银型斜发沸石热稳定性研究

韩 成　　张铨昌

（中国科学院地质研究所，北京）

银型斜发沸石经加热处理后，其晶体结构、物理化学性质发生了很大的变化．随着热处理温度的升高，沸石由结晶态转变为玻璃态时，中间须经历一个过渡状态——沸石质准玻璃态．沸石质准玻璃具有和结晶态沸石不完全相同的物理化学性质．本文就银型斜发沸石经加热处理后，晶体结构及某些物理化学性质的变化作初步探讨．

一、银型斜发沸石的制备

实验中使用内蒙古白庙矿区斜发沸石岩样，化学成分见表 1，X 射线粉晶衍射图见图1，共生矿物为方英石和火山玻璃，铵离子交换容量为 167.0 毫克当量/100 克．

表 1　白庙斜发沸石岩样化学成份(重量%)

SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	MnO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	H_2O^+	H_2O^-	合计
66.74	10.76	0.30	0.47	0.11	0.31	3.12	0.02	2.75	0.95	0.09	10.98	3.34	99.94

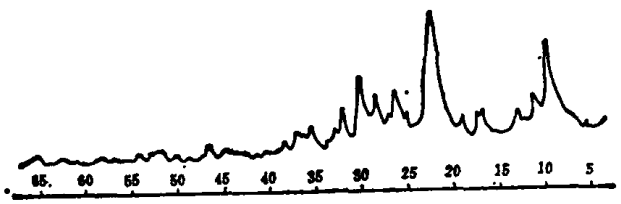


图 1　白庙沸石岩样品 X 射线粉晶衍射图

实验条件：铜靶，镍滤波，35 千伏，15 毫安，发射狭缝 20′，接收狭缝 2′，扫描速度 2°/分，纸速 20 毫米/分，探测器 1.4KV，时间常数 3 秒，1000 脉冲/秒

先用 $NaNO_3$ 溶液将沸石改为钠型，然后再用 $AgNO_3$ 溶液改为银型[1]．沸石 Ag^+ 饱和交换容量为 166.9 毫克当量/100 克．

二、试验结果及讨论

Ag 型斜发沸石样品分别在 100、200、300、400、500、550、600、650、700、750、800 和 1000℃ 下加热两个小时，然后通过下述几种方法研究晶格稳定程度及物理化学性能的变化情况．

1. X 射线衍射分析　利用 X 射线粉晶衍射分析检查不同温度加热后银型斜发沸石的

本文 1982 年 6 月 28 日收到．

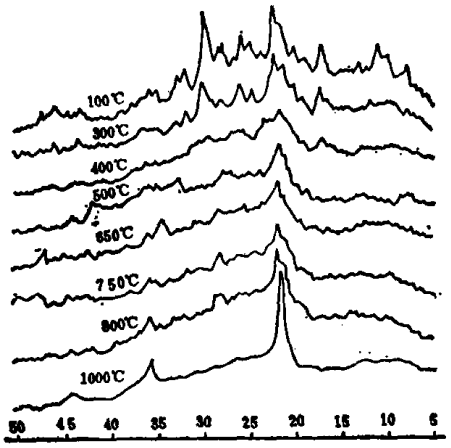


图 2　样品加热后的 X 射线粉晶衍射图
（实验条件同前）

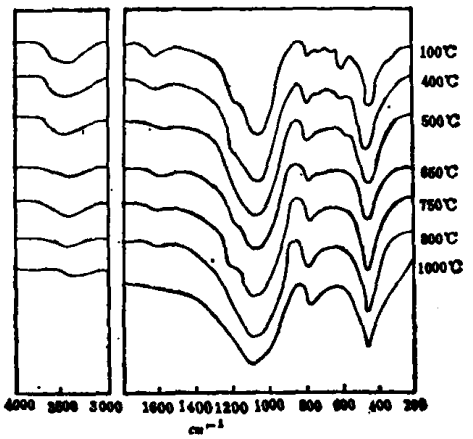


图 3　样品加热后的红外吸收光谱图

结构变化情况，其结果见图 2.

从衍射图上可以看出，在 400℃ 加热 2 小时，其 X 射线衍射峰发生很大变化，表明银型斜发沸石晶体结构已有相当大的破坏，而在 500℃ 加热 2 小时，结构基本上破坏，转变成非晶态.

2. 红外吸收光谱分析　图 3 是银型斜发沸石在不同温度下加热后的红外吸收光谱图.

由图谱可以看出，随着温度的升高，银型斜发沸石红外吸收光谱发生了变化：(1) 1200 厘米$^{-1}$处叠加的次极大消失，说明沸石结构中硅、铝部分有序性的破坏；650—720 厘米$^{-1}$波段范围内两个微弱的吸收峰消失，硅(铝)四面体内 Si(Al)—O 键的对称振动已不存在. (2)605 厘米$^{-1}$处的吸收峰消失，说明结构中的双环发生形变而逐步破坏. (3) 与沸石水有关的 1570—1700 厘米$^{-1}$及 2920—3740 厘米$^{-1}$处吸收峰逐渐减弱乃至消失[2,3].

从 500℃ 到 1000℃ 除与沸石水有关的红外吸收谱带有些变化外，其他红外吸收谱带几乎差不多，说明银型斜发沸石在 500℃ 加热两小时后，晶体结构破坏，向无定形玻璃态转化.

3. 热重分析　将不同温度热处理过的样品在空气中放置，使其从空气中吸附水分，然后作热重分析，结果如图 4 所示.

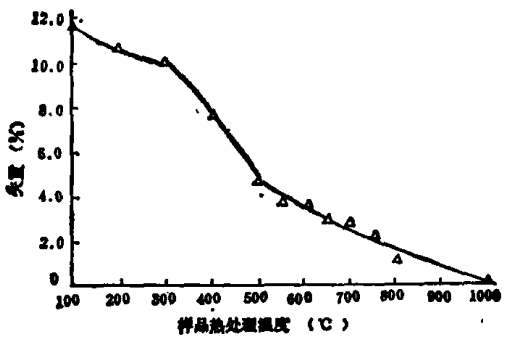


图 4　样品热处理温度与样品吸附空气中水分后失重关系曲线

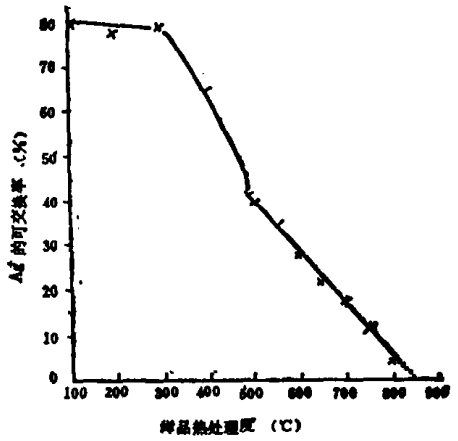


图 5　样品经不同温度热处理后 Ag^+ 的可交换率曲线

从图 4 中看出，失重关系曲线大体可划分为三段：100—300℃ 热处理后样品吸水量缓缓下降，表明银型斜发沸石晶体结构变化不大；300—500℃ 热处理后样品吸水量急骤下降，表明银型斜发沸石晶体结构发生激烈变化；500—1000℃ 热处理后样品吸水量又缓缓下降直至消失，表明银型斜发沸石逐步变成失去吸附性能的玻璃体.

4. 热处理温度对 Ag^+ 可交换性的影响 分别将不同温度处理过的样品 2,500 克置于交换柱中，然后在 80—85℃ 下以 2.38 毫升/分的平均流速让 1000 毫升 0.02*N* 的 KNO_3 溶液流经交换柱，分析流出液 Ag^+ 的浓度，计算样品脱 Ag^+ 量. 试验结果见图 5.

图 5 中 Ag^+ 的可交换率曲线与图 4 所反映的规律相当吻合，它也可以划分成三段：100—300℃ 热处理后样品 Ag^+ 可交换率变化不大；300—500℃ 热处理后样品 Ag^+ 可交换率基本呈线性关系迅速下降；500—800℃ 热处理后样品 Ag^+ 可交换率也呈线性关系下降，但斜率低于 300—500℃ 区间的斜率. 根据外推法，样品在 850℃ 热处理后可能完全失去交换性.

银型斜发沸石之所以随热处理温度的升高 Ag^+ 的可交换性下降直至消失，这与银型斜发沸石的结构随热处理温度的升高所发生的变化密切相关. 低温下加热沸石时，沸石保持着完整的晶体结构，处在沸石空腔中的 Ag^+ 被水分子包围，它不能与骨架上的氧直接结合. 在这里水分子起"缓冲垫"作用. 由于银离子与骨架的结合比较弱，所以当其他阳离子（这里是 K^+）取代时，而不致引起阴离子骨架中电场产生本质变化. 提高热处理温度后，沸石结构发生变化，晶体内的空腔和通道产生形变. 热重分析结果说明，沸石经高温处理后，它的吸水能力明显下降. 也就是说，和阳离子配位的水分子数减少. 这样一来，阳离子与骨架上的氧相互作用力加强，致使阳离子产生位移. 在位移中，阳离子就更接近空腔壁的阴离子氧，使得库仑引力增加，从而导致阳离子间的取代作用变得困难起来. 进一步提高处理温度时，沸石变成玻璃态，其晶体结构完全崩溃，原有的通道和空腔完全破坏，失去水合能力，并且从根本上失去了阳离子交换能力.

三、结　语

银型斜发沸石经过不同温度加热后呈现不同的结构状态. 100—300℃ 沸石结构保持不变；300—500℃ 之间沸石结构发生变化，逐步破坏；500—800℃ 之间沸石结构破坏，呈沸石质准玻璃态；850℃ 以上变成正常的玻璃结构态. 这就是说，银型斜发沸石由正常的结晶态向正常的玻璃态转化过程中，发现中间须要经过一个过渡态——准玻璃态. 沸石质准玻璃仍保持一部分吸附和阳离子交换性能，而沸石变为玻璃质后这些性能就完全消失.

致谢：工作中得到我所副研究员叶大年同志的指导和帮助，在此表示衷心感谢.

参　考　文　献

[1] 张铨昌、韩成等，科学通报，26 (1981), 13: 803—806.
[2] Breck, D. W., *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, 1974, 415—425.
[3] Белицкий И.А. и Голубова Г.А., *Материары по генет. и экспер. минералогии*; 1972, 310—322.