研究简报

MCM-41 分子筛的合成及 ^{129}Xe 核磁共振的研究

孙克宁* 曹 莹 邵延斌
(哈尔滨工业大学, 哈尔滨 150001)

关键词: MCM-41 中孔分子筛 ^{129}Xe 核磁共振
分类号: O611.4

MCM-41 中孔分子筛是 1992 年由 Mobil 公司的科学家 Kresge[1] 等人首次合成的, 并在《自然》杂志发表。这种中孔分子筛具有六角形孔径, 孔径 2nm~ 10nm, 这种分子筛的孔径可以通过水晶模板来控制[2]。已报道的合成 MCM-41, 孔径一般在 2.0nm~ 3.5nm, 使用的水晶模板一般是单一或两种阳离子季铵盐表面活性剂[3,4]。本论文通过引入第二种扩孔模板, 与阳离子季铵盐协同作用, 合成了孔径 5.2nm(BET 法测) 的 MCM-41。通过氮气的吸脱附, 测定了分子筛的比表面和孔径等性质。J. Fraissard[5,6] 等人用 129Xe 核磁共振的方法研究分子筛的性质, 由于 Xe 气原子与分子筛孔壁的作用, 通过核磁共振可以得到有关分子筛孔径和结构的信息。本文通过 ^{129}Xe 核磁共振对合成的 MCM-41 分子筛进行了研究。

1 实验部分

1.1 合成实验

合成所用试剂: 硅源采用硅酸钠 (d = 1.33, Rectapur), 十四烷基三甲基溴化铵 $C_{14}H_{29}(CH_3)_3NBr$(Fluka), 三甲苯(98%, Aldrich)。

两种分子筛的合成工艺如下: 称取一定量的十四烷基三甲基溴化铵 CTABr 加入一定量 0.1mol·L^{-1} NaOH 溶液和水, 40℃恒温, 在搅拌下加入一定量的硅酸钠, 并用 1mol·L^{-1} HCl 调 pH 至 8.5~ 9, 反应控制各组分的摩尔比为 SiO_2 : 0.5Na_2O : 0.2CTABr : 156H_2O, 生成的白色胶体沉淀经洗涤过滤, 并在 40℃烘干 12 小时, 得到的 MCM-41 分子筛, 称为样**1**。在同样条件下, 在反应过程中加入三甲苯 Mesitylene 并控制各组分的摩尔比为 SiO_2 : 0.5Na_2O : 0.2CTABr : Mesitylen : 156H_2O, 所得的分子筛称为样 **2**。两种样品在通入 150mL·min^{-1} 空气条件下, 580℃烧 24 小时活化, 得到两种成品分子筛样 **1**(Sample **1**) 和样 **2**(Sample **2**)。

1.2 仪器测试

在美国的快速表面积和孔径测试系统 Micomeritics ASAP2010 上测定分子筛在 77K 下的 N_2 吸附—脱附等温线, 并给出分子筛的比表面积和孔径分布以及平均孔径。

^{129}Xe 核磁共振实验在 Bruker MSL400 上进行, 以参比基准物的化学位移为参比 (当 ^{129}Xe Pressure= 0 时, 化学位移 δ= 0), 测定频率为 110.6785MHz, 297K 下测定两种分子筛的化学位移。

收稿日期: 1999-03-30。收修改稿日期: 1999-09-22。
* 通讯联系人。
第一作者: 孙克宁, 男, 35 岁, 副教授; 研究方向: 表面化学。

2 结果与讨论

2.1 77K 下 N_2 吸-脱附及比表面积测定

对在合成中加入三甲苯和不加三甲苯的两种分子筛进行了 N_2 吸-脱附等温线以及比表面积和孔径的测定, 图 1 是样 **1** 的吸-脱附等温线, 图 2 是样 **2** 的吸-脱附等温线。从图 1 和图 2 看出, 两种 MCM-41 分别在分压段出现对应的滞后环, 图 1 的样 **1** 滞后环相对于图 2 的样 **2** 滞后环要小。滞后环是由于 N_2 在 MCM-41 中孔内产生毛细孔凝聚的结果, 环越大, 表示孔径越大; 可见加入三甲苯所合成的 MCM-41(样 2) 的孔径要大于未加三甲苯所合成的 MCM-41 (样 1) 的孔径。图 3 是样 **1** 的孔径分布曲线, 图 4 是样 **2** 的孔径分布曲线。

表 1 列出了两种分子筛的孔结构测试结果, 由 BJH 法计算得出。由表可以看出加入三甲苯所合成的分子筛样 **2** 比不加入三甲苯合成的分子筛样 **1** 的孔径大了一倍, 孔的体积增加了近一倍, 比表面积有所下降。

表 1 孔结构数据

Table 1 Pore Structure Data Report

material MCM-41	BET surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)	BJH surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)		pore volume /($cm^3 \cdot g^{-1}$)		pore diameter /nm		BET pore diameter /nm
		A_a	A_b	V_a	V_b	D_a	D_b	
sample **1**	1354.1	1214.6	1352.2	0.559	0.628	1.84	1.86	2.28
sample **2**	889.0	1033.8	1264.1	1.042	1.181	4.03	3.74	5.23

A_a: adsorption area A_b: desorption area V_a: adsorption volume V_b: desorption volume

D_a: adsorption diameter D_b: desorption diameter

三甲苯作为一种辅助模板, 是非水溶性的, 与表面活性剂亲油基团结合, 它的加入使表面活性剂 CTABr 胶团模板的尺寸加大, 从而使合成的分子筛孔径增大[6]。

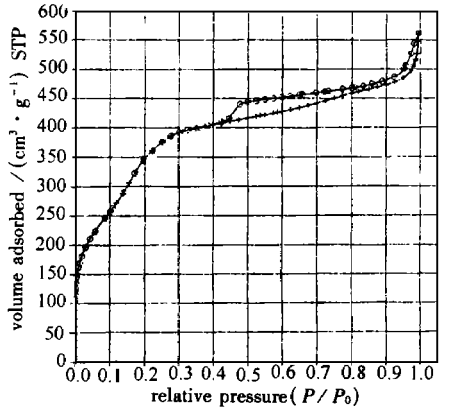

图 1 MCM-41 N_2 吸附-脱附等温线

Fig. 1 N_2 adsorption-desorption isotherms of MCM-41 sample 1+ : adsorption, o : desorption

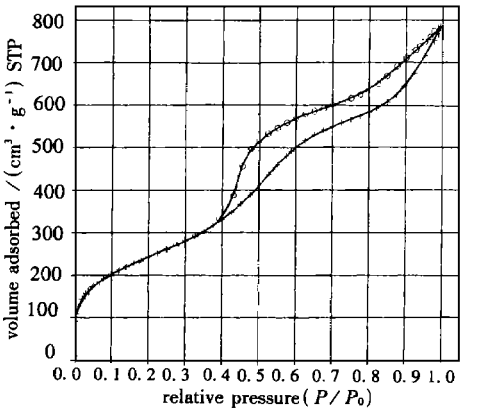

图 2 MCM-41 N_2 吸附-脱附等温线

Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherms of MCM-41 sample 2 + : adsorption, o : desorption

2.2 ^{129}Xe 核磁共振的研究

Xe 是一种惰性单原子气体, 电子云半径大, 任何外界作用于 Xe 都会影响电子云对核的作用, 从而改变核磁共振的化学位移, 所以是一种理想的探针。从核磁共振的角度, ^{129}Xe 的自旋

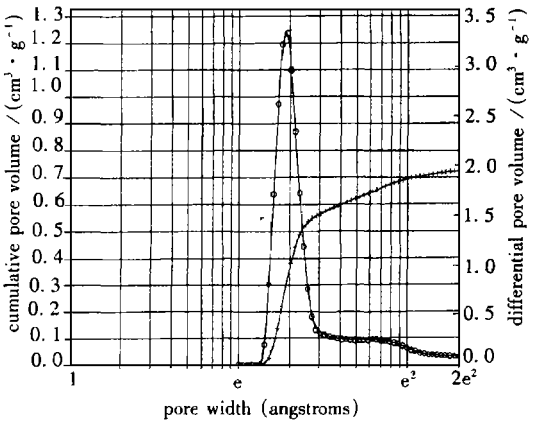

图 3　MCM-41 开尔文孔径分布曲线

Fig. 3　Porosity distribution by classical Kelvin equation (MCM-41 Sample **1**)
+ : cumulative pore volume
o : differential pore volume

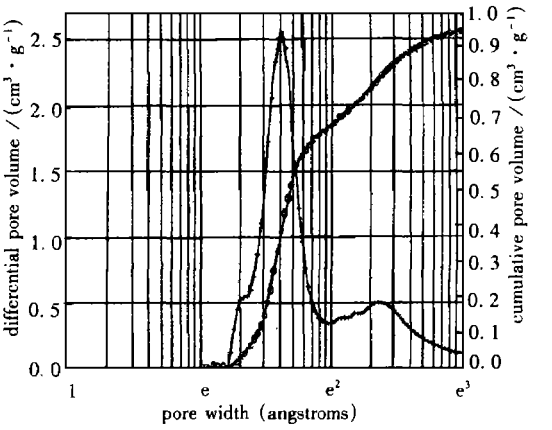

图 4　MCM-41 开尔文孔径分布曲线

Fig. 4　Porosity distribution by classical Kelvin equation (MCM-41 Sample **2**)
+ : cumulative pore volume
o : differential pore volume

量子数为 $1\frac{1}{2}$, 自然丰度为 26%, 对质子的相对检测灵敏度是 10^{-2}。对于给定的体系, ^{129}Xe 在分子筛上吸附的化学位移 δ 可以表示为[7]:

$$\delta = \delta_0 + \delta_E + \delta_S + \delta_M + \delta_{Xe} \qquad (1)$$

δ_0 为参比化学位移, δ_E 为电场引起的化学位移, δ_S 为 Xe 与分子筛孔壁碰撞引起的化学位移, δ_{Xe} 为 Xe 之间的碰撞引起的化学位移, δ_M 是固体的磁性引起的化学位移。

δ_0 可设为 $\delta_0 = 0$, δ_E 和 δ_M 对于同种材料的 MCM-41 为常数, 又由于 MCM-41 孔径相对于沸石分子筛(A 型, X 型, Y 型)的孔径要大得多, 所以 Xe 原子间相互碰撞一般为单原子碰撞, 几率要小于 Xe 原子与分子筛的碰撞几率, 所以 δ_{Xe} 要远小于 δ_S。在室温 24℃下所测得的 ^{129}Xe

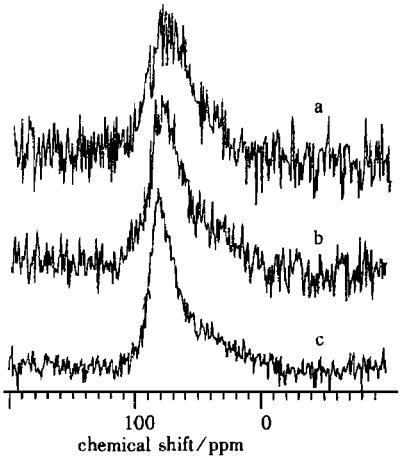

图 5　MCM-41(样 1) ^{129}Xe 297K 时的核磁共振谱

Fig. 5　^{129}Xe NMR spectra of absorbed xenon on MCM-41 (Sample **1**) obtained at 297K under a: 28.0kPa b: 49.7kPa c: 84.9kPa

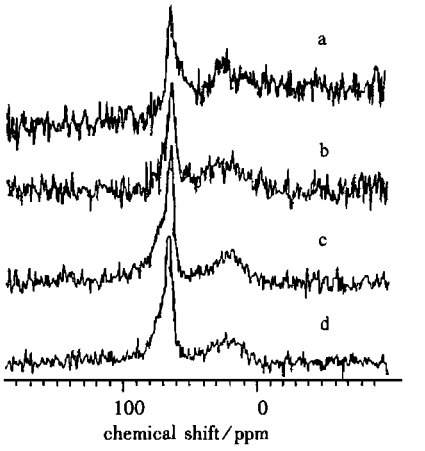

图 6　MCM-41(样 2) ^{129}Xe 297K 时的核磁共振谱

Fig. 6　^{129}Xe NMR spectra of absorbed xenon on MCM-41 (Sample **2**) obtained at 297K under a: 76kPa b: 43.2kPa c: 79.1kPa d: 126.0kPa

在 MCM-41 上吸附的化学位移为 δ_s, 是 ^{129}Xe 在分子筛吸附表面 A(δ_a) 与孔空间(δ_v) 不断快速交换位置引起的化学位移, 可表示为:

$$\delta_s = < \delta > \frac{N_a \delta_a + N_v \delta_v}{N_a + N_v} \quad (2)$$

N_a 和 N_v 是 Xe 在两种状态下的原子数。而吸附态的 δ_a 要远大于空间中的 δ_v, 所以

$$\delta_s \approx \delta_a \quad (3)$$

δ_s 与 Xe 原子运动的平均自由程有关, 自由程大, δ_s 小。

所以对于 MCM－41 中孔分子筛孔空间体积相对较大, δ_v 很小, 所测得的化学位移, $\delta = \delta_s \approx \delta_a$ 对于同一分子筛在不同 ^{129}Xe 吸附压力下是一个常数, 见图 5 和图 6。而样 2 的化学位移为 66ppm 要小于样 **1** 的化学位移 84ppm, 是由于样 **2** 的孔径大于样 **1** 的孔径, 也就是 ^{129}Xe 原子在样 **2** 中运动的平均自由程大于在样 **1** 中的平均自由程, ^{129}Xe 原子在孔径壁的吸附交换速率和碰撞几率要小于在样 **1** 中的交换速率和碰撞几率, 所以样 2 所测的 NMR ^{129}Xe 化学位移相对小于样 1 所测的化学位移。

参 考 文 献

[1] Kresge C. T., Leonowicz Me., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S. *Nature*, **1992**, **395**, 710.

[2] Cheng C. F., Park D. H., Klinowski J. *J. Chem. Soc.*, **1997**, **93**, 193.

[3] Schmidt R., Stocker M., Hansen E. et al *Micropo rous Material*, **1995**, **3**, 443.

[4] Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J., Leonowicz M. E. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, **10**, 834.

[5] Farissard J., Ito. T. *J. Chem. Phys.*, **1982**, **76**, 5225.

[6] Galarneau A., Fajula F. *Letter des Science Chimiques*, *Mai-Juin-Juillet*, **1997**, **21**.

[7] Farissard J., Ito. T. *Zeolite*, **1988**, **8**, 350.

Sythesis of the Mesoporous Molecular Sieve MCM-41 and ^{129}Xe NMR Studies

SUN Ke-Ning CAO Ying SHAO Yan-Bin

(*Harbin Institute of Technology*, *Harbin* 150001)

Purely siliceous MCM-41 with a narrow pore－size distribution, different pore size, high surface area was synthesized. As prepared, calcined and catalytically tested MCM-41 materials have been comprehensively characterized by N_2 adsorption/ desorption at 77K and ^{129}Xe NMR. By adding mesitylene during the synthesis, the pore size of MCM-41 was enlarged to 5.2nm. The chemical shift in ^{129}Xe NMR spectroscopy of adsorbed xenon indicates that the MCM-41 is one-dimensional pore channels.

Keywords: **MCM-41 mesporous material** **^{129}Xe NMR**