

锌硅分子筛 VPI-7 的合成及表征

荆学珍 徐红 樊明明 董晋湘*

(太原理工大学精细化工研究所, 太原 030024)

本文在 Na_2O - ZnO - SiO_2 - H_2O 水热体系中研究了温度、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 、 SiO_2/ZnO 对合成锌硅分子筛 VPI-7 的影响, 并以 XRD、SEM、FT-IR 等手段对晶化产物进行表征。实验表明: (1) SiO_2/ZnO 比在 3.5 ~ 10 的范围内, 可以合成 VPI-7 的纯相, 且随着 SiO_2/ZnO 比的增加, 产物的相对结晶度增大; (2) 合成产物中 SiO_2/ZnO 比的变化不随反应物中 SiO_2/ZnO 比的变化而线性变化, 证明 Zn 在 VPI-7 中是有序排列的。参考硅沸石的红外光谱研究结果, 对 VPI-7 的 FT-IR 谱图进行了简要的归属。

关键词: 锌硅分子筛 VPI-7 合成 表征
分类号: O614.24⁺ O612.4

沸石分子筛是一类具有优良特性的无机多孔材料, 降低它们的骨架密度, 对于提高其单位体积的使用效率, 具有重要的意义。Brunner 等人^[1]认为: 晶体骨架密度与骨架结构中所含的最小环的环数之间呈线性关系, 这就意味着如果晶体骨架中含有三元环, 就可能合成非常空旷的骨架结构。铍硅沸石 Lovdarite 因为是一种含有三元环结构的天然微孔沸石而引起人们的重视。但是由于铍具有很高的毒性, 因此人们试图用锌来代替铍合成具有三元环结构的沸石分子筛。1991 年, Annen 等人^[2]首次报道了具有与 Lovdarite 结构相似的锌硅分子筛 VPI-7。接着, 又报道了它的不同合成方法^[3]。Roehrig C. 等^[4]对 VPI-7 的晶体结构的研究表明 VPI-7 属正交晶系 *Fdd2*, 而且骨架中 Zn 原子有序地排列在组成 Spiro-5 单元的三元环中。尽管如此, 前期的研究工作, 没有对 VPI-7 分子筛的合成规律进行详细的报道。

本文在 Na_2O - ZnO - SiO_2 - H_2O 水热体系中, 对合成过程中温度、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比、以及提高 SiO_2/ZnO 比对合成的影响进行了系统的研究, 并用 XRD、SEM 和 FT-IR 对合成产物进行表征。

1 实验部分

1.1 试剂

收稿日期: 2001-05-28。收修改稿日期: 2001-08-11。

山西省青年学科带头人培养基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jxdong@public.ty.sx.cn

第一作者: 荆学珍, 女, 24 岁, 硕士; 研究方向: 无机多孔晶体的合成与选择。

本实验所用氢氧化钠、硝酸锌均为 A. R. 级试剂, 气相法白炭黑为工业产品。

1.2 合成方法

依次取化学计量的蒸馏水、硝酸锌、白炭黑及一定浓度的氢氧化钠溶液, 强烈搅拌均匀后, 密封于反应釜中, 于 180°C ~ 220°C 下晶化 5 ~ 10 天。产物经蒸馏水洗涤后离心分离, 100°C 下干燥而得。

1.3 物化特性表征

物相鉴定用 XRD 法 (Rigaku D/max 2500)。相对结晶度通过收集 5° ~ 30° 之间的 XRD 衍射峰强度之和, 以强度之和最大的为 100%, 其它的衍射峰强度之和与其相比计算相对结晶度。用扫描电子显微技术 (JEOL JSM-35C) 测定产物的晶体形貌。FT-IR 研究骨架的振动情况。

1.4 化学分析

硅与锌分别采用重量法和容量法测定。

2 结果与讨论

2.1 温度对晶化产物的影响

通过研究 $0.55\text{Na}_2\text{O} : 0.28\text{ZnO} : 1.0\text{SiO}_2 : 40\text{H}_2\text{O}$ 这一反应体系在不同温度下的晶化情况 (见表 1)。可以看出, 随着反应温度的增加, 逐渐生成 VPI-7 的纯相, 且晶化时间缩短。而在低温下容易生成一种未知相 (图 1), 这种未知相加热后非常不稳定, 在

450℃ 焙烧 1 小时转变为无定形。所以, 以下均选取合成温度为 220℃, 晶化 5 天。

表 1 温度对晶化产物的影响

Table 1 Influence of Temperature on the Synthesized Product

temperature/℃	180	200	220
time/day	10	10	5
phase	unknown phase	VPI-7	VPI-7

* Its main XRD diffraction peak is $2\theta = 6.75^\circ$.

2.2 反应物组成的变化对晶化产物的影响

2.2.1 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比的变化对晶化产物的影响

在 ZnO/SiO_2 比为 0.28 的条件下, 220℃ 晶化 5 天, 研究 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比的变化对产物的影响。由表 2 中可以看出, 随着 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比的增大, 逐渐形成 VPI-7 的纯相。当 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比在 0.45 ~ 0.50 之间时, 有杂晶生成。说明碱量增大有利于 VPI-7 的合成。

2.2.2 SiO_2/ZnO 比的变化对晶化产物的影响
保持 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比为 0.55, 220℃ 晶化 5 天, 研究 SiO_2/ZnO 比的变化对产物的影响。由表 3 可以看

出, 当 SiO_2/ZnO 比在 5 ~ 10 之间时, 可以形成 VPI-7 的纯相, 且随着 SiO_2/ZnO 比的增大, 产物结晶度增大。当 SiO_2/ZnO 比为 20 时, 产物为无定形。当 SiO_2/ZnO 比降低时, 有杂晶生成, 不利于 VPI-7 晶相的形成。

在硅铝沸石的合成中, 通常产物的硅铝摩尔比, 在一定范围之内与初始凝胶的化学组成有一定的关联, 凝胶硅铝比提高, 则产物的硅铝比也随之提高。但是在锌硅分子筛 VPI-7 的合成中, 我们发现, 随着反应物中 SiO_2/ZnO 比从 5 增大到 10, 晶化产物中 SiO_2/ZnO 比并不随之线性变化 (见表 4), 而是保持在 3.5 左右, 证明了 Zn 原子在 VPI-7 中是有序排列的。因为晶体中全硅三元环结构是不稳定的, 必需通过铝代硅键在 Spiro-5 单元的三元环中占据一个 T 原子的位置而使之稳定^[4], Zn 原子的有序排列使得 VPI-7 中 Si/Zn 比的不易变化, 因此随着反应物中 SiO_2/ZnO 比的增大, 产物的 SiO_2/ZnO 变化不大。引起变化的原因可能是产品的结晶度不同, 产物中有未转化的无定形物质引起的。

2.3 物化性能表征

表 2 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比对晶化产物的影响

Table 2 Influence of $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ on the Synthesized Product

$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{mol}$	0.45	0.50	0.55	0.60	0.80
phase	VPI-7 + unknown phase	VPI-7 + unknown phase	VPI-7	VPI-7	VPI-7

表 3 SiO_2/ZnO 比对晶化产物的影响

Table 3 Influence of SiO_2/ZnO on the Synthesized Product

$\text{SiO}_2/\text{ZnO}/\text{mol}$	20	10	6.67	5	3.57	2
phase	amorphous	VPI-7	VPI-7	VPI-7	VPI-7	unknown phase
percent crystallinity	—	100%	91.98%	70.14%	33.66%	—

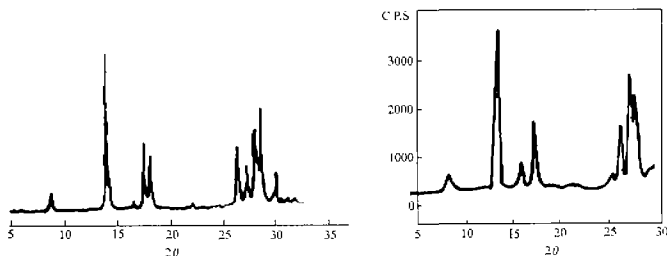


图 1 典型的 XRD 图谱

Fig 1 Typical XRD patterns

(a) XRD pattern of VPI-7;

(b) XRD pattern of synthesized sample

表 4 化学分析结果

Table 4 Chemical Analysis Result

sample	SiO_2/ZnO mol ratio in gel	content of the product/w%		SiO_2/ZnO mol ratio in the product
		SiO_2	ZnO	
1	5	49.28	19.37	3.44
2	6.67	50.00	17.89	3.78
3	10	49.84	18.12	3.72

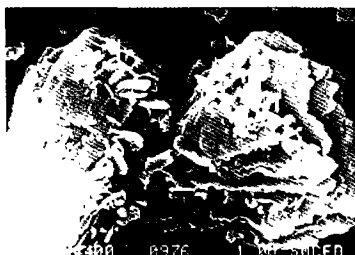


图2 合成产物 SEM 照片

Fig.2 SEM photograph of synthesized product

2.3.1 物相鉴定

通过将合成产物 XRD 谱图与文献^[2]的 XRD 谱图相比较, 可以看出合成产物的衍射峰位置与文献中 VPI-7 的衍射峰位置基本吻合, 表明本实验合成产物是 VPI-7 的纯相。

2.3.2 晶体形貌

用扫描电镜观察合成产物的晶体形貌 (见图 3)。可以看出, 在不加有机物的条件下, 合成的产物多为片状不规则的晶体。

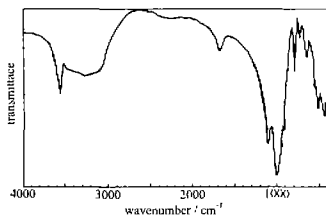


图3 VPI-7 的 FT-IR 图谱

Fig.3 FT-IR spectrum of VPI-7

2.3.3 FT-IR 表征

用红外光谱研究沸石分子筛的骨架振动情况, 是一种有效的手段^[6]。参考前人的工作, 我们对 VPI-

7 分子筛的 FT-IR 谱图做如下归属。440 cm^{-1} 的吸收峰为 T-O 键的弯曲振动; 512 cm^{-1} 、645 cm^{-1} 的吸收峰为双环振动; 724 cm^{-1} 、794 cm^{-1} 的吸收峰为外部四面体的对称伸缩振动; 1008 cm^{-1} 、1109 cm^{-1} 的吸收峰为内部四面体的反对称伸缩振动; 3557 cm^{-1} 的吸收峰为羟基的振动, 而 928 cm^{-1} 和 1685 cm^{-1} 的吸收峰的归属, 尚需深入研究。

3 结 论

本文在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 水热体系中, 成功地合成出 VPI-7 硅铝分子筛。合成规律具体可总结为以下几点: 随着反应温度的升高, 晶化速度加快、晶化时间缩短; 随着 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比的增大, 逐渐形成 VPI-7 的纯相; SiO_2/ZnO 比在 3.5~10 的范围内, 可以形成 VPI-7 的纯相。且随着 SiO_2/ZnO 比的增大, 产物相对结晶度增大。合成产物中的 SiO_2/ZnO 比的变化不随反应物中的 SiO_2/ZnO 比的变化而线性变化, 与硅铝沸石的合成相比较, 有不同的特点。

致谢: 感谢抚顺石油化工研究院的高玉兰工程师对样品进行红外表征。

参 考 文 献

- [1] Brunner C. O., Meier W. M. *Nature*, **1989**, *337*, 146.
- [2] Annen M. J., Davis M. E., Higgins J. B., Schlenker J. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1175.
- [3] Annen M. J. *Synth. Microporous Mater.*, **1992**, *1*, 349.
- [4] Roehrig C., Gies H., Marler B. *Zeolites*, **1994**, *14*, 498.
- [5] Karge H. C. *Microporous and Mesoporous Mater.*, **1998**, *22*, 547.
- [6] XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-qin(庞文琴), TU Kun-Gang(屠昆岗) *Synthesis and Structure of Molecular Sieves (沸石分子筛的合成与结构)*, Changchun: Press of Jilin University, **1987**, p90.

The Synthesis and Characterization of Zincosilicate VPI-7

JING Xue-Zhen XU Hong FAN Ming-Ming DONG Jin-Xiang

(*Research Institute of Special Chemicals, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024*)

It was studied the hydrothermal synthesis of molecular sieve VPI-7 in Na_2O - ZnO - SiO_2 - H_2O system and mainly studied the influence of temperature, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, SiO_2/ZnO on the synthesis. At the same time, the product was characterized by XRD, SEM and FT-IR. The results showed that: (1) pure VPI-7 can be synthesized when the ratio of SiO_2/ZnO was in the range of 3.5 ~ 10, and with the increase of SiO_2/ZnO , the crystallinity of the product increased; (2) SiO_2/ZnO of the synthesized product was not in relation with that of the reactant linearly, which confirmed that the atom of Zn was orderly located in VPI-7. Referring the explanation of IR spectrum of aluminosilicate zeolite, the adsorption of FT-IR data has been done briefly.

Keywords: zincosilicate VPI-7 synthesis characterization