

pH 对植物还原法制备钯颗粒形貌的影响

贺媛媛 傅吉全*

(北京服装学院材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要 利用银杏叶提取液为还原剂, 制备钯单质, 考察了反应液不同 pH 对钯颗粒形貌的影响。首先, 采用 X 射线衍射、透射电镜对制备的钯单质颗粒进行表征与分析, 证明钯单质生成。其次, 通过扫描电镜着重考察钯颗粒微米尺度的形貌情况。结果表明, 改变反应液的 pH 可以调控钯颗粒的尺寸和形貌, 生成的钯颗粒具有球状、线状、三角形等规则几何形状形貌, 并且 pH 为酸性时有利于制备线状钯颗粒, pH 为碱性时有利于制备球状钯颗粒, pH 为中性时有利于制备规则几何形状、尺寸较小的钯颗粒。

关键词 植物还原法, 钯颗粒, pH, 形貌

Influence of pH on the morphology of palladium particle produced with plant reduction

He Yuanyuan Fu Jiquan

(School of Materials Science & Engineering, Beijing Institute of Fashion Technology,
Beijing 100029)

Abstract The effect of different pH value on the morphology of palladium particles was investigated by using Ginkgo biloba extract as reducing agent. Firstly, the prepared palladium simple particles were characterized by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. Secondly, the morphology of particles was investigated by scanning electron microscopy. The results showed that the pH value of the reaction solution can control the size and morphology of particles. The results showed that the size and morphology can be controlled by changing the pH of the reaction solution. The formed palladium particles had spherical, linear, triangular and other regular geometric shapes. When the pH was acidic, it was advantageous to prepare linear particles. When the pH was alkaline, it was advantageous to prepare spherical particles. When the pH was neutral, it was advantageous to prepare regular shape and smaller size palladium particles.

Key words plant reduction method, palladium particle, pH, morphology

钯因为价格昂贵且资源有限, 难以被广泛应用。微米/纳米合成制备技术可以节省大量的贵金属, 充分利用现有的资源, 这类技术成果具有重大的理论和实际意义。与传统制备微米/纳米材料的物理和化学方法相比, 生物法更加绿色经济^[1], 近年来成为微米/纳米材料合成领域的研究热点。生物法指利用微生物和植物生物物质提取液进行还原, 形成金属微米/纳米颗粒的过程。其中植物还原法由于植物物质含丰富的氨基、羟基、羧基等功能基团, 可以吸附并还原溶液中的金属离子, 从而将其直接还原成价态较低的离子或单质。

贵金属微米/纳米颗粒的尺寸较小, 比表面积较大, 表面原子和表面活性中心多, 为其作为催化剂提

供了重要条件^[2]。微米/纳米材料作为催化剂可大大提高反应的反应速度、反应效率, 并降低反应温度^[3-4]。其中钯已经在诸多催化应用中做了大量研究, 包括氢化^[5-6]、氧化^[7-8]、碳—碳键形成^[9-10]和燃料电池中的电化学反应^[11]等, 并且在如储存^[12-13]、传感应用^[14-15]和生物医药^[16-18]方面也有重要应用。

近些年来, 贵金属微米/纳米颗粒的形貌合成方法受到了人们的关注。不同形貌的钯微米/纳米颗粒因其不同晶面上的原子比不同, 表现出了不同的催化活性与选择性, 因此具有不同形貌^[19-20]的钯微米/纳米颗粒的制备是一项重要技术。

据研究报道, 目前已有很多不同形貌的钯纳米颗粒的合成成果, 如 Huang 等^[21]利用 CO 作为表面

作者简介: 贺媛媛(1991-), 女, 硕士研究生, 主要从事反应工程方向的研究。

联系人: 傅吉全(1957-), 男, 教授, 主要从事化工热力学、反应工程、化学反应工程和催化技术方面的研究。

限制剂,制得厚度为1.8nm左右呈蓝色的超薄的六边形钯纳米片,称为“钯蓝”。Huang等^[22-23]以PdCl₂作为前驱体,聚乙烯吡咯烷酮(PV)作为保护剂和还原剂,在I⁻存在下,采用水热法在200℃下反应2h,制备出了形貌单一、分散均匀的钯纳米线,并利用甲醛制备出了凹面四面体。Xiong等^[24-25]采用醇还原法,在PVP存在条件下成功地制备出了多种纳米结构的钯纳米粒子,包括纳米棒、立方体、八面体、二十面体、纳米片等。以上不同形貌的钯纳米颗粒均由化学法合成。同时,由植物还原法制备钯纳米颗粒的研究也有很多^[26-31],但对植物还原法制备较大粒径如微米颗粒的形貌研究鲜有报道。所以,本研究着重考察植物还原法制备钯单质微米尺度颗粒的形貌情况,实验方法是以银杏叶提取液为还原剂,把Pd²⁺从PdCl₂溶液中还原出来,制备钯单质,并探讨了反应液不同的pH对钯颗粒形貌的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

本实验所使用的试剂均为分析纯,其中PdCl₂由天津市光复精细化工研究所提供,无水乙醇、盐酸、硝酸都由北京化工厂生产,实验用水为去离子水,银杏叶自行采摘。

高速万能粉碎机粉碎(FW80),天津市泰斯特仪器有限公司;X射线衍射分析(XRD,D8 advance型),Bruker公司;透射电镜(TEM,Tecnai F30型),荷兰FEI公司;扫描电子显微镜(SEM,JSM-6360LV型),JOEL公司。

1.2 实验方法

银杏叶干粉的制备:将收集的银杏叶清洗、晾干,放在80℃烘箱中12h;然后用高速万能粉碎机粉碎,过筛,颗粒的大小约100目;之后,将其常温保存在保鲜袋中备用。

提取液的制备:称取10g的银杏叶干粉置于锥形瓶,向其中加入200mL去离子水、300mL无水乙醇,在60℃下振荡24h;自然冷却后,抽滤去除不溶物,所得的上清液即20g/L的银杏叶提取液。

钯单质的制备:以20g/L的银杏叶提取液为还原剂,取100mL银杏叶提取液分别与0.01mol/L、0.005mol/L、0.01mol/L的PdCl₂溶液混合,两者混合后的溶液为反应液;反应液原始pH=3.14,再向其中通过滴加NaOH将pH分别调为6.69、9.51和12.27;然后将4组不同pH的反应液放在60℃的水浴锅中反应12h;最后,4组反应液中都出现了

黑色产物,即钯颗粒。

1.3 性能测试

1.3.1 XRD分析

钯单质的定性分析选用X射线衍射仪分析,该表征方法广泛应用在催化剂的物相分析、晶体结构分析,以及组成结构分析等方面。通过XRD的表征分析,可以验证钯单质晶体的产生。

1.3.2 TEM分析

利用透射电镜可清晰地观察纳米粒子的形貌,这是一种纳米颗粒尺度观察测定的有效方法,具有可靠性和直观性。将产物在乙醇溶液中分散后,滴到铜网上进行TEM表征,观察其中单质钯纳米颗粒的大小、形貌、分布状态和结晶情况。

1.3.3 SEM分析

扫描电子显微镜通常被用来观察材料的形貌、尺寸信息。其原理是利用很窄的电子束去扫描样品,通过电子信号成像来观察样品的表面形态。电子束扫描样品时,被激发的区域将产生二次电子、特征X射线、背散射电子、俄歇电子等信息,这些信息会反映出样品本身的物理性质。将产物在乙醇溶液中分散,然后滴到硅片上晾干,进行SEM表征和分析。本研究主要采用扫描电子显微镜来考察制备的钯单质微米尺度的情况。

2 结果与讨论

2.1 钯单质的表征

2.1.1 XRD分析

将上述制备的反应液置于坩埚中加热,将液体蒸发完全后所得的黑色产物研磨制成XRD测试样品,对其进行表征和分析。结果如图1所示。

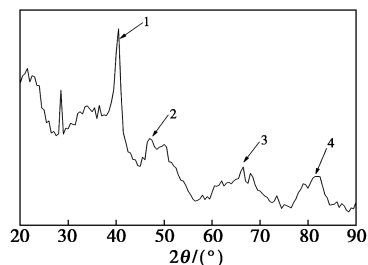


图1 产物的XRD谱图

由图1可见,黑色产物的XRD图中出现了1、2、3、4共4个较明显的衍射峰,分别出现在 $2\theta=40.5^\circ$ 、 47.0° 、 66.5° 和 81.5° 处。经与钯单质标准XRD图比对,发现图1中的4个衍射峰均为钯单质的特征峰,分别对应于钯单质晶体的(111)、(200)、(220)和(311)晶面,证明了钯单质的生成。

2.1.2 钯颗粒的 TEM 分析

为了进一步证明钯单质的生成,并考察产物颗粒的大小、分布状态和结晶程度,进行了 TEM 表征,结果如图 2 所示。

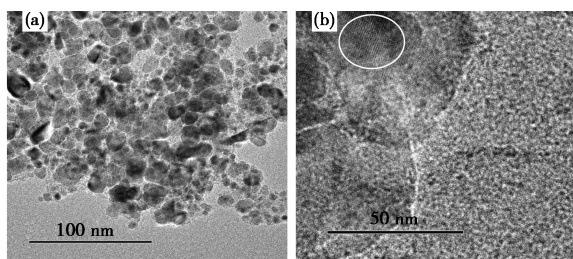


图 2 产物的低倍(a)和高倍(b)TEM 图

本实验分别从低倍到高倍的角度观察了钯颗粒的形貌。从图 2(a)中可以看出,在生成的产物中,钯颗粒大小有所差异。为了更清楚地观察其晶格条纹和晶面间距,对其中形状比较规则的颗粒的一个较为平整的晶面进行选区放大后,得到了图 2(b),由图左上部的颗粒表面高分辨晶格图像中可以看出,晶面形成的比较平整、厚实,且颗粒间有明显的间距,可以确定有晶体形成。通过以上 TEM 表征,进一步证实了银杏叶提取液还原 PdCl_2 溶液制得了单质钯颗粒。

2.2 反应液不同 pH 对钯颗粒的形貌影响分析

之前已有研究证明反应液的 pH 可以调控植物还原法制备的产物的形貌,但大都在纳米尺度,对较大尺度的关注则较少,故本研究主要考察微米尺度上 pH 对制备的钯颗粒形貌的影响。

pH 是溶液的重要属性,离子在溶液中的存在形式与溶液 pH 的大小有着密切关系。同时,pH 还影响着氧化还原电对的电位大小。因此,pH 对还原过程速率有显著影响,进而影响钯微米/纳米颗粒的形成过程,及微米/纳米颗粒的最终形貌。对不同 pH 的钯颗粒进行 SEM 观察,结果见图 3—图 6。

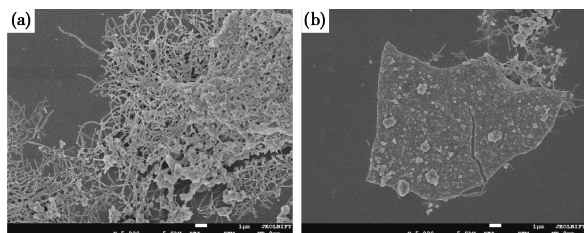


图 3 反应液 pH=3.14 时产物的 SEM 图

[(a)线状;(b)片状]

图 3 为 pH=3.14 时相同放大倍数下不同位置产物的 SEM 图,由图可知,当反应液 pH=3.14 时,银杏叶提取液还原制备的钯颗粒呈线状,且量多杂

乱[图 3(a)];此外,还有片状,片状有分裂现象,上面附着较大粒径的球状/近球状颗粒[图 3(b)]。

图 4 为反应液 pH=6.69 时相同放大倍数下不同位置产物的 SEM 图。由图可知,当反应液 pH=6.69 时,银杏叶提取液还原制备的钯颗粒呈针状,非常细小,边缘不明显[图 4(a)]。与图 3(a)对比,表明随着 pH 减小,针状颗粒数量、尺寸继续生长,最终成为线状;图 4(b)中存在分散性好的小亮点,为了更清楚地观察小亮点的形貌,选择小亮点较多、较平整的区域放大后如图 4(c),可以看到小亮点呈不规则状,尺寸接近纳米级。

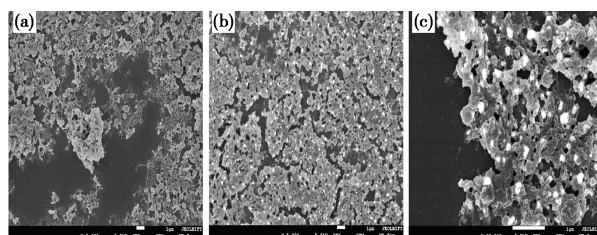


图 4 反应液 pH=6.69 产物的 SEM 图

[(a)针状;(b)小亮点;(c)图 b 的部分放大图]

图 5 为反应液 pH=9.51 时产物的 SEM 图。由图 5(a)可知,当反应液 pH=9.51 时,线状钯颗粒消失,出现分散性好、粒径均一的球状钯颗粒,也存在小亮点。为了更清楚地观察小亮点的形貌,选择小亮点较多区域放大后如图 5(b),可以看到小亮点呈三角形,尺寸接近纳米级。

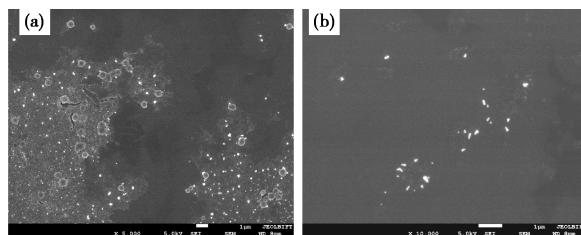


图 5 反应液 pH=9.51 产物的 SEM 图

[(a)球状;(b)图 a 的部分放大图]

图 6 为反应液 pH=12.27 时产物的 SEM 图。由图 6(a)可知,当反应液 pH 增大到 12.27 时,银杏

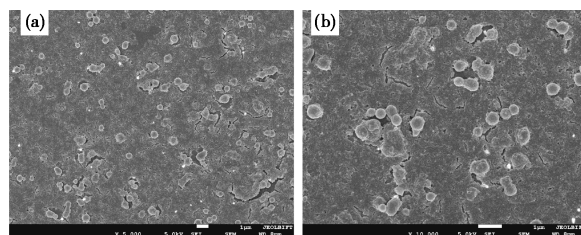


图 6 反应液 pH=12.27 时产物的 SEM 图

[(a)球状;(b)图 a 的部分放大图]

叶提取液还原制备的球状钯颗粒数量增多,并且表面光滑,分散性好,存在少量的小亮点。为了更清楚地观察小亮点的形貌,选择小亮点较多的区域放大后如图6(b),从图中右下方可以看到,小亮点大多呈三角形,尺寸接近纳米级。

综上所述,当反应液 pH=3.14 时,产物中有大量线状钯颗粒;当 pH=6.69 时,线状钯颗粒的数量、尺寸都减少,而在其他 pH 条件下得到的产物都没有线状钯颗粒产生。这表明在反应液的 pH 较小时较有利于制备线状钯颗粒。当反应液 pH=9.51 时,出现分散性好的球状钯颗粒;pH 继续增大到 12.27 时,球状钯颗粒较 pH=9.51 时的数量增多,但粒径变化不明显。说明 pH 较大有利于制备分散性好的球状钯颗粒,但 pH 对球状钯颗粒的粒径影响不大。当 pH 为 6.69、9.51、12.27 时,溶液中都存在着小亮点,但当 pH=6.69 时量最多,小亮点放大后可以看出为三角形等不规则几何形状的钯颗粒,接近纳米级别。说明 pH 接近中性时有利于制备不规则几何形状、尺寸较小的钯颗粒。

在银杏叶提取液制备钯颗粒过程中,pH 是一个较为敏感的因素,细微的变化可能会导致产生不同形貌的钯微米/纳米材料。但与化学还原法不同,植物提取液中组分成百上千,其还原剂、保护剂亦可能极为复杂,调节 pH 过程中加入 NaOH 可能影响其中某一类成分的结构。因此,pH 的影响还需要进一步的深入研究。

3 结论

(1)通过改变反应液的 pH 可以调控钯颗粒的尺寸和形貌。

(2)通过调节反应液的 pH,可以制备出球状、线状、三角形等不规则几何形状的钯颗粒。

(3)pH 为酸性时有利于制备线状钯颗粒;pH 为碱性时有利于制备球状钯颗粒;pH 值为中性时有利于制备不规则几何形状、尺寸较小的钯颗粒。

参考文献

- [1] Zheng B Y, Huang J L, Sun D H, et al. Research progress on biosynthetic technology of noble metal nanomaterials [J]. Journal of Xiamen University, 2011.
- [2] Narayanan R, Elsayed M A. Changing catalytic activity during colloidal platinum nanocatalysis due to shape changes: electron-transfer reaction [J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(23): 7194-5.
- [3] 张立德. 纳米材料和纳米结构 [J]. 中国科学院院刊, 2001, 16(6): 444-445.
- [4] 王大志. 纳米材料结构特征 [J]. 功能材料, 1993(4): 303-305.
- [5] 袁哲俊. 纳米科学技术的新进展 [J]. 工具技术, 2004, 38(9): 3-12.
- [6] Semagina N, Renken A, Kiwi-Minsker L. Palladium nanoparticle size effect in 1-hexyne selective hydrogenation [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(37): 13933-13937.
- [7] Wilson O M, Knecht M R, Garcia-Martinez J C, et al. Effect of Pd nanoparticle size on the catalytic hydrogenation of allyl alcohol [J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(14): 4510-1.
- [8] Dimitratos N, Porta F, Prati L. Au, Pd (mono and bimetallic) catalysts supported on graphite using the immobilisation method [J]. Applied Catalysis A General, 2005, 291(1): 210-214.
- [9] Hou Z, Theyssen N, Brinkmann A, et al. Biphasic aerobic oxidation of alcohols catalyzed by poly(ethylene glycol)-stabilized palladium nanoparticles in supercritical carbon dioxide [J]. Angewandte Chemie, 2010, 44(9): 1346-1349.
- [10] Beller M, Fischer H, Klaus Kühlein, et al. First palladium-catalyzed Heck reactions with efficient colloidal catalyst systems [J]. Journal of Organometallic Chemistry, 1996, 520(1-2): 257-259.
- [11] Narayanan R, El-Sayed M A. Carbon-supported spherical palladium nanoparticles as potential recyclable catalysts for the Suzuki reaction [J]. Journal of Catalysis, 2005, 234(2): 348-355.
- [12] Cheong S, Watt J D, Tilley R D. Shape control of platinum and palladium nanoparticles for catalysis [J]. Nanoscale, 2010, 2(10): 2045.
- [13] Horinouchi S, Yamanoi Y, Yonezawa T, et al. Hydrogen storage properties of isocyanide-stabilized palladium nanoparticles [J]. Langmuir, 2006, 22(4): 1880-1884.
- [14] Yamauchi M, Ikeda R, Kitagawa H, et al. Nanosize effects on hydrogen storage in palladium [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2016, 112(9): 3294-3299.
- [15] Mubeen S, Zhang T, Yoo B, et al. Palladium nanoparticles decorated single-walled carbon nanotube hydrogen sensor [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(17): 6321-6327.
- [16] Tobiska P, Hugon O, Trouillet A, et al. An integrated optic hydrogen sensor based on SPR on palladium [J]. Sensors and Actuators B (Chemical), 2001, 74(1-3): 168-172.
- [17] 倪星元. 纳米材料的理化特性与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [18] 徐云龙. 纳米材料科学概论 [M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2008.
- [19] Luo J Y, Wang Y G, Xiong H M, et al. Ordered mesoporous spinel LiMn_2O_4 by a soft-chemical process as a cathode material for lithium-ion batteries [J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(19): 4791-4795.