

纳米钯粒子的超声制备与表征

谭德新 王艳丽 徐国财*
(安徽理工大学化学工程系, 淮南 232001)

关键词: 超声化学; 纳米钯; 十二烷基硫酸钠; 氯化钯

中图分类号: O614.82⁺3; O644.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)10-1921-04

Sonochemical Preparation and Characterization of Nano-Pd Particles

TAN De-Xin WANG Yan-Li XU Guo-Cai*

(Department of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan, Anhui 232001)

Abstract: Monodispersed nano-Pd particles were prepared by sonochemical reduction of a 1:12 molar mixture of palladium(II) chloride (PdCl_2), and sodium dodecyl sulfate (SDS) in double deionized aqueous solution. The reducing substance was characterized by transmission electron microscopy (TEM) with selected area electron diffraction (SAED), Fourier transform infrared (FTIR) and X-ray photo electron spectroscopy analysis (XPS). The results show that the reduction of Pd(II) to metallic Pd is achieved and that the obtained suspensions have a long life period. The Pd nanoparticles are highly dispersed and uniform in size (in the range of 1~10 nm). The protective effect of SDS for Pd nanoparticles was investigated and the results indicate that there are interactions between Pd and SDS.

Key words: sonochemical; nano-Pd; sodium dodecyl sulfate; palladium(II) chloride

0 引 言

近年来, 纳米材料因为在化学、光学、电学和磁学等性质方面具有诸多优越的性能受到人们的广泛关注^[1]。纳米钯作为良好的储氢材料、导电浆料, 特别是多相催化材料而备受瞩目。制备纳米钯的技术亦随其在多相催化领域的应用而显得越发重要。目前制备不同形状和尺寸的纳米钯颗粒的方法有: 在 NaBH_4 的作用下化学还原 PdCl_2 ^[2]; 磁力搅拌还原 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ^[3] 及超声还原 PdCl_2 ^[4] 等等。为了阻止纳米钯粒子的团聚, 在这些制备过程中常添加一种或多种表面活性剂^[5]。其中超声方法以其特有的能量作用

形式已发展成为制备纳米金属粒子的一种新型技术, 相关的报道也较多。我们已利用超声技术合成了纳米银粒子^[6]和 Ga/PMMA 核壳复合粒子^[7]等。在各种介质存在下的钯盐反应溶液^[8-10]中通过超声技术制备纳米金属钯粒子, 比其它方法所制备的纳米粒子具有更小的粒径和更窄的粒径分布, 但是这些方法中或者使用了还原剂, 诸如溴化肉豆蔻基三甲胺, 抗坏血酸等; 或者在一定的惰性气氛保护下制备纳米钯颗粒, 使制备体系变得复杂。本工作研究了在没有任何保护气氛且不加还原剂的情况下, 以十二烷基硫酸钠(SDS)作为分散稳定剂, 以水为介质, 氯化钯为反应前躯体在超声作用下制备出单分

收稿日期: 2006-06-12。收修改稿日期: 2006-08-10。

教育部科技基金重点项目(No.206064); 安徽省教育厅自然科学基金(No.2005kj015zd); 安徽理工大学青年科学研究基金(No.200517)资助。

*通讯联系人。E-mail: gcxu@aust.edu.cn

第一作者: 谭德新, 男, 29 岁, 硕士; 研究方向: 高分子材料改性。

散的纳米钯颗粒,并用 TEM、SAED、FTIR、XPS 等进行了表征。

1 实验部分

1.1 主要原料

氯化钯(PdCl₂, A.R., 陕西开达股份有限公司); 十二烷基硫酸钠(sodium dodecyl sulfate, C.P., 广东西陇化工厂)。

1.2 实验仪器

TY98-III 超声波仪(频率为 20 kHz, 输出功率 200~1 200 W 连续可调), 宁波新芝科技股份有限公司; H-800 型透射电子显微镜(点分辨率为 0.37 nm, 线分辨率为 0.14 nm), 日本日立公司; VECTOR 33 傅立叶变换红外光谱仪, 德国 Bruker 公司; Thermo ESCALAB 250 X 射线光电子能谱仪, 美国热电公司; PHs-2c 型酸度计, 上海大中分析仪器厂; 反应器自行设计。

1.3 纳米钯粒子的制备

1.3.1 未加分散剂 SDS 的纳米钯粒子的制备

称取 30 mg 的 PdCl₂ 于 100 mL 的烧杯中, 加入 60 mL 的二次去离子水, 然后将其放入自行设计的反应器内, 温度控制在 45 ± 2 °C, 开启超声波仪, 控制超声输出功率在 200 W 左右, 在不加任何还原剂和分散剂的情况下超声反应 60 min, 得到黑色悬浮液, 停止超声。

1.3.2 添加分散剂 SDS 的纳米钯颗粒的制备

以 1:12 的物质的量的比例称取 PdCl₂ 和 SDS 于 100 mL 的烧杯中, 加入 50 mL 的二次去离子水配成反应体系。在上述的温度范围和输出超声功率下超声反应 60 min, 得到黑色悬浮液, 停止超声。

1.4 表征及性能测试

1.4.1 酸度计

反应前后各称取 2 mL 反应液, 通过酸度计测 pH。

1.4.2 TEM 样品制备

取所制得的悬浮液约 2 mL, 超声分散 10 min, 然后取少量液体于 300 目铜网上, 待其干燥后进行 TEM 测试, 加速电压为 200 kV, 放大倍数为 10 万倍。

1.4.3 FTIR 样品制备

将所制得的样品洗去未作用的 SDS, 于 102 °C、0.04 MPa 真空度下干燥 10 h, 然后做 KBr 压片, 直径为 13 mm, 用量约 2.0 mg。收集范围 950~4 000

cm⁻¹, 分辨率为 0.6 cm⁻¹, 收集 6 次测其红外吸收光谱。

1.4.4 XPS 分析

样品处理条件与 FTIR 相同, 之后取微量待测粉末粘附在双面胶上进行 XPS 测试, 扫描表面元素并分析各元素化合价态。分析室真空度为 2×10^{-7} Pa; 采用单色化的 Al K α 作为 X 射线激发源, 功率 150 W, 阳极靶高压 15 kV, 能量分辨率以金属银 3d_{5/2} 峰的半高宽(FWHM)等于 0.6 eV 为标准, 以烃基碳 C1s 电子结合能为 284.6 eV 作内标。

2 结果与讨论

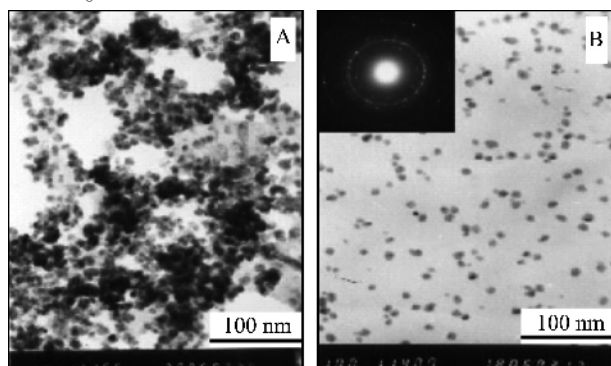
2.1 反应体系颜色及 pH 变化分析

随着超声反应时间的延长, 添加有 SDS 的反应体系颜色由最初的浅黄色逐渐转为深褐色, 颜色变化明显快于未添加 SDS 反应体系。通过酸度计测量, 反应前后 pH 发生了明显的变化, 由反应前的 6.70 变化为反应后的 2.45。一般而言, 超声水溶液时, 水在超声辐射的作用下生成·OH 和·H, 当超声含有 SDS 的 PdCl₂ 水溶液时, SDS 在超声辐射作用下易发生热裂解, 产生·CH₃、·CH₂R 等自由基^[12,13]。整个反应体系还原自由基的个数增多, 加快了还原速率。在一定比例的有机物水溶液中, Pd²⁺还原速率甚至相当于纯水溶液中的 13~58 倍^[13]。同时溶液中 H⁺活度增加, pH 降低, 酸度增加。伴随超声反应的进行, 二价钯离子逐渐减少, 纳米钯单质逐渐增多。反应结束后, 目测表明, 纳米钯悬浮液因吸收可见光而逐渐变为黑色, 悬浮液的稳定性较好, 与 Ca'rdenas-Trivino 研究结果相一致^[14]。

2.2 TEM 表征

图 1 为纳米金属钯的 TEM 图。由图 1A 可知, 在未加 SDS 的情况下, 超声还原制备的纳米钯粒子形状不规则, 粒径约在 1~20 nm, 分布范围较宽, 而且纳米粒子团聚在一起, 分散性差。而在图 1B 中, 可以看到在添加 SDS 的反应体系中, 超声还原得到的纳米金属颗粒具有良好的分散性。粒子形状基本上为球形, 粒径范围较窄, 大约在 1~10 nm 之间, 团聚状况得到明显改善, 纳米粒子分散比较均匀。从 B 图中的电子衍射分析可知, 金属钯为面心立方晶系多晶结构。根据电子衍射基本公式($d=K/R$)及电镜常数(等于 21.83)计算相应晶面间距 d 的大小, 分别为 0.224 79、0.193 45、0.137 84 nm, 其数值与文献(JCPDS 卡片 No.5-681)的(111)、(200)、(220)晶面的晶

面间距 d 值相吻合, 进一步确认该纳米粒子为金属钯颗粒。



(A) Nano-Pd without SDS

(B) Nano-Pd with SDS and SAED pattern

图 1 纳米钯的 TEM 图

Fig.1 TEM images of the nano-Pd

2.3 红外光谱分析 (FTIR)

图 2 为实验制得的纳米钯/SDS 和纯 SDS 粉末的红外光谱图。由 (a) 可知, 3473 cm^{-1} 附近宽而强的吸收峰是由于羟基伸缩振动而引起的; 2962 cm^{-1} 和 1384 cm^{-1} 附近分别为饱和甲基碳氢键不对称伸缩振动的吸收峰和剪式弯曲振动吸收峰; 2917 cm^{-1} 和 2854 cm^{-1} 附近为亚甲基碳氢键伸缩振动吸收峰; 1656 cm^{-1} 为 SDS 表面吸附水中羟基的弯曲振动吸收峰; 在 (b) 的红外吸收谱图中发现, 在 1734 cm^{-1} 处, 出现了一个新吸收峰, 此峰为羧基伸缩振动吸收峰, 根据超声作用机理^[8,15,16], 空化泡崩溃时, 将产生瞬间的高温 ($\sim 5000\text{ K}$) 和高压 ($\sim 20\text{ MPa}$), 并伴随强烈的冲击波和 (或) 时速达 400 km 的射流, 超声过程中极高的能量可以促使物质发生化学变化, 对本体系而言, SDS 在超声作用产生还原性自由基的同时, 在局部的高温高压下还发生了如下反应^[17]:

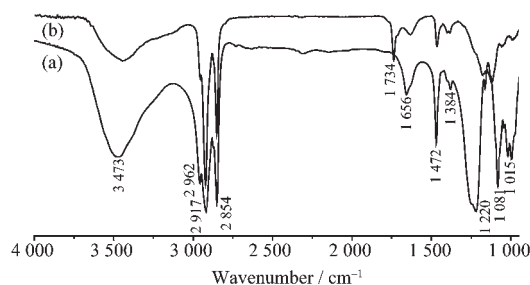
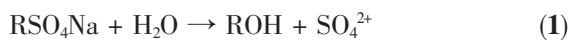


图 2 纯 SDS 和纳米 Pd/SDS 复合样品的红外光谱

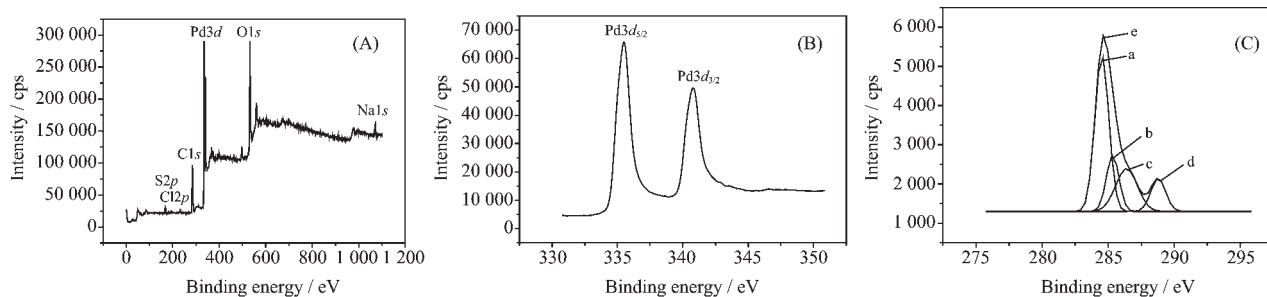
Fig.2 FTIR spectra of pure SDS and nano-Pd/SDS composite



生成了十二醇, 十二醇与钯离子进一步反应, 部分被氧化成了十二酸, 酸中的羧基与金属表面发生相互作用, 使十二烷基链结晶有序的吸附在金属钯粒子表面, 防止了纳米粒子的团聚。 1472 cm^{-1} 附近为亚甲基的弯曲振动峰; 硫酸根基团的 S-O 结构的不对称伸缩振动位于 1220 cm^{-1} ; 对称伸缩振动位于 1081 cm^{-1} 和 1015 cm^{-1} 。(b) 和 (a) 相比, SDS 的 $2917, 2854, 1472\text{ cm}^{-1}$ 等峰位基本没有变化, 但 (a) 中的 $1220, 1081$ 和 1015 cm^{-1} 等处的吸收峰在 (b) 中消失了, 而同时在 (b) 中 1150 cm^{-1} 处出现了宽的吸收峰, 这可能是 SDS 中 -O-S 键在超声过程中发生了断裂, 从而使 -S-O 键吸收峰发生了改变, 如反应式 (1)、(2) 所示。

2.4 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析

图 3 为纳米钯/SDS 粉末的 XPS 谱图。以有机烃基碳 $\text{C}1s$ 电子结合能等于 284.6 eV 作内标, 图 3 (A) 为纳米钯/SDS 粉末的 XPS 全谱图, 在试样表面探测到 C、O、Na、Pd、Cl、S 等元素; 图 3 (B) 为金属钯的 $\text{Pd}3d$ 谱图, 335.48 eV 处的能谱峰为 $\text{Pd}3d_{5/2}$ 峰, 比标准 $\text{Pd}3d_{5/2}$ 能谱峰位 (335.1 eV) 增大 0.38 eV , 向高结合能方向移动, 说明钯元素的化学环境发生了



(A) Wide scanning XPS spectra of nano-Pd/SDS powder; (B) XPS spectra of Pd3d; (C) XPS fitting curve of C1s

图 3 纳米钯/SDS 粉末的 XPS 谱

Fig.3 XPS spectra of nano-Pd/SDS powder

改变,可能是与其它原子发生了配位作用失去部分电子,价电子的电子云密度减小,对内壳层电子的屏蔽效应也减小,从而使内壳层电子的结合能增加。图 3(C)为 $C1s$ 谱的拟合图。其中 a 表示为烷基碳 ($-CH_3$ 、 $-CH_2$ -等) $C1s$ 结合能谱峰;b 表示为与羟基连接的碳 ($-CH_2-OH$) $C1s$ 结合能谱峰;c 为羰基中的碳 ($-C=O$) $C1s$ 结合能谱峰,它可能来源于试样表面吸附的十二酸和其它杂质;d 为羧基中的 $C1s$ 元素能谱峰,进而肯定了反应过程中生成有羧基,但此羧基 $C1s$ 结合能偏大,与 IR 分析相结合,有可能是受金属 Pd 原子的影响,与羧基中的氧发生了吸附作用^[18],使各自结合能产生相应化学位移。e 表示为四种化学环境碳 $C1s$ 能谱的叠加峰。

3 结 论

以氯化钯为反应前驱体,水为介质,通过加入一定量的 SDS 稳定剂,利用超声波还原、引发的作用,制得高度分散、稳定的金属钯纳米颗粒。TEM 表明,纳米钯粒子粒径范围较窄,在 1~10 nm。FTIR 和 XPS 结果表明,SDS 与金属 Pd 纳米粒子存在一定的相互作用,这也是纳米钯分散体系比较稳定的原因所在。

参考文献:

- [1] XU Guo-Cai(徐国财). *Introduction to Nanoscience and Technology*(纳米科技导论). Beijing: High Education Press, **2005**.
- [2] Jana N R, Wang Z L, Pal T. *Langmuir*, **2000**,**16**:2457~2463
- [3] Luo C, Zhang Y, Wang Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**,**229**: 7~12
- [4] Chen W, Cai W, Lei Y, et al. *Mater. Lett.*, **2001**,**50**(2~3):53~56
- [5] Semagina N, Joanner E, Parra S, et al. *Appl. Catal. A*, **2005**, **280**(2):141~147
- [6] XIONG Jin-Yu(熊金钰), XU Guo-Cai(徐国财). *Jinshu Gongneng Cailiao*(*J. Metallic Functional Materials*), **2004**,**11** (2):38~42
- [7] XU Guo-Cai(徐国财), WANG Zhen-Ping(王贞平), XIONG Jin-Yu(熊金钰). *Xiandai Huagong*(*Modern Chemical Industry*), **2006**,**26**(2):37~40
- [8] Arul D N, Gedanken A. *J. Mater. Chem.*, **1998**,**8**(2):445~450
- [9] Abderrafik N, Jean-Luc R. *J. Phys. Chem B*, **2006**,**110**:383~387
- [10] QIU Xiao-Feng(邱晓峰), ZHU Jun-Jie(朱俊杰). *Wuji Huaxue Xuebao*(*Chin. J. Inorg. Chem.*), **2003**,**7**(19):766~769
- [11] Okitsu K, Yue A, Tanabe S, et al. *Chem. Mater.*, **2000**,**12**: 3006~3011
- [12] Alegria A E, Lion Y, Kondo T, et al. *Phys. Chem.*, **1989**,**93**: 4908~4913
- [13] Okitsu K, Bandow H, Maeda Y. *Chem. Mater.*, **1996**,**8**:315~317
- [14] Galo C T, Rodrigo A, José R G, et al. *J. Colloid Polym. Sci.*, **2004**,**282**:1206~1212
- [15] Suslick K S, Shoe S B, Cichovlas A A, et al. *Nature.*, **1991**, **353**:414~416
- [16] LI Yan-Sheng(李延盛), YIN Qi-Guang(尹其光). *Sonochemistry*(超声化学). Beijing: Science Press, **1995**.
- [17] Wang W L, Wang Y Y, Wan C C, et al. *Physicochem. and Eng. Aspect.*, **2006**,**275**:11~16
- [18] Szaraz I, Forsling W. *Langmuir*, **2001**,**17**:3987~3996