

摘要

有机官能化周期性介孔有机氧化硅材料 (PMOs), 因其修饰的有机基团具有化学活性, 若将其作为复合材料主体, 通过物理或化学方法将纳米粒子客体负载于其介孔孔道中, 可以得到纳米客体/介孔氧化硅复合材料, 这种复合材料具有多孔性、高比表面积和可调变的纳米孔道, 是一种性能优异的材料。本论文以三嵌段共聚物 P123 为模板剂, 在酸性条件下通过双-(三乙氧基硅基)乙烷 (BTESE) 水解缩聚获得 PMOs 材料, 经过后接枝法分别将十八烷基三甲氧基硅烷 ($C_{18}TMS$) 修饰于 PMOs 材料外表面, 氨丙基三甲氧基硅烷 (APTMS) 修饰于 PMOs 孔道内表面, 然后在氯金酸溶液中浸渍吸附氯金酸, 最后利用低温氢气还原制备纳米金颗粒负载的 PMOs 复合材料 (Au/PMOs), 并应用 XRD、TEM、FT-IR、固体核磁共振 (CP-MAS NMR)、 N_2 吸附-脱附、元素分析等方法表征有机基团修饰的效果、研究修饰对介孔有序度、孔结构的影响和制备条件对纳米金颗粒在 PMOs 孔道内分布状态的影响。

研究表明, 氨丙基以共价键方式与骨架相连, 骨架内的硅碳共价键未发生断裂, 骨架结构保存完整。修饰量的增加使氨丙基基团在修饰表面的排列更加致密, 从而导致比表面积、孔容和孔径的减小。经 75%氨丙基修饰的 PMOs 依然保持良好介孔结构, 其表面积为 $536\text{m}^2\text{g}^{-1}$, 孔容为 $0.59\text{cm}^3\text{g}^{-1}$, 孔径狭窄分布于 $4.5\sim 5\text{nm}$ 之间, 其介孔有序度没有遭受破坏。氨丙基修饰有效促进了 PMOs 对氯金酸的吸附作用, 修饰量为 75%的氨丙基官能化 PMOs 吸附金离子量为 35.8mg/g , 是未修饰 PMOs 金离子吸附量的 34 倍。

表面钝化修饰成功地将十八烷基接枝于 PMOs 材料的外表面。十八烷基对氯金酸没有配位络合作用, 因而材料经还原后表面没有粗大金颗粒的出现。PMOs 孔道内形成的金颗粒因为有孔道的位阻限制作用, 还原条件对其尺寸基本没有影响, 金颗粒保持纳米量级。纳米 Au/PMOs 材料在甲基兰的还原反应中表现出良好的催化能力。

关键词 有机官能化周期性介孔有机氧化硅材料; 氨丙基; 十八烷基; 接枝法; 表面钝化修饰; 纳米金颗粒

ABSTRACT

Organically functionalized periodic mesoporous organosilica materials (PMOs) can be chosen as favorable hosts to confine nano guests in the mesopores via physical or chemical methods. Nano guests/PMOs composite materials possess large porosity, high surface area and controllable pore channels. In the present paper, PMOs were prepared by the hydrolysis and condensation of 1,2-bis(triethoxysilyl)ethane (BTESE) in the presence of poly(ethylene glycol)-B-poly(propylene glycol)-B-poly(ethylene glycol) (P123) surfactants under acidic conditions. Through a post-grafting method, octadecyl and aminopropyl groups were linked to the external surface and the inner surface of PMOs, respectively. Highly dispersed Au nanoparticles in the channels of PMOs were obtained by low-temperature reduction of $\text{AuCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, which was introduced into PMOs via a wet impregnation process. The final materials were investigated in detail by means of XRD, TEM, FT-IR, solid-state CP-MAS NMR, N_2 adsorption and elemental analysis, in order to examine whether functional groups have been incorporated onto the pore surface and reveal the effect of functional groups and synthesis conditions on the distribution status of Au nanoparticles in PMOs.

The results show that the bridging groups in the framework do not cleave and the aminopropyl groups are attached covalently to the pore wall of periodic mesoporous organosilica after functionalization. The surface area, pore volume and pore size tend to decrease as the concentration of APTMS increases because the coverage of aminopropyl groups increases on the pore surface, but the mesoscopic order remains intact. Even when the coverage of aminopropyl groups increases to 75mol%, the functionalized PMOs still preserve a desirable pore structure, with a surface area of $536 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, a pore volume of $0.62 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ and a sharp pore size distribution centered between 4.5 and 5nm. It is shown that aminopropyl groups facilitate the adsorption of $(\text{HAuCl})^-$ complex. The Au ions adsorbed amount of PMOs functionalized with 75mol% aminopropyl groups reaches 35.8mg/g, which is 34 times as that of the pure PMOs.

External passivation of PMOs with octadecyl groups was performed to prevent the formation of large aggregated gold particles on the exterior surface since octadecyl groups have no chelating ability to $(\text{HAuCl})^-$ complex. The results show that the formation of large gold particles located at the external surface of PMOs has been avoided. Gold nanoparticles with a size not larger than the pore diameter can be controlled to grow inside the pore channels since the inner surface is functionalized with aminopropyl groups. The gold nanoparticles confined in PMOs exhibit good catalytic properties in the reduction of methylene blue with sodium boron hydride as reducing agents.

Key word organically functionalized periodic mesoporous organosilicas;
aminopropyl groups; octadecyl groups; post-grafting; external passivation;
Au nanoparticles

独创性声明

本人声明所提交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得北京工业大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签名： 钟振兴 日期： 2008.5.30

关于论文使用授权的说明

本人完全了解北京工业大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

（保密的论文在解密后应遵守此规定）

签名： 钟振兴 导师签名： 韦青 日期： 2008.5.30

第1章 绪论

1.1 介孔分子筛简介

介孔分子筛是以美国前 Mobil 公司所合成的 M41s 系列材料 (图 1-1) 为代表的新一代介孔和大孔材料^[1]。介孔分子筛材料虽然只有十几年的发展历史,但是由于它独特的结构和性质引起了人们广泛的关注,围绕介孔分子筛材料的制备、性质以及应用方面的研究取得了大量的科研成果。有序介孔分子筛是以表面活性剂形成的超分子结构为范本,利用溶胶-凝胶工艺,通过有机物和无机物之间的接口定向导引作用组装成一类孔径在 1.5~30 nm 之间,孔径分布窄且有规则孔道结构的无机多孔材料^[2]。此外,人们还使用双硅烷化有机前驱体制备了周期介孔有机硅(PMOs)^[3];利用有序介孔材料为硬范本也能制备各种介孔分子筛。介孔分子筛的诱人之处在于它具有一些其它多孔材料所不具备的优异性质:基于纳米尺度上高度有序的孔道结构,孔径单一分布,且孔径尺寸可以在很宽的范围内调控;具有不同的孔道形状、结构、孔壁组成和性质;高比面积,高孔容;颗粒可能具有规则的外形,可以具有不同的形体外貌,并且可控制;广泛的应用前景,如大分子催化、生物过程、选择吸附、功能材料等。

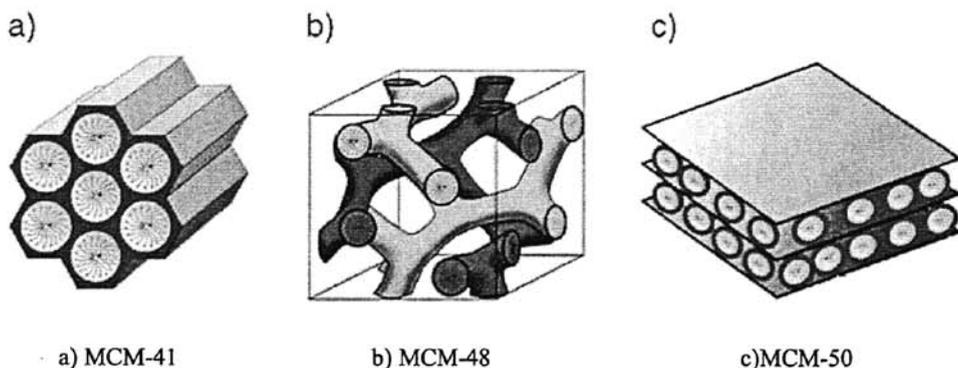


图 1-1 M41S 系列介孔材料的结构^[3]

Fig.1-1 Structures of mesoporous M41S materials ^[3]

在实际应用中,仅仅依靠介孔分子筛骨架的性能还远远不能满足要求,因此以介孔分子筛为主体,引入各种客体材料得到了广泛的发展。由于二氧化硅介孔分子筛在介孔分子筛领域的主导地位,因此以其为主体的主客体研究是人们最为

关注的。

1.2 研究背景与现状

1.2.1 有机客体引入到二氧化硅介孔分子筛中

在二氧化硅介孔分子筛中引入需要的有机成分,可以很好地把介孔材料和有机成分的优点结合在一起,形成优秀的功能材料。无机基体可以提供机械稳定、热稳定或结构稳定的聚合骨架,而有机基团大大改善了材料的性能,使材料的应用更加广泛。

将有机基团引入二氧化硅介孔分子筛孔道中主要有两种方法:1)介孔分子筛合成之后再行有机基团嫁接(嫁接法);2)有机硅酸盐和无机硅酸盐前驱物共聚直接形成功能化的介孔分子筛(共聚法)。

嫁接法是在介孔二氧化硅的内表面用有机基团修饰。这个过程主要是有机硅基团与孔表面的自由硅羟基进行反应(图 1-2),这些有机硅基团主要是 $(R'O)_3SiR$ 型的,有时也用到 $ClSiR_3$ 或 $HN(SiR_3)_3$ 型。通过改变保留的有机基团 R 来实现

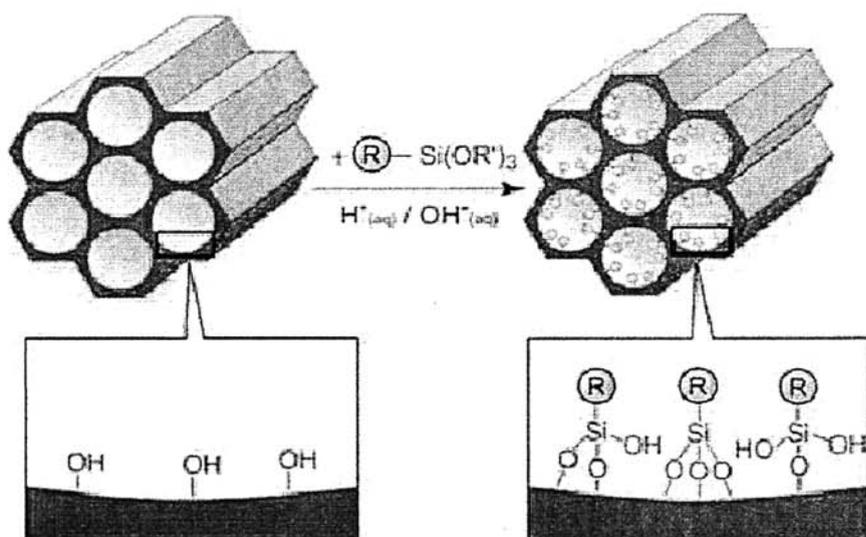


图 1-2 接枝法介孔材料的有机官能化修饰^[3]

Fig. 1-2 Grafting for organic modification of mesoporous materials^[3]

各种有机基团的功能化。这种修饰的方法有许多优点，修饰过程中介孔二氧化硅的介观结构通常不会被破坏，但孔道减小。如果在合成的初始阶段，有机硅优先在孔道的开口处发生反应，分子进一步扩散到孔道中心的反应就可能削弱，这能导致有机基团在孔道内不均一分布，并且在孔道内有较低的占有度。在极端的情况下，例如，嫁接物种有非常大的体积，就可能导致孔道的完全封闭。

共聚法又叫一步合成法。在结构导向剂存在的情况下，使用四烷氧基硅[(RO)₄Si (TEOS 或 TMOS)]和三烷氧基有机硅((R'O)₃SiR)共聚制备介观结构二氧化硅，最终保留的有机基团以共价键的形成锚定到孔壁上，因此共聚法不存在孔道堵塞的问题(图 1-3)。此外，有机基团的分布比嫁接法更均一。然而共聚法也有许多缺点：通常随着反应混合物中(R'O)₃SiR 浓度的增加，产品的介观有序度就会下降，最终生成完全无序的产品。此外，大量增加有机基团也能导致孔径，孔体积和比表面积的下。另一个缺点就是在合成过程中需要特别小心，避免破坏用于功能化的有机基团，除模板剂的时候只能用萃取的方法而不能用焙烧的方法。

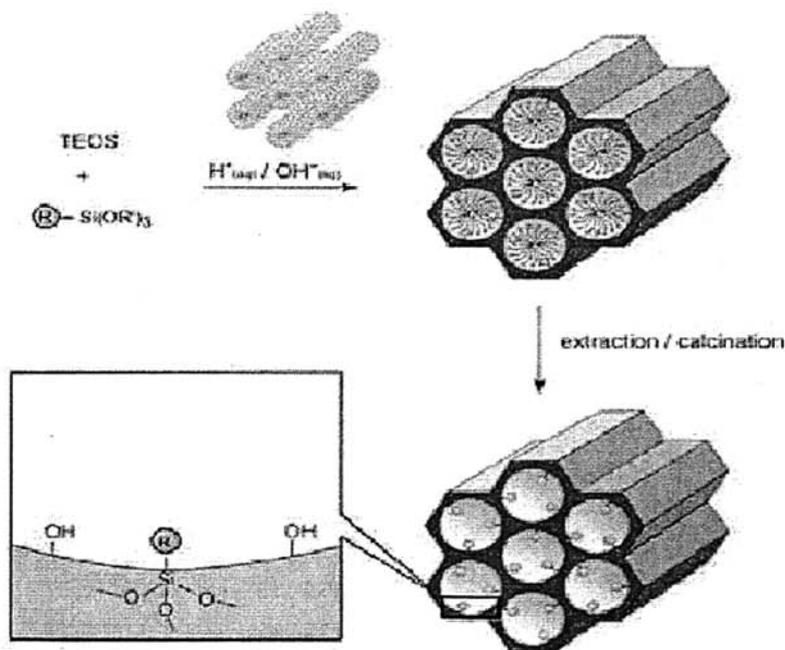


图 1-3 一步法介孔材料有机官能化修饰^[3]

Fig. 1-3 Co-condensation method Grafting for organic modification of mesoporous materials^[3]

1.2.2 无机客体金属纳米粒子在有序介孔材料的组装

有序介孔材料有均一的孔径，有序的孔结构，非常适合作为主体材料制备各种无机纳米粒子、纳米线、纳米数组等纳米结构。同时有序介孔材料还具有稳定这些纳米结构，限制纳米尺寸维数的特性，使客体材料完全均一地分散，通过改变孔径也能调节纳米粒子和纳米线的尺寸。所得到的主客体纳米复合材料具有特殊的光学、电学、磁学以及催化等特性。用于制备无机主客体纳米复合材料的主体主要采用介孔二氧化硅和介孔碳。把无机材料复合到介孔孔道内的方法很多，例如共沉淀法、离子交换法、化学气相沉积法、表面修饰法、共价键合法、研磨法、电化学沉积法、超临界流体介质法等。所引入的无机材料包括：金属、氧化物、硫化物、杂多酸、碳材料等。

由于金属纳米粒子和纳米线具有量子尺寸效应，引起了人们广泛地关注。金属纳米材料经常会产生特殊的光学、磁学，电学等性质，在制备纳米电子和光学器件方面有潜在应用^[4,5]。金属纳米材料也会产生优异的催化性质，特别是贵金属纳米粒子的催化活性与选择性都很好^[6,7]。有序介孔材料可以高质量地负载这些金属纳米粒子。

离子交换和湿浸渍是早期在有序介孔材料中制备 Pt、Pd、Ru 和 Ag 纳米粒子的简单方法^[8]。这些含有贵金属纳米粒子的复合催化剂，对碳氢化合物脱氢的反应具有高的催化活性。Zhou 等人^[9]通过液相的方法把 $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}][\text{PPN}]_2$ 有序而牢固地负载到介孔二氧化硅的孔道中。温和地热解之后，少量的 Ru 纳米粒子在孔道中形成，但仍然显示出催化加氢的活性。用混合金属簇 $[\text{NEt}_4][\text{Co}_3\text{Ru}(\text{CO})_{12}]$ 的有机溶液浸渍介孔干凝胶和 MCM-41，然后在温和的条件下热处理能得到 Co_3Ru 纳米粒子^[10]，所采用的两种不同的介孔材料可以控制纳米粒子的尺寸、结构以及相应的磁特性。

Stucky 等^[11]以 SBA-15 为范本，通过湿浸渍然后热分解的方法制备了 Au、Ag 和 Pt 纳米线。为了得到高密度金属纳米线，了解有序介孔材料的孔道是否被前驱物完全充满就变得非常重要。反复的浸渍可以得到高密度的金属纳米线。Yang 等人^[12]表征了有序介孔材料中银纳米线的光学特性，在 410 和 580 nm 能够观察到两个等离子体吸收带。此后，Ryoo 等^[13]在 MCM-48 中，采用浸渍后用氢气还原的方法得到了三维有序不对称的 Pt 骨架结构。完全除去二氧化硅范本

后, Pt 骨架仍然有高度有序的纳米结构。他们后来以其它介孔硅为范本也合成了有序 Pt 介观结构。Cheon 的工作小组采取金属有机化学气相沉积的方法在介孔二氧化硅孔道中合成了 Pd 纳米线^[14,15]。合成过程包括:通过化学气相沉积的方法把金属有机前驱物引入到范本孔中,然后通过温和的热处理使前驱物分解产生 Pd 纳米金属线。除去模板后可以得到孤立的 Pd 纳米线。通过控制模板孔道的尺寸,可以控制 Pd 纳米线的尺寸离子交换和湿浸渍经常造成低的客体分子分散。这是因为在还原或者热处理的过程中,金属盐很容易扩散到主体材料的外表面,在介孔材料表面形成大的金属粒子。为了避免这样的事情发生,人们已经尝试了各种不同的方法,其中包括表面修饰与还原。

Yang 等^[16]用 TPTAC 功能化介孔材料,使主体材料孔壁表面带上了正电荷,可以通过离子交换的办法把带负电荷的金属复合物负载到孔道内他们在 MCM-41 中制备了 Pt、Au、Pt 纳米线,在 MCM-48 中制备了 Pd 纳米线网络。使用硅烷偶联剂可以有效地把金属离子负载到孔道中。Guari 等^[17]用硫酸功能化介孔孔道,把有机金前驱物引入到孔道内,然后通过温和的还原生长金属纳米粒子。有机基团有规律的分布使得纳米粒子在孔道内均匀生长,并且尺寸分布很窄,金的含量可以高达 16.1 wt%,这种方法有效地避免了大的粒子在孔道外形成。

光辐射是一种有效的原位还原前驱物的方法,并且能避免前驱物扩散到孔道外。Ichikawa 研究小组^[18]把 H_2PtCl_6 浸渍到介孔二氧化硅 FSM-16 的孔道内,在 2-丙醇蒸气存在的情况下,用紫外-可见光辐照的方法制备了 Pt、Pt-Rh 纳米粒子和纳米线。在丁烷脱氢的反应中,Pt 纳米线/FSM-16 比 Pt 纳米粒子/FSM-16 有更高的催化活性,而 Pt-Rh 纳米线/FSM-16 则显示出对异丁烯异构化的高活性。Homebecq 等^[19]发现 Ag 纳米簇的尺寸随着辐照的剂量增加而增大。辐照的程度影响了 Ag^+ 还原的速度,并且控制了金属原子的形成和聚集。用 γ 射线还原处理证明能保持有序介孔结构,使得客体分子很好地分散到孔道中,因此非常有潜力用于催化剂制备^[20]。Shi 研究小组^[21]报导了一种新颖的离子交换法在介孔 ZrO_2 中制备高度分布,具有催化活性的 Pt 纳米粒子。这种介孔复合材料可以进一步用氧化铈修饰,所得到的复合物可以催化 $CO+NO$ 转化为 CO_2+N_2 ,这种催化剂即使在 $900^\circ C$ 处理,仍然保持很好的催化活性。这种复合材料具有催化反应温度低,贵金属消耗少,热稳定性高等优点,在汽车尾气处理方面具有很好的应用前

景。该研究小组还报导了一种在 SBA-15 孔道中引入 Pt 纳米粒子的方法。首先把 SBA-15 外表的 Si-OH 转化为 Si-CH₃，然后在孔道内把 Si-OH 转化为 Si-H，最后在孔道内 H₂PtCl₆ 被 Si-H 还原形成纳米粒子。由于外表面没有 Si-H 键避免了大的 Pt 纳米粒子在外表面形成。

1.3 选题背景及意义

由于介孔材料具有孔道空间或纳米笼的周期性和拓扑学的完美性，利用化学修饰手段将无机半导体，有机化合物，金属羰基化合物等物质引入其笼或孔道内，或以其它金属氧化物部分取代其无机骨架，可以大大改善介孔材料的性能，得到优异的功能化介孔材料。同时，介孔氧化硅具有均匀的孔径分布、高的比表面积和优良的化学稳定性，可以提供纳米尺度的稳固的惰性空间数组的同时，也把客体粒子生长尺度控制在纳米量级，Ozin^[22]等形象地把它比喻成为“瓶中造船”

(Ship-in-bottle)。另外主-客体之间的耦合作用，还可导致新的物性出现。如组装生成量子点，量子线等低维半导体材料，从而获得新的光、电、磁等效应（如单电子放电、超顺磁性、三阶非线性增强等）。从这个意义上说，介孔材料组装体系（介孔材料复合体）为新材料的合成提供了新的途径。介孔材料已经被认为是制备纳米复合材料（如催化剂、光学材料等）主要的理想宿体材料。将介孔材料做为复合母体，通过物理或化学方法将纳米粒子负载于介孔孔道中，可以形成介孔复合的纳米复合材料。现阶段大部分的负载型复合介孔材料都是将活性中心物质组装或负载到介孔材料的孔道内。

为了实际应用的需要，纳米粒子制备过程中必须防止团聚而保证其分散性和化学稳定性，因此常用一些惰性物质，如硅等，包覆在纳米粒子的表面形成一层保护层。纳米粒子和二氧化硅介孔材料结合在一起，也可以像用氧化硅包覆纳米粒子一样，不但可以保持纳米粒子的物理和化学性质，还可以提高纳米粒子的稳定性，而且得到的纳米/介孔氧化硅复合材料仍然具有多孔性、高的比表面积和可调变的纳米孔道，是一种很好的多功能材料。

1.4 本论文主要研究内容和创新点

金一直被认为是化学惰性的金属。从金的结构来看，其外层电子排布为

$5d^{10}6s^1$, d 电子层排满, 没有未配对的 d 电子, 因此 Au 的磁化率小并且很难失去电子, 导致它对反应分子的吸附能力弱, 难于与表面分子成键, 从而不具有显著的催化活性。然而在 20 世纪 80 年代后期, Haruta 等^[23]采用共沉淀法在过渡金属氧化物上制备了负载型的纳米金催化剂(Au 粒径小于 5nm), 用于催化一氧化碳氧化反应, 取得极好的反应效果, 打破了认为金没有催化活性的传统观念, 致使人们对其催化特性产生了极大兴趣和关注。由于金纳米粒子良好的稳定性、小尺寸效应、表面效应、光学效应及其特殊的生物亲和性, 使它成为一个研究和应用的热点。因此, 制备粒径小、分布均匀的金粒子有着良好的应用前景。

在负载型金催化剂的制备方法研究中, 载体的选择也非常重要。自 20 世纪 90 年代初期, J.S.Beck 等^[1]和 Kuroda 等^[24]运用季铵盐类表面活性剂作为多孔硅酸盐的模板剂分别合成了 M41 系列与 FSM-16 介孔材料后, 由于拥有极大的比表面积和分布窄的孔径且可以在一定范围内调变的孔道, 使其在大分子吸附分离、生物传感器、催化及新型纳米材料制备等领域显示了诱人的前景^[25]。然而这些纯硅材料在许多应用中存在着较大的局限, 对这类介孔材料进行表面修饰使其具有特殊的物化性质以满足某些特定的用途已经成为材料领域的一个热点。

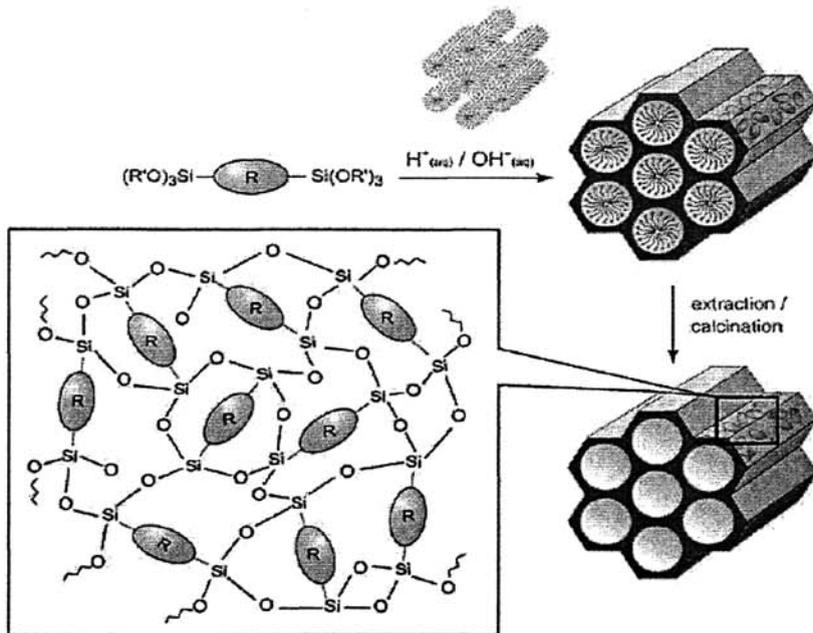


图 1-5 合成 PMOs 介孔材料合成^[3]

Fig. 1-5 General synthetic pathway to PMOs^[3]

周期性介孔有机氧化硅材料 PMOs (periodic mesoporous organosilicas), 是指有机基团存在于材料的孔壁结构中的有机-无机介孔材料。在 1999 年由 Inagaki 小组^[26], Stein 小组^[27], 和 Ozin 小组^[28], 独立报导了这种材料, 其合成方法主要通过含有有机基团硅烷前驱体 $[(R'O)_3Si-R-Si(OR')_3R'=CH_3, C_2H_5]$ 的水解和缩聚反应(如图 1-5)。

PMOs 介孔材料具有如下优点:

1. 有机官能团均匀分布在骨架中, 不会占据孔容、堵塞孔道。
2. 有机官能团可以进行调变来提高材料的机械强度和表面的亲/憎水性。
3. 有机官能团作为骨架结构的一部分能赋予介孔材料独特的物理和化学特性, 而且可以继续反应, 衍生出新的活性中心。

PMOs 介孔材料的合成开辟了在分子尺度上设计、合成可控表面性质材料的方法, 它将介孔材料的合成从孔道化学扩展到了孔壁化学。我们在前人的工作基础上, 拟采用新的制备方法获得有机官能化周期性介孔材料 PMOs 载体, 并用于负载粒径小、分布均匀的纳米金粒子, 获得主客体复合材料 Au/PMOs, 考察其催化活性。主要研究内容包括: 有机官能团修饰 PMOs 的物理化学行为机理、过程控制以及修饰对孔结构的影响; 有机官能化主体材料 PMOs 对氯金酸的吸附机理、过程控制以及吸附效果; 纳米金颗粒在主体材料 PMOs 孔道内的组装: 还原条件对纳米金颗粒分布状态影响; 应用基础研究: 主客体复合材料 Au/PMOs 用于催化还原甲基兰的研究。

本论文创新点体现在以下几个方面:

1. 采用后接枝法制备氨丙基官能化的周期性介孔有机氧化硅材料 (PMOs), 可以避免在一步法中因大量修饰而导致孔道无序甚至塌陷; 高的负载量可以使氨丙基在孔道表面修饰更加致密, 利用氨丙基对氯金酸的配位络合作用使纳米金颗粒在孔道内的负载量更高, 分布更均匀。

2. PMOs 材料表面选择性修饰可以避免在还原过程中材料外表面出现粗大金颗粒; 低温氢气还原可以避免在液相还原中碱性溶剂或高温对 PMOs 材料的破坏, 保持良好的孔道结构对纳米金的长大具有限制作用, 获得纳米金颗粒。

3. PMOs 材料作为基体对纳米金的有效分散负载, 能够避免纳米金颗粒在催化应用过程中发生聚集而失效。

第 2 章 实验与测试方法

2.1 主要原料

本论文采用的表面活性剂:

三嵌段共聚物聚醚P123: $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$

Aldrich公司

本论文采用的有机桥联硅烷:

1,2-三乙氧基硅基乙烷 (BTESE): $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{-Si-CH}_2\text{CH}_2\text{-Si-(OCH}_2\text{CH}_3)_3$

含量96%, Aldrich 公司

本论文采用的有机硅烷修饰剂:

十八烷基三甲氧基硅烷 (C_{18}TMS): $\text{H}_3\text{C-(CH}_2\text{)}_{17}\text{-Si-(OCH}_3\text{)}_3$

含量96%, 武大有机硅材料

氨丙基三甲氧基硅烷 (APTMS): $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si-(OCH}_3\text{)}_3$

含量95%-98%, 武大有机硅材料

金前驱体:

四水合氯化金: $\text{AuCl}_3\cdot\text{HCl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 金含量47.8%, 沈阳市金科试剂厂

2.2 制备过程

利用水热合成法制备周期性介孔有机氧化硅材料 (PMOs), 以三氯甲烷为溶剂, 后接枝法修饰对 PMOs 进行有机官能化修饰, 浸渍法配位络合吸附氯金酸, 于氢气氛中经低温还原制备纳米金负载的 PMOs 介孔催化材料。示意图 2-1。

2.3 材料表征

2.3.1 X 射线衍射分析

虽然所合成的骨架结构均为致密的无定形结构, 但是其孔象晶体中的构造基元是按一定规律有序排列的, 孔道具有周期性。因此有序介孔材料也能对 X 射线产生衍射作用, 表现在 XRD 图谱上出现特征衍射峰。不同的是介孔阵列的周期常数不是原子尺度级别而处于纳米量级, 因此 XRD 图谱的特征衍射峰只出现在低角度范围内 ($2\theta=0\sim 10^\circ$), 在 XRD 的高衍射角度范围内只出现代表无定形

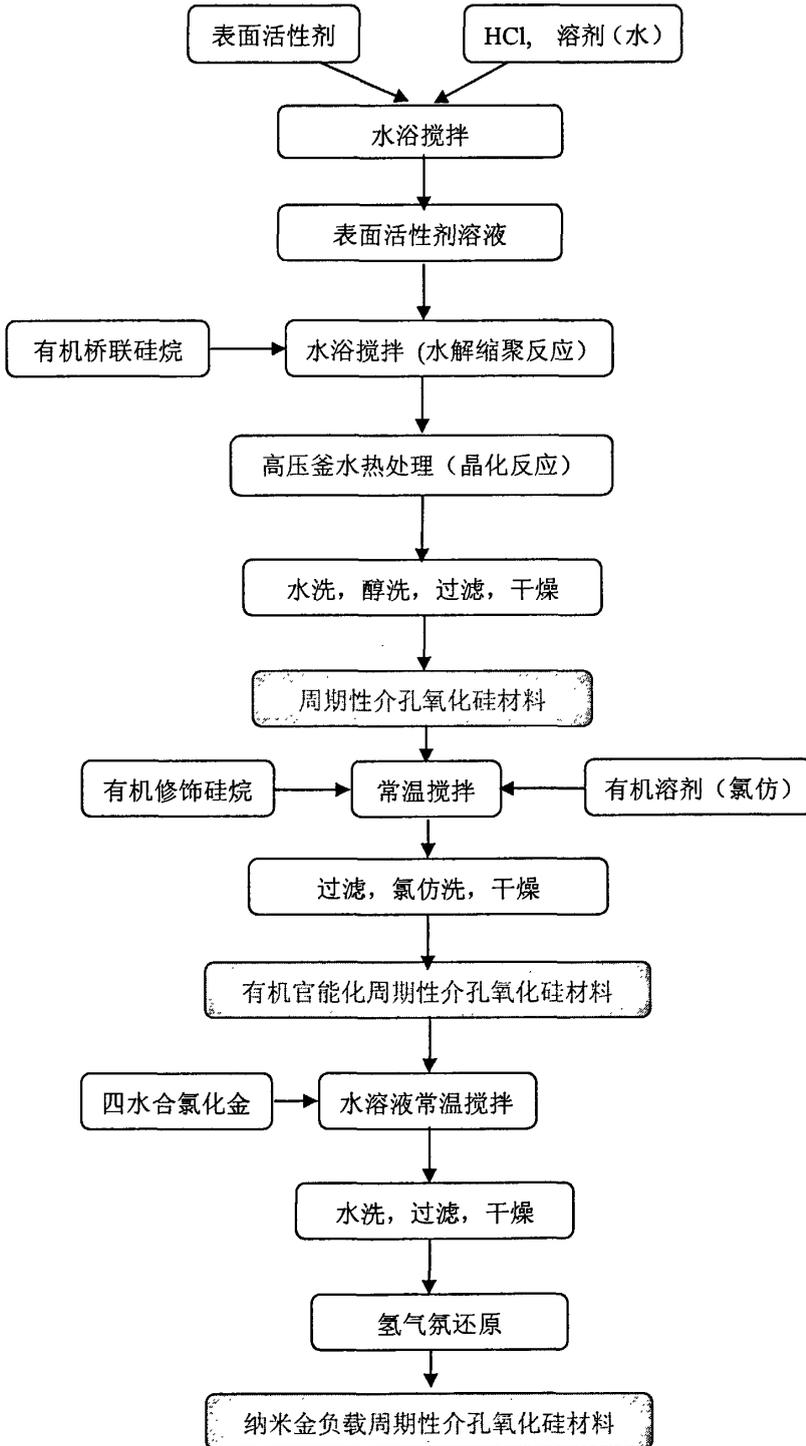


图 2-1 PMOs 负载纳米金颗粒制备路线图

Fig.2-1 Synthesis procedure of nano Au/PMOs materials

SiO₂ 的宽广衍射峰。此外，即便所得是同类型有序介孔材料，其 XRD 图谱上峰的位置、数量和强度因实验条件不同而有较大差别，因为这些参数不仅取决于所得有序介孔材料的类型即孔的排布形式，还与材料纯度、孔的大小及分布、孔排布有序性的程度高低有关。

2.3.2 吸附分析

介孔材料的比表面大小和孔径分布状况是考察材料结构性能的主要指标。依据多点氮气吸附法（Brunauer-Emmett-Teller 理论，BET）测定比表面积，BJH 法（Barret-Joyner-Halenda）计算试样孔径分布来分析孔结构。

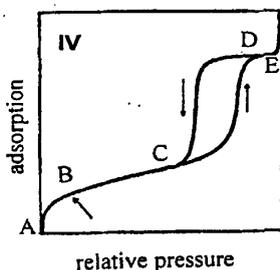


图 2-2 IV 型气体吸附—脱附等温线

Fig.2-2 Adsorption-desorption isotherms of IV

图 2-2 说明有序介孔材料具有 IV 型 N₂ 吸附等温线。IV 型 N₂ 吸附等温线可分四部分，单层（AB 段）和多层（BC 段）吸附阶段、毛细管凝聚阶段（CD 段）和吸附平衡阶段（DE 段）。根据曲线 BC 段在相对压力 0.05~0.35 范围内的数据，借助于 BET 模型，可计算出材料的比表面积；由曲线的 DE 段所对应的吸附量即可计算孔的容积；而 CD 的陡峭程度反映了材料中的孔径分布，该段的斜率越大，曲线越陡，则孔径分布越窄，反之，孔径分布越宽^[29]。借助于 BJH 模型，可得材料的孔径分布曲线。通常所说的孔径大小为孔径分布曲线的最大值^[29]。

2.3.3 场发射扫描电镜

扫描电子显微镜（scanning electronic microscopy, SEM）具有超高分辨率，能做各种固态样品表面形貌的二次电子象、反射电子象观察及图像处理。具有

高性能 X 射线能谱仪，能同时进行样品表层的微区点线面元素的定性、半定量及定量分析，具有形貌、化学组分综合分析能力。场发射扫描电镜，由于分辨率高，为纳米材料的研究提供了可靠的实验手段。

2.3.4 透射电镜分析

透射电子显微镜 (transmission electronic microscopy, TEM) 是通过材料内部对电子的散射和干涉作用成像，一般给出薄片样品所有深度同时聚焦的投影像。TEM 可用来观察有序介孔材料中孔的结构，特别是孔的排布方式，是判断有序介孔材料相结构的最有效手段。介孔材料是非晶态物质，非晶态物质的透射电镜衬度来源于电子束穿过此物质时与之作用的原子数量的多少和种类的不同，即质量厚度的不同。当电子束从某些特定的方向穿过样品时，介孔结构将使其透过密度呈现周期性的变化，产生具有周期花样的投影图像，据此可以直接从电镜照片上直接测出孔道中心之间的距离。

2.3.5 核磁共振分析

核磁共振 (NMR) 是研究原子核对射频辐射 (radio-frequency radiation) 的吸收，产生所谓 NMR 现象。NMR 属于吸收光谱，研究的对象是处于强磁场中的原子核对射频辐射的吸收。它是对各种有机和无机物的组成、结构进行定性分析的最强有力的工具，亦可进行定量分析。NMR 可研究 SiO_2 有序介孔材料骨架中 Si 的聚合程度和材料形成机理。分析研究介孔材料表面及孔道修饰的有机官能团的存在形式。

2.3.6 红外光谱分析

红外光谱就是由于分子振动能级的跃迁 (同时伴随转动能级跃迁) 而产生的。用频率为连续变化的红外光照射时，就会得到该样品的红外吸收光谱图。傅立叶变换红外光谱具有很高的光谱分辨率，极高的波数准确度，很宽的光谱范围等显著优点，它常被用来分析有序介孔材料的表面特性，特别是表面羟基团的数量与形式以及其表面吸附与键合的其它物质 (如有机基团) [30-32]。

2.3.7 紫外可见光分析

光的吸收和光所遇到的吸光物质的数量有关；如果吸光物质溶于不吸光的溶剂中，则吸光度和吸光物质的浓度成正比。即当单色光通过液层厚度一定的有色溶液时，溶液的吸光度和溶液的浓度成正比。朗伯-比尔（Lambert-Beer）定律：描述物质对单色光吸收的强弱与吸光物质的浓度和厚度间关系的定律。

表达式 $A=KbC$

A 为吸光度；K 为比例常数；b 为光程；C 为浓度。

给定单色光、溶剂和温度等条件下，吸光系数是物质的特性常数，表明物质对某一特定波长光的吸收能力。吸光系数大，则物质吸光能力强。

2.3.8 元素分析

元素分析是通过原子发射光谱分析（AES），其激发源能量使样品蒸发为气态原子，原子内层电子被激发至高能态，再向低能级跃迁时产生辐射从而得到发射光谱，每种元素有各自的特征谱线，测定化合物中 C、H、N 等元素的百分含量以确定化合物组成的方法。

第3章 氨基官能化 PMOs 的制备和表征

3.1 引言

周期性介孔有机氧化硅 (PMOs) 材料是以结构为 $(\text{EtO})_3\text{Si-R-Si}(\text{OEt})_3$ 的倍半硅氧烷 (silsesquioxane) 作为有机硅前驱体而合成的新型介孔材料, 自从 1999 年问世以来引起了极大的关注。作为一种新型有机-无机杂化材料, 在结构上具有一系列优点, 在分离、催化及纳米组装^[33-36]等方面具有极大的潜在应用价值。然而, 由于骨架中的有机官能基团没有暴露于孔道表面, 造成化学反应活性不高等内在的缺点, 大大限制了 PMOs 的实际应用范围。由于有机官能基团赋予介孔材料更多的性能, 如提供了重金属离子和有害有机分子的活性吸附位等, 将有络合能力的有机官能团 $-\text{NH}_2$ 修饰于介孔材料的孔道表面, 通过有机官能团对金属离子的络合作用, 能够实现各种氧化物催化剂及半导体团簇在介孔材料中的组装。Zhang 等^[37]将乙二氨通过偶联剂锚联至介孔材料的孔道, 利用乙二氨对 Au^{3+} 的络合作用, 将 Au^{3+} 吸附至孔壁, 再经还原或氧化处理, 成功地将 Au 等金属异质组装于介孔材料中。对介孔材料进行有机官能化修饰是有机-无机杂化材料领域的研究热点之一。

有很多文献报道孔道的修饰采用一步法, 一步法就是采用硅烷前驱体在表面活性剂存在的情况下直接缩合反应, 介孔氧化硅骨架的形成以及官能团的引入在同一反应过程中完成, 但产物有序度降低。一步法介孔相的形成过程中, 表面活性剂、无机物种以及有机硅氧烷之间在水体系中相互作用, 主要发生沉积和缩聚两个过程, 所形成的介孔结构不稳定。

在本工作中, 我们采用了合成后修饰法, 以三嵌段共聚物 (P123) 为表面活性剂, 1, 2 三乙氧基硅基乙烷 (BTESE) 为硅源, 在酸性条件下通过水热合成法制备周期性介孔氧化硅 (PMOs) 材料, 以三氯甲烷作为溶剂, 氨丙基三甲氧基硅烷 (APTMS) 为修饰剂, 通过后接枝法, 即 APTMS 的甲氧基与 PMOs 孔道表面的羟基的缩合反应, 将氨丙基官能团修饰到 PMOs 孔道表面, 生成氨丙基修饰的有机-无机杂化介孔材料。此方法可有效避免一步法中的 APTMS 自水解以及 BTESE 自身或其水解产物发生缩聚反应, 从而有效提高氨丙基的修饰量并保持修饰后的 PMOs 介孔孔道的有序性。

3.2 实验

3.2.1 材料合成

3.2.1.1 水热合成法制备纯 PMOs 将聚醚 P123(1.6723g)加入于 HCl(0.1690ml)和 H₂O (50.2713ml) 的混和溶液中, 在 40℃恒温水浴下搅拌至 P123 完全溶解; 形成均一溶液后逐滴加入 BTESE, 在 40℃恒温水浴下持续搅拌 24h, 然后放入高压釜中 100℃下晶化 24h 后过滤、干燥, 所得样品在加入少量 HCl 的弱酸性乙醇溶液中 50℃搅拌 24h 以除去表面活性剂, 再醇洗、干燥, 得到粉末 PMOs 材料。

3.2.2.2 后接枝法修饰氨丙基基团 以氨丙基在 PMOs 孔道表面覆盖度为 10%、25%和 75%的化学计量配比 (PMOs 比表面积为 947m²/g, 设完全覆盖即 100%需要氨丙基基团 1.0×10⁶个/m²) 将一定量的 PMOs 和 APTMS 同时溶于 100ml 氯仿溶剂中, 置于棕色三角烧瓶室温下搅拌 72 小时, 之后抽滤, 再用氯仿充分清洗过滤, 洗涤, 干燥, 得到的样品标记为 NH₂-PMOs。

3.2.2 材料表征

XRD 测试于德国 Bruker AXS D8 Advance 型 X 射线衍射仪上进行。采用 CuK_α 辐射, 石墨单色器, 管电压 40kV, 管电流 100mA, 步长 0.02°, 步速 0.5°/min, 角度范围 0.6~6°。

N₂ 吸附-脱附分析于 Micromeritics ASAP 2020 比表面与孔隙度分析仪上进行。分析前在 90℃下预先脱气处理 5h, 在-196℃下测定样品的吸附-脱附等温线。由 BET 方程计算样品的比表面积; 基于 Klevin 方程, 采用 BJH 方法计算孔径分布曲线。

固体交叉极化-魔角旋转核磁共振 (CP-MAS NMR) 测试于德国 Bruker av300 核磁谱仪上进行。²⁹Si 的 CP-MAS 核磁共振条件: 共振频率 (SFO) 为 59.62MHz, 脉冲宽度 (P3) 为 3.60μsec, 循环时间 (D1) 为 5.00sec。¹³C 的 CP-MAS 核磁共振条件: 共振频率 (SFO) 为 75.48MHz, 脉冲宽度 (P3) 为 2.90μsec, 循环时间 (D1) 为 5.00sec。

TEM 测试于 JEOLJEM-2010 型透射电镜上进行。观察前先进行制样, 即取

少量样品放入称量瓶中，采用丙酮作分散剂，超声振荡 30 分钟，随后用洁净的滴管取一滴于铜网上，干燥后可上机进行观察。

红外光谱测试在 Nicolet 5700 傅立叶红外光谱仪进行，采用 KBr 压片法。波数范围为 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。

元素分析测试在德国 Elementar Vario EL 上进行。锡箔容器包覆少量样品，采用了良好的杜马法高温分解及气体动态分离技术。

3.3 结果与讨论

3.3.1 氨丙基官能化 PMOs 的核磁共振结果

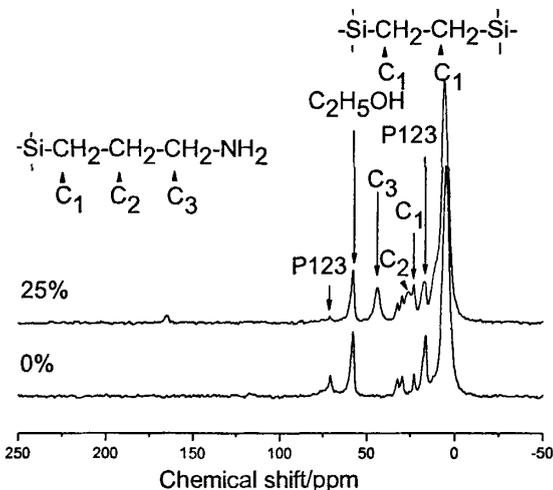


图 3-1 不同氨丙基修饰量 PMOs 固体 ^{13}C 交叉极化—魔角旋转核磁共振图谱

Fig.3-1 Solid state ^{13}C CP-MAS NMR spectra of the PMOs functionalized by different amount of aminopropyl groups

图 3-1 为修饰前后 PMOs 的固体 ^{13}C CP-MAS NMR 图谱。由图可知在化学位移 5ppm 左右都出现明显的共振峰，对应于样品骨架中的 C 原子^[36,38]，氨丙基修饰过程没破坏骨架中桥联的乙基 C-C 键。在 16 和 70ppm 附近均出现共振峰，说明非离子表面活性剂 P123 的存在^[39]，醇洗过程可以去除大部分表面活性剂，但不能彻底去除，仍有残留，但与醇洗前相比峰明显减弱。在谱图中 18ppm (被

P123 振动峰所干扰,不明显)、58ppm 附近都出现强乙氧基团共振峰^[36],说明样品表面还存在乙氧基团,这是在醇洗过程中引入的^[40],经修饰过程也不能去除。从 25%氨丙基修饰的 PMOs 的 ¹³C CP-MAS NMR 图谱可以看出,除在骨架桥联的乙基、P123、表面乙氧基团中的 C 原子出现相应的共振峰,并且峰强变化规律与未修饰的相同外,还分别在化学位移 22、26 和 44ppm 处分别对应氨丙基 (-CH₂CH₂CH₂-NH₂) 中三个 C 原子 C₁、C₂、C₃ 出现了三个共振峰^[41,42],说明氨丙基修饰到 PMOs 上。未修饰氨丙基的样品之所以出现 C₁ 峰,这是因为骨架中的碳原子与氨丙基中的 C₁ 所对应的碳原子的化学环境是一样的。两样品在 29ppm、32ppm 都出现共振峰,而且强度相当,以及修饰氨丙基的样品中在 164ppm 处出现峰,这可能由于在合成过程或是因为实验原料的不纯而引入的杂质引起的。总之,¹³C 的核磁共振结果充分证明了氨丙基基团以共价键的方式牢固地结合到 PMOs 上。

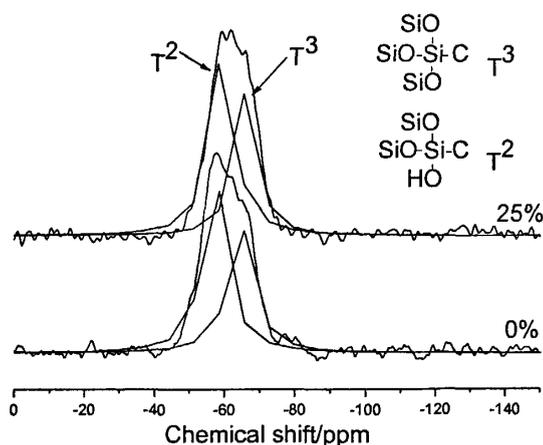


图 3-2 不同氨丙基修饰量 PMOs 固体 ²⁹Si 交叉极化—魔角旋转核磁共振图谱 (分峰处理)

Fig.3-2 Solid state ²⁹Si CP-MAS NMR spectra of the PMOs functionalized by different amount of aminopropyl groups

图 3-2 为修饰前后 PMOs 的固体 ²⁹Si CP-MAS NMR 图谱。²⁹Si 固体核磁常用以表征 Si 原子所处的微化学环境,由图可知,样品在化学位移-90~-120ppm 之间并未出现 Q³ (HO-Si-(OSi)₃) 和 Q⁴ (Si-(OSi)₄) 硅原子的共振峰^[38],这是由

于后接枝法修饰避免了一步法合成中的缺陷,这种缺陷可能导致 Q^3 和 Q^4 共振峰的出现,样品还分别在化学位移 -56.8、-64.0 和 -59.3、-65.7ppm 处出现 T^2 ($R-Si(OH)(OSi)_2$) 和 T^3 ($R-Si-(OSi)_3$) 硅原子的共振峰(式中 R 为 $-CH_2CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2CH_2-NH_2$)。由于该水热反应的硅物种由硅烷前驱体 BTESE ($(CH_3CH_2O)_3-Si-CH_2CH_2-Si-(OCH_2CH_3)_3$) 和有机硅氧烷修饰剂 APTMS ($NH_2-CH_2CH_2CH_2-Si-(OCH_3)_3$) 提供,所以所有 Si 原子周围均呈现 $-C-Si-(OR')_3$ (式中 R' 为 $-CH_2CH_3$ 或 $-CH_3$) 的结构;当 BTESE 与 APTMS 发生共水解缩合反应后,所获得的样品在核磁共振谱中未出现 Q^n ($Si(OSi)_n(OH)_{4-n}$) 峰而出现 T^n ($RSi(OSi)_n(OH)_{3-n}$) 峰,说明 Si 原子至少与一个碳链相连,即无论是骨架中桥联的乙基还是孔道表面锚接的氨丙基中的碳原子均和 Si 原子相连。这证明硅烷前驱体和有机硅氧烷修饰剂中的 C-Si 键作用力较强,在反应过程中未发生断裂^[38,43]。 T^3 振动峰的存在说明大量的硅物种发生共水解缩合反应,从而形成 Si、C 原子构成的网络结构,获得有机-无机杂化介孔 SiO_2 材料。 T^2 振动峰的存在说明了表面羟基硅醇键的存在,可知 PMOs 孔道表面并未修饰完全或本身存在缺陷。当在 PMOs 表面修饰氨丙基后 T^2 振动峰稍微减弱, T^3 振动峰稍有增强, T^3/T^2 增大,这说明 PMOs 孔表面的羟基数量减少,造成这种现象的原因主要是 APTMS 中的甲氧基与表面羟基发生缩合反应,部分羟基已被氨丙基所代替。

3.3.2 氨丙基官能化 PMOs 的红外光谱

图 3-3 为不同氨丙基添加量 PMOs 的红外光谱图。从图可以看出,所有样品在波数 $3440cm^{-1}$ 附近出现较宽的强吸收峰,这主要是由游离水分子和表面羟基-OH 键伸缩振动 (ν_{OH} : $3650\sim 3580cm^{-1}$) 以及 N-H 键伸缩振动 (ν_{NH} : $3440cm^{-1}$) 和 NH_2 键伸缩振动 (ν_{NH} : $3500\sim 3400cm^{-1}$) 引起的,随着修饰量的增加,该峰逐渐宽化;在波数 $2917cm^{-1}$ 和 $2987cm^{-1}$ 附近均出现中强吸收峰,这是由甲基 ($-CH_3$) (ν_{CH} : $2960cm^{-1}$)、亚甲基 ($-CH_2-$) (ν_{CH} : $2925cm^{-1}$) 的 C-H 键伸缩振动所引起的,这些基团来源于 P123、前驱物 BTESE、有机硅氧烷 APTMS 以及由醇洗过程引入的乙醇;在振动频率 $1633cm^{-1}$ 附近都出现了中强吸收峰,证明样品中溶剂 H_2O 的存在;在波数 $1457cm^{-1}$ 附近均出现了中强吸收峰,这主要是由于 C、O 原子相连的甲基 ($-CH_3$) (δ_{CH} : $1470\sim 1450cm^{-1}$)、亚甲基 ($-CH_2-$) (δ_{CH} :

1470~1445 cm^{-1}) 的变形振动和 C-N 键的伸缩振动 (ν_{CN} : 1500~1300 cm^{-1}) 引起的, 这些基团主要是表面活性剂 P123 和氨丙基硅烷引入的, 间接证明了样品中 P123 和氨丙基的存在; 在波数 1419 cm^{-1} 附近均出现了中强吸收峰, 这主要是

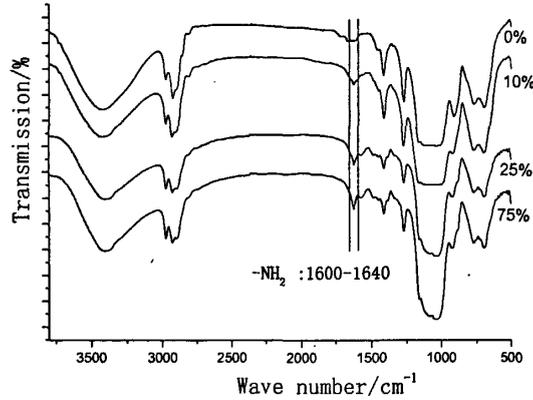


图 3-3 不同氨丙基修饰量 PMOs 红外光谱图

Fig.3-3 FT-IR spectra of the PMOs functionalized by different amount of aminopropyl groups

与 Si 原子相连的甲基 ($-\text{CH}_3$) (δ_{CH} : 1470~1450 cm^{-1})、与 Si、N 原子相连的亚甲基 ($-\text{CH}_2-$) (δ_{CH} : 1470~1445 cm^{-1}) 变形振动所引起的, 这些基团来源于 BTESE 和 APTMS, 证明了骨架中桥联乙基、表面修饰的氨丙基的存在; 在波数 1164~1000 cm^{-1} 附近均出现了很宽的、很强的吸收峰, 这主要是醇的 C-O 键伸缩振动 (ν_{CO} : 1200~1000 cm^{-1})、醚 C-O-C 的两个 C-O 键伸缩振动 (ν_{CO} : 1250~1050 cm^{-1}), 以及 BTESE 和 APTMS 发生共水解缩合后构成的骨架和修饰基团锚接处 Si-O-Si 的两个 Si-O 键伸缩振动 (ν_{SiO} : 1130~1090 cm^{-1}) 所引起的。在波数 900 cm^{-1} 附近出现中强振动峰, 主要是 Si-OH 中的 Si-O 键伸缩振动 (ν_{SiO} : 910~830 cm^{-1}) 和 N-H 振动 (ν_{NH} : 850~840 cm^{-1}) 所引起的, 再次说明样品表面羟基和样品中氨丙基的存在^[75]。氨丙基添加量为 10%、25%和 75%的样品, 在波数 1650~1571 cm^{-1} 之间, 明显有吸收峰的出现而且随着氨丙基添加量的增加而增强, 该吸收峰可归结于 NH_2 变形振动 (δ_{NH} : 1640~1600 cm^{-1}), 这说明了样品表面氨丙基的存在, 而且随修饰量的增加表面修饰更加致密。

3.3.3 氨丙基官能化 PMOs 的氮气吸附/脱附

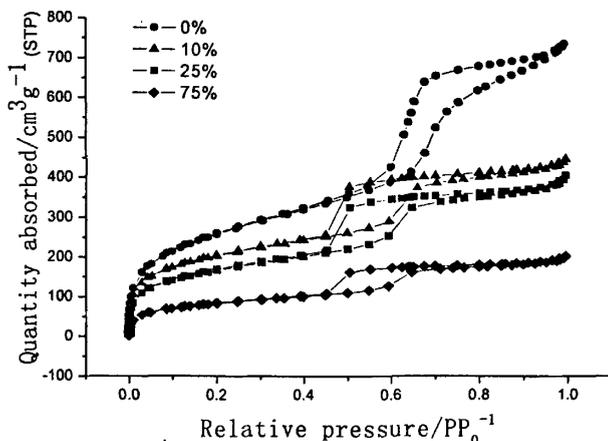


图 3-4 不同氨丙基修饰量的 PMOs 的氮气吸附-脱附等温线

Fig.3-4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of the PMOs functionalized by different amount of aminopropyl groups

图 3-4 给出了不同氨丙基修饰量 PMOs 的吸附-脱附等温线。图中所有的曲线都呈现第 IV 型吸附等温线，并具有 H1 型迟滞环，说明样品具有独立的圆筒形细长孔道，且孔径大小均一，分布较窄，为典型的介孔材料。在低压部分（相对压力接近零），曲线凸起，出现吸附量的陡增，表明吸附质与吸附剂存在着较强的相互作用，这种情况一般出现在微孔或单层吸附，少量的微孔存在是合成介孔材料过程中不可避免的。H1 型迟滞环的出现，是 N_2 分子在规则的介孔中发生毛细凝聚现象引起的， P/P_0 接近 1 时吸附量趋于一极限值，此极限值是介孔完全被充满时所需要的液氮量。修饰了氨丙基的 PMOs 在相对压力 0.4-0.8 处出现迟滞环，而纯 PMOs 迟滞环出现在相对压力 0.6-0.9 处， N_2 发生毛细凝聚的起始位置发生了前移，这是由于修饰的氨丙基基团接枝于介孔孔道内表面，使得孔径变小，毛细凝聚现象在相对低压处就可以发生。图 3-5 表示不同氨丙基修饰量的 PMOs 的孔径分布，氨丙基的修饰使最可几孔径从 6.6nm 下降到 4.7nm。最可几孔径并不随着氨丙基修饰量的增大而下降，这是由于氨丙基对孔道内表面的修饰为单分子层修饰，氨丙基修饰量的增加使氨丙基基团在材料内表面的排列更加致密，从而造成比表面和孔容的下降，但孔径下降并不明显。

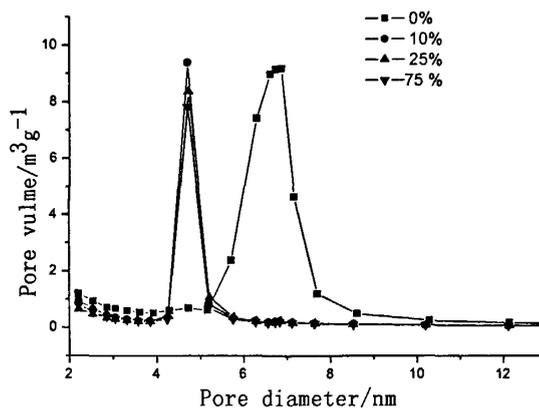


图 3-5 不同氨丙基修饰量的 PMOs 的孔径分布

Fig.3-5 Pore size distribution of the PMOs functionalized by different amount of aminopropyl groups

从表 3-1 可看出, 比表面和孔容随着氨丙基修饰量增大而递减, 但减小的趋势逐渐缩小, 这也是修饰趋于致密的表现。

表 3-1 不同氨丙基修饰量 PMOs 的孔结构参数

Table.3-1 Textural data of the PMOs functionalized by different amount of aminopropyl groups

Aminopropyl groups (mol%)	Surface Area (m^2g^{-1})	Pore Vulme (cm^3g^{-1})	Mean Pore Size (nm)
0	947.4	1.14	4.8
10	735.1	0.69	3.8
25	603.7	0.62	4.2
75	536.2	0.59	4.5

3.3.4 氨丙基官能化 PMOs 的元素分析结果

从样品的元素分析结果 (表 3-2) 可以看出, 随着氨丙基修饰量的增加氮元素含量随着增加, 而且重复性良好, 说明样品中氨丙基的存在。但氮元素平均含量的增加值并不与氨丙基修饰量的增加值成正比关系, 修饰量为 25% 的样品与修饰量为 10% 的样品的氮元素平均含量比为 $2.18/0.95=2.29$, 接近 2.5, 而修饰量为 75% 的样品与修饰量为 25% 的氮元素平均含量比为 $4.75/2.18=2.17$, 远小于 3, 这

是因为 75% 的修饰量超过了 PMOs 的表面饱和修饰所需要的量, 还有多余的 APTMS 并未接枝于材料表面。

表 3-2 不同氨丙基修饰量 PMOs 的元素分析结果

Table.3-2 Elemental analysis result of the PMOs functionalized by different amount of aminopropyl groups

Content of Aminopropyl groups	Percentage			N(average)
	N	C	H	
10%	0.96	24.16	5.06	0.95
	0.93	24.28	5.02	
25%	2.16	24.18	4.99	2.18
	2.19	23.93	4.92	
75%	4.77	23.72	4.27	4.75
	4.73	23.43	4.32	

表 3-3 不同氨丙基修饰量 PMOs 修饰前后质量

Table.3-3 Mass of the PMOs functionalized by different amount of aminopropyl groups:

Content of Aminopropyl groups	(A) before modification and (B) after modification				
	A (g)	Amount of aminopropyl groups(ml, $\rho=1.0005$)	B (g)	B-A (g)	(B-A)/mass of aminopropyl groups
10%	3	0.92	3.44	0.44	0.48
25%	3	2.28	3.98	0.98	0.43
75%	3	6.78	4.98	1.98	0.29

表 3-3 为氨丙基修饰前后样品经过充分清洗、干燥后的质量。修饰过程中, 氨丙基修饰硅烷($\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$)中的三甲氧基 ($-\text{OCH}_3$) 与 PMOs 孔道表面羟基 ($-\text{OH}$) 缩合, 失去三个甲醇 (CH_3OH), 则修饰于材料表面的分子量与添加的氨丙基硅烷的分子量比为 $1-96/179=0.464$ 。氨丙基修饰量为 10% 和 25% 的两个样品在修饰前后的质量差与各自的氨丙基硅烷添加量的比值分别为 0.48 和 0.43, 这个实验的结果接近于计算值 0.464。氨丙基修饰量为 75% 的样品在修饰前后的质量差与其氨丙基硅烷添加量的比值为 0.29, 远小于 0.464 这个计算值, 这说明了氨丙基添加量超过了饱和修饰所需的量, 还有多余的 APTMS 并未接枝于材料表面。

3.3.5 氨丙基官能化 PMOs 的 XRD 表征结果

图 3-6 是不同修饰量氨丙基官能化 PMOs 低角度 XRD 结果。PMOs 具有二维六方结构 (p6mm) 的 PMOs, 出现在 $0.8\sim 2^\circ$ 之间的三个衍射峰分别为 (100)、(110)、(210), 衍射峰的强度和数量显示了结构的有序性, 后接枝法氨丙基修饰对孔道有序性影响很小, 可以看出即使修饰量达到 75%, 仍保持有序的孔道排列。

典型的具有高度有序的 PMOs 通常在 $2\theta=0.8\sim 2^\circ$ 范围内呈现 3 个衍射峰, 分别对应于 (100)、(110)、(200) 晶面, 相应的晶面间距可由 Bragg 方程:

$$2d_{100}\sin\theta=\lambda \quad (3-1)$$

式中 d_{100} ——(100) 晶面间距

θ ——x 射线衍射角度

λ ——x 射线波长

$$\text{得:} \quad d_{100}=\lambda/(2\sin\theta) \quad (3-2)$$

PMOs 中孔按六方排布, 因此可得:

$$a=2d_{100}/\sqrt{3} \quad (3-3)$$

式中 a ——晶胞参数

根据由 XRD 结果所得的晶胞参数 a 和气体吸附实验所得的孔径大小 D 可计算有序介孔材料的壁厚。如对 PMOs 有:

$$W=a-D \quad (3-4)$$

式中 W ——孔壁厚度

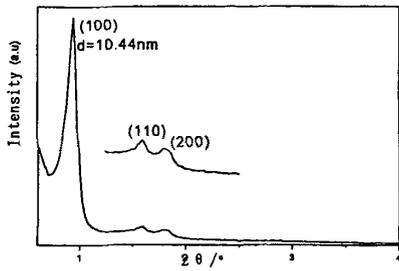
a ——晶胞参数

D ——孔径

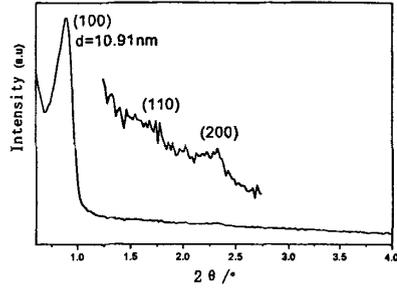
由于孔径 D 还缺乏精确的数据, 表 3-4 由上式所得的壁厚数据也是粗略的。

从表 3-4 壁厚数据可以看出, 氨丙基的修饰增加了壁厚, 随着氨丙基修饰量的进一步增加, 壁厚增加值很小, 这是因为修饰为单分子层修饰, 修饰量的增加提高了修饰致密度, 不会导致壁厚继续增加。修饰了氨丙基样品的壁厚平均值为 8.78nm, 与纯 PMOs 壁厚差值为 1.57nm, 修饰时为孔壁两边修饰, 一边修饰厚度为 $1.57/2=0.785$, 接近于根据 Chem Window 软件计算得出的氨丙基三甲氧基硅烷链长为 0.845nm, 结果符合氨丙基单分子层的修饰理论计算结果, 证明了氨丙基

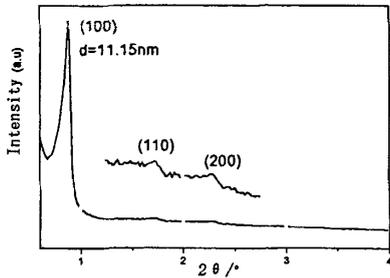
的成功修饰。



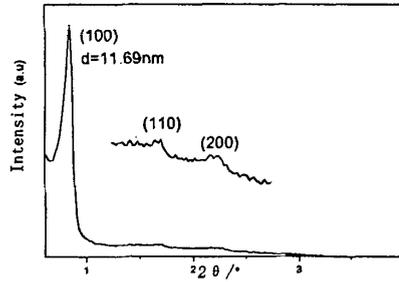
a) 纯 PMOs
a) Pure PMOs



b) 氨基含量 10% PMOs
b) PMOs with 10% content of aminopropyl



c) 氨基含量 25% PMOs
c) PMOs with 25% content of aminopropyl



d) 氨基含量 75% PMOs
d) PMOs with 75% content of aminopropyl

图 3-6 不同氨基修饰量的 PMOs 的 XRD 图

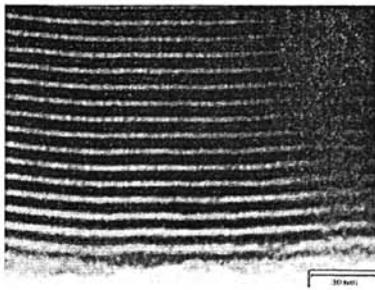
Fig.3-6 XRD spectra of the PMOs functionalized by different amount of aminopropyl groups

表 3-4 不同修饰量氨基官能化 PMOs 的结构参数表

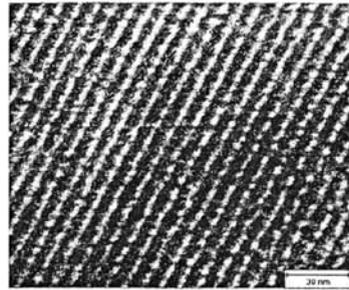
Table.3-4 Textural data of the PMOs functionalized by different amount of aminopropyl groups

Content of Aminopropyl groups	D (nm)	d_{100} (nm)	a (nm)	W (nm)
0%	4.85	10.44	12.06	7.21
10%	3.85	10.91	12.60	8.75
25%	4.23	11.15	12.88	8.65
75%	4.56	11.69	13.50	8.94

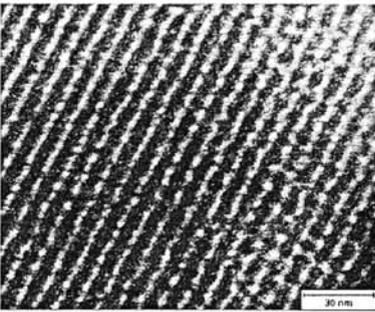
3.3.6 氨丙基官能化 PMOs 的 TEM 结果



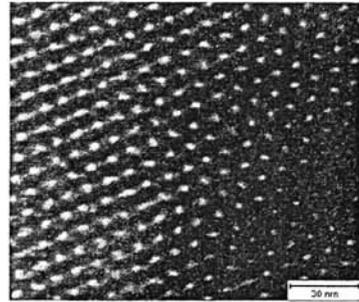
a) 纯 PMOs
a) Pure PMOs



b) 氨丙基含量 25% PMOs
b) PMOs functionalized by 25% amount of aminopropyl groups



c) 氨丙基含量 75% PMOs
c) PMOs functionalized by 75% amount of aminopropyl groups



d) 氨丙基含量 75% PMOs
d) PMOs functionalized by 75% amount of aminopropyl groups

图 3-7 不同氨丙基修饰量的 PMOs 的 TEM 照片

Fig.3-7 TEM images of the PMOs functionalized by different amount of aminopropyl groups

图 3-7 是不同修饰量氨丙基官能化 PMOs 透射电镜图。a 为纯 PMOs 与孔道方向垂直的 TEM 成像，可观察到样品具有规则的孔道；b 为氨丙基修饰量为 25% 样品垂直孔道方向上的 TEM 成像，与纯 PMOs 相比，孔道保持有序但孔道不那么致密；c、d 分别为氨丙基修饰量为 75% 的 PMOs 样品垂直和平行孔道方向上 TEM 照片，顺着孔道方向看到的是六方排列的孔道（d 图），两张图说明了氨丙基修饰量为 75% 时，介孔仍然保持良好的有序性。TEM 图说明了采用后接枝法能够在保持介孔孔道有序度的情况下有效地提高了氨丙基的担载量。

3.4 本章小结

采用后接枝修饰法制备氨基官能化修饰的 PMOs 材料, 并利用 XRD、 N_2 吸附-脱附、固体 CP-MAS NMR、TEM、红外光谱和元素分析等检测手段, 研究后接枝修饰法修饰氨基对 PMOs 材料有序度和孔结构的影响。

1. 氨基以共价键方式与骨架相连, 形成 Si-O-Si 键, 氨基成功地修饰到 PMOs 孔道表面。骨架内乙基与硅的共价键未发生断裂, 骨架结构保存完整。
2. 氨基修饰量的增加使氨基基团在材料表面的排列更加致密, 从而比表面积、孔容和孔径减小。经 75%氨基修饰的 PMOs 依然保持良好介孔结构, 其表面积为 $536.3\text{m}^2\text{g}^{-1}$, 孔容为 $0.59\text{cm}^3\text{g}^{-1}$, 孔径狭窄分布于 4.5~5nm 之间。
3. 后接枝法修饰氨基 PMOs, 能够获得高担载量 (75%) 的氨基官能化 PMOs 材料, 远高于一步法获得的担载量 25%。

第4章 氨丙基官能化 PMOs 负载纳米金的研究

4.1 引言

随着对分子筛使用的深入研究,人们发现没有进行修饰的分子筛已经远远不能满足应用的需要。因此,科学家开始利用这些微孔或介孔分子筛作为主体材料,引入不同客体,达到对其进行功能化的目的。目前,这方面的工作得到了各国科学家广泛的重视,主客体材料复合的方法层出不穷,主体和客体材料也不断改进和完善。所得到的复合材料应用领域非常广泛,包括催化剂材料、磁性材料、光学材料等方面。因此,开展以分子筛为主体的主客体复合材料方面的工作具有重要的意义。本章以有机官能化周期性介孔氧化硅 PMOs 为主体开展了组装金纳米颗粒客体的研究。

大量的研究结果表明制备方法对获得粒径小、分布均匀的纳米金粒子具有显著的影响。而一般的制备方法存在着还原剂的滴加难以控制,粒径的可控性差,副产物多等许多不足之处,因此新的纳米金粒子的制备方法有待挖掘。另外,要得到具有高催化活性的纳米金催化剂,载体的选择至关重要。介孔材料由于本身所具备的孔道效应,能作为构建催化活性中心的载体。而对于已制备的负载纳米金型的介孔材料,在材料中分布不均匀,同时长期以来存在在惰性载体(SiO_2)表面难以获得小粒径粒子的问题。因此,在新型的功能化介孔材料中制备具有催化活性的纳米粒子成为当前研究的热点。

金属纳米粒子的尺寸和分散度不仅取决于金属本身的性质和载体表面性质,而且很大程度上取决于制备方法的选择。制备方法的不同,常常造成金属和载体间的相互作用不同,从而导致最终形成的金属粒子的尺寸不同。如氧化物担载的 Pt、Pd 等贵金属催化剂,一般使用浸渍法就能得到较高的金属分散度。而氧化物担载的 Au 催化剂,则只有使用沉积-沉淀或共沉淀法才能得到高分散的 Au 纳米粒子。载体的表面性质不同,也常常要求有不同的金属负载方法。如使用分子筛作为载体时,往往使用离子交换法更容易达到高的分散度。在本章中,我们以介孔材料 PMOs 作为载体,但是纯 PMOs 没有可交换的阳离子,相反带有负电荷,因此无法用离子交换法引入金属离子。另一方面,PMOs 表面丰富的硅羟基可以作为反应的活性位从而在孔道表面嫁接各种功能团。利用与金属离子有络合作用的官能团,如 NH_2 , 就可以实现在 PMOs 孔道内定向负载金属粒子。

在本章中，以氨基修饰的 PMOs 材料为载体，采用浸渍法吸附氯金酸，再经低温氢气氛还原，得到纳米金负载的 Au/PMOs 复合材料。此法避免了液相还原法中的碱性溶剂和高温对载体材料的破坏，使得载体材料 PMOs 依然保持良好的介孔结构。

4.2 实验

4.2.1 氯金酸溶液浓度校准曲线的测定

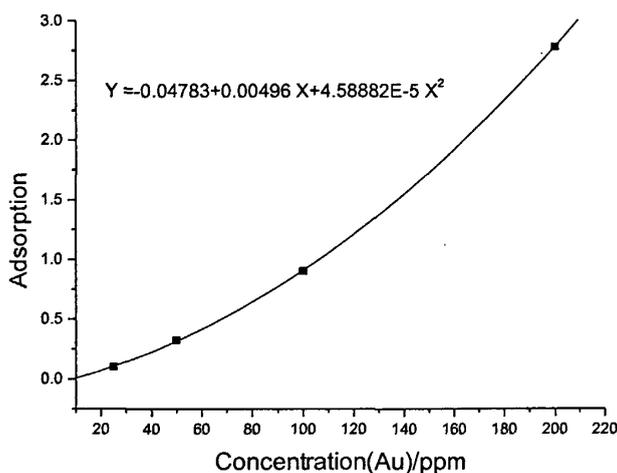


图 4-1 氯金酸溶液浓度与吸光度校准图

Fig.4-1 Standard optical spectra of H[AuCl₄]⁻ complex solution(concentration vs adsorption)

为了测定 PMOs 对氯金酸络合物的吸附量，首先要绘制氯金酸浓度与吸光度关系的标准曲线。配制若干已知浓度的标准溶液，在其最大吸收波长测定其吸光度 A 值，以标准溶液浓度为横坐标，以 A 为纵坐标，绘制 A-C 曲线，根据获得最高相关系数和最小残留总和的原则，拟合出曲线方程。在相同条件下测定试样溶液的 A 值，从曲线上反查出试样的浓度。配制金浓度为 25、50、100、200ppm 标准溶液，定点 318nm（氯金酸可见光最大吸收峰处于 318nm 附近）波长，在低浓度范围内保持线性相关，采用二次不过零曲线拟合（如图 4-1 所示）。利用此标准曲线，由吸光度线性回归测得氯金酸溶液中的金离子浓度。

4.2.2 氨丙基官能化 PMOs 吸附氯金酸

氯金酸水溶液是由四水合氯化金 $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和蒸馏水配制而成的。一定量的四水合氯化金先与蒸馏水混合，然后取 100 毫升并加入不同修饰量（0%、10%、75%）的氨丙基官能化 PMOs，在常温下于锥形瓶中连续搅拌 24 小时，然后抽滤，干燥，获得氯金酸负载 PMOs 材料。

4.2.3 氯金酸负载 PMOs 的还原

取一定量氯金酸负载 PMOs 样品放置于密闭的管形石英玻璃中，控制氢气流量为 120ml/min，分别在 100℃、200℃、300℃ 下通气 1 小时和 2 小时，冷却后，获得红棕色金负载的 PMOs 材料。还原装置如图 4-2。

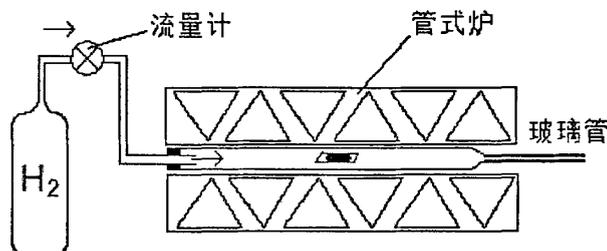


图 4-2 还原装置示意图

Fig.4-2 Reduction setup

4.2.4 材料表征

XRD 测试于德国 Bruker AXS D8 Advance 型 X 射线衍射仪上进行。采用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射，石墨单色器，管电压 40kV，管电流 100mA，步长 0.02°，步速 0.5°/min，小角度范围 0.6~6°，广角范围 10~80°。

TEM 测试于 JEOLJEM-2010 型透射电镜上进行。观察前先进行制样，即取少量样品放入称量瓶中，采用丙酮作分散剂，超声振荡 30 分钟，随后用洁净的滴管取一滴于铜网上，干燥后可上机进行观察。

高分辨扫描电镜在 JEOL JSM 6500F 进行，电压 30KV，带有 X 射线能谱仪。观察前先进行制样，即取少量样品粘附于导电胶上，置于样品台观察。

紫外可见光分析于 Thermo Evolution 600 上进行，采用定量扫描模式。

4.3 结果与讨论

4.3.1 PMOs 对氯金酸的吸附

图 4-3 为不同氨基修饰量的 PMOs 样品对氯金酸吸附与时间的关系图。取样品 0.1g 与金浓度为 205.8ppm 的氯金酸溶液 100 毫升在常温下混合搅拌。可以看出，没有修饰氨基的样品几乎不吸附氯金酸，30 分钟后溶液金浓度为 204.8ppm，计算得吸附量为每克样品吸附 1mg 金离子。修饰氨基的样品在 30 分钟就达到饱和吸附，每克 10%和 75%氨基修饰的样品吸附金离子的量分别为 13.4mg 和 35.8mg。

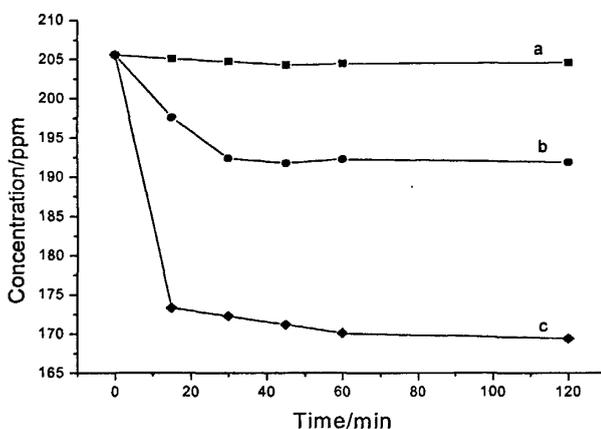


图 4-3 氯金酸浓度与吸附时间之间的关系：PMOs 吸附 (a)；

氨基修饰量为 10% (b) 和 75% (c) 的 PMOs 吸附

Fig.4-3 Optical spectra of HAuCl₄ complex solution(concentration vs adsorption time):

Adsorption by pure PMOs (a) ; Adsorption by PMOs functionalized with 10%
(b) and 75% (c) amount of aminopropyl groups

图 4-4 为经过样品吸附后的溶液在 280 到 380nm 之间可见光吸光度扫描图。最大吸收波长大约在 320nm 处，高浓度有偏移，这也说明氯金酸在高浓度的时没有良好的线性相关。a 为初始溶液，b 表示纯 PMOs 样品吸附后的溶液，c、d 分别表示经 10%和 75%氨基修饰的样品吸附 30 分钟后的溶液，与图 4-3 保持很好的一致性。图 4-3 和 4-4 说明，氨基的修饰促进 PMOs 对氯金酸的吸附，而且随着修饰量的增加吸附量也随着增大。这个结果也符合实验过程中的现象，

氯金酸溶液显金黄色，经纯 PMOs 吸附后溶液颜色经肉眼观察基本保持不变，而经过氨丙基修饰的样品吸附后，溶液在肉眼下观察显金黄色变浅。这是因为氨丙基的修饰提供了有效的重金属吸附位，有助于样品对氯金酸的吸附，未修饰氨丙

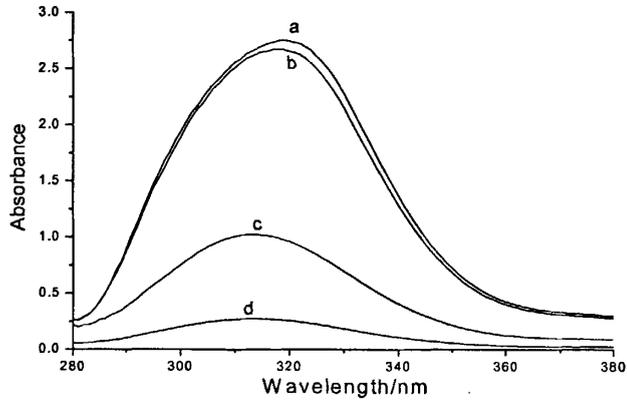


图 4-4 氯金酸溶液紫外-可见光吸收图谱：原溶液（0.14wt% Au）（a）；
纯 PMOs 吸附后（b）；经氨丙基修饰量为 10% 的 PMOs 吸附后（c）；
经氨丙基修饰量为 75% 的 PMOs 吸附后（d）。

Fig.4-4 Optical spectra of AuCl_4^- solution: Original solution (0.14wt% Au) (a) ;After adsorption by pure PMOs (b) ; After adsorption by PMOs functionalized with 10% (c) and 75% (d) amount of aminopropyl groups

基的样品材料表面带负电荷，不利于对氯金酸的吸附，而修饰氨丙基的样品富含氨丙基（ $-\text{NH}_2$ ）官能团，一个氨丙基提供一个孤对电子进入氯金酸溶液中的金三价离子 dsp^2 杂化轨道（如图 4-5），形成配位数为 4 的稳定四面体配合物 $[\text{Au}(-\text{NH}_2)_4]^{3+}$ ，实现样品对氯金酸的大量吸附，致使溶液浓度降低，吸光度明显减少。

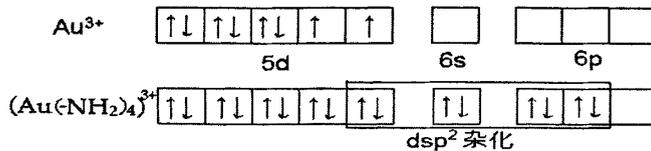
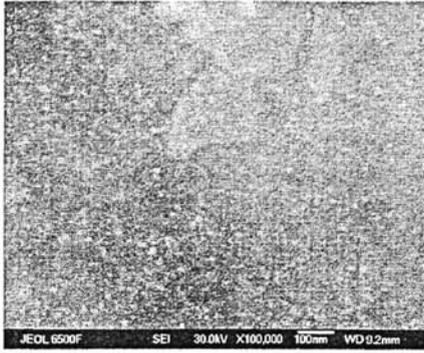


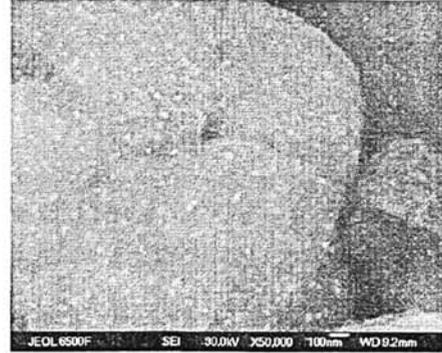
图 4-5 $[\text{Au}(-\text{NH}_2)_4]^{3+}$ 配合物 dsp^2 轨道杂化示意图

Fig. 4-5 dsp^2 hybridization in $[\text{Au}(-\text{NH}_2)_4]^{3+}$ complex

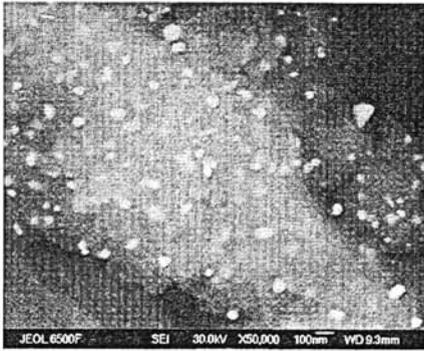
4.3.2 氯金酸负载 PMOs 的还原



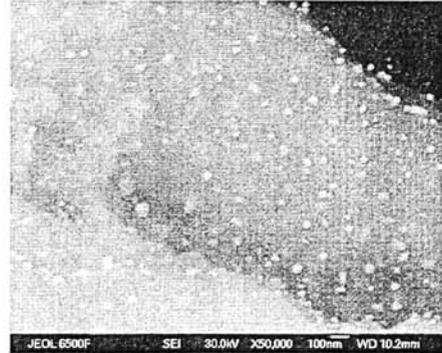
a) 氨丙基修饰量 10%，100°C 还原 1 小时
a) 10% aminopropyl groups, reduced at 100°C for 1h



b) 氨丙基修饰量 75%，100°C 还原 1 小时
b) 75% aminopropyl groups, reduced at 100°C for 1h



c) 氨丙基修饰量 75%，100°C 还原 3 小时
c) 75% aminopropyl groups, reduced at 100°C for 3h



d) 氨丙基修饰量 75%，300°C 还原 1 小时
d) 75% aminopropyl 75%, reduced at 300°C for 1h

图 4-6 不同还原条件下金负载 PMOs 高分辨扫描电镜图

Fig.4-6 High resolution SEM image of Au-NH₂-PMOs reduced under different conditions

图 4-6 为不同还原条件下金负载的 PMOs 样品高分辨扫描电镜图，放大 5 万倍，高分辨扫描电镜采用二次电子成像，低电压，反映近表面区域形貌特征。从图可以看出有明显的亮颗粒出现，经高分辨 X 射线能谱分析可知其就是金颗粒（图 4-7）。图 b 的金颗粒比图 a 更明显，而且更密集，尺寸可达到 40-50nm，这是因为氨丙基修饰量的增加，样品外表面修饰更多的氨丙基，导致吸附在样品外表面的氯金酸也更多，样品在还原过程中在外表面的金颗粒更易聚集长大。图 c 比图 b 金颗粒尺寸明显大很多，尺寸可达到 70-80nm，这是因为还原时间增加，

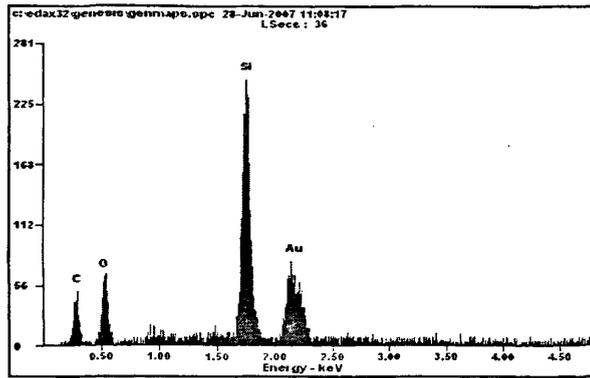


图 4-7 定点 X 射线能谱图

Fig.4-7 Energy dispersive X-ray(EDX) spectrum taken from the selected point

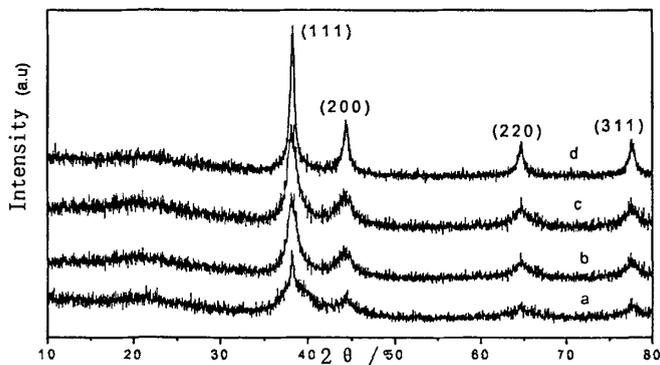


图 4-8 不同还原条件金负载 PMOs 的广角 XRD 图: 氨基修饰量 10%, 100°C 还原 1 小时 (a); 氨基修饰量 75%, 100°C 还原 1 小时 (b); 氨基修饰量 75%, 100°C 还原 3 小时 (c); 氨基修饰量 75%, 300°C 还原 1 小时 (d)

Fig.4-8 Wide-angle XRD patterns of Au/PMOs reduced under different conditions: 10% aminopropyl groups, reduced at 100°C for 1h (a); 75% aminopropyl groups, reduced at 100°C for 1h(b); 75% aminopropyl groups, reduced at 100°C for 3h(c); 75% aminopropyl groups, reduced at 300°C for 1h (d)

给金颗粒的聚集长大提供足够的热力学环境而促使其长得更粗大。图 d 比图 b 金颗粒大, 尺寸达到 70-80nm, 这是因为还原温度的升高, 促使在样品外表面的金颗粒继续聚集长大。图 4-8 中 a、b、c、d 分别与 4-6 中 a、b、c、d 样品对应, 所有的样品均出现了金的特征衍射峰, b 的金衍射峰比 a 尖锐, c 和 d 的衍射峰比 b 又尖锐很多, 衍射峰的尖锐程度与衍射强度有关, 强度越高, 峰越尖锐, 说明样品外表面形成的金颗粒尺寸越粗大, 数量越多, 这个结果符合高分辨扫描电镜照片分析结果。

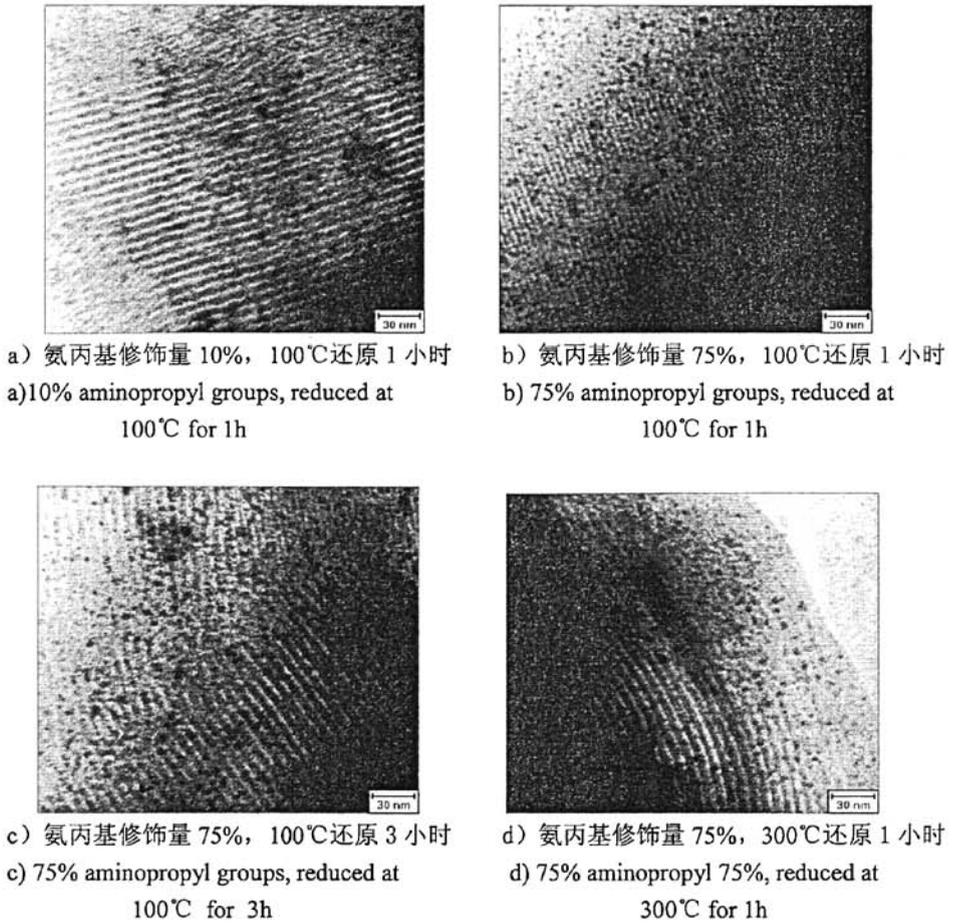


图 4-9 不同还原条件金负载 PMOs 透射电镜图

Fig.4-9 TEM image of Au/PMOs reduced under different conditions

图 4-9 为样品的透射电镜图。可以看出，材料的孔道清晰可见，均匀分布的黑点即为限制在孔道内的金颗粒，因为有孔道的限制，尺寸基本不超过 5nm。图 b 的金颗粒比图 a 的多而且分布均匀，这是由于氨丙基修饰量的增多，孔道内可供氯金酸吸附的反应位也多，有助于氯金酸的吸附，还原后形成的金颗粒的量更多也更分散。图 b、c、d 中的金颗粒在孔道内的分散状态基本没有差别，这是由于孔道对金颗粒的长大具有位阻限制作用，还原条件对其影响不明显。从这四张图可以看出，尽管还原条件有所不同，材料都保持良好的孔道结构，都未遭到破坏，这个结果与小角 XRD 图（4-10，a,b,c,d 样品对应于图 4-9 的 a,b,c,d 样品）

保持一致。这说明，我们采用氢气气氛低温还原法对材料没有破坏作用，避免了液相还原法中的碱性溶剂和高温条件对材料本身结构的破坏。

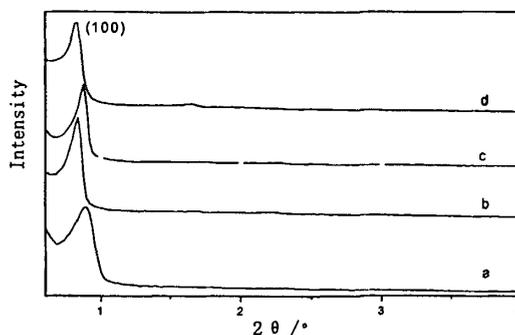


图 4-10 不同还原条件金负载 PMOs 的小角 XRD 图: 氨丙基修饰量 10%, 100°C 还原 1 小时 (a); 氨丙基修饰量 75%, 100°C 还原 1 小时 (b); 氨丙基修饰量 75%, 100°C 还原 3 小时 (c); 氨丙基修饰量 75%, 300°C 还原 1 小时 (d)

Fig.4-10 Small-angle XRD patterns of gold-containing PMOs: 10% aminopropyl groups, reduced at 100°C for 1h (a); 75% aminopropyl groups, reduced at 100°C for 1h (b); 75% aminopropyl groups, reduced at 100°C for 3h (c); 75% aminopropyl groups, reduced at 300°C for 1h (d)

4.4 本章小结

以氨丙基修饰的 PMOs 为主体材料吸附氯金酸，利用低温氢气气氛还原法制备负载客体金颗粒的 Au/PMOs 材料，并采用紫外可见分光，XRD，高分辨扫描电镜 (HR-SEM) 和透射电镜 (TEM) 等表征手段，研究 PMOs 吸附氯金酸的机理以及还原条件对客体金颗粒在主体材料 PMOs 中的组装状态的影响。

1. 氨丙基修饰促进了 PMOs 对氯金酸的吸附作用，修饰量为 75% 的氨丙基官能化 PMOs 吸附氯金酸的量达 35.8mg/g，是未修饰 PMOs 对氯金酸吸附量的 34 倍。

2. 氢气气氛低温还原能够保持 PMOs 的有序孔道结构。

3. PMOs 材料表面形成的粗大金颗粒随氨丙基修饰量的增加而密集，尺寸随还原温度和还原时间的增加而增大。

4. PMOs 孔道内形成的纳米金颗粒随氨丙基修饰量的增加分散更趋均匀，因为孔道的位阻限制作用，还原条件对其尺寸基本没有影响，保持纳米量级。

第 5 章 选择性表面修饰 PMOs 负载纳米金的研究

5.1 引言

在制备复合纳米催化材料的过程中,控制活性客体在载体上的分散和在二维方向上达到纳米尺度是关键。纳米金颗粒尺寸小于 5nm 才具有有效的催化效应^[44],所以,控制纳米金在孔道内生长而避免其在材料外表面聚集长大,是制备介孔材料负载纳米金催化材料的关键。在前一章氨丙基官能化 PMOs 负载纳米金的研究中,有部分氨丙基修饰到 PMOs 材料的外表面而导致氯金酸在材料外表面的吸附,因此在还原阶段材料外表面的金颗粒没有受到孔道限制作用,很容易聚集长大,这对金颗粒的催化效果明显不利。

介孔材料外表面钝化修饰^[45,46],就是在材料外表面修饰对负载金属前驱体不具有吸附能力的某些疏水基团,因而能够有效地避免在还原过程中材料外表面出现纳米金属颗粒的聚集长大。选择性修饰包括外表面钝化修饰和孔道内表面官能化修饰,此方法已被应用于纳米化合物 CdSe、CdS 在 MCM-41、SBA-15 等主体材料孔道的负载^[47-50]。

在本章中,我们利用后接枝法将不易进入孔道修饰的长链疏水基团十八烷基修饰到 PMOs 材料外表面,再将氨丙基修饰到 PMOs 孔道内表面,得到选择性修饰的 PMOs 材料,再进行氯金酸吸附,然后经低温氢气还原制备出纳米金负载的 Au/PMOs 材料。制备示意图如 5-1 所示。

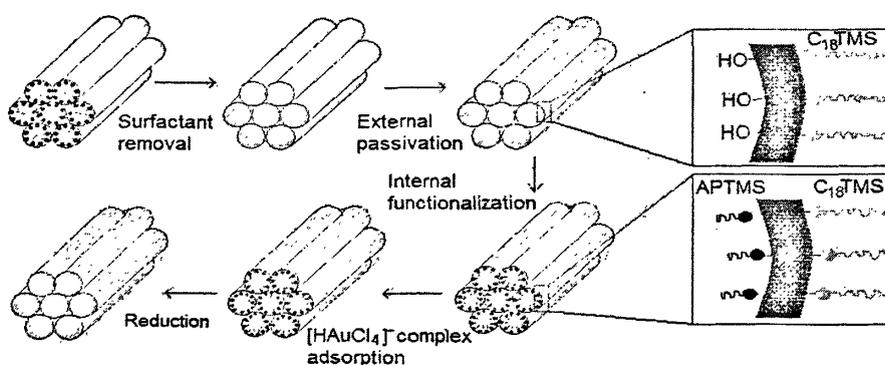


图 5-1 表面钝化修饰控制纳米金颗粒负载于 PMOs 的示意图

Fig.5-1 A modified external passivation route to control the location of gold nanoparticles within PMOs

5.2 实验

5.2.1 C₁₈TMS 修饰

将纯 PMOs 置于去离子水中搅拌 6 小时后，抽滤烘干得到羟基化的 PMOs，之后将 3g 羟基化的 PMOs 和 1.5g 的 C₁₈TMS 混溶于 100ml 氯仿溶剂中，持续搅拌一天，抽滤烘干，再次用氯仿溶剂清洗 6 小时，以充分洗去以物理吸附在材料上的多余 C₁₈TMS，抽滤烘干 24 小时，得到的样品标记为 C₁₈TMS-PMOs。

5.2.2 APTMS 修饰

将 3g 的 C₁₈TMS-PMOs 和 1.5ml APTMS 混溶于 100ml 氯仿溶剂中，置于棕色三角烧瓶室温下搅拌一天后，再次用氯仿溶剂清洗 6 小时，以充分洗去以物理吸附在材料上的多余 APTMS，抽滤烘干 24 小时，得到样品标记为 NH₂/C₁₈TMS-PMOs。

5.2.3 氯金酸的吸附与还原

将 NH₂-C₁₈TMS-PMOs 与氯金酸溶液混合搅拌 1 小时，之后抽滤烘干，得到样品标记为 Au³⁺-PMOs，将 Au³⁺-PMOs 置于通有氢气流量为 130ml/min 的石英玻璃管内，在管式炉内 100℃ 下还原 2 小时，得到粉末标记为 Au-NH₂/C₁₈TMS-PMOs 材料。

5.2.4 纳米金负载的 PMOs 材料催化甲基兰

取 2ml 甲基兰溶液 (2 × 10⁻⁵ mol/L)、1ml NaBH₄ 溶液 (0.05 mol/L) 和 0.005g Au-NH₂/C₁₈TMS-PMOs，充分混合于比色皿内，每隔一分钟测定其吸光度值。

5.2.5 材料表征

XRD 测试于德国 Bruker AXS D8 Advance 型 X 射线衍射仪上进行。采用 CuK_α 辐射，石墨单色器，管电压 40kV，管电流 100mA，步长 0.02°，步速 0.5°/min，角度范围 0.6~6°，广角范围 10~80°。

N₂ 吸附-脱附分析于 Micromeritics ASAP 2020 比表面仪上进行。分析前在 90℃ 下预先脱气处理 5h，在 -196℃ 下测定样品的吸附-脱附等温线。由 BET 方程计算样品的比表面积；基于 Klevin 方程，采用 BJH 方法计算孔径分布曲线。

固体 CP-MAS NMR 测试于德国 Bruker av300 核磁谱仪上进行。²⁹Si 的

CP-MAS 核磁共振条件:共振频率(SFO)为 59.62MHz,脉冲宽度(P3)为 3.60 μ sec,循环时间(D1)为 5.00sec。 ^{13}C 的 CP-MAS 核磁共振条件:共振频率(SFO)为 75.48MHz,脉冲宽度(P3)为 2.90 μ sec,循环时间(D1)为 5.00sec。

高分辨扫描电镜在 JEOL JSM 6500F 进行,带有 X 射线能谱仪。观察前先进行制样,即取少量样品粘附于导电胶上,置于样品台观察。

高角环形暗场扫描透射电镜在 FEI TECNAI F30 进行,电压为 300KV。观察前先进行制样,即取少量样品放入称量瓶中,采用丙酮作分散剂,超声振荡 30 分钟,随后用洁净的滴管取一滴于铜网上,干燥后可上机进行观察。

紫外可见光分析于 Thermo Evolution 600 上进行,采用定量扫描模式。

5.3 结果与讨论

5.3.1 选择性修饰对 PMOs 材料结构的影响

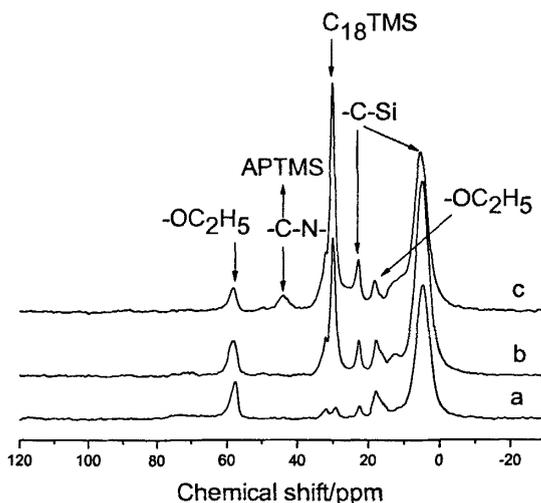


图 5-2 固体 ^{13}C 交叉极化—魔角旋转核磁共振图谱: PMOs(a); $\text{C}_{18}\text{TMS-PMOs}$ (b);

$\text{NH}_2\text{-C}_{18}\text{TMS-PMOs}$ (c)

Fig.5-2 Solid state ^{13}C CP MAS NMR spectra of the samples: PMOs(a); $\text{C}_{18}\text{TMS-PMOs}$ (b);

$\text{NH}_2\text{-C}_{18}\text{TMS-PMOs}$ (c)

图 5-2 为修饰前后 PMOs 的固体 ^{13}C CP-MAS NMR 图谱。a、b、c 分别为纯 PMOs、修饰 C_{18}TMS 的 PMOs 和继续修饰 APTMS 的 PMOs 样品。由图可知，在化学位移 17 和 73 ppm 没有出现表面活性剂 P123 的共振峰，说明采用有机溶剂有效地去除表面活性剂 P123。在化学位移 5ppm 左右都出现明显的共振峰，对应于样品骨架中的 C 原子^[36,51]，修饰过程没破坏骨架中桥联的乙基 C-C 键。在 18、58ppm 附近都出现强乙氧基团共振峰^[51]，这是由于基体骨架中还存在乙氧基团引起的。b 和 c 在 29 到 30ppm 之间出现了强的共振峰，这是由 C_{18}TMS 长碳链引起的，说明 C_{18}TMS 修饰到 PMOs 上。c 在 44ppm 处出现 APTMS 中的与氮相连的碳 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$) 的共振峰，说明氨丙基修饰到 PMOs 上。

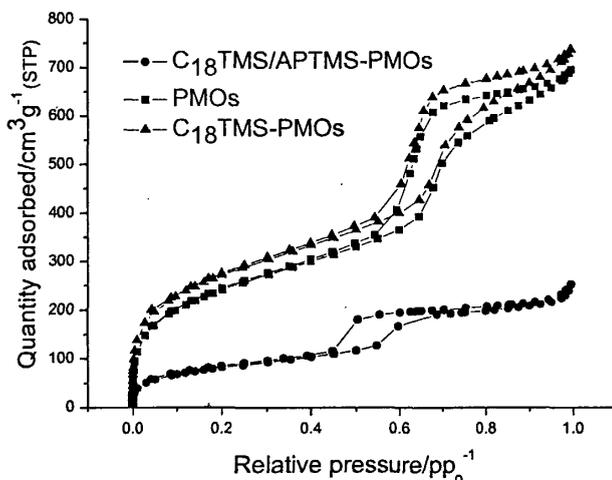


图 5-3 PMOs 样品的氮气吸附-脱附等温线

Fig.5-3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of the PMOs

图 5-3 为选择性修饰前后 PMOs 样品的氮气吸附-脱附等温线。曲线都是第 IV 类吸附等温线，说明材料具有典型的介孔结构。修饰 C_{18}TMS 的样品与纯 PMOs 比较，等温线基本保持重合，孔径保持不变，而进一步修饰了氨丙基的 PMOs 材料的等温线吸附量明显降低，出现吸附回线的相对压力变小，说明氨丙基修饰减小了孔径，这与孔径分布图 (5-4) 的结果保持一致。

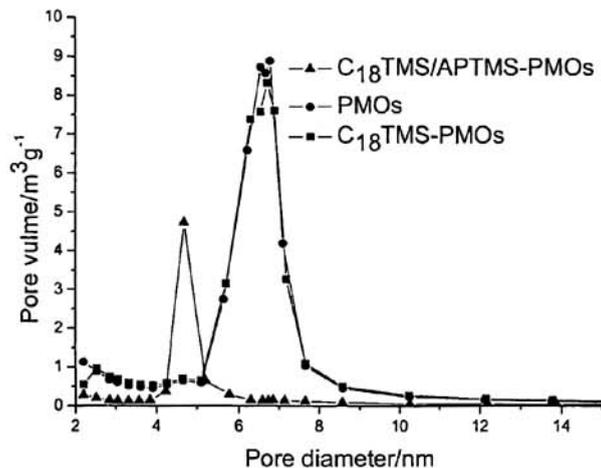


图 5-4 PMOs 样品的孔径分布图

Fig.5-4 Pore size distribution of the PMOs

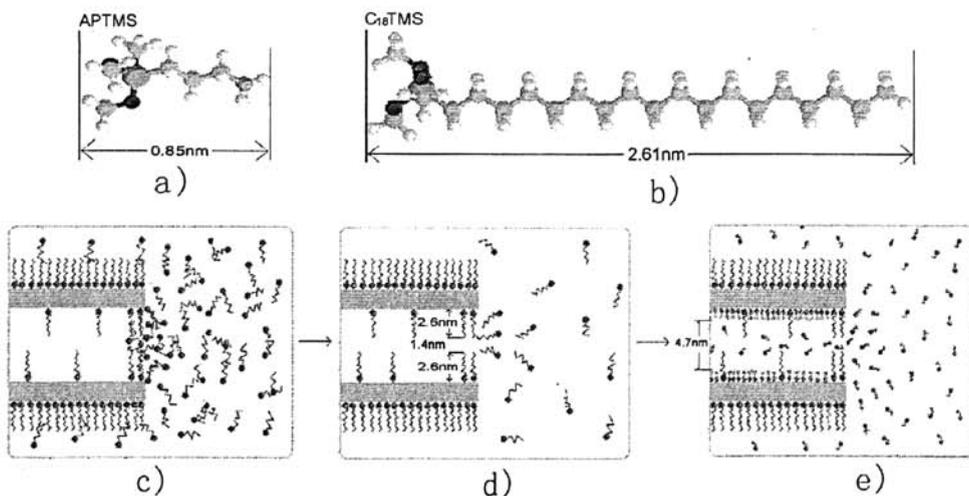


图 5-5 PMOs 内外表面修饰原理：APTMS (a) 和 C₁₈TMS(b)分子结构；

C₁₈TMS 修饰 PMOs (c)；氯仿冲洗 C₁₈TMS-PMOs (d)；APTMS 修饰 PMOs (e)。

Fig.5-5 Mechanism for the functionalization of external and internal surface of PMOs: Molecular geometry of APTMS (a) and C₁₈TMS (b) ; Functionalization with C₁₈TMS (c) ; Rinsing as-prepared C₁₈TMS-PMOs with chloroform (d) ; Functionalization with APTMS (e)

假设 $C_{18}TMS$ 修饰于孔道内壁，必会占据部分孔道空间甚至造成孔道堵塞，致使孔容和孔径下降，而我们从实验结果可知， $C_{18}TMS$ 没有或极少量修饰于孔道内表面。如图 5-5，我们用 Chem Window 软件计算得出的 APTMS 和 $C_{18}TMS$ 的链长分别为 0.85nm 和 2.6nm，氮气吸附计算可知纯 PMOs 的孔径为 6.6nm。c 图所示的 $C_{18}TMS$ 修饰过程中，保持线性长链的 $C_{18}TMS$ 极易修饰于材料外表面，同样也先行修饰于孔道口附近，孔道口两边修饰，剩下 1.4nm 的通孔，因为 $C_{18}TMS$ 疏水链相互之间有轻微的范德华力的作用而使其在进入 PMOs 孔口时容易发生相互粘附，造成孔口堵塞， $C_{18}TMS$ 无法大量地进入孔道，虽然有少量的 $C_{18}TMS$ 修饰于孔道内，但不足以影响 PMOs 孔容。如 d 图所示，我们用氯仿多次冲洗以去除多余的游离 $C_{18}TMS$ 过程中，能够洗去堵塞在孔口的 $C_{18}TMS$ ，留下 1.4nm 的通孔。APTMS 的链长为 0.85nm，相互之间不会发生像 $C_{18}TMS$ 疏水链之间有范德华力的作用容易发生的相互粘附，很容易通过 1.4nm 的通孔(图 e)，而进入孔道并修饰于孔道内表面，致使孔径下降，修饰后的孔径理论计算应为 $6.6-2\times 0.85=4.9nm$ ，接近于孔径分布图显示的修饰后的实验结果为 4.7nm。

5.3.2 选择性修饰 PMOs 对氯金酸的吸附作用

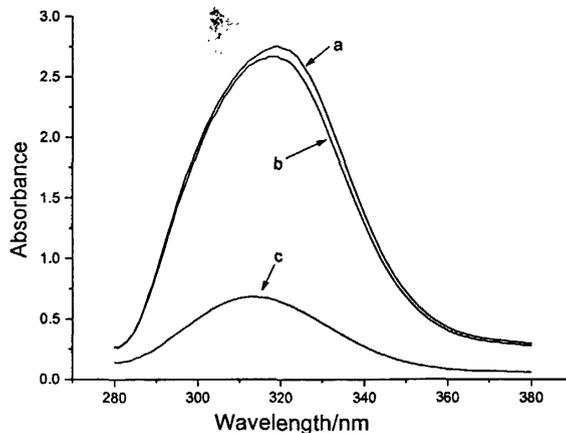


图 5-6 氯金酸溶液光吸收图谱：原溶液 (0.14wt% Au) (a) ; $C_{18}TMS$ -PMOs 吸附后 (b) ;
 $NH_2/C_{18}TMS$ -PMOs 吸附后 (c)

Fig.4-4 Optical spectra of $AuCl_4^-$ solution: Original solution (0.14wt% Au) (a) ;After adsorption by $C_{18}TMS$ -PMOs (b); After adsorption by $NH_2/C_{18}TMS$ -PMOs (c)

从图 5-6 可以看出, 氯金酸原溶液 (a) 经仅修饰 $C_{18}TMS$ 的 PMOs 的吸附后 (b), 吸光度稍微降低, 实验过程中观察到溶液显金黄色, 颜色基本没有变化, $C_{18}TMS$ 对氯金酸没有配位络合作用, 没有促进 PMOs 对氯金酸的吸附。氨丙基的修饰明显的促进了 PMOs 材料对氯金酸的吸附作用, 吸光度大幅减小(c), 观察到溶液颜色从金黄色变为浅色。

5.3.3 选择性修饰 PMOs 负载纳米金的研究

5.3.3.1 选择性修饰 PMOs 负载纳米金的分布状态 图 5-7 中 a 图为高分辨扫描电镜图 (HR-SEM), 反映材料近表面区域的情况。可以看出, 材料表面干净光滑, 没有金颗粒的出现, 这是因为样品表面修饰 $C_{18}TMS$ 对氯金酸没有络合吸附作用, 样品在还原时在外表面不会形成金颗粒。b 图为高角环形暗场扫描透射电镜 (HAADF STEM) 照片, 采用高电压 300KV, 穿透能力强, 成分衬度与原子序数平方成正比, 反映材料内部情况, 可用来观察金颗粒在 PMOs 内部的分布状态。可以看出, 孔道结构清晰可见, 纳米金颗粒镶嵌在孔道之间, 尺寸不超过 5nm, 分散均匀。

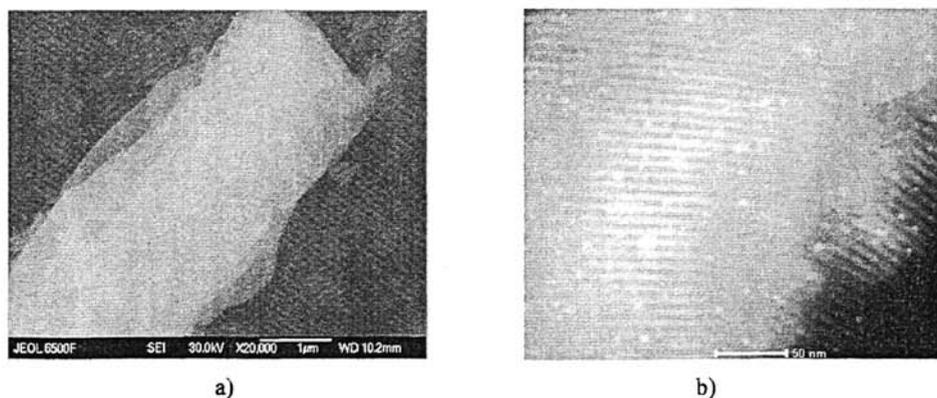


图 5-7 Au-NH₂-C₁₈TMS-PMOs 高分辨扫描照片(a)和扫描透射电镜照片(b)

Fig.5-7 HR-SEM(a) and HAADF TEM(b) images of Au-NH₂-C₁₈TMS-PMOs

图 5-8 为 PMOs 负载纳米金的广角 X 射线衍射图, a、b 分别表示仅用氨丙基修饰的 PMOs 负载纳米金的样品和选择性修饰的 PMOs 负载纳米金的样品。两种样品都经过 100℃ 下还原 1 小时, 均出现典型立方金晶粒衍射峰, 表明金颗粒

的存在。a 中的特征峰尖锐，这主要是由于在材料外表面形成的粗大金颗粒引起的。与 a 对比，b 中的特征峰强度明显减小，强度小于主体材料 PMOs 相对明显的非晶胞特征峰，说明金颗粒处于纳米量级，材料外表面没有粗大金颗粒的形成。这个结果与高分辨扫描电镜照片和高角环形暗场透射电镜照片的结果保持一致。

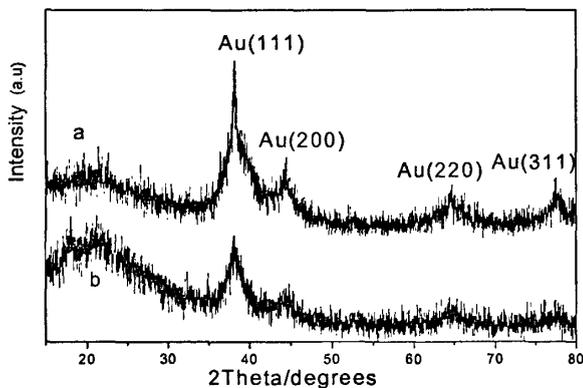


图 5-8 金负载 PMOs 广角 XRD 图: (a) Au-NH₂-PMOs; (b) Au-NH₂/C₁₈TMS-PMOs

Fig.5-8 Wide-angle XRD patterns of gold-containing PMOs:

(a) Au-NH₂-PMOs; (b) Au-NH₂/C₁₈TMS-PMOs

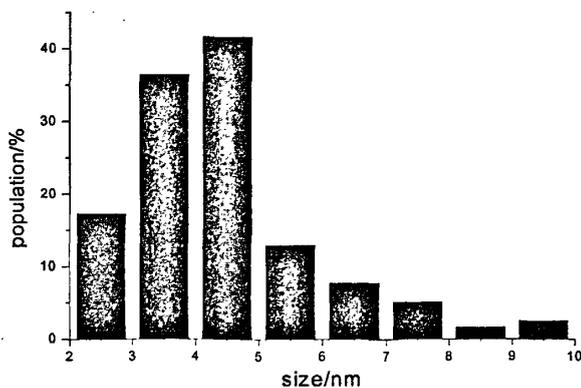


图 5-9 纳米金颗粒尺寸分布图

Fig.5-9 A statistical analysis of the gold nanoparticles confined in the PMOs.

统计计算（图 5-9）表明多于 96%的纳米金颗粒尺寸在 5nm 以下，在 5nm 的分界处，纳米金的分布量大幅度下降，说明了介孔孔道对金颗粒的长大限制作用明显。

5.3.3.2 选择性修饰纳米金颗粒负载对材料结构的影响 图 5-10 为纯 PMOs 和负载纳米金颗粒的 PMOs 的吸附-脱附等温线, 都为第 IV 类吸附等温线, 说明负载纳米金颗粒的 PMOs 保持典型的介孔结构, 与纯 PMOs 比较, N_2 吸附量减少, 而且吸附回线移处在低分压, 这说明了孔道的纳米金颗粒的负载降低了材料的孔容和孔径, 这是由于金颗粒的长大会可能堵塞孔道引起的。图 5-11 表示孔径分布, 负载了纳米金颗粒的 PMOs 孔径减小且分布趋窄, 狭窄分布于 4.5 到 5nm 之间。

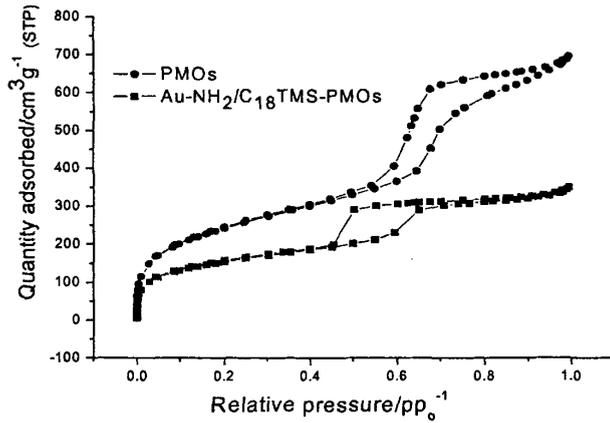


图 5-10 PMOs 样品的氮气吸附-脱附等温线

Fig.5-10 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of the PMOs

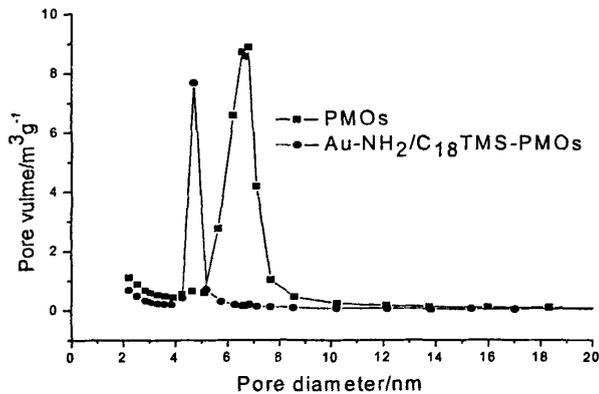


图 5-11 PMOs 样品的孔径分布图

Fig.5-11 Pore size distribution of the PMOs

表 5-11 是样品的比表面积、孔径和孔体积等参数。从表中同样可以看出，负载纳米金颗粒导致了样品的比表面积、孔径和孔体积的降低，但依然保持了良好的介孔结构。

图 5-12 为选择性修饰的负载纳米金的 PMOs 的透射电镜照片，a、b 分别表示与电子束垂直和平行孔道方向的样品。从 a 中可以看出样品具有明显的规则跑道式有序结构，黑点为纳米金颗粒，限制在孔道内，尺寸大概在 2 到 5nm 之间，不超过孔道直径。从 b 中可以看出样品的二维六方孔道结构 ($p6mm$)，孔道相互平行，排列整齐。

表 5-1 孔结构参数表

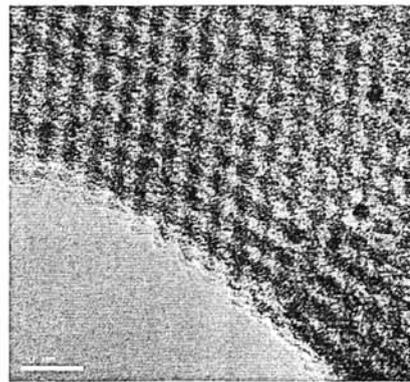
Table 5-1 Textural data of the PMOs

	Surface Area (m^2g^{-1})	Pore Volume (cm^3g^{-1})	Mean Pore Size (nm)
Pure PMOs	892.26	1.08	4.82
Au-NH ₂ /C ₁₈ TMS-PMOs	559.23	0.54	3.88



a) 垂直孔道方向

a) In perpendicular of the pore axis



b) 平行孔道方向

b) Along the pore axis

图 5-12 金负载 PMOs 透射电镜照片

Fig.5-12 TEM images of Au-NH₂/C₁₈TMS-PMOs

5.3.4 PMOs 负载纳米金应用于甲基兰的还原

金纳米微粒及其溶胶作为化学反应催化剂已有报道。金纳米负载催化剂已成

功地用于催化CO氧化, 乙炔氢氯化, 丁烯醛选择加氢, 水煤气转换和氮氧化物还原等反应^[52-54]。

亚甲基兰 (MB) 为阳离子染料, 在水溶液中亚甲基兰分子离解成带有正电荷的有色离子。其氧化态呈兰色, 还原态为无色亚甲基白。在水溶液中亚甲基兰的吸收光谱如图5-13所示, 在550~700 nm处有一双峰宽带吸收, 最大吸收峰位于664 nm, 另一肩峰位于610 nm, 分别为亚甲基兰分子单体和二聚体的特征吸收峰^[55]。水溶液中, 亚甲基兰和 NaBH_4 之间的氧化还原反应进行得很缓慢, 如在该氧化还原体系中加入一定量的负载纳米金的PMOs材料后, 同一时间亚甲基兰的吸收光谱强度明显下降, 而吸收光谱的形状和最大吸收峰的位置均无变化(图5-13), 表明金纳米微粒对该体系的氧化还原反应具有显著的催化作用。

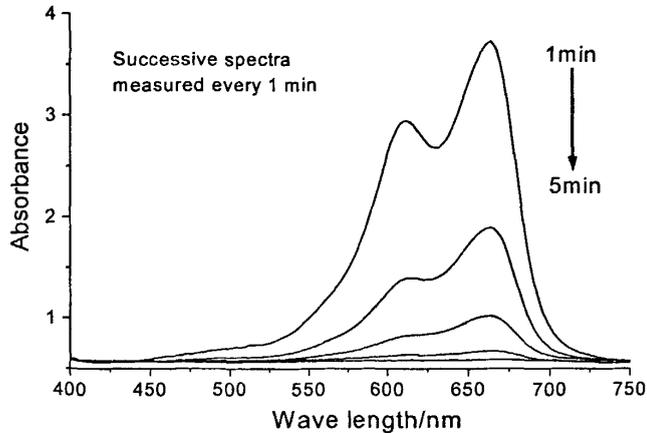


图5-13 以 $\text{Au-NH}_2/\text{C}_{18}\text{TMS-PMOs}$ 为催化剂,

NaBH_4 为还原剂还原甲基蓝溶液的紫外可见光连续光谱

Fig.5-13 Successive UV-vis spectra of methylene blue(MB) dye reduction, using NaBH_4 as the reducing agent and $\text{Au-NH}_2/\text{C}_{18}\text{TMS-PMOs}$ material as the catalyst

NaBH_4 还原亚甲基兰为电子转移的反应, 可能是由于高的活化能和低的有效碰撞几率, 该反应在一定时间内进行得很缓慢。加入纳米金颗粒负载的PMOs后, 由于金纳米微粒大的比表面和表面原子配位的不足, 因而具有很强的吸附性。亚甲基兰和 NaBH_4 分子通过疏水和静电吸引等作用吸附在金纳米微粒表面。在金纳米微粒表面, 金纳米微粒充当反应的媒介作用, 即“反应基体”, 还原剂释放的电子到“基体”上, 而亚甲基兰则从“基体”上获得电子被还原。金纳米微粒通过参与

电子转移过程的这种“基体”媒介而起到催化作用。

5.4 本章小结

通过选择性修饰法在 PMOs 材料外表面接枝十八烷基三甲氧基 $C_{18}TMS$ ，在孔道内表面接枝氨丙基三甲氧基硅烷 APTMS，并用于吸附氯金酸，然后在氢气氛中低温还原制备负载纳米金颗粒的 Au/PMOs 材料，通过 N_2 吸附-脱附，紫外可见分光，XRD，固体 CP-MAS NMR，高分辨扫描电镜 (HR-SEM) 和高角环形暗场透射电镜 (HAADF-TEM) 等手段对材料进行表征，研究选择修饰性机理以及制备条件对 Au/PMOs 材料中的纳米金颗粒状态和催化应用的影响。

1. 选择性修饰成功地将十八烷基三甲氧基 $C_{18}TMS$ 接枝于 PMOs 材料外表面，将氨丙基三甲氧基硅烷 APTMS 接枝于孔道内表面。

2. 外表面修饰的十八烷基三甲氧基 ($C_{18}TMS$) 对氯金酸没有配位络合作用，因而材料表面没有粗大金颗粒的形成。孔道内表面修饰的氨丙基促进氯金酸的吸附，经还原后材料孔道内高度分布纳米金颗粒，孔道对纳米金颗粒的生长起到限制作用。

3. PMOs 负载纳米金颗粒 (Au-NH₂/ $C_{18}TMS$ -PMOs) 材料对硼酸氢钠还原甲基兰具有良好的催化活性。

结 论

本论文采用后接枝修饰法制备氨丙基官能化修饰的 PMOs 材料,并用于吸附氯金酸,在氢气气氛中低温还原制备纳米金负载 PMOs 复合材料,并采用选择性修饰法制备纳米金负载 PMOs 复合催化材料,避免粗大金颗粒在 PMOs 外表面的生长。通过 UV-Vis, XRD, N_2 吸附-脱附, 固体 CP-MAS NMR, TEM, FT-IR, 元素分析, 高分辨扫描电镜(HR-SEM)和高角环形暗场透射电镜(HAADF-TEM)等手段对材料进行表征,研究后接枝修饰法的氨丙基修饰机理以及对 PMOs 材料有序度和孔结构的影响,研究氯金酸吸附机理以及还原条件对纳米金负载状态的影响,研究选择修饰机理以及实现纳米金负载状态的控制。主要得出以下结论:

1. 氨丙基以共价键方式与骨架相连,形成 Si-O-Si 键,氨丙基成功地修饰到 PMOs 孔道表面。骨架碳原子与硅原子的共价键未发生断裂,骨架结构保存完整。

2. 氨丙基修饰量的增加使氨丙基基团在材料内表面的排列更加致密,从而引起材料比表面积、孔容和孔径的减小。经 75%氨丙基修饰的 PMOs 依然保持良好介孔结构,其表面积为 $536.3\text{m}^2\text{g}^{-1}$,孔容为 $0.59\text{cm}^3\text{g}^{-1}$,孔径狭窄分布于 4.5~5.0nm 之间。

3. 通过后接枝修饰法,成功获得高担载量(75%)的氨丙基官能化 PMOs 材料,远高于一步法获得的 25%的担载量。

4. 氨丙基修饰促进了 PMOs 介孔材料对氯金酸的配位吸附作用,修饰量为 75%的氨丙基官能化 PMOs 金离子吸附量达 35.8mg/g ,是未修饰材料的 34 倍。

5. 低温氢气气氛还原有效的保持了 Au/PMOs 材料的结构有序度。

6. 表面选择性修饰成功地将十八烷基三甲氧基 $C_{18}\text{TMS}$ 接枝于 PMOs 材料外表面,将氨丙基三甲氧基硅烷 APTMS 接枝于孔道内表面。经还原后 PMOs 材料外表面没有粗大金颗粒的形成,孔道内形成的纳米金颗粒随氨丙基修饰量的增加分散更趋均匀,因为有孔道的位阻限制作用,还原条件对其尺寸基本没有影响,保持纳米量级。

7. Au/PMOs 材料对硼酸氢钠还原甲基兰具有良好的催化活性。

参考文献

- 1 C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck. Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism. *Nature*. 1992, 359: 710~712
- 2 D. M. Antonelli, J. Y. Ying. Synthesis and Characterization of Hexagonally Packed Mesoporous Tantalum Oxide Molecular Sieves. *Chem. Mater.* 1996, 8: 874~881
- 3 F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45: 3216~3251
- 4 G. Schmid, M. Bäuml, M. Geerkens, et al. Current and Future Applications of Nanoclusters. *Chem. Soc. Rev.* 1999, 179~185.
- 5 T. Sawitowski, Y. Miquel, A. Heilmann G., Schmid. Optical Properties of Quasi One-Dimensional Chains of Gold Nanoparticles. *Adv.Funct. Mater.* 2001, 11: 435~440
- 6 P. Mukherjee, C. R. Patra, A. Ghosh, et al. Characterization and Catalytic Activity of Gold Nanoparticles Synthesized by Autoreduction of Aqueous Chloroaurate Ions with Fumed Silica. *Chem. Mater.* 2002, 14:1678~1684
- 7 Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Akao, et al. Self-regeneration of a Pd-perovskite catalyst for automotive emissions control. *Nature* 2002, 418: 164~167
- 8 K. Moller, T. Bein. Inclusion Chemistry in Periodic Mesoporous Hosts. *Chem. Mater.* 1998, 10: 2950~2963
- 9 W. Zhou, J. Thomas, D. Shephard, et al. Ordering of Ruthenium Cluster Carbonyls in Mesoporous Silica. *Science*. 1998, 280: 705~708
- 10 F. Schweyer, P. Braunstein, C. Estourne's, et al. Metallic Nanoparticles from Heterometallic Co-Ru Carbonyl Clusters in Mesoporous Silica Xerogels and MCM-41-Type Materials. *Chem. Commun.* 2000, 1271~1272.
- 11 Y. J. Han, J. M. Kim, G. D. Stucky. Preparation of Noble Metal Nanowires Using Hexagonal Mesoporous Silica SBA-15. *Chem. Mater.* 2000, 12: 2068~2069.
- 12 M. Huang, A. Choudrey, P. Yang. Ag nanowire Formation Within Mesoporous Silica. *Chem. Commun.* 2000, 1063~1064
- 13 H. J. Shin, R. Ryoo, Z. Liu, O. Terasaki. Template Synthesis of Asymmetrically Mesoporous Platinum Networks. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123: 1246~1247.
- 14 H. Kang, Y. Jun, J. Park, et al. Synthesis of Porous Palladium Superlattice Nanoballs and Nanowires. *Chem. Mater* 2000, 12: 3530~3532.
- 15 K. B. Lee, S. M. Lee, J. Cheon. Size-Controlled Synthesis of Pd Nanowires Using a Mesoporous Silica Template via Chemical Vapor Infiltration. *Adv. Mater.* 2001, 13: 517~520
- 16 C. Yang, H. Sheu, K. Chao, et al. Templated Synthesis and Structural Study of Densely Packed Metal Nanostructures in MCM-41 and MCM-48. *Adv. Funct. Mater.* 2002, 12:143~148.
- 17 Y. Gurai, C. Thieuleux, A. Mehde, et al. In Situ Formation of Gold Nanoparticles within Thiol

- Functionalized HMS-C16 and SBA-15 Type Materials via an Organometallic Two-Step Approach. *Chem. Mater.* 2003, 15:2017~2024.
- 18 A. Fukuoka, Y. Sakamoto, S. Guan, et al. Novel Templating Synthesis of Necklace-Shaped Mono- and Bimetallic Nanowires in Hybrid Organic-Inorganic Mesoporous Material. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123(14):3373~3374.
- 19 V. Hornebecq, M. Antonietti, T. Cardinal, et al. Stable Silver Nanoparticles Immobilized in Mesoporous Silica. *Chem. Mater.* 2003, 15(10):1993~1999.
- 20 T. Yamada, H. S. Zhou, D. Hiroishi, et al. Platinum Surface Modification of SBA-15 by γ -Radiation Treatment. *Adv. Mater.* 2003, 15(6): 511~513
- 21 H. R. Chen, J. L. Shi, Y. S. Li, et al. A New Method for the Synthesis of Highly Dispersive and Catalytically Active Platinum Nanoparticles Confined in Mesoporous Zirconia. *Adv. Mater.* 2003, 15(13): 1078~1081
- 22 O. Dag, A. Kuperman, G. A. Ozin. Nanostructures-new Forms of Luminescent Silicon. *Adv. Mater.* 1995,7(1):72~78
- 23 M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, et al. Gold Catalys Prepared by Co-precipitation for Low-temperature Oxidation of Hydrogen and Carbon-Monoxide. *J. Catal.*, 1989, 115(2): 301~309
- 24 S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, Synthesis of Highly Ordered Mesoporous Materials from a Layered Polysilicate. *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* 1993(8):680~682
- 25 齐世学, 邹旭华, 安立敦. 负载型金催化剂. *化学通报*, 2002, 11: 734~741
- 26 S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki. Novel Mesoporous Materials with a Uniform distribution of Organic Groups and Inorganic Oxide in Their Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999,121(41): 9611~9614
- 27 B.J. Melde, B.T. Holland, C.F. Blandford, A. Stein, Mesoporous Sieves With Unified Hybrid Inorganic/organic Frameworks, *Chem. Mater.*, 1999, 11(11): 3302~3308
- 28 T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, et al. Periodic Mesoporous Organosilicas With organic Groups Inside the Channel Walls. *Nature.* 1999,402(6764):867~871
- 29 F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing. Adsorption by Powders and Porous Solids. Academic Press. London. 1990: 18~20.
- 30 E. F. Vansant, P. V. Dervoort, K. C. Vrancken. Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface, *Studies in the Surface Science and Catalysis.* Elsevier. Amsterdam. 1995, 93: 1125~1130
- 31 A. B. Bourlinos, M.A. karakassides, D. Petridis. Synthesis and Characterization of Iron-Containing MCM-41 Porous Silica by the Exchange Method of the Template. *J. Phys. Chem. B.* 2000, 104(18): 4375~4380.
- 32 J. C. Kenvin, M. G. White, M. B. Mitchell. Preparation and Characterization of Supported Nononuclear Metal-Complexes as Model Catalysis. *Langmuir.*1991, 7(6): 1198~1205.
- 33 B. Hatton, K. Landskron, W. Whitnall, et al. Past, Present, and Future of Periodic Mesoporous

- Organosilicas - The PMOs. *Acc. Chem. Res.* 2005, 38(4):305~312.
- 34 O. Olkhoviyk, M. Jaroniec. Periodic Mesoporous Organosilica with Large Heterocyclic Bridging Groups. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127(1):60~61.
- 35 G. Kückelbick. Hybrid Inorganic-organic Mesoporous Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43(24):3102~3104.
- 36 K. Landskron, B. D. Hatton, D. D. Perovic, et al. Periodic Mesoporous Organosilicas Containing Interconnected $[\text{Si}(\text{CH}_2)]_3$ Rings. *Science*, 2003, 302(5643): 266~269.
- 37 F. Zhang, X. Zhang. Preparation, Characterization And Photocatalytic Activity Of Mesoporous TiO_2 - SiO_2 Composite Doped With Platinum. *J. Ino. Mater.*, 2006,21(5):1268~1272.
- 38 W. P. Guo, J. Y. Park, M. O. Oh, H. W. Jeong, W. J. Cho, I. Kim, C. S. Ha. Triblock Copolymer Synthesis of Highly Ordered Large-Pore Periodic Mesoporous Organosilicas with the Aid of Inorganic Salts. *Chem. Mater.* 2003, 15(12): 2295~2298
- 39 Y. Wang, B. Zibrowius, C. Yang, B. Spliethoff, F. Schuth. Synthesis and characterization of large-pore vinyl-functionalized mesoporous silica SBA-15. *Chem. Commun.* 2004: 46~47
- 40 S. Y. Guan, S. Inagaki, T. Ohsuna, et al. Hybrid Ethane-Siloxane Mesoporous Materials with Cubic Symmetry. *Micro. Meso. Mater.* 2001, 44(2):165~172
- 41 D. C. Yu, J. S. Yang, J. X. Xie. Analysis of NMR Spectrum. Chemical Industry Press. 1989: 476, 542, 548
- 42 J. J. E. Moreau, L. Vellutini, C. Bied, et al. Shape-Controlled Bridged Silsesquioxanes: Hollow Tubes and Spheres. *Chem. Eur. J.* 2003, 9(7): 1594~1599
- 43 X. Y. Bao, X. S. Zhao, X. Li, P. A. Chia, J. Li. A Novel Route toward the Synthesis of High-Quality Large-Pore Periodic Mesoporous Organosilicas. *J. Phys. Chem. B.* 2004, 108(15): 4684~4689
- 44 N. Hickey, P. A. Larochette, C. Gentilini, et al. Monolayer Protected Gold Nanoparticles on Ceria for an Efficient CO Oxidation Catalyst. *Chem. Mater.* 2007, 19(4): 650~651
- 45 V. Antochshuk, M. Jaroniec. Simultaneous Modification Of Mesopores and Extraction of Template Molecules from MCM-41 with Trialkylchlorosilanes. *Chem. Commun.* 1999(23):2373~2374
- 46 F De-Juan, E. Ruiz-Hitzky. Selective Functionalization of Mesoporous Silica *Adv. Mater.* 2000, 12(6):430
- 47 Z. Zhang, S. Dai, X. Fan, et al. Controlled Synthesis of CdS Nanoparticles Inside Ordered Mesoporous Silica Using Ion-exchange Reaction. *J. Phys. Chem. B* 2001, 105(29): 6755~6758
- 48 S. Wang, D. G. Choi, S. M. Yang. Incorporation of CdS Nanoparticles Inside Ordered Mesoporous Silica SBA-15 Via Ion Exchange. *Adv. Mater.* 2002, 14(18):1311
- 49 Y. Shan, L. Gao, S. Zheng. A Facile Approach to Load CdSe Nanocrystallites Into Mesoporous SBA-15. *Mater. Chem. Phys.* 2004, 88(1):192~196
- 50 C. M. Yang, H.-A. Lin, B. Zibrowius, et al. Selective Surface Functionalization and Metal Deposition in The Micropores of Mesoporous Silica SBA-15. *Chem. Mater.* 2007,

19(13):3205~3211

- 51 W. P. Guo, J. Y. Park, M. O. Oh, et al. Triblock Copolymer Synthesis of Highly Ordered Large-Pore Periodic Mesoporous Organosilicas with the Aid of Inorganic Salts. *Chem. Mater.* 2003, 15(12):2295~2298
- 52 Z. P. Hao, L. D. An. Mechanism of Gold Activation in Supported Gold Catalysts for CO Oxidation. *React. Kinet. Catal. Lett.* 2000, 70(1): 153~158
- 53 徐秀峰, 崔怀娟. Au/Mn₂O₃/Al₂O₃ 催化剂的制备及其 deNO_x 活性. *燃料化学学报*, 2002,30(4):377~380
- 54 D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, et al. Low-temperature Water-gas Shift Reaction over Au/alpha.-Fe₂O₃. *J. Catal.* ,1996 , 158(1) : 354~355
- 55 K. Bergmann, C. T. O'Konski. A Spectroscopic Study of Methylene Blue Monomer, Dimer, and Complexes with Montmorillonite . *J. Phys. Chem.*, 1963, 67 (10): 2169~2177

攻读学位期间发表的学术论文

1. 钟振兴, 韦 奇, 王 飞, 李群艳, 聂祚仁, 邹景霞. 后接枝法合成氨丙基修饰的周期性介孔氧化硅材料. 无机材料学报, 2008, 23 (2): 408~412
2. Wei Qi, Zhong Zhen-Xing, Nie Zuo-Ren, Chen Hui-Qiao, Li Qun_yan, Li Cong-Ju. Highly Ordered Mesoporous Silica SBA-15 Functionalized with High Concentration of Amino Groups Accessible to Metal Ions. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2008, 24(1):130-137

致 谢

本论文得到了国家杰出青年科学基金 (50525413)、国家自然科学基金 (50502002)、北京市教委科技计划(KM200610005016)项目支持,使得研究工作能够顺利完成。

本论文是在我的导师韦奇副教授的精心教诲和悉心指导下完成的。从论文的选题到论文的定稿,老师都给予了耐心的指导与帮助,倾注了许多汗水和心血。三年来,韦奇老师严谨求实的治学态度、渊博的知识、缜密的思维、开拓创新的进取精神,对我产生了深刻的影响,使我受益匪浅。在此,谨向韦奇老师三年来的关怀、教诲和鼓励表示衷心的感谢!

感谢研究组的聂祚仁教授、王志宏教授、王为教授、苏学宽教授、杜文博教授、龚先政副教授、席晓丽副教授、李群艳讲师、岳玉兰老师、邹景霞老师给予的工作上的指导和帮助!

感谢测试中心的吉元老师、肖卫强老师、徐学东老师,还有北京大学物理所的尤力平老师、化学所的王智贤老师给予的实验上的指导和帮助!

感谢王飞、王汝娜、邹泽昌、娄载亮、纳薇、孙何、孙慧等同学在实验室的学习和生活中给予的关心和帮助!

感谢我的父母及家人多年来始终如一的心灵上的呵护、学业上的支持、生活中的理解和宽容,正是他们默默无私的爱使我能够克服困难,顺利完成学业。

钟 振 兴

2008年4月8日