

# 模板法合成六方介孔 SiO<sub>2</sub>

闫欣 韩书华 侯万国\* 党文修 许军 于小娟  
(山东大学胶体与界面化学教育部重点实验室 济南 250100)

**摘 要** 合成了低聚季铵盐表面活性剂。以此为模板剂,在中性条件下合成出结构高度有序的介孔 SiO<sub>2</sub>材料 MCM-41。考察了表面活性剂与硅酸盐的比例对产物结构与表面性质的影响。XRD 结果表明,随着表面活性剂与硅酸盐比例的增加,介孔材料孔道有序性增加。表面活性剂与硅酸盐摩尔比例大于 135 时可以得到高度有序的 MCM-41 材料,其中  $n(\text{surf})/n(\text{Si})=18$  时,产物的有序性最高。表面活性剂与硅酸盐的比例对晶胞参数( $a_0$ )没有显著影响, $a_0$  值在 4.304.43 nm 之间。N<sub>2</sub> 吸附实验表明,随着表面活性剂与硅酸盐比例的增加,产物的 BET 表面积、孔体积随之增加。在  $n(\text{surf})/n(\text{Si})=135$  时,吸附等温线类型由 II 型向 IV 型转化。表面活性剂与硅酸盐的比例对最可几孔径和孔壁厚度均没有显著影响,二者分别在 3.743.76 nm 和 0.540.69 nm 之间。

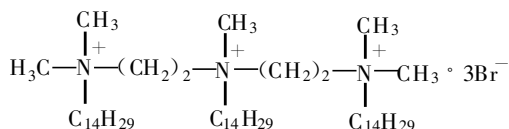
**关键词** 介孔 SiO<sub>2</sub> 六方结构,模板法,低聚表面活性剂

中图分类号: O648

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2004)09-0946-04

上世纪 90 年代, Mobil 公司以表面活性剂为超分子模板合成出新型介孔 SiO<sub>2</sub> 材料,命名为 M41S 系列<sup>[1]</sup>。此后,有关介孔材料的研究得到迅速发展。尤以对 MCM-41(p6mm 二维六方相)的研究较多。MCM-41 具有六方排列的一维孔道结构,其比表面积较大,孔道结构规则有序,孔径分布狭窄并且可调。在催化、吸附、药物载体、光学材料、微反应器等领域有广阔应用前景<sup>[2]</sup>。采用不同类型表面活性剂合成 MCM-41 已有报道<sup>[24]</sup>。本文以低聚季铵盐表面活性剂为模板剂(见下式),在 pH 值中性条件下合成了结构高度规则有序的介孔 SiO<sub>2</sub> 材料 MCM-41。



Scheme 1 The molecular structure of oligomeric surfactant used;

methyltetradecylbis[3-(dimethyltetradecylammonio)ethane] ammonium tribromide (abbr.: 14-2-14-2-14<sup>+</sup>3Br<sup>-</sup>)

低聚表面活性剂是由 2 个或 2 个以上的双亲基团,通过头基或头基附近的联接基团连接在一起的一类表面活性剂<sup>[5,6]</sup>。低聚表面活性剂与传统表面活性剂性质的差异和联接基团有直接关系。引入短联接基团的低聚表面活性剂,头基间距小于其热力学平衡距离,头基间的静电斥力增大;分子中有 2 条以上的疏水链,疏水链之间的作用更强,表面活性比传统表面活性剂更高,在水溶液中的自组装能力也较强。由于低聚表面活性剂的 Krafft 点低,溶解性好,cmc 值小,在水中的自组装能力强。因而可以在低温、低表面活性剂浓度下合成有序性较高的介孔材料。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和试剂

溴代十四烷和五甲基二乙烯三胺,含量≥98%;硅酸钠与乙酸乙酯均为分析纯试剂。14-2-14-2-14<sup>+</sup>3Br<sup>-</sup>按照文献[7]方法以溴代十四烷代替溴代十二烷,与五甲基二乙烯三胺反应合成,再经丙酮/乙酸乙酯重结晶 5 次精制。配制其水溶液,测定表面张力随浓度的变化曲线无最低点,说明纯度达到要求,

其 cmc 值为 0.2 mmol/L。

1.2 介孔 SiO<sub>2</sub> 样品的合成

将 1.00 g 14-2-14-2-14·3Br<sup>-</sup> 溶于 49 mL 蒸馏水, 超声振荡混合至溶液透明。称取不同量的 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 溶于 50 mL 蒸馏水中, 配成溶液。将配好的硅酸钠水溶液与表面活性剂溶液混合, 超声振荡混合直到混合液澄清(总体积为 100 mL)。加入不同量的乙酸乙酯, 超声混合 5 min, 30 °C 静置 15 h, 再在 80 °C 烘箱内保温 3 d。所得固体沉淀物经过滤、洗涤、晾干后在 550 °C 煅烧 6 h, 除去表面活性剂。

1.3 样品的表征

用 D/max-rB 型 X 射线粉末衍射仪(Cu 靶, 管压 40 V, 管流 100 mA, 速度 2°/min)测定 XRD 衍射。样品先于 350 °C 下活化 5 h, 其 N<sub>2</sub> 吸附等温线由 Coulter 公司 Omni100CX 气体吸附仪在 77 K 下测定, 样品的孔径分布和比表面积分别用 BJH 法和 BET 法计算。表面张力由 Krüss 表面张力仪(瑞士)测定。

2 结果与讨论

2.1 材料的结构

图 1 是以不同表面活性剂与硅酸盐比例合成样品的 XRD 图谱。图 1 曲线 a 在 2θ 为 2.34°、4.08°、4.72° 处有 3 个衍射峰, 分别对应于六方晶系中的 (100)、(110)、(200) 晶面衍射。说明样品具有典型 MCM-41 结构。由公式  $a_0 = 2/3^{1/2} \cdot d_{100}$  计算其孔道中心距  $a_0$  列于表 1。从图 1 和表 1 可以看出, 随着表面活性剂与硅酸盐摩尔比增加, XRD 衍射峰强度呈现从弱到强的变化。当  $n(\text{surf})/n(\text{Si})$  为 145 和 155 时, 1°10° 范围内未出现任何衍射峰。在  $n(\text{surf}) : n(\text{Si}) = 1:5$  时, 出现 (100)、(110)、(200) 3 个衍射峰。当  $n(\text{surf})/n(\text{Si}) = 18$  时, 衍射峰强度最高, 半峰宽最窄, 说明当  $n(\text{surf})/n(\text{Si})$  为 145 和 155 时, 材料不具备 MCM-41 结构。随着表面活性剂与硅酸盐比例的增加, 材料的结构有序性不断增加, 其中以  $n(\text{surf})/n(\text{Si}) = 18$  的有序性最高, 在此比例下 (100) 衍射峰半峰宽  $H_{1/2(100)}$  只有 0.15。从表 1 中还可以看出, 孔道中心之间的距离  $a_0$  在 4.30~4.43 nm 之间, 表面活性剂与硅酸盐比例对此没有显著地影响。

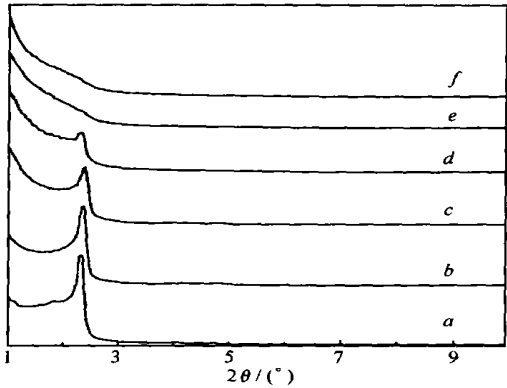


图 1 不同表面活性剂/ 硅酸盐比例合成样品的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of the samples with surfactant/silica molar ratio  $n(\text{surf})/n(\text{Si})$ ; a. 18; b. 1:5; c. 125; d. 135; e. 145; f. 155

煅烧后样品的  $a_0$  值减小, 这是由于煅烧时骨架内的硅羟基进一步缩合引起晶胞收缩。另外, 用传统表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵合成有序 MCM-41 所需的表面活性剂质量分数高(约 10%),

表 1 不同表面活性剂/ 硅酸盐比例对样品结构的影响

| Table 1 Effect of molar ratio of surfactant to silica on the structure parameters of samples(see Fig. 1) |                               |                     |                 |           |                          |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|---------------------|-----------------|-----------|--------------------------|
| Sample                                                                                                   | $n(\text{surf})/n(\text{Si})$ | $d_{100}/\text{nm}$ | $a_0/\text{nm}$ | $I_{100}$ | $H_{1/2(100)}/\text{nm}$ |
| A                                                                                                        | 18*                           | 3.772               | 4.36            | 10 611    | 0.150                    |
| A                                                                                                        | 18**                          | 3.448               | 3.98            | 23 670    | 0.180                    |
| B                                                                                                        | 1:5                           | 3.724               | 4.30            | 9 208     | 0.165                    |
| C                                                                                                        | 125                           | 3.724               | 4.30            | 6 853     | 0.150                    |
| D                                                                                                        | 135                           | 3.838               | 4.43            | 3 185     | 0.195                    |
| E                                                                                                        | 145                           | —                   | —               | —         | —                        |
| F                                                                                                        | 155                           | —                   | —               | —         | —                        |

$a_0 = 2/3^{1/2} \cdot d_{100}$ ; \*: synthesized sample; \*\*: calcined sample.  
 $I_{100}$ : intensity of (100) diffraction peak;  $H_{1/2(100)}$ : half-peak width of (100) diffraction peak.

并且还要进一步水热处理<sup>[8,9]</sup>。而本实验中所采用的表面活性剂质量分数只有 1% (约 0.01 mol/L)。与之相比,可以看出该模板剂的自组装能力很强。

2.2 样品的 N<sub>2</sub> 吸附等温线

图 2 为  $n(\text{surf})/n(\text{Si})$  为 18、135 和 155 的 N<sub>2</sub> 吸附等温线。从图 2 可以看出,对于  $n(\text{surf})/n(\text{Si})=1:8$  的样品,其吸附等温线为 IV 型等温线。在相对压力  $p/p_0$  在 0.15~0.25 间有 1 个明显突跃。这是由于 N<sub>2</sub> 气分子在介孔孔道内发生毛细凝聚,吸附量急剧增大所致,说明样品中存在介孔结构。在该相对压力范围内吸附线与脱附线重合,表明样品的孔道孔径大小均一。而相对压力  $P/P_0$  在 0.45~0.95 间出现的 H3 型滞后环,则是由颗粒之间的毛细凝聚引起的。对于  $n(\text{surf})/n(\text{Si})=155$  的样品,其吸附等温线呈现 II 型等温线特征,并只在相对压力为 0.45~0.95 间出现由颗粒间毛细凝聚引起的滞后环,说明其不具备介孔材料的结构。对于  $n(\text{surf})/n(\text{Si})=135$  的样品,其吸附等温线在相对压力为 0.15~0.25 间有非常小的突跃,表明吸附等温线从 II 型向 IV 型过渡,这与图 1 中该比例下只出现 (100) 衍射峰的结果相一致。说明材料中规则介孔结构正在形成。

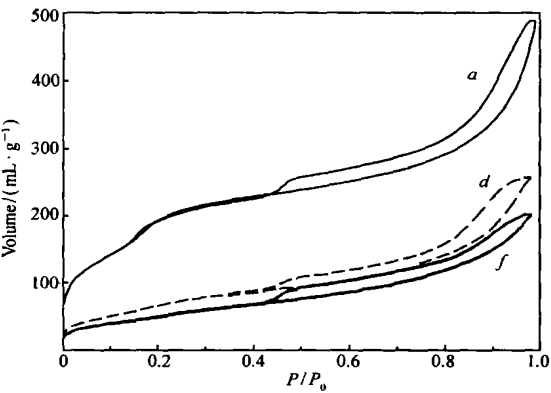


图 2 不同表面活性剂/硅酸盐比例时的 N<sub>2</sub> 吸附等温线  
Fig. 2 Isothermal adsorption-desorption curves in nitrogen atmosphere for sample A, D and F  
 $n(\text{surf})/n(\text{Si})$ : a. 18; d. 135; f. 155

表 2 为不同  $n(\text{surf})/n(\text{Si})$  比例样品的 BET 表面积、孔体积、最可几孔径以及壁厚参数。表中可以

表 2 不同表面活性剂/硅酸盐比例对样品孔结构的影响

Table 2 Surface property of samples

| Sample | $n(\text{surf})/n(\text{Si})$ | $S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$ | $V_{\text{p}}/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$ | $D/\text{nm}$ | $W/\text{nm}$ |
|--------|-------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------------|---------------|---------------|
| A      | 18                            | 752.64                                          | 0.758 2                                      | 3.76          | 0.59          |
| B      | 115                           | 709.92                                          | 0.688 1                                      | 3.76          | 0.54          |
| C      | 125                           | 526.69                                          | 1.076 2                                      | 3.76          | 0.54          |
| D      | 135                           | 254.18                                          | 0.398 1                                      | 3.74          | 0.69          |
| E      | 145                           | 190.54                                          | 0.339 1                                      | 3.74          | —             |
| F      | 155                           | 187.73                                          | 0.311 1                                      | 3.74          | —             |

$V_{\text{p}}$ : total pore volume;  $D$ : most probable pore size;  $W$ : pore wall thickness;  $W=a_0-D(a_0$ : pore center distance;  $a_0=2/3^{1/2}\cdot d_{100}$ ).

看出,随着  $n(\text{surf})/n(\text{Si})$  比不断增大,比表面积和孔体积迅速增大。但不同比例样品的孔径均在 3.74

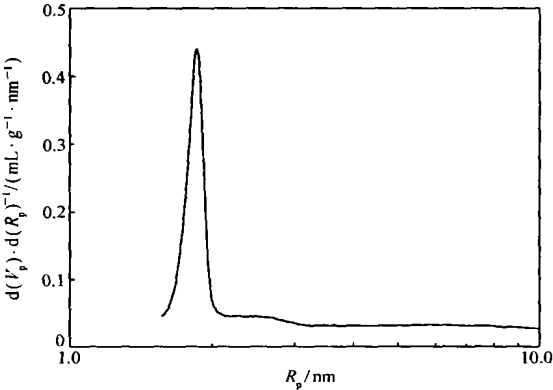
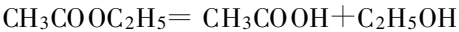


图 3 表面活性剂/硅酸盐摩尔比为 18 时的  
孔径分布曲线

Fig. 3 Pore size distribution of sample A

3.76 nm 之间,这是因为孔径大小主要是由表面活性剂疏水链长决定的,因而表面活性剂与硅酸盐的比例对孔径影响不大。样品的壁厚一般在 0.540.69 nm 之间。而用传统表面活性剂合成的样品壁厚一般均为 1.02.0 nm<sup>[2]</sup>。

在反应过程中,由于乙酸乙酯在水中的溶解性很小,它增溶在低聚表面活性剂形成的胶束中,并在胶束界面上按下式水解:



水解得到的乙酸中和硅酸钠,使体系 pH 值保持在中性条件<sup>[10]</sup>。此时,  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{IEP}}(\text{SiO}_2)$  的等电点 IEP 为 2),水合 SiO<sub>2</sub> 带负电荷,阳离子季铵盐表面活性剂(S<sup>+</sup>)与硅物种(I<sup>-</sup>)之间是以静电作用(S<sup>+</sup>I<sup>-</sup>)结

合的。介孔结构可能为表面活性剂胶束与硅物种通过协同作用机理形成的。当硅酸盐的比例适当时, 表面活性剂/硅酸盐复合物按照六方排列、堆积, 从而得到结构有序的 MCM-41。当硅酸盐的量逐渐增加时, 由于溶液中硅酸盐之间聚合机会增大, 表面活性剂不足以调控介孔材料的生长。导致以表面活性剂为模板聚合的硅酸盐的量相对减少, 产物结构有序性降低。

参 考 文 献

1 Kresge C T, Leonowicz M E, Beck J S, *et al.* *Nature* [ J ], 1992, **359**: 710  
2 Selvam P, Bhatia S K, Sonwane C G. *Ind Eng Chem Res* [ J ], 2001, **40**: 3 237  
3 ZHANG Zhao-Rong(张兆荣), SUO Ji-Quan(索继栓), ZHANG Xiao-Ming(张小明), *et al.* *Acta Phys Chim Sin* (物理化学学报) [ J ], 1999, **15**(4): 333  
4 SONG Chun-Min(宋春敏), YAN Zi-Feng(阎子峰). *Acta Phys Chim Sin* (物理化学学报) [ J ], 2002, **18**(3): 279  
5 ZHAO Jian-Xi(赵剑曦). *Progress Chem* (化学进展) [ J ], 1999, **11**(4): 348  
6 Zana R. *Advances Colloid Interface Sci* [ J ], 2002, **97**: 205  
7 Esumi K, Goino M, Koide Y. *J Colloid Interface Sci* [ J ], 1996, **183**: 539  
8 Sayari A, Kruk M, Jaroniec M, *et al.* *Chem Mater* [ J ], 1997, **9**: 2 499  
9 Øye G, Sjøblom J, Stocker M. *Advances Colloid Interface Sci* [ J ], 2001, **8990**: 439  
10 Han S, Hou W, Dang W, *et al.* *Mater Lett* [ J ], 2003, **57**: 452

# Synthesis of Highly Ordered Hexagonal Mesoporous Silica

YAN Xin, HAN Shu-Hua, HOU Wan-Guo<sup>\*</sup>, DANG Wen-Xiu, XU Jun, YU Xiao-Juan  
(Ministry of Education, Key Laboratory of Colloid and Interface  
Chemistry (Shandong university), Jinan 250100)

**Abstract** The highly ordered mesoporous silica with hexagonal symmetry was synthesized by using an oligomeric surfactant as template under neutral condition. The effect of different molar ratio of surfactant to silicate on the surface structure of the product was studied by small-angle X-ray diffractometry. The results showed that the structure of the resulting product has hexagonal symmetry and the ordering of pore structure increased with the improving of the molar ratio of surfactant to silica. When the molar ratio of surfactant to silica was more than 35, product with high quality could be obtained. The ordering of pore structure was the highest at 18 of the ratio of surfactant to silica. Nitrogen adsorption-desorption test indicated that the BET surface and total pore volume of the product increased rapidly with the increase in the molar ratio of surfactant to silica and the type of N<sub>2</sub> adsorption isotherm transformed from II to IV at  $n(\text{surf})/n(\text{Si})=135$ . The molar ratio of surfactant to silica hardly showed effect on the most probable pore size and pore wall thickness which was found to be 3.743.76 nm and 0.540.69 nm, respectively.

**Keywords** mesoporous silica, hexagonal structure, template, oligomeric surfactant