

## 纳米银粒子负载的多孔氧化锆材料的研究

陈航榕<sup>a, b</sup> 施剑林<sup>a\*</sup> 阮美玲<sup>a</sup> 严东生<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> 中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室 上海 200050)

(<sup>b</sup> 福州大学材料学院 福州 350002)

**摘要** 采用液相浸渍移植及后续热处理工艺,把贵金属 Ag 成功地负载到多孔  $ZrO_2$  材料中.产物用 XRD, HRTEM, EDS, FT-IR, XPS 及 UV-vis 等多种手段进行表征.结果表明,热处理对 Ag 粒子在多孔材料中的分散性具有重要的影响,在合适温度下,银的团簇粒子可以较均匀地分散在多孔材料的孔道中,并产生明显的光吸收增强等主客体效应;随着温度的升高,银粒子倾向于向孔的外表面扩散.

**关键词** 银,负载,多孔氧化锆

## Studies on the Porous Zirconium Oxide Loaded with Ag Nanoparticles

CHEN Hang-Rong<sup>a, b</sup> SHI Jian-Lin<sup>a\*</sup> RUAN Mei-Ling<sup>a</sup> YAN Dong-Sheng<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> State Key laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure,

Shanghai Institute of Ceramics, the Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 200050)

(<sup>b</sup> Material college, Fuzhou University, Fuzhou, 350002)

**Abstract** The noble metal Ag has been loaded into the porous zirconium oxide by the solution-phase grafting method and a suitable thermal treatment. The X-ray powder diffraction, HRTEM, EDS, FT-IR, XPS and UV-vis spectroscopy were adopted for the characterization of the products. It is shown that the dispersion of Ag particles is seriously influenced by the thermal treatment. Ag clusters can be dispersed homogeneously into the channels under suitable heat treatment, and the distinctive host-guest effect has been detected. However, Ag particles may diffuse onto the external pore surface with the increasing of the treatment temperature.

**Keywords** Ag, loading, porous zirconium oxide

M41S 系列介孔氧化硅材料自问世以来<sup>[1]</sup>,由于在多相催化、吸附与分离等领域具有的广泛应用前景而备受瞩目<sup>[2]</sup>.而纳米微粒独特的小尺寸量子效应和表面效应使纳米材料成为当今最重要的材料研究领域之一.为了控制纳米微粒的尺寸及其稳定性,近年来,借助介孔材料的内外表面作为主体进行纳米微粒的自组装及负载合成技术已成为材料化学领域的研究热点<sup>[3~5]</sup>,这为探讨材料奇异的性能和

开发新的应用方向奠定了一定的基础.

由于氧化硅分子筛组成的局限性,介孔材料的合成已迅速扩展到非硅组成的过渡金属氧化物<sup>[6]</sup>.氧化锆同时具有酸性和碱性中心,并且具有良好的离子交换性能,是一种理想的催化剂及催化剂载体;而多孔氧化锆更兼具大比表面积、有序规则孔道结构等特点,引起了人们的普遍兴趣,近年来对多孔氧化锆的合成研究报道较多<sup>[7~9]</sup>.本文在成功合成出

\* E-mail: jlsht@summ.sh.cn

收稿日期:2000-09-05,修回日期:2000-10-27,定稿日期:2000-12-08,国家自然科学基金(59882007)资助项目

(Received September 5, 2000. Revised October 27, 2000. Accepted December 8, 2000)

高热稳定性、大比表面积、高度有序孔道结构的多孔氧化锆前提下<sup>[10]</sup>,采用液相浸渍移植及后续热处理工艺,制备出纳米银粒子负载的多孔氧化锆材料,并对其进行了表征。

## 1 实验

### 1.1 样品的合成

有序多孔氧化锆材料(孔径 1.8 nm)的合成见文献[10],将 500℃-6 h 煅烧的多孔氧化锆原粉置于 140℃真空干燥箱中脱水活化处理 6 h 后,按照 Ag 的负载量为 6%(摩尔含量)的比例滴加一定体积的 AgNO<sub>3</sub> 醇溶液,直至原粉被 AgNO<sub>3</sub> 醇溶液完全浸润。混合搅拌大于 12 h,经低温干燥后,分别在 150℃, 200℃, 300℃真空炉中热处理 2 h,所得样品分别记为 A1, A2, A3;未负载试样记为 A0。

### 1.2 表征

用日本理学 Rigaku D/Max-RB 粉末 X 射线衍射仪表征产物晶相结构,管电流 60 mA,管电压 40 kV,扫描速率 0.5°/min。高分辨透射电镜及能谱由日本 JEOL2010CX 型透射电镜分析,加速电压为 200kV。红外分析用 Bio-Rad FTS-185 型光谱仪测定, KBr 压片,分辨率 4 cm<sup>-1</sup>。X 射线光电子能谱由 VG MicroLab MK II 型光电子能谱仪分析,以 Mg K<sub>α</sub> 为激发光源。UV-vis 吸收光谱由 SHIMADZU UV-3101PC 型扫描光谱仪分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1(a, b, c)分别对应 A0, A2, A3 三个试样的小角度 XRD 图谱。三个样品均在 2°~3°间出现尖锐的衍射峰,说明它们均存在有序孔道结构。但 A2 及 A3 试样的衍射峰强度均较未负载试样明显降低,这是由于纳米 Ag 粒子的负载一定程度上造成孔道及原子排列混乱,使长程有序度降低的结果。类似的如团簇粒子 MnO<sub>2</sub>, ZnO 等在介孔孔道中的分散而造成孔道排列周期性的降低已多见报道<sup>[11, 12]</sup>。图 2(a, b, c)分别对应 A0, 低温(80℃)烘干试样及 A2 试样的高角度(10°~80°)XRD 图谱。可以看出,构成有序多孔氧化锆粉料的墙体是非晶结构的无机网络体。负载了 Ag 之后,特别只经低温干燥的样品,在 20°~40°间出现了许多尖锐的衍射峰(图 2b);然而经过 200℃真空处理后,这些衍射峰明显减少且强度降低

(图 2c)。经过分析发现这些衍射峰既不属于银的氧化物或硝酸盐也不是单质银的衍射峰,我们认为是与银的硝酸盐相关的非化学计量比的化合物晶体。当 AgNO<sub>3</sub> 的醇溶液浸渍于经过脱气活化处理的氧化锆粉料中,由于毛细管作用,多孔氧化锆的纳米孔道即被溶液所浸润,溶液中的 Ag<sup>+</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 可能于氧化锆表面的一些断键发生作用,从而形成一些非化学计量比的化合物晶体,这些化合物随着处理温度的提高即逐渐分解成单质银,但对照(图 2c),我们并未发现有对应于单质银或是银的氧化物的特征衍射峰,这说明负载到氧化锆试样中的银可能以极细小的团簇粒子存在。

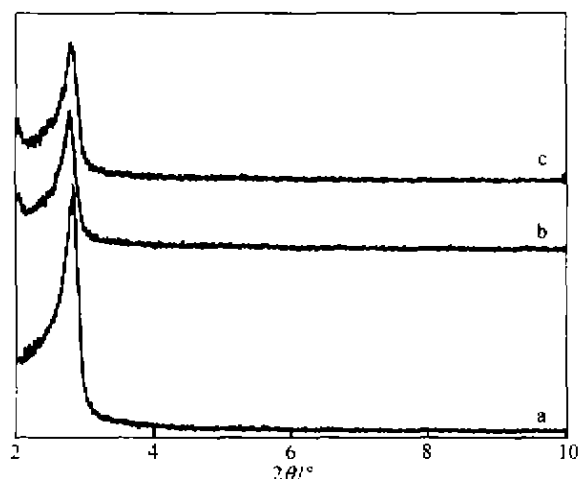


图 1 不同试样的小角度 XRD 图谱

a—A0; b—A2; c—A3

Fig. 1 XRD patterns of the samples

a—A0, b—A2, c—A3

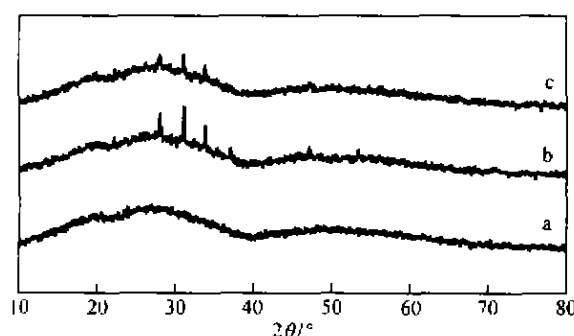


图 2 不同试样的小角度 XRD 图谱

a—A0; b—低温烘干试样; c—A2

Fig. 2 XRD patterns within the range of 10°~80° for the samples

a—A0; b—dried sample at 80℃, c—A2

### 2.2 FT-IR 分析

图 3 给出了 A0 试样, A1 试样及 A3 试样的

FT-IR 图谱. 三条曲线在波数为  $1000 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ ;  $400 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$  处的振动峰对应着多孔氧化锆不同方式的振动. 波数在  $1633 \text{ cm}^{-1}$  附近的振动峰属于多孔材料吸附的少量自由水分子的吸收峰. 图 3b 中试样 A1 在波数  $1385 \text{ cm}^{-1}$  附近还出现了一个小而尖锐的吸收峰, 此峰不属于 Ag 或 Ag 的氧化物或硝酸盐类的振动峰<sup>[13]</sup>. 王连洲在对银在介孔氧化硅材料中的负载研究中也发现类似的振动峰<sup>[14]</sup>, 我们认为是  $\text{Ag}^+$  和  $\text{NO}_3^-$  与多孔无机骨架键合形成的某种化合物引起的. 经过较高温度的热处理, 这些化合物随之分解. 图 3c 中可见, 该振动峰已经消失. 这与 XRD 的分析结果是一致的.

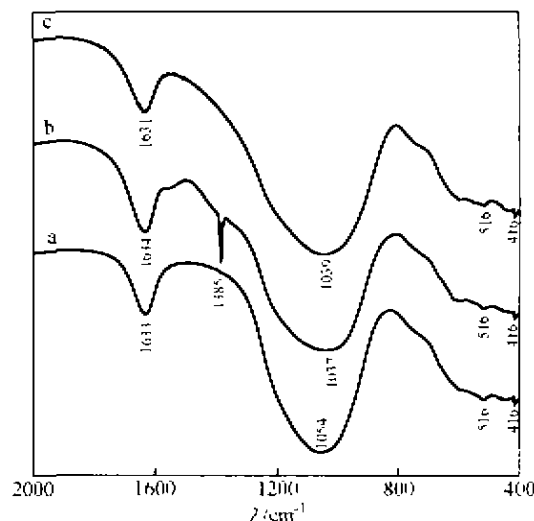


图 3 不同样品的傅立叶红外图谱

a—A0; b—A1; c—A3

Fig. 3 FT-IR spectra of the samples

a—A0; b—A1; c—A3

### 2.3 XPS 分析

为了分析负载的 A2 试样中银存在的化学状态, 是单质银还是银的氧化物形式, 我们分析了光电电子能谱. 图 4 为  $\text{Ag}3d$  的 XPS 图, 测出该试样  $\text{Ag}3d$  电子的结合能为  $368.1 \text{ eV}$ , 对应于单质银的结合能<sup>[15]</sup>, 说明经真空  $200^\circ\text{C}$  热处理后,  $\text{AgNO}_3$  已经分解为单质银. 图 5(a, b) 分别对应 A0 与 A2 试样  $\text{Zr}3d$  的 XPS 图谱, 可以看出, 未负载的纯氧化锆试样其  $\text{Zr}3d$  电子的结合能为  $183.3 \text{ eV}$ , 而负载了 Ag 之后, 该结合能向低 BE 明显偏移, 这说明 Ag 的负载使原体系中  $\text{Zr}^{4+}$  离子的化学环境发生了较大的变化. 这可能是由于负载于  $\text{ZrO}_2$  体系中的银参与至无机骨架中, 或者是作为客体的银粒子与  $\text{ZrO}_2$  主体间产生了较显著的相互作用引起的.

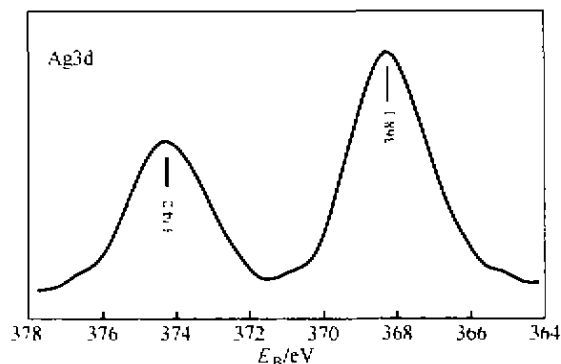


图 4 A2 试样  $\text{Ag}3d$  电子的 XPS 图谱

Fig. 4  $\text{Ag}(3d)$  XPS spectrum of the A2 sample

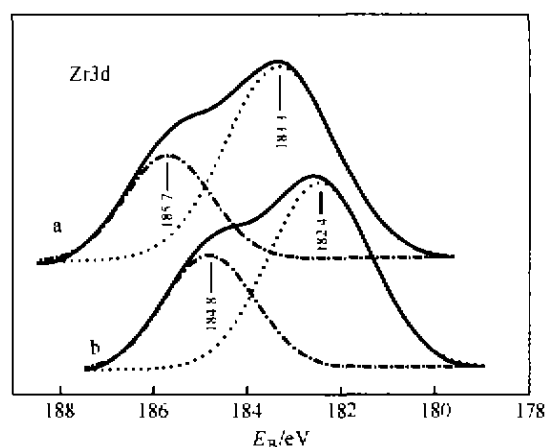


图 5 A0 及 A2 试样  $\text{Zr}3d$  电子的 XPS 图谱

a—A0; b—A2

Fig. 5  $\text{Zr}(3d)$  XPS spectra of the samples:

a—A0; b—A2

### 2.4 HRTEM 及 EDS 分析

为了更直观反映银粒子的负载情况, 进一步对试样进行了高分辨透射电镜分析. 图 6(a, b, c) 分别对应负载试样经  $150^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$  热处理后的透射电镜照片, 可以看出三个负载试样均保持了规则孔道结构, 但随着处理温度的升高, 银粒子逐渐长大并富集为较大尺寸的球形颗粒. 图 6a 中孔道似乎很“干净”, 几乎看不出银粒子的存在, 但对该区域做的 EDS 分析(图 7)却清楚检测到了 Ag 的信号, 定量分析表明, Ag 的平均负载量接近于理论负载量. 当处理温度提高到  $200^\circ\text{C}$  时, 照片中能清楚看到孔道中“隐藏”的衬度较深的 Ag 的团簇粒子. 由于高温下银粒子的高迁移性, 为尽可能减小系统的自由能, 当温度进一步升到  $300^\circ\text{C}$  时, Ag 的团簇粒子可能越过能量势垒, 从孔道中“挣脱”出来<sup>[14]</sup>, 向表面扩散并自发富集成较大的纳米银粒子. 以上分析说明, 银粒子

在  $\text{ZrO}_2$  体系中的负载情况是在较低处理温度下, Ag 以极细小的团簇粒子均匀分散在  $\text{ZrO}_2$  体系的多孔孔道中, 随着处理温度的提高, 银粒子逐渐从孔道中

扩散到孔道表面并自发富集成尺寸稍大的球形纳米粒子。

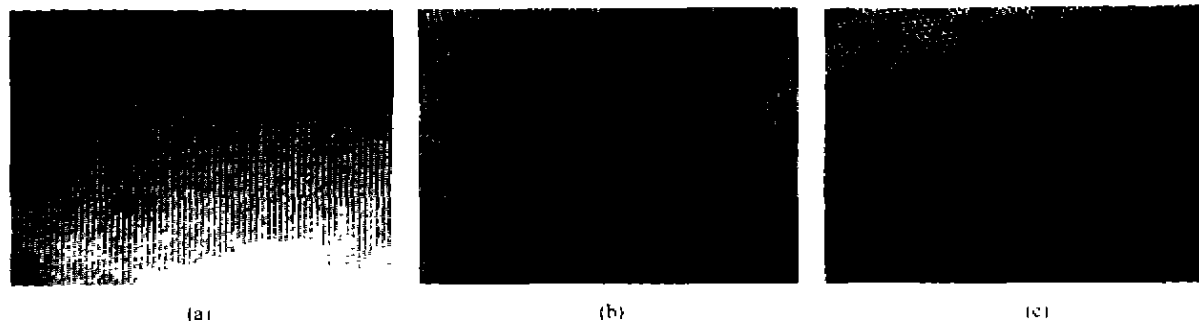


图6 不同热处理温度下银负载试样的透射电镜照片

a—150℃; b—200℃; c—300℃

Fig.6 TEM images of the silver loaded samples under the different treating temperatures

a—150℃; b—200℃; c—300℃

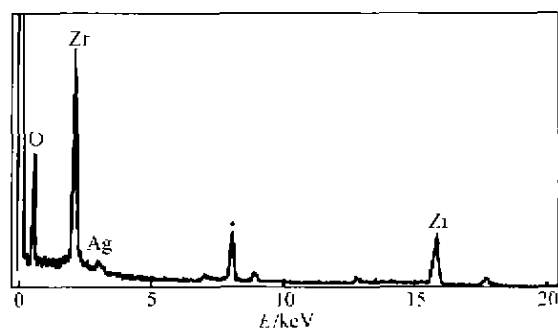


图7 与图6a 对应区域的 EDS 图谱

+ 为铜网信号

Fig.7 EDS spectrum of the silver loaded sample with treating at 150℃

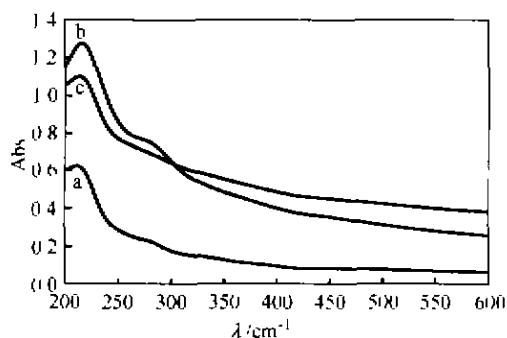


图8 不同试样对应的 UV-vis 图谱

a—A0; b—A2; c—A3

Fig.8 UV-vis spectra of the samples

a—A0; b—A2; c—A3

## 2.5 UV-vis 分析

图 8(a,b,c) 分别对应试样 A0、A2 及 A3 所做的 UV-vis 分析图谱。从图中可以看出, 多孔氧化锆在紫外区域有两处吸收, 波长分别为  $ca. 210 \text{ nm}$  及  $ca. 280 \text{ nm}$ ; 而经过  $200^\circ\text{C}$  热处理的银负载试样, 其吸收峰强度明显增强 (图 8b); 但在  $300^\circ\text{C}$  处理的样品其 UV-vis 的吸收峰强度则比 A2 试样有所下降且第二个小峰变得不明显 (图 8c)。由此可见, 负载于多孔氧化锆体系中的银粒子特别是组装在孔道中的细小的银团簇粒子能对氧化锆体系在紫外区的吸收产生显著的增强作用, 这是由于两者间产生了显著的主-客体效应的结果。

以上分析表明, 采用液相浸渍移植及后续热处理工艺, 可以成功地制备出银粒子均匀负载的多孔氧化锆材料。当热处理温度适当时, 可以获得组装于多孔孔道中的银团簇粒子, 并且观察到由于主客体效应产生的  $\text{Zr}3d$  电子结合能的变化及紫外吸收的显著增强效应; 若处理温度较高, 银粒子则倾向于向孔道表面扩散析出, 银团簇粒子在有序多孔氧化锆材料中的均匀负载有可能使该介孔复合材料展现独特的理化性能, 在工业催化等领域具有潜在的研究和应用价值。

## References

- 1 Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature*, **1992**, 359, 710.
- 2 Huo, Q.; Margolese, D. I.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1147.
- 3 Moller, K.; Bein, T. *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 2950.
- 4 Braun, P. U.; Osenar, P.; Stupp, S. I. *Nature*, **1996**, 380, 325.
- 5 Chara, P. C.; Heath, J. R.; Gelbart, W. M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 1078.
- 6 Antonelli, D. M.; Yung, J. Y. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2014.
- 7 Giesla, U.; Schacht, S.; Stucky, G. D.; Unger, K. K.; Schuth, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 541.
- 8 Larsen, G.; Lotero, E.; Nabity, M.; Petkovic, L. M.; Shobe, D. S. *J. Catal.*, **1996**, 164, 246.
- 9 Wong, M. - S.; Yung, J. - Y. *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 2067 - 2077.
- 10 Chen, H. - R.; Shi, J. - L.; Zhang, W. - H.; Yan, D. - S. *J. Inorg. Mater.*, **2000**, 15, 1123 (in Chinese).
- 11 Aronson, B. J.; Blanford, C. F.; Stein, A. J. *Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 449.
- 12 Zhang, W. - H.; Shi, J. - L.; Wang, L. - Z.; Yan, D. - S. *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1408.
- 13 Richard, A. N.; Ronald, K. *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, Academic Press, Print in U. S. A., **1971**, p. 125, 137, 225.
- 14 Wang, L. - Z. *Ph. D. Thesis*, Shanghai Institute of Ceramics, **1999**, p. 106 (in Chinese).
- 15 Lu, S. - H.; Wang, D. - H.; Pan, C. - H. *Analysis of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Science Press, Beijing, **1988**, 10, p. 336 (in Chinese).

(Ed. XIE Hu - Qin)

(ZHENG Guo - Cheng)