

热处理 Sn^{4+} 阳离子交换天然沸石的研究

吴咏华 李惠祥 王大志¹⁾ 张道元²⁾

中国科学技术大学基础物理中心, 合肥 230026

1991 年 4 月 18 日收到

用 SnCl_4 对天然丝光沸石进行阳离子交换, 得到 Sn^{4+} 沸石, 经 70—1000°C 温度范围内热处理后, 用 Mössbauer 谱、X 射线衍射、红外吸收光谱研究 Sn^{4+} 阳离子在沸石结构中位置随温度的变化, 给出 Sn^{4+} 阳离子处在沸石骨架结构的主孔道内. 随着热处理温度升高, 沸石水逐渐脱出, Sn^{4+} 阳离子从主孔道中央移向侧壁, 相应的四极分裂值随温度升高而增大, 同时以 SnO_2 形态存在的成分含量随温度升高而增加. 达到 1000°C 时沸石的长程有序结构已被破坏.

PACC: 8140; 3340; 6160

一、引 言

天然沸石属硅酸盐类矿物, 由于它具有很强的吸附性能、催化性能被广泛用作吸附剂或活性材料. 对天然沸石进行阳离子交换, 得到不同阳离子改型沸石. 研究各种改型沸石的结构、阳离子行为等对进一步提高沸石性能和开辟应用都有重要意义. 关于 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} 等阳离子交换丝光沸石结构性能及与热处理温度关系已有报道^[1,2], 但尚未见到高于 3 价的阳离子交换沸石的报道. 本文研究用 Sn^{4+} 阳离子交换的丝光沸石结构与不同热处理温度的关系, 利用 Mössbauer 谱配合以 X 射线衍射和红外吸收光谱等方法进行分析.

二、实验与结果

1. 样品制备

原始样品采用安徽产天然丝光沸石, 其化学组成见表 1. 将原始样品磨碎过 140 目

表 1 天然丝光沸石的化学组成

成份	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	Fe_2O_3	MgO	TiO_2	其它
重量(%)	77.80	11.30	2.60	2.31	1.92	1.73	0.30	0.13	1.91

1) 中国科学技术大学材料科学与工程系.

2) 中国科学技术大学物理系.

筛后,称取 10 g 配成 0.2 N 的 SnCl_4 水溶液,搅动均匀后静置 24h. 倒掉上部清液,将沉淀物用蒸馏水清洗 10 遍再经 70°C 烘干,得到 Sn^{4+} 阳离子交换改型丝光沸石样品. 分别经 150°C , 300°C , 450°C , 600°C , 800°C 和 1000°C 热处理 2h, 就得到经不同温度热处理的待研究样品,分别按不同测试手段要求制成相应的测量样品进行分析.

2. Mössbauer 谱测量及其结果

采用 PH-801A 型等加速 Mössbauer 谱仪,配合 S-40 型多道分析器,探测器为 NaI(Tl) 闪烁计数器. 谱仪速度标定用 ^{57}Co 源测 $\alpha\text{-Fe}$ 样品的结果,和用 $\text{Ca}^{119}\text{mSnO}_3$ 源测 SnO_2 , $\beta\text{-Sn}$ 样品的结果相互对证给出. 所用 ^{119}Sn 源活度约为 220 MBq. 测量结果见图 1. 图 1 中给出热处理温度分别为 70°C , 600°C , 800°C 和 1000°C 的 Mössbauer 谱图. 谱用计算机按洛伦兹峰型拟合,分解为两组四级分裂双峰子谱,亦在图 1 中一并示出.

由拟合结果给出的谱参数列于表 2, 其中 S_1 , S_2 分别为两个子谱相对于零速度的同质异能移, Q_1 , Q_2 为两个子谱的四级分裂值.

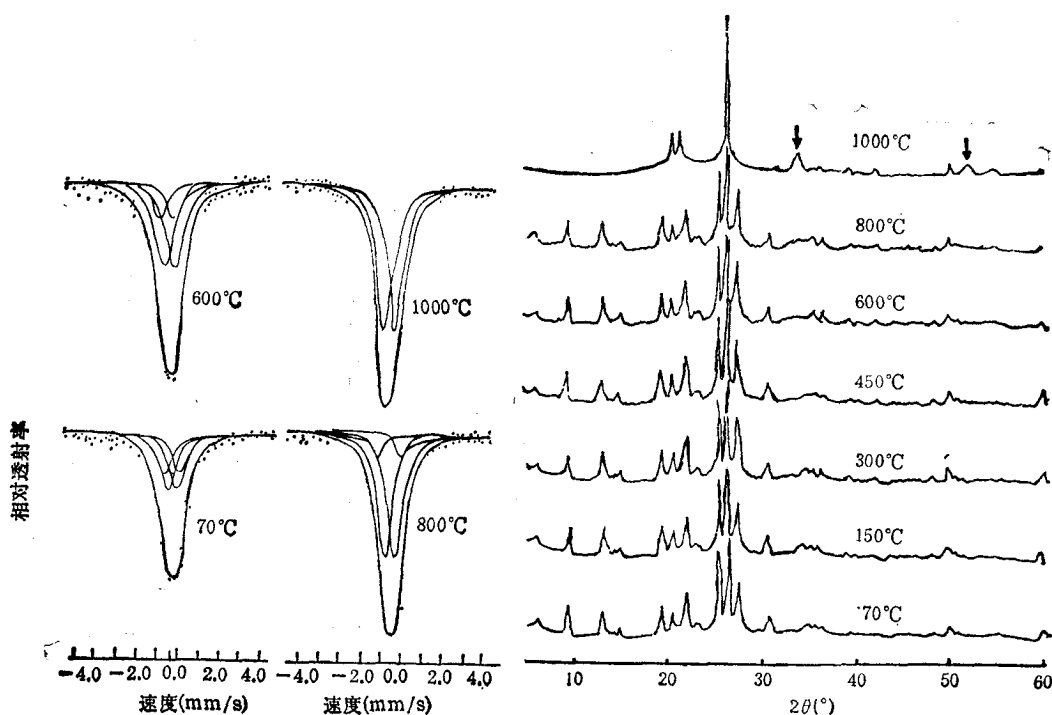


图 1 Mössbauer 谱图

图 2 X 射线衍射图

3. X 射线衍射和红外吸收光谱分析结果

X 射线衍射分析使用转靶 D/MAX- γ A 型 X 射线衍射仪,铜靶,石墨单色器结合 PHA 单色化. X 射线管工作电压为 40 kV,工作电流为 100 mA. 测量结果见图 2, 其中对应 SnO_2 的衍射角 2θ 以箭头示出. 由图 2 可看出,加热温度在 800°C 以下, X 射

表 2 Mössbauer 谱参数

热处理温度(°C)	S_1 (mm/s)	Q_1 (mm/s)	S_2 (mm/s)	Q_2 (mm/s)
70	-0.05 ± 0.02	0.66 ± 0.02	-0.01 ± 0.02	0.47 ± 0.02
150	-0.02	0.64	-0.06	0.34
300	-0.04	0.89	-0.07	0.49
450	-0.03	0.94	-0.03	0.50
600	-0.08	1.02	-0.04	0.47
800	-0.07	1.18	-0.01	0.50
1000	-0.01	0.52	-0.01	0.52

线衍射谱无明显变化。直到加热温度升至 1000°C 时, 对应原沸石的衍射峰消失而出现 SnO_2 的衍射峰。

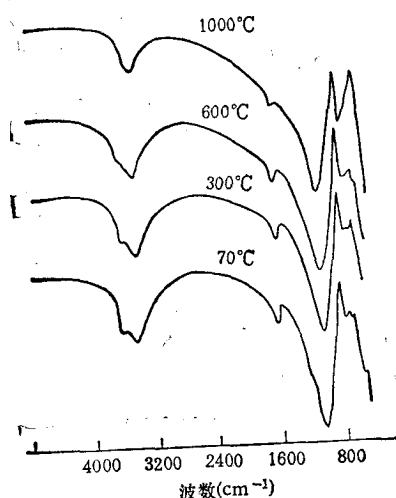


图 3 不同加热温度的红外吸收光谱

对样品也进行了红外吸收光谱的分析, 仪器采用 170 DX 型傅里叶变换红外光谱仪, 波数范围为 $400-4800 \text{ cm}^{-1}$ 。图 3 给出对应于几个不同加热温度的红外吸收光谱图。图中显示对应 3425 cm^{-1} 波数的沸石水峰的伸展振动带, 在低频端向低频方向拉宽。

三、分析与讨论

对经过阳离子交换的沸石样品清洗 10 遍, 目的在于去掉沸石表面吸附的阳离子。原始天然沸石样品内不含 Sn, 由表 1 可证明。经过离子交换的样品, 由图 1 Sn-119 Mössbauer 谱显示含有 Sn 的吸收峰, 且以 Sn^{4+} 状态存在。因此可以认为通过阳离子交换, Sn^{4+} 离子进入沸石内。由表 2 的谱参数数据可以看出, 所拟合的两组四极分裂子谱, 一组数据 S_2, Q_2 显示与典型的 SnO_2 谱参数数据相符合, 且不明显地依赖于温度升高而改变, 但从吸收峰面积上却显示出对应 SnO_2 的子谱面积随温度升高而增加。可以认为这是进入沸石内的 Sn^{4+} 与沸石内的 O 形成配位并以 SnO_2 的形态存在。而表 2 中的另一组谱参数 S_1, Q_1 , 是对应另一四极分裂子谱。可以认为这是对应进入沸石孔道内的 Sn^{4+} 离子, 与沸石水或同时进入的 Cl^- 离子形成配位, 以 Sn^{4+} 形态存在。当温度较低时, 沸石水含量多, Sn^{4+} 处于孔道中央, 其环境的电场对称性较好, 所对应的四极分裂值 Q_1 相对较小。随着温度升高, 伴随着沸石水和 Cl^- 离子不断逸出, Sn^{4+} 离子会偏离主孔道中央而移向侧壁, 相应地 Sn^{4+} 离子所处环境的电场非对称性增加, 必然导致四极分裂值 Q_1 随温度升高而增加, 这在表 2 中明显反映出 Q_1 随温度升高而增大, 其变化的关系见图 4。另一方面, 从 Mössbauer 谱图还看出, 对应于 Q_2, S_2 的一套子谱即对应 SnO_2 形态的成分, 其谱参数 S_2, Q_2 不随温度改变, 但相应的子谱面积却随温度升高而增大, 这可定性说明进入沸石内的 Sn^{4+}

离子, 形成 SnO_2 成分的量是随温度升高而增加的, 当达到 1000°C 时, 几乎全都以 SnO_2 形态存在。

从图 2 看到, 热处理温度在 $70\text{--}800^\circ\text{C}$ 范围内, 衍射谱没有明显的改变, 说明在此温度范围内沸石结构没有明显变化。但当加热至 1000°C 时, 丝光沸石相的衍射峰消失, 表明其长程有序结构已被破坏, 同时出现对应于 SnO_2 的衍射峰(见图 2 中对应 $2\theta = 34.0^\circ$ 和 $2\theta = 51.5^\circ$ 处的衍射峰)。这与图 1 中显示 1000°C 的 Mössbauer 谱图只有 SnO_2 子谱的结果一致。此处需要说明的是, 在图 1 上显示加热温度从 70°C 开始已有 SnO_2 形态出现。可以认为 Sn^{4+} 阳离子进入沸石就有 SnO_2 形成, 不过在温度低时沸石含水量多, 使 SnO_2 在沸石主孔道内是随机分布。随着加热温度升高和沸石水的不断脱出, SnO_2 量也有增加, 但由于被沸石的孔道隔开而使 SnO_2 的聚集受到一定限制, 可能处于无序状态, 因此在图 1 上明确显示有对应 SnO_2 的子谱存在, 而在图 2 上却未显示明显的 SnO_2 衍射峰, 只表现了背底的稍微隆起(见图 2 中对应 450°C 和 800°C 加热温度的谱图, 在 $2\theta = 34^\circ$ 处背底有些隆起)。直到加热温度升高到 1000°C 时, 沸石的长程有序结构被破坏, 骨架被破坏使 SnO_2 聚集不再受孔道的阻隔而形成晶态 SnO_2 , 在图 2 上显示明显的 SnO_2 的衍射峰, 同时沸石的衍射峰消失。

图 3 给出的红外吸收谱显示, 随温度升高对应沸石水的吸收峰逐渐变化, 说明沸石水的脱出过程是逐渐变化的, 与温度有关系。也支持了温度 800°C 以下沸石没有结构方面变化的结论。

由此可得以下结论:

1. 天然丝光沸石可与 Sn^{4+} 进行交换, Sn^{4+} 进入沸石主孔道内。与沸石水或 Cl^- 形成配位或与 O 形成配位以 SnO_2 形态存在。

2. 随着热处理温度的升高, Sn^{4+} 在沸石主孔道内从中央移向侧壁。同时 SnO_2 形态的量随温度升高而增加。当达到 1000°C 时沸石长程有序结构被破坏, Sn^{4+} 几乎全以 SnO_2 形态存在。

作者对周贵恩、王昌燧、胡克良、林碧霞等同志, 在 X 射线衍射、红外吸收光谱分析测试中给予的支持和协助深表感谢。

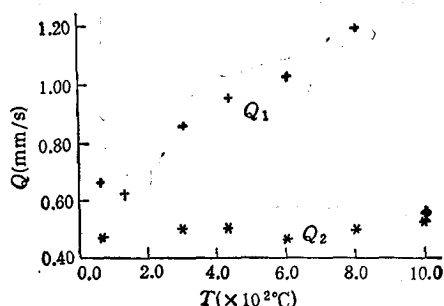


图 4 参数 Q_1 , Q_2 与温度 T 的关系

[1] E. Candael *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **93**(1989), 4669.

[2] 吴咏华等, 无机材料学报, **4**(4)(1989), 368.

A STUDY ON Sn^{4+} CATION EXCHANGE NATURAL ZEOLITE TREATED AT DIFFERENT TEMPERATURES

WU YONG-HUA LI HUI-XIANG WANG DA-ZHI ZHANG DAO-YUAN

Center of Fundamental Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026

(Received 18 April 1991)

ABSTRACT

The samples of Sn^{4+} zeolite are obtained by cation exchange between natural zeolite and SnCl_4 , and then treated at different Temperatures (70—1000°C). By using Mossbauer spectroscopy, X-ray diffraction and infra-red spectroscopy, we studied the change of position of Sn^{4+} in the zeolite structure with the temperature. The results show that the Sn^{4+} is situated in the main duct (channel) of the zeolite structure, but with the increase of the temperature the zeolite is dehydrated gradually, then the Sn^{4+} begins to move from the center of the duct to the walls of the duct, consequently, owing to the increase of the asymmetry of the electric field where the Sn^{4+} is situated, the quadruple splitting increases with the increase of the temperature. At the same time the SnO_2 component increases with the increase of temperature. When heat-treatment temperature reached 1000°C the long range order structure of zeolite may be destroyed completely.

PACC: 8140; 3340; 6160