

水热法合成 13X 型沸石的相变转化机理

黄志良¹, 石 月¹, 鲁 冕¹, 李 伟¹, 詹 刚¹, 陈巧巧¹, 杨 秀¹, 池汝安²

(1. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074;

2. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要:以偏铝酸钠、九水硅酸钠、氢氧化钠和蒸馏水为原料, 采用水热法合成 13X 沸石, 为探究其相变转化机理, 通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、红外(FT-IR)光谱分析和拉曼(Raman)光谱分析等测试手段, 对不同反应时间合成的样品进行了物相、显微形貌及骨架结构演变分析。结果表明, 13X 型沸石的硅铝酸阴离子骨架在反应初期就已形成, 其晶化过程是不同类型 13X 沸石的物相演化过程, 对应于沸石骨架中硅铝原子比的不断修正。随着沸石骨架中硅铝原子比先减小后增大, 13X 沸石的相变过程经历了一个先正相变后逆相变的过程, 总相变式为: 13X 型沸石(I) ($\text{Na}_{1.84}[(\text{Al}_2\text{Si}_4)\text{O}_{11.92}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) \rightarrow 13X 型沸石(II) ($\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_{3.3}\text{O}_{10.6}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 和 13X 型沸石(III) ($\text{Na}_{2.06}\text{Al}_2\text{Si}_{3.8}\text{O}_{11.63} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) \rightarrow 13X 型沸石(IV) ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2.5}\text{O}_9 \cdot 6.2\text{H}_2\text{O}$) \rightarrow 13X 型沸石(II) 和 13X 型沸石(III) \rightarrow 13X 型沸石(I) 和 13X 型沸石(III)。

关键词:水热法; 13X 型沸石; 物相演化; 正相变; 逆相变

中图分类号: TQ170.9

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2012.12.009

0 引 言

13X 型沸石是沸石分子筛家族的一员, 其独特的晶体结构使其具有良好的离子交换性、吸附性、催化性等众多优异性能, 在石油化工、医药、建材、农业、环保等部门的应用十分广泛^[1-3]。随着科技的进步, 13X 型沸石分子筛的合成方法层出不穷^[4-5], 但有关其相变转化机理的研究却相对甚少。

由于沸石分子筛形成的晶化体系十分复杂, 其中既有固相又有液相, 固相又有无定型凝胶相和沸石晶体相, 液相含有硅酸根(有不同的聚合态)、硅铝酸根(有不同的结构和状态), 加之合成沸石多数处于介稳相, 容易相变, 这都给沸石形成机理的研究带来很多困难^[6-7]。目前关于沸石分子筛的形成机理存在着固相转化机理^[8-9]与液相转化机理^[10-11]之争。固相转化机理认为, 在各种反应原料混合的初始阶段, 体系中的硅酸根离子与铝酸根离子首先聚合并生成硅铝酸盐初始凝胶, 而同时产生的凝胶间液相不直接参与沸石的成核与晶体生长, 在 OH⁻离子的作用下解聚重排的初始凝胶形成某硅铝酸盐骨架, 进而形成沸石

晶体; 液相转化机理认为, 沸石晶体是从溶液中生长的, 混合初始阶段的凝胶部分地溶解到溶液中, 形成溶液中活性的硅酸根离子和铝酸根离子, 并进一步缩聚重排成沸石基本结构单元从而形成沸石晶体。

本文采用水热法^[12-13]合成 13X 型沸石, 在以往液相转化机理的基础上, 通过对合成样品的物相、显微形貌及骨架结构演变分析, 详述了 13X 型沸石水热合成的相变转化过程, 并对其相变转化机理作了研究。

1 实验方法

1.1 原料及仪器

a. 实验原料. NaAlO₂ (Al₂O₃ \geq 41.0%, 国药化工); Na₂SiO₃ · 9H₂O (Na₂O 含量 19.3% ~ 22.8%, 国药化工); NaOH (96%, 天津化工); 蒸馏水。

b. 实验仪器. 烧杯; 温度计; 蛇型冷凝管; 三颈瓶; LXY 型抽滤机; 恒温干燥箱; 分析天平 (CPA1245, 精度 0.1 mg, 德国赛多利斯股份有限公司); 智能控温磁力搅拌器 (SZCL-4, 巩义予华仪器有限责任公司); HH-S 水浴锅 (巩义予华仪

收稿日期: 2012-07-26

基金项目: 湖北省自然科学基金 (No. 2011CDA050); 国家 973 预研项目 (No. 2011CB411901); 教育部长江学者与创新团队项目 (No. IRT974)

作者简介: 黄志良 (1964-), 男, 安徽望江人, 教授, 博士。研究方向: 无机非金属材料的功能与应用。

器有限责任公司);真空干燥箱(DZF-1B)。

1.2 样品的制备

取适量 NaAlO_2 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 加蒸馏水配成各自溶液[令 $n(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)=3.2$, $n(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)=2.3$, $n(\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O})=60$], 混合搅拌至均匀,静置,待其陈化完全,置于 90°C 水浴锅中进行水热反应,反应时间分别为 1.5、3、6、8 和 12 h,对反应产物进行过滤、洗涤、干燥,得到沸石样品。反应流程见图 1。

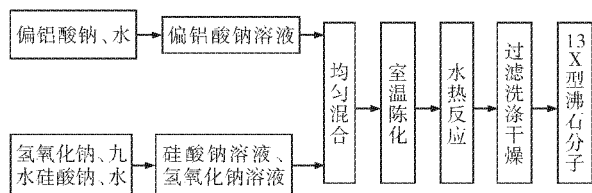


图 1 13X 型沸石的水热合成工艺流程图

Fig. 1 The flow chart of zeolite 13X by hydrothermal synthesis

1.3 表征与测试

物相组成分析: X 射线衍射 (X-ray Diffraction, XRD) (日本岛津 XD-5, $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 工作电压 30 kV, 工作电流 30 mA, 扫描范围 $10^\circ \sim 70^\circ$, 步进速度 $4^\circ/\text{min}$);

显微形貌分析: 扫描电子显微分析 (SEM) (JSM-5510LV 型, 日本电子公司);

基团结构分析: 傅立叶红外吸收光谱分析 (FT-IR) (美国 Nicolet Impact 420 型傅立叶变换红外光谱仪, KBr 压片, 波数范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$).

2 实验结果和讨论

2.1 13X 型沸石的晶化演化过程

分别对不同水热反应时间制得的样品进行 XRD、SEM 和红外、拉曼光谱分析。

2.1.1 组分和相的演化特征 图 2 为不同反应时间下合成样品的 XRD 图谱。

a. $0 \sim 1.5 \text{ h}$ 的反应过程中, 前驱体中的 SiO_2 和 Al_2O_3 组份与过量的氢氧化钠反应, 形成硅酸根和铝酸根溶液, 即体系开始阶段是属固相 \rightarrow 液相转化。之后体系中的铝部分替代硅进入硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 中形成 $[\text{Si}_n(\text{Al}_{n-1})\text{O}_4]$ 四面体三维网络, 构成了 13X 型沸石骨架的基本结构单元。从 1.5 h 的 XRD 图谱可看出, 已有 13X 型沸石 (I) $\text{Na}_{1.84}[(\text{Al}_2\text{Si}_4)\text{O}_{11.92}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (PDF38-0238) 的特征峰并有部分的某钠铝硅酸盐 $\text{Na}_6(\text{AlSiO}_4)_6$ (PDF42-0217)。这说明 13X 型沸石的骨架在反应初始阶段就已形成, 其相变反应式为:

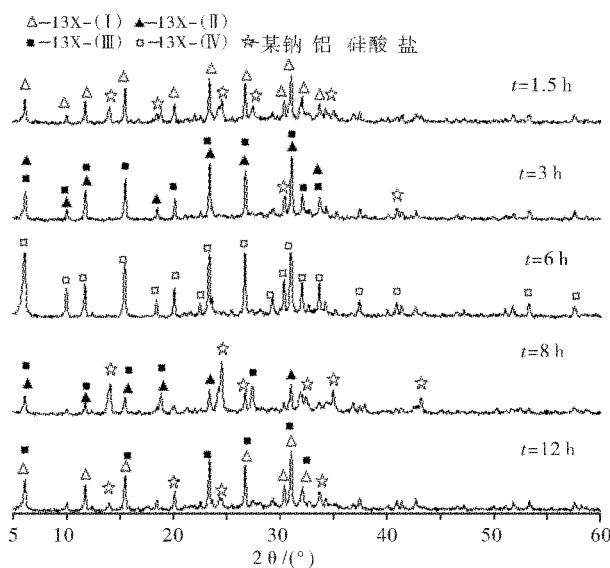
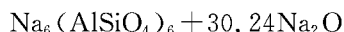
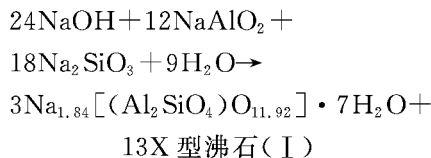


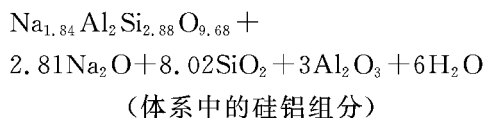
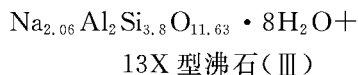
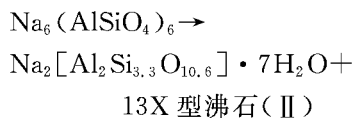
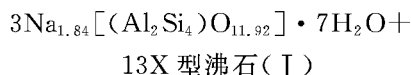
图 2 不同反应时间合成的沸石的 XRD 图

Fig. 2 XRD figure of zeolite at different reaction times



此时 13X 型沸石骨架 $n(\text{Si}/\text{Al})$ 比约为 2。

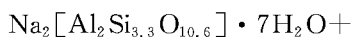
b. $1.5 \sim 3 \text{ h}$ 时, 随着反应的进行, 体系中的铝逐渐补充到硅铝酸盐阴离子骨架中取代 Si, 并逐渐对骨架中的硅铝比进行修正。从 3 h 的 XRD 图谱可看到, 有 13X 型沸石 (II) $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_{3.3}\text{O}_{10.6}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (PDF12-0228) 和 13X 型沸石 (III) $\text{Na}_{2.06}\text{Al}_2\text{Si}_{3.8}\text{O}_{11.63} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (PDF38-0240) 的特征峰生成, 并伴随其他钠铝硅酸盐 $\text{Na}_{1.84}\text{Al}_2\text{Si}_{2.88}\text{O}_{9.68}$ (PDF48-0731) 的生成, 其相变反应式为:



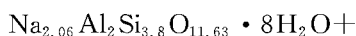
此时 13X 型沸石骨架 $n(\text{Si}/\text{Al})$ 比在 1.65 \sim 1.9 之间。

c. $3 \sim 6 \text{ h}$ 的反应过程中, 体系中的铝继续补充到硅铝酸盐阴离子骨架中, 直至 6 h 时, 从 XRD 图谱中可看出体系中已是较纯的 13X 型沸石 (IV)

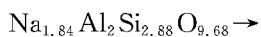
$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2.5}\text{O}_9 \cdot 6.2\text{H}_2\text{O}$ (PDF38-0237), 其相变反应式为:



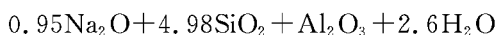
13X 型沸石(Ⅱ)



13X 型沸石(Ⅲ)



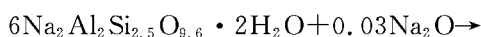
13X 型沸石(Ⅳ)



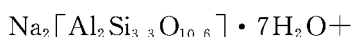
(体系中的硅铝组分)

此时 13X 型沸石骨架 $n(\text{Si}/\text{Al})$ 比为 1.25.

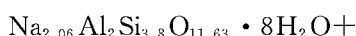
d. 6~8 h 的反应过程中, 由于体系中残留的 Na^+ 与 13X 型沸石作用后, 一部分的铝开始从骨架结构中脱离, 骨架中的硅铝比又开始增大. 通过 8 h 的 XRD 图谱可看出, 体系中有 13X 型沸石(Ⅱ)和 13X 型沸石(Ⅲ)的物相存在, 并伴随相应的产物 $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (PDF76-1639), 其相变反应式为:



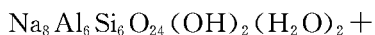
13X 型沸石(Ⅳ)



13X 型沸石(Ⅱ)



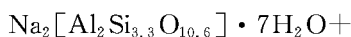
13X 型沸石(Ⅲ)



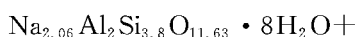
(体系中硅铝组分)

此时 13X 型沸石骨架 $n(\text{Si}/\text{Al})$ 比约为 1.65~1.9.

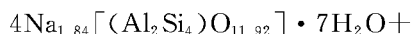
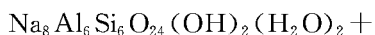
e. 8~12 h 的反应过程中, 骨架中的铝继续脱离, 骨架中的硅铝比继续增大. 从 12 h 的 XRD 图谱可以看出, 此时产物中出现了 13X 型沸石(Ⅰ)和 13X 型沸石(Ⅲ)的特征峰, 并伴随 $\text{Na}_{1.84}\text{Al}_2\text{Si}_{2.88}\text{O}_{9.68}$ (PDF48-0731) 的产生, 相变反应式为:



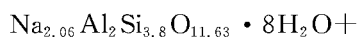
13X 型沸石(Ⅱ)



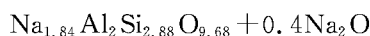
13X 型沸石(Ⅲ)



13X 型沸石(Ⅰ)



13X 型沸石(Ⅲ)



此时 13X 型沸石骨架 $n(\text{Si}/\text{Al})$ 比约为 1.9~2.

由上述结果可知, 13X 型沸石的骨架在反应初始阶段就已形成, 随着反应时间的增加, 只是不同 13X 型沸石相互转变的过程, 而在反应时间为 6 h 时, 所合成的 13X 型沸石最纯, 为单相 13X 型沸石(Ⅳ) $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2.5}\text{O}_9 \cdot 6.2\text{H}_2\text{O}$ (PDF38-0237), 同时也发现此时沸石骨架中硅铝原子比 $n(\text{Si}/\text{Al})$ 最小. 表 1 列出了不同反应时间下合成的沸石的物相组成及沸石骨架中的硅铝原子比, 表明 13X 型沸石的晶化过程就是沸石骨架中硅铝原子比不断修正的过程.

表 1 不同反应时间合成的产物的物相组成及沸石骨架中的硅铝原子比

Table 1 Phase composition of samples and $n(\text{Si}/\text{Al})$ ratio in zeolite skeleton at different reaction times

编号	反应时间/h	物相组成	$n(\text{Si}/\text{Al})$
1	1.5	13X 型沸石(Ⅰ) + 某钠铝硅酸盐	2
2	3	13X 型沸石(Ⅱ) + 13X 型沸石(Ⅲ) + 某钠铝硅酸盐	1.65~1.9
3	6	13X 型沸石(Ⅳ)	1.25
4	8	13X 型沸石(Ⅱ) + 13X 型沸石(Ⅲ) + 某钠铝硅酸盐	1.65~1.9
5	12	13X 型沸石(Ⅰ) + 13X 型沸石(Ⅲ) + 某钠铝硅酸盐	1.9~2

2.1.2 显微形貌的演化特征 图 3 为不同反应时间下合成的样品的 SEM 照片, 可看出不同反应时间的产物在形貌上没有明显的变化. 这在一定程度上也说明在反应初期 13X 型沸石的骨架就已初步形成.

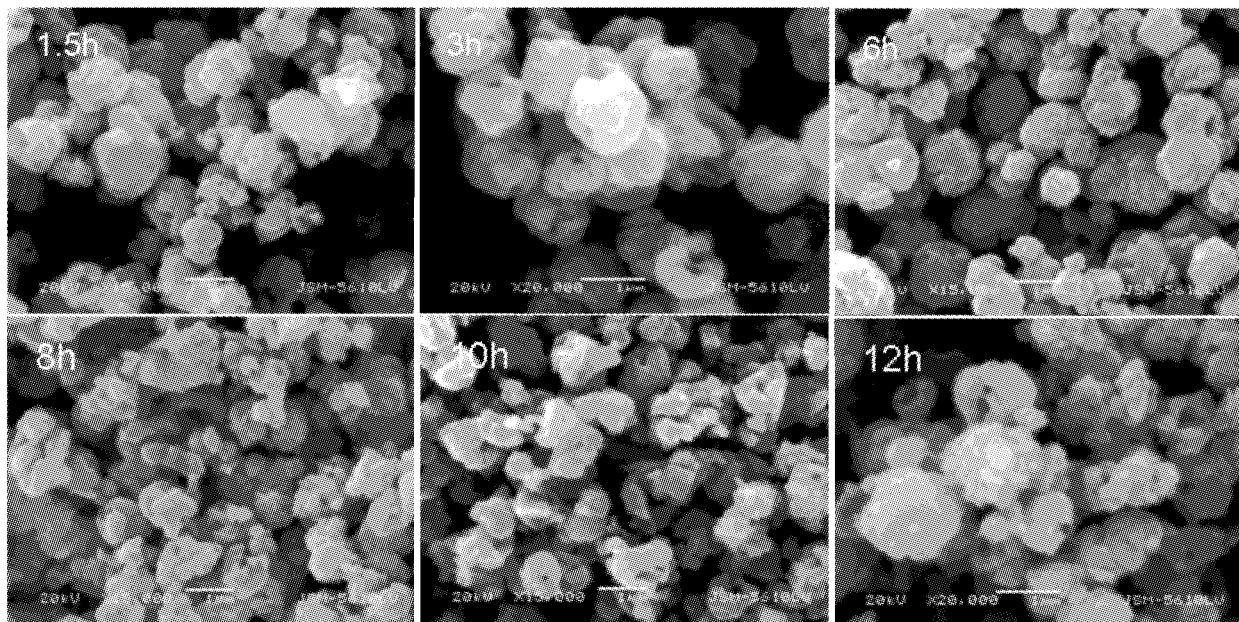


图 3 不同反应时间的合成样品的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photos of synthetic products at different reaction times

2.1.3 基团结构的演化特征 基团结构的演化可用红外、拉曼光谱峰的变化来分析。硅酸盐矿物的红外、拉曼光谱主要表现为复杂的 Si—O 基团的振动^[14-15],其中 Al 可取代硅四面体骨架中的 Si。13X 型沸石的红外、拉曼光谱峰主要为 Si—O—Si、Al—O—Al 的反对称伸缩振动、对称性伸缩振动和弯曲振动,及次级结构单元(双环)振动引起的。对不同反应时间的产物进行红外和拉曼分析,图谱如图 4 和 5,可发现当反应时间在 1.5~6 h 时,13X 型沸石骨架的振动频率是逐渐减小的,而当反应时间在 6~12 h 时,13X 型沸石骨架的振动频率又逐渐增大。这种振动频率的变化可推断为由沸石骨架中硅铝原子比的变化导致的。

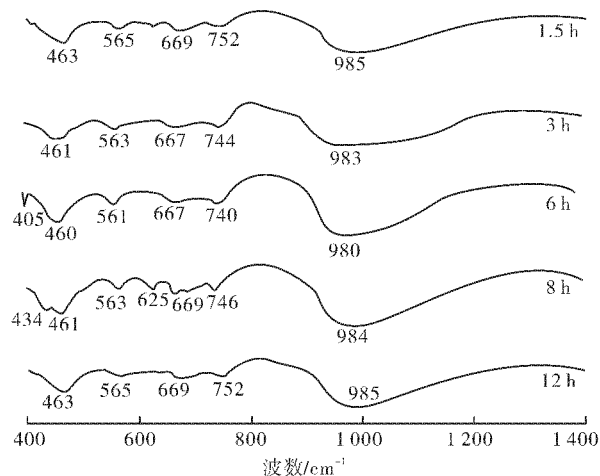


图 4 不同反应时间产物的红外光谱

Fig. 4 FT-IR spectrum of synthetic products at different reaction times

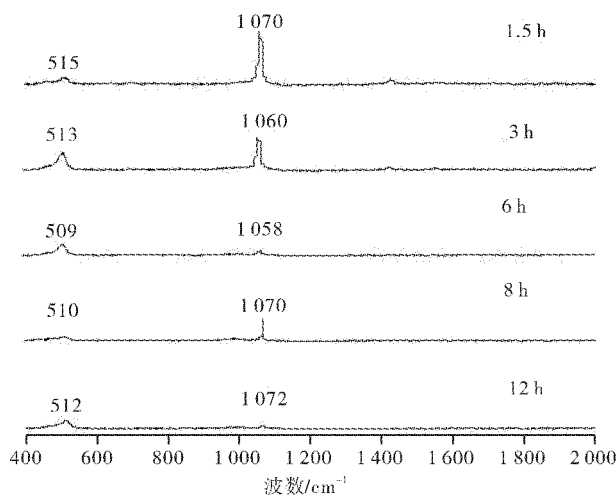


图 5 不同反应时间产物的拉曼光谱

Fig. 5 Raman spectrum of synthetic products at different reaction times

由于 Si—O 键长 0.161 nm, Al—O 键长为 0.175 nm,又因为铝的电负性较小,所以 Al—O 键结合力比 Si—O 键弱,因此可以近似地认为 Al—O 键的振动频率比 Si—O 键的振动频率低。所以当反应时间在 1.5~6 h 时,随着体系中的 Al 逐渐补充到硅铝酸盐阴离子骨架中取代 Si,沸石骨架中硅铝原子比是逐渐减小的,骨架的振动频率向低波数方向位移,而反应时间在 6~12 h 时,沸石骨架中硅铝原子比是逐渐增大的,骨架的振动频率向高波数方向位移。

2.2 13X 型沸石的相变转化机理

13X 型沸石的主体结构是硅铝酸阴离子骨架,因此 13X 型沸石的合成过程实际就是骨架的形成过程。当原料混合后,得到均匀的溶液,硅酸

根离子和铝酸根离子之间发生复杂的缩合反应,此溶液经过陈化阶段后形成初始硅铝酸盐凝胶.这种凝胶固相具有无序的硅铝氧骨架.当升高温度时,凝胶的溶解度增加,使得液相中各种离子的浓度增加,加快了水合阴离子间的缩聚反应,生成了 13X 型沸石所需要的结构单元,进而形成 13X 型沸石晶核.凝胶胶团继续溶解,13X 型沸石晶核不断生长,形成 13X 型沸石晶体.示意图如图 6.

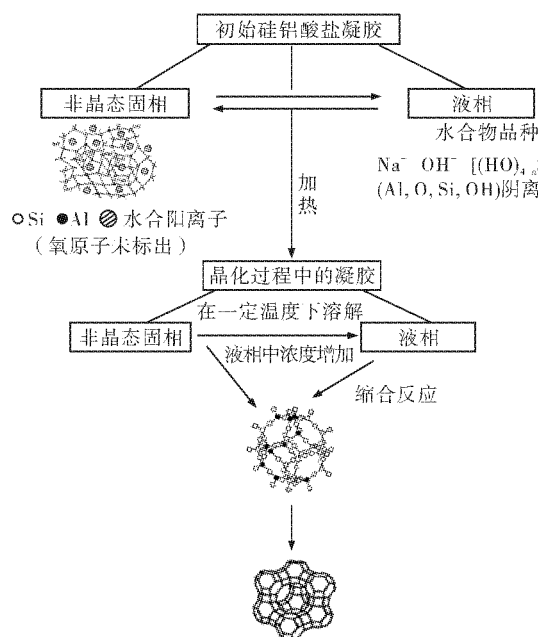


图 6 13X 型沸石的生长模型

Fig. 6 Growth model of zeolite 13X

13X 型沸石晶化过程中的各种相变转化实际上是沸石骨架中硅铝原子比不断修正的过程,体系中的 Al 逐渐取代骨架中的 Si, 由于代换离子的化学键强不同,导致了沸石骨架振动频率的变化和晶体结构的改变,物相也因此不同.具体的相变过程如图 7 所示.

3 结 语

由于 13X 型沸石分子筛形成的晶化体系十分复杂,目前关于其相变转化机理的研究还不深入.本文采用水热法合成 13X 型沸石,在以往液相转化机理的基础上,通过对不同反应时间合成的样品的物相、显微形貌及骨架结构进行分析,提出了 13X 型沸石的相变转化机理:13X 型沸石的骨架在反应初期已形成,其晶化过程是沸石骨架中硅铝原子比不断修正的过程.随着骨架中硅铝比先减小后增大,13X 型沸石的相变过程对应为:13X 型沸石(I)→13X 型沸石(II)+13X 型沸石(III)→13X 型沸石(IV)→13X 型沸石(II)+13X 型沸石(III)→13X 型沸石(I)+13X 型沸石(III).

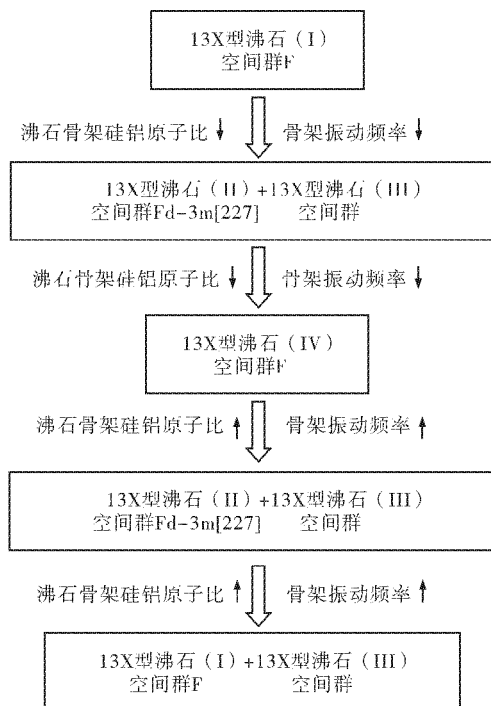


图 7 13X 型沸石相变过程

Fig. 7 Phase transition process of zeolite 13X

参考文献:

- [1] 赵永杰, 李俊. 4A 沸石的合成及应用研究进展[J]. 日用化学工业, 2009, 39(6): 417-422.
- [2] Chu P, Dwyerand F G, Vartuli J C. Crystallization of Zeolite Using Microwave Radiation[J]. Zeolites, 1991, 11(3): 298.
- [3] 赵修松, 王清遐, 李宏愿. 沸石合成进展[J]. 化工进展, 1994(5): 335.
- [4] Xu W Y, Dong J X, Li J P, et al.. A novel method for the preparation of Zeolite[J]. J Chem Soc Chem Commun, 1990(10): 755-756.
- [5] Huo Q S, Xu R R. A new route of the synthesis of molecular sieves: Crystallization of APO-5 at high temperature [J]. J Chem Soc Chem Commun, 1992 (2): 168-169.
- [6] 郑燕青, 施尔畏, 李汶军, 等. 晶体生长理论研究现状与发展[J]. 无机材料学报, 1998, 14 (3): 321-331.
- [7] Thompson R W, Huber M J. Analysis of the growth of molecular sieves zeolite NaA in a batch precipitation system[J]. J of Crystal Growth, 1982, 56: 711-722.
- [8] Xu W Y, Li W Y. Nonaqueous synthesis of ZSM-35 and ZSM-5[J]. Zeolites, 1989(9): 468-473.
- [9] Davis M E, Lobo R F. Zeolite and molecular sieve synthesis[J]. Chem Mater, 1992(4): 756-768.
- [10] 马淑杰, 刘孔凡, 崔美珍, 等. A 型沸石的生成机理[J]. 高等学校化学学报, 1984, 5 (2): 158-162.

- [11] 徐如人, 李守贵. 沸石分子筛的生成机理与晶体生长(V)-L 型沸石晶体生长动力学[J]. 高等学校化学学报, 1983, 4(1): 1-6.
- [12] Ghobarkar H, Schaf O. Hydrothermal synthesis of laumontite a zeolite[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1998, 23: 55-60.
- [13] 张术根, 申少华, 李醉. 廉价矿物原料沸石分子筛合成研究[M]. 长沙:中南大学出版社, 2003.
- [14] 潘峰, 喻学惠, 莫宣学, 等. 铝硅酸盐 Raman 活性分子振动解析[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(10): 1871-1875.
- [15] Shurma S K, Mammone J F, Nicol M F. Raman investigation of ring configurations in vitreous silica [J]. Nature, 1981, 292: 140-141.

Phase transformation mechanism of Zeolite 13X synthesized by hydrothermal method

HUANG Zhi-liang¹, SHI Yue¹, LU Mian¹, LI Wei¹, ZHAN Gang¹, CHEN Qiao-qiao¹,
YANG Xiu¹, CHI Ru-an²

(1. School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. School of Chemical Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Hydrothermal method was employed to synthesize zeolite 13X with sodium metaaluminate, using sodium metasilicate nonahydrate, sodium hydroxide and distilled water as raw materials. In order to detailedly explore the phase transformation mechanism of zeolite 13X, the analysis of the synthesized samples' phase transitions, microscopic morphology evolution and group structure evolution was carried out by the characterization of x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and raman spectroscopy. The results indicate that the silica (or alumina) tetrahedron skeleton of zeolite 13X has formed in the initial reaction stage. The crystallization process in fact is a phase transition process between various types of zeolite 13X, corresponding to a sequentially correction on the mole ratio of silicon and aluminum atom ($n(\text{Si}/\text{Al})$) in zeolite skeleton. With the extension of time, $n(\text{Si}/\text{Al})$ decreased first, and then increased, representing a phase transformation process from positive phase transformation to inverse phase transformation. The total transformation process is shown as follows: zeolite 13X(I) ($\text{Na}_{1.84}[(\text{Al}_2\text{Si}_4)\text{O}_{11.92}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) \rightarrow zeolite 13X(II) ($\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_{3.3}\text{O}_{10.6}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) + zeolite 13X(III) ($\text{Na}_{2.06}\text{Al}_2\text{Si}_{3.8}\text{O}_{11.63} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) \rightarrow zeolite 13X(IV) ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2.5}\text{O}_9 \cdot 6.2\text{H}_2\text{O}$) \rightarrow zeolite 13X(II) + zeolite 13X(III) \rightarrow zeolite 13X(I) + zeolite 13X(III).

Key words: hydrothermal method; zeolite 13X; phase evolution; positive phase transformation; inverse phase transformation

本文编辑: 龚晓宁