

• 研究简报 •

## 缓冲体系中高热和水热稳定性的 MCM-48 介孔分子筛的合成

孔令东<sup>a</sup> 刘 苏<sup>b</sup> 颜学武<sup>a</sup> 贺鹤勇<sup>a</sup> 李全芝<sup>\*,a</sup>

(<sup>a</sup> 复旦大学化学系和上海市分子催化及创新材料实验室 上海 200433)

(<sup>b</sup> 复旦大学环境科学与工程系 上海 200433)

**摘要** 利用混合阳离子-非离子表面活性剂为模板剂在缓冲体系中成功地合成出具有高热和水热稳定性的 MCM-48 介孔材料. 通过 XRD, N<sub>2</sub> 吸附-脱附, <sup>29</sup>Si MAS NMR 和 <sup>31</sup>P MAS NMR 等手段对样品进行了表征. 结果表明, 合成的 MCM-48 材料具有高的比表面积和高度有序的孔道系统. 样品在空气中于 900 °C 下焙烧 15 h 和在 600 °C 100% 水蒸气下处理 8~10 h, 仍能保持良好的立方孔道结构, 显示很高的热稳定性和极好的水热稳定性.

**关键词** 缓冲体系; MCM-48; 混合表面活性剂; 介孔材料

## Synthesis of Highly Thermally and Hydrothermally Stable MCM-48 in Buffer Solution

KONG, Ling-Dong<sup>a</sup> LIU, Su<sup>b</sup> YAN, Xue-Wu<sup>a</sup> HE, He-Yong<sup>a</sup> LI, Quan-Zhi<sup>\*,a</sup>

(<sup>a</sup> Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

(<sup>b</sup> Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433)

**Abstract** Mesoporous MCM-48 with high thermal and hydrothermal stability has been successfully synthesized in buffer solution by mixed cationic-nonionic surfactant templating pathway. The synthesized material was characterized by XRD, N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms, <sup>29</sup>Si and <sup>31</sup>P MAS NMR. The characteristic results showed that the MCM-48 material possessed high specific surface areas and well-ordered channel systems. The MCM-48 sample treated with 100% steam at 600 °C for 8~10 h or calcined in air at 900 °C for 15 h could still retain its cubic structure, indicating that the sample has high thermal and hydrothermal stability.

**Keywords** buffering system; MCM-48; mixed surfactant; mesoporous material

MCM-48 是 20 世纪 90 年代初出现的一类新型无机介孔材料 M41S 系列中的一员, 它的 *Ia3d* 结构比六方相、一维孔道系统的 MCM-41 的 *p6m* 结构具有更高的结构对称性. 同时 MCM-48 拥有两条相互独立的双连续螺旋形的三维孔道系统, 具有良好的传输性能, 因而人们积极探索了其在手性催化、大分子吸附和分离、功能高分子复合物的组装、非线性光学材料、介电材料、介孔金属、介孔氧化物以及介孔碳的制备和各种其它纳米

材料的合成等方面的应用, 显示出广阔的潜在的应用前景. 但是, 以中间相形式存在的 MCM-48 是在六方相(或无序中间相)向更稳定的层状相转变的过程中形成的, 因此动力学的控制合成被认为是造成 MCM-48 的合成困难的诸多原因中的一个主要原因<sup>[1]</sup>. 在通常情况下, 使用单一的季铵盐型阳离子表面活性剂合成 MCM-48 的条件比较苛刻、相区比较窄, 模板剂用量较大 (CTAB/SiO<sub>2</sub>=0.55~1.5), 为此人们一直在寻求一种有

\* E-mail: qzli@fudan.edu.cn; Fax: +86-21-6510-4949.

Received September 28, 2004; revised January 17, 2005; accepted March 8, 2005.

国家自然科学基金(No. 20303005)资助项目.

效的合成 MCM-48 的方法. 采用混合阳离子-非离子表面活性剂为模板剂的合成方法就是一例<sup>[1-5]</sup>. 另一方面, 尽管人们在合成全硅 MCM-48 介孔分子筛的基础上, 各种金属掺杂的 MCM-48 也相继合成, 如 Al, Fe, Cu, Ti, Cr 等, 但水热稳定性较差是其投入应用所面临的一大难题. 合成高热和高水热稳定性的 MCM-48 到目前为止仍然是一种挑战, 人们为此作出了艰苦的努力. 常见的一些较为成功的提高介孔分子筛材料水热稳定性的尝试主要有: (1)添加无机盐或有机盐; (2)增加壁厚; (3)后合成水热重构; (4)不同温度段焙烧; (5)提高孔壁的聚合度; (6)表面硅烷化; (7)直接合成或枝接改性引入杂原子进入骨架; (8)含氟表面活性剂下的高温合成; (9)高压合成; (10)骨架引入沸石次级结构单元等. 然而在上述各种方法中用于改善介孔分子筛 MCM-48 材料的水热稳定性的报道不多. 如 Ryoo 和他的合作者<sup>[6,7]</sup>报道了通过在合成过程中直接添加盐或在盐溶液中后处理合成的 MCM-48, 以此来提高 MCM-48 的水热稳定性; Vansant 等<sup>[8]</sup>和 Xia 等<sup>[9]</sup>分别报道了枝接 V 的 MCM-48 材料和含铝 MCM-48 材料的水热稳定性的情况; 王树国等<sup>[10]</sup>报道了 MCM-48 的高压合成. 尽管上述报道的方法在一定程度上提高了 MCM-48 材料的水热稳定性, 但结果仍不尽人意. 考虑到在影响 MCM-48 形成的诸多因素中一个很重要的因素是合成体系的 pH, 因此在这里, 我们引入一种新的手段, 即通过缓冲溶液来自动调控合成体系的 pH 变化, 并借助既经济又环境友好的混合阳离子-非离子表面活性剂为模板剂的 MCM-48 的高效合成方法<sup>[1-5]</sup>, 从而极大提高了 MCM-48 的热和水热稳定性, 对 MCM-48 的工业化生产和应用具有十分重要的意义.

## 1 实验部分

### 1.1 缓冲溶液的配制

将一定量的  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  和一定量的氢氧化钠溶于适量水中配成 pH 为 11.8 的缓冲溶液.

### 1.2 介孔分子筛的组装

称取一定量的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和一定量的聚乙二醇辛基苯基醚(OP-10)溶于适量的缓冲溶液中, 在搅拌下加入水玻璃( $\text{Na}_2\text{O}$ : 7.4%,  $\text{SiO}_2$ : 25.4%), 搅拌 1 h 后得到混合均匀的起始凝胶. 反应混合物的摩尔组成为:  $1.0\text{SiO}_2 : 0.12\text{CTAB} : 0.04\text{OP-10} : 0.35\text{Na}_2\text{O} : 0.025\text{P}_2\text{O}_5 : 58\text{H}_2\text{O}$ . 将此起始凝胶装入不锈钢反应釜中, 在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  下静置反应 48 h. 晶化结束后, 固体产物经冷却、洗涤和干燥得合成产物(命名为 BS-MCM-48). 此固体产物先在  $\text{N}_2$  流下于  $550\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧 1 h, 然后在空气气氛中于同样温度再焙烧 5 h 得到焙烧样品 BS-MCM-

48-1. 该焙烧样品的一部分再在空气中  $650\text{ }^\circ\text{C}$  下焙烧 2 h 得焙烧样品 BS-MCM-48-2, 并对 BS-MCM-48-2 样品进行相应的热和水热稳定性考察.

作为对比样, 使用去离子水合成的样品(命名为 DW-MCM-48)按照文献[2]进行, 其它处理过程均在相同条件下进行.

### 1.3 表征仪器及条件

粉末 X 射线衍射(XRD)在 Rigaku D/Max-IIA X 光衍射仪进行, Cu 靶  $\text{K}\alpha$  线, Ni 滤光片, 在管压 30 kV, 管流 20 mA 下扫描. 样品的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线在 Micromeritics Tristar 3000 系统液氮温度( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ )下测定.  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 和  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 谱的测定在 Bruker DSX-300 Spectrometer 上进行.

考察热稳定性的具体条件是: 首先将管式炉在空气气氛中升温至  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , 然后将样品放入管式炉中静态焙烧. 其间每隔一定时间快速取样一次, 取出的样品作 XRD 表征.

考察水热稳定性的具体条件是: 首先将装有长石英管的管式炉倾斜一定角度放置, 将较高的一端与水蒸汽发生器相连接, 另一端接一橡皮管通到室外. 然后通入水蒸汽并把管式炉升温至  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , 再将放有样品的瓷舟置于管式炉中恒温区进行水热处理. 其间也是每隔一定时间快速取样一次, 取出的样品作 XRD 表征.

## 2 结果和讨论

图 1 为合成样品和对照样品的 XRD 谱图. 从图中可见, 样品 BS-MCM-48 的 XRD 图(图 1a)具有 MCM-48 介孔分子筛典型的特征衍射峰, 这与文献[11]报道的纯硅 MCM-48 图谱一致, 其特征衍射峰 211, 220, 400, 420, 332, 431 也清晰可见, 表明该样品具有极好的结构有序性. 焙烧样品 BS-MCM-48-1(图 1b)和 BS-MCM-48-2(图 1c)仍然保持了 MCM-48 的立方结构. 由公式  $a_0 = d_{211} \cdot 6^{1/2}$  计算各样品的晶胞参数可知, BS-MCM-48 和 BS-MCM-48-1 的  $a_0$  分别为 9.89 和 9.31 nm,  $550\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧后晶胞收缩约 5.9%; 而对照样品 DW-MCM-48 和 DW-MCM-48-1 的  $a_0$  分别为 9.55 和 8.91 nm,  $550\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧后晶胞收缩约 6.7%. 显然在缓冲体系中合成的样品焙烧时孔道的收缩稍小, 推测其孔径也将会比未在缓冲体系中合成的样品来得大. 对于样品 BS-MCM-48-2 来说, 在空气中于  $900\text{ }^\circ\text{C}$  下焙烧 15 h 仍然具有极好的 MCM-48 介孔分子筛的特征衍射峰(图 2), 这表明合成的 MCM-48 结构稳定, 具有很高的热稳定性. 同时该样品在  $600\text{ }^\circ\text{C}$  100%水蒸气中处理 8~10 h, 仍能保持良好的立方孔道结构(图 3a, 3b, 3c), 显示极好的水热稳定

性. 而对比焙烧样品 DW-MCM-48-2 在同样条件下水热处理 3 h, 其立方介孔结构就已被完全破坏(图 3d).

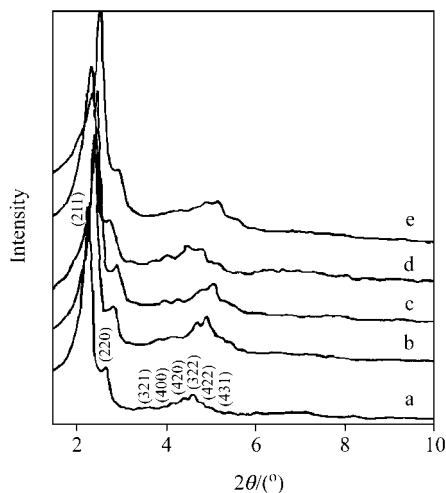


图 1 不同的 MCM-48 样品的 XRD 谱图

Figure 1 XRD patterns of the different MCM-48 samples

(a) BS-MCM-48; (b) BS-MCM-48-1; (c) BS-MCM-48-2; (d) DW-MCM-48; (e) DW-MCM-48-1

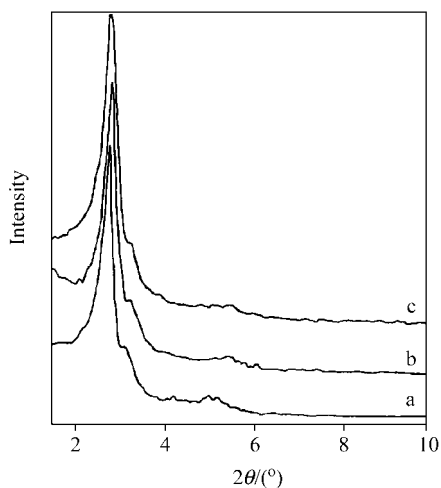


图 2 BS-MCM-48-2 样品在空气中 900 °C 焙烧不同时间后的 XRD 谱图

Figure 2 XRD patterns of BS-MCM-48-2 after calcination in air at 900 °C for different time

(a) 6 h; (b) 10 h; (c) 15 h

BS-MCM-48-1 样品的  $N_2$  的吸附-脱附实验表明, 吸附-脱附等温线为典型的 IV 型等温线, 等温线在相对压力  $p/p_0=0.24\sim 0.36$  之间呈现的脱附支与吸附支台阶陡峭, 表明其孔径均一. 这与 XRD 图显示较多的精细衍射峰的结果相一致. 实验结果同时表明样品 BS-MCM-48-1 具有大的 BET 比表面积( $1241\text{ cm}^2/\text{g}$ )和大的孔容( $1.38\text{ cm}^3/\text{g}$ ). 这可与相应的对比样品 DW-MCM-48-1 的 BET 比表面积( $1206\text{ cm}^2/\text{g}$ )和孔容( $1.46\text{ cm}^3/\text{g}$ )相比拟. 而 BS-MCM-48-1 样品的孔径( $2.67\text{ nm}$ )略大于 DW-

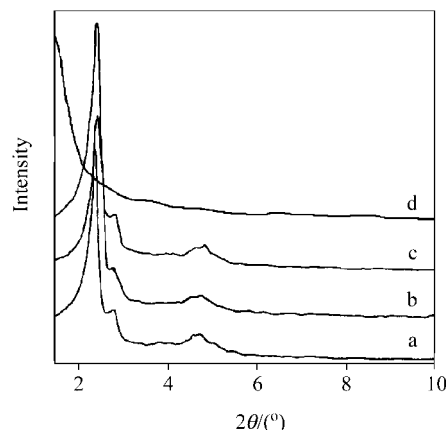


图 3 样品 600 °C 100% 水蒸汽处理不同时间后的 XRD 谱图  
Figure 3 XRD patterns of samples after treatments of 600 °C with 100% water steam for different time

BS-MCM-48-2: (a) 4 h, (b) 6 h, (c) 8 h; DW-MCM-48-2: (d) 3 h

MCM-48-1 样品的孔径( $2.39\text{ nm}$ ), 这与上面的推测一致.

BS-MCM-48-2 样品的  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 谱分峰结果表明其  $Q^4/Q^3=3.15$ , 高于相应的焙烧样品 DW-MCM-48-2 的 2.17 值, 说明前者聚合程度更高, 孔壁结构更完善. 同时样品 BS-MCM-48 的  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 谱结果表明样品中未发现有  $^{31}\text{P}$  的核磁共振信号. 这说明磷既未进入介孔骨架, 也未进入介孔孔道.

在介孔分子筛 MCM-48 的形成过程中, 合成体系的 pH 会发生相应的变化<sup>[1,3,12,13]</sup>. Kevan 等<sup>[13]</sup>从实验结果分析认为 MCM-48 的形成伴随着“酸”的消耗, 从而引起合成体系的 pH 逐渐升高, 直至完全转化为 MCM-48 时达到最大. 而这种 pH 的升高又是引起产物由立方相向层状相转变的一个主要推动力<sup>[1]</sup>. 伴随着体系的 pH 升高后, 立方相向层状相转变. 而在立方相向层状相转变的过程中, 溶液的 pH 又逐渐降低. 因此, 从反应动力学角度来看, 通过加酸调节体系的 pH 无疑是一种很有效的抑制这种转变而用来合成 MCM-48 的方法<sup>[1,3,5,12-15]</sup>, 并可促进硅物种的进一步的缩聚, 有助于提高 MCM-48 的合成产率及其水热稳定性<sup>[3,5,12]</sup>. 但这样的方法若用于单一阳离子表面活性剂为模板剂的合成体系, 则会因加酸过程中生成六角相或无序介孔相的沉淀而使合成的 MCM-48 产物不纯. 而若用于混合阳离子-非离子表面活性剂为模板剂的合成体系, 控制适宜的 pH, 不仅可抑制立方相向层状相的转变, 而且还可增加产率和产物纯度<sup>[1]</sup>, 但操作步骤往往因多次的加酸调节而明显增加. 从文献[13]提供的相转变过程中溶液 pH 变化来看, 其变化幅度不大, 为 0.2 左右, 故选择适当的缓冲溶液完全可以缓冲这种变化, 并简化操作. 由此也不难看出, 选用一定 pH 的缓冲溶液来合成 MCM-48, 缓冲溶液不仅为立方相 MCM-48 提供了一个适宜形

成的 pH, 而且其缓冲作用也起到了一种类似在晶化过程中加酸调节体系 pH 的作用, 使体系的 pH 几乎保持不变, 抑制了立方相向层状相的转变, 有利于硅物种进一步聚合和样品的晶化, 使得 MCM-48 骨架的交联程度增强, 焙烧时孔道收缩程度减小, 从而造成在缓冲体系中合成的样品的晶胞参数和孔径都要比对照样品来得稍大. 更完善的孔壁结构、更高的晶化程度必将赋予样品更高的热和水热稳定性. 这将为介孔分子筛 MCM-48 的实际应用带来一定的希望.

## References

- 1 Ryoo, R.; Joo, S. H.; Kim, J. M. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7435.
- 2 Zhao, W.; Yao, J.-D.; Huang, X.-D.; Li, Q.-Z. *Chin. Sci. Bull.* **2001**, *46*, 1436.
- 3 Zhai, S.-R.; Pu, M.; Zhang, Y.; Wu, D.; Sun, Y.-H. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2003**, *19*, 167 (in Chinese).  
(翟尚儒, 蒲敏, 张晔, 吴东, 孙予罕, 物理化学学报, **2003**, *19*, 167.)
- 4 Zhai, S.-R.; Pu, M.; Zhang, Y.; Wu, D.; Sun, Y.-H. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2002**, *18*, 1081 (in Chinese).  
(翟尚儒, 蒲敏, 张晔, 吴东, 孙予罕, 无机化学学报, **2002**, *18*, 1081.)
- 5 Zhai, S.-R.; Zhang, Y.; Wu, D.; Sun, Y.-H. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 345 (in Chinese).  
(翟尚儒, 张晔, 吴东, 孙予罕, 化学学报, **2003**, *61*, 345.)
- 6 Jun, S.; Kim, J. M.; Ryoo, R.; Ahn, Y.-S.; Han, M.-H. *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *41*, 119.
- 7 Kim, J. M.; Kim, S. K.; Ryoo, R. *Chem. Commun.* **1998**, 259.
- 8 Van Der Voort, P.; Baltes, M.; Vansant, E. F. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10102.
- 9 Xia, Y. D.; Mokaya, R. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6954.
- 10 Wang, S.-G.; Wu, D.; Sun, Y.-H.; Zhong, B.; Deng, F.; Yue, Y.; Luo, Q. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2001**, *17*, 659 (in Chinese).  
(王树国, 吴东, 孙予罕, 钟炳, 邓风, 岳勇, 罗晴, 物理化学学报, **2001**, *17*, 659.)
- 11 Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992**, *359*, 710.
- 12 Ryoo, R.; Kim, J. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 711.
- 13 Xu, J.; Luan, Z. H.; He, H. Y.; Zhou, W. Z.; Kevan, L. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3690.
- 14 Wang, S.-G.; Wu, D.; Sun, Y.-H.; Zhong, B. *Acta Chim. Sinica* **2001**, *59*, 1150 (in Chinese).  
(王树国, 吴东, 孙予罕, 钟炳, 化学学报, **2001**, *59*, 1150.)
- 15 Wang, S.-G.; Wu, D.; Sun, Y.-H.; Zhong, B. *Mater. Res. Bull.* **2001**, *36*, 1717.

(A0409289 LI, L. T.; FAN, Y. Y.)