

文章编号: 1000-324X(2002)02-0332-05

## 纳米 Au 团簇在氧化钛修饰的介孔分子筛 MCM-41 中的组装

郑 珊, 高 濂, 郭景坤

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能结构陶瓷与超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

**摘 要:** 以钛酸丁酯为  $\text{TiO}_2$  前驱体, 使  $\text{TiO}_2$  均匀分散于纯硅介孔分子筛 MCM-41 的介孔孔道内表面, 利用  $\text{TiO}_2$  光学性质将  $\text{AuCl}_4^-$  还原为  $\text{Au}(0)$  并组装于氧化钛修饰的 MCM-41 孔道中. 对所合成的 Au 负载的氧化钛修饰的 MCM-41 进行了 XRD, XPS,  $\text{N}_2$  吸附-脱附曲线, 及固体 UV-Vis 漫反射等多种结构表征. 由 XPS 谱和固体 UV-Vis 漫反射吸收光谱的 plasmon 吸收峰证明 Au 团簇呈现 0 价的金属状态.

**关 键 词:** Au 团簇;  $\text{TiO}_2$  修饰的; MCM- $\text{TiO}_2/\text{Au}$

**中图分类号:** O 611 **文献标识码:** A

### 1 引言

介孔分子筛 MCM-41, 以其规则的孔道排列, 均匀的孔径分布, 较大的比表面积 ( $>700\text{m}^2/\text{g}$ ) 等独特的结构特征广泛应用于多相催化, 催化剂载体等多方面<sup>[1~3]</sup>. 有机硅烷<sup>[4]</sup>, 金属氧化物<sup>[5]</sup>, 半导体化合物<sup>[6]</sup>, 及有机金属化合物<sup>[7]</sup> 都可以组装于 MCM-41 的孔道中. 半导体化合物氧化钛, 吸收波长  $<400\text{nm}$  的紫外光激发生成电子 ( $\text{e}^-$ ) 和空穴 ( $\text{h}^+$ ), 在环境净化, 复杂有害有机物降解等方面引起了广泛的研究兴趣<sup>[8~9]</sup>. 在介孔分子筛的孔道中组装纳米金属粒子一般采用溶液浸渍法, 然后在还原气氛中将金属离子还原为金属粒子<sup>[10]</sup>. 而将 Au 的纳米颗粒负载于  $\text{TiO}_2$  表面, Au 在不饱和烯烃部分氧化, 加成及  $\text{NO}_x$  的分解等反应中显示了良好的催化活性<sup>[11]</sup>.

本工作先将  $\text{TiO}_2$  均匀地分散在介孔分子筛 MCM-41 的孔道中, 使  $\text{TiO}_2$  在介孔孔道表面呈单层分散状态. 利用负载的  $\text{TiO}_2$  在紫外光的照射下生成光生电子和光生空穴的性质, 光生电子将  $\text{HAuCl}_4$  还原生成纳米金属  $\text{Au}^0$ , 并使金属 Au 团簇均匀地分散于氧化钛修饰的介孔 MCM-41 的介孔孔道中.

### 2 实验部分

#### 2.1 氧化钛在 MCM-41 内表面的单层分散

收稿日期: 2001-03-16, 收到修改稿日期: 2001-04-09

作者简介: 郑 珊 (1970-), 女, 博士研究生. 通讯联系人: 高 濂. E-mail: liangaoc@online.sh.cn

以正己烷为溶剂, 钛酸丁酯 (TBOT) 为钛源与煅烧过除去模板剂的 SiMCM-41 分子筛, 在氮气保护下于 70°C 搅拌回流反应 24h<sup>[12]</sup>. 利用高速离心机离心分离固体, 以无水乙醇多次洗涤分离固体. 然后固体中加入蒸馏水搅拌使孔道表面与 MCM-41 的  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$  作用的的钛酸丁酯充分水解, 过滤, 洗涤, 干燥. 于 500°C 煅烧 2h 即得白色单层氧化钛分散的 MCM-41, 记作: MCM-TiO<sub>2</sub>.

## 2.2 金属 Au 在 MCM-41 中的组装

将四水合氯金酸 ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 配成 10mg/mL 的溶液, 将 1.0g MCM-TiO<sub>2</sub> 和适量的氯金酸溶液加入蒸馏水中并稀释到 400mL, 以浓  $\text{HNO}_3$  调节 pH 值约为 3, 超声波超声分散均匀, 在磁力搅拌的作用下混合 12h. 混合液在 300W 的高压汞灯的照射下反应 4h, 同时以 100mL/min 的速度通入 Ar 气消除溶液中的溶解 O<sub>2</sub>. 反应结束后, 过滤, 蒸馏水洗涤, 333K 干燥, 即得到粉红色金属 Au 组装的 MCM-41 粉体, 记作: MCM-TiO<sub>2</sub>/Au. 经 XRF 测定 Au 含量为 1wt%.

## 2.3 表征技术

XRD 是在 Rigaku D/max rB 型 X 射线多晶衍射仪 ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\gamma=0.15418\text{nm}$ ) 上测定; 利用 Microlab MKII ( $\text{MgK}\alpha$ , 300 W) 型能谱仪测量样品的光电子能谱 (测量真空度  $6 \times 10^{-8}$  mbar); 样品的液氮温度下的氮气吸附 - 脱附等温曲线及 BET 比表面积是在 Micromeritics ASAP 2010 型自动吸附比表面仪上测定; 以 PE UV-Lambda-20 测定样品在波长为 190~850nm 之间对紫外 - 可见光的吸收光谱.

## 3 结果和讨论

图 1 是样品的 X 射线衍射图谱. 在低角度方向有很强的 Bragg 衍射峰是介孔材料 MCM-41 的结构特征, 最强峰对应 (100) 晶面,  $d$  值为 39.44Å. 由公式  $a = 2d_{100} \cdot 3^{-1/2}$  可以推算出煅烧后具有空旷骨架结构的 MCM-41 的晶胞参数  $a$  为 45.54Å. 待单层 TiO<sub>2</sub> 分散于 MCM-41 内表面后,  $d$  值下降到 39.37Å; 待金属 Au 组装于介孔孔道中后,  $d$  值也进一步降到 39.09Å.

光电子能谱 (XPS) 中, 图 2(a) 为样品 MCM-TiO<sub>2</sub>/Au 的全谱, 在约 768.746eV 处的峰为 O 的俄歇电子峰. 图 2(b) 中, 所合成的样品中的 Ti 2p<sub>3/2</sub> 的峰位于 459.0eV, 与体相的 TiO<sub>2</sub> 中 Ti 2p<sub>3/2</sub> 的电子束缚能几乎没有位移, 说明在介孔孔道表面修饰的确为氧化钛<sup>[12]</sup>. Au 电子束缚能的大小可以判断分散于 MCM-41 孔道中团簇的存在状态<sup>[14]</sup>. 对于图 2(c), 由于所负载的金属 Au 粒径较小而使吸收峰加宽. Au 4f<sub>7/2</sub> 的峰位为 84.0eV, 与文献上所报道的 Au(0)<sup>[15]</sup> 一致, 因此在 MCM-TiO<sub>2</sub> 孔道表面负载的 Au 团簇呈金属状态.

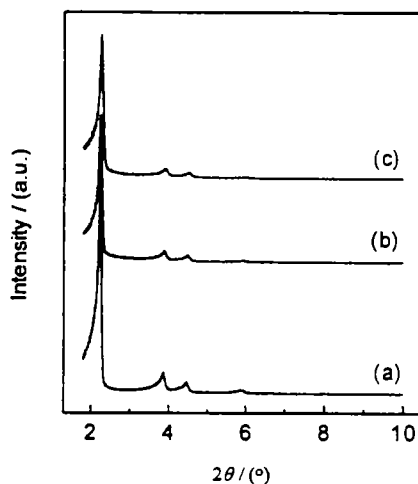


图 1 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of samples

(a) MCM-41; (b) MCM-TiO<sub>2</sub>; (c) MCM-TiO<sub>2</sub>/Au

MCM-41 吸附曲线归属于 Langmuir IV 型, 属于典型的介孔物质的吸附类型. SiMCM-TiO<sub>2</sub>/Au, SiMCM-TiO<sub>2</sub> 和 SiMCM-41 的 N<sub>2</sub> 吸附 / 脱附曲线 (图 3) 形状几乎没有差别, 表明引入的 TiO<sub>2</sub> 和 Au 没有影响 SiMCM-41 的介孔孔道的结构. 属于 H2 型滞后环也没有因此而加宽变明显, 也再次证明纳米金属 Au 团簇在介孔孔道中均匀分散. 随着 TiO<sub>2</sub> 和 Au 在孔道中的负载, 其 BET 比表面积和孔容均匀下降. 表 1 总结的是由 N<sub>2</sub> 吸附 - 脱附曲线的脱附分支计算所得的数据. 由于 TiO<sub>2</sub> 是呈单层分散于介孔孔道的孔壁上, 而不是以团簇的状态, 所以最可几孔径的变化很小. 当纳米 Au 颗粒沉积在 TiO<sub>2</sub> 的表面后, 由于金属 Au 的负载量小, 而使孔径分布几乎没有改变.

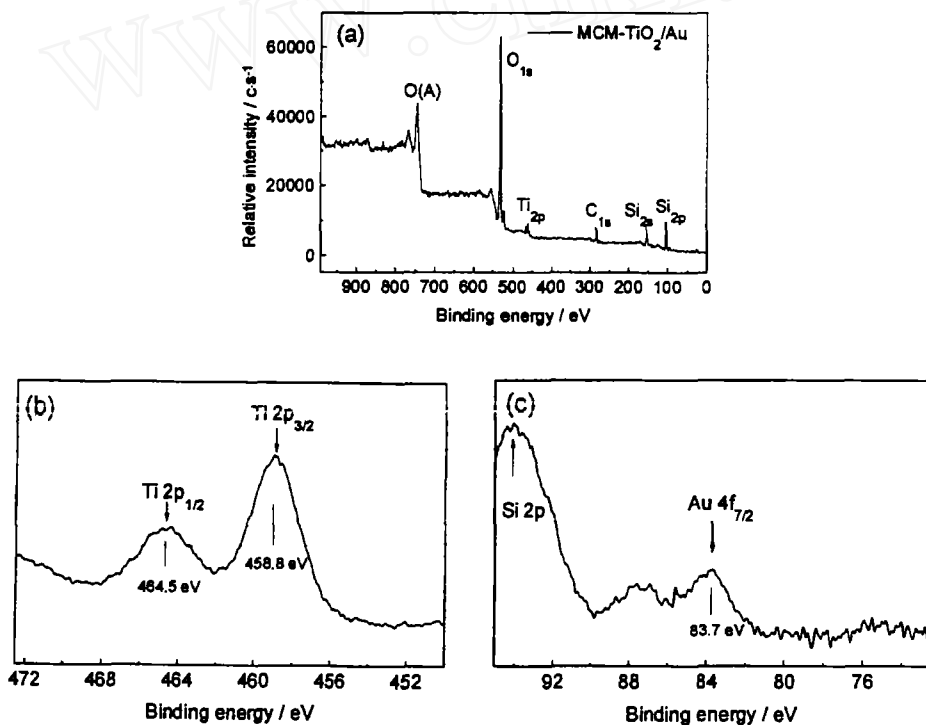


图 2 MCM-TiO<sub>2</sub>/Au 的光电子能谱

Fig. 2 XPS spectra of MCM-TiO<sub>2</sub>/Au

(a) Wide spectrum; (b) Spectrum of Ti (2p); (c) Spectrum of Au (4f)

表 1 各样品的 BET 比表面积, 孔容和最可几孔径变化

Table 1 BET surface areas, pore volumes and peak pore diameters of samples

Sample	$A_{\text{BET}}/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$V_{\text{BJH}}/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$D_{\text{BJH}}/\text{nm}$
MCM-41	1048	1.15	3.18
MCM-TiO <sub>2</sub>	972	0.91	2.83
MCM-TiO <sub>2</sub> /Au	942	0.76	2.82

在样品的固体紫外 - 可见光漫反射图谱 (图 4) 中, 无论是 MCM-TiO<sub>2</sub> 还是 MCM-TiO<sub>2</sub>/Au 对紫外光的吸收边较锐钛矿相的 TiO<sub>2</sub> (吸收边为 393nm) 有明显的蓝移现象, 这种蓝移是由半导体化合物的小尺寸效应引起的, 吸收边的蓝移, 也就是增加的禁带能量. 样品 MCM-

TiO<sub>2</sub>/Au 在 510.7nm 的吸收峰可归属为 plasmon 吸收峰是呈 0 价的 Au 团簇金属在紫外 - 可见光区的特征吸收峰。

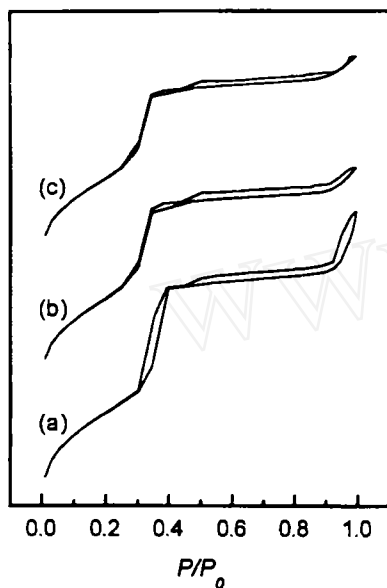


图 3 样品的 N<sub>2</sub> 吸附 / 脱附等温曲线

Fig. 3 N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms of (a) MCM-41, (b) MCM-TiO<sub>2</sub>, (c) MCM-TiO<sub>2</sub>/Au

#### 4 结论

以钛酸丁酯为 TiO<sub>2</sub> 前体化合物, 利用羟基缩合反应, 使 TiO<sub>2</sub> 呈单层分散状态分散于纯硅介孔分子筛 MCM-41 的孔道内表面中, 利用 TiO<sub>2</sub> 的半导体性质, 在紫外光激发下产生光生电子的性质, 将 AuCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> 还原为 Au<sup>0</sup> 并组装于氧化钛修饰的 MCM-41 的介孔孔道中。

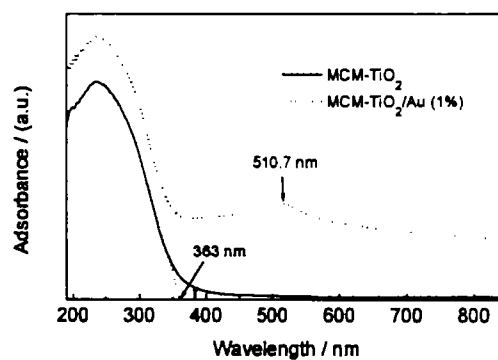


图 4 样品的固体紫外 - 可见光漫反射谱

Fig. 4 Solid state UV-vis spectra of samples

#### 参考文献

- [1] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. *Nature*, 1992, **359**: 710-712.
- [2] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**: 10834-10843.
- [3] Moller K, Bein T. *Chem. Mater.*, 1998, **10**: 2950-2962.
- [4] 龙英才, 许太明, 孙尧俊, 等. *化学学报*, 1999, **57**: 1014-1021.
- [5] Abe T, Tachibana Y, Uematsu T. et al. *Chem. Commun.*, 1995. 1617-1618.
- [6] Leon R, Margolese D, Stucky G, et al. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1995, **52**: r2285-r2287.
- [7] O'Brien S, Keates J M, Barlow S, et al. *Chem. Mater.*, 1998, **10**: 4088-4099.
- [8] Kasuga T, Hiramatsu M, Hirano M, et al. *J. Mater. Res.*, 1997, **12**: 607-609.
- [9] Malato S, Blanco J, Richter C, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, 1998, **17**: 347-356.
- [10] Corma A, Martn  ez A, Martínez-Soria V. *J. Catal.*, 1997, **169**: 480-489.
- [11] Valden M, Lai X, Goodman D X. *Science*, 1998, **281**: 1647-1650.
- [12] Zheng S, Gao L, Zhang Q, et al. *J. Mater. Chem.*, 2000, **12**: 723-727.
- [13] Luo K, St. Clair T P, Lai X, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**: 3050-3057.
- [14] Zhao G, Kozuma H, Yoko T. *Thin. Solid. Film*, 1996, **277**: 147-154.
- [15] Brust M, Walker M, Bethell D, et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994. 801-802.

## Synthesis and Structure Characterization of Nanosized Au Clusters on Titania-Modified Mesoporous MCM-41

ZHENG Shan, GAO Lian, GUO Jing-Kun

(State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** Titania modified mesoporous silicate MCM-41 (MCM-TiO<sub>2</sub>) was synthesized by precursor tetrabutyltitanate and calcined MCM-41. Au clusters deposited on the inner surface of titania-modified MCM-41 by the photodeposition method through AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> and MCM-TiO<sub>2</sub> reaction. The structure and optical properties of the as-synthesized samples were investigated by XRD, XPS, N<sub>2</sub> adsorption/ desorption isotherms and diffuse reflectance UV-Vis absorbance spectroscopy. The decrease of BET surface areas and the pore volume proved that nanosized Au clusters deposited in the mesopore of MCM-TiO<sub>2</sub>. The Au 4f of XPS and the plasmon absorption in UV-Vis spectrum showed that the deposited Au was in metal state.

**Key words** Au clusters; titania-modified MCM-41; Au deposited titania-modified MCM-41