

软模板法六边形纳米 Pd 粒子的超声制备与表征

王艳丽 张明旭* 李本侠 王晓宇

(安徽理工大学材料科学与工程学院, 淮南 232001)

摘要: 在微量十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)存在下, 超声还原 PdCl_2 水溶液, 没有气氛保护且不加还原剂制得了纳米 Pd 粒子, 用 XRD、TEM、选区电子衍射(SAED)、UV、HRTEM 和低温氮吸附-脱附等进行了表征。结果表明, 纳米 Pd 晶粒的粒径分布集中, 约为 8 nm, 呈六边形, (111)晶面的晶面间距为 0.22 nm, 晶格条纹清晰均匀。研究了纳米粒子的生长过程, 揭示了 $\text{NR}_4\text{X}-\text{Pd}^{2+}$ 配合物的生成, 分析了可能的超声反应机理。利用 CTAB 模板控制得到的纳米粒子比未添加 CTAB 样品的比表面积增大了 $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 有利于催化性能的提高。

关键词: 钯; 纳米粒子; 表面活性剂; 模板合成

中图分类号: O614.82*3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)10-1914-05

Hexagonal Nano-Pd Particles: Sonochemical Preparation by Soft-Template Method and Characterization

WANG Yan-Li ZHANG Ming-Xu* LI Ben-Xia WANG Xiao-Yu

(Institute of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001 China)

Abstract: Nano-Pd particles were prepared using ultrasonics without gas protection and reductant in the palladium(II) chloride aqueous solution by the addition of a small quantity of hexadecyl trimethyl ammonium bromide(CTAB). The samples were characterized by XRD, TEM, Selected Area Electron Diffraction (SAED), UV, HRTEM and low temperature nitrogen adsorption-desorption. The results indicate that the hexagonal nano-Pd particles with a narrow distributed size of 8 nm were observed. The nanoparticles prepared exhibit clearly resolved lattice fringes with an interplanar spacing of 0.22 nm assigned to the (111) plane of the cubic Pd structure. The growth process of palladium nanoparticles were studied and the formation of a $\text{NR}_4\text{X}-\text{Pd}^{2+}$ complex were also indicated. Furthermore, the formation mechanism was discussed as well. The nanoparticles obtained by addition of CTAB increase the BET surface area by $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ compared to that obtained without surfactant, thus improving the catalytic performance.

Key words: palladium; nanoparticles; surfactants; template synthesis

近年来, 无机纳米晶簇的合成与表征得到了广泛关注^[1-2]。纳米 Pd 作为非均相催化剂, 在工业上广泛用于 Suzuki、Heck 和 Stille 偶联反应的 C-C 键的合成^[3-7]以及不饱和烃的加氢反应^[8-9]。而且, 有研究表明^[10-13] Pd 比 Pt 有更好的电催化性能, 对于合成直接

乙醇燃料电池有更好的催化活性。由于 Pd 对氢具有独特的选择性, 也是理想的储氢和气敏应用材料^[14]。

纳米金属材料的催化或电催化活性强烈依赖于纳米粒子的尺寸和形貌^[9,15-22], 而其控制主要是通过

收稿日期: 2011-03-25。收修改稿日期: 2011-05-22。

国家自然科学基金(No.51074007;21001003), 安徽省自然科学基金(No.10040606Q15)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: mxzhang@aust.edu.cn

制备方法来实现的。近年通过硬模板法或软模板法(主要采用表面活性剂为软模板)制备高性能的具有各种纳米形貌(如纳米线,纳米管,纳米棒,介孔材料等)的纳米材料引起了研究者的密切关注^[23-32]。然而,硬模板在制备纳米材料时,去除模板提纯纳米材料的过程是非常繁杂的^[33]。表面活性剂是一种具有双亲结构并具有降低表面张力、减少表面能、降低颗粒团聚的有机化合物。它可以在反应溶液体系里形成类似于“微反应器”的模板,通过控制表面活性剂的类型和浓度等条件因素就可以得到形貌可控的纳米材料^[26-27]。

在前期研究中^[34-36],我们已通过超声技术利用不同的表面活性剂合成得到了单分散纳米 Pd 粒子,本研究以前期工作为基础,进一步拓展采用 CTAB 胶束为软模板,制备了六边形纳米 Pd 粒子,采用 XRD、TEM 选区电子衍射(SAED)、UV、HRTEM 和低温氮吸附-脱附等对样品进行了结构分析,讨论了超声反应机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯化钯, PdCl_2 , A.R., 陕西开达股份有限公司;十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB), A.R., $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ (简称为 NR_4X), 天津市博迪化工有限公司。

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;以 JEOL-2010 型高分辨透射电子显微镜(日本电子株式会社生产)观察纳米粒子形态、分布及纳米晶的真实空间图像,并获得选区电子衍射照片;XD-3 型 X 射线衍射分析仪测试样品的 X 射线衍射图,辐射源为 $\text{Cu}, K\alpha$ 辐射, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$, 工作电压 36 kV, 管电流 30 mA, 扫描范围为 $2\theta=30^\circ\sim 85^\circ$;采用 TU-1901 双光束紫外可见分光光度计(北京谱析通用仪器有限责任公司)测定样品的紫外光谱;比表面积测试在 Gemini 2380 型比表面积分析仪(美国麦克公司)上进行,液氮温度下测量样品在不同氮气分压下的氮气饱和和吸附量,由 BET 公式计算得到样品的比表面积。用 PHs-3Tc 型数显酸度计(上海天达仪器有限公司)测量反应前后 PH 的变化,确定钯离子的还原情况;反应器自行设计。

1.2 实验过程

称取 5 mg 的 PdCl_2 和 10.28 mg 的 CTAB 于 100 mL 的烧杯中,依次加入 50 mL 的二次去离子水

和 10 mL 的乙醇,然后将其放入自行设计的反应器内,温度控制在 $(45\pm 2)^\circ\text{C}$,开启超声波仪,控制超声输出功率在 200 W 左右,超声反应 50 min,得到黑色悬浮液,停止超声。未添加 CTAB 的纳米钯悬浮液的制备通过调节 PdCl_2 和 CTAB 的物质的量的比(1:0)得到,其它方法相同。

2 结果与讨论

2.1 紫外-可见光谱分析

采用 UV 光谱来研究纳米 Pd 粒子的生成过程如图 1 所示。在 190~260 nm 区间范围内, PdCl_2 和 CTAB 的乙醇水溶液均未见吸收峰,但当把 PdCl_2 添加到 CTAB 的乙醇水溶液并未超声反应时,在 200 nm 处存在强吸收峰(图 1 (3)),说明在钯盐和 CTAB 之间形成相互作用,可能是由于形成了 $\text{NR}_4\text{X}-\text{Pd}^{2+}$ 配合物,通过 Pd^{2+} 的 $d-d$ 跃迁产生吸收峰^[37]。随着超声辐射时间的延长(图 1 (4、5、6、7)),反应体系吸收峰的强度逐渐降低,基线明显上升,显示出等离子散射,表明随着反应时间的延长, Pd^{2+} 的浓度逐渐降低,同时纳米 Pd 粒子开始形成并逐渐增多。当反应至 30 min 时,由于纳米 Pd 粒子的增多,其等离子吸收增强,基线进一步上升,但是,当反应至 45 min 时,基线略有下降,表明纳米粒子开始团聚^[38-39]。可见,超声反应 45 min 时二价钯离子的还原已基本完全,且形成稳定的胶体。

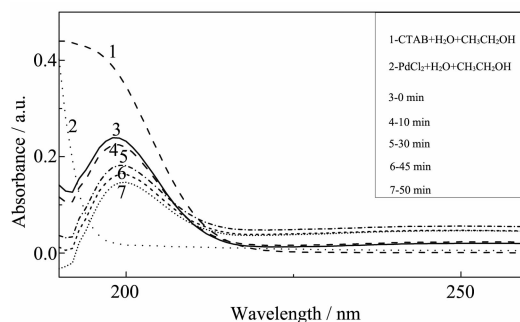


图 1 CTAB、 PdCl_2 以及不同反应时间的乙醇水溶液的紫外-可见吸收光谱

Fig.1 UV spectra of (1) CTAB in $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}(5/1, \text{V}/\text{V})$ solution, (2) PdCl_2 in $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}(5/1, \text{V}/\text{V})$ solution, (3) CTAB and PdCl_2 in $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}(5/1, \text{V}/\text{V})$ solution (before irradiation), (4) after 10 min irradiation of (3), (5) after 30 min irradiation of (3), (6) after 45 min irradiation of (3), (7) after 50 min irradiation of (3)

2.2 超声还原机理分析

超声的作用来源于声空化,从而产生空化泡,当

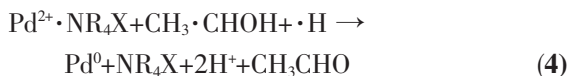
其崩溃时,在极短的时间内,将产生瞬间的高温(~ 5000 K)和高压(~ 20 MPa),并伴随强烈的冲击波和(或)时速达 400 km 的射流,极高的能量可以促使新相的形成,利用超声的空化作用使得在水溶液中产生还原剂,从而还原相应的金属盐,达到晶体迅速生长所需的能量要求,进而快速地成核,得到纳米材料^[40-42]。

CTAB 存在下对没有加入醇的 Pd^{2+} 水溶液进行超声辐射时, Pd 纳米晶粒的生长过程认为是 CTAB 发生热裂解,产生 $\cdot\text{H}$ 和 Pd^{2+} 反应得到单质钯^[37],其主要反应式如(1)、(2)所示。



因为 CTAB 是非挥发性物质,所以反应主要发生于液相区而非气相区,空化泡的崩溃有利于自由基的分散。

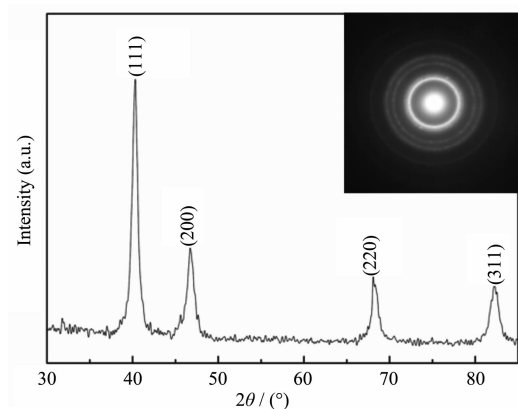
一般而言,水溶液中加入适量乙醇会使二价钯离子的还原速率有较大提高,因为反应体系内的乙醇可以挥发到空化泡的气相区,裂解产生还原性自由基,使反应体系内还原性自由基数目增多^[37]。空化泡内热裂解产生的还原性自由基要么终止,要么是在界面区和 $\text{NR}_4\text{X}-\text{Pd}^{2+}$ 配合物发生氧化还原化学反应。即在 $\text{NR}_4\text{X}-\text{Pd}^{2+}$ 配合物的含有乙醇的水溶液反应体系内,在气-液界面区存在以下化学反应:



通过酸度计测量,反应前后 pH 值发生了明显的变化,由反应前的 7.8 变化为反应后的 3.5,长链的 NR_4X 盐的生成有效保护了新生成纳米粒子的不断还原,同时纳米金属粒子被长链亲油烷基保护,在成核生长方面起到了软模板的作用,促进钯纳米粒子的均匀分散而不能团聚,这点从 TEM 表征结果可以得到证实。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^[43],悬浮液的稳定性较好,放置 6 个月仍未见分层。

2.3 XRD 分析

将添加 CTAB 模板制备的样品沉淀、洗涤和干燥等纯化处理,进行 XRD 衍射结构表征,结果如图 2 所示。衍射角 2θ 在 40.45° 、 46.67° 、 68.12° 、 82.36° 处分别出现 4 个衍射峰。根据 Bragg 方程,计算相应晶面间距 d 值分别为 0.2281、0.1945、0.1375 和 0.1170 nm,同文献值(PDFNo.5-681)非常吻合,相应为金属钯单质



inset: ED pattern for Pd nanoparticles

图 2 Pd 纳米粒子的 XRD 图和 ED(插图)图

Fig.2 XRD pattern (inset: ED pattern for Pd nanoparticles) for Pd nanoparticles

衍射晶面(111)、(200)、(220)和(311)的特征峰。通过对纳米粒子的 ED 图象(插图)的衍射环分析可知,被还原得到的金属 Pd 为面心立方晶系多晶结构,晶面间距与 XRD 的结果完全一致。

2.4 TEM 表征分析

利用透射电子显微镜观察添加 CTAB 作为软模板超声制备的纳米 Pd 颗粒,如图 3a。除了少量的无

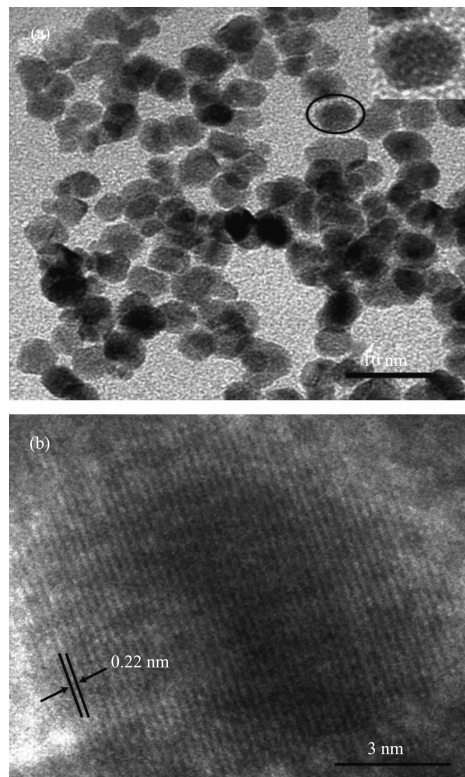


图 3 Pd 纳米粒子的 TEM 和 HRTEM 照片

Fig.3 TEM and HRTEM images of Pd nanoparticles using CTAB as the surfactant

规则的纳米粒子外,基本上都是六边形纳米颗粒,粒径范围分布较窄,在 8 nm 左右。图 3a 右上角的插图是图中实线圈标注的纳米颗粒的高倍照片,六边形貌及棱角清晰可见,纳米颗粒的 HRTEM 如图 3b,图中只能观察到一种方向的衍射晶格条纹,而且条纹清晰均匀,无位错,相邻晶面间距为 0.22 nm,对应于面心立方 Pd 结构的(111)晶面的面间距。

2.5 低温氮吸附-脱附

我们对纯化处理后样品进行了 N_2 吸附测试,通过 CTAB 软模板控制得到的样品的比表面积为 $28 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,大于未添加 CTAB 样品的比表面积($18 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),比表面积的增加提高了催化剂的吸附能力,有利于催化性能的提高。样品的 N_2 吸附曲线如图 4 所示,随着相对压力增大, N_2 吸附量亦逐渐增大。

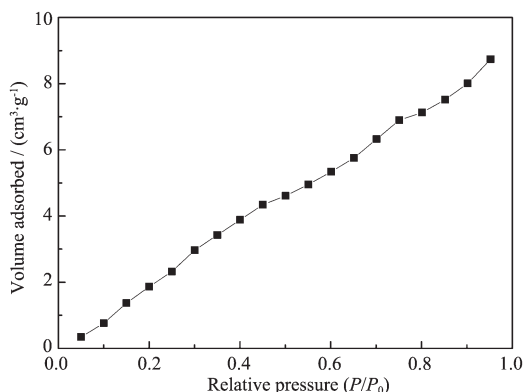


图 4 样品的 N_2 吸附图

Fig.4 N_2 adsorption curve for the sample

3 结 论

利用超声波技术,在微量 CTAB 存在下,超声还原 PdCl_2 水溶液,没有气氛保护且不加还原剂,制备出六边形纳米 Pd 颗粒。平均粒径 8 nm,且粒径分布集中。讨论了不同反应时间反应体系的 UV 光谱,探讨了超声条件下可能的反应机理。通过 BET 比表面积分析,发现通过 CTAB 软模板控制,有利于纳米 Pd 粒子的比表面积增加,可能对提高纳米 Pd 晶的催化作用有重要意义。

参考文献:

- [1] Sun X P, Dong S J, Wang E K. *Macromolecules*, **2004**,**37** (19):7105-7108
- [2] Gregorio F D, Bisson L, Armaroli T, et al. *Appl. Catal. A*, **2009**,**352**:50-60
- [3] Li Y, Hong X M, Collard D M, et al. *Org. Lett.*, **2000**,**2**: 2385-2388
- [4] Reetz M T, Westermann E. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**,**39**: 165-168
- [5] Astruc D. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46**(6):1884-1894
- [6] Franzen R. *Can. J. Chem.*, **2000**,**78**:957-962
- [7] Son S U, Jang Y, Park J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**:5026-5027
- [8] Redjala T, Remita H, Apostolescu G, et al. *Oil Gas Sci. Technol.*, **2006**,**61**(6):789-797
- [9] Berhault G, Bisson L, Thomazeau C. *Appl. Catal. A: General*, **2007**,**327**:32-43
- [10] Gupta S S, Datta J. *J. Power Sources.*, **2005**,**145**:124-132
- [11] Liu J, Ye J, Xu C, et al. *Electrochem. Commun.*, **2007**,**9**: 2334-2339
- [12] Xu C, Wang H, Shen P K, et al. *Adv. Mater.*, **2007**,**19**:4256-4259
- [13] Mackiewicz N, Surendran G, Remita H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**:8110-8111
- [14] Langhammer C, Zoric I, Kasemo B, et al. *Nano. Lett.*, **2007**, **7**(10):3122-3127
- [15] Fukuoka A, Avaki H, Sakamoto Y, et al. *Inorg. Chim. Acta.*, **2003**,**350**:371-378
- [16] Fukuoka A, Higashimoto N, Sakamoto Y, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**,**48**:171-179
- [17] Sasaki M, Osada M, Higashimoto N, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**,**141**:223-240
- [18] Narayanan R, El-Sayed M A, et al. *Nano. Lett.*, **2004**,**4**(7): 1343-1348
- [19] Wang C, Daimon H, Lee Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**:6974-6975
- [20] Zhang H M, Zhou W Q, Du Y K, et al. *Electrochemistry Communications.*, **2010**,**12**:882-885
- [21] Dua Y K, Xua J Z, Shen M. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects.*, **2005**,**257**:257-258: 535-537
- [22] Zhou W Q, Wang C Y, Xua J K, et al. *Materials Chemistry and Physics.*, **2010**,**123**:390-395
- [23] Armstrong A R, Armstrong G, Canales J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**:2286-2288
- [24] Fonseca C P, Fantini M C, Neves S. *Thin Solid Films.*, **2005**,**488**:68-73
- [25] Yue W, Zhou W. *Chem. Mater.*, **2007**,**19**:2359-2363
- [26] Bruce P G, Scrosati B, Tarascon J M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**,**47**:2930-2946
- [27] Cheng F Y, Tao Z L, Liang J, et al. *Chem. Mater.*, **2008**,**20** (3):667-681
- [28] Jiao F, Bao J, Hill A H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*,

- 2008,47**:9711-9716
- [29]Feng J, Shaju K M, Bruce P G. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005,44**:6550-6553
- [30]Lim S, Yoon C S, Cho J. *Chem. Mater.*, **2008,20**(14):4560-4564
- [31]Li X X, Cheng F Y, Guo B, et al. *J. Phys. Chem. B.*, **2005, 109**(29):14017-14024
- [32]Zhou Y K, Huang J E, Shen C M, et al. *Mater. Sci. Eng. A.*, **2002,335**:260-267
- [33]Faycal K, Geetarani S, Laurence R. *Chem. Mater.*, **2009,21**: 1612-1617
- [34]TAN De-Xin(谭德新), WANG Yan-Li(王艳丽), XU Guo-Cai (徐国财). *Chinese Journal of Inorganic Chemistry (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006,22**(10):1921-1924
- [35]WANG Yan-Li(王艳丽), TAN De-Xin(谭德新), XU Guo-Cai (徐国财), et al. *Acta Materiae Compositae Sinica(Fuhe Cailiao Xuebao)*, **2009,26**(3):67-72
- [36]WANG Yan-Li(王艳丽), TAN De-Xin(谭德新), XU Guo-Cai (徐国财). *Chemical Journal of Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2010,31**(5):881-884
- [37]NArul Dhas, A Gedanken. *J. Mater. Chem.*, **1998,8**(2):445-450
- [38]HE Wu-Qiang(何武强), HE Bao-Lin(何宝林), CHEN Yi-Xian(陈益贤), et al. *Journal of South-Central University for Nationalities (Nat. Sci. Edition) (Zhongnan Minzu Daxue Xuebao)*, **2004,23**(4):12-14
- [39]WANG Fei(王飞), HUANG Tao(黄涛), LIU Han-Fan(刘汉范), et al. *Chemistry & Bioengineering (Huaxue Yu Shengwu Gongcheng)*, **2009,26**(3):19-21
- [40]Suslick K S. *Science.*, **1990,247**(4949):1439-1445
- [41]Flint E B, Suslick K S. *Science*, **1991,253**(5026):1397-1399
- [42]DENG Cong-Hai(邓崇海), HU Han-Mei(胡寒梅), HUANG Xian-Huai(黄显怀), et al. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009,25**(10):1742-1746
- [43]Nemamcha A, Rehspringer J L, Khatmi D. *J Phys Chem B*, **2006,110**:383-387