

# PVA/PEI超细纤维负载纳米钯杂化材料的制备

蔡颖婷<sup>a</sup>, 蔡盛赢<sup>a</sup>, 朱 罕<sup>b</sup>, 王 盼<sup>b</sup>, 包世勇<sup>b</sup>, 邹美玲<sup>b</sup>, 杜明亮<sup>b</sup>, 张 明<sup>b</sup>

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

**摘 要:**通过静电纺丝技术制得了聚乙烯醇(PVA)/聚乙烯亚胺(PEI)超细纤维膜,使用戊二醛蒸汽交联使其具有水稳定性,进而将交联后的PEI/PVA超细纤维膜浸入PdCl<sub>2</sub>溶液中至吸附平衡,以硼氢化钠(NaBH<sub>4</sub>)为还原剂,于超细纤维膜表面原位合成Pd纳米粒子。用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、傅里叶变换红外(FTIR)、紫外可见分光光度计(UV)等技术表征了PVA/PEI超细纤维,交联后的PEI/PVA超细纤维膜及负载有Pd纳米粒子的PEI/PVA超细纤维膜。研究表明:交联后的PVA/PEI超细纤维膜具有良好的水相稳定性,Pd纳米粒子在PVA/PEI超细纤维膜表面均匀分布,负载有Pd纳米粒子的PEI/PVA超细纤维膜对Cr(VI)的还原反应具有良好的催化性能。

**关键词:**纳米钯;PVA/PEI超细纤维膜;水相稳定性;静电纺丝

**中图分类号:**TB334 **文献标志码:**A **文章编号:**1009-265X(2013)05-0008-05

## Preparation of PVA/PEI Superfine Fiber Loaded with Nano-Palladium Hybrid Material

CAI Yingting<sup>a</sup>, CAI Shengying<sup>a</sup>, ZHU Han<sup>b</sup>, WANG Pan<sup>b</sup>, BAO Shiyong<sup>b</sup>,  
ZOU Meiling<sup>b</sup>, DU Mingliang<sup>b</sup>, ZHANG Ming<sup>b</sup>

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

**Abstract:** Polyvinyl alcohol (PVA)/polyethyleneimine (PEI) superfine fiber membrane were prepared by electrospinning technology. Glutaraldehyde vapor (GA) crosslinking was applied to make it have water stability. The cross-linked PEI/PVA superfine fiber membrane was then soaked in PdCl<sub>2</sub> solution until adsorption equilibrium. Then, sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>) served as the reducing agent in situ synthesis of Pd nanoparticles on the surface of superfine fiber membrane. Field emission scanning electron microscope (FE-SEM), Fourier transformation infrared spectrum (FTIR) and UV-Vis spectroscopy (UV-Vis) were utilized to characterize PVA/PEI superfine fiber membrane, the cross-linked PEI/PVA superfine fiber membrane and PEI/PVA superfine fiber membrane loaded with Pd nanoparticles. The research results showed that the cross-linked PEI/PVA superfine fiber membrane had good water stability; PEI/PVA superfine fiber membrane loaded with Pd nanoparticles presented excellent catalytic performance for reduction reaction of Cr(VI).

**Key words:** nano-palladium; PVA/PEI superfine fiber membrane; water stability; electrospinning

最近几十年中,贵金属纳米粒子由于其独特的光、电、磁性、催化性质在各个行业应用中备受关注。相对于普通粒子而言,纳米粒子具有更大的比表面积,更多暴露在外的高活性晶面。作为许多重要化学反应的催化剂,Pd可用于催化降解Cr(VI)、电催化、石油裂解、有机化合物的加氢与脱氢、尾气的净化等领域之中,将Pd

制备成纳米粒子可以极大地提高Pd的催化活性,降低Pd的用量,实现Pd的高效使用<sup>[1-2]</sup>。

Cr是一种广泛使用在多种工业生产过程的重金属,如采矿、皮革染色、金属电镀和涂料制造等,其大量使用造成了大量的Cr化合物被排泄到环境中,其中以Cr(VI)和Cr(III)为甚<sup>[3]</sup>。然而,同样作为Cr的化合物,Cr(VI)和Cr(III)在对人体的作用上却呈现出了截然不同的性质:Cr(III)是人体所必需的微量元素,在糖类、脂肪、蛋白质和核酸的代谢中起重要作用,Cr(VI)却是一种典型的致癌物质,有

**收稿日期:**2013-04-19

**作者简介:**蔡颖婷(1993-),女,浙江丽水人,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

剧毒,能缓慢地进入细胞膜内诱发基因突变和癌症。因此,将污水中剧毒的Cr(VI)还原成几乎无毒的Cr(III)是至关重要的<sup>[4-7]</sup>。为了达到高效并且经济地实现转化Cr(VI)为Cr(III),相关的研究人员都不约而同地关注到了具有高效催化性能的生物催化剂和纳米粒子催化剂,其中Sadik等<sup>[8]</sup>以Pd纳米粒子胶体为催化剂,以甲酸为还原剂实现了高效地还原Cr(VI)。

然而,尽管均相的Pd催化剂具有较高的反应速率,但它在使用的过程中存在许多的问题,如成本非常昂贵、反应条件苛刻、贵金属难回收、产物难提纯、后处理困难等<sup>[9]</sup>。因此,在应用Pd纳米粒子时,解决其载体问题,以确保其可重复利用性和催化的高效性是至关重要的<sup>[10]</sup>。静电纺丝技术是将高聚物溶液或熔体制成纳米级纤维的一种重要方法,由静电纺丝技术制得的纳米纤维具有化学稳定性高、比表面积大、孔隙率高、吸附性能好等优点<sup>[11]</sup>,因此可以使用其作为吸附Pd纳米粒子的负载载体。另外,为了保持所得的Pd载体的可重复利用性,使用的纳米纤维必须具有良好的水相稳定性。

本文采用先以茶多酚作为稳定剂,硼氢化钠(NaBH<sub>4</sub>)作为还原剂还原Pd<sup>2+</sup>的方法来合成水相的纳米Pd。后令Pd<sup>2+</sup>通过与PEI上胺基的相互作用,吸附于戊二醛蒸气交联后的具有良好的水稳定性的由静电纺丝技术制备得到的PVA/PEI超细纤维上,再以NaBH<sub>4</sub>为还原剂于纤维表面原位还原生成Pd纳米粒子。通过本文所采用的方法,期望同时实现Pd纳米粒子催化的高效性、水相稳定性及可重复利用性。

## 1 实验方法

### 1.1 实验材料与仪器

实验材料:氯化钯(PdCl<sub>2</sub>,分析纯,上海思域化工有限公司);硼氢化钠(NaBH<sub>4</sub>,分析纯,天津市永大化学试剂有限公司);戊二醛(25%溶液,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);聚乙烯亚胺(PEI,50%水溶液,分析纯,阿拉丁试剂);聚乙烯醇(PVA,粉末,阿拉丁试剂);无水乙醇(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司);重铬酸钾(K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,分析纯,天津市永大化学试剂有限公司);甲酸(CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,分析纯,江苏强盛功能化学股份有限公司)。

实验仪器:静电纺丝机(苏州弗科斯生物技术有限公司);傅里叶变换红外仪(FTIR,Image-Pro Nicolet5700型,美国珀金埃尔默);紫外可见分光光度计(UV,Lambda 900型,美国珀金埃尔默);场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,JSM-6700F型,日本电子);透

射电子显微镜(TEM,JSM-2100型,日本电子)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 水相中纳米Pd颗粒的制备

取10mL 0.004mol/L的氯化钯溶液加入到100mL烧杯中,在磁力搅拌下加入2mL 4g/L的茶多酚溶液,搅拌2min混合均匀,再在磁力搅拌下缓慢滴加5mL 0.04mol/L硼氢化钠溶液。滴加完毕,继续搅拌30min后停止搅拌,将反应液倒出,用透射电镜来观察制得的钯纳米粒子的形貌。

#### 1.2.2 合成具有水相稳定性的PEI/PVA超细纤维膜

将50%PEI与12%PVA按3:1(质量比)均匀混合,通过静电纺丝技术获得超细纤维膜。静电纺丝的参数是:流量0.3mL/h,电压18kV,距离25cm。

纺丝得到的PEI/PVA纳米纤维膜置于装有20mL 20%的戊二醛水溶液的烧杯上,放入60℃的烘箱中,放置12h,使超细纤维在戊二醛蒸气的作用下交联。用扫描电镜分别观察交联后的PEI/PVA纳米纤维膜和在水中浸置3d的PEI/PVA纳米纤维膜。

#### 1.2.3 负载有Pd纳米粒子的PEI/PVA超细纤维膜的制备

取大小为1cm×1cm的交联后的PEI/PVA超细纤维膜,浸入在5mL 0.02mol/L的氯化钯溶液中。达到吸附平衡后,将纤维膜取出,置于烧杯中,缓慢滴加0.04mol/L的硼氢化钠溶液至无气体生成。取出纤维膜,分别用水和酒精清洗3次后,将制作得到的纤维膜在真空烘箱中干燥24h。利用扫描电镜对观察制作完成的负载有Pd纳米粒子的PEI/PVA超细纤维膜的形貌特征。

#### 1.2.4 负载有Pd纳米粒子的PEI/PVA超细纤维膜用于催化降解Cr(VI)

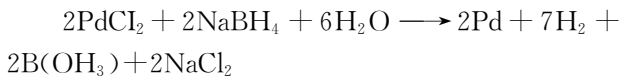
在50℃水浴条件下向烧杯中分别加入10mL 1mM的重铬酸钾溶液、16mL蒸馏水以及1mL无水甲酸。待烧杯中溶液温度稳定后,将大小为1cm×1cm(6.4mg)的负载有Pd纳米粒子的PEI/PVA超细纤维膜浸入溶液。每隔5min从溶液中吸取2mL反应液用于测量其紫外光谱谱图,测量结束后依旧倒回反应烧杯中,以保证实验的准确性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水相中合成的Pd纳米粒子

硼氢化钠是一种具有较强还原性的还原剂,可快速还原Pd<sup>2+</sup>成为Pd,且由已有研究可知,茶多酚分子具有芳香结构,能提供较大的空间位阻,可作为合成金属纳米粒子的稳定剂<sup>[7]</sup>。基于以上的原因,笔

者选用了典型的茶多酚表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)作为稳定剂,硼氢化钠作为还原剂,合成了水相中的Pd纳米粒子。该反应的方程式如下式所示:



不同形貌的Pd纳米粒子紫外光谱吸收波长不同<sup>[12]</sup>,通过紫外光谱分析发现本文得到的Pd纳米粒子在276nm处中有一明显的吸收峰(图1),查阅相关文献发现这确实是Pd纳米粒子的吸收峰。SEM结果显示(图2),Pd<sup>2+</sup>已被成功还原为Pd纳米粒子。所得到的Pd纳米粒子几乎都以球状形式存在,水相Pd纳米粒子尺寸分布见图3。图3可见,其尺寸约为(5.9±4)nm。水相中合成的Pd纳米粒子存在一定程度的聚集现象,但是,在纳米纤维表面合成时,由于纳米纤维存在更大的空间位阻,聚集现象可能会明显减弱。

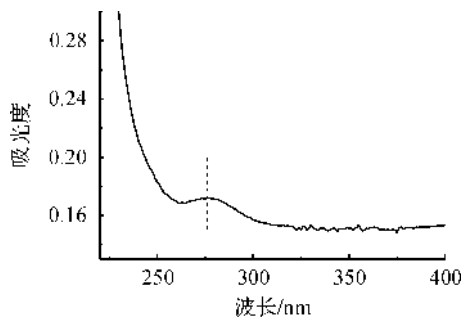


图1 水相Pd纳米粒子的紫外可见光谱

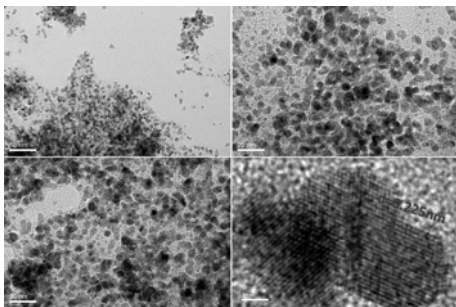


图2 水相中的Pd纳米粒子的TEM图

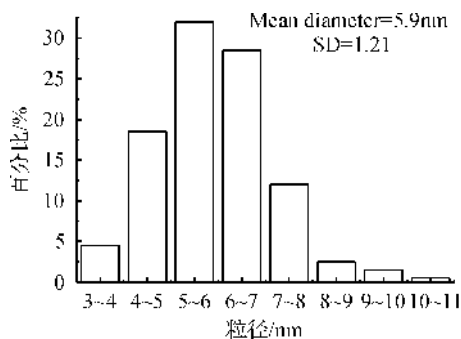


图3 水相Pd纳米粒子尺寸分布

## 2.2 具有水稳定性的PEI/PVA载体的制备及Pd纳米粒子的负载

为提高Pd的使用寿命和效率,选用具有高比表面积和高孔隙率的静电纺丝制得的纳米纤维为Pd纳米粒子载体。已有实验已证明戊二醛能使PEI上的胺基和PVA上的羟基相互作用<sup>[13]</sup>,因此,使用戊二醛交联能使制得的PEI/PVA超细纤维膜具有水相稳定性。而后,在还原剂NaBH<sub>4</sub>的还原作用下,浸渍3h后Pd<sup>2+</sup>溶液中的PEI/PVA超细纤维膜立即从黄色变为黑色,Pd纳米粒子迅速在纤维膜表面形成,具体过程及原理如图4所示。

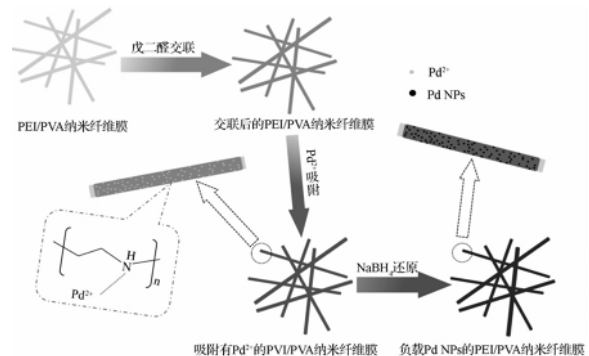
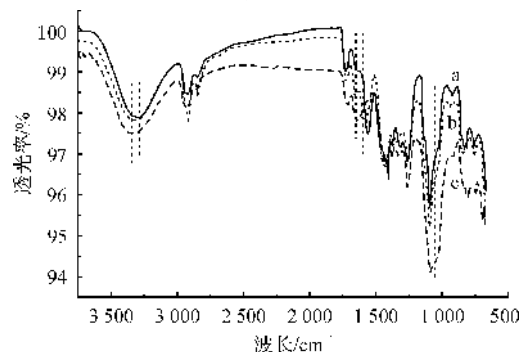


图4 交联PEI/PVA纤维膜及负载Pd纳米粒子的原理

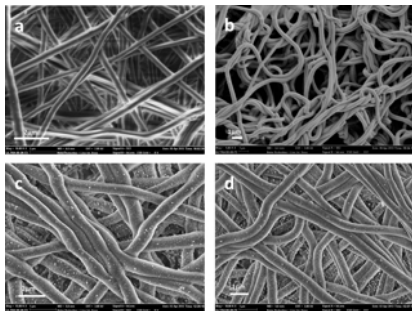
FTIR用来表征交联前的超细纤维膜、交联后的超细纤维膜以及负载有Pd纳米粒子的超细纤维膜,对应的FTIR谱图分别为图5中的a、b、c曲线。曲线a中3290cm<sup>-1</sup>处的胺基和羟基相叠加的吸收峰发生红移至3338cm<sup>-1</sup>处,这是由于胺基和羟基交联导致的;1650cm<sup>-1</sup>处的峰为伯酰胺基团特征峰,该吸收峰3条曲线中都存在,说明交联后的纤维膜中仍有胺基,这保证了胺基和Pd<sup>2+</sup>的相互作用。另外,交联后出现了1600cm<sup>-1</sup>处醛亚胺键和1050cm<sup>-1</sup>处醚键的特征吸收峰,分别为戊二醛与PEI以及戊二醛与PVA交联的结果,这些吸收峰的变化证明了超细纤维膜确实已被交联。



(a) 未交联PEI/PVA膜, (b) 交联PEI/PVA膜, (c) Pd纳米粒子负载膜

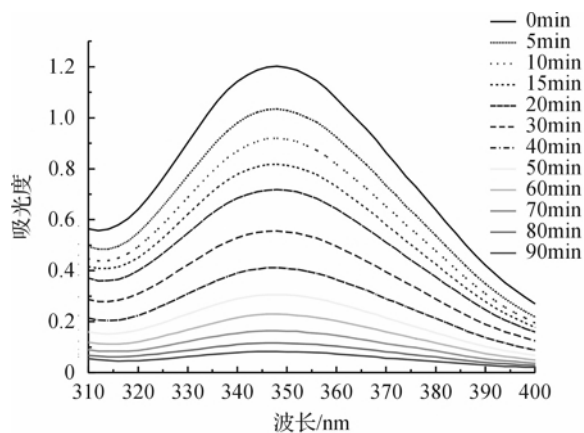
图5 FTIR谱图

图 6(a)为交联后的 PEI/PVA 超细纤维膜的 SEM 图,从中可以看到,这样的方法制得的 PEI/PVA 超细纤维表面光滑并且一致性较高。为证明交联后的 PEI/PVA 超细纤维膜的水相稳定性,取一块交联膜在水中浸润 3d 再观察期形貌,从得到的扫描图片(如图 6(b))可看出,纤维具有良好的水相稳定性。图 6(c)和图 6(d)为负载有 Pd 纳米粒子的超细纤维膜的扫描电镜图片,从中可以看到,大量 Pd 纳米粒子在膜表面尺寸较为一致且分布均匀。这些均证明了 Pd 纳米粒子已被成功还原并负载在具有水相稳定性的 PEI/PVA 超细纤维膜表面。



(a)交联后的 PEI/PVA 超细纤维膜; (b)浸水 3d 的 PEI/PVA 超细纤维膜; (c)和(d)负载有 Pd 纳米粒子的 PEI/PVA 超细纤维膜  
图 6 超细纤维膜的 SEM 图

由于静电纺丝制得的膜纤维分布不均匀,为了更准确地得到 Pd 纳米粒子在 PEI/PVA 超细纤维膜上的负载量,笔者选取了 10 块膜作为样品。为除去多余的还原剂、未负载在膜上的 Pd 以及残余的氯离子,用无水乙醇和水交替清洗新制得的膜 3 次,并将置于

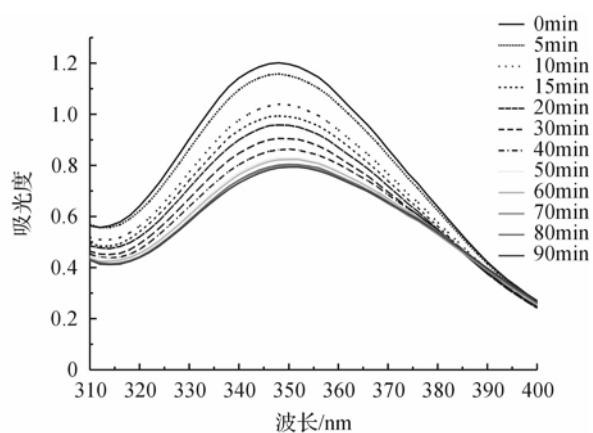


(a) 添加负载有 Pd 纳米粒子的 PEI/PVA 超细纤维膜

真空条件下干燥 24h,从而保证负载 Pd 纳米粒子前后的膜的质量差(即是负载的 Pd 纳米粒子的质量)。实验结果表明,在本实验条件下,平均 1g 超细纤维膜上负载了 0.161g 的 Pd 纳米粒子。

### 2.3 负载有 Pd 纳米粒子的 PEI/PVA 超细纤维膜的催化活性

以重铬酸钾为六价铬源,甲酸为还原剂,以制得的负载有 Pd 纳米粒子的 PEI/PVA 超细纤维膜为催化剂,还原剧毒的 Cr(VI)为无毒的 Cr(III),并与用交联后的超细纤维膜作为催化剂的反应相比较,测试制得的 Pd 纳米粒子负载的 PEI/PVA 超细纤维膜的催化效果。图 7(a)为使用质量为 6.4mg, Pd 纳米粒子负载量为 0.3mg 的超细纤维膜作为催化剂的反应溶液的紫外吸收光谱随反应时间的变化,其中,350nm 处的吸收峰为 Cr(VI)的特征吸收峰<sup>[8]</sup>。由紫外光谱分析图 7(a)可知,用极少量的 Pd 纳米粒子负载的超细纤维膜即可以使 Cr(VI)含量在 90min 内被还原 93%。另外,图 7(b)表明由于氧化还原反应的发生和纤维对 Cr(VI)的吸收等原因,使 Cr(VI)在没有 Pd 纳米粒子存在的条件下,也减少了 30%。另外,笔者也注意到,在无 Pd 纳米粒子存在的体系中,从 40min 之后 Cr(VI)含量几乎趋于稳定,这可能是因为纤维对 Cr(VI)的吸收已经达到了吸附平衡,只有氧化还原反应在继续还原 Cr(VI)。因此,在没有 Pd 纳米粒子存在时,该反应将会进行得很缓慢,本文制得的负载有 Pd 纳米粒子的 PEI/PVA 超细纤维膜具有良好的催化性能。



(b) 添加交联后的 PEI/PVA 超细纤维膜

图 7 超细纤维膜

## 3 结论

合成了具有良好水相稳定性的 PEI/PVA 超细

纤维膜,并在 PEI/PVA 超细纤维膜表面原位合成了 Pd 纳米粒子。在超细纤维膜上原位合成的 Pd 纳米粒子在纤维表面分布均匀,大小一致,水相稳定

性好。用负载有 0.3mgPd 纳米粒子的 PEI/PVA 超细纤维膜可以在 90min 内催化还原 93% 的 Cr(VI) 为 Cr(III), 对 Cr(VI) 的还原反应具有良好的催化性能。另外, 本文合成的 PEI/PVA 超细纤维膜还可尝试用于原位合成其他重金属纳米粒子, 实现重金属纳米粒子的高效重复利用。

#### 参考文献:

- [1] Zhu Han, Du Mingliang, Zou Meiling, 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.
- [2] 晏晓晖, 刁鹏, 项民, 等. 形貌可控的钯纳米粒子的电化学制备及电催化性质[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(11): 2650-2656.
- [3] Kotas J, Stasicka Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation [J]. Environmental Pollution, 2000, 107(3): 263-283.
- [4] 王全杰, 朱先义, 侯立杰, 等. 对铬的评价[J]. 西部皮革, 2009, 31(1): 16-22.
- [5] 梁奇峰. 铬与人体健康[J]. 广东微量元素科学, 2006, 13(2): 67-69.
- [6] Chen Huan, Shao Yun, Xu Z Y, et al. Effective catalytic reduction of Cr(VI) over TiO<sub>2</sub> nanotube supported Pd catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 105(3/4): 255-262.
- [7] Steams D M, Kennedy L J, Courtney K D, et al. Reduction of chromium(VI) by ascorbate leads to chromium-DNA binding and DNA strand breaks in vitro [J]. Biochemistry, 1995, 34(3): 910-919.
- [8] Omole M A, K'Owino I O, Sadik O A. Palladium nanoparticles for catalytic reduction of Cr(VI) using formic acid [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 76(1/2): 158-167.
- [9] 陈丽萍, 李永红, 张和安, 等. Pd 负载电纺碳纳米纤维的制备及其催化活性[J]. 化学试剂, 2009, 31(7): 481-483.
- [10] Huang Y P, Ma H, Wang S G, et al. Efficient catalytic reduction of hexavalent chromium using Palladium nanoparticle-immobilized electrospun polymer nanofibers [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(6): 3054-3061.
- [11] 高娜. 基于碳纳米管钯纳米粒子复合材料的电化学传感平台[J]. 分析实验室, 2011, 30(6): 94-97.
- [12] Huang X, Wu H, Pu S Z. One-step room-temperature synthesis of Au@Pd core-shell nanoparticles with tunable structure using plant tannin as reductant and stabilizer [J]. Green Chemistry, 2011, 13(4): 950-957.
- [13] 袁芳芳. 钯纳米颗粒的可控合成及其催化性能研究[D]. 北京: 中国民族大学, 2011.
- [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: 张祖尧)

## 《现代纺织技术》在线投稿系统 2013 年 4 月正式启用

《现代纺织技术》2013 年 4 月正式启用在线投稿系统, 采用在线投稿系统后, 将大大简化投稿的程序, 提高编辑部的工作效率, 加快论文的见刊时间。

作者可登陆: [在线投稿系统](#), 进行投稿和稿件状态查询以及修改稿查询。

专家可登陆: [在线审稿系统](#), 进行稿件的审稿。

编辑可登陆: [内部办公系统](#), 进行稿件的下载、派审和编辑加工工作。

提示: 在线投稿审稿系统采用“链接验证技术”, 作者或专家从系统发送到您个人邮箱的链接进入系统, 可免输用户名和密码, 这与您从网站用户名和密码登陆系统是一样的。

欢迎来稿!

投稿须知、投稿规范、参考文献撰写规范等参见网页。

(浙江理工大学杂志社)