

无机插层蒙脱石功能材料的 微结构变化研究

吴平霄

(华南理工大学环境科学与工程系, 广东 广州 510640)

摘要: 使用含 Al^{3+} 的 Keggin 离子制备了无机插层柱撑蒙脱石, 并运用 ^{27}Al 核磁共振谱等技术对柱化溶液中的 Al 的状态进行了研究, 运用 X 射线定向衍射技术、红外光谱、差热、热重分析及原子力显微镜等技术对柱化黏土中 Keggin 结构的作用及热稳定性进行了研究。结果表明, $AlCl_3$ 溶液在 $[OH^-]/[Al^{3+}] = 2.4$ 时水解生成的 Keggin 离子最多。柱撑蒙脱石层间距在自然状态下为 2.53 nm, 300℃ 灼烧后层间距稳定在 1.83 nm, 具有较好的热稳定性。

关键词: 柱撑蒙脱石; Keggin 结构; 稳定性

中图分类号: TQ170.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)07-0034-03

Micro-structure of hydroxy-Al pillared montmorillonite

WU Ping-xiao

(Department of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The pillared montmorillonite was prepared by Al^{3+} in ions with Keggin structure. ^{27}Al NMR was used to monitor the environment of Al^{3+} in solution. The thermal stability of pillared clays was determined by XRD, IR, DTA, TG and AFM. The results show that it will get the maximum quantity of Keggin ions in $AlCl_3$ solution when $[OH^-]/[Al^{3+}] = 2.4$. The $d_{(001)}$ value of pillared montmorillonite is 2.53 nm in a natural state, and the basal interlayer spacing is stabilized at 1.83 nm after incandescing at 300℃, with high thermal stability.

Key words: pillared montmorillonite; Keggin structure; stability

20 世纪 70 年代以来, 新型层柱状催化材料柱撑黏土 (pillared clays) 引起了人们的极大兴趣^[1-2], 柱撑蒙脱石在石油化工、环境保护等领域具有广阔的应用前景^[3]。柱撑黏土将有助于黏土表面交联氧化物活性中心的形成, 同时改善其表面酸性和催化性能。笔者应用多种现代分析技术, 系统地考察了柱化黏土中 Keggin 结构的作用及其热稳定性。

1 实验部分

1.1 样品处理

蒙脱石样品取自广东省和平上陵膨润土矿, 用沉降法对样品进行提纯, 提纯过程中加入一定量的三聚磷酸钠, 使蒙脱石呈胶溶状, 以分散状态悬浮在水溶液中, 从而与杂质矿物分离。提纯后的样品经粉晶 X 射线衍射半定量分析, 蒙脱石质量分数大于

90%。该蒙脱石 SiO_2 质量分数 65.56%, Al_2O_3 质量分数 17.97%, SiO_2/Al_2O_3 质量比为 3.65, 其化学成分分析见表 1。

表 1 蒙脱石的化学成分分析结果

SiO_2	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	MnO	TiO_2	P_2O_5	$H_2O^{①}$ (+, -)	合计
65.56	17.97	3.45	1.27	1.54	0.20	0.07	0.06	0.20	—	9.83	100.15

注: ① 吸附水或脱附水。

将提纯后的蒙脱石样品粉碎至 200 目, 按文献 [4] 所述方法先制备出羟基铝聚合物即 Keggin 离子, 其中 $m = [OH^-]/[Al^{3+}] = 2.4$, 60℃ 下老化。柱撑黏土的制备过程是不断搅拌下, 将交联剂不断滴入钠化改性的蒙脱石浆液中, 直到 $n(Al^{3+}) = 10$ mmol/g 蒙脱石。

收稿日期: 2003-03-31

基金项目: 国家自然科学基金(40202007)和广东省自然科学基金(000623, 020938)资助项目

作者简介: 吴平霄(1969-), 男, 博士, 副教授, 主要从事环境矿物学与环境工程学研究, 020-87111279, pppxwu@scut.edu.cn。

1.2 测试方法及条件

用 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 配制成 0.5 mol/L 的溶液, 制备时缓慢滴加适宜浓度的 Na_2CO_3 溶液达到预定的 $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 比。在滴碱过程中进行强烈搅拌, 用 DZ-2 型自动电位滴定测定缓慢加碱时 AlCl_3 水溶液水解聚合反应过程的 pH 值变化, 测量电极为 232 型玻璃电极, 参比电极为 231 型饱和甘汞电极, 仪器的 pH 值用邻苯二甲酸氢钾标准 pH 缓冲溶液进行校正。

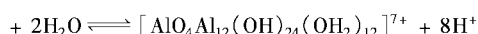
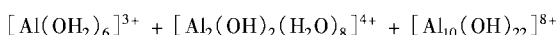
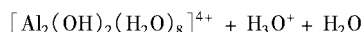
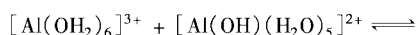
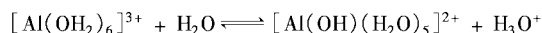
用转靶 X 射线粉末衍射仪 (日本理学 D/MAX-1200 型) 测定产品的 XRD 谱及 d_{001} 值; 红外光谱在 Perkin-Elmer 1725X 型 FT-IR 红外谱仪上测定, 称重 1 mg , 用 KBr 压片; 差热及热重分析在 LCT-2 高温差示热天平上进行。

蒙脱石及柱撑蒙脱石的表面结构用原子力显微镜 (AFM) 来观察。AFM 为美国 Digital 的 Nanoscope III 系统, Si_3N_4 微悬臂, 成像力为 $2 \times 10^{-8} \text{ N}$, 图像在恒斥力模式下获取, 室温和大气环境下观测。

2 结果与讨论

2.1 Al(III) 溶液的水解特性

Keggin 离子的制备关键在于 Keggin 离子是否性质稳定。 AlCl_3 水溶液, 在不同的碱度条件下能水解产生多种复杂的聚合阳离子, 但目前还没有任何一种分析方法能够全面而准确地检测出铝水解聚合溶液中所有的形态组成分布。近年来较为普遍采用的是 Al-Ferron 逐时络合比色法和 ^{27}Al 核磁共振 (NMR) 法。以往的研究表明^[5-6], 在弱碱性条件下, AlCl_3 水溶液水解产物形态可分为 3 种: ① 单体形态, 包括 $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$ 、 $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$ 等; ② 低聚物形态, 包括 $[(\text{H}_2\text{O})_8\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ 、 $[\text{Al}_3(\text{OH})_4]^{5+}$ 、 $[\text{Al}_7(\text{OH})_{17}]^{4+}$ 等; ③ 中高聚合物 $[\text{Al}_{10}(\text{OH})_{22}]^{8+}$ 、 $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{OH}_2)_{12}]^{7+}$ (Keggin 离子)、 $[\text{Al}_{24}(\text{OH})_{60}]^{12+}$ 等多种阳离子。随着 $m = [\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$ 的不同, 水解成 Keggin 离子的量也不同。在溶液中主要存在下列平衡^[7]:



$\text{Al}(\text{III})$ 的 pH 滴定曲线如图 1 所示。在滴碱过程中, 忽略阴离子 Cl^- 对水解聚合的影响, 已有研究表明^[8], 只有当 $\text{pH} > 6$ 时, Cl^- 才会对水解聚合络阴

离子产生影响。

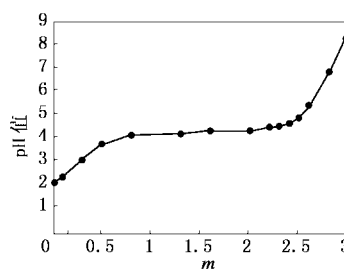


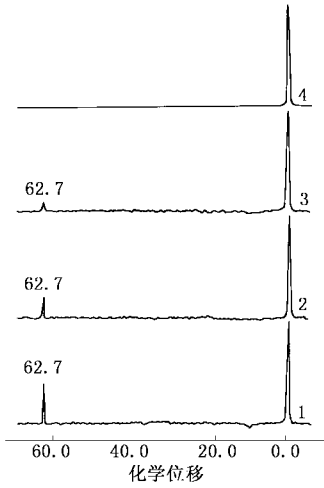
图 1 AlCl_3 溶液的 pH 滴定曲线图

从图 1 中可见, $\text{Al}(\text{III})$ 的 pH 滴定曲线大致有 2 个拐点: 第一个转变点出现在 $m = 0.5$ 处; 第二个拐点出现在 $m = 2.4$ 处。在 AlCl_3 的水解反应过程中, 滴加的 OH^- 与 Al^{3+} 逐步结合而生成各种羟基络合物, pH 反应曲线不断上升。根据 pH 反应曲线变化, 可把 AlCl_3 溶液的水解聚合反应过程分为 3 个阶段: ① 水解初始阶段, $m \leq 0.5$ 时, 聚合反应尚未开始, 滴加的 OH^- 与 Al^{3+} 络合生成单核羟基络离子, 溶液的 pH 值逐渐升高; ② 聚合阶段, $0.5 < m \leq 2.4$, 水解聚合反应迅速进行, 滴加的 OH^- 使单核羟基络离子进一步聚合生成多核聚合羟基络离子, 随着 m 值的增加, 滴加的 OH^- 几乎全部结合, 聚合物迅速增大, 此时溶液中游离的 H^+ 离子浓度变化不大, pH 反应曲线变化趋于平缓; ③ 溶胶-沉淀生成阶段, $m > 2.4$, 生成的高聚物逐渐向溶胶-沉淀生成方向转变, 聚合物对 OH^- 的吸收逐渐趋于饱和, 此时继续滴加 OH^- , 溶液中生成局部沉淀并导致 pH 值迅速升高。当 $m = 3.0$ 时, 聚合物全部生成沉淀 $\text{Al}(\text{OH})_3$, pH 值升高至 8.5 以上。

2.2 Keggin 离子的 NMR 谱

由图 2 可见, 随着 $m = [\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$ 的不同羟基铝柱溶液的 ^{27}Al -NMR 谱有所不同。当 $m = 2.4$ 时, 羟基铁铝柱溶液在 62.7 和 0 处出现 2 个共振峰, 它们分别为 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ 中心四面体的 Al^{3+} 和自由八面体 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的谱峰位置, 说明此时柱溶液中存在着 Keggin 结构。当 $m = 2.0$ 时, 62.7 的共振谱峰的强度明显减弱, 且谱峰宽化, 说明此时柱溶液中 Al 的配位数出现畸变的结构, 且四配位的铝减少。当 $m = 1.5$ 时, 62.7 处的共振谱峰很小, 0 处的共振谱峰保持不变, 说明此时柱化溶液中的 Keggin 结构 Al_{13} 聚体的含量已经很少, Al^{3+} 主要以自由的 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的形式存在, AlCl_3 溶液的 $m = 0$, 此时溶液中的 Al^{3+} 没有 Keggin 结构存在, 全部都是以 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的形式存在, 只在 0 处出

现共振谱峰。可看出制备 Keggin 离子的最佳 $[OH^-]/[Al^{3+}]$ 比应为 2.4。

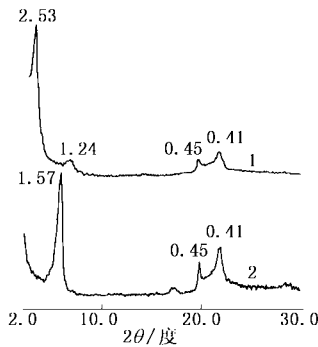


m: 1—2.4; 2—2.0; 3—1.5; 4—0 (AlCl₃ 溶液)

图 2 羟基铝溶液的²⁷Al-NMR 谱

2.3 X 射线衍射分析

由图 3 可见,未柱撑蒙脱石的 $d_{(001)}$ 值为 1.57 nm。柱撑蒙脱石的 $d_{(001)}$ 值增大至 2.53 nm,其余的衍射峰略有降低。



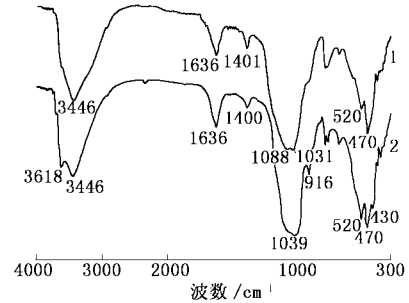
1—柱化蒙脱石;2—蒙脱石

图 3 羟基铝柱化蒙脱石的定向粉晶 X 射线衍射图

2.4 红外光谱(IR)分析

羟基铝柱撑蒙脱石的红外光谱见图 4。蒙脱石的 OH 基伸缩振动吸收峰为 $3\ 618\ cm^{-1}$, Si—O—Si 伸缩振动在 $1\ 039\ cm^{-1}$ 左右, $916\ cm^{-1}$ 左右为 Al—Al—OH 羟基弯曲振动, $470\ cm^{-1}$ 附近为 Si—O—Fe 弯曲振动, $520\ cm^{-1}$ 附近为 Si—O—Mg 弯曲振动。经柱撑以后, $3\ 618\ cm^{-1}$ 的 OH 基伸缩振动和 $916\ cm^{-1}$ 附近的 OH 基弯曲振动变化趋于消失, 而 $1\ 039\ cm^{-1}$ 左右的 Si—O—Si 伸缩振动则分裂为 $1\ 088\ cm^{-1}$ 和 $1\ 031\ cm^{-1}$ 两个谱峰, $520\ cm^{-1}$ 附近的 Si—O—Mg 弯曲振动减弱, 其余的谱峰变化不大。这种柱撑前后谱峰的变化表明蒙脱石骨架 $[Si_4O_{10}]_n$

与层间 Keggin 离子之间发生了成键反应, 即 Si—O—Al 键合。



1—柱化蒙脱石;2—蒙脱石

图 4 羟基铝柱化蒙脱石的红外光谱图

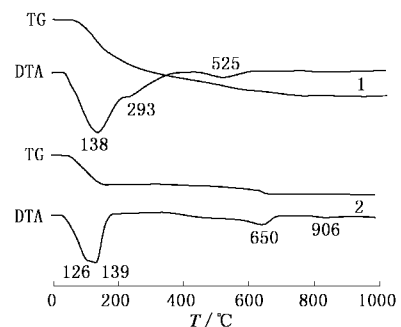
2.5 羟基铝柱化蒙脱石的热稳定性

表 2 蒙脱石及柱撑蒙脱石经过不同温度

焙烧后的 d_{001} 值

温度/℃	蒙脱石 d_{001} 值/nm	柱化蒙脱石 d_{001} 值/nm
25	1.57	2.53
200	1.23	2.14
300	1.17	1.83
400	1.04	1.82
500	0.996	1.81

用灼烧后柱撑蒙脱石的(001)面衍射峰和 $d_{(001)}$ 值的变化, 可以考察其热稳定性。由表 2 可见, 柱撑蒙脱石经过 $300\ ^\circ C$ 焙烧后, (001)面衍射峰依然稳定, 有较好的热稳定性, $d_{(001)}$ 值仍保持在 1.83 nm。说明其稳定性高, 这与 Keggin 结构柱对柱撑蒙脱石起到的稳定化作用有关。而未柱撑蒙脱石经 $200\ ^\circ C$ 焙烧(001)面衍射峰强度有较大的减弱, $d_{(001)}$ 值也有较大的降低。



1—柱化蒙脱石;2—蒙脱石

图 5 羟基铝柱化蒙脱石的差热与热重分析图

图 5 是蒙脱石及柱撑蒙脱石的差热(DTA)和热重(TG)图, 从中可见蒙脱石在 $150\ ^\circ C$ 附近有一脱水吸热谷, 在 $550\ ^\circ C$ 附近有一羟基脱失的吸热谷, 另外在 $900\ ^\circ C$ 附近有一个黏土层相变放热峰外。羟基铝

(下转第 40 页)

子质量为 PEG-2000。

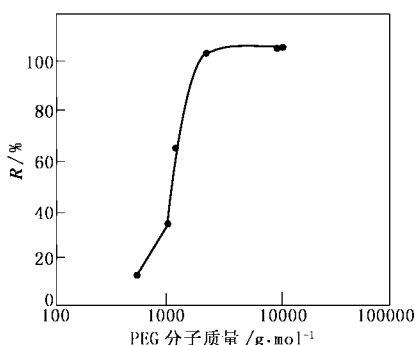


图 5 超滤膜截留分子质量实验

2.8 超滤膜在染料分离方面的应用

表 4 超滤膜对染料的截留性能

膜号	R / %	$F / L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$
1	90.6	269
2	97.5	267
3	93.5	268
4	90.6	300

注:操作压力为 0.1 MPa,染料质量分数 1×10^{-4} , 1、2 号膜为对达旦黄的截留性能, 3、4 号膜为对黄 X-6G 的截留性能。

将制得的超滤膜应用于染料分离,结果发现对达旦黄(分子质量 667 g/mol)、黄 X-6G(697 g/mol)等染料的分离率均达到 90% 以上。表 4 为 PPENK 超滤膜对达旦黄及黄 X-6G 的截留性能。由表可以看出,由于制得的 PPENK 超滤膜具有较低的截留分子质量。该超滤膜在低分子质量的染料、氨基酸、蛋

(上接第 36 页)

柱撑蒙脱石在 300℃ 附近有一个吸热谷,这一吸热谷对应着柱撑蒙脱石层间 Keggin 离子的分解形成氧化铝柱。另外 900℃ 附近的放热峰消失,这意味着在高温下,羟基铁铝柱撑蒙脱石不会出现新的相变。

2.6 用 AFM 观察柱撑蒙脱石的表面结构

原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, 简称 AFM) 能观察扫描隧道显微镜 (STM) 不能观察的非导体物质的高分辨表面形貌^[9]。从蒙脱石与柱撑蒙脱石的 AFM 图像中可看出,未处理的蒙脱石样品其表面比较完整,而柱撑蒙脱石的表面出现层状的台阶。说明由于 Keggin 离子的柱撑作用,使蒙脱石层与层之间的间距增大,因而使层与层之间的分界易于辨认。

3 结论

$AlCl_3$ 溶液在 $[OH^-] / [Al^{3+}] = 2.4$ 时水解生成

白质浓缩、回收以及污水处理方面将会有应用前景。

3 结论

实验证明 PPENK 是一种合适的膜材料。NMP 是该聚合物的良溶剂。铸膜液浓度对膜性能影响较大。添加剂对膜性能影响显著。添加剂分别为 PEG-400 和乙二醇甲醚时,制得的超滤膜取得了较高的水通量。当乙二醇甲醚质量分数为 15% ~ 16% 时,超滤膜取得了较高的水通量和截留率。经过热凝胶处理,制得了没有针孔结构的超滤膜。凝胶浴温度对 PPENK 超滤膜的性能有较大影响。所有制得的超滤膜都具有较低的截留分子质量,为 PEG-2000。

参考文献

- [1] 李琦,蹇锡高,王明晶.杂环联苯聚芳醚腈共聚物的合成[A].见:全国高分子学会学术论文报告会论文集[C].郑州,2001, a261.
- [2] 大连理工大学.含二氮杂萘结构的聚醚腈及制备[P].CN 1098113, 1995-02-01.
- [3] 大连理工大学.含二氮杂萘结构的聚醚腈及其制备[P].CN 1098097, 1995-02-01.
- [4] Jian X G, Dai Y, He G H, et al. [J]. J Membr Sci, 1999, 161: 185.
- [5] 戴英,朱秀玲,蹇锡高,等. [J]. 大连理工大学学报, 1999, 39: 509-513.
- [6] 蹇锡高,张守海,戴英,等. [J]. 膜科学与技术, 2001, 21(1): 11-14.
- [7] 高以烜,叶凌碧.膜分离技术基础[M].北京:科学技术出版社, 1989. 241-242. ■

的 Keggin 离子最多,且最稳定。蒙脱石经羟基铝柱撑后其层间距 $d_{(001)}$ 由自然状态下的 1.57 nm 增大到 2.53 nm,经 300℃ 灼烧后其层间距稳定在 1.83 nm,具有较好的热稳定性。从柱撑蒙脱石的原子力显微镜照片上可以清楚地观察到 Keggin 离子的柱撑作用。

参考文献

- [1] Fripiat J J. [J]. Clays & Clay Minerals, 1986, 34: 501-506.
- [2] Figueras F. [J]. Cat Rev Sci Eng, 1988, 30(3): 457-499.
- [3] Vaughan D E W. [J]. ACS Symposium Series, 1988, 368: 308-323.
- [4] 吴平霄,张惠芬,肖文丁,等. [J]. 矿物学报, 1997, 17(2): 200-207.
- [5] Akitt J W, et al. [J]. JCS Dalton, 1981: 1606-1624.
- [6] Stumm W. et al. [J]. J AWWA, 1968, 60: 514.
- [7] Akitt J W, et al. [J]. JCS Dalton, 1972: 604.
- [8] 栾兆坤,冯利,汤鸿霄,等. [J]. 环境科学学报, 1995, 15(1): 39-47.
- [9] Binnig G, Quate C F, Gerber C. [J]. Phys Rev Lett, 1986, 56: 930-933. ■