

特约专栏

# 介孔 SiO<sub>2</sub> 负载和包覆的纳米金属颗粒 的制备与研究

吴天斌, 张 鹏, 杨冠英, 韩布兴

(中国科学院化学研究所 北京分子科学国家实验室, 北京 100190)

**摘 要:** 制备了以 SiO<sub>2</sub> 为核、介孔 SiO<sub>2</sub> 为壳的核-壳颗粒负载纳米金属颗粒以及介孔 SiO<sub>2</sub> 壳层包覆 SiO<sub>2</sub> 负载的纳米金属颗粒。结果表明, 十六烷基三甲基溴化胺(CTAB)作为模板剂, 有助于介孔 SiO<sub>2</sub> 壳层包覆 SiO<sub>2</sub> 核的结构形成, 介孔 SiO<sub>2</sub> 壳层的孔径方向垂直于 SiO<sub>2</sub> 核的表面; 在聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的稳定作用下, Pt 纳米颗粒能均匀地分布在介孔 SiO<sub>2</sub> 壳层的表面。单分散 SiO<sub>2</sub> 颗粒经过 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APS)功能化后, 可负载纳米金属颗粒。进一步研究表明, 以 SiO<sub>2</sub> 负载纳米金属颗粒为核, NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, 乙醇和水为分散剂, CTAB 为模板剂, 正硅酸乙酯(TEOS)为硅源, 还能制备介孔 SiO<sub>2</sub> 壳包覆 SiO<sub>2</sub> 负载的纳米金属颗粒, 而且介孔 SiO<sub>2</sub> 壳层的厚度可通过 TEOS 的含量调节。

**关键词:** 纳米金属; 介孔材料; 包覆; 功能化

**中图分类号:** TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2012)01-0008-05

## Preparation and Characterization of Mesoporous Silica-Supported and Encapsulated Nano-Metal Particles

WU Tianbin, ZHANG Peng, YANG Guanying, HAN Buxing

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** Metal nanoparticles supported on the core-shell particles with SiO<sub>2</sub> as core and mesoporous SiO<sub>2</sub> as shell and mesoporous SiO<sub>2</sub>-encapsulated metal nano particles supported on SiO<sub>2</sub> particles were prepared in this work. The results showed that SiO<sub>2</sub> particles as cores could be coated by mesoporous SiO<sub>2</sub> shell with aid of CTAB template and the direction of mesoporous channels was perpendicular to the surface of SiO<sub>2</sub> core. Pt nanoparticles could be homogeneously supported on the surface of mesoporous SiO<sub>2</sub> shell with aid of PVP. SiO<sub>2</sub> particles functionalized with APS could support metal nanoparticles. The further study indicated that the mesoporous SiO<sub>2</sub>-encapsulated metal nanoparticles supported on SiO<sub>2</sub> particles could be prepared with SiO<sub>2</sub> particles-supported metal nanoparticles as cores, NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, ethanol and water as dispersant, CTAB as template and TEOS silica precursor. It was also found that the thickness of mesoporous SiO<sub>2</sub> shell could be controlled by the content of TEOS.

**Key words:** metal nanoparticles; mesoporous materials; encapsulation; functionalization

### 1 前 言

近年来, SiO<sub>2</sub> 基无机材料日益受到人们的重视<sup>[1]</sup>。特别是由于单分散 SiO<sub>2</sub> 颗粒球形度规整, 表面富含羟基, 容易加工制备一些中空材料和负载纳米金属因此备受人们的青睐<sup>[2-3]</sup>。SiO<sub>2</sub> 颗粒表面经过硅烷偶联剂的功能化后, 可以制备以 SiO<sub>2</sub> 为核, 聚合物为壳的核-壳复合材料<sup>[4]</sup>。而且, SiO<sub>2</sub> 核容易刻蚀, 因此可以根据实际

要求得到中空的聚合物材料<sup>[5]</sup>。SiO<sub>2</sub> 表面不仅能负载聚合物材料, 同样还能负载无机多孔的有序材料<sup>[6]</sup>。在 SiO<sub>2</sub> 颗粒表面涂覆有序的介孔分子筛, 是对单分散 SiO<sub>2</sub> 颗粒载体的一种改进。因为这种有序的介孔材料具有纳米孔道、高的比表面积、高的孔穴度和有序可调的尺寸, 在吸附、分离和催化方面具有广阔的应用前景<sup>[7-10]</sup>。单分散 SiO<sub>2</sub> 经过功能化后, 还可负载纳米金属颗粒, 在催化反应中有广泛的应用<sup>[11]</sup>。但是, 纳米金属颗粒只存在于 SiO<sub>2</sub> 的表面, 在催化反应中稳定较差, 容易造成催化剂的失活, 解决这一问题的有效方法是将纳米金属颗粒进行再固定<sup>[12]</sup>。最近研究表明, 纳米 Au 颗粒通过硅烷偶联剂负载在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 为核, SiO<sub>2</sub> 为壳的微球表面, 然后在 SiO<sub>2</sub> 壳表面包覆介孔的 SiO<sub>2</sub> 涂层, 这种催化剂对 4-

收稿日期: 2011-11-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20973177)

作者简介: 吴天斌, 男, 1970 年生, 博士, 副研究员

通信作者: 韩布兴, 男, 1957 年生, 研究员, 博士生导师

硝基苯酚的还原和苯乙烯的环氧化具有很好的催化性能<sup>[13]</sup>。但是, 这种催化剂的制备方法比较复杂。本文通过简便的方法, 制备了以 SiO<sub>2</sub> 为核, 介孔 SiO<sub>2</sub> 为壳的核-壳颗粒负载纳米金属颗粒(SiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub>-M, M 为纳米金属颗粒)和介孔 SiO<sub>2</sub> 壳层包覆 SiO<sub>2</sub> 负载纳米金属颗粒(SiO<sub>2</sub>-M@mSiO<sub>2</sub>, M 为纳米金属颗粒)。这些介孔材料负载或包覆的纳米金属颗粒在催化反应中具有潜在的应用前景。

## 2 实验

### 2.1 实验用试剂

正硅酸乙酯 (TEOS, AR)、聚乙烯吡咯烷酮 K30 (PVP, AR)、NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (25%, AR)、乙醇 (AR)、甲醇 (AR)、十六烷基三甲基溴化胺 (CTAB, AR) 和硼氢化钠 (NaBH<sub>4</sub>, AR) 购于北京化学试剂公司。3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APS, AR) 购于北京申达精细化工公司。HPtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O (AR), HAuCl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O (AR) 和 RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (AR) 购于沈阳市金科试剂厂。实验用水均为去离子水。

### 2.2 SiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub>-M 的制备

#### 2.2.1 Pt 纳米颗粒的制备

制备 Pt 纳米颗粒方法参照文献 [14]。将 0.027 2 g PVP 溶于 40 mL 水和 360 mL 甲醇混合溶液中, 再加入 22.3 mL HPtCl<sub>6</sub> 水溶液 (10.785 mmol/L), 在 90 °C 油浴中搅拌回流 3 h, 得到黑色 Pt 纳米颗粒悬浮液, 冷却备用。

#### 2.2.2 介孔 SiO<sub>2</sub> 壳包覆 SiO<sub>2</sub> 核颗粒的制备

介孔 SiO<sub>2</sub> 壳包覆 SiO<sub>2</sub> 核颗粒的制备参照文献 [6]。6 mL TEOS 加入到 6.5 mL NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (28%, 质量分数), 7 mL 去离子水和 100 mL 乙醇的混合溶液中, 室温下搅拌 5 h, 得到单分散 SiO<sub>2</sub> 颗粒悬浮液。然后取出 50 mL 悬浮液, 依次加入 100 mL 水、2.5 mL 乙醇和 0.6 g CTAB, 搅拌 30 min 后, 逐滴加入 1.25 mL TEOS 和 5 mL 乙醇的混合溶液, 搅拌 24 h 后再陈化 48 h。然后将悬浮物离心分离, 用水洗涤 3 次, 在 70 °C 下真空烘干, 最后在 550 °C 下煅烧 5 h, 得到核-壳结构的介孔 SiO<sub>2</sub> 壳包覆 SiO<sub>2</sub> 核颗粒 (SiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub>)。

#### 2.2.3 SiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub>-Pt 的制备

将 0.2 g SiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub> 颗粒超声分散在 33 mL Pt 纳米颗粒悬浮液中, 搅拌 40 min, 离心分离, 上层透明, 下层为深灰色沉淀, 表明 Pt 纳米颗粒完全负载, 用水离心洗涤沉淀 3 次, 然后在 70 °C 下真空烘干得到 SiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub>-Pt 颗粒。

### 2.3 SiO<sub>2</sub>-M@mSiO<sub>2</sub> 的制备

#### 2.3.1 单分散 SiO<sub>2</sub> 颗粒的制备及其 -NH<sub>2</sub> 的功能化

将 6 mL TEOS 加入到 6.5 mL NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (28%, 质

量分数), 7 mL 去离子水和 100 mL 乙醇的混合溶液中, 室温下搅拌 5 h, 将得到的 SiO<sub>2</sub> 颗粒离心处理, 分别用乙醇和水离心洗涤 2 次, 然后在 100 °C 下干燥。将干燥后的 1 g SiO<sub>2</sub> 超声分散在 100 mL 甲苯中, 搅拌下加入 1.2 g APS, 加热至 110 °C 回流 24 h, 然后将悬浮物离心处理, 分别用甲苯和乙醇离心洗涤 2 次, 最后在 100 °C 下干燥得到 -NH<sub>2</sub> 功能化的 SiO<sub>2</sub> 颗粒, 命名为 SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>。

#### 2.3.2 单分散 SiO<sub>2</sub> 颗粒负载纳米金属颗粒

一定量的 SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> 颗粒超声分散在 40 mL 水中, 加入一定量的金属前驱体溶液 (HAuCl<sub>4</sub> 或 RuCl<sub>3</sub> 的水溶液), 室温下搅拌 30 min, 加入 10 mL 溶有一定量 NaBH<sub>4</sub> 的冰水溶液, 反应 1 h 后, 将悬浮液离心处理, 得到的沉淀用水洗涤 3 次, 然后在 70 °C 下真空烘干得到 SiO<sub>2</sub> 颗粒负载纳米金属颗粒, 命名为 SiO<sub>2</sub>-M (M: Au 或 Ru 纳米粒子)。

#### 2.3.3 介孔 SiO<sub>2</sub> 壳层包覆 SiO<sub>2</sub> 颗粒负载的纳米金属颗粒

将 0.2 g SiO<sub>2</sub>-M 颗粒超声分散在 40 mL 水中, 依次加入 0.5 mL NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (28%, 质量分数), 15 mL 乙醇和 0.2 g CTAB, 室温下搅拌 30 min, 逐滴加入 5 mL 溶有一定量 TEOS 乙醇的溶液, 搅拌 24 h 后, 再陈化 48 h。然后将悬浮物离心分离, 并用水洗涤 3 次, 在 70 °C 下真空烘干, 最后 550 °C 煅烧 5 h, 得到 SiO<sub>2</sub>-M@mSiO<sub>2</sub> (M: Au 或 Ru 纳米粒子)。

## 2.4 表征

通过电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES, Vista-MPX) 测试核-壳颗粒中纳米金属的含量, 采用 JEOL 2010 透射电子显微镜观测颗粒的微观形貌, SiO<sub>2</sub> 颗粒的红外光谱通过 Bruker Tensor 27 光谱仪进行测试。

## 3 结果与讨论

### 3.1 以 SiO<sub>2</sub> 为核, 介孔 SiO<sub>2</sub> 为壳的核-壳颗粒负载纳米金属颗粒

以 SiO<sub>2</sub> 为核, 介孔 SiO<sub>2</sub> 为壳负载 Pt 纳米金属粒子的制备流程如图 1 所示, 单分散 SiO<sub>2</sub> 颗粒在 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, 乙醇和水为分散剂, CTAB 为模板剂, TEOS 为硅源的作用下被介孔 SiO<sub>2</sub> 壳包覆。然后在 PVP 的保护下, 实现核-壳 SiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub> 颗粒对 Pt 纳米颗粒的负载, 得到 SiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub>-Pt。

图 2a 为介孔 SiO<sub>2</sub> 壳包覆 SiO<sub>2</sub> 颗粒为核的透射电镜图片。从图看出, SiO<sub>2</sub> 核的粒径约为 350 nm, 在 SiO<sub>2</sub> 核表面均匀包覆多孔的 SiO<sub>2</sub> 壳层, 其厚度约为 50 nm。另外发现, SiO<sub>2</sub> 壳层的孔径方向 (如图中箭头方向) 垂

直于  $\text{SiO}_2$  核的表面, 这与文献报道结果一致<sup>[6]</sup>。

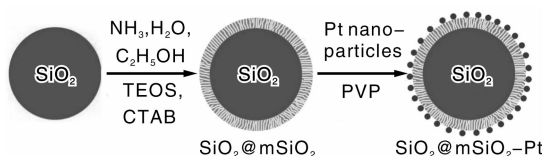


图 1 核-壳  $\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$  颗粒负载 Pt 纳米金属粒子的示意图

Fig. 1 The illustration of core-shell  $\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$  particles-supported Pt nanoparticles

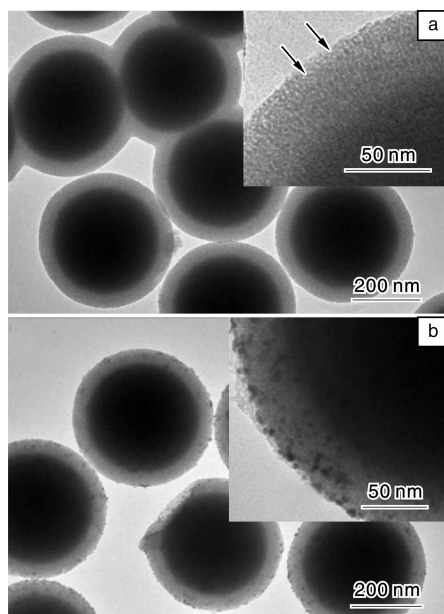


图 2 (a)  $\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$  颗粒和 (b)  $\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2\text{-Pt}$  颗粒的透射电镜图

Fig. 2 TEM images of (a)  $\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$  particles and (b)  $\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2\text{-Pt}$  particles. Insets of (a) and (b) are enlarged TEM images

图 2b 为  $\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$  负载 Pt 纳米颗粒的透射电镜照片。此图表明, Pt 纳米颗粒均匀分散在介孔  $\text{SiO}_2$  壳层的表面, 粒径约为 5 nm, 因为 PVP 不仅是 Pt 纳米颗粒的稳定剂, 能使 Pt 纳米颗粒均匀、稳定地分散在介质中, 而且, PVP 对  $\text{SiO}_2$  颗粒也能起到很好的稳定作用。 $\text{SiO}_2$  颗粒表面的羟基 ( $-\text{OH}$ ) 和 PVP 中的羰基 ( $-\text{CO}$ ) 能够形成强的氢键, 因而 PVP 稳定的 Pt 纳米颗粒能吸附在  $\text{SiO}_2$  颗粒的表面。通过 ICP-AES 测试, Pt 纳米在  $\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2\text{-Pt}$  中的含量约为 2% (质量分数)。

### 3.2 介孔 $\text{SiO}_2$ 壳包覆 $\text{SiO}_2$ 负载的纳米金属颗粒

介孔  $\text{SiO}_2$  壳包覆  $\text{SiO}_2$  负载纳米金属颗粒的制备过程如图 3 所示。首先用 APS 使单分散  $\text{SiO}_2$  颗粒功能化, 得到  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$  颗粒, 然后负载金属离子, 在还原剂  $\text{NaBH}_4$  的作用下得到  $\text{SiO}_2\text{-M}$  ( $M$ : Au 或 Ru 纳米粒子) 颗

粒, 最后以  $\text{SiO}_2\text{-M}$  颗粒为种子,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、乙醇和水为分散剂, CTAB 为模板剂, TEOS 为硅源制备介孔  $\text{SiO}_2$  壳包覆  $\text{SiO}_2$  负载纳米金属颗粒 ( $\text{SiO}_2\text{-M}@m\text{SiO}_2$ )。

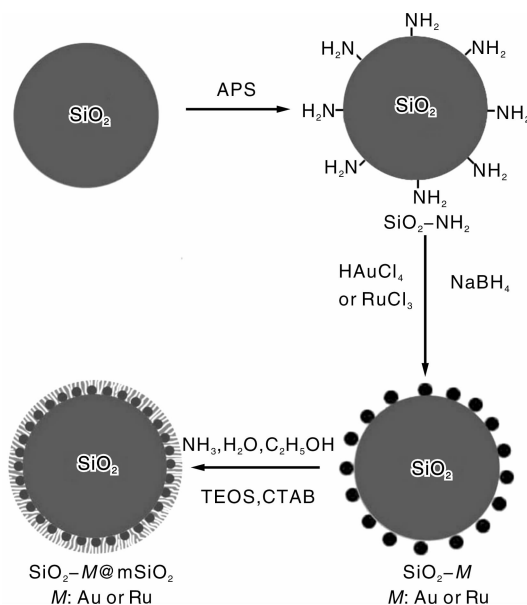


图 3 介孔  $\text{SiO}_2$  壳包覆  $\text{SiO}_2$  负载纳米金属颗粒的示意图

Fig. 3 The illustration of mesoporous  $\text{SiO}_2$ -encapsulated metal nanoparticles supported by  $\text{SiO}_2$  particles

图 4 给出了  $\text{SiO}_2$  颗粒功能化前后的红外光谱图。 $3421\text{ cm}^{-1}$  和  $1630\text{ cm}^{-1}$  分别是  $\text{SiO}_2$  颗粒表面羟基和水分子的特征吸收峰,  $1103\text{ cm}^{-1}$  的红外吸收峰主要归属于 Si-O 键的伸缩振动峰,  $955\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰归属于 Si-OH 的伸缩振动峰。APS 功能化  $\text{SiO}_2$  颗粒后, 在红外光谱图上有新的峰产生,  $2982\text{ cm}^{-1}$  归属于 C-H 的伸缩振动峰,  $-\text{NH}_2$  官能团的峰没有出现, 可能是因为硅醇和吸附的水分子干扰所致, 表明  $\text{SiO}_2$  颗粒表面已经被 APS 功能化, 这为后面负载金属前驱体离子提供了条件。

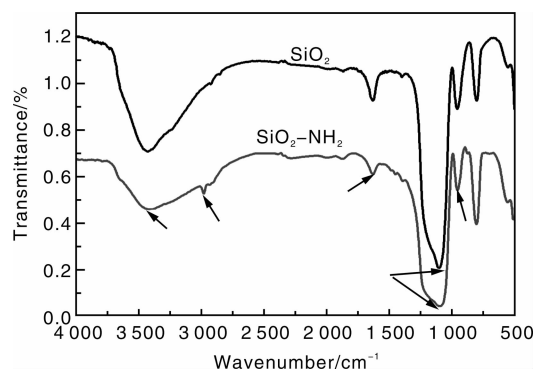


图 4  $\text{SiO}_2$  颗粒被 APS 功能化前后的红外光谱图

Fig. 4 FTIR spectra of  $\text{SiO}_2$  particles before and after surface functionalization with APS

APS 功能化  $\text{SiO}_2$  颗粒表面后, 表面上具有  $-\text{NH}_2$  官能团, 能负载金属前驱体的阳离子, 在还原剂  $\text{NaBH}_4$  的作用下, 实现  $\text{SiO}_2$  对纳米金属颗粒的负载。图 5a 为  $\text{SiO}_2$  负载 Ru 纳米颗粒的透射电镜图, Ru 纳米颗粒均匀分散在  $\text{SiO}_2$  颗粒表面, 粒径约为 6 nm, 通过 ICP-AES 测试, Ru 在  $\text{SiO}_2$ -Ru 中的含量约为 0.5% (质量分数)。由于 Ru 纳米颗粒只存在于  $\text{SiO}_2$  的表面, 在催化反应中不易稳定, 容易造成催化剂的失活, 为了避免这种不利的因素, 一个有效的方法是将纳米金属颗粒进行再固定。图 5b 为介孔  $\text{SiO}_2$  壳包覆  $\text{SiO}_2$  负载 Ru 纳米颗粒的透射电镜图, 从图可知,  $\text{SiO}_2$  颗粒负载的 Ru 纳米颗粒完全被介孔  $\text{SiO}_2$  壳层包覆, 壳层的厚度约为 38 nm。 $\text{SiO}_2$  壳层上的介孔为催化反应的反应物和产物扩散提供了通道, 这有利于催化反应的进行。

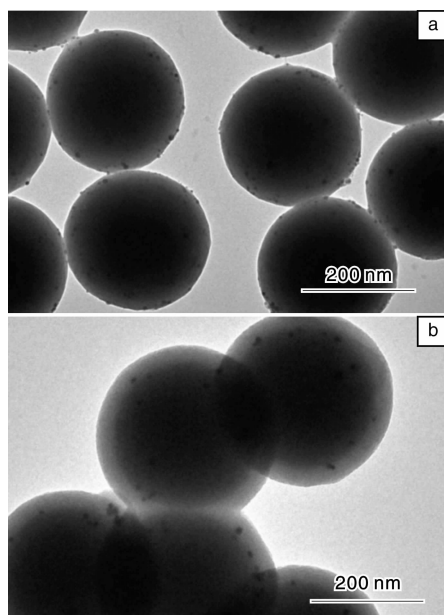


图5 (a)  $\text{SiO}_2$ -Ru 颗粒和 (b)  $\text{SiO}_2$ -Ru@m $\text{SiO}_2$  颗粒的透射电镜图

Fig. 5 TEM images of (a)  $\text{SiO}_2$ -Ru particles and (b)  $\text{SiO}_2$ -Ru@m $\text{SiO}_2$  particles

通过这种方法, 介孔  $\text{SiO}_2$  壳层不仅能包覆  $\text{SiO}_2$  负载 Ru 纳米颗粒, 而且还能对其它纳米金属颗粒进行包覆。图 6a 为介孔  $\text{SiO}_2$  壳包覆  $\text{SiO}_2$  负载 Au 纳米颗粒的透射电镜图, 图中表明, Au 纳米颗粒完全介于  $\text{SiO}_2$  核和介孔  $\text{SiO}_2$  壳层之间,  $\text{SiO}_2$  壳层的厚度约为 40 nm, Au 的粒径约为 9 nm。通过 ICP-AES 测试, Au 在  $\text{SiO}_2$ -Au@m $\text{SiO}_2$  中的含量约为 0.6% (质量分数)。同样可见  $\text{SiO}_2$  壳层上有很多介孔, 有利于催化反应中反应物和产物的扩散。另外, 这种方法还可以通过硅源 (TEOS) 的加入量调节介孔  $\text{SiO}_2$  壳层的厚度。图 6b 为 TEOS 浓度较低

时  $\text{SiO}_2$ -Au@m $\text{SiO}_2$  的透射电镜图。纳米 Au 颗粒同样被介孔  $\text{SiO}_2$  壳层包覆, 对比图 6a 和图 6b 可知, TEOS 浓度较低时介孔  $\text{SiO}_2$  壳层的厚度明显减小, 只有 10 nm。

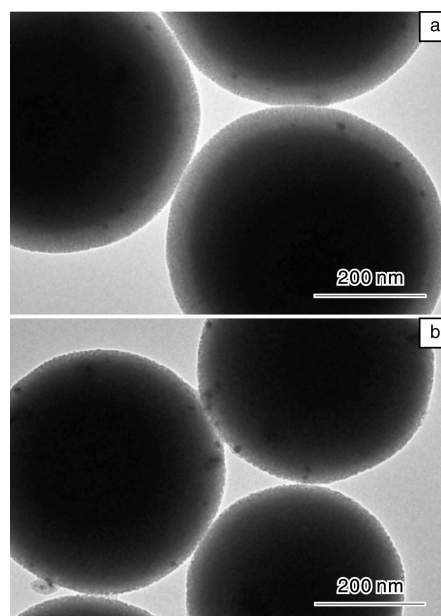


图6  $\text{SiO}_2$ -Au@m $\text{SiO}_2$  颗粒的透射电镜图: (a) TEOS 加入量为 0.15 mL, (b) TEOS 加入量为 0.08 mL

Fig. 6 TEM images of  $\text{SiO}_2$ -Au@m $\text{SiO}_2$  particles: (a) TEOS 0.15 mL and (b) TEOS 0.08 mL

## 4 结 论

本研究制备了以  $\text{SiO}_2$  为核, 介孔  $\text{SiO}_2$  为壳的核-壳颗粒负载的纳米金属颗粒和介孔  $\text{SiO}_2$  壳包覆  $\text{SiO}_2$  负载的纳米金属颗粒。纳米金属颗粒能均匀地分散在介孔  $\text{SiO}_2$  壳层的表面和内部。PVP 有助于介孔  $\text{SiO}_2$  壳层表面负载 Pt 纳米颗粒。模板剂 CTAB 使 TEOS 在  $\text{SiO}_2$  为核的表面水解产生介孔的  $\text{SiO}_2$  壳层, 而且孔径的方向垂直于  $\text{SiO}_2$  核的表面。APS 功能化  $\text{SiO}_2$  后, 能够负载 Ru 和 Au 的纳米颗粒, 而且还能实现介孔  $\text{SiO}_2$  壳层包覆  $\text{SiO}_2$  负载的纳米金属颗粒。介孔  $\text{SiO}_2$  壳层的厚度可通过 TEOS 的含量调节。这种介孔材料包覆的纳米金属颗粒在催化反应中具有潜在应用。

## 参考文献 References

- [1] Zou H, Wu S S, Shen J. Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications[J]. *Chemical Reviews*, 2008, 108(9): 3 893 - 3 957.
- [2] Arnal P M, Weidenthaler C, Schuth F. Highly Monodisperse Zirconia-Coated Silica Spheres and Zirconia/Silica Hollow Spheres with Remarkable Textural Properties[J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(11): 2 733 - 2 739.

