

文章编号: 1000-324X(2007)01-0128-05

## 磷酸镍基类分子筛材料的吸附性质研究

解丽丽<sup>1</sup>, 胡娟<sup>2</sup>, 吴春冬<sup>2</sup>

(1. 上海第二工业大学环境工程系, 上海 201209; 2. 中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

**摘要:** 主要研究了磷酸镍基类分子筛材料 VSB-1 和 CoVSB-1 对 H<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> 的吸附性质. VSB-1 和 CoVSB-1 对 H<sub>2</sub> 的吸附是一种超临界物理吸附. VSB-1 和 CoVSB-1 对 H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> 的吸附量比对 H<sub>2</sub>O 分子、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 分子以及其他有机胺蒸汽分子的吸附量大, 分别是 19.7wt% 和 24.3wt%, 通过 XRD、FT-IR 和 UV-Vis 等光谱表征证实了 VSB-1 和 CoVSB-1 对 H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> 的化学吸附机理, 即 H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> 与 VSB-1 和 CoVSB-1 骨架结构中的过渡金属 Ni 和 Co 离子活性位的螯合作用.

**关键词:** VSB-1; CoVSB-1; 分子筛; 吸附

**中图分类号:** TB383 **文献标识码:** A

### Adsorption Properties of the Nickel-phosphate-basis Molecular Sieves

XIE Li-Li<sup>1</sup>, HU Juan<sup>2</sup>, WU Chun-Dong<sup>2</sup>

(1. Department of Environmental Engineering, Shanghai Second Polytechnic University, Shanghai 201209, China; 2. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** The adsorption of H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> on the nickel-phosphate-basis molecular sieves VSB-1 and CoVSB-1 was studied. The adsorption of H<sub>2</sub> is a supercritical physisorption. The adsorption quantity of H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> on VSB-1 and CoVSB-1 is larger than that of H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and other vapor of organic amines. VSB-1 and CoVSB-1 can adsorb 19.7wt% and 24.3wt% of H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> respectively. The chemisorption mechanism of H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> on VSB-1 and CoVSB-1 was verified by using XRD, FT-IR and UV-Vis characterization. The large adsorption quantity of H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> is caused by the chelation between H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> and the active sites of Ni and Co in the frameworks of VSB-1 and CoVSB-1.

**Key words** VSB-1; CoVSB-1; molecular sieve; adsorption

## 1 引言

规则的孔径分布和可调的分子尺寸大小的孔道使沸石分子筛具有高的选择性吸附性能. 沸石分子筛吸附剂广泛应用于干燥、气体分离与纯化<sup>[1]</sup>, 近年来分子筛吸附剂的应用已扩展到化学传感器、能源存储等一些新领域<sup>[2]</sup>. 对 H-ZSM-5<sup>[3]</sup>、H-MOR<sup>[4]</sup>、碱金属离子交换的八面沸石<sup>[5]</sup> 和大孔沸石<sup>[6]</sup> 吸附简单胺分子的研究着力于阐明主客体之间的相互

作用机理. 但具有刺激性气味的胺类气体会成为室内空气污染物, 尤其是通风不好的公共场所. 除了市售的活性炭、硅胶和沸石吸附剂外, 从环境友好的角度来看, 开发有效吸附这类有恶臭气味的碱性气体的新材料具有重要意义. 热稳定性好的新型磷酸镍无机微孔材料 VSB-1<sup>[7,8]</sup> 具有 24 元环孔道结构, 孔径约 1nm, 比表面积大, 对 N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 具有一定的吸附能力<sup>[7,9]</sup>. 基于对 VSB-1 骨架的修饰或改

收稿日期: 2006-02-27, 收到修改稿日期: 2006-07-13

基金项目: 国家自然科学基金 (20201013); 上海市重点学科项目 (P1701)

作者简介: 解丽丽 (1978-), 女, 博士, 讲师. E-mail: llxie@eed.sspu.cn.

性, 通过异相原子骨架掺杂方法成功合成了骨架掺杂  $\text{Co}^{2+}$  离子的无机微孔材料 CoVSB-1<sup>[10]</sup>. 目前, 关于 VSB-1 和 CoVSB-1 这两种类分子筛材料对有机胺的吸附性能没有报道. 本文将对这两种类分子筛材料对氢气和小分子有机胺的吸附性能进行详细研究.

## 2 实验过程

### 2.1 VSB-1 和 CoVSB-1 样品的制备

磷酸镍基类分子筛材料的制备根据文献 [10] 进行. 氯化镍 ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、磷酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )、氢氟酸 (HF) 和无水乙二胺 ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) 按以下配比  $5\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : 200\text{H}_2\text{O} : 8.5\text{H}_3\text{PO}_4 : 5.5\text{HF} : 4.5\text{en}$  进行混合, 该混合液经水热法合成 VSB-1. 以 CoVSB-1 样品的合成来介绍具体合成步骤. 将 2.31g 氯化镍和 2.30g 氯化钴溶于 14mL 蒸馏水中, 在搅拌情况下逐滴加入 2.24mL 磷酸, 然后加入 0.97mL 氢氟酸, 最后加入 1.18mL 乙二胺模板剂, 将此混合溶液继续剧烈搅拌 0.5h, 最后把搅拌均匀的混合溶液装入带有聚四氟乙烯衬里的 25mL 不锈钢反应釜里, 填充量 <70%(V), 密封后放入  $170^\circ\text{C}$  的恒温烘箱中, 在其自生压力下晶化 6d. 晶化结束后, 将反应釜取出, 以冷水快速冷却. 将得到的固体产物进行过滤、去离子水洗涤至少 3 次后放入干燥器中干燥 1d, 即制得 CoVSB-1 样品的原粉.

### 2.2 样品的物理化学表征

样品的粉末 XRD 衍射图在日本理学 Rigaku D/max-rb II 型 X 射线衍射仪上测定, Cu 靶  $\text{K}\alpha$  射线 ( $\lambda=1.54187\text{\AA}$ ) 为辐射源; 测试电流: 40mA, 电压: 40kV; 扫描速度:  $4^\circ/\text{min}$ ; 扫描步长:  $0.02^\circ$ ; 扫描范围:  $3^\circ \sim 60^\circ$ . FT-IR 红外光谱分析采用美国 Thermo Nicolet FT-IR 光谱仪, 采用 KBr 压片方式, 扫描范围在  $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$ , 分辨率为  $8\text{cm}^{-1}$ . 样品的  $\text{H}_2$  低温 (液氮温度) 吸附曲线在 Micromeritics ASAP 2010M 型比表面仪上测定, 测试之前样品在  $250^\circ\text{C}$  抽真空脱气处理 18h 以保证孔道开放. 样品紫外-可见光区的电子吸收光谱在 Shimadzu UV-3101 PC 型紫外可见光谱仪上测定, 配有积分球, 以  $\text{BaSO}_4$  为基准物扣除背底.

### 2.3 吸附实验

对  $\text{H}_2\text{O}$ 、无水乙醇和有机胺蒸汽的吸附是在密封的充有吸附质饱和溶液的棕色广口瓶内进行的. 吸附质液体有自配的饱和 NaCl 溶液、无水乙醇 (分析纯, 99.7%)、甲胺醇溶液 (化学纯, 27%~32%)、乙

胺醇溶液 (化学纯, 30%~35%)、正丙胺 (化学纯, 98.5%)、二乙胺 (化学纯, 99%)、三乙胺 (化学纯, 99%)、无水乙二胺 (化学纯, 99%)、1, 3- 丙二胺 (化学纯, 99%). 采用静态吸附法, 0.5g 经  $100^\circ\text{C}$  预处理 20min 的 VSB-1 或 CoVSB-1 样品放入称量瓶内, 然后将其置入盛有吸附质液体的广口瓶的上方, 在室温下吸附 7d. 吸附量的计算采用重量差的方法, 即吸附完成后样品的增重与吸附前样品质量之比就是吸附量, 分析天平精确度为  $\pm 0.0002$ .

## 3 结果和讨论

### 3.1 对 $\text{H}_2$ 的物理吸附

VSB-1 和 CoVSB-1 类分子筛材料对氮气有一定的吸附能力, 通过氮吸附得到的 VSB-1 和 CoVSB-1 的 BET 比表面积都比较大, 这两种磷酸镍基类分子筛材料可以作为一种吸附剂使用<sup>[7,10]</sup>. 图 1 是样品对  $\text{H}_2$  的等温吸附曲线. 在  $\text{H}_2$  饱和蒸汽压力低于 50kPa 时, 二者都呈现典型的 I- 型吸附曲线. 在压力大约为 56kPa 时, 吸附曲线出现最高点, 随着压力继续增加, 吸附曲线开始出现下滑趋势. 这种等温吸附曲线是多孔材料对氢气超临界物理吸附的典型吸附曲线形状<sup>[11,12]</sup>. VSB-1 和 CoVSB-1 类分子筛材料分别在吸氢前后 XRD, FT-IR 和 UV-Vis 谱图类似. 因此推断 VSB-1 和 CoVSB-1 对  $\text{H}_2$  的吸附主要是基于静电吸附和范德华力的物理吸附. 二者对  $\text{H}_2$  的吸附量相近 (约为  $15\text{cm}^3/\text{g}$ ), 表明掺杂的骨架钴对  $\text{H}_2$  的物理吸附影响较小, 主要是因为 CoVSB-1 中  $\text{Co}^{2+}$  是同晶取代  $\text{Ni}^{2+}$  的位置参与骨架组成的, 骨架  $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  无论是配位环境还是晶格位置都非常相似.

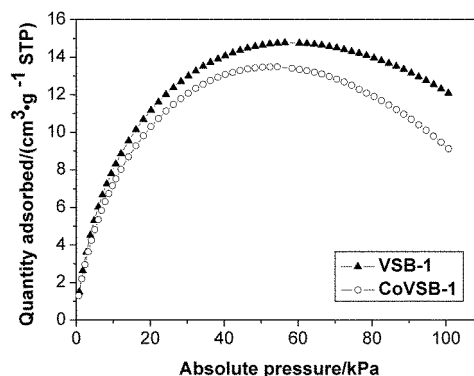


图 1 样品对  $\text{H}_2$  的等温吸附曲线

Fig. 1 Hydrogen isothermal adsorption curves of samples

### 3.2 对有机胺蒸汽的化学吸附

VSB-1 和 CoVSB-1 磷酸镍基类分子筛材料对  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  和小分子有机胺蒸汽的吸附结果

列于表 1. 从表 1 可以看出, VSB-1 和 CoVSB-1 对  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  的吸附量分别为 19.7wt% 和 24.3wt%, 对其他有机分子的吸附量都低于 7.0wt%. 由此可见, VSB-1 和 CoVSB-1 可以作为除去乙二胺这种有恶臭气味气体的吸附剂使用. 吸附大量乙二胺后, VSB-1 和 CoVSB-1 样品的 XRD、FT-IR 和 UV-Vis 谱图发生明显的变化, 对其他有机分子的吸附量低, 吸附之后样品的 XRD、FT-IR 和 UV-Vis 谱图变化不明显. 下面将通过这些表征结果来阐明 VSB-1 和 CoVSB-1 对  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  的吸附机理.

表 1 VSB-1 和 CoVSB-1 对不同吸附质的吸附量  
Table 1 Adsorption capacity of VSB-1 and CoVSB-1 to different adsorbates

Adsorbates	Adsorption capacity/ $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	
	VSB-1	CoVSB-1
$\text{H}_2\text{O}$ (saturated NaCl solution)	0.052	0.061
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0.033	0.040
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	0.041	0.059
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	0.035	0.055
$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	0.044	0.054
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	0.039	0.049
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	0.029	0.041
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	0.197	0.243
1,3- $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2$	0.060	0.056

### 3.3 VSB-1 和 CoVSB-1 对乙二胺吸附机理探讨

#### 3.3.1 XRD 表征分析

图 2 是 VSB-1 和 CoVSB-1 吸附乙二胺前后的 XRD 衍射图. 在  $100^\circ\text{C}$  预处理 20min 之后的样品与各自的原粉具有相似的 XRD 衍射图<sup>[10]</sup>, 吸附乙二胺之后, 样品的 XRD 衍射峰峰强变弱, 而且可以观察到多余峰的出现. 但将吸附之后的样品再经  $100^\circ\text{C}$  烘烤 20min 后, XRD 衍射图中这些多余的衍射峰会消失, 与未吸附之前的 XRD 衍射图相似.

#### 3.3.2 FT-IR 表征分析

吸附大量的  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  之后, VSB-1 和 CoVSB-1 的 FT-IR 红外谱图表现出明显的特征, 如图 3 所示. 预处理后的 VSB-1 和 CoVSB-1 的 FT-IR 谱图与各自的原粉谱图类似, 吸收谱带可分为三个部分, 分别对应于 P-OH 的振动 ( $3600\sim 3000\text{cm}^{-1}$ )、 $\text{H}_2\text{O}$  中羟基的振动 ( $1630\text{cm}^{-1}$ ) 和骨架  $\text{PO}_4$  四面体的振动 ( $1400\sim 400\text{cm}^{-1}$ ). 吸附  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

后,  $3600\sim 3000\text{cm}^{-1}$  范围的吸收谱带变为一个难以分辨的宽化的谱带, 分辨不出与 P 相连的 -OH 基团的振动 ( $3559\text{cm}^{-1}$ ), 这可能是由于 O-H 键和 N-H 键的伸缩振动引起的吸收带的相互重叠导致的. 与吸附前相比, 骨架  $\text{PO}_4$  四面体的振动谱带 ( $\text{ca.}1060\text{cm}^{-1}$ ) 发生了分裂现象.

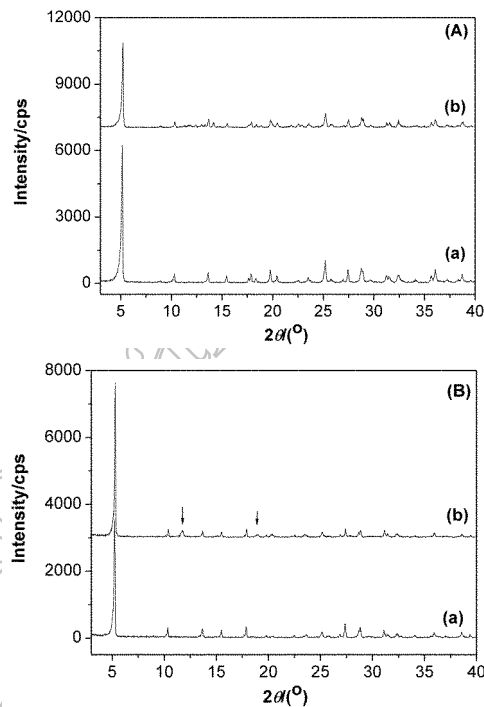


图 2 样品吸附乙二胺前后的 XRD 衍射图 (A)VSB-1 (B)CoVSB-1

Fig. 2 XRD patterns of (A) VSB-1 (B) CoVSB-1 (a) Pretreated; (b) Adsorbing  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

表 2 VSB-1 和 CoVSB-1 吸附乙二胺后出现的新红外吸收带的归属

Table 2 Assignment of the new FT-IR spectra bands of VSB-1 and CoVSB-1 after adsorbing

Absorption band/ $\text{cm}^{-1}$	Assignment
2954,2884	$\nu_{\text{C-H}}$
1508	$\text{NH}_2$ scissor
1488,1461	$\text{CH}_2$ scissor
1396,1365	$\text{CH}_2$ wag
1330	$\text{CH}_2$ twist
1276	$\text{CH}_2$ twist+ $\text{NH}_2$ twist
852	$\text{CH}_2$ rock
775,655	$\text{NH}_2$ rock

除此之外, VSB-1 和 CoVSB-1 类分子筛在吸附乙二胺后, 二者的红外谱图出现相似的新吸收谱带, 根据文献报道  $[\text{M}(\text{en})_3]\text{SO}_4$  ( $\text{M}=\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ )<sup>[13,14]</sup>

的红外谱图, 将其进行归属如表 2.

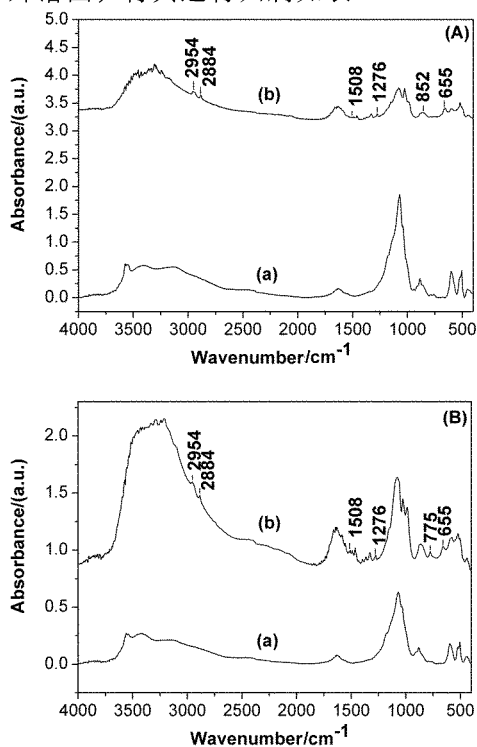


图 3 (A)VSB-1 和 (B)CoVSB-1 样品的 FT-IR 谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of samples (A)VSB-1, (B)CoVSB-1

(a) Pretreated; (b) Adsorbing  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

### 3.3.3 UV-Vis 表征分析

VSB-1 和 CoVSB-1 吸附  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  前后的 UV-Vis 光谱图如图 4 所示. 预处理后的 VSB-1 的紫外可见谱图与原粉类似, 在 417、681 和 787nm 处出现三个吸收带, 其归属在文献中已被详细阐述, 是由处于八面体的  $\text{Ni}^{2+}$  的  $d-d$  电子跃迁引起的<sup>[10]</sup>. 吸附  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  后, 在 343 和 550nm 处出现新吸收带, 对应于化合物  $\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$ <sup>[15]</sup> 在 345 和 545nm 处的吸收带. 这说明吸附之后, 由于  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  的配位作用改变了骨架  $\text{Ni}^{2+}$  离子的原有配位环境, 导致了紫外可见光谱的较大变化.

预处理后的 CoVSB-1 中除了具有与 VSB-1 类似的骨架  $\text{Ni}^{2+}$  离子引起的吸收带之外, 骨架  $\text{Co}^{2+}$  离子是由八面体和四面体两种形式组成的, 主要吸收带在 520、584 和 624nm 处<sup>[10]</sup>. 吸附  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  后, 350 和 460nm 处的新吸收带对应于化合物  $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ <sup>[15]</sup> 紫外可见光谱图中 337 和 464nm 处的吸收谱带. CoVSB-1 在吸附完成后紫外可见光谱图中新吸收带出现的位置与 VSB-1 在吸附之后出现的新吸收带的位置完全不同, 这说明在 CoVSB-1 中,  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  的配位主要是发生在骨架  $\text{Co}^{2+}$  离子活性位上. 发生配位反应后的骨架  $\text{Co}(\text{II})$

被氧化为  $\text{Co}(\text{III})$ , 因为吸附后的 CoVSB-1 的紫外可见光谱与  $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$  的相似, 而与  $\text{Co}(\text{en})_3^{2+}$  的紫外可见光谱完全不同.  $\text{Co}(\text{en})_3^{2+}$  在 515 和 1234nm 处有吸收带<sup>[15]</sup>.

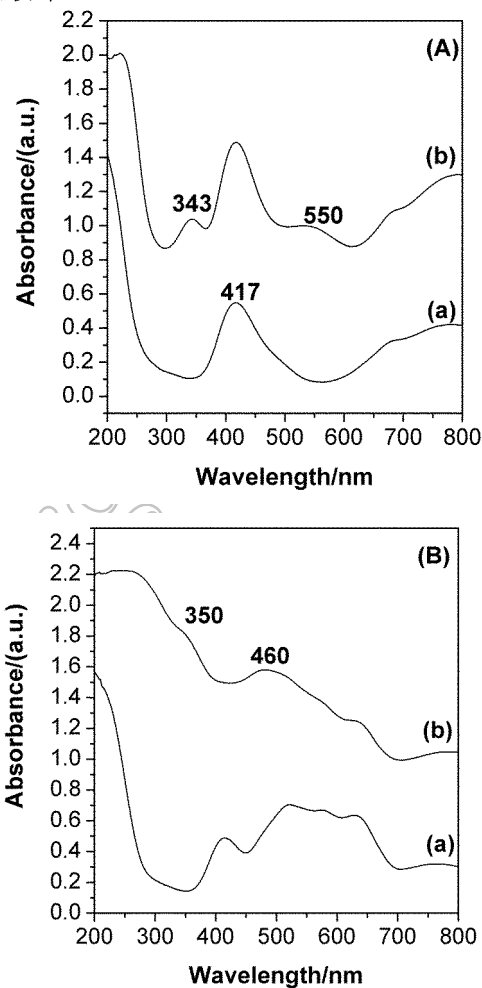


图 4 (A)VSB-1 和 (B)CoVSB-1 样品的 UV-Vis 表征

Fig. 4 UV-Vis spectra of samples (A)VSB-1 and

(B)CoVSB-1

(a) Pretreated; (b) Adsorbing  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

### 3.3.4 吸附机理的提出

对于 VSB-1 和 CoVSB-1, 红外谱图提供的大量关于 N-H 键和 C-H 键的振动谱带的存在和吸附乙二胺后紫外可见光谱图中新吸收带的出现, 足以说明吸附的  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  也可成为骨架  $\text{Ni}^{2+}$  离子或骨架  $\text{Co}^{2+}$  离子的配体, 这是由乙二胺具有较强的螯合作用造成的. 从这个吸附机理出发, 可以解释许多吸附实验现象. FT-IR 红外光谱表征结果说明在吸附  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  后, VSB-1 和 CoVSB-1 的骨架特征依然保持, 但  $\text{PO}_4$  四面体振动峰发生分裂, 是由于吸附质进入到孔道或以配体形式进入骨架而使晶体结构对称性变差引起的. 因此, XRD

衍射图中的多余的衍射峰可能是吸附后使原来消光的晶面变得不消光引起的, 这个现象在 SAPO-11 中也发现过, 当骨架 O 原子经氮化被 N 原子取代后, XRD 衍射图中会出现多余的非杂质衍射峰<sup>[16]</sup>.

## 4 结论

VSb-1 和 CoVSb-1 磷酸镍基类分子筛材料对氮气和氢气的吸附机理主要是基于静电吸附和范德华力的物理吸附. VSb-1 和 CoVSb-1 对有恶臭气味的乙二胺的吸附量分别为 19.7wt% 和 24.3wt%, 而对于 H<sub>2</sub>O、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 和其他有机胺蒸汽的吸附量都不高于 7.0wt%. H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> 分子主要是通过和骨架过渡金属离子进行配位而被吸附的. 基于本论文开发的 VSb-1 和 CoVSb-1 的新吸附性质, 使这两种磷酸镍基类分子筛材料在绿色化学领域中具有潜在的应用价值.

## 参考文献

- [1] Barrer R M. *Brit. Chem. Engl.*, 1959, **4**: 267-279.  
[2] Davis M E. *Nature*, 2002, **417**: 813-821.

- [3] Parrillo D J, Adamo A T, Kokotailo G T, *et al.* *Appl. Catal.*, 1990, **67**: 107-118.  
[4] Ghosh A K, Curthoys G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1984, **80**: 99-109.  
[5] Docquir F, Toufar H, Su B L. *Langmuir*, 2001, **17**: 6282-6288.  
[6] Docquir F, Norberg V, Toufar H, *et al.* *Langmuir*, 2002, **18**: 5963-5966.  
[7] Guillou N, Gao Q, Nogues M, *et al.* *C. R. Acad. Sci. Paris II C*, 1999, 387-392.  
[8] 王秀丽, 高秋明 (WANG Xiu-Li, *et al.*). *无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials)*, 2005, **20 (3)**: 699-705.  
[9] Forster P M, Eckert J, Chang J S, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**: 1309-1312.  
[10] Xie L, Gao Q, Su X, *et al.* *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2004, **75**: 135-141.  
[11] Zhou Y, Feng K, Sun Y, *et al.* *Chem. Phys. Letters*, 2003, **380**: 526-529.  
[12] 周理, 吕昌忠, 王怡林, 等. *化学进展*, 1999, **11**: 221-226.  
[13] Bennett A M A, Foulds G A, Thornton D A. *Spectrochim. Acta*, 1989, **45A**: 219.  
[14] 吴瑾光. *科学技术文献出版社*, 下卷, 1994. 281-284.  
[15] Lever A B P. *Inorganic electronic spectroscopy*, 2nd ed.; *Studies in physical theoretical chemistry*, Vol. 33, Elsevier, Amsterdam, 1984. 463-510.  
[16] Xiong J M, Ding Y J, Zhu H, *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**: 1366-1369.