中南民族大学

硕士学位论文

# 贵金属钯纳米颗粒的合成及催化性能研究

姓名：吴现棉

申请学位级别：硕士

专业：@

指导教师：杨汉民

20100501

# 第 1 章 绪论

纳米粒子在电子材料、磁性材料、催化剂、传感器材料、光学材料、陶瓷增韧等方面有非常广阔的应用前景[1]。

## 1.1 纳米材料的研究进展

对纳米材料的研究大致经历了以下三个阶段：

第一阶段主要在 1990 年以前，这个阶段对纳米材料的研究主要局限在实验室中探索各种材料的纳米粒子的合成、制备并形成块体(包括薄膜)的方法和手段以及研究对纳米材料的表征手段，并利用这些表征手段探索纳米材料不同于宏观材料的特殊性能。

第二阶段主要在 1990-1994 年，这一阶段人们关注的热点是纳米复合材料的合成及其物性的探索。纳米复合材料是指由两种或多种固相至少有一维以纳米级大小(1-100nm) 复合而成的材料。它们具有奇特的物理、化学和力学性质以及优良的综合性能。

第三阶段主要是从 1994 年至现在，人工组装合成的纳米结构材料和纳米粒子自组装成为人们研究的焦点。人工组装合成或纳米粒子自组装的在一维、二维和三维空间组装排列成具有纳米结构的体系开拓了纳米领域的新时代。

## 1.2 纳米材料的基本效应

纳米材料的基本效应有小尺寸效应[2]、量子尺寸效应、表面效应、宏观量子隧道效应[3, 4]、介电限域效应等。除了这些基本效应，纳米材料在光学、力学、电学、磁学、热学等方面表现出特殊性能。

## 1.3 纳米材料的应用

由于纳米材料在物理性质和化学性质的光、电、热、磁等方面的特性，使他们在许多个领域得到了广泛的应用。

### 1.3.1 纳米材料在催化领域的应用

纳米颗粒作为催化剂具有无细孔、无其它成分、能自由选择组分、使用条件

温和方便等优点。国际上已将其作为第四代催化剂进行研究和开发[5]。纳米催化剂在控制化学反应时间，提高反应效率，加快反应速度，和选择性催化都优于传统催化剂，甚至使原来不能进行的反应也能进行。纳米微粒作催化剂比一般催化剂的反应速度提高10～15倍。例如，以粒径小于100纳米的镍，和铜-锌合金的纳米颗粒为主要成分制成的催化剂可使有机物氢化的效率高于传统镍催化剂的10倍，纳米的铁、镍与Y—$Fe_20_2$混合轻烧结体可以代替贵金属而成为汽车尾气净化的催化剂。通过调控颗粒尺寸、表面和内部结构可以得到高选择性的催化剂。

值得一提的是，在真空条件下的大量的反应表明，拥有单晶表面的纳米颗粒的催化剂，对某些催化反应具有结构敏感性。纳米铂催化氢化苯的反应就是一个这方面的典型的例子：用表面只有{100}的铂纳米立方体催化氢化苯是产物只有环己烷，如果用表面是{111}的十四面体铂做催化剂，则产物是环己烯和环己烷的混合物[6] 。并且计算知在纳米立方体上生成环己烷的表观活化能是10.9 ± 0.4 kcal/mol。而在纳米立方八面体上生成环己烷和环己烯的表观活化能分别是8.3 ± 0.2 和12.2 ± 0.4 kcal/mol，这些表观活化能都比用Pt的单晶作催化剂要低，并且转化率是它的3倍。研究表明具有{100}和{111}的表面结构的铂纳米催化剂在催化苯时产物的不同与它们表面的结晶度有关。和Pt单晶相比，用Pt立方纳米粒子作催化剂有更低的活化能和更高的产率。造成活化能降低的原因可能是Pt纳米粒子的边和角与面的比率增加了。因为边角原子能够打开配位键来有效改变键焓、解吸附能以及吸附数量等。另一个原因可能是随着纳米粒子尺寸的减少发生的电子结构的改变。以前研究 Pd纳米粒子催化蚁酸的氧化反应发现，随着纳米粒子尺寸的改变，原子的d轨道发生了杂化，从而降低了有机基团和纳米粒子作用的键能。由于苯的氢化反应是在边角原子上发生的，因此转化率的提高也可归因于边角原子数比率的增加。如图1.1所示：图a、b是表面活性剂稳定的立方体和十四面体铂纳米粒子，图c是它们催化苯加氢时它们的选择性，图d表明了它们加氢的选择性和它们表面的选择性是一致的。

形状和尺寸对金属纳米催化剂的影响很大，可以通过调控它们的形貌来最大化其催化活性。也可以通过改变纳米颗粒的形貌，使表面的边角原子数增加来增强其反应活性和选择性。但这种活性增加仅限于表面由{111}和{100}包裹的常规形貌。常规的 fcc 形貌表面由{111}和{100}组成，边角原子数较少。合成过程中倾向于形成表面能量较低的纳米结构。其表面的能量排序为：{111} <{100} ＜＜{110} ＜＜{hkl}。非常规形貌的纳米粒子是指有高指数晶面的纳米粒子，高指数晶面拥有更多的原子缺陷、晶边以及扭结，这些是打破化学键的活性点。具有高指数晶面的非常规形貌最早在金属矿中发现的。非常规形貌含有大量的边角原子，但由于表面能量高而不易形成。实验证明，高指数晶面比常规的低指数晶面具有更强的反应活性。合成表面拥有足够多的高指数晶面以及丰富的边角的纳米形貌，是

良好催化剂的要求。Xia 等在抗坏血酸维生素 C 条件下，通过矩形电波电势法合成了 Pt 的二十四面体。这些二十四面体包含{730}、{210}和{520}，尺寸在 20nm-240nm。这些二十四面体含有大量悬空键和原子错位的高能量且很稳定的表面，可以看成是将立方体的每个面覆盖一个金字塔锥。研究发现这种 Pt 的二十四面体的每单位表面的催化活性是 3.2nm 的 Pt/C 的 2 倍。在甲醇氧化或者蚁酸氧化中，每单位表面的催化活性是 3.2nm 的 Pt/C 的 4 倍或者更多。并且 Pt 二十四面体催化剂能够循环利用，不发生聚合以及表面结构的改变。这个实验的成功可以引导我们排除表面高能量对形貌的影响，能够合成更多新奇的形貌。负载的钯如催化剂 Pd /二氧化硅、Pd /氧化铝在 1,3-丁二烯的部分催化氢化反应中，是最常用和研究最广的催化剂，在这一方面，钯的催化活性和选择性受其分散度，制备方法以及载体的性质的很大影响。

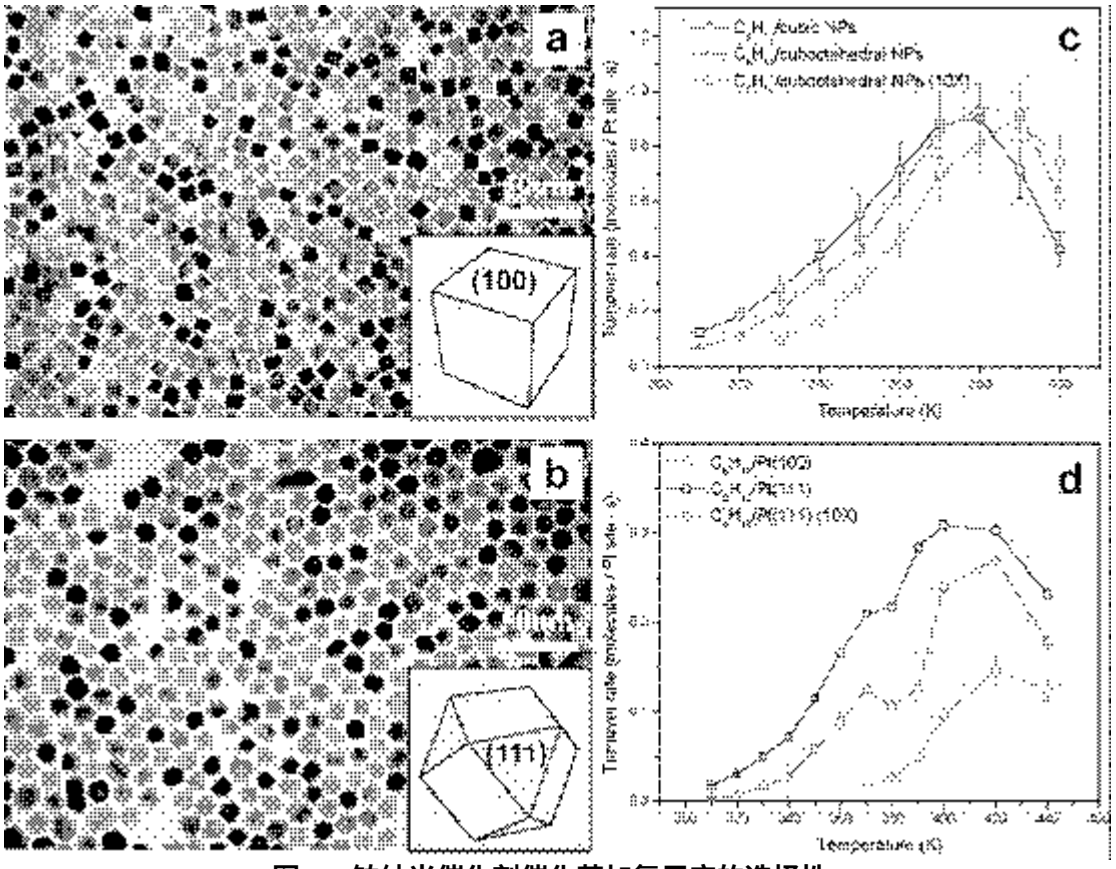



图1.1 铂纳米催化剂催化苯加氢反应的选择性

Figure 1.1 Pt nanocrystals show catalytic selectivity for benzene hydrogenation.

## 1.3.2 纳米材料在电学方面的应用

纳米银粉、镍粉轻烧结体作为化学电池、燃料电池和光化学电池的电极，可

以增大与液体或气体之间的接触面积，增加电池效率，有利于电池的小型化；在化学纤维制造工序中掺入铜、镍等金属纳米颗粒，可以合成导电性的纤维，从而制成防电磁辐射的纤维制品或电热纤维，亦可以与橡胶、塑料合成导电复合体。

### 1.3.3 纳米材料在生命科学领域的应用

纳米材料在生物医学和生命科学方面的应用和研究越来越受到人们的关注。将纳米粒子研制成机器人，注入人体血管内，就可以对人体进行全身健康检查和治疗，疏通脑血管中的血栓，清除心脏动脉脂肪沉积物等，还可吞噬病毒，杀死癌细胞。纳米材料粒子将使药物在人体内的传输更为方便[7]，目前已经在医药方面发明利用普通载药纳米微粒，控释载药纳米微粒，靶向定位载药纳米微粒，载药磁性纳米微粒（物理靶向），纳米微粒的基因治疗作用纳米材料在成像、诊断上的应用。

## 1.4 纳米材料的制备方法

“纳米材料”这一概念在 20 世纪 80 年代初正式形成[8]，然而，人们自觉地将纳米微粒作为研究对象，从而用人工方法有意识地获得纳米粒子则是在 20 世纪 60 年代。 1963 年，Ryozi Uyeda 等人用气体蒸发（或“冷凝”）法获得了较干净的超微粒，并对单个金属微粒的形貌和晶体结构进行了电镜和电子衍射研究。1984 年，Gleiter 等人[9]用同样的方法制备出了纳米相材料 $TiO_2$。Morokhov 等人[10]早在 1977 年就首次制备成功了纳米晶材料并研究其性质。人们一般将纳米材料的制备方法划分为物理方法和化学方法两大类。常用的物理方法有：物理粉碎法[11]、机械球磨法[12]、惰性气体冷凝法等；常用的化学方法有：沉淀法、水热反应法、化学气相沉积[13]、电化学沉积法[14,15]、化学聚合法[16-29]、溶胶一凝胶[30]法、微乳液法、溅射法、模板法、微波法等。

除上述制备方法外，还有许多由分子前体制备金属纳米胶体的方法，如光辐射法、热解法、超声波分解法、电解还原等方法。

## 1.5 纳米粒子的表征方法

一般需要两种或多种表征技术的综合结果才能得出金属纳米粒子的准确可靠的信息，所以能够被用来表征纳米粒子的技术非常多，比较常用的有透射电子显微镜、扫描隧道显微镜等电镜技术；紫外可见光谱、红外光谱等光谱技术；X-射线衍射技术；X-射线光电子能谱技术；核磁共振技术等。

## 1.6 贵金属纳米颗粒形貌控制合成研究的进展

迄今为止，形貌控制合成已应用于许多金属、合金的合成：如 Co, Ag, Au, Pt, FePt 等；胶体金属纳米粒子在化学反应的催化、生物的细胞质基因、物理传感和光谱学等方面成为了举足轻重的材料。在这些应用方面控制纳米粒子的形貌可以优化它们的功能和选择性。由于形貌可控的纳米催化剂的合成的成核和生长可以被控制在原子的水平，所以他们都具有明确的表面构成和形态。在贵金属纳米体系中，通过控制成核的速度和原子的生长来获得形貌均一的纳米粒子已经成为应用最广泛的方法之一。

### 1.6.1 纳米 Au 的控制合成

140 年前，Faraday 在黄磷的 $CS_2$ 溶液中还原 Au 盐(如 $Na_2AuC1_6$)的水溶液，制备得到了玫瑰色的纳米 Au 胶体。Au 胶体可以通过胰、醛、醇、柠檬酸钠和 CO 等多种还原剂制备，通过控制还原剂的还原能力和制备条件，分别可以制得粉红和蓝色的 Au 胶体，其颗粒尺寸可以控制在 14 – 90nm 之间。Au 胶体的分布通常很宽，但 Schmid 等制备了分布非常窄的 Au 胶体[31]。Turkvich 及其合作者用柠檬酸钠还原 $H_2AuCl_6$ 的水溶液，并通过改变溶液的 pH 值和反应时间，制备得到了尺寸为 5.5-45 nm 的 Au 胶体。F. Kim[32]等通过控制反应物的浓度和小心的加入反应物，制备了单晶四面体的金纳米晶体(Figure 1.2)。同样是他们课题组通过改变反应条件，得到了有两个位面的多重栾晶十面体和二十面体的金纳米颗粒(Figure 1.3)。H. Song[33]等通过多羟基反应，并在 PVP 的作用下，制备得到了表面是{100}面的立方体，表面是{111}面的十四面体和表面是{100}和{111}面共同组成的二十面体的金纳米粒子(Figure 1.4)；最近，Li[34]等制备得到了十四面体、四面体和十面体的纳米金片，并讨论了表面活性剂 CTAB 的作用。CTAB 浓度低，晶种为挛晶十四面体，金盐浓度高，还原快，高过饱和的金原子一层又一层的生长，因为低浓度 $Br^-$ 没有明显的氧化蚀刻作用，所以{111}面和{100}面能保持，能稳定的形成挛晶结构。CTAB 浓度升高到一个适合的值，$Br^-$ 能有效蚀刻挛晶缺陷，四面体的晶核就比较稳定。同时 $CTA^+$ 吸附在{111}面促使生长，故倾向生成三角形或者截角三角形纳米片；CTAB 浓度非常高，复合挛晶核稳定，挛晶缺陷的蚀刻能有效的被 $CTA^+$ 保护，故能规则长大面能得到保持成十面体。Xu 等提出一种新的仅用 CTAB 的水热方法合成规整的三维八面体，三角形，到高产率的二维六边形片状方法。形貌和大小能通过该表 CTAB 浓度来进行很好的调控。CTAB 被广泛用来合成各种形貌的纳米金属粒子，但还没有报告仅用 CTAB 的水热方法不用任何的还原剂来合成规则形貌的金纳米粒子。同时他们还证明 CTAB 浓度依次从小到大，纳米尺

**寸逐渐减小。**CTAB **优先吸附在**{111}**面上，低浓度的** CTAB **使得选择性变差，产物主要是纳米片。**CTAB **浓度升高使得纳米金片变小，这是因为高浓度的** CTAB **使得还原加快，成核多。继续升高** CTAB**，纳米金片变少，纳米形貌改变，由六边形主导逐渐向三角形，八面体变化。**

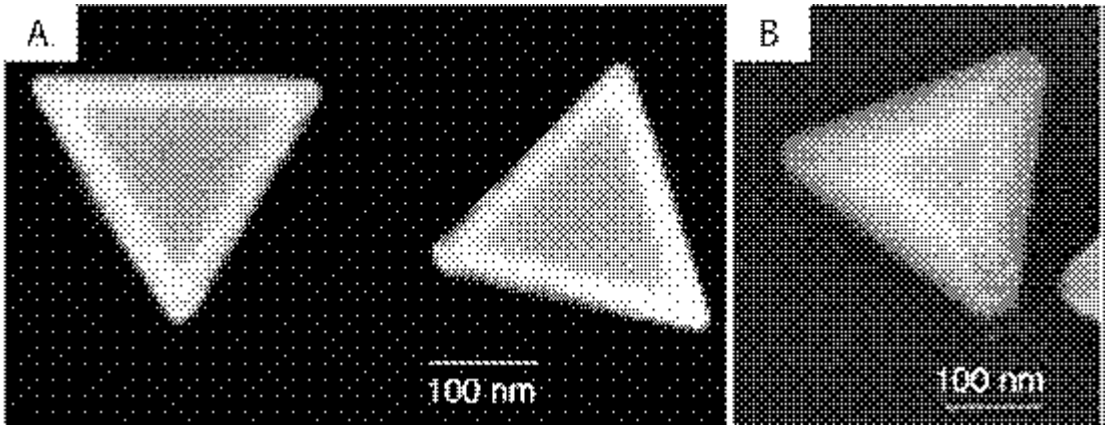



**图**1.2 **四面体的纳米金**

Figure 1.2 Tetrahedral gold nanocrystals

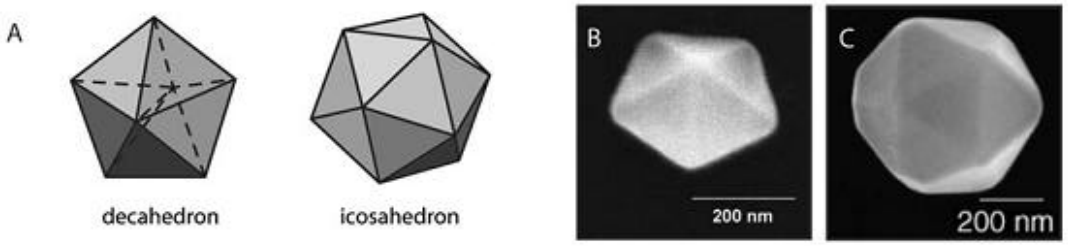



Figure 1. 3 decahedron and icosahedron gold nanocrystals

**图**1.3 **十面体和二十面体的纳米金**

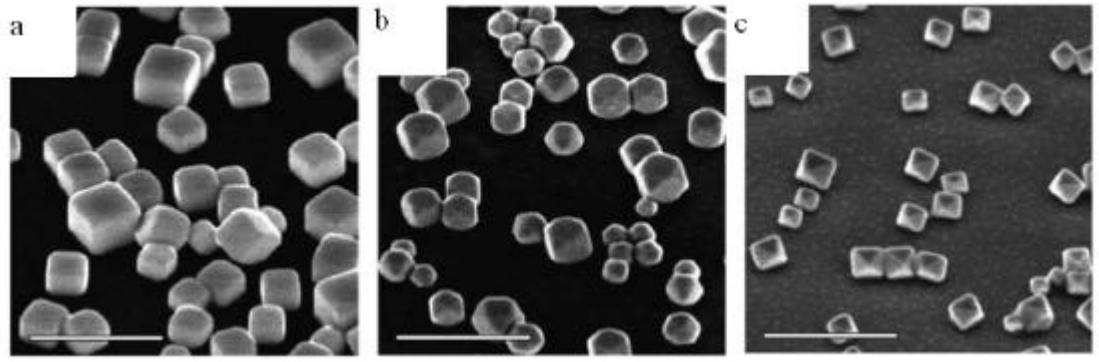



**图**1.4 **立方体和十四面体和二十面体的纳米金**

Figure 1.4 Cubes, cuboctehedra, and octahedra gold nanocrystals

## 1.6.2 纳米 Ag 的控制合成

**纳米** Ag **的控制合成的方法比较多，合成的银的形貌也很多，有管状，片状，线状，树枝状等，**Xia[35]**等研究组用多元醇法成功制备出银的形貌均一、分散均匀的纳米多面体结构，并提出来其可能的反应过程。以乙二醇为还原剂和溶剂，**PVP**为稳定剂和诱导剂，金属盐为前驱体，通过调节反应工艺来制备金属银纳米材料，取得了很大的成功。他们认为: 不同形状银纳米晶的产生源于 PVP 与银纳米晶各种晶面相互作用的差异. 这种差异可以导致银的各向异性生长.** Figure 1.5 **是他们用乙二醇做还原剂来引起晶核形成的过程：晶核结构的变化依赖于晶核的大小和它们可以利用的热能，大多数核都包含孪晶缺陷,因为这样的缺陷,使它们具有较低的表面能量。随着晶核的生长，这种变化就会结束，晶核就长成了单晶，单重孪晶，或多重孪晶的籽晶。不同晶形的籽晶会长成形貌不同的银纳米结构，为此，在反应的过程中，我们必须调控籽晶的结晶度才可以得到形貌均一的纳米粒子。**Figure 1.6 **是多面体的银纳米晶体的演变过程中晶核形成和生长过程的示意图：银晶核先聚集成由**{100}**面组成的立方体,但银纳米粒子连续不断的继续在**{100}**面沉积，最终演变成完全由**{111}**面组成的八面体的银纳米粒子。在此过程中，在给定的时间内，延长多羟基化合物的反应时间可以得到高产率的不同形貌的由**{100}**和**{111}**面组成的不同的多面体。**Figure 1.7 **是** xia **等制备的银纳米立方、纳米线、纳米棒、二十面体以及纳米锥等的扫描电镜图。虽然多种方法已经用于控制多元醇的反应速度，但由于生成纳米立方体时间过长，仍然很难得到大尺度的纳米粒子。**Xia[36]**等通过添加微量硫化物（**$Na_2S$ **或者** NaHS**），来快速制得** Ag **纳米立方体。反应时间由** 16–26 h **缩短到** 3–8 min**。通过调整反应时间，制得单分散的** Ag **纳米立方体。粒径尺寸为** 25–45 nm**。这些纳米立方体可以制成** Au **纳米笼来应用与生物医学，并且通过偶置换反应可以使其表面等离子共振峰转移到近红外区域。硫化**

物浓度在 28–30 uM 时，反应温度 150–155℃时，效果最好。当硫化物浓度<28uM 时，还原速度过慢以至于不能得到单晶。当硫化物浓度>30uM 时时，原子增长过快导致了各种形貌的生成，当硫化物浓度>40uM 时，将会得到不溶的 $Ag_2S$ 混合物。当 PVP 与 $AgNO_3$ 的摩尔比为 1.9 时，得到的纳米立方体最好。如果 PVP 量过低，不足以降低{100}的能量，导致了单重孪晶的生成。如果 PVP 量过低，导致 PVP 附着在晶体的所有面。生成了类球形，多重孪晶等各种晶体。

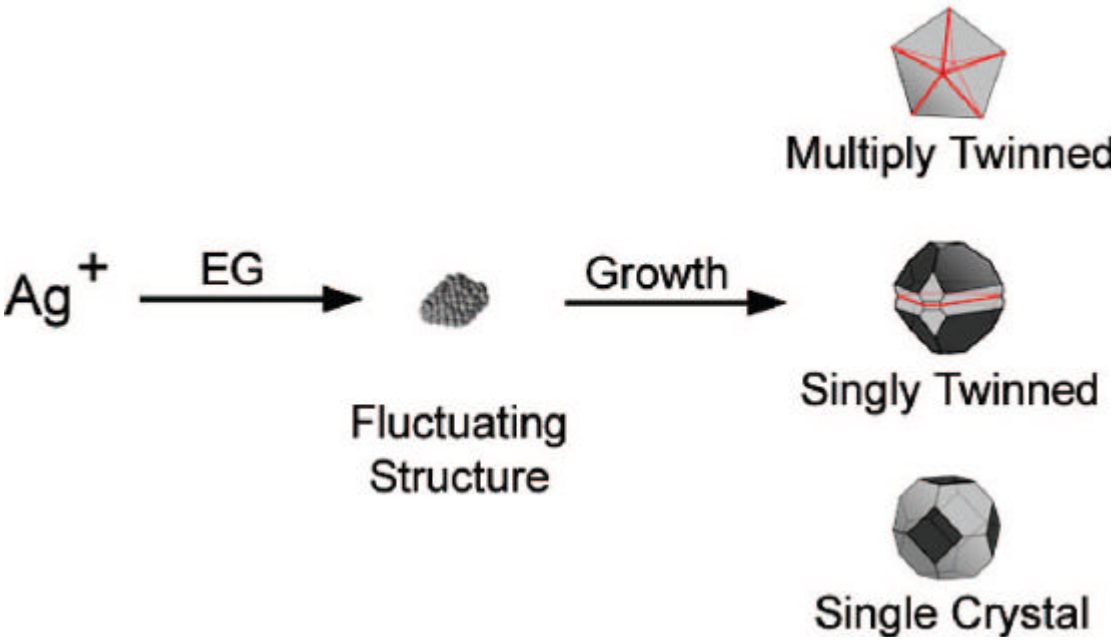



**图1.5 乙二醇还原Ag+晶核形成图**

Figure1 .5 Reduction of $Ag^+$ ions by EG leads to the formation of nuclei.

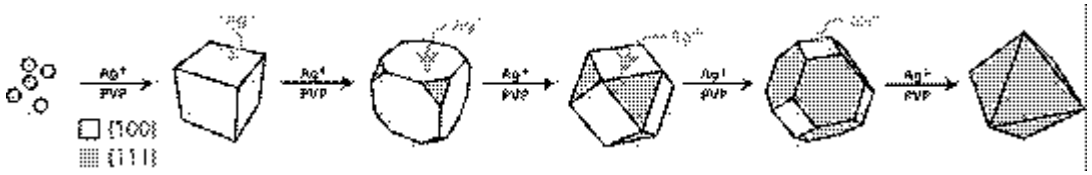


**图1.6 多面体的银纳米晶体的演变过程**

Figure1 .6 Polyhedral shape evolution of Ag nanocrystals.

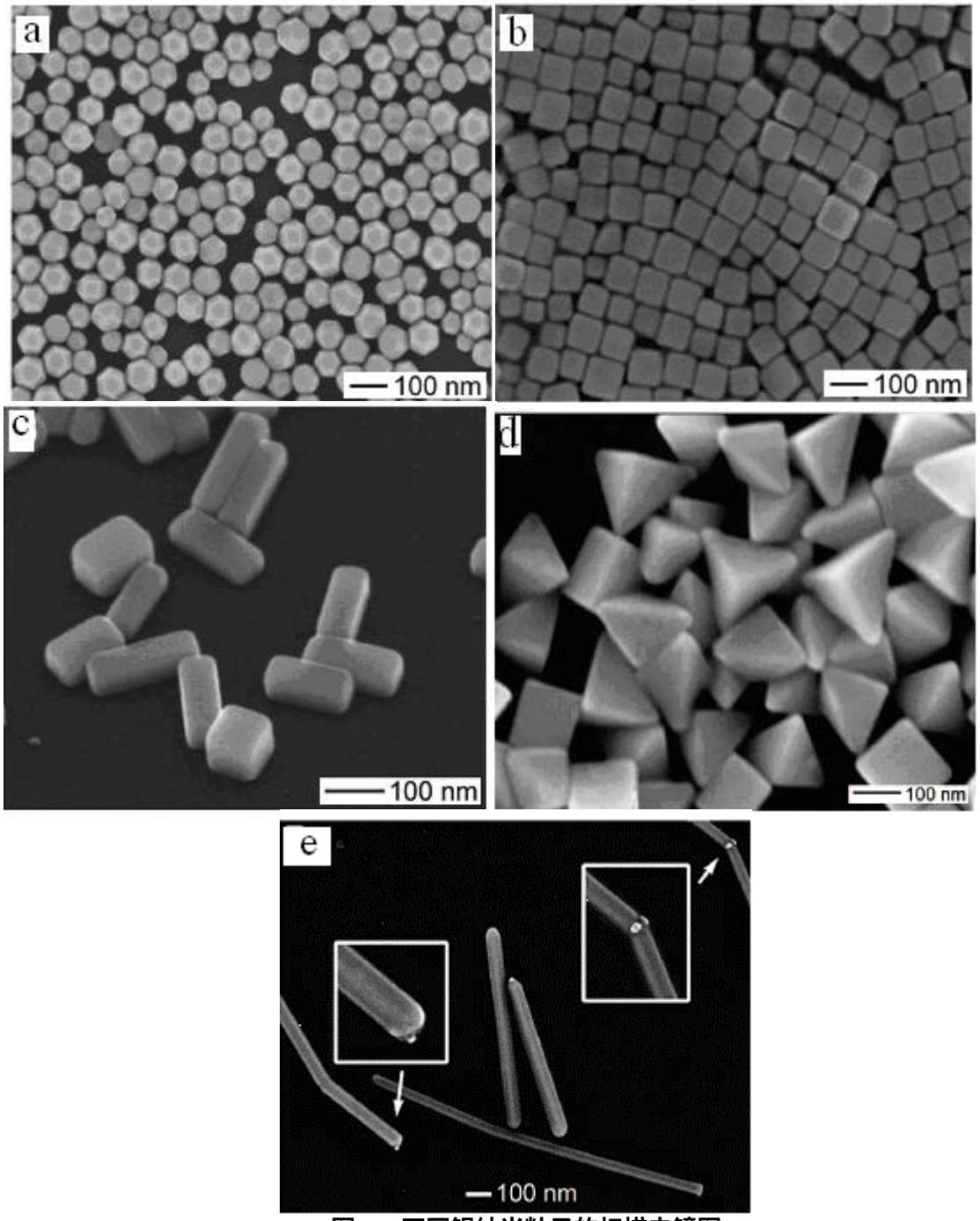



**图**1.7 **不同银纳米粒子的扫描电镜图**

Fig. 1.7 The SEM image of Ag nanoparticles

## 1.6.3 纳米 Pd 的控制合成

**许多化学方法合成不同形貌、尺寸的钯纳米颗粒，但对形貌的控制、产率、结晶度不是很好；金属钯纳米颗粒可以用多种方法合成。**Xia**等成功制备了不同形状结构的钯纳米粒子，包括立方体、二十面体、棒状、板状等钯纳米粒子；他们**

指出钯纳米结构的控制合成并指出和银的体系一样，对于钯合成的纳米结构的过程中，晶种的结晶度和不同晶体学表面的生长速度都起着至关重要的作用。他们通过减慢反应速度控制晶种在核化阶段中的结晶度(单晶，单重孪晶，多重孪晶)，运用氧化蚀刻进一步分出多重孪晶和单晶。在晶种生长成纳米结构的过程中，还可以通过保护剂来控制不同表面({111}，{100})的生长速度，从而控制最终的形状。一般最常用的前体Pd是$Na_2PdCl_4$，在反应过程中，$[PdCl_4]^{2-}$转变成零价的Pd。在钯纳米粒子的成核阶段，当晶核长到临界尺寸，就会有相对稳定的结晶度和均匀的分布[37]。籽晶的形状主要是由最小化的表面能所决定的。不同结晶面相应的表面能通常按照a{111}<a{100}<a{110}的顺序增加[38]。根据热力学的规定，在真空中，期望Pd原子能成核长成生长形态为由总表面能最小的{110}和{111}围成的八面体或准球形籽晶[39]。在液相中，孪晶缺陷-以{100}面形式存在的单晶原子层也有可能在籽晶中存在，由孪晶产生的额外变形能将由表面覆盖度最大值的{111}来偿还，这些孪晶籽晶同样是类球面，从而可以通过小的表面面积来维持低的表面能[40]。籽晶可以采取单晶，单重孪晶，或者多重孪晶(包括十面体和二十面体)结构结合。理论分析指出，当多重孪晶籽晶迅速长大，表面能低的{111}面将不能比较久为额外变形能提供相应的补偿，导致他们变成单晶八面体[41]。所以为了获得高收益的多重孪晶籽晶，就要保持他们处在小尺寸范围内。特别的，与银相比，对Pd的二十面体和十面体有利的尺寸是相当的狭窄[42]。在实验中，籽晶的结晶度主要由还原速度所决定，同时也影响着籽晶的生长尺寸。当前体Pd的还原速度和Pd原子的产生非常快的时候，大多数的籽晶将因为他们迅速增加的尺寸而变成单晶。当还原速度充分减慢时，多重孪晶籽晶由于原子的缓慢增加能够长时间保持在小的尺寸。所以，在还原速度慢的情况下，多重孪晶籽晶能够大量的产生。单晶籽晶在同样还原动力学的情况下也能产生。温和还原剂(柠檬酸，抗坏血酸维生素C)的应用能够促进孪晶籽晶的生成。另外一个潜在的有用的改变还原速度的方法就是还原温度。能够通过氧化蚀刻进一步区分单晶和多重孪晶籽晶。当还原速度变得很慢的时候，Pd原子的浓度将变得太低以至于不能聚集成有利于热力学的有结构的籽晶。在此种情况下，合成将转变为动力学控制模式，堆垛层错也会诱导产生籽晶。值得指出的是，没有直接证据能够证明Pd纳米结构的合成。困难的是不能通过TEM直接获取和分析Pd籽晶的结构。因为他们的尺寸比银体系的小(<3nm)相对于核化阶段(>10nm)过后，各种类型的籽晶将继续生长成纳米结构。单晶籽晶能够通过控制沿着{111}和{100}面的生长速度发展成八面体，十四面体，立方体[43,44]。经过各项异性的生长，十四面体，立方体形的籽晶可能会分别长成八角形的棒和矩形线棒[44]。当籽晶是多重孪晶的时候，根据的{100}面的边是否稳定，就会长成二十面体，十面体或者五重孪晶棒[45,46]。单重孪晶能生长成对称的双锥，这个结构是当{100}面稳定的时候，由2个四面体面对面对称放置的[46]。另一方面，籽晶

的堆垛层错能发展成{111}面的顶部和底部以及侧面由{100}和{111}面围成的薄的一面[47]。快速的还原(如当还原剂是乙烯)生成单晶籽晶，同时有小部分的多重孪晶生成。同银一样，氧化蚀刻能在孪晶范围用来进一步促进增加单晶籽晶的比例。一般来说，多重孪晶经常生成十面体或二十面体结构。五重孪晶的十面体被作为五重单晶的结合点，一个四面体单位公用一条边[48]。每个四面体有2个面与旁边的{111}孪晶面相接触。因为四面体的2个{111}面之间的理论角度只有70.53°，5个四面体通过{111}孪晶面相结合就只剩下7.35°，就必须通过加大原子间的分离来补偿。这个延长会引起晶格内的拉力加大，边界区域也会混乱[31,49]。同样的，由20个四面体组成的二十面体有更多的孪晶边界缺陷出现在里面。这个缺陷会造成多重孪晶籽晶在氧化环境中很容易受影响[49,50]。这些原子能逐渐的被$O_2$/$Cl^-$进攻，氧化，溶解到溶液中。特别的是，氧化蚀刻引起原子的分散，化学还原引起原子的增加。利用氧化刻蚀，可以选择性的合成孪晶、单晶，并通过氧化刻蚀可以控制晶体的形貌、尺寸并对其纯化。氧化蚀刻具有选择性：孪晶比单晶更容易发生刻蚀；孪晶表面上缺陷多，较活泼，易氧化；反之，单晶表面缺陷少，较稳定，氧化速率慢；若长时间将暴露在空气中，单晶也会被刻蚀。在合成的早期阶段，孪晶籽晶增加的原子胜过氧化蚀刻，其中的一些能够长到一定尺寸而变成MTPs。同时，单晶籽晶将变成对氧化蚀刻更有抵抗力的十四面体。根据试验所观察到的显示出，在空气中，反应时间是5min时[43]，快速的多羟基化合物的还原能生成90%的十四面体，10% MTPs。当反应时间延长至3h时，氧化蚀刻成为主导反应，所有的MTPs就会被溶解，只剩下十四面体[43]。通过阻断氧化蚀刻能节约多重孪晶籽晶和MTPs。这类实验是指当反应在氩气下完成，MTPs能够长时间稳定存在。氧气的存在是导致氧化刻蚀的主要因素，在还原体系中，因为氧气与Pd的表面接触得很紧密，所以想通过简单的通入惰性气体完全阻断氧化蚀刻来得到高比例的MTPs不可能的[51]。通过引入柠檬酸或柠檬酸盐离子到合成多羟基化合物的反应中来解决了这个问题。拉曼散射表明柠檬酸或柠檬酸盐离子能够吸附到Pd离子的表面[45]。这些物种能和氧气吸附竞争，从而减小表面固定不动的氧气的数量。同时，他们也能和吸附的氧气反应消耗。当结合的时候，2个方面就能完全阻断氧化蚀刻，同样条件下的MTPs增加到20%。更一步减慢还原就能增加多重孪晶籽晶的数量，MTPs的比例增加到80%。纳米结构的形状在很大程度上取决于结晶面范围的比例。例如：fcc单晶由立方体变为十四面体，然后增加{111}面和{100}面的比例转化为八面体。热力学决定了，十四面体因为其小的表面积和低的表面能，在气相中是最有利的形状。为了得到{111}面和{100}面比例不同的单晶[33]，可以通过改变不同面的表面能从而控制他们的生长速度来实现，在液相合成中，杂质或保护剂能够通过他们与金属表面的互相作用改变不同面的自由能的顺序。这个变化对于相关不同面的生长速度的影响是意味深长的因此，在缓慢的生长速度下，晶面将会

更多的接触纳米结构的表面。例如，柠檬酸盐和Pd的{111}面的结合是最强烈的，所以除Pd的二十面体外，Pd的八面体占了20%[45]。相反，在氧（氮）原子和{100}面接合很强的时候，PVP就作为保护剂(和银一样)，因此当纳米立面体>25nm时，最容易形成的形状就是切去顶端的立方体但是PVP很大，不能对很小的纳米结构起到保护作用。所以，当Pd<10nm时，在有PVP的情况下，通常形成十四面体的形状[52]。在最近的研究中，我们发现我们能够通过引进溴化物到多羟基化合物的合成中来促进形成附上{100}面的小的纳米结构。通过XPS和EDX的分析，证明溴化物能化学吸附到<10nm的Pd纳米粒子子表面。这种化学吸收作用能改变表面能以及产生8nm的Pd纳米粒子。

值得注意的是用保护剂来控制纳米粒子的形状也是热力学的原理。因为用保护剂是通过化学吸附来降低一些面的表面能从而是这些面有利于热力学反应的。立方体和十四面体的籽晶也同样能通过各向异性的生长长成矩形的纳米棒和八边形的纳米棒[44]。在这种情况下，各向异性生长似乎是在溴化物存在的情况下的局部氧化蚀刻导致的。因为化学吸收的溴化物层阻止了Pd离子从溶液中进一步增加到纳米结构的表面。当籽晶是立方体形状时，局部氧化蚀刻能选择性活化籽晶6个面中的一个。与原子在溶液中被蚀刻相比，当足够的Pd离子增加到被蚀刻的位置上，原子的增加就更快了。这种在特定面的择优生长打破了Pd纳米立方体的立体对称，最后导致Pd纳米棒的生成。当籽晶从单晶变为多重孪晶时，如果他们的{100}面对溴化物稳定，就能得到五重孪晶的纳米棒。80℃下，在溴化物的存在下，用抗坏血酸维生素C作还原剂制成样品的TEM中包含了30%的长度为150nm的五重孪晶纳米棒，17%的MTPs，18%的单重孪晶双锥，35%立方体。抗坏血酸的温和的还原力保证了缓慢的还原速度，所以有足够的时间通过原子的增加使多重孪晶长成孪晶纳米棒。在这种情况下，由晶格内在拉紧力导致的十面体籽晶的孪晶缺陷是造成各项异性生长成孪晶纳米棒的的原因。原则上说，十面体的原子处在晶格中远离中心轴的位置上特别的高。因此，如果十面体籽晶沿着横向生长，拉力就会大幅度增加。相反，十面体沿着平行方向的延长将不会增加拉力。为了保持低的拉力，十面体籽晶会优先沿着轴向生成成五重孪晶纳米棒。在相同的合成条件下，同样能够通过从对溴化物稳定的单重孪晶籽晶的{100}面来合成双锥。值得注意的是，双锥的形状只能在以溴化物为保护剂时能观察到[46,53]。当还原的温度从80℃上升到100℃时，将会大幅度提高氧化蚀刻的能力。在这种情况下，我们很少在含有30%的双锥的产物中看到多重孪晶结构。这是因为相对于多重孪晶单重孪晶籽晶对氧化蚀刻的抵抗力更强虽然可能有大的{111}面覆盖，但是因为表面积比较大以及堆垛层错引起的晶格应变使得热力学最容易得到的薄的Pd纳米板的表面能比较高。所以用表面能不是很最有利得到纳米板的。虽然保护剂通过它与Pd表面的互相作用改变了不同晶面的表面能，Pd纳米板的总能量太高以至于不能通过这

个方法得到补偿。为了得到Pd的纳米板结构，所以需要背离热力学来完成晶核的形成和生长。当还原很快的时候，有充足的Pd离子可以增加到籽晶的表面来继续增长，趋向于形成热力学容易得到的形状。当还原速度相当慢的时候，Pd离子的浓度就会变得特别低。此时，离子就趋向于聚集形成小的群，最后凝聚成纳米粒子[54]。这个合成通常被认为是动力学控制过程，纳米晶体通常是背离热力学容易得到的形状[55]。堆垛层错形成籽晶来导致薄的Pd纳米板的成型，虽然它有高的表面能[47,56]。依靠还原速度的慢的程度，合成的纳米板有三角形或六角形截面晶。在金和银的例子中，暗示能够在纳米板的生长过程中观察到这种形状的生成：纳米板在开始的时期生成圆形截面；当晶体长到最后，将会随着侧面尺寸的增加长成六角形和三角形。当生长特别快的时候，就很难捕捉到只有六角形存在的阶段了，三角形的纳米板就是主要产物。当生长变得非常慢的时候，产物就会长时间停留在六角形纳米板的阶段了。Figure 1.8是不同形貌的钯的合成路线的示意图。Rossin等[57]通过配体辅助，$H_2$还原来制备负载型的Pd纳米颗粒。通过氨基(FFSiNH2)和乙二胺配体(FFSien)辅助生成的Pd纳米粒子大小为6nm和1nm，并对负载的钯纳米粒子的催化活性进行研究。传统的通过改变各种反应条件（还原剂、保护剂、溶剂等）可以控制生成各种形貌的钯纳米粒子，对制备负载型的的Pd纳米颗粒意义不大，通过表面负载的催化剂只能暂时的控制，并且易于发生团聚。他们选用有机硅烷作为配体来制备负载型的形貌可控的Pd纳米颗粒，并对尺寸差别原因进行了解释：$Pd^{2+}$和配体以及载体形成了配合物，在成核阶段以及后续生长过程中起到尺寸控制作用。$FFSiNH_2$是单齿配位， FFSien是二齿配体。单齿配体的配合作用不强，导致了Pd的分散生长。二齿配体形成较强的螯合物，限制了纳米颗粒的较小尺寸。将制备的钯纳米颗粒用于环己烯的氢化，其催化活性为FFSiPd > $FFSiNH_2$Pd > FFSienPd，催化剂耐久性为$FFSiNH_2$Pd最强。催化活性差别的原因是尺寸的减小并不一定导致催化活性的增强，低配位点、电子以及几何尺寸、配位键解离能、晶格畸变都会影响催化活性。较强的配位键可以解释$FFSiNH_2$的耐久性，但无法解释FFSien的低活性。可能是由于金属载体间的相互作用以及金属中毒。

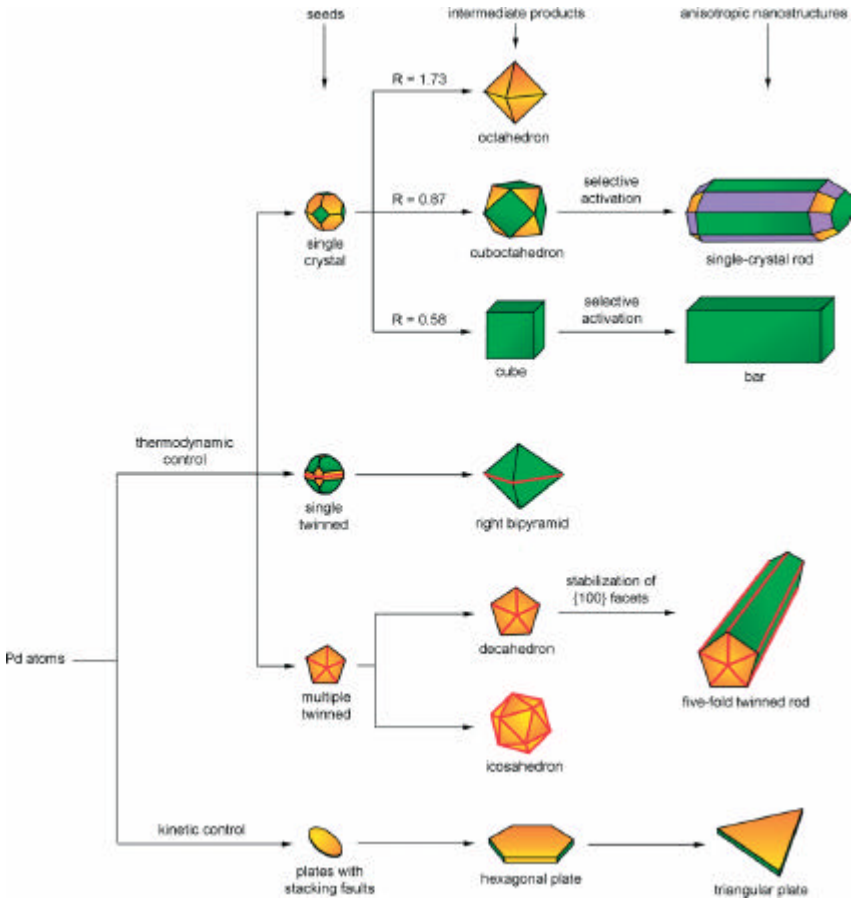



**图1.8 不同形貌的钯的合成路线的示意图**

Figure 1.8 A schematic illustration of the reaction pathways that lead to Pd nanostructures with different shapes.

## 1.6.4 自组装的贵金属纳米颗粒的合成研究进展

所谓自组装，一般是指原子、分子或纳米材料通过非共价键作用，在衬底上自发地排列成一维、二维甚至三维的稳定有序的空间结构。美国科学家最近发现，自组装纳米结构的性能能够超越通过自然界的“鬼斧神工”而长期自然进化而成的鸟的骨干和树干。利用自组装技术来制备纳米材料近几年有了很大的发展，由于规则的自组装体系较单个的纳米粒子或分散的大量的纳米体系在电荷的聚集，光学性能和磁性能等方面显示出明显的优势，自组装的纳米体系也有了非常广泛的应用。

目前用来制备纳米材料自组装的方法有很多，比较常用的有以下几种[58]：慢蒸发溶剂法和旋涂法、化学吸附法、接枝成膜法、分子沉积法等。因为自组装体系的稳定性受组分、溶剂、温度及热力学平衡状况的影响，所以，在制备自组装纳

米材料时，反应条件必须满足以下两个要求:(1)为了能形成足够稳定的自组装纳米结构，体系中必须有足够数量的非共价键存在;(2)为了保证生成的产物的稳定性，生成组装纳米结构的体系的能量要较低。Murray 等[59]用胶态晶体法制备了自组装的纳米 CdSe 的团簇. Petit 等[60]应用自组装技术制备了具有磁性的纳米 Co 颗粒。Xia 小组[61]利用乙二醇还原氯铂酸，并用 PVP 做保护剂，同时引入痕量的 $Fe^{2+}$（或 $Fe^{3+}$），制备得到了海胆状的铂纳米颗粒。M. Habib Ullah 等[62]在十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）做表面活性剂的条件下，用 HCl 调节反应的 pH 值，采用硼氢化钠（$NaBH_4$）还原氯铂酸钾的水溶液制备出 3D-树枝状的铂纳米金属簇。Zhong 等[63]制备得到了具有优良催化性能的多足状的铂纳米颗粒。Yang[64]等制备得到了树枝状的自组装银纳米粒子。Liu 等[65]制备得到了海胆状的自组装钯纳米粒子。许多工业应用都要求聚合物纳米颗粒具有可控形貌，尺寸在 50nm 以下。常规合成方法有微乳液法和超小乳液法，需要使用大量的表面活性剂，后期纯化易造成纳米颗粒的团聚。且只能合成特定功能的纳米颗粒。利用大分子自组装合成 50nm 以下的胶束，需要长时间来除去溶剂，以在非溶剂中合成纳米颗粒。Hongyou Fan 等[66]利用两性大分子(PS-PVP)和结构诱导剂（SDAS）的氢键和芳香π-π的自组装作用来合成尺寸<50nm 的可控形貌的聚合物纳米颗粒。形成原因是氢键和芳香π-π的共同作用，以及自组装辅助。通过改变 PVP 尺寸和 SDAS 浓度，可以使纳米颗粒形貌由薄膜到球状再到圆柱形纳米棒。SDAS 如 HPDC 含有芳香环和亲水基（-OH,-COOH,-NH2）。亲水基一端可以和 PVP 形成氢键，芳香环端可以形成π-π堆集键。氢键诱导自组装纳米颗粒形成，π-π堆集键可以稳定纳米颗粒。FTIR 显示氢键的形成导致了吡啶环的电子分散，造成了 PVP 曲线的红移。UV/Vis 显示π-π堆集键的形成造成了 HPDC 曲线的红移随着 PS-PVP 的尺寸增大，SDAS 的浓度升高，聚合物纳米尺寸逐渐增大，依然是单分散体系。形貌由薄膜到球状再到圆柱形纳米棒。PS-PVP 和 SDAS 形成的氢键增加了 PVP 的极性以及体积分数，能够容易形成相分离并形成纳米颗粒。SDAS π-π堆集键可以提供额外的推动力来稳定 PS 包裹的纳米颗粒。当 PVP 尺寸较大时，其体积分数增加，更易形成较低曲率的纳米线或者纳米棒。相比较对溶液依赖的的传统大分子胶束，自组装胶束能稳定溶解在其他溶液中，而不改变尺寸和形貌。

## 1.7 本论文构想

纳米 Pd 在温和的反应条件下就具有很高的催化活性和选择性，因此被广泛地用作有机反应的催化剂和用于汽车尾气的处理等方面。用于制备 Pd 的纳米颗粒的方法非常多，由于微波加热具有快速、简便、均匀和能效高等特点，近几年微波辅助加热法也被应用于钯纳米材料的制备中。如何制备出新的形貌并具有高催化

活性的钯纳米粒子一直是纳米材料研究领域的热门课题。

本论文着重研究利用醇溶剂还原法进行钯纳米颗粒的形貌控制合成，通过选择合适的醇作为还原剂和高分子表面活性剂作为形貌控制剂，设计出了不同形貌的钯的制备路线，对合成的钯纳米颗粒进行了表征研究工作，并初步探讨了其催化活性。主要研究内容如下：

（1）在Tween-80/n-$C_{10}H_{21}OH/H_2O$形成的液晶模板体系中用微波加热制得到了大小可以控制在3-6 nm范围内的Pd纳米粒子。考察了反应物浓度的改变以及随着$PdCl_2$水溶液和KOH水溶液浓度比的改变，对最终Pd纳米粒子的大小产生的影响。

（2）采用微波辅助加热法，以氯钯酸为前驱体，以苯甲醇为还原剂和溶剂，聚乙烯吡咯烷酮（PVP，K360）为稳定剂，成功地制备了具有雪花状结构的钯纳米颗粒的自组装体系，并采用透射电子显微镜（TEM）、X-射线粉末衍射（XRD）和 X-射线光电子能谱（XPS）等对产物进行了表征。对制备过程中各种影响因素进行了讨论，并对雪花状钯纳米结构的形成过程进行了初步探讨，发现 PVP 的配位作用和支架的作用是生成雪花状钯纳米粒子的关键。

（3）将雪花钯分散在蒸馏水中，没有任何负载的情况下，探讨了一定温度和压强的条件下它对硝基苯加氢反应的催化活性和选择性，并通过气-质联用和红外分析了产物，通过气相色谱对硝基苯的转化率进行了分析。通过比较发现在同样的条件下，催化氢化硝基苯时雪花钯的催化活性比立方体和二十面体钯的催化活性高，也比市售的钯碳催化剂的催化活性高。

# 第二章　微波辅助加热层状液晶模板法制备钯纳米粒子

贵金属纳米微粒具有新奇的物理、化学特性,在化学化工、纳米材料、生物医学、物理等研究中占有重要的地位, 其合成、表征和应用倍受人们青睐[67-69]。钯纳米粒子的催化活性是贵金属中最高的，因而在贵金属催化剂方面得到的应用最多。钯的催化作用一般都与加氢和脱氢过程有关，在汽车尾气的低温还原和许多有机化学反应中做主要的催化剂[70]。钯纳米颗粒的大小和形貌对其催化活性和选择性有较大的影响，高活性的钯催化剂要求钯纳米颗粒的尺寸越小越好。金属钯纳米颗粒可以用多种方法合成, Xia[71] 等成功制备了不同形状结构的钯纳米粒子，包括立方体、二十面体、棒状、板状等钯纳米粒子；Tano T 等[72] 用4-甲基-2-戊酮为溶剂,通过醋酸钯热分解制备钯纳米颗粒,但得到的颗粒比较大(约250nm)；何宝林等[73] 对此方法进行改进, 用微波加热法得到了粒径约35nm的钯纳米颗粒；何武强等[74] 制备了溶剂稳定的钯金属纳米颗粒, 得到了分布比较均匀且粒径在2-3 nm范围内的钯金属纳米颗粒。

利用两亲分子的自组装体系, 例如胶束、微乳、囊泡以及溶致液晶, 作为反应介质或者结构模板剂, 可以有效地对纳米粒子的大小和形貌进行调控[75]。其中液晶模板在特殊形貌和结构的纳米材料合成中起着重要作用, 尤其是层状液晶体系为合成纳米材料提供了一种理想的反应环境。Qi等[76] 以层状液晶作模板合成了带状的银纳米结构，条带宽度几百纳米，长几微米；张冬柏等[77] 用液晶模板法制备了金纳米线,其直径约为20 nm;Gin等[78] 在液晶模板中用氢气还原得到了具有催化活性的钯纳米颗粒。微波是一种电磁波,微波加热具有快速、简便、均匀和能效高等特点,已经被广泛应用于化学制备和材料合成[79]。近年来有报道将微波辐射法应用到纳米金属胶体的制备中[80-82]。本文首次将微波加热引入到液晶模板中，大大缩短了反应时间：微波加热的条件下在Tween-80/n-$C_{10}H_{21}OH$/$H_2O$体系形成的液晶模板体系中得到了Pd纳米粒子, 其大小可以由几纳米达到几十纳米,改变反应物浓度和加热时间可以把钯纳米粒子的粒径控制在3-6 nm 范围内。

## 2.1 实验部分

### 2.1.1 主要仪器和试剂

氯化钯($PdCl_2$, 59.0%)，分析纯，上海国药集团

吐温 80(Tween-80)，分析纯，上海国药集团

正癸醇(n-$C_{10}H_{21}OH$)，分析纯，上海国药集团

无水乙醇($C_2H_5OH$)，分析纯，上海国药集团；

氢氧化钾（KOH，82.0%），分析纯，天津市恒兴化学试剂有限公司；

二次蒸馏水

FEI Tecnai $G^2$ 20 型透射电子显微镜（TEM）

Bruker D8 型 X-射线衍射仪（XRD）

KQ-100 型超声波分散仪

WD900Y 型改装的家用微波炉

TDL80-1A 型台式离心机。

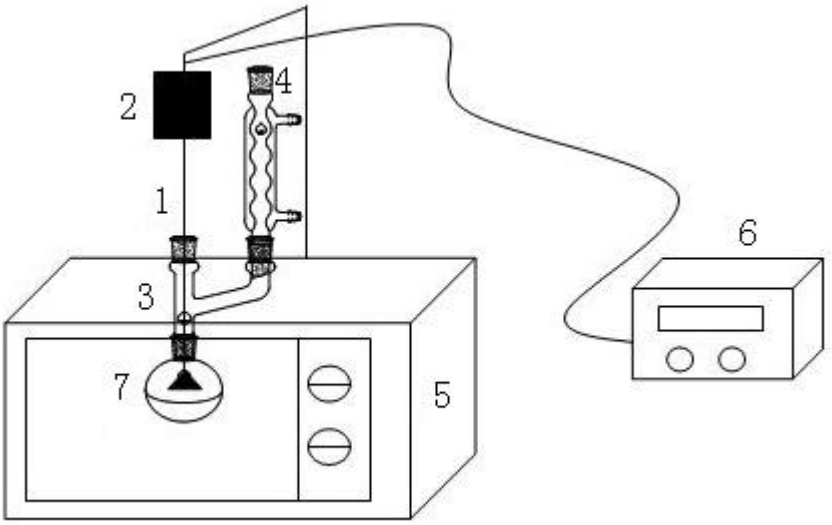
## 2.1.2 钯纳米粒子的微波合成

①层状液晶Ⅰ：配置一定浓度的氯化钯水溶液，在三相图中选取液晶区域的 A 点（图 2.2），将吐温-80，正癸醇，氯化钯水溶液按照 A 点所示质量比取到烧杯中搅拌混合均匀，形成棕色层状液晶Ⅰ。

②层状液晶Ⅱ：方法同①配置一定浓度的氢氧化钾水溶液、吐温-80、正癸醇形成的淡黄色层状液晶Ⅱ。

③钯纳米粒子的制备

将层状液晶Ⅱ缓缓加入层状液晶Ⅰ中，搅拌均匀后，置入改装过的家用微波炉（市售国产2450MHz 格兰仕WD900Y微波炉改造而成：在微波炉炉膛中央开一小孔，用于反应器与外界冷凝管和搅拌器的连接）中如图2.1，边搅拌边以交替功率加热回流一段时间，待棕色液晶溶液变为深黑色液体后停止微波加热。然后经过离心分离，并依次用无水乙醇洗涤3次，得到钯纳米粒子。




1.搅拌棒 2. 磁力搅拌器 3. U 型管 4. 冷凝管 5.微波试验仪 6.搅拌机 7.圆底烧瓶

图2.1 微波辅助加热装置图

Fig. 2.1 Microwave irradiation setup

## 2.1.3 TEM 表征样品的制备

TEM 测试是在 FEI Tecnai $G^2$ 20 型电镜上进行的，操作电压为 120 kV。样品是将数滴用无水乙醇洗涤 3 次并分散在无水乙醇中的钯纳米颗粒滴至镀有碳膜的铜网上，自然晾干所得。颗粒的大小及其粒径分布是在放大的 TEM 照片上对大约 300 个粒子进行测量后统计计算得到的。

## 2.1.4 XRD 表征样品的制备

XRD 测试是在 Bruker D8 型 X-射线衍射仪上进行的。X-射线衍射仪上步长为 0.02，每步时间为 4 秒。Cu 靶 Ka 射线，电流 50 mA，电压 40 kV。样品的制备是在所制得的 Pd 纳米颗粒的胶体溶液中加入大量无水乙醇，然后离心得到沉淀，再用无水乙醇清洗多次，再离心，最后在玻片上涂膜，并自然干燥得到。

## 2.2 结果与讨论

## 2.2.1 相图的确定

图2.2给出了Tween -80/n-$C_{10}H_{21}OH/H_2O$体系的部分三元相图中的层状液晶区

域以及本实验中用于Pd纳米粒子制备的层状液晶所对应的相图位置。中间所划定的大的实线a区是以水为溶剂时Tween -80表面活性剂与n-$C_{10}H_{21}OH$助表面活性剂形成的层状液晶区; 中间以实线和虚线划定的小一点的区域分别是以氯化钯和氢氧化钾的水溶液代替体系中水溶剂的层状液晶区域。显然，氯化钯和氢氧化钾水溶液的存在降低了层状液晶的稳定性，使得Tween-80/ n-$C_{10}H_{21}OH$/ $H_2O$体系的层状液晶区域面积缩小。

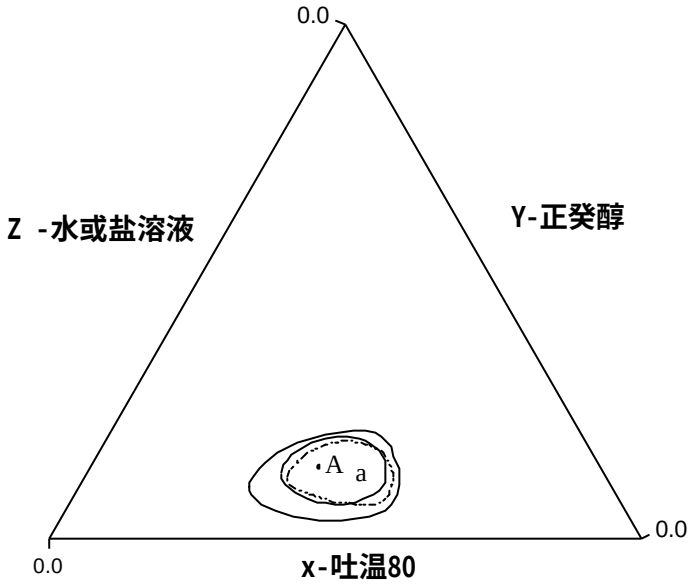



图2.1 反应体系层状液晶的部分相图

Fig. 2.2 Partial phase diagram of Tween-80/n-$C_{10}H_{21}OH/H_2O$ system

## 2.2.2 钯样品的 XRD 图谱分析

用微波液晶法制备出的钯纳米颗粒的 XRD 图谱如图 2.3 所示。其中有 3 个比较强的衍射峰，对应的 2? 分别位于 40.21°，46.72°，68.30°，这些衍射峰的相对强度以及对应的 2? 值与钯的标准粉末 XRD 衍射图谱一致（JCPDS 卡片号 NO.46--1043)。它们分别对应于{111}、{200}、和{220}晶面，说明所制备的 Pd 纳米颗粒其晶形为 fcc 型。该图中钯的特征峰较弱，可能是因为所制得的钯纳米颗粒粒径小而且没有规则的形貌的原因。根据 Scherrer 方程：

$$d=0.89?/(B\cos?_{max})$$

由{111}晶面计算所得 Pd 纳米粒子大小。代入数据 $2?_{max}=40.21°$，B＝0.0436rad，?=0.15406，得到 Pd 纳米粒子的平均粒径为 3.2 nm。与 TEM 统计的粒径 3.01 nm 基本相符。

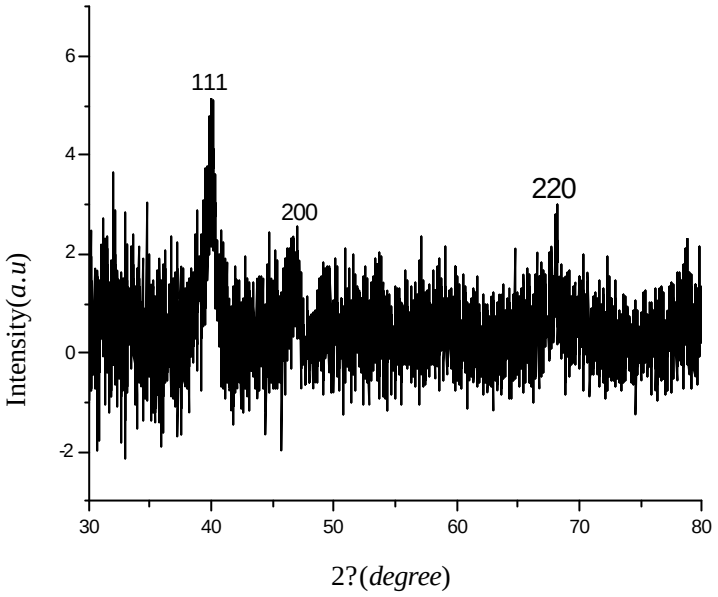



**图2.3 钯纳米粒子的XRD图谱**

Fig. 2.3 X-ray diffraction pattern of Pd nanparticles

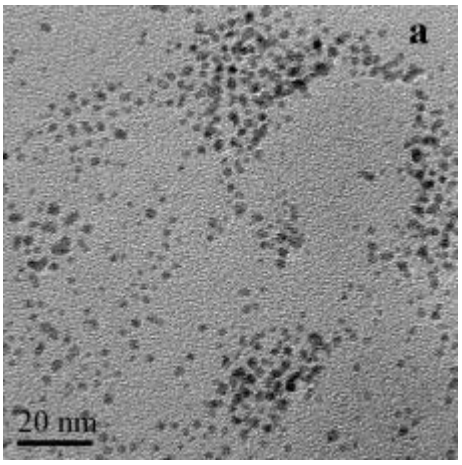
## 2.2.3 不同浓度时钯纳米颗粒的 TEM 照片及粒径分布

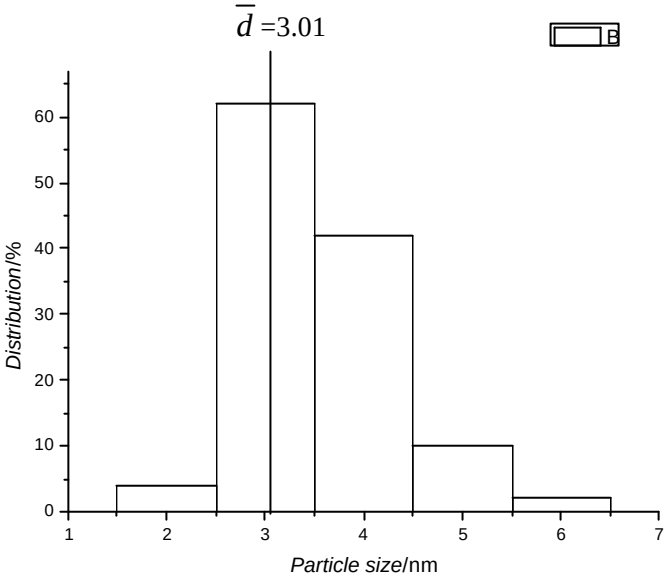
**用不同浓度的$PdCl_2$水溶液，保持$C_{PdCl2}/C_{KOH}$=1:2，其他实验条件相同时所制得钯纳米胶体颗粒的TEM图片及粒径分布如图2.4 (a、b、c)，表2.1示出了不同反应物浓度条件下Pd纳米颗粒的粒径大小。从图中可以看出，在其他条件不变的情况下，随着$PdCl_2$溶液浓度的增大，钯纳米颗粒的大小逐渐变大，并且分散性也逐渐增强。一般来讲，当溶液中反应物的物质的量恒定时，在还原反应起始阶段内形成的晶核越多，则生成的纳米颗粒越小，但是如果晶核周围被还原的原子浓度很高时，颗粒就容易增大。这是由于相对于纳米颗粒成核速率而言，盐溶液浓度的增大加速了单位时间内原子堆积和晶体的生长速度，在还原的过程中，最先被还原的原子形成晶核，然后继续被还原出的原子团聚在形成的晶核周围，使得纳米颗粒的直径增大。因此，所制备的纳米颗粒直径的大小取决于晶核数量和周围原子的浓度。在该实验中增大$PdCl_2$溶液的浓度时，在反应的开始阶段将更有利于大量Pd原子的生成，加速了单位时间内Pd原子堆积和Pd晶体的生长速度，所以使的制备的Pd纳米颗粒的直径增大。**

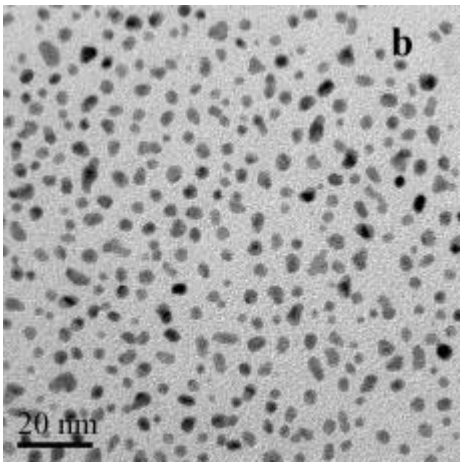
**表2.1 不同反应物浓度条件下Pd纳米颗粒的粒径**

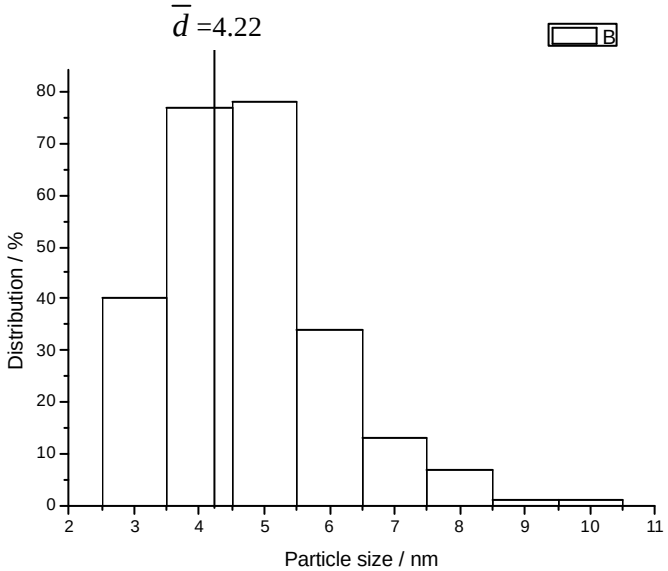
Tab 2.1 Sizes of Pd nanoparticles with different reactant concentrations

| 反应物浓度 /(mol/L$^{-1}$) | 平均粒径 $d$ / nm | 标准偏差 $s$ / nm | 相对偏差 $s$ / d |
|---|---|---|---|
| [$PdCl_2$]=0.03 [KOH]=0.06 | 3.01 | 0.76 | 0.25 |
| [$PdCl_2$]=0.1 [ KOH]=0.2 | 4.22 | 1.22 | 0.29 |
| [ $PdCl_2$]=0.2 [ KOH]=0.4 | 5.54 | 1.51 | 0.27 |



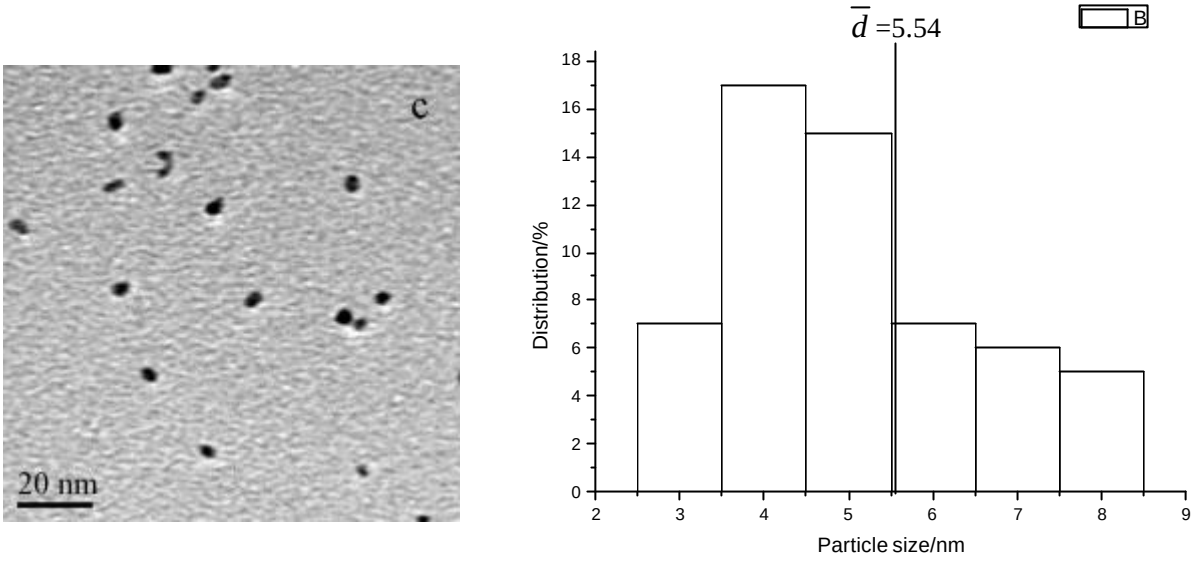



**图**2.4 **不同浓度时钯纳米颗粒**TEM**照片和粒径分布图**

Fig.2.4. TEM images and the corresponding particle size histograms of Pd nanoparticles with different reactant concentrations.

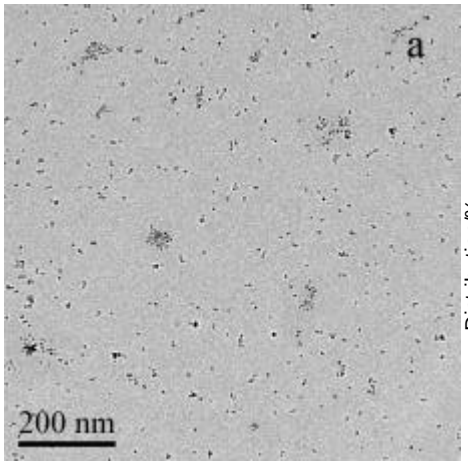
a: [$PdCl_2$]=0.03mol/L, [KOH]=0.06mol/L; b: [$PdCl_2$]=0.1mol/L, [KOH]=0.2mol/L;

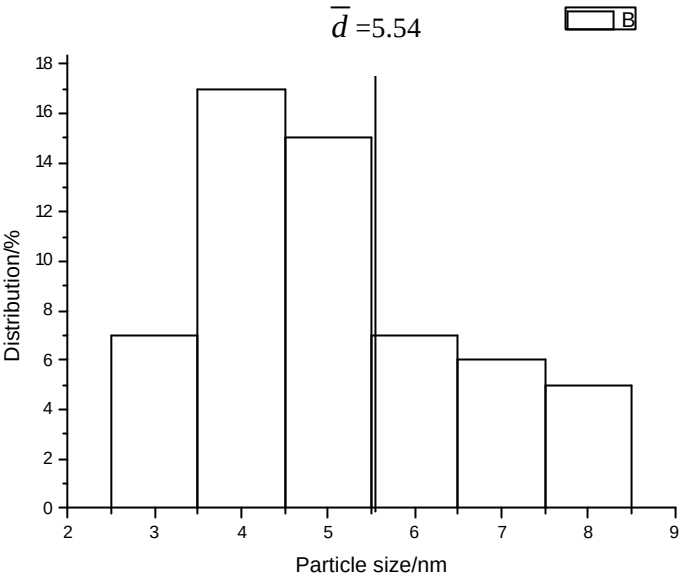
c: [ $PdCl_2$]=0.2mol/L, [ KOH]=0.4 mol/L

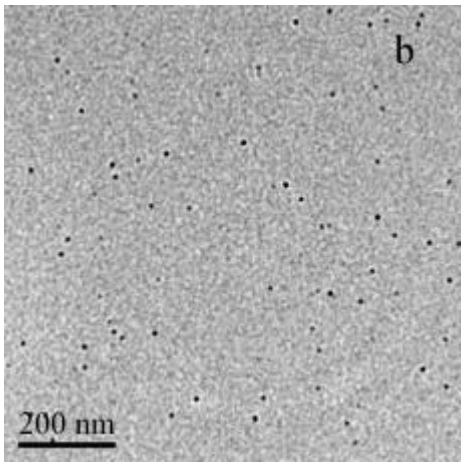
## 2.2.4 加热时间对钯纳米颗粒大小的影响

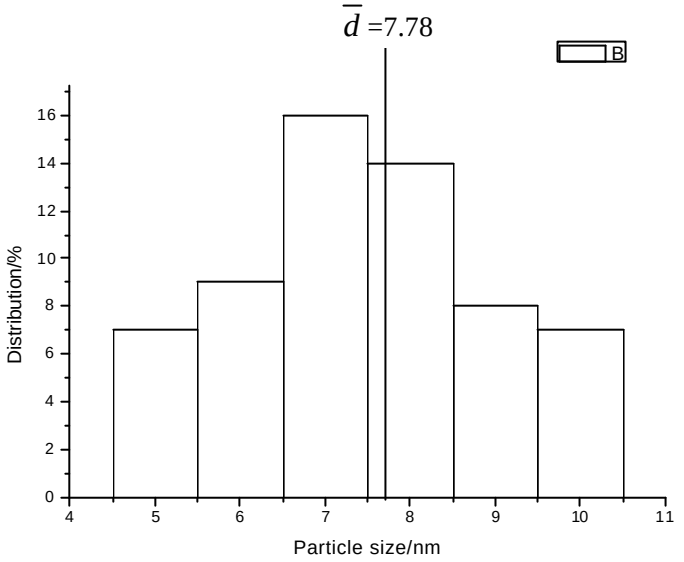
**图** 2.5 **为** $C_{(PdCl2)}$=0.2mol/L、$C_{(KOH)}/C_{(PdCl2)}$=2.0 **的条件下，微波交替功率加热反应三次、四次、五次时得到的** Pd **纳米颗粒的** TEM **图和粒径分布图，表** 2.2 **示出了不同反应物时间条件下** Pd **纳米颗粒的粒径大小。从图可以看出，随着加热时间的延长前驱体** $PdCl_2$ **逐渐被还原，小的粒子不断生长，** Pd **纳米颗粒粒径增大，由几纳米达到几十纳米，而且出现团聚现象。这是因为加热时间改变了反应液中被还原的钯纳米粒子的浓度，当加热时间较短时，产生的** Pd **籽晶的浓度较低.此时，** Pd **原子就趋向于聚集形成小的群，最后凝聚成小的纳米粒子；当加热时间足够长，有充足的** Pd **粒子可以增加到产生的籽晶的表面来继续增长，使其颗粒变大.当生成的钯纳米粒子的浓度达到较高的程度时,相互碰撞的几率增加 ,使团聚现象较易发生**[83].

**有文献报道了水对金属纳米颗粒有重要影响**[84-87]**。水在金属纳米颗粒表面的吸附作用，能降低纳米颗粒的表面自由能，因此可以稳定纳米粒子。微波电磁场产生的作用力在微波作用下可以以每秒** $2.4\times 10^9$ **的速度改变方向。这种高频电磁场会导致水分子迅速的发生转向运动**[88]**，并逐渐被蒸发。微波加热时间越长，反应溶液中的水分就越少，这样，水对** Pd **纳米颗粒的稳定作用就会降低，这也是引起** Pd **纳米颗粒团聚现象的一个可能原因。**


a
200 nm


$\overline{d}$ =5.54
B
Distribution/%
Particle size/nm
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
2
3
4
5
6
7
8
9


b
200 nm


$\overline{d}$ =7.78
B
Distribution/%
Particle size/nm
0
2
4
6
8
10
12
14
16
4
5
6
7
8
9
10
11

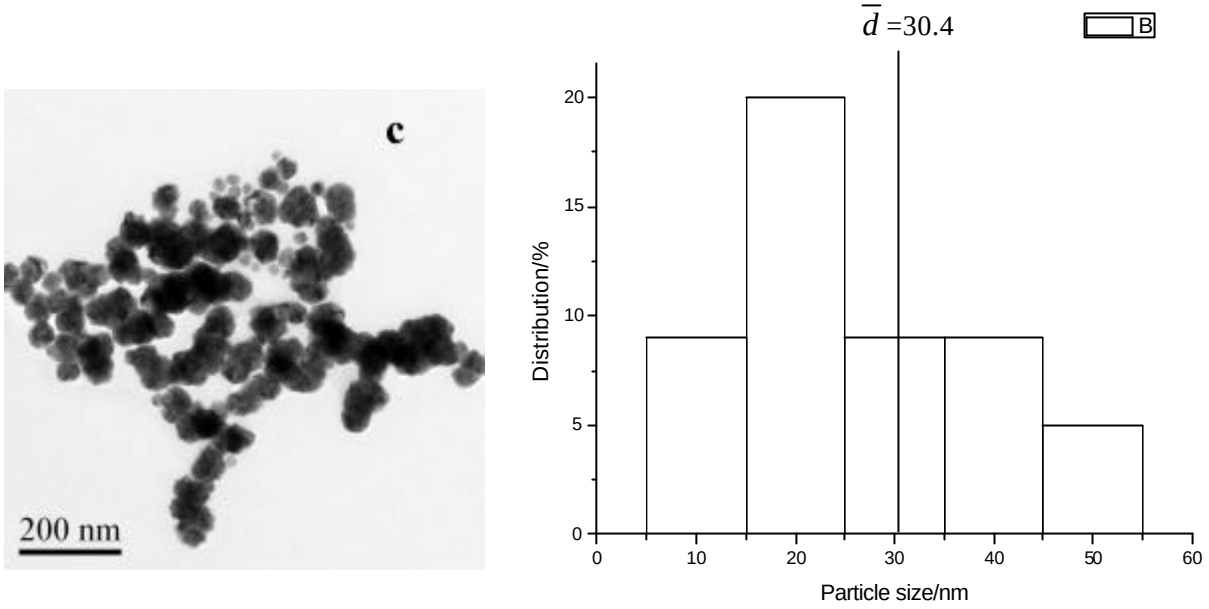



**图**2.5 **不同加热时间的钯纳米颗粒**TEM**照片和粒径分布图**

Fig.2.5. TEM images and the corresponding particle size histograms of Pd nanoparticles with different reaction time.

**反应条件：**[$PdCl_2$]=0.2mol/l, [KOH]=0.4mol/l; **微波交替功率加热**

a: 3**次** b: 4**次** c: 5**次**

**表**2.2 **不同反应时间条件下**Pd**纳米颗粒的粒径**

Tab 2.2 Sizes of Pd nanoparticles with different reaction time

| **反应时间 / 次** | **平均粒径** *d* / nm | **标准偏差** *s* / nm | **相对偏差** *s* / d |
|---|---|---|---|
| **微波交替功率加热**3**次** | 5.54 | 1.51 | 0.27 |
| **微波交替功率加热**4**次** | 7.78 | 1.78 | 0.23 |
| **微波交替功率加热**5**次** | 30.4 | 10.1 | 0.33 |

## 2.2.5 钯纳米粒子在层状液晶中的合成机理

**液晶有限的空间尺寸限制了反应物的扩散与产物的聚集，有利于粒子择优取向和粒子间的融合而形成一维纳米结构，长度可达微米级**[49]**。该实验中我们推测钯纳米粒子在层状液晶中可能的合成机理为**: $PdCl_2$ **和** KOH **为水溶性盐，均可增溶于层状液晶体系的溶剂层中。分别以** $PdCl_2$ **水溶液和** KOH **水溶液为溶剂制备层状液晶，将两者充分混合后微波加热，层状液晶中的正癸醇做还原剂，** Pd **即在层状液晶溶剂层中析出，所析出微粒的大小受到了层状液晶两亲双分子层的限制，所得** Pd **纳米粒子的粒径在纳米级范围内.由于** Pd **纳米粒子是在层状液晶两亲双分子层之间的溶剂层原位合成的，相互之间碰撞的几率比较小，基本上不存在团聚现**

象，且在层状液晶中分布非常均匀,稳定性良好，根本不存在沉降现象[89]。但是，随着加热时间的延长，层状液晶遭到破坏，使得钯纳米粒子变大并且出现了团聚现象。

## 2.3 结论

（1）微波加热的条件下在Tween-80/n-$C_{10}H_{21}OH/H_2O$体系形成的液晶模板体系中得到了Pd纳米粒子,其大小可以控制在3-6 nm范围内。

（2）水溶液中反应物的浓度会对最终Pd纳米粒子的大小产生一定的影响。随着$PdCl_2$水溶液和KOH水溶液浓度的增大，Pd纳米粒子逐渐变大。

（3）微波加热可以快速的制备Pd纳米粒子，但加热时间过长会使得Pd纳米粒子变大并且出现了团聚现象。

# 第三章　雪花状钯纳米粒子的合成

纳米粒子的性质与纳米粒子的大小、形状、组成和结构密切相关，近几年对自组装的纳米材料研究较多的是银纳米粒子，一级结构的钯纳米粒子具有独特的物理和化学性质，其在有机反应催化领域倍受关注，所以是目前研究较多的贵金属纳米材料之一，但是自组装的钯纳米粒子还很少见。

通过还原金属盐的醇溶液的方法制备纳米颗粒的过程中，通常是含有活泼氢的醇既充当金属盐的还原剂，又充当反应的溶剂，在此还原反应的过程中，充当还原剂的醇被氧化成了相应的羰基化合物(方程式1所示)，同时有金属单体生成。通过比较，发现高分子聚合物在合成的过程中对生成的纳米颗粒具有良好的保护作用。被用作高分子保护剂的通常有聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)，十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)等。但是很多过渡金属用普通的醇难以还原得到，所以在较高的回流温度下用多元醇为还原剂来制备高分子稳定的贵金属胶体可以看作是对普通醇的扩展。多元醇常用来制备Ag、Au、Cu、Co、Ir、Ni、Pd、Rt、Ru、CoNi、FeNi等[90-94]金属纳米粒子，常被用作还原剂的多元醇有乙二醇，聚乙二醇，三缩四乙二醇等。




方程式 1

本文以氯钯酸为前驱物，聚乙烯吡咯烷酮（PVP）为形貌控制剂和保护剂，苯甲醇作为溶剂及还原剂，采用微波加热法制备了自组装的雪花状钯纳米颗粒，并探索了反应时间、PVP的用量对自组装雪花钯纳米颗粒形貌的影响和前驱物的浓度对组成雪花钯的一级纳米钯小颗粒大小的影响。

## 3.1 实验部分

### 3.1.1 仪器

TDL80-1A 型台式离心机

FEI Tecnai $G^2$ 20 型透射电子显微镜（TEM）

KQ-100 型超声波分散仪
Bruker D8 型 X-射线衍射仪（XRD）
VG Mutilab2000 型 X－射线光电子能谱仪（XPS）
WD900Y 型改装的家用微波炉

## 3.1.2 试剂

浓盐酸（浓 HCl,37%），分析纯，上海国药集团
氯化钯($PdCl_2$, 59.0%)，分析纯，上海国药集团
无水乙醇，分析纯， 上海国药集团
苯甲醇（$C_6H_5CH_2OH$,99.5%），分析纯， Acros Co.
聚乙烯吡咯烷酮（PVP，k360），Fluka Co.
丙酮($C_3H_6O$)，分析纯，上海国药集团

## 3.1.3 实验方法

### 3.1.3.1 前体溶液的制备

在锥形瓶中准确地称取一定量的 $PdCl_2$，再取二倍于 $PdCl_2$ 的物质的量的浓盐酸，快速地加入锥形瓶中；然后，用力振荡或边水浴加热边搅拌，使盐酸和 $PdCl_2$ 充分混合后反应，生成流动的棕红色胶状液体，此胶体为水合氯钯酸（$H_2PdCl_4.nH_2O$）;最后，向生成的胶状溶液中加入一定量的苯甲醇，制备得到 0.03 mol/L 的 $H_2PdCl_4$ 的苯甲醇溶液备用。

### 3.1.3.2 雪花状 Pd 纳米颗粒的制备

微波加热的装置如图 2.1，以 $C_{(PVP)}/C_{(H2PdCl4)}$=5，$C_{(H2PdCl4)}$=0.03 mol/L 为例：将 1.0 mL 0.15 mol/L PVP（以 PVP 单体计）-苯甲醇溶液和 1.0 mL l 0.03 mol/L 的 $H_2PdCl_4$–苯甲醇溶液，加入到 20 mL 圆底烧瓶中，然后再将 8.0 mL 苯甲醇加入其中，此时，反应液的总体积为 10.0 mL。最后在微波加热装置中同时在机械搅拌器快速搅拌下，在完全功率下（微波炉的总功率为 900 W）快速反应 150 s，溶液的颜色由棕黄色逐渐转变为深棕黑色, PVP 稳定的金属钯纳米胶体即可被制备得到。待烧瓶冷却后，将 5 倍以上体积的无水丙酮加入到制备的胶体溶液中，静置一段时间，在圆底烧瓶的底部有黑色的纳米 Pd 沉淀，离心，并用无水乙醇洗涤多次。

### 3.1.3.3 雪花状 Pd 纳米颗粒的 TEM 表征

将溶于无水乙醇中并已清洗干净的雪花钯纳米颗粒溶液滴至镀有碳膜的铜网上，在实验室条件下自然地晾干所得固体即为样品。TEM 测试的操作电压为 200 kV，在 FEI Tecnai $G^2$ 20 型电镜上进行观察的。

### 3.1.3.4 雪花状 Pd 纳米颗粒的 XRD 表征

在 Bruker D8 型 X-射线衍射仪上对样品进行 XRD 测试。测试的条件为：电压 40 kV ，电流 40 mA，Cu 靶 Ka 射线。将进行电镜测试的清洗干净的并分散在乙醇中的雪花钯纳米颗粒溶液在干净的玻片上涂膜，自然干燥的得到样品。

### 3.1.3.5 雪花状 Pd 纳米颗粒的 XPS 分析

在 VG Mutilab2000 能谱仪上对雪花钯纳米颗粒进行 XPS 测量，条件是：样品室的真空度为 $2\times 10^{-8}$ Pa，以单色的 MgKa 射线为光源（1253.6eV），以 C1s（284.6eV）为电子结合能的数据参照。样品的制备同 XRD 样品的准备过程。

## 3.2 结果与讨论

### 3.2.1 雪花状 Pd 纳米颗粒的 TEM 表征

图 3.1 是 $C_{(H2PdCl4)}$=0.03 mol/L，PVP 与 $H_2PdCl_4$ 的摩尔比为 5 时，微波全功率辐照 150s 制备得到的纳米 Pd 的 TEM 图和高分辨 TEM 图。由图 3.1(a)和(b)可以看出，所制备的 Pd 纳米颗粒在 TEM 下呈雪花状，形貌单一，分散均匀。通过对雪花钯的枝条进行高分辨电镜观察(3.1(c)和(d))知，雪花钯是由许多近似圆形的小颗粒自组装而成的二级结构。

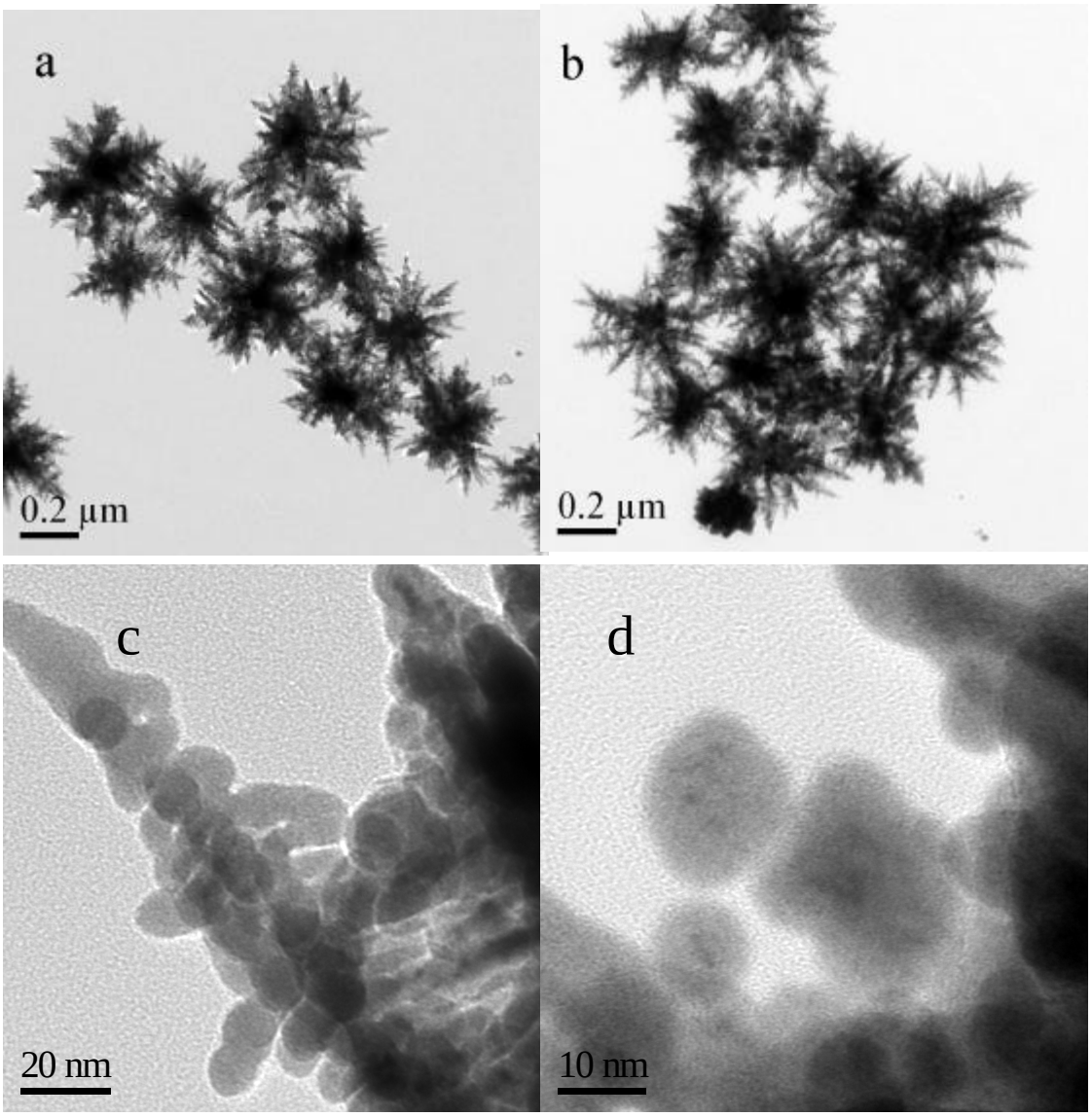



**图**3.1　**钯纳米颗粒的**TEM**图**

Fig 3.1　TEM images of Pd nanoparticles

## 3.2.2 雪花状 Pd 纳米颗粒的 XRD 表征

**上述条件下制备的自组装的雪花钯的** XRD **谱图如图** 3.2**。从图中可以看到对应于** 2? **的分别位于** 40.21°，46.72°，68.30°，81.25°**的** 4 **个特征峰，将这些衍射峰的相对强度和对应的** 2? **值与** JCPDS（**卡片号** NO.46--1043）**所对应的钯的标准粉末的** XRD **衍射图谱比较，结果一致。说明所制备的雪花状自组装** Pd **纳米颗粒的晶形是** fcc **型，其晶面的晶面指数分别是**{111}、{200}、{220}**和**{311}**。**

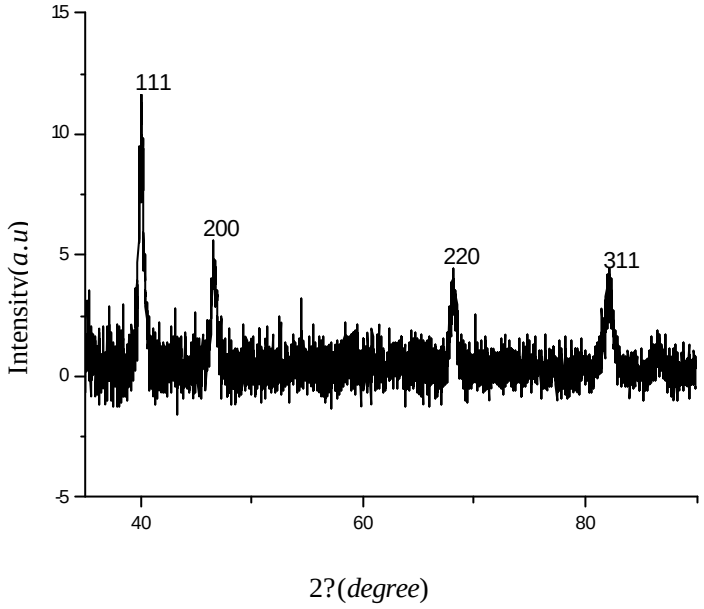



**图**3.2　**自组装**Pd**纳米颗粒的**XRD**谱图**

Fig.3.2 XRD pattern of self-assemblies Pd nanoparticle

**根据** Scherrer **方程：**

$$d=0.89?/(B\cos?_{max})$$

**由**{111}**晶面计算得到** Pd **纳米粒子的平均粒径为** 12.3 nm**，这进一步说明雪花状** Pd **纳米颗粒实际上是由许多较小的** Pd **纳米粒子自组装而成的二级结构。**

## 3.2.3 雪花状 Pd 纳米颗粒的 XPS 表征

XPS **可用于获得纳米颗粒的元素价态和组成。图** 3.3 **为所制备的雪花状** Pd **纳米颗粒的** XPS **谱图。谱图表明，**$Pd_{3d3/2}$ **的电子结合能为** 334.7 eV**，**$Pd_{3d5/2}$ **的电子结合能为** 340.1 eV**，两者间的峰间距是** 5.4 eV**。文献**[95]**报道零价** Pd **的标准光电子能谱中** $Pd_{3d3/2}$ **和** $Pd_{3d5/2}$ **的电子结合能分别为** 335.10 eV **和** 340.36 eV**，峰间距为** 5.26 eV**。由此可以证明，所制得的自组装的** Pd **纳米颗粒是零价态** Pd **原子。**

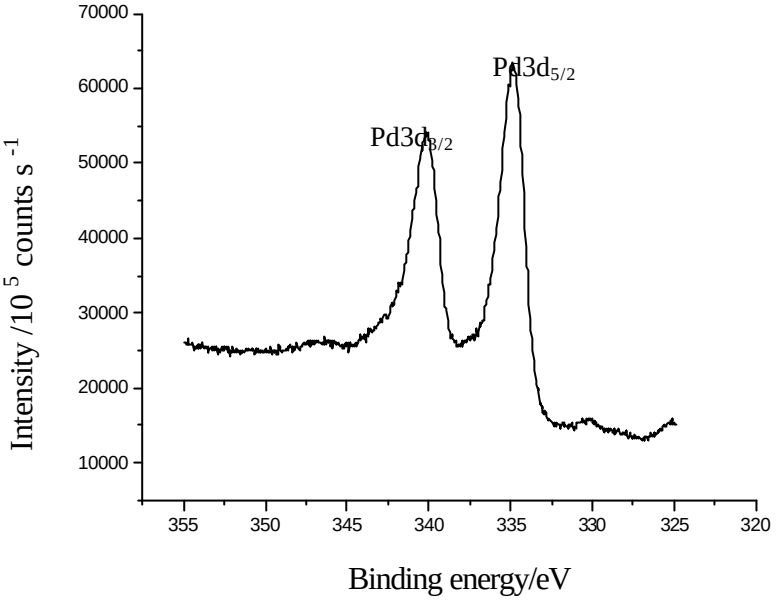



**图** 3.3 Pd **纳米颗粒的** XPS **图**

Fig.3.3 XPS pattern of palladium nanoparticles

## 3.2.4 反应时间对 Pd 纳米颗粒形貌的影响

**自组装雪花状** Pd **纳米颗粒的生长过程与一般金属晶体的生长过程(成核? 聚集? 生长? 熟化)有所不同，雪花状** Pd **纳米颗粒的生长要经历"成核? 生长? 自组装? 聚集? 再生长"五个过程。在反应中**$[PdCl_4]^{2-}$**转变成零价的** Pd **原子，随着反应时间的延长，这些自组装的小颗粒先聚集成类似" 海胆状"的钯纳米颗粒，后再生长成雪花状的钯纳米颗粒。**

**图** 3.4 **为** $C_{(H2PdCl4)}$=0.03 mol/L，PVP **与** $H_2PdCl_4$ **的摩尔比为** 5 **时，在微波炉全功率输出条件下加热，反应的时间分别是** 70sec、90sec、120sec **和** 150sec **时的雪花状** Pd **纳米颗粒的电镜图。图片显示，随着微波加热的进行，** $H_2PdCl_4$ **慢慢的被还原，同时溶液的颜色在逐渐变深，生成的钯纳米粒子成核后生长，大概在** 70sec **后溶液的颜色不再发生变化，此时还原反应基本结束，生成的钯纳米粒子开始自组装，然后聚集再生长，反应完全后，粒子生成自组装的雪花状的钯纳米颗粒。与上面所述的 "成核? 生长? 自组装? 聚集? 再生长"的五个过程相符。**

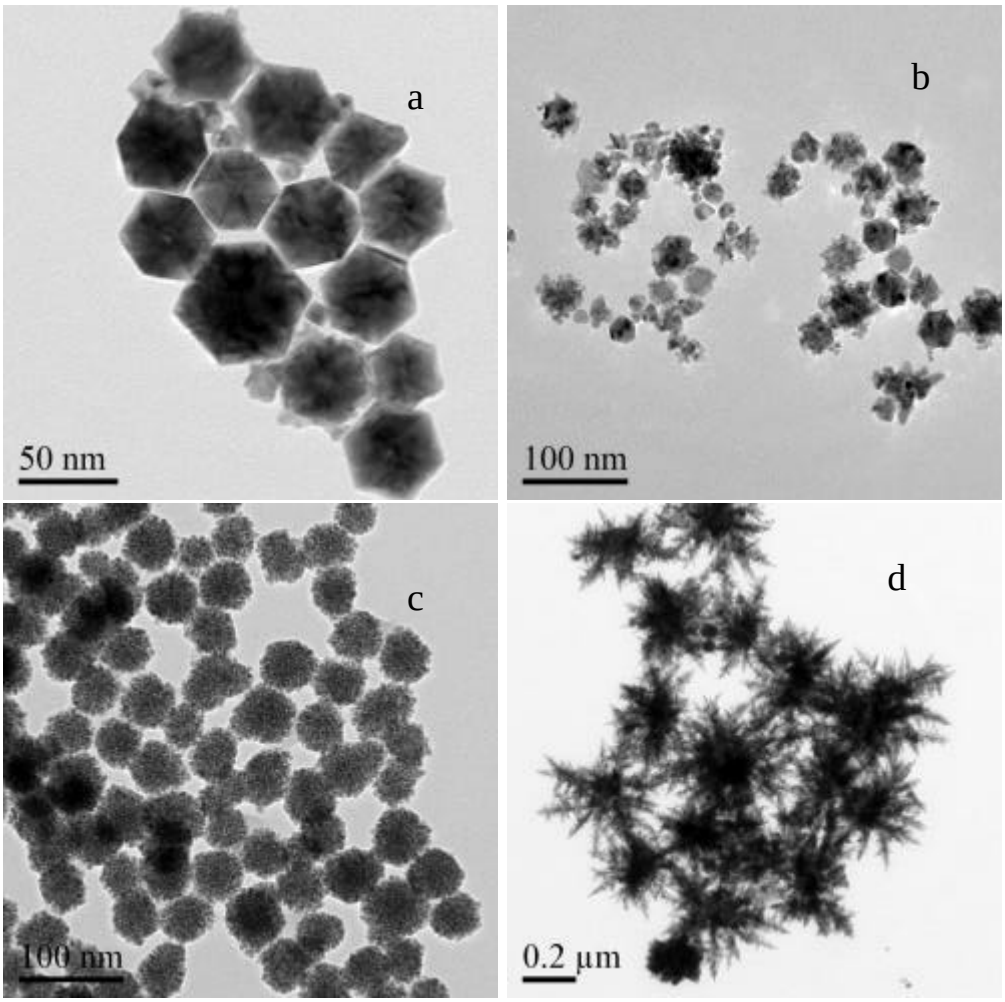



**图**3.4 **不同反应时间下制得的**Pd**纳米颗粒**TEM**图**

Fig3.4 TEM images of palladium nanopaticles at different reaction time.

(a) 70s ; (b) 90s; (c) 120s; and (d) 150s.

## 3.2.5 稳定剂 PVP 用量的影响

**为了探索** PVP **在自组装的雪花状钯纳米颗粒的形成过程中的作用，在保证其他条件不变的情况下，改变** PVP **的量进行了实验。结果显示： 生成的钯纳米粒子的形貌受** PVP **用量的影响很大：保持** $C_{(H2PdCl4)}$=0.03 mol/L**，加热条件和时间不变，只变化反应溶液中** PVP **的浓度，制备得到如图** 3.5 **所示的钯纳米颗粒的** TEM **图。图** 3.5a、b **分别是** $C_{PVP}/C_{H2PdCl4}$ =0?1 **和** $C_{PVP}/C_{H2PdCl4}$ =1?1 **的电镜图，因为没有** PVP **的存在或** PVP **量不足时，制备的纳米结构形貌不是雪花状，仅仅是一些不规则的小颗粒。图** 3.5d **是当** $C_{PVP}/C_{H2PdCl4}$ =10?1 **时的电镜图，此时制备的钯纳米粒子形状类似松枝状，也不是规则的雪花状。图** 3.5c **是当** $C_{PVP}/C_{H2PdCl4}$=5?1 **时所得到的雪花状的钯纳米颗粒，形貌规则，分散均一。由此可以推断：适当浓度的** PVP **在雪花状钯纳米粒子自组装结构的形成过程中起到支架剂的作用，可以使生成的钯纳**

米小颗粒在继续生长的过程中，沿着枝状的方向排列，从而形成具有雪花状的规则的钯纳米颗粒的自组装体系。当加入溶液中的 PVP 较少时，PVP 不能很好的起到支架的作用，被还原的钯纳米颗粒不能自组装或不能自组装成具有规则形貌的体系。而当 PVP 的浓度过大时，PVP 是高分子化合物，起保护作用，还原后的钯原子在过量的 PVP 的保护下，难以向着各个方向生长，仅得到树枝状的雪花钯纳米颗粒。因此，只有适当浓度的 PVP 存在才可以制备得到大小均匀，形状规则，分散性较好的雪花状钯纳米颗粒自组装体系。

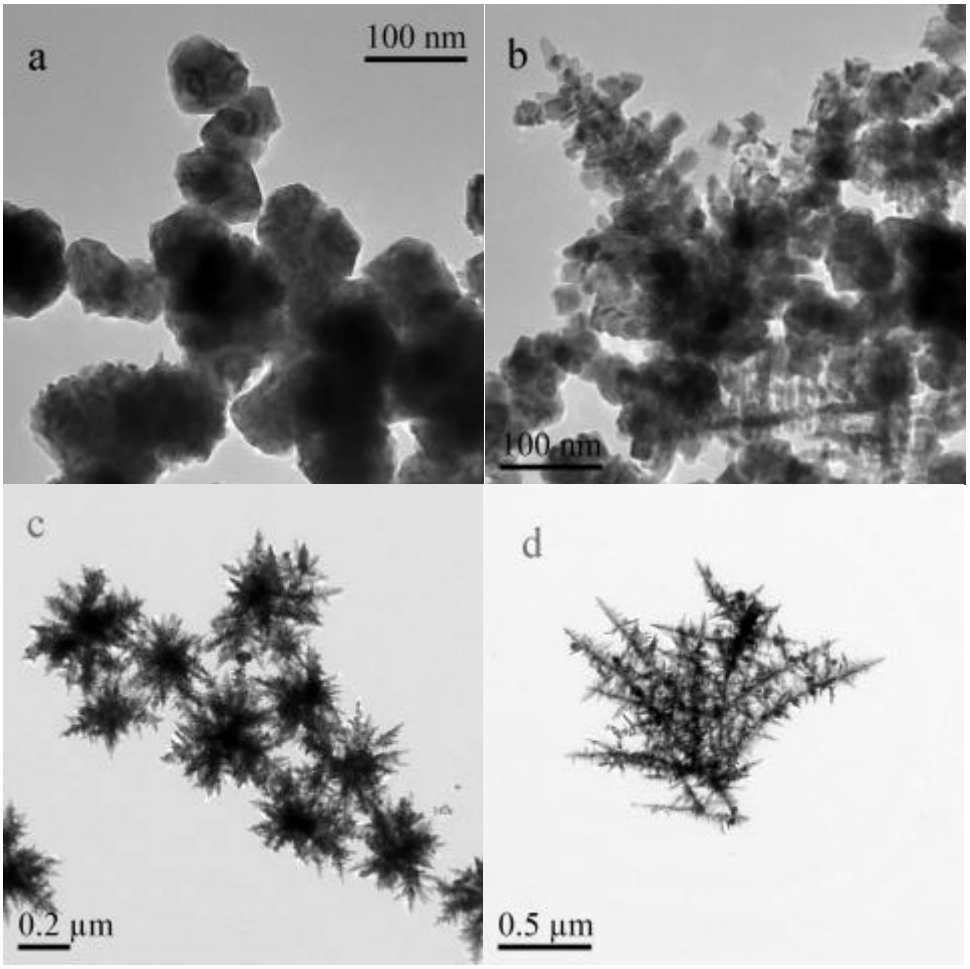



图3.5 $H_2PdCl_4$和PVP比例不同时制备的纳米钯的TEM图

Fig.3.5 The TEM of Pd nanoparticles prepared with different proportion of $H_2PdCl_4$ and PVP (a) $C_{PVP}/C_{H2PdCl4}$ =0?1; (b) $C_{PVP}/C_{H2PdCl4}$ =1?1; (c) $C_{PVP}/C_{H2PdCl4}$=5?1; (d) $C_{PVP}/C_{H2PdCl4}$ =10?1. In all cases, keep$C_{(H2PdCl4)}$=0.03 mol/L.

## 3.2.6 前躯体 $H_2PdCl_4$ 浓度的影响

反应中只改变 $H_2PdCl_4$ 浓度，仍然保持它与 PVP 的比值为 1/5 的条件下，制备得到的雪花状的 Pd 纳米颗粒的 TEM 如图 3.6。结合图 3.7 计算知当 $H_2PdCl_4$ 的摩

尔浓度为 0.015 mol/L 时，自组装粒子的平均粒径为约为 11.7nm，由图 3.6a 可以看到得到的雪花状钯纳米结构的枝较细；当 $H_2PdCl_4$ 的摩尔浓度为 0.03 mol/L 时，自组装粒子的平均粒径为 12.3nm（图 3.6b）；当 $H_2PdCl_4$ 的摩尔浓度为 0.06 mol/L 时，自组装粒子的平均粒径为 14.3nm，并且由于钯纳米粒子的浓度变大，雪花状钯纳米结构表面堆积了许多小颗粒，导致雪花状变得不规则（图 3.6c）。由此可见，增大反应液中 $H_2PdCl_4$ 的浓度，组装成雪花状钯纳米体系的一级小颗粒会逐渐变大。这是因为在实验中，颗粒的大小由生成籽晶的结晶度决定，还原速度影响着籽晶的生长尺寸。当前体 Pd 的还原速度和 Pd 原子的产生非常快的时候，大多数的籽晶将因为他们迅速增加的尺寸而导致生成的纳米颗粒变大。当产生籽晶的速度较慢时，籽晶由于原子的缓慢增加能够长时间保持在小的尺寸。图 3.7a,b,c 为上述条件下制备的纳米 Pd 的 XRD 谱图。根据 Scherrer 方程 d＝0.89? /(Bcos?$_{max}$)，由{111}晶面计算了相应的粒径的大小。

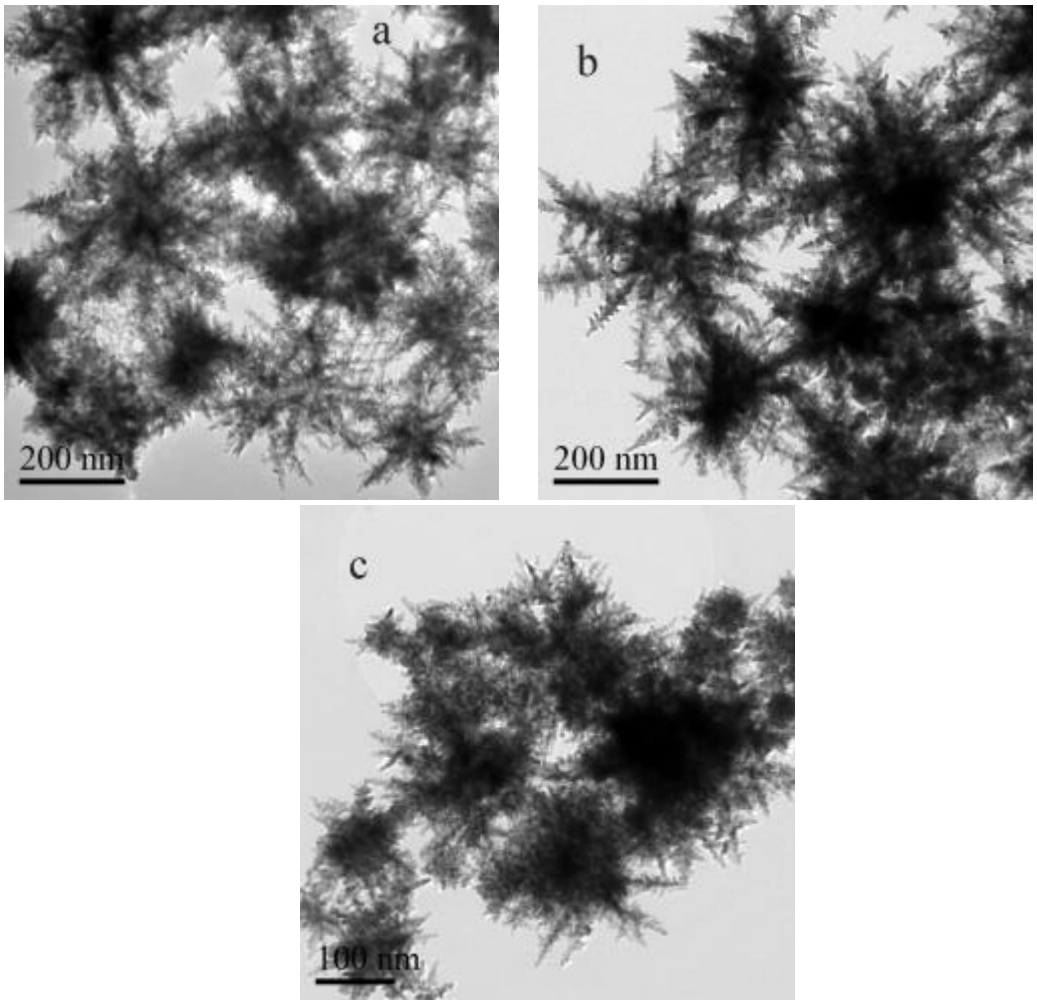
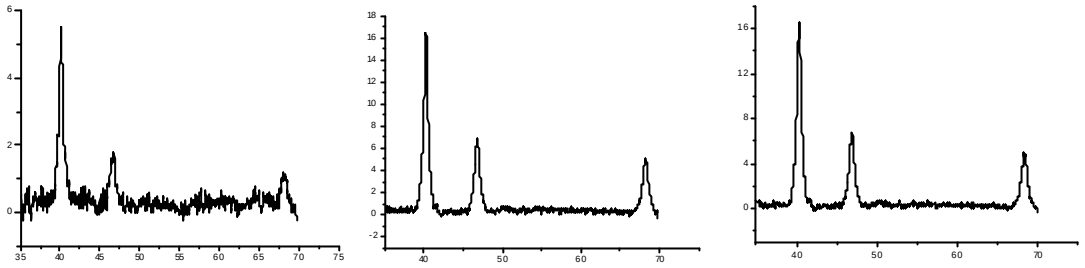



图3.6 $H_2PdCl_4$浓度不同时制备的雪花钯的TEM图

Fig. 3.6 TEM of flake Pd nanoparticles with different concentrations of $H_2PdCl_4$ $C_{PVP}/C_{H2PdCl4}$ = 5 were kept in all cases but the concentrations of $H_2PdCl_4$ is different. The concentration of $H_2PdCl_4$ was (a) 0.015 M; (b)0.03 M; (c)0.06 M.



a b c

**图**3.7 $H_2PdCl_4$**浓度不同时纳米钯的**XRD**图**

Fig. 3.7 XRD patterns of Pd nanoparticles when the concentrationof $H_2PdCl_4$ is different $C_{PVP}/C_{H2PdCl4}$ = 5 were kept in all cases but the concentrationof $H_2PdCl_4$ is different. The concentration of $H_2PdCl_4$ was (a) 0.015 M; (b)0.03 M; (c) 0.06 M.

## 3.2.7 雪花状钯二级结构形成过程初探

**一般认为晶体的各向异性生长和扩散-限制聚集效应是自组装纳米结构形成的两个重要原因。因为各自形成的机理不同，所以可以通过多种方法促使纳米粒子在一级结构的基础上形成二级结构，如晶种二步生长法、软模板法、自组装合成法等**[96,97]**。**

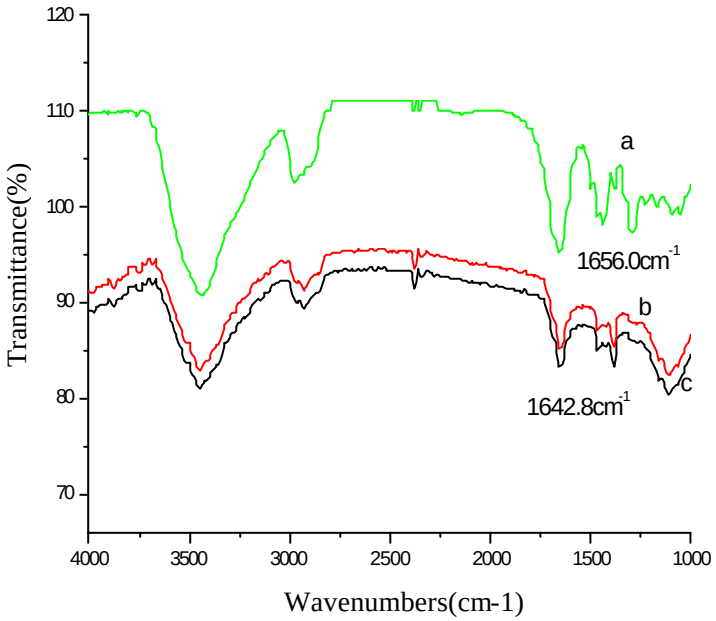



**图**3..8 Pd**纳米颗粒形成过程的红外光谱图**

Fig. 3.8. FT-IR spectra of (a) PVP, (b) PVP–$Pd^{2+}$ and (c) PVP stabilized Pd colloid

图 3.8 为 Pd 纳米颗粒形成过程中的红外光谱图，PVP- $Pd^{2+}$ -苯甲醇溶液在回流之前(b 曲线)和还原之后(c 曲线)在红外光谱图上都出现 1642.8 cm-1 处（C=O）碳氧双键伸缩振动峰，而纯 PVP(a 曲线)的 C=O 的伸缩振动峰出现在 1656.0 cm-1 处，说明 $Pd^{2+}$离子或 $Pd^{0}$ 原子与羰基之间形成了配位作用，此结果与 Teranishi 和 Horse[98]报道的结果一致。

由上述结果可知，钯纳米颗粒的形成过程可解释为：初始通过 PVP 中的 N 和 O 原子使 PVP 与 $Pd^{2+}$离子形成配合物，然后 $Pd^{2+}$离子被还原形成 Pd 核，在此过程中，PVP 中的 N 和 O 原子与表面 Pd 原子形成配位，PVP 起到支架的作用，从而使得钯纳米颗粒在再次生长时形成稳定的雪花状 Pd 纳米颗粒。因此 PVP 的存在是生成雪花状钯纳米粒子的关键。

## 3.3 结论

（1）采用微波辅助加热法，以氯钯酸为前驱体，以苯甲醇为还原剂和溶剂，聚乙烯吡咯烷酮（PVP，K360）为稳定剂，成功地制备了具有雪花状结构的钯纳米颗粒的自组装体系。

（2）对制备过程中各种影响因素进行了讨论，摸索出了制备雪花状钯纳米粒子的最佳条件。

（3）对雪花状钯纳米结构的形成过程进行了初步探讨。PVP 的配位作用和支架的作用是生成雪花状钯纳米粒子的关键。

# 第四章　雪花钯纳米颗粒的催化性能初探

近年来，金属纳米材料成为科学界的热门材料，尤其是在催化领域引起了科学界浓厚的研究兴趣，特别是纳米材料在不对称催化氢化方面所具有的特性，例如，在选择性和提高反应速率等方面较常规金属都表现出更高的活性，使得对它们的研究更是引起了广泛的关注。

作为一种重要的化工原料，苯胺可以医药和橡胶方面的硫化剂，也可以用作树脂和涂料的原料。目前利用硝基苯催化加氢来制备的苯胺占工业苯胺总生产量的 85%左右。硝基苯加氢生产苯胺的反应过程中常用的催化剂是氧化铝、活性炭和高分子等载体负载的贵金属催化剂。主要的贵金属有 Rh、Pd 和 Pt 等，该类催化剂具有催化活性高、选择性好和寿命长等优点[99]。Butov GM 等[100]证明,在硝基苯加氢制苯胺的反应中, 1% Pd /$Sm_2O_3$ 催化剂 比 1% Pd /$Al_2O_3$ 催化剂的催化活性高，两者的稳定性比值为约是 3.5。在催化氢化硝基苯制备苯胺的 Pd /C 催化剂中, 催化剂 Pd 的含量一般占到催化剂总质量的 1%-10%左右 ,大部分是含有 Pd 5%左右。有时会在 Pd /C 催化剂中添加一定量的改性剂(如 $FeCl_3$ 等,最终含 Fe 大约在 1%-5%左右)，这主要是为了延长 Pd /C 催化剂的使用寿命。

本文初步探讨了不同形貌的 Pd 纳米颗粒在加热加压的条件下对硝基苯的催化加氢反应的催化活性和选择性。针对不同形貌的未负载的 Pd 纳米颗粒分别对硝基苯的催化加氢活性进行了比较，并且在相同条件下对雪花状钯纳米催化剂和市售钯碳催化剂的催化活性进行了比较。值得注意的是本实验中的钯纳米催化剂没有进行负载(市售钯碳除外)，这也是本文的创新点。

## 4.1 实验部分

### 4.1.1 仪器

WD900Y 型改装的家用微波炉

傅立叶红外光谱仪(IR)，NEXUS 470 型，美国，尼高力

VG Mutilab2000 型 X－射线光电子能谱仪（XPS）

FEI Tecnai $G^2$ 20 型透射电子显微镜（TEM）

KQ-100 型超声波分散仪

气相色谱-质谱（GC-MS）联用仪 HP 6890N-5973 MSD,美国, 安捷伦

TDL80-1A 型台式离心机

Bruker D8 型 X-射线衍射仪（XRD）

气相色谱仪(GC)，6980N 型，美国，安捷伦

### 4.1.2 试剂

三缩四乙二醇（$C_8H_{18}O_5$,99.5%），分析纯，Acros Co.

苯甲醇（$C_6H_5CH_2OH$,99.5%），分析纯， Acros Co.

氯化钯($PdCl_2$, 59.0%)，分析纯，上海国药集团

无水乙醇，分析纯， 上海国药集团

氢氧化钾（KOH，82.0%），分析纯，上海国药集团司

聚乙烯吡咯烷酮（PVP，K360），Fluka Co.

浓盐酸（浓 HCl,37%），分析纯，上海国药集团

丙酮（$C_3H_6O$,99.5%）， 分析纯， 上海国药集团

十六烷基三甲基溴化铵（CTAB，99.0%），分析纯，上海国药集团

硝基苯（$C_6H_5NO_2$,99.5%），分析纯，北京化工厂

10%钯碳（Pd/C,10.0%），上海诚心化工有限公司

### 4.1.3 实验方法

#### 4.1.3.1 催化剂的制备

向用无水乙醇洗净的自组装的雪花状的 Pd 纳米颗粒中加入一定量的二次蒸馏水，该金属纳米颗粒重新分散在蒸馏水中，即得到所需的雪花钯催化剂。

#### 4.1.3.2 硝基苯的催化加氢反应步骤

硝基苯的加氢反应在 50 mL 的高压釜中进行,依次向高压釜中加入 3.0mg 雪花钯催化剂的水溶液, 0.42 mL 硝基苯(约为 0.5g)。然后通 $H_2$ 3～4 次以置换釜内的空气, 最后通 $H_2$ 使釜内压强为 0.75MPa, 将高压釜置于水浴中加热直至温度达到 353 K。温度和压强达到平衡后开启搅拌器, 控制搅拌速度为 1300 r /min。此时加氢反应开始，边反应边观察反应釜中氢气压力的变化。反应 3h 后，釜内压强不再变化，表明反应结束。

## 4.2 结果与讨论

### 4.2.1 分散在水中的钯纳米颗粒的 TEM

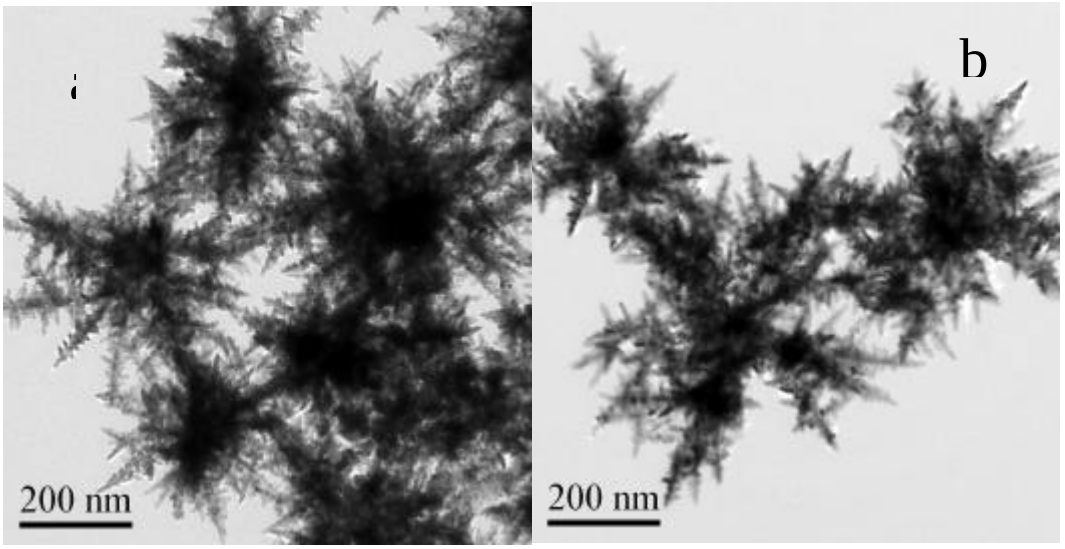



**图** 4.1　**分散在水中的雪花钯纳米颗粒的** TEM **图**

Fig 4.1　TEM images of Pd nanoparticles in water

**图** 4.1 **是雪花钯分散在蒸馏水中的电镜图。由** 4.1(a)**和**(b)**可以看出，所制备的** Pd **纳米颗粒在** TEM **下仍然呈雪花状，形貌单一，分散均匀。也就是说，分散在水中并没有影响雪花钯的形貌。**

### 4.2.2 催化加氢产物的气相色谱（GC）分析

**催化加氢反应停止后，将反应后的溶液用正己烷萃取，取上层清液由** GC **进行产物分析,分析的条件是：反应产物在** Agilent6890N **型气相色谱仪上进行，**FID **检测，峰面积归一法确定含量。分析条件为：载气为** $N_2$**，程序升温：**50℃**保持** 1min**，以** 6℃/min **的速率升温至** 110℃**，以** 30℃/min **的速率升温至** 250℃**，保留** 1min**，进样口为无分流模式。**

**在雪花钯催化氢化硝基苯的** GC **谱图中，呈现两个主要峰，色谱保留时间分别为** 6.719**、和** 12.897 min**，对应体系中正己烷和苯胺的峰值，其质量百分比分别是** 94.48%**和** 5.52%**。正己烷和苯胺的标准** GC **谱图中的两个保留时间分别为** 6.700 **和** 12.877 min **的峰对应的质量百分比分别是** 94.44%**和** 5.56%**，由此分析得到产物中只有苯胺这一种生成物，并且硝基苯的转化率几乎达到了** 100%**。**

### 4.2.3 催化加氢产物 GC-MS 分析

**为了进一步确定反应产物和硝基苯的转化率以及在雪花钯催化氢化硝基苯的** GC **谱图中的碎片峰，催化加氢停止后，将反应后的溶液用正己烷萃取，取上层清液由** GC-MS **进行产物分析，气-质联用分析的条件是：**50℃**保持** 1min**，以** 6℃/min

的速率升温至 110℃，以 30℃/min 的速率升温至 250℃，保留 1min，进样口分流模式，速度是 19.6ml/min。

通过气-质联用分析知在上层清液中除了正己烷，苯胺外还有微量的苯甲醇存在。对照 GC 谱图中的保留时间为 13.977min 的碎片峰所对应的物质的沸点为 205.5℃，对照苯甲醇的沸点 205.3℃可知此峰所对应的物质是苯甲醇，但量很少。苯甲醇是制备雪花钯的还原剂和溶剂，由此推断可能是因为雪花钯没有洗干净所留。这进一步证明了在此催化氢化条件下得到产物中只有苯胺这一种生成物，而且没有发现剩余的硝基苯，结果与 GC 分析一致。

### 4.2.4 红外光谱（IR）对产物的表征

将硝基苯加氢反应产物高速离心后，取上层清液进行红外光谱分析。

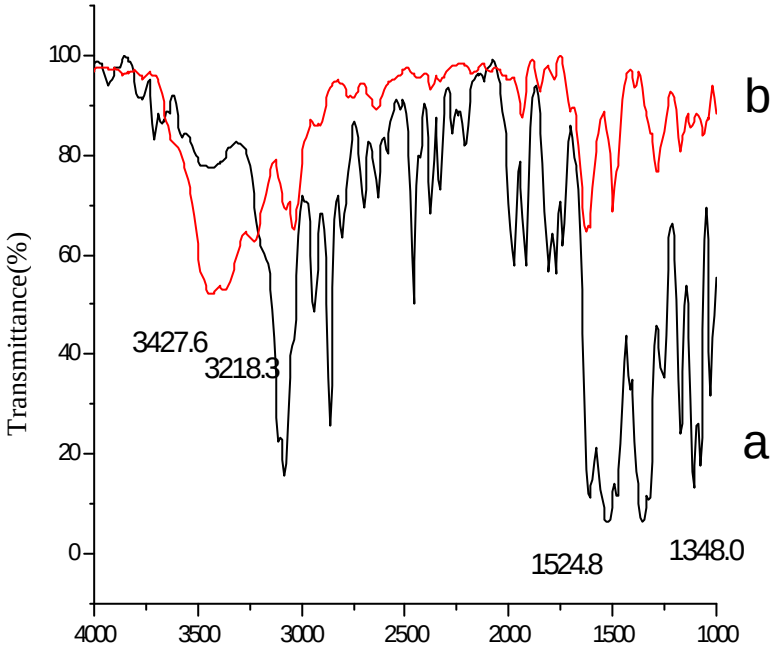



图 4.2 底物硝基苯及对应产物的 IR 谱图

Fig.4.2 IR images of and the corresponding products

图 4.2 是雪花钯对底物硝基苯进行催化加氢所得产物的红外谱图。图中 a 谱线是氢化反应前硝基苯的红外谱图，b 谱线是氢化反应后得到的产物的红外光谱图。a 图中的 1524.8$cm^{-1}$ 和 1348.0$cm^{-1}$ 的吸收峰分别是硝基苯中的-$NO_2$ 的反对称伸缩振动峰和对称伸缩振动，加氢后，对应于-$NO_2$ 的两个特征峰消失，同时在 3218.3$cm^{-1}$ 和 3427.6$cm^{-1}$ 出现了两个特征峰，它们是饱和 N- H 的伸缩振动峰。这证明了加氢

反应中-$NO_2$ 被还原生成了-$NH_2$，即硝基苯被还原的产物是苯胺。

### 4.2.5 反应时间对硝基苯转化率的影响

图 4．3 给出了雪花钯在催化氢化硝基苯时，硝基苯的转化率随反应时间的变化曲线图。从图中可知，反应在开始的 60min 内，硝基苯转化的速率较快，随着反应时间的延长，硝基苯转化的速率逐渐变慢。这可能是因为硝基苯逐渐被氢化转化为苯胺，反应釜中硝基苯的量逐渐减少，浓度降低导致了反应速率变慢。

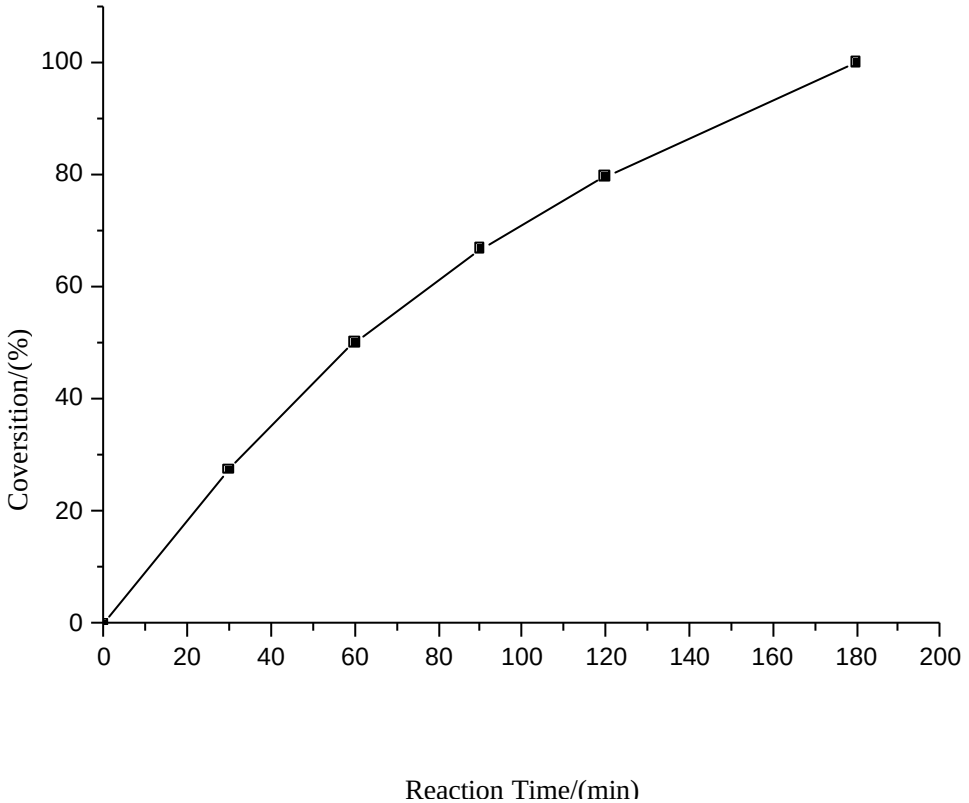



图 4.3 硝基苯转化率的时间变化图

Fig.4.3 The change of the conversion of nitrobenzene in different time

### 4.2.6 不同形貌的 Pd 纳米颗粒的催化加氢性能比较

纳米催化剂表面原子的催化活性和选择性随着纳米粒子的形貌的不同而改变。不同纳米粒子有着不同的面，其表面原子的排列方式不同，此外，不同形貌的纳米粒子有着在不同的角落和边缘的原子以及它们的缺陷，会导致它们具有不同的催化活性和选择性。因此，可以期待在同一个反应中同种金属的不同形貌的纳米颗粒的催化活性和选择性是不同的。

### 4.2.6.1 二十面体和立方体钯纳米粒子的 TEM

二十面体和立方体钯纳米粒子是参考文献[71]合成的，并且由文献知二十面体 Pd 纳米粒子是六边形的三重栾晶结构，其表面是{111}面；立方体 Pd 纳米晶为单晶结构，其表面是{100}面。图 4.4 和 4.5 是合成的二十面体和立方体钯纳米粒子的 TEM 图。

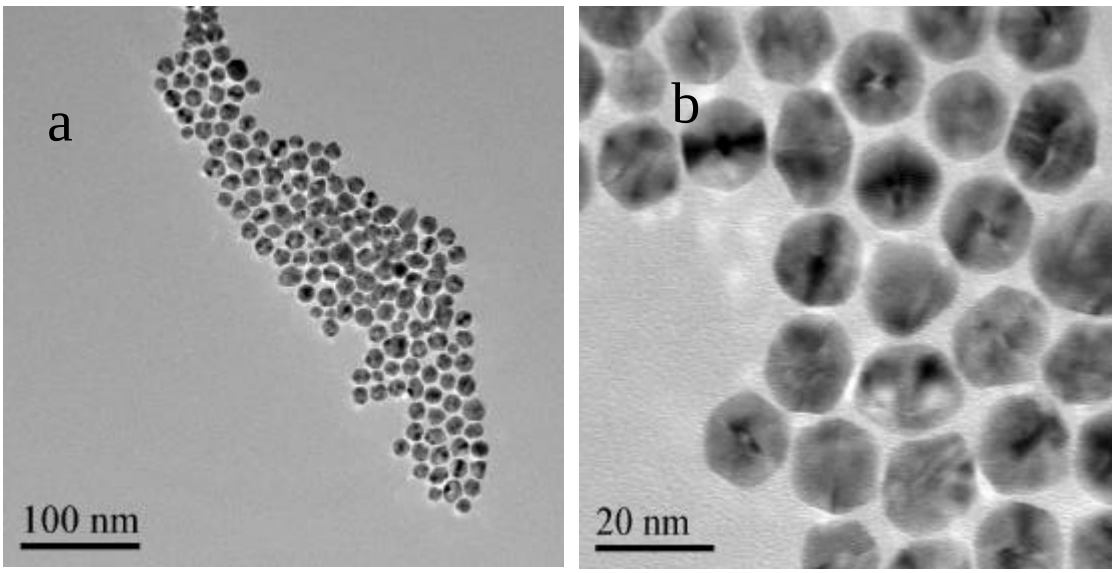



**图 4.4 二十面体的钯纳米颗粒的电镜图**

Fig 4.4 TEM images of icosahedron Pd nanoparticles

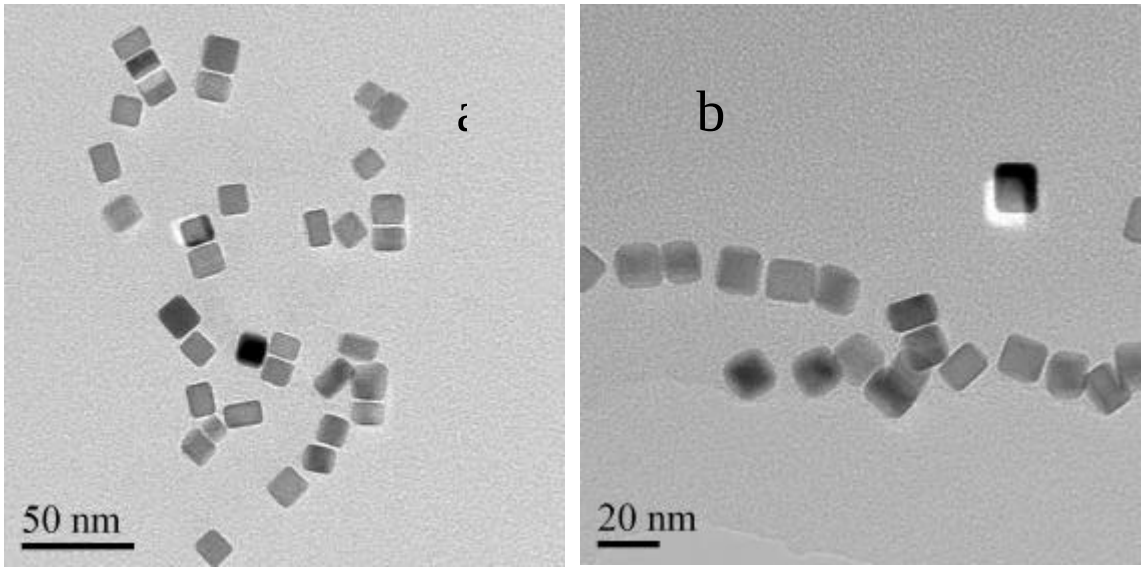



**图 4.5 立方体的钯纳米颗粒的电镜图**

Fig 4.5 TEM images of cube Pd nanoparticles

### 4.2.6.2 二十面体和立方体钯纳米粒子的 XRD

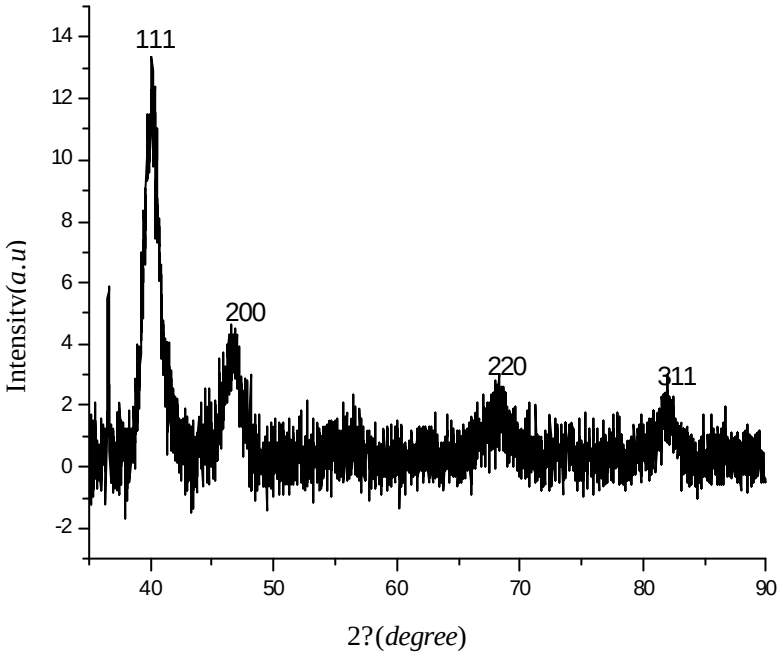



**图** 4.6 **二十面体** Pd **纳米颗粒的** XRD **谱图**

Fig.4.6 X-ray diffraction pattern of icosahedron Pd nanparticles

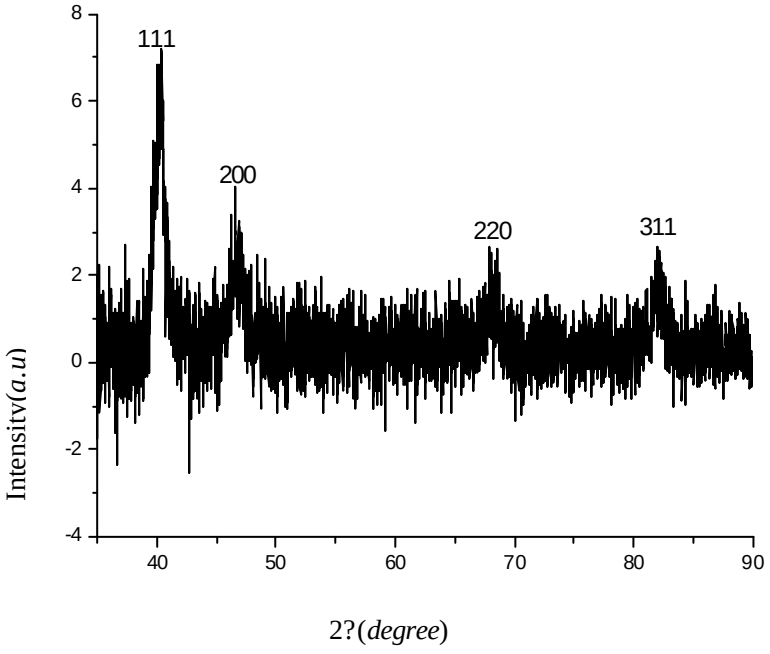



**图** 4.7 **立方体** Pd **纳米结构的** XRD **图**

Fig 4.7 X-ray diffraction pattern of cube Pd nanparticles

上述条件下制备的钯的 XRD 谱图如图 4.6 和 4.7。从图中可以看到对应于 2? 的分别位于 40.21°，46.72°，68.30°，81.25°的 4 个特征峰，将这些衍射峰的相对强度和对应的 2? 值与 JCPDS（卡片号 No. 00-001-1201）所对应的钯的标准粉末的 XRD 衍射图谱比较，结果一致。说明所制备的雪花状自组装 Pd 纳米颗粒的晶形是 fcc 型，其晶面的晶面指数分别是{111}、{200}、{220}和{311}。根据 Scherrer 方程 d＝0.89? /（Bcos?$_{max}$）由{111}晶面计算了二十面体 Pd 纳米粒子相应的粒径的大约为 14.7 nm，由{100}晶面计算所得立方体 Pd 纳米粒子的平均粒径为 15.5 nm。

#### 4.2.6.3 不同催化剂催化时间比较

表 4.1 不同形貌的 Pd 纳米颗粒的催化反应时间

Tab 4.1 The reaction time of Pd nanoparticles with different shapes

| 催化剂形貌 | 反应时间 |
|---|---|
| 雪花状 | 3h |
| 二十面体 | 4.5h |
| 立方体 | 6h |

金属的表面对氢有吸附与释放的性能，这是金属颗粒常作为氢化反应中的催化剂的重要原因。并且氢气的被吸附和释放是一个动态的过程，所以如果金属颗粒的粒径小、比表面积大、对氢吸附的活性中心多，释放氢的速度快，其催化活性就高。表 4.1 统计了三种不同形貌的 Pd 纳米颗粒催化剂在同样的条件下对硝基苯完全催化加氢反应所需要的时间(通过分析知所有形貌的钯的催化反应产物都只有苯胺)。由表 4.1 知小颗粒组装的雪花钯的加氢速率最快，需要的时间最短，其次是二十面体的钯纳米粒子。原因可能是因为组装成雪花钯的小颗粒粒径小，比表面积大，活性中心多，相同时间内加氢和释放氢的量更多，因而加氢速率最快，反应时间最短。有文献指出催化反应中占主导地位的活化中心位于催化剂表面的角和边缘的原子处，对于不同形状相同大小的纳米粒子，处在边缘和角的原子越多，反应活性越大。这是因为处在这些位置的原子很有可能要么化学性质很活泼，要么容易溶解，剩下的原子排列处在很少的催化活性位置。二十面体钯纳米粒子的表面全部是三重孪晶的{111}面，存在着孪晶缺陷，有着尖锐的边缘和角，处在这些位置的原子较多；立方体的纳米粒子的表面全部是单晶的{100}面，处在它边缘和角落的原子就少一些。所以，在此反应中，二十面体纳米钯的催化活性较立方体纳米钯的催化活性要高，因此反应时间较短。

#### 4.2.6.4 不同催化剂下硝基苯的转化率

表 4.2 统计了三种不同形貌的 Pd 纳米颗粒催化剂在同样的条件下,同样的时间内(3h)对硝基苯完全催化加氢反应的产率(通过分析所有形貌的钯的催化产物都只有苯胺)。小颗粒组装的雪花钯做催化剂的条件下,硝基苯的转化率可以达到 100%，二十面体的钯纳米粒子作催化剂时，硝基苯的转化率是 47.9%，立方体的条件下，硝基苯的转化率只有 41.1%。这是由于催化反应的速率的不同造成的。雪花钯催化条件下硝基苯的氢化速率快，所以，在相同的时间内，硝基苯的转化率就高。

表 4.2 不同形貌 Pd 纳米颗粒的催化下硝基苯的转化率

Tab 4.2 The conversion of nitrobenzene hydrogenation reaction with Pd as catalyst

| 催化剂的形貌 | 硝基苯的转化率 |
|---|---|
| 雪花钯 | 100% |
| 二十面体 | 47.9% |
| 立方体 | 41.1% |

### 4.2.7 雪花钯与钯碳催化活性比较

#### 4.2.7.1 实验过程

称取 10%的市售钯碳催化剂 0.03g 加入反应釜中，其他反应条件如 4.1.3 所述进行硝基苯的催化氢化反应。钯碳在催化硝基苯的反应中，反应 1.5h 后，反应釜内的压强不再发生变化，这说明反应已经结束。

#### 4.2.7.2 钯碳催化氢化硝基苯的气相色谱（GC）分析

催化加氢停止后，将反应后的溶液用正己烷萃取，取上层清液由 GC 进行产物分析，气相色谱分析的条件如上所述。在反应后产物的气相色谱图，呈现三个主要峰，色谱保留时间分别为 6.719，12.800 和 14.583min，分别对应于体系中环己烷，苯胺和硝基苯的峰值，对应质量百分比分别为 93.24%，3.30%和 3.46%，结合气质联用分析结果，产物中只有苯胺一种生成物，而且硝基苯并没有完全反应，其转化率仅仅达到 48.8%。但在同样的条件下，雪花钯催化反应需要的时间虽然长，但硝基苯的转化率可以达到 100%。

#### 4.2.7.3 反应时间对硝基苯转化率的影响的比较

钯碳催化硝基苯反应结束后，对硝基苯的转化率与雪花钯进行了比较。图 4.8

是不同催化剂下硝基苯的转化率曲线图(a 是雪花钯催化条件下的转化率，b 是钯碳催化条件下的转化率)。由图可知，在同样的条件下钯碳只能使 48.8%的硝基苯转化，而雪花钯纳米粒子可以使硝基苯的转化率达到 100%。由此表明，雪花状自组装纳米钯纳米粒子的催化性能比市售钯碳的高。

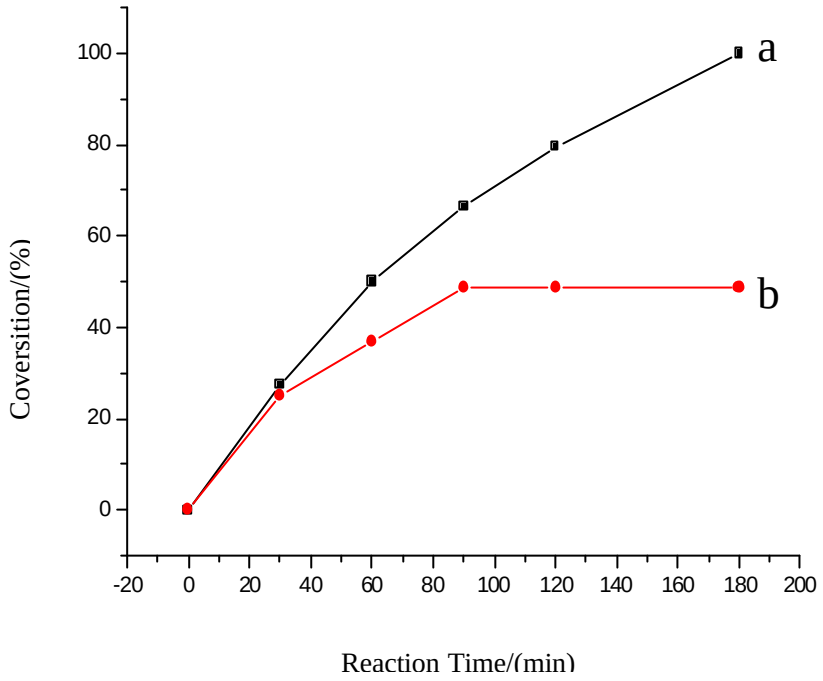



**图 4.8 不同催化剂下硝基苯的转化率**

Fig 4.8 The conversion of nitrobenzene hydrogenation reaction with different catalyst

## 4.2.8 雪花钯催化剂的利用效率

衡量催化剂好坏的一个重要的因素是对催化剂的重复利用效率的考察。雪花钯在对硝基苯的催化氢化中经过四次的利用后加氢反应时间明显变长，这可能是因为雪花钯有些团聚的原因，但是雪花的形状仍然保持的较好(如图 4.9)，没有出现散开的现象，即没有影响其自组装体系。说明该催化剂能重复使用四次，重复使用率较好。

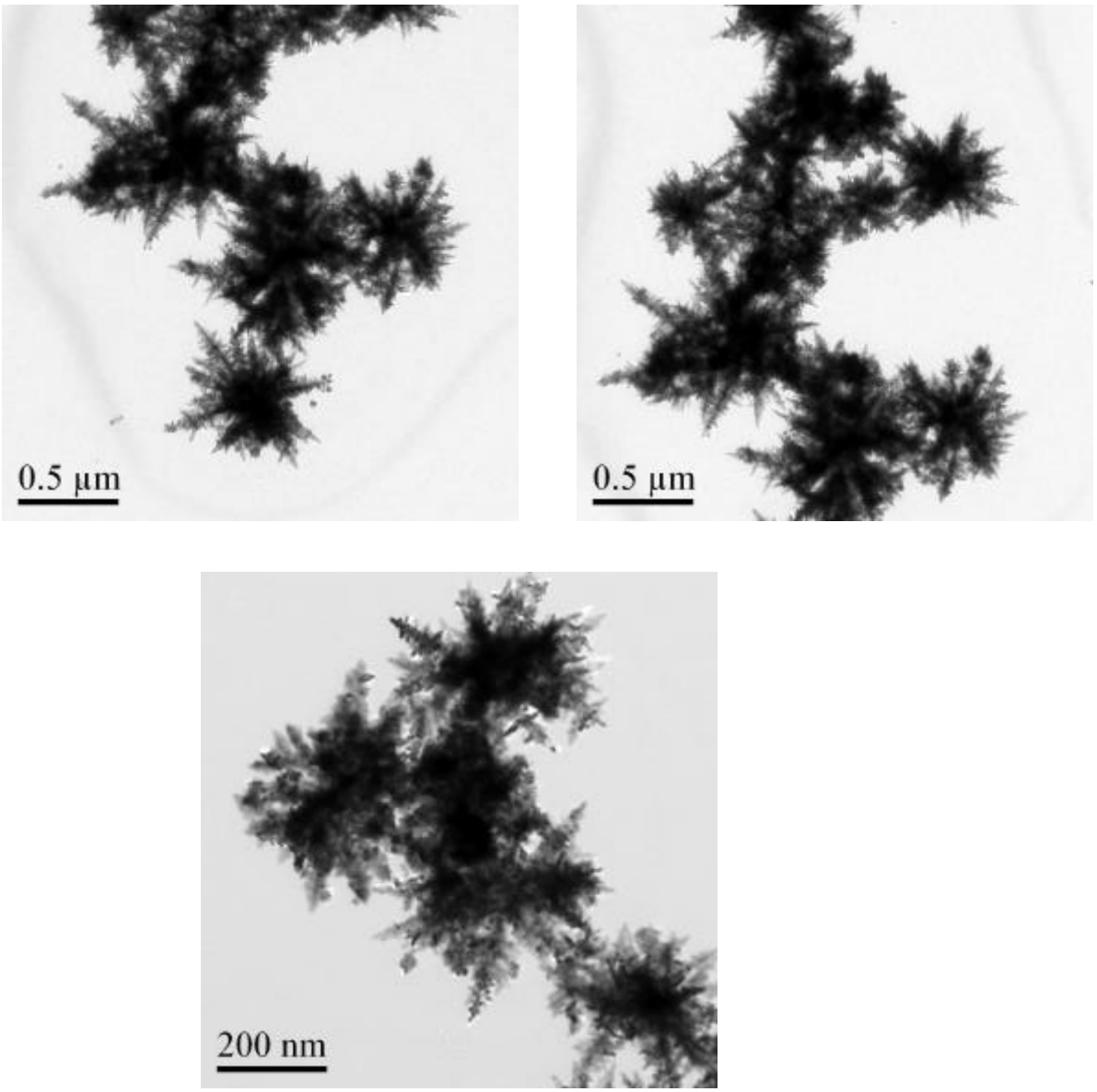



**图 4.9 催化反应后雪花钯的电镜图**

Fig 4.9 The TEM of Pd nanoparticles after reaction

## 4.3 结论

**（1）将雪花钯分散在蒸馏水中，没有任何负载的情况下，探讨了一定温度和压强的条件下它对硝基苯氢化反应的催化活性和选择性，并通过气-质联用和红外分析了产物，通过气相色谱对硝基苯的转化率进行了分析。结果表明：自组装的雪花钯在硝基苯的催化氢化反应中表现出较好的催化活性和选择性。**

**（2）在相同的条件下，比较了雪花钯，立方体钯和二十面体钯对硝基苯的催**

**化活性和选择性，并发现在同样的条件下，三种催化剂对硝基苯氢化反应都有较好的选择性，但雪花钯的催化活性比立方体和二十面体钯的催化活性要高。**

**（3）在相同的条件下，比较了雪花钯和市售的钯碳催化剂对硝基苯的催化活性，结果表明在同样的条件下，雪花钯的催化活性比市售的钯碳催化剂的催化活性高。**

# 结 论

本文利用微波法制备了溶剂稳定的钯金属纳米颗粒，并将这些制得的钯纳米颗粒在未负载的条件下应用到硝基苯的催化氢化反应中去，结合 TEM、XRD、XPS、IR、GC-MS 和 GC 对反应的过程和结果进行了表征和检测，并对不同形貌的钯金属纳米颗粒对硝基苯的催化加氢性能进行了初步的探索和比较。得到如下结果：

（1）首次将微波加热引入到液晶模板中，大大缩短了反应时间：微波加热的条件下在 Tween-80/n-$C_{10}H_{21}OH$/$H_2O$ 体系形成的液晶模板体系中得到了 Pd 纳米粒子，其大小可以由几纳米达到几十纳米，改变反应物浓度和加热时间可以把钯纳米粒子的粒径控制在 3-6 nm 范围内。水溶液中反应物的浓度和 KOH 水溶液浓度会对最终 Pd 纳米粒子的大小产生一定的影响；微波加热虽然可以快速的制备 Pd 纳米粒子，但加热时间过长会使得 Pd 纳米粒子变大并且出现了团聚现象。并初步探讨了钯纳米粒子在层状液晶中合成的机理。

（2）采用微波热辅助加热法，在 PVP 做保护剂和稳定剂的情况下，以苯甲醇为溶剂和还原剂，，加热 $H_2PdCl_4$ 可以制备得到分散性好、均一稳定的雪花状 Pd 纳米颗粒自组装体。对制备过程中各种影响因素进行了讨论，摸索出了制备雪花状钯纳米粒子的最佳条件是反应体系中 $H_2PtCl_6$ 的浓度为 3 mmol·L-1，其余的反应物比例分别为 $C_{(PVP)}/C_{(H2PtCl6)}$=5/1。并对雪花状钯纳米结构的形成过程进行了初步探讨。PVP 的配位作用和支架的作用是生成雪花状钯纳米粒子的关键。

（3）将雪花钯分散在蒸馏水中，没有任何负载的情况下，探讨了一定温度和压强的条件下它对硝基苯的催化活性和选择性，并通过气-质联用和红外分析了产物，通过气相色谱对硝基苯的转化率进行了分析。在相同的条件下，比较了雪花钯，立方体钯和二十面体钯对硝基苯的催化活性和选择性，并发现在同样的条件下，雪花钯的催化活性比立方体和二十面体钯的催化活性高。在相同的条件下，比较了雪花钯和市售的钯碳催化剂对硝基苯的催化活性，并发现在同样的条件下，雪花钯的催化活性比市售的钯碳催化剂的催化活性高。在硝基苯的氢化反应中，四种催化剂都表现出了较好的选择性。

# 参考文献

[1] 张立德, 牟季美.纳米材料和纳米结构.北京:科学出版社, 2001, 64-65.

[2] Cavicchi P.E., Silsbee R.H, Coulomb Suppression of Tunneling Rate from Small Metal Particles. Physical Review Letters, 1984, 52: 1453-1456.

[3] Legget A.I, Chakravarty S, et al. Dynamics of the dissipative two-state system. Reviews of Modern Physics.1987, 59:1-85.

[4] Brus L.E, Picosecond resonance Raman scattering study of methylviologen reduction on the surface of photoexcited colloidal cadmium sulfide crystallites. the Jounal of Physical Chemistry, 1986, 90: 558-560.

[5] 吴树新,郁章玉,秦永宁.纳米电催化材料的研究进展,曲阜师范大学学报,2002，28(2):67-71.

[6] K. M. Bratlie, H. Lee, K. Komvopoulos, et al. Nano Lett. 2007, 7: 3097.

[7] F S Robert. Synthetic chemists cast DNA as molecular dance master. Science. 2003, 300(5617): 242.

[8] Gleiter H, Nanocrystalline materials, Prog Mater Sci ,1989 , 33 : 223.

[9] Birringer R, Gleiter H, Klein H P, et al. Nanocrystalline materials an approach to a novel solid structure with gas-like disorder?[J], Phys Lett ,1984 ,A102 :365-369.

[10] Morokhov I D, Trusov L I, Chizhik S P. Highly Dispersed Metallic Media[M], Atomizdat ,Moscow ,1997.

[11] 姚斌,丁炳哲等.科学通报.1994 ,39 :1656.

[12] Shingu P H, Huang B, et al. Metastable phases of the Al-Fe system by mechanical alloying, Proc Met Alloy Supp to Trans Jpn Inst Met, 1988, 29: 3.

[13] Shelimov K B, Moskovits M. Composite nanostructures based on template-crown boron nitride nanotubules. Chem. Mater, 2000, 12(1): 250-254.

[14] Wu C G, Bein T, Conducting Carbon Wires in Ordered Nanometer-Sized Channels. Science, 1994, 266(5187): 1013-1015.

[15] Kyotani T, Tsai L F, Tomita A. Preparation of Ultrafine Carbon Tubes in Nanochannels of an Anodic Aluminum Oxide Film. Chem. Mater, 1996, 8(8): 2109-2113.

[16] Huang F, Zhang H, Banfield J F. Two-stage crystal-growth kinetics observed during hydrothermal coarsening of nanocrystalline ZnS. Nano. Lett, 2003, 3(3): 373-378.

[17] Chen D L, Gao L. Facile Synthesis of single-crystal tin oxide nanorods With

tunable dimensions via hydrothermal Process. Chem. Phys. Let, 2004, 398(13): 201-206.

[18] 徐如人,庞文琴. 无机合成与制备化学, 高等教育出版社, 北京, 2001.

[19] Bibby D M, Dale M P. Synthesis of silica-sodality from non-aqueous systems. Nature, 1985, 317: 157-158.

[20] Inoue M. Formation of microcrystalline a-alumina by glycothermal treatment of gibbsite. J. Am. Ceram. Soc,1989, 72(2): 352-353.

[21] Sheldrick W S, Wachold M S. Solvent-thermal synthesis of solid-state chalcogenido metalates. Angew. Chem. Int. Ed. 1997, 36(3): 207-224.

[22] 吴宗斌, 王丽萍.反相胶束微乳液法制备氧化钇纳米微晶.应用化学,1999, 16(6): 9-12.

[23] Magali B, Jeriy K, Peretal A. The Preparation of monodisperse colloidal metal particles from micro emulsions. Colloids and Surfaces, 1982, 5(3): 209-211.

[24] Lianos P, Thomas J K, Cadmium sulfide of small dimensions produced in inverted micelles. Chem. Phys. Lett, 1986, 125: 299.

[25] Masui K, Fujiwara K, Machida K, et al. Characterization of Cerium(IV) oxide ultrafine particles prepared using reversed micelles. Chem. Mater, 1997, 9(10): 2197-2204.

[26] Foss C A, Hornyar J G L, Stockert J A, et al. Template-Synthesized Nanoscopic Gold Particles: Optical Spectra and the Effects of Particle Size and Shape, J. Phys. Chem, 1994, 98(11): 2963-2971.

[27] Das B, McGinnis S. P. Novel template-based semiconductor nanostructures and their applications. Appl. Phys. A, 2000, 71(6): 681-686.

[28] Nicewarner-Pena S R, Freeman R G, Reiss B D, et al. Submicrometer Metallic Barcodes. Science, 2001, 294(5540): 137-141.

[29] Kageyama K, Tamazawa J I, Aida T. Extrusion Polymerization: Catalyzed synthesis of Crystalline Linear Polyethylene Nanofibers within a Mesoporous Silica. Science, 1999, 285(5436): 2113-2115.

[30] Lei Y, Zhang L D, Meng G W, et al. Preparation and photoluminescence of highly ordered TiO2 nanowire arrays. Appl. Phys. Lett, 2001, 78(8): 1125-1128.

[31] A. Miyazaki, K. Takeshita, K. Aita, et al. Formation of ruthenium colloid in ethylene glycol, Chem. Lett, 1998: 361-362.

[32] F. Kim, S. Connor, H. Song, et al. Platonic gold nanocrystals, Angew. Chem. 2004, 116, 3759–3763.

[33] H.Song, F.Kim, S.Connor, et al. Pt Nanocrystals: Shape Control and Langmuir-

Blodgett Monolayer Formation, J. Phys. Chem. B, 2005, 109(1): 188-193.

[34] Li Zhang, Cheng Zhi Huang, Yuan Fang Li, Morphology Control and Structural Characterization of Au Crystals: From Twinned Tabular Crystals and Single-Crystalline Nanoplates to Multitwinned Decahedra, Crystal Growth & Design, 2009,9(7):3211-3217.

[35] BJ Wiley, Y Chen, JM McLellan, et al. Synthesis of Silver Nanostructures with Controlled Shapes and Properties, Acc. Chem. Res. 2007,40,1067–1076.

[36] AR Siekkinen, JM McLellan, J Chen, et al. Rapid synthesis of small silver nanocubes by mediating polyol reduction with a trace amount of sodium sul?de or sodium hydrosul?de Chemical physics letters, 2006(432):491-496.

[37] a) D.J.Smith, A.K.Petford-Long, L.R.Wallenberg, et al. Dynamic Atomic-Level Rearrangements in Small Gold Particles. Science 1986(4766), 233: 872-875. b) S. Iijima, T. Ichihashi, Structural instability of ultrafine particles of metals, Phys. Rev. Lett.1986, 56(6): 616-619.c) N. Doraiswamy, L. D. Marks, Electron beam induced small particle transformations: Temperature, Surf. Sci. 1996, 348: 67-69. d) M. J. Yacaman, J. A. Ascencio, H. B. Liu, et al. The Structure and Shape and Stability of Nanometric Sized Particles. Sci. Technol. B 2001, 19: 1091-1107. e) H. B. Liu, J. A. Ascencio, M. Perez-Alvarez, et al. Melting Behavior of Intermediate Sized Gold Isomers. Surf. Sci. 2001, 491, 88-91.

[38] a)Z.L.Wang, Transmission Electron Microscopy of Shape-Controlled Nanocrystals and Their Assemblies, J. Phys. Chem. B 2000, 104(6): 1153-1175. b) J. M. Zhang, F. Ma, K. W. Xu, Calculation of the surface energy of FCC metals with modified embedded-atom method, Appl. Surf. Sci. 2004, 229: 34-42.

[39] a) G. Wulff, Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.1901, 34, 449. b) L. D. Marks, Experimental studies of small particle structures, Rep. Prog. Phys. 1994, 57, 603. c) A. Pimpinelli, J. Villain, Physics of Crystal Growth, Cambridge University Press, Cambridge, UK 1998.

[40] P. M. Ajayan, L. D. Marks, Phys. Rev. Lett. 1998, 80, 585.

[41] C. Cleveland, U. Landman, The energetics and structure of nickel clusters: Size dependence, J. Chem. Phys. 1991, 94: 7376-7396.

[42] a) F. Baletto, R. Ferrando, Microscopic mecha- nisms of the growth of metastable silver icosahedra, Phys. Rev. B 2001, 63(10): 155-408. b) F. Baletto, R. Ferrando, A. Fortunelli, et al. Crossover among structural motifs in transition and noble-metal clusters, J. Chem. Phys. 2002, 116, 3856. c) F. Baletto, R. Ferrando, Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic

effects, Rev. Mod. Phys. 2005, 77, 371.

[43] Y. Xiong, J. Chen, B. Wiley, et al. Understanding the Role of Oxidative Etching in the Polyol Synthesis of Pd Nanoparticles with Uniform Shape and Size, J. Am. Chem.Soc. 2005, 127, 7332-7333.

[44] Y. Xiong, H. Cai, B. J. Wiley, et al. Synthesis and Mechanistic Study of Palladium Nanobars and Nanorods, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129(12): 3665-3675.

[45] Y. Xiong, J. M. McLellan, Y. Yin, et al. Synthesis of Palladium Icosahedra with Twinned Structure by Blocking Oxidative Etching with Citric Acid or Citrate Ions, Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46: 790-794.

[46] Y. Xiong, H. Cai, Y. Yin, et al. Synthesis and characterization of fivefold twinned nanorods and right bipyramids of palladium, Chem. Phys. Lett. 2007, 440(4-6): 273-278.

[47] a) Y. Xiong, J. M. McLellan, J. Chen, et al. J. Am. Chem. Soc. 2005, 127: 17 118-17 127. b) Y. Xiong, I.Washio, J. Chen, et al. Poly(vinyl pyrrolidone): A Dual Functional Reductant and Stabilizer for the Facile Synthesis of Noble Metal Nanoplates in Aqueous Solutions, Langmuir 2006, 22(20): 8563-8570.

[48] a) P. L. Gai, M. A. Harmer, Nano Lett. 2002, 2, 771. b) C. Lofton, W. Sigmund, Adv. Funct. Mater. 2005, 15, 1197. c) J. L. Elechiguerra, J. Reyes-Gasga, M. J. Yacaman, J. Mater. Chem. 2006, 16, 3906.

[49] a) H. Hofmeister, S. A. Nepijko, D. N. Levlev, et al. Composition and Lattice Structure of Five- fold-Twinned Nanorods of Silver, J. Cryst. Growth 2002, 234: 773-781. b) S.A.Nepijko, D.N.Levlev, W.Schulze, et al. Growth of Rodlike Silver Nanoparticles by Vapor Deposition of Small Clusters, ChemPhysChem 2000, 1(3): 140-142.

[50] B. Wiley, T. Herricks, Y. Sun, et al. Polyol Synthesis of Silver Nanoparticles: Use of Chloride and Oxygen to Promote the Formation of Single-Crystal, Truncated Cubes and Tetrahedrons.Nano Lett. 2004, 4(9): 1733-1739.

[51] a) X. Guo, A. Hoffman, J. T. Yates, et al. Adsorption kinetics and isotopic equilibration of oxygen adsorbed on the Pd(111) surface. J. Chem. Phys. 1989, 90, 5787. b) O. L. J. Gijzeman, E. H. Voogt, A. J. M. Mens, et al. Adsorption of oxygen and surface oxide formation on Pd(111) and Pd foil studied with ellipsometry, LEED, AES and XPS, Surf. Sci. 1997, 373: 210-220.

[52] a) Y. Sun, B. Mayers, T. Herricks, et al. Polyol Synthesis of Uniform Silver Nanowires: A Plausible Growth Mechanism and the Supporting Evidence, Nano Lett. 2003, 3 (7): 955-960. b) Y. Xiong, J. Chen, B. Wiley, et al. Size-Dependence

of Surface Plasmon Resonance and Oxidation for Pd Nanocubes Synthesized via a Seed Etching Process, Nano Lett. 2005, 5(7): 1237-1242.

[53] B. J. Wiley, Y. Xiong, Z.-Y. Li, et al. Right Bipyramids of Silver: A New Shape Derived from Single Twinned Seeds, Nano Lett. 2006, 6(4): 765-768.

[54] C. Besson, E. E. Finney, R. G. Finke, A Mechanism for Transition-Metal Nanoparticle Self-Assembly, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127(22): 8179-8184.

[55] a) M. A. Watzky, R. G. Finke, J. Am. Chem. Soc. 1997, 119(10):382. b) J. M. Petroski, Z.L.Wang, T.C.Green, et al. Kinetically Controlled Growth and Shape Formation Mechanism of Platinum Nanoparticles, J. Phys. Chem. B 1998, 102(18): 3316-3320. c) X. Peng, L. Manna, E. Yang, et al. Shape control of CdSe nanocrystals, Nature 2000, 404: 59-61. d) Y.-W. Jun, Y.-Y. Jung, J. Cheon, Architectural Control of Magnetic Semiconductor Nanocrystals, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124: 615-619.

[56] a) A. I. Kirkland, D. A. Jefferson, D. G. Duff, et al. Proc. R. Soc. London Ser. A 1993, 440: 589. b) V. Germain, J. Li, D. Ingert, et al. Stacking Faults in Formation of Silver Nanodisks, J. Phys. Chem. B 2003, 107: 8717-8720. c) Y. Sun, Y. Xia, Triangular nanoplates of silver: synthesis, characterization, and use as sacrificial templates for generating triangular nanorings of gold. Adv. Mater. 2003, 15: 695-699. d) Y. Sun, B. Mayers, Y. Xia, Transformation of silver nanospheres into nanobelts and triangular nanoplates through a thermal process. Nano Lett. 2003, 3: 675-679. e) I.Washio, Y. Xiong, Y. Yin, et al. Reduction by the End Groups of Poly(vinyl pyrrolidone): A New and Versatile Route to the Kinetically Controlled Synthesis of Ag Triangular Nanoplates. Adv. Mater. 2006, 18: 1745-1749.

[57] Liane M. Rossi, Inna M. Nangoi, Nat_alia J. S, CostaLigand-Assisted Preparation of Palladium Supported Nanoparticles: a Step toward Size Control, Inorg. Chem. 2009, 48: 4640–4642.

[58] **林贤福，陈志春，吕德水等.大分子自组装及其应用的研究与进展.高分子材料科学与工程**, 2000, 16(4): 5.

[59] MurrayC.B, KaganC.R, BawendiM.G. Self-Organization of CdSe Nanocrystallites Into Three-Dimensional Quantum Dot Superlattices. Science,1995,270:1335-1338

[60] Petit C, Taleb A, Pileni M P. Self-organization of magnetic nanosized cobalt particles, Adv Mater,1998,10:259-261.

[61] Jing yi Chen, Thurston Herricks, Matthias Geissler, et al. Single-Crystal Nanowires of Platinum Can Be Synthesized by Controlling the Reaction Rate of a Polyol Process. J.Am.chem. soc. 2004, 126: 10854-10855.

[62] M. Habib Ullah, Won-Sub Chung, Il Kim, et al. pH-selective synthesis of monodisperse nanoparticles and 3d dendritic nanoclusters of CTAB-stabilized platinum for electrocatalytic O2 reduction. Small, 2006, 2: 870-873.

[63] X. Zhong, Y. Feng, I. Lieberwirth, et al. Facile synthesis of morphology- controlled platinum nanocrystals. Chem. Mater.,2006,18: 2468-2471.

[64] Xiaogang Wen, Yu-Tao Xie, Martin Wing Cheung Mak, et al. Dendritic Nanostructures of Silver: Facile Synthesis, Structural Characterizations, and Sensing Applications. Langmuir 2006, 22, 4836-4842.

[65] Xia Tong, Yanxi Zhao, Tao Huang, et al. Controlled synthesis of pompon-like self-assemblies of Pd nanoparticles under microwave irradiation. Applied Surface Science 255 (2009) 9463–9468.

[66] Zaicheng Sun, Feng Bai, Huimeng Wu, Cooperative Self-Assembly-Assisted Formation of Monodisperse Optically Active Spherical and Anisotropic Nanoparticles. Chem. Eur. J. 2009, 15: 11128 – 11133.

[67] Boal A K, Iihan F, DeRouchey J E , et al. Self-assembly of nanoparticles into structure sphericall and network aggregates [J]. Nature, 2000, 404(3): 746-748.

[68] **黄黎中，王 瑛，王永力. 贵金属胶体及其应用**[J]. **贵金属**, 1997, 18(3): 58-62.

[69][**美**]E **利弗椹主编，材料的特征检测**(Characterization of materials) (**第Ⅱ部分**)[M]. **叶恒强等译. 科学出版社**, 1998, 1-141.

[70] Xiong Y J, Chen J Y, Xia Y N, et al. Understanding the Role of Oxidative Etching in the Polyol Synthesis of Pd Nanoparticles with Uniform Shape and Size[J]. American Chemical Society, 2005, 127: 7332-7333.

[71] Xiong Y J, Xia Y N. Shape-Controlled synthesis of metal nanostructures:The case of palladium[J]. Advanced Materials, 2007, 19, 3385-3391.

[72] Tano T, Esumi K, Meguro K. Preparation of organopalladium sols by thermal decomposition of palladium acetate[J]. Colloid Interface Sci, 1989, 133: 530-533.

[73] **何宝林,陈益贤,哈曜等.微波热分解法制备溶剂稳定的钯金属纳米颗粒**[J].**中南民族大学学报(自然科学版)**, 2004, 23(1):1-3.

[74] **何武强，陈益贤，廖小娟等. 溶剂稳定的钯金属纳米颗粒的制备**[J].**中南民族大学学报(自然科学版)**, 2004, 23(4): 12-14.

[75] **王素青.液晶在纳米材料制备中的应用**[J].**潍坊学院学报**, 2007, (76): 92-95.

[76] Qi L, Gao Y. Ma J. Sythesis of ribbons of siler nanoparticles in lamellar liquid crystal[J]. Colloid surf.A: physicochem. Eng. Asp, 1999, 157(1-3): 285-294.

[77] **张冬柏,齐利民,程虎民等.液晶模板法制备** Au **纳米线**[J].**高等学校化学学报**,

2003, 24(12): 2143-2146.

[78] Ding J H, Gin D L. Catalytic Pd nanoparticles synthesized using a lyotropic liquid crystal polymer template[J]. Chem. Mater., 2000, 12 (1): 22-24.

[79] 王克明, 何宝林, 刘汉范等.微波辐照法制备高分子稳定的水溶性铂氧化物纳米颗粒[J]. 化学与生物工程. 2006, 23(12): 7-10.

[80] Yu W Y, Tu W X, Liu H F. Synthesis of nanoscale platinum colloids by microwave dielectric heating[J]. Langmuir, 1999, 15(11): 6-9.

[81] Tu W X, Liu H F. Rapid synthesis of nanoscale colloidal metal nanoclusters by microwave irradiation[J]. Chem Mater, 2000, 12(2): 564-567.

[82] He B L, Chen Y X, Liu H F, et al. Synthesis of solvent-stabilized colloidal nanoparticles of platinum, rhodium and ruthenium by microwave-polyol process[J]. Nanosci Nanotech, 2005, 5(2): 266-270.

[83] 谭凯元,陈晓峰,王迎军.层状溶致液晶中纳米羟基磷灰石的合成[J].硅酸盐通报,2006, 2: 109-113.

[84] Michaelides A, Ranea V A, de Andres P L, et al. General model for water monomer adsorption on close-packed transition and noble metal surfaces, Phys. Rev. Lett. 2003, 90: 216 102-216 105.

[85] Michaelides A, Liu Z P, Zhang C J, et al. Identification of general linear relationships between activation energies and fnthalpy changes for dissociation reactions at surfaces[J]. Am. Chem. Soc. 2003, 125: 3704-3705.

[86] Feibelman P, Partial dissociation of water on Ru (0001)[J]. Science, 2002, 295: 99-101.

[87] Michaelides A, Hu P. Catalytic water formation on Pt: a first-principles study[J]. Am. Chem. Soc. 2001, 123(18): 4235-4242.

[88] 张立德.纳米材料的主要应用领域.中国高新技术企业杂志,2000,(Z1): 26-35.

[89] 杨汉民，李聪. ZnS 纳米粒子在层状液晶中的原位合成及润滑性能[J].云南大学学报(自然科学版), 2005, 27(3A): 26-29.

[90] F. Fievet, J. P. Lagier, M. Figlarz. Preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by the polyol process. MRS Bull, 1989, 14: 29-33.

[91] F. Fievet, J. P. Lagier, B. Blin, et al. Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles. Solid State Ionics, 1989, 32133: 198-205.

[92] C.Viau, F. Fievet-Vincent, F. Fievet. Nucleation and growth of bimetallic CoNi and FeNi monadisperse particles prepared in polyols. Solid State lonics, 1996, 84:

259-270.

[93] P. Toneguzzo, C. Viau, O. Acher, et al. Monodisperse Ferromagnetic Particles for Microwave Applications. Adv Mater, 1998, 10: 1032-1035.

[94] F. Bonet, V. Delmas, S. Grugeon, et al. Synthesis of monodisperse Au, Pt, Pd, Ru and Ir nanoparticles in ethylene glycol. Nanostr. Mater, 1999, 11: 1277-1284.

[95] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis,et al. (Eds.), Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer, Phys. Electr. Division, Eden Prairie, (1979).

[96] Xiaowei Teng, Xinyi Liang, Sean Maksimuk, et al. Synthesis of Porous Platinum Nanoparticles. Small, 2006, 2(2): 249-253.

[97] Fei Wen, Norbert Waldofner, Wolfgang Schmidt, et al. Formation and Characterization of Pt Nanoparticle Networks. Eur. J. Inorg. Chem. 2005, 3625-3640.

[98] Teranishi T, Hosoe M, Tanaka T, et al. Size Control of Monodispersed Pt Nanoparticles and Their 2D Organization by Electrophoretic Deposition. Journal of Physical Chemistry B, 1999, 103(19): 3818-3827.

[99] **张超林**:**硝基苯液相催化加氢制苯胺催化剂研究进展**. **工业催化**, 2008, 16(1)：5-9.

[100] Butov GM, Zorina G I, KablovV G, et al. Hydrogenation of nitrobenzene with Pd catalysts supported on rare-earth-metal oxides[J]. Neftepererabotkai Neftekhimiya, 2003, (5) : 29 - 32.

# 致　谢

本研究及学位论文是在我的导师杨汉民教授的亲切关怀和悉心指导下完成的。他严肃的科学态度，严谨的治学精神，精益求精的工作作风，深深地感染和激励着我。从课题的选择到项目的最终完成，杨老师都始终给予我细心的指导和不懈的支持。三年来，杨老师不仅在学业上给我以精心指导，同时还在思想、生活上给我以无微不至的关怀，在此谨向杨老师致以诚挚的谢意和崇高的敬意。

感谢李廷成老师，赵燕熹老师对我的无私帮助和有益的指导。我的任何进步无不凝聚着老师们的心血。

在论文的完成期间还得到了于艳春师姐，仝芳师姐给我的指导和帮助，在此，一并向她们表示感谢。感谢在一起愉快的度过研究生生活各位同门袁芳芳，吴勇，郭磊磊，正是由于他们的帮助和支持，我才能克服一个一个的困难和疑惑，直至本文的顺利完成。我会怀念和他们在一起的美好时光。还要感谢我的舍友管亚云在学习上和生活上的帮忙和照顾。感谢我的所有同学和朋友，有幸与你们一起度过研究生的 3 年生活是我的最大收获。

感谢我的丈夫宋鑫、女儿宋锦怡和父母及家人对我的支持！

感谢各位专家、教授百忙之中审阅和评议本论文！

吴现棉

2010 年 5 月于民大 7 号楼

# 附录 攻读学位期间所发表的学术论文目录

[1] 吴现棉，袁芳芳，吴 勇，仝芳，杨汉民，李廷成．浅论无机化学实验教学改革的方法．中国科教创新导刊，2009，05：81-82．

[2] 杨汉民，吴现棉，吴 勇 ,袁芳芳，仝芳．微波辅助加热层状液晶模板法制备钯纳米粒子，中南民族大学学报，2009，28(3)：25 - 29．

[3] 袁芳芳，吴现棉，吴 勇，仝芳，杨汉民．微波辅助合成纳米氧化铜.广州化工．2009，37(5):72-73．

[4] 杨汉民，吴现棉，袁芳芳，吴 勇．无机化学实验教学改革思考．现代商贸工业.2009,21(19):217-218．