科 学 通 报
第 42 卷 第 2 期 Chinese Science Bulletin 1997 年 1 月

【研究简报】

银/二氧化硅介孔复合体的制备

蔡伟平 谭 铭 汪国忠 张立德
(中国科学院固体物理研究所,合肥 230031)

关键词 纳米颗粒 介孔固体 介孔复合体 Sol－Gel XRD TEM

介孔固体系指孔径为 2～50 nm,孔隙率大于 40% 的多孔固体[1],其孔的数量可高达 10^{19}g,比表面积可高达 900 m^2/g,故介孔固体在催化、吸附、分离等方面有重要的应用[1～3]. 根据孔的排列,介孔固体可分为有序和无序两种. 若将纳米尺度的颗粒(金属或非金属)置于介孔之中则形成所谓的介孔复合体,颗粒呈弥散分布,互不连接;由于孔-颗粒界面处的相互作用,从而可显著改变颗粒的性质. 近几年来有关介孔复合体的研究时有报道,但主要是非金属粒子-有序介孔固体复合体[4～6]及化合物(半导体)-无序介孔固体复合体[7,8]的研究. 而纳米金属粒子与无序介孔固体复合体的研究尚不多见. 尽管 Ag 与无机化合物的纳米复合材料(与本文的介孔复合体含义不同)已有一些报道,也有人[9]在多孔玻璃中制备成颗粒间基本是互为连接的 Ag/SiO_2 混合物,但将纳米 Ag 颗粒放入介孔固体的孔中而形成均匀、弥散分布的介孔复合体尚未见报道(就我们所知). 本文报道纳米 Ag 与 SiO_2 介孔固体之间的复合体的制备.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号:59606013, 59676037)及清华大学科学研究基金资助项目.

参 考 文 献

1 Liu J, Ren Z, Wang C. Interpretation of living tissue's temperature oscillations by thermal wave theory. Chinese Science Bulletin, 1995, 40(17): 1 493～1 494
2 刘 静,王存诚,任泽霈. 完整刻划活体组织温度振荡效应的系列生物传热模型. 自然杂志,1996,18(2):119～120
3 刘 静,任泽霈,王存诚. 一类多模式传热系统中温度振荡现象的发现. 自然杂志,1995,17(4):240～241
4 刘 静,任泽霈,王存诚. 活体组织温度振荡机理的模拟实验研究. 应用基础与工程科学学报,1996,4:173～182
5 Kaminski W. Hyperbolic heat conduction equation for material with a nonhomogeneous inner structure. ASME J Heat Transfer, 1990, 112: 555～560
6 Mitra K, Kumar S, Vedavarz A, et al. Experimental evidence of hyperbolic heat conduction in processes meat. ASME J Heat Transfer, 1995, 117: 568～573
7 Yang W H. Thermal (heat) shock biothermomechanical viewpoint. ASME J Biomechanical Eng, 1993, 115: 617～621
8 Tharp H S, Zhang W. Analytical study of temeprature oscillations in living tissues. IEEE Trans on Biomedical Eng, 1993, 40: 108～110
9 Arkin H, Holmes K R, Chen M M, et al. Thermal pulse decay method for simultaneous measurement of local thermal conductivity and blood perfusion: a theoretical analysis. ASME J Biomech Eng, 1986, 108: 208～214
10 Liu J, Ren Z, Wang C. Dynamic analysis on temperature oscillation behavior in living tissue. Chinese Science Bulletin, 1996, 41(1): 64～67

(1996-06-21 收稿,1996-09-25 收修改稿)

1 实验

1.1 材料制备

本文的制备方法基于下式反应：

$$AgNO_3 \xrightarrow{>300℃} Ag + NO_2\uparrow + 1/2O_2\uparrow$$

以分析纯试剂正硅酸乙酯(TEOS)、无水乙醇、水为原料，用酸来催化，采用 Sol-Gel 工艺制成 SiO_2 凝胶．经水清洗后，分别浸泡于 0.1，0.18 mol/L 的 $AgNO_3$ 溶液中．充分浸泡后进行干燥及 500℃ 1 h 的热处理．Ag 的粒子尺寸及复合量可通过浸泡溶液的浓度来控制．

1.2 结构及物相分析

采用比重法及 N_2 吸附 BET 法确定介孔固体的结构，Ag 的复合量由密度差定出．采用 PW1700 型 X 射线衍射仪进行样品物相分析；用 JEM200CX TEM 做形貌和结构分析．

2 结果与讨论

BET 及比重法的测试表明，SiO_2 基体的孔隙率约 50%，比表面积为 760 m^2/g，属于介孔固体．表 1列出了经不同浓度浸泡后所形成的介孔复合体试样的一些实验结果．介孔固体 SiO_2 中的孔是互相连接并与环境相通的，试样经充分浸泡继之以干燥去除溶剂(水)，而剩下的溶质($AgNO_3$ 晶体)必然在孔中，并在随后热处理发生分解，形成的 Ag 粒子必然也在孔中，从而减小孔的自由体积并降低比表面积．由表 1 可看出，复合使介孔固体的比表面积显著降低，这正是颗粒在孔中存在所致．复合前后的 N_2 等温吸附曲线更清楚地表明这一点(见图 1)，复合导致吸附曲线的整体下降．同时还可看出，在相对压力 0.05～0.07 范围(这对应于介观尺度曲率半径的孔)内，复合后的 N_2 等温吸附曲线斜率小于未复合试样的曲线斜率，这说明复合的颗粒位于具有介观曲率半径的孔内．

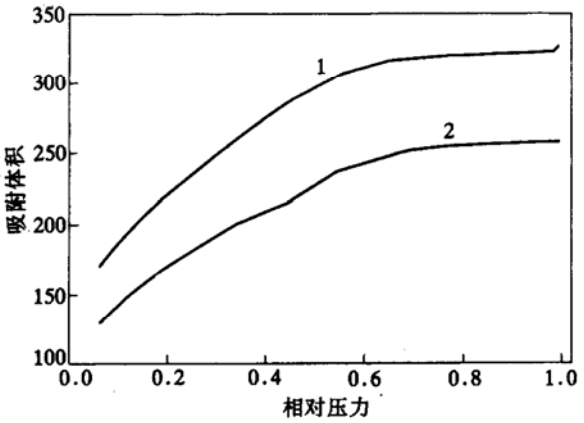


图 1　等温 N_2 吸附曲线

1 为 0 号试样；2 为 1 号试样

表 1　Ag/SiO_2 介孔复合体的一些实验数据

编号	热处理制度	浸泡溶液的浓度/$mol\cdot L^{-1}$	比表面积/$m^2\cdot g^{-1}$	Ag 的复合量/重量分数
0	500℃　1 h	0	760	/
1	500℃　1 h	0.10	460	8.3±1
2	500℃　1 h	0.18	426	14.5±1

图 2 为 0.18 mol 溶液中浸泡后的干凝胶及各样品热处理后的 XRD 结果．各样品均有一个非晶衍射包，系 SiO_2．干凝胶中所含的为 $AgNO_3$．各样品中并无发现杂相，热处理后，$AgNO_3$均已分解．由于仪器精度所限及 Ag 颗粒细小，1 号样品无明显衍射峰(Ag 与 SiO_2的密度相差悬殊，实际上复合 Ag 的体积分数仅约 1.4%)．但 TEM 表明，有大量的非常均匀、细小

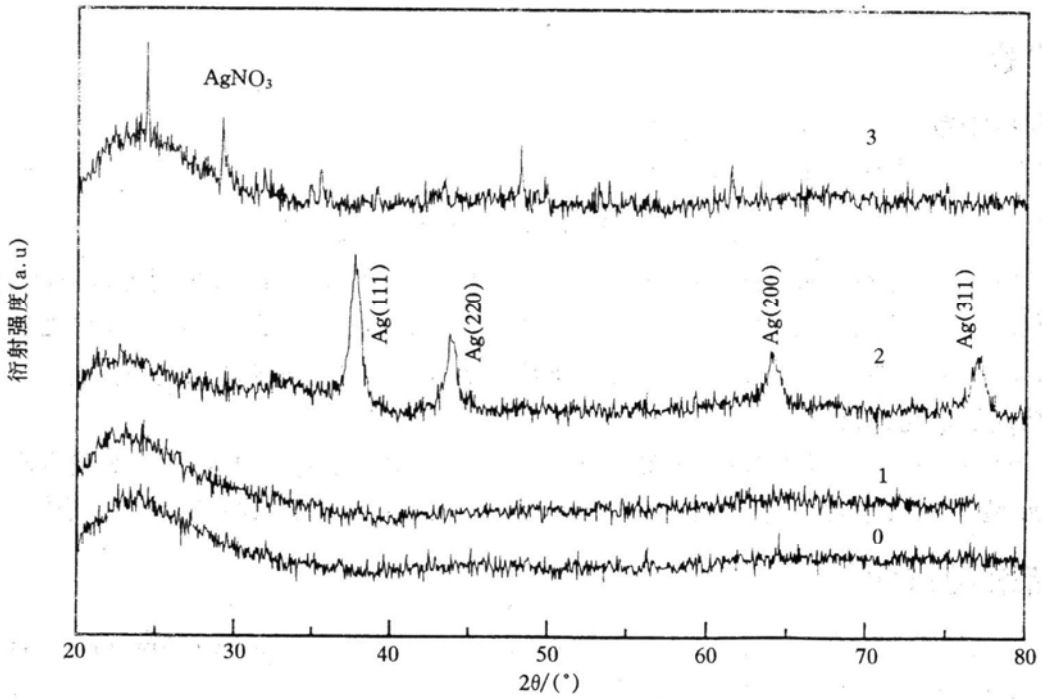
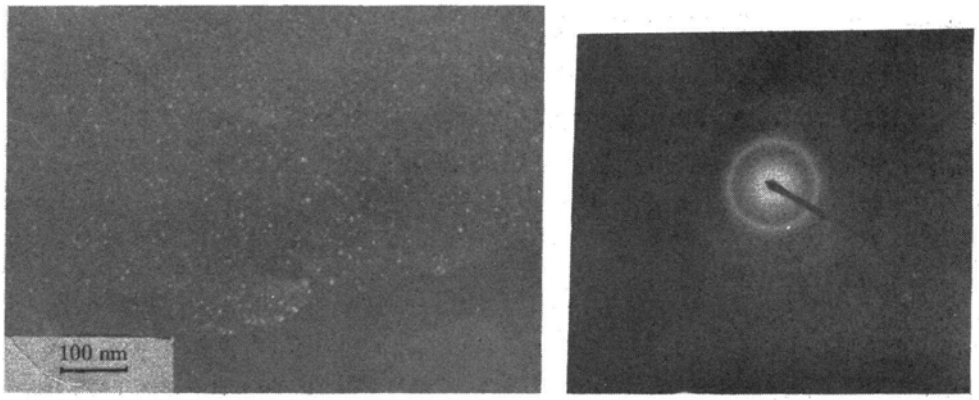
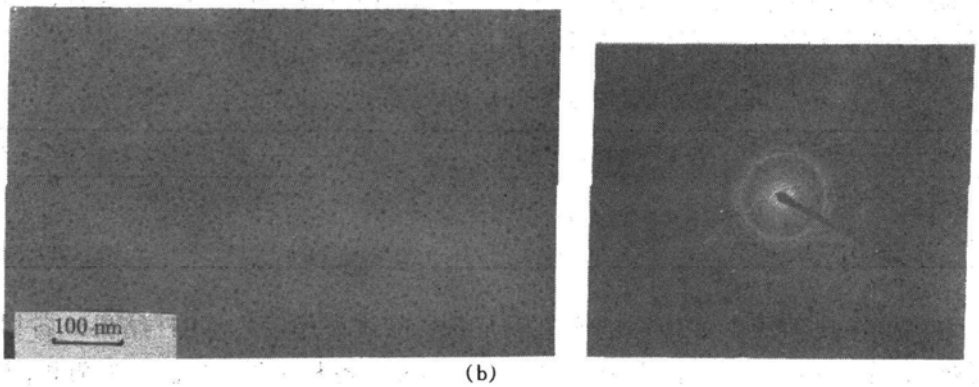


图 2 各试样的 XRD 谱

1,2 同图 1;3 为 2 号试样未热处理时的结果



(a)



(b)

图 3

(a)1 号样的 TEM 形貌相(暗场)及其衍射花样;(b)2 号样的 TEM 形貌(明场)及其衍射花样

的粒子存在(如图 3 所示),由对应的选区衍射花样定出这些颗粒是 Ag 粒子,1 号试样的衍射环相当宽展,而 2 号样品由于颗粒粗得多使其衍射环要细锐些.

图 4 为实验测得的 1 号样品介孔中 Ag 颗粒尺寸分布直方图,采用对数-正态分布函数对两个试样的粒径分布进行拟合,结果是满意的.图 4 中的曲线为拟合曲线,表 2 给出了两试样的平均粒径和标准偏差,可看出统计值与拟合值较为接近.

由图 3 可看出,Ag 粒子为近似球形,大小均匀,弥散分布. 实验还发现,粒子尺寸并不随以后的热处理而增大,具有相当的热稳定性.这与颗粒互不连接有关.

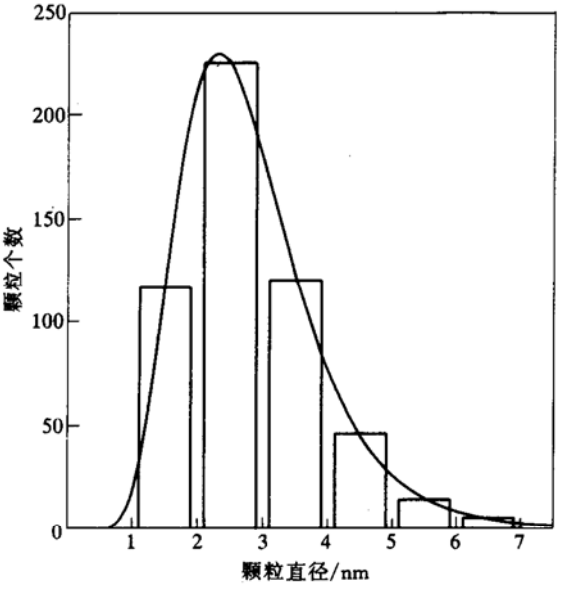


图 4　1 号样的银颗粒尺寸分布直方图
曲线为对数-正态分布函数拟合结果

总之,采用本文的方法,可得均匀细小的 Ag 颗粒分布于介孔固体的各个孔之中,通过浸泡溶液浓度可控制粒径和复合量. 此法同样适用其他基体的介孔固体. 由于所得的 Ag 颗粒尺寸细小均匀,易于氧化,所以在实验中我们发现了一系列的光学新现象,这些结果将另文报道.

表 2　Ag 颗粒的平均直径(d)和标准偏差(σ)

编号	对数-正态分布		统计方法	
	d/nm	σ/nm	d/nm	σ
1	2.3	1.4	2.8	1.1
2	6.3	1.3	6.5	1.5

参　考　文　献

1　IUPAC Manual of Symbols and Terminology. Pure Appl Chem, 1972, 31: 578～579

2　Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. Nature, 1992, 359: 710～712

3　Monnier A, Schnth F, Huo Q, et al. Cooperative formation of inorganicorganic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures. Science, 1993, 261: 1 299～1 303

4　Huo Q, Margolese D I, Clesia U, et al. Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. Nature, 1994, 368: 317～321

5　Peter T T, Malama C, Thomas J P. Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds. Nature, 1994, 368: 321～323

6　Chun-Guey W, Thomas B. Conducting polyaniline filaments in a mesoporous channel host. Science, 1994, 264: 1 757～1 759

7　Nogues J R, Moreshead W V. Porous gel-silica, a matrix for optically active components. J Non-Cryst Solids, 1990, 121: 136～142

8　Coffer J L, Beauchamp G, Zerda T W. Porous silica glass doped with quantum-confined cadmium selenide. J Non-Cryst Solids, 1992, 142: 208～214

9　Komiyama H, Hayashi A, Inoue H. Novel gas detection method by metal-insulator conglomerate. Jpn J Appl Phys, 1985, 24 (4): L269～L271

(1996-03-04 收稿,1996-05-02 收修改稿)