

# 提高 MCM-48 中孔分子筛 稳定性技术研究进展

陈琼霞, 李湘祁, 汤德平

(福州大学材料科学与工程学院, 福建 福州 350002)

**摘要:**立方相 MCM-48 中孔分子筛在吸附、催化、分离、制备先进性材料等领域具有潜在的应用,但是和微孔分子筛相比,它的稳定性却不够高,也正是这一缺点大大限制了它的应用。综述了近年来提出的各种提高 MCM-48 中孔分子筛稳定性的方法,分析了各种方法的机理和特点,并指出该研究领域的发展趋势。

**关键词:**MCM-48; 分子筛; 水热稳定性; 热稳定性

**中图分类号:**TQ426

**文献标识码:**A

**文章编号:**0253 - 4320(2006)S1 - 0048 - 03

## Advances in improving stability of MCM-48 materials

CHEN Qiong-xia, LI Xiang-qi, TANG De-ping

(Institute of Science and Engineering & Materials, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

**Abstract:** The cubic MCM-48 with 3d pore system has potential application in adsorption, catalysis, separation and preparation of advanced materials and molecular devices. However, its stability is relatively low compared with microporous molecular sieves, which has strong negative effects on its application. The achievements in improving the stability of MCM-48 in recent years, the mechanism and characteristics of the methods are reviewed in this paper, and the development direction of improvement is also previewed.

**Key words:** MCM-48; molecular sieves; hydrothermal stability; thermal stability

立方相 MCM-48 是美国 Mobil 公司于 1992 年合成的全硅中孔分子筛,它含有 2 条相互独立的三维孔道系统,这 2 条孔道相互连通且呈镜面对称,从而使堵孔情况大大减少,更有利于物料传输,因而在大分子吸附、分离及催化应用上优于一维六方直孔道的 MCM-41。但是 MCM-48 同 MCM-41 一样孔壁具有无定形、聚合不完善和较薄 ( $< 1 \text{ nm}$ ) 的缺点,导致其热稳定性和水热稳定性较低 ( $< 12 \text{ h}$ ),大大限制了其应用。因此,合成高热稳定性和水热稳定性的 MCM-48 成为该材料领域的研究热点。国内外学者对此进行了大量的研究,通过多种途径提高 MCM-48 的稳定性,以拓展其应用范围。本文综述了近年来国内外在提高 MCM-48 稳定性方面的研究情况。

## 1 合成后处理

合成后处理是通过将焙烧前的 MCM-48 样品置于可溶性盐溶液(如 NaCl、NaF 或  $\text{NH}_4\text{F}$  等)、蒸馏水或焙烧炉等中进行后处理以提高样品稳定性。

Jun 等<sup>[1]</sup>将未煅烧的 MCM-48 样品置于 373 K 下的 NaCl 或 EDTANa<sub>4</sub>( $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 溶液中加热 12 d,可以有效地提高 MCM-48 的水热稳定性,在沸水中煮 12 h,仍保留立方相结构。Kim 等<sup>[2]</sup>在合成凝胶中直接加入 NaF 以及在 0.1 mol/L 的 NaF 溶液中水热后处理,可以最大程度提高 MCM-48 的水热稳定性,在沸水中煮 12 h,仍保留立方相结构。将 MCM-48 置于盐溶液中进行后处理时,由于盐的作用使得表面活性剂与孔壁的作用力减弱,有利于孔壁的再晶化,从而使分子筛孔壁结构更加完善,进而使分子筛的稳定性得以提高。

王树国等<sup>[3]</sup>将未煅烧的 MCM-48 样品进行 100℃ 水热后处理 2 d,处理后的样品在 900℃ 下结构保持较好,只是晶胞有所缩小;在 100℃ 水中煮沸 8 h 后,分子筛结构没有显著塌陷,(211)衍射峰较强,(220)峰清晰可见。而未进行水热后处理的样品热稳定性较差,在 900℃ 下分子筛结构完全塌陷;其水热稳定性也较差,在 100℃ 水中煮沸 4 h 后,分子筛

收稿日期:2006 - 02 - 28;修回日期:2006 - 05 - 28

基金项目:福建省教育厅资助项目(JB01002),福州大学科技发展基金资助项目(2003 - XQ - 03,2004 - XQ - 01)。

作者简介:陈琼霞(1981 - ),女,硕士生,chenqiongxia@tom.com;李湘祁(1968 - ),女,博士,副教授,硕士生导师,从事特种无机材料研究工作,通讯联系人,0591 - 28304722。

结构严重塌陷。Xia 等<sup>[4]</sup>发现将合成的 MCM-48 在煅烧之前在 150℃ 下进行水热后处理,可以使墙体增厚,增加骨架的缩聚程度,从而可以有效地改善其水热稳定性。Galarnau 等<sup>[5]</sup>研究表明,合成后经水热处理的样品更不易于水化,从而可明显改善 MCM-48 分子筛在潮湿空气中的稳定性。水热后处理不会影响阳离子表面活性剂离子(CTA<sup>+</sup>)的结构,但会去掉部分表面活性剂,扩展介孔材料孔道,增加孔壁厚度,从而提高 MCM-48 的稳定性。Zhao 等<sup>[6]</sup>研究表明,在 650℃ 下将 MCM-48 焙烧 5 h 去除表面活性剂后,再在 800℃ 下恒温 1 h,所得 MCM-48 在 1 000℃ 下恒温 2 h 后仍能保留其立方相结构。他们认为,在 800℃ 下焙烧可以促使 MCM-48 进行结构重组,获得稳定性较好的结构。

## 2 采用混合模板剂和新型模板剂

模板剂在硅酸根或硅铝酸根的缩聚反应中起“桥联”作用,并在一定条件下“导向”了分子筛晶格骨架的生长,同时还直接影响硅酸根或硅铝酸根的胶体化学性质<sup>[7]</sup>。它的性能直接影响分子筛的稳定性和特性<sup>[8]</sup>,因此在合成中孔分子筛过程中模板剂的选择很重要。

研究表明,采用混合表面活性剂制备的 MCM-48 晶胞参数大,孔径却相差不大,这表明以混合表面活性剂制备的 MCM-48 的壁厚增加(壁厚 = 晶胞参数 - 孔径)。Zhao 等<sup>[9]</sup>利用阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和非离子表面活性剂曲拉通 TX-100 合成了具有高热稳定性和水热稳定性的 MCM-48,样品在 1 000℃ 下恒温 2 h 并在 600℃ 下用蒸汽煮 2 h,仍保留其立方结构。翟尚儒等<sup>[10]</sup>以烷基酚聚氧乙烯醚(OP)和 CTAB 为共模板剂合成了 MCM-48,样品在 900℃ 下加热 6 h 后仍保留立方相结构,而采用单一的表面活性剂 CTAB 则完全坍塌。孔令东等<sup>[11]</sup>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稳定性和水热稳定性的 MCM-48,并且样品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℃ 下焙烧 15 h 并在 600℃ 的 100% 蒸汽下处理 8~10 h,仍能保持良好的立方孔道结构,显示出很高的热稳定性和极好的水热稳定性。

双子表面活性剂作为一种新型表面活性剂,每一个表面活性剂分子有 2 个亲水基和 2 条疏水链,连在表面活性剂头上的长链是疏水的,倾向进入表面活性剂胶束的疏水区域,并且停留在胶束的疏水

区域外围。C<sub>22-12-22</sub>对合成 MCM-48 非常有效,即使在室温下在质量分数为 0.4% 的 C<sub>22-12-22</sub>中也能合成出高质量的 MCM-48<sup>[12]</sup>。Xu 等<sup>[13]</sup>采用阳离子表面活性剂 C<sub>12-2-12</sub>合成具有较高水热稳定性的 MCM-48。

## 3 硅烷化技术

MCM-48 与其他中孔分子筛一样表面含有大量的硅羟基,易于水解。对 MCM-48 进行硅烷化反应可以增加孔壁憎水性,起稳定中孔的作用<sup>[14-15]</sup>,硅烷化反应为三甲基氯化硅(TMCS)和分子筛中的一Si—OH 之间的反应。研究者也将该方法用于 MCM-48 中,起到了明显的效果。Koyano 等<sup>[16]</sup>通过将三甲基氯硅烷与 MCM-48 中的 Si—OH 进行反应,消除了中孔 MCM-48 中的部分 Si—OH,增强了分子筛孔道表面的疏水性,显著提高了分子筛的水热稳定性;硅烷化改性后的 MCM-48 暴露在蒸汽中(置于饱和的 NH<sub>4</sub>Cl 水溶液之上)90 d,有序中孔结构仍能基本保持不变。杨佳等<sup>[17]</sup>利用三甲基氯硅烷与未焙烧的 MCM-48 反应,实现对 MCM-48 的表面硅甲基接枝改性,大大降低了表面亲水性。硅烷化过程会引起焙烧样品中硅基团浓度的变化,因此,这种方法只能用于憎水性的分子筛改性,不能用于亲水性的分子筛改性,而且经过硅烷化处理的分子筛在受热反应中会分解。

## 4 纳米自组装

纳米自组装是目前孔壁晶体化最有代表性的方法,它是指模板剂阳离子交换到首先生成的分子筛上之后,模板剂与液相凝胶中的硅铝酸盐相互作用形成第二种分子筛,使第一种分子筛的纳米薄层生长在第一种分子筛的表面,从而达到提高稳定性的目的<sup>[18]</sup>。

Li 等<sup>[19]</sup>以氢氧化钠和四丙基氢氧化铵为碱,将硫酸铝、原硅酸四乙酯(TEOS)与碱混合,室温陈化 20 h,然后加入 CTAB 模板剂,于 130℃ 下加热 12~48 h,制备了含有沸石基本单元的立方相介孔分子筛(定义为 HCM),与普通方法制备的 MCM-48 比较,其稳定性有很大的提高,在 120℃ 下用蒸汽处理 10 h,再在沸水中处理 24 h 后仍保留立方相结构,而后者仅在沸水中处理 24 h 后立方相结构就被破坏。在碱性条件下沸石纳米粒子与表面活性剂的自组装已经应用到 MCM-48 的合成中<sup>[20]</sup>,所制备的 HMB48(25)显示出强酸性(酸量为 0.80)和高水热稳定性,

对异丙苯裂解的转化率为 89.70%，并且  $n(\text{CTMAB})/n(\text{SiO}_2)$  可低至 0.14。由  $\beta$ -沸石结构单元体合成的介孔材料由于具有较强的酸性和大孔结构，其烷基化反应的转化率、选择性大于常规法合成的 HMCM-41 和微孔 H $\beta$ -分子筛，并且具有立方介孔结构的材料转化率和选择性最高。

## 5 其他方法

升高压力可加快聚合反应速度，有利于样品的晶化，从而得到孔壁结构更加完善、晶化程度更高的 MCM-48。王树国等<sup>[21]</sup>在高压(约 7 MPa)和 373 K 下合成了 MCM-48，焙烧至 1 123 K 或在 100℃ 下煮 16 h 后中孔结构仍保持较好；而在常压下合成的样品在相同条件下则完全坍塌。

合成过程中 pH 是一个很重要的影响因素，通过调节 pH 或在缓冲体系下使 MCM-48 合成处于适宜的 pH 下，可以促进硅物种的进一步缩聚和样品的晶化，有助于提高 MCM-48 的合成产率和水热稳定性，但数次调整体系的 pH 必须中断水热反应<sup>[22]</sup>。Doyle 等<sup>[23]</sup>研究表明，在 pH < 5.4 的情况下，MCM-48 中孔分子筛的结构是稳定的，而在中性条件下则坍塌。翟尚儒等<sup>[24]</sup>水热合成了中孔 MCM-48，在合成过程中通过调节溶液 pH 可有效提高 MCM-48 的收率和水热稳定性，水煮 8 h 仍能观察到其衍射峰。

此外，还可以通过升高合成温度和延长合成时间、加入一定量的有机胺等助剂、合成过程中加入盐<sup>[25]</sup>、接枝改性引入杂原子进入骨架<sup>[26-27]</sup>等方法来提高 MCM-48 的高热稳定性和水热稳定性。

## 6 结语

随着对 MCM-48 中孔分子筛研究的深入，有关提高它的稳定性方法还是较多的，都在一定程度上提高了其稳定性，其中纳米自组装结合了微孔沸石和中孔分子筛两者的优点，可以获得稳定性和酸性较高的分子筛材料，具有广阔的发展前景。对 MCM-48 来说，虽然这种方法还处于起步阶段，但将是提高其稳定性和实用化程度的发展趋势。

### 参考文献

- [1] Jun S, Kim J M, Ryoo R, *et al.* Hydrothermal stability of MCM-48 improved by postsynthesis restructuring in salt solution[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, 41 (1/2/3): 119 - 127.
- [2] Kim W J, Yoo J C, Hayhurst D T. Synthesis of MCM-48 via phase transformation with direct addition of NaF and enhancement of hydrothermal stability by post-treatment in NaF solution[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2002, 49(1/2/3): 125 - 137.
- [3] 王树国, 巩雁军, 吴东, 等. 用少量模板剂合成 MCM-48 分子筛[J]. *石油化工*, 2001, 30(4): 263 - 265.
- [4] Xia Y D, Mokaya R. Aluminosilicate MCM-48 materials with enhanced stability via simple post-synthesis treatment in water[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2004, 68(1/2/3): 1 - 10.
- [5] Galarneau A, Driole M-F, Petitto C, *et al.* Effect of post-synthesis treatment on the stability and surface properties of MCM-48 silica[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 83(1/2/3): 172 - 180.
- [6] Zhao Wei, Li Quanzhi. Synthesis of nanosize MCM-48 with high thermal stability[J]. *Chem Mater*, 2003, 15(22): 4160 - 4162.
- [7] 许磊, 王公慰, 魏迎旭, 等. 模板剂在分子筛合成中的作用[J]. *石油化工*, 2000, 29(4): 248 - 251.
- [8] 韩朝辉, 潘大海, 马静红, 等. 表面活性剂性能对 MCM-41 中孔分子筛稳定性的影响[J]. *日用化学工业*, 2003, 33(6): 375 - 392.
- [9] Zhao Wei, Hao Zhengping, Hu Chun. Synthesis of MCM-48 with a high thermal and hydro-thermal stability[J]. *Materials Research Bulletin*, 2005, 40(10): 1775 - 1780.
- [10] 翟尚儒, 蒲敏, 巩雁军. 用双表面活性剂为共模板合成中孔分子筛[J]. *物理化学学报*, 2002, 18(10): 911 - 915.
- [11] 孔令东, 刘苏, 颜学武, 等. 缓冲体系中高热和水热稳定性的 MCM-48 介孔分子筛的合成[J]. *化学学报*, 2005, 63(13): 1241 - 1244.
- [12] Huo Q S, Margolese D I, Stucky G D. Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials[J]. *Chem Mater*, 1996, 8(5): 1147 - 1160.
- [13] Xu Jun, Han Shuhua, Hou Wanguo. Synthesis of high-quality MCM-48 mesoporous silica using cationic Gemini surfactant C12-2-12[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2004, 248(1/2/3): 75 - 78.
- [14] Zhao X S, Lu G Q. Modification of MCM-41 by surface silylation with trimethylchlorosilane and adsorption study[J]. *Phys Chem B*, 1998, 102(9): 1556 - 1561.
- [15] Kawi S, Shen S C. Effects of structural and non-structural Al species on the stability of MCM-41 materials in boiling water[J]. *Mater Lett*, 2000, 42(1/2): 108 - 112.
- [16] Koyano K A, Tatumi T, Tanaka Y, *et al.* Stabilization of mesoporous molecular sieves by trimethylsilylation[J]. *Phys Chem B*, 1997, 101(46): 9436 - 9440.
- [17] 杨佳, 何静, 段雪, 等. 硅甲基接枝改性 MCM-48 的结构特征及表面性质[J]. *无机化学学报*, 2002, 9(9): 879 - 886.
- [18] 杨万秀, 何杰. 中孔分子筛改进研究进展[J]. *精细石油化工进展*, 2004, 8(5): 15 - 18.
- [19] Li Y S, Shi J L, Chen H R, *et al.* One-step synthesis of hydrothermally stable cubic mesoporous aluminosilicates with a novel particle structure[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2003, 60(1/2/3): 51 - 56.
- [20] 李工, 阚秋斌, 吴通好, 等. 具有强酸位的六方和立方介孔硅铝分子筛合成及催化活性比较[J]. *高等学校化学学报*, 2002, 23(6): 1171 - 1173.
- [21] 王树国, 吴东, 孙予罕, 等. MCM-48 介孔分子筛的高压合成[J]. *物理化学学报*, 2001, 17(7): 659 - 661.

们选择适合的杂多酸(盐)用于特定的反应提供了更加完善的资源宝库。同时,随着人们环保意识的不断加强,绿色催化将是以后发展的一个趋势,越来越引起人们的重视。

### 1.1 非修饰型杂多酸

非修饰型杂多酸作为杂多化合物的基础,其研究与应用起步较早,人们对它的了解也最为透彻。Yamase 等<sup>[5]</sup>利用高选择性和高催化转移数(TON)的杂多酸为催化剂,以  $H_2O_2$  为氧化剂,催化芳香类化合物制备芳香羟基化合物。在乙腈溶液中,以  $K_7NiV_{13}O_{38} \cdot 16H_2O$  为催化剂催化氧化苯制备苯酚,在 25℃ 下,产物选择性达到 100%,催化剂的 TON 达到 1 714。Hamamoto 等<sup>[6]</sup>以 2,3,6-三甲基苯酚为原料氧化制备 2,3,5-三甲基苯醌。用  $H_2O_2$  作氧化剂、 $H_3PW_{12}O_{40}$  为催化剂,在 70℃ 下反应 1 h,收率达到 40%。Matveev 等<sup>[7]</sup>以磷钼钒杂多酸或其盐为催化剂,以氧气或其他含氧化合物为氧化剂制备 2,3,5-三甲基苯醌,也取得了较好的效果。

### 1.2 修饰型杂多酸(盐)

近年来,通过向传统杂多化合物上引入过渡金属、有机金属、含手性配体的金属及有机分子得到新颖的取代型或复合型杂多酸(盐)催化剂,并将其应用于催化氧化反应中的报道层出不穷,主要以廉价、清洁的  $O_2$  和  $H_2O_2$  等为氧源,以实现环境友好的催化氧化。

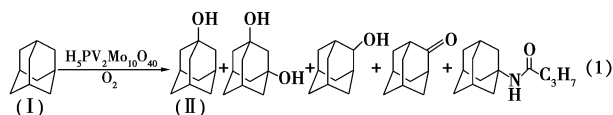
#### 1.2.1 以 $O_2$ 或空气作为氧化剂

(芳香)烃类化合物广泛存在于自然界中,对此类有机物的利用受到了人们的广泛重视。Ishii 等<sup>[8]</sup>利用  $H_3PO_4$ 、 $NaVO_3$ 、 $Na_2MoO_4$  和  $NH_4Cl$  等合成出了杂多磷钼钒铵盐,其元素原子比为  $N/P/Mo/V = 5.0/1.0/4.0/7.8$ ,并以此杂多酸盐和  $Pd(OAc)_2$  作为催化剂催化氧化环戊烯制备二甲酯基环戊烷。在含有  $NaCl$  和  $CH_3SO_3H$  的  $CH_3OH$  溶液中通入  $CO/O_2$  (2 MPa/0.1 MPa)的混合气,在 40℃ 下反应 8 h,得到 1,2-顺甲酯基环戊烷 29% 及 1,3-顺甲酯基环戊烷

13%。

在杂多化合物中引入钒原子可以有效地改变催化剂的催化性能。Yamaguchi 等<sup>[9]</sup>以钒取代的杂多酸(盐)为催化剂,在乙酸水溶液中以  $O_2$  和维生素 C 为氧化还原剂液相氧化苯,产物中只有苯酚生成。光谱分析研究表明,钒是催化剂的主要活性中心,而在催化剂中引入反荷离子  $Cs^+$ ,可以有效地抑制催化剂中的钒发生离解进入反应溶液中。同时,在苯氧化为苯酚的过程中有  $H_2O_2$  生成,且  $H_2O_2$  对苯酚的生成具有非常大的促进作用,而还原剂维生素 C 的存在对  $H_2O_2$  的生成是必不可少的。Khenkin 等<sup>[10]</sup>以  $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$  为催化剂催化羟基化硝基苯制备邻硝基苯酚,硝基苯的邻位被羟基取代,此反应与传统的苯环取代定位规律恰恰相反,应用<sup>15</sup>N 核磁共振(NMR)光谱、电子顺磁共振(EPR)光谱和<sup>18</sup> $O_2$ 、 $H_2^{18}O$  竞争同位素效应实验对反应进行研究,结果表明反应过程中形成了  $H_5PV_2Mo_{10}O_{40} - PhNO_2$  络合物,同时络合物的形成也促使自由基中间体的形成,从而在硝基苯的邻位上发生分子内羟基化反应形成最终产物。

Shinachi 等<sup>[11]</sup>报道了以丁腈为溶剂,在 0.1 MPa 氧气下以磷钼钒杂多酸为催化剂氧化金刚烷(I),主要产物为 1-金刚醇(II),如式(1)所示。以  $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$  为催化剂时,金刚烷的转化率达到 84%。作者利用 NMR 和傅里叶变换-红外(FT-IR)光谱对催化剂结构进行了表征,实验表明,磷钼钒杂多酸会分解形成单节显性钒金属类物质和 Keggin 型磷钼酸。同时他们利用 ESR 光谱和动力学数据对反应机理进行了跟踪研究。



Holles 等<sup>[12-13]</sup>用过渡金属和有机物同时修饰杂多酸盐,以期获得较好的催化活性:首先将杂多酸置于 420℃ 下的惰性气体环境下进行活化,再用钨

(上接第 50 页)

- [22] 刘洪涛,鲍晓军,魏伟胜,等.提高中孔分子筛水热稳定性技术研究进展[J].化工进展,2003,22(6):578-582.
- [23] Doyle A, Hodnett B K. Stability of MCM-48 in aqueous solution as a function of pH[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2003, 63(1/2/3):53-57.
- [24] 翟尚儒,张晔,吴东,等.混合表面活性剂与调节 pH 值法高效合成 MCM-48[J].化学学报,2001,61(3):345-349.

- [25] Wang Lingzhi, Shao Yaofeng, Zhang Jinlong. Short-time formation of well-ordered cubic mesoporous MCM-48 molecular sieve with the aid of fluoride ions[J]. Materials Letters, 2005, 59(28):3604-3607.
- [26] Van Der Voort P, Baltens M, Vansant E F. Synthesis of stable, hydrophobic MCM-48/ $VO_x$  catalysts using alkylchlorosilanes as coupling agents for the molecular designed dispersion of  $VO(acac)_2$ [J]. Phys Chem B, 1999, 103(46):10102-10108.
- [27] Xia Y, Mokaya R. On the hydrothermal of mesoporous aluminosilicate MCM-48 materials[J]. Phys Chem B, 2003, 107:6954-6960. ■