

# 富镁与贫镁坡缕石在热处理下的结构变化

颜文昌<sup>1,2</sup>, 吴大清<sup>1</sup>, 袁鹏<sup>1\*</sup>, 陈鸣<sup>1</sup>, 刘冬<sup>1</sup>, 谭道永<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院 矿物学与成矿学重点实验室 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

坡缕石[理想结构式  $\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{Al}_2\text{Mg}_2)(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ], 工业上常称为凹凸棒石, 是一种含水的 2:1 型链层状镁铝硅酸盐矿物。当坡缕石八面体中  $\text{Mg}^{2+}/\text{R}^{3+}$  ( $\text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ ) > 1 时, 称为富镁坡缕石; 反之, 则称为贫镁坡缕石。坡缕石具有纳米尺度的纤维状形貌, 特殊的一维微孔孔道结构和巨大的比表面积, 在吸附、催化、钻探、填料等领域有着广泛应用。坡缕石在不同温度热处理下发生的结构、形貌、性质变化规律等是其应用研究的一个重要基础。Barron 和 Frost (1985) 通过核磁共振研究表明: 坡缕石热处理过程中, 由于结晶水和羟基的脱除, 坡缕石的晶体结构发生折叠。陈天虎等 (2006) 研究表明: 230 °C 左右, 坡缕石脱出部分结晶水后, 结构出现折叠。595 °C 左右, 脱除结晶水和羟基后, 孔道结构完全塌陷, 链层结构和形貌基本保持不变。高于 800 °C, 坡缕石晶体开始变形弯曲, 并变为无定形态。然而, 富镁与贫镁坡缕石在热处理下的结构变化的差异及其影响机理前人研究中尚未涉及。本研究采用 X 射线荧光 (XRF) 成分分析、热重分析 (TG)、X 射线衍射 (XRD)、傅里叶红外光谱 (FTIR) 和透射电镜 (TEM) 等方法, 探讨了富镁坡缕石 (采用安徽明光官山坡缕石) 与贫镁坡缕石 (江苏盱眙龙王山坡缕石) 在热处理下的结构变化。

XRF 结果表明: 明光官山坡缕石 (MG-Pal) 富镁, 而江苏盱眙龙王山坡缕石 (XY-Pal) 贫镁。

XRD 显示 MG-Pal 和 XY-Pal 均为正交晶系坡缕石 [出现  $d$  值约 0.425 nm 的 (121) 特征衍射]。但是盱眙贫镁坡缕石八面体片存在连续空位, 晶体结构对称性差, 导致其 XRD 同时出现非常弱的单斜晶系特征。热处理坡缕石样品的 FTIR 和 XRD 结果表明: 200、300 °C 煅烧后 MG-Pal 和 XY-Pal 的结构几乎没有变化, 说明 TG 结果中 300 °C 之前的失重峰对应的主要为吸附水和沸石水的脱失; 900 °C 煅烧均生成了顽火辉石和富  $\text{SiO}_2$  的非晶相。但是在结晶水和羟基脱失过程中, MG-Pal 和 XY-Pal 的结构变化存在显著差异。

(1) 450、550 °C 煅烧 MG-Pal: XRD 显示其从正交晶系转变为单斜晶系 [出现明显的  $d$  值约 0.436 nm 的 (021) 特征衍射], 层间距减小, 孔道变形, 但保持链层结构。FTIR 结果显示已脱除部分羟基, 但  $3687 \text{ cm}^{-1}$  峰 (归属为  $\text{Mg}_3\text{-OH}$  伸缩振动) 变化不明显 (说明  $\text{Mg}_3\text{-OH}$  的结构较稳定), 另外出现  $3525 \text{ cm}^{-1}$  峰 (归属为残余结晶水的 OH 伸缩振动)。代表链层结构特征的  $1196 \text{ cm}^{-1}$  峰 (连接上下层的键角为  $180^\circ$  的 Si-O-Si 非对称伸缩振动) 仍然存在, 仅出现不同程度的宽化, 这亦说明其晶体结构并未发生折叠, 链层结构未遭破坏。TEM 显示其晶体保持纤维形态, 选区电子衍射 (SAED) 显示晶质特性; 700 °C 煅烧 MG-Pal: XRD 显示层间距进一步减小, 但仍保持链层结构。FTIR 显示  $1196 \text{ cm}^{-1}$  峰仍然存在, 各羟基峰基本

基金项目: 中国科学院知识创新工程方向性项目 (No. KZCX2-YW-QN101)

作者简介: 颜文昌, 男, 1974 年生, 博士研究生, 矿物学专业. E-mail: yanwenchang@gig.ac.cn

\* 通讯作者, E-mail: yuanpeng@gig.ac.cn

消失。此外,  $1033\text{ cm}^{-1}$  峰(硅氧硅振动)出现分裂, 说明部分四面体片遭到破坏。TEM 显示其晶体保持纤维形态, 且 SEAD 仍显示晶质特性。结合 XRD 和 FTIR 结论, TG 中  $300\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$  范围内脱除的主要为结晶水和羟基;  $550\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$  范围内脱除残余结晶水和羟基。

(2)  $450$ 、 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  煅烧 XY-Pal: 与 MG-Pal 煅烧后的 XRD 结果不同的是, 并未出现明显的单斜晶系特征衍射。其 (200) 和 (130) 衍射位置未发生变化, 但强度非常微弱, 说明部分结构发生了折叠, 而这些只是残余部分的体现。FTIR 显示结晶水已基本脱除, 羟基部分脱除。 $1196\text{ cm}^{-1}$  峰难以辨别, 说明其链层结构遭到破坏。TEM 显示其晶体保持纤维形态, 但 SAED 显示多晶特性, 主要为晶体结构折叠后, 原坡缕石纤维由多个无规则排列的“基元”(四面体片与两层硅氧四面体片构成“基元”)组成。 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  煅烧后其 XRD 显示 (200) 和 (130) 衍射难以辨别, 说明其结构基本破坏。FTIR 中  $1196$ 、 $1033\text{ cm}^{-1}$  峰消失, 说明四面体片层遭到破坏。TEM 显示其形态出现弯

曲变形。SAED 显示仍以多晶特性为主, 但开始出现非晶化现象。结合 XRD 和 FTIR 结论, TG 中  $300\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$  范围内脱除的主要为结晶水和羟基;  $550\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$  范围内脱除残余羟基, 由于残余羟基相对含量较少, 没有出现明显的失重峰。

明光富镁坡缕石与盱眙贫镁坡缕石在热处理下的结构变化经历 3 个阶段: 当热处理温度  $< 300\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 主要脱除吸附水和沸石水, 结构基本没有变化; 当热处理温度达到  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 均形成顽火辉石和富  $\text{SiO}_2$  成分的非晶相; 当热处理温度在  $300\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 主要脱除结晶水和羟基。在脱除结晶水和羟基过程中, 明光富镁坡缕石从正交晶系转变为单斜晶系, 层间距逐步减小, 孔道变形、塌陷, 但一直保持链层结构, 显示晶质特性。盱眙贫镁坡缕石的链层结构遭到破坏, 晶体结构发生折叠, 由四面体片和八面体片组成的“基元”从规则排列转变为无规则排列, 显示多晶特性。当羟基基本脱除后, 部分四面体片遭到破坏, 开始出现非晶化现象。