

C₁₂MCM-41 分子筛的合成与表征

袁忠勇 陈铁红 王敬中* 李赫臣

(南开大学化学系催化研究室, 天津 300071)

刘述全

(南开大学催化剂厂, 天津 300071)

直接合成了含铬MCM-41 中孔(mesoporous)分子筛, 通过XRD、骨架 IR、ESR、紫外漫反射(DRS)、²⁹SiMAS NMR 等测试, 表明铬处在分子筛骨架上, 同时也存在非骨架铬。骨架红外光谱中除发现铬分子筛的特征峰 690 cm⁻¹外, 还发现被归属于O₃SiO-T振动的吸收峰 960 cm⁻¹; ESR 中观察到 *g* = 2.4 处有信号, 可能与骨架铬直接有关; 固体魔角核磁²⁹Si 谱也进一步证实骨架铬的存在。同时对C₁₂MCM-41 分子筛的热稳定性、吸附量和酸性进行了考察。

关键词: C₁₂MCM-41 合成 骨架红外 固体魔角核磁

近几年来, 国内外对杂原子分子筛的合成研究已开展得很广泛, 许多过渡金属离子被导入分子筛骨架, 从而改变分子筛的选择催化性能和离子交换性能。然而这些大多是在微孔(microporous)结构范围内, 其应用范围受到了孔径的限制, 对一些有机分子反应的催化作用无法进行。

自从1992年Mobil公司公布了中孔材料硅铝分子筛MCM-41的专利之后, 人们就对它产生了浓厚的兴趣, 这主要是由于它具有中孔范围的孔道大小和潜在的应用前景。MCM-41是一类以表面活性剂作模板剂, 孔道六方有序排列, 孔径为18~100 Å 的新颖的中孔(mesoporous)硅铝分子筛材料^[1,2]。对于杂原子MCM-41型分子筛已有Ti^[3,4]、V^[5]、Fe^[6]等文献报道, 本文首次报道含有骨架铬的MCM-41型分子筛的合成。

实 验 部 分

一. 合成

用超微粒硅胶、Cr(NO₃)₃·9H₂O、氢氧化钠为原料, 以十六烷基三甲基溴化铵(CTMABr)为模板剂, 按一定的配比和加料次序将反应物搅拌均匀成凝胶后, 转移入不锈钢反应釜中, 然后150℃静态晶化7~10天。晶化产物经过滤洗涤后在空气中干燥, 得C₁₂MCM-41分子筛绿色原粉。样品焙烧是500℃N₂下2小时, 后空气中5小时, 颜色转变为橙黄色。

二. 表征

* 收稿日期: 1995-04-10。

* 通讯联系人。

第一作者: 袁忠勇, 男, 27岁, 硕士研究生, 从事分子筛催化的研究。

X 射线衍射用日本理学 D/MAX α 型 X 射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 石墨单色器, 管压 40 kV, 管流 120 mA, 进行物相分析。用日本日立 X-650 型扫描电镜仪测试晶貌。英国 PERKIN-ELMER 684 型红外光谱仪, KBr 压片法, 测试分子筛骨架振动红外光谱。热分析在日本理学标准型 TG-DTA 分析仪上测试, 空气气氛, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。紫外漫反射采用日本岛津 UV-240 型紫外可见光谱仪。ESR 测试采用 Jeol JES-FE1XG 型电子自旋共振谱仪, 室温下记录谱图。 ^{29}Si MAS NMR 谱, Varian UNITY plus 400 MHz 核磁共振谱仪, 共振频率 79.496 MHz, 脉冲宽度 3.0 秒, 转速 8.0 kHz, 循环时间 5.0 秒, 四甲基硅为外标。 NH_3 -TPD 测试分子筛酸性。

结果与讨论

一. 合成

采用两种合成次序按以下配比进行投料:

$\text{Si}/\text{Cr} = 50$, $(\text{CTMA})_2/\text{SD}_2 = 0.10$, $\text{OH}^-/\text{SD}_2 = 0.60$, $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^- = 36.67$,

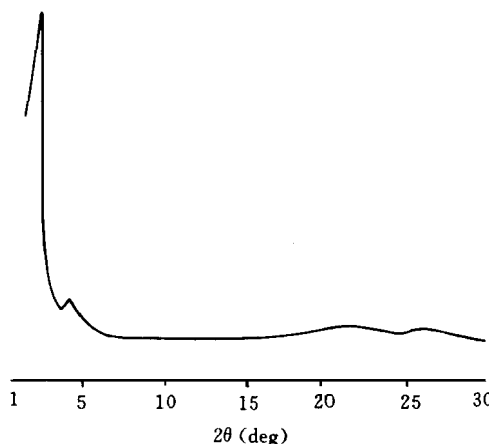


图1 CMC-41 的 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray powder diffraction of CMC-41

合成方法(A): 将 NaOH 、CTMABr、超微粒硅胶和水混合均匀之后, 在搅拌下加入硝酸铬溶液, 强烈搅拌半小时至一小时使呈均匀凝胶; 方法(B): 先将硅胶溶于 NaOH 中, 再加入硝酸铬强烈搅拌 2~3 小时, 然后加入 CTMABr 和水, 继续搅拌一小时。经 X 射线衍射表明, 用方法(B)合成的样品结晶度比方法(A)合成的样品要高, 说明合成方法(B)更有利于成胶晶化。样品经扫描电镜(SEM)显示, 晶粒分布均匀, 晶形以球状为主, 晶粒大小为 $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 。

二. 物相分析

图1是 CMC-41 分子筛样品的粉末 XRD 谱图。X 射线衍射主强峰在 $2\theta = 2.0^\circ$ 处, 在 2θ 角

后则基本无峰, 这与 MCM-41 分子筛的结构特征^{1,21}是相一致的。所得样品纯度较好, 无杂晶峰。

三. 骨架振动红外光谱研究

从图2可见, 在 CMC-41 的红外谱图 797 cm^{-1} 和 782 cm^{-1} 处出现二吸收峰, 它们被归属于沸石骨架上 $(\text{SiO}-\text{Si})_n$ 基团的对称振动⁷¹。在 690 cm^{-1} 和 656 cm^{-1} 处有两弱峰, 可能与骨架上铝的存在有关, J. S. T. Mambrian 等⁷¹把 690 cm^{-1} 吸收峰归属于 $(\text{SiO}-\text{Cr})$ 的骨架对称振动。同时, 还可观察到在 960 cm^{-1} 处

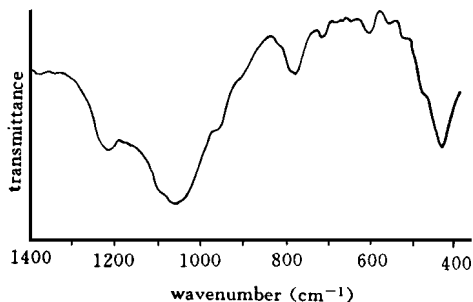
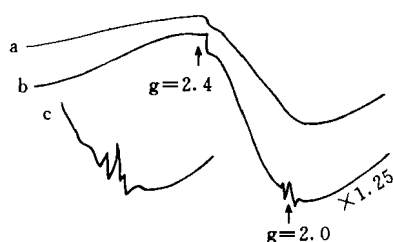


图2 CMC-41 的骨架红外谱图

Fig. 2 Framework IR spectrum of CMC-41

图 3 C₁₈MCM-41 的顺磁共振谱图Fig. 3 ESR spectra of C₁₈MCM-41 as-synthesized(a), calcined (b), and enlarged signal in $g = 2.0$ of (b) (c)

一很宽的各向同性顺磁信号, 在 $g = 2.4$ 处显示一弱信号。当样品在 N_2 保护下慢慢加热至 773 K 后继续加热 2 小时, 然后去掉 N_2 保护再继续加热 4 小时, ESR 测试显示, 在 g 值 2.0 处出现几个超精细结构信号, 同时在 $g = 2.4$ 处的信号变得很清晰。 $g = 2.0$ 处对称信号被归属于 $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ 水合铬离子^[8], 焙烧之后它们就转化为 Cr^{5+} 和 Cr^{6+} , 样品颜色也相应地转变为橙黄色。刘大松等^[9]的研究认为, 骨架 Cr 的信号应是 $g = 2.2$, 而且骨架位 Cr 要比非骨架位 Cr 难以被氧化, 而阳离子位置的 Cr 的信号在 $g = 4.0$ 。所以, 我们认为 C₁₈MCM-41 在 $g = 2.4$ 处出现的信号应是取代在骨架位的扭曲配位的 Cr 和非骨架阳离子位置 Cr 的信号之和。样品焙烧, 有机胺模板剂的分解, 增强了磁共振化学环境的对称性, 上面这些顺磁信号就变得清晰。

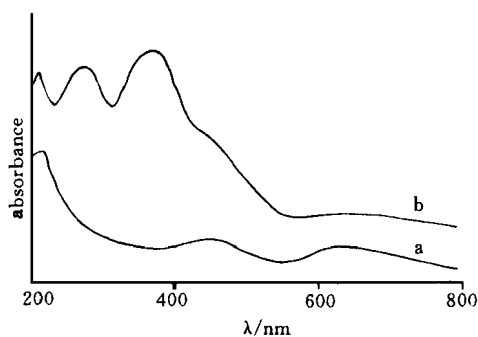
图 4 C₁₈MCM-41 的紫外漫反射谱图

Fig. 4 Diffuse reflectance UV-VIS spectra of as-synthesized (a) and calcined (b)

图 5 是 C₁₈MCM-41 样品的 ^{29}Si MAS NMR 谱。-101 ppm 处吸收峰归属于硅醇^[10], 而 -112 ppm 处峰归属于与四个硅原子相连接的硅 ($Si(O-Cr)$) 的共振。同时还可观察到在高场 -114 ppm 处出现肩峰^[10], 该肩峰被认为是处于扭曲四面体配位环境中含有 $Si-O-Cr$ 键的 Si 的信号, 进一步表明 Cr 已经进入了分子筛骨架。在 -107 ppm 处出现的肩峰, 也可能是由于 Cr 进入分子筛骨架而引起的^[7, 10]。

七. 吸附量和热分析

在 $p/p_0 = 0.5$, 293 K 条件下焙烧后样品对环己烷的吸附量为 11 wt %。图 6 为 C₁₈MCM-41 样品的 TG-DTA 结果, 可见样品的脱胺温度在 265°C~435°C 范围内, 同时在 600°C 附近存

出现一吸收峰, 此 960 cm^{-1} 吸收峰在 T₁MCM-41^[3, 4]、VMCM-41^[5]、F₆MCM-41^[6] 样品中均出现, 而在全硅 MCM-41 样品中却无此 960 cm^{-1} 吸收峰出现。可以认为, 红外 960 cm^{-1} 吸收带是分子筛骨架上 $O_3Si-O-T$ ($T = Ti, V, Fe, Cr$) 基团的振动引起的特征吸收峰。另外, 由于 Cr 进入分子筛骨架, 大多数骨架红外吸收峰向低波数方向发生了偏移。

四. 顺磁共振谱

图 3 为 C₁₈MCM-41 的顺磁共振谱图。

C₁₈MCM-41 原粉的 ESR 谱在 $g = 2.2$ 处显示一很宽的各向同性顺磁信号, 在 $g = 2.4$ 处显示一弱信号。当样品在 N_2 保护下慢慢加热至 773 K 后继续加热 2 小时, 然后去掉 N_2 保护再继续加热 4 小时, ESR 测试显示, 在 g 值 2.0 处出现几个超精细结构信号, 同时在 $g = 2.4$ 处的信号变得很清晰。 $g = 2.0$ 处对称信号被归属于 $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ 水合铬离子^[8], 焙烧之后它们就转化为 Cr^{5+} 和 Cr^{6+} , 样品颜色也相应地转变为橙黄色。刘大松等^[9]的研究认为, 骨架 Cr 的信号应是 $g = 2.2$, 而且骨架位 Cr 要比非骨架位 Cr 难以被氧化, 而阳离子位置的 Cr 的信号在 $g = 4.0$ 。所以, 我们认为 C₁₈MCM-41 在 $g = 2.4$ 处出现的信号应是取代在骨架位的扭曲配位的 Cr 和非骨架阳离子位置 Cr 的信号之和。样品焙烧, 有机胺模板剂的分解, 增强了磁共振化学环境的对称性, 上面这些顺磁信号就变得清晰。

五. 紫外漫反射(DRS)光谱

C₁₈MCM-41 样品的紫外漫反射谱图(图 4)与具有 MFI 结构的铬分子筛的光声光谱(PA)图相吻合。样品原粉在 440 和 640 nm 处出现两吸收带(图 4(a)), 分别被归属于 $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(F)$ 和 $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ 转变^[7], 是分子筛中 Cr(III) 的特征信号, 它们在样品焙烧之后仍然存在(图 4(b)), 显示出分子筛骨架位 Cr(III) 比较难以被氧化。在经焙烧后的样品中, 275 和 370 nm 处出现两强峰, 这可能是非骨架 Cr(III) 被氧化成 Cr(V) 和 Cr(VI) 的信号^[7]。

六. 固体核磁研究

在一宽峰,说明此时有转晶现象,而其骨架塌陷温度则是 1000°C 以上。

八. 酸性研究

用程序升温脱附法测试 H 型 C α MCM-41 的酸性, 吸附质为氨气(图 7)。NH₃-TPD 图表明, 弱酸中心和强酸中心均在 C α MCM-41 分子筛上出现, 而且 C α MCM-41 的酸性比 HMCM-41 要弱得多, 但要比 HF α MCM-41 的酸性强。

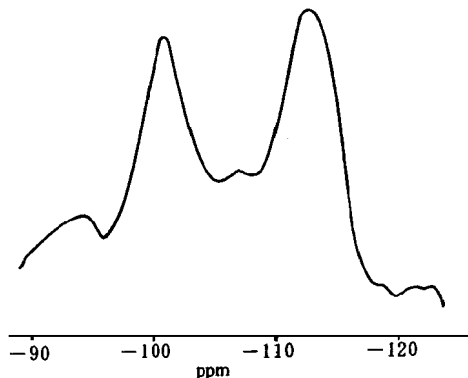


图 5 C α MCM-41 的固体魔角核磁²⁹Si 谱

Fig 5 ²⁹Si MAS NMR spectrum of C α MCM-41

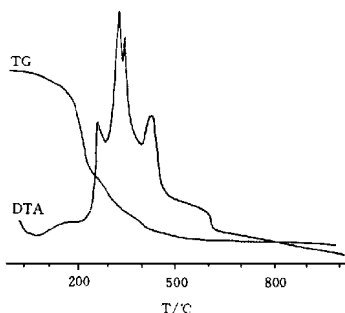


图 6 C α MCM-41 的热重-差热分析图

Fig 6 TG-DTA pattern of C α MCM-41 sample

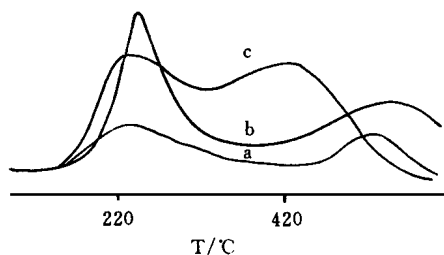


图 7 HC α MCM-41 和 HMCM-41 的 NH₃-TPD 图

Fig 7 NH₃-TPD patterns of HC α MCM-41 (a), HMCM-41 (b) and HF α MCM-41 (c)

参 考 文 献

- [1] Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J. et al, *Nature*, **359**, 710(1992).
- [2] Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J. et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834(1992).
- [3] Coma, A., Navarro, M. T., Pariente, J. P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 147(1994).
- [4] 袁忠勇、刘述全、龙湘云等, 第七届全国催化学术会议论文摘要集, 大连, 25(1994).
- [5] Reddy, K. M., Moudrakovski, I., Sayari, A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1059(1994).
- [6] Yuan, Z. Y., Liu, S. Q., Chen T. H. et al, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (9), 973(1995).
- [7] Mambrin, J. S. T., Pastore, H. O., Davanzo, C. U. et al, *Chem. Mater.*, **5**, 166(1993).
- [8] Pearce, J. R., Sherwood, D. E., Hall, M. B. et al, *J. Phys. Chem.*, **84**, 3215(1980).
- [9] 刘大松、鲍书林、须沁华, 第七届全国催化学术会议论文摘要集, 大连, 130(1994).
- [10] Engelhardt, G., Michel, D., *High Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, John Wiley, New York, 1987.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF C₁₂MCM-41 MOLECULAR SIEVE

Yuan Zhongyong Chen Tiejong Wang Jingzhong, Li Hexuan

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Liu Shuquan

(Catalyst Plant, Nankai University, Tianjin 300071)

A mesoporous crystalline molecular sieve C₁₂MCM-41 has been synthesized directly by the hydrothermal method. By the characterizations with XRD, framework IR, DR UV-VIS, ²⁹Si MAS NMR techniques, it is confirmed that small chromium is incorporated into framework positions, and extra-framework chromium is also present. On the framework IR spectrum, except of the absorption bands 690 cm⁻¹, characteristic of the chromium silicate, an absorption band at 960 cm⁻¹ which is assigned to the stretching vibration of O₃Si-O-T linkages is observed. The signal of *g* = 2.4 in the ESR spectra is also observed, which could be directly correspondent to the framework Cr. The solid-state MAS NMR spectrum of sample provided further evidence of the presence of the framework Cr species. The adsorption capacity, acidity, and thermal stability of the C₁₂MCM-41 samples have also been elucidated.

Keywords: C₁₂MCM-41 synthesis framework IR solid-state MAS NMR