

光化学合成 Au 核@Pd 壳复合纳米粒子及其表征

董颖男, 董守安, 唐 春
(昆明贵金属研究所, 昆明 650106)

摘要 在 PEG-丙酮溶液体系中, 采用紫外光辐射还原 Au(III), Pd(II) 离子混合物和以 Au 晶种为核、紫外光辐射还原 Pd(II) 使其沉积在 Au 晶种表面上这两种方法, 合成了 Au 核@Pd 壳复合纳米粒子. 通过改变 Au(III) 离子或 Au 晶种对 Pd(II) 离子的摩尔比调节复合粒子的尺寸和 Pd 壳厚度, 分别获得了直径范围为 5.6 ~ 4.6 nm 和 4.6 ~ 6.2 nm 的复合粒子. 利用 UV-Vis 吸收光谱、TEM、HR-TEM 和 XPS 等表征手段, 证明了合成的纳米粒子为核-壳复合结构. 研究了 Au@Pd 纳米粒子的直径随溶液中 Au(III)/Pd(II) 摩尔比的变化而变化的规律; 对 Au 核向 Pd 壳的供电子作用以及复合粒子的光化学形成机理进行了讨论.

关键词 Au 核@Pd 壳; 复合纳米结构; 光化学合成; 表征; *d* 电子

中图分类号 O644.14

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)07-1397-05

近年来, 双金属纳米粒子因其在电子学、光学和催化作用等领域中具有广泛的应用前景而备受关注^[1~7]. 例如, Au 核@Pd 壳复合纳米粒子的 SERS 活性远优于金属 Pd 本身的^[8], 其对于 1,3-环辛二烯^[9] 和 4-戊烯酸^[10,11] 催化加氢反应的催化活性明显高于同比例混合的 Au, Pd 纳米粒子的. Lee 等^[12] 研究了用化学法合成粒径为 7 nm 的 Au@Pd 纳米粒子对甲酸电催化氧化的活性及抗 CO 性能, 认为其在直接甲酸燃料电池(DFAFCs)中具有应用前景. Au 核@Pd 壳复合纳米粒子的制备方法有化学试剂还原法^[8,9,12]、超声化学法^[10,11,13] 和微波还原法^[14] 等. 我们利用紫外辐射光化学还原法对球形、棒状的 Au 和 Pd 纳米粒子^[15~18] 以及 Au 核@Ag 壳复合纳米粒子^[3] 进行了合成, 同时扩展到利用太阳紫外辐射作为光源的绿色合成技术^[19,20]. 但以光化学还原法合成 Au@Pd 复合纳米粒子尚未见文献报道.

本文提出了一种光化学合成 Au 核@Pd 壳复合纳米粒子的新方法. 它基于在 PEG-丙酮溶液体系中以 300 nm 紫外辐射同时还原 Au(III) 与 Pd(II) 离子混合物(共还原法)或者以 Au 晶种为核, 紫外辐射还原 Pd(II) 离子使其沉积在 Au 晶种表面上(晶种生长法)这两种方法. UV-Vis 吸收光谱、TEM、HR-TEM 和 XPS 的表征结果表明, 两种方法均能获得尺寸均匀、单分散的 Au 核@Pd 壳复合纳米粒子, 而且通过改变 Au(III) 或 Au 晶种对 Pd(II) 的摩尔比能够有效地调节复合粒子的尺寸和 Pd 壳厚度. 共还原合成的复合纳米粒子平均直径为 5.6 ~ 4.6 nm, 而晶种生长法合成的则为 4.6 ~ 6.2 nm. 还发现了在 Au@Pd 纳米粒子合成中粒子尺寸的特殊变化规律, 解释了 Au 核向 Pd 壳的供电子作用, 同时对光化学还原反应机理进行了讨论.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

HAuCl₄ 和 PdCl₂ 由光谱纯金属制备; 聚乙二醇(PEG-400, 化学纯)和丙酮(分析纯)均为天津市化学试剂一厂产品; 水为二次蒸馏水.

Lambda 900 UV/VIS/NIR 光谱仪, Phi5500 型 X 射线光电子能谱(P. E 公司), H-800 透射电镜(日立公司), UVB 紫外光源(300 nm, ULTRA-LUM 公司).

1.2 实验过程

1.2.1 胶体 Au 和 Pd 溶液的制备 按文献[3,18]的光化学法制备 Au 和 Pd 胶体纳米粒子, 获得的纳

收稿日期: 2008-05-12. 修回日期: 2009-04-17.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20863003)资助.

联系人简介: 董守安, 男, 研究员, 主要从事贵金属纳米材料及分析化学研究. E-mail: dsa8748@gmail.com

米粒子经 TEM 表征平均直径分别为 4.2 和 5.7 nm.

1.2.2 Au@Pd 纳米粒子的合成 共还原: 在 50 mL 容量瓶中分别加入 1 mL PEG-400、1 mL 丙酮和不同摩尔比的 HAuCl_4 和 PdCl_2 混合物(Au, Pd 总摩尔量为 1.22×10^{-5} mol, 其摩尔比分别为 4:1, 1:1, 1:4), 以水定容后混匀. 然后将溶液转入石英容器中以 300 nm 波长的紫外光照射, 直到记录的光谱曲线不变化时, 表明反应已经完成.

Au 晶种生长: 在石英容器中加入一定量上述制备的胶体 Au 粒子作晶种, 再加入 PdCl_2 溶液并稀释到 50 mL(Au, Pd 总摩尔量为 1.22×10^{-5} mol, 其摩尔比分别为 4:1, 1:1, 1:4), 混匀后按上述条件紫外辐射, 直到光化学反应完全为止.

1.2.3 样品的 TEM 和 XPS 表征 在碳覆盖的铜网上滴加几滴获得的胶体溶液并在室温挥发至干, 然后在操作电压 200 kV 的条件下得到 TEM 图像, 对至少 200 个粒子进行统计和计算纳米粒子的平均直径. 此铜网样品同时用于 XPS 实验.

2 结果与讨论

2.1 Au-Pd 复合粒子的光谱性质

在选择的溶液体系中, 以共还原和 Au 晶种生长技术获得的胶体溶液的表面等离子体共振 (SPR) 吸收光谱见图 1(A) 和 (B), 而两种金属胶体溶液及其混合物的吸收光谱见图 1(C). 显然, 两种方式合成的 Au-Pd 复合粒子的光谱性质基本相似并具有自 Au 向 Pd 过渡的特征; 而后者则呈现明显的叠加性质. 可以推测, 在合成的复合纳米粒子中, 随着 Au: Pd 摩尔比的降低, Au 原子的表面逐渐被 Pd 原子包覆, 形成 Au@Pd 核壳纳米结构. 当 Au: Pd 摩尔比为 1:1 时, 在复合粒子的 SPR 吸收光谱中 Au 的特征吸收带并未完全消失, 说明 Pd 壳比较薄或 Pd 对 Au 核包覆不完整. 这与文献[8~10]报道的结果一致.

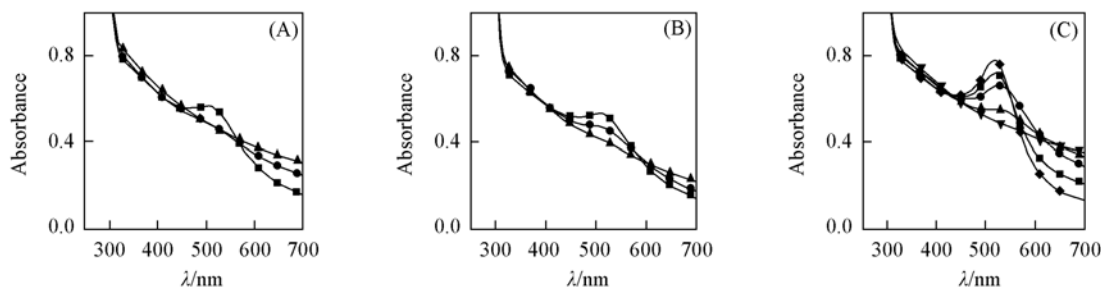


Fig. 1 UV-Vis spectra of Au-Pd bimetallic particles: simultaneous reduction(A); Au seeding growth(B); single Au and Pd nanoparticles and their mixture(C)

$n(\text{Au}):n(\text{Pd})$: \blacklozenge —1:0; \blacksquare —4:1; \bullet —1:1; \blacktriangle —1:4; \blacktriangledown —0:1.

2.2 XPS 分析

采用 XPS 分析复合粒子结构. 由表 1 列出的共还原和晶种生长两种方式合成的 Au-Pd 粒子的分析结果可看出, 两者结果相似且粒子表层结构中 Au: Pd 的摩尔比远小于制备时加入到溶液中的 Au(III): Pd(II) 摩尔比. 显然, 复合粒子表层结构中有较高的 Pd 原子分数, 这说明形成的粒子是 Au@Pd 核壳纳米结构, 与文献[14]及上述 UV-Vis 吸收光谱的表征结果相符.

Table 1 XPS analysis of Au-Pd composite composition and $\text{Pd}_{3d_{5/2}}$ binding energy^a

$n(\text{Au}):n(\text{Pd})$	4:1 ^b	1:1 ^b	1:4 ^b	4:1 ^c	1:1 ^c	1:4 ^c
Au atom ratio on the surface(%)	67.4	32.1	6.6	64.8	33.5	4.2
Pd atom ratio on the surface(%)	32.6	67.9	93.4	35.2	66.5	95.8
$\text{Pd}_{3d_{5/2}}$ Binding energy/eV	333.84	334.59	334.64	333.58	333.91	334.55
$\Delta E_B/\text{eV}$	-1.26	-0.51	-0.46	-1.52	-1.19	-0.55

a. $E_0(\text{Pd}_{3d_{5/2}}) = 335.10 \text{ eV}^{[21]}$. Synthetic approach; b. simultaneous reduction; c. Au seeding growth.

由样品 XPS 能谱图中谱线的线性拟合发现, Pd_{3d} 电子谱图上有两对谱峰(图 2). 与标准钯的能谱^[21]相比, 位于 334 eV 附近的峰为单质 Pd($\text{Pd}_{3d_{5/2}}$, 335.1 eV); 在 336 eV 附近的峰应为氧化状态的

Pd ($\text{PdO}_{3d_{5/2}}$, 336.3 eV), 说明所合成的 Au@ Pd 复合粒子表层中的 Pd 原子很容易被氧化.

另一方面, 两种方式合成的复合粒子中 Pd 的结合能均随 Au: Pd 摩尔比的降低而减小(表 1), 由此可推测这是由于 Au 是位于 5d 全充满轨道的最后一个元素, 受相对论的效应影响最大^[22], 产生的 6s 电子收缩导致电子云密度增大, 使得 Au 原子与 Pd 原子的 d 电子杂化的势垒减小, 有利于 Au 原子与 Pd 原子相互作用而形成大共轭体系; 同时 Au 的电负性($X=2.4$)大于 Pd 的($X=2.2$), 因此 Au 的 5d 电子部分流入 Pd 的 4d 轨道使得 Pd 带部分负电荷, 导致对内壳层电子的屏蔽作用增强, 引起内层轨道电子结合能减小, 在 XPS 谱上出现结合能向低端位移^[23]. 这种 Au 核向 Pd 壳的供电子作用能有效地改善壳层 Pd 的 d 电子空穴量, 也是 Au@ Pd 核壳复合纳米粒子产生优异催化活性的主要原因^[12].

此外, 在 Au: Pd 摩尔比相同时采用晶种生长法所获得的样品中, Pd 的结合能减小均比共还原法的要大(表 1), 对比图 1(A)与(B)可发现, 在 Au: Pd 摩尔比相同的条件下, 在采用晶种生长法合成的粒子的 UV-Vis 吸收光谱中, Au 元素的特征峰比采用共还原法所获得的粒子较为明显(Au: Pd 摩尔比为 4:1 与 1:1 时). 这一特殊现象可能是因为用晶种生长法合成的 Au@ Pd 粒子的 Au 内核对外层 Pd 壳的电磁作用更强烈.

2.3 TEM 表征

在上述 Au: Pd 摩尔比条件下, 两种方式获得的 Au@ Pd 粒子的 TEM 图像见图 3. 由图 3 可以看出, 获得的球形 Au@ Pd 粒子均匀、分散性好, 平均直径分别在 5.6 ~ 4.6 和 4.6 ~ 6.2 nm 之间. 其中图 3(B)中的插图 HRTEM 图像, 在约 5 nm 的球形 Au@ Pd 复合粒子中, 晶格条纹清晰可见, 说明复合粒子是纳米晶. 但由于 Au, Pd 两种金属晶格常数相近且容易相互渗透形成固溶体, 因此很难观察到清晰的金属相界面.

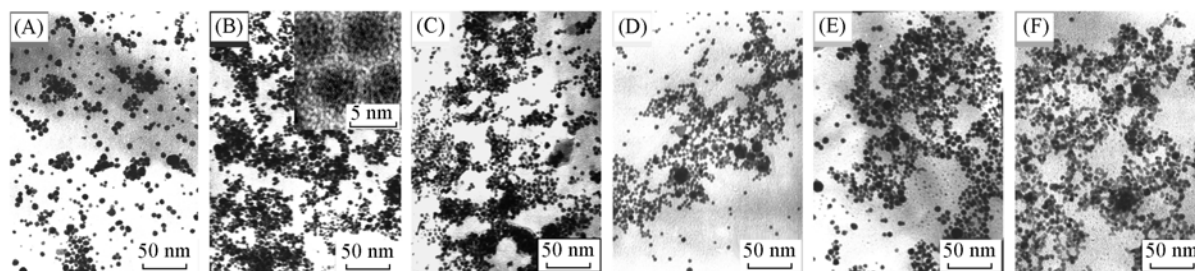


Fig. 3 TEM images of Au@Pd composite nanoparticles

(A)–(C) size(simultaneous reduction): 5.6, 5.0 and 4.6 nm; (D)–(F) size(Au seeding growth): 4.6, 5.8 and 6.2 nm.

值得注意的是, 晶种生长法合成的 Au@ Pd 粒子的直径随着溶液中 Pd(II)加入量的增加而增加(Au 晶种 4.2 nm), 而共还原形成的 Au@ Pd 粒子直径与此相反. 文献[11]用超声化学共还原合成 Au@ Pd 粒子时仅仅发现在 Au: Pd 摩尔比为 1:1 和 1:4 条件下获得的粒子平均直径基本一致(约 8 nm). 为了解释这一现象, 基于形成 Au@ Pd 粒子结构的模型进行了理论计算, 导出了复合粒子半径与粒子中 Au 原子比例及粒子中所包含金属原子数的关系式:

$$\left[an \frac{4}{3} \pi r_{\text{Au}}^3 + (1-a)n \frac{4}{3} \pi r_{\text{Pd}}^3 \right] / 0.74 = \frac{4}{3} \pi r_{\text{Au@Pd}}^3 \quad (1)$$

$$n = \frac{0.74 r_{\text{Au@Pd}}^3}{a r_{\text{Au}}^3 + (1-a) r_{\text{Pd}}^3} \quad (2)$$

式中, r_{Au} 为 Au 的金属半径(0.146 nm), r_{Pd} 为 Pd 的金属半径(0.137 nm), a 为粒子中 Au 原子比例, n 为粒子中所包含金属原子数, 常数 74% 为面心立方体致密度(Au, Pd 晶体同为面心立方体)^[24].

在实验中, 溶液体积和金属摩尔量分别为 50 mL 和 1.22×10^{-5} mol 时, 反应成核数与粒子所包含的金属原子数的关系式为:

$$N = 1.22 \times 10^{-5} \times 6.02 \times 10^{23} / n \quad (3)$$

式中, N 为成核数、 n 为粒子中所包含金属原子数. 计算结果列入表 2.

根据在 Au(III), Pd(II) 混合物溶液中 Au(III) 优先光化学还原成核和上述计算结果可推测, 由于协同还原作用, Pd(II) 量增加时导致溶液中成核数目增加, 形成的复合粒子内所包含的金属原子数目减少; 又由于 Pd 的金属半径比 Au 的小, 所以出现 Au@Pd 粒子的尺寸随 Au 和 Pd 摩尔比的减小而减小的现象.

Table 2 Theoretical calculation for the nucleation number

$n(\text{Au}):n(\text{Pd})$	Particle size/nm(TEM)	n	N
4:1	5.6	5408	1.36×10^{15}
1:1	5.0	4069	1.81×10^{15}
1:4	4.6	3360	2.19×10^{15}

2.4 核-壳复合结构的形成机理

光化学合成复合纳米粒子的机理十分复杂. 对于晶种生长法而言, 在 PEG-丙酮体系中 Au 晶种的自催化生长机理已有研究^[19]. 与此相似, 在 Au 晶种存在的条件下, 由于 $E^0_{\text{金属离子/金属粒子}}$ 体系的还原电位比相应 $E^0_{\text{金属离子/金属块体}}$ 的电位负得多, Pd(II) 离子单独成核的几率很小, 而被 Au 催化还原在 Au 晶种表面上形成 Au@Pd 核壳复合结构的几率最大. 同样, Au(III), Pd(II) 离子混合物的光化学共还原, 由于 AuCl_4^- 具有较高的还原电位 [$E^0(\text{AuCl}_4^-/\text{Au}) = +1.0 \text{ V}$, $E^0(\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}) = +0.6 \text{ V}$], Au(III) 优先光还原成核和自催化生长成纳米粒子, 而后溶液中的 Pd(II) 离子被催化还原在 Au 纳米粒子的表面上, 从而形成 Au 核@Pd 壳复合纳米结构.

3 结 论

(1) 在 PEG-丙酮体系中, 光化学还原 Au(III), Pd(II) 离子混合物或在 Pd(II) 存在下的 Au 晶种生长技术均可合成尺寸均匀、单分散的 Au@Pd 核壳复合纳米粒子. 通过改变 Au(III) 或 Au(0) 对 Pd(II) 离子的摩尔比能够调节复合粒子的尺寸和 Pd 壳的厚度, 获得的粒子直径范围分别为 5.6~4.6 和 4.6~6.2 nm; (2) Au 晶种生长法合成的 Au@Pd 粒子平均粒径都大于 Au 晶种粒径, 且随溶液中 Pd(II) 加入量的增大而增大; 相反, 共还原形成的 Au@Pd 粒子直径随 Pd(II) 加入量的增大而减小, 这一特殊变化规律借助核-壳结构模型的理论计算得到了解释; (3) 解释了 Au@Pd 纳米粒子中 Au 核向 Pd 壳的供电子作用并讨论了光化学合成 Au 核@Pd 壳复合纳米粒子的反应机理.

参 考 文 献

- [1] Toshima N., Yonezawa T. New J. Chem. [J], 1998, **22**(11): 1179—1201
- [2] Qian L., Sha Y. F., Yang X. R. Thin Solid Films[J], 2006, **515**: 1349—1353
- [3] Dong S. A., Tang C. Trans. Nonferrous Met. Soc. China[J], 2005, **15**(2): 310—313
- [4] NING Xiao-Hua(宁晓华), XU Shu-Ping(徐抒平), DONG Feng-Xia(董凤霞), *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2009, **30**(1): 159—163
- [5] Nutt M. O., Hughes J. B., Wong M. S. Environ. Sci. Technol. [J], 2005, **39**(5): 1346—1353
- [6] LIU Shi-Bin(刘世斌), LIU Yong(刘勇), SUN Yan-Ping(孙彦平), *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2007, **28**(5): 940—943
- [7] Meji'a-Rosales S. J., Fernandez-Navarro C., Pe'rez-Tijerina E., *et al.* J. Phys. Chem. C[J], 2007, **111**: 1256—1260
- [8] LI Jian-Feng(李剑锋), HU Jia-Wen(胡家文), REN Bin(任斌), *et al.* Acta Phys. Chim. Sin.(物理化学学报)[J], 2005, **21**(8): 825—828
- [9] Toshima N., Harada M., Yamazaki Y., *et al.* J. Phys. Chem. [J], 1992, **96**: 9927—9933

- [10] Mizukoshi Y., Okitsu K., Maeda Y., *et al.*. J. Phys. Chem. B[J], 1997, **101**(36): 7033—7037
- [11] Mizukoshi Y., Fujimoto T., Nagata Y., *et al.*. J. Phys. Chem. B[J], 2000, **104**: 6028—6032
- [12] Zhou W. J., Lee J. Y.. Electrochem. Commun. [J], 2007, **9**: 1725—1729
- [13] Kan C., Cai W., Li C., *et al.*. J. Phys. D[J], 2003, **36**(13): 1609—1614
- [14] Harpeness R., Gedanken A.. Langmuir[J], 2004, **20**: 3431—3434
- [15] Dong S. A., Zhou S. P.. Mater. Sci. Eng. B[J], 2007, **140**: 153—159
- [16] Dong S. A., Yang S. C., Tang C.. Chem. Res. Chinese Universities[J], 2007, **23**(5): 500—504
- [17] YANG Sheng-Chun(杨生春), DONG Shou-An(董守安), TANG Chun(唐春), *et al.*. Acta Chim. Sinica(化学学报)[J], 2005, **63**(10): 873—879
- [18] DONG Ying-Nan(董颖男), DONG Shou-An(董守安), TANG Chun(唐春). Precious Metals(贵金属)[J], 2007, **28**(3): 20—23
- [19] Dong S. A., Tang C., Zhou H., *et al.*. Gold Bull. [J], 2004, **37**(3/4): 187—195
- [20] WU Hong-Cheng(吴泓澄), DONG Shou-An(董守安), DONG Ying-Nan(董颖男), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2007, **28**(1): 10—15
- [21] Moulder J. F.. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy[M], Eden Prairie: Perkin-Elmer Physical Electronics Division, 1992: 234
- [22] Bartlett N.. Gold Bull. [J], 1998, **31**: 22—25
- [23] CAO Li-Li(曹立礼). Material Surface Science(材料表面科学)[M], Beijing: Tsinghua University Press, 2007: 244
- [24] ZHENG Zi-Qiao(郑子樵). Material Science Elements(材料科学基础)[M], Changsha: Central South University Press, 2005: 29

Photochemical Synthesis and Characterization of Gold@Palladium Core-Shell Composite Nanoparticles

DONG Ying-Nan, DONG Shou-An*, TANG Chun
(*Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China*)

Abstract The combined gold and palladium bimetallic nanoparticles were received significant attention because of their special catalytic properties and Surface-enhanced Raman scatterings. In this paper, we report a new synthesis of Au@Pd core-shell composite nanoparticles by the photochemical method. The bimetallic nanoparticles with an Au core@Pd shell composite structure were synthesized in PEG-acetone solution by UV photochemical reduction, using both approaches of simultaneous reduction of Au(III) and Pd(II) ions and Au seeding growth in the presence of Pd(II). The bimetallic nanoparticles sizes obtained by two approaches are between 5.6—4.6 and 4.6—6.2 nm, respectively. The sizes of composite particles and the thickness of the palladium shell can be tuned by varying molar ratio of Au(III) or Au(0) and Pd(II). Based on the characterizations by UV-Vis, XPS, TEM and HR-TEM, an Au core@Pd shell nanostructure was confirmed and a special changing tendency of the composite particle size with a changing of Au: Pd molar ratio was found. The effect of the Pd shell gaining *d*-electrons from the Au core and the mechanism of forming Au core@Pd shell nanostructure were discussed.

Keywords Au core@Pd shell; Composite nanostructure; Photochemical synthesis; Characterization; *d*-Electron

(Ed.: S, I)