

Ag/SBA-15 纳米复合材料的超临界流体 沉积法制备、性能表征和催化特征

银建中¹, 张传杰¹, 徐琴琴¹, 王爱琴²

(1. 大连理工大学 化工学院, 大连 116012; 2. 中国科学院 大连化学物理研究所, 大连 116023)

摘要: 用超临界流体沉积法以无机盐为前驱物制备纳米复合材料. 超临界二氧化碳为溶剂, 乙醇或乙二醇为共溶剂, AgNO_3 为前驱物, SBA-15 为载体, 在 50°C 、 $23 \sim 25\text{MPa}$ 、 $3 \sim 24\text{h}$ 条件下制备担载型纳米复合材料. 反应结束后, 经焙烧、还原处理, 可得到 Ag/SBA-15 纳米复合材料. 经 XRD、TEM 表征发现, 担载的 Ag 纳米粒子分散均匀, 粒径范围 $3 \sim 7\text{nm}$; 纳米线宽度 $5 \sim 9\text{nm}$, 长度由十几纳米到几微米, 分散性较好. 实验研究表明, 超临界流体沉积法是制备纳米复合材料的有效方法, 选择合适的共溶剂可以用超临界二氧化碳溶解无机盐. 选择合适的沉积条件可以控制复合材料中金属相的形态. 对制备的复合材料进行催化活性评价表明, 300°C 下 CO 选择氧化反应可以完全转化.

关键词: 超临界流体沉积; 无机盐; 共溶剂; SBA-15; 纳米复合材料

中图分类号: O643, TB33

文献标识码: A

Preparation, Characterization and Catalysis Properties of Ag/SBA-15 Nanocomposite by Supercritical Fluid Deposition

YIN Jian-Zhong¹, ZHANG Chuan-Jie¹, XU Qin-Qin¹, WANG Ai-Qin²

(1. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China; 2. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: Ag/SBA-15 nanocomposite was prepared by supercritical fluid deposition (SCFD) method, with AgNO_3 as the precursor and ethanol or glycol as the cosolvent. AgNO_3 was firstly deposited onto the SBA-15 support at 50°C , $23\text{--}25\text{MPa}$, and reacted for $3\text{--}24\text{h}$. The resultant composite was then subjected to calcination and reduction treatment for obtaining Ag/SBA-15 nanocomposite. Characterizations with XRD and TEM show that Ag nanoparticles (with sizes of $3\text{--}7\text{nm}$) or nanowires ($5\text{--}9\text{nm}$ in width and tens of nanometers to several micrometers in length) are formed in the nanochannels of SBA-15 support. It is demonstrated that SCFD is a green and effective method for preparation of nanocomposite. With the aid of cosolvent, the supercritical carbon dioxide can dissolve the inorganic metallic salts. Moreover, the morphologies of the nanocomposite can be controlled to some extent by selecting the deposition conditions. A catalytic test on the Ag/SBA-15 nanocomposite shows that the sample has a moderate activity, with the complete conversion of CO at 300°C .

Key words: supercritical fluid deposition; inorganic metallic salts; cosolvent; SBA-15; nanocomposite

超临界流体沉积 (Supercritical Fluid Deposition, SCFD) 是近年来发展的一种制备纳米复合材料方法^[1]. 它克服了其它方法的缺点, 充分利用超临界 CO_2 的溶剂特性、零表面张力、高扩散性, 将前驱物溶解并运输到基材或多孔材料的孔道内部, 经过简单的泄压、还原处理, 即得到担载金属的纳米复合材料^[2].

Erkey 和 Zhang 等^[3-7] 分别以碳气凝胶、碳黑、硅凝胶、二氧化硅、氧化铝和 Nafion112 为基材, 以 $\text{PtMe}_2(\text{cod})$ 、 $\text{Ru}(\text{acac})_3$ 和 $\text{Ru}(\text{cod})(\text{tmhd})_2$ 做前驱物, 用 SCFD 法成功合成了担载 Pt 和 Ru 的纳米复合材料. Yoda 等^[8] 用 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 做前驱物, SA 做基材, 制备 Pt/SA 纳米复合材料, 最大 Pt 含量 $1.59\text{wt}\%$. Ye

等^[9,10]用 SCFD 法在多壁碳纳米管内分别沉积金属 Pd、Rh、Ru 纳米颗粒。除了在介孔材料内部担载单金属外,Yen 等^[11]尝试用该方法制备负载双金属复合材料。在 200℃、25MPa 条件下,碳纳米管内负载了 Pt-Ru、Pt-Cu、Pt-Au、Pt-Pd 以及 Pt-Ni 双金属纳米粒子,粒径范围 2.8~9.3nm。目前 SCFD 法用的前驱物几乎都是有机金属化合物,为此,徐琴琴等^[12]以无机盐 Cu(NO₃)₂ 为前驱物制备了 Cu/SBA-15 纳米复合材料。

Ag 是很好的催化剂材料,是催化剂制备的研究热点。本工作以 AgNO₃ 为前驱物,以超临界 CO₂ (Supercritical Carbon Dioxide, SCCO₂) 为溶剂,乙醇和乙二醇为共溶剂(无机盐在纯 SCCO₂ 中不溶解),用 SCFD 法制备 Ag/SBA-15 纳米复合材料。

1 实验方法

1.1 实验材料

CO₂ 气体(纯度>99%,大连光明气体有限公司);共溶剂乙醇(分析纯,天津市富宇精细化工有限公司);SBA-15 载体(中科院大连化学物理研究所制备,基本参数如下:比表面积 815m²/g;比体积 1.20 cm³/g;平均孔径 5.65nm);前驱物 AgNO₃(分析纯,美国领先化学品公司)。

1.2 实验装置和流程

实验装置流程如图 1 所示。实验前将 SBA-15 于 100℃ 干燥 24h,配制浓度为 0.5 mol%~1.0 mol% AgNO₃乙醇溶液。加入反应器(本实验室自制),放磁搅拌子。放置 150~300mg SBA-15(与反应器底部保持一定距离)。设定烘箱(DHG-9240A,上海一恒科技有限公司)温度开始加热,1h 后用注塞泵(2Z-X,杭州之江石化装备有限公司)向反应器中注入 CO₂ 至所需压力,关闭反应器,沉积 3~24h 后,由计量阀缓慢泄压。实验结束后,将得到的 AgNO₃/SBA-15 复合材料,在 400℃ 下焙烧 12h 后,在 400℃ 下加氢气还原 2h,氢气流速 20mL/min。即可获得担载 Ag 纳米粒子、纳米线的复合材料。

1.3 分析与表征

用透射电镜(TEM,TecnaiG2 20 S-Twin)对 Ag/SBA-15 进行表征,观察载体上金属纳米结构的形态、

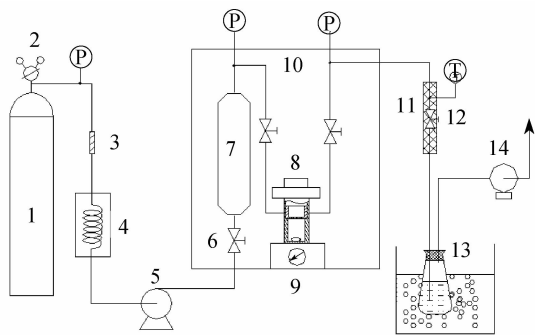


图 1 SCFD 实验装置示意图

Fig.1 Schematic of SCFD setup

1. CO₂ cylinder; 2. Regulator; 3. Filter; 4. Cold trap; 5. High-pressure pump; 6. Needle valve; 7. Surge tank; 8. Reactor; 9. Magnetic stirrer; 10. Oven; 11. Heating tape; 12. Metering valve; 13. Gas collector; 14. Gas test meter; T: Thermal couple; P: Pressure gauge

尺寸、分布和分散情况。

1.4 XRD 分析

用 X 射线衍射仪(XRD,X-Pert Pro)对 Ag/SBA-15 进行表征,Cu K α 靶线, $\lambda=1.5418\text{\AA}$,管电压 40kV,管电流 30 mA,扫描范围 $2\theta=20^{\circ}\sim80^{\circ}$,扫描时间 5°/min。

2 结果与讨论

2.1 Ag/SBA-15 纳米复合材料的制备与表征

实验条件如表 1 所示,温度 50℃,压力 23~25MPa,选用共溶剂乙醇和乙二醇。质量差为沉积前后载体 SBA-15 的质量变化量。

样品 1 的 XRD 图谱如图 2 所示,从图中可以观察到 4 个明显的衍射峰 $2\theta=38.2^{\circ}$ 、 44.2° 、 64.4° 、 77.1° 。这四个衍射峰分别对应于金属 Ag 的(111)、(200)、(220)和(311)晶面。证明在 Ag/SBA-15 复合材料中,Ag 为金属态,测量 XRD 衍射峰的半峰宽,通过谢乐公式计算得到粒径为 7.2nm。

图 3 为沉积前 SBA-15 的 TEM 图像。由图可见其内部孔道的有序取向结构。氮气吸附实验测得平均孔径为 5.7nm。右上角的横截面图表明,SBA-15 为高度有序的六边形直孔结构。图 4 为沉积后的 TEM 照片,

表 1 SCFD 法制备 Ag/SBA-15 的实验条件
Table 1 The experimental condition of Ag/SBA-15 prepared by SCFD

| Sample | Support SBA-15 amount/mg | AgNO ₃ amount /mg | Cosolvent/mL | | Deposition time/h | Mass variation/mg |
|--------|-----------------------------|---------------------------------|--------------|--------|----------------------|----------------------|
| | | | Ethanol | Glycol | | |
| 1 | 300 | 300 | 13 | 0 | 19 | 112 |
| 2 | 150 | 300 | 13 | 0 | 3 | 124 |
| 3 | 300 | 300 | 1.5 | 1.5 | 24 | 157 |

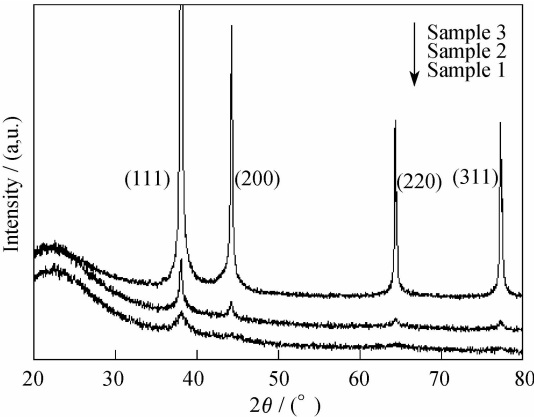


图 2 Ag/SBA-15 的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of Ag/SBA-15 samples

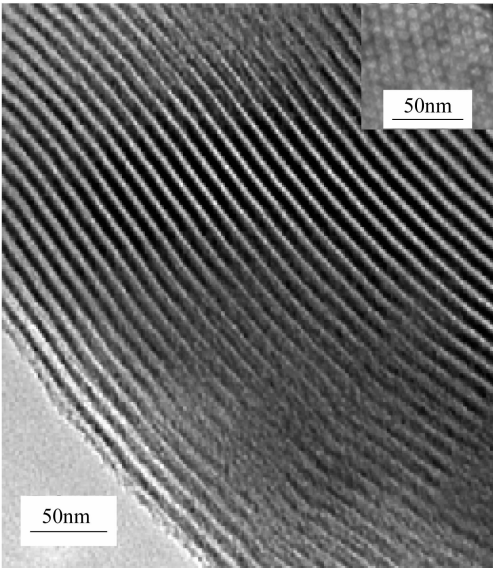


图 3 SBA-15 的 HRTEM 照片(右上角为横断面图形)
Fig. 3 HRTEM images of SBA-15 (Inset presents cross section image)

可以看出,Ag 纳米粒子均匀地分散在 SBA-15 的孔道中.经统计测量,平均粒径为5.6nm,与载体孔径相当,小于由 XRD 图近似计算所得粒径.沉积前后载体质量变化量为 112mg,则 Ag 的负载量为19.23%.图 4 (a)中 Ag 纳米粒子嵌在纳米孔道内部,粒子分散均匀,负载的金属量较多,而且 SBA-15 的孔道结构清晰可见,表明沉积过程中,基材 SBA-15 的结构形貌没有发生明显改变,保持了 SBA-15 孔道的高度有序结构.从图 4(a)的局部放大图可清楚观察到 SBA-15 的孔道结构,Ag 粒子镶嵌在纳米孔道内部.由图 4(b)也可观察到 Ag 纳米粒子的分散状况.需要指出,在载体外表面并未发现较大的金属颗粒,这是其它制备方法很难克服的^[13].由于超临界流体表面张力为零,使得前驱物更易扩散到多孔狭缝之中,并与孔道表面产生较强的吸附作用. SBA-15 孔道的限制作用,避免了因高温焙烧和高温还原所引起的粒子团聚.

为进一步探讨前驱物浓度对所沉积粒子结构的影响,在24.1~25.0MPa、50℃, 150mg SBA-15、300mg AgNO₃ 和乙醇为共溶剂,沉积时间 3h 条件下做对比实验.图 5 为所得复合材料的 HRTEM 照片.从图中可清楚看到纳米粒子(粒径为 3~7nm)均匀地分散在孔道中.证明同样可以得到粒径小、高度分散的纳米复合材料,由图 2 的 XRD 表征结果可知,担载的金属为 Ag.与图 4 不同的是,当把前驱物与载体的质量比提高一倍时,沉积时间可以大大缩短(由 19h 减少为 3h).原因在于后者前驱物的浓度相对高,扩散推动力大.可见,对于 SCFD 法而言,前驱物浓度是影响复合材料制备的重要参数.

为了获得较高的前驱物浓度,势必要求前驱物在 SCCO₂ 中的溶解度足够大. AgNO₃ 在乙二醇中的溶解度是在乙醇中溶解度的 11 倍^[14],实验在 SCCO₂ + AgNO₃ 系统中用1.5mL 乙醇和1.5mL 乙二醇混合物为共溶剂,以提高 AgNO₃ 在 SCCO₂ 中的溶解度,效果非常理想.在23.4~23.7MPa、50℃、24h 条件下,前驱物和基材质量都为 300mg,制得 Ag/SBA-15 复合材料,其 HRTEM 照片如图 6 所示.结果发现孔道内有较多的纳米线,线宽约为 5~10nm,长度可达几微米,载体的质量变化量为 157mg,金属含量达25.04%.纳米线沿着孔道生长,并随孔道弯曲而弯曲,分布较均匀.分析原因认为,少量乙二醇加入显著提高了 AgNO₃ 在 SCCO₂ 中的溶解度,使前驱物有效浓度增加,进而扩大了传质推动力,更多AgNO₃ 进入 SBA-15 孔道内,

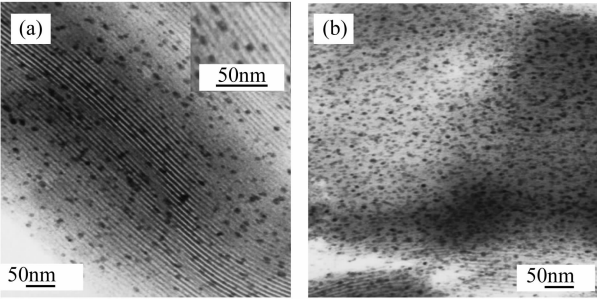


图 4 Ag/SBA-15 的 HRTEM 照片(Sample 1)
Fig. 4 HRTEM images of Ag/SBA-15(Sample 1)
(a) Ag particles in SBA-15 channels; (b) Ag particles distribution

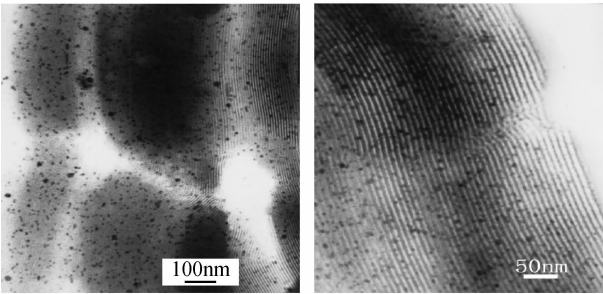


图 5 Ag/SBA-15 的 HRTEM 照片(Sample 2)
Fig. 5 HRTEM images of Ag/SBA-15 (Sample 2)

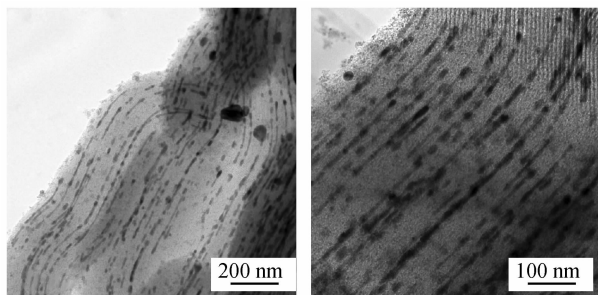


图6 Ag/SBA-15 的 HRTEM 照片 (Sample 3)

Fig. 6 HRTEM images of Ag/SBA-15 (Sample 3)

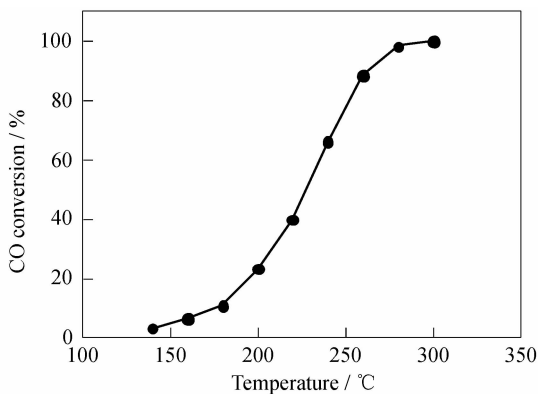


图7 Ag/SBA-15 对 CO 选择氧化反应的催化性能

Fig. 7 Catalysis reaction of Ag/SBA-15 for CO selective oxidation

并因孔道的限制作用而聚集成线状结构. 可见选择合适的共溶剂, 可用 SCCO₂ 溶解无机盐并控制其溶解度大小, 除压力、温度和时间外, 前驱物和载体的质量比, 共溶剂及其用量是影响 SCFD 法制备复合材料的重要因素.

2.2 催化特征

通过 CO 选择性氧化实验, 评价 Ag/SBA-15 的催化活性. 评价实验在常压固定床微型反应器中进行. 反应气组成为 CO: O₂: He = 1: 1: 98 (体积比), 总流速 20 mL/min, 空速 20000 mL · g_{cat}⁻¹ · h⁻¹. 原料气和尾气的组成用 HP6890 型气相色谱仪在线分析, 采用 TDX-01 色谱柱进行分离气体, He 为载气, TCD 检测, 工作站控制采样过程并进行数据处理.

催化反应前对 Ag/SBA-15 进行 400°C 氧气处理 30 min, 后通入 CO 和 O₂ 的混合气进行反应. 实验结果显示, SBA-15 载体对 CO 选择氧化反应无任何活性, 反应的活性中心为 Ag 物种. 图 7 为 Ag/SBA-15 催化剂上 CO 选择氧化反应的选择性随反应温度变化曲

线. 可以看出, 130°C 时就可使 CO 发生氧化反应. 随着温度升高, CO 转化率成单调递增趋势. 270°C 时, CO 转化率为 98%. 300°C 时达到 100%.

3 结论

超临界流体沉积法是制备担载型纳米复合材料的有效手段. 选择乙醇或者乙二醇为共溶剂可以用超临界 CO₂ 溶解前驱物 AgNO₃. 通过改变操作条件, 可以实现 Ag/SBA-15 纳米复合材料的可控制备. TEM 和 XRD 表征发现, 金属相的形貌可以是纳米线、纳米颗粒、纳米棒或者纳米颗粒 + 纳米线等. 对制备的复合材料进行催化活性评价表明, 300°C 下 CO 选择氧化反应可以完全转化.

参考文献:

- [1] Watkins J J, McCarthy T J. *Chem. Mater.*, 1995, **7** (11): 1991-1994.
- [2] 徐琴琴, 银建中, 肖敏, 等. 化学通报, 2007, **70** (3): 188-194.
- [3] Saquing C, Cheng T-T, Aindow M, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108** (23): 7716-7722.
- [4] Zhang Y, Kang D, Saquing C, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44** (11): 4161-4164.
- [5] Zhang Y, Erkey C. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44** (14): 5312-5317.
- [6] Zhang Y, Kang D, Aindow M, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109** (7): 2617-2624.
- [7] Haji S, Zhang Y, Kang D, et al. *Catal. Today*, 2005, **99** (3-4): 365-373.
- [8] Yoda S, Takebayashi Y, Sugeta T, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, 2004, **350** (15): 320-325.
- [9] Ye X R, Lin Y H, Wang C M, et al. *J. Mater. Chem.*, 2004, **14** (5): 908-913.
- [10] Ye X R, Lin Y H, Wai C M. *Chem. Commun.*, 2003, **9** (5): 642-643.
- [11] Yen C H, Shimizu K, Lin Y Y, et al. *Energy Fuels*, 2007, **21** (4): 2268-2271.
- [12] 徐琴琴. 超临界流体沉积法制备纳米复合材料. 大连理工大学硕士论文, 2007.
- [13] Huang M H, Choudrey A, Yang P D. *Chem. Commun.*, 2000, **6** (12): 1063 - 1064.
- [14] 天津市化工研究院等编. 无机盐工业手册, 第一版. 北京, 化学工业出版社, 1979: 878-884.