (kmol · m <sup>-3</sup> ) |                                                 | ratio of Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> / Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> | irradiation time <sup>b</sup> / h | product  | particle size / nm | lattice parameter $a_0$ / Å | composition / at % |      | yield / % |
|-----|--------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|----------|--------------------|-----------------------------|--------------------|------|-----------|
|     | Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>                          | Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> |                                                                                                            |                                   |          |                    |                             | Cu                 | Pd   |           |
| 1   | 0.008                                                                    | 0.0008                                          | 10 : 1                                                                                                     | 7                                 | alloy    | 6.3                | 3.6966                      | 73.6               | 26.3 |           |
| 2   | 0.006                                                                    | 0.001                                           | 6 : 1                                                                                                      | 7                                 | alloy    | 5.0                | 3.7092                      | 69.6               | 30.4 |           |
| 3   | 0.008                                                                    | 0.002                                           | 4 : 1                                                                                                      | 7                                 | alloy    | 3.8                | 3.7142                      | 68.2               | 31.8 |           |
| 4   | 0.009                                                                    | 0.003                                           | 3 : 1                                                                                                      | 6-8                               | none     |                    |                             |                    |      |           |
| 5   | 0.006                                                                    | 0.002                                           | 3 : 1                                                                                                      | 6                                 | none     |                    |                             |                    |      |           |
|     |                                                                          |                                                 |                                                                                                            | 6.333                             | alloy    | 5.3                | 3.7354                      | 60.0               | 40.0 | 18.9      |
|     |                                                                          |                                                 |                                                                                                            | 7                                 | alloy    | 5.7                | 3.7185                      | 66.4               | 33.6 | 32.9      |
|     |                                                                          |                                                 |                                                                                                            | 8.008                             | alloy    | 7.3                | 3.7047                      | 70.9               | 29.1 | 50.6      |
| 6   | 0.0045                                                                   | 0.0015                                          | 3 : 1                                                                                                      | 7                                 | alloy    | 5.6                | 3.7101                      | 70.0               | 30.0 | 51.0      |
| 7   | 0.003                                                                    | 0.001                                           | 3 : 1                                                                                                      | 6                                 | alloy    | 6.8                | 3.7079                      | 70.7               | 29.3 | 52.4      |
|     |                                                                          |                                                 |                                                                                                            | 7                                 | alloy    | 7.1                | 3.7033                      | 71.3               | 28.7 | 57.5      |
| 8   | 0.0015                                                                   | 0.0005                                          | 3 : 1                                                                                                      | 7                                 | alloy    | 5.3                | 3.6995                      | 73.4               | 26.7 | 67.4      |
| 9   | 0.005                                                                    | 0.002                                           | 2.5 : 1                                                                                                    | 7                                 | alloy    | 4.7                | 3.7500                      | 57.5               | 42.5 |           |
| 10  | 0.004                                                                    | 0.002                                           | 2 : 1                                                                                                      | 7                                 | Pd+alloy |                    |                             |                    |      |           |
| 11  | 0.002                                                                    | 0.002                                           | 1 : 1                                                                                                      | 7                                 | Pd+alloy |                    |                             |                    |      |           |
| 12  | 0.0008                                                                   | 0.0008                                          | 1 : 1                                                                                                      | 7                                 | alloy    | 3.9                | 3.7888                      | 40.0               | 60.0 |           |

a: Isopropanol: 2 kmol/m<sup>3</sup>; PVA: 0.1 wt%; pH>9

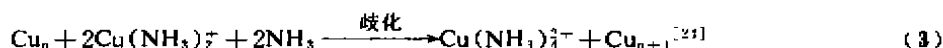
b: Dose rate is 0.87 Gy/s.

## 2.1 混合溶液浓度的影响

当 Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>/Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>=3 时,混合溶液中 Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> 的浓度偏高,辐照得不到产物。这可能是由于在碱性条件下 Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> 的浓度越高,越易与 Cu 或 Pd 原子簇发生如下反应:



而 Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> 的歧化反应



在  $n$  值较小时就和偶合反应达到平衡,因此使得生成的 Cu 或 Pd 原子簇不能长大成颗粒沉淀下来,故得不到产物。

混合溶液的浓度越稀,形成合金所需的辐射剂量越小,而且在相同的辐射剂量下,合金中铜的含量及产率随总浓度的降低而增大。在实验范围内,溶液浓度对粒径的影响较小。但当 Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>/Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>≤2 时,溶液浓度对合金的形成有明显影响(见图1)。浓度偏高有单相 Pd 生成,降低浓度则全形成合金。这可能是由于 Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> 必须全部还原成 Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> 后才有铜原子产生<sup>[23]</sup>,而 Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> 一旦还原成 Pd<sup>+</sup> 后立即被还原成钯原子,因此在剂量率不变的情况下,即单位时间内还原剂的浓度不变,混合溶液浓度的降低使两者的表现还原速率更接近了。

## 2.2 混合溶液中组成配比的影响

从样品 1,2,3,5,9 和 12 可以看出一种趋势,即在相同的辐射剂量下,合金中铜的含量随

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  之比的增大而增加。更有趣的是, 当  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+} \leq 2.5$  时, 在辐射剂量相同的情况下, 合金中铜的含量迅速下降, 钯的含量迅速上升; 当  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+} = 1$  时, 钯在合金中的含量大大超过铜的含量(参看样品 9 和 12)。这些现象都说明: 在这一体系中,  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  的表观辐射还原速率比  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  的大许多倍, 而且先还原出来的钯原子簇能促进  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  离子的还原, 并最终与之形成合金。但若先还原出来的钯数量太多, 而铜原子被还原出来的速度跟不上时, 就会有单相钯生成(如样品 10 和 11)。此外, 当  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  的浓度偏高( $\geq 0.009 \text{ kmol/m}^3$ )时, 它对  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  的还原抑制严重, 故在现有实验条件下未能得到产物(参见样品 4)。

### 2.3 辐射剂量的影响

当混合溶液中  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+} = 3$  时, 合金中 Cu 的含量随辐射剂量的增加而有所增加, 粒径也稍稍变大(见图 2), 其产率随之增加(参见样品 5)。

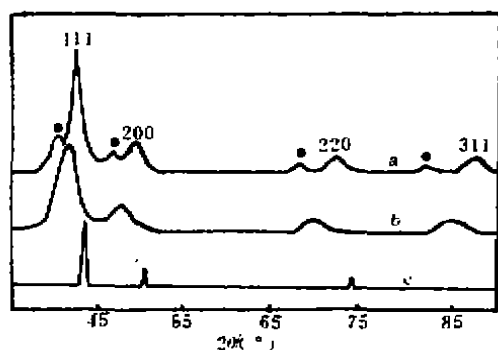
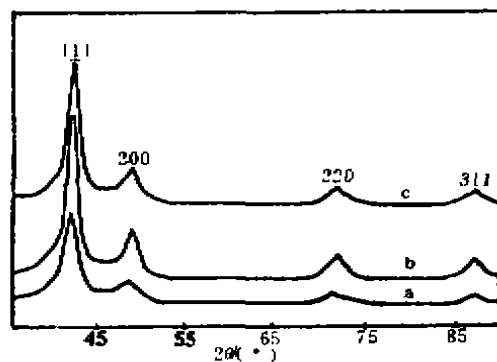


图 1 样品 10(a), 样品 11(b) 和铜(c)的 XRD 图  
Fig. 1 XRD patterns of the sample 10(a + Pd), the sample 11(b) and copper (c)



a:  $1.98 \times 10^4 \text{ Gy}$ ; b:  $2.2 \times 10^4 \text{ Gy}$ ; c:  $2.5 \times 10^4 \text{ Gy}$   
图 2 溶液 5 用不同剂量辐照所得 Cu-Pd 合金的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of Cu-Pd alloys prepared by  $\gamma$ -irradiation of the same solution No. 5 with different doses

### 2.4 其它因素的影响

#### 2.4.1 pH 值

溶液的 pH 值对合金的形成有一定影响。当  $\text{pH} = 5$  时, 被辐射的溶液虽变成棕褐色, 但无沉淀产生; 当  $\text{pH} = 7$  时, 用  $2.5 \times 10^4 \text{ Gy}$  的  $\gamma$ -射线辐照含有  $0.01 \text{ kmol/m}^3 \text{ CuCl}_2$ 、 $0.002 \text{ kmol/m}^3 \text{ PdCl}_2$ 、 $2 \text{ kmol/m}^3$  异丙醇和  $0.1 \text{ wt}\%$  PVA 的溶液时, 有黑色沉淀产生。图 3 表明, 产物是 Cu-Pd 合金, 但其结晶性能较差; 而当  $\text{pH} > 9$  时, 如前所述, 则有利于合金的生成。

#### 2.4.2 PVA 用量

从图 4 可见, PVA 用量的增加可减小合金的粒径(实验条件除 PVA 用量外, 其余同表 1 中溶液 5, 吸收剂量为  $2.2 \times 10^4 \text{ Gy}$ )。TEM 测出的样

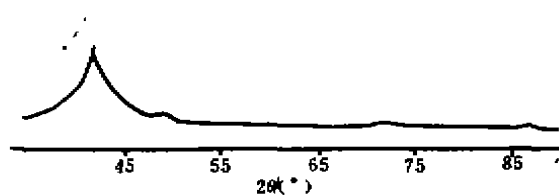


图 3 溶液为中性时所得 Cu-Pd 合金的 XRD 图  
Fig. 3 XRD pattern of Cu-Pd alloy prepared by  $\gamma$ -irradiation of the neutral solution

品的平均粒径列于表 2。

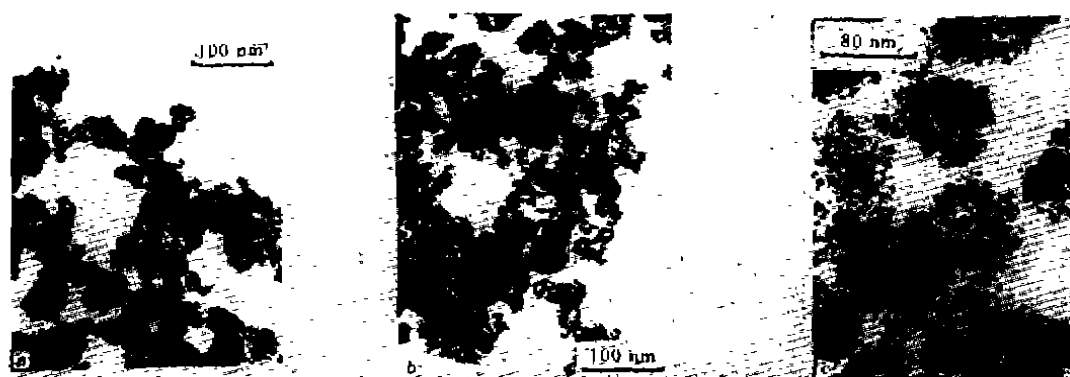


图 4 不同 PVA 用量保护下的 Cu-Pd 合金粒子的 TEM 图

Fig. 4 TEM images of the Cu-Pd alloys protected by the different concentrations of PVA

a: 0 b: 0.02% c: 0.5%

表 2 PVA 用量对 Cu-Pd 合金粒径的影响

Table 2 Effect of the Concentration of PVA on the Particle Size of Cu-Pd Alloy

| Sample No.               | 12 | 13   | 14   | 5   | 15  | 16  |
|--------------------------|----|------|------|-----|-----|-----|
| concentration of PVA/wt% | 0  | 0.02 | 0.05 | 0.1 | 0.2 | 0.5 |
| average particle size/nm | 8  | 7    | 7    | 6   | 5   | 3   |

### 参 考 文 献

- [1] Meguro K., Esumi K. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP* 03215607[91215607].
- [2] Toshima N., Wayg Y. *Chem. Lett.*, **1993**, 1661.
- Wang Y., Liu H., Toshima N. *J. Phys. Chem.*, **1998**, **100**(50), 19533.
- [3] Wu S., Zhu C., Huang W., Zhao W., Zhang S. *Chin. J. React. Polym.*, **1994**, **3**, 89.
- [4] Renouprez A. J., Lebas K., Bergeret G., Rousset J. L., Delichere, P. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1998**, **101**, 1105; Renouprez A. J., Lebas K., Bergeret G., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, **120**, 217.
- [5] Kuehn H., Bos U., Hanns C., Von Kayser K. F. *Ger Offen.*, **1993**, DE 4210900.
- [6] Tani K., Ooshita K. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP*, 08161931[96161931].
- [7] Pyke S. C. *PCT Int. Appl. WO* **1995**, **12**, 811.
- [8] Imai T., Kataoka Y. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP*, 05285357[93285357].
- [9] Yusupova M. K., Zakarina N. A. *Izv. Nats. Akad. Nauk Resp. Kaz., Ser. Khim.*, **1993**, **1**, 26.
- [10] Marignier J. L., Belloni J., Delcourt M. O., Chevalier J. P. *Nature*, **1985**, **317**, 344.
- [11] Armor J. N., Carlson E. J., Carrasquillo G. *Mater. Lett.*, **1988**, **4**, 373.
- [12] Vasan H. N., Rao C. N. R. *J. Mater. Chem.*, **1995**, **5**, 1755.
- [13] Bradley J. S., Hill E. W., Klein C., Chaudret B., Duteil A. *Chem. Mater.*, **1993**, **5**, 254.
- [14] Xu C., Hampden-Smith M. J., Kostas T. T. *Adv. Mater.*, **1994**, **6**(10), 746; *Mater. Rev. Nov. Symp. Proc.*, **1995**, **383**, 263.
- [15] Juszczyk W., Karpinski Z., Lomot D., Pielaszek J. *Pol. J. Chem.*, **1993**, **67**, 1183.
- [16] Giorgio S., Chapon C., Henry C. R. *Langmuir*, **1997**, **13**(8), 2279.
- [17] Katoh M., Shishido M., Suzuki T., Toda M. *Sozai Busseigaku Zasshi*, **1996**, **9**(1), 27.
- [18] Zhu Y., Qian Y., Zhang M., Chen Z. *Mater. Sci. Eng.*, **1994**, **B23**, 116.
- [19] ZHU Ying-Jie(朱英杰), QIAN Yi-Tai(钱逸泰), ZHANG Man-Wei(张曼维), CHEN Zu-Yao(陈祖耀) *Jinshu Xuebao (Chinese J. Met.)*, **1994**, **30**, B259.

- [20]Wagner C. N. J., Aqua E. N. *Advan X-ray Anal.*, 1984, 7, 46.  
 [21]Linde J. O. *Ann. Physik.* 1932, 15, 249.  
 [22]Translated by WU Zi-Qing(吴自勤) *Modern Metal. Vol 2*(现代金属学, 第二卷). Hefei: University of Science and Technology of China Press, 1992, p132.  
 [23]Henglein A. *Chem. Phys. Lett.*, 1989, 154, 473.  
 [24]Ershov B. G., Janata E., Henglein A. *Radiat. Phys. Chem.*, 1992, 39, 123.  
 [25]Khatouri J., Mostafavi M., Amblard J., Belloni J. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, 191, 351.

## EFFECTS OF EXPERIMENTAL CONDITIONS ON THE PREPARATION OF NANOMETER POWDERS OF Cu-Pd ALLOY BY $\gamma$ -IRRADIATION

LIU Hua-Rong<sup>a</sup> ZHANG Zhi-Cheng<sup>a</sup> QIAN Yi-Tai<sup>b,c</sup> ZHANG Man-Wei<sup>a</sup>

(<sup>a</sup>Department of Applied Chemistry, <sup>b</sup>Department of Chemistry, <sup>c</sup>Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

The  $\gamma$ -radiation method has been successfully used to prepare ultrafine powders of Cu-Pd alloy from the solution containing  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  and  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  complex ions. Influences of experimental conditions on the formation of Cu-Pd alloy are discussed. It is discovered that it is beneficial to the formation of Cu-Pd alloy when the concentration of  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  is less than  $0.009 \text{ kmol/m}^3$ , the ratio of  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  is larger than 2 : 1 and  $\text{pH} > 9$ . The lower the concentration of the mixed solution is, the less the required irradiation dose on the formation of Cu-Pd alloy is. The effect of the concentration of polyvinyl alcohol (PVA, a surfactant) on the particle size of Cu-Pd alloy is not obvious under our experimental conditions.

**Keywords:** gamma radiation nanometer powder copper-palladium alloy