

电导率法研究 W/O 微乳液中 Pd 纳米微粒的化学破乳负载

周永华, 叶红齐, 钟宏

(中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 利用水-Tween-80-Span-80-环己烷微乳液合成了粒径为 5~10 nm、高度分散的 Pd 纳米微粒。结果表明, 随着破乳剂用量的增大, 含 Pd 微乳液与破乳剂的混合体系依次呈现微乳液、分层、胶体或微乳液体系。破乳剂的亲水性及分子结构是影响破乳行为的主要参数。利用混合体系分层与再均相的临界区域, 在微乳液浸渍 α - Al_2O_3 载体的同时, 使其中的 Pd 纳米微粒破乳沉积, 实现了 Pd 在载体表面的均匀负载。TEM 及 XPS 分析表明, Pd 的微粒粒径为 10~20 nm, 以单质形态结合于载体表面。

关键词: W/O 微乳液; 电导率; 化学破乳; 钯; 纳米微粒

中图分类号: TE624.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2008)06-1163-04

1 前言

传统的负载型催化剂大多以多孔物质为载体, 利用纳米尺寸孔道的限制作用, 通过溶液浸渍法将活性组分负载于孔道中。对于传质过程控制的反应, 活性组分的深层分布不利于获取较高的反应速率与选择性。因而, 开发一定厚度的活性组分分布于表层的蛋壳型催化剂, 是提高活性组分利用率、催化活性与选择性的有效途径。目前, 蛋壳型催化剂仍采用多孔载体, 通过改变浸渍液的配比及 pH 值, 使活性组分在表层一定深度分布。若以无孔物质为载体, 则可能使活性组分完全分布于表面, 从而大大降低活性层厚度。但传统的溶液浸渍法无法实现活性组分在载体表面的负载, 必须借助其他手段, 如有机金属化学沉积(Metallorganic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)^[1]、物理气相沉积(Physical Vapor Deposition, PVD)^[2]等。

W/O 微乳液合成的纳米微粒粒径为 1~100 nm, 可稳定存在于微乳液的水核中, 且粒径分布窄^[3-6]。近年来, 有研究^[7,8]以微乳液中的纳米微粒为前驱物, 通过添加化学助剂破乳、陶瓷错流过滤及乙炔火焰燃烧方法, 将金属颗粒负载于载体上, 同时保持其纳米粒径, 从而制备高分散度的负载型催化剂。其中添加化学助剂破乳的方法能耗低、简单易行。但目前有关微乳液破乳过程与机理、破乳负载制备的催化剂的表征及催化性能尚鲜见报道。因此, 对微乳液破乳过程及机理进行研究很有必要。本工作以水-Tween-80-Span-80-环己烷微乳液体系为研究对象, 合成了 Pd 纳米微粒, 并测定了不同破乳剂作用下微乳液体系的电导率变化规律, 进而揭示其破乳机理。在此基础上以无孔 α - Al_2O_3 为载体, 以 W/O

微乳液合成的 Pd 纳米微粒为前驱物, 制备了 Pd/ α - Al_2O_3 粉状催化剂, 并对 Pd 粒径、分布及结合态进行了表征。

2 实验

2.1 药品和试剂

Tween-80(药用级), Span-80(化学纯), 氯化钯(PdCl_2 , Pd 含量 60%), 环己烷、甲醇、乙醇、四氢呋喃(THF)、丙酮、硼氢化钾均为分析纯。 α - Al_2O_3 载体, Al>98%, 平均粒径 75 μm , 山东铝业公司提供。

2.2 微乳液法合成 Pd 纳米微粒

根据 Tween-80-Span-80[质量比 4:1, 亲水疏水平衡值 HLB (Hydrophile-Lipophile Balance Number)=13]、水、环己烷的拟三元相图, 选择稳定微乳液的组成为环己烷:混合表面活性剂:水溶液(质量比)=78.02:20:1.98。微乳液中水与表面活性剂的摩尔比用 ω_0 表示。还原方式为含 $\text{PdCl}_2 \cdot 4\text{NaCl}$ 水溶液(浓度 0.06 mol/L)的微乳液用 KBH_4 水溶液(浓度 0.4 mol/L)直接还原。

2.3 含 Pd 纳米微粒微乳液的化学破乳实验

将含 Pd 纳米微粒的微乳液与一定量化学破乳剂混合, 搅拌 5 min, 静置, 观察混合体系的相变过程及 Pd 纳米微粒的析出行为。混合体系的电导率用 DDS-II A 型电导率仪测定。

微乳液中 Pd 纳米微粒用 Tecnai G2 20 ST 透射电镜及 D/MAX2500 X 射线衍射仪表征。Pd/ α - Al_2O_3 催化剂用同型号 TEM 及 XSAM800 X 射线光电子能谱仪表征。

3 结果与讨论

3.1 水-Tween-80-Span-80-环己烷微乳液制备 Pd 纳米微粒

水-Tween-80-Span-80-环己烷微乳液制备的 Pd 纳

米微粒的 XRD 及 TEM 表征结果如图 1, 2 所示. 由图 1 可知, 微乳液中合成的 Pd 纳米微粒以晶体形态存在. 由

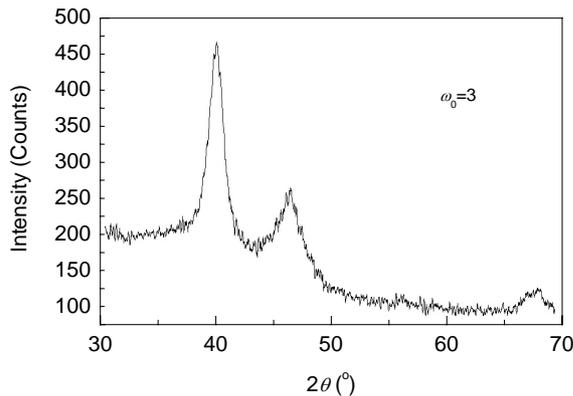


图1 微乳液中 Pd 纳米微粒的 XRD 图
Fig.1 XRD pattern of Pd nanoparticles in microemulsion

图 2 可知, 当微乳液中水与表面活性剂摩尔比为 3 时, 合成的 Pd 微粒的粒径为 5~10 nm, 呈球形, 高度分散.

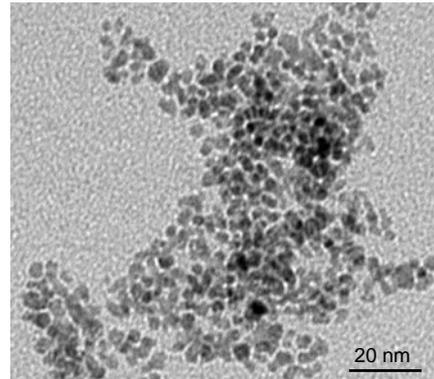


图2 微乳液中 Pd 纳米微粒的 TEM 照片
Fig.2 TEM image of Pd nanoparticles in microemulsion ($\omega_0=3$)

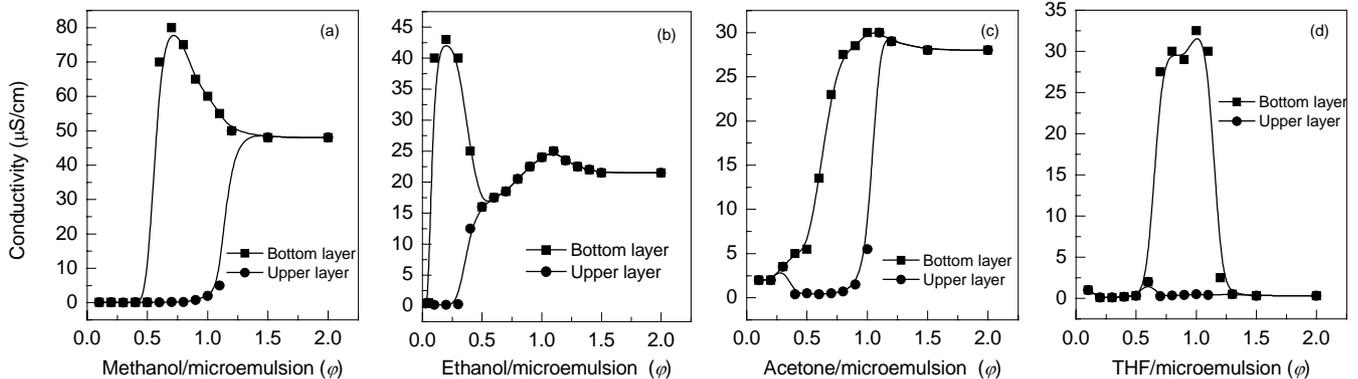


图3 破乳剂及其用量对微乳液与破乳剂混合体系电导率的影响
Fig.3 Effects of demulsifying agents and their amounts on conductivity of mixture

3.2 电导率法研究破乳过程

在文献^[9]研究基础上, 以甲醇、乙醇、丙酮及 THF 作为水-Tween-80-Span-80-环己烷微乳液体系的破乳剂. 随着几种破乳剂用量的增大, 微乳液与破乳剂的混合体系依次呈现均相、分层、再均相的变化. 测定各均相体系及分层液上下层的电导率, 破乳剂用量对混合体系电导率的影响规律如图 3 所示. 由图可知, 当破乳剂用量很小, 均相体系的电导率很低, 因而推测仍为微乳液. 当破乳剂用量增大、体系分层时, 上层液电导率在 0.3~2.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 范围内, 说明上层液中几乎没有游离态水存在, 应为环己烷相; 下层液呈黑色油状, 电导率在 28~80 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之间, 且在 4500 r/min 转速下离心 5 min 无黑色 Pd 微粒析出, 说明下层液结构稳定, 因而推测下层液是双连续相微乳液. 双连续相微乳液中, 水相相互连通, 原水核中包含的离子(K^+ , BH_4^+ , Cl^- , BO_2^- 等)得以自由移动, 形成导电链, 使双连续相的电导率远大于 W/O 微乳液. 当破乳剂用量进一步增大, 混合物恢复均相体系, 且电导率在 15~50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之间(THF 除外). 说

明原水核中包含的离子在水、破乳剂中重新分配, 并分散于整个体系. 同时, 实验观察到, 在该体系中 Pd 微粒仍可长期稳定存在(4~6 周). 在 4500 r/min 转速下将该混合体系离心 5 min, 也不能使 Pd 微粒析出.

破乳剂分子穿过表面活性剂界面膜进入水核的难易表现为分层的快慢. 从图 3 可知, 乙醇分子最容易穿过界面膜, 而 THF 分子最难穿过界面膜, 甲醇与丙酮穿过界面膜的能力居中. 这可能与破乳剂分子的亲水性及分子结构有关. 4 种破乳剂的亲水性顺序为甲醇>乙醇 \approx 丙酮>THF. THF 亲水性弱, 又是 4 个碳原子的环状较大分子, 因此穿过界面膜的能力最低. 甲醇尽管分子小, 但亲水性太强, 在环己烷相中的分散状况不如乙醇. 而乙醇不仅分子小, 且在环己烷中分散良好, 同时亲水性较高, 因此最易进入水核, 从而使微乳液分层.

另外, 从图 3(a), 3(b)可知, 添加甲醇、乙醇的混合物分层后, 随破乳剂用量的增加, 下层电导率从最高值逐渐降低, 而上层液电导率逐渐升高. 可以解释为, 由于甲醇、乙醇的加入, 使下层双连续相中的部分水开

始随甲醇、乙醇分子的运动向上层油相转移,并分散于整个体系中.原水核中包含的离子也随之分散于整个体系,因而浓度降低,使电导率略有下降.水分子、油分子、离子及吸附Pd微粒的表面活性剂均匀分布于整个体系,呈Pd胶体状态.从图3(d)可知,添加THF的混合物分层后,下层电导率随THF用量增大先增大再降低.可以解释为,分层后,继续增加的THF分子由于本身的导电性,使下层双连续相电导率进一步上升;当用量继续增大时,由于THF分子与表面活性剂分子有相似基团(环氧基),趋于定向排列,与表面活性剂分子构成新的界面膜,形成新的微乳液,因而表现为混合体系的电导率再次降低至微乳液的水平.从丙酮的破乳行为来看,其破乳机理应该是介于甲醇、乙醇与THF之间的一种中间行为,还需更多的实验验证.

3.3 钯纳米微粒在载体上的负载

实验发现,分层体系的Pd纳米微粒存在于下层双连续相中,呈油状;而再均相体系中的Pd纳米微粒以胶体或微乳液形态稳定存在,均无Pd微粒析出.由图3可知,分层与再均相体系间存在临界区域.当破乳剂与微乳液以临界比例混合,静置约1h后,Pd纳米颗粒开始逐渐析出,3~4h后完全析出.利用该临界区域向混合物中添加载体,高速搅拌,则Pd纳米微粒完全沉积于载体表面.不同破乳剂作用下制备的Pd/ α -Al₂O₃粉状催化剂的TEM见图4,可知4种破乳剂作用下,Pd纳米微粒均可在 α -Al₂O₃表面均匀负载,粒径为10~20nm.其中,乙醇、甲醇、丙酮作破乳剂,Pd纳米微粒的分散性都较好;THF作破乳剂,Pd纳米微粒略有团聚.

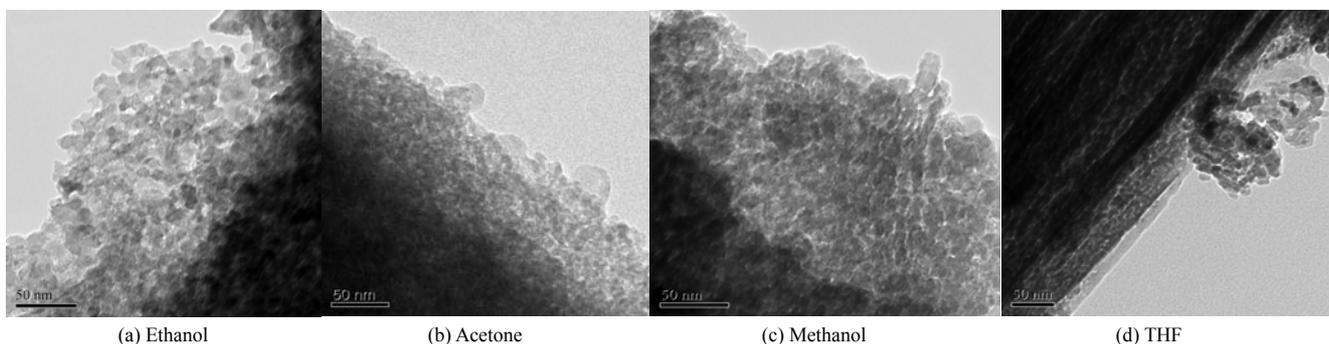


图4 不同破乳剂作用下Pd/ α -Al₂O₃粉状催化剂的TEM照片
Fig.4 TEM images of Pd/ α -Al₂O₃ powder catalyst with different demulsifying agents

将图4(a)的Pd/ α -Al₂O₃粉状催化剂作XPS分析,Pd 3d高分辨率XPS谱如图5所示.由文献^[10]可知Pd 3d_{5/2},Pd 3d_{3/2}及PdO的标准结合能分别为334.90,340.10及336.20 eV.由图5可以看出, α -Al₂O₃载体表面负载的Pd微粒呈单质(Pd⁰)态,未发现有PdO态,而且Pd 3d_{5/2}与Pd 3d_{3/2}的结合能各增大了0.1和1.1 eV,这可能

是Pd与Al₂O₃接触后,有部分电子转移的缘故.

4 结论

(1) 利用水-Tween-80-Span-80-环己烷微乳液合成了粒径为5~10nm、高度分散的Pd纳米微粒.

(2) 甲醇、乙醇、丙酮、THF作为破乳剂,随着破乳剂用量的增大,含Pd微乳液与破乳剂的混合体系依次呈现微乳液、分层、胶体或微乳液体系.破乳剂分子的结构和亲水性是影响破乳行为的主要参数.

(3) 在微乳液浸渍 α -Al₂O₃载体的同时,使其中的Pd纳米微粒破乳沉积,实现了Pd在载体表面的均匀负载.TEM及XPS分析表明,Pd微粒粒径为10~20nm,以单质形态结合于载体表面.

参考文献:

- [1] Daub K, Wunder V K, Dittmeyer R. CVD Preparation of Catalytic Membranes for Reduction of Nitrates in Water [J]. Catal. Today, 2001, 67(1/3): 257-272.
- [2] Kozłowski M, Diduszko R, Olszewska K, et al. Nanostructural Palladium Films for Sensor Applications [J]. Vacuum, 2008, 82(10): 956-961.

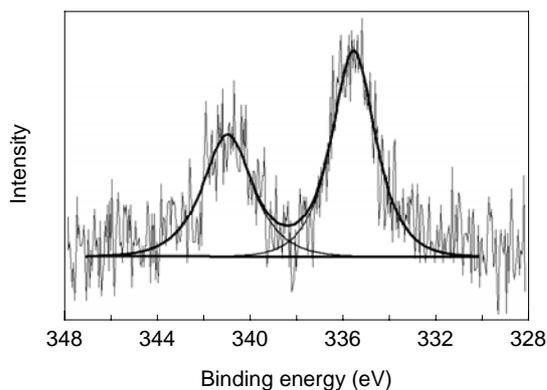


图5 Pd/ α -Al₂O₃粉状催化剂的Pd 3d高分辨率XPS谱
Fig.5 High-resolution XPS spectrum of Pd 3d of Pd/ α -Al₂O₃ powder catalyst

- [3] Jiang J Z, Cai C. *In situ* Formation of Dispersed Palladium Nanoparticles in Microemulsion: Efficient Reaction System for Ligand-free Heck Reaction [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, 299(2): 938–943.
- [4] Agrell J, Germani G, Järås S G, et al. Production of Hydrogen by Partial Oxidation of Methanol over ZnO-supported Palladium Catalysts Prepared by Microemulsion Technique [J]. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2003, 242(2): 233–245.
- [5] 杨絮飞, 黎维彬. 在水/环己烷微乳体系中制备纳米级氧化钨微粒 [J]. *物理化学学报*, 2002, 18(1): 5–9.
- [6] 连洪洲, 石春山. 用于纳米粒子合成的微乳液 [J]. *化学通报*, 2004, (5): 333–341.
- [7] Agrell J, Hasselbo K, Jansson K, et al. Production of Hydrogen by Partial Oxidation of Ethanol over Cu/ZnO Catalysts Prepared by Microemulsion Technique [J]. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2001, 211(2): 239–250.
- [8] Rymeša J, Ehret G, Hilaire L, et al. Microemulsions in the Preparation of Highly Active Combustion Catalysts [J]. *Catal. Today*, 2002, 75(1): 297–303.
- [9] 周永华, 叶红齐. W/O 微乳液中纳米 Pd 微粒的化学破乳沉积 [J]. *物理化学学报*, 2008, 24(3): 487–491.
- [10] 唐博合金, 吕仁庆, 项寿鹤. 纳米 Pd/Al₂O₃ 催化剂的表征及其选择性加氢反应性能 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2007, 23(3): 13–19.

Chemical Demulsification and Immobilization of Pd Nanoparticles in W/O Microemulsion by Conductivity Method

ZHOU Yong-hua, YE Hong-qi, ZHONG Hong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China)

Abstract: The well dispersed palladium nanoparticles with 5~10 nm in diameter were prepared in water–Tween-80–Span-80–cyclohexane microemulsion. The mixture composed of demulsifying agent and microemulsion presents subsequently microemulsion, delamination and colloid or microemulsion with the increase of amount of demulsifying agent. The hydrophilic property and molecular structure of demulsifying agent are considered as the main property factors affecting the demulsifying behavior. Adopting the critical region of delamination and homogenous system, the immobilization of palladium nanoparticles on the surface of support can be realized by simultaneous impregnation of α -Al₂O₃ support and chemical demulsifying. Analytical results of TEM and XPS show that Pd nanoparticles on the surface of support have the sizes of 10~20 nm in diameter and exist in Pd metallic state.

Key words: W/O microemulsion; conductivity; chemical demulsifying; palladium; nano-particles