



杨许召,白亚榕,张晨龙,等. 哌啶类离子液体表面活性剂为模板制备介孔二氧化硅[J]. 轻工学报,2022, 37(2):110-118.

YANG X Z, BAI Y R, ZHANG C L, et al. Preparation of mesoporous silica with piperidinium-based ionic liquid surfactant as templates[J]. Journal of Light Industry, 2022, 37(2): 110-118.

DOI: 10. 12187/2022. 02. 015

哌啶类离子液体表面活性剂为模板制备介孔二氧化硅

杨许召^{1,2}, 白亚榕¹, 张晨龙¹, 李庆¹, 王军^{1,2}

1. 郑州市精细化学品重点实验室, 河南 郑州 450001;

2. 郑州轻工业大学 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001

摘要: 以哌啶类离子液体表面活性剂 N-十六烷基-N-甲基哌啶溴盐 ($[C_{16}MPip]Br$) 为模板, 正硅酸乙酯 (TEOS) 为硅源, 在碱性环境下, 通过水热合成法制备出形貌可控的介孔二氧化硅。研究了 $[C_{16}MPip]Br/TEOS$ 和 $NH_4OH/TEOS$ 物质的量之比、水合温度、煅烧温度等反应条件对介孔二氧化硅结构的影响。采用小角 X 射线衍射 (XRD)、傅里叶红外 (FTIR)、 N_2 吸附-脱附和透射电子显微镜 (TEM) 对所制备的介孔二氧化硅样品进行了结构表征。结果表明, 介孔二氧化硅的结构受反应条件的影响, 在 $[C_{16}MPip]Br/TEOS$ 和 $NH_4OH/TEOS$ 物质的量之比分别为 0.32 和 13, 水合温度为 25 °C, 煅烧温度为 550 °C 时, $[C_{16}MPip]Br$ 作为模板可以制备出规则有序的介孔二氧化硅 MCM-41, 其比表面积约为 $1000 m^2/g$, 孔径约为 2.5 nm。

关键词: 哌啶类离子液体表面活性剂; 介孔二氧化硅; 模板; 水热合成法; 煅烧温度

中图分类号: O611.62; TQ127.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-1553(2022)02-0110-09

0 引言

自 1992 年 Mobil 公司的技术人员成功合成 M41S 系列介孔分子筛以来, 介孔材料引起了广大科研工作者的兴趣^[1-2]。M41S 系列介孔分子筛主要可细分为六方相的 MCM-41, 立方相的 MCM-48 和层状结构的 MCM-50^[3-5]。其中介孔 MCM-41 具有孔道排列有序、孔径大小均匀、比表面积和孔体积较大等特点, 在分离纯化、药物传递、吸附、催化、材料组装等方面有着广泛的应用^[6-10]。目前介孔二氧化硅材料的制备一般需要表面活性剂、硅源、酸或碱、水等物料通

过水热法合成^[11]。其中表面活性剂作为模板对介孔二氧化硅的介孔结构有重要作用, 而季铵盐表面活性剂是制备介孔材料最常用的软模板^[12-13]。

离子液体 (ILs) 作为一种“绿色”溶剂, 熔点低、热稳定性好、蒸气压可忽略, 在化学和材料科学领域发挥着独特的作用^[14-17]。研究发现, 具有长疏水链的离子液体既具有表面活性剂的性质, 又具有离子液体的性质, 因此又被称为离子液体表面活性剂 (ILS)。ILS 在溶液中通过自聚形成不同的聚集体, 如胶束、囊泡、液晶等, 可以作为制备介孔材料的模板剂^[18]。目前报道较多的 ILS 是溴化 1-烷基-3-

收稿日期: 2021-04-17; 修回日期: 2021-06-17

基金项目: 河南省科技攻关项目 (162102210056); 郑州市科技攻关项目 (141PQYJS555); 郑州轻工业大学博士研究基金项目 (2020BSJJ018)

作者简介: 杨许召 (1978—), 男, 河南省汝州市人, 郑州轻工业大学副教授, 主要研究方向为精细化工。E-mail: yangxz@zzuli.edu.cn

通信作者: 王军 (1961—), 男, 陕西省宝鸡市人, 郑州轻工业大学教授, 主要研究方向为精细化工。E-mail: wangjun8828@sina.com

甲基咪唑^[19-22]和溴化 N-烷基吡啶^[23-24],它们可作为模板合成不同类型的介孔材料。T. W. WANG 等^[25]利用十六烷基-3-甲基咪唑氯化物([C₁₆MIm]Cl)通过水热反应制备出有序介孔二氧化硅,证明长链离子液体可以作为协同方法的模板。A. SACHSE 等^[10]用[C₁₆MIm]Cl和正十六烷基氯化吡啶([C₁₆MPy]Cl)制备了硅 MCM-41,发现它们在合成硅 MCM-41 中的模板效率与传统的季铵盐表面活性剂相当。E. D. M. ISA 等^[26-27]用不同链长的 N-烷基溴化吡啶成功合成了单分散的介孔二氧化硅纳米球,发现模板的烷基链越长,介孔二氧化硅纳米球的粒径越小;改变 N-烷基溴化吡啶中的阴离子,可以得到球形、树莓形等多种形态的介孔二氧化硅。

除咪唑和吡啶外,具有杂环结构的哌啶基 ILS 作为模板剂鲜有报道。而哌啶作为六元环,头基的极化性明显,表现出较强的自聚集能力,可以作为制备介孔材料的模板剂^[28-29]。基于此,本文拟以 N-十六烷基-N-甲基哌啶溴盐([C₁₆MPip]Br)为模板,正硅酸乙酯(TEOS)为硅源,通过水热合成法制备出形貌可控的介孔二氧化硅,研究[C₁₆MPip]Br/TEOS 和 NH₄OH/TEOS 物质的量之比、水合温度、煅烧温度等反应条件对介孔二氧化硅结构的影响,对材料进行表征,以期理解介孔二氧化硅的制备机理,拓展离子液体表面活性剂在介孔二氧化硅应用领域提供理论依据。

1 材料和方法

1.1 试剂与仪器

试剂:N-甲基哌啶(纯度 97%)和 1-溴十六烷(纯度 97%),购自上海麦克林生化科技有限公司;TEOS(纯度 98%),购自天津科莫化学试剂有限公司;氨水(体积分数 25%),购自天津丰川化学试剂科技有限公司;无水乙醇(纯度 99%)、乙酸乙酯(纯度 99%)、异丙醇(纯度 99%),购自天津恒兴化学试剂制造有限公司。

仪器:D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪,德国 Brukeraxs 公司产;5700 型傅里叶红外光谱仪(FT-IR),日本 Nicolet 公司产;BELSORP-Mini II 型比表面积/孔隙分析仪,日本 MicrotracBEL 公司产;JEM-

2100 型透射电子显微镜,日本电子公司产。

1.2 实验方法

1.2.1 [C₁₆MPip]Br 的制备 将 30.53 g 1-溴十六烷和 9.9 g N-甲基哌啶混合,20 g 异丙醇作为溶剂,在 80 °C 下回流 24 h 后旋转蒸发去除异丙醇,加入乙酸乙酯进行萃取,得到白色粉末,过滤洗涤,冷冻干燥 24 h,即得样品[C₁₆MPip]Br。电位滴定法测量产物的纯度为 98.5%。

1.2.2 介孔二氧化硅的制备 将 1.29 g [C₁₆MPip]Br 溶解在 20 g H₂O 中,加入 10 mL 氨水搅拌获得均匀溶液,然后将 2.08 g TEOS 滴加到溶液中,45 °C 磁力搅拌下反应 6 h 后,将混合物转移到聚四氟乙烯高压釜中,并于 100 °C 水热处理 24 h。然后过滤,洗涤至中性后,于 100 °C 干燥 12 h。将产物以 5 °C/min 的速率升温至 550 °C 煅烧 6 h 以除去[C₁₆MPip]Br 模板,即得介孔二氧化硅样品。

分别考察[C₁₆MPip]Br/TEOS 和 NH₄OH/TEOS 物质的量之比、水合温度、煅烧温度对介孔二氧化硅样品结构的影响:1)制备[C₁₆MPip]Br/TEOS 物质的量之比分别为 0.21、0.32、0.53、0.74、1.06 的样品,记为 MS-1、MS-2、MS-3、MS-4、MS-5;2)在前述实验结果的基础上,改变加入的氨水量,使 NH₄OH/TEOS 物质的量之比分别为 5、13、30,得到的样品记为 MS-6、MS-7、MS-8;3)在前述实验结果的基础上,改变水合温度,分别于 25 °C、45 °C、65 °C 反应 6 h,制备的样品记为 MS-9、MS-10、MS-11;4)在前述实验结果的基础上,改变煅烧温度,将样品分别在 550 °C、650 °C、750 °C 进行煅烧,记为 MS-12、MS-13、MS-14。

1.2.3 介孔二氧化硅的表征 采用小角 XRD 测试样品的晶型结构:衍射源为 Cu 靶 K α 线,波长为 0.154 06 nm,加速电压 40 kV,电流 40 mA,扫描范围 1°~10°,扫描速度为 0.5°/min。

采用 FTIR 分析化合物的结构:将样品粉末采用 KBr 压片法处理,分辨率为 4 cm⁻¹,扫描次数为 50 次,测试范围为 400~4000 cm⁻¹。

采用比表面积/孔隙分析仪,通过 N₂ 吸附-脱附实验测试样品的孔体积和孔径:记录 77 K 下 N₂ 的吸附-解吸等温线,使用 Barrett-Joyner-Halenda

(BJH)方法进行分析,从等温线的解吸支路获得孔体积和孔径分布曲线;在吸附实验前,所有样品在 150 °C N₂ 条件下预处理 10 h。

采用 TEM 测试样品的孔道结构:将样品粉末加入无水乙醇中,超声分散 10 min,静置 5 min 后,取上层清液,将其滴加到覆有碳膜的铜网上并在白炽灯下晾干。测试条件:加速电压为 10 kV,放大倍数为 10⁴ 倍。

2 结果与讨论

2.1 [C₁₆MPip]Br 核磁氢谱

以氯化氢仿作为溶剂,[C₁₆MPip]Br 的核磁共振氢谱如图 1 所示。由图 1 可以看出,[C₁₆MPip]Br ¹H NMR(600 MHz, Chloroform-*d*) δ 3.79-3.83 (m, 2 H), 3.72-3.49 (m, 4 H), 3.34 (s, 3 H), 1.96-1.79 (m, 6 H), 1.66-1.72 (m, 2 H), 1.42-1.30 (m, 4 H), 1.29-1.19 (m, 22 H), 0.86 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H), 结果表明,所合成的产物为目标产物。

2.2 [C₁₆MPip]Br/TEOS 物质的量之比对介孔二氧化硅结构的影响

将不同[C₁₆MPip]Br/TEOS 物质的量之比制备的介孔材料进行小角 XRD 测定,结果如图 2 所示。

由图 2 可见,样品 MS-1 在 2θ 为 2.16° 处有 1 个强衍射峰,在 3.81°、4.42°、5.95° 处有 3 个弱衍射峰,这分别归属于二维六方结构的 100、110、200、210 晶面。样品 MS-2 同样有 1 个强衍射峰和 3 个弱衍射峰,而样品 MS-3 只有 1 个强衍射峰和 2 个

弱衍射峰,都是典型的介孔二氧化硅的 XRD 衍射峰^[30]。样品 MS-1、MS-2 和 MS-3 均为介孔二氧化硅 MCM-41。样品 MS-4 和 MS-5 各有 1 个强的衍射峰,弱衍射峰宽化而且不明显,表明所制备的介孔二氧化硅的有序度降低。可以从 $a_0 = 2d_{100}/3^{1/2}$ 计算出晶胞(a_0),其中 d_{100} 是 100 晶面的间距,可根据布拉格方程 $d_{100} = \lambda/2\sin\theta$ 计算(λ 是 CuKα 的波长),所得到的数据见表 1。由表 1 可见,与样品 MS-2 相比,样品 MS-3、MS-4 和 MS-5 的第一个衍射峰(100)向较小的角度偏移,表明晶胞 a_0 变大。MS-1—MS-5 样品中,样品 MS-2 的(100)衍射峰最强且弱衍射峰较明显,这表明[C₁₆MPip]Br/TEOS 物质的量之比为 0.32 时有利于形成规则有序的介孔二氧化硅 MCM-41。

2.3 NH₄OH/TEOS 物质的量之比对介孔二氧化硅结构的影响

为了进一步考查 NH₄OH/TEOS 物质的量之比对制备介孔二氧化硅的影响,将制备的样品进行 XRD 测试,结果如图 3 所示。

由图 3 可知,样品 MS-6 在 2θ 为 2.00° 处有 1 个强衍射峰,在 4.00° 左右有 1 个宽衍射峰,表明其介孔结构有序度较低。样品 MS-7 和 MS-8 显示出 1 个强衍射峰和 2 个弱衍射峰,这分别对应于介孔 MCM-41 的 100、110、200 晶面衍射。样品 MS-8 的衍射峰强度明显弱于 MS-7,说明样品 MS-7 的介孔结构最好。这种结果与介孔的形成过程有关,在碱性条件下 TEOS 水解生成硅酸根负离子(Γ^-),与表

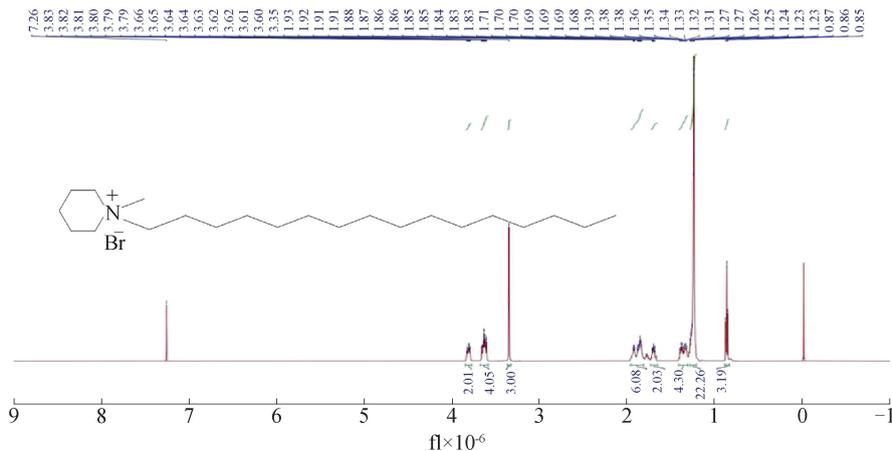


图 1 [C₁₆MPip]Br 的¹H NMR 谱

Fig. 1 ¹H NMR spectrum of [C₁₆MPip]Br

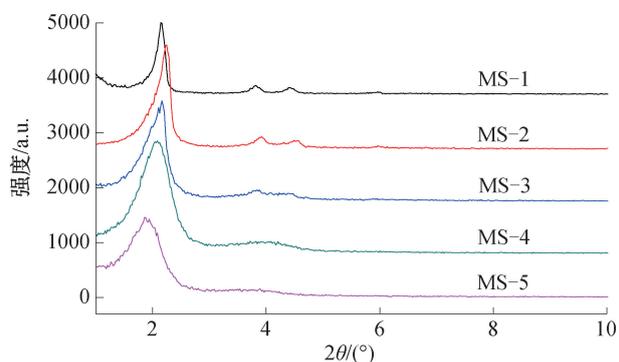


图2 不同 [C₁₆MPip]Br/TEOS 物质的量之比制备的介孔二氧化硅的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of mesoporous silica prepared with different [C₁₆MPip]Br/TEOS molar ratios

表1 不同介孔二氧化硅样品的孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of various mesoporous silica samples

样品	比表面积 /(m ² ·g ⁻¹)	孔容 /(cm ³ ·g ⁻¹)	a ₀ /nm	孔径 /nm	壁厚 /nm
MS-1	1005.87	0.80	4.76	2.51	2.25
MS-2	997.91	0.85	4.53	2.48	2.05
MS-3	958.12	0.92	4.71	2.49	2.22
MS-4	885.49	1.08	4.90	2.56	2.34
MS-5	836.84	1.34	5.47	2.56	2.91

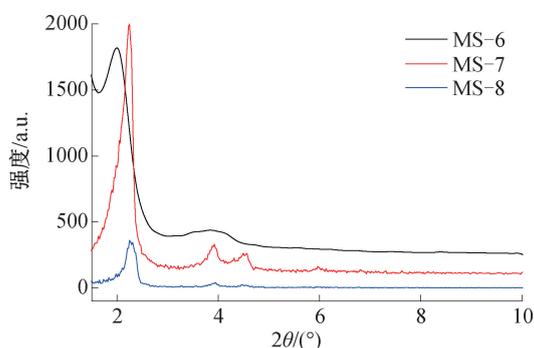


图3 不同 NH₄OH/TEOS 物质的量之比制备的介孔二氧化硅的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of mesoporous silica prepared with different NH₄OH/TEOS molar ratios

表面活性剂的阳离子基团(S⁺)之间相互作用形成表面活性剂-硅酸根离子的自组装体(S⁺I⁻)。当氨水量较少时,硅酸根负离子生成量较少,不利于自组装体的形成;而当氨水量较大时,过多的OH⁻会与硅酸根负离子形成竞争,使自组装受阻,影响形成介孔结构,所以氨水量适中(即NH₄OH/TEOS物质的量之比为13)时,制备的介孔二氧化硅结构规则有序。

2.4 水合温度对介孔二氧化硅结构的影响

在25℃、45℃、65℃的水合温度下制备的介孔二氧化硅样品的XRD图谱如图4所示。

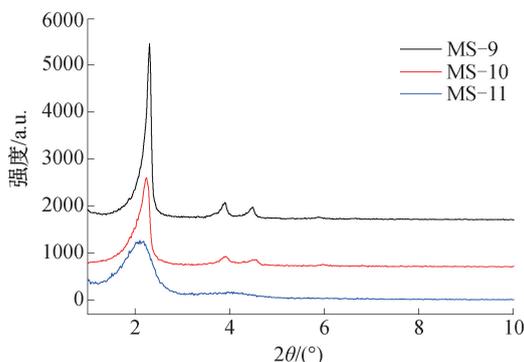


图4 不同反应温度制备介孔二氧化硅样品的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of mesoporous silica samples prepared at different reaction temperatures

由图4可知,在水合温度为25℃和45℃时,样品MS-9和MS-10在2θ为2.25°左右有1个强衍射峰,在3.91°和4.49°左右有2个弱衍射峰,这是介孔二氧化硅MCM-41的特征衍射峰^[30]。在水合温度为65℃时,样品MS-11在2θ为2.10°左右有1个强衍射峰,而弱衍射峰宽化且不明显,这说明介孔结构的有序度较差。这是因为在65℃时,TEOS会快速水解生成大量硅酸根离子;温度过高,大量的硅酸根离子和阳离子表面活性剂的运动加剧,硅酸根离子尚未在模板上完成组装时胶束就快速沉积,由此影响了所形成的介孔二氧化硅MCM-41的结构有序度。

2.5 煅烧温度对介孔二氧化硅结构的影响

将介孔二氧化硅MCM-41样品分别在550℃、650℃、750℃进行煅烧以去除[C₁₆MPip]Br模板,XRD测定煅烧后样品的结构稳定性结果如图5所示。

由图5可见,于550℃煅烧时,样品MS-12在2θ为2.24°处有1个强衍射峰,在3.92°和4.49°处有2个弱衍射峰,保持着良好的介孔MCM-41结构。而650℃和750℃煅烧时,样品MS-13和MS-14分别在2θ为2.30°和2.16°处有1个强衍射峰,在4.00°左右有1个宽衍射峰,说明介孔二氧化硅的结构有序度降低,这是因为温度过高会导致孔壁

坍塌,介孔结构发生变化。

2.6 FTIR 分析

为了进一步分析煅烧前后样品结构的变化,对 550 °C 煅烧前后的样品 MS-12 进行 FTIR 分析,结果如图 6 所示。

从图 6 可见,在波数 1050 cm^{-1} 左右的峰是 Si—O—Si 的反对称伸缩振动,而在 796 cm^{-1} 和 444 cm^{-1} 左右的峰分别是 Si—O—Si 的对称伸缩振动和面内弯曲振动,这都是二氧化硅的特征峰^[31]。煅烧前的样品 MS-12 在波数 2923 cm^{-1} 和 2853 cm^{-1} 左右的峰是—CH₃ 的伸缩振动峰,在 1466 cm^{-1} 是哌啶环的拉伸振动峰,这是表面活性剂的特征峰;煅烧后的样品中这些特征峰都消失了,表明表面活性剂 [C₁₆MPip]Br 模板已成功去除。

2.7 N₂ 吸附-脱附分析

为了进一步表征所合成样品的孔结构,比表面积和孔径,用 N₂ 吸附-脱附法对制备的二氧化硅进

行了测定,不同 [C₁₆MPip]Br/TEOS 物质的量之比制备的样品在 77 K 时的 N₂ 吸附-脱附等温线和 BJH 孔径分布曲线如图 7 所示。

从图 7a) 可见,不同 [C₁₆MPip]Br/TEOS 物质的量之比制备的介孔样品均呈现出典型的 IV 型吸附-脱附等温线,这是介孔材料的典型特征^[32]。样品曲线在相对压力 (P/P_0) 为 0.3~0.4 时出现明显的吸附突越,这表明,制得的材料结构有序、孔径均一。在较高 P/P_0 区 (>0.9),样品 MS-4 和 MS-5 的 N₂ 吸附量呈明显的上升趋势,这是由于 N₂ 在 MCM-41 介孔分子筛颗粒外表面上的多层吸附造成的。由图 7b) 可见,在孔径 2.50 nm 左右,5 个样品的峰强度较高,这进一步证实了介孔结构的形成。由表 1 中样品的比表面积、孔容和孔径数据可知,随着 [C₁₆MPip]Br/TEOS 物质的量之比的增大,介孔二

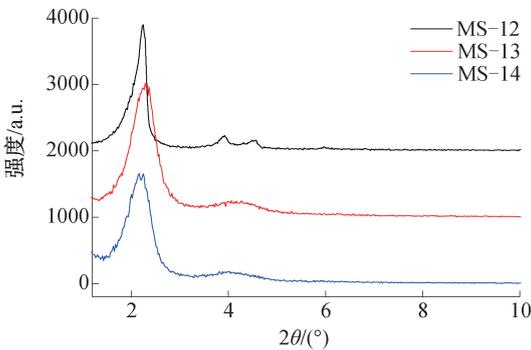


图 5 不同煅烧温度制备的介孔二氧化硅样品的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of mesoporous silica samples prepared at different calcination temperatures

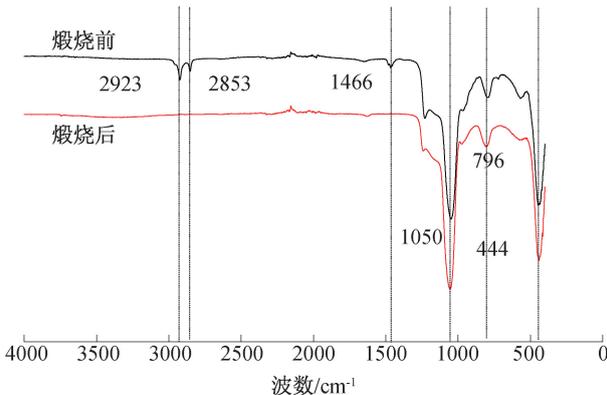
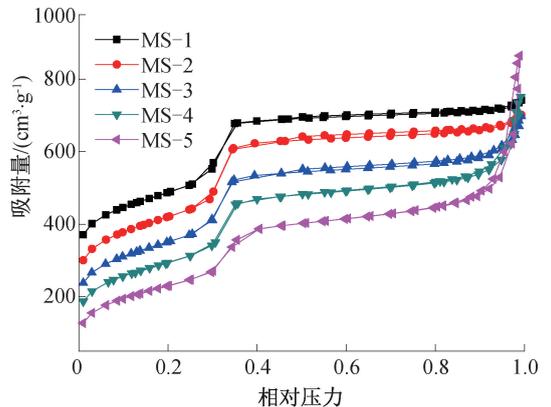
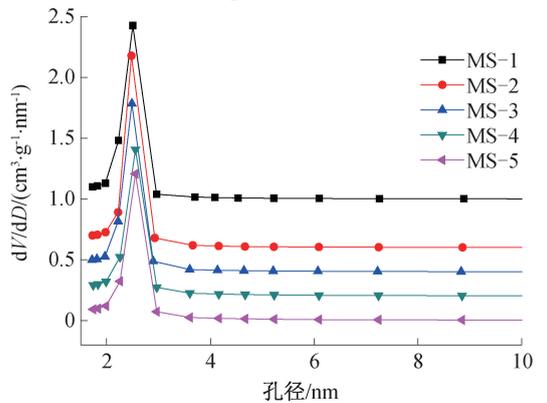


图 6 煅烧前后样品 MS-12 的 FTIR 图谱
Fig. 6 FTIR spectrum of sample MS-12 before and after calcination



a) N₂ 吸附-脱附等温线



b) BJH 孔径分布曲线

图 7 不同 [C₁₆MPip]Br/TEOS 物质的量之比制备的样品的 N₂ 吸附-脱附等温线和 BJH 孔径分布曲线图

Fig. 7 N₂ adsorption-desorption isotherm and BJH pore size distribution curves of samples prepared with different [C₁₆MPip]Br/TEOS molar ratios

氧化硅的比表面积减小,孔径增大,孔径变化比较小。由晶胞 a_0 和孔径 D_p ,根据公式 $W_1 = a_0 - D_p$ 可以计算出样品的孔壁厚度(W_1),样品 MS-5 的孔壁最厚(为 2.91 nm),样品 MS-2 的孔壁最薄(为 2.05 nm)。

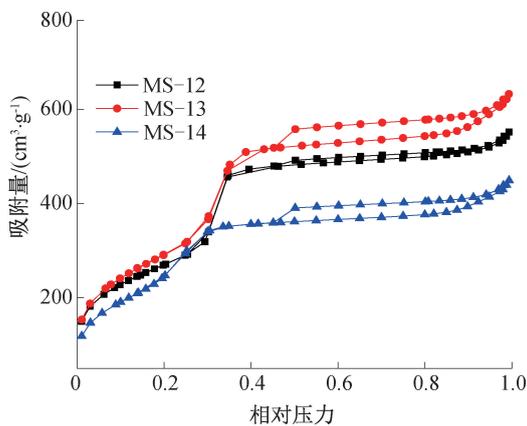
图 8 为不同煅烧温度制备样品的 N_2 吸附-脱附等温线和 BJH 孔径分布曲线图。从图 8a)可以看出,不同煅烧温度制备的样品也呈现 IV 型吸附-脱附等温线。对于样品 MS-13 和 MS-14,在 0.20~0.35 的相对压力下可以观察到明显的 N_2 吸收,这进一步表明形成了中孔结构。它们显示出 H4 滞后环,其吸附曲线和解吸曲线平行且几乎是水平的,表明样品的孔是狭缝形孔。在较高的压力下存在磁滞现象,证明存在次级孔隙。从图 8b)还可以看出,样品 MS-13 和 MS-14 出现双峰,这是因为高温煅烧

下介孔孔道坍塌,产生大量孔隙。

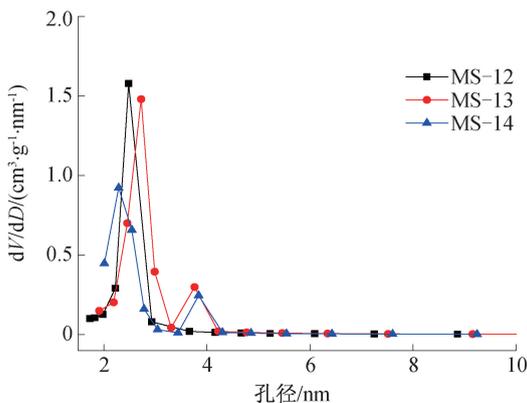
2.8 TEM 分析

通过透射电镜技术进一步研究了二氧化硅样品的孔道结构。图 9 为介孔样品 MS-2 和 MS-5 的透射电镜图像。

由图 9 可以看出,MS-2 有六边形孔径和规则有序的孔道,这与文献中报道的高度有序介孔二氧化硅 MCM-41 的结构一致^[30];而 MS-5 只能看到孔径,而孔道杂乱无序,这与 XRD 图谱的分析一致。



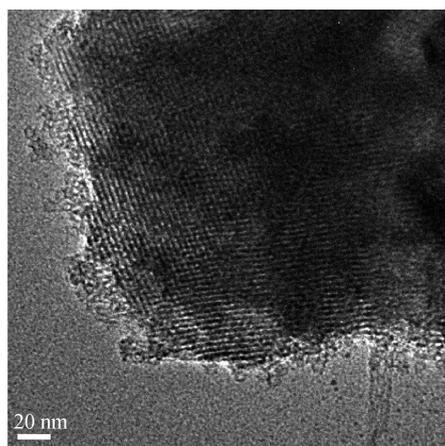
a) N_2 吸附-脱附等温线



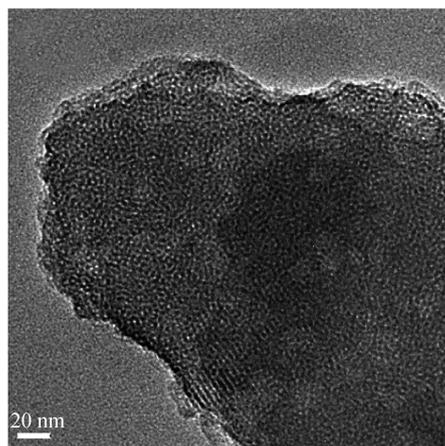
b) BJH 孔径分布曲线

图 8 不同煅烧温度制备样品的 N_2 吸附-脱附等温线和 BJH 孔径分布曲线图

Fig. 8 N_2 adsorption-desorption isotherm and BJH pore size distribution curves of samples prepared at different calcination temperatures



a) MS-2



b) MS-5

图 9 介孔二氧化硅样品的透射电镜图像

Fig. 9 TEM images of mesoporous silica samples

3 结论

以 N-甲基哌啶和 1-溴十六烷为原料,通过一步法合成了哌啶型离子液体表面活性剂,经核磁共振确认该产物为 $[C_{16}MPip]Br$ 。通过水热合成法,以 $[C_{16}MPip]Br$ 为模板,制备出介孔二氧化硅 MCM-41,并通过 XRD、FTIR、TEM 和 N_2 吸附-脱附

进行了表征。通过改变反应条件,如 $[C_{16}MPip]Br/TEOS$ 和 $NH_4OH/TEOS$ 物质的量之比,水合温度和煅烧温度,可以影响介孔MCM-41的结构性质和热稳定性。随着 $[C_{16}MPip]Br/TEOS$ 物质的量之比的增大,介孔二氧化硅的结构有序度降低,优选的物质的量之比为0.32。 $NH_4OH/TEOS$ 物质的量之比为13,水合温度为25℃时,可以制备出高度有序的介孔二氧化硅。制备的介孔二氧化硅需在高温下煅烧以去除 $[C_{16}MPip]Br$ 模板,但煅烧温度过高时其孔结构会发生坍塌,优选的煅烧温度为550℃。这些结果可以为充分理解介孔二氧化硅的制备机理、进而拓展离子液体表面活性剂在介孔二氧化硅的应用领域提供重要的理论依据。

参考文献:

- [1] ZHU K, POZGAN F, D'SOUZA L, et al. Ionic liquid templated high surface area mesoporous silica and Ru-SiO₂[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 91(1/2/3):40-46.
- [2] ZHOU Y, SCHATTKA J H, ANTONIETTI M. Room-temperature ionic liquids as template to monolithic mesoporous silica with wormlike pores via a sol-gel nanocasting technique[J]. *Nano Letters*, 2004, 4(3):477-481.
- [3] MELENDEZ-ORTIZ H I, PERERA-MERCADO Y A, GARCIA-CERDA L A, et al. Influence of the reaction conditions on the thermal stability of mesoporous MCM-48 silica obtained at room temperature[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(3):4155-4161.
- [4] SAPUTRA H, OTHMAN R, SUTJIPTO A G E, et al. Gel-like properties of MCM-41 material and its transformation to MCM-50 in a caustic alkaline surround[J]. *Materials Research Bulletin*, 2012, 47(3):732-736.
- [5] DIAZ I, PEREZ-PARIENTE J, TERASAKI O. Structural study by transmission and scanning electron microscopy of the time-dependent structural change in M41S mesoporous silica (MCM-41 to MCM-48, and MCM-50)[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, 14(1):48-53.
- [6] SIRINWARANON P, ATONG D, SRICHAROENCHAIKUL V. Gasification of torrefied cassava rhizome with Ni/MCM-41 catalyst derived from illite waste[J]. *Energy Reports*, 2020, 6:537-547.
- [7] GOYAL N, BULASARA V K, LI G, et al. Rapid uptake of atrazine from aqueous phase by thermally activated MCM-41[J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 753:142091.
- [8] ROIK N V, BELYAKOVA L A, DZIAZKO M O. Selective sorptive removal of Methyl Red from individual and binary component solutions by mesoporous organosilicas of MCM-41 type[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 99:59-71.
- [9] TRZECIAK K, KAZMIERSKI S, WIELGUS E, et al. DiSupLo-New extremely easy and efficient method for loading of active pharmaceutical ingredients into the pores of MCM-41 mesoporous silica particles[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 308:110506.
- [10] SACHSE A, WUTTKE C, DIAZ U, et al. Mesoporous Y zeolite through ionic liquid based surfactant templating[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, 217:81-86.
- [11] LIU S Y, MENG X J, XIAO F S. Hydrothermal synthesis of ordered mesoporous materials with high stability at high temperatures[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2010, 26(7):1852-1859.
- [12] SOLTYS M, BALOUCH M, KASPAR O, et al. Evaluation of scale-up strategies for the batch synthesis of dense and hollow mesoporous silica microspheres[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334:1135-1147.
- [13] VAZQUEZ N I, GONZALEZ Z, FERRARI B, et al. Synthesis of mesoporous silica nanoparti-

- cles by sol-gel as nanocontainer for future delivery applications [J]. *Boletin De La Sociedad Espanola De Ceramica Y Vidrio*, 2017, 56(3): 139-145.
- [14] GIERNOTH R. Task-Specific ionic liquids [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2010, 49(16): 2834-2839.
- [15] LI X Y, MA J, WANG J J. Cytotoxicity, oxidative stress, and apoptosis in HepG2 cells induced by ionic liquid 1-methyl-3-octylimidazolium bromide [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, 120: 342-348.
- [16] MEKSI N, MOUSSA A. A review of progress in the ecological application of ionic liquids in textile processes [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 161: 105-126.
- [17] HANAMERTANI A S, PILUS R M, IDRIS A K, et al. Ionic liquids as a potential additive for reducing surfactant adsorption onto crushed Berea sandstone [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, 162: 480-490.
- [18] DOBLER D, SCHMIDT T, KLINGENHOFER I, et al. Ionic liquids as ingredients in topical drug delivery systems [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2013, 441(1/2): 620-627.
- [19] LIU H, WANG M Y, HU H J, et al. High-temperature synthesis of highly hydrothermal stable mesoporous silica and Fe-SiO₂ using ionic liquid as a template [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2011, 184(3): 509-515.
- [20] HU J, GAO F, SHANG Y Z, et al. One-step synthesis of micro/mesoporous material templated by CTAB and imidazole ionic liquid in aqueous solution [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, 142(1): 268-275.
- [21] ZUKAL A, SIKLOVA H, CEJKA J, et al. Preparation of MCM-41 silica using the cationic surfactant blend [J]. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, 2007, 13(3/4): 247-256.
- [22] KUMAR M A, KRISHN N V, SELVAM P. Novel ionic liquid-templated ordered mesoporous aluminosilicates: Synthesis, characterization and catalytic properties [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 275: 172-179.
- [23] PUTZ A M, LEN A, IANASI C, et al. Ultrasonic preparation of mesoporous silica using pyridinium ionic liquid [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2016, 33(3): 749-754.
- [24] ZAHARUDIN N S, ISA E D M, AHMAD H, et al. Functionalized mesoporous silica nanoparticles templated by pyridinium ionic liquid for hydrophilic and hydrophobic drug release application [J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2020, 24(3): 289-302.
- [25] WANG T W, KAPER H, ANTONIETTI M, et al. Templating behavior of a long-chain ionic liquid in the hydrothermal synthesis of mesoporous silica [J]. *Langmuir*, 2007, 23(3): 1489-1495.
- [26] ISA E D M, RAHMAN M B A, AHMAD H. Monodispersed mesoporous silica nanospheres based on pyridinium ionic liquids [J]. *Journal of Porous Materials*, 2018, 25(5): 1439-1446.
- [27] ISA E D M, MAHMUD I S, AHMAD H, et al. Dependence of mesoporous silica properties on its template [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(9): 12149-12153.
- [28] 惠蒙蒙, 邹文苑, 杨许召, 等. 离子液体表面活性剂的合成与应用(IV): 离子液体表面活性剂的表面活性 [J]. *日用化学工业*, 2017, 47(4): 186-191.
- [29] 邹文苑, 杨许召, 徐清杰, 等. 离子液体表面活性剂的合成与应用(V): 离子液体表面活性剂的聚集热力学和状态 [J]. *日用化学工业*, 2017, 47(5): 251-256.
- [30] KUMAR M A, KRISHN N V, SELVAM P. Novel ionic liquid-templated ordered mesoporous aluminosilicates: Synthesis, characterization and

- catalytic properties [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 275: 172–179.
- [31] RAMELI N, JUMBRI K, WAHAB R A, et al. Synthesis and characterization of mesoporous silica nanoparticles using ionic liquids as a template [J]. *Journal of Physics Conference Series*, 2018, 1123: 68–76.
- [32] ZHAO S, HE M, ZHOU Y M, et al. Synthesis of micro/mesoporous silica material by dual-template method as a heterogeneous catalyst support for alkylation [J]. *Rsc Advances*, 2015, 5 (36): 28124–28132.
- [33] ZHANG H Y, LIU S. Preparation of ordered mesoporous silica materials templated by ionic liquids in alkaline condition [J]. *Journal of Porous Materials*, 2019, 26(1): 1–6.

Preparation of mesoporous silica with piperidinium-based ionic liquid surfactant as templates

YANG Xuzhao^{1,2}, BAI Yarong¹, ZHANG Chenlong¹, LI Qing¹, WANG Jun^{1,2}

1. Zhengzhou Key Laboratory of Fine Chemicals, Zhengzhou 450001, China;

2. College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

Abstract: Ionic liquid surfactant N-hexadecyl-N-methylpiperidinium bromide ($[C_{16}MPip]Br$) was used as a template to prepare mesoporous silica with controllable morphology in alkaline medium via hydrothermal method. The influence of the $[C_{16}MPip]Br/TEOS$ and $NH_4OH/TEOS$ molar ratios, hydration temperature and calcination temperature on the synthesis of mesoporous silica were analyzed. Small angle X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption-desorption, Fourier transform infrared (FTIR) and transmission electron microscopy (TEM) were respectively employed to characterize the structure of prepared mesoporous silica. The results showed that the structure of mesoporous silica could be changed by the reaction conditions. Ordered mesoporous silica MCM-41 could be prepared with $[C_{16}MPip]Br$ as templates, and the specific surface area and pore diameter were about $1000\text{ m}^2/\text{g}$ and 2.5 nm when the molar ratio of $[C_{16}MPip]Br/TEOS$ and $NH_4OH/TEOS$ were 0.32 and 13, the hydration temperature was $25\text{ }^\circ\text{C}$, and the calcination temperature was $550\text{ }^\circ\text{C}$.

Key words: ionic liquid surfactant; mesoporous silica; template; hydrothermal method; calcination temperature

(责任编辑:吴晓亭 李晓峰)