

# 热处理丝光沸石的红外吸收光谱

王大志 袁望治\* 胡克良 陈昆松 俞文海

(中国科学技术大学)

**摘要**——本文报道天然丝光沸石从室温到 900°C 热处理后的红外吸收光谱。研究了 (Si, Al)O<sub>4</sub> 四面体、骨架结构及沸石水红外吸收带在热处理后的变化, 讨论了其特点以及与沸石结构变化的关系。

## 一、引 言

天然丝光沸石有好的吸附性、催化性、离子交换性, 又有很好的耐热和耐酸性。它在吸附、离子交换和催化中有着广泛的应用<sup>[1]</sup>。热处理可引起其吸附性、催化性及离子交换能力的改变, 这起因于丝光沸石在热处理中结构发生的变化。因此热处理对沸石结构和表面性质的影响引起了多方面的重视<sup>[2~4]</sup>。由于沸石结构中的水分子和阳离子往往不固定在骨架的一定位置, 而骨架的结构复杂, 沸石单胞体积大, 包含的原子数多, 而且往往得不到足够大的单晶, 这使得传统的 X 射线结构分析技术的应用受到限制。本工作报道了热处理后丝光沸石的红外吸收光谱测量结果, 结合热失重和 X 射线粉晶衍射 (XRD) 对丝光沸石的结构变化进行了研究。

## 二、实 验

样品为安徽繁昌天然丝光沸石, 化学成分见表 1。XRD 粉晶衍射结果见图 1。其主要物相为丝光沸石, 伴生相有石英、长石及火山玻璃。Mg<sup>2+</sup> 型丝光沸石和 Fe<sup>3+</sup> 型丝光沸石由天然丝光沸石经 Mg<sup>2+</sup> 盐和 Fe<sup>3+</sup> 盐溶液改型得到。热处理在箱式电阻炉和空气气氛下进行, 分别在 100、200、300、400、500、600、700、800、850、900°C 温度下恒温处理 2h, 然后冷却

表 1 样品的主要化学组成

Table 1 The main chemical constituents of the sample.

成份	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	其它
含量(%)	77.8	11.3	1.92	2.60	2.31	0.13	1.73	0.30	1.91

本文 1986 年 8 月 28 日收到。修改稿 1986 年 11 月 7 日收到。

\* 贵州工学院物理系。

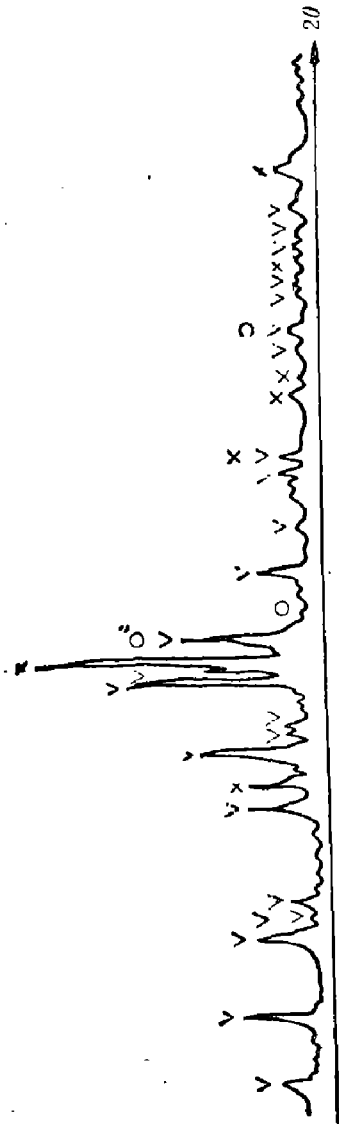


图1 样品粉晶衍射图

实验条件: Rigaku 产 D/Max-ra 旋转阳极 X 射线衍射仪, 铜靶, 40 kV, 50 mA  
V—丝光沸石的特征反射; X— $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> 的特征反射; O—长石的特征反射

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of the sample.

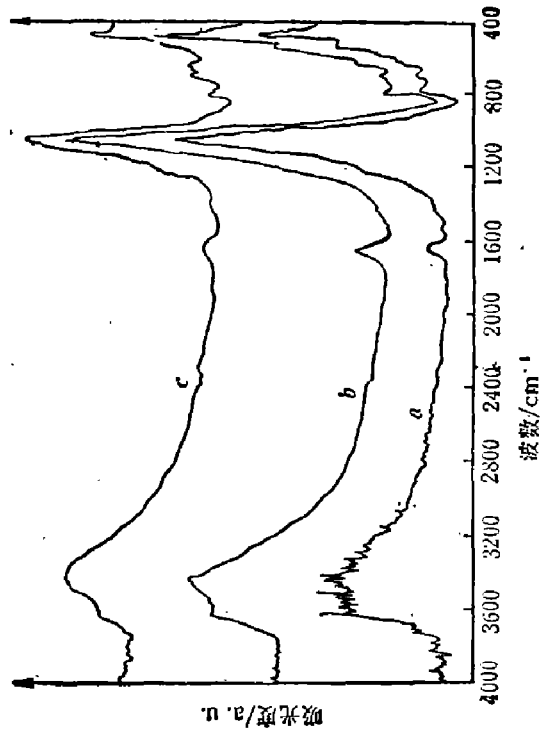


图2 不同阳离子样品的红外吸收

a—天然丝光沸石; b—Mg<sup>2+</sup> 型丝光沸石; c—Fe<sup>3+</sup> 型丝光沸石

Fig. 2 -Infrared absorption spectra of different samples.

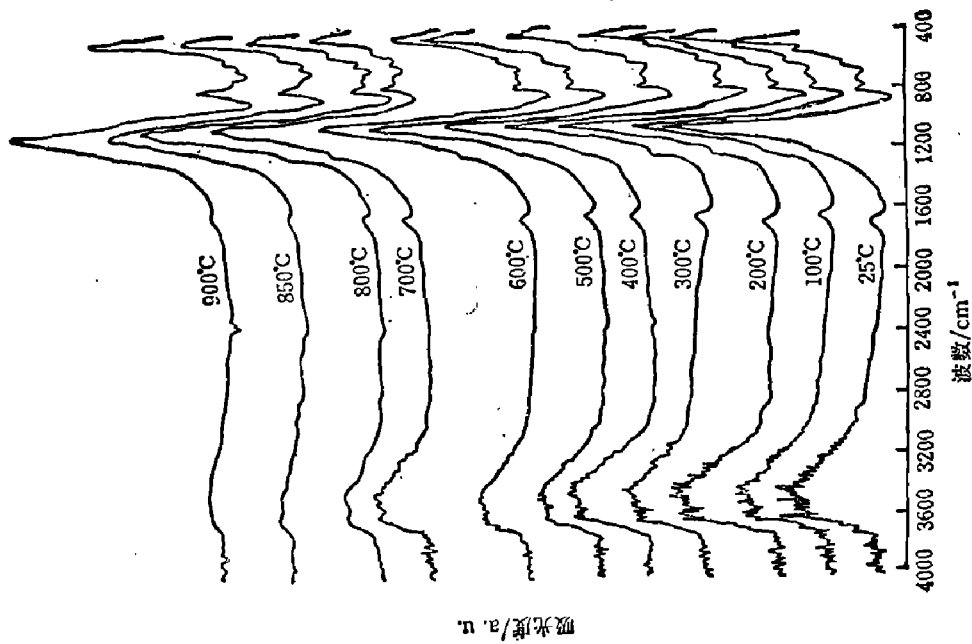


图3 不同温度处理样品的红外吸收

Fig. 3 Infrared absorption spectra of samples treated at different temperatures.

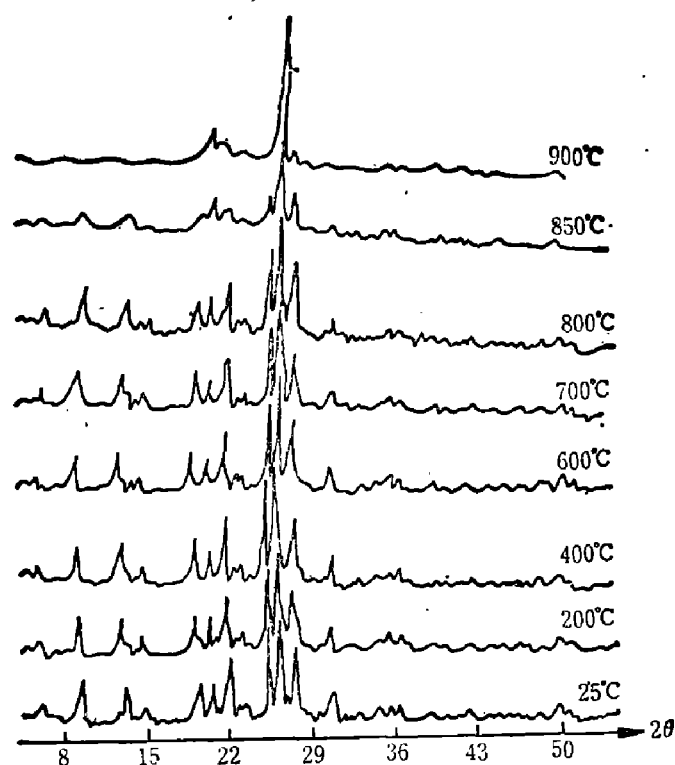


图 4 不同温度处理样品的 XRD

Fig. 4 XRD patterns of the samples treated at different temperatures.

表 2 不同温度处理样品的红外吸收带位置和强度

Table 2 Positions and intensities of the infrared absorption bands of samples treated at different temperatures.

温度	水 区 ( $\text{cm}^{-1}$ )			硅 (铝) 氧 区 ( $\text{cm}^{-1}$ )								
室温	3594s	3453s	1641m	1219 w	1039 s	797 w	778 sh		695 w	620 w	525 mw	471 ms
100°C	3597 s	3438 s	1641 m	1219 w	1039 s	796 w	778 sh		693 w	619 w	520 mw	466 ms
200°C	3600s	3453 s	1642 m	1220 w	1039 s	797 w	779 sh		694 w	620 w	523 mw	468 ms
300°C	3600 s	3438 s	1641 m	1220 w	1039 s	797 w	779 sh		695 w	620 w	524 mw	468 ms
400°C	3603 s	3438 s	1641 m	1219 w	1042 s	797 w	779 sh		694 w	620 w	521 mw	469 ms
500°C	3606 s	3453 s	1642 m	1220 w	1040 s	796 w	778 sh	721 w	694 w	620 w	521 sh	466 ms
600°C	3606 s	3453 s	1642 m	1220 w	1046 s	796 w	779 sh	721 w	695 w	620 w	543 wsh	469 ms
700°C	3606 s	3453 s	1642 m	1220 w	1046 s	795 w	779 sh	721 w	694 w	621 w	543 w	469 ms
800°C	3616 ms	3453 ms	1641 m	1220 wsh	1050 s	796 w	779 sh	721 w	694 w	623 w	555 mw	468 ms
850°C	3624w	3453 vw	1641 w		1088 s	796 w	780 sh	718 sh	694 w	623 w	560 w	469 ms
900°C		3530 w	1641 w		1088 s	796 w	778 sh		696 w	640 w	579 w	466 ms

注: 吸收带强度标记—s(强); ms(中强); m(中); mw(中弱); w(弱); vw(十分弱); sh(肩); wsh(弱肩)。

至室温 置于与 NaCl 饱和水溶液共存的容器中吸水,至恒重后做红外吸收光谱和 XRD。

红外谱图所用仪器为 NICOLET 170SX 傅里叶变换红外光谱仪,在  $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$

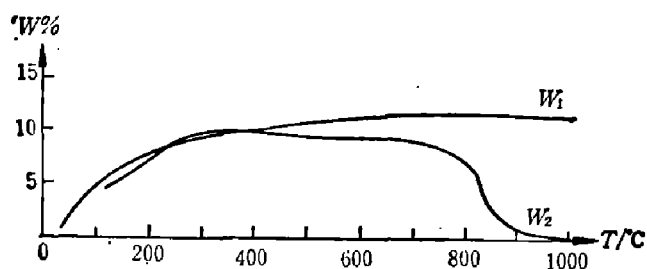


图5 不同温度处理样品的失重和复水能力

Fig. 5 Weight-loss and water-recovery capability of samples treated at different temperatures.

波数范围,分辨率为  $2\text{ cm}^{-1}$ 。1.5mg 样品加300mg KBr,均匀混合,压制成  $\phi 13\text{ mm}$  的透明薄片。

各样品粉晶衍射条件同图1。光源用石墨单色器结合 PHA 单色化。

天然丝光沸石、 $\text{Mg}^{2+}$  型丝光沸石和  $\text{Fe}^{2+}$  型丝光沸石的红外吸收结果在图2中给出。

经不同温度处理后样品的红外吸收谱图见图3。特征峰位置及吸收强度列于表2。图4、图5给出相应的 XRD 结果和样品不同温度处理后的失水和复水曲线( $W_1$  为失水量占总重量的百分比,  $W_2$  为复水量占总重量的百分比)。

### 三、讨 论

图4的 XRD 分析表明,样品在  $800^\circ\text{C}$  以下结构没有变化。沸石特征衍射峰在  $800^\circ\text{C}$  开始减弱,在  $900^\circ\text{C}$  完全消失,样品成为非晶态(残留的衍射峰属于伴生相  $\alpha\text{-SiO}_2$ )。这种晶态向非晶的相变过程在红外吸收谱上有反映。丝光沸石是由  $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$  四面体构成的骨架结构,其基本构造单元是  $(\text{SiO}_4)$  或者  $(\text{AlO}_4)$ 。文献[5]中的 Zeolon 具有类似丝光沸石的结构,按[5]的划分,  $1040\text{ cm}^{-1}$  和  $1216\text{ cm}^{-1}$  吸收带归属于  $\text{Si}(\text{Al})\text{—O}$  键的非对称伸展振动,分别对应于四面体的内振动和四面体间的外部联结振动。 $1040\text{ cm}^{-1}$  吸收带在  $800^\circ\text{C}$  开始显著向高频移动,  $900^\circ\text{C}$  位移到  $1088\text{ cm}^{-1}$ ,峰宽加大。 $1216\text{ cm}^{-1}$  吸收带在  $800^\circ\text{C}$  开始减弱,  $900^\circ\text{C}$  完全消失。非对称伸展振动  $1040\text{ cm}^{-1}$  峰宽增大,反映了  $\text{Si}(\text{Al})\text{—O}$  键振动模式增多,即  $[\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4]$  四面体较晶态丝光沸石中在正四面体有一些形变,键长、键角有一定的分布。 $1040\text{ cm}^{-1}$  峰向高频移动说明这种形变引起平均力常数增加。 $1216\text{ cm}^{-1}$  吸收峰消失说明了四面体外部联结发生很大变化,骨架结构有大的扭曲,骨架的长程有序消失了。有趣的是,  $\text{Si—O}$  键对称伸展振动  $797$ 、 $778\text{ cm}^{-1}$  吸收带和  $\text{Si—O}$  键弯曲振动的  $468\text{ cm}^{-1}$  吸收带在相变过程中没有发生可观察到的变化。这一方面说明了相变过程中  $\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4$  四面体形变不大,另一方面说明对称伸展振动和转动对骨架结构的变形不敏感。另一值得注意的是  $524\text{ cm}^{-1}$  吸收带,它在  $600^\circ\text{C}$  几乎消失,在  $700^\circ\text{C}$  又出现在  $548\text{ cm}^{-1}$  位置并随温度升高不断向高频移动。它应该与相变后仍存在的结构单元有关。根据丝光沸石的结构可以考虑把它归于丝光沸石的孔道结构。因为它的变化温度低于非晶相变温度,而在复水能力发生较大变化的温度区间( $600\sim 900^\circ\text{C}$ ),它也发生较大的变化。复水能力的改变通常是由于沸石孔道结构的改变所造成的。

与纯水的红外吸收光谱相比较<sup>[6]</sup>,丝光沸石红外吸收谱中  $3400\sim 3600\text{ cm}^{-1}$  吸收带是沸石水的伸展振动吸收带。对天然丝光沸石,它是一个无明显峰值的宽带,而经过改型的则出现一定的分离。对  $\text{Fe}^{+3}$  型来说,在  $3612\text{ cm}^{-1}$  和  $3407\text{ cm}^{-1}$  分别为两个极大值。对  $\text{Mg}^{+2}$  型

来说,极大值位于  $3611\text{ cm}^{-1}$  和  $3415\text{ cm}^{-1}$  (见图 2)。由此可见  $3600\sim 3400\text{ cm}^{-1}$  波段吸收带的形状和峰的位置与沸石中交换阳离子种类有关。说明沸石水振动模式受到可交换阳离子静电场较大的影响。天然沸石的峰的宽化和模糊是由于多种阳离子并存的缘故。从图 2 中可看到沸石水变形振动带  $1640\text{ cm}^{-1}$  的位置也受阳离子种类的影响。热处理天然丝光沸石红外吸收谱(图 3)表明,低于  $600^\circ\text{C}$  时沸石水的伸展和变形振动带基本没有变化,热处理对复水后的沸石水状态没有影响。温度高于  $800^\circ\text{C}$  后两吸收带逐步减小直至消失,这与丝光沸石  $800^\circ\text{C}$  处理后丧失复水性能相对应(见图 5)。比较  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $850^\circ\text{C}$  红外谱,其中  $3600\text{ cm}^{-1}$  和  $3440\text{ cm}^{-1}$  吸收强度的相对比值随温度不同而改变。 $700^\circ\text{C}$  时  $3440\text{ cm}^{-1}$  峰的强度高于  $3600\text{ cm}^{-1}$ ,  $850^\circ\text{C}$  时  $3600\text{ cm}^{-1}$  峰强度高于  $3424\text{ cm}^{-1}$ 。从图 5  $W_1$  曲线可见这一区间沸石的脱水已基本完全。我们认为沸石孔道和晶穴中的阳离子在通常情况下以水分子为中介而与骨架结合,位于阳离子和骨架之间的水分子的伸展振动对应于  $3440\text{ cm}^{-1}$  吸收带,它与阳离子有弱的水合作用,所以不同阳离子引起吸收带位置移动。当水完全脱去、温度又足够高时,可交换阳离子与骨架上氧原子发生强的键合,结合后的阳离子不能再水化。这样的沸石再复水时,沸石水以物理吸附水的形式存在于孔道和晶穴之中,可交换阳离子对它的影响减小了。物理吸附水的伸展振动对应于  $3600\text{ cm}^{-1}$ 。 $800^\circ\text{C}$  以后两个吸收峰强度的变化,说明了  $800^\circ\text{C}$  以后可交换阳离子和骨架结合了,因而  $3440\text{ cm}^{-1}$  减弱。考虑到  $800^\circ\text{C}$  沸石发生的非晶相变,可以说阳离子和骨架的结合是造成非晶相变的重要原因。

文献[5]把  $620\text{ cm}^{-1}$  吸收峰归于沸石双环结构,而文献[7]把它归于  $\text{H}_2\text{O}$  的转动。我们倾向于[7]的意见。因为在所有热处理样品中它的变化和  $3600\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 、 $1640\text{ cm}^{-1}$  的水吸收峰同步变化。

## 四、结 论

根据热处理前后丝光沸石的红外吸收和相应的 XRD,通过热失重实验结果比较,对红外吸收谱图中一些谱带的变化进行了分析。热处理温度高于  $600^\circ\text{C}$  后红外谱开始发生变化。处理温度高于  $800^\circ\text{C}$  后,水区吸收峰逐渐消失,  $1044\text{ cm}^{-1}$  吸收峰宽化并紫移,  $1216\text{ cm}^{-1}$  吸收峰消失。这些变化都与丝光沸石在  $800^\circ\text{C}$  后发生的非晶相变直接关联。

致谢——本工作中 XRD 及成份分析是中国科学技术大学结构成分分析中心周贵恩、毛振伟同志完成的,方容川教授对文稿的修改提出了宝贵意见,一并表示感谢。

## 参 考 文 献

- [1] 徐帮梁,沸石,地质出版社,北京,1979, p.6.
- [2] 韩成、张铨昌,科学通报, (1983), 5: 288.
- [3] Ward J. W., *J. Phys. Chem.*, **72**(1968), 4211.
- [4] Ward J. W., *Molecular Sieve Zeolites-I*, Ed. R. F. Gould, American Chemical Society, Washington D. C., 1971, 381.
- [5] *ibid*, 207~212.
- [6] Herzberg, G. *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Ed. D. Van Nestrand, New York, 1945.
- [7] Пехар Ф., Рыж Д., *Геотимия*, (1981)4: 578.

# INFRARED ABSORPTION SPECTRA OF THERMALLY TREATED MORDENITE

WANG DAZHI, YUAN WANGZHI,\* HU KELIANG, CHEN KUNSONG, YU WENHAI

*(University of Science and Technology of China)*

## ABSTRACT

The infrared absorption spectra of thermally treated mordenite from room temperature to 900°C are studied. The changes of infrared absorption peaks assigned to  $[\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4]$  tetrahedra, framework and zeolite water are discussed with the structural changes during thermal treatment.

---

\* Gui Zhou Engineering Institute.