

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ НИЗКОМОДУЛЬНЫХ ЦЕОЛИТОВ

Ю.Н. Кульпина, В.Ю. Прокофьев, Н.Е. Гордина, О.Е. Хмылова, Н.В. Петухова, С.И. Газахова

Юлия Николаевна Кульпина, Валерий Юрьевич Прокофьев *, Наталья Евгеньевна Гордина, Ольга Евгеньевна Хмылова, Нина Вадимовна Петухова, Севиль Ибрагимовна Газахова

Кафедра технологии неорганических веществ, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: pv@isuct.ru, valery.prokofev@gmail.com, gordina@isuct.ru

Приведено краткое описание структуры цеолитов с низким модулем. Были обсуждены вопросы образования «строительных» элементов. В частности, подробно описаны структуры тетраэдров TO_4 , простого четырехчленного кольца ($S4R$), двойного четырехчленного кольца ($D4R$), простого шестичленного кольца ($S6R$), двойного шестичленного кольца ($D6R$), α -ячейки и β -ячейки. Для исследования структуры цеолитов были использованы ИК-спектроскопия и рентгеновская дифракция. Были представлены типы колебаний межатомных связей (валентные и деформационные). Описаны причины появления полос поглощения в ИК спектрах. Обобщены литературные данные для ИК-спектроскопических исследований структуры цеолитов. Были выделены диапазоны локализации полос поглощения на ИК спектрах для алюмосиликатных каркасов, а также для ОН-групп и молекулярной воды. Выявлены полосы поглощения, соответствующие валентным и деформационным колебаниям TO_4 , $S4R$, $D4R$, $S6R$ и $D6R$. Приведены примеры рентгенограмм и инфракрасных спектров для образцов цеолитов LTA и SOD , которые были получены из смесей метакаолина и гидроксида натрия с атомным соотношением $Si:Al$, равным $1:1$ и $1:1\frac{1}{3}$, с использованием механохимической активации или ультразвуковой обработки и прокаленных при различных температурах. Было показано, что в ИК спектре SOD полосы поглощения TO_4 и $S4R$ отчетливо идентифицируются. Установлено влияние механохимической и ультразвуковой обработки исходных сырьевых ингредиентов на интенсивность полос поглощения. Также было показано изменение ИК спектра цеолита LTA после прокаливания. Установлено, что с увеличением температуры прокаливания интенсивность полос поглощения $S4R$, $D4R$ уменьшается, что свидетельствует о разрушении каркаса цеолитов.

Ключевые слова: цеолит, ИК спектроскопия

UDC: 544.174.3:549.67

USE OF IR SPECTROSCOPY FOR STUDY OF STRUCTURE OF LOW-MODULUS ZEOLITES

Yu.N. Kul'pina, V.Yu. Prokof'ev, N.E. Gordina, O.E. Khmylova, N.V. Petukhova, S.I. Gazakhova

Yuliya N. Kul'pina, Valery Yu. Prokof'ev *, Natalia E. Gordina, Olga E. Khmylova, Nina V. Petukhova, Sevil I. Gazakhova

Department of Inorganic Substances Technology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia,

E-mail: pv@isuct.ru, valery.prokofev@gmail.com *, gordina@isuct.ru

A brief description of the low-modulus zeolites structure is given. Constructions of "building" units were discussed. Namely, the structures of TO_4 tetrahedron, a simple four-membered ring ($S4R$), a double four-membered ring ($D4R$), a simple six-membered ring ($S6R$), a double six-membered ring ($D6R$), α -cell and β -cell were described in details. IR spectroscopy and X-ray diffraction

were used to study the structure of zeolites. The types of interatomic bonds vibrations (stretching and deformation) were represented. The reasons of the absorption bands appearance in the IR spectra were described. The literature data for IR spectroscopy studies of zeolites structure were summarized. The ranges of localization of absorption bands on IR spectra for aluminosilicate frameworks as well as for OH groups and molecular water were identified. The absorption bands which correspond to the stretching and deformation vibrations of TO_4 , S4R, D4R, S6R and D6R were revealed. The examples of X-ray patterns and infrared spectra for the LTA and SOD samples were given. These samples were prepared from mixtures of metakaolin and sodium hydroxide with an atomic ratio Si: Al equals to 1: 1 and 1: $1\frac{1}{2}$ using mechanochemical activation or ultrasonic treatment and calcined at various temperatures. It was shown that in the IR spectrum of SOD, absorption bands of TO_4 and S4R were distinctly identified. The effect of mechanochemical and ultrasonic treatment of raw ingredients on the intensity of absorption bands was established. Also, the change in the IR spectrum of the LTA zeolite after calcination was demonstrated. It was found that with increasing calcination temperature, the intensity of the absorption bands of S4R, D4R decreases, which indicates the destruction of the zeolite framework.

Key words: zeolite, IR spectroscopy

Для цитирования:

Кульпина Ю.Н., Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е., Хмылова О.Е., Петухова Н.В., Газахова С.И. Использование ИК спектроскопии для изучения структуры низко модульных цеолитов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 5. С. 44–50.

For citation:

Kul'pina Yu.N., Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E., Khmylova O.E., Petukhova N.V., Gazakhova S.I. Use of ir spectroscopy for study of structure of low-modulus zeolites. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 5. P. 44–50.

Цеолиты – алюмосиликаты, содержащие в своем составе оксиды щелочных и щелочноземельных металлов. Они построены из TO_4 тетраэдров, где Т – тетраэдрический атом (Si^{4+} или Al^{3+}) (рис. 1 а). TO_4 тетраэдры связаны между собой в регулярную

«строительную» ячейку (β -ячейку), которая представляет из себя многогранник, состоящий из шести 4-членных и восьми 6-членных колец. (рис. 1 б, в). Транслируя данную β -ячейку в определенном положении пространства, получаем тот или иной тип цеолита [1] (рис. 1 г, д).

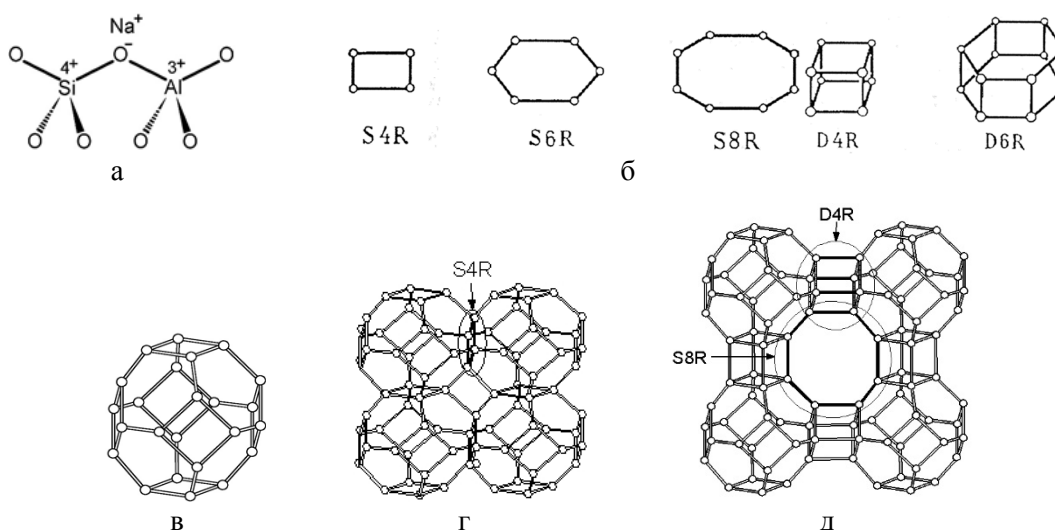


Рис. 1. Тетраэдр TO_4 (а), единичные «строительные» единицы в каркасе цеолитов (б), β -ячейка (в), каркасы SOD (г) и LTA (д); S4R – простое 4-членное кольцо, S6R – простое 6-членное кольцо, S8R – простое 8-членное кольцо, D4R – двойные 4 членные кольца, D6R – двойные 6-членные кольца

Fig. 1. The tetrahedron TO_4 (a), the "building" units in the zeolite framework (б), β -cell (в), frameworks of SOD (г) and LTA (д); S4R – simple four-membered-ring, S6R – simple six-membered ring, S8R – simple eight-membered ring, D4R – double four-membered ring, D6R – double six-membered ring

Для определения структуры цеолитной системы можно воспользоваться различными методами, такими как рентгенофазовый анализ (РФА), инфракрасная спектроскопия (ИК), ядерный магнитный резонанс (ЯМР), масс-спектропия и др. На сайте Международной цеолитной организации (International Zeolite Association – IZA) [2] для цеолитов представлены лишь данные РФА. Метод ИК-спектроскопии дает информацию об отдельных связях, группах атомов (например, D6R, D4R, S8R и т.д.). Благодаря этому методу можно определить форму воды и OH-группы, которые присутствуют в каркасе цеолитов [3].

Сведения по ИК-спектроскопии цеолитов разрознены. Нами были обобщены литературные данные по данному методу анализа низкомолекулярных цеолитов, которые представлены в таблицах. В табл. 1 приведены четкие полосы цеолитов, в табл. 2 представлены диапазоны полос цеолитов, и в табл. 3 приведены полосы, относящиеся к колебаниям OH-групп и молекулярной воды в цеолитах.

Таблица 1

Полосы поглощения на ИК спектрах цеолитов
Table 1. The absorption bands on the infrared spectra of zeolites

| Волновое число, ν , см^{-1} | Тип колебаний связей и/или группы атомов | Примечание | Литературный источник |
|--|--|------------|-----------------------|
| 1130 | $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O, Al-O})$ | H-Y | [4] |
| 1112, 1110 | $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O})$ | Каолинит | [5] [6] |
| 1087 | $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O})$ | MFI | [7] |
| 1078 | $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O, Al-O})$ | Na-X | [8] |
| 1033 | $\nu_{\text{as}}(\text{Al-O(H)})$ | Каолинит | [5] |
| 1030 | $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O})$ | Каолинит | [6] |
| 1008 | $\nu_{\text{as}}(\text{Al-O(H)})$ | Каолинит | [5] |
| 1007 | $\delta_{\text{изгиб}}(\text{AlO}_4)$ | NaP | [9] |
| 984 | $\nu_{\text{s}}(\text{TO}_4)$ | 13X | [10] |
| 975 | $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O, Al-O})$ | Na-X | [8] |
| 912 | $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O})$ | Каолинит | [5] |
| 800 | $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O})$ | MFI | [7] |
| 790 | $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O})$ | Каолинит | [6] |
| 772 | $\nu_{\text{s}}(\text{T-O})$ | NaA | [11] |
| 765 | $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O, Al-O})$ | H-Y | [4] |
| 752 | $\nu_{\text{as}}(\text{Al-O})$ | Na-X | [6] |
| 750 | $\nu(\text{Si-O-Al}_{\text{IV}})$ | Каолинит | [6] |
| 747 | $\nu_{\text{s}}(\text{SiO}_4, \text{AlO}_4)$ | NaP | [9] |
| 700 | $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O, Al-O})$ | Na-X | [8] |
| 685 | $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O})$ | Каолинит | [6] |
| 684 | $\nu_{\text{s}}(\text{D6R})$ | X | [12] |
| 676 | $\nu_{\text{as}}(\text{TO}_4)$ | 13X | [10] |
| 675 | $\nu_{\text{s}}(\text{D6R})$ | NaP | [9] |
| 668 | $\nu_{\text{as,i}}(\text{TO}_4)$ | LTA | [12] |
| 621 | $\nu_{\text{s}}(\text{D6R})$ | P | [12] |
| 612 | $\nu_{\text{s}}(\text{тетраэдров AlO}_4)$ | Na-X | [8] |

| | | | |
|-----|---------------------------------------|----------|------|
| 600 | $\nu_{\text{s}}(\text{D6R})$ | P | [12] |
| 572 | $\delta_{\text{изгиб}}(\text{SiO}_4)$ | NaP | [9] |
| 570 | $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O})$ | Каолинит | [6] |
| 565 | $\nu(\text{D6R})$ | H-Y | [4] |
| 564 | $\nu(\text{D6R})$ | 13X | [9] |
| 562 | $\nu(\text{D6R})$ | Na-X | [8] |
| 557 | $\nu_{\text{s}}(\text{D6R})$ | X | [12] |
| 545 | $\nu(\text{Al-O(H)})$ | Каолинит | [6] |
| 538 | $\delta(\text{Si-O и Al-O(H)})$ | Каолинит | [5] |
| 500 | $\nu(\text{Si-O-Al}_{\text{IV}})$ | Каолинит | [6] |
| 470 | $\delta(\text{O-T})$ | H-Y | [4] |
| 465 | $\delta_{\text{изгиб}}(\text{T-O})$ | NaP | [9] |
| 463 | $\delta_{\text{изгиб}}(\text{T-O})$ | 13X | [10] |
| 462 | $\nu_{\text{as,i}}(\text{TO}_4)$ | LTA | [12] |
| 461 | $\delta(\text{T-O})$ | Na-X | [8] |
| 455 | $\delta_{\text{изгиб}}(\text{T-O})$ | Na-X | [12] |
| 435 | $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O})$ | Каолинит | [6] |
| 364 | Открытые поры | Na-X | [8] |
| 319 | Открытые поры | H-Y | [4] |

Примечания: ν – валентные, ν_{s} – валентные симметричные, ν_{as} – валентные асимметричные, ν_{i} – валентные внутренние, ν_{e} – валентные внешние, δ – деформационные, δ_{i} – деформационные внутренние, δ_{e} – деформационные внешние
 Notes: ν – stretching, ν_{s} – stretching symmetric, ν_{as} – stretching asymmetric, ν_{i} – stretching internal, ν_{e} – stretching external, δ – deformation, δ_{i} – deformation internal, δ_{e} – deformation external

Таблица 2

Локализация полос поглощения на ИК спектрах цеолитов
Table 2. Localization of the absorption bands on the infrared spectra of the zeolites

| Волновое число, ν , см^{-1} | Тип колебаний связей или группы атомов | Примечание | Литературный источник |
|--|--|------------|-----------------------|
| 1695–1667 | $\nu(\text{H}_2\text{O})$ | Каолинит | [13] |
| 1471–1333 | $\nu(\text{OH-группы})$ | Каолинит | [13] |
| 1250–950 | $\nu_{\text{as,i}}(\text{TO}_4)$ | — | [1] |
| 1203–1143 | $\delta(\text{Si-O})$ | MFI | [7] |
| 1150–1050 | $\nu_{\text{as,e}}(\text{TO}_4)$ | — | [1] |
| 1124–1087 | $\nu(\text{Si-O})$ | Каолинит | [13] |
| 1111–1011 | $\nu_{\text{as}}(\text{T-O})$ | NaA | [11] |
| 1075–1010 | $\delta(\text{Al-OH})$ | Каолинит | [13] |
| 940–909 | $\delta(\text{Si-O-Al}_{\text{IV}})$ | Каолинит | [13] |
| 909–690 | $\delta(\text{Al}_{\text{IV}}-\text{O}-\text{Al}_{\text{IV}})$ | Каолинит | [13] |
| 820–750 | $\nu_{\text{s,e}}(\text{S4R})$ | SOD | [14] |
| 770–660 | $\nu_{\text{s}}(\text{Al-O})$ | Sodalite | [12] |
| 737–761 | $\nu_{\text{s}}(\text{T-O})$ | NaA | [11] |
| 720–650 | $\nu_{\text{as,i}}(\text{S4R})$ | SOD | [14] |
| 667–672 | $\nu_{\text{s}}(\text{T-O})$ | NaA | [11] |
| 650–500 | $\delta(\text{D4R})$ $\delta(\text{D6R})$ | LTA FAU | [14] [12] |
| 500–420 | δ_{i} (изгиб) TO_4 в β -ячейке | — | [12] |
| 473–477 | $\delta(\text{TO}_4)$ | NaA | [11] |
| 420–300 | Открытые поры | — | [1] |

Примечания: Условные обозначения см табл. 1
 Notes: reference designations correspond to Table 1

Таблица 3

Полосы поглощения ОН групп и молекулярной воды на ИК спектрах цеолитов
 Table 3. The absorption bands of OH groups and molecular water on the IR spectra of zeolites

| Волновое число, ν , см^{-1} | Тип колебаний связей и группы атомов | Примечание | Литературный источник |
|--|--|-----------------------|-----------------------|
| 3789 | ν (Al–OH) | Na-Beta | [15] |
| 3745 | ν (Si–OH) | Na-Beta | [15] |
| 3740 | ν (ОН во внешнем каркасе) | Si–OH | [16] |
| 3720 | ν (ОН во внутреннем каркасе) | Si–OH | [17] |
| 3700 | ν (OH) | Каолинит | [6] |
| 3675 | ν (OH) | Каолинит | [6] |
| 3696 | ν (поверхностные ОН) | Каолинит | [18] |
| 3687 | ν (поверхностные ОН) | Каолинит | [12] |
| 3669 | ν (О–Н в α -ячейке) | FAU | [19] |
| 3660 | ν (OH) | Каолинит | [6] |
| 3650 | ν_e (Al–OH) | MOR X, Y | [20] [19] |
| 3640 | ν (О–Н в α -ячейке), брэнстед. центр ν (ОН в S10R) | FAU FER | [19] [21] |
| 3635 | ν (OH) | Y | [22] |
| 3630 | ν (ОН в S8R) ν (OH) | CHA Каолинит | [23] [6] |
| 3625 | ν (О–Н в α -ячейке) , брэнстед. центр | H-Y | [24] [25] |
| 3620 | ОН в порах ν_i (OH) | CLIN Каолинит | [21] [18] |
| 3612 | ν (\equiv Si–OH–Al \equiv) ν ОН в S10R ОН, брэнстед. центр | Na-Beta FER MOR | [15] [21] [29] |
| 3610 | ОН в порах | MOR | [20] |
| 3605 | ОН, брэнстед. центр | MOR, MFI | [25] |
| 3600 | ОН в порах ν (ОН в S8R) | CLIN FER | [21] [20] |
| 3598 | ν (M(III)–OH) | — | [27] |
| 3584 | ν (О–Н в β -ячейке, поз. I) ОН, брэнстед. центр | FAU MOR | [19] [28] |
| 3578 | ν (О–Н в β -ячейке, поз. II) | FAU | [19] |
| 3560 | ОН в S8R порах | HEU | [21] |
| 3550 | ν (О–Н в β -ячейке, поз. I) брэнстед. центр | FAU Y | [19] [25] |

| | | | |
|------|---|-----------------|--------------|
| 3547 | ν (OH) | Y | [22] |
| 3540 | ν (О–Н в β -ячейке) ν (ОН в S6R) | H-Y CHA | [24] [23] |
| 3472 | ν (OH) | NaP | [9] |
| 3469 | ν (OH группы в физически адсорбированной H ₂ O) | 13X | [10] |
| 3461 | ν (M(III)–OH) | — | [27] |
| 3340 | ν (ОН в межслоевой H ₂ O) | — | [27] |
| 3140 | ν (ОН в межслоевой H ₂ O) | — | [27] |
| 1670 | δ (H ₂ O) | — | [27] |
| 1650 | ν (H ₂ O) | NaP | [9] |
| 1640 | Конденсированные ν_e и ν_i ОН ν H ₂ O | Каолинит 13X | [5] [10] |
| 1615 | δ (H ₂ O) | — | [27] |
| 952 | δ (Si–OH) | MFI | [8] |
| 910 | ν (Al–OH) | Каолинит | [6] |
| 689 | ν (OH) | Каолинит | [12] |

Примечания: Условные обозначения см таблице 1
 Notes: reference designations correspond to Table 1

Проанализируем ИК спектры четырех образцов. Выбор этих систем объясняется тем, что они часто встречаются в процессах синтеза низко-модульных цеолитов. Первый образец приготовлен из смеси метакаолина и NaOH, подвергнутой ультразвуковой обработке, затем прокален при 650 °С с последующей гидротермальной кристаллизацией в 6M растворе NaOH. Второй образец представляет собой смесь метакаолина и NaOH после механохимической активации и прокаливания при 650 °С. Третий образец был получен из смеси метакаолина и NaOH с избытком Al₂O₃, подвергнутой ультразвуковой обработке, прокаливанию при 650 °С и гидротермальной кристаллизации в 2M растворе NaOH. Четвертый образец получен прокаливанием третьего образца при 600 °С.

РФА первого образца показывает (рис. 2 а), что он представляет собой хорошо окристаллизованную фазу SOD. На ИК спектре образца (рис. 3 а) полосу малой интенсивности 434 см^{-1} можно отнести к валентным SiO колебаниям, а полосу 465 см^{-1} – к деформационным δ (изгиб) T–O колебаниям. Полоса 565 см^{-1} отвечает валентным ассиметричным колебаниям связей Si–O. Полоса 694 см^{-1} относится к симметричным внешним валентным колебаниям в кольце S4R. Присутствие полосы в области 993 см^{-1} указывает на наличие симметричных валентных связей в тетраэдре TO₄. Большинство из пере-

численных полос поглощения характерны для многих алюмосиликатов [6, 13]. Однако наличие полос, отвечающих колебаниям TO_4 и S4R , однозначно указывает на фазу SOD.

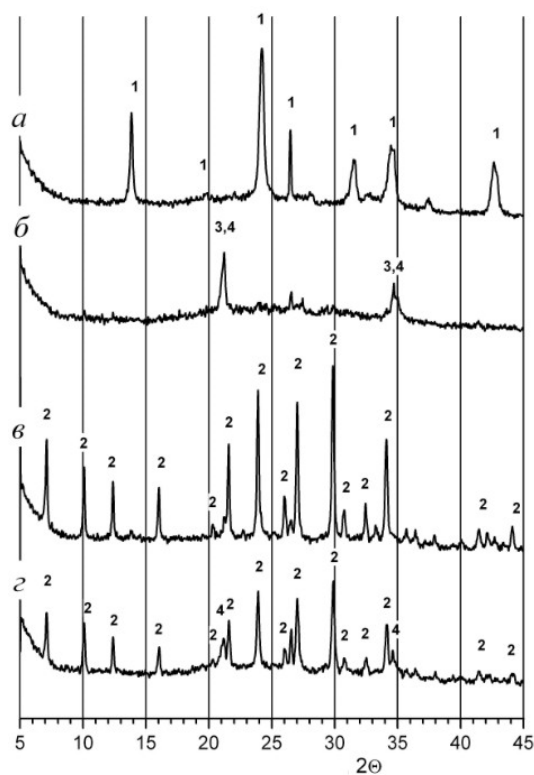


Рис. 2. Рентгенограммы образцов: а – смесь метакеолина и NaOH после ультразвуковой обработки, прокалывания при 650 °C и гидротермальной кристаллизации в 6 М растворе NaOH; б – смесь метакеолина и NaOH после механохимической активации и прокалывания при 650 °C; в – смесь метакеолина и NaOH с избытком Al_2O_3 после ультразвуковой обработки, прокалывания при 650 °C и гидротермальной кристаллизации в 2М растворе NaOH; г – образец в, прокаленный при 600 °C; 1 – SOD $\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]$ [3]; 2 – LTA $\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]$ [3]; 3 – $\text{Na}_6\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{17}$ (ASTM PDF #100033); 4 – $\text{Na}_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{18}$ (ASTM PDF #762386)

Fig. 2. XRD patterns of samples: а – the mixture of metakaolin and NaOH after ultrasonic processing, calcination at 650 °C and the hydrothermal crystallization in 6M NaOH solution; б – the mixture of metakaolin and NaOH after mechanochemical activation and calcination at 650 °C; в – the mixture of metakaolin and NaOH with an Al_2O_3 excess after ultrasonic processing, calcination at 650 °C and the hydrothermal crystallization in 2M NaOH solution; г – the sample calcinated at 600 °C; 1 – SOD $\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]$ [3]; 2 – LTA $\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]$ [3]; 3 – $\text{Na}_6\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{17}$ (ASTM PDF #100033); 4 – $\text{Na}_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{18}$ (ASTM PDF #762386)

В совокупности эти связи подтверждают наличие фазы SOD в образце. Полосы в области поглощения с волновыми числами 1487 и 1446 cm^{-1} говорят о наличии OH групп. В средневолновой области 1650 cm^{-1} наблюдаются колебания, которые являются свидетельством того, что в системе присутствует конденсированная вода. Низкочастотную

полосу 3462 cm^{-1} стоит отнести к валентным колебаниям Al–OH, полосы 2847, 2918 и 3024 cm^{-1} показывают наличие валентных колебаний OH-групп в каркасе цеолита. Таким образом, можно сделать вывод, что в каркасе SOD присутствуют кислотные брэнстедовские центры, образованные поверхностными OH группами, а в полостях, образованных β -ячейками, находится конденсированная вода.

На рис. 2 б представлена дифрактограмма второго образца. В системе присутствуют кристаллические фазы алюмосиликатов натрия. Гало со слабыми рефлексами на угле дифракции 26,6 град 2θ характерно для рентгеноаморфного метакеолина. Наличие полос в коротковолновой области 474 cm^{-1} отвечает деформационным колебаниям связей T–O (рис. 3 б). В спектре изучаемого образца полоса 704 cm^{-1} относится к симметричным валентным колебаниям SiO, AlO. Полоса 1016 cm^{-1} соответствует асимметричным валентным колебаниям Si–O. Полосы поглощения в области 2922 и 2952 cm^{-1} относятся к валентным колебаниям OH групп. В низкочастотной области полосу с интенсивностью 3446 cm^{-1} следует отнести к валентным колебаниям Al–OH в метакеолине. Таким образом, характер ИК спектра показывает, что алюмосиликат натрия не имеет присущих цеолитам группировок атомов, а также обладает деформированной структурой, о чем свидетельствует широкая с небольшой интенсивностью полоса поглощения в диапазоне волновых чисел 1300–850 cm^{-1} . Низкие интенсивности полос в низкочастотной области спектра указывают на практически полное отсутствие поверхностных OH групп.

Согласно данным РФА (рис. 2 в), третий образец представляет собой хорошо окристаллизованную фазу цеолита LTA. В низкочастотной области ИК спектра имеется полоса 465 cm^{-1} , по которой можно судить о наличии деформационных колебаниях $\delta(\text{изгиб})$ T–O (рис. 3 в). Полоса поглощения 557 cm^{-1} дает основание полагать, что в кристаллической структуре присутствуют двойные кольца D4R. Появление характерных полос поглощения в области 1001 cm^{-1} соответствует деформационным изгибающим колебаниям тетраэдра AlO_4 . Полоса поглощения 1445 cm^{-1} указывает на присутствие OH-групп в системе. В среднечастотной области полоса 1651 cm^{-1} свидетельствует о наличии валентных колебаниях H_2O . Полосы в области 2856 и 2926 cm^{-1} показывают наличие валентных колебаний OH-групп в каркасе цеолита. В длинноволновой области присутствует полоса с интенсивностью 3466 cm^{-1} , она указывает на наличие валентных связей Al–OH.

После прокаливания цеолита LTA при 600 °С, в результате частичной рекристаллизации видно, что начинает образовываться алюмосиликат натрия, а также появляется гало, свидетельствующее о присутствии рентгеноаморфной фазы (рис. 2 г). Данные ИК-спектроскопии также показывают появление новых полос (рис. 3 г). В низкочастотной области появляется полоса 704 см⁻¹, которая соответствует симметричным валентным колебаниям SiO, AlO, также присутствует полоса с интенсивностью 756 см⁻¹, которую можно отнести к валентным асимметричным колебаниям Al–O. В среднечастотной области полоса 1600 см⁻¹ приписывается деформационным колебаниям конденсированных молекул воды.

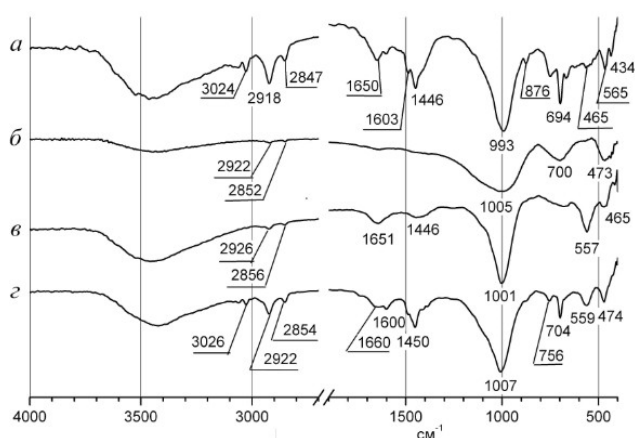


Рис. 3. ИК спектры. Обозначение образцов соответствует рис. 2
Fig. 3. IR spectra. Designation of samples corresponds to Fig. 2

Сравнивая третий и четвертый образцы, можно сделать следующие заключения. Так, на ИК спектре третьего образца (рис. 3 в) в высокочастотной области присутствуют полосы, отвечающие только TO₄ и D4R, что свидетельствует о присутствии только фазы LTA. После прокаливания этого образца в высокочастотной области спектра появляются новые полосы поглощения, а также наблюдается уширение полосы в диапазоне волновых чисел 1300–850 см⁻¹. Это свидетельствует о процессах разрушения кристаллической структуры LTA и рекристаллизации.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в работе обобщен большой массив разрозненных литературных данных по ИК спектроскопии низкомолекулярных цеолитов. Приведены примеры использования ИК-спектроскопии для исследования структуры цеолитов SOD и LTA, а также алюмосиликатов натрия, которые могут образовываться в процессе синтеза и эксплуатации цеолитов.

Наиболее полезны данные ИК-спектроскопии при исследовании серии образцов, где по положению полос поглощения и их интенсивности можно судить о характере изменения связей в каркасе цеолита (например, при прокаливании, катионном обмене и т.д.).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00163 А.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Брек Д.** Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир. 1976. 781 с.
2. International Zeolite Association – <http://www.iza-structure.org/>. Дата обращения: 30.05.2016.
3. **Pansu M., Gautheyrou J.** Handbook of Soil Analysis. Mineralogical, Organic and Inorganic Methods. Berlin: Springer-Verlag. 2006. 993 p.
4. **Jacobs W.P.J.H., Jobic H., van Wolput J.H.M.C., van Santen R.A.** *Zeolites*. 1992. V. 12. N 3. P. 315–319.
5. **Ríos C.A., Williams C.D., Fullen M.A.** *Appl. Clay Sci.* 2009. V. 42. N 3–4. P. 446–454.
6. **Плюснина И.И.** Инфракрасные спектры силикатов. М.: Изд-во МГУ. 1977. 456 с.
7. **Coutinho D., Orozio-Tevan R.A., Reidy R.F., Balkus Jr.K.J.** *Micropor. Mesopor. Mater.* 2002. V. 54. N 3. P. 229–248.
8. **Miecznikowski A., Hanuza J.** *Zeolites*. 1985. V. 5. N 3. P. 188–193.
9. **Albert B.R., Cheetham A.K., Stuart J.A., Adams C.J.** *Micropor. Mesopor. Mater.* 1998. V. 21. N 1–3. P. 133–142.
10. **Zhou Ch., Alshameri A., Yan Ch., Qiu X., Wang H., Ma Y.** *J. Porous Mater.* 2013. V. 20. N 4. P. 587–594.

REFERENCES

1. **Break D.** Zeolite molecular sieves. John Wiley & Sons. 1974. 682 p.
2. International Zeolite Association – <http://www.iza-structure.org/>. Data of request 30.05.2016.
3. **Pansu M., Gautheyrou J.** Handbook of Soil Analysis. Mineralogical, Organic and Inorganic Methods. Berlin: Springer-Verlag. 2006. 993 p. DOI: 10.1007/978-3-540-31211-6.
4. **Jacobs W.P.J.H., Jobic H., van Wolput J.H.M.C., van Santen R.A.** *Zeolites*. 1992. V. 12. N 3. P. 315–319. DOI: 10.1016/S0144-2449(05)80301-X.
5. **Ríos C.A., Williams C.D., Fullen M.A.** *Appl. Clay Sci.* 2009. V. 42. N 3–4. P. 446–454. DOI: 10.1016/j.clay.2008.05.006.
6. **Plyusnina I.I.** Infrared spectra of silicates. M: Izd-vo MGU. 1977. 456 p. (in Russian).
7. **Coutinho D., Orozio-Tevan R.A., Reidy R.F., Balkus Jr.K.J.** *Micropor. Mesopor. Mater.* 2002. V. 54. N 3. P. 229–248. DOI: 10.1016/S1387-1811(02)00382-7.
8. **Miecznikowski A., Hanuza J.** *Zeolites*. 1985. V. 5. N 3. P. 188–193. DOI: 10.1016/0144-2449(85)90029-6.
9. **Albert B.R., Cheetham A.K., Stuart J.A., Adams C.J.** *Micropor. Mesopor. Mater.* 1998. V. 21. N 1–3. P. 133–142. DOI: 10.1016/S1387-1811(97)00059-0.

11. Vaičiukynienė D., Kantautas A., Vaitkevičius V., Jakevičius L., Rudžionis Ž., Paškevičius M. *Ultrason. Sonochem.* 2015. V. 27. P. 515–521.
12. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М.: Наука. 1972. 384 с.
13. Болдырев А.И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Недра. 1976. 362 с.
14. Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E. *Appl. Clay Sci.* 2014. V. 101. P. 44–51.
15. Yang C., Xu Q. *Zeolites.* 1997. V. 19. N 5-6. P. 404–410.
16. Kogelbauer A., Lercher J.A., Steinberg K.H., Roessner F., Soellner A., Dinitriev R.V. *Zeolites.* 1989. V. 9. N 3. P. 224–230.
17. Jacobs P.A., Martens J.A., Weitkamp J., Beyer H.K. *Faraday Discussions.* 1981. V. 72. P. 353–369.
18. Грибина И.А., Тарасевич А.Ю. *Теор. эксперимен. химия.* 1972. Т. 8. № 4. P. 512–517.
19. Jacobs P.A., Uytterhoeven J.B. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.* 1973. V. 69. P. 359–372.
20. Domokos L., Lefferts L., Seshan K., Lercher J.A. *J. Mol. Catal. A.* 2000. V. 162. N 1-2. P. 147–157.
21. Detrekoy E.J., Jacobs P.A., Kallo D., Uytterhoeven J.B. *J. Catal.* 1974. V. 32. N 3. P. 442–451.
22. Khabtou S., Chevreau T., Lavalley J.C. *Micropor. Mater.* 1994. V. 3. N 1-2. P. 133–148.
23. Beyer H.K., Jacobs P.A., Uytterhoeven J.B., Till F. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 1977. V. 73. P. 1111–1118.
24. Jia M., Lechert H., Foerster H. *Zeolites.* 1992. V. 12. N 1. P. 32–36.
25. Emeis C.A. *J. Catal.* 1993. V. 141. N 2. P. 347–354.
26. Karge H.G. *Z. Phys. Chem., Neue Folge.* 1980. V. 122. N 1. P. 103–116.
27. Mora M., López M.I., Jiménez-Sanchidrián C., Ruiz J.R. *J. Porous Mat.* 2013. V. 20. N 2. P. 351–357.
28. Datka J., Gil B., Kubacka A. *Zeolites.* 1996. V. 17. N 5-6. P. 428–433.
29. Maache M., Janin A., Lavalley J.C., Benazzi E. *Zeolites.* 1995. V. 15. N 2. P. 507–516.
10. Zhou Ch., Alshameri A., Yan Ch., Qiu X., Wang H., Ma Y. *J. Porous Mater.* 2013. V. 20. N 4. P. 587–594. DOI: 10.1007/s10934-012-9631-9.
11. Vaičiukynienė D., Kantautas A., Vaitkevičius V., Jakevičius L., Rudžionis Ž., Paškevičius M. *Ultrason. Sonochem.* 2015. V. 27. P. 515–521. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2015.06.001.
12. Kiselev A.B., Lygin V.I. Infrared spectra of the surface compounds and the adsorbed substances. М.: Nauka. 1972. 384 p. (in Russian).
13. Boldyrev A.I. Infrared spectra of minerals. М.: Nedra. 1976. 362 p. (in Russian).
14. Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E. *Appl. Clay Sci.* 2014. V. 101. P. 44–51. DOI: 10.1016/j.clay.2014.07.008.
15. Yang C., Xu Q. *Zeolites.* 1997. V. 19. N 5-6. P. 404–410. DOI: 10.1016/S0144-2449(97)00103-6.
16. Kogelbauer A., Lercher J.A., Steinberg K.H., Roessner F., Soellner A., Dinitriev R.V. *Zeolites.* 1989. V. 9. N 3. P. 224–230. DOI: 10.1016/0144-2449(89)90030-4.
17. Jacobs P.A., Martens J.A., Weitkamp J., Beyer H.K. *Faraday Discussions.* 1981. V. 72. P. 353–369. DOI: 10.1039/dc9817200353.
18. Gribina I.A., Tarasevich A.U. *Theor. Eksperimental. Khim.* 1972. V. 8. N 4. P. 512–517 (in Russian).
19. Jacobs P.A., Uytterhoeven J.B. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.* 1973. V. 69. P. 359–372. DOI: 10.1039/f19736900359.
20. Domokos L., Lefferts L., Seshan K., Lercher J.A. *J. Mol. Catal. A.* 2000. V. 162. N 1-2. P. 147–157. DOI: 10.1016/S1381-1169(00)00286-7.
21. Detrekoy E.J., Jacobs P.A., Kallo D., Uytterhoeven J.B. *J. Catal.* 1974. V. 32. N 3. P. 442–451. DOI: 10.1016/0021-9517(74)90095-5.
22. Khabtou S., Chevreau T., Lavalley J.C. *Micropor. Mater.* 1994. V. 3. N 1-2. P. 133–148. DOI: 10.1016/0927-6513(94)00015-8.
23. Beyer H.K., Jacobs P.A., Uytterhoeven J.B., Till F. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 1977. V. 73. P. 1111–1118. DOI: 10.1039/f19777301111.
24. Jia M., Lechert H., Foerster H. *Zeolites.* 1992. V. 12. N 1. P. 32–36. DOI: 10.1016/0144-2449(92)90006-B.
25. Emeis C.A. *J. Catal.* 1993. V. 141. N 2. P. 347–354. DOI: 10.1006/jcat.1993.1145.
26. Karge H.G. *Z. Phys. Chem., Neue Folge.* 1980. V. 122. N 1. P. 103–116. DOI: 10.1524/zpch.1980.122.1.103.
27. Mora M., López M.I., Jiménez-Sanchidrián C., Ruiz J.R. *J. Porous Mat.* 2013. V. 20. N 2. P. 351–357. DOI: 10.1007/s10934-012-9604-z.
28. Datka J., Gil B., Kubacka A. *Zeolites.* 1996. V. 17. N 5-6. P. 428–433. DOI: 10.1016/S0144-2449(96)00009-7.
29. Maache M., Janin A., Lavalley J.C., Benazzi E. *Zeolites.* 1995. V. 15. N 2. P. 507–516. DOI: 10.1016/0144-2449(95)00019-3.

Поступила в редакцию 16.01.2017
Принята к опубликованию 27.04.2017

Received 16.01.2017
Accepted 27.04.2017