

## 强酸性条件下添加乙醇对中孔氧化硅结构的影响

刘献斌<sup>1,2</sup>, 刘中民<sup>1</sup>, 常福祥<sup>1,2</sup>, 曲丽红<sup>1,2</sup>, 杨越<sup>1</sup>, 何艳丽<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 大连化学物理研究所天然气化工与应用催化研究室, 辽宁 大连 116023;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

**[摘要]** 研究了强酸性条件下, 乙醇添加量对中孔结构的影响。使用 XRD,  $N_2$  物理吸附和 TEM 对其结构和性能进行了表征。研究表明, 添加少量的乙醇对中孔氧化硅的结构没有太大影响, 但是随乙醇添加量的逐步增加, 中孔氧化硅的中孔结构发生从六方结构转变为孔洞结构, 进而向无定形转变, 并对其原因进行了探讨。

**[关键词]** 乙醇; 中孔氧化硅; 中孔结构

**[中图分类号]** TQ 426.6 **[文献标识码]** A

自1992年 Mobil 公司的研究者成功地开发出 MCM-41 中孔材料以来<sup>[1,2]</sup>, 中孔材料已显现出诱人的应用前景, 如作为催化剂的载体和吸附剂等<sup>[3]</sup>。

中孔材料通常是由硅物种与有机表面活性剂协同自组装合成的, 但是这种自组装过程对许多因素是非常敏感的。Gallis 等<sup>[4]</sup>发现在碱性条件下加入乙醇后, 产品结构从六方结构向立方结构转变。Lin 等<sup>[5-7]</sup>亦在碱性条件下, 对烷基三甲基溴化铵、伯醇(碳数大于等于4)和水三相体系进行较系统研究。发现 MCM-41 的中孔结构随醇量的增加按下列顺序变化: 较差的有序中孔结构→好的有序六方结构→较差的有序六方结构→层状结构。

但是对合成过程中加入低碳醇类(碳数小于4)对中孔结构的影响的研究较少见报道。在表面活性剂的溶液中, 醇类能诱导产生许多独特结构的液晶相, 例如圆柱形胶束、六方相、立方相和微乳相等<sup>[8]</sup>, 从而产生出许多不同结构的中孔材料。因此, 通过调整伯醇/表面活性剂的比例, 能有效地控制各种结构的中孔氧化硅的形成。

本工作使用十六烷基三甲基溴化铵(Cetyltrimethylammonium bromide, CTAB)作为模板剂, 原硅酸四乙酯(Tetraethylorthosilicate, TEOS)作为硅源, 硫酸作为酸源, 在酸性的条件下, 考察乙醇的添加量对合成中孔氧化硅结构的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 材料制备

将十六烷基三甲基溴化铵溶于适量乙醇与去离子水的溶液中, 在搅拌的条件下, 加入计量的浓硫酸, 然后继续搅拌, 冷至室温, 此后加入原硅酸四乙酯, 加样完毕后, 保持搅拌 15 min, 混合物的最终摩

尔比为 1TEOS : 0.2CTAB : 3H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 125H<sub>2</sub>O : xC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (x = 0, 0.6, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 14.0, 20.0), [H<sup>+</sup>] 约为 4.0 mol/L, 然后室温晶化 48 h, 取出后倒除上层清液, 对白色固体用去离子水洗涤, 洗至中性后, 置于烘箱中烘干备用。

### 1.2 表征

采用日本理学 D/max-rb 型 X 射线衍射仪进行 XRD 测试, 测试条件: Cu 靶, K<sub>α</sub> 辐射源, 管电压 30~40 kV, 管电流 40~50 mA。比表面和孔分布的测定在 Micromeritics ASAP2010 物理吸附仪上进行, 试样先行在 250 °C, 真空条件下预处理 6 h, 以脱除物理吸附的水和有机物, 然后以氮气作为吸附气体, 在液氮温度(77 K)下进行物理吸附测定, 比表面通过 BET 法计算, 中孔孔径和孔容的计算使用吸附等温线的脱附分支, 采用 BJH 法测定。TEM 测试在 JEOL2011 电子显微镜上测定, 粉末试样超声分散于乙醇中, 滴于铜网上烘干观测, 电镜加速电压 200 kV。

## 2 结果与讨论

不同乙醇添加量的中孔氧化硅的 XRD 谱见图 1。由图 1 可见, 在反应体系中, 未加入乙醇时, 可获得 XRD 峰形较好的六方结构的中孔氧化硅(图 1a), 随乙醇量的增加, XRD 峰形虽然有所变宽, 但依旧保持着可分辨的 XRD 峰形, 这一点与 Aqren 等<sup>[9]</sup>的研究大致吻合, 即少量伯醇的添加对中孔相的形成没有较大的影响。当乙醇量增加到一定程度时(x 大于 6.0, 图 1 f), 随乙醇量的增加, 得到的 XRD 峰形再次逐渐宽化和变弱, 并逐渐转变为一个

**[作者简介]** 刘献斌(1973-), 男, 博士生, 电邮 liu\_xb@dicp.ac.cn。联系人: 刘中民, 电话 0411-84685510, 电邮 zml@dicp.ac.cn。

的、弱的和宽化的 XRD 衍射峰,即在其后没有衍射的出现,这种峰强度的减弱和峰的宽化,在一定条件下表明材料具有较差的有序度<sup>[4,10]</sup>,最后直至较为无定形( $x=20$ ,图 1 j)。原因可能在于:一方面,由于原硅酸四乙酯在水解的过程中会产生乙醇,而乙醇极有可能抑制硅源的水解,进而抑制

硅-表面活性剂自组装液晶相的形成,导致其产品 XRD 峰形的变差;另一方面,乙醇属于一种极性溶剂,由于存在一种弱的憎溶剂效应,使其倾向于干扰表面活性剂液晶相中有序六方中孔相的形成<sup>[6]</sup>。这两种方面的协同作用,最终导致产品的 XRD 峰形发生不可逆的宽化与弱化。

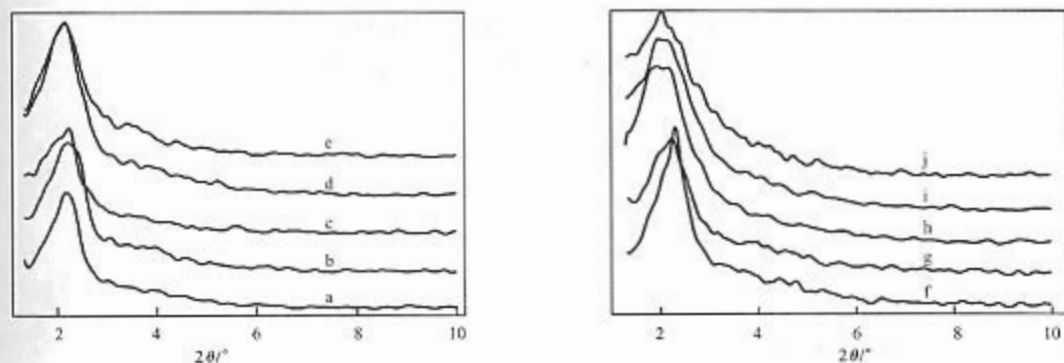


图1 不同乙醇添加量的中孔氧化硅的 XRD 谱图

(a) $x=0$ ; (b) $x=0.6$ ; (c) $x=1.0$ ; (d) $x=2.0$ ; (e) $x=4.0$ ; (f) $x=6.0$ ; (g) $x=8.0$ ; (h) $x=10.0$ ; (i) $x=14.0$ ; (j) $x=20.0$

在图 2 和表 1 中,给出了不加乙醇和加乙醇至孔结构发生改变时( $x=6.0$ )中孔氧化硅的氮气吸附等温线和性能。二者的吸附等温线属于 IV 型,吸附线与脱附线发生重合,即无滞后环,这种结构可能归因于毛细凝聚发生在较窄的管状孔<sup>[11]</sup>。在图 2 可看出,加入乙醇后的中孔氧化硅氮气的物理吸附量有所降低。从表 1 中可看出,从乙醇后中孔氧化硅的  $d$  值减小,比表面积  $S_{\text{BET}}$  中孔孔容  $V_p$  略有减小,孔径基本保持不变(2.5 nm),中孔孔径为 2.5 nm,这点正很好地解释了吸附等温线中无滞后环存在的原因<sup>[3]</sup>,相对应的中孔氧化硅的硅壁厚度将略有减小,这一点可能是由于加乙醇以后,影响到 TEOS 与表面活性剂 CTAB 的自组装,造成 TEOS 水解程度的降低和中孔中孔数量的减小,即在材料中孔的分布会变得稀疏些。这可能暗示结构从未加乙醇时的有

规则的六方结构转变为加乙醇时的无规则的孔洞结构(见图 3)。

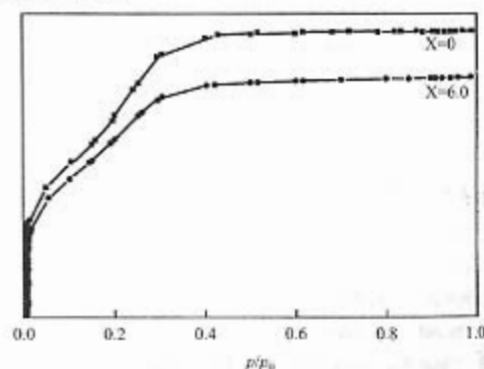


图2 不加乙醇和添加乙醇( $x=6.0$ )时中孔硅的氮气吸附等温线

表1 不加乙醇与添加乙醇( $x=6.0$ )中孔氧化硅的物理性能

试样	$d/\text{nm}$	$a/\text{nm}$	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_p/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
$x=0$	4.06	4.69	1 482	0.985
$x=6.0$	3.83	4.42	1 278	0.635

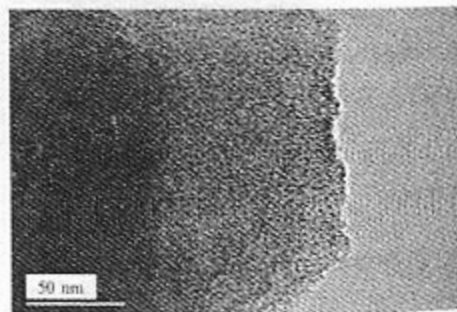
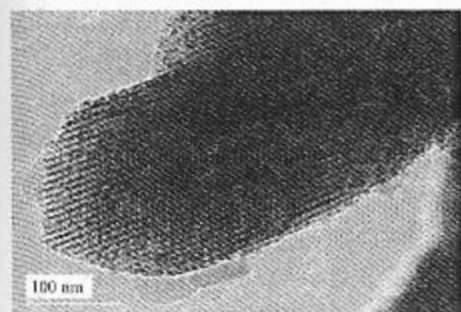


图3 不加乙醇和添加乙醇( $x=6.0$ )时中孔氧化硅的 TEM 图

从试样的高分辨透射电镜图中(图 3)可以观察不加乙醇时试样显示出较好的有序六方中孔排

列,表明试样有较好的中孔特性。孔心至邻近孔心的距离为 4.0~5.0 nm,孔径大小约为 3 nm 左右,

这与 XRD 和氮气的物理吸附表征的结果基本一致。但在体系中加入乙醇后,这种有序六方排列消失,取而代之的是一种离散的孔洞结构(worm-hole structure),暗示试样中孔有序度的降低,这一点与 XRD 峰形的所表现出来的特征相吻合。试样的这种孔洞结构,类似于 Bagshaw<sup>[12]</sup>描述的使用中性表面活性剂制备的材料单分散孔分布和 Ryoo<sup>[13]</sup>在有机盐存在的条件下得到的无序中孔材料的孔分布。

Huo<sup>[14]</sup>认为在表面活性剂-硅前体所组成的体系中,表面活性剂的有效堆积常数决定了最终产品的结构,即  $g = V/(a_0 l)$ ,  $g$  值处于不同的区段时,得到不同的中孔相。当  $g = 1/3$  时,得到的中孔相为立方相;当  $g = 1/2$  时,得到的中孔相为六方相;当  $g = 1/2 \sim 2/3$  时,得到的中孔相为立方相;当  $g = 1$  时,得到的中孔相为层状相。在我们研究的体系中,未看到 Gallis 等<sup>[4]</sup>所发现的现象:随乙醇量的改变,可以导致相转变的发生,但发现随乙醇量的增加,所得产品的结构从六方结构转变为孔洞结构。这可能归因于二者属于不同的体系。Gallis 等使用的是碱性体系,在碱性条件下,表面活性剂与硅物种的自组装是通过强的静电相互作用( $S^+ I^-$ )来实现的。乙醇存在于表面活性剂胶束的外层中<sup>[15]</sup>,在一定程度上增加了表面活性剂胶束的有效体积,从而增大了  $g$  值,引起了相变的发生;而在酸性条件下,表面活性剂与硅物种的自组装是通过弱的氢键作用( $S^+ X^-$ )来实现的,乙醇加入体系后,一方面,乙醇可能是作为一种极性共溶剂,但是由于其碳链较短,则不能有效地进入了胶束的疏水-亲水部分中的栅层,因此对  $g$  值的影响较小,在乙醇量较低时,对产品的中孔结构基本无影响;但当乙醇量加入较大时,在一定程度上可认为是增大了溶剂的量,溶剂量的增加必然干扰六方有序相的产生<sup>[6]</sup>,即改变了产品的结构。另一方面,它在一定程度上抑制了原硅酸四乙酯的水解。在实验中发现,随乙醇量的增加,得到的产品量逐渐减小,当乙醇添加量  $x = 20$  时,得到的产品质量仅是不加乙醇时的 20% 左右。

### 3 结论

(1) 当添加少量乙醇时,乙醇仅是作为一种溶剂,有利于表面活性剂的溶解,对硅-表面活性剂自组装形成的液晶相没有太大影响

(2) 当乙醇量达到一定程度时,它对中孔结构

的影响将是双方面的,不能仅仅通过共溶或共表面活性剂效应来解释,它一方面影响到硅源的水解,另一方面影响到表面活性剂液晶相的形成,这两方面存在一种相互竞争的关系

### 参 考 文 献

- 1 Kresge C T, Leonwicz M E, Roth W J, et al. Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism. *Nature*, 1992, 359: 710-712
- 2 Beck J S, Vartulli J C, Roth W J, et al. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Template. *J Am Chem Soc*, 1992, 114(27): 10 834-10 843
- 3 Corna A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. *Chem Rev*, 1997, 97(6): 2 373-2 419
- 4 Gallis K W, Landry C C. Synthesis of MCM-48 by a Phase Transformation Process. *Chem Mater*, 1997, 9(10): 2 035-2 038
- 5 Lin H P, Kao C R, Mou C Y. Counterion and Alcohol Effect in the Formation of Mesoporous Silica. *Microporous mesoporous Mater*, 2001, 48: 135-141.
- 6 Lin H P, Chang Y R, Liu S B, et al. The Effect of Alkan-1-ols Addition on the Structural Ordering and Morphology of Mesoporous Silicate MCM-41. *J Mater Chem*, 1999, 9: 1 197-1 201.
- 7 Lin H P, Mou C Y. Structural and Morphological Control of Cationic Surfactant-Templated Mesoporous Silica. *Acc Chem Res*, 2002, 35(11): 927-935
- 8 Strey R, Schomacker R, Roux D, et al. Dilute Lamellar and L3 Phases in the Binary Water-C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> System. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1990, 86(12): 2 253-2 261
- 9 Aqren P, Linden M, Rosenholm J B, et al. Kinetics of Cosurfactant-Surfactant-Silicate Phase Behavior I Short-Chain Alcohols. *J Phys Chem B*, 1999, 103(29): 5 943-5 948
- 10 Anderson M T, Martin J E, Odinek J G, et al. Surfactant-Templated Silica Mesophases Formed in Water; Cosolvent Mixtures. *Chem Mater*, 1998, 10(1): 311-321
- 11 Llewellyn P L, Grillet Y, Schüth F, et al. Effect of Pore Size on Adsorbate Condensation and Hysteresis within a Potential Modal Adsorbent; M41S. *Microporous Mater*, 1994, 3: 345-349
- 12 Bagshaw S A, Prouzet E, Pinnavia T J. Templating of Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactant. *Science*, 1995, 269: 1 242-1 245
- 13 Ryoo R, Kim J M, Shin C H, et al. 11<sup>th</sup> International Zeolite Conference. Korea, 1996
- 14 Huo Q, Margolese D L, Stucky G D. Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials. *Chem Mater*, 1996, 8(5): 1 147-1 160
- 15 Stucky G D, Huo Q S, Firouzi A, et al. Directed Synthesis of Organic/Inorganic Composite Structures. *Stud Surf Sci Catal*, 1997, 105: 3-27