

纳米 Pd 粉的热稳定性研究^{*}

姚连增^{**} 叶长辉 牟季美 李远红

(中国科学技术大学材料科学与工程系 合肥 230026)

张立德

(中国科学院固体物理研究所 合肥 230031)

摘要: 采用化学液相合成法制备了纳米 Pd, 热稳定性研究表明, 温度在 773 ~ 523K 内, 样品的平均粒径 \bar{d} 与退火温度 T 之间服从 Arrhenius 关系, 且平均粒径与退火时间 t 之间满足经验公式 $\bar{d} = kt^n$. 纳米 Pd 的热稳定范围 $T \leq 250^\circ\text{C}$. 计算得到纳米 Pd 颗粒生长的表观激活能为 0.15 eV, 远比纳米复合材料的生长激活能小 (约为 1 eV), 故纳米 Pd 颗粒极易长大, 热稳定范围非常窄.

关键词: 纳米 Pd; 热稳定性; 表观激活能

中图分类号: O753.1, O754

文献标识码: A

1 前言

近十多年来, 人们对纳米 Pd 的物理化学性质进行了广泛的研究. 如 Kirchheim、Muetschele 等人研究了氢在纳米 Pd 中的溶解度、扩散及相变, 并与单晶、非晶进行了对比^[1, 2]; Eastman 等人利用 X 射线衍射技术对纳米 Pd 的界面结构进行了研究, 并结合纳米 Pd 的氢化行为和 EXAFS 的实验结果, 提出了新的界面结构模型^[3]; Davis 等人则发现, 作为催化剂, Pd 同 Ni、Fe 和 Cu 等纳米粒子一样, 对氧化、还原和裂解反应都表现出很高的活性和选择性^[4].

纳米 Pd 作为良好的贮氢材料、催化剂材料, 特别是在电子工业中作为印刷电路板的导电浆料, 备受瞩目. 能在较宽的温度范围内保持良好的热稳定性 (颗粒尺寸无明显长大) 是决定能否发挥其优越性能的关键. 在本文中, 我们研究了不同退火温度、退火时间对纳米 Pd 颗粒尺寸变化的影响, 得到了纳米 Pd 的热稳定范围.

2 样品制备及测试

以分析纯 PdCl_2 为主要原料, 采用化学液相法制备纳米 Pd 样品. 将分散剂 (十二烷基硫酸钠) 溶于蒸馏水后, 滴入适量还原剂 (甲酸) 配成混合溶液. 将混合溶液搅拌、加热 (80°C 左右), 同时滴加 PdCl_2 水溶液, 充分反应后即可形成黑色悬浮液, 经水洗、醇洗、离心分离和烘干 (60°C 左右) 等工艺后, 得到棕黑色纳米 Pd 粉末. 试验表明, PdCl_2 溶液的浓度、分散剂和还原剂的用量、反应温度的高低等条件对生成 Pd 超微颗粒尺寸的大小、团聚情况以及转化效率等

^{*} 国家重大基础研究攀登计划预选和国家自然科学基金 (19674051) 资助项目.

^{**} 通讯联系人, Email: yaolz@ustc.edu.cn

收稿日期: 1998-10-26; 修回日期: 1999-03-04.

都有重要影响。

样品分别在不同温度和时间下进行热处理。

样品的粉末 X 射线衍射 (XRD) 在 D/MAX- γ A 型转靶 X 射线衍射仪上完成, 由 Scherrer 公式计算出样品的平均粒径 \bar{d} ; 样品的电子衍射和形貌观察在日本产的 H800 TEM 上完成; 对样品的热处理曲线采用 Microcal-Origin 5.0 程序进行线性拟合。

3 结果与讨论

未经热处理的纳米 Pd 的 XRD 如图 1 所示, 此时, Pd 的三强线 (111)、(200) 和 (220) 很明显, 并且没有杂相出现。由 Scherrer 公式可以计算出样品的为 $\bar{d}=15\text{nm}$ 。在透射电子显微镜观测中, 为使样品的测量结果更准确, 应进行全场扫描后抽样拍照。图 2 是上述样品的 TEM 照片, 从图中可以看出, 纳米颗粒略呈球形, 根据放大倍数可以估算出样品相应的粒径为 $10\sim 20\text{nm}$, 与 XRD 的结果基本一致, 选区电子衍射图表明样品属于面心立方结构。

样品分别在不同温度下退火 4h, 纳米 Pd 的 (111) 衍射峰的变化情况如图 3 所示。可以清楚地看到, 随退火温度的升高, 样品在晶格缺陷和扭曲减少的同时, 衍射峰的半高宽亦随

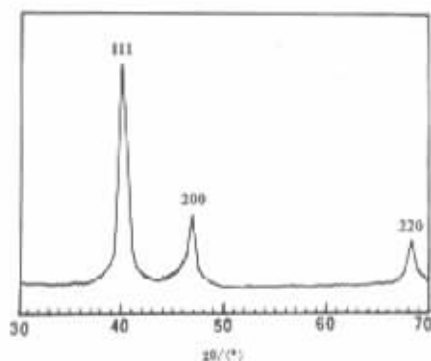


图 1 未退火纳米 Pd 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD of n-Pd (without annealing)

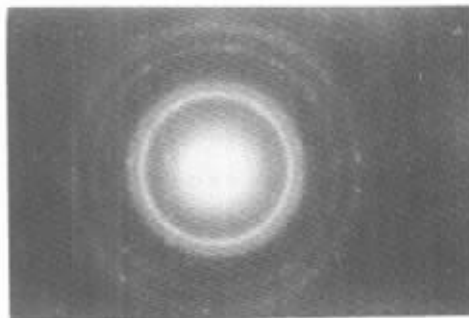
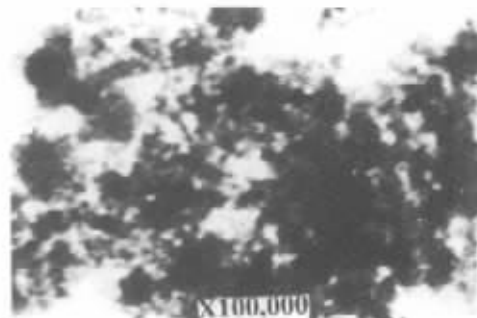


图 2 未退火纳米 Pd 的 TEM 照片

Fig. 2 TEM photograph of n-Pd (without annealing)

之变窄, 衍射强度随之增加。由 Scherrer 公式计算出的 \bar{d} 值表示在图 4 中, 由图可见, 在退火温度低于 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, \bar{d} 未见明显变化; 当退火温度高于 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 随退火温度的升高 \bar{d} 迅速增大。直到 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 增长趋势才逐渐变得平缓。从 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, \bar{d} 值增加约 70nm 。可见, 纳米 Pd 的热稳定范围很窄, 仅在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下。这也是金属纳米材料中普遍存在的现象。其主要原因在了这类材料中界面迁移所需能量小于其结构弛豫能^[5], 升温过程中提供的能量优先消耗在颗粒的界面迁移上。在较低的温度下, 生长基元即可以翻越表面能造成的生长位垒, 进入生长位置, 引起界面迁移, 而界面迁移直接导致颗粒长大, 所以金属纳米粒子对温度非常敏感。

热稳定范围都很窄。

纳米 Pd 样品在不同退火温度和退火时间下 \bar{d} 值发生变化(图 5)。计算表明, \bar{d} 和 t 的变化服从经验公式 $\bar{d} = kt^n$ 。(其中 k 为速率常数, n 为与颗粒长大快慢相关的参量)。

利用 Microcal-Origin 5.0 对上述结果进行非线性拟合, 结果清楚表明, n 值随退火温度的升高而增大, 这就说明随退火温度的升高, 颗粒长大的速度亦逐渐加快。我们发现, 在一定温度范围内, 纳米 Pd 的平均粒径与退火温度满足 Arrhenius 关系, 即 $\bar{d} = \bar{d}_0 \exp(-\varepsilon/k_B T)$, 其

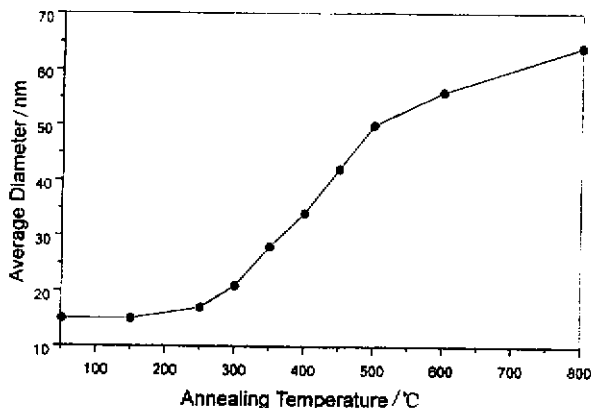


图 4 纳米 Pd 的平均粒径随退火温度的变化

Fig. 4 \bar{d} variation versus annealing temperature of n-Pd

中, ε 为纳米颗粒生长激活能, k_B 为玻尔兹曼常数。以 $\ln \bar{d}$ 对 T^{-1} 做图(图 6), 直线的斜率反映了纳米 Pd 长大的表观激活能的大小。经计算得到纳米 Pd 的表观生长激活能约为 0.15 eV, 远小于纳米复合材料的颗粒生长激活能(例如, 纳米 MgO/WO_x 的表观生长激活能约为 1.3 eV)。如此之小的生长激活能使得纳米金属粒子极容易长大。

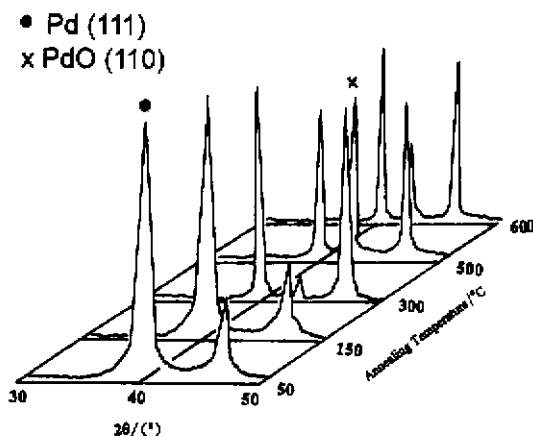


图 3 退火 4 h 的纳米 Pd 样品的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD of n-Pd annealing for 4 h

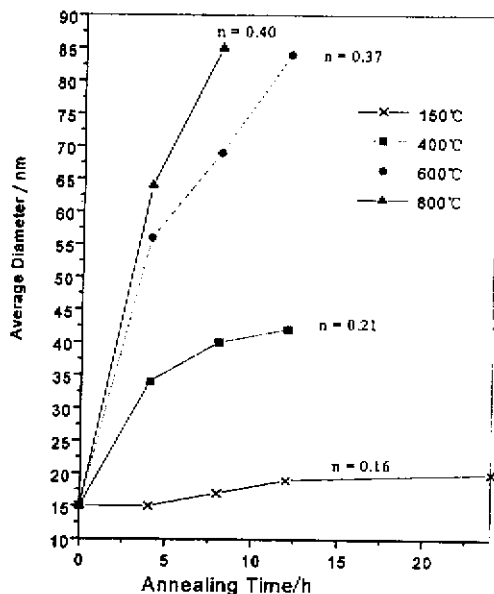


图 5 纳米 Pd 的平均粒径随退火时间的变化

Fig. 5 \bar{d} variation versus annealing time of n-Pd

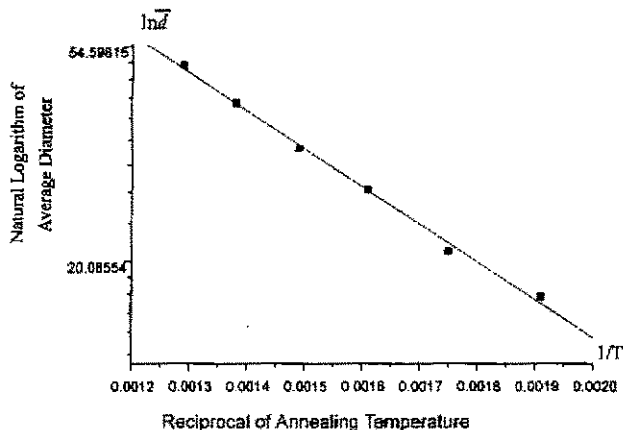


图 6 在 773 ~ 523 K 内纳米 Pd 的 \bar{d} 随退火温度的变化

Fig. 6 \bar{d} variation versus annealing temperature of n-Pd in the temperature of 773 ~ 523 K

4 结 论

1. 采用化学液相合成法制备了纳米 Pd, XRD 检测表明未经退火的纳米 Pd 平均粒径为 15 nm, 并且无任何其它杂相。

2. 热稳定性研究结果表明, 纳米 Pd 的热稳定范围很窄, 仅当温度低于 250 °C 时, 纳米 Pd 粒子才可以保持稳定而不至于长大。

3. 纳米 Pd 的平均粒径 \bar{d} 与退火温度 T 之间满足 Arrhenius 关系, 由此得到纳米 Pd 的表现生长激活能约为 0.15 eV, 远小于纳米复合材料的表现生长激活能 (约为 1 eV); 纳米 Pd 的平均粒径 \bar{d} 与退火时间 t 之间符合经验公式 $\bar{d} = kr^n$ 。

4. 退火温度高于 250 °C 时, 纳米 Pd 的平均粒径随温度升高而迅速增大, 窄的热稳定性起因于小的生长激活能量。

参 考 文 献

- [1] Kirchheim R, Muetschke T, Kieninger W, et al. *Mat. Sci. Eng.*, 1988, 99: 457
- [2] Muetschke T, Kirchheim R. *Scripta Metal.*, 1987, 21: 135
- [3] Eastman J A, Fitzsimmons M R, Muller-Stach M, et al. *Nanostruct. Mater.*, 1992, 1: 47
- [4] Davis S C, Klabunde K J, Tanaka Y, et al. *J. Chem. Rev.*, 1982, 82: 153
- [5] Zhang Lide (张立德), Mou Jimei (牟季美). *Nanostructure Materials (纳米材料科学)*, Liaoning Science and Technology Press (辽宁科学技术出版社), Shenyang (沈阳), 1994

Thermal Stability Study of Nano-Palladium*

Yao Lianzeng** Ye Changhui Mou Jimei Li Yuanhong

(University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Zhang Lide

(Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Science, Hefei 230031)

Abstract Nano-crystal palladium was prepared through the chemical liquid phase synthesis method. Thermal stability study shows that the average diameter of n-Pd against the annealing temperature fits Arrhenius relation (in the temperature range of 773 ~ 523 K). The average diameter against the annealing time fits the empirical formula $\bar{d} = kt^n$. The thermal stability temperature is below 250 °C. By calculating, we get the apparent growth activation energy about 0.15 eV, which is far smaller than ordinary nano-composite material. So, n-Pd is very easy to grow, and possesses a narrow thermal stability temperature range.

Key words Nano-palladium, Thermal stability, Apparent activation energy

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No.19674051).

** To whom correspondence should be addressed.