

表面活性剂修饰对 MCM-41 负载离子液体 吸附 CO₂ 影响的研究

付格红^{1,2}, 吕功煊^{2*}, 马建泰¹

(1. 兰州大学 化学化工学院, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 以表面活性剂修饰的 MCM-41 为载体, 采用浸渍法制备了负载离子液体[$\text{NH}_2\text{p-mim}$][PF_6]的二氧化碳吸附剂, 考察了表面活性剂对离子液体在 MCM-41 上分散的影响以及所导致的 CO₂ 吸附性能的变化. 利用红外光谱 (FT-IR), X-射线衍射 (XRD), 高分辨透射电子显微镜 (HRTEM), 热重分析 (TG) 技术对所合成的负载型离子液体吸附剂进行了表征研究, 并与其吸附 CO₂ 的性能变化、离子液体与表面活性剂相互作用方式等因素进行了关联. 结果表明: MCM-41 负载离子液体后对 CO₂ 的吸附性能略有提高, 而经表面活性剂修饰的 MCM-41 负载离子液体后, 对 CO₂ 的吸附容量较载体本身提高了 2.5 倍. 这一方面是因为表面活性剂胶束改善了 MCM-41 上离子液体的分散性, 另一方面是表面活性剂胶束对离子液体分子上电荷分布的影响, 导致离子液体内部阴阳离子之间的相互作用减弱, 从而引起离子液体中-NH₂ 上 N 原子电子云密度增大, 使其与 CO₂ 作用更容易. CO₂ 在经表面活性剂修饰后的 MCM-41 负载离子液体[$\text{NH}_2\text{p-mim}$][PF_6]吸附剂上的吸附受扩散控制, 其吸附-脱附 CO₂ 所需能量较小, 经过 5 次吸附-脱附循环后, 其吸附性能仍保持稳定. 热重分析结果表明, 经表面活性剂修饰后的 MCM-41 负载离子液体吸附剂在 100 °C 下氮气气氛再生时不会发生性质改变.

关键词: 离子液体; CO₂; 表面活性剂; MCM-41

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

CO₂ 在离子液体中具有较高的溶解度, 且体积膨胀率很小^[1]. 离子液体具有很小的蒸汽压, 可以有效的缓解有机胺溶液吸收法带来的环境污染问题, 在固定 CO₂ 过程中不使用水, 再生能耗低. 离子液体还具有结构可设计的特点, 通过在其基本结构上引入功能化基团, 可形成具有特定功能的功能化离子液体^[2-4]. 研究也表明: 氨基官能团的引入会增加离子液体内部阴阳离子之间的氢键作用, 引起离子液体黏度增加^[5], 进而影响 CO₂ 的传质过程, 降低吸附速率. 为解决此问题, 可将离子液体与多孔材料结合, 利用载体大的比表面积和多孔性来分散离子液体, 增加离子液体与 CO₂ 接触面积, 降低传质阻力, 进而提高其吸附 CO₂ 的速率.

采用浸渍法在多孔材料上分散离子液体^[6-7], 所制备的负载型氨基功能化离子液体表现出较高吸附 CO₂ 的性能. 然而氨基功能化离子液体黏度大,

容易在载体上团聚, 在一定程度上影响了负载型离子液体吸附 CO₂ 的性能. 曾有报道, 在用表面活性剂修饰 SBA-15 负载四乙烯五胺 (TEPA) 的二氧化碳吸附剂中^[8], 表面活性剂 (P123) 胶束以网状形式分布于分子筛 SBA-15 孔道中, TEPA 分子则借助于表面活性剂胶束以达到高分散. 进一步的研究表明^[9], TEPA 的端基氨 (-NH₂) 与载体表面羟基 (-OH) 和表面活性剂的醚键 (C—O—C) 形成氢键, 导致了 TEPA 分散度的提高. TEPA 还可以分散到用表面活性剂修饰的 MCM-41 中^[10], 其对 CO₂ 的吸附容量可达 237 mg · g⁻¹, 吸附性能优于表面活性剂修饰 SBA-15 负载的 TEPA. 将 TEPA 引入表面活性剂修饰的介孔泡沫硅 (MCF) 中也表现出明显增加的 CO₂ 吸附量^[11], 用含有表面活性剂的介孔泡沫硅 (MCF) 负载聚乙烯亚胺 (PEI) 吸附 CO₂, 吸附剂具有 -NH₂ 和 -OH 两个吸附 CO₂ 的活性位^[12].

收稿日期: 2013-04-05; 修回日期: 2013-05-10.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21173242).

作者简介: 付格红 (1987-), 女, 研究生, 研究方向: 负载型离子液体吸附 CO₂.

* 通讯联系人, E-mail: gxlu@lzb.ac.cn.

Wei^[13] 等将二乙烯三胺 (DETA), 三乙烯四胺 (TETA) 和 (AMP) (2-氨基-2-甲基-1-丙醇) 分别负载于含有表面活性剂的 MCM-41 上, 发现其对 CO₂ 的吸附能力与有机胺中的 -NH₂ 数目有关. 从上述报道看出, 表面活性剂可作为高效吸附 CO₂ 的重要成分, 同时也是一种较好的有机胺分散介质; 但对其修饰分子筛后对离子液体的分散性能, 以及吸附 CO₂ 性能的影响研究报道较少.

我们以表面活性剂修饰的 MCM-41 为载体, 制备了负载型离子液体 [NH₂p-mim][PF₆] 吸附剂, 考察了表面活性剂对离子液体在 MCM-41 上分散程度的影响, 以及所引起的 CO₂ 吸附性能的变化, 并将离子液体与表面活性剂的相互作用方式等因素与吸附 CO₂ 的性能变化进行了关联.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硅酸钠、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、盐酸、1-氨基丙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ([NH₂p-mim][PF₆])、丙酮均为分析纯, 使用前未作进一步纯化处理. CO₂ (纯度 ≥ 99.99%).

X-射线衍射 (XRD) 分析在 Rigaku D/Max 2400X 射线粉末衍射仪上进行, Cu 靶、加速电压 40 kV、电流 30 mA; 高分辨透射电子显微镜 (HR-TEM) 表征在 FEI Tecnai F-30FEG 高分辨透射电镜上进行, 加速电压为 300 kV; 热重分析 (TG) 在 STA 449C 热分析仪上进行, 升温速率 10 °C/min; 红外光谱 (FT-IR) 在 Nexus 870 型红外光谱仪 (Nicolet 公司, 美国) 上测定, KBr 压片; 低温 N₂ 吸附-脱附实验在美国 Micromeritics 公司 ASAP 2010 型自动吸附测定仪上进行, 采用 BET 法计算样品的比表面积.

1.2 表面活性剂修饰的负载型离子液体吸附剂制备

MCM-41 分子筛参考文献 [14] 采用水热晶化法制备: 称取 25 g 硅酸钠溶于 50 mL 的蒸馏水中, 加热至 40 °C, 搅拌溶解至澄清, 记为溶液 A. 冷却至室温后, 用 5 mol/L 的盐酸将 A 溶液调节至 pH = 11.5. 再称取 6.4 g 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 溶于 140 mL 的蒸馏水中, 加热 30 °C, 搅拌至澄清, 记为溶液 B. 随后, 在剧烈搅拌条件下, 将 A 溶液缓慢滴加至 B 溶液中; 再用 5 mol/L 的盐酸将此混合液调至 pH = 10.5; 在 60 °C 下继续搅拌 2 h; 冷却陈化 12 h, 此时溶液变为乳白色. 将乳状

液倒入有聚四氟乙烯里衬的不锈钢釜中, 再放入 110 °C 的恒温箱中晶化合成 25 h; 待合成釜冷却至室温, 将乳状液进行抽滤并洗涤多次至中性, 80 °C 干燥 24 h 得到样品. 将样品放入马弗炉中, 以 2 °C/min 升温至 550 °C, 焙烧 6 h, 即得 MCM-41. 控制焙烧温度使表面活性剂保留在 MCM-41 的孔道结构中, 得到经过表面活性剂修饰的分子筛, 记为 MCM-41(A).

负载型离子液体吸附剂参照文献 [6, 7] 方法制备, 将 0.5 g 离子液体 [NH₂p-mim][PF₆] 溶解于 40 mL 的丙酮中, 在氮气气氛下室温磁力搅拌 10 min; 随后加入 2 g 预先制备的经表面活性剂修饰的 MCM-41(A) 或 MCM-41, 继续搅拌 3 h; 最后减压除去丙酮, 即得负载型离子液体吸附剂. 样品分别记为: [NH₂p-mim][PF₆]/MCM-41(A), 未经表面活性剂修饰的样品记为 [NH₂p-mim][PF₆]/MCM-41, 其中 MCM-41(A) 的焙烧温度为 80 °C.

1.3 负载型离子液体吸附剂吸附-解吸 CO₂ 的性能

负载型离子液体的吸附实验: 称取 0.5 g 负载型离子液体吸附剂, 放置于标定过的 197 mL 的石英瓶中, 密封后, 注入 10 mL 的 CO₂ 气体. 间隔一定的时间, 用 1 mL 注射器通过橡胶密封垫间歇取样, 在气相色谱工作站上分析吸附过程中 CO₂ 的浓度变化 (TCD 检测器, Parapak Q 填充柱, 载体为氢气, N₂ 内标法定量), 吸附时间为 2 h.

负载型离子液体的循环吸附-脱附实验: 称取 0.5 g 负载型离子液体, 放置于标定过的体积为 345 mL 的烧瓶中, 密封后注入 10 mL CO₂ 气体, 在气相色谱工作站上分析吸附过程中 CO₂ 的浓度变化, 吸附时间为 2 h. 随后通入 N₂, 以 1 °C/min 的速率从 35 °C 升至 95 °C, 并保持 30 min 完成 CO₂ 解吸过程.

2 结果与讨论

2.1 负载型离子液体的表征研究

利用透射电镜 (TEM) 对分子筛样品和负载型离子液体吸附剂形貌和微观结构进行了表征. 图 1a 为 MCM-41 的 [100] 面, 沿着孔轴方向可以观察到 MCM-41 一维孔道的六方排列, 孔道间距为 4.1 nm; 图 1b 为 MCM-41 的 [110] 面, 在垂直于孔道方向能观察到其一维孔道的长程结构, 孔道间距为 3.75 nm^[15-16].

图 2 表明, 经过表面活性剂修饰的 MCM-41 负

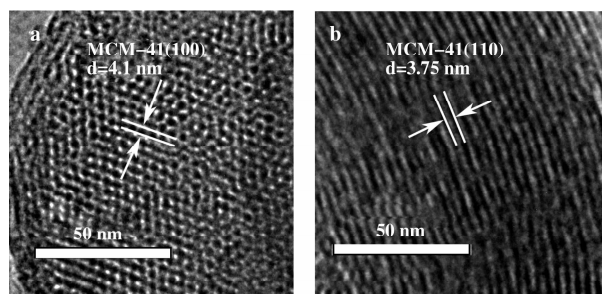
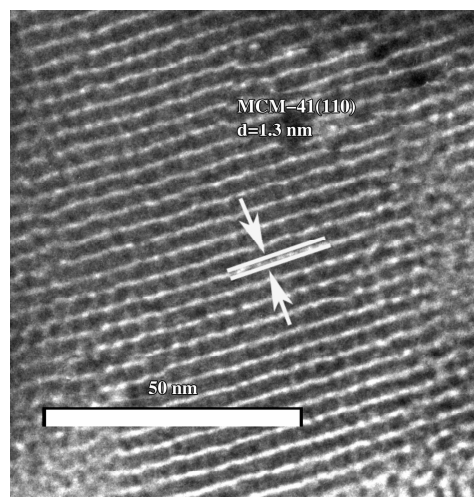


图 1 MCM-41 的 TEM 照片

Fig. 1 TEM image of MCM-41

(a) along the long axis and (b) perpendicular to the long axis

图 2 $[\text{NH}_2\text{p-mim}][\text{PF}_6]/\text{MCM-41(A)}$ 的 TEM 照片Fig. 2 TEM image of samples $[\text{NH}_2\text{p-mim}][\text{PF}_6]/\text{MCM-41(A)}$

载离子液体后, MCM-41(A) 有孔道产生, 这主要是因为负载离子液体的制备过程中, 丙酮的存在, 溶解了 MCM-41(A) 孔道中与无机硅骨架无直接作用, 而是通过范德华力包覆于模板剂胶束中的 CTAB^[17]. 有序的孔道间距为 1.3 nm, 与图 1b 相比可知, 其比焙烧后的 MCM-41 孔道间距小.

图 3 是不同样品的 XRD 谱图. 由图 3a 可以看出, 分子筛 MCM-41 在小角区 100、110、200 和 210 处的特征峰清晰可辨, 这表明样品的孔道结构呈长程有序和规则的六方排列. b 曲线是 $[\text{NH}_2\text{p-mim}][\text{PF}_6]/\text{MCM-41(A)}$ 的 XRD 谱图, 图中出现 100 面的特征峰, 但强度比较弱, 表明经过表面活性剂修饰的 MCM-41 负载离子液体吸附剂有序性不是很好; 110 面处的特征峰向高角区位移, 表明其孔道间距变小, 这与 TEM 的分析结果一致.

图 4 是不同吸附剂样品 N_2 吸-脱附等温线. 由

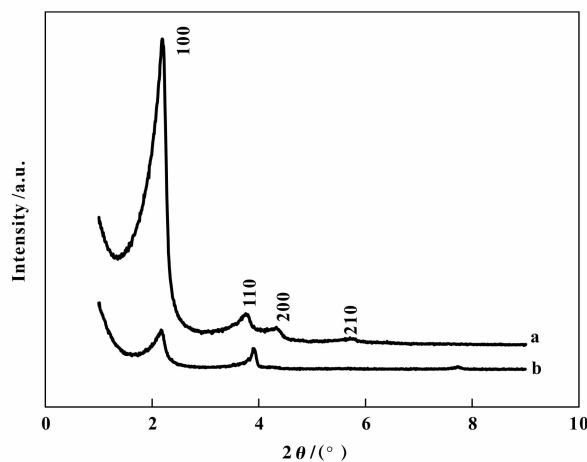
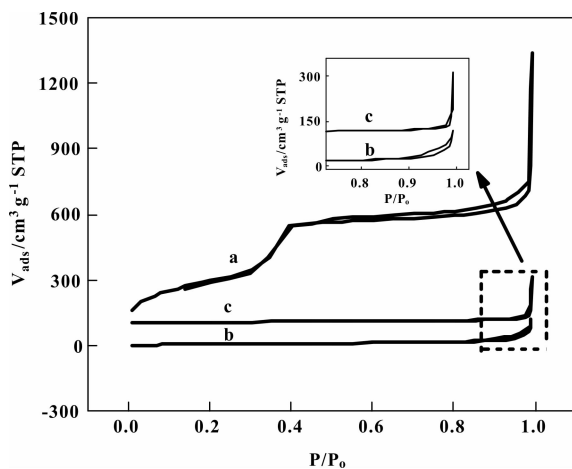
图 3 MCM-41 (a), $[\text{NH}_2\text{p-mim}][\text{PF}_6]/\text{MCM-41(A)}$ (b), 的 XRD 谱图Fig. 3 XRD patterns of samples: MCM-41 (a), $[\text{NH}_2\text{p-mim}][\text{PF}_6]/\text{MCM-41(A)}$ (b)图 4 MCM-41 (a), MCM-41(A) (b), $[\text{NH}_2\text{p-mim}][\text{PF}_6]/\text{MCM-41(A)}$ (c) 的 N_2 吸附脱附等温线Fig. 4 N_2 adsorption-desorption isotherm of samples: MCM-41 (a), MCM-41(A) (b) and $[\text{NH}_2\text{p-mim}][\text{PF}_6]/\text{MCM-41(A)}$ (c)

图 4a 可以看出分子筛 MCM-41 呈现出 IUPAC 类中的 IV 型吸附等温线的特征. N_2 吸附量随相对压力 (P/P_0) 的变化特征: 在 P/P_0 低于 0.3 时, 吸附曲线比较平缓, 这是单分子层吸附的结果; 而在相对压力为 0.3 ~ 0.5 的范围内时, 吸附量陡然增加, 这是由于孔道中吸附的 N_2 分子发生毛细凝聚现象而引起的. 依据其在 $P/P_0=0.4$ 发生毛细凝聚时的陡升坡度以及位置可知 MCM-41 的孔径分布较窄, 而且具有介孔的特征. 而由图 4b 和 c 可以看出, 经过

表面活性剂修饰的 MCM-41 负载离子液体后在相对压力为 0.3~0.5 时没有吸附回线,却在相对压力 (P/P₀)大于 0.9 时吸附等温线出现了陡升现象, MCM-41 (A) 也出现了相似的现象.

由表 1 可以看出, MCM-41 (A) 比表面积和孔容分别为: 31 m²/g, 0.18 cm³/g, [NH₂p-mim][PF₆]/MCM-41 (A) 比表面积和孔容稍大于 MCM-41 (A), 分别为 33 m²/g, 0.33 cm³/g, 这是因为 MCM-41 (A) 负载离子液体时, 部分表面活性剂 CTAB 的丢失, 导致孔容大于相应未负载离子液体的 MCM-41 (A). 且对比发现, 负载离子液体后 MCM-41 (A) 的孔容和比表面积未进一步减小, 因

表 1 样品的结构特征

Table 1 Pore-structure data of samples

Samples	S _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	V _p /(cm ³ ·g ⁻¹)
MCM-41	1 084	1.99
MCM-41 (A)	31	0.18
[NH ₂ p-mim][PF ₆]/MCM-41 (A)	33	0.33

此可知离子液体未将去除模板剂后形成的 MCM-41 (A) 孔道全部堵塞, 这与图 2 看到的结果一致. 而对于去除了模板剂的分子筛 MCM-41, 比表面积和孔容扩大到了 1 084 m²/g, 1.99 cm³/g, 远远大于 MCM-41 (A) 和 [NH₂p-mim][PF₆]/MCM-41 (A). 由此可知, 未经过高温煅烧的 MCM-41 (A) 样品, 表面活性剂胶束影响了 MCM-41 的结构特征.

图 5 是空气气氛下的热重实验结果, a 曲线是 MCM-41 的 TG/DTG 图, 观察发现, 焙烧后的 MCM-41 在室温到 800 °C 的升温过程中, TG 曲线上没有明显的质量损失, DTG 曲线上也没有失重峰出现. 由 TG (b) 曲线可以看出, MCM-41 (A) 在室温至 150 °C 大约有 5% 的失重, 这主要是由于吸附的水汽和小分子物质的脱附引起的. 在 150~800 °C 的升温过程中, MCM-41 (A) TG 曲线上有两个明显的失重现象发生, 由 DTG (b) 曲线可以看出失重峰分别发生在 247 °C 和 344 °C. 其中 247 °C 的失重峰是由于 CTAB 通过霍夫曼消除^[18], 生成三甲胺和碳氢化合物而引起的, 344 °C 的失重峰是由于一些碎片烷基链通过氧化反应生成 H₂O 和 CO₂ 引起的. 由此可知, MCM-41 (A) 的失重主要是由于表面活性剂 CTAB 的分解造成的, 质量损失达 40%.

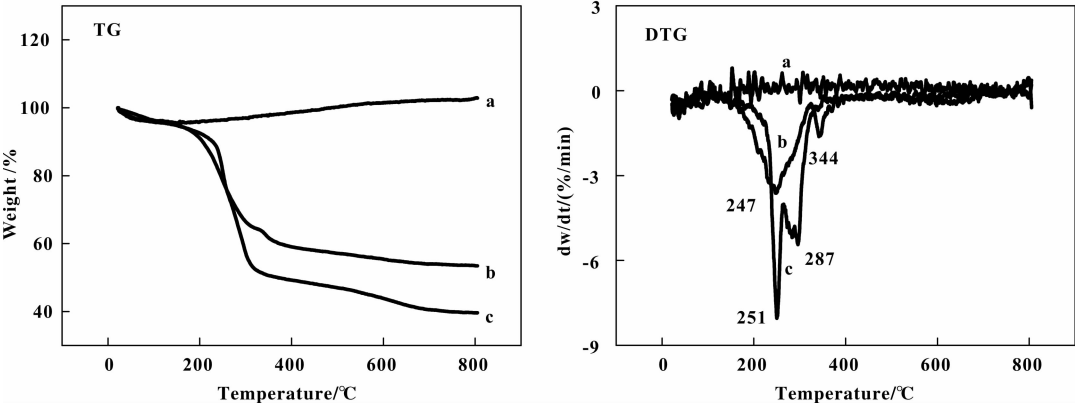


图 5 样品的 TG/DTG 图(空气气氛)

Fig. 5 TG-DTG curve of samples; MCM-41 (a), MCM-41 (A) (b) and [NH₂p-mim][PF₆]/MCM-41 (A) (c) (air atmosphere)

当 MCM-41 (A) 负载离子液体 [NH₂p-mim][PF₆]后, 由 TG (c) 曲线可以看出其在室温至 150 °C 也有与 MCM-41 (A) 同样有 5% 的质量损失, 是由于吸附的水汽和小分子物质的脱除引起的. 而在 150~800 °C 的升温过程中, 负载离子液体后的 MCM-41 (A) 质量损失明显增大, 大约是 60%, 即

增加的质量损失来源于离子液体的分解. DTG (c) 曲线表明负载离子液体的 MCM-41 (A) 在 200~400 °C 的失重是由于表面活性剂 CTAB 和离子液体分解叠加造成的.

图 6 为表面活性剂修饰的 MCM-41, 负载型离子液体在 N₂ 气氛的热重谱图. 由 DTG 图中的 b 曲

线可知, MCM-41 (A) 的失重主要是表面活性剂 CTAB 的分解引起的, 且其分解速率在 235 ℃ 达到最大值. 对比曲线 a 和 d 可知, d 曲线在 218 ℃ 和 281 ℃ 处出现 DTG 峰, 而 a 曲线的 TG/DTG 图中没有明显的质量损失和失重峰出现, 由此可知离子液体 $[\text{NH}_2\text{p-mim}][\text{PF}_6]$ 的分解造成了 MCM-41 负载离子液体失重速率的变化. c 曲线表明 $[\text{NH}_2\text{p-mim}][\text{PF}_6]$ /MCM-41 (A) 在 254 ℃ 出现了失重速率的变化. 观察和对比 b、c 和 d 的 DTG 曲线形状和位置, 可知 c 曲线 254 ℃ 的 DTG 峰是表面活性剂的分解与离子液体的分解叠加导致的, 即 MCM-41 (A) 负

载离子液体后, 表面活性剂和离子液体的分解温度都有所增高, 这可能是因为表面活性剂胶束对离子液体分子上电荷分布的影响, 导致离子液体稳定性的变化; 而离子液体的负载又阻止了孔道内表面活性剂的分解. 这进一步证明了 MCM-41 (A) 负载离子液体后, 表面活性剂胶束与离子液体存在相互作用, 且这种相互作用导致其稳定性较无表面活性剂修饰的 MCM-41 负载型离子液体吸附剂高; 同时也可知在实验脱附 CO_2 条件下, $[\text{NH}_2\text{p-mim}][\text{PF}_6]$ /MCM-41 (A) 是稳定的.

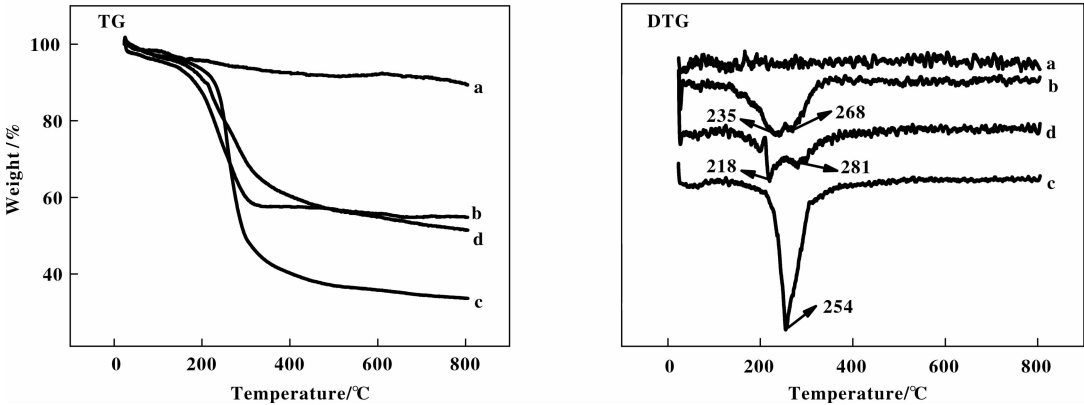


图 6 样品的 TG/DTG 图(氮气气氛)

Fig. 6 TG-DTG curve of samples: MCM-41 (a), MCM-41(A) (b), $[\text{NH}_2\text{p-mim}][\text{PF}_6]$ /MCM-41 (A) (c), $[\text{NH}_2\text{p-mim}][\text{PF}_6]$ /MCM-41 (d) (N_2 atmosphere)

2.2 负载型离子液体吸附 CO₂ 的性能研究

MCM-41 (A) 经过不同的温度焙烧后, 其对 CO_2 的瞬时吸附容量如图 7 所示. 由图可以看出, MCM-41 (A) 对 CO_2 的吸附量在焙烧温度低于 150 ℃ 时基

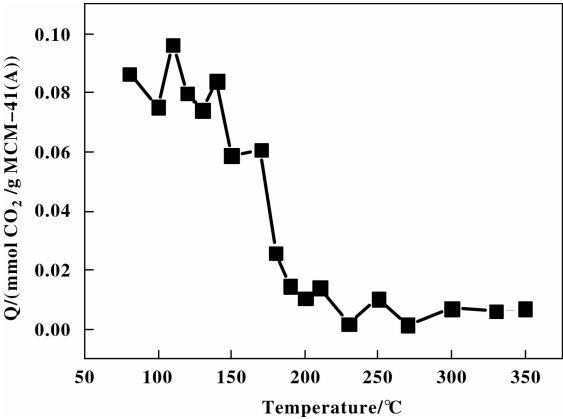


图 7 MCM-41(A) 焙烧温度对 CO_2 吸附的影响

Fig. 7 The CO_2 adsorption behaviors of MCM-41 (A) at various calcinations temperature

本保持稳定, 大约为 0.08 mmol/g; 当焙烧温度高于 150 ℃ 而低于 250 ℃ 时, 其对 CO_2 的吸附量出现急剧下降的趋势, 直至焙烧温度大于 250 ℃ 后, MCM-41 (A) 对 CO_2 的吸附量几乎为零. 由此表明经过不同焙烧温度的 MCM-41 (A) 样品, 对 CO_2 表现出不同的吸附行为. 文献[19]曾报道, MCM-41 (A) 中存在硅氧基阴离子 ($\equiv\text{SiO}^-$), 而表面活性剂的存在则平衡了硅基骨架中的电荷. 因此当焙烧温度小于 150 ℃ 时, MCM-41 (A) 对 CO_2 具有一定的吸附, 这是因为 MCM-41 (A) 中存在具有碱性特征的硅氧基阴离子 ($\equiv\text{SiO}^-$). 而当焙烧温度大于 150 ℃ 后, 其对 CO_2 吸附量急剧下降. 结合图 5 中 MCM-41 (A) 的 TG/DTG 分析结果可知, 空气气氛下, 包含于 MCM-41 (A) 中的表面活性剂 CTAB 在 150 ℃ 开始分解, 并在 247 ℃ 分解速率达最大值, 并持续分解. 因此, 焙烧温度大于 150 ℃ 时 MCM-41 (A) 对 CO_2 吸附量的急剧下降, 是因为表面活性剂的逐步分解, 导致了硅基结构骨架缩合, 使得具

有碱性特征的硅氧基阴离子($\equiv\text{SiO}^-$)转化为硅醇基($\equiv\text{SiOH}$)^[20],即可供 CO₂ 吸附的活性位发生变化,最终造成其对 CO₂ 吸附量的下降.

图 8 是 4 种吸附剂: MCM-41、MCM-41 负载离子液体 $[\text{NH}_2\text{p-mim}][\text{PF}_6]$ 、MCM-41(A)和 MCM-41(A)负载离子液体 $[\text{NH}_2\text{p-mim}][\text{PF}_6]$ 吸附 CO₂ 的动力学曲线. 由图可以看出, 4 种吸附剂在 20 min 内都能达到瞬时吸附总量的 95% 以上, 继续延长吸附时间, 其对 CO₂ 的吸附量增加不明显. 同时也说明这些吸附剂对 CO₂ 的吸附都属于动力学控制, CO₂ 的扩散是决定吸附量的关键因素, 这与其他胺功能化的介孔材料吸附 CO₂ 的行为相似^[10,21].

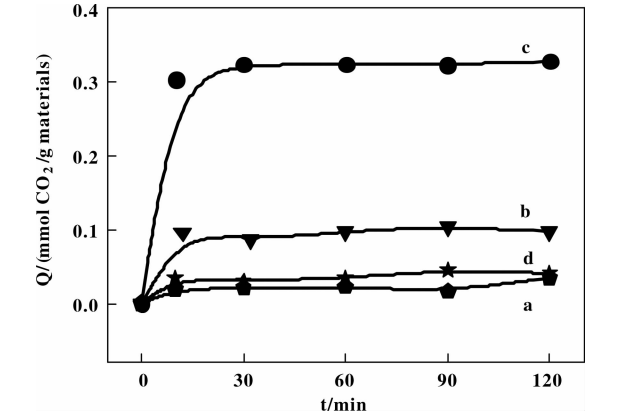


图 8 MCM-41 (a), MCM-41(A) (b), $[\text{NH}_2\text{p-mim}][\text{PF}_6]/\text{MCM-41(A)}$ (c), $[\text{NH}_2\text{p-mim}][\text{PF}_6]/\text{MCM-41}$ (d) 吸附 CO₂ 曲线

Fig. 8 The CO₂ adsorption behaviors of samples: MCM-41 (a), MCM-41(A) (b), $[\text{NH}_2\text{p-mim}][\text{PF}_6]/\text{MCM-41(A)}$ (c), $[\text{NH}_2\text{p-mim}][\text{PF}_6]/\text{MCM-41}$ (d)

同时由图 8 可知, MCM-41(A) 负载离子液体对 CO₂ 的瞬时吸附量最大, 达 0.329 mmol/g, 相比于 MCM-41(A) 样品, 吸附量提高了约 2.5 倍. 观察曲线 a 和 d 发现, 负载离子液体后的 MCM-41 对 CO₂ 的吸附量相比 MCM-41 也有所提高. 分析可知, 负载相同量的离子液体, 以 MCM-41(A) 和以分子筛 MCM-41 为载体所制备的负载型离子液体, 相比于载体本身, MCM-41(A) 负载离子液体后吸附 CO₂ 的容量显著增加. 即表面活性剂 CTAB 的存在改善了负载型离子液体吸附 CO₂ 的性能. 这一方面可能是因为表面活性剂 CTAB 以丝状胶束存在于 MCM-41 的孔道中, 离子液体分子能够插入这些胶束中避免团聚, 并成为了有利于离子液体分散的软材料. 因此, 负载后的离子液体在 MCM-41(A) 的

孔道中形成了一个网状结构, 如此改善了离子液体的分散性. 当离子液体分散性增加后, 可供 CO₂ 吸附的活性位增加, 促使 CO₂ 与活性位碰撞的几率增加, 进而提高了吸附 CO₂ 的量. 另一方面可能是离子液体与 MCM-41(A) 之间的协同作用, 更有利于捕获 CO₂. 而分子筛 MCM-41 负载离子液体后吸附量提高不明显, 可能是因为没有表面活性剂对离子液体的分散作用, 又因为离子液体黏度大, 离子液体容易团聚, 所以负载后的离子液体, 利用效率依旧不高; 同时由实验结果观察可知, MCM-41 与离子液体的相互作用较弱, 离子液体的负载量相比于 MCM-41(A) 载体低. 对比曲线 a 和 b 发现, MCM-41(A) 对 CO₂ 的吸附量明显大于 MCM-41. 结合图 7 的结果分析可知, MCM-41(A) 上存在硅氧基阴离子的碱性位, 而分子筛 MCM-41 上只存在硅醇基. 由此可知, 两种载体表面性质的差异也是导致负载型离子液体对 CO₂ 吸附量不同的一个原因.

为了进一步探索表面活性剂修饰 MCM-41 负载离子液体后吸附 CO₂ 性能优异的原因, 进行了红外研究, 结果如图 9 所示.

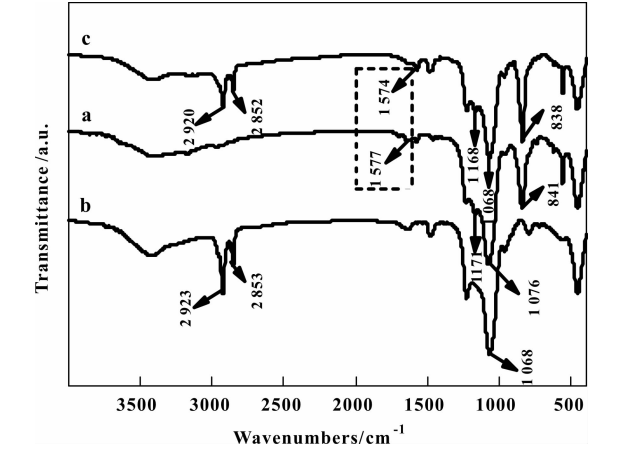


图 9 $[\text{NH}_2\text{p-mim}][\text{PF}_6]/\text{MCM-41}$ (a), MCM-41(A) (b), $[\text{NH}_2\text{p-mim}][\text{PF}_6]/\text{MCM-41(A)}$ (c) 的傅里叶变换红外光谱

Fig. 9 FT-IR spectra of samples: $[\text{NH}_2\text{p-mim}][\text{PF}_6]/\text{MCM-41}$ (a), MCM-41(A) (b), $[\text{NH}_2\text{p-mim}][\text{PF}_6]/\text{MCM-41(A)}$ (c)

图 9 揭示了表面活性剂 CTAB 以胶束状存在于 MCM-41 中时, 其与离子液体的相互影响. 由 b 和 c 对比发现, MCM-41(A) 负载离子液体后, 归属为表面活性剂 CTAB 的 C-H 伸缩振动的波数: 2 923 cm^{-1} 和 2 853 cm^{-1} 处吸收峰向低波数位移. 同时也发现, 归属为介孔硅基分子筛硅氧四面体(SiO_4) 的

反对称伸缩振动 $1\,068\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰未发生位移^[22-24]. 由此可知, MCM-41(A) 负载离子液体后, 离子液体主要与表面活性剂作用而未影响 MCM-41 的硅基骨架. 推测离子液体主要分散在 CTAB 丝状结构的亚纳米空隙中, 同时由于离子液体的体积较大, 影响了孔道中表面活性剂的胶束结构.

对比 a 和 c 发现, 当 CTAB 胶束存在于 MCM-41 孔道中时, 归属为分子筛硅氧四面体(SiO_4) 的反对称伸缩振动谱带 $1\,076\text{ cm}^{-1}$ 向低波数方向位移了 8 cm^{-1} . 这表明 MCM-41(A) 焙烧时, 表面活性剂的分解引起了硅基骨架的收缩和变化, 进而导致了 Si-O 伸缩振动谱峰的变化, 这与图 7 的分析结果一致. 而归属为离子液体 $[\text{NH}_2\text{p-mim}][\text{PF}_6]$ 咪唑环 C=C 的伸缩振动谱带 $1\,577\text{ cm}^{-1}$ 和咪唑环 C—H 的面内弯曲振动谱带 $1\,171\text{ cm}^{-1}$ 都分别向低波数方向位移了 3 cm^{-1} . 由于阴阳离子之间的氢键作用会影响咪唑环的共轭效应, 因此当咪唑环 C=C 的伸缩振动波数变小^[25], 意味着咪唑环的共轭性能变好, 进而可知离子液体阴阳离子之间的相互作用减弱. 这是因为在 MCM-41(A) 中, 表面活性剂 CTAB 的阳离子依靠静电力与硅基骨架中的硅氧基阴离子($\equiv\text{SiO}^-$) 作用, 而在此界面区域外, 表面活性剂胶束的反离子会形成一个离子扩散层. 因此当离子液体负载于 MCM-41(A) 上时, 表面活性剂胶束的反离子与离子液体阳离子、表面活性剂的阳离子与离子液体的阴离子之间的静电力可能导致了离子液体上的电荷重新分配^[26], 进而也造成阴阳离子之间相互作用的减弱. 而表面活性剂 CTAB 的存在导致离子液体阴阳离子之间的相互作用变弱同时也引起了离子液体中 $-\text{NH}_2$ 上电子云密度的增加, 因而 CO_2 与之作用更容易, 这也是 $[\text{NH}_2\text{p-mim}][\text{PF}_6]/\text{MCM-41(A)}$ 具有优异的吸附性能的又一原因.

考察负载型离子液体 $[\text{NH}_2\text{p-mim}][\text{PF}_6]/\text{MCM-41(A)}$ 吸附 CO_2 的重复使用性能, 我们对其做了 5 次吸附-脱附实验, 结果如图 10 所示. 由图可以看出, 此类负载型离子液体 $[\text{NH}_2\text{p-mim}][\text{PF}_6]/\text{MCM-41(A)}$ 在重复吸附 5 次后, 其对 CO_2 的吸附量仍旧保持在 0.2 mmol/g 左右, 说明其循环使用性能良好. 这一方面可能与 CO_2 在 $[\text{NH}_2\text{p-mim}][\text{PF}_6]/\text{MCM-41(A)}$ 上吸附受 CO_2 扩散控制, 所需能量较小, 则吸附-脱附过程都容易进行; 另一方面则是因为表面活性剂修饰的 MCM-41 负载离子液体吸附剂材料的性质比较稳定, 在实验室脱附条

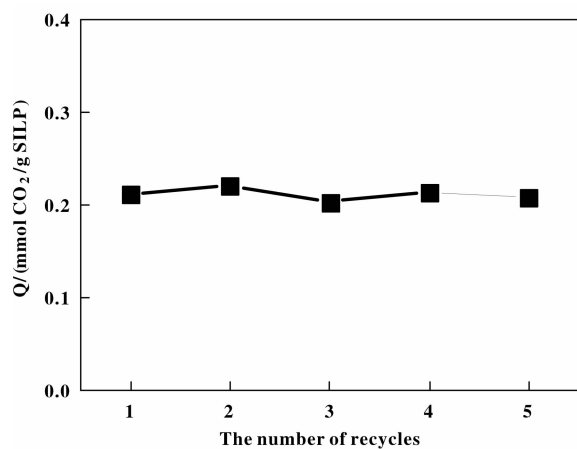


图 10 $[\text{NH}_2\text{p-mim}][\text{PF}_6]/\text{MCM-41(A)}$ 循环吸附 CO_2 的性能曲线

Fig. 10 Cycles of CO_2 absorption performance of $[\text{NH}_2\text{p-mim}][\text{PF}_6]/\text{MCM-41(A)}$

件下不会发生改变.

3 结 论

采用水热晶化法制备了经表面活性剂修饰的 MCM-41(A), 并以其为载体, 制备了负载型离子液体 $[\text{NH}_2\text{p-mim}][\text{PF}_6]/\text{MCM-41(A)}$, 探讨其吸附 CO_2 的性能, 以及离子液体与 MCM-41(A) 相互作用方式等方面对其吸附 CO_2 性能的影响. 表征结果发现, 含有表面活性剂的 MCM-41 在负载离子液体的过程中, 会因为部分表面活性剂 CTAB 的丢失产生相应的孔道. MCM-41(A) 负载离子液体后, 其对 CO_2 的吸附性能较 MCM-41(A) 提高了 2.5 倍; 而分子筛 MCM-41 负载离子液体后吸附 CO_2 的性能仅略微有所提高. 这是因为 MCM-41(A) 样品中的表面活性剂胶束形成了一个微环境, 离子液体分子能够插入到这些胶束中避免团聚, 改善了离子液体的分散性, 从而使离子液体为 CO_2 的吸附暴露更多的活性位. 红外表征结果发现, 表面活性剂胶束还对离子液体分子上电荷分布产生影响, 导致离子液体内部阴阳离子之间的相互作用减弱, 引起离子液体中 $-\text{NH}_2$ 上 N 原子电子云密度的增大, 更有利于 CO_2 与之作用. 即以表面活性剂修饰的 MCM-41 为载体负载离子液体, 能够显著增加其吸附 CO_2 性能. 热重分析 TG/DTG 图谱表明, 离子液体与表面活性剂胶束之间的相互作用, 增加了离子液体和表面活性剂分解温度, 同时也说明 MCM-41(A) 负载型离子液体在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 、氮气气氛下再生时不会引起

材料性质的改变。并且, CO₂ 在负载型离子液体 [NH₂p-mim][PF₆]/MCM-41 (A) 上吸附受 CO₂ 扩散控制, 其吸附-脱附 CO₂ 所需能量较小, 因此经过 5 次吸附-脱附循环后, 其吸附性能保持稳定。

参考文献:

- [1] Blanchard L A, Gu Z Y, Brennecke J F. High-pressure phase behavior of ionic liquid/CO₂ systems[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, **105** (12): 2437-2444.
- [2] Bates E D, Mayton R D, Ntai I, *et al.* CO₂ capture by a task-specific ionic liquid[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **124** (6): 926-927.
- [3] Wang C, Luo H, Jiang D, *et al.* Carbon dioxide capture by superbase-derived protic ionic liquids[J]. *Angewandte Chemie*, 2010, **122** (34): 6114-6117.
- [4] Wang C, Luo X, Luo H, *et al.* Tuning the basicity of ionic liquids for equimolar CO₂ capture[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, **50** (21): 4918-4922.
- [5] Yu G, Zhang S, Zhou G, *et al.* Structure, interaction and property of amino-functionalized imidazolium ILs by molecular dynamics simulation and Ab initio calculation[J]. *AIChE Journal*, 2007, **53** (12): 3210-3221.
- [6] Zhang J M, Zhang S J, Dong K, *et al.* Supported absorption of CO₂ by tetrabutylphosphonium amino acid ionic liquids[J]. *Chemistry A European Journal*, 2006, **12** (15): 4021-4026.
- [7] Hanioka S, Maruyama T, Sotani T, *et al.* CO₂ separation facilitated by task-specific ionic liquids using a supported liquid membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, **314** (1/2): 1-4.
- [8] Yue M B, Chun Y, Cao Y, *et al.* CO₂ capture by as-prepared SBA-15 with an occluded organic template[J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, **16** (13): 1717-1722.
- [9] Yang Yong-hong(杨永红), Li Fen-fen(李芬芬), Yang Cheng(杨成), *et al.* Grafting morphologies of TEPA on SBA-15(P) and its effect on CO₂ adsorption performance (TEPA 在 SBA-15 (P) 上的嫁接形态及其对 CO₂ 吸附性能的影响)[J]. *Acta Phys Chim Sin*, (China) (物理化学学报), 2012, **28** (1): 195-200.
- [10] Yue M B, Sun L B, Cao Y, *et al.* Efficient CO₂ capturer derived from as-synthesized MCM-41 modified with amine[J]. *Chemistry A European Journal*, 2008, **14** (11): 3442-3451.
- [11] Liu S H, Wu C H, Lee H K, *et al.* Highly stable amine-modified mesoporous silica materials for efficient CO₂ capture[J]. *Topics in Catalysis*, 2009, **53** (3/4): 210-217.
- [12] Yan W, Tang J, Bian Z, *et al.* Carbon dioxide capture by amine-impregnated mesocellular-foam-containing template[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, **51** (9): 3653-3662.
- [13] Wei J, Liao L, Xiao Y, *et al.* Capture of carbon dioxide by amine-impregnated as-synthesized MCM-41[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, **22** (10): 1558-1563.
- [14] Zhang K, Albela B, He M Y, *et al.* Tetramethyl ammonium as masking agent for molecular stencil patterning in the confined space of the nano-channels of 2D hexagonal-templated porous silicas[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, **11** (16): 2912.
- [15] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, *et al.* A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1992, **114** (27): 10834-10843.
- [16] Zhang K, Chen H L, Albela B, *et al.* High-temperature synthesis and formation mechanism of stable, ordered MCM-41 silicas by using surfactant cetyltrimethylammonium tosylate as template[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, **2011** (1): 59-67.
- [17] Zhang Zhao-rong(张兆荣), Suo Ji-Quan(索继栓), Zhang Xiao-ming(张小明). Novel methods for the synthesis of MCM-41 mesoporous molecular sieves and the recovery of template (MCM-41 分子筛合成与模板剂回收新方法)[J]. *Acta Phys Chim Sin*, (China) (物理化学学报), 1999, **15** (04): 333-337.
- [18] Kleitz F, Schmidt W, Schüth F. Evolution of mesoporous materials during the calcination process: structural and chemical behavior[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, **44** (SI): 95-109.
- [19] Martins L, Bonagamba T, Deazevedo E, *et al.* Surfactant containing Si-MCM-41: An efficient basic catalyst for the knoevenagel condensation[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, **312**: 77-85.
- [20] Oliveira A C, Martins L, Cardoso D. Basic catalytic properties of as-synthesized molecular sieves[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, **120** (3): 206-213.
- [21] Xu X, Song C, Andrésen J M, Miller B G, *et al.* Preparation and characterization of novel CO₂ "molecular basket" adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-41[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, **62** (1/2): 29-45.

- [22] Abdollahi-Alibeik M, Pouriayevali M. Nanosized MCM-41 supported protic ionic liquid as an efficient novel catalytic system for Friedlander synthesis of quinolines [J]. *Catalysis Communications*, 2012, **22**: 13–18.
- [23] Cai C, Wang H, Han J. Synthesis and characterization of ionic liquid-functionalized aluminosilicate MCM-41 hybrid mesoporous materials [J]. *Applied Surface Science*, 2011, **257** (23): 9802–9808.
- [24] Wang X, Li H, Liu H, *et al.* AS-synthesized mesoporous silica MSU-1 modified with tetraethylenepentamine for CO₂ adsorption [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, **142** (2/3): 564–569.
- [25] Hunt P A, Kirchner B, Welton T. Characterising the electronic structure of ionic liquids: an examination of the 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ion pair [J]. *Chemistry A European Journal*, 2006, **12** (26): 6762–6775.
- [26] Yang Ming-tao(杨明桃), Bian Feng(边锋), Liu Xue-feng(刘雪峰), *et al.* Interaction between 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([bmim][PF₆]) and anionic surfactant Sodium dodecyl sulfate (SDS) (阴离子表面活性剂 SDS 与离子液体 [bmim][PF₆] 的相互作用研究) [J]. *Huaxue Yu Shengwu Gongcheng*(化学与生物工程). 2008, **25**(8): 17–20.

The Effect of Surfactant Modification of MCM-41 on Supporting Ionic Liquid for CO₂ Adsorption

FU Ge-hong^{1,2}, LV Gong-xuan^{*2}, MA Jian-tai¹

(1. Lanzhou University, College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou 730000, China;
2. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: A new CO₂ adsorbent was synthesized by incorporating the ionic liquid ([NH₂p-mim][PF₆]) into surfactant-modified MCM-41. The effect of surfactant modification on the ionic liquid dispersion and the changing of CO₂ adsorption performance of supported ionic liquid were investigated. The supported ionic liquids were characterized by Fourier transform infrared (FTIR) spectra, X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption/desorption technologies and thermogravimetric (TG) analysis. The performance for CO₂ adsorption of supported ionic liquids and the interaction between surfactant and [NH₂p-mim][PF₆] were associated to these characterization results. The results show that the CO₂ adsorption capacity of [NH₂p-mim][PF₆]/MCM-41 increases slightly than that of MCM-41, however the adsorption capacity of [NH₂p-mim][PF₆]/surfactant-modified MCM-41 was increased by 2.5 times compared with surfactant-modified MCM-41. This enhancement can be attributed to two reasons, one is the surfactant micelle can make the ionic liquid dispersion better, and another is surfactant micelle has an effect on the charge distribution of ionic liquid, which would lead to the decrease of the interaction of cation and anion and the increase of the electron density of N atomic of amino. Therefore, the reaction of CO₂ with the -NH₂ of [NH₂p-mim][PF₆]/surfactant-modified MCM-41 took place more easily. It is known that the adsorption of surfactant-modified MCM-41 supported ionic liquid for CO₂ is controlled by the diffusion of CO₂, and the adsorption/desorption process need less energy, so the adsorption ability is stable after 5 cycles. The thermogravimetric analysis proves that no changes would happen on [NH₂p-mim][PF₆]/surfactant-modified MCM-41 when it was regenerated at 100 °C under N₂ atmosphere.

Key words: ionic liquids; CO₂; surfactant; MCM-41