

采用新型无锡活化工工艺在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体上 化学镀钯的研究

王来军,文明芬,李玉山,杨 栋,陈 靖,宋崇立

(清华大学核能与新能源技术研究院 201 实验室,北京 102201)

摘要:采用一种新型无锡活化工工艺,即利用乙二醇作还原剂直接使 Pd^{2+} 被还原成 Pd^0 而沉积在基体上,实现了对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体的活化。将活化后的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体加入到两种钯镀液中,成功实现了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体上的化学镀钯。研究了活化的机理以及化学镀前后 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体结构与表面形貌的变化,结果表明通过新型化学镀方法制备出的镀钯粉体 1-Pd/ Al_2O_3 中钯粒子的粒径在 20~30nm,并且粒径大小分布均匀。新型无锡活化工工艺与传统的化学镀活化工工艺相比,活化过程中无锡离子干扰,并且活化在中性条件下进行,基体不受损坏。

关键词:化学镀钯; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;活化;乙二醇

中图分类号:O647;TG171

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)S1-0191-03

Electroless palladium plating on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders by a new activation method without using stannum

WANG Lai-jun, WEN Ming-fen, LI Yu-shan, YANG Dong, CHEN Jing, SONG Chong-li

(Laboratory 201, Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China)

Abstract: A new activation method to preseed palladium nuclei on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders has been developed. The activation of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders was accomplished by using ethylene glycol to reduce Pd^{2+} to Pd^0 on the surface of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Electroless palladium plating on the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders was successfully realized by adding the activated powders into two kinds of electroless plating baths. The results showed that the Pd particles on the 1-Pd/ Al_2O_3 were spherical with the average particle size of 20-30 nm, and the size distribution of them was very homogeneous. In comparison with the traditional electroless plating process, the typical sensitization and activation steps using SnCl_2 can be omitted, and the supports can not be damaged because of not using acid and alkali.

Key words: electroless palladium plating; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; activation; ethylene glycol

自从 20 世纪 40 年代成功实现化学镀镍技术的工业应用以来,不但化学镀理论得到了深入发展,而且化学镀技术已经广泛应用于工业生产中^[1-2]。通过在基体材料表面进行化学镀镍、铜、钯等金属,可以获得具有特殊性能(如化学性能、磁性能、电性能和机械性能等)的功能材料。对于在无催化活性的基体表面进行化学镀,需要对基体进行活化处理。传统的离子钯型活化工工艺^[2],包括敏化和活化 2 步,该工艺操作不方便,须使用大量的盐酸。胶体钯活化工工艺也是一种比较常用的化学镀前处理工艺,但是无论离子钯活化工工艺还是胶体钯活化工工艺,都要用到锡,基体表面总会吸附一些二价或四价锡,会影响镀层的均匀性和结合力。因此国内外研究者对无锡活化工工艺产生了极大的兴趣^[3-6]。利用溶胶胶粒

表面原位修饰方法^[3-4]能够省去常规化学镀过程中所必须进行的敏化活化步骤,但是该工艺中基体的活化是在高温(200~600℃)下用氢气还原产生金属钯来完成的。分子自组装膜吸附钯和无锡胶体钯的活化方法能够改善钯与基体的结合状态^[5-6],但是由这些工艺得到的活化基体表面钯不是以金属态 Pd^0 存在,而是以离子 Pd^{2+} 与络合剂形成配合物或低聚物形式存在,化学镀金属为铜和镍。笔者尝试了一种新型的无锡活化工工艺,即利用乙二醇的还原作用直接使 Pd^{2+} 被还原成 Pd^0 而沉积在基体上,形成催化活性中心和金属粒子生长的晶核,然后将活化的基体直接加到化学镀液中进行化学镀。本工艺成功实现了对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体的活化和化学镀钯。

收稿日期:2005-12-26

基金项目:清华大学-中大集团博士后科学基金资助项目(20283600133)

作者简介:王来军(1971-),男,博士,主要从事新型催化材料的制备与表征研究,010-89796222, wanglaijun@mail.tsinghua.edu.cn。

1 实验部分

1.1 乙二醇还原氯化钯

称量一定量的氯化钯加入到 100 mL 乙二醇,氯化钯的浓度约 0.9 mmol/L,室温下电磁搅拌反应 24 h。分别在反应进行到 1、2、3、4、5、23、24 h 时取样进行 UV-vis(紫外-可见)光谱分析,用乙二醇为参比。

1.2 γ - Al_2O_3 基体的活化

向氯化钯(工业级,北京有色金属研究总院)的乙二醇(分析纯)溶液中加入 10.0 g γ - Al_2O_3 (工业级,天津化工研究院),钯与 γ - Al_2O_3 的质量比为 1:1 000,电磁搅拌 24 h;过滤,水洗,用乙醇洗两遍,晾干,120℃烘 4 h,得浅灰色 $\text{Pd}^0/\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

1.3 化学镀钯

将 5.0 g 活化的氧化铝粉末 $\text{Pd}^0/\text{Al}_2\text{O}_3$ 加入到化学镀钯液中(镀液中的钯与活化氧化铝粉末的质量比为 1:100),控制在反应温度下机械搅拌施镀,至反应结束(无气体逸出)约 30 min,过滤反应浆液,用大量的去离子水洗涤,晾干,120℃烘 4 h。镀液组成如表 1 所示(1# 温度为室温,2# 温度为 47℃)。

表 1 钯镀液组成

组成	1# 液	2# 液
PdCl_2 质量浓度/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	2	2
$\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (质量分数 25%) 体积浓度/ $\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$	240	150
Na_2EDTA 质量浓度/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	40	—
$\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.005	—
NH_4Cl 质量浓度/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	—	27
$\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 质量浓度/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	—	12
HCl (质量分数 38%) 体积浓度/ $\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$	—	4

1.4 表征仪器

观测样品形貌和颗粒大小用日立公司 H-800 型透射电镜(TEM),样品的 UV-vis 分析在美国 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda800 型紫外可见光谱分析仪上进行,样品的 X 射线衍射光谱(XRD)分析采用日本理学 D/max-RB 型衍射仪,以 Cu K_α 作为辐射源,波长为 154.18 pm。

2 结果与讨论

2.1 乙二醇还原 PdCl_2

Hirai 等^[7-8]研究发现在加热回流条件下,用甲醇、乙醇、乙二醇等有机醇为还原剂,可以将贵金属盐还原为纳米金属粒子。笔者尝试在室温缓和条件

下,用乙二醇为还原剂将 PdCl_2 还原为 Pd^0 ,从而达到活化前体的目的。实验用氯化钯为红褐色粉末,乙二醇为无色透明液体,当氯化钯加入到乙二醇后,液体颜色由无色逐渐变为浅红色,随着反应的进行,浅红色逐渐消失并变为浅黑色。图 1 为乙二醇与 PdCl_2 在不同反应时间下反应液的紫外-可见光谱图,可以看出随着反应时间的延长,在 228 nm 和 275 nm 的紫外吸收峰从无到有,并且强度逐渐增加。上述结果与文献上乙二醇还原 $\text{RuCl}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 时的 UV-vis 光谱表征结果一致^[9]。在波长为 228 nm 处的吸收峰可以归属为纳米 Pd 的紫外吸收峰^[10],275 nm 处的峰可能是由于 PdCl_2 和有机还原剂形成的络合物所引起的。实验现象和 UV-vis 光谱表征结果表明,在室温下乙二醇能够与 PdCl_2 形成络合物,随着反应时间的增加,并能将 Pd^{2+} 逐步还原为 Pd^0 ,即可应用于化学镀活化预处理,能够提供形成催化活性中心和金属粒子生长的晶核。

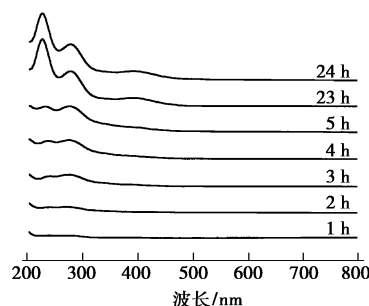


图 1 乙二醇与 PdCl_2 在不同反应时间下反应液的 UV-vis 谱图

图 2 给出了 PdCl_2 和其被乙二醇还原后产物的 TEM 照片,从图中可以看出, PdCl_2 是由平均粒径小于 5 nm 的粒子组成, PdCl_2 被乙二醇还原后,粒子大小发生显著变化,还原产物的粒径分布在 5 ~ 20 nm 之间,且有团聚发生。

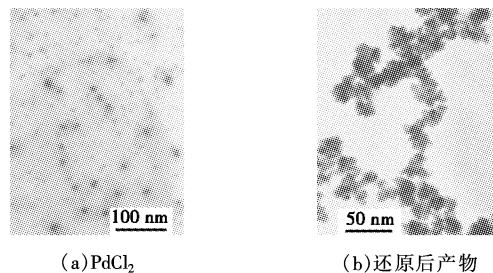


图 2 PdCl_2 及被还原产物的 TEM 照片

2.2 γ - Al_2O_3 基体的活化和化学镀 Pd

图 3 给出了氧化铝、活化后及镀钯后样品的 TEM 图,从照片中可以看出 Al_2O_3 形貌主要为纤维

状,活化后图3(b)与活化前图3(a)的TEM图相比,颜色较深,且纤维状形貌轮廓变得模糊,可能是生长了钯核所致。但活化产生的钯核并不明显,这一方面由于钯的含量较低(ICP检测结果表明钯的含量为0.07%),另一方面,乙二醇还原氯化钯产生的纳米钯核经氧化铝分散后粒子较小。从用肼作还原剂经化学镀得到的Pd/ Al_2O_3 (1#液)粉体的TEM照片图3(c)可看到,Pd粒子的粒径20~30 nm,而且分布均匀。而用次亚磷酸钠作还原剂得到的Pd粒子大小分布很不均匀,较小的粒子粒径约20 nm,但有的粒径达100 nm,推测这是由于次亚磷酸钠作还原剂化学镀施镀反应温度较高,而较高的反应温度容易促使Pd粒子长大。

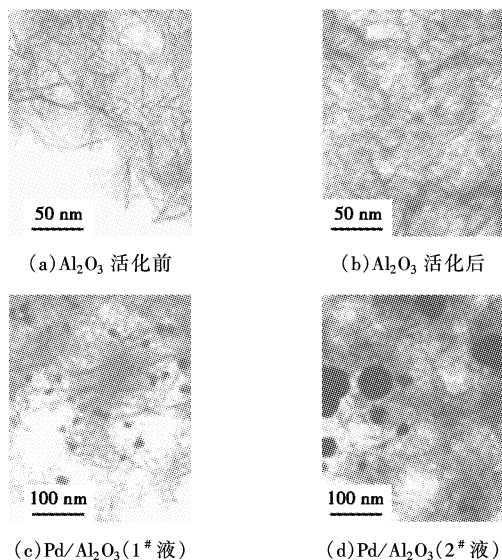
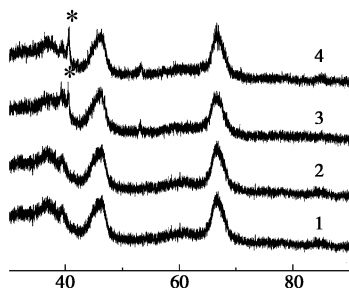


图3 氧化铝活化剂后及镀钯后样品的TEM照片



1— Al_2O_3 活化前;2— Al_2O_3 活化后;3—Pd/ Al_2O_3 (1#液);
4—Pd/ Al_2O_3 (2#液);*—Pd(III)

图4 氧化铝活化前后及镀钯后样品的XRD图

图4给出了氧化铝活化前、活化后及镀钯后样品的XRD图,可以看出氧化铝活化前后的XRD谱图没有显著差别,这是由于活化后氧化铝中的钯含量较低,且比较分散,因此在XRD谱图中观察不到金属钯的衍射峰。在2种镀钯的氧化铝XRD谱图

中(图4谱线3和4),均出现了金属钯的衍射峰。表明采用上述新型无锡活化工艺,经化学镀可以成功使得金属钯沉积在氧化铝粉体表面。

2.3 活化机理

综上所述,室温下乙二醇可以逐渐将 PdCl_2 还原为 Pd^0 ,当向 PdCl_2 的乙二醇溶液加入氧化铝粉体后,随着反应的进行,乙二醇还原 PdCl_2 形成的 Pd^0 将被分散在氧化铝粉体上,从而获得无需 Sn^{2+} 参与的活化层,实现对氧化铝粉体的活化。将活化的氧化铝粉体加入化学镀钯溶液后,氧化铝表面的 Pd^0 将诱导镀液中还原剂与 Pd^{2+} 之间的反应,促使金属钯的沉积。

3 结语

初步研究了一种新型无锡活化工艺,通过乙二醇的还原作用,使 Pd^{2+} 被还原成 Pd^0 而沉积在 γ - Al_2O_3 粉体上,成功实现了对基体的活化。采用TEM和XRD分析技术对化学镀前后 γ - Al_2O_3 粉体表面形貌与结构的表征结果表明,上述活化的氧化铝粉体能够诱导化学镀钯反应的发生,以肼作还原剂经化学镀得到的1%Pd/ Al_2O_3 粉体中,钯粒子的粒径显著小于以次亚磷酸钠作还原剂所得粉体中钯粒子的粒径,并且前者钯粒子分布比较均匀。这种无锡活化工艺与传统的化学镀活化工艺相比,活化过程中无锡离子干扰,并且活化在非酸性的有机溶剂中进行,对不耐酸的基体无损坏。该活化工艺不但可以应用到MgO、 CeO_2 、 SiO_2 和 ZrO_2 等粉体的活化,而且经该工艺活化的粉体,也可以成功引发化学镀铜和化学镀镍反应的发生。

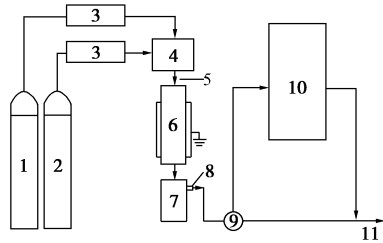
参考文献

- [1] 姜晓霞,沈伟.化学镀理论及实践[M].北京:国防工业出版社,2000.
- [2] 谷新,王周成,林昌健.陶瓷表面化学镀的前处理工艺新进展[J].材料保护,2003,36(9):1-4.
- [3] 中国科学院大连化学物理研究所.一种制备金属-陶瓷复合膜的化学镀方法:中国,1060094C[P].2001-01-03.
- [4] Zhao H B, Pflanz K, Gu J H, et al. Preparation of palladium composite membranes by modified electroless plating procedure[J]. J Membr Sci, 1998, 142: 147-157.
- [5] 日矿材料株式会社.金属镀覆的前处理剂和使用该前处理剂的金属镀覆方法:中国,1262711A[P].2000-08-09.
- [6] Dressick W J, Kondracki L M, Chen M S, et al. Characterization of a colloidal Pd(II)-based catalyst dispersion for electroless metal deposition[J]. J M Colloid Surf A, 1996, 108: 101-111.

(下转第195页)

将溶液温度控制在 15℃。连接交流高压电的金属线作为放电电极。

1.2 实验方法及结果计算



1—H₂气瓶;2—O₂气瓶;3—质量流量计;4—混合器;
5—进气口;6—等离子体反应器;7—收集器;8—出口口;
9—采气阀;10—GC;11—排空口

图1 实验装置示意图

实验流程如图1所示。利用双通道质量流量控制器(D08-2D/ZM型)按比例严格控制H₂和O₂进气量(H₂和O₂混合气体中H₂的爆炸极限为6%~94%),H₂和O₂经混合器混合均匀后流入反应器。待气流稳定后,接通交流高压电源,调节电压和频率进行放电反应。每次放电时间为1h。生成物由未反应的原料携带,流经反应器下端出口,进入装有10 mL去离子水的收集器。每次放电结束后用碘量法分析收集器中过氧化氢的浓度。再从收集器出口抽取瞬时气样,用气相色谱(上海天美公司,GC7890T)分析。经过示波器在线监测和相关分析结果确认,本研究中反应器放电稳定,因此瞬时气样分析结果可以代表平均值。O₂转化率、H₂O₂选择性和H₂O₂产率的计算可分别如下计算:

$$X_{O_2} = (\text{转化的 } O_2 \text{ 物质的量} \div \text{进料的 } O_2 \text{ 物质的量}) \times 100\%$$

$$S_{H_2O_2} = (\text{生成的 } H_2O_2 \text{ 物质的量} \div \text{转化的 } O_2 \text{ 物质的量}) \times 100\%$$

$$C_{H_2O_2} = \text{生成的 } H_2O_2 \text{ 的质量} \div \text{收集器中液体体积}$$

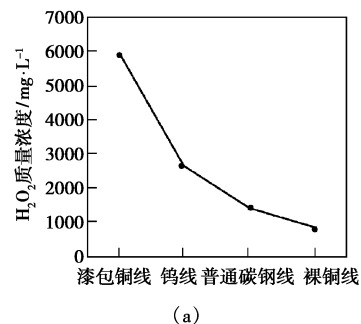
$$Y_{H_2O_2} = (X_{O_2} \times S_{H_2O_2}) \times 100\%$$

2 结果与讨论

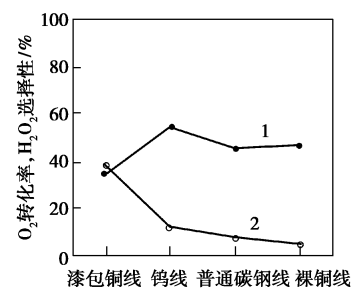
2.1 放电电极材质对生成过氧化氢的影响

图2给出了氢氧摩尔比33、氢气和氧气的总流速165 mL/min,放电电压9.0 kV,放电频率12 kHz

和放电时间1h的条件下,用直径均为1.3 mm的漆包铜线、钨线、普通碳钢线和裸铜线作为放电电极时,氧气转化率、过氧化氢选择性和收集器中过氧化氢的浓度。由图2(a)可见,采用裸铜线时收集器中过氧化氢的浓度最小,约为833 mg/L。采用漆包铜线时,收集器中过氧化氢的浓度最高为5950 mg/L。采用4种放电电极线时收集器中过氧化氢的浓度由大到小的顺序为:漆包铜线>钨线>普通碳钢线>裸铜线。从图2(b)可看出,采用漆包铜线为放电电极时氧气的转化率最低,为34.42%。当用钨线时,氧的转化率最高,为53.92%。但是用漆包铜线时,过氧化氢的选择性最高,为37.94%。而用裸铜线时选择性最低,仅为3.96%。由此可见,放电电极对过氧化氢生成的影响主要在于过氧化氢的选择性。从图2还可见,采用漆包铜线时,氧气的转化率比采用裸铜线时低的多,但过氧化氢选择性要高得多,收集器中过氧化氢的浓度也要高得多。这可能是因为各种金属及其氧化物对过氧化氢分解作用不同^[6-7]所致。采用漆包铜线时,铜线外的一层聚氨



(a)



1—氧气转化率;2—H₂O₂选择性

(b)

图2 放电电极线的材质对H₂O₂生成的影响

(上接第193页)

[7] Hirai H J. Formation and catalytic functionality of synthetic polymer-noble metal colloid[J]. *Macromol Sci-Chem*, 1979, A13(5):633-649.

[8] Hirai H J, Nakao Y, Toshiba N. Preparation of colloid transition metals in polymers by reduction with alcohols of ethers[J]. *Macromol Sci-Chem*, 1979, A13(6):727-750.

[9] Miyazaki A, Balint I, Aika K, et al. Preparation of Ru nanoparticles supported on γ -Al₂O₃ and its novel catalytic activity for ammonia synthesis[J]. *J Catal*, 2001, 204:364-371.

[10] Creighton J A, Eadon D G. Ultraviolet-visible absorption spectra of the colloidal metallic elements[J]. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1991, 87(24):3881-3891. ■