

文章编号: 1000-324X(2004)02-0324-05

柱撑蒙脱石及其热处理产物孔性研究

朱建喜^{1,2}, 何宏平², 杨丹², 郭九皋², 谢先德²

(1. 浙江大学西溪校区环境科学系, 杭州 310028; 2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640)

摘要: 用 Keggin 离子(聚合羟基铝离子)与蒙脱石作用制备了羟基铝柱撑蒙脱石. 对羟基铝柱撑蒙脱石及其热处理产物采用 X 射线衍射分析(XRD)和比表面积(BET法)及孔径分析等方法对其进行了研究. XRD 结果表明, 羟基铝柱撑蒙脱石底面间距约为 2.13nm, 热处理(300~650°C)后转变为 1.74nm 左右. 分析表明, 铝柱撑蒙脱石比表面积增大为 231.6m²/g, 比原始蒙脱石增大约 7 倍. 比表面积的增大主要是由于微孔的比表面积的增加, 说明柱撑过程主要使蒙脱石的微孔孔隙增多. 经热处理后, 铝柱撑蒙脱石的孔性发生了很大变化: 随着处理温度升高, 其比表面积降低, 平均孔径增大, 微孔体积减少. 比表面积的降低主要是由于微孔比表面积的降低. 说明热处理使得铝柱撑蒙脱石微孔结构遭到破坏.

关键词: 柱撑蒙脱石; Keggin 离子; 比表面积; 微孔性

中图分类号: TB 321 **文献标识码:** A

1 引言

柱撑蒙脱石(PILCs, Pillared interlayered clays)是一种典型的层柱型多孔性材料^[1], 其中羟基铝柱撑蒙脱石是一种基于蒙脱石层间化学活性, 通过离子交换等方式把羟基铝多核阳离子 $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ (Keggin 离子)作为柱撑物质引入蒙脱石层间域内, 经过适宜的温度煅烧而形成具有分子级别支柱的一类孔径较大、分布规则的新型纳米孔复合材料. 作为一种二维微孔材料, 铝柱撑蒙脱石具有大的比表面积、高的表面活性、较大(纳米级)的孔径以及特殊的层状“夹心结构”等优点, 因而可在石油化工、环境保护、精细化工以及新材料等领域用作催化剂及催化剂载体^[2]、选择性吸附剂^[3]、橡胶塑料的填料^[4]、纳米层状复合材料原料^[5].

羟基铝柱撑蒙脱石是研究较早较为深入的单元素聚合金属阳离子柱撑粘土类型, 国内外学者对其制备、性质及柱撑机理等方面已经做了不少研究工作. 在柱撑蒙脱石孔性研究方面, Sun Kou 等研究了 Al 和 Zr 系列柱撑蒙脱石, 发现柱撑产物均存在着主要由于微孔孔隙(micropore)数量增加而导致的孔隙度的增大^[6]. Sychev 等的研究表明, 铝柱撑蒙脱石内不仅存在有中孔孔隙(mesopore), 而且随着柱撑密度的降低, 中孔分布有提高的趋势^[7]. 可见, 柱撑蒙脱石中的孔隙性质是复杂而易于受到外界条件的影响, 而孔隙正是各种物理、

收稿日期: 2003-01-20, 收到修改稿日期: 2003-03-20

基金项目: 国家自然科学基金(40372029); 广东省自然科学基金(030471); 广东省科技创新“百项工程”项目(013101)

作者简介: 朱建喜(1973-), 男, 博士研究生. E-mail: zhujx@gig.ac.cn

化学作用的场所, 所以了解柱撑蒙脱石这一新型孔材料的孔隙变化规律对掌握这一类型材料的性质是至关重要的.

本文对羟基铝柱撑蒙脱石及其不同温度条件下煅烧产物的孔隙性质进行了研究. 通过对其层状结构底面间距变化、比表面积分析对比、平均孔径等参数的对比, 考察了羟基铝柱撑蒙脱石在不同热处理温度下产物孔隙性质的变化规律.

2 实验

2.1 样品制备

蒙脱石样品 (HM): 经沉降法提纯, 选取粒度 $<5\mu\text{m}$ 的部分, 90°C 烘干, 研磨过 200 目筛. 晶体化学式为 $(\text{Na}_{0.053}\text{Ca}_{0.176}\text{Mg}_{0.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}) [\text{Al}_{1.58}\text{Fe}_{0.03}\text{Mg}_{0.39}][(\text{Si}_{3.77}\text{Al}_{0.23})]\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. 其阳离子交换容量 (CEC) 为 $57.9 \times 10^{-3} \text{mol}/100\text{g}$.

铝柱撑蒙脱石 (HM-Al): 制备过程按照文献 [8] 中实验样品制备方法进行. 铝柱撑蒙脱石样品在 300 、 450 、 550 、 650°C 温度下煅烧 1h, 所得样品分别标记为 HM-Al-300、HM-Al-450、HM-Al-550、HM-Al-650.

蒙脱石原始样品和羟基铝柱撑蒙脱石主要化学成分见表 1.

表 1 蒙脱石和柱撑蒙脱石主要化学组成

Table 1 Chemical compositions of montmorillonite and pillared montmorillonite (wt%)

	SiO_2	Al_2O_3	$\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO}$	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O^+ 、 H_2O^-
HM	55.81	23.10	0.50	4.33	2.22	0.37	0.90	12.93
HM-Al	47.84	30.66	0.36	3.58	0.06	0.42	1.01	15.76

2.2 样品的表征

样品的测试: 在日本 D/max-1200 型 X 射线衍射仪上进行 X 射线衍射分析 (XRD), 实验条件为: $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 电压 40kV, 电流 30mA, 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$; 在美国 Quantachrome 公司的 NOVA-1000 型高速比表面积及孔径分析仪上进行所有样品的孔性分析. 比表面积用 BET (Brunauer, Emmett, and Teller) 法进行测算, 孔径用 BJH (Barret, Joyner, and Halenda) 方法分析, 微孔比表面积、中孔 (介孔) 比表面积和微孔体积测定采用 t-method (Halsey) 方法获得.

3 测试结果与讨论

3.1 XRD 分析

样品的 X 射线衍射图谱如图 1 所示. 原始蒙脱石的 $d_{(001)}$ 为 1.54nm, 说明其为 Ca 基蒙脱石. 在 2θ 为 8.8° 、 12.3° 位置上出现很弱的伊利石和高岭石杂质的衍射峰, 含量不超过 6%. 根据乙二醇饱和样品衍射图谱, 可求得其结晶度 V/P 值为 0.96, 说明其结晶度较高.

羟基铝柱撑蒙脱石 HM-Al 的 $d_{(001)}$ 为 2.13nm, 根据蒙脱石结构单元层厚度 (0.96nm), 可以计算出层间域高度约为 1.17nm. 这是由于 Keggin 进入蒙脱石层间域内, 替换了部分层间可交换阳离子, 扩大了层间域高度, 使底面间距从原始蒙脱石的 1.54nm 增大到 2.13nm. 经过

300~650°C 的煅烧处理, HM-A1 的底面间距减小至 1.74nm 左右, 层间域高度约为 0.78nm. 说明从 300°C 开始, 柱撑 Keggin 离子在层间域内发生脱水作用, 转变为稳定的 Al_2O_3 柱体.

随着煅烧温度的升高, 衍射图谱中 1.70~1.80nm 左右的衍射峰逐渐变的弱而弥散, 表明由蒙脱石晶层和柱撑体所形成的“三明治”层状夹心结构在 Z 轴方向的空间堆垛方式逐渐变得不规则起来. 原先平行于 (001) 面网的具较好周期性排列的结构层受热处理影响, 其周期性排列结构遭到了一定程度的破坏, 从而导致主衍射峰强度弱而宽泛.

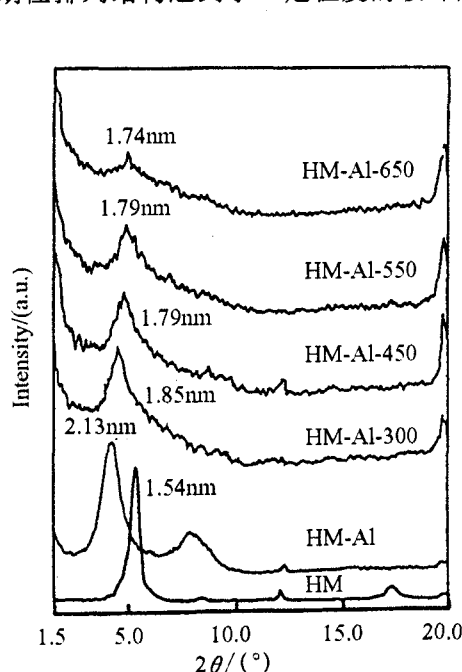


图 1 不同温度处理铝柱撑蒙脱石的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of pillared montmorillonite calcined at different temperatures

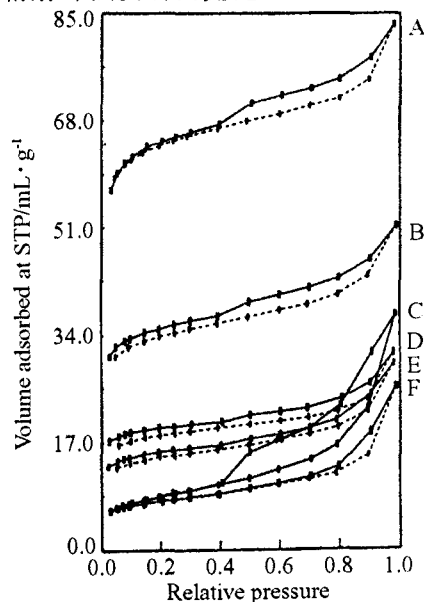


图 2 不同温度下热处理柱撑蒙脱石的氮吸附等温线

Fig. 2 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of pillared montmorillonite calcined at different temperatures

A: HM-A1; B: HM-A1-300; C: HM; D: MHM-A1-450; E: HM-A1-550; F: HM-A1-650

3.2 比表面积测定结果讨论

原始蒙脱石中, 中孔孔隙比表面积占了总体比表面积的 73%(表 2), 说明原始蒙脱石中是以中孔孔隙占主导地位. 柱撑处理使蒙脱石的比表面积相对于未处理样品的 $30.0\text{m}^2/\text{g}$ 提高了近 7 倍, 达到了 $231.6\text{m}^2/\text{g}$. 从表中可以看出, 经过柱撑处理的样品比表面积的增大主要是由于微孔的比表面积的增大, 微孔以外(主要是中孔)的比表面积基本未发生大的变化. 平均孔径从未处理前的 7.63nm 缩小为柱撑后的 2.22nm , 微孔体积从 $0.002\text{cm}^3/\text{g}$ 增大到 $0.090\text{cm}^3/\text{g}$, 这都说明柱撑产物中微孔的含量大大增加了. 可见, 羟基铝聚合阳离子柱撑蒙脱石的比表面积的增加主要是由于 Keggin 离子进入蒙脱石层间域内将蒙脱石晶层从层间撑开形成微孔孔隙的结果.

从煅烧结果看, 300°C 热处理已经使柱撑蒙脱石比表面积与微孔体积下降了 55%. 其原因可从 XRD 图谱结果来进行分析: 煅烧使得柱撑蒙脱石的层间域高度由 1.17nm 变为

0.78nm, 说明 Keggin 离子受热分解, 层间柱子坍塌, 分解产物堆积填充于蒙脱石层间域内, 令其微孔体积急剧减少, 导致整体的比表面积下降. 随着煅烧温度的升高, 微孔体积继续减少, 比表面积进一步降低, 比表面积与煅烧温度两者呈负相关. 只有柱撑蒙脱石的平均孔径在逐步增大, 与煅烧温度呈正相关. 加热至 650°C 时, 其比表面积已经略低于原始蒙脱石.

表 2 蒙脱石及柱撑蒙脱石孔性

Table 2 Porosity properties of montmorillonite and pillared montmorillonite

	HM	HM-Al	HM-Al- 300°C	HM-Al- 450°C	HM-Al- 550°C	HM-Al- 650°C
BET surface area/m ² ·g ⁻¹	30.0	231.6	110.2	59.1	47.8	25.8
Mesopore surface area/m ² ·g ⁻¹	22.0	18.3	13.3	12.0	13.4	12.7
Micropore surface area/m ² ·g ⁻¹	8.0	213.3	96.9	47.1	34.4	13.1
Micropore volume/cm ³ ·g ⁻¹	0.002	0.090	0.046	0.022	0.016	0.006
Average pore diameter/nm	7.63	2.22	2.86	3.25	3.79	6.12

3.3 N₂ 吸附 - 脱附分析

图 2 为原始蒙脱石 HM 和柱撑蒙脱石系列样品的 N₂ 吸附 - 脱附等温曲线图. HM 样品 (图 2 中实线 C) 在较大相对压力条件下有较大的曲线斜率, 它呈现为 IV 类等温曲线 (BDDT 分类), 表明原始蒙脱石样品中存在有中孔的毛细凝聚过程. 柱撑样品中的等温曲线均呈现为 II 类等温曲线, 为典型的微孔或中孔材料的吸附等温线型. 从 HM-Al 样品开始, 随着煅烧温度的升高, 直到 HM-Al-650, 各样品的等温线线型变化不大, 但是吸附氮气的量却在大量的减少, HM-Al-650 样品吸附氮气的的能力已经降低到和原始蒙脱石相同. 除了 HM-Al-650 样品外, 柱撑蒙脱石系列的各个样品曲线中的吸附 - 脱附滞后环在相对压力 P/P_0 低于 0.3 的情况下都没有发生闭合, 表明测试对象中存在有微孔孔隙. 但是 HM-Al-650 的吸附 - 脱附滞后环在 P/P_0 低于 0.5 之前就已经完全几乎闭合了. 表明此样品中微孔孔隙很少.

4 结论

1. XRD 结果表明, 羟基铝柱撑蒙脱石底面间距约为 2.13nm, 热处理 (300~600°C) 后转变为 1.74~1.79nm 左右.

2. 用羟基铝柱撑蒙脱石来制备微孔材料是可行的. 主要是通过提高微孔体积和微孔比表面积从而提高柱撑蒙脱石的比表面积.

3. 经煅烧处理后, 铝柱撑蒙脱石的孔性发生了很大变化: 随着煅烧温度的升高, 其总体比表面积降低, 微孔孔隙的比表面积和体积均减少, 与煅烧温度呈负相关; 而平均孔径增大, 与煅烧温度呈正相关. 中孔孔隙的比表面积无明显变化.

4. 比表面积的降低主要是由于微孔比表面积的降低. 说明热处理使得铝柱撑蒙脱石微孔结构遭到破坏.

参考文献

- [1] 戴劲草, 肖子敬, 吴宇航, 等. 矿物学报 (ACTA Mineralogica Sinica), 2001, 21 (3): 284-294.

- [2] Pinnavaia T J. *Science*, 1983, **220**: 365–371.
[3] Meier L P, Nueesch R, Madsen F T. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, **238**: 24–32.
[4] Wang Z, Pinnavaia T J. *Chem Mater*, 1998, **10**: 3769–3771.
[5] Wu J H, Lerner M M. *Chem Mater*, 1993, **5**: 835–838.
[6] Sun Kou M R, Mendioroz S, Munoz V. *Clays and Clay Minerals.*, 2000, **48**: 528–536.
[7] Sychev M, Shubina T, Rozwadowski M. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, **37**: 187–200.
[8] Moreno S, Gutierrez E, Alvarez A, et al. *Applied Catalysis A*, 1997, **165**: 103–114.

Microporosity in Al-pillared Montmorillonite and the Calcined Products

ZHU Jian-Xi^{1,2}, HE Hong-Ping², YANG Dan², GUO Jiu-Gao², XIE Xian-De²

(1. Department of Environment Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China; 2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Al-pillared montmorillonite prepared with Keggin cation and the calcined products at different temperature were studied by means of XRD, specific surface area analyses and pore size distribution. The results showed that, when calcined from 300 to 650°C, the *d* value of pillared-montmorillonite changed from 2.13nm to 1.74nm, and the specific surface area was increased to 231.6m²/g. The microporosity of pillared montmorillonite changed because of calcination, with the increase of temperature, the specific surface area was reduced, average pore size was increased, and volume of micropores decreased. Calcination destroyed the micro-structure of Al pillared montmorillonite.

Key words pillared montmorillonite; Keggin cation; specific surface areas; microporosity