

锆基柱撑蒙脱石矿物材料的研究

管俊芳¹, 于吉顺², 陆琦², 洪汉烈²

(1. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 武汉 430070; 2. 中国地质大学测试中心, 武汉 430074)

摘要: 以氧氯化锆($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)为柱化剂的锆源, 河南信阳的蒙脱石为基质粘土, 制备锆基柱撑蒙脱石矿物材料, 通过 XRD、FTIR、TG-DSC、SEM 和 BET 等手段对其进行表征。锆基柱撑蒙脱石的层间域 d_{001} 为 1.9~2.2 nm, 热稳定性达到 500 °C 以上; 柱撑蒙脱石中的 $[SiO_4]$ 四面体层和锆聚合阳离子形成了稳定的 $[Si-O] \dots [H(O)-Zr]$ 键, 结构破坏的吸热率为 1 625 J/g (蒙脱石为 44 J/g); 比表面积是蒙脱石的 2 倍, 揭示锆基柱撑蒙脱石具有较高的热稳定性和较好的表面活性, 预示在环保领域有更好的应用前景。

关键词: 锆基柱撑蒙脱石; XRD; FTIR; TG-DSC

中图分类号: X 75

文献标志码: A

文章编号: 1671-4431(2006)07-0033-03

Research on Zr pillared Montmorillonite Mineral Material

GUAN Jun-fang¹, YU Ji-shun², LU Qi², HONG Han-lie²

(1. School of Resource & Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. The Center for Testing, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: Using $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ as agent and montmorillonite (Henan Xinying) as host material, the Zr pillared montmorillonite was prepared. The result of pillar structure, thermal stability and surface activity of Zr pillared montmorillonite tested with XRD, FTIR, TG-DSC, SEM and BET showed that $d_{001} = 1.9 \sim 2.2$ nm, the thermal stability can be up to 500 °C. Zr polycations exchanged interlayer cations of montmorillonite and influenced transmittance of Si-O bond libratio. The stable $[Si-O] \dots [H(O)-Zr]$ chemical bond was formed between Zr polycations and $[SiO_4]$ tetrahedrons of montmorillonite. Decalescence ratio of structure destroy of Zr pillared montmorillonite was up to 1 625 J/g (montmorillonite is 44 J/g). Specific surface of Zr pillared montmorillonite was two times of montmorillonite. It is shown that the thermal stability and surface activation of Zr pillared montmorillonite are much better than those of montmorillonite.

Key words: Zr pillared montmorillonite; XRD; FTIR; TG-DSC

柱撑粘土材料据基质粘土和柱化剂的种类不同可分为很多种, 尤其柱化剂的种类更是繁多^[1]。锆元素是已知的可在柱化剂中形成稳定的金属聚合阳离子的元素之一, 但人们对锆聚合阳离子结构的认识则有不同^[2,3]。笔者以信阳蒙脱石为基质粘土, 用不同种类锆基柱化剂制备了一系列的锆基柱撑蒙脱石矿物材料, 利用 XRD、FTIR、SEM、TG-DSC、BET 等手段, 测试和研究了锆基柱撑蒙脱石的结构特征。

1 实验

1.1 原材料

蒙脱石来自河南信阳的膨润土矿, 用沉降法提纯, 根据电子探针成分分析结果计算出提纯蒙脱石的晶体

收稿日期: 2006-03-22.

基金项目: 国家自然科学基金(40172017)和地质行业基金(959620).

作者简介: 管俊芳(1965-), 女, 博士, 副教授. E-mail: guanjunfang@163.com

化学式为 $(Ca_{0.19}Na_{0.05}K_{0.01})(Al_{1.48}Mg_{0.43}Fe_{0.08})(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$ 。

作为柱化剂的氯化锆($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)在不同酸性条件下水解老化制得,加酸的比例详见表1。

1.2 锆基柱撑蒙脱石矿物材料的制备

用稀溶液法制备锆基柱撑蒙脱石矿物材料:在提纯的蒙脱石中加入蒸馏水使其充分分散,磁力搅拌下,缓慢加入一定量配制好的柱化剂,老化、冲洗、离心、干燥,得锆基柱撑产品。

1.3 表征技术

X-射线衍射(日本理学 D/MaxIII X 射线衍射仪, Cu 靶, Ni 滤波器, 电压 30 kV, 电流 30 mA, 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$); FTIR(美国 Nicolet 750 型 FTIR 仪);

TG-DSC (NETZSCH STA 449C; 加温速度 $15^\circ\text{C}/\text{min}$; N_2 , 10 mL/min); SEM (JSM-35CF, 日本电子)。

表1 锆基柱撑蒙脱石的 d_{001} 值的特征

样品号	柱化剂的条件	d_{001}/nm		
		室温	300 °C	500 °C
M1	$n(Zr^{4+}): n(H^+) = 1: 0.5$	2.104	1.780	1.608
MZ07	$n(Zr^{4+}): n(H^+) = 1: 1.0$	2.155	1.745	未测
M2	$n(Zr^{4+}): n(H^+) = 1: 1.5$	2.166	1.810	1.720
MZ05	$n(Zr^{4+}): n(H^+) = 1: 2.0$	2.099	1.746	未测
M3	$n(Zr^{4+}): n(H^+) = 1: 2.5$	2.064	1.618	1.618
M4	$n(Zr^{4+}): n(H^+) = 1: 3.0$	2.145	1.862	1.706
MZ06	$n(Zr^{4+}): n(H^+) = 2: 1.0$	2.187	1.712	1.700
MZ08	0.1 mol/L	2.150	1.774	未测
ZM03	0.2 mol/L	2.208	1.810	未测

2 结果与讨论

2.1 XRD 特征

从表1知, 锆基柱撑蒙脱石矿物材料的层间域比蒙脱石增大了约 0.7 nm。蒙脱石层间域中引入各种锆基柱化剂后, 室温下 d_{001} 值为 2.064~2.208 nm。锆基柱撑蒙脱石衍射峰对称、敏锐。焙烧 300 °C 2 h 后, 由于层间锆聚合阳离子的脱羟基作用, 其 d_{001} 值普遍降低, 在 1.7~1.8 nm 之间。衍射峰的强度明显降低, 衍射峰变得宽化, 不对称。有些产品的 d_{002} 面的衍射峰消失。说明柱撑蒙脱石材料在加温后, 其结晶程度降低、对称性变差。这也反映出柱化剂的种类影响着柱撑蒙脱石材料的内部结构。

2.2 FTIR 特征

蒙脱石和锆基柱撑蒙脱石红外吸收谱带的不同是(如图1所示): 1) OH 的伸缩振动向高频区移动了 13 个波数(MY, 3618 cm^{-1} ; ZM06, 3631 cm^{-1}); 2) 中频区 Si—O 键伸缩振动吸收谱带的强度发生了明显的变化, 锆基柱撑蒙脱石在 1096 cm^{-1} 处谱带的吸收强度明显低于 1062 cm^{-1} 谱带的吸收强度(蒙脱石则是 1090 cm^{-1} 谱带的吸收强度明显高于 1042 cm^{-1} 谱带的吸收强度); 3) 中频区 Si—O 键的伸缩振动吸收谱带向高频区移动了 6~22 个波数(由 1090 cm^{-1} 变为 1096 cm^{-1} , 1042 变为 1062 cm^{-1}); 4) 锆基柱撑蒙脱石中羟基伸缩振动(3631 cm^{-1}) 的吸收强度高于蒙脱石, 说明锆基柱撑蒙脱石中有更多的羟基, 这和热分析结果相吻合。900~800 cm^{-1} 间的吸收谷, 吸收强度降低, 550~750 cm^{-1} 间吸收峰的肩部峰弱化或消失, 520~465 cm^{-1} 间的峰, 吸收强度降低; 5) 二者仅是各谱带吸收强度有少量的变化, 部分谱带发生位移(OH 和 Si—O 键的伸缩振动), 柱撑后原蒙脱石的结构没有破坏, 说明锆聚合阳离子和蒙脱石中硅氧四面体层发生了化学键合作用, 形成了稳定的 $[Si-O] \cdots [H(O)-Zr]$ 键。

2.3 TG-DSC 特征

由图2知, 蒙脱石大而宽的第1吸热谷在 135~215 °C, 主要是脱出层间水, 失重约 13%~16%。在 550~750 °C 左右出现脱羟基吸热谷。此时, 虽然失去了结构羟基水, 但还保持层结构。第3个吸热谷出现在 850~950 °C, 标志了蒙脱石结构的解体。900~1100 °C 的放热峰标志着尖晶石、方英石等新物相的形成。

蒙脱石的高温分解和相变反应的峰谷, 大致分为 4 种类型: 1) 吸热谷、放热峰分离型, 温差 97~148 °C; 2) 吸热谷、放热峰相连型, 温差 30~85 °C; 3) 只有放热峰而无吸热谷型; 4) 只有吸热谷而无放热峰型^[4]。蒙脱石和锆基柱撑蒙脱石的热失重 TG 曲线的不同是: 蒙脱石的热失重有 3 个阶段, 分别是 13.17% (25~175 °C), 0.99% (175~500 °C), 3.63% (500~962 °C)。锆基柱撑蒙脱石的热失重是 13.01% (25~120 °C), 9.03% (120~410 °C), 2.33% (410~800 °C), 1.47% (800~1100 °C)。柱撑蒙脱石的热失重量远

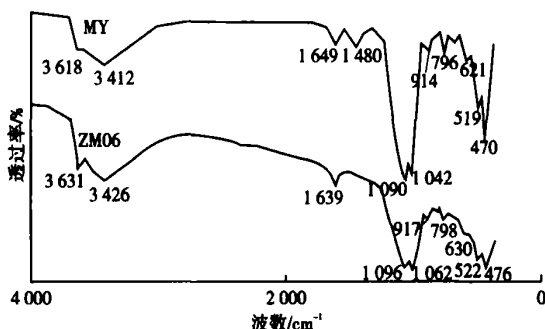


图1 FTIR特征(MY蒙脱石; ZM06锆基柱撑蒙脱石)

大于蒙脱石原样, 尤其是结构羟基水(在 120~ 800 °C 共失水 11.33%), 这和锆基柱撑蒙脱石中水含量的理论计算值 10.25% 较为吻合^[5]。

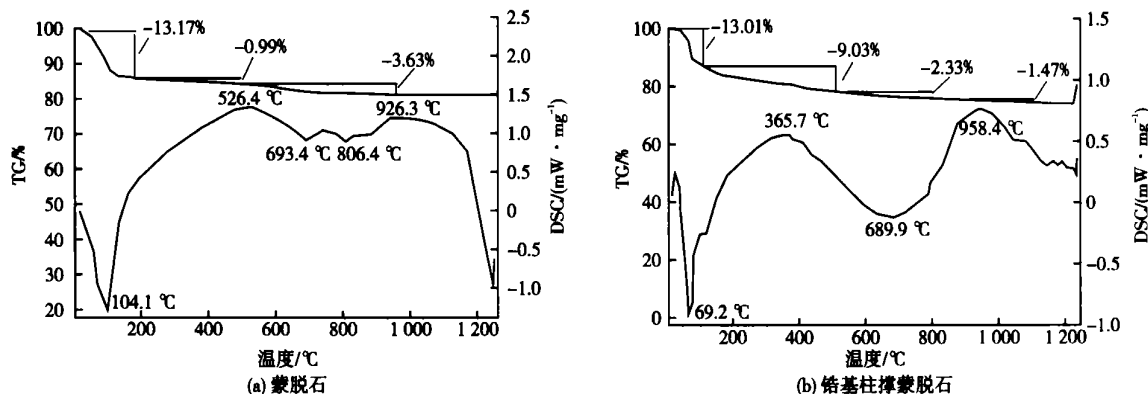


图2 TG-DSC特征

蒙脱石、锆基柱撑蒙脱石 DSC 曲线(图 2)的区别是: 1) 二者第 1 吸热谷温度不同, 峰的形状不同, 锆基柱撑蒙脱石在 100~ 150 °C 出现了次 1 级的小吸热谷, 与锆聚阳离子有关。蒙脱石的第 1 吸热谷热焓值为 274 J/g, 而锆基柱撑蒙脱石第 1 吸热谷的热焓值为 222 J/g; 2) 锆基柱撑蒙脱石第 2 吸热谷为宽化的 U 型谷, 比蒙脱石谷面积明显增大, 这与锆聚合阳离子中含有大量的羟基有关, 和 TG 的结果一致; 3) 锆基柱撑蒙脱石第 3 吸热谷不明显, 在 958 °C 有一放热峰。蒙脱石的第 2 和第 3 吸热谷共吸热 44 J/g, 锆基柱撑蒙脱石第 2 吸热谷吸热 1 625 J/g, 没有明显的第 3 吸热谷。4) 二者高温分解和相变反应的峰谷类型不同, 锆基柱撑蒙脱石在 958~ 1 250 °C 间, 有一小的吸热谷和放热峰, 而蒙脱石没有。锆基柱撑蒙脱石的高温分解和相变反应的峰谷类型属于上述描述的第 1 类型和第 2 类型。而蒙脱石属于第 4 种类型。这些数据皆表明锆基柱撑蒙脱石结构的破坏需要更多的能量, 其结构更稳定, 这和红外分析中锆聚合阳离子与蒙脱石中硅氧四面体层形成稳定的 [Si-O] ... [H(O)-Zr] 氢键的结论相吻合。

2.4 比表面积和 SEM 特征

蒙脱石 BET 多点比表面为 78.63 m²/g, 单点为 78.08 m²/g, Langmuir 比表面为 131.42 m²/g; 锆基柱撑蒙脱石 BET 多点比表面为 148.93 m²/g, 单点为 154.05 m²/g, Langmuir 比表面为 236.21 m²/g。反映出锆基柱撑蒙脱石比表面积比蒙脱石提高了 1 倍, 说明柱撑蒙脱石有更强的活性。

扫描电镜下二者的形貌特征有较大的变化, 蒙脱石的形态为薄的卷片状, 片的边缘清楚, 片厚约 0.1 nm。而锆基柱撑蒙脱石, 形貌变为絮状或似棉花状, 颗粒边缘模糊, 也就是说, 柱化剂交换蒙脱石中的阳离子后, 层间域增大, 使蒙脱石原卷片状的形态发生变化, 结晶程度降低。

3 结论

- 柱撑蒙脱石材料中, d_{001} 值最大为 2.2 nm, 比蒙脱石矿物层间域增大 0.75 nm, 其耐温性高。
- 锆聚合阳离子柱撑蒙脱石后, 和蒙脱石矿物中硅氧四面体层形成了稳定的 [Si-O] ... [H(O)-Zr] 键, 从而使柱撑蒙脱石有好的耐温性, 热稳定性较好。
- 柱撑蒙脱石的吸热谷比蒙脱石的吸热谷面积明显增大, 吸热率远高于蒙脱石, 进一步说明锆基柱撑蒙脱石结构稳定, 和加温的 XRD、FTIR 分析结果一致。
- 锆基柱撑蒙脱石的比表面是蒙脱石的 2 倍, 表面活性提高。

参考文献

- 管俊芳, 陆琦, 于吉顺, 等. 柱撑粘土材料的环境化学行为研究[J]. 安全与环境工程, 2002, 9(2): 13-17.
- Gil Vicente M A, Gandia L M. Main Factors Controlling the Texture of Zirconia and Alumina Pillared Clays[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, 34: 115-125.
- Gandia L M, Toranzo R, Vicente M A. Non aggressive Pillaring of Clays with Zirconium Acetate. Comparison with Alumina Pillared Clays[J]. Applied Catalysis A, 1999, 183: 23-33.
- 杨雅秀, 张乃娴. 中国粘土矿物[M]. 北京: 地质出版社, 1994.
- 管俊芳. 几种柱撑粘土的制备、表征和结构分析[D]. 武汉: 中国地质大学, 2003.