

Gemini 表面活性剂联接基团对合成硅基介孔材料结构的影响*

胡 军 周丽绘 李鸿宁 李万鑫 刘洪来 胡 英

(华东理工大学化学系, 教育部先进材料及其制备重点实验室, 上海 200237)

摘要 考察了 Gemini 表面活性剂不同联接基团对介孔结构的影响, 通过改变联接基团碳链的长度和在联接基团中加入苯基和羟基改变链的柔性和亲水性, 可改变表面活性剂在两相界面的头基面积和电荷分布, 形成不同的表面活性剂溶液结构, 并通过自组装过程控制生成不同介孔材料的孔结构. 当联接基团链长为 4~8 个碳时, 得到六方相孔道结构, 而当碳链长度增加为 10~12 个碳时, 形成立方相孔道结构, 其中以 GEM16-6-16 为模板, 形成了高度有序的 MCM-41, 以 GEM16-12-16 为模板, 则得到高度有序的 MCM-48. GEM16-3(OH)-16 可合成出层状结构, 但有序性较低. GEM16-(1-Ar-1)-16 的 cmc 较低, 在水溶液中溶解度极低, 当加入共溶剂乙醇时, 得到了空心球结构.

关键词: Gemini 表面活性剂, 联接基团, 模板剂, 介孔材料, 结构

中图分类号: O648

1992 年, Kreage 等^[1]成功地合成包括六方相 MCM-41、立方相 MCM-48 和层状相 MCM-50 等具有规则介孔分子筛至今, 介孔材料已成为科学与技术研究的一个热点^[2-3]. 由于其规则的介孔结构, 在需要分子识别的领域具有广阔的应用前景^[4-5], 例如选择性吸附、形态选择性催化、分子筛分离等. 近来又以其为模板, 合成出各类金属纳米线. 介孔材料形成机理是进一步合成新型介孔材料, 扩大其应用前景的基础. 目前人们广泛接受的是表面活性剂协同模板机理^[6]. 基于静电作用原理, 表面活性剂和硅源间的作用可分为 S⁺I⁻、S⁻I⁺、S⁺X⁻I⁻、S⁻X⁺I⁺、S⁰I⁰、S-I 六种, 其中 S⁺、S⁻、S⁰ 分别为阳离子、阴离子、非离子表面活性剂, I 为无机硅源, X 为介质离子, S-I 表示配位键. 例如在以最典型的十六烷基溴化铵为模板剂合成介孔材料的过程中, 该模型认为, 首先具有一定聚集态的表面活性剂胶束吸附的反离子(Br⁻)与硅聚集体阴离子发生交换, 然后硅与十六烷基铵离子对通过自组装过程形成新的有序结构, 这些有序结构与表面活性剂溶液结构相似, 但并非一致, 因此系统研究表面活性剂结构对介孔材料结构的影响十分重要. 在表面活性剂中, 季铵盐阳离子型 Gemini 表面活性剂因其成功地合成 MS41 系列介孔材料而引起关注^[7-9]. Gemini 表面活性剂含有两个含氮头基并通过

各种联接基团相连, 长度可变的尾链分别与头基相连, 与普通表面活性剂相比具有独特的物理化学性质, 尤其体现在更高的表面活性和较低的临界胶束浓度(cmc)值^[10]. 由于 Gemini 表面活性剂结构可变性强, 其中影响其特性的重要因素是连接基的结构^[11], 包括连接基的刚性、柔性、亲水性和亲油性等, 通过改变联接基团的化学结构可方便地调控表面活性剂的胶束结构.

本研究选择具有对称尾链、碳链长度为 16C 的 Gemini 表面活性剂, 系统考察了 Gemini 表面活性剂联接基团对介孔材料孔结构的影响, 并对表面活性剂溶液结构、产物孔结构的形成及转化过程进行分析和讨论.

1 实验部分

1.1 表面活性剂和介孔材料的合成

Gemini 表面活性剂(GEM)的合成详见文献^[12]. 在 1,*m*-二溴 *m* 烷(*m*=3、4、6、8、10、12)、1,3-二溴 2-丙醇和对二溴苯的乙醇溶液中加入过量(5%~10%)的 *N,N*-二甲基十六烷基胺回流 48 h. 产物用乙醇-乙酸乙酯混合溶剂重结晶 3~4 次, 得到表面活性剂 GEM16-*m*-16, GEM16-3(OH)-16 和 GEM16-(1-Ar-1)-16. 用 Bruker-Avance-500 型核磁共振仪 ¹H 核磁共

2005-03-15 收到初稿, 2005-05-09 收到修改稿. 联系人: 刘洪来(E-mail: hlliu@ecust.edu.cn; Tel: 021-64252921). * 国家自然科学基金(20236010, 20476025)和上海市教委资助项目

振证实为目标产物。

称取 GEM, 加入水(以 GEM16-(1-Ar-1)-16 为模板时, 加入水和乙醇), 在 30 °C 水浴条件下搅拌溶解, 滴加乙胺(EA)或 NaOH 溶液控制 pH 为 11~12, 慢慢滴加正硅酸乙酯(TEOS), 继续搅拌 2 h, 各物质摩尔比为(TEOS:GEM:EA(or NaOH):H₂O(or H₂O+C₂H₅OH)) = (1:0.03:0.6:100). 将反应液转移到自压反应釜中, 在 100 °C 下晶化 48 h, 得到合成分子筛(as-synthesis). 再在 550 °C 焙烧 6 h, 升温速率为 2 °C·min⁻¹, 得到焙烧后的介孔材料样品(calcined).

1.2 介孔材料的表征

XRD 测试在日本理学 D/Max2550 VB/PC 型 X 射线粉末衍射仪上进行, 管电压 40 kV, 管电流 200 mA, 铜靶, 小角扫描区间为 1°~10°; 吸附/脱附等温线在 Micrometrics ASAP 2010 型物理吸附仪上测量, 吸附质为 N₂, 温度为 -77 °C, 样品的孔径分布由 BJH 法处理得到. 样品的微观结构采用 JEM-2010 型透射电镜(TEM)观察, 以乙醇为分散介质分散在铜网上. 采用 JEOL 公司生产的 JSM-6360-LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品外形, 干法制样, 喷金处理.

2 结果与讨论

2.1 具有不同长度的烷基柔性联接基团的影响

具有对称十六烷基尾链及不同长度烷基联接基团的 Gemini 表面活性剂, 其化学式为 [C₁₆H₃₃(CH₂)₂N⁺-(CH₂)_s-N⁺(CH₃)₂C₁₆H₃₃]₂Br⁻, 缩写成 GEM16-*s*-16, *s* 表示不同联接基团烷基碳数(*s*=3, 4, 6, 8, 10, 12). GEM 的 cmc 比普通表面活性剂如十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)低 2~3 个数量级^[10]. 当联接基碳原子数(*s*<6)增加时, 其分子内烃链之间的距离变大, 相互作用减弱, 降低了非极性基团的疏水作用, cmc 呈增长趋势; 当 *s*≈6 时, cmc 达到最大; 联接基碳原子数(*s*>6)继续增加时, 联接基并不完全伸展于界面, 而弯曲伸向非极性尾链, 增强了疏水作用, cmc 呈下降趋势^[13].

以不同长度烷基联接基团的 Gemini 表面活性剂作为模板剂, 分别可以生成各种孔道形貌的介孔材料. 图 1 XRD 衍射图表明了随联接基团碳数 *s* 的增加, 形成介孔材料的结构变化的情况. XRD 衍射图可分成两类, 第一类是由 GEM16-4-16(图 1a)、GEM16-6-16(图 1b)、GEM16-8-16(图 1c)和常规表面活性剂 CTAB(图 1f, *n*(CTAB):*n*(Si)=0.12)为模板剂合成的介孔材料结构的 XRD 衍射图, 具有六方孔道特征. 图中在 2θ≈2°处均有一强衍射峰, 其他峰出现在 2θ≈3.5°~6°区间内, 其中 *s*=6 时, 在图 1b 上 2θ=2.204°、3.802°、4.376°、5.786°有清晰的衍射峰, 根据布拉格公式 2*d*sinθ=*n*λ(*n*=1)换算, 衍射峰对应的 *d*=4.005、2.322、2.017 和 1.526 nm, 相应衍射晶面

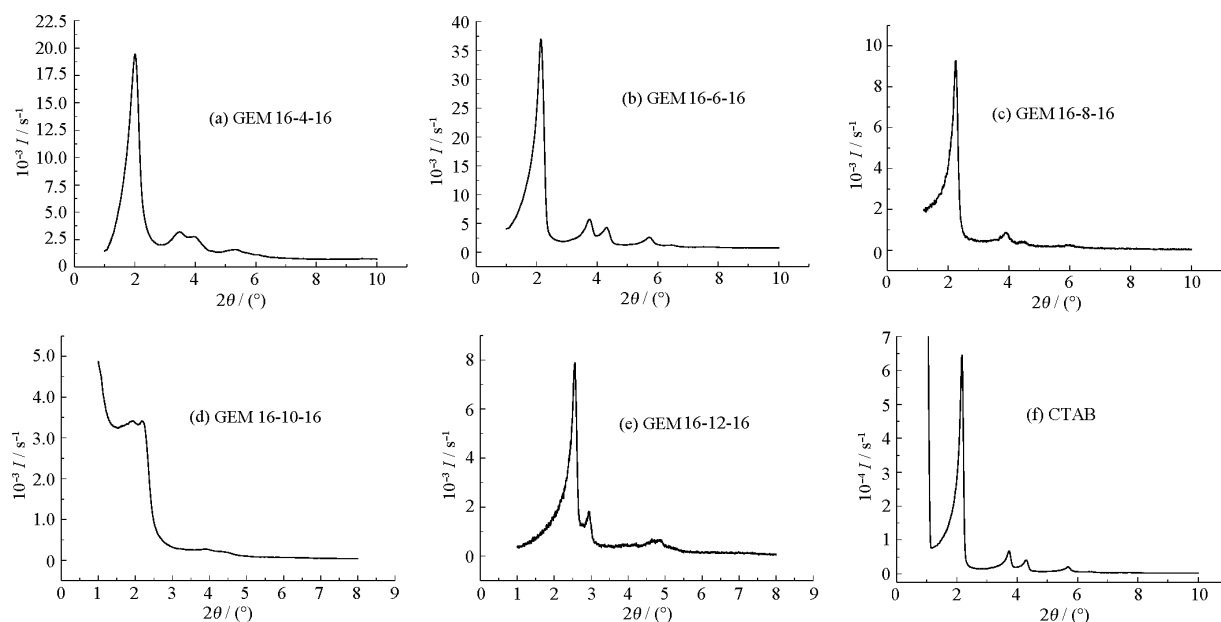


图 1 介孔材料的 XRD 图谱

Fig.1 The XRD patterns of mesoporous materials

I(a~e) XRD patterns for mesoporous materials produced by GEM 16-*s*-16 surfactants (*s*=4,6,8,10,12) as templates, (f) XRD pattern for that produced by CTAB as template.

分别为(100)、(110)、(200)和(210),其 $1/d$ 分布符合 $1:\sqrt{3}:2:\sqrt{7}$,为典型的 MCM-41.当 $s=4,8$ 时,图 1a、1c 上第一、二衍射峰较明显,但其他峰型不清晰,表明以 GEM16-6-16 为模板剂最易形成高度有序的六方孔道结构 MCM-41.焙烧后材料的(100)面和(010)面 TEM 图像如图 2a、2b.从图 2a 右下角的傅立叶转换图像可清楚地得到该材料具有相同六方孔道有序排列,而连续的硅氧骨架为无定型.图 2b 左上角的傅立叶转换图像表明这些管道等距离(2~3 nm)平行,沿主轴具有一定曲率地有序排列.其孔径约为 2.8 nm,比表面积较大,约为 $1210 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,见表 1.

第二类为以 GEM16-10-16(图 1d)和 GEM16-12-16(图 1e)为模板剂合成的介孔材料结构的 XRD 衍射图,当 $s=10$ 时,图 1d 中 $2\theta \approx 2^\circ$ 处出现了分裂峰,结构开始转变,由六方向立方转变.当 $s=12$ 时,图 1e $2\theta=2.830^\circ$ 、 3.250° 处清晰的两个峰,对应的 $d=3.119$ 、 2.716 nm,其相应衍射晶面分别为(211)和(220)面,并且在 $2\theta=5.128^\circ$ 、 5.320° 还有明显的衍射峰,形成有序度好的立方结构介孔材料.该材料焙烧后的(110)面 TEM 图像如图 2(c),从图右下角的傅立叶转换图像可知该材料为立方相有序排列,而连续的硅氧骨架为无定型,进一步表明以 GEM16-12-16 为模板可以得到高度有序的立方 MCM-48 介孔材料.其孔径约为 2.3 nm,比表面积大,约为 $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,见表 1.

但以 GEM16-3-16 为模板时,XRD 图特征峰不明显(图略),没有生成介孔结构.因此,随着 Gemini 表面活性剂柔性连接基碳数 s 的增加,介孔结构由六方相逐步向立方相演变, $s < 10$ 为六方相结构, $s >$

表 1 以 GEM16-6-16 和 GEM16-12-16 表面活性剂为模板,合成介孔材料的吸附、脱附特性数据分析

Table 1 The analysis data of adsorption and desorption properties of mesoporous materials produced by GEM16-6-16 and GEM16-12-16 surfactants

Surfactant	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	D_p / nm
GEM16-6-16	1208	1.10	2.80
GEM16-12-16	1495	1.22	2.27

S_{BET} , surface area calculated by BET isothermal at $p/p_0=0.1988$; V : cumulative pore volume and D_p : average diameter, both were calculated by Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method based on desorption curve.

10 为立方相结构.

在介孔材料形成过程中,介孔材料的几何构型以及孔结构的递变性,实质上是表面活性剂化学结构的递变而引起胶束结构相转变的反映.无机硅源在碱性条件形成硅氧负离子,与吸附在 Gemini 表面活性剂胶束表面的 Br^- 离子发生交换,形成离子对(表面活性剂/硅).尽管硅氧离子会引起表面活性剂胶束结构的变化,但在系列研究中,除改变 Gemini 表面活性剂结构外,其他操作条件均相同,即均采用 TEOS 为硅源,配料摩尔比和 pH 也相同,所以硅氧离子对表面活性剂胶束结构变化的影响是相似的,因此仍可采用经典的表面活性剂堆积参数(g)作为对介孔材料结构形成、转变研究的重要参数.反映表面活性剂溶液胶束性质的堆积参数 $g=V/a_0l$, V 是烷基尾链所占体积, a_0 是胶束头基有效面积, l 是烷基尾链的长度.式中 $V(\text{nm}^3)$ 与 $l(\text{nm})$ 由尾链结构和溶剂性质决定,可由 Tanford's 公式估算: $l=(0.15+0.1265n)$, $V=(2.74+2.69n)$, n 为尾链碳原子数^[4].本文

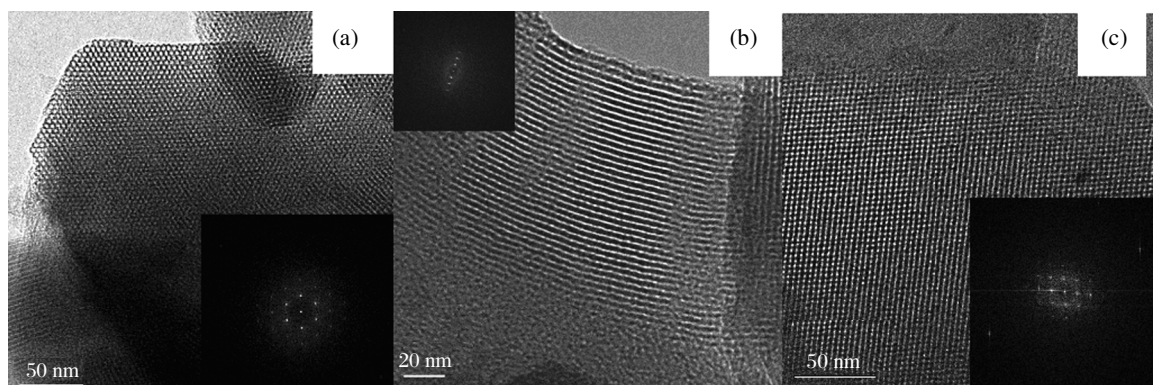


图 2 介孔材料的 TEM 图

Fig.2 The TEM patterns of mesoporous materials

(a) TEM pattern of (100) plane of mesoporous materials produced by GEM16-6-16 surfactant; (b) TEM pattern of (010) plane of mesoporous materials produced by GEM16-6-16 surfactant; (c) TEM pattern of plane of (110) materials mesoporous produced by GEM16-12-16 surfactant; Insets are the Fourier diffractograms obtained from the part of each image.

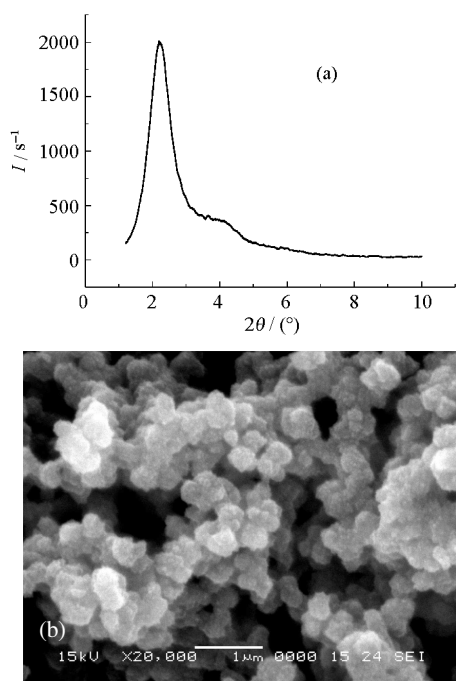


图3 以 GEM16-3(OH)-16 表面活性剂为模板合成介孔材料的 XRD 图(a)和 SEM 图(b)

Fig.3 The XRD pattern (a) and SEM pattern (b) of mesoporous product prepared by using GEM16-3(OH)-16 surfactant

着重考察不同联接基对介孔材料结构的影响,均采用尾链长度为 16 的 Gemini 表面活性剂,因此 V 与 l 对 g 的影响可以忽略, g 仅为 a_0 的函数,即表面活性剂胶束的 a_0 是表面活性剂对介孔材料结构影响的重要因素。

根据 Gibbs 公式表面过剩量

$$\Gamma = -\frac{1}{2.303nRT} \frac{d\gamma}{d\lg c}$$

其中参数 n 对 2 价型表面活性剂取值 3, 对于 Gemini 表面活性剂 n 也取 3^[5]。分析表面活性剂溶液表面张力 γ 随浓度 c 的变化关系,便可求得 Γ 值,同时 Γ 和 a_0 有 $a_0 = 1/N_A \Gamma$ 的关系,其中 N_A 是阿佛加德罗常

数。因此我们通过实验可求得系列 Gemini 表面活性剂在水溶液表面的 a_0 , 表 2 为系列不同联接链基 Gemini 表面活性剂的 a_0 和以其为模板形成介孔材料的结构。

表面活性剂胶束的曲率是由表面活性剂分子间,尤其是非极性尾链间范德华吸引力与极性头基相同电荷的斥力达到平衡所决定的,当界面弯曲的弹性能量和界面张力与电荷相斥引起的能量失去平衡时,介观相结构发生转变。GEM16- s -16 可认为通过联接基将单头单尾表面活性剂 CTAB 相连,但双头基间距离(S)改变了 CTAB 极性头基间的平衡距离(L),导致分子间作用力、能量分布的改变,胶束结构相应改变,最终体现在介孔材料结构的相变化。当表面活性剂联接基长度 $s=3$ 时, $S \ll L$, 因此胶束排列紧密,硅氧阴离子只能沉积在其表面,而无法实现重组装,导致长程无序;当 $4 \leq s \leq 8$ 时, S 与 L 相当, a_0 也相似,因此以 GEM16-4-16、16-6-16、16-8-16 为模板剂和通常 CTAB 一样,均合成得到了六方相介孔材料结构;当 $s \geq 10$, $S \gg L$, 由于范德华引力作用,联接基并非完全伸展在界面相,而是向有机相即胶束内部弯曲,因此 a_0 增加的同时,尾链所占体积也增加,在硅氧阴离子的协同作用下,胶束重新自组装成立方结构。因此,对于烷基柔性联接基团,随着碳链的增长,形成的介孔材料由六方相向立方相过渡。

2.2 含有亲水基团联接基的影响

具有对称十六烷基尾链,联接基团中含有柔性亲水基 -OH 的 Gemini 表面活性剂,其化学式为 $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}]2\text{Br}^-$, 缩写成 GEM16-3(OH)-16。羟基的加入增加了表面活性剂头基的亲水性,使头基中极性基团伸向水相,与水溶液中硅氧离子结合更紧密,因此降低了表面活性剂阳离子头基的 a_0 。作为模板剂,具有亲水羟基的 Gemini 表面活性剂更趋于生成具有低曲率的介

表 2 系列表面活性剂溶液特性以及以其为模板合成的介孔材料的结构特性

Table 2 Properties of series Gemini surfactant solutions and corresponding morphologies of mesoporous products

Surfactant	Calculation		Experiment		Mesoporous morphology
	Spacer length (nm)	$10^7 \Gamma / \text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$	a_0 / nm^2		
GEM16-3-16	0.61	10.500	1.582		no order
GEM16-4-16	0.76	9.874	1.682		hexagonal
GEM16-6-16	1.07	9.315	1.783		hexagonal
GEM16-8-16	1.38	8.078	2.056		hexagonal
GEM16-10-16	1.68	7.515	2.210		cubic
GEM16-12-16	1.98	7.416	2.240		cubic

Γ : surface excess, a_0 : headgroup area

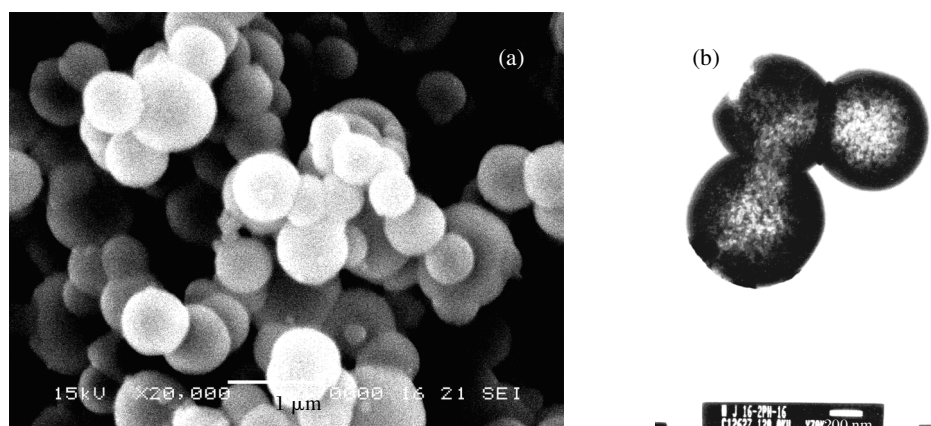


图4 以 GEM16-(1-Ar-1)-16 表面活性剂为模板合成空心球的 SEM 图(a)和 TEM 图(b)

Fig.4 The SEM pattern (a) and TEM pattern (b) of hollow spheres prepared by using GEM16-(1-Ar-1)-16 surfactant

孔结构材料,如层状结构。图 3a 是以 GEM 16-3(OH)-16 为模板,用 NaOH 溶液调节 pH 至 12,在自压反应釜中反应 3 天的 XRD 图谱,在 $2\theta=2.040^\circ$ 、 4.022° 处分别有两个峰,相应的 $d=4.327$ 、 2.195 nm,其 SEM 图(图 3b)表明材料外形为球状颗粒。

2.3 含有刚性憎水基团联接基的影响

GEM 含有刚性憎水基团苯环时,如 GEM16-(1-Ar-1)-16,其相应化学式为 $[C_{16}H_{33}(CH_3)_2N^+-CH_2C_6H_6CH_2-N^+(CH_3)_2C_{16}H_{33}]2Br^-$,由于刚性苯环的不可压缩性,明显地增加了表面活性剂的头基面积,降低了 cmc。由于 GEM16-(1-Ar-1)-16 在水中的溶解度非常小,以至无法在水溶液中作为模板剂合成介孔材料。当采用相同反应条件,即保持溶剂总量不变,仅在溶剂中增加乙醇,混合液中 $n(\text{乙醇}):n(\text{水})=5:4$,表面活性剂迅速溶解。但加入硅后,形成产物的 XRD 衍射图没有出现介孔特征峰,SEM(图 4a)表明产物为直径约 500~700 nm 的表面光滑球体。TEM(图 4b)证实球体为空心球结构。

以 GEM16-(1-Ar-1)-16 为模板形成空心球结构中,乙醇具有特殊的作用,其羟基通过氢键与表面活性剂极性头基作用,乙基与尾链相溶,填充在表面活性剂双分子层间,降低了胶束的抗弯强度。被强化的双分子层间的排斥作用,使双分子层逐步形成了包含乙醇溶剂在内的巨型球形囊泡,在此模板上,硅源沉积即可形成空心球结构。

3 结论

以 Gemini 表面活性剂为模板合成介孔材料过程中,不同联接基团对介孔结构有明显的作用。

1) 对于烷基柔性联接基团,碳链链长过短($s \leq$

3),形成材料无有序介孔结构,链长为 4~8 个碳时,得到六方相有序介孔材料,当碳链长度增加为 10~12 时,形成了立方相有序介孔材料。

2) 对于亲水柔性联接基团如羟基, GEM16-3(OH)-16 可合成出具有层状结构的介孔材料。

3) 对于憎水刚性联接基团如苯基,在乙醇/水共溶剂中, GEM16-1-Ar-1-16 合成出具有空心球结构的材料。

References

- 1 Kreage, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature*, **1992**, **710**: 359
- 2 Impens, N. R. E. N.; van der Voort, P.; Vansant, E. F. *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, **28**: 217
- 3 Zhang, Z. R.; Suo, J. S.; Zhang, X. M.; Li, S. B. *Progress in Chemistry*, **1999**, **11**(1): 11 [张兆荣, 索继栓, 张小明, 李树本. 化学进展 (*Huaxue Jinzhan*), **1999**, **11**(1): 11]
- 4 Attard, G. S.; Bartlett, P. N.; Coleman, N. R. B.; Elliott, J. M.; Owen, J. R.; Wang, J. H. *Science*, **1997**, **278**: 2373
- 5 Ryoo, R.; Joo, S. H.; Yun, S. J. *Phys. Chem. B*, **1999**, **103**: 7743
- 6 Huo, Q.; Leon, R.; Petroff, P. M. *Science*, **1995**, **268**: 1324
- 7 Huo, Q. S.; Margolese, D. I.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.*, **1996**, **8**: 1147
- 8 van der Voort, P.; Mathieu, M.; Mees, F.; Vansant, E. F. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, **102**: 8847
- 9 Shen, S. D.; Tian, B. Z.; Yu, C. Z.; Xie, S. H.; Zhang, Z. D.; Tu, B.; Zhao, D. Y. *Chem. Mater.*, **2003**, **15**: 4046
- 11 De, S.; Aswal, V. K.; Goyal, P. S.; Bhattacharya, S. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**: 11664
- 12 Chen, Q. B.; Wei, Y. H.; Shi, Y. H.; Liu, H. L.; Hu, Y. *Journal of*

- East China University of Science and Technology, **2003**, **29**(1): 33
[陈启斌, 韦园红, 施云海, 刘洪来, 胡英, 华东理工大学学报
(Huadong Ligong Daxue Xuebao), **2003**, **29**(1): 33]
- 13 Zana, R. *Advances in Colloid and Interface Science*, **2002**, **97**: 205
- 14 Tanford, C. *J. Phys. Chem.*, **1972**, **76**: 3020
- 15 Alami, E.; Beinert, G.; Marie, P.; Zana, R. *Langmuir*, **1993**, **9**: 1465

The Influences of the Spacer of Gemini Surfactants on the Structure of Silicic Mesoporous Materials*

HU, Jun ZHOU, Li-Hui LI, Hong-Ning LI, Wan-Xin LIU, Hong-Lai HU, Ying

(Laboratory for Advanced Materials, Department of Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract Gemini surfactants, with two quaternary ammonium head groups separated by a spacer with variable configurations and with each head group attached to a same or different hydrophobic tail, can be used to control the packing parameter and the organic polycharge centers. By this means, the structure of mesoporous material prepared using surfactant template can be considerably controlled by changing the structures of Gemini surfactant, especially the characteristics of the spacer. The flexibility and the hydrophilicity of the spacer can be changed by varying the length of methylene chain of spacers from 3C to 12C, or adopting phenyl and hydroxyl radicals. These deduced successful synthesis of series of ordered mesoporous structure. When the length of methylene spacer chain of template was between 4C~8C, hexagonal mesoporous materials were produced, while cubic mesoporous materials were obtained when the length of spacer chain was 10C~12C. It is shown that the GEM16-6-16 and GEM16-12-16 were effective templates for highly ordered MCM-41 and MCM-48 respectively. The GEM16-3(OH)-16, which introduced a hydrophilic flexible hydroxyl radical to the spacer, produced less ordered sandwich structure. The GEM16-(1-Ar-1)-16, with a hydrophobic rigid spacer of *p*-xylyl, was hard to dissolved in water. When ethanol was used as cosolvent, hollow sphere materials were produced. The samples were characterized by XRD, TEM, and N₂ adsorption-desorption.

Keywords: Gemini surfactants, Spacer, Template, Mesoporous materials, Structure