

铝在 MCM-22 分子筛骨架上分布的 ^{27}Al MQ MAS NMR 研究*

陈雷 邓风 叶朝辉

(中国科学院武汉物理与数学研究所, 波谱与原子分子物理国家重点实验室, 武汉 430071)

摘要 利用二维多量子魔角旋转 (2D MQ MAS) 技术并结合量子化学计算, 研究了铝在 MCM-22 分子筛骨架上的分布, 并对铝的不等价四面体位进行了归属. 在 ^{27}Al 2D 5Q MAS NMR 谱中骨架四配位铝的范围内观察到 3 个信号, 证明 MCM-22 分子筛有 3 种骨架铝. 经计算这 3 种骨架四配位铝的各向同性化学位移和四极作用常数分别为: δ 50.5、 δ 57.3、 δ 62.4 和 1.74、1.68、1.92 MHz. MCM-22 分子筛结构中有 8 种结晶学不等价四面体 (T) 位. 我们通过模拟 MCM-22 分子筛的 ^{27}Al 2D 5Q MAS NMR 谱, 认为 8 种不等价 T 位分为 3 组. T2、T6 位上的铝分别与 δ 61、 δ 49 处的信号相关, T1、T3、T4、T5、T7、T8 位上的铝对 δ 56 处的共振峰有贡献. 当硅铝原子数比 (Si/Al) 在 10 ~ 15 之间变化时, 铝在 MCM-22 分子筛的骨架上是无规占据的.

关键词: MCM-22, 铝的分布, NMR, MQ MAS, 量子化学计算
中图分类号: O641

MCM-22 是一种具有独特晶体结构的分子筛, 由两套独立而彼此不相联通的孔道体系组成. 一套是十元环构成的二维正弦孔道; 另一套是由十元环窗口连通的十二元环超笼. 在 MCM-22 的外表面上还存在一定数量的十二元环口袋^[1-2]. MCM-22 分子筛具有良好的催化特性, 可以作为裂化、异构化、芳构化等反应的催化剂. 对 MCM-22 分子筛的研究主要是围绕结构、合成、表征和催化反应等方面进行的, 采用了包括固体 NMR 在内的各种技术. 固体 NMR 被用来研究 MCM-22 分子筛中骨架元素结构、铝的状态、吸附行为、脱铝过程及其酸性^[3-7]. Hunger 等^[8] 对高场 (磁场强度 $B_0 = 17.6$ T) 下得到的 ^{27}Al MAS NMR 谱分峰拟合, 分辨出 MCM-22 分子筛中 5 种晶体环境不同的四面体 (T) 铝位. Kolodziejki 等^[9] 的 ^{27}Al 四极章动 NMR 谱表明 MCM-22 分子筛有 2 种骨架四配位铝, 可能来自 2 种不同的 T 位. 这两种 T 位可能位于不同的环上或是在不同的孔道系统中. Mériaudeau 等^[10] 发现 MCM-22 分子筛有 3 种骨架铝. 经过草酸选择性脱铝后, δ 50.5 处的共振峰消失, 推测这种骨架铝可能位于晶体表面十二元环孔穴中. 由上可见不同研究者对铝谱的分析存在差异. 这是由于 ^{27}Al 是半整数四极核, 存在较大的四极作用, MAS 只能部

分平均掉 ^{27}Al 所受的二阶四极作用, 残余的二阶四极作用将引起谱线增宽和四极位移, 造成信号重叠, 影响分辨率. 而采用二维多量子魔角旋转 (2D MQ MAS) 技术却可以获得半整数四极核的各向同性高分辨谱, 从中还可以计算各向同性化学位移和四极作用常数^[11].

分子筛的催化活性往往由它的结构和酸性位决定, 而这些都与铝在分子筛中的位置与状态有着密切联系. 因此研究铝在分子筛中的分布与状态十分重要. 本文利用 ^{27}Al MQ MAS NMR 技术并结合量子化学计算, 研究了铝在 MCM-22 分子筛中的分布, 并对铝的不等价四面体位进行了归属.

1 实验

1.1 样品

实验样品 **1** 为未脱除模板剂的 NaMCM-22 分子筛, 硅铝原子数比 (Si/Al) 为 15; 样品 **2** 为 Si/Al = 10 的 HMCM-22 分子筛; 样品 **3** 为 Si/Al = 15 的 HMCM-22 分子筛. XRD 数据显示样品中除了 MCM-22 分子筛的衍射峰外, 无其它杂晶信号. 将样品放在盛有饱和 NH_4Cl 溶液的封闭器皿中放置过夜, 进行水合, 以减小四极作用, 提高铝谱的分辨率^[12].

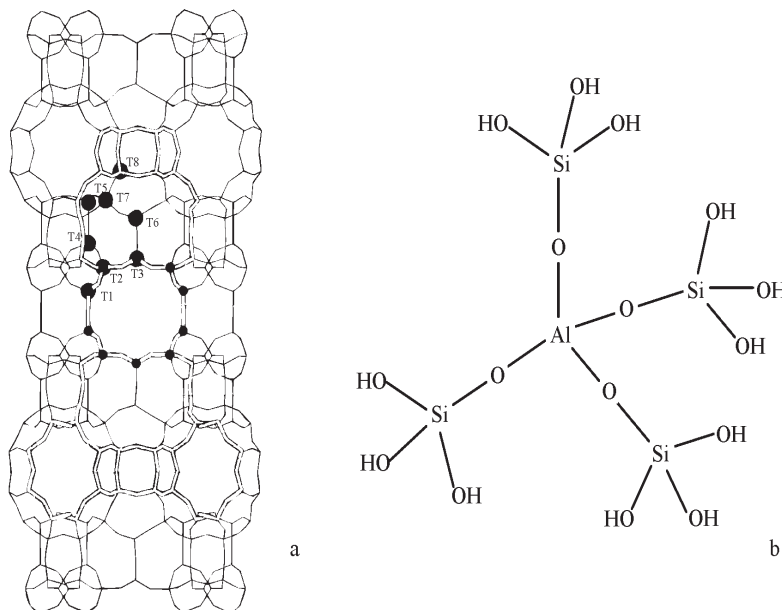


图1 MCM-22 分子筛结构示意图(a)及 MCM-22 分子筛 5T 簇计算模型(b)

Fig. 1 The structure of zeolite MCM-22 showing 8 crystallographically nonequivalent T sites(a) and cluster model of zeolite MCM-22 for calculation (b)

1.2 NMR 实验

实验在 Varian Infinity Plus-400 核磁共振谱仪上完成. ^{27}Al 的共振频率为 104.26 MHz. 使用双通道魔角旋转探头, 测定铝谱时转子旋转速度为 14 kHz. 在 ^{27}Al 5Q MAS NMR 实验中, 采用 5QZ 脉冲序列^[13]. 前两个脉冲的强度约为 120 kHz, 脉宽分别为 3.8 和 1.3 μs ; 第三个脉冲是选择性的 90° 脉冲. 每条信号都累加 1600 次, 采用超复数采样并处理. ^{27}Al 的化学位移用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液来定标.

1.3 量子化学计算

在研究分子筛的结构和催化性能等方面采用量子化学作理论计算已得到比较广泛的应用. 有人用量化方法研究了 HZSM-5 分子筛中铝的分布和酸性位^[14-15], 计算了 β 沸石上 ^{29}Si 、 ^{27}Al 的化学位移^[16], 结合原位实验结果解释了 HZSM-5 分子筛上甲醇制汽油的反应机理^[17]. 本文采用量子化学的方法计算了 MCM-22 分子筛骨架上铝的四极偶合常数 (C_{QCC}) 和不对称因子 (η). 基本思路是采用点电荷模型^[18-19], 将铝周围最近邻的原子 (^1H 、 ^{17}O) 看作点电荷, 利用量子化学中密度泛函理论计算这些原子上的电荷分布. 知道电荷分布和原子的坐标 (从晶体结构数据中得到), 计算出铝原子的电场梯度张量 (EFG), 经过对角化得到电场梯度张量的三个主值 (V_{xx} 、 V_{yy} 、 V_{zz}), 代入以下两式中计算出四极偶合常数和不对称因子.

$$C_{\text{QCC}} = 2.236 (V_{\text{zz}}eQ/h) \quad (1)$$

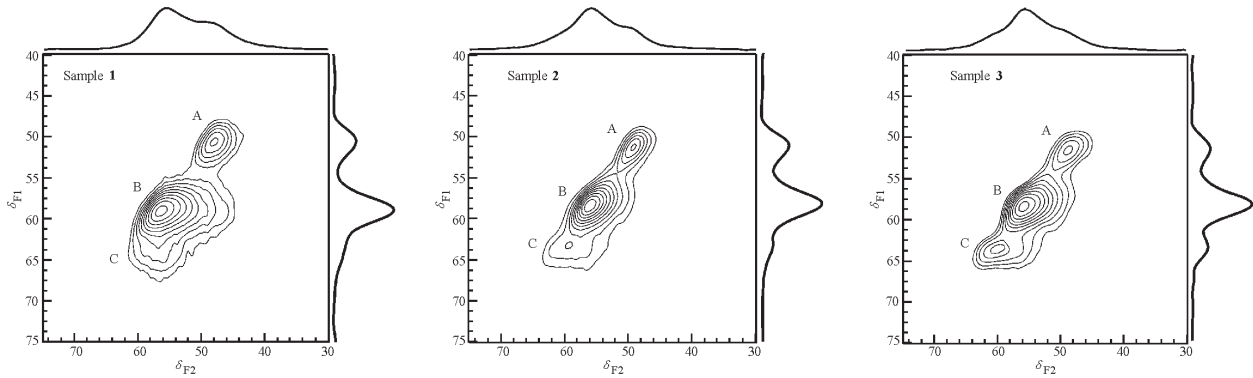
$$\eta = |V_{\text{xx}} - V_{\text{yy}}| / |V_{\text{zz}}| \quad (2)$$

式中 e 是电子电荷, Q 为铝的核四极矩, h 为普朗克常数.

根据 X 射线测得的晶体结构, MCM-22 分子筛为六方晶系, 空间群是 $P6/mmm$, 结构中有 8 种结晶学不等价 T 位 (图 1), 数量比为 T1: T2: T3: T4: T5: T6: T7: T8 = 1: 3: 3: 1: 1: 3: 3: 3^[1]. 本文选取含有四层骨架原子的分子筛簇 $\text{Al}(\text{OSiOH}_3)_4$ 作为计算模型. 各骨架原子的坐标与 MCM-22 分子筛晶体结构中的一致 (图 1), 共有 8 种模型 (分别对应 8 种结晶学不等价 T 位), 最外层的悬断键以 H 原子饱和. 使用 Gaussian98 计算模型中的电荷分布^[20]. 选用的基组为 6-31G, 采用密度泛函方法 B3LYP.

2 结果与讨论

图 2 是 MCM-22 分子筛的 ^{27}Al 2D 5Q MAS NMR 谱. 图谱的顶部是常规的 ^{27}Al MAS NMR 谱, 右边是对 F1 维的投影, 得到各向同性高分辨谱. 在样品 1 的 2D 5Q MAS NMR 谱中, 可以十分明显地分辨出信号 A 和 B, 它们都在骨架四配位铝的化学位移范围 ($\delta 50 \sim 65$) 内^[21], 分别对应 ^{27}Al MAS NMR 谱中 $\delta 49$ 和 $\delta 56$ 处的共振峰. 观察 F1 维的投影我们发现在信号 B 的下方还可以分辨出信号 C. 而这在一般的 ^{27}Al MAS NMR 谱中观察不到. 因为受四极作用影响, 信号 B 和 C 重叠在一起. 只

图 2 MCM-22 分子筛的 ^{27}Al 2D 5Q MAS NMR 谱Fig. 2 ^{27}Al 2D 5Q MAS NMR spectra of zeolite MCM-22

Sample 1, NaMCM-22 (Si/Al = 15); Sample 2, HMCM-22 (Si/Al = 10); Sample 3, HMCM-22 (Si/Al = 15). The corresponding ^{27}Al MAS NMR spectra are given on top of the 5Q MAS plot. The F1 projection shows a high resolution isotropic spectrum

有在高场 ($B_0 = 17.6 \text{ T}$) 下才能观察到肩峰^[22]. 样品 2 和 3 是经过焙烧脱模板剂的, 在它们的 ^{27}Al MAS NMR 谱中 δ_0 处出现共振峰(图中没有画出), 说明焙烧引起了部分脱铝, 有非骨架六配位铝产生. 在样品 2 和 3 的 2D 5Q MAS NMR 谱中, 信号 A、B、C 分辨得很清楚, 说明骨架上存在 3 种四配位铝. 利用以下两式可以计算出 3 种骨架四配位铝的各向同性化学位移 (δ_{iso}) 和四极作用常数 (P_Q)^[23]:

$$\delta_{\text{iso}} = (17\delta_{\text{F1}} + 10\delta_{\text{F2}}) / 27 \quad (3)$$

$$P_Q = C_{\text{QCC}} \sqrt{1 + \eta^2/3} = \sqrt{\frac{17}{162000}} \nu_L (\delta_{\text{F1}} - \delta_{\text{F2}}) \quad (4)$$

式中 δ_{F1} 、 δ_{F2} 分别为信号在 F1、F2 维的化学位移读数, ν_L 为共振频率. 计算结果见表 1.

Hunger 等^[8]采用分峰拟合的技术认为 MCM-22 分子筛 ^{27}Al MAS NMR 谱中有 5 个共振峰, 但他们都是用对称的高斯线型进行拟合, 没有考虑到二阶四极线型的影响. MCM-22 分子筛的二维章动谱中只有两个峰, 漏掉了低场的信号. 而 MQ MAS 十分明确地指出 MCM-22 分子筛有 3 种骨架四配位铝, 这与在高场观察到的信号相符合. 比较样品 1 和样品 2、3 的 2D 5Q MAS NMR 谱, 焙烧后信号 C 的化学位移向低场移动, 说明在焙烧过程中 MCM-22 分子筛的结构发生了一定的变化. XRD 数据显示, MCM-22 分子筛原粉层间氧桥尚未形成, 结合较弱, 经过焙烧后 MCM-22 分子筛层间氧桥完全形成, 结

合紧密^[22]. 因此有研究认为层间氧键 (T1-O-T1) 的形成使得 T2-O-Tn ($n = 1, 3, 3, 4$) 键角发生较大变化, 其平均值减小, 使共振峰向低场方向移动.

在 MCM-22 分子筛的 2D 5Q MAS NMR 谱上清楚地观察到 3 个骨架四配位铝的信号. 可以通过模拟 MCM-22 分子筛的 2D 5Q MAS NMR 谱, 将这 3 个信号与 MCM-22 分子筛骨架上的 8 个结晶学不等价 T 位联系上. Lippmaa 等^[24]指出分子筛骨架四配位铝的各向同性化学位移与 Al-O-Si 键角平均值 (α) 之间存在一定的关系, 并给出表达式

$$\delta_{\text{iso}} = 132 - 0.5 \alpha$$

将 MCM-22 分子筛 Al-O-Si 键角值 (从其晶体结构数据中得到) 带入上式中, 就得到 8 个不等价 T 位上铝原子的各向同性化学位移. 利用点电荷模型计算了 8 个不等价 T 位上铝原子的四极偶合常数和不对称因子, 由此计算出四极作用引起的位移 (δ_{QIS})

$$\delta_{\text{QIS}} = -6 \times 10^3 (1 + \eta^2/3) (C_{\text{QCC}} / \nu_L)^2$$

有了以上数据 (δ_{iso} 和 δ_{QIS}), 我们就能由 (5)、(6) 式计算出 8 个不等价 T 位上铝原子在 2D 5Q MAS NMR 谱上 F1、F2 维的化学位移读数 (δ_{F1} 、 δ_{F2})^[23].

$$\delta_{\text{F1}} = \delta_{\text{iso}} - (10/17) \delta_{\text{QIS}} \quad (5)$$

$$\delta_{\text{F2}} = \delta_{\text{iso}} + \delta_{\text{QIS}} \quad (6)$$

8 个不等价 T 位上铝原子的 NMR 参数见表 2.

图 3 是根据表 2 的数据模拟的 2D 5Q MAS NMR 谱, 反映了 MCM-22 分子筛 8 种不等价 T 位

表 1 MCM-22 分子筛骨架四配位铝的各向同性化学位移 (δ_{iso}) 和四极作用常数 (P_Q)Table 1 Isotropic chemical shifts (δ_{iso}) and quadrupole interaction parameters (P_Q) of tetrahedral framework Al of MCM-22

Signal	δ_{F1}	δ_{F2}	δ_{iso}	P_Q/MHz
A	51.5	48.8	50.5	1.74
B	58.2	55.8	57.3	1.68
C	63.6	60.3	62.4	1.92

表2 MCM-22 分子筛 8 个不等价 T 位上铝原子的 NMR 参数

Table 2 Calculated NMR parameters for Al atoms in 8 distinct T-sites of MCM-22

Al site	δ_{iso}	C_{QCC}/MHz	η	P_Q/MHz	$-\delta_{QIS}$	δ_{F1}	δ_{F2}
T1	56.2	1.33	0.02	1.33	0.43	56.5	55.8
T2	61.9	1.17	0.14	1.17	0.34	62.1	61.6
T3	57.5	1.34	0.70	1.44	0.51	57.8	57.0
T4	54.9	1.74	0.00	1.74	0.74	55.3	54.2
T5	55.8	1.96	0.11	1.96	0.95	56.4	54.9
T6	51.2	1.85	0.30	1.88	0.86	51.7	50.3
T7	54.4	1.38	0.65	1.47	0.53	54.7	53.9
T8	58.0	1.55	0.75	1.69	0.70	58.4	57.3

在 2D 5Q MAS NMR 谱上的分布,与实验谱相比是比较吻合的. 由图 3 可知 8 种不等价 T 位分为 3 组, T2 位对 δ 61 处的共振峰有贡献, T1、T3、T4、T5、T7、T8 位属于 δ 56 处的共振峰, T6 位与 δ 49 处的信号相关. 设想如果铝在骨架上是无规占据的, 则 3 种骨架四配位铝的相对比值应为 17 : 66 : 17. 通过对 3 种样品 F1 维投影的分峰拟合, 其 3 种骨架铝的相对含量分别为: 16: 59: 25; 17: 61: 22; 15: 65: 20. 可见实验误差范围内铝原子在 MCM-22 分子筛骨架上有可能是无规占据的. 另一种设想认为由于分子筛各不等价 T 原子周围的骨架结构稳定性是存在差异的, 因此铝原子的占据具有结构选择性. 铝原子将优先位于替代能 (各不等价 T 中心原子硅被铝取代之后的总能量差) 小的不等价位上. 量子化学密度泛函方法计算表明, MCM-22 分子筛中铝取代 T1、T4 和 T8 位上的硅所需能量较少, 因此认为铝优先占据 T1、T4 和 T8 位^[25]. 也有人从 MCM-22 分子筛结构变化及 3 种骨架铝的相对含量出发, 推测铝应该优先占据

T1 位^[22]. 有研究表明 HZSM-5 分子筛中铝不是无规分布的, 其优先占据的 T 位与骨架 Si/Al 密切相关. 在低 Si/Al (< 50) 时, 铝原子优先占据有较大键角的 T 位. 而在高 Si/Al 时, 与之相反, 优先占据有较小键角的 T 位^[26]. 因此也有设想认为 MCM-22 分子筛类似 HZSM-5, 骨架 Si/Al 会影响铝原子的择优占据. 但是依据我们的实验结果及理论计算, 当 Si/Al 在 10~15 范围内变化时, 铝在 MCM-22 分子筛骨架上是采取无规占据的. 下一步的工作是合成 Si/Al 在较大范围内变化的 MCM-22 分子筛, 进一步研究铝原子的优先占据问题.

3 结论

利用二维多量子魔角旋转技术并结合量子化学计算, 研究了铝在 MCM-22 分子筛骨架上的分布, 并对铝的不等价四面体位进行了归属. 在 ²⁷Al 2D 5Q MAS NMR 谱中骨架四配位铝的范围内观察到 3 个信号, 证明 MCM-22 分子筛有 3 种骨架铝. 经计算这 3 种骨架四配位铝的各向同性化学位移和四极作用常数分别为: δ 50.5、 δ 57.3、 δ 62.4 和 1.74、1.68、1.92 MHz. MCM-22 分子筛结构中有 8 种结晶学不等价 T 位. 通过模拟 MCM-22 分子筛的 ²⁷Al 2D 5Q MAS NMR 谱, 认为 8 种不等价 T 位分为 3 组. T2、T6 位上的铝分别与 δ 61、 δ 49 处的信号相关, T1、T3、T4、T5、T7、T8 位上的铝对 δ 56 处的共振峰有贡献. 当 Si/Al 在 10~15 之间变化时, MCM-22 分子筛中的铝是采取无规占据的.

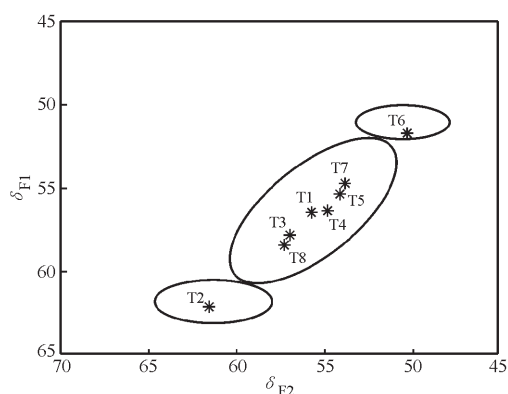


图3 模拟的 MCM-22 分子筛的 ²⁷Al 2D 5Q MAS NMR 谱

Fig. 3 ²⁷Al 2D 5Q MAS NMR spectrum of zeolite MCM-22 simulated by using the calculated δ_{F1} and δ_{F2} in Table 2

References

- 1 Leonowicz, M. E.; Lawton, J. A.; Lawton, S. L.; Rubin, M. K. *Science*, **1994**, *264*: 1910
- 2 Lawton, S. L.; Leonowicz, M. E.; Partridge, R. D.; Chu, P.; Rubin, M. K. *Microporous Mesoporous Mater.*, **1998**, *23*:

- 109
- 3 Kennedy, G. J.; Lawton, S. L.; Rubin, M. K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, **116**: 11000
- 4 Luo, Q.; Cheng, M. J.; Deng, F. *Chin. J. Magn. Reson.*, **2001**, **18**(2): 143 [罗 晴,程谟杰,邓 凤. 波谱学杂志 (*Bopuxue Zazhi*), **2001**, **18**(2): 143]
- 5 Chen, F.; Deng, F.; Cheng, M. J.; Yue, Y.; Ye, C. H.; Bao, X. H. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**: 9426
- 6 Ma, D.; Deng, F.; Fu, R. Q.; Han, X. W.; Bao, X. H. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**: 1770
- 7 Ma, D.; Han, X. W.; Xie, S. J.; Bao, X. H.; Hu, H. B.; Au-Yeung, C. F. *Chem. Eur. J.*, **2002**, **8**: 162
- 8 Hunger, M.; Ernst, S.; Weitkamp, J. *Zeolites*, **1995**, **15**: 188
- 9 Kolodziejwski, W.; Zicovich-Wilson, C.; Corell, C.; Perez-Pariente, J.; Cormal, A. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**: 7002
- 10 Mériaudeau, P.; Tuel, A.; Vu, T. T. H. *Catal. Lett.*, **1999**, **61**: 89
- 11 Frydman, L.; Harwood, J. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, **117**: 5367
- 12 Deng, F.; Yue, Y.; Ye, C. H. *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **1998**, **10**: 151
- 13 Amoureux, J. P.; Fernandez, C.; Steuernagel, S. *J. Magn. Reson. ; Series A*, **1996**, **123**: 116
- 14 Alvarado-Swaisgood, A. E.; Barr, M. K.; Hay, P. J.; Redondo, A. *J. Phys. Chem.*, **1991**, **95**: 10031
- 15 Redondo, A.; Hay, P. J. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**: 11754
- 16 Valerio, G.; Goursot, A. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**: 51
- 17 Haw, J. F.; Nicholas, J. B.; Song, W. G.; Deng, F.; Wang, Z. K.; Xu, T.; Heneghan, C. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**: 4763
- 18 Koller, H.; Engelhardt, G.; Kentgens, A. P. M.; Sauer, J. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**: 1544
- 19 Koller, H.; Meijer, E. L.; Santen, R. A. *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **1997**, **9**: 165
- 20 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Pople, J. A. *et al.* Gaussian98 (Revision A.9), Pittsburgh PA: Gaussian, Inc., 1998
- 21 Pfeifer, H.; Ernst, H. Annual reports on NMR spectroscopy. Vol. 28. San Diego: Academic Press, 1994: 127
- 22 Kennedy, G. J.; Lawton, S. L.; Fung, A. S.; Rubin, M. K.; Steuernagel, S. *Catal. Today*, **1999**, **49**: 385
- 23 van Bokhoven, J. A.; Koningsberger, D. C.; Kunkeler, P.; van Bekkum, H.; Kentgens, A. P. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**: 12842
- 24 Lippmaa, E.; Samoson, A.; Mugi, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, **108**: 1730
- 25 Sastre, G.; Fornes, V.; Corma, A. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**: 4349
- 26 Han, O. H.; Kim, C. S.; Hong, S. B. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, **41**(3): 469

^{27}Al Multiple Quantum MAS NMR Study on the Distribution of Aluminium in the Zeolite MCM-22*

Chen Lei Deng Feng Ye Chao-Hui

(State Key Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics, Wuhan Institute of Physics and Mathematics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071)

Abstract The distribution of aluminium in the zeolite MCM-22 lattice has been investigated by ^{27}Al MQ MAS NMR and quantum chemical calculation. Three different aluminium species in tetrahedral coordination were clearly observed in the 2D 5Q MAS NMR spectrum of zeolite MCM-22. From the spectrum, we can calculate the isotropic chemical shifts (δ 50.5, δ 57.3, δ 62.4) and the quadrupolar coupling constant (1.74, 1.68, 1.92 MHz) of the three species. The structure of MCM-22 has the 8 crystallographically distinct T sites. From the simulated ^{27}Al 5Q MAS NMR spectrum, it is evident that 8 T sites can be divided into 3 groups. Sites T2 and T6 correspond to the signals at δ 61, δ 49, respectively; while sites T1, T3, T4, T5, T7, T8 give rise to signal at δ 56. Al is randomly distributed in the framework of MCM-22 zeolite when the Si/Al atom ratio is varied from 10 to 15.

Keywords: MCM-22, Distribution of Al, NMR, MQ MAS, Quantum chemical calculation