

纳米钯活化液的制备及其性质表征

余 翔¹, 张念椿^{2*}, 刘彬云², 王恒义²

(1. 暨南大学 测试中心, 广州 510632; 2. 广东东硕科技有限公司, 广州 510288)

摘 要: 以氯化钯为原料, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为分散剂, 聚乙二醇 400(PEG)为还原剂, 反应温度为 150℃, 成功制备出纳米钯活化液。采用激光动态散射和透射电子显微镜对纳米钯进行了表征。结果显示, 在 PVP 分散剂的作用下, 得到的纳米钯为球形、单晶、粒径为 30~50 nm, 无其他的氧化物存在。探讨了分散剂对合成纳米钯的影响, 在还原剂 PEG 和分散剂 PVP 共同作用下, 制备的纳米钯粒径大小均一, 无团聚现象。

关键词: 物理化学; 纳米钯; 聚乙二醇 400; 还原剂; 分散剂; 单晶

中图分类号: O648.16 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)02-0044-04

Preparation and Characterization of Nano-palladium Activator

YU Xiang¹, ZHANG Nianchun^{2*}, LIU Binyun², WANG Hengyi²

(1. Analytical and Testing Center, Jinan University, Guangzhou, 510632, China;

2. Guangdong Toneset Science & Technology Co. Ltd., Guangzhou, 510288, China)

Abstract: A nano-palladium activator was successfully prepared by the reaction of palladium chloride with dispersing agent PVP (polyvinylpyrrolidone) and reducing agent PEG400 (polyethylene glycol) at 150℃. DLS (dynamic laser scattering) and TEM (transmission electron microscopy) were used to characterize the nano-palladium. It showed that the obtained nano-palladium was spherical, single crystal and diameter 30~50 nm due to the dispersant effect of PVP. Palladium oxide did not exist in it. The effects of dispersants were discussed. Under the both effects of reducing agent PEG and dispersing agents PVP, the nano-palladium particles with uniform size and without agglomerated were obtained.

Key words: physical chemistry; nano-palladium; polyethylene glycol 400; reducing agent; dispersant; single crystal

计算机、通讯等高科技产业的迅猛发展, 为化学镀技术提供了巨大的市场。20世纪80年代是化学镀技术的研究、开发和应用飞跃发展时期。西方工业化国家化学镀技术的应用, 在与其他表面处理技术激烈竞争的形势下, 年产值净增长率曾高达15%, 这也是金属材料应用于化学镀最快的发展时期^[1]。预计化学镀仍将持续高速发展, 进入成熟期。印刷电路板是实现电子元件整体功能的重要部件, 随着电子工业高速发展, 印制电路板 (Printed Circuit Board, PCB)的需求量与日俱增。2008年中国PCB

产量为1.50亿平方米, 占全球3%, 产值达到1183亿美元^[2]。PCB基材是非金属导体, 制造过程中重要的一环是孔金属化(Plated Through Hole, PTH), 孔金属化时需要经过清洗、预浸、活化、化学镀铜和电镀铜加厚处理。钯是塑料和PCB化学镀铜重要的催化剂^[3], 自从1961年Shipley研制出胶体钯并应用于化学沉铜活化以来, 化学镀铜技术得到了突飞猛进的发展^[4]。

钯活化是在非金属基底上均匀牢固地吸附一定量具有催化活性的纳米钯粒子作为催化剂, 诱发随

收稿日期: 2012-03-27

第一作者: 余 翔, 男, 硕士, 研究方向: 金属纳米材料。E-mail: yuxiang0823@qq.com

*通讯作者: 张念椿, 男, 硕士, 工程师, 研究方向: 纳米材料与 PCB 电子材料。E-mail: znc85@163.com

后的化学镀。非金属表面吸附的催化剂的致密程度极大地影响化学镀的速率及镀层质量。理论上说, Cu、Ni、Au、Ag和Pd等金属都能作为催化剂。但由于吸附能力和活化能力的原因, 仅有少量贵金属元素, 如Au、Ag、Pd被用于化学镀铜工业, 其催化能力顺序为 $\text{Pd} > \text{Ag} > \text{Au}$ ^[5]。目前使用的活化液主要有二价贵金属盐活化液、敏化-活化两步法活化液、胶体钯活化液、离子钯活化液、浆料钯活化液和贱金属活化液等。胶体钯活化液的优点是稳定性好、活性佳、选择性高, 缺点是价格较贵、设备的维护麻烦。钯的活化成为了PCB制造工艺过程中不可缺少的一个环节, 在竞争日益激烈的情况下, 成本成为关注的重要问题, 相关工艺的研究十分必要。

以高分子PVP作为分散剂时, 其分子量大小对粒子大小有着重要影响^[6]。本实验选用分子量中等的PVP 30000作为分散剂, 以聚乙二醇为还原剂和保护剂, 在150℃条件下, 合成了一种分散性好, 粒径小的纳米钯粒子, 有望作为纳米钯活化剂工业化应用于化学镀铜。

1 实验部分

1.1 主要原材料

氯化钯($w(\text{PdCl}_2) \geq 99.8\%$, 分析纯)、氨水($w(\text{NH}_3) = 25\%$, 分析纯)、PEG400($w(\text{聚乙二醇} 400) \geq 99.0\%$, 分析纯)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 分析纯), 购于广州金华大试剂有限公司; 浓盐酸($w(\text{HCl}) > 36\%$)分析纯)、无水乙醇($w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \geq 99.7\%$, 分析纯), 购于广州化学试剂厂; 实验用水为净化的二次去离子水。

1.2 主要仪器

透射电子显微镜(TEM, JEOL-2010型, 加速电压为200 kV, 日本电子公司); 粒度分析仪(Zetasizer-3000HS型, Malvern Instruments UK); 台式高速离心机(TG16-WS, 湘仪离心机厂); KQ3200E型超声波仪器(昆山超声仪器有限公司); 恒温磁力搅拌器(T09-1S型, 上海司乐仪器厂); 电子天平(BS124S, 北京赛多利斯仪器系统有限公司)。

1.3 纳米钯的制备

将0.5 g PdCl_2 溶于少量的浓盐酸中, 使其充分溶解。然后加入0.1 g PVP, 磁力搅拌使其溶解, 最后加入100 mL PEG400, 使其混合均匀, 加入到烧瓶中, 装上冷凝装置。在油浴中加热到150℃, 反应4 h, 最后自然冷却到室温。将所得到的悬浊液以10000 r/min的转速离心分离10 min, 分别用无水乙

醇和二次去离子水洗涤3次, 最后将产品于65℃的真空干燥箱中烘干8 h。

1.4 纳米钯的表征

取少量真空干燥箱的纳米钯样品分散在二次去离子水中, 使其分散成纳米钯悬浊液, 经超声分散数十分钟, 用Zetasizer-3000HS粒度分析仪进行粒径分布分析。将所制备的纳米钯悬浊液用水和无水乙醇稀释, 经超声波超声振荡30 min, 然后将其滴在喷有不定型石墨的铜网上, 晾干, 用JEOL-2010型透射电子显微镜(TEM)观察纳米钯粒子形貌, 拍摄X射线能量分散元素分析(EDS)和选区电子衍射(SAED)图。

2 结果与讨论

2.1 纳米钯粒径大小及分布分析

颗粒的大小通常用粒径和粒度来表征, 粒径是以单一的颗粒为对象表示其大小, 而粒度是以颗粒群为对象表示所有颗粒大小分布的总体概念^[7]。一般用动态光散射法测量粒度所得到的多分散指数(polydispersity index, PI)进行表征。如果 $\text{PI} < 0.12$, 则表示颗粒的单分散性好; 多分散指数越小, 颗粒的单分散性越好^[8]。用DLS法测量不加入和加入分散剂制备的纳米钯粒径分布, 结果见图1。

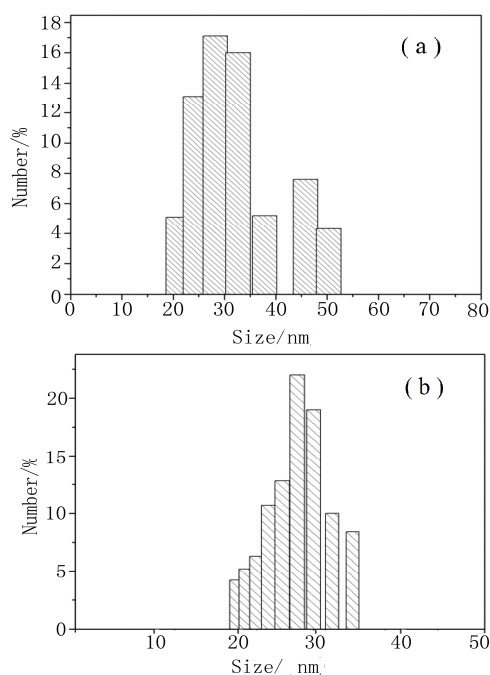


图1 不同分散剂下制备纳米钯的粒径分布图

[(a) 不加 PVP; (b) 加入 PVP]

Fig.1 Size distribution of palladium nanoparticles

[(a) without the addition of PVP; (b) with the addition of PVP]

由图 1 可见, 不加入和加入分散剂所制备纳米钯的多分散指数分别为 0.14 和 0.11, 表明加入 PVP 分散剂后, 制备的纳米钯粒子尺寸分布较窄, 单分散性比较好。而不加入 PVP 时, 其纳米钯由于核聚集颗粒的增多, 多分散指数较大, 说明 PVP 试剂对纳米钯颗粒的分散性有明显影响。

2.2 纳米钯粒子透射电子显微镜表征

图 2 为在不同条件下制备纳米钯的 TEM 照片。从图 2(a) 看出纳米钯粒径为 50 nm 左右, 纳米粒子整体上看分散性差, 难以分散, 大部分粒子聚集在一起; 而加入分散剂 PVP 制备的纳米钯粒径小而且呈现出好的单分散性, 如图 2(b), 这与 DLS 测试结果是一致的。通过加入同样具有保护剂作用的聚乙二醇, 得到纳米钯粒子具有好的分散性和均一性。这是因为在聚乙二醇中疏水基团烷基长链伸向四周, 将纳米钯粒子表面包围, 降低其表面活性, 阻止钯簇间的相互吸附作用, 利用空间位阻效应限制纳米钯粒径的增长, 阻止纳米钯金属的氧化。

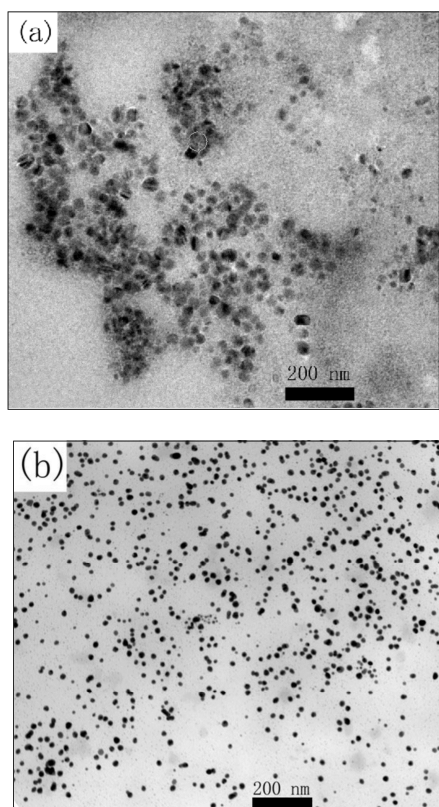


图 2 不同分散剂下制备纳米钯的 TEM 形貌

[(a) 不加 PVP; (b) 加入 PVP]

Fig.2 TEM images of palladium nanoparticles

[(a) without the addition of PVP; (b) with the addition of PVP]

2.3 纳米钯粒子的 EDS 和 SAED 表征

将加入 PVP 分散剂制备的纳米钯样品进行 EDS 和 SAED 分析, 结果如图 3(a) 和 (b) 所示。

从图 3(a) EDS 分析结果看出, 除了铜网上铜, 铬和碳外, 其余组分为钯, 无其他杂质元素; 图 3(b) 的 SAED 分析表明, 得到的纳米钯为单晶, 再次证明无其他氧化物或者其他晶态物质存在。

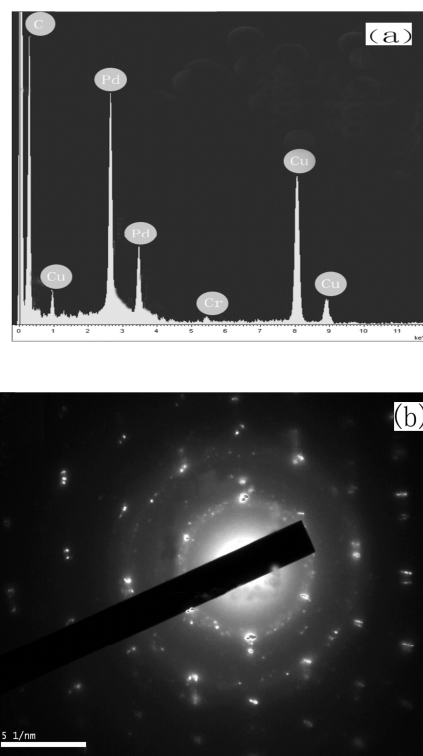


图 3 纳米钯能谱(a)和选区电子衍射(b)图

Fig.3 EDS (a) and SAED (b) images of palladium nanoparticles

2.4 PVP 分散纳米钯的机理探讨

在合成纳米钯的过程中, PVP 对钯纳米粒子的分散性起作用的可能原因包括: 第一、PVP 的官能团 $N-C=O$ 中的 N 和 O 提供电子并与缺电子的钯离子在溶液中形成配合物^[9]; 第二、表面吸附了聚合物 PVP 钯纳米粒子, 由于 PVP 的疏水基团烷基长链伸向四周, 将其表面包围, 降低其表面活性, 阻止(带有同种电荷的)钯簇间的相互吸附作用, 聚合物 PVP 对纳米钯表面作用力产生了影响, 使得钯与钯之间的相互作用力减小; 第三、聚合物 PVP 为大分子类型, 在溶液中具有空间位阻效应, 可以减少粒子间的相互接触几率, 增加了单个钯纳米粒子的稳定性, 限制纳米钯颗粒粒径的增长, 这样既有空间阻碍效

益又有电荷排斥效益^[9]。故在反应过程中加入少量PVP试剂, 会对钯纳米粒子的分散性起一定的作用。

3 结论

本文制备了一种纳米钯活化液。以聚乙二醇400为还原剂、酸化的氯化钯为前驱体、聚乙烯吡咯烷酮为表面活性剂和分散剂, 成功地制得了平均粒径为40 nm, 粒径分布为30~50 nm的金属纳米钯粒子, 其分散性好, 无团聚现象。所制备出的纳米钯活化液有望应用于印刷电路板化学沉铜工艺。

参考文献:

- [1] 姜晓霞, 沈伟化. 化学镀理论与实践[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000.
- [2] 欧胜, 刘彬云, 郑雪明, 等. 一种新型沉薄铜药水的研制[J]. 印制电路信息, 2009, 17(S1): 186-191.
- [3] Li J, Lampner D. In-situ AFM study of pitting corrosion of Cu thin films[J]. Colloids and Surfaces, 1999, 154(1/2): 227-237.
- [4] Shipley C R. Method of electroless deposition on a substrate and catalyst solution therefore: US, 3011920[P]. 1959-06-08.
- [5] Bladon J J, Lmaola A, Lytle F W, et al. A palladium sulfide catalyst for electrolytic plating[J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(4): 1206-1213.
- [6] Hirai H, Yakura N, Seta Y, et al. Characterization of palladium nanoparticles protected with polymer as hydrogenation catalyst[J]. React Funct Polym, 1998, 37(1/3): 121-131.
- [7] 曹茂盛, 李大勇, 荆天辅. 纳米材料学[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2002.
- [8] Wong S, Kitaev V, Ozin G A. Colloidal crystal films: Advances in university and perfection[J]. J Am Chem Soc, 2003, 125(50): 15589-15598.
- [9] Zhang Z, Zhao B, Hu L. PVP protective mechanism of ultrafine silver powder synthesized by chemical reduction processes[J]. J Solid State Chem, 1996, 121(1): 105-110.

(上接第43页)

- [11] 王桂仙, 张启伟, 张晓燕. 改性竹炭对钯(II)的吸附性能研究[J]. 贵金属, 2011, 32(3): 42-45.
- [12] 鹿政理(译). 吸附的基础与设计[M]. 北京: 化学工业出版社, 1983: 33-36.
- [13] 朱云, 胡汉, 郭淑仙. 活性炭吸附铂和钯的实验研究[J]. 稀有金属, 2001, 26(6): 474-477.
- [14] 傅献彩, 沈文霞, 姚天杨, 等. 物理化学[M]. 第五版. 北京: 高等教育出版社, 2006: 68-370.