

# 原位还原法制备 SBA-15 介孔 分子筛负载纳米银颗粒

田冬<sup>1,2</sup>, 雍国平<sup>2</sup>, 刘少民<sup>2</sup>

(1. 淮南师范学院化学与化工系, 淮南 232001; 2. 中国科学技术大学化学系, 合肥 230026)

**摘要** 利用一种温和的还原剂六亚甲基四胺(HMT)通过一步合成的方法制备了介孔 Ag/SBA-15 分子筛, 采用粉末 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)和氮气吸附/脱附等手段对样品进行了表征. 样品的比表面积为  $525 \text{ m}^2/\text{g}$ , 平均孔径为  $5.4 \text{ nm}$ . 用 XPS、广角 XRD 和高分辨 TEM 等手段证实样品中的银为金属态的纳米颗粒. 研究表明, 以六亚甲基四胺为还原剂通过原位还原的方法能使银纳米颗粒较好地分散到介孔材料的孔道中.

**关键词** Ag/SBA-15; 六亚甲基四胺; 银纳米颗粒

**中图分类号** O614.122; O613

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2009)12-2367-04

纳米银由于其独特的光学特性、电学特性及催化性能, 因而在化工生产和化学研究等领域具有广泛的应用<sup>[1,2]</sup>. 由于金属纳米粒子具有高的表面能, 在制备过程中容易发生聚集, 所以在制备过程常加入有机分子作为分散剂以防止聚集, 或者在其中掺杂  $\text{SiO}_2$  以保持其稳定性<sup>[3]</sup>. 有序介孔分子筛由于具有规则的孔道结构、均一的孔径及高的比表面积而被广泛应用于吸附、分离和催化等领域<sup>[4~6]</sup>. 将 Ag, Au, Pt 等贵金属引入介孔分子筛的孔道内形成具有双重功能的主客体材料更是受到人们的关注<sup>[7]</sup>. 在有序介孔分子筛家族中, 六方结构的 SBA-15 介孔分子筛由于具有更大的孔径、孔体积和更高的水热稳定性, 被认为是负载纳米金属的良好载体, 这种复合材料既有纳米金属的特性, 又有介孔分子筛高的比表面积, 因而应用广泛, 近年来已成为材料科学研究的热点之一. 在介孔材料中引入金属纳米粒子的方法主要是先将金属离子或阳离子配合物通过离子交换的方式载入介孔孔道, 然后在一定温度条件下用还原剂将金属离子还原成金属原子簇. Huang 等<sup>[8]</sup>用  $\text{AgNO}_3$  溶液浸渍还原的方法在 SBA-15 分子筛中负载了银纳米线; Zhao 等<sup>[9]</sup>将介孔材料的内壁用氮原子氮化后引入银离子, 然后再用还原剂  $\text{NaBH}_4$  还原得到了负载纳米银的介孔复合材料; Hornebecq 等<sup>[10]</sup>以介孔 SBA-15 为模板用后处理的方法制备了银纳米颗粒; Han 等<sup>[11]</sup>用一步合成方法制得了 Ag/SBA-15 材料; Bao 等<sup>[12]</sup>用原位还原的方法制备了尺寸可调的单分子层纳米银掺杂介孔材料; Plyuto 等<sup>[13]</sup>以介孔硅薄膜为模板制备了银的纳米颗粒. 本文采用原位还原的方法, 一步将纳米银金属粒子引入到介孔材料 SBA-15 的孔道中. 以较为温和的还原剂六亚甲基四胺(HMT), 在  $\text{SiO}_2$  的沉积过程中将银离子还原为金属银, 在低温下银离子与 HMT 形成了网络配合物<sup>[14]</sup>, 并能较好地分散到溶液中, 在较高温度( $100 \text{ }^\circ\text{C}$ )下晶化时, HMT 与  $\text{H}^+$  作用缓慢释放出甲醛而使银离子在原位被还原为金属银颗粒. 这种原位还原的方法能使银的颗粒较好地分散到介孔材料的孔道中, 形成 Ag/SBA-15 复合材料, 该材料既有金属纳米粒子的活性又有介孔分子筛的高比表面积( $525 \text{ m}^2/\text{g}$ )和大的孔体积( $0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ ).

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

聚乙氧基聚丙氧基聚乙氧基三嵌段共聚物( $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ , P123)(分析纯, 美国 Aldrich 公司), 正

收稿日期: 2008-12-19.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20872135)和淮南师范学院自然科学基金(批准号: 20071kp09)资助.

联系人简介: 田冬, 男, 讲师, 主要从事介孔材料研究. E-mail: tiandong@mail.ustc.edu.cn

硅酸四乙酯 (TEOS)、硝酸银、六亚甲基四胺 (HMT) 和硝酸均为分析纯试剂 (上海国药集团), 水为去离子水.

Philips X'Pert PRO SUPER 型 X 射线衍射仪 (德国飞利浦公司), 以 Cu K $\alpha$  射线 ( $\lambda = 0.1541874$  nm) 为光源, 在管压 40 kV, 管流 25 mA 下扫描. JEOL-2010 型高分辨透射电镜 (日本电子公司), 加速电压 200 kV. Omnisorp 100CX 型低温氮吸附-脱附仪 (美国 Coulter 公司), 由脱附曲线通过 BET 方法计算比表面积, 通过 BJH 模型计算孔径, 吸附温度为液氮温度 (77 K). VGESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪 (英国 VG 科学仪器公司), 以 Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486.6$  eV) 为辐射源. Atomscan Advantage 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (美国热电佳尔-阿许公司).

## 1.2 实验过程

将 1.0 g P123 溶于 30 mL 1 mol/L 的 HNO<sub>3</sub> 溶液中, 在 35 °C 下搅拌使其溶解, 加入 0.125 g AgNO<sub>3</sub> 固体和 0.35 g HMT, 在黑暗中继续搅拌 2 h, 加入 2.1 g TEOS 在黑暗中搅拌 20 h 后, 停止搅拌, 将溶液温度升高至 100 °C, 在黑暗中保持 48 h, 冷却后抽滤, 得到淡黄色固体, 洗涤后, 在 40 °C 真空中干燥 10 h. 将预合成品于 550 °C 下煅烧 6 h 以除去模板剂 (升温速率 2 °C/min), 得到样品标记为 Ag/SBA-15. 凝胶溶液中各物质的摩尔比  $n(\text{TEOS}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{HNO}_3):n(\text{P123}):n(\text{AgNO}_3):n(\text{HMT}) = 1:0.24:0.017:0.072:163:3.2$ . 作为比较, 纯硅 SBA-15 的合成按照文献 [15] 的方法进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料组成的测定

在硝酸体系中经过了洗涤等实验步骤, 可能会引起银的损失, 为了准确测定银的含量, 溶解后用 Atomscan Advantage 型电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 测定样品中银的质量分数为 5.28%. 同时用 X 射线光电子能谱测定了样品表面银的形态和银的含量, 其中 Ag<sub>3d<sub>5/2</sub></sub> 和 Ag<sub>3d<sub>3/2</sub></sub> 的电子束缚能分别为 368.23 和 374.29 eV, 它们的差值  $\Delta E = 6.06$  eV, 结果表明, 银是金属态 [16], 银的质量分数为 0.33%. 可以粗略地计算出进入介孔孔道内银的质量分数约为 4.95%.

### 2.2 粉末样品的 XRD 和 TEM 表征

图 1 是样品的小角度粉末 XRD 衍射图. SBA-15 和 Ag/SBA-15 的衍射峰都反映了六方孔道的有序介孔材料特征, 在 0.8° 左右有一个强的衍射峰, 对应 (100) 面, 在 1.5° 左右有 2 个弱的衍射峰, 对应 (110) 面和 (200) 面.

表 1 给出了 2 种介孔材料的各种性能参数. 由 (100) 面的  $2\theta$  值计算得到 SBA-15 和 Ag/SBA-15 的晶胞参数值  $a_0$  分别为 11.55 和 10.59 nm. 负载银的介孔分子筛显示了较小的晶胞参数, 一方面可能银负载到孔道后而引起的变化; 另一方面可能在原位制备过程中, 当硝酸银加入到含表面活性剂的溶液

中后, 由于表面活性剂 P123 的一端是亲水基团 (EO), 另一端是长链疏水基团 (PO), 在溶液中会以 EO 聚集在外头 PO 在里头定向排列形成胶束, 由于在强酸性的体系中, P123 分子中的 EO 能够和水合氢离子相结合 ( $\text{REO}_m[(\text{EO})\cdot\text{H}_3\text{O}^+]\cdots\text{NO}_3^-$ ), 当加入 AgNO<sub>3</sub> 电解质时, 由于静电吸引 AgNO<sub>3</sub> 会和 EO 基团相互作用 ( $\text{REO}_m[(\text{EO})\cdot\text{H}_3\text{O}^+]\cdots\text{NO}_3^-\cdot\text{Ag}^+]\cdots\text{NO}_3^-$ ), 形成含金属的嵌段共聚物, 因此 Ag<sup>+</sup> 离子可以比较规整地分散在溶液中. 由于体系存

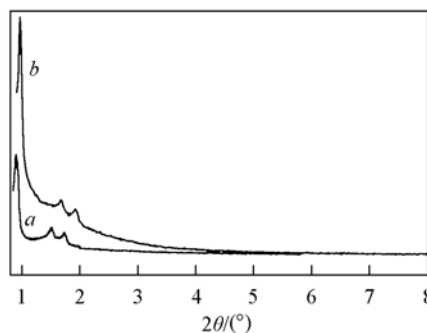


Fig. 1 Small-angle powder XRD patterns of SBA-15 (a) and Ag/SBA-15 (b)

Table 1 Structure parameters of mesoporous molecular sieves\*

Sample	$d_{100}/\text{nm}$	$a_0/\text{nm}$	$D_p/\text{nm}$	$V_p/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	Wall thickness/nm
SBA-15	10	11.55	7.0	1.3	4.55
Ag/SBA-15	9.17	10.59	5.4	0.7	5.19

\*  $d_{100}$ : Interplanar spacing,  $a_0$ : cell parameters,  $D_p$ : pore diameter,  $V_p$ : pore volume.

在静电引力、氢键和范德华作用,使得表面活性剂定向排列分子收缩得更加紧密<sup>[11]</sup>,当 TEOS 在此体系中发生水解并在胶束上沉积时,纳米银负载的介孔材料显示了较小的晶胞参数、较小的孔径和较厚的孔壁(由氮气低温吸附/脱附等温线可知)。

图 2 为样品在煅烧前[Ag/SBA-15(100)]和煅烧后(Ag/SBA-15)的广角粉末 XRD 衍射图。由图 2 可以看出,样品在煅烧前后的衍射峰位置十分类似,在  $2\theta$  值约为  $25^\circ$  左右有一个宽的衍射峰,对应了无定形  $\text{SiO}_2$  的弥散衍射峰,而在  $38.1^\circ$ ,  $44.5^\circ$ ,  $64.4^\circ$  和  $77.5^\circ$  左右有 4 个尖锐的衍射峰,对应面心立方金属银的特征衍射峰,比较其煅烧前后的衍射图可知,样品在  $100^\circ\text{C}$  晶化之后,在煅烧之前银离子已经被六亚甲基四胺原位还原为金属银,而非在高温状态下由硝酸银前驱体的热分解所产生。煅烧后会引起银的部分损失,由谢乐公式可以估算出银的粒径约为 8 nm。高分辨的 TEM 图像给出了材料较为直观的形貌特征(图 3),由图 3 可以看到,由原位合成的介孔 Ag/SBA-15 显示了长程有序的规则结构,呈六方的孔道结构特征,其中黑色阴影是银粒子,原位被还原的纳米金属银粒子较均匀地分散在孔道之中,粒子平均直径约为 6~8 nm。在孔道内生成的纳米银颗粒大小会受到孔道尺寸的限制<sup>[17]</sup>。

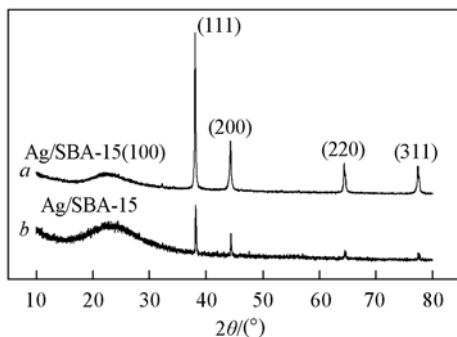


Fig. 2 High-angle powder XRD patterns of Ag/SBA-15 before calcination (a) and after calcination (b)

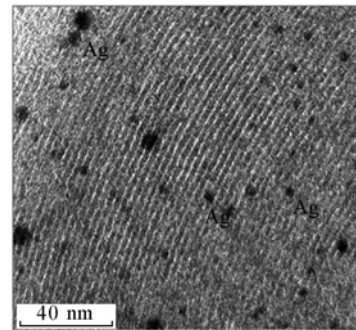


Fig. 3 TEM image of Ag/SBA-15

### 2.3 氮气吸附/脱附表征

由图 4 可以看出, Ag/SBA-15 和纯硅 SBA-15 有相似的低温氮气吸附/脱附等温线,根据国际纯粹与应用化学联合会定义为第 IV 类吸附脱附曲线<sup>[18]</sup>。样品显示出 H1 类型滞后环,说明制得的材料具有均一孔道分布的介孔分子筛毛细管吸附现象, SBA-15 类材料具有一维柱状孔道结构。等温线由 3 个显著不同的吸附过程构成: (1) 单分子层和多层吸附过程 ( $p/p_0 = 0 \sim 0.6$ ); (2) 毛细管凝聚过程 ( $p/p_0 = 0.6 \sim 0.8$ ); (3) 外表面多层吸附过程 ( $p/p_0 = 0.8 \sim 1.0$ )<sup>[19]</sup>。曲线在相对压力 ( $p/p_0$ )  $0.6 \sim 0.8$  之间的明显突越是由于介孔孔道的毛细管凝聚所产生,反映了样品规则的孔道结构和窄的孔径分布特征,图 4 中相应的插图也反映了这一点。从吸附和脱附等温线可以计算出 Ag/SBA-15 的平均孔径为 5.4 nm,孔体积为  $0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ , BET (Brunauer-Emmett-Teller) 比表面积为  $525 \text{ m}^2/\text{g}$ 。相比较而言,纯硅

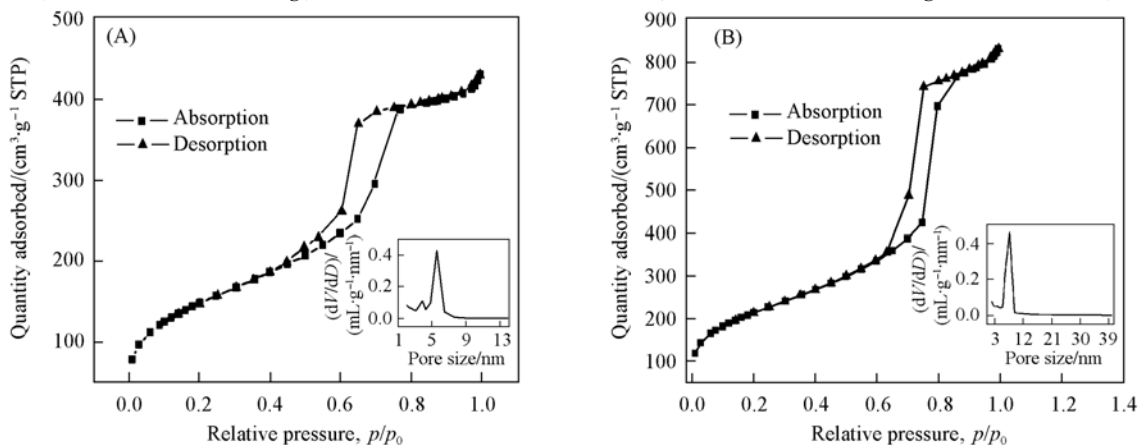


Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of Ag/SBA-15 (A) and SBA-15 (B)

The inset diagrams show the pore size distribution curves for the corresponding samples.

的 SBA-15 显示了较大的平均孔径、孔体积和比表面积, 其相应值分别为 7.0 nm, 1.3 cm<sup>3</sup>/g 和 773 m<sup>2</sup>/g. 由图 4 可知, 负载了纳米金属银粒子之后介孔材料的参数性能发生了改变.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Schmid G., Baumle M., Geerkens M., *et al.*. Chem. Soc. Rev. [J], 1999, **28**: 179—185
- [ 2 ] Sawitowski T., Miquel Y., Heilmann A., *et al.*. Adv. Funct. Mater. [J], 2001, **11**(6): 435—440
- [ 3 ] Jin L., Qian K., Jiang Z. Q., *et al.*. J. Mol. Catal. A: Chem. [J], 2007, **274**: 95—100
- [ 4 ] Dai Q. G., Wang X. Y., Chen G. P., *et al.*. Microporous Mesoporous Mater. [J], 2007, **100**: 268—275
- [ 5 ] Fulvio P. F., Pikus S., Jaroniec M. J. Mater. Chem. [J], 2005, **15**(47): 5049—5053
- [ 6 ] Katiyar A., Yadav S., Smirniotis P. G., *et al.*. J. Chromatogr. A [J], 2006, **1122**: 13—20
- [ 7 ] TAO Jun-Chao(陶俊超), SUN Yan(孙艳), XU Jian(徐建), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2008, **29**(9): 1880—1884
- [ 8 ] Huang M. H., Choudrey A., Yang P. D. Chem. Commun. [J], 2000: 1063—1064
- [ 9 ] Zhao Y. F., Qi Y., Wei Y. X., *et al.*. Microporous Mesoporous Mater. [J], 2008, **15**(4): 300—306
- [ 10 ] Hornebecq V., Antonietti M., Cardinal T., *et al.*. Chem. Mater. [J], 2003, **15**(10): 1993—1999
- [ 11 ] Zhu W. P., Han Y. C., An L. J. Microporous Mesoporous Mater. [J], 2005, **80**: 221—226
- [ 12 ] Sun J. M., Ma D., Zhang H., *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 2006, **128**(49): 15756—15764
- [ 13 ] Plyuto Y., Berquier J. M., Jacquiod C., *et al.*. Chem. Commun. [J], 1999: 1653—1654
- [ 14 ] Michelet A., Voissat B., Khodadad P., *et al.*. Acta Crystallgt., Sect. B [J], 1981, **B37**: 2171—2175
- [ 15 ] Zhao D. Y., Huo Q. S., Feng J. L., *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 1998, **120**(24): 6024—6036
- [ 16 ] Hsia C. H., Yen M. Y., Lin C. C., *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 2003, **125**(33): 9940—9941
- [ 17 ] CAI Xiao-Hui(蔡晓慧), ZHU Guang-Shan(朱广山), GAO Bo(高波), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2006, **27**(11): 2042—2044
- [ 18 ] Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., *et al.*. Pure Appl. Chem. [J], 1985, **57**(4): 603—619
- [ 19 ] XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-Qin(庞文琴), YU Ji-Hong(于吉红), *et al.*. Chemistry-Zeolites and Porous Materials(分子筛与多孔材料化学)[M], Beijing: Science Press, 2004: 145—155

## *In situ* Formation of Silver Nanoparticles Hosted in Mesoporous SBA-15

TIAN Dong<sup>1,2\*</sup>, YONG Guo-Ping<sup>2</sup>, LIU Shao-Min<sup>2</sup>

- (1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Huainan Normal College, Huainan 232001, China;  
2. Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract** Mesoporous silicas SBA-15 with Ag nanoparticles in the channel was synthesized by one-step method with a mild reducing reagent(hexamethylenetetramine). Samples characterization were performed by the XRD, TEM, adsorption/desorption of nitrogen. The surface areas of Ag/SBA-15 is 525 m<sup>2</sup>/g and the average pore diameter is 5.4 nm. Presence of nanoparticles of silver in mesoporous SBA-15 were confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), high angle X-ray diffraction(XRD) and transmission electron microscopy(TEM) confirmed the diameter of the metal nanoparticles. The content of the silver in the Ag/SBA-15 was detected by ICP-AES. The silver nanoparticles were dispersed uniformly by the *in situ* auto-reduction reaction with hexamethylenetetramine(HMT) as reducing reagent, and diameter of nanoparticles is found to be about 8.0 nm which is coincident with the channel diameter of SBA-15.

**Keywords** Ag/SBA-15; Hexamethylenetetramin; Ag nanoparticle

(Ed.: S, I)