

## 基于长链离子液体模板合成 Fe(Co,Ni)-MCM-48

刘龙江 王彤文\* 刘 玲 陈 琼 郭金亮 马子鹤

(云南师范大学化学化工学院, 昆明 650092)

**摘要:** 以两亲长链离子液体(氯化-1-十六烷基-3-甲基咪唑)为模板剂, 采用水热合成方法, 分别合成了含铁、钴和镍的立方介孔分子筛 MCM-48。通过 XRD、TEM、ICP-AES、FTIR、UV-Vis 和  $N_2$  吸附/脱附实验对其结构和形态进行了表征, 并考察了钴掺杂量和模板剂用量对合成立方相结构的影响。结果表明, 用该方法合成的试样具有较高的比表面积和规则的立方介孔孔道结构等特征; 相对于铁和镍的掺杂试样, 钴物种能以四面体的结构稳定地存在于立方介孔分子筛骨架中。

**关键词:** 离子液体模板; Fe(Co,Ni)-MCM-48; 合成

**中图分类号:** O613.72; O648

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-4861(2009)04-0693-07

## Synthesis of Fe-, Co- and Ni-Containing MCM-48 Using Long-Chain Ionic Liquid Template

LIU Long-Jiang WANG Tong-Wen\* LIU Ling CHEN Qiong GUO Jin-Liang MA Zi-He

(Department of Chemistry, Yunnan Normal University, Kunming 650092)

**Abstract:** The long-chain ionic liquid 1-hexadecyl-3-methylimidazolium chloride ( $C_{16}mimCl$ ) was used as the template to prepare Fe-, Co- and Ni-containing mesoporous silicas with a cubic MCM-48-type structure via a hydrothermal synthesis procedure. The samples were characterized by XRD, TEM, ICP-AES, FTIR, UV-Vis and  $N_2$  adsorption-desorption. The effect of the amount of Co salt and  $C_{16}mimCl$  in initial reaction mixture on the cubic mesostructure was discussed. The results show that the mesoporous materials obtained exhibit cubic  $Ia3d$  pore architectures, and are with high surface area and narrow pore size distribution. Co in the synthesis gel can be incorporated into the tetrahedral lattice site of mesoporous MCM-48, comparing with Fe- and Ni-doped samples.

**Key words:** ionic liquid template; Fe(Co, Ni)-MCM-48; synthesis

自 M41S 系列介孔分子筛问世以来<sup>[1]</sup>, 由于其高度有序排列的介孔结构、大的比表面积等特点, 在大分子物质反应的多相催化、吸附和分离等领域有潜在的应用价值, 引起了人们的极大关注。但纯硅 M41S 本身离子交换能力小, 酸含量和酸强度低, 而且不具备催化氧化反应能力, 将具有催化活性的过渡金属掺杂在介孔分子筛骨架中是赋予 M41S 系列介孔分子筛催化性能的重要手段。至今为止, 已有大量的研究将 Ti、V、Zr、Fe、Co、Ni、Sn 和 Cu 等多种元

素掺杂在各种硅基介孔结构中<sup>[2-6]</sup>, 并进行了改性和催化性能的研究。如含钴的 MCM-41 体系在无共还原剂存在的条件下能够催化氧气氧化苯乙烯生成环氧苯乙烯<sup>[7]</sup>。相对一维孔道结构的 MCM-41 来说, MCM-48 具有三维螺旋相孔道结构、良好的长程周期性和稳定骨架的结构特征<sup>[8]</sup>, 因而具有较好的水热稳定性和热稳定性, 在催化、分离和以其为宿主的组装方面有很广阔的应用前景<sup>[9]</sup>。近年来, 人们在含 Fe、Co 和 Ni 的 MCM-48 分子筛的研究方面也作了

收稿日期: 2008-12-22。收修改稿日期: 2009-02-05。

云南省自然科学基金重点项目(No.2003E0005Z)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: wtongw@126.com

第一作者: 刘龙江, 男, 26 岁, 硕士研究生; 研究方向: 胶体化学、多孔无机材料的制备及性能。

许多工作,如掺杂 Fe 的 MCM-48 在苯酚的氧化反应中表现出良好的催化特性<sup>[10]</sup>,含 Co 的 MCM-48 在对 CO<sub>2</sub> 乙烷重整反应有一定的活性,并伴有逆水煤气变换反应<sup>[11]</sup>。目前,在骨架中直接掺杂金属的介孔分子筛通常是利用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂来制备。尽管在这些掺杂型介孔材料的合成方面已经取得了一定的进展,但寻找性能优异的新型结构导向剂模板来优化掺杂型介孔材料仍然是值得探索的问题。

近年来,室温离子液体作为一种新型的绿色环保溶剂,在无机纳米材料的合成方面越来越受到人们的关注,尤其是以咪唑盐为亲水基的两亲长链离子液体在水溶液中显示出强烈的自组装能力,并在介孔材料的合成中表现出特有的模板功能<sup>[12]</sup>。例如,Adams 等<sup>[13]</sup>采用氯化-1-十六烷基-3-甲基咪唑(C<sub>16</sub>mimCl)为模板,首次合成了具有规则孔道排列的 MCM-41。我们随后的研究又发现采用相同的结构导向剂模板,通过水热合成方法,可以合成高度有序的 MCM-48<sup>[14]</sup>。然而,以离子液体为模板合成具有铁、钴和镍掺杂的立方介孔结构还未见报道。本文采用两亲长链离子液体(氯化-1-十六烷基-3-甲基咪唑)为模板剂,通过水热合成方法,在立方介孔材料 MCM-48 骨架的形成过程中直接掺杂 Fe、Co 和 Ni,并考察了 Co 离子掺杂量和离子液体模板剂的用量对所合成立方介孔相结构的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料及试剂

所有的试剂均为分析纯。1-甲基咪唑(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>)和 1-氯十六烷[CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>Cl]购自 ARÜS 公司;氯化-1-十六烷基-3-甲基咪唑(简称为 C<sub>16</sub>mimCl)的合成参考文献<sup>[15]</sup>的步骤进行。正硅酸乙酯(TEOS)、六水合硝酸钴[Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]、六水合硝酸镍[Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]和九水合硝酸铁[Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O]均购自中国医药集团上海化学试剂公司。

### 1.2 含 Fe、Co 和 Ni 的 MCM-48 分子筛的合成

采用水热合成制备含 Fe、Co 和 Ni 的 MCM-48 介孔材料。首先将 C<sub>16</sub>mimCl 和 NaOH 溶于蒸馏水并搅拌,然后向其中依次逐滴加入 TEOS 和分别要掺入的 Fe、Co 和 Ni 离子溶液(杂原子源应先配制成金属离子溶液),最终混合物的组成(物质的量的比)为 1.0 TEOS/0.01 M (NO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>·yH<sub>2</sub>O/0.272 C<sub>16</sub>mimCl/0.512 NaOH/55.77 H<sub>2</sub>O(M 分别对应于 Fe、Co 和 Ni)。将该

混合物于 45 °C 下搅拌 1 h 后并转移到以聚四氟乙烯为内衬的不锈钢高压釜中,于 100 °C 下晶化 3 d。晶化后的混合物通过过滤,并用蒸馏水洗涤,室温干燥 24 h,然后以 2 °C·min<sup>-1</sup> 的加热速率升温到至 550 °C 焙烧 5 h,即得到去除模板剂之后的掺杂型 MCM-48 产物。通过改变所掺入的 Co 盐量,使  $n(\text{Co})/n(\text{Si})$  比分别为 0.010、0.020、0.040 和 0.100,以探讨掺杂量对立方介孔相结构的影响;通过改变 C<sub>16</sub>mimCl 的用量,使  $n(\text{C}_{16}\text{mimCl})/n(\text{Si})$  比分别为 0.272、0.325、0.404 和 0.534,以考察模板剂用量对掺杂立方介孔相结构的影响。

### 1.3 样品的表征

XRD 测试在 Rigaku D/max 2200 型 X 射线粉末衍射仪上进行,测定条件为:Cu K $\alpha$  射线源( $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ),电压 40 kV,电流 30 mA,石墨单色器,扫描速度  $0.02^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ ,扫描范围  $2^\circ \sim 10^\circ$ ;采用日本 JEOL 公司 JEM-1011 型透射电子显微镜观察样品的介孔结构,加速电压为 100 kV,样品用乙醇分散后,取 1~2 滴悬浮液置于铜网上观测;样品的氮气吸附-脱附等温线和孔径分布测量使用 Micromeritics Tristar 3000 型自动比表面和孔隙率测定仪,样品分析前在 150 °C 预先脱气处理 12 h 以上,比表面积采用 BET(Brunauer-Emmett-Teller)方程计算,孔径分布根据 BJH(Barrett-Joyner-Halenda)公式计算;样品中的金属含量通过电感耦合等离子体发射光谱(ICP)测定,在 Optima 3300DV 型等离子体发射光谱仪上进行,样品在测定前用稀硝酸和少量氢氟酸完全溶解;漫反射光谱(DRS)测试在 Varian Cary 5000 型近红外-紫外-可见分光光度计上进行,以 BaSO<sub>4</sub> 作为参比,扫描范围 200~800 nm;红外分析(FTIR)测试采用 Thermo Nicolet AVATAR FT-IR 360 型红外光谱仪(KBr 压片)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

当初始反应混合物中  $n(\text{M})/n(\text{Si}) = 0.010$  (M=Fe, Co, Ni) 时,由等离子体发射光谱(ICP)测试给出焙烧后样品中 Fe、Co 和 Ni 在试样中所占的质量百分数分别为 2.54%、1.15% 和 0.92%。图 1 给出这些掺杂样品在焙烧后的 XRD 图。样品在  $2\theta$  为  $2.40^\circ \sim 2.54^\circ$  范围均出现 1 个较强的衍射峰,在  $2.7^\circ \sim 2.9^\circ$  范围显现 1 个肩峰,并在  $3.3^\circ \sim 5.5^\circ$  出现一系列显著的衍射群峰,表明这些材料具有有序的介观结构。其对应的

1/d 值相对比例约为  $3^{1/2}:2:7^{1/2}:8^{1/2}:10^{1/2}:11^{1/2}:12^{1/2}$ , 符合三维立方介观结构(空间群为  $Ia3d$ )的衍射峰(211), (220), (321), (400), (420), (332), (422)和(431)的特征, 与报道的用季铵盐表面活性剂为模板合成的纯硅 MCM-48 的衍射峰相一致<sup>[1]</sup>。相对于 Co-MCM-48 和 Ni-MCM-48, Fe-MCM-48 样品的(220)衍射峰和后续

的衍射群峰分辨率要略低。这种现象在由烷基季铵盐型表面活性剂合成 Fe 掺杂的 MCM-41 材料也可观察到<sup>[4]</sup>。表 1 给出了相应的晶胞参数值( $a_0 = d_{211}\sqrt{6}$ )。从表 1 可见, 相对于未掺杂金属的纯硅基 Si-MCM-48 样品(XRD 图见图 6), 掺杂金属后的样品其晶面距离和晶胞参数值均有增加。

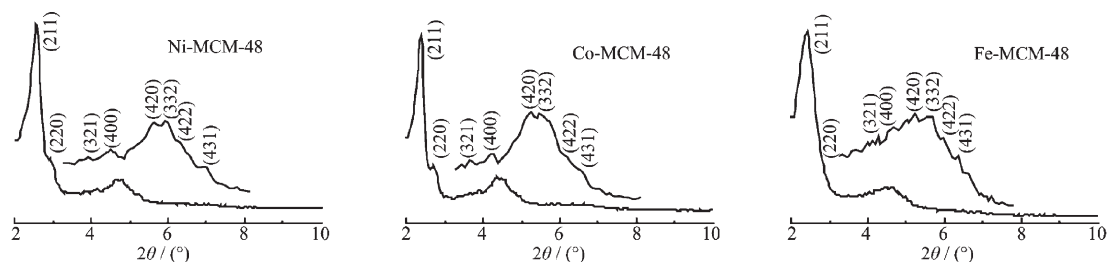


图 1 用  $C_{16}mimCl$  为结构导向剂制备的样品在焙烧后的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of calcined samples prepared by using  $C_{16}mimCl$  as the structure-directing agent

表 1 掺杂试样 M-MCM-48 在焙烧后的孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of calcined M-MCM-48

| Sample    | $n(M) / n(Si)^a$<br>(molar ratio) | M content <sup>b</sup> /<br>wt% | XRD $d_{211}$ /<br>nm | Unit-cell parameter <sup>c</sup> /<br>nm | BET surface area /<br>( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) | Pore diameter /<br>nm | Pore volume /<br>( $m^3 \cdot g^{-1}$ ) |
|-----------|-----------------------------------|---------------------------------|-----------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------|
| Si-MCM-48 | 0.000                             | 0.00                            | 3.447                 | 8.443                                    | 1250                                         | 2.62                  | 1.040                                   |
| Fe-MCM-48 | 0.010                             | 2.54                            | 3.730                 | 9.137                                    | 1042                                         | 3.00                  | 1.075                                   |
| Co-MCM-48 | 0.010                             | 1.15                            | 3.668                 | 8.985                                    | 1052                                         | 2.82                  | 0.640                                   |
| Ni-MCM-48 | 0.010                             | 0.92                            | 3.478                 | 8.520                                    | 1121                                         | 2.51                  | 1.290                                   |

<sup>a</sup> Molar ratio of  $n(M)/n(Si)$  in the initial synthesis solution;

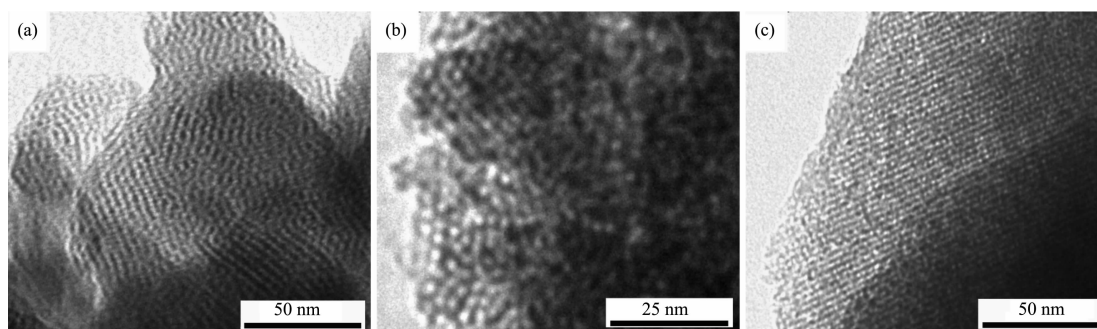
<sup>b</sup>  $M(M=Fe, Co, Ni)$  content in calcined samples as measured by ICP;

<sup>c</sup> Unit cell parameter values calculated using  $a_0 = d_{211}\sqrt{6}$ .

## 2.2 TEM 分析

图 2 为焙烧后 Fe-MCM-48 在[111](图 2a)、Co-MCM-48 在[110](图 2b)和 Ni-MCM-48 在[100](图 2c)方向上的 TEM 照片, 从图 2 可以看出, 所合成的样

品具有高度有序的三维孔道排列结构。这种影像图与用季铵盐表面活性剂为模板合成的纯硅 MCM-48 的影像图相似<sup>[8,16]</sup>。



(a) Fe-MCM-48; (b) Co-MCM-48; (c) Ni-MCM-48

图 2 用  $C_{16}mimCl$  为结构导向剂制备的样品在焙烧后的 TEM 影像图

Fig.2 TEM images of calcined samples prepared by using  $C_{16}mimCl$  as the structure-directing agent

## 2.3 吸附/脱附等温线及孔分布

图 3 为由  $C_{16}mimCl$  为结构导向剂制备的样品

在焙烧后的  $N_2$  吸附-脱附等温线及其脱附孔径分布图。等温线均呈现典型的 IV 型吸附-脱附曲线, 在相

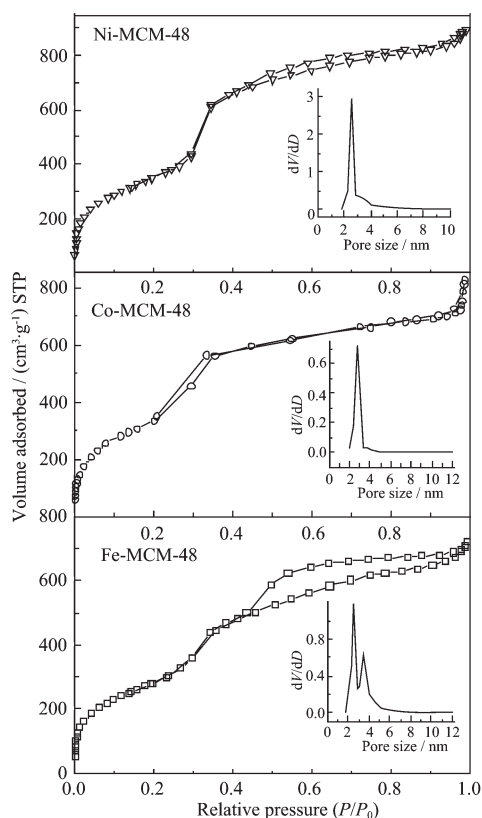


图 3 用  $C_{16}mimCl$  为结构导向剂制备的样品在焙烧后的  $N_2$  吸附-脱附等温线和孔径分布图(插图)

Fig.3  $N_2$  adsorption-desorption isotherms and pore size distribution(inset) of calcined samples prepared by using  $C_{16}mimCl$  as the structure-directing agent

对压力  $P/P_0=0.2\sim0.4$  范围均出现一个明显的突跃,这是由于毛细凝聚作用在介孔孔道内的  $N_2$  充填所致。其中,Fe-MCM-48 样品在相对高压范围( $P/P_0>0.43$ )伴随一个明显的滞后环并出现双孔道结构,这种现象或许是由那些试样的细颗粒的边界在临近有序区域之间形成的小空穴所引起,Schumacher 等也在一些纯 MCM-48 材料中观察到类似的滞后环,并将其归结为一种二级孔结构充填<sup>[7]</sup>。按照 BJH 模型计算,3 个掺杂样品的脱附孔分布较窄,并具有较高的 BET 比表面积。相应的平均孔径和 BET 比表面积分别列入表 1 中。从表 1 中可见,由于杂原子的掺入,立方介孔的孔径变大。

## 2.4 FTIR 分析

图 4 给出了由  $C_{16}mimCl$  为结构导向剂制备的纯 Si-MCM-48 和分别掺杂 Fe、Co、Ni 的样品在焙烧后的红外光谱图。由图可知,样品均在  $1085\text{ cm}^{-1}$  附近出现较强的吸收峰,这可归属于 MCM-48 骨架中硅氧四面体的反对称伸缩振动;在  $805\text{ cm}^{-1}$  左右出

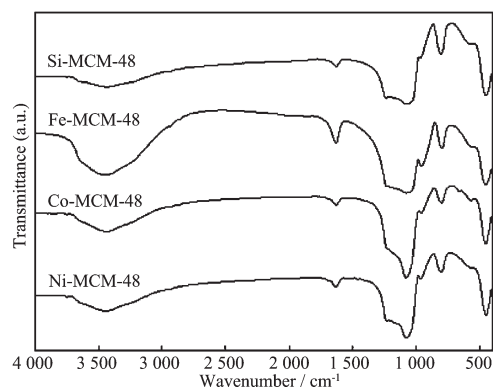


图 4 用  $C_{16}mimCl$  为结构导向剂制备的样品在焙烧后的红外光谱图

Fig.4 IR spectra of calcined samples M-MCM-48

现的吸收峰为硅氧四面体的对称伸缩振动; $474\text{ cm}^{-1}$  附近的振动峰对应于 Si-O 键的弯曲振动。Fe-、Co-、Ni-MCM-48 试样在约  $969\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰略强于 Si-MCM-48,这可能是由于杂原子进入晶格之中引起的变化所致。这一点可在样品的漫反射紫外-可见光谱中得到进一步证实。

## 2.5 UV-Vis 分析

为了研究所掺杂金属在 MCM-48 材料中的配位环境,采用漫反射紫外-可见光谱对样品进行了分析。图 5 为由  $C_{16}mimCl$  为结构导向剂制备的掺杂样品和纯 Si-MCM-48 样品在焙烧后的漫反射紫外-可见光谱图。由图 5 可见,纯硅 MCM-48 在  $300\sim800$

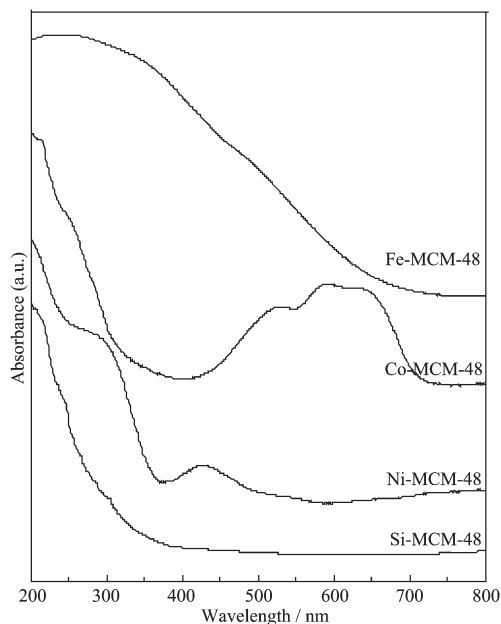


图 5 样品在焙烧后的漫反射紫外-可见光谱

Fig.5 Diffuse reflectance UV-Vis spectra of calcined samples

nm 无任何吸收。而 Fe-MCM-48 样品在 237 nm 处有一较宽的吸收谱带,这可能来源于分子筛中 Fe 的两种存在形式:在 200~300 nm 范围的强吸收峰可归属于在  $(\text{FeO})_4$ -四面体环境中孤立态  $\text{Fe}^{3+}$  的电子跃迁吸收<sup>[18]</sup>,在 300~600 nm 范围的弱吸收峰与  $d-d$  跃迁或存在低聚集态的  $(\text{FeO})_n$  物种有关<sup>[19]</sup>,由此可以推断有部分 Fe 原子进入了分子筛骨架,并有部分 Fe 以氧化物的形式沉积在骨架外。对于处于  $T_d$  场中的高自旋 Co(II)基态电子能级与第一激发态能级间的  $d-d$  电子跃迁分布在 500~650 nm 范围内,因动态 Jahn-Teller 效应完全解除  $^4T_1$  ( $^4P$ ) 简并态,谱带分裂为 520、590 和 640 nm 左右三重峰, $T_d$  场中高自旋 Co(III)的基态为 5E,在紫外-可见区的电子能级跃迁因自旋禁阻而很难发生,其电荷跃迁在 300~420 nm 则较强<sup>[20]</sup>。从图 5 可见,Co-MCM-48 样品仅在 520、590 和 643 nm 等处出现吸收峰,证明该样品中只含有四面体的 Co(II)<sup>[7,21,22]</sup>,在 300 和 400 nm 没有吸收峰,说明不存在 Co(III)和负载在 MCM-48 表面的 Co<sup>[21]</sup>。在紫外和可见光范围,由于  $d-d$  跃迁,Ni 的不同存在形式具有不同的吸收光谱特征。根据 NiO 的吸收光谱,典型的八面体 Ni 在 340、410 和 710 nm 附近出现 3 个吸收峰,而由  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  光谱可见,四面体 Ni 具有相似的光谱,但相比于八面体 Ni,其 710 nm 的吸收峰向低波长方向推移至 650 nm 处<sup>[23]</sup>。由图 5 可见,所制备的 Ni-MCM-48 样品没有出现明显的 710 或 650 nm 处的吸收峰,仅在 288 和 420 nm 处出现吸收峰,可能是以一种非典型的八面体 Ni 形式存在,由于谱带的分裂及 MCM-48 内部结构的复杂性,这种 Ni-MCM-48 仅在 288 和 420 nm 附近的吸收峰的具体归属及配位环境之间的对应关系目前尚不清楚。

## 2.6 不同 $n(\text{Co})/n(\text{Si})$ 比对产物介孔结构的影响

以 Co-MCM-48 为例,通过改变在初始混合物中的  $n(\text{Co})/n(\text{Si})$  比,探讨了掺杂量对方介孔相结构的影响。图 6 为初始混合物中  $n(\text{Co})/n(\text{Si})$  比分别为 0.00、0.010、0.020、0.040 和 0.100 时合成的试样在焙烧后的 XRD 衍射图。由图 5 可看出,纯 Si 和  $n(\text{Co})/n(\text{Si})=0.010$  ( $w_{\text{Co}}=1.15\%$ ) 的试样均出现典型的 MCM-48 特征衍射峰,随着掺杂量的增加,衍射图渐渐趋于非典型化(如  $n(\text{Co})/n(\text{Si})=0.10$ ,  $w_{\text{Co}}=7.12\%$ )。说明有序度下降。当  $n(\text{Co})/n(\text{Si})$  大于 0.100 时基本上得不到典型的立方相结构产物。同时,从图中可以看到,随着掺杂量的增加,其衍射峰的  $2\theta$  值向低角度偏移,

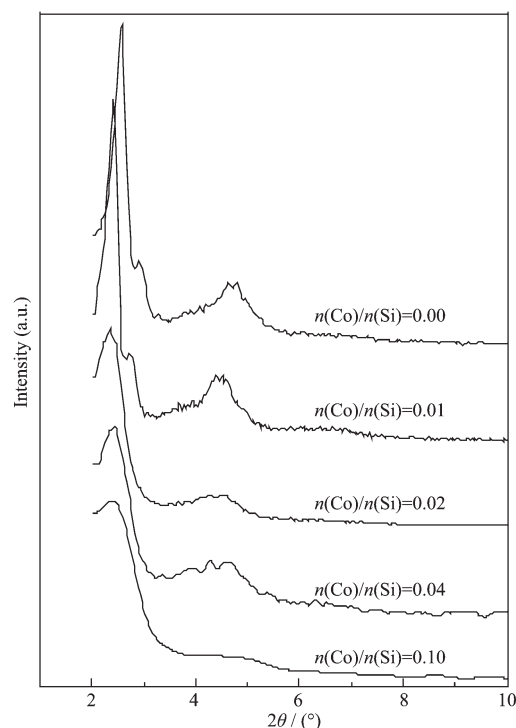


图 6 不同  $n(\text{Co})/n(\text{Si})$  比下合成的样品在焙烧后的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of calcined samples with different ratios of  $n(\text{Co})/n(\text{Si})$

晶胞参数增大(从纯硅试样的 8.443 nm 到  $n(\text{Co})/n(\text{Si})=0.100$  时的 9.35 nm),这可能与  $\text{Co}^{3+}$  的离子半径比  $\text{Si}^{4+}$  的离子半径大有关,随着 Co 量的引入,在 Si-O 体的骨架结构中将增加一些缺陷位和键的扭曲程度,这种现象在用季铵盐表面活性剂为模板合成不同掺杂 Co 量的 MCM-41 材料时也可观察到<sup>[24]</sup>。

## 2.7 不同 $n(\text{C}_{16}\text{mimCl})/n(\text{Si})$ 比对产物介孔结构的影响

图 7 为初始混合物中  $n(\text{C}_{16}\text{mimCl})/n(\text{Si})$  比分别为 0.272、0.325、0.404 和 0.534 时合成的试样(初始混合物中  $n(\text{Co})/n(\text{Si})$  比均为 0.010)在焙烧后的 XRD 衍射图。由图 7 可看出, $n(\text{C}_{16}\text{mimCl})/n(\text{Si})$  比在 0.272~0.534 范围内均可出现 MCM-48 的特征衍射峰,随着  $n(\text{C}_{16}\text{mimCl})/n(\text{Si})$  比的增加,其相结构表现出从一种高度有序的典型立方相结构(如  $n(\text{C}_{16}\text{mimCl})/n(\text{Si})=0.325$ )向非典型化(如  $n(\text{C}_{16}\text{mimCl})/n(\text{Si})=0.534$ )的过渡。这些结果说明,在合成 Co-MCM-48 相结构时,两亲长链离子液体  $\text{C}_{16}\text{mimCl}$  可在一定浓度范围内表现出相应的自组装能力。

对于介孔结构的形成,Stucky 等<sup>[25]</sup>在深入研究的基础上提出广义液晶模板机理,该机理认为:表面

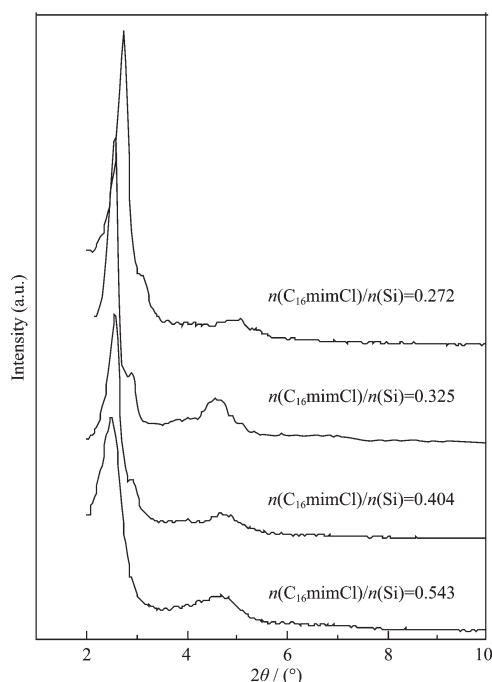


图 7 不同  $n(\text{C}_{16}\text{mimCl})/n(\text{Si})$  比下合成的样品在焙烧后的 XRD 图

Fig.7 XRD patterns of calcined samples with different ratios of  $n(\text{C}_{16}\text{mimCl})/n(\text{Si})$

活性剂分子与无机物种之间靠协同模板作用成核形成液晶,发展成为介观结构。对于两亲长链离子液体  $\text{C}_{16}\text{mimCl}$ , 其分子结构上有带正电荷的咪唑头基 ( $\text{S}^+$ ), 可以通过静电相互作用与带负电的低寡聚的硅酸根 ( $\text{I}^-$ ) 相互作用, 形成  $\text{S}^+\text{I}^-$  型的有机-无机介孔相结构。 $\text{C}_{16}\text{mimCl}$  具有一个带有共轭效应的咪唑亲水大头基, 其正电荷可以很好地分布在咪唑环上, 因此, 由  $\text{C}_{16}\text{mimCl}$  分子组装形成的胶团具有更佳的电荷分散效应, 可引起低寡聚的  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  和  $\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$  的负电荷分散, 这使得  $\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$  易于与  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  化合形成  $\text{O-Si-O-Co-O-Si-O}$  键。另一方面, 离子液体有很低的表面张力, 可以使无机物的成核率较高, 可以得到较为细小分散的粒子, 这对于杂原子在溶胶-凝胶过程的掺杂也是有利的。此外, 两亲长链离子液体  $\text{C}_{16}\text{mimCl}$  具有较强的溶解能力, 可以在室温下快速溶解于水中, 能与掺杂介孔相的前驱物形成稳定、均一的溶液, 在凝胶和离子液体之间没有明显的相界面, 这对掺杂介孔产物的形成有利。

### 3 结 论

以两亲长链离子液体(氯化-1-十六烷基-3-甲基咪唑)为模板剂, 通过水热合成方法制备出具有高比

表面积含 Fe、Co 和 Ni 的介孔分子筛 MCM-48。由于杂原子的掺入, 立方介孔的孔径变大。通过紫外漫反射光谱发现, 在分子筛骨架中当钴含量低 ( $n(\text{Co})/n(\text{Si})=0.010$ ) 时, 只有四面体结构存在, 钴在 Co-MCM-48 介孔分子筛骨架中相对比较稳定。

### 参考文献:

- [1] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. *Nature*, **1992**, **359**:710~712
- [2] Corma A. *Chem. Rev.*, **1997**, **97**:2373~2419
- [3] Tuel A. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1999**, **27**:151~169
- [4] Parvulescu V, Su B L. *Catal. Today*, **2001**, **69**:315~322
- [5] ZHANG Ji-Long(张继龙), SUN Xue-Zheng(孙学政), LI Rui-Feng(李瑞丰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(8):1525~1529
- [6] Kong Y, Hou W H, Yan Q J, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, **14**(8):816~820
- [7] Tang Q H, Zhang Q H, Wang Y, et al. *J. Catal.*, **2005**, **230**(2):384~397
- [8] Alfredsson V, Anderson M W. *Chem. Mater.*, **1996**, **8**:1141~1146
- [9] Lee J W, Yoon S H, Hyeon T H, et al. *Chem. Commun.*, **1999**, 2177~2178
- [10] Zhao W, Luo Y F, Li Q Z, et al. *Catal. Lett.*, **2001**, **73**:199~202
- [11] LI Ya-Nan(李亚男), GUO Xiao-Hong(郭晓红), CHENG Tie-Xin(程铁欣), et al. *Chinese J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2005**, **26**(7):591~596
- [12] Antonietti M, Kuang D B, Smarsly B, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, **43**:4988~4992
- [13] Adams C J, Bradley A E, Seddon K R. *Aust. J. Chem.*, **2001**, **54**:679~681
- [14] Wang T W, Kaper H, Antonietti M, et al. *Langmuir*, **2007**, **23**:1489~1495
- [15] Seddon K R, Stark A, Torres M J. *Pure Appl. Chem.*, **2000**, **72**:2275~2287
- [16] Romero A A, Alba M D, Zhou W, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, **101**:5294~5300
- [17] Schumacher K, Ravikovitch P, Du Chesne A, et al. *Langmuir*, **2000**, **16**:4648~4654
- [18] Inui T, Nagata H, Inoue M J. *J. Catal.*, **1993**, **139**:482~489
- [19] Bordiga S, Buzzoni R, Geobaldo F, et al. *J. Catal.*, **1996**, **158**:486~501
- [20] WANG Ya-Jun(王亚军), TANG Xiang-Hai(唐祥海), PAN Lü-Rang(潘履让), et al. *Chem. J. Chin. Uni. (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2000**, **21**(7): 999~1004

- 
- [21]Lim S, Ciuparu D, Haller G, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**(40):11048~11056
- [22]Verberckmoes A A, Uytterhoeven M G, Schoonheydt R A. *Zeolites*, **1997**,**19**(223):180~189
- [23]Yang Y, Lim S, Haller G, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**(12):5927~5935
- [24]Vrålstad T, Glomm W R, Rønning M, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**:5386~5394
- [25]Huo Q S, Margolese D I, Ciesla U, et al. *Nature*, **1994**,**368**:317~321