

纳米硬脂酸铅(II)配合物的合成和性能研究

洪伟良^{*1} 赵凤起² 刘剑洪¹ 徐雪琼¹ 李翠华¹ 罗仲宽¹

(¹ 深圳大学师范学院化生系, 深圳 518060)

(² 西安近代化学研究所, 西安 710065)

摘要: 采用液相分散沉淀法制备了纳米硬脂酸铅(II)配合物粉体。用热重分析(TG)、X-射线衍射仪(XRD)、透射电镜(TEM)、红外光谱(IR)、激光散射粒径分析仪和元素分析仪对样品的物相、形貌、粒径和组成进行了表征。研究了反应物浓度和分散剂用量对产物粒径的影响, 以及溶剂对产物粒子形貌的影响。用 DSC 考察了纳米硬脂酸铅(II)对吸收药(NC-NG)热分解的催化作用。结果表明: 产物的平均粒径约为 25 nm, 纳米硬脂酸铅(II)配合物对 NC-NG 热分解有明显的催化效果, 它使 NC-NG 的分解峰温降低了 6 °C, 分解热增加了 1 130 J·g⁻¹(约 50.78%)。

关键词: 纳米粒子; 铅; 硬脂酸; 分散沉淀法; 配合物; 燃烧催化剂

中图分类号: O614.43³; O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)02-0197-05

Synthesis and Property of Nanoparticle Pb(II)-Stearate Complex

HONG Wei-Liang^{*1} ZHAO Feng-Qi² LIU Jian-Hong¹ XU Xue-Qiong¹ LI Cui-Hua¹ LUO Zhong-Kuan¹

(¹Department of Chemistry and Biology, Normal College, Shenzhen University, Shenzhen 518060)

(²Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065)

Abstract: The nanoparticle Pb(II)-stearate complex was synthesized by liquid dispersion deposition method using Pb(Ac)₂·3H₂O and stearic acid as the reactants, and the products were characterized by TEM, XRD, TG, DSC, IR and element analysis. The effects of reactive conditions on particle size and morphology were investigated. In addition, the catalytic activity of nanoparticle Pb(II)-stearate complex on the thermal decomposition of nitrocellulose-nitroglycerine(NC-NG) was also determined by DSC. The results showed that the average particle size of the complex was about 25 nm. The peak temperature of thermal decomposition of NC-NG decreased by 6.0 °C, and the decomposition enthalpy ΔH increased by 1 130 J·g⁻¹, due to the effects of nanoparticle Pb(II)-stearate complex.

Key words: nanoparticle; lead; stearic acid; dispersion deposition method; complex; combustion catalyst

金属-硬脂酸配合物是一类重要的化工产品, 广泛用于催化剂^[1]、塑料薄膜光降解剂^[2]、塑料热稳定剂^[3]和船舶涂料等。纳米材料由于粒径小、比表面积大、表面原子多而具有表面效应和体积效应等而具有非常优异的性质^[4,5], 在催化、电磁、光学、化学和生物等领域展现出广阔的应用前景, 可预期纳米金属-硬脂酸配合物的性质非常优良。目前, 纳米催化剂在固体推进剂中的应用已成为新的研究热点之一^[6,7]。

硬脂酸铅(II)配合物是一种重要的固体推进剂的燃烧催化剂^[1], 然而, 纳米金属-硬脂酸配合物的研究仍未见有报道。为了研究纳米硬脂酸铅(II)配合物(PbSt₂)的制备方法及其在固体推进剂中的应用, 本文采用液相分散沉淀法制备出纳米硬脂酸铅(II)配合物, 并考察了配合物对吸收药(硝化棉吸收硝化甘油的混合物, NC-NG)热分解的催化作用。

收稿日期: 2004-08-03。收修改稿日期: 2004-09-30。

国防科技重点实验室基金资助项目(No.51455030303QT5101)。

*通讯联系人。E-mail: hweiliang@263.sina.com

第一作者: 洪伟良, 男, 49岁, 副教授; 研究方向: 纳米材料, 配合物和催化剂。

1 实验部分

1.1 实验仪器和药品

主要试剂: $\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (A.R.), 广州化学试剂厂; 硬脂酸(HSt)(A.R.), 天津市福晨化学试剂厂; 吐温-80(A.R.), 广州化学试剂厂。吸收药(硝化绵吸收硝化甘油的混合物, NC-NG), 西安近代化学研究所提供。普通级 PbSt_2 ($1.5\ \mu\text{m}$), 自制。

仪器: 用荷兰 Philips X' Pert Epitaxy 型 X-射线衍射仪测定样品的相结构(Cu 靶), 用日本 JEM-2010 型透射电镜观察粒子的大小和形貌, 用德国 Elementar 公司 Vario EL 元素分析仪进行元素分析, 用日本岛津 FTIR-8300 红外光谱仪测定样品的红外光谱图。TG-DSC 使用德国 Netzsch TG409 PC 综合热分析仪(空气气氛, 空气流量 $40\ \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)。

1.2 纳米铅的硬脂酸配合物的制备

按物质的量之比 2:1 称取硬脂酸和 $\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 将硬脂酸溶于乙醇中, 醋酸铅溶于 95% 乙醇中, 加热使其完全溶解。在醋酸铅溶液中加入适量的吐温-80 作分散剂, 搅拌混合均匀, 冷却至室温。在激烈搅拌下往醋酸铅溶液中缓慢加入硬脂酸溶液, 生成白色沉淀; 滴加完毕后, 继续搅拌 10 min, 在室温下静置 20 min, 然后过滤, 将滤饼用乙醇作洗涤剂, 在超声波震荡下充分洗涤 5 次。凉干后, 在 $100\ ^\circ\text{C}$ 下恒温干燥 3 h, 研磨得白色粉体。

1.3 热分析实验

用美国 TA 公司 910S 型高压差示扫描量热仪(DSC) 测试纳米 PbSt_2 、NC-NG/纳米 PbSt_2 和 NC-NG 的热分解特性。试样用量 1~2 mg, 升温速度 $10\ ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 压力为 0.1 MPa, 气氛为氮气, 氮气流量 $50\ \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 元素分析

配合物的 C 和 H 元素用元素分析仪分析, Pb 用 EDTA 容量法测定。分析结果(括号内为理论值, %) 为: C 56.01 (55.85)、H 9.16 (9.11)、Pb 26.23 (26.77)。从分析结果计算得出配合物的化学组成为 $\text{PbC}_{36}\text{H}_{70}\text{O}_4$, 符合由 1 个 Pb(II) 与 2 分子配体组成的配合物的分子式: $\text{Pb}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ 。

2.2 XRD 分析

图 1 为 3 种不同条件下制备的硬脂酸铅(II)配合物 PbSt_2 的 X-射线粉末衍射谱图(XRD)。从图中可看

出, 产物的特征衍射峰位置为: 7.22° 、 9.06° 、 10.9° 、 12.74° 、 14.58° 、 16.38° 、 18.3° 、 20.22° 和 21.66° , 与 PDF 标准卡上的硬脂酸铅(II)配合物的 XRD 特征衍射峰相吻合, 说明产物为硬脂酸铅(II)配合物(PbSt_2)。图 1a 是用无水乙醇作溶剂制备的产物的 XRD 图谱, 图 1b 和 c 分别是用 95% 乙醇作溶剂以及不同的硬脂酸浓度所制备的产物的 XRD 图谱。用不同条件制备的 3 种配合物的 XRD 谱图相同, 而且它们的 FTIR 谱也相同, 说明它们是晶型相同的同种物质。另外, 产物的衍射峰强度较弱, 有宽化现象, 说明产物粒径较小。

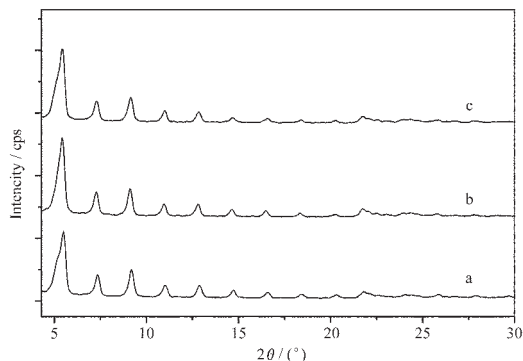


图 1 硬脂酸铅(II)配合物的 X-射线衍射图

Fig.1 XRD patterns of Pb(II)-stearate complexes

(a) solvent: absolute ethanol;

(b), (c) solvent: 95% ethanol.

$c_{\text{Pb}(\text{Ac})_2} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: a. 0.10; b. 0.10; c. 0.05

2.3 TG-DSC 分析

配合物的 TG-DSC 曲线如图 2 所示。从图中可看出, 在 DSC 曲线上, 在 $110\ ^\circ\text{C}$ 处有 1 个小的吸热峰, 而 TG 曲线在这温度上并无失重, 因此该峰应属于产物熔化吸热峰; TG 曲线在 $280\sim 370\ ^\circ\text{C}$ 温度区间内, 有一明显的垂直下降段, 对应于 DSC 曲线上有一个放热峰, 在 $370\sim 460\ ^\circ\text{C}$ 范围内又有一失重台阶,

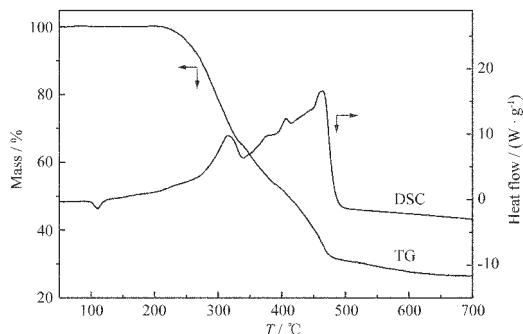


图 2 硬脂酸铅(II)配合物的 TG-DSC 曲线

Fig.2 TG-DSC curve of the Pb(II)-stearate complex

对应于 DSC 曲线上一个较宽的放热峰,这两个阶段均是配合物样品分解氧化的放热反应。分解完全后,最终残余物质量为试样质量的 28.26%。与配合物 (PbSt_2) 分解生成 PbO 的理论值(28.83%)相符。

2.4 FTIR 分析

图 3 是硬脂酸(HSt)和硬脂酸铅(II)配合物(PbSt_2)在 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的 FTIR 谱。由图 3 可知,与硬脂酸相比,在配合物中,有 2 个属于甲基(CH_3)和亚甲基(CH_2)的特征吸收峰 ν_{as} (2850.6 cm^{-1})和 ν_{s} (2918.1 cm^{-1})仍然存在; COOH 的泛频吸收峰 2677.0 cm^{-1} 和羟基面外弯曲振动峰 935.4 cm^{-1} 在配合物中已经消失,说明 COOH 已经去质子化; COOH 的 $\nu(\text{C}=\text{O})$ (1701.1 cm^{-1})和 $\nu(\text{C}-\text{O})$ (1294.1 cm^{-1})这 2 个伸缩振动吸收峰在配合物中已经消失,出现 2 个新的吸收峰 1514.0 cm^{-1} 和 1419.5 cm^{-1} , 它们分别属于羧酸根($-\text{COO}^-$)的 ν_{as} 和 ν_{s} 。这两个特征吸收峰的 $\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$ 值为 94.5 cm^{-1} , 与典型的羧基双齿配位的 $\Delta\nu$ 值(80 cm^{-1})比较接近,由此推知配合物中的羧基氧以双齿配位的方式与 Pb(II) 配位成键^[8]。

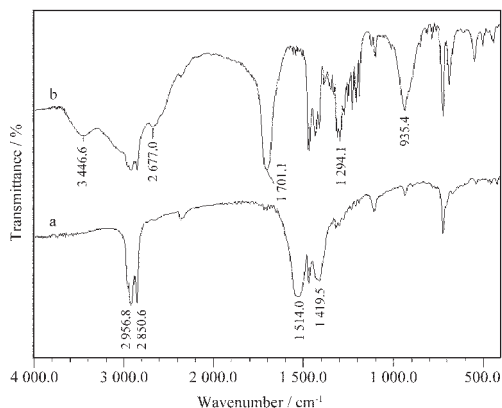


图 3 硬脂酸和配合物的 FTIR 谱图

Fig.3 FTIR spectra of stearic acid and its complex

(a) PbSt_2 ; (b) HSt

2.5 TEM 分析

图 4(a、b、c)分别为使用不同反应条件制备的硬脂酸铅(II)配合物(PbSt_2)的 TEM 照片。图 4a 是用无水乙醇做溶剂所制备的 PbSt_2 配合物,粒子为类球形,分散性好,颗粒粒径最小值约为 10 nm ,最大值约为 30 nm ,平均粒径约为 25 nm ;图 4b 和 c 是用 95%乙醇做溶剂所制备的 PbSt_2 配合物,b 为树枝状姜块形粒子,颗粒粒径最小值约为 20 nm ,长约为 60 nm ,最大值约为 25 nm ,长约为 150 nm ;c 为棒状粒子,最小粒径约为 15 nm ,长约为 60 nm ,最大粒

径约为 25 nm ,长约为 200 nm ,分散性都很好。从图 3c 单个棒粒子的选区电子衍射花样 (ED) 图 3d 可知,用 95%乙醇作溶剂所制备的 PbSt_2 配合物棒状粒子为单晶结构。

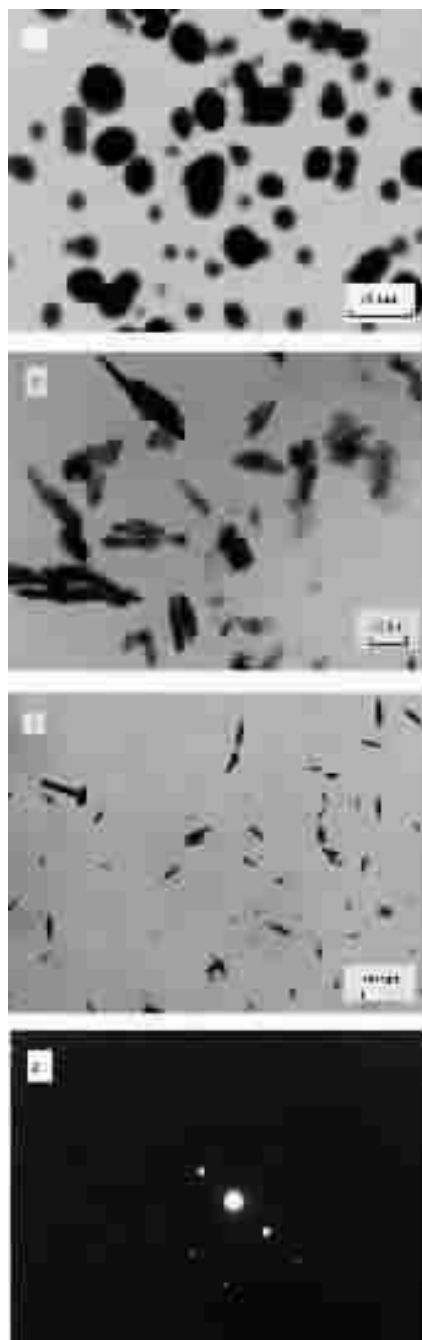


图 4 硬脂酸铅(II)配合物的 TEM 图(a、b、c)和(c)的 ED 图(d)

Fig.4 TEM micrographs (a, b, c) of PbSt_2 complexes and ED pattern (d) for c

(a) solvent: absolute ethanol;

(b), (c) solvent: 95% ethanol.

$c_{\text{Pb}(\text{Ac})_2} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: a. 0.10; b. 0.10; c. 0.05

2.6 反应条件对配合物粒子的粒径和形貌的影响

2.6.1 溶剂对纳米粒子形貌的影响

用不同的溶剂或不同的反应物浓度所得到的纳米 PbSt_2 配合物的晶型均相同 (见图 1 的 XRD 谱), 但是它们的形貌却有很大差别。从图 4 可看出, 采用无水乙醇作溶剂制备的纳米 PbSt_2 配合物的粒子呈球形, 这说明在无水乙醇中, 纳米晶粒在其表面周围能均匀生长, 故形成球状粒子。在 95% 乙醇中, 配合物晶体的生长表现出各向异性, 由于 95% 乙醇含有 5% 的水, 溶剂极性比无水乙醇要大一些, 配合物晶体在某一晶面出现优势生长。但 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 的浓度不同, 配合物晶粒的取向生长又有些差别, 当 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 的浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 形成棒状粒子 (见图 4c); 当 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 的浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 则形成树枝状姜块形粒子 (见图 4b)。其原因可能是, 当 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 的浓度较小时, 新生成的配合物过饱和度小一些, 即晶体生长基元浓度相对小一些, 有利于晶体生长基元在某一方向的取向生长; 当 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 的浓度较大时, 新生成的配合物过饱和度相对较大, 即晶核生长基元浓度较大, 则出现不规则连生的晶核。

2.6.2 硬脂酸浓度对产物粒径的影响

用动态激光光散射粒径分析仪研究了不同硬脂酸浓度制备的纳米配合物的粒径。不改变其他反应条件, 当硬脂酸的浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 所得产物的粒径为 26.5 nm , 这与 TEM 观察得到的结果接近 (见图 4a)。当硬脂酸的浓度降低或增高, 产物的粒径均相应增大。硬脂酸的浓度增大至 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 产物的粒径达到 116.3 nm 。这是因为硬脂酸是一种沉淀剂, 当沉淀剂的浓度适中时, 反应生成的沉淀物达到一定的过饱和度, 这时晶核生成的速度较快, 而且远大于晶核的成长速度, 因此可获得粒径较小的纳米粒子。当沉淀剂浓度增高时, 反应生成的沉淀物过饱和度也随之增大, 晶核成长速度也相应提高, 粒子之间相互碰撞的几率也明显增加, 从而导致晶核的聚集和长大, 所获得的粒子粒径就较大。当沉淀剂浓度降低时, 反应生成的沉淀物过饱和度较小, 晶核生成速度明显降低, 使晶核生长速度大于晶核生成速度, 故形成粒径较大的产物粒子。

2.6.3 分散剂的用量对产物粒径的影响

采用的液相分散沉淀法, 加入分散剂是其中一个必要条件, 分散剂的用量对产物粒径有直接影响。当吐温-80 加入量为 5%(V/V) 时, 沉淀物在溶液中能均匀分散, 形成较稳定的胶体溶液, 所得产物的粒径

约为 25 nm ; 吐温-80 的用量小于或大于 5%(V/V) 时, 产物的粒径逐渐增大, 当吐温-80 的用量 $\leq 3\%$ (V/V) 时, 不能形成稳定的胶体溶液, 沉淀物较快沉降而分层, 其粒径大于 120 nm 。因为分散剂的主要作用是对新生成的配合物粒子进行包裹, 一方面降低了纳米粒子表面自由能, 另一方面形成空间位阻, 有效地阻碍纳米颗粒的迁移和聚集, 从而抑制纳米粒子的长大。当表面活性剂用量适中时, 对生成的纳米粒子能起到有效包裹作用, 可获得粒径较小的纳米粒子。当表面活性剂的用量较少时, 新生成的纳米粒子不能完全被包裹, 无法阻止纳米粒子的频繁碰撞, 导致纳米粒子聚结而长大。当加入表面活性剂的量较多时, 溶液的粘度变大, 新生成的配合物晶核移动速度变得缓慢, 在时间和空间上均有利于晶核的团聚, 故形成粒径较大的粒子。

2.7 纳米硬脂酸铅(II)配合物对吸收药热分解的催化作用

吸收药 (NC-NG) 是固体推进剂的主要成分, 其热分解特性与推进剂的燃烧性能密切相关。通过研究催化剂对 NC-NG 热分解的催化作用可用来预估催化剂的催化效果。

图 5 是纳米 PbSt_2 、NC-NG 和 NC-NG/ PbSt_2 的 DSC 曲线。从图中可看出, 纯的纳米 PbSt_2 在测量温度范围内 ($40 \sim 280 \text{ }^\circ\text{C}$) 位于 $108 \text{ }^\circ\text{C}$ 处有一个小的熔化吸热峰, 除此之外, 未见有放热峰。纳米 PbSt_2 使吸收药的分解峰温降低了 $6.0 \text{ }^\circ\text{C}$, NC-NG/纳米 PbSt_2 的分解热为 $3356 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ (折合为 100% NC-NG 的分解热), 比纯的吸收药的分解热 ($2226 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$) 增加了 $1130 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ (约 50.78%), 而普通级 PbSt_2 使吸收药的

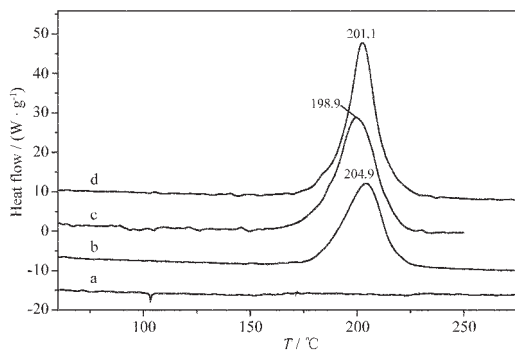


图 5 NC-NG 和 NC-NG/ PbSt_2 的 DSC 曲线
Fig.5 DSC curves of NC-NG and NC-NG/ PbSt_2

(a) PbSt_2 ; (b) NC-NG;
(c) NC-NG/nano- $\text{PbSt}_2=5:1$;
(d) NC-NG/norm- $\text{PbSt}_2=5:1$

分解峰温降低了 3.8 °C,分解热增加了 417 J·g⁻¹。可见纳米 PbSt₂ 对吸收药的热分解具有很好的催化作用,而且其催化作用明显大于普通级 PbSt₂。因为纳米催化剂粒径小,比表面积大,晶粒存在许多点阵缺陷,成为高活性的反应中心。另外分子中的有机基团使纳米粒子具有一定的疏水性,与吸收药有较好的相容性,使纳米催化剂能在吸收药中分散,从而增加与吸收药的接触面积,所以其催化作用能显著提高。

3 结 论

(1) 采用液相分散沉淀法可制得分散性好的纳米配合物 PbSt₂ 粉体。加入分散剂是该方法中的一个必要条件,分散剂(吐温-80)加入量为 5%(V/V)时,所得产物的粒径最小;吐温-80 的用量小于或大于 5%(V/V),产物的粒径均相应增大。

(2) 反应物的浓度对产物的粒径有明显的影响。当硬脂酸的浓度为 0.10 mol·L⁻¹ 时,所得产物的粒径最小,硬脂酸的浓度降低或增高,产物的粒径均相应增大。

(3) 溶剂对产物粒子的形貌有较大影响。用无水乙醇作溶剂制备的纳米 PbSt₂ 配合物的粒子呈球形,而用 95%乙醇作溶剂则得到棒状粒子。

(4) 纳米配合物 PbSt₂ 使吸收药分解峰温降低了 6 °C,分解热增加 1 130 J·g⁻¹(约 50.78%)。其催化作用明显大于普通级 PbSt₂。

参考文献:

- [1] WANG Bo-Xi(王伯羲), FENG Zeng-Guo(冯增国), YANG Rong-Jie(杨荣杰). *Theory on Combustion of Explosives and Propellants* (火药燃烧理论). Beijing: Beijing Institute of Technology Press, **1997**.309,357
- [2] YU Fa-Quan(喻发全), YAO Shu-Ren(姚树人). *Wuhan Huagong Xueyuan Xuebao* (J. Wuhan Inst. Chem. Tech.), **2001**,**23**(4):5~7
- [3] ZHENG Yu-Ying(郑玉婴), CAI Wei-Long(蔡伟龙), WANG Liang-En(王良恩). *Fuzhou Daxue Xuebao* (J. Fuzhou University), **2003**,**30**(2):230~233
- [4] Huynh W U, Dittmer J J, Alivisatos A P. *Science*, **2002**,**295**: 2425~2427
- [5] ZANG Li-De(张立德), MU Ji-Mei(莫季美). *Nanometer Materials and Nanometer Structure* (纳米材料和纳米结构). Beijing: Science Press, **2002**.
- [6] HONG Wei-Liang(洪伟良), LIU Jian-Hong(刘剑洪), TIAN De-Yu(田德余), et al. *Wuji Huaxue Xuebao* (Chin. J. Inorg. Chem.), **2004**,**20**(3):278~282
- [7] ZHU Jun-Wu(朱俊武), ZHANG Wei-Guang(张维光), WANG Heng-Zhi(王恒志), et al. *Wuji Huaxue Xuebao* (Chin. J. Inorg. Chem.), **2004**,**20**(7):863~867
- [8] Nakamoto K, Translated by HUANG De-Ru(黄德如), WANG Ren-Qing(汪仁庆). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (无机和配位化合物的红外拉曼光谱). Beijing: Chemical Industry Press, **1986**.