

文章编号: 1004-0609(1999)04-0833-04

Y型分子筛的红外光谱^①

肖和淼¹ 高孝恢² 丁敦煌² 陈士夫¹

(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 CoNaY, NiNaY, CdNaY, CaNaY 及晶体结构已被破坏的“CrNaY”, 在 523 K 和 10^{-1} Pa 条件下处理后及其吸附苯后的红外光谱, 认为 415 cm^{-1} 谱带归属于六元环的振动, 403 cm^{-1} 归属于十二元环的振动, 511 cm^{-1} 吸收谱带归属于 Si—O_T—T 的弯曲振动。解释了 Y 型分子筛的 Si—O_T—T 易于断裂及 511 cm^{-1} 谱带频率大于 462 cm^{-1} 谱带频率的原因。

关键词: 分子筛; 红外光谱; CoNaY; NiNaY; CdNaY; CaNaY; CrNaY

中图分类号: O643.38

文献标识码: A

对 Y 型分子筛红外光谱的研究人们做了大量的工作^[1~8], Flanigen 等人将 Y 型分子筛的骨架振动的红外吸收谱带进行了粗略归属^[1]。

有人认为在 $1200\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 范围内的对称和反对称伸缩振动谱带应解释为由 Si—O—T 的振动产生, 而不是由 TO₄ 四面体的 O—T—O 振动所产生^[4]。 $420\sim 300\text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收谱带对加热很敏感, 在 510 cm^{-1} 处肩峰与双六元环的振动有关, 对结构变化和阳离子性质很敏感^[9], 然而, 在 $600\sim 350\text{ cm}^{-1}$ 范围内的骨架振动谱带更为详细的归属尚未见报道, 本文作者就该范围内的一些吸收谱带的详细归属提出一些初步看法。

1 实验部分

1.1 样品的制备

NaY 分子筛为长岭炼油厂产品, 用 X 射线粉末衍射仪 SirmensD-500, 在 40 kV 与 35 mA 下扫描, 扫描角度 $\theta=16\sim 28^\circ$, 测得其结晶度 97.5%。通过化学分析方法测得其 Si/Al

比为 2.6:1。将 NaY 分子筛分别与一定浓度的各种离子的硝酸盐溶液在一定温度下交换适当时间, 过滤洗涤后在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 2h, 如此重复一次, 得各种阳离子的分子筛。用化学分析方法测出各种阳离子筛中的阳离子含量, 并由下式计算出 Y 型分子筛中各种阳离子交换度: 离子交换度 = 物质的量(Na^+)_{被交换} / 物质的量(Na^+)_{原有}。各分子筛的阳离子交换度分别为: CoNaY: 84.6%; NiNaY: 81.1%; CdNaY: 89%; CaNaY: 90%; CrNaY: 53.6%。

活化前的 CrNaY 用 XRD 检查其结晶度。在 $1200\sim 350\text{ cm}^{-1}$ 范围内的红外光谱也常用于检测分子筛的结晶度, 395 cm^{-1} 处吸收峰(真空活化状态时为 403 cm^{-1}) 被指认为开孔振动, 因此, 该谱带对结晶度的变化非常敏感^[1,7]。

1.2 红外测试

将 0.5 mg 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进行处理后在分辨率为 4 cm^{-1} 的 Nicolet 公司生产的 Fourier 变换红外光谱仪上摄谱。

条件(a): 抽真空至 10^{-1} Pa, 以 $5\sim 10\text{ K/}$

① 国家自然科学基金资助项目 27170037 收稿日期: 1998-12-11; 修回日期: 1999-02-12

肖和淼(1963-), 男, 硕士

min 的速率升温至 523 K, 恒温, 保持该真空度 4 h, 冷却至室温。

条件(b): 室温下将 2 kPa 的饱和苯蒸汽通入红外池, 吸附 0.5 h 后, 抽真空至 10^{-1} Pa 并保持该真空度 2 h。

2 结果和讨论

将 CoNaY, NiNaY, CdNaY, CaNaY 分子筛的红外吸收谱带归纳于表 1 中。

Angell 和 Howell^[8] 研究了苯和甲苯在一系列的高交换度的 Mg, Ni, Co, Zn, Ag 和 Ce 的 Y 型分子筛上的吸附; 认为苯分子与分子筛的 OH 基、阳离子或表面氧原子的相互作用是在垂直于苯分子平面的方向上通过苯环 π 轨道进行的。Fitch 等人认为超笼内的苯分子吸附在 S_{II} 位的 Na^+ 上且与六元环平面平行, 十二元环窗上的苯分子通过苯上的氢原子与十二元环桥氧原子的相互作用而被吸附^[10], 因此, 苯分子在 Y 型分子筛上的吸附位置为十二元环窗和 S_{II} 位的阳离子, 且与支撑阳离子的六元环有关。

由表 1 可知, CoNaY, NiNaY, CdNaY, CaNaY 在吸附苯分子后, 415 cm^{-1} 吸收谱带分裂成 2 个肩峰, 即: 移向低频的 406 cm^{-1} 肩峰和基本保持不变的 415 cm^{-1} 肩峰。 415 cm^{-1} 肩

峰的分裂说明产生 415 cm^{-1} 肩峰的结构在吸附苯分子时应分成两部分来考虑: 一部分是苯分子可以到达的位置, 在吸附苯分子后其振动频率移向低频(406 cm^{-1}), 另一部分处在苯分子不可以到达的位置, 其振动频率基本保持不变(415 cm^{-1}), 在 Y 型分子筛中, 符合该条件的骨架结构只有六元环窗, 所以, 415 cm^{-1} 吸收谱带可能归属于六元环的振动。

苯分子在 Y 型分子筛中的另一个吸附位是十二元环, 十二元环在吸附苯分子后, 403 cm^{-1} 吸收峰移至 397 cm^{-1} 处, 所以, 我们认为 403 cm^{-1} 吸收峰应归属于十二元环窗口。

活化前的 CrNaY 分子筛的 XRD 谱图表明 CrNaY 的晶体结构已被彻底破坏, 图 1 为 CrNaY 分子筛的红外光谱图。 403 cm^{-1} 吸收峰的消失表明, CrNaY 分子筛的十二元环全部断裂, 而 415 cm^{-1} 吸收谱带的强度和位置没有明显变化, 表明六元环未被破坏或破坏很少, 同时也说明 β 笼未被破坏或破坏很少, 因此, CrNaY 晶体结构的破坏可能是 $Si-O_1-T$ 的断裂造成的。

造成 $Si-O_1-T$ 易断裂的原因可以从 NaY 分子筛的 $\angle Si-O-T$ 的角度来讨论, $\angle Si-O_1-T$ 为 137.9° , $\angle Si-O_2-T$ 为 145° , $\angle Si-O_3-T$ 为 140.5° , $\angle Si-O_4-T$ 为 146.9° ^[10]。因 $\angle Si-O_1-T$ 桥角较小, O_1 氧

表 1 在条件(a)和条件(b)下的各种阳离子分子筛的振动吸收谱带

Table 1 Infrared vibrational bands of various ion-exchanged zeolites at condition (a) and condition (b)

Zeolite	Conditions	Vibrational bands* / cm^{-1}				
CoNaY	(a)	582(s)	511(s, sh)	462(vs)	415(mw, sh)	403(m)
	(b)	582(s)	511(s, sh)	462(vs)	415(vw, sh), 406(mw, sh)	397(m)
NiNaY	(a)	582(s)	511(s, sh)	462(vs)	415(mw, sh)	403(m)
	(b)	582(s)	511(s, sh)	462(vs)	415(vw, sh), 406(mw, sh)	397(m)
CdNaY	(a)	582(s)	511(s, sh)	462(vs)	415(mw, sh)	403(m)
	(b)	582(s)	511(s, sh)	462(vs)	415(vw, sh), 406(mw, sh)	397(m)
CaNaY	(a)	582(s)	511(s, sh)	462(vs)	415(mw, sh)	403(m)
	(b)	582(s)	511(s, sh)	462(vs)	415(vw, sh), 406(mw, sh)	397(m)

* Letters in brackets denote intensities of vibrational bands and shoulder bands: s—strong; vs—very strong; m—middle; mw—middle weak; vw—very weak; sh—shoulder band

原子较其他氧原子更为突出,同时, Si—O₁—T 键张力较大,键合力相对较小,当 NaY 分子筛在酸性较大的 Cr³⁺ 盐溶液(pH= 2.5)进行离子交换时, Si—O₁—T 易受 H⁺ 的影响而更易断裂。

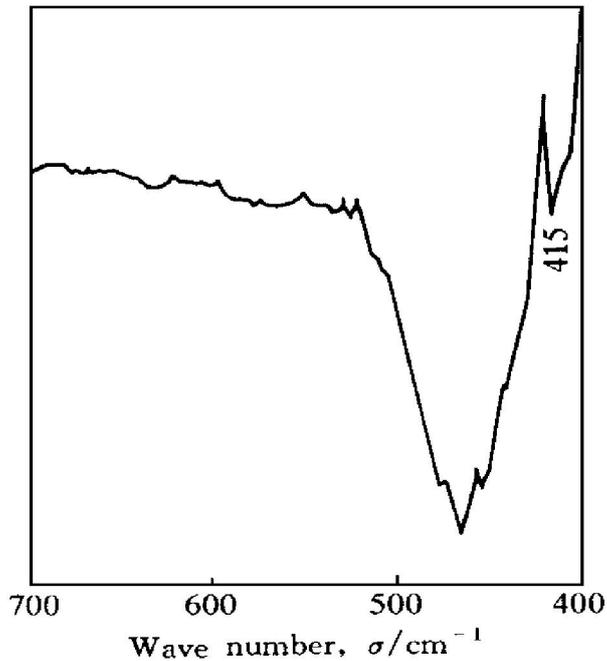


图1 在条件(a)下的 CrNaY 分子筛的红外光谱

Fig. 1 IR spectrum of CrNaY zeolite at condition (a)

511 cm⁻¹ 谱带与双六元环有关^[9], 而该谱带的消失又与 Si—O₁—T 的断裂有关, 所以, 就我们的观点, 将 511 cm⁻¹ 吸收肩峰归属于 Si—O₁—T 的弯曲振动似更妥当。

如果我们对 511 cm⁻¹ 谱带的归属是合理的, 那么, 对存在两个弯曲振动吸收峰(511 cm⁻¹ 和 462 cm⁻¹) 的现象可以作出如下定性解释: 因 Si—O₁—T 的桥角较小, 其键张力较其他 Si—O—T 的键张力大, 虽然 Si—O₁—T 因键张力较大而导致其键合力较其他 Si—O—T 结构为小, 但对弯曲振动来说, 键张力可能和键合力一样, 都是构成使 Si—O₁—T 结构产生弯曲振动的力场, 总的效果使得 Si—O₁—T 的

结构产生的弯曲振动力常数较其他 Si—O—T 或 O—T—O 的弯曲振动力常数要大, 于是, Si—O₁—T 结构产生的弯曲振动吸收峰频率(511 cm⁻¹) 高于其他 Si—O—T 或 O—T—O 结构产生的弯曲振动吸收峰频率(462 cm⁻¹)。

3 结论

通过上述讨论可知, 在 Y 型分子筛中, 403 cm⁻¹ 吸收峰可能归属于十二元环的振动, 415 cm⁻¹ 吸收肩峰可能归属于六元环的振动, 而 511 cm⁻¹ 吸收峰可能归属于联结 β 笼的 Si—O₁—T 结构的弯曲振动。

REFERENCES

- 1 Flanigen E M, Khatami H and Symanski H A. In: Flanigen E M and Sand L B Eds. Molecular Sieve Zeolites, vol I. Washington: Amer Chem Soc, 1971: 201.
- 2 Hannus I, Palinko I and Kiricsi I. Mikrochim Acta, 1997, 14(Suppl): 701.
- 3 Koningsberger D C and Millor J T. Catal Lett, 1994, 29: 77.
- 4 Szostak R and Thomas T L. J Catal, 1986, 101: 549.
- 5 Vitale G, Mellot C F and Cheetham A K. J Phys Chem B, 1997, 101: 9886.
- 6 Penker C and Kunath D. J Molecular Structure, 1984, 114: 215.
- 7 Coughlan B and Keane M. J Chem Soc Faraday Trans, 1990, 86(23): 3961.
- 8 Angell C L and Howell M V. J Colloid Interface Sci, 1968, 28(2): 279.
- 9 Iaharieva Pencheva O, Penchev V and Barisova N. Izv Khim, 1979, 12: 35.
- 10 Fitch A N, Jobic H and Renoupro I A. J Phys Chem, 1986, 90(7): 1311.

Infrared spectrum investigation of Y-type zeolites

Xiao Hemiao¹, Gao Xiaohui², Ding Dunhuang², Chen Shifu¹

1. *Department of Chemistry, Huaibei Coal Mining Teachers College,
Huaibei 235000, P. R. China*

2. *Department of Chemistry, Central South University of Technology,
Changsha 410083, P. R. China*

Abstract: To detail assignment of Y-type zeolite framework IR vibrational bands, CoNaY, NdNaY and CrNaY with demolished structure were treated at the conditions of 523 K, 10^{-1} Pa and adsorbed benzene molecules, then their IR spectra were investigated. It is suggested that the band at 415 cm^{-1} is assigned to vibration of 6R, the band at 403 cm^{-1} is assigned to vibration of 12R and the band at 511 cm^{-1} is assigned to bending vibration of Si—O₁—T. The reasons of Si—O₁—T is subject to be broken and the band at 511 cm^{-1} is situated higher frequency than the band at 462 cm^{-1} have been explained.

Key words: Y-type zeolite; infrared spectrum; CoNaY; NiNaY; CdNaY; CaNaY

(编辑 吴家泉)