

[文章编号] 1004- 0609(2000) 04- 0596- 03

不同阳离子 Y 型分子筛的红外研究^①

肖和淼¹, 高孝恢²

(1. 淮北煤炭师范学院 化学系, 淮北 235000; 2. 中南工业大学 化学系, 长沙 410083)

[摘 要] 研究了 CrNaY(晶体结构已经破坏)及 CoNaY, NiNaY, CNaY 和 CaNaY 的红外光谱, 认为: $1\ 150\sim 1\ 050\text{ cm}^{-1}$ 和 $850\sim 750\text{ cm}^{-1}$ 分别归属于 Si—O—T 的反对称和对称伸缩振动, 同时发现: CoNaY, NiNaY, CdNaY 和 CaNaY 在真空加热处理后, CoNaY 和 NiNaY 在 $950\sim 850\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现吸收峰。

[关键词] Y 型分子筛; 红外光谱; CoNaY, NiNaY, CdNaY, CaNaY; CrNaY

[中图分类号] O 643; 38

[文献标识码] A

对分子筛的红外光谱研究已非新鲜课题, 国内外不少学者在这方面都作过报道^[1~6], 本文作者试图对 $1\ 150\sim 1\ 050\text{ cm}^{-1}$ 和 $850\sim 750\text{ cm}^{-1}$ 谱带的详细归属提出一些初步看法, 另外, 也报道几种阳离子分子筛在 $950\sim 850\text{ cm}^{-1}$ 处出现的不同现象。

1 实验部分

1.1 样品的制备

将硅铝比为 2.6:1 的 NaY 分子筛分别与一定浓度的各种离子的硝酸盐溶液在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ (与硝酸铬溶液交换为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$) 下交换适当时间, 过滤洗涤后在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 2h, 而制备 CrNaY 时焙烧 1h, 如此重复一次, 得不同离子交换度的各种阳离子分子筛: CoNaY 84.6%, NiNaY 81.1%, CdNaY 89%, CaNaY 90%, CrNaY 53.6%。用 XRD 检查 CrNaY 的结晶度, 分析表明其晶体结构已被破坏。

1.2 红外测试

将 0.5mg 样品与 KBr 研细混合均匀后, 压制成片, 置于红外吸收池内, 将样品在下列条件下, 在 Nicolet 公司生产的型号为 NEXUS 470 FT-IR 的红外光谱仪上摄谱, 扫描次数为 32 次, 分辨率为 4 cm^{-1} 。

条件 a: 在室温 N_2 气氛中摄谱。

条件 b: 抽空至 $1\times 10^{-1}\text{ Pa}$, 以 $5\sim 10\text{ K/min}$ 的速度升温至 523 K , 恒温, 保持该真空度 4h, 冷却至室温。

条件 c: 室温下, 将 2.133kPa 的饱和苯蒸汽通

入红外池, 吸附 0.5h 后, 抽空至 10^{-1} Pa , 并保持该真空度 2h。

2 结果与讨论

图 1 为晶体结构已被完全破坏的 CrNaY 的红外光谱图。该晶体结构的破坏是由于 Si—O₁—T 结构的断裂引起的^[6], 在 Si—O₁—T 断裂以后, 谱带 $1\ 200\text{ cm}^{-1}$ (Si—O₁—T 未断裂时谱带频率为 $1\ 150\text{ cm}^{-1}$) 和谱带 880 cm^{-1} (Si—O₁—T 未断裂时谱带频率为 795 cm^{-1}) 的强度明显减弱, 即这两个带对 Si—O—T 的含量很敏感。同时, 虽然晶体结构已完全

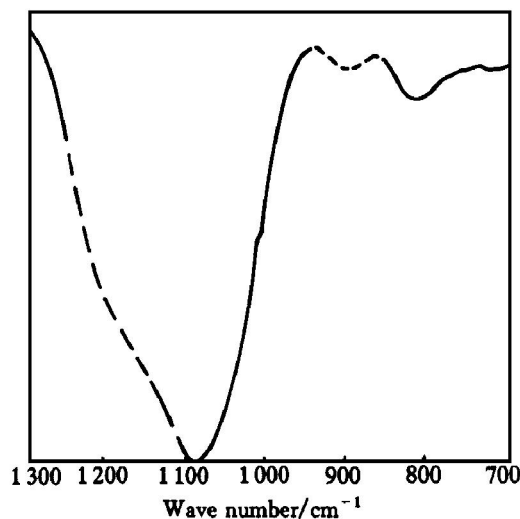


图 1 CrNaY 在条件 b 下的红外光谱

Fig. 1 Infrared spectrum of CrNaY at condition b

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(27170037)

[收稿日期] 1999- 09- 26; [修订日期] 2000- 01- 09

[作者简介] 肖和淼(1963-), 男, 硕士。

破坏,但这两个谱带却依然存在(只是峰强度大大减弱而已),由此可见,这两个谱带应归属于 Si—O—T 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动。而谱带 $1\,080\text{ cm}^{-1}$ (Si—O₁—T 未断裂时谱带频率为 $1\,028\text{ cm}^{-1}$) 和谱带 800 cm^{-1} (Si—O₁—T 未断裂时频率为 730 cm^{-1}) 的强度对 Si—O—T 的含量不敏感,这是由于 O—T—O 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动产生所致。

比较图 1 和图 2, 在 Si—O₁—T 断裂以后, Si—O—T 和 O—T—O 的对称和反对称伸缩振动谱带都移向高频, 说明在 Si—O₁—T 断裂以后,

Si—O—T 及 O—T—O 的键合力得到加强。

众所周知, 分子筛骨架结构可分为一级结构和二级结构, 根据文献[6]对 $511, 415, 403\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰的归属和上述讨论的结果, 我们认为: Si—O—T 及 O—T—O 两者都属于分子筛的一级结构。于是, 我们可以将 Y 型分子筛骨架振动的主要吸收谱带较详细的归属列于表 1 中。

图 2 表明, CoNaY, NiNaY, CdNaY, CaNaY 在真空活化处理之前, 在 $950\sim 850\text{ cm}^{-1}$ 范围内都无明显吸收峰产生; 通过真空活化处理以后, CoNaY 和 CaNaY 在该范围内产生了吸收峰, 且 CoNaY 产

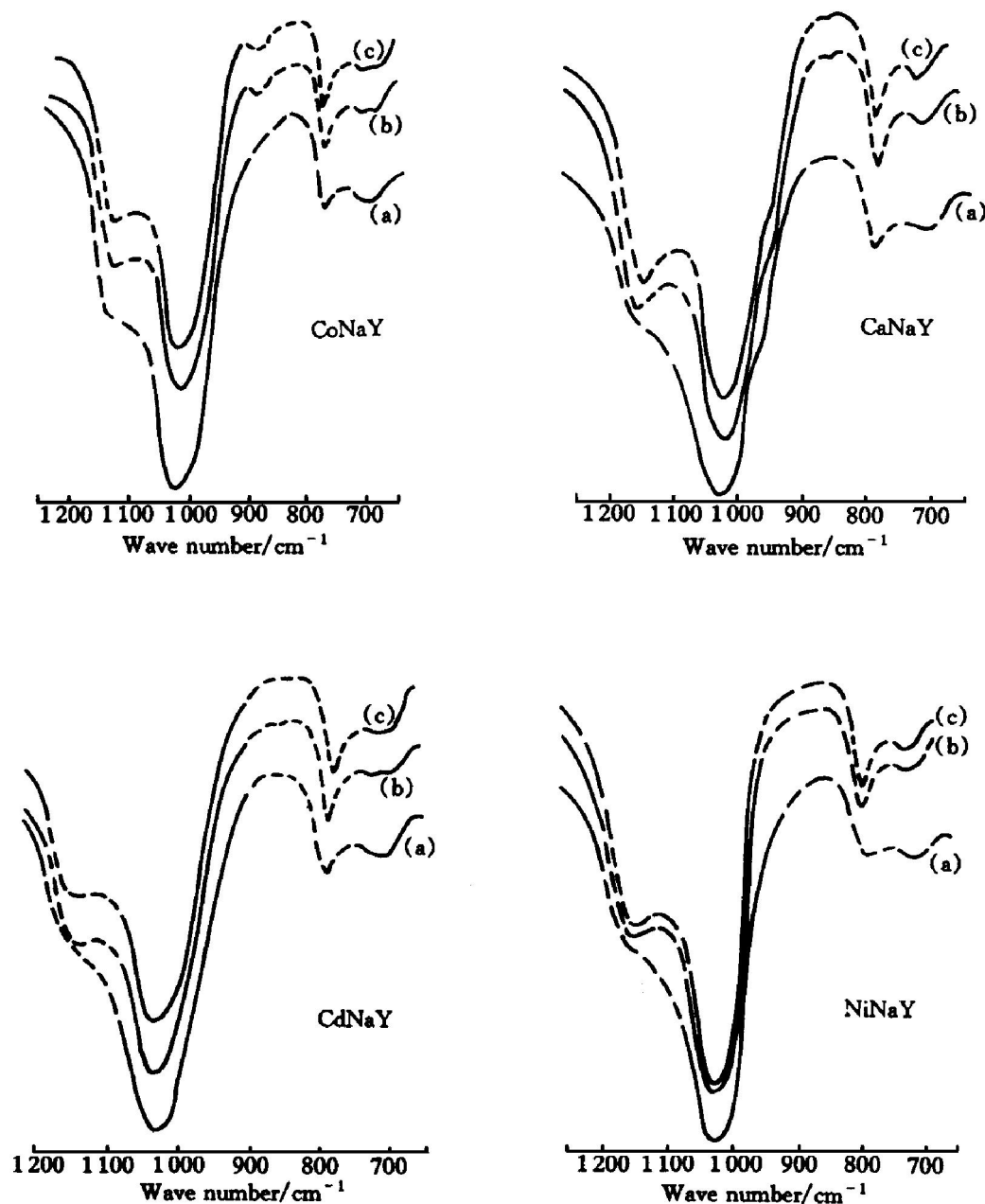


图 2 CoNaY, CaNaY, CdNaY, NiNaY 的红外光谱

Fig. 2 Infrared spectra of CoNaY, CaNaY, CdNaY and NiNaY

(a) —In atmosphere of N₂; (b) —After pumped to 1×10^{-1} Pa and heated at 523 K for 4 h;

(c) —After adsorbing benzene under 2.133 kPa for 0.5 h

表 1 Y 型分子筛骨架振动红外吸收峰的归属

Table 1 Detailed infrared assignments of framework vibration bands of Y-type zeolite (cm^{-1})

Elementary structure's vibration bands						Secondary structure's vibration bands		
Si—O—T			O—T—O					
Asym stre.	Sym stre.	Bend	Asym stre.	Sym stre.	Bend	D6 ring	6 ring	12 ring
1 150	795	511	1 028	730	462	582	415	403

Asym= Asymmetric; Sym= Symmetric; Stre= Stretch vibration

生的吸收峰的强度大于CaNaY的。CdNaY产生的吸收峰不太明显，NiNaY没有吸收峰产生。在吸附苯分子之后，CaNaY和CoNaY在该范围内产生的吸收峰无明显变化。故离子半径、离子所带电荷等阳离子性质对950~850 cm^{-1} 处吸收谱带可能有影响。

3 结论

通过上述讨论可知：在1 250~650 cm^{-1} 范围内，1 150~1 050 cm^{-1} 和850~750 cm^{-1} 两个谱带分别归属于Si—O—T的反对称和对称伸缩振动，并认为，分子筛的骨架振动是由Si—O—T和O—T—O两种一级结构与其它二级结构的振动产生的。同时发现：CoNaY，NiNaY，CdNaY，CaNaY分子筛经过真空加热处理后，CoNaY，CaNaY在950~850 cm^{-1} 范围内出现明显的吸收峰。

[REFERENCES]

[1] Szostake R and Thomas T L. Preparation of ferrisilicate

SZM-5 molecular sieves [J]. J Catal, 1986, 100(2): 555–557.

[2] Szostake R and Thomas T L. Crystallization of ferrisilicate molecular sieves with a sodalite structure [J]. J Chem Soc Chem Commun, 1986(2): 113–114.

[3] Szostake R and Thomas T L. Reassessment of zeolite and molecular sieve framework infrared vibrations [J]. J Catal, 1986, 101(2): 549–552.

[4] Hannus I, Palinko I and Kiricsi I. Fourier transform mid and far IR and Na NMR analysis of framework vibrations and distribution of cations in alkliexchanged Y type zeolites [J]. Microchim Acta(Suppl), 1997, 14: 701.

[5] Zaharieva-Penchev V and Barisova N. Infrared study of structural changes in zeolite [J]. Izv Khim, 1979, 12(1): 35–41.

[6] XIAO Hemiao(肖和淼), GAO Xiaohui(高孝恢), CHEN Shifu(陈士夫), et al. Y型分子筛的红外光谱 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1999, 9(4): 833.

Infrared spectrum investigation of varied cations' Y-type zeolites

XIAO Hemiao¹, GAO Xiaohui²

(1. Department of Chemistry, Huaibei Coal Mining Teacher's College,

Huaibei 235000, P. R. China;

2. Department of Chemistry, Central South University of Technology,

Changsha 410083. P. R. China)

[Abstract] The spectra of CrNaY (which has demolished), CoNaY, NiNaY, CdNaY and CaNaY were investigated. It is suggested that the bands in the range of 1 150~1 050 cm^{-1} and 850~750 cm^{-1} are assigned to the asymmetric and the symmetric stretching vibration of Si—O—T respectively. It is discovered that the absorption peak arises in the range of 950~850 cm^{-1} in CoNaY and CaNaY respectively after CoNaY, NiNaY, CdNaY and CaNaY were heat treated under vacuum.

[Key words] Y-type zeolite; IR spectra; CoNaY, NiNaY, CdNaY, CaNaY; CrNaY

(编辑 朱忠国)