

静电纺丝制备 PEI/PVA 超细纤维 负载纳米铑杂化材料的研究

蔡盛赢^a, 蔡颖婷^a, 朱 罕^b, 王 盼^b, 包世勇^b, 邹美玲^b, 杜明亮^b, 张 明^b

(浙江理工大学, a. 启新学院; b. 材料与纺织学院, 杭州 310018)

摘 要: 利用 NaBH_4 作为还原剂, 表没食子儿茶素没食子酸酯 (EGCG) 为稳定剂, 还原 RhCl_3 水溶液制备铑纳米颗粒, 并用透射电镜 (TEM) 研究了铑纳米颗粒的形貌。通过静电纺丝技术制备了 PEI/PVA 纳米纤维, 并用戊二醛作为交联剂使之交联以提高其耐水性。然后在交联过的 PEI/PVA 纤维膜上负载铑纳米颗粒; 利用傅里叶红外光谱仪 (FTIR)、扫描电子显微镜 (SEM) 对 PEI/PVA 以及 Rh/PEI/PVA 薄膜进行了表征。结果表明: 利用静电纺丝技术和复合技术可以制备 PEI/PVA 超细纤维负载纳米铑的杂化材料。

关键词: 铑纳米颗粒; PEI/PVA 纳米纤维; 静电纺丝

中图分类号: TQ342.93 文献标志码: A 文章编号: 1009-265X(2013)05-0013-04

Preparation of PEI/PVA Superfine Fiber Loaded with Nano-Rhodium Hybrid Material by Electrospinning Technique

CAI Shengying^a, CAI Yingting^a, ZHU Han^b, WANG Pan^b,
BAO Shiyong^b, ZOU Meiling^b, DU Mingliang^b, ZHANG Ming^b

(a. Qixin School; b. School of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: This paper took NaBH_4 as the reducing agent and EGCG as the stabilizer to prepare rhodium nanoparticles by reduction of RhCl_3 water solution. Transmission electron microscope (TEM) was used to study the morphology of the as-prepared rhodium nanoparticles. PEI/PVA nanofiber was produced through electrospinning technology. Moreover, glutaraldehyde served as the cross-linking agent to improve the water resisting property. Rhodium nanoparticles were loaded on cross-linked PEI/PVA fiber membrane. Fourier transformation infrared spectra (FTIR) and Scanning electron microscopy (SEM) were used to characterize PEI/PVA and Rh/PEI/PVA film. The results indicated PEI/PVA superfine fibers loaded with nano-rhodium hybrid materials could be successfully prepared through electrospinning technique and composite technology.

Key words: rhodium nanoparticles; PEI/PVA nanofiber; electrospinning

0 引 言

过渡金属纳米颗粒因其活性高、成本较贵金属催化剂低廉而受到了研究者的广泛关注^[1-3]。过渡金属纳米可以作为有效的催化剂, 而且它们的催化活性依赖于纳米颗粒的形状、尺寸以及固态基底的表面结构。在许多纳米金属催化剂中, 纳米金属铑

备受关注。金属铑纳米颗粒能够催化一系列的反应, 包括氧化还原反应^[4]、氢甲酰化反应^[5]、烯烃环氧化反应^[6]等。金属铑对酸和碱的耐受力强, 并且它的沸点高于其它具有催化活性的金属, 比如铂、金等。这些特性使得金属纳米铑颗粒能够耐受更苛刻的反应条件。

铑胶体颗粒已经广泛地应用于催化领域, 研究表明不同形貌和尺寸的铑纳米颗粒表现出不同的催化活性^[7]。然而, 传统方法制备的金属铑纳米颗粒在形状和尺寸方面表现出多分散性, 这对其催化效率及活性产生不利的影响。此外, 金属铑纳米颗粒

收稿日期: 2013-04-25

作者简介: 蔡盛赢 (1992-), 男, 浙江苍南人, 本科生, 主要从事材料科学与工程方面的研究。

通信作者: 杜明亮, E-mail: du@zstu.edu.cn

在作为催化剂使用时,仍然存在不少问题需要解决,如不易重复利用,难回收等^[8-9]。

随着纳米技术的发展,静电纺丝作为一种简便有效的可生产纳米纤维的新型加工技术,在生物医用材料、过滤及防护、催化、能源、光电等领域发挥着巨大作用^[10-12]。静电纺丝技术是目前能较容易获得连续纳米级纤维的一种方法。由于具有高比表面积、高孔隙率以及优良的吸附性能,静电纺丝纤维被广泛用作纳米颗粒的载体^[13-14]。因此,本文采用静电纺丝技术制备 PEI/PVA 纳米纤维膜,并用戊二醛使纤维交联以改善纤维膜的稳定性。最后用经过戊二醛交联的 PEI/PVA 纳米纤维膜作为最终的载体来负载金属铑纳米颗粒,制得超细纤维负载的纳米铑杂化材料,并有望应用于催化,电化学传感器等领域。

1 实验

1.1 实验材料

硼氢化钠(分析纯,含量 $\geq 98.0\%$,天津市永大化学试剂有限公司)、水合三氯化铑(化学纯,纯度 $\geq 99.9\%$,铑含量 $\geq 25.0\%$,上海思域化工有限公司)、表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)、聚乙烯醇(阿拉丁)、聚乙烯亚胺(50%水溶液,阿拉丁)、戊二醛(分析纯,25%水溶液,含量 $\geq 25.0\%$,天津市科密欧化学试剂有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 水相中铑纳米颗粒的制备

用量筒量取 3.8mL、10mmol/L 的氯化铑水溶液置于洁净干燥的烧杯中,再加入适量的 EGCG 水溶液(0.0449g EGCG,7mL 去离子水)作为稳定剂,最后加入刚配置的 NaBH_4 水溶液(8mg NaBH_4 ,6mL 去离子水)作为还原剂,溶液的颜色很快由红变黑。收取适量样品保存,用于红外、紫外以及 TEM 的测定。

1.2.2 PVA/PEI 超细纤维膜的制备

将质量分数 12% 的 PVA 水溶液与质量分数 50% 的 PEI 水溶液以一定的质量比(PVA/PEI=3:1)混合在一起,经过充分的搅拌形成均相的纺丝液。利用静电纺丝机对刚制得纺丝液进行纺丝,具体的参数设置如下:电压为 18kV,纺丝距离为 25cm,纺丝速度为 0.03mL/h。用戊二醛(GA)作为交联剂,将制得的 PEI/PVA 纤维膜置于 50℃ 的烘箱中下交联 12h。

1.2.3 在 PEI/PVA 超细纤维膜上负载铑纳米颗粒

剪取适量大小的已交联过的 PVA/PEI 超细纤维膜(3.7mg 左右),浸没到 10mL 5mmol/L 的氯化

铑水溶液中,待吸附平衡后,用镊子取出,将吸附有氯化铑的超细纤维膜浸渍到 NaBH_4 水溶液(7.6mg NaBH_4 ,10mL 去离子水)中,待反应充分后,将黑色的超细纤维膜用清水漂洗 3 次,放入真空烘箱中常温保存,实验过程如图 1 所示。

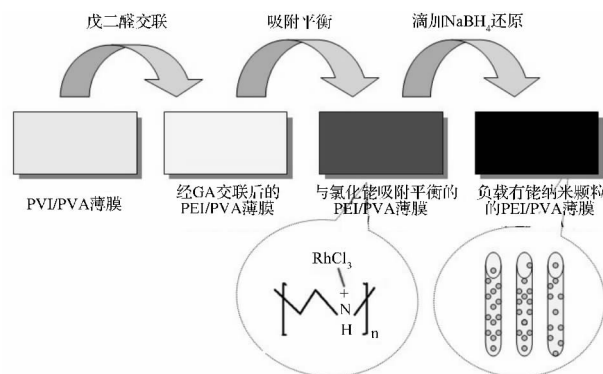


图 1 实验过程示意图

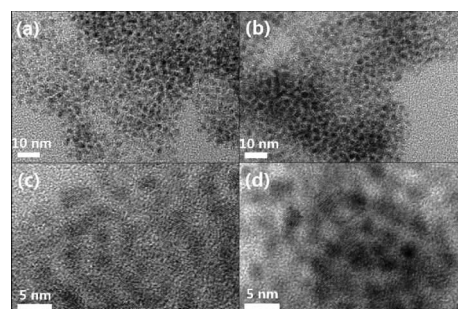
1.3 表征

JSM-2100 透射电子显微镜(TEM, JEOL, Japan),加速电压为 200kV,用于观察 Rh 纳米颗粒的形貌和尺寸。JSM-6700 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, JEOL, Japan),用于观察 Rh/PEI/PVA 纳米纤维的形貌。NICOLET5700 傅里叶红外变换光谱仪(美国热电尼高力公司),对负载铑纳米颗粒前后的 PEI/PVA 薄膜进行红外测试。

2 结果与讨论

2.1 水相中铑纳米颗粒的制备

图 2 为水相制备的铑纳米颗粒的 TEM 形貌图。从图 2 中可以看到,以 NaBH_4 为还原剂,用 EGCG 作为稳定剂制备的水相铑纳米颗粒的分散性较好,外形近乎球形。对制得的铑纳米颗粒的粒径进行了统计分析,其粒径分布如图 3 所示。从图 3 中可以看出,由这种方法制备的铑纳米颗粒的平均直径约在 2.69nm。



(a),(b) 水相 Rh 纳米颗粒的透射电镜图,
(c),(d) 水相铑纳米颗粒的高倍透射电镜图

图 2 水相中铑纳米颗粒的透射电镜图

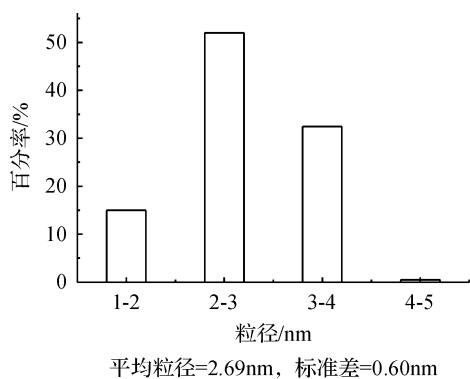


图3 水相中铈纳米颗粒的粒径分布

2.2 静电纺丝制备 PEI/PVA 纳米纤维以及负载有 Rh 纳米颗粒的 PEI/PVA 纳米纤维

分别对 GA 交联前的 PEI/PVA 薄膜、GA 交联后的 PEI/PVA 薄膜以及 Rh/PEI/PVA 薄膜进行 FTIR 测试,测试结果如图 4 所示。由图 4 可知,在 GA 交联后的 PEI/PVA 薄膜中,仍然有许多氨基 (1650cm^{-1}) 存在。红色曲线中 1600cm^{-1} 的峰代表了 GA/PEI 和 GA/PVA 中的醛亚胺^[10],而 2940cm^{-1} 处的亚甲基峰在 3 条 FTIR 曲线中都没有明显变化。 3345cm^{-1} 处的峰为 O-H 和 N-H 的伸缩振动峰,可以发现,该峰在 Rh/PEI/PVA 中比之其在 PEI/PVA 和 GA 交联后的 PEI/PVA 中的峰来得宽一些,这可能是因为羟基和氨基与负载在纳米纤维上的铈纳米颗粒相互作用引起的。另外, Rh/PEI/PVA 的 FTIR 曲线在 3072cm^{-1} 处相比于其他两条曲线有一个突起的小峰,这可能是由于负载了铈纳米颗粒后引起了部分 N-H 峰的变化(例如缔合作用)而导致的。

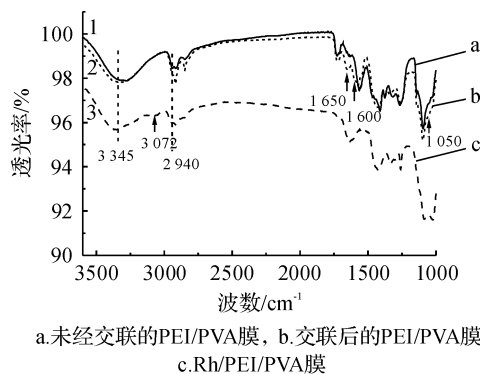


图4 不同阶段的 PEI/PVA 纳米纤维膜的 FTIR 图谱

利用 SEM 对 PEI/PVA 薄膜和 Rh/PEI/PVA 薄膜的表面形态进行观察,结果如图 5、图 6 所示。其

中,图 5 为负载铈纳米颗粒之前的 PEI/PVA 纳米纤维膜;图 6 为负载铈纳米颗粒之后的 PEI/PVA 纳米纤维膜。由图 6 可以看出, PEI/PVA 纤维的表面在较大范围内普遍地生长上了许多铈纳米颗粒。这些铈纳米颗粒或多或少都存在着一定程度的团聚现象,这可能是因为铈纳米颗粒的粒径太小,其表面能太大的缘故。

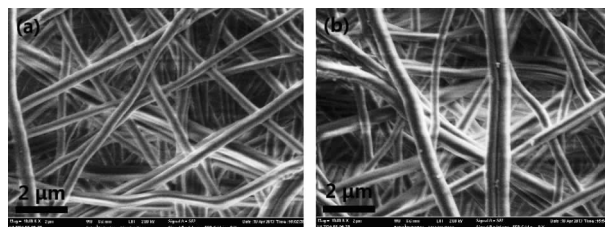


图5 负载铈纳米颗粒之前的 PEI/PVA 纳米纤维薄膜

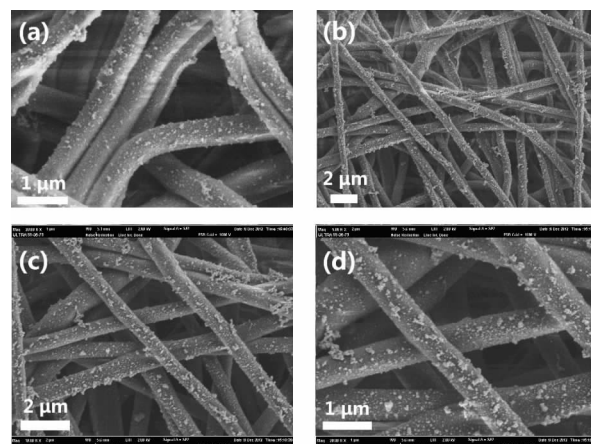


图6 负载有铈纳米颗粒的 PEI/PVA 纳米纤维薄膜的扫描电镜图

3 结 论

a) 以氯化铈水溶液为前驱体, NaBH_4 为还原剂,利用 EGCG 为稳定剂,制备了分散较好的水相铈纳米颗粒。并通过 TEM 对制得的水相铈纳米颗粒进行了观察。经统计,铈纳米颗粒的平均直径为 2.69nm 。

b) 利用静电纺丝技术,成功制备了超细的 PEI/PVA 纳米纤维,并用戊二醛作为交联剂使之交联以提高其耐水性。

c) 在用 GA 交联过的 PEI/PVA 纤维膜上成功负载了铈纳米颗粒,并且通过 FTIR、SEM 对 PEI/PVA 以及 Rh/PEI/PVA 薄膜进行了表征,成功地证明了这一实验结果。

参考文献:

- [1] 潘 华,张燕婷,李 伟,等. 负载过渡金属催化剂上低碳烃选择催化还原氮氧化物的研究进展[J]. 安全与环境学报,2008,8(4):36-41.
- [2] 郭建光,李 忠,奚红霞,等. 催化燃烧 VOCs 的三种过渡金属催化剂的活性比较[J]. 华南理工大学学报,2004,32(5):56-59.
- [3] Ning S M, Yang S F, Wei X P, et al. Selective hydrogenation of nitrile-butadiene rubber catalyzed by thermoregulated phase transfer phosphine rhodium complex[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123(2): 1040-1046.
- [4] Chen Z Y, Xing H L, Li C, et al. Rhodium catalyst for NBR hydrogenation and its recovery method[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(2): 343-347.
- [5] 李考学,王艳华,蒋景阳,等. 温控相转移纳米铑催化高碳烯烃氢甲酰化反应[J]. 催化学报,2010,31(10):1191-1194.
- [6] 李 灿. 高度隔离过渡金属催化剂及其催化烯烃环氧化反应[J]. 催化学报,2001,22(5):479-483.
- [7] Biacchi A J, Schaak R E. The solvent matters: kinetic versus thermodynamic shape control in the polyol synthesis of rhodium nanoparticles[J]. ACS Nano, 2011, 5(10): 8089-8099.
- [8] 陈子尧,邢海琳,李 超,等. 铑催化剂在 NBR 加氢领域的应用及回收方法[J]. 稀有金属材料与工程,2012,41(2):343-347.
- [9] 李 俊,于海斌,李继霞,等. 废铑催化剂中铑回收制三氯化铑技术进展[J]. 化工进展,2010,29:566-568.
- [10] 黄 建,刘 琳,姚菊明. 静电纺再生丝素蛋白纳米纤维膜的工艺及性能[J]. 丝绸,2011,48(1):20-23.
- [11] 薛正翔,陈登龙,李 敏. 静电纺丝制备小直径血管支架及其血液相容性的研究[J]. 功能材料,2009,10(40):1716-1719.
- [12] 吕梦青,曹 鼎,石 艳,等. 静电纺丝 PET/PVA 复合纳米纤维膜的制备及性能[J]. 化工进展,2012,31(11):2531-2534.
- [13] Zhu H, Du M L, Zou M L, et al. Facile and green synthesis of well-dispersed Au nanoparticles in PAN nanofibers by tea polyphenols[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(18): 9301-9307.
- [14] Fang X, Ma H, Xiao S L, et al. Facile immobilization of gold nanoparticles into electrospun polyethyleneimine/polyvinyl alcohol nanofibers for catalytic applications[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(12): 4493-4501.

(责任编辑:陈和榜)