

文章编号: 1001-3555(2008)06-0497-06

# 以离子液体为模板剂合成 MCM-41 的研究

## ——不同扩孔剂对介孔分子筛 MCM-41 孔径结构的影响

张光旭, 高为芳, 蔡卫权

(武汉理工大学 化学工程学院, 湖北 武汉 430070)

**摘要:** 以离子液体为模板剂, 正硅酸乙酯为硅源, 研究了扩孔剂三甲苯, 癸烷, 以及三甲苯与癸烷 1: 1 的混合物对介孔分子筛 MCM-41 结构的影响, 采用 XRD 以及氮吸附-脱附分析技术对合成的介孔分子筛 MCM-41 进行了表征. 结果表明: 三种扩孔剂中以三甲苯与癸烷 1: 1 的混合物效果最优, MCM-41 的孔径可达到 4.5 nm, 并且可以提高介孔分子筛的比表面积与结晶度. 扩孔剂的最佳添加量为: 扩孔剂与模板剂之比等于 1.0; 最佳晶化温度 120 °C.

**关键词:** 介孔分子筛 MCM-41; 扩孔剂; 离子液体  
**中图分类号:** O643.3      **文献标识码:** A

MCM-41 介孔分子筛是 M41S 族中典型代表, 其孔道呈六方有序排列, 很大的比表面积 ( $> 700 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 和吸附容量 ( $> 0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), 孔径在 2 ~ 10 nm 可以调节等优点. 这些优点使其在沸石分子筛难以完成的大分子催化、吸附与分离等众多领域得到广泛应用<sup>[1]</sup>. MCM-41 介孔分子筛的合成传统多采用 CTAB 为模板剂, 自 2001 年 Adams<sup>[2]</sup> 首次采用离子液体 1-十六烷基-3-甲基溴代咪唑 ( $[\text{C}_{16}\text{mim}]\text{Br}$ ) 为模板剂合成出介孔分子筛 MCM-41 以来, 以离子液体为模板剂合成介孔分子筛的研究成为科研工作者的研究热点之一.

目前, 以离子液体为模板剂合成介孔分子筛的各方面研究都很多, 包括介孔分子筛酸性和稳定性的提高<sup>[3-4]</sup>, 以及影响材料孔形态结构的研究等<sup>[5]</sup>, 但针对其孔径的调节技术尚未有报道. 离子液体通常由有机阳离子 1-烷基-3-甲基咪唑 ( $[\text{C}_n\text{mim}]^+$ ,  $n$  为烷基碳链上碳原子的个数) 和有机或无机阴离子构成. 研究表明改变碳链的长度可以改变孔的结构包括孔径大小, 一定程度上提高碳链的长度, 孔径增大<sup>[5-6]</sup>, 然而, 长的碳链容易弯曲盘绕, 实际上对孔径的调节非常有限. 控制孔径大小的途径, 除了改变碳链长度以外, 通过添加辅助剂, 以及改变反应条件(如反应物配比, 晶化时间等)<sup>[7-9]</sup> 均可以提高孔径.

本文尝试以离子液体为模板剂, 采用水热晶化法合成介孔分子筛 MCM-41, 通过在合成介孔分子筛的过程中添加扩孔剂的方法来提高孔径. 实验中首先选择了癸烷, 三甲苯, 以及三甲苯与癸烷 1: 1 的混合物为扩孔剂, 根据表征结果筛选出效果最好的一种扩孔剂, 并考察扩孔剂的用量以及晶化温度对介孔分子筛孔径的影响.

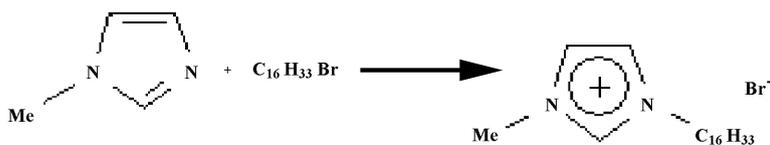
## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

N-甲基咪唑 ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ 、工业级), 溴代十六烷 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$ 、化学纯), 四氢呋喃 ( $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$ 、分析纯), 氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ 、工业级), 无水乙醇 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、分析纯), 正硅酸乙酯 ( $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ 、分析纯), 三甲苯 ( $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$ 、化学纯), 癸烷 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ 、化学纯).

### 1.2 实验方法

**1.2.1 离子液体的合成** N-甲基咪唑与溴代十六烷 1: 1 混合, 在 120 °C 下搅拌, 反应 48 h. 得到反应产物冷却至室温后, 用四氢呋喃溶解冷却结晶, 再用四氢呋喃洗涤抽滤得到离子液体晶体, 在室温条件下真空干燥 24 h 即可制得所需离子液体. 反应方程式如下:

方程式 1 离子液体 $[C_{16}mim]Br$ 的合成Formula 1 Synthesis of ionic liquid  $[C_{16}mim]Br$ 

1.2.2 介孔分子筛 MCM-41 的合成 称取 1.1 g 的离子液体,用浓度为 0.24 mol/L 的氢氧化钠溶液 30 mL 溶解,并加入一定量的扩孔剂,形成膨胀的胶束溶液.加蒸馏水使溶液总体积达 450 mL,当温度达 80 °C 时加入 4.6 g 正硅酸乙酯,反应两个小时.将凝胶体放入装入聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中在 80 °C ~ 120 °C 下晶化 24 h.所得产物用蒸馏水洗一次,再用 30 mL 无水乙醇洗两次,放入干燥箱中干燥 2 ~ 3 h,最后放入马弗炉中在 540 °C 下焙烧 5 h,即得到 MCM-41.

### 1.3 表征方法

MCM-41 介孔分子筛物相采用 D/MAX-rA 型 X-射线衍射仪测定.条件为: Cu 靶 Ka 辐射,管电压 30 kV,管电流 20 mA,扫描速度为 2°/min,狭缝宽 0.15 mm,扫描范围为  $2\theta = 1.7-8^\circ$ .

比表面积和孔结构采用氮吸附法测定.仪器型号为 ASAP2000 多功能吸附仪(Micromeritics, 美国, 77.35 K 条件下  $N_2$  物理吸附-脱附法),比表面积采用 BET 法分析,孔容和孔分布用 BJH 法分析(吸附分支).

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 扩孔剂种类的影响

为了研究不同扩孔剂对 MCM-41 孔径结构的影响,本文分别以三甲苯、癸烷、三甲苯与癸烷 1:1 的混合物作为扩孔剂合成介孔分子筛,合成条件为: pH 约 10,晶化温度 80 °C,晶化时间 24 h,焙烧温度 540 °C,焙烧时间 5 h,合成样品依次记为 A1、A2、A3.

图 1 为合成样品介孔分子筛 MCM-41 的 XRD 衍射图.由图可见,合成的样品均呈现出 MCM-41 介孔分子筛在低角度的特征峰,说明均可以合成出 MCM-41 介孔分子筛.但不同条件下合成的 MCM-41 的特征衍射峰(100)对应的  $2\theta$  角位置又有所区别,表明材料具有不同的  $d_{100}$  值,根据  $a = 2d_{100} / 3^{1/2}$  可计算出介孔分子筛的重要参数—孔道的心-心间距  $a$  的值, $2\theta$  的值越小, $d_{100}$  的值越大, $a$  值也就越大.

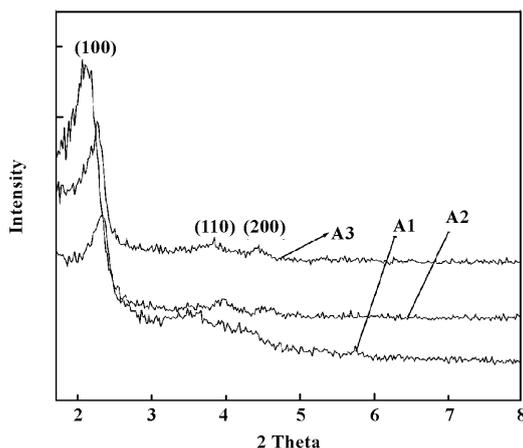


图 1 加入不同的扩孔剂所合成样品的 XRD 衍射图

Fig. 1 XRD patterns for mesoporous MCM-41 with different swelling agents

由图可以看出加入三甲苯作为扩孔剂合成 MCM-41 的衍射峰的强度最大,峰形对称,表明其结晶度最高.但是其(110)(200)衍射峰不如加混合物作为扩孔剂时合成样品 MCM-41 的峰明显,说明样品 A3 的有序度较好.综合比较三个样品的 XRD 衍射图可以看出混合物作扩孔剂合成样品的结晶度比较高,对称性好,有序度高,孔道规整.

为了得到更详细的孔道结构参数,进一步对样品进行了氮吸附测试,结果如图 2:

由图 2 可见三个样品的  $N_2$  吸附-脱附等温线均呈现典型的 IV 型,符合介孔 MCM-41 分子筛的特征吸附曲线.在相对压力较低时( $p/p^0 < 0.3$ ),吸附量与分压呈一定的线性关系,此时发生的吸附是由  $N_2$  在介孔孔壁上发生的单分子层吸附引起的;随着相对压力的增大达到一个临界点时,由于在均匀介孔孔道内发生的毛细管凝聚作用,使吸附量迅速增加,吸附等温线急剧上翘,呈现明显的拐点特征.从临界点值的大小与突跃阶段的陡峭程度及高度,能够有效地判断孔径的大小与分布情况.一般而言,该点的值越大,相应的最可几孔径越大,突跃段的曲线越陡、越高,孔径分布越窄.突跃结束后是一段吸附平台,这是因为  $N_2$  在材料颗粒之间发生了凝聚.

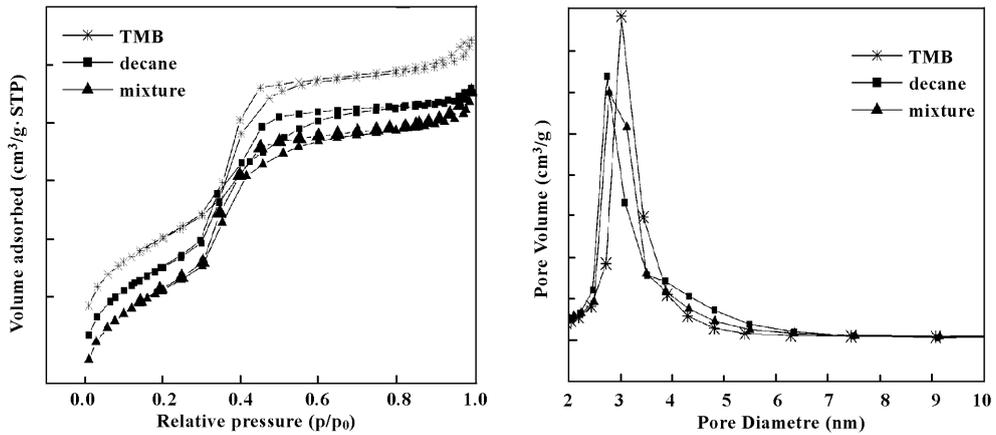


图2 不同扩孔剂合成介孔分子筛样品的氮吸附等温线及孔分布曲线图

Fig. 2  $N_2$  adsorption-desorption isotherms and resulting pore size distribution of MCM-41 with different swelling agents

由图2中的曲线可得样品A1 突跃阶段最陡峭且最高, 由此也可以判断样品A1 的孔径最大, 其次是A3 突跃阶段也很陡峭, 孔径较大. 由孔分布图可见三个样品的孔径分布都比较窄, 但相比A1 的

最可几孔径最大, 这与XRD 分析结果相符. 由氮吸附实验所得孔径结构数据列于表1. 由表中数据可以看出, 加入扩孔剂后不仅可以提高介孔分子筛的孔径, 而且可以增大比表面积及孔容大小.

表1 氮吸附实验所得介孔分子筛的孔径结构参数

Table1 Pore structure parameters of mesoporous from  $N_2$  adsorption experiment

Sample	BET Surface area/ $(m^2 \cdot g^{-1})$	BJH Pore volume/ $(cm^3 \cdot g^{-1})$	BET Pore diameter/nm
A1	913.22	0.99	4.02
A2	916.02	0.94	3.79
A3	953.34	1.01	3.92

### 2.2 扩孔剂用量的影响

根据2.1节实验结果, 本节选择癸烷与三甲苯1:1的混合物作为扩孔剂, 考察扩孔剂用量对MCM-41孔道结构的影响, 扩孔剂与模板剂的比分别为0.5、1.0、1.5、2.0, 合成条件同2.1节, 合成样品依次记为B1、A3、B2、B3.

由图3可以看出扩孔剂/模板剂=0.5, 1.0, 1.5, 2.0时, 样品2 $\theta$ 在2°左右出现很明显的衍射峰, 这与文献报道的介孔分子筛MCM-41的XRD衍射图谱相一致. 说明合成出的样品均为MCM-41介孔分子筛. 比较四个样品的XRD图可见, 当扩孔剂/模板剂增加为1.5时, 样品结晶度明显增大, 有序度提高. 但继续增加扩孔剂的用量结晶度开始减小, 并且有序度下降. 这可能是因为加入一定量的扩孔剂后打破了胶束种类和数量的平衡, 使得胶束多向六方型转换, 导致六方型棒状胶束的数量和大小的增加, 在此体系中形成更多孔道规整的MCM-41介孔分子筛. 因此, 结晶度上升. 但继续增加扩孔剂的添加量时, 由于进入胶束中心的癸烷分子以及TMB分子数量太多, 胶束的表现直径和外表面增大, 以致于模板剂分子基头部分不能完全屏蔽体系中的水分子, 因此, 会发生极性水分子与模板剂非极性碳链的接触和排斥作用, 从而使胶束的能量提高, 六方型胶束又会解聚成单模板剂分子或者低聚集数胶束, 降低了合成介孔分子筛的结晶度.

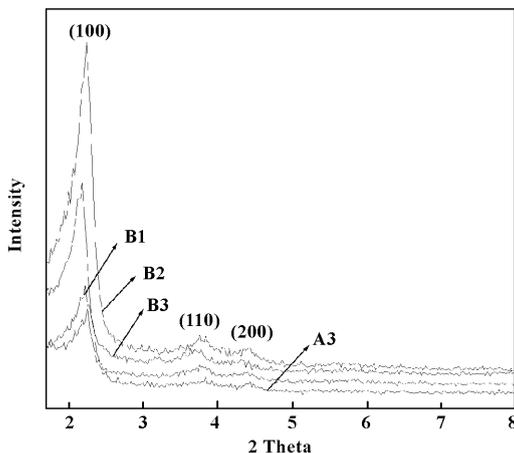


图3 加入不同量的扩孔剂合成介孔分子筛的XRD衍射图

Fig. 3 XRD patterns for mesoporous MCM-41 with different swelling agent amounts

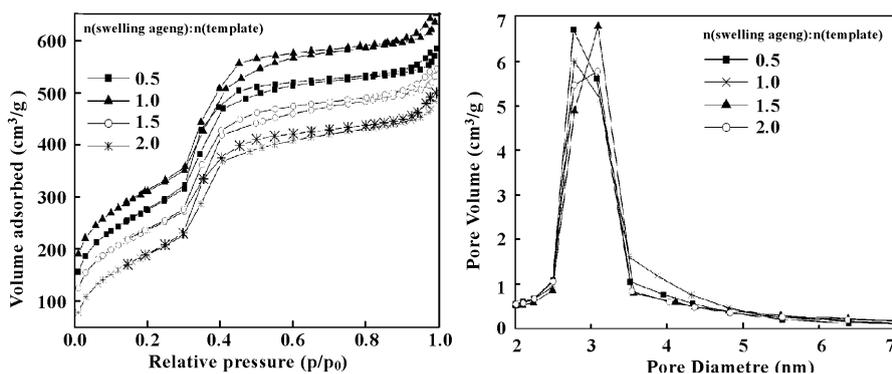


图4 不同量的扩孔剂合成介孔分子筛的氮吸附-脱附等温线及孔径分布的影响图

Fig. 4  $N_2$  adsorption-desorption isotherms and resulting pore size distribution

of MCM-41 with different swelling agent amounts

图4为不同扩孔剂/离子液体比率下合成的MCM-41的氮吸附等温线和孔径分布曲线,4个样品均呈现为IV型吸附曲线,与MCM-41介孔分子筛的特征曲线相符合.相对压力较低时( $p/p_0 < 0.3$ )是由 $N_2$ 在中孔壁上的单层吸附,呈直线上升.当 $p/p_0 > 0.3$ 时,吸附量迅速增加,出现明显的拐点,这是由于发生毛细凝聚作用的结果.比较几条曲线可以发现样品A3在突跃阶段更加陡峭,说明其孔径最大.观察孔径分布曲线,四个样品的孔径分布都很窄,集中在2-4 nm,表明其具有规整单一的孔道.

以氮吸附等温线分支为基础所得的孔径参数列

表2 氮吸附实验所得样品的孔结构参数

Table 2 Pore structure parameters of Synthesized samples from  $N_2$  adsorption experiment

Sample	BET Surface area/ $(m^2 \cdot g^{-1})$	BJH Pore volume/ $(cm^3 \cdot g^{-1})$	BET Pore diameter/nm
B1	934.74	0.96	3.76
A3	953.34	1.01	3.92
B2	865.75	0.92	3.91
B3	873.48	0.93	3.90

### 2.3 晶化温度的影响

以三甲苯与癸烷1:1混合物为扩孔剂,pH约为10,晶化时间24 h,焙烧温度540 $^{\circ}C$ ,焙烧时间5 h,通过单因素实验来考察晶化温度对MCM-41孔径结构的影响,选取晶化温度分别为60 $^{\circ}C$ ,80 $^{\circ}C$ ,100 $^{\circ}C$ ,120 $^{\circ}C$ ,140 $^{\circ}C$ ,样品依次记为C1,A3,C2,C3,C4.

图5为不同晶化温度下合成介孔分子筛MCM-41的XRD图,由图可见,前四个样品在小角度区域均呈现三个明显的衍射峰,这与文献中报道的六角形相MCM-41的衍射图谱相符.而晶化温度升高至140 $^{\circ}C$ 时合成样品的XRD图中没有衍射峰出现,

于表2,从表中的数据可以看出,随着扩孔剂量的增加,扩孔剂的扩孔效应增强,孔径增大.但是当增加到2.0时孔径几乎不再改变,且有下降趋势.

根据液晶模板机理<sup>[10]</sup>分析,当硅源加入时由于静电作用,硅酸根离子与模板剂结合并附着在胶束表面,形成在有机柱体上的无机墙.而三甲苯和癸烷会进入胶束的憎水基团内部,使胶束的直径因其填充而增大,从而使孔径增大.但是随着扩孔剂加入量的增加,憎水作用会造成其在胶束中溶解程度的不一致,阻碍了硅酸根离子与模板剂的结合,扩孔效应降低,同时也降低了产品的有序性.

说明MCM-41六角形结构遭到了破坏.这是由于胶束具有一定的热稳定性,较高的温度使胶束中的模板剂分子获得了足够的能量,再借助于无机分子对胶束的强烈作用,破坏了胶束的结构,可能使胶束游离成了模板剂分子与无机离子的混合物,从而导致MCM-41六角形相的消失.

比较C1,A3,C2,C3的XRD图可见,C3的XRD图峰型明显且尖锐,并且偏向更小的 $2\theta$ 角度,说明晶化温度为120 $^{\circ}C$ 时合成出的介孔分子筛结晶度较高,孔道规整,而且孔径更大.从动力学观点来分析,向胶束溶液中滴加硅源后,在模板剂胶束周围硅酸将发生浓缩和缩聚反应,介孔分子筛因此

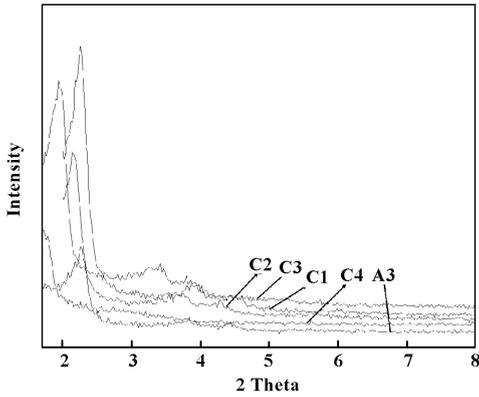


图 5 不同晶化温度下合成样品的 XRD 图  
Fig.5 XRD patterns for mesoporous MCM-41 at different crystallization temperatures

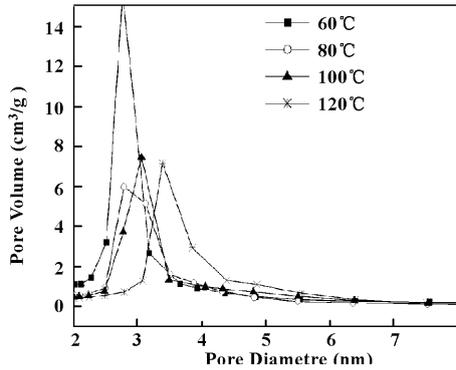
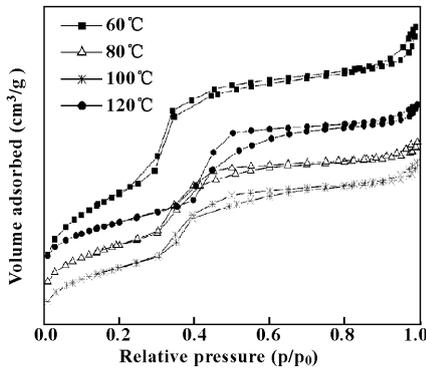


图 6 不同晶化温度温度下合成介孔分子筛的氮吸附等温线及孔径分布曲线  
Fig.6 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms and resulting pore size distribution of MCM-41 at different crystallization temperatures

比较各样品的等温曲线，在低压区吸附量几乎线性增加，压力增到一定值时因毛细凝聚，有滞后环出现. 样品 C1, A3, C2 毛细凝聚发生的相对压力  $P/P_0$  约为 0.3 ~ 0.6，而温度为 120 °C 时， $P/P_0$  在 0.4 ~ 0.6 范围内发生毛细凝聚现象，并且突跃阶段最为陡峭，说明此条件下合成的介孔分子筛 MCM-41 孔径分布均一，孔径最大。

表 3 列出了各样品的孔径结构参数，晶化温度从 60 °C 升高至 80 °C 时，孔径提高约 0.1 nm，再从 80 °C 提高至 100 °C，以及 100 °C 提高至 120 °C 时，孔径均增加约 0.3 nm，由此可见晶化温度对介孔分子筛孔径影响很大. 并且在一定范围内随着晶化温度的提高而增大，但是温度太高胶束就会遭到破坏，六角形相因此会消失。

表 3 不同晶化温度下合成样品的孔结构参数

Table 3 Pore structure parameters of Synthesized samples at different crystallization temperatures

Sample	BET Surface area/( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	BJH Pore volume/( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	BET Pore diameter/nm
C1	1576.65	1.67	3.86
A3	953.34	1.01	3.92
C2	863.11	0.97	4.20
C3	863.98	1.03	4.50

### 3 结 论

(1) 以离子液体  $[C_{16}mim]Br$  作为模板剂，在碱性条件下，用水热晶化法合成了介孔分子筛

MCM-41；

(2) 研究了癸烷、三甲苯以及它们 1: 1 的混合物三种扩孔剂对 MCM-41 孔道结构的影响，结果表明其均可以提高孔径，且混合物作为扩孔剂时影响

效果最好;

(3)以癸烷与三甲苯 1: 1 的混合物作为扩孔剂进行研究, 结果表明: 在一定范围内增加扩孔剂的用量, 不仅可以提高孔径而且可以提高结晶度, 但继续增加用量, 孔径以及结晶度均呈下降趋势;

(4)晶化温度对孔结构影响很大, 最佳晶化温度为 120 °C.

#### 参考文献:

- [1] a. Beck J S, Vartwli J E, Roth W J. *Am. Chem. Soc [J]*, 1992(114): 10 834 ~ 10 843  
 b. Liu Fu-sheng(刘福胜), Lei Huo-xing(雷火星), Xie Cong-xia(解从霞), *et al. J. Mol. Catal. (China)(分子催化) [J]*, 2007, **21**(3): 215 ~ 219  
 c. Zhang Yi-ping(张一平), Zhou Chun-hui(周春辉), Fei Jin-hua(费金华), *et al. J. Mol. Catal. (China)(分子催化) [J]*, 2007, **21**(2): 109 ~ 114  
 d. Zhu Feng-xia(朱凤霞), Zhou Jian-feng(周建峰), Wan Ying(万颖), *et al. J. Mol. Catal. (China)(分子催化) [J]*, 2006, **20**(3): 500 ~ 504
- [2] C. J. Adams, A. E. Bradley, K. R. Seddon, *Aust. J. Chem [J]*, 2001, **54**(11): 679 ~ 681
- [3] CaihuaLiu, XinyuYu, Jianguo Yang, *et al. Materials Letters [J]*, 2007, **61**: 5 261 ~ 5 264
- [4] LiuCai-hua(刘彩华), Wang Wen-juan(王雯娟),

ChengWen-ping(程文萍), *et al. Journal of Inorganic Materials(无机材料学报) [J]*, 2008, **23**(1): 171 ~ 174

- [5] Brian G. Trewyn, Chad M. Whitman, Victor S.-Y. Lin. *Nano Lett [J]*, 2004, **4**(11): 2 139 ~ 2 143
- [6] Tongwen Wang, Helena Kaper, Markus Antonietti, *et al. Langmuir [J]*, 2007, **23**, 1 489 ~ 1 495
- [7] Blin J L, Otjacques C, Herrier G, *et al. Langmuir [J]*, 2000, **16**(4): 4 229 ~ 4 236
- [8] Sayari A, Kruk M, Jaroniec M, *et al. Adv Mater [J]*, 1998, **10**(16): 1 376 ~ 1 385
- [9] Liu Lei(刘雷), Li Xue-wu(厉学武), Zhang Gao-yong(张高勇), *et al. Journal of Fuel Chemistry and Technology (China)(燃料化学学报) [J]*, 2004: 78 ~ 82
- [10] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, *et al. Nature [J]*, 1992, **359**(6397): 710 ~ 712
- [11] Qu Chen(屈琛), Li San-xi(李三喜). *Journal of Shenyang Institute of Chemical Technology (China)(沈阳化工学院学报) [J]*, 2006: 280 ~ 287
- [12] Wang Xiao-zhong(王晓钟), Dou Tao(窦涛), *et al. Society of Shanxi University Journals (China)(太原理工大学学报) [J]*, 1998: 24 ~ 27
- [13] Gao Xiong-hou(高雄厚), Mao Xue-wen(毛学文), Zhang Yong-ming(张永明), *et al. J. Mol. Catal. (China)(分子催化) [J]*, 1997, **11**(5): 379 ~ 382

## Study on the Synthesis of MCM-41 with the Ionic Liquid as Novel Template

——Effect of Different Swelling Agents on the Pore Structure of Mesoporous MCM-41

ZHANG Guang-xu, GAO Wei-fang, Cai Wei-quan

(Wuhan University of Technology, School of Chemical Engineering, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** MCM-41 was synthesized using the ionic liquid as novel template, TEOS as silica source, and the effect of swelling agents, including decane, 1,3,5-tri-methylbenzene(TMB), the mixture of decane and TMB under the ratio of 1.0, on the pore structure of MCM-41 was studied. The prepared MCM-41 was characterized by XRD and N<sub>2</sub> adsorption-desorption analysis. The results showed that the mixture of decane and TMB under the ratio of 1.0, had a beneficial effect on the pore diameter, and it also can enhance the regular arrangement of channels and crystallinity, and the MCM-41 pore diameter can be increased to 4.5 nm. The optimal addition of swelling agent was as follows: the ratio of swelling agent to template was one; the best crystallization temperature was 120 °C.

**Key words:** mesoporous MCM-41; swelling agent; ionic liquid