

三维有序大孔径介孔二氧化硅载体的仿生合成

曹磊¹, 汪志银², 刘向农³, 杨宇翔¹

(1. 华东理工大学 化学与分子工程学院, 上海 200237; 2. 浙江林学院 理学院, 浙江 临安 311300; 3. 扬州大学 测试中心, 江苏 扬州 225002)

摘要: 介孔二氧化硅作为固定漆酶的载体, 在降解氯酚农药研究中意义重大。以正硅酸乙酯(TEOS)为硅源, 以不同链长的长链烷基三甲基溴化铵(C_n TAB, $n = 12, 14, 16, 18$)和两性生物表面活性剂椰油基甘氨酸钠(YCS)为混合模板剂, 仿生合成了具有三维六方结构的有序介孔二氧化硅。和传统介孔二氧化硅载体相比, 三维六方介孔二氧化硅具有较大的孔径及比表面积, 且相邻孔道之间发生相互的连通。当使用链长为 C_{16} 以上的阳离子表面活性剂和 YCS 混合时, 得到孔径为 9 nm 左右, 且具有不同形貌的大孔径介孔二氧化硅, 为酶的固定化提供了优良载体。图 8 表 2 参 22

关键词: 无机化学; 大孔; 介孔二氧化硅; 仿生合成

中图分类号: TQ450.4; S482 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-5692(2010)03-0437-08

Biomimetic synthesis of mesoporous silica support with a three-dimensional large-pore ordered structure

CAO Lei¹, WANG Zhi-yin², LIU Xiang-nong³, YANG Yu-xiang¹

(1. School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. School of Sciences, Zhejiang Forestry College, Lin'an 311300, Zhejiang, China; 3. Testing Center of Yangzhou University, Yangzhou 225002, Jiangsu, China)

Abstract: Mesoporous silica was used as a support to immobilize enzyme (laccase) that were important in chlorophenol degeneration research. To biomimetically synthesize the mesoporous silica with an ordered three-dimensional (3D), hexagonal structure, cationic surfactants, alkyltrimethylammonium bromides (C_n TAB, $n = 12, 14, 16$, and 18) with different chain lengths and an amphoteric biological surfactant, Sodium N-dodecyl glycine (YCS), were used as mixed templates in a mixture of H_2SO_4 as the acid source and tetraethyl orthosilicate (TEOS) as the silica source. The biomimetic synthesizing was successful. Compared with traditional mesoporous silica support, the 3D hexagonal mesoporous silica had a larger pore diameter (5 - 10 nm) and surface area. The adjacent pore channel occurred pore link. Using C_{16} TAB or C_{18} TAB along with YCS as mixed templates, mesoporous silica with a pore diameter of about 9 nm was obtained. Mesoporous silica with different morphologies and large pore diameter also provided excellent support for immobilizing laccase. [Ch, 8 fig. 2 tab. 22 ref.]

Key words: inorganic chemistry; large pore; mesoporous silica; biomimetic synthesis

氯酚被广泛用于木材防腐, 也用于防锈剂、杀菌剂、杀虫剂和除草剂等的生产中。如以 DDT 为原料中间体生产三氯杀螨醇(DTMC), 以供果树、棉花等经济作物杀害虫之用, 所以, 它们在环境中

收稿日期: 2009-06-25; 修回日期: 2009-09-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20577010, 20971043); 吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室资助项目

作者简介: 曹磊, 从事介孔二氧化硅材料的合成及对氯酚农药的降解研究。E-mail: caolei49@126.com。通信作者: 杨宇翔, 教授, 博士生导师, 从事生物无机化学、配位化学及纳米材料化学等研究。E-mail: yuxyang@online.sh.cn

的存在还相当普遍。氯酚类农药对生物组织具有较强的变性作用,强烈刺激皮肤、黏膜,并具有腐蚀性。氯酚的毒性随其氯化程度的增加而增大,且难降解,能够在环境中长期存在和积累^[1]。实验发现,用漆酶催化降解氯代农药,降解效率高。但是由于漆酶在环境中容易失活,难以重复利用,制约了它的广泛应用,所以酶的固定化技术是实现漆酶重复利用及提高其稳定性的有效手段^[2-4]。介孔二氧化硅作为一种无机材料,具有较大的比表面积、较窄的孔径分布和可以调变的孔径,以及良好的化学稳定性、成本低廉、化学改性容易,且孔道内富含弱酸性羟基,因此,作为酶固定化的载体具有良好的发展前景^[5-6]。根据李艳敬等^[7]的研究可知,具有三维孔道结构的介孔二氧化硅载体要比具有一维孔道结构的二氧化硅载体更有利于酶的固定,这是因为三维孔道之间可以相互连接,有利于酶分子和底物分子的自由扩散。Pandya 等^[8]的研究发现介孔材料的孔径太大或者太小都会造成催化效率的降低。当孔道直径为酶分子直径的2~5倍时,可以起到很好的催化降解效果。一般实验室用于降解氯酚农药的漆酶直径约为2 nm,因此,合成孔径为5~10 nm的具有三维孔道结构的介孔二氧化硅载体对于研究固定漆酶降解氯酚农药具有十分重要的意义。本研究通过研究两性生物表面活性剂椰油基甘氨酸钠(YCS)与不同链长的阳离子表面活性剂烷基三甲基溴化铵(C_n TAB, $n = 12, 14, 16, 18$)的混合体系,成功的制得了具有较大孔径与比表面积的三维孔道的介孔二氧化硅载体,为进一步固定漆酶降解氯酚农药的研究打下基础。

1 实验

1.1 实验原料及仪器

正硅酸乙酯(TEOS),十二烷基三甲基溴化铵(C_{12} TAB),十四烷基三甲基溴化铵(C_{14} TAB),十六烷基三甲基溴化铵(C_{16} TAB),十八烷基三甲基溴化铵(C_{18} TAB),氨水,硫酸(H_2SO_4)(以上试剂皆为分析纯,国药集团化学试剂有限公司),椰油基甘氨酸钠(YCS)(上海中狮科技有限公司)。

用日本理学 2550D/maxVB/PC 转靶 X 射线衍射仪(Cu 靶 $K\alpha$ 线, $\lambda = 0.154\ 06\ nm$)进行小角度衍射测量,以确定介孔二氧化硅的孔结构;用美国 Micromeritics 公司 ASAP2405N 物理吸附仪测定材料的吸附性能及孔结构,分别采用 BET(Brunaure-Emmet-Teller)方程和 BJH(Berret-Joyner-Halenda)模型计算样品的比表面积、孔径分布和孔体积;用日本 JEOL JEM-3010 型透射电镜来观察介孔二氧化硅的孔形状及孔有序度;日本 JEOL JSM-6360LV 型扫描电镜观察介孔二氧化硅的表面形貌。

1.2 制备过程

将不同质量的 C_n TAB 与 YCS 混合于 30 °C 下溶于 67.00 mL 去离子水中,磁力搅拌到溶液变为澄清后加入 5.00 mL 硫酸,搅拌 1 h 后,滴加 3.35 mL 正硅酸乙酯(TEOS)。溶液继续搅拌 24 h,加入一定量的氨水,搅拌 1 min。升温至 80 °C 老化 24 h。将所得白色固体过滤,冲洗,室温下干燥。组分的摩尔比为: $x C_n$ TAB : $(1 - x)$ YCS : 3.0 TEOS : 18.7 H_2SO_4 : 741 H_2O : 47 NH_3H_2O , 其中 $R = x/(1 - x)$ ($x = 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5$)。将所得白色粉末以 2 °C·min⁻¹ 的速度升温至 550 °C 煅烧 6 h。分别将 1.232 g C_{12} TAB, 1.344 g C_{14} TAB, 1.568 g C_{18} TAB 与 0.266 g YCS 混合重复上述步骤,其摩尔组分为: 0.8 C_n TAB : 0.2 YCS : 3.0 TEOS : 18.7 H_2SO_4 : 741 H_2O : 47 NH_3H_2O ($n = 12, 14, 16, 18$)。将 C_{12} TAB 与 YCS 按摩尔比为 8 : 2 混合后制得的煅烧产物命名为 $C_{12}YS$, C_{14} TAB 与 YCS 按摩尔比为 8 : 2 混合后制得的煅烧产物命名为 $C_{14}YS$, C_{16} TAB 与 YCS 按摩尔比为 8 : 2 混合后制得的煅烧产物命名为 $C_{16}YS$, C_{18} TAB 与 YCS 按摩尔比为 8 : 2 混合后制得的煅烧产物命名为 $C_{18}YS$ 。另外,称取 1.458 g C_{16} TAB 作为单一模板剂重复上述实验,研究单一模板剂对产物结构的影响。该反应的摩尔组分为: 0.8 C_{16} TAB : 3.0 TEOS : 18.7 H_2SO_4 : 741 H_2O : 47 NH_3H_2O 。

2 结果与讨论

2.1 热重(TGA, thermo gravimetric analysis)-差热(DTA, differential thermal analysis)分析

图 1 为 C_{16} TAB + YCS 按摩尔比为 8 : 2 混合后制得样品的 TGA/DTA 图,由图 1 可见, TGA 曲线有 3 个失重区间。在 252.3 °C 之前的第一失重段, DTA 曲线有一弱吸收峰,对应吸附水的脱附,失重

为 3%; 在 252.3 ~ 500.0 °C 之间的第二失重段, DTA 曲线有一强放热峰, 归因于表面活性剂的完全分解和硅酸根多聚体中结合水的去除, 此段的失重为 31%; 而在第三失重段 500 ~ 700 °C, DTA 曲线有一弱放热峰, 此段的失重仅为 3%, 对应于无机骨架的进一步缩聚; 当处于 DTA 曲线顶峰 573.4 °C 温度时, 样品孔道内表面结构羟基进一步缔合, 引起孔道的塌陷, 以及原子重新聚结^[9], 因而造成介孔结构的消失。从图 1 还可以看出, 在 550 °C 以上, 质量失重只有 1%, 表明样品经过 550 °C 煅烧后, 全部转化为纯的二氧化硅粉末。综合上述因素, 本研究中样品的煅烧温度选为 550 °C。

2.2 X 射线衍射仪 (XRD, X-ray diffractometer) 分析

图 2 为使用单一模板剂 $C_{16}TAB$ 与混合模板剂制得介孔二氧化硅煅烧前后的 XRD 图。

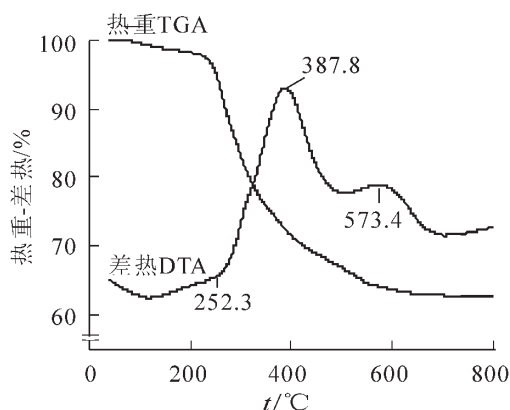


图 1 混合体系 ($C_{16}TAB + YCS$) 的差热热重 ($R = 8 : 2$)

Figure 1 Thermogravimetric and differential thermal analysis of mixed system ($C_{16}TAB + YCS$)

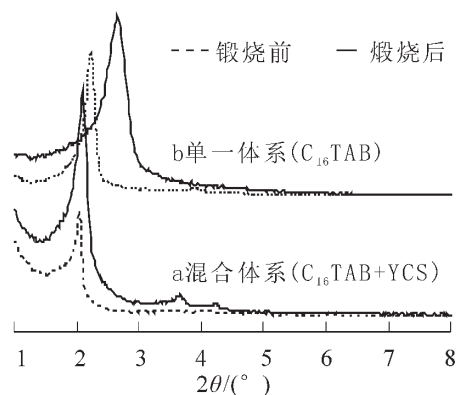


图 2 不同体系制得样品的 XRD 图

Figure 2 XRD patterns of mesoporous silica formed with different synthesis systems

从图 2a 中我们可以看到, 对于混合体系而言, 所得样品在煅烧前后都保持良好的有序度, 煅烧后可以清楚的看到, 除了主峰之外还存在 2 个明显的弱衍射峰。且煅烧后样品的有序度明显增强, 计算得 d_{100} 仅为 0.15。从图 2b 中我们可以看到, 对于单一体系而言, 合成产物煅烧后的 XRD 峰发生了明显的宽化, 且向右发生了横移, 说明产物经过煅烧后有序度下降, 同时, 存在一定程度的孔径收缩的现象; 计算得 d_{100} 为 0.66, 是使用混合表面活性剂得到产物的 4 倍。因此, 使用混合体系制得产物煅烧后的有序度明显高于单一体系, 椰油基甘氨酸钠 (YCS) 的加入提高了产物的有序度。另外, 比较图 2 还可以发现, 混合体系制得产物经煅烧后的 XRD 峰更趋向于 y 轴, 说明通过混合体系制得产物煅烧后的孔径要大于单一体系, YCS 在体系中起到了扩孔剂的作用。因此, 使用混合体系有利于得到

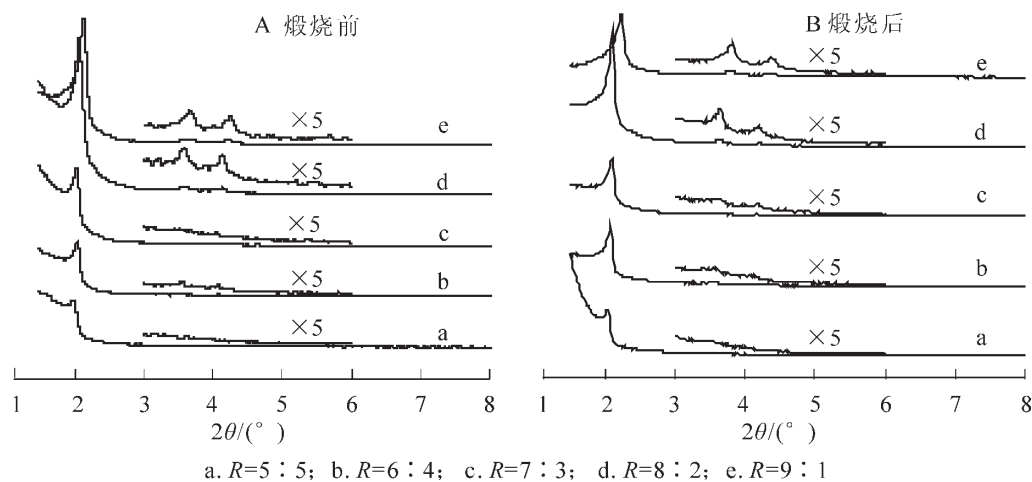


图 3 不同 R 值条件下合成样品的 XRD 图

Figure 3 XRD patterns of mesoporous silica formed with different R

有序度更高且孔径更大的介孔二氧化硅。

图 3 为按照不同摩尔组分混合 2 种表面活性剂制得样品煅烧前后的 XRD 图。如图 3 所示,在不同的 R 值条件下,我们均可得到有序的介孔结构。其中,当 $R = 8:2$ 时, $\Delta d_{100} = 0.04$ 为最小值(表 1),产物的孔壁最为致密;而且其煅烧前后的 XRD 主峰最高,2 个弱峰也清晰可见,这说明合成产物有序非常好。因此,当 $C_{16}TAB$ 与 YCS 按照摩尔比为 $8:2$ 混合时,得到合成产物的有序度最高。

图 4 为不同链长阳离子表面活性剂(C_nTAB , $n = 12, 14, 16, 18$)与 YCS 按照摩尔比为 $8:2$ 的条件下混合后所制得的样品煅烧前后的 XRD 衍射图。由图 4 可以看出,样品 $C_{12}YS$ 在煅烧前无明显的衍射峰,但是煅烧后在 $2\theta = 2.18^\circ$ 处有 1 个强的衍射峰。样品 $C_{14}YS$, $C_{16}YS$, $C_{18}YS$ 均在低角度区域存在一个强的晶面衍射峰,此外,在 $3^\circ \sim 5^\circ$ 区域还存在 2 个弱的吸收峰,且 3 个衍射峰的晶面间距的比值为 $1:\sqrt{3}:2$,这与文献报道的具有六方对称特征的典型介孔分子筛 MCM-41 的特征衍射峰相符合。这表明我们所合成样品中的无机骨架是具有 MCM-41 特征的六方介孔结构。样品煅烧后的 XRD 峰高远高于煅烧前,说明煅烧后样品的有序度明显增加。由表 2 可知,随着碳链的增加,样品煅烧前后晶胞的 d_{100} 逐渐减小,孔壁变的更加致密;XRD 曲线向左移动,产物的孔径逐渐增加;与此同时,比表面积与孔体积也逐渐增加。根据亲水-疏水平衡(HLB)原则,产生某一类的组装时,表面活性剂的疏水部分(碳氢链长)和亲水部分(头基加上反离子)应该是平衡的^[10]。同一类型的表面活性剂具有相同的头基基团,疏水链的增加意味着需要更多的反离子与其缔合才能保持平衡。由此催化了大量的硅物种在胶束表面缩聚,孔壁变得更加致密,因而产物在焙烧前后晶胞收缩最小。

表 2 不同的链长阳离子表面活性剂合成产物的孔结构参数

Table 2 Porous properties of samples with different chain length of cationic surfactants

名称	煅烧前		焙烧后		$\Delta d_{100}/nm$	a_0/nm	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_P/(m^3 \cdot g^{-1})$	D/nm
	$2\theta/(^\circ)$	d_{100}/nm	$2\theta/(^\circ)$	d_{100}/nm					
$C_{12}TAB + YCS$			2.18	4.05		4.68	723.26	0.944	5.22
$C_{14}TAB + YCS$	2.21	4.01	2.29	3.85	0.17	4.45	950.69	1.52	6.39
$C_{16}TAB + YCS$	2.05	4.31	2.10	4.20	0.11	4.85	758.14	1.687	8.91
$C_{18}TAB + YCS$	1.91	4.62	1.93	4.57	0.05	5.28	1032.09	2.355	9.13

说明: d_{100} 为六方对应的 (100) 晶面间距; a_0 为晶胞参数, $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$; S_{BET} 为比表面积, 根据 BET 法计算所得; D 为平均孔径, 根据 BJH 方法由氮气(N_2)吸附-脱附的吸附分支计算得到。

从图 4 还可以发现, 当将 $C_{14}TAB$ 与 YCS 混合后制得煅烧产物的有序度最好。这是因为当不同链长的阳离子表面活性剂与 YCS 混合时, 由于 $C_{14}TAB$ 与 YCS 具有相同的烷基链长, 它们在空气/水的界面上的堆积更加紧密。但是, 当 2 种混合表面活性剂具有不同的链长时, 相邻分子之间具有较长链长的表面活性剂分子超出较短链长分子的那部分烷基链表现出热运动的趋势。这一热运动干扰沿着链长向分子的极性头基传播, 引起了较长链长分子所占区域的增加, 导致混合分子的排列更加松散, 产物的有序度降低^[11]。

2.3 氮气(N_2)吸附-脱附测试分析

图 5 为所合成的不同介孔二氧化硅样品的氮气吸附-脱附等温线和孔径分布曲线图。所有样品的等温线均呈现 IUPAC(国际理论与应用化学联合会)分类中的 IV 型吸附等温线的特征, 是典型的介孔材料吸附曲线, 并且具有 3 个明显区分的区域, 即单层—多层吸附区域, 毛细管浓缩区域及外表面多层

表 1 不同 R 值条件下 X-射线衍射数据
指标化计算结果

Table 1 Index results of XRD data with different R

R	煅烧前		焙烧后		$\Delta d_{100}/nm$
	$2\theta/(^\circ)$	d_{100}/nm	$2\theta/(^\circ)$	d_{100}/nm	
5:5	1.98	4.46	2.01	4.39	0.07
6:4	2.03	4.34	2.06	4.29	0.05
7:3	2.04	4.33	2.08	4.24	0.09
8:2	2.07	4.26	2.09	4.22	0.04
9:1	2.12	4.16	2.20	4.01	0.15

说明: d_{100} 为六方对应的 (100) 晶面间距; Δd_{100} 为煅烧前后晶胞的收缩值。

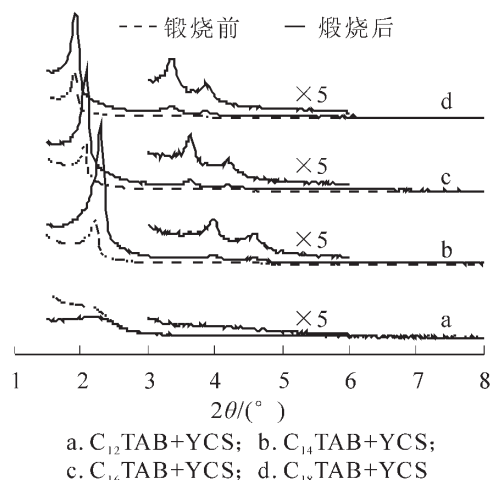


图 4 不同链长阳离子表面活性剂制得产物的 XRD 图

Figure 4 XRD patterns of mesoporous silica formed with different chain-length of cationic surfactants

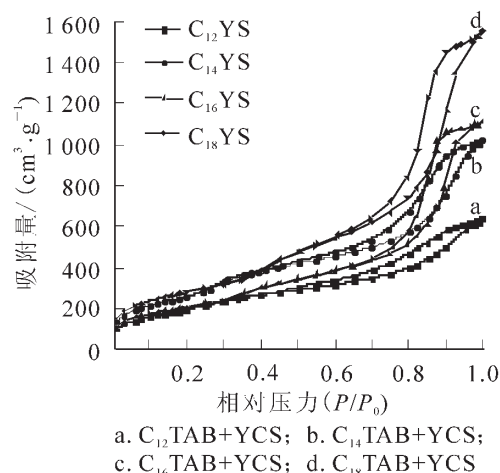


图 5 不同链长阳离子表面活性剂制得样品的氮气吸附等温线

Figure 5 Nitrogen sorption/desorption isotherms of the calcined mesoporous silica synthesized by different chain length of cationic surfactants

吸附区域。在中压段和接近饱和蒸气压时, 均有一个 H1 类滞后环, 且吸附分支和脱附分支几乎平行, 这说明合成产物具有大小均匀且形状规则的柱状孔道结构。中间段相对压力的位置决定样品孔径的大小, 吸附线变化的陡峭程度也是衡量介孔分布均匀性的重要依据。一般认为: 发生毛细管凝聚相对压力靠后和具有大的滞后环, 则说明样品具有较大的孔径。样品 $C_{12}YS$, $C_{14}YS$, $C_{16}YS$ 和 $C_{18}YS$ 的吸附突跃位置依次向后推移, 分别发生在 $P/P_0 = 0.445$, $P/P_0 = 0.448$, $P/P_0 = 0.548$ 和 $P/P_0 = 0.55$, 且随着链长的增加, 吸附线变化的陡峭程度越大, 这说明随着链长的增加, 合成产物的孔径增加, 且介孔孔径分布趋于均匀化。

图 6 为不同链长阳离子表面活性剂制得样品的孔径分布图, 样品 $C_{12}YS$ 的孔径主要分布在 1.98 ~ 3.00 nm, 3.00 ~ 4.33 nm 和 4.33 ~ 40.36 nm 3 个范围内, 分别占到总粒子数的 33.93%, 16.25% 和 49.81%, 平均孔径为 5.22 nm; 样品 $C_{14}YS$ 的孔径主要分布在 1.89 ~ 2.98 nm, 3.33 ~ 4.19 nm 和 4.19 ~ 22.53 nm 3 个范围内, 分别占到总粒子数的 21.55%, 14.57% 和 61.63%, 平均孔径为 6.39 nm; 样品 $C_{16}YS$ 的孔径主要分布在 1.83 ~ 5.22 nm 和 5.22 ~ 21.86 nm 2 个范围内, 分别占到总粒子数的 29.01% 和 70.02%, 平均孔径为 8.91 nm; 样品 $C_{18}YS$ 的孔径主要分布在 1.84 ~ 5.24 nm 和 5.24 ~ 23.31 nm 2 个范围内, 分别占到总粒子数的 30.12% 和 68.22%, 平均孔径为 9.13 nm。根据以上分析可知, 随着阳离子表面活性剂链长的增加, 产物的平均孔径逐渐增大。与 XRD 的分析结果一致。合成产物具有非单一的孔径分布范围可能跟产物生成相互连通的三维六方孔道有关^[12]。样品 $C_{12}YS$, $C_{14}YS$ 具有 3 个孔径分布范围, 表明除了单孔径及三连通孔径之外, 还存在少量双连通孔径。样品 $C_{16}YS$, $C_{18}YS$ 均具有 2 个孔径分布范围, 说明产物主要为单孔径及三连通孔径。根据 XRD 结果计算发现产物的 α_0 值小于其对应的平均孔径, 这一结果也说明产物中可能存在孔道连通的情况。根据文献可知^[13], 当使用 $C_{16}TAB$ 作为结构导向剂时, 合成产物的平均孔径在 2.50 nm 作用, 明显小于混合体系制得产物的平均孔径, 因此, 使用混合体系更有利于得到大孔径三维孔道排列产物。

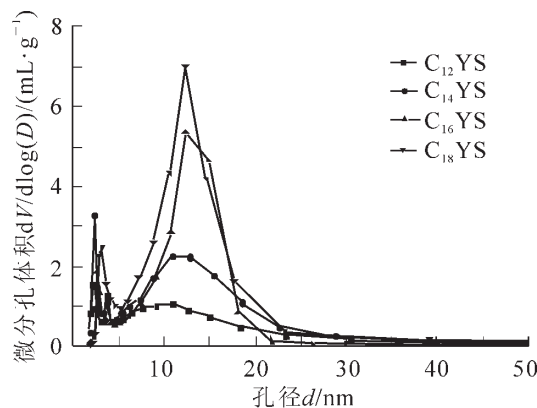
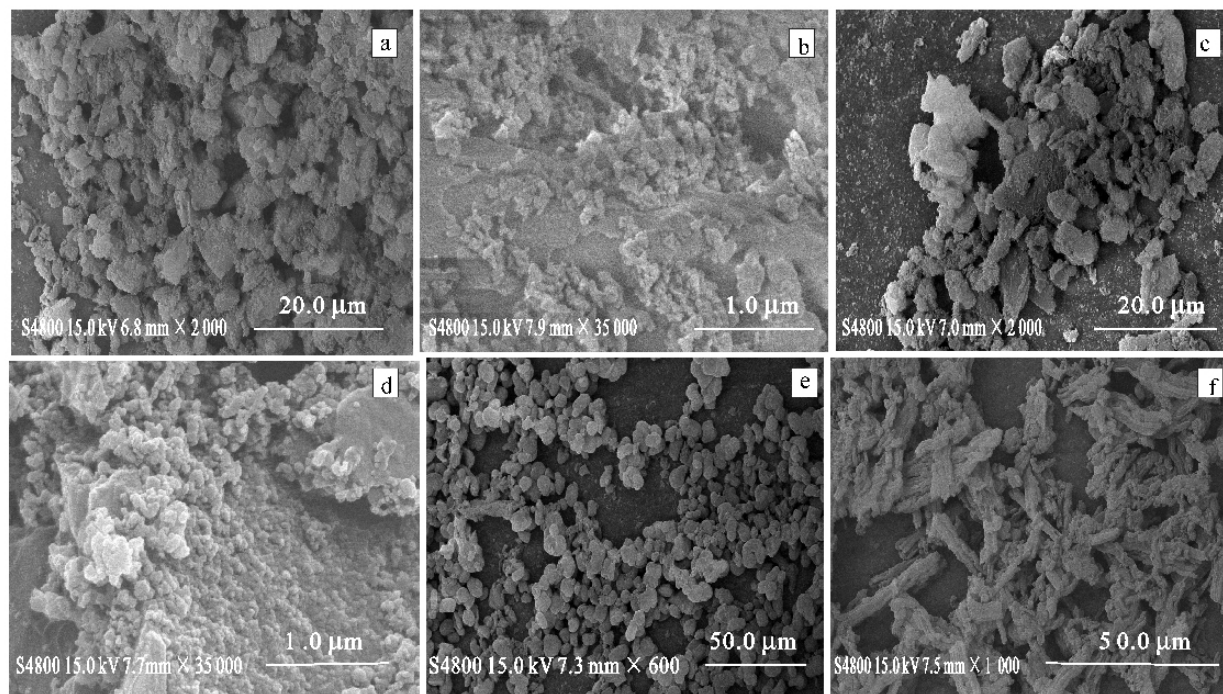


图 6 不同链长阳离子表面活性剂制得样品的孔径分布图

Figure 6 Pore size distribution of the calcined mesoporous silica synthesized by different chain length of cationic

2.4 电子扫描电镜(SEM, scanning electron microscopy)分析

图7为不同链长阳离子表面活性剂与YCS混合后制得样品煅烧后的SEM图。样品C₁₂YS的形貌呈不规则的块状,由图7b可以看到,在块状颗粒的表面出现了少量大小不一的球形颗粒的团聚。样品C₁₄YS的形貌呈块状和蚕豆状的混合形貌,由图7d可以看到,在块状颗粒的表面出现大量大小形貌均一的球形颗粒的团聚。样品C₁₆YS的形貌以蚕豆状为主,并伴有少量球形颗粒。样品C₁₈YS的形貌呈长短粗细不一的棒状,仔细观察可以发现这些短棒是由无数的层状结构堆积而成的。



a, b. C₁₂TAB+YCS; c, d. C₁₄TAB+YCS; e. C₁₆TAB+YCS; f. C₁₈TAB+YCS

图7 不同链长阳离子表面活性剂制得样品的SEM图

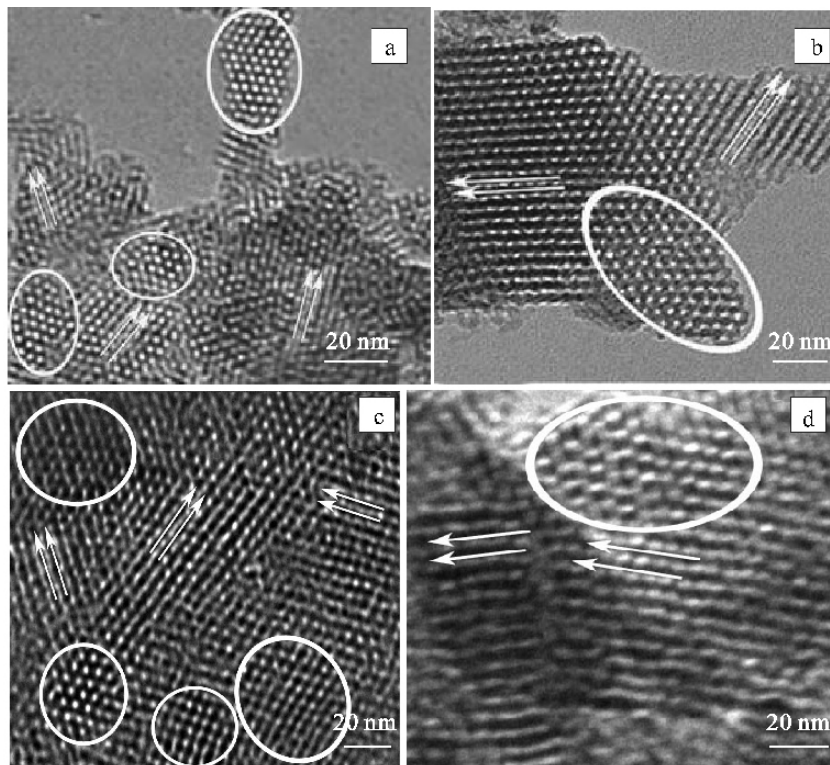
Figure 7 SEM of calcined samples prepared using mixed surfactants with different cationic carbon chain lengths

离子表面活性剂的堆积参数被广泛的用于预测和解释最终的介孔结构^[14]。 g 值的计算很简单,但是却有着重要的意义和指导作用: $g = V/(a_0l)$ 。这里, V 是表面活性剂疏水链加上位于链间的所有的助溶剂(有机分子)的总体积, a_0 是位于水-胶束表面的有效亲水头基基团的面积, l 是疏水基碳氢链长度。将 g 值和预期的介孔相序列做函数,当 $g < 1/3$ 时,体系形成球形胶团;当 $1/3 < g < 1/2$,体系形成棒状胶团;当 $1/2 < g < 1$,体系将形成具有层状胶团。根据文献可知^[15],对于试验中使用到的阳离子表面活性剂C₁₂TAB, C₁₄TAB, C₁₆TAB, C₁₈TAB而言,随着其疏水链长的增加, g 值增加。另一方面,在混合体系中,由于两性表面活性剂的氨基端带有部分的正电荷,导致混合体系在胶束的自组织过程中,由于带有正电荷的氨基端与相邻排列的阳离子表面活性剂的疏水链部分产生静电排斥,二者之间的排列间隙增加,阳离子表面活性剂的疏水链部分发生一定程度的卷曲,随着阳离子表面活性剂疏水链长度的增加,由C₁₂依次增加到C₁₈的过程中,碳原子数的增加意味着其对应的疏水链的卷曲程度逐渐增强,总体积 V 值逐渐变大,使得 g 值也变大。另外,根据亲水亲油平衡(HLB),阳离子表面活性剂疏水链越长,其反离子的缔合常数越大,利于形成更长的棒状胶束^[10]。因此,在三者的共同作用下,胶团的形貌由块状形貌向椭球形形貌转变,最后变成棒状形貌。

2.5 透射电镜(TEM, transmission electron microscopy)分析

图8是不同链长阳离子表面活性剂与YCS混合后制得样品煅烧后的TEM图。从图8可以看出,无论使用何种链长的阳离子表面活性剂,制得的产物均为三维六方相的结构。三维六方相结构属于立方相和六方相的混合相。使用不同的混合体系可以得到具有不同共生结构的三维六方产物。样品

C_{12} YS 具有不同孔道方向的立方相和六方相的混合相(图 8a); 样品 C_{14} YS 具有 P63/mmc-Ia3b 的共生结构(图 8b); 样品 C_{16} YS 则具有 P63/mmc-Im3m 的共生结构(图 8c); 而样品 C_{18} YS 具有 P63/mmc-Fm3m 的共生结构(图 8d)^[16]。粗略测量样品 C_{16} YS 和 C_{18} YS 的两孔心间距分别为 4.53 和 5.24 nm, 与由小角度 X 射线散射(SAXS, small angle X-ray scattering)的数据计算所得的 $a_0 = 4.85$ nm 和 $a_0 = 5.28$ nm 基本一致。



a. C_{12} TAB+YCS; b. C_{14} TAB+YCS; c. C_{16} TAB+YCS; d. C_{18} TAB+YCS
椭圆圈中介孔结构均为立方相

图 8 不同链长阳离子表面活性剂制得样品的 TEM 图

Figure 8 TEM of calcined samples prepared using mixed surfactants with different cationic carbon chain lengths

在酸性条件下, 介孔二氧化硅的合成机制属于 $S^+X^-I^+$ 路径^[17-20]。其中, S^+ 和 I^+ 是阳离子表面活性剂和前驱体, X^- 是卤素离子(Cl^- , Br^- 和 I^-), SO_4^{2-} , NO_3^- 等等。在强酸性介质中, $S^+X^-I^+$ 相互作用最终是通过库仑力实现的, 或者更确切地说是双层氢键的相互作用。然而, 在混合胶束体系中, 两性表面活性剂 YCS 带有负电荷的阴离子头基基团^[21]首先跟 CTA^+ 通过静电相互作用相互结合, 一方面导致了体系中正电荷数量的下降; 另一方面, 由于体系中存在一定数量的负电荷, 静电排斥作用导致反离子跟阳离子表面活性剂的结合力降低。而且由于硫酸本身的缔合常数较小^[22], 导致胶束与硅物种结合较弱, 在胶束表面缩聚的硅物种数量降低, 孔壁变薄。在煅烧的过程中, 相邻孔道之间的孔壁发生塌陷, 从而形成孔道连通的情况。

3 结论

跟单一体系十六烷基三甲基溴化铵相比, 使用十六烷基三甲基溴化铵(C_{16} TAB)与椰油基甘氨酸钠(YCS)的双组份体系制得有序度更高且孔径更大的介孔二氧化硅。当混合体系中 C_{16} TAB 与 YCS 的摩尔比为 8:2 时, 得到产物的有序度最高。不同链长的烷基三甲基溴化铵 ($n = 12, 14, 16, 18$) 与 YCS 混合, 成功制得具有不同形貌, 孔径分布(5 ~ 10 nm)以及比表面积(>700 $m^2 \cdot g^{-1}$)的三维介孔二氧化硅。随着阳离子表面活性剂烷基链长的增加, 煅烧产物的孔壁变的更加致密, 比表面积、孔体积和孔径增加。

参考文献:

- [1] AGGELIS G, EHALIOTIS C, NERUD F, *et al.* Evaluation of white-rot fungi for detoxification and decolorization of effluents from the green olive debittering process [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2002, **59**: 353 – 358.
- [2] DURAN N, ROSA M A, D'ANNIBALE A, *et al.* Applications of laccases and tyrosinases (phenoloxidases) immobilized on different supports: a review [J]. *Enzyme Micro Technol*, 2002, **31** (7): 907 – 931.
- [3] WAN Yuniang, DU Yumin, SHI Xiaowen, *et al.* Immobilization and characterization of laccase from Chinese *Rhus vemicifera* on modified chitosan [J]. *Process Biochem*, 2006, **41** (6): 1378 – 1382.
- [4] JOLIVALT C, BRENON S, CAMINADE E, *et al.* Immobilization of laccase from *trametes versicolor* on a modified PVDF microfiltration membrane: characterization of the grafted support and application in removing a phenylurea pesticide in wastewater [J]. *J Membr Sci*, 2000, **180** (1): 103 – 113.
- [5] WU Jinchuan, LEE S S, MAHMOOD M M B, *et al.* Enhanced activity and stability of immobilized lipases by treatment with polar solvents prior to lyophilization [J]. *J Mol Catal B Enzymatic*, 2007, **45**: 108 – 112.
- [6] 张树江, 高恩丽, 夏黎明. 固定化漆酶对二氯酚的脱氯作用[J]. 化工学报, 2006, **57** (2): 359 – 362.
ZHANG Shujiang, GAO En'li, XIA Liming. Dechlorination of dichlorophenol in waste water by immobilized laccase [J]. *J Chem Ind Eng China*, 2006, **57** (2): 359 – 362.
- [7] 李艳敬, 周国伟, 邢凡勤. 介孔材料中酶固定化的影响[J]. 应用化工, 2008, **37** (6): 688 – 691.
LI Yanjing, ZHOU Guowei, XING Fanqin. Influence of immobilized enzyme in the mesoporous material [J]. *Appl Chem Ind*, 2008, **37** (6): 688 – 691.
- [8] YADAV G D, JADHAV S R. Synthesis of reusable lipases by immobilization on hexagonal mesoporous silica and encapsulation in calcium alginate: transesterification in non-aqueous medium [J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2005, **86**: 215 – 222.
- [9] ILER R K. *The Chemistry of Silica* [M]. New York: Wiley & Sons, 1979: 389 – 412.
- [10] LIN Hongping, MOU Chungyuan. Structural and morphological control of cationic surfactant-templated mesoporous silica [J]. *Accounts Chem Res*, 2002, **35**: 927 – 935.
- [11] PATIST A, CHHABRA V, PAGIDIPATI R, *et al.* Effect of chain length compatibility on micellar stability in sodium dodecyl sulfate/alkyltrimethylammonium bromide solutions [J]. *Langmuir*, 1997, **13**: 432 – 434.
- [12] FAN Jie, YU Chengzhong, WANG Liming, *et al.* Mesotunnels on the silica wall of ordered SBA-15 to generate three-dimensional large-pore mesoporous networks [J]. *J Am Chem Soc*, 2001, **123**: 12113 – 12114.
- [13] LIN Hongping, KAO Chiapei, MOU Chungyuan, *et al.* Counterion effect in acid synthesis of mesoporous silica materials [J]. *J Phys Chem B*, 2000, **104**: 7885 – 7894.
- [14] HUO Qisheng, MARGOLESE D I, STUCKY G D. Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays [J]. *Chem Mater*, 1996, **8**: 1147 – 1160.
- [15] YANG Yuxiang, YING Haiping, SHAO Jianguo, *et al.* A study on the effect of template chain length on the synthesis of mesoporous silica in an acidic condition [J]. *J Am Ceram Soc*, 2007, **90** (11): 3460 – 3467.
- [16] SHERIF A E S, TAKAOKI H, FUJIO M. Design of highly stable, ordered cage mesostructured monoliths with controllable pore geometries and sizes [J]. *Chem Mater*, 2005, **17**: 3137 – 3145.
- [17] HUO Qisheng, MARGOLESE D I, CIESLA U, *et al.* Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic cooperative materials [J]. *Nature*, 1994, **368**: 317 – 321.
- [18] KRESGE C T, LEONOWICZ M E, ROTH W J, *et al.* Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal-template mechanism [J]. *Nature*, 1992, **359**: 710 – 712.
- [19] BECK J S, VARTULI J C, ROTH W J, *et al.* A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates [J]. *J Am Chem Soc*, 1992, **114**: 10834 – 10843.
- [20] YANAGISAWA T, SHIMIZU T, KURODA K, *et al.* The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials [J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1990, **63**: 988 – 992.
- [21] YANG Yuxiang, HUANG Zheng, DENG Wenjing, *et al.* Synthesis of mesoporous silica templated by sodium N-dodecyl glycine [J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2008, **110**: 267 – 276.
- [22] YANG Hong, VOVK G, SOKOLOV I, *et al.* Synthesis of mesoporous silica spheres under quiescent aqueous acidic conditions [J]. *J Mater Chem*, 1998, **8**: 743 – 750.