[Article]

www.chem.pku.edu.cn/whxb

杂原子(B、Ti、Fe)进入 Y 型分子筛骨架的表征

鞠雅娜 沈志虹* 赵 佳 赵俊桥 王秀林

(石油大学(北京)中国石油天然气集团公司催化重点实验室, 北京 102249)

摘要 应用 X 射线粉末衍射(XRD)、傅立叶变换红外光谱(FT-IR)、固体核磁共振(NMR)、紫外可见漫反射(UV-Vis-DRS)和热重(TG)等多种表征方法对合成的杂原子 Y 分子筛(BY、TiY、FeY)的结构进行了表征. 根据引入杂原子后分子筛的晶胞常数、骨架伸缩振动吸收峰、杂原子的特征电子跃迁峰、还原的热重曲线以及杂原子所处的微观配位环境等多种性质的变化, 得出结论: 杂原子 B、Ti、Fe 均已进入 Y 分子筛骨架.

关键词: 杂原子, Y 型分子筛, 骨架, 表征

中图分类号: O641

Characterization of Framework Hetero-atom(B, Ti, Fe) in Y-type Zeolite

JU, Ya-Na SHEN, Zhi-Hong* ZHAO, Jia ZHAO, Jun-Qiao WANG, Xiu-Lin

(Key Laboratory of Catalysis of CNPC, China University of Petroleum, Beijing 102249, P. R. China)

Abstract The structure and properties, such as the unit cell parameters, framework vibration bands, characteristic electronic transition, deductibility of heteroatom-containing Y zeolites, were investigated by XRD, FT-IR, UV-Vis-DRS, TG, and NMR. It showed that suitable hetero-atom incorporation into the zeolite framework does not change the crystallographic form of zeolite Y. The unit cell of zeolite BY is shrunk and the framework vibration bands shift to higher frequency comparing with zeolite Y. The unit cell sizes of zeolite TiY and FeY are increased and framework vibration bands shift to lower frequency. The ^{11}B MAS-NMR shows that atom B is in the tetrahedral position of the framework, which differs from zeolite Y impregnated boron. UV-Vis-DRS spectra suggest that atom Ti in zeolite TiY differs from extra atom Ti evidently and the zeolite FeY reduced by hydrogen at 600 °C does not have reduction peaks, but zeolite Y impregnated Fe is reduced completely at the same conditions. The results suggest that the hetero-atoms, B, Ti, and Fe, all enter the framework of zeolite Y.

Keywords: Hetero-atom, Zeolite Y, Framework, Characterization

将杂原子引入沸石分子筛骨架中形成杂原子沸石分子筛, 可在很大程度上对沸石分子筛的性能进行调变. 这些杂原子可以是某些主族元素(如 B, Ge, Ga), 也可以是有变价特性的过渡金属元素(如 Ti, Fe, Co, Ni). 杂原子分子筛在具有择形及酸碱催化的同时, 又表现出良好的氧化还原催化性能, 具有广泛的工业应用前景. 目前, 合成含不同杂原子的分子筛已成为分子筛材料开发的一个重要内容, 但主要集中在 ZSM-、TS-系列等高硅分子筛上^[1].

Y 型分子筛作为催化剂活性组分或载体广泛应用于石油加工过程中, 但由于 Y 型分子筛的硅铝比相对较低, 在水热合成中杂原子很难进入 Y 分子筛骨架, 目前主要是通过二次合成法将杂原子引入 Y 分子筛骨架^[2], 但二次合成反应过程繁琐、分子筛的结晶度明显降低, 并且引入杂原子的种类和数量也受到很大限制. 若在分子筛的水热合成过程中, 直接将杂原子引入 Y 型分子筛的骨架, 则可以简化工艺, 基本不影响 Y 型分子筛的结晶度, 并且引入的

Received: May 27, 2005; Revised: July 12, 2005. *Correspondent, E-mail: shenzhi@cup.edu.cn; Tel: 010-897332357.

国家重点基础研究发展规划(2004CB217806)资助项目

杂原子量较多,在 Y 型分子筛的改性过程中具有明显的优越性。

由于水热合成反应的复杂性,杂原子在合成后的分子筛中能以多种状态存在,给研究杂原子分子筛的活性中心带来了困难^[3];而杂原子在分子筛中的位置直接影响分子筛的催化活性和结构稳定性,因此判断杂原子是否进入到分子筛骨架结构中,在理论上和实际应用中都有重要意义。

本研究通过优化合成条件,利用水热合成法直接将杂原子(B, Ti, Fe)引入 Y 分子筛骨架,应用 X 射线粉末衍射(XRD)、傅立叶变换红外光谱(FT-IR)、固体核磁共振(NMR)、紫外可见漫反射(UV-Vis-DRS)及热重(TG)分析等方法对杂原子是否进入 Y 分子筛骨架进行了表征,并初步探讨了杂原子在 Y 分子筛骨架上存在的形态。

1 实验部分

1.1 杂原子分子筛的制备及组成测定

按照一定的配比,将硅源、铝源、硼源(或钛源、或铁源)、导向剂、碱和水混合,充分搅拌至反应物料混合均匀,所得的凝胶装入压力釜中,然后在烘箱中升温至预定温度进行晶化一定时间,产物经抽滤、洗涤至滤液呈中性,干燥后得杂原子 Y 分子筛样品 BY、TiY、FeY。

采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP/AES)法测定 BY 分子筛样品中 B、Al 的含量,分别为 0.41%、8.09%。

采用日本理学 ZSX100 型 X 射线荧光光谱(XRF)仪分别对 TiY 和 FeY 分子筛样品进行组成分析,测定样品中 Si、Al、Ti、Fe 等元素的含量,其中 Ti、Fe 元素的摩尔分数分别为 2.13%、2.93%。

利用等体积浸渍法将 Y 分子筛浸渍上相应摩尔分数的 B、Ti、Fe 盐溶液,干燥、焙烧,得 B/Y、Ti/Y、Fe/Y 分子筛样品作为对比样。

1.2 X 射线粉末衍射(XRD)

采用日本理学 Rigaku D/MAXRB 粉末 X 射线

衍射仪(Cu K_α 射线,管电压 40 kV,管电流 100 mA)硅粉为内标,扫描速度 0.25 (°)·min⁻¹,扫描范围 2θ=28°~32°,以 d₇₅₁ 晶面距计算晶胞常数。

1.3 傅立叶变换红外光谱(FT-IR)

采用德国 BRUKER 公司的 113 型红外光谱仪测样品的红外吸收光谱,100 ℃干燥后的分子筛样品与溴化钾按 1:100 比例混合、研磨制片,扫描波数范围 400~4000 cm⁻¹,分辨率 4 cm⁻¹,扫描次数 32。

1.4 固体核磁共振(NMR)

采用美国 VARIAN INOVA300 超导核磁共振仪测定分子筛样品的 ¹B MAS NMR 谱。共振频率为 96.230 MHz,魔角转速为 7 kHz,采样时间 0.01 s,脉宽 0.8 μs,循环延迟时间 1.0 s,扫描次数 5000 次。

1.5 紫外可见漫反射(UV-Vis-DRS)

采用日本 HITACHI 公司的 U-4100 型紫外可见光谱仪测定分子筛样品的紫外可见漫反射谱图,扫描范围 200~800 nm。

1.6 热重(TG)分析

采用 PCT-2 型 TG 分析仪,600 ℃通氢还原 FeY、Fe/Y 分子筛,升温速度 10 ℃·min⁻¹,测量分子筛中可还原铁的量。

2 结果与讨论

2.1 X 射线粉末衍射(XRD)分析

合成的杂原子 Y 分子筛样品经 XRD 分析确证均具有 Y 分子筛的结构。并根据分子筛的 751 晶面计算分子筛样品的晶胞常数,结果列于表 1。

从表 1 数据可以看出,加入 B 后,合成的 BY 分子筛的晶胞常数与 Y 分子筛相比有所减小;而加入 Ti、Fe 后,所得分子筛的晶胞常数与 Y 分子筛相比都有所增加,并且 FeY 分子筛比 TiY 分子筛增加更明显。这说明,杂原子 B、Ti、Fe 的引入导致分子筛晶胞常数发生变化。这是由于 B—O 键长(0.147 nm)小于 Al—O 键长(0.175 nm),杂原子 B 进入 Y 分子筛骨架时,必然使分子筛的晶胞收缩,晶胞常数减小;而 Fe—O 键长(0.186 nm)>Ti—O 键长(0.179 nm)>

表 1 杂原子 Y 分子筛样品的晶胞常数

Table 1 Unit cell parameters of hetero-atom Y zeolites

Sample	$n_M / (n_A + n_M)$	Crystallinity (%)	Corrected crystallinity (%)	a / nm
Y	0	98.33	98.33	2.4653
BY	0.17	99.79	99.79	2.4530
TiY	0.17	85.40	98.52	2.4668
FeY	0.17	82.54	97.16	2.4715

Al—O 键长(0.175 nm), 所以杂原子 Ti、Fe 进入 Y 分子筛骨架时, 必然导致分子筛的晶胞常数增大, 而且杂原子的 M—O 键越长, 晶胞常数增加越明显. 由此进一步证明了杂原子 B、Ti、Fe 进入了 Y 分子筛骨架, 并导致晶胞收缩或长大.

另外, 根据 XRD 衍射峰强度计算的结果, 引入杂原子 Ti、Fe 后分子筛样品的结晶度有所下降, 而且 FeY 分子筛的结晶度下降更多. 这主要是由于较大原子质量的 Fe 和 Ti 对 X 射线吸收的影响, 而 Fe 对 X 射线的质量吸收系数比 Ti 的更大. 通过 Ti、Fe 的 X 射线吸收系数校正后, 与纯 Y 分子筛相比, 合成的 TiY、FeY 分子筛的结晶度基本不变.

2.2 FT-IR 谱图分析

分别对引入杂原子前后的分子筛样品进行 IR 谱图分析, 利用分子筛骨架振动吸收峰的峰形和峰位移判断杂原子是否进入分子筛骨架.

图 1 表明, 引入杂原子 B、Ti、Fe 后, 结晶度良好的分子筛样品的 IR 谱图与 Y 分子筛样品的 IR 谱图基本一致, 没有出现新的吸收峰, 但其吸收峰的位置较纯 Y 分子筛有所移动.

引入杂原子前后分子筛样品的红外光谱数据见表 2. 结果表明: 引入杂原子 B 后, 分子筛骨架内 Si—O—Al 结构的红外(IR)反对称伸缩振动频率(1050~1150 cm^{-1})、对称伸缩振动频率(750~820 cm^{-1})均向高频发生蓝移; 而引入杂原子 Ti、Fe 后, 则骨架红外伸缩振动吸收峰向低频发生红移. 这与 Szostack 等人^[4]的研究结果相一致, 说明 B、Ti、Fe 进入 Y 分子筛骨架. 这是由于 B—O 键比 Al—O 键短且强、而且约合质量较小, 因此键的力常数较大. 由振动频率公式 $\nu = \sqrt{k/\mu} / 2\pi$ 可知, 引入 B 后, 骨架红外伸缩振动吸收峰应向高频移动. 而 Fe—O 键、Ti—O 键比 Al—O 键长且弱, 而且约合质量较大, 因此键的力常数较小, 由公式可知, Ti、Fe 进入分子筛骨架则导致骨架红外伸缩振动吸收峰向低频移

图 1 分子筛样品 IR 谱图

Fig.1 IR spectra of zeolites

动. 因此也进一步说明了 B、Ti、Fe 进入了 Y 分子筛骨架.

另外, 曾有人^[5]将 960 cm^{-1} 附近的红外吸收峰作为杂原子进入沸石骨架的直接证据. 在本实验中发现, 当杂原子量较少, 分子筛的结晶度良好时, 红外谱图中没有出现 960 cm^{-1} 的特征吸收峰(见图 1); 而当分子筛中杂原子含量较高, 结晶度较低时, 在 960 cm^{-1} 附近出现较明显的吸收峰, 而与掺杂的杂原子种类无关(见图 2). 蔡强等^[6]在研究杂原子 MCM-48 沸石的 IR 谱图时也得到同样的结论. 因此, 可以认为在 960 cm^{-1} 处是否出现红外吸收峰并不是证明杂原子进入沸石骨架的必要条件.

2.3 固体核磁共振(NMR)

固体核磁共振(NMR)是表征固体内部原子的微观化学环境和局部结构的有效手段, 利用这种技术可以直接或间接证明 Al、P、Mg、Si、Li、B、Zn 和 Ga 为四面体, 从而证明杂原子进入沸石分子筛骨架. 以 BY 分子筛为例, 浸渍相同含量 B 的 B/Y 分子筛样品为对照样, 分别对两种分子筛样品进行 ^{11}B NMR 谱测定, 得到的谱图见图 3.

由图 3 可以看出, 浸渍 B 的 Y 分子筛的 ^{11}B NMR 谱图, 在 -0.2 和 11.8 处出现较宽峰, 表明 B 是

表 2 样品的红外吸收峰

Table 2 IR absorption peaks (cm^{-1}) of samples

Sample	Asymmetric stretching vibrations		Symmetric stretching vibrations		Double ring vibrations	T—O bending vibrations
	External	Internal	External	Internal		
Y	1139	1010	787	709	576	462
BY	1145	1014	792	713	578	467
TiY	1135	1008	783	712	576	461
FeY	1133	1006	781	706	574	461

T: hetero-atom

图 2 分子筛样品的 IR 谱图

Fig.2 IR spectra of zeolites

- a) BY2: $n_B/(n_B+n_{Al})=0.4$, crystallinity: 35.58%;
- b) TiY2: $n_{Ti}/(n_{Ti}+n_{Al})=0.4$, crystallinity: 23.31%;
- c) FeY2: $n_{Fe}/(n_{Fe}+n_{Al})=0.4$, crystallinity: 30.89%

以与三个氧原子配位的状态存在于 Y 分子筛的非骨架位; 而 BY 分子筛仅在-1 处出现一窄峰, 表明 B 是以 BO_4 四面体的形式存在于 BY 分子筛骨架上, 这与文献[7]的结果相一致.

2.4 紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis-DRS)

紫外可见漫反射光谱是表征含钛分子筛的有效技术, 可以给出钛在分子筛骨架内外配位状态的信息. 由于含钛分子筛的催化氧化性能与钛在分子筛中的存在方式有直接关系^[8], 因此确定 Ti(IV)在分子筛中的存在方式和配位环境对了解分子筛的催化性能有着重要意义.

对水热合成的 TiY 分子筛样品及浸渍相同量 Ti 的 Y 分子筛(Ti/Y)样品进行了紫外可见漫反射光谱测定(图 4).

从图 4 可以看出, 合成的 TiY 和浸渍的 Ti/Y 分子筛的 UV-Vis-DRS 完全不同, 浸渍 Ti 后的 Y 分子筛样品在 230~300 nm 范围内出现较强的吸收峰, 而直接水热合成的 TiY 分子筛样品则没有出现吸

图 4 样品的紫外可见漫反射光谱图

Fig.4 The diffuse reflectance spectra of samples

收峰. Corma 等^[9]认为, 在 230~300 nm 处观察到的吸收峰与孤立的或低聚合(含 Ti—O—Ti 键)钛物种有关. 因此说明在所合成的 TiY 分子筛中不存在非骨架钛, 即杂原子 Ti 基本全部进入了 Y 分子筛骨架中.

2.5 热重(TG)分析

负载在载体上的氧化铁一般在 350 °C 就开始还原, 600 °C 还原完全, 若 Fe 进入分子筛骨架中, 由于配位环境改变, 则还原性能降低.

用热重测定杂原子 Fe 在 Y 分子筛中的存在状态. 在 600 °C 条件下, 分别对水热合成的 FeY 和浸渍相同量 Fe 的 Y 分子筛通氢还原, 测得的热重曲线见图 5.

图 5 表明, 600 °C 下通氢还原时, 浸渍 Fe 的 Y 分子筛的 TG 曲线上很快出现明显的失重还原峰, 约 10 min 后还原完全; 而在同样的条件下对 FeY 分子筛通氢 1 h, TG 曲线上仍没有出现失重还原峰, 说明 Fe 是以四面体配位的形式存在于分子筛骨架上, 在 600 °C 温度下难以还原, 这与张爱民等^[2]的研究结果一致.

图 3 分子筛样品的 ¹¹B NMR 谱

Fig.3 ¹¹B NMR spectra of zeolites

图 5 样品的 TG 曲线

Fig.5 TG curves of the samples

3 结 论

综合 X 射线粉末衍射(XRD)、傅立叶变换红外光谱(FT-IR)、固体核磁共振(NMR)、紫外可见漫反射(UV-Vis-DRS) 和热重(TG)等表征结果, 可以对杂原子是否进入分子筛骨架做出准确判断. 本实验合成的杂原子 Y 分子筛中的 B、Ti、Fe 均进入了 Y 分子筛骨架.

References

- 1 Du, H. B.; Zhou, Q.; Zhou, F. Q.; Pang, W. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **1994**, *10*(7): 635 [杜红宾, 周 群, 周凤岐, 庞文琴. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **1994**, *10*(7):635]
- 2 Zhang, A. M.; Zhou, Y. M.; Bao, S. L.; Xu, Q. H. *Chim. J. Catal.*, **1996**, *17*(2):157 [张爱民, 周钰明, 鲍书林, 须沁华. 催化学报(*Cuihua Xuebao*), **1996**, *17*(2):157]
- 3 Ren, Y. L.; Liu, G. Z.; Mi, Z. T. *Chem. Commun.*, **2004**, *6*: 433 [任永利, 刘国柱, 米镇涛. 化学通报(*Huaxue Tongbao*), **2004**, *6*: 433]
- 4 Szostack, R.; Thomas, T. L. *J. Catal.*, **1986**, *101*(2):549
- 5 Boccuti, M. R.; Rao, K. M.; Zecchina, A.; Leofanti, G.; Petrini, G. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1989**, *48*: 133
- 6 Cai, Q.; Wei, C. P.; Xu, Y. Y.; Pang, W. Q.; Zhen, K. J. *Chem. J. Chin. Univ.*, **1999**, *20*(3):344 [蔡 强, 魏长平, 许永宜, 庞文琴, 甄开吉. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1999**, *20*(3):344]
- 7 Abdelhamid, S.; Christophe, D.; Igor, L. M. *Chemistry of Materials*, **1995**, *7*(5):813
- 8 Notari, B. *Catal. Today*, **1993**, *18*: 163
- 9 Corma, A.; Cambor, M. A.; Esteve, P.; Martínez, A.; Pérez-Pariente, J. *J. Catal.*, **1994**, *145*(1): 151