

桑叶提取物还原制备钯纳米颗粒

秦聪丽, 傅吉全*

(北京服装学院 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 用桑叶提取物制备钯纳米颗粒, 考察了反应温度、反应物浓度对纳米颗粒形貌的影响。采用 X 射线光电电子能谱(XPS)、扫描电镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)对反应产物进行了表征。结果表明, 温度过低时较难生成钯纳米颗粒, 适宜的温度(60℃)下可获得不发生团聚的钯纳米颗粒; 反应物浓度对钯纳米颗粒形貌有较大影响, 加入不同量的桑叶提取液可制备出类球形、三角形、凹陷的不规则形、棒状的钯纳米颗粒。

关键词: 金属材料; 植物还原法; 纳米钯; 合成; 形貌控制; 表征

中图分类号: O614.82 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2016)03-0029-04

Preparation of Palladium Nanoparticles Using Mulberry Leaf Extract

QIN Congli, FU Jiquan*

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

Abstract: Palladium nanoparticles were prepared using mulberry leaf extract. The effects of reaction temperature, reactant concentration on the morphology of nano particles were studied. The properties of products were characterized by XPS, SEM and FTIR. The results showed that it was impossible to get palladium nanoparticles at low temperature. However, palladium nanoparticles could be obtained with appropriate temperature of 60℃. Reactant concentration had great influence on the morphology of palladium nanoparticles. Adding different amounts of mulberry leaves extract, variable shapes of palladium nanoparticles were prepared, such as sphere, triangle and bar.

Key words: metal materials; reduction using plant; nano Pd; synthesis; morphology control; characterization

钯纳米颗粒由于其独特的物理、化学、光学、热力学性质, 在催化、传感器、生物医药等方面有重要的应用价值^[1-4]。钯纳米颗粒的催化性能随其晶体的尺寸和形貌而变。国内外对于钯纳米颗粒的制备研究主要为物理和化学方法。生物还原法制备金属纳米颗粒是近几年新兴起的绿色合成技术, 此法具有很多优点, 如还原条件温和、无污染、生物来源广等^[5]。过去的研究中, 生物还原法主要集中在制备金属纳米颗粒, 国外 Petla 等^[6]利用大豆叶还原 Pd²⁺制备出平均粒径为 15 nm 的钯纳米颗粒,

Prasad 等^[7]利用海带还原 Pd²⁺制备出粒径为 60~80 nm 的球型钯纳米颗粒; 国内杨欣等^[8]利用椴子还原 Pd²⁺制备出粒径为 2~10 nm, 呈近球形的 Pd 纳米颗粒, 并且在水溶液中具有很好的分散性和稳定性^[9]。张峰等^[10]利用芳樟叶的提取液成功的还原出了平均粒径在 4 nm 左右的 Pd 纳米颗粒。植物法制备金属纳米颗粒的研究较多集中于纳米颗粒的制备过程, 而还原过程中对形貌控制合成鲜有报道, 本文以桑叶提取液为还原剂, 研究其对钯纳米颗粒制备以及对其形貌控制的能力。

收稿日期: 2015-09-24

第一作者: 秦聪丽, 女, 研究生, 研究方向: 催化剂研发。E-mail: 285536865@qq.com

*通讯作者: 傅吉全, 男, 教授, 研究方向: 化工热力学、分离工程、化学反应工程和催化技术。E-mail: fujq010@sina.com

1 实验部分

1.1 实验材料药品

本实验所用硝酸钯为分析纯；实验用水为去离子水；无水乙醇为分析纯。

1.2 桑叶提取液的制备

桑叶干粉的制备：将桑树叶洗净、晒干，用高速万能粉碎机粉碎(颗粒大小约为 100 目)后常温保存在玻璃瓶中备用。

提取液的制备：称取 5 g 桑叶干粉于锥形瓶中，加入 100 mL 去离子水，再加 150 mL 无水乙醇，在 60℃ 水浴锅加热(回流) 24 h，自然冷却，过滤、定容得到 20 g/L 的桑叶提取液。

1.3 生物还原实验

钯纳米颗粒制备：以桑叶提取液为还原剂，不同体积比的桑叶提取液与硝酸钯溶液置于 60℃ 水浴锅中反应 24 h，自然冷却后，将反应液离心水洗，在真空干燥箱中 60℃ 下真空干燥，制得钯纳米颗粒。具体实验条件为：

以体积比 1:1 分别在常温、40、50、60、70、80℃ 与浓度为 0.01 mol/L 的硝酸钯溶液反应 24 h，考察温度对纳米钯颗粒的影响。

按体积比 1:1、2:1、3:1、4:1、5:1、6:1、10:1 分别与浓度为 0.01 mol/L 的硝酸钯溶液混合，在 60℃ 下水浴锅中反应 24 h，考察反应物浓度对生成的钯纳米颗粒的影响。

1.4 还原产物的表征

采用 VG Scientific Ltd.公司 ESCALAB MK II 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)对催化剂样品中 Pd 的存在价态进行表征；用 FEI 公司 NOVA NANO SEM450 型扫描电子显微镜(SEM)观察生成的钯纳米颗粒的形貌；用 Thermo Scientific 公司 Nicolet iS10 型傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)分析桑叶中的还原物质。

2 结果和讨论

2.1 X 射线光电子能谱(XPS)分析

XPS 表征常用来测量固体样品的化学状态、表面化学元素组成、确定产物中钯的价态，从而确定

是否有单质钯生成。对生成的钯纳米颗粒做 XPS 分析，结果如图 1 所示。

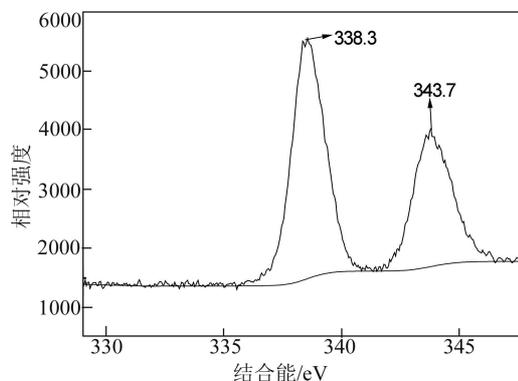


图 1 纳米钯颗粒的能谱分析图

Fig.1 XPS spectrum of palladium nanoparticle

从图 1 可看出 338.3 和 343.7 eV 处的谱峰(峰间距为 5.4 eV)相对于零价钯标准峰位置整体位移了 3 eV，结合后文的红外分析，其原因可能由于桑叶提取液中的有机物基团对钯纳米颗粒产生了保护作用，从而使峰偏移。

2.2 扫描电镜(SEM)分析

在合成金属纳米颗粒的过程中，晶体生长通常历经 3 个阶段^[1]：还原-成核-生长。一般来说，晶体在各个方向上的生长速率与其表面能有关。因此，通过一定手段对某些特定晶面的表面能进行调节，则可以控制晶体在某些方向上的生长速率，从而达到控制晶体形貌的目的。有很多因素都能影响到晶体最终的形貌和尺寸。例如反应物的浓度(包括前驱物和还原剂)、反应温度、反应时间、加入助剂的种类和浓度等。

本文首先考察不同温度对制备钯纳米形貌的影响，产物的扫描电镜图像如图 2 所示。

从图 2 可看出温度对钯纳米颗粒的制备有较大影响：当处于低温(40℃)时，基本没反应，只观察到少量纳米钯；高温(70℃)时，纳米颗粒发生团聚。其原因可能是温度较低时，不利于晶核的生长，因此反应较难发生；而温度较高时，反应速率增加，因此容易发生团聚。因此综合考虑最终选择 60℃ 作为植物还原反应温度。

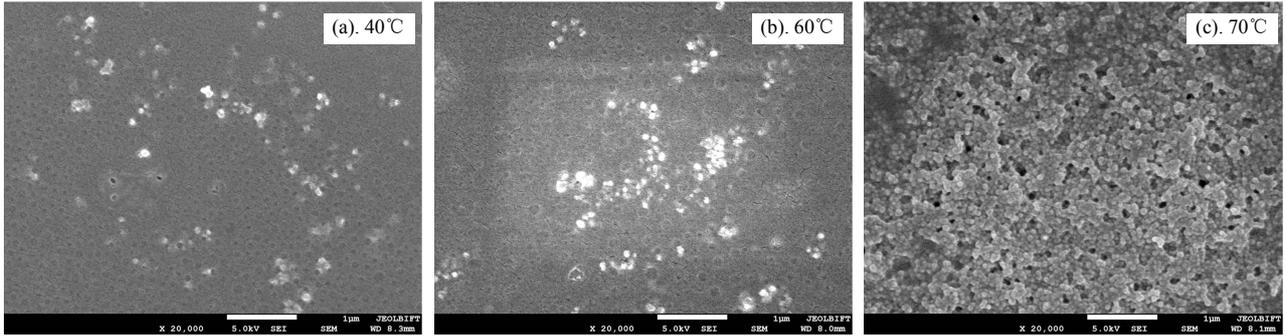


图 2 不同温度制备所得纳米钯的扫描电镜图像

Fig.2 SEM images of nano-Pd prepared at different temperatures

进一步考察了还原剂桑叶提取液浓度对钯纳米颗粒的形貌的影响，结果如图 3 所示。

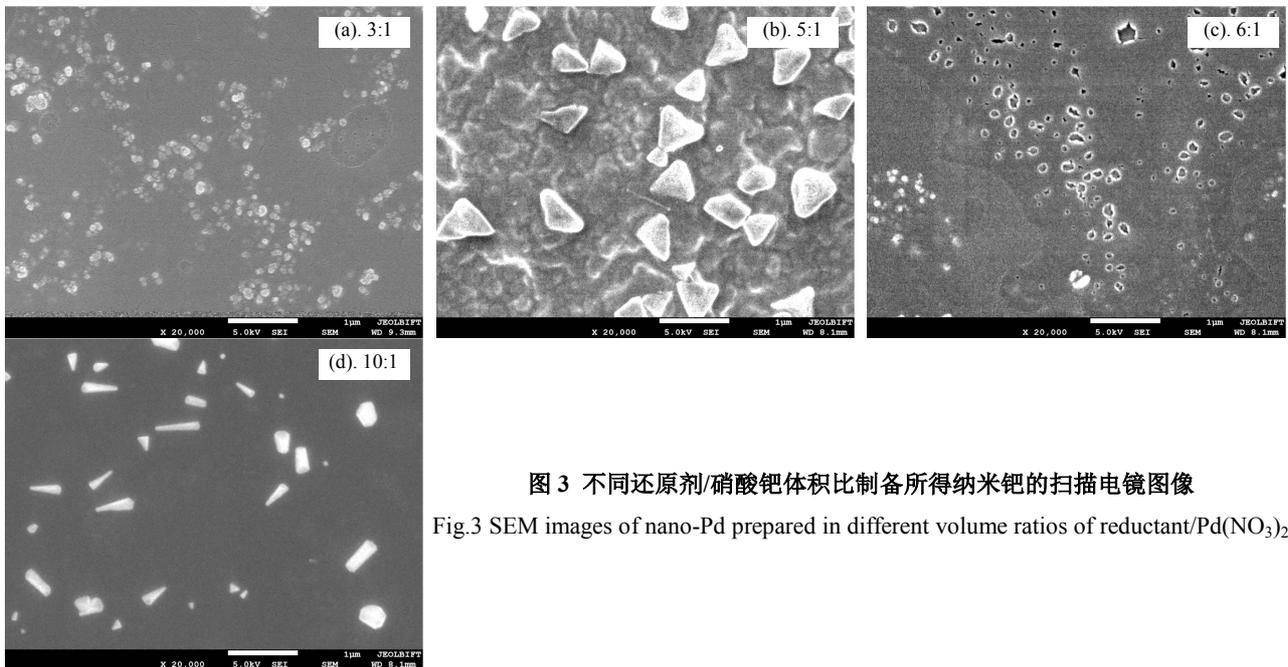


图 3 不同还原剂/硝酸钯体积比制备所得纳米钯的扫描电镜图像

Fig.3 SEM images of nano-Pd prepared in different volume ratios of reductant/ $Pd(NO_3)_2$

由图 3 可见，增加还原剂的用量，可制备出类不同形状的纳米钯颗粒，其中：球形(还原剂与前驱体的比为 1:1、2:1、3:1、4:1)、三角形(5:1)、带凹陷的不规则形(6:1)以及棒状(10:1)。

分析形成不同形状纳米钯的原因，可能在于钯离子在不同的还原剂用量下有着的不同聚合过程。当还原剂用量较少时，成核速度较慢，体系中各个晶面之间的生长速率差异很微弱，其生长过程中各个方向速率相差不大，则最终产物有形成类球体的趋势。当加大还原剂用量后，体系整体反应速率加快，当晶核聚集到一定尺寸时，便会形成具有一定形貌的晶种。

2.3 傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析

为了研究纳米颗粒的形成机理，对反应前后的桑叶提取液经真空干燥后的干粉做红外光谱分析，

结果如图 4 所示。

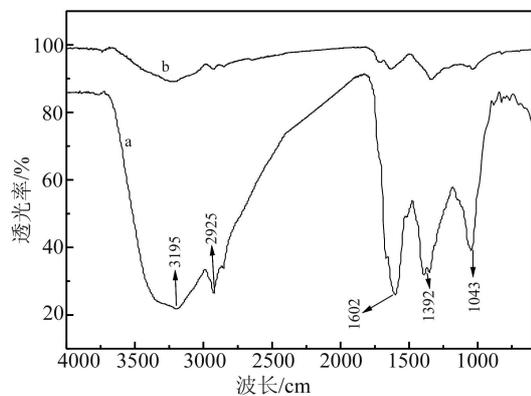


图 4 反应前(a)后(b)桑叶提取液干粉 FTIR 图

Fig.4 FTIR of mulberry leaf extract powder (a) before and (b) after reaction

图 4 中, 3195 cm^{-1} 处的吸收是 -OH 或 -NH_2 的特征吸收峰, 2925 cm^{-1} 和 1392 cm^{-1} 处分别为 -C-H 的伸缩振动和弯曲振动吸收峰, 1602 cm^{-1} 处为 -COO- 的反对称伸缩振动吸收峰, 1046 cm^{-1} 处为糖原的特征吸收峰。对比反应前和反应后的红外光谱发现, 反应后的峰都有明显减弱, 可认为钯的生物还原是生物质中的氨基、羟基、羧基起的作用, 并对产物进行保护, 产物稳定性通过 -N-H \cdots Pd、-C-O \cdots Pd 和 -CO-O \cdots Pd 等方式实现。

3 结论

本文采用桑叶提取物还原制备出纳米钯颗粒, 并对制备温度、反应物浓度对纳米钯颗粒的形貌影响进行了研究, 结果表明, 在适宜的温度 (60°C) 下, 可以制备出类球形、三角形、凹陷的不规则型、棒状的钯纳米颗粒, 探讨了反应温度和反应物浓度对其的影响。发现在植物还原过程中反应温度对颗粒的形貌影响不大; 而反应物浓度对钯纳米颗粒的形貌影响较大, 当增加还原剂用量时可制备出具备一定形貌、分散性好的钯纳米颗粒。形成不同形貌的原因可能是还原剂浓度不同导致钯纳米颗粒在不同晶面的生长速度不同, 最终形成不同形貌的钯纳米颗粒。

参考文献:

- [1] 刘吉平, 郝向阳. 纳米科学与技术[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2002: 1-25.
- [2] 薛群基, 徐康. 纳米化学[J]. 化学进展, 2000, 12(4): 433-434.
- [3] 徐云龙, 赵崇军, 钱秀珍. 纳米材料学概论[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2008: 1-10.
- [4] 刘锋, 顾永万, 胡晋铨, 等. 有机两相法制备巯基羧酸修饰的小尺寸贵金属纳米粒子[J]. 贵金属, 2014, 35(3): 1-5.
LIU F, GU Y W, HU J Q, et al. Two phase preparation of small size of precious metal nanoparticles modified with mercapto carboxylic acid[J]. Precious metals, 2014, 35(3): 1-5.
- [5] 郑炳云, 黄加乐, 孙道华, 等. 贵金属纳米材料生物还原制备技术的研究进展[J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2011, 50(2): 378-386.
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: Natural science, 2011, 50(2): 378-386.
- [6] PETLA R K, VIVEKANANDHAN S, MISRA M, et al. Soybean, leaf extract based green synthesis of palladium nanoparticles[J]. Journal of biomaterials & nanotechnology, 2012, 3(1): 14-19.
- [7] PRASAD B S N, PADMESH T V N, KUMAR V G, et al. Green synthesis of palladium nanoparticles using Coleus amboinicus Lour[J]. International journal of pharma & bio sciences, 2014, 5(3): 553-558.
- [8] 李清彪, 杨欣, 王文塔, 等. 植物生物质还原法制备钯纳米颗粒的方法: CN101590532[P]. 2009-12-02.
- [9] 张锋, 傅吉全. 银杏叶提取液还原制备钯纳米颗粒的研究[J]. 化工新型材料, 2013, 41(8): 52-55.
ZHANG F, FU J Q. Study on preparation of palladium nanoparticles by the water extract of ginkgo leaves[J]. New chemical materials, 2013, 41(8): 52-55.
- [10] 张峰, 傅吉全. 芳樟叶提取液还原制备钯纳米颗粒的研究[J]. 化工新型材料, 2014, 42(1): 45-47.
ZHANG F, FU J Q. Study on preparation of palladium nanoparticles by the extraction of cinnamomum camphora leaves[J]. New chemical materials, 2014, 42(1): 45-47.
- [11] 赵一. 不同形貌铜纳米颗粒的制备与催化性能研究[J]. 宝鸡文理学院学报: 自然科学版, 2008, 28(4): 293-297.
ZHAO Y, Preparation and studying on catalytic performance of copper nanoparticles with different shapes[J]. Journal of Baoji university of arts and sciences: Natural science, 2008, 28(4): 293-297.