



由乙氧基铅配合物制备纳米 PbO

朱传高^{*,1} 王凤武¹ 褚道葆²

(¹ 淮南师范学院化学系, 淮南 232001)

(² 安徽师范大学有机化学研究所, 芜湖 241000)

关键词: 电解; 乙氧基铅配合物; 溶胶-凝胶; 纳米 PbO

中图分类号: O614.43+3; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)02-0335-04

Preparation of Nano-PbO from Ethoxy-lead Complex

ZHU Chuan-Gao^{*,1} WANG Feng-Wu¹ CHU Dao-Bao²

(¹ Department of Chemistry, Huainan Normal College, Huainan, Anhui 232001)

(² Institute of Organic Chemistry, Anhui Normal University, Wuhu, Anhui 241000)

Abstract: Lead complex was directly synthesized by electrochemical dissolution of lead in a cell without separating the cathode and anode. The product was characterized by FTIR, Raman spectra and ¹H NMR. The xerogel was prepared by a direct sol-gel of the electrolyte solution and then dryness of it. The xerogel was heated at 450 °C for 2 h to obtain the nano-PbO powder. FTIR, XRD, and TEM were used to investigate the structure of nano-PbO. The results show that the lead complex is Pb(OEt)₂(acac)₂, which contains acac⁻ group and could prevent the precursor from hydrolysis and sintering during the calcinations process. The nano-PbO of 20~30 nm was thus obtained in a high purity by drying at 450 °C.

Key words: electrolysis; ethoxy-lead complexes; Sol-gel, Nano-PbO

0 引言

纳米 PbO 是催化效果较好的固体推进剂的燃速催化剂, 它能提高燃速、降低压强指数。以金属醇盐为主要原料, 通过溶胶-凝胶(Sol-gel)法可以在低温下有效合成纯度高、粒度分布均匀、具有特殊结构的纳米粉体^[1]。传统方法合成醇盐是以 MX_n [X 为 Hal, R, H, NR₂, N(SiMe₃)₂, O, OR] 等与醇进行交换反应^[2-4], 由于存在过程复杂、产率低、纯度达不到要求及后续分离繁琐等缺点, 醇盐的应用受到限制。因此, 研究可溶性金属醇盐配合物的新型合成方法具有重要的实际意义。

电化学方法制备金属醇盐是以惰性电极为阴极, 以欲制备的金属醇盐的相应金属为阳极, 在电解液中加入少量电解质, 通电使阳极溶解制备金属醇盐。电化学方法制备金属醇盐在国外鲜有报道^[5], 在国内已制备出 Ti、Al、Ni 及 Mg 等金属醇盐, 并通过溶胶-凝胶法成功地制备了颗粒均匀、粒径小的纳米粉体^[6]。这种方法制备的金属醇盐的纯度高, 后处理容易^[7,8]。

本工作采用铅金属为“牺牲”阳极, 在有机电解液中加入一定量的乙酰丙酮, 有利于铅金属醇盐的稳定以及在水解与加热过程中克服团聚现象。铅醇盐配合物 Pb(OEt)₂(acac)₂ 经红外光谱、拉曼光谱和核

收稿日期: 2006-09-14。收修改稿日期: 2006-11-15。

安徽省高校自然科学基金重点项目(No.2005KJ019ZD)和淮南师范学院科研重点项目(No.2006LKP01ZD)资助。

*通讯联系人。E-mail: zhucg88@126.com

第一作者: 朱传高, 男, 37 岁, 讲师, 硕士; 研究方向: 纳米材料合成及电化学研究。

磁共振测试。将电解液直接水解经 Sol-gel 制备纳米 PbO, 采用 XRD, TEM 表征产物结构。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

试剂均为分析纯, 中国医药(集团)上海化学试剂公司出品。醇、乙酰丙酮和有机胺导电盐使用前均进一步除水; 石英亚沸蒸馏水, 实验室自制; 铅金属经除油、活化后作为“牺牲”阳极。电解电源采用 HYL-A 型直流电源(延吉市永恒电化学仪器厂); 电解槽为自行设计的两电极无隔膜玻璃电解槽。AL-808P 型程序控温仪(厦门宇光电子技术有限公司)。前驱体结构利用 Nicolet 公司 AVATAR360 型傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)测定, 中间放置待测金属醇盐的石蜡油溶液。在惰性气氛下前驱体密封在毛细玻璃管中测定其拉曼光谱, 采用 Labram I 型共聚焦显微拉曼系统(Dilor, France), 激发线波长为 632.8 nm 的 He-Ne 激光器。EM-3601 型核磁共振仪(CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标)。PE-2400 型元素分析仪分析前驱体元素含量。采用日本 SHIMADZU 公司制造的 XD-3A 衍射仪检测纳米 PbO 微晶的结构, Cu K α ($\lambda=0.15406$ nm), 速度为 4°·min⁻¹。在 HITACHI H-600 电子透射显微镜上测试纳米 PbO 粉体的基本形貌, 样品用无水乙醇超声分散, 点样于铜网上。

1.2 实验方法

铅金属经打磨, 依次用无水乙醇、乙酰丙酮洗涤后作为“牺牲”阳极待用。在干燥的氩气保护下, 阴、阳极平行放置在 80 mL 无隔膜电解槽, 电解槽装备一个回流冷凝管。阳极面积为 2~4 cm², 阴极面积为 6 cm²。将乙醇和乙酰丙酮(1~10 vol%) 混合溶液分别配置成 0.03 mol·L⁻¹ 的四丁基溴化胺溶液, 电解合成时控制电流密度为 400 A·m⁻², 在温度为 40~50 °C 电解 6 h, 得到铅醇盐配合物。

将含有 Pb(OEt)₂(acac)₂ 的电解液采用氨水调节 pH 值为 8.0 左右, 强烈搅拌 18 h 后电解液形成胶状物, 将此胶状物用无水乙醇清洗, 以 3 000 r·min⁻¹ 的离心速度进行沉降分离。对下层胶状物醇洗、离心分离 2 次。放置陈化, 得到具有弹性的胶体, 真空干燥 12 h, 得到分散的粉体。将此粉体放入坩埚置于马弗炉内, 以 10~20 °C·min⁻¹ 的速度升温, 在达到 450 °C 时燃烧 2 h, 自然退火至室温后, 得到纳米 PbO 粉体。

2 结果与讨论

2.1 铅醇盐配合物的结构表征

图 1 是电合成产物 Pb(OEt)₂(acac)₂ 的拉曼光谱。在 2 953 和 2 874 cm⁻¹ 附近是 C-H 键的拉曼谱峰, 1 562 cm⁻¹ 附近有双配位的乙酰丙酮基团中 C=O 键的拉曼谱峰, 1 518 cm⁻¹ 附近有乙酰丙酮基中 C=C 键的谱峰, 在 1 247 和 1 062 cm⁻¹ 附近是 Pb-O-C 中 C-O 键的拉曼谱峰, 产物在 513~674 cm⁻¹ 处有拉曼散射, 此为 Pb-O 键的拉曼特征谱峰。

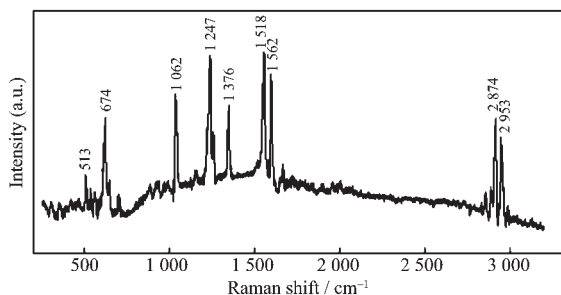


图 1 电合成产物 Pb(OEt)₂(acac)₂ 的拉曼光谱

Fig.1 Raman spectrum of Pb(OEt)₂(acac)₂ prepared by electro-synthesis

图 2(a) 是铅醇盐配合物 Pb(OEt)₂(acac)₂ 的红外光谱, 在 2 974, 2 897 和 2 821 cm⁻¹ 处有 C-H 键的伸缩振动, 1 495 和 1 370 cm⁻¹ 之间有甲基变形振动吸收峰, 在 1 256 和 1 024 cm⁻¹ 附近有末端醇氧键 Pb-O-C 中的 C-O 键的振动, 700 cm⁻¹ 以下是 Pb-O 的振动吸收峰, 铅醇盐配合物在 1 580 和 1 505 cm⁻¹ 附近有双配位的乙酰丙酮基团中 C=O 键和 C=C 键的谱峰。由于乙酰丙酮分子中连接 2 个羰基的亚甲基上的氢有酸性, 在金属醇盐强碱性条件下脱氢形成碳负离子, 并进一步与金属离子形成稳定螯合物, 起到

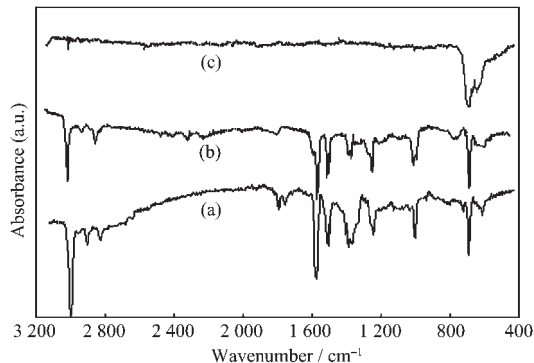


图 2 前驱体 Pb(OEt)₂(acac)₂(a)、干凝胶(b)及纳米 PbO (c) 的红外光谱

Fig.2 FTIR spectra of the precursor Pb(OEt)₂(acac)₂ (a), xerogel (b) and nano-PbO (c)

稳定金属醇盐的作用^[9,10]。乙酰丙酮在阴极上发生如下反应:

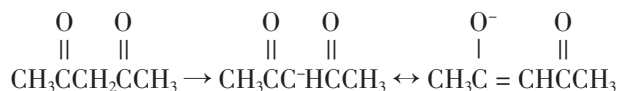


图3是 $\text{Pb}(\text{OEt})_2(\text{acac})_2$ 的核磁共振 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz), δ : 5.31 (s, 2H), 3.49 (q, $J=7.7$ Hz, 4H), 2.12 (s, 6H), 1.36 (s, 6H), 1.17 (t, $J=7.1$ Hz, 6H), 与文献^[11]提供的 $\text{Ti}(\text{OEt})_2(\text{acac})_2$ 核磁共振谱类似, 表明此化合物中氢的种类和个数与 $\text{Ti}(\text{OEt})_2(\text{acac})_2$ 类似。从谱图可以判断形成了前驱体 $\text{Pb}(\text{OEt})_2 \cdot (\text{acac})_2$ 。产物熔点 216~217 $^{\circ}\text{C}$ 。经元素分析得出, 分析值(计算值)/%: Pb 41.78(41.81), C 33.95(33.93), H 4.92(4.88)。符合 $\text{Pb}(\text{OEt})_{4-n}(\text{acac})_n$ 表达式的元素含量, 其中 n 值约等于2。综上所述, 电解反应原理为:

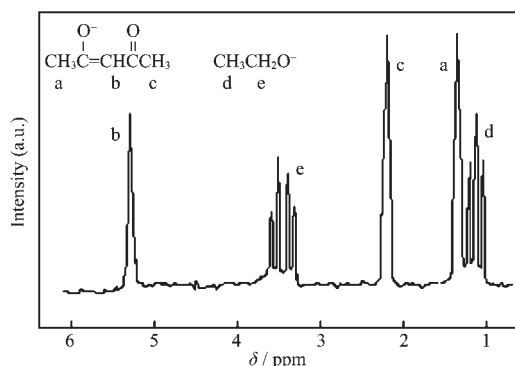
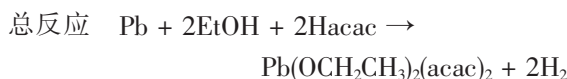
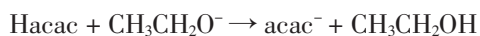
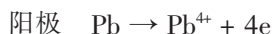


图3 前驱体 $\text{Pb}(\text{OEt})_2(\text{acac})_2$ 的氢核磁共振谱图

Fig.3 ^1H NMR spectrum of the precursor $\text{Pb}(\text{OEt})_2(\text{acac})_2$

2.2 干凝胶粉体的制备与煅烧过程

由于 $\text{Pb}(\text{OEt})_2(\text{acac})_2$ 在醇中呈现溶解状态, 将电解液采用氨水调节 pH 值为 8.0 左右, $\text{Pb}(\text{OR})_2(\text{acac})_2$ 水解时脱去 OR 基团而乙酰丙酮基很难离去, 水解产物的红外光谱见图 1(b), 乙酰丙酮基的存在有利于控制水解速度和克服团聚现象。强烈搅拌 18 h 后电解液形成胶状物, 真空干燥 12 h 得到干凝胶粉, 颗粒粒径在 15 nm 左右。在 OR 基团离去的过程中, 由于乙酰丙酮基中的氧原子含有孤对电子, 可与氧离子一起跟 Pb 离子进行配位, 形成过渡状态, 从而最终形成 $\text{Pb}(\text{II})$ 离子。

图 4(A)、(B) 分别为干凝胶的热重分析、差热分析曲线。从图中可以看出, 热失重过程可以分为 3 个阶段。第 1 阶段质量损失为 18.86%, 其中在 62.17 $^{\circ}\text{C}$ 有 1 个吸热峰, 这是凝胶粉内部剩余水分、乙醇的挥发引起的。在 146.2 $^{\circ}\text{C}$ 有 1 个放热峰, 处于失重平台, 这是由于金属醇盐之间进一步键合引起的放热反应。第 2 阶段质量损失为 12.35%, 同时在 270.5 $^{\circ}\text{C}$ 出现 1 个很强的吸热峰, 主要是干凝胶中乙氧基团以及部分乙酰丙酮基与铅离子间化学键断裂引起的吸热反应。第 3 阶段质量损失为 26.75%, 同时出现了很强的放热现象, 这是由于部分乙氧基团与强配位的乙酰丙酮基团的燃烧, 有利于使粉体成为疏松多孔的结构; 在 450 $^{\circ}\text{C}$ 之后质量损失极小, 所以煅烧的适宜温度为 450 $^{\circ}\text{C}$ 。

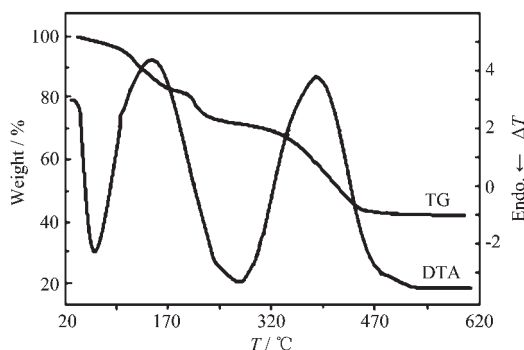


图4 干凝胶的热重-差热分析曲线

Fig.4 TG-DTA curves for the xerogel

2.3 纳米 PbO 的物相与形貌表征

图 5 是铅醇盐配合物水解后的粉体在 450 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 2 h 后的 XRD 图, 产物 PbO 的 2θ 值分别在 15.02 $^{\circ}$ 、29.09 $^{\circ}$ 、30.31 $^{\circ}$ 、32.60 $^{\circ}$ 、37.82 $^{\circ}$ 、45.11 $^{\circ}$ 、49.21 $^{\circ}$ 、50.76 $^{\circ}$ 、53.07 $^{\circ}$ 、56.03 $^{\circ}$ 、60.28 $^{\circ}$ 、63.01 $^{\circ}$ 等处出现了清晰的衍射峰, 其中 29.09 $^{\circ}$ 、30.31 $^{\circ}$ 、32.60 $^{\circ}$ 、37.82 $^{\circ}$ 处为主峰, 分别对应与 PbO 的 (111)、(020)、(200) 和 (201) 晶

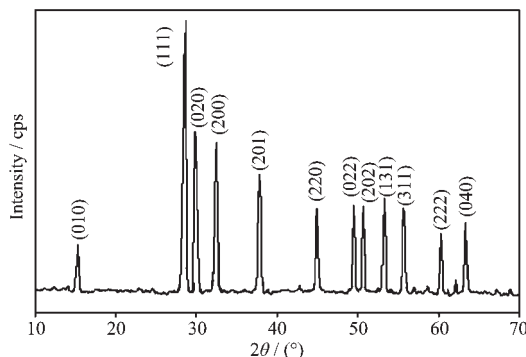


图5 纳米 PbO 的 X 射线粉末衍射图

Fig.5 XRD pattern of the nanometer PbO calcined at 450 $^{\circ}\text{C}$

面峰。图中未见其它杂质峰,表明晶体粉末纯净。所得纳米 PbO 的峰位置及峰强度与标准卡片(JCPDS38-1477)的衍射数据一致,证明生成的纳米-PbO 粉末确属黄色斜方晶系。用 Scherrer 公式 $D = K\lambda / (B_{1/2} \cos \theta)$ 计算平均晶粒尺寸,结果表明:本工作制得的晶粒尺寸在 10~40 nm。所得粉体在 450 °C 煅烧 2 h 所得样品经红外测试,未见杂质峰(图 1c);产物经元素分析得出,分析测试值(计算值)/%: Pb 92.78(92.83),表明产品纯度较高。

图 6(a)是干凝胶粉体在 450 °C 煅烧 2 h 放大 10 万倍的电子透射形貌图。根据电镜照片的粒径统计计算得出,450 °C 煅烧 2 h 所得样品粒径在 10~20 nm、20~30 nm、30~40 nm 含量分别为 21%、47%、23%。表明 450 °C 煅烧后颗粒粒径分布较集中,粒子没有明显的团聚现象,与上述 Scherrer 方程计算结果符合。这是由于干凝胶中含有一定量有机体,在煅烧过程中有机体分解产生许多空隙,抑制了粉体团聚,从而使所得的 PbO 粉体粒径较小。700 °C 煅烧 2 h 所得样品粒径有所增大,并且有团聚现象(见图

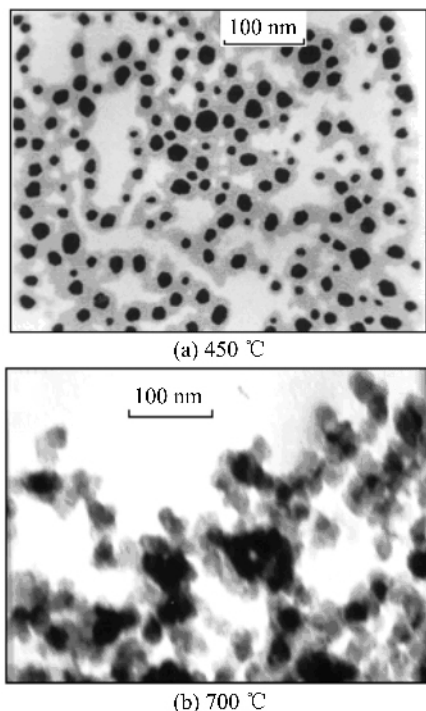


图 6 不同煅烧温度下纳米 PbO 颗粒的 TEM 图
Fig.6 TEM images of the nanometer powder PbO calcined at different temperature

6b)。这是由于随着温度的升高,有机体完全燃烧,粉体逐渐塌陷,离子间吸引力逐渐增强,促使粉体产生团聚现象。因此,干凝胶的适宜煅烧温度为 450 °C 左右。

实验表明,电化学溶解铅金属阳极直接水解法制备得到了纳米氧化亚铅。

3 结 论

采用铅金属为“牺牲”阳极,直接制备纳米材料前驱体铅醇盐配合物 $\text{Pb}(\text{OEt})_2(\text{acac})_2$,乙酰丙酮参与了反应,乙酰丙酮基的存在有利于铅配合物的溶解,有利于控制水解速度和克服燃烧中产生的团聚现象,为纳米材料的制备创造了有利条件。采用 $\text{Pb}(\text{OEt})_2(\text{acac})_2$ 为前驱体制备得到的纳米 PbO 经 450 °C 燃烧后呈单分散结构,粒径主要集中在 20~30 nm。

参考文献:

- [1] XU Bing-She(许并社). *General Material Science*(材料科学概论). Beijing: Beijing Industry University Press, 2002.164
- [2] Mehrotra R C. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1992,145:1~10
- [3] Caulton K G, Hubert-pfalzgraf L G. *Chem. Rev.*, 1990,90:969~995
- [4] Livage J, Sanchez C. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1992, 145:11~19
- [5] Uitley J. *Chemical Society Review*, 1997,26:157~167
- [6] ZHU Chuan-Gao(朱传高), WANG Feng-Wu(王凤武), ZHOU Xing-Fu(周幸福). *Yingyong Huaxue(Chin. J. Appl. Chem.)*, 2005,22(2):200~203
- [7] ZHU Chuan-Gao(朱传高), CHU Dao-Bao(褚道葆). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, 2006,22(2):223~227
- [8] CHU Dao-Bao(褚道葆), ZHOU Xing-Fu(周幸福), LIN Chang-Jian(林昌健), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese University)*, 2000,21(1):133~135
- [9] Selvaraj U, Brooks K, Parasadar A V, et al. *Am. Ceram. Soc.*, 1997,76(6):1441~1447
- [10] Hirano S I, Yogo T, Kikuta K, et al. *Am. Ceram. Soc.*, 1992, 75(10):2785~2790
- [11] Errington R J, Ridland J, Clegg W. *Polyhedron*, 1998,17(5~6):659~664