

ESR 研究 FeAPO₋₅ 和 FeSAPO₋₅ 分子筛

鲍书林 章方良 须沁华
(南京大学化学系, 南京)

关键词: 磷酸铝分子筛 电子自旋共振

AlPO_{4-n} 和 SAPO_{-n} 系列分子筛是 80 年代由美国联合碳化物公司(U.C.C.)首先合成的一类磷铝分子筛^[1-4]. 杂原子 Fe 的引入可调变其性能, 使其出现独特的吸附及催化性能. Castner^[5] 等用量子力学方法分析了玻璃中 Fe³⁺ 的顺磁信号, $g=4.30$ 的物理意义. Mcnicol^[6], Pott 等研究了 Fe³⁺ 取代的 NaY 和 NH₄Y 骨架中 Al 的 ESR 谱.

我们用 ESR 方法研究了本实验室合成出的 FeAPO₋₅ 和 FeSAPO₋₅ 分子筛. 结果表明, 三价 Fe 取代了 AlPO₋₅ 和 SAPO₋₅ 骨架中的 Al 或 P 而进入分子筛的骨架.

以 Fe₂O₃ · xH₂O 作为 Fe 源, Et₃N 为模板剂, H₃PO₄、活性 Al₂O₃ 和硅溶胶等作为原料, 于 200℃ 下晶化, 使之晶化完全, 所得样品的化学组成及晶胞组成列于表 1.

表 1 FeAPO₋₅ 和 FeSAPO₋₅ 的组成
Table 1 Composition of FeAPO₋₅ and FeSAPO₋₅

sample	chemical composition (mol)				composition of cell				
	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃					
FeAPO-5		0.92	1.00	0.023	Fe _{0.28}	Al _{13.5}	P _{11.5}	O ₄₈	
FeSAPO-5	0.396	0.91	1.00	0.032	Fe _{0.36}	Al _{11.3}	P _{10.3}	Si _{2.2}	O ₄₈

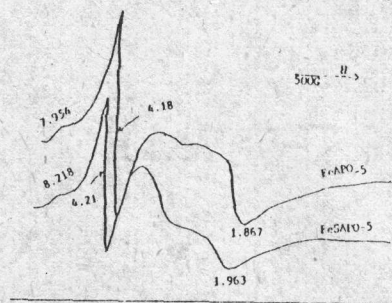
XRD 谱鉴定表明, 以 Fe₂O₃ · xH₂O 作为 Fe 源较佳. 当 Fe₂O₃ / Al₂O₃ > 0.20 时, 观察到有杂晶峰出现, 反应混合物中含 Fe₂O₃ 量愈高, 样品的结晶度愈差.

在合成过程中, H₂O / Al₂O₃ 在较大的范围内变化 (30~150), 其对样品质量影响不大.

反应混合物的 pH 值一般控制在 5~6 之间较为合宜.

在 200℃ 下晶化 5 小时左右即晶化完全, 若将晶化时间延长至 40 小时, 亦未发现有任何杂晶或转晶现象, 而晶化 24 小时较为合适.

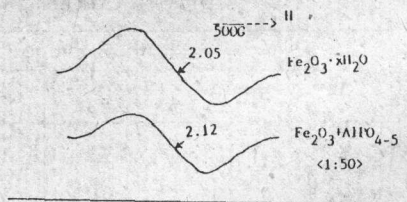
将样品磨细后封入统一规格的石英毛细管内, 在西德 Bruker 公司 ER200D-SRC 电子顺磁共振波谱仪上测定了 FeAPO₋₅ 和 FeSAPO₋₅ 样品的谱图. 如图 1 所示:

图1 室温下 FeAPO_5 和 FeSAPO_5 的 ESR 谱Fig.1 ESR spectra of FeAPO_5 and FeSAPO_5 at room temperature

从上图可见, FeAPO_5 有三个谱峰, 其 g 值分别为 7.954, 4.18 和 1.876. FeSAPO_5 亦有三个谱峰, 其 g 值分别为 8.218, 4.211 和 1.963. 在相同条件下我们测定了 AlPO_4 和 SAPO_5 的 ESR 谱, 均未发现 ESR 信号产生. Fe^{2+} 在室温下亦不能观察到 ESR 信号^[5]. 可见, FeAPO_5 和 FeSAPO_5 上的 ESR 信号是由于 Fe^{3+} 所产生的.

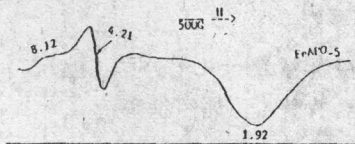
我们测得 FeAPO_5 和 FeSAPO_5 的 ESR 谱, 其 g 值分别为 4.20 和 4.21, 可归属为四面体中的 Fe, 而 Fe 的环境分别为 FeAl_2P_2 、 FeSi_2P_2 和 FeAlSiP_2 .

为了探讨 ESR 谱图上 $g=1.867$ (FeAPO_5) 和 $g=1.963$ (FeSAPO_5) 的谱峰归属, 我们测定了无定形 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 AlPO_4 上负载了 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (AlPO_4 / $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} = 50$) 的 ESR 谱. 从图 2 可见, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的 ESR 谱与 FeSAPO_5 和 FeSAPO_5 中的 $g=1.90$ 左右谱峰一致, 而且峰形较宽, 因此, 可以认为 $g=1.90$ 左右的谱峰是由于 FeAPO_5 和 FeSAPO_5 样品上无定形 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 所产生.

图2 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 AlPO_4 负载 Fe_2O_3 样品的 ESR 谱Fig.2 ESR spectra of $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and AlPO_4 loading Fe_2O_3 samples

Mcnicol 等^[6]曾报道了在水合的 NaY 和 NH_4Y 中 Fe 的 ESR 谱, 观察到 $g=8.50$ 的谱峰, 其归属于扭曲的八面体中的 Fe 所产生的. 我们所测 FeAPO_5 和 FeSAPO_5 的 ESR 谱中, $g=8.00$ 附近有一微弱的谱峰, 我们把它归属于分子筛中与氧结合而形成扭曲八面体 Fe.

将 FeAPO_5 样品经 600°C 、12 小时焙烧, $g=4.20$ 谱峰明显变小, 而 $g=1.92$ 谱峰增大, 表明, Fe 会从分子筛骨架上脱离而形成无定形的 Fe_2O_3 (图 3).

图3 焙烧后的 FeAPO_5 ESR 谱Fig.3 ESR spectra of calcined FeAPO_5

综上所述我们认为: Fe在FeAPO₋₅和FeSAPO₋₅上可能以三种形式存在: (i)分子筛骨架上的Fe; (ii)无定形的Fe₂O₃; (iii)分子筛上扭曲八面体配位的Fe。

我们所合成的FeAPO₋₅和FeSAPO₋₅样品, 经ESR谱测定 $g=4.20$ 左右有一强而尖锐谱峰。证实Fe确已进入分子筛骨架, 但是, 在 $g=2.00$ 左右仍有一弱而宽的谱峰出现, 这表明仍有极少量的无定形Fe₂O₃存在于分子筛中。

参 考 文 献

- [1] Wilson, S.T. et al., U.S. Pat., 4,310,440(1982).
- [2] Wilson, S.T. et al., "Intrazcolite Chemistry" A.C.S. Symp. Ser., 218, P.79.(1983).
- [3] Lok, B.M. et al., U.S. Pat., 4,440,871,(1984).
- [4] Lok, B.M. et al., J.A.C.S., 106, 6092(1984).
- [5] Castner, T. et al., J. Chem. phys., 32, 668.(1960).
- [6] Mcnicol, B.M. et al., J. Catal., 25, 223(1972).

STUDY OF THE ESR ON FeAPO-5 AND FeSAPO-5 MOLECULAR SIEVES

Bao Shulin Zhang Fangliang Xu Qinhua

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing)

FeAPO₋₅ and FeSAPO₋₅ were synthesized by hydrothermal method. The above samples have been studied by means of ESR and confirmed that Fe³⁺ is inserted the framework. The relationship between the g_{obs} value and the surroundings of Fe³⁺ in the FeAPO₋₅ and FeSAPO₋₅ are discussed. It is also proposed that there are a number of possible forms for Fe³⁺ in the FeAPO₋₅ and FeSAPO₋₅, (1) a strong sharp ESR signal at $g=4.20$, as tetrahedral coordination Fe³⁺ in the framework of FeAPO₋₅ and FeSAPO₋₅; (2) a very weak broad ESR signal at $g \approx 2.00$, as amorphous Fe₂O₃; (3) a very weak ESR signal at $g \approx 8.00$, as distorted octahedral Fe³⁺ species.

Keywords: aluminophosphate molecular sieve ESR