

蒙脱土层间柱撑碳化及层间域孔特性表征

张增志, 刘建均, 杨春卫

(中国矿业大学(北京)生态功能材料研究所, 北京 100083)



张增志 教授

摘要: 用丙烯酰胺改性钠基蒙脱土, 然后分别在 200, 400, 600 °C 下碳化 4 h, 制得了柱撑蒙脱土。用扫描电镜对样品形貌进行对比, 采用比表面积仪及孔径测定仪对材料的多孔性质, 包括比表面积、孔结构以及孔径分布进行了分析, 采用 X 射线衍射仪对柱撑的片层结构做了研究, 采用综合热分析仪进行了热分析, 并对热重曲线(TG)和差示热分析曲线(DTA)进行了分析。结果表明, 柱撑蒙脱土的微观形貌呈片状, 随着处理温度的升高, 其片层结构更加明显, 同时, 碳柱撑蒙脱土的比表面积依次增加。

关键词: 柱撑蒙脱土; 孔结构; 碳化温度

中图分类号: O647.2 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2010)04-0049-05

Carbon-Pillared Montmorillonite and Pore Feature Characterization of Interlayer

ZHANG Zengzhi, LIU Jianjun, YANG Chunwei

(Research Institute of Ecological and Functional Material, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: In the paper, Na-montmorillonite modified by acrylamide was carbonized for 4 h at 200 °C, 400 °C and 600 °C and got pillared montmorillonite. Surface shape analysis of samples with Scanning Electron Microscope, testing specific area, pore volume and distribution of pore size with specific surface area and pore size analyzer of Micromeritics Corporation, XRD analysis with X-ray diffractometer of Rigaku Corporation, and analysis of the TG and DTA curve with Composite Thermal Analyzer were carried out. The results demonstrated that the microstructure of carbon-pillared montmorillonite is flaky. Its lamellar structure is more evident, the specific area and adsorption volume of montmorillonite increased as carbonization temperature rose.

Key words: carbon-pillared montmorillonite; pore structure; carbonization temperature

1 前言

蒙脱土是一种二维的类分子筛多孔物质, 由于其具有大的比表面积和大吸附容量等性能, 使其在吸附、储氢、催化、生物分离、电子器件和色谱载体等方面得到了广泛的应用。

柱撑蒙脱土是利用蒙脱石的层状结构的可膨胀性、阳离子的可交换性能, 将一些无机阳离子插入其层间, 把蒙脱石的层与层撑开而形成的化合物, 又称之为蒙脱石层间无机化合物^[1]。1955 年, Barrer 和 Mcleod 首次将四烷基胺离子引入到蒙脱石层间制成了有机层柱粘

土^[2-3], 有机粘土的一般制备方法为: $M-X+N \rightarrow N-X+M$ 。M 为蒙脱石中可交换的无机阳离子, N 为有机改性剂, X 为粘土中进行离子交换的位置; 无机层柱粘土最早是由 vaughan 等人在 1979 年作为催化剂和吸附剂成功合成, 其制备原理是用大的无机羟基阳离子和层间的 Na^+ , K^+ 和 Ca^{2+} 进行交换反应, 这些羟基物质是由 Al, Zr, Cr, Si, Ti, Fe 及其混合金属盐水解而成的聚合物或低聚的羟基金属阳离子^[4-9], 这些交换后的样品经过热处理使之脱氢和脱水, 形成稳定的金属氧化物粒子, 从而把层间域片层柱撑开, 形成具有开口的二维孔道。本实验采用丙烯酰胺改性钠基蒙脱土, 在真空条件下, 经不同温度处理得到的碳柱撑蒙脱土, 用扫描电镜、X 射线衍射仪、比表面积仪及孔径测定仪对碳柱撑蒙脱土的形貌、结构、比表面积及孔径进行了表征, 并采用综合热分析仪进行了热分析。

收稿日期: 2010-01-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50772131)

通信作者: 张增志, 男, 1965 年生, 教授, 博士生导师

2 实验

2.1 碳柱撑蒙脱石的制备

原料及仪器 浙江丰虹粘土化工有限公司钠基蒙脱土, 纯度 99.5% 以上, 粒径 $76\ \mu\text{m}$; 丙烯酰胺; 烧杯, 天平, 离心机, 德国 FA25 高速剪切分散机, 过滤装置, 研磨机, 烘箱, 水浴等。

制备过程 将钠基蒙脱土加入到盛有蒸馏水的烧杯中配成质量分数 10% 的悬浮液 400 ml, 在 $80\ ^\circ\text{C}$ 水浴加热搅拌条件下加入有机改性剂丙烯酰胺, 用量 $0.5\ \text{mmol/g}$ 钠基蒙脱土制成有机蒙脱土; 将上述有机蒙脱土置于真空炭化炉中, 分别加热到 200, 400, $600\ ^\circ\text{C}$, 保温 4 h, 炉冷至室温, 取样, 粉碎, 过孔径 $0.15\ \mu\text{m}$ 筛, 得到碳柱撑蒙脱土, 分别编号为 M2, M4, M6, 原样蒙脱土编号为 M0。

2.2 分析测试

采用美国 Micromeritics 公司 ASAP2020 型比表面积仪及孔径测定仪测定材料中比表面积、孔容及孔径分布;

采用 JSM5000 型扫描电镜进行表面形貌分析; 材料的 XRD 表征采用日本 Rigaku 公司 D/MAX - IIIA X 射线衍射仪进行, 仪器参数为 $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 加速电压 40 kV, 电流 25 mA; 采用 Diamond S II 综合热分析仪进行热分析, 氮气气氛, 氮气速度 200 ml/min, 恒温 1 min, 然后升温, 升温速率 $10.0\ ^\circ\text{C}/\text{min}$, 升温范围: $30\sim1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 。

3 结果与讨论

有机化后经不同温度碳化得到的蒙脱土表面形貌如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 原样蒙脱石呈颗粒状(图 1a), 经有机化后蒙脱石变成了层片状, 随着碳化温度的升高, 粘土的片层结构更加明显, 片层更薄。3 种处理温度下的蒙脱土均保持了层片状, $200\ ^\circ\text{C}$ 时蒙脱土颗粒比较均匀, 片层弯曲(图 1b); $400\ ^\circ\text{C}$ 时蒙脱土有一定程度的团聚, 可能是有机物发生了一定程度的焦化, 使蒙脱土颗粒发生了团聚(图 1c); $600\ ^\circ\text{C}$ 时出现了疏松且很薄的片状, 说明有机物得到了完全碳化(图 1d)。

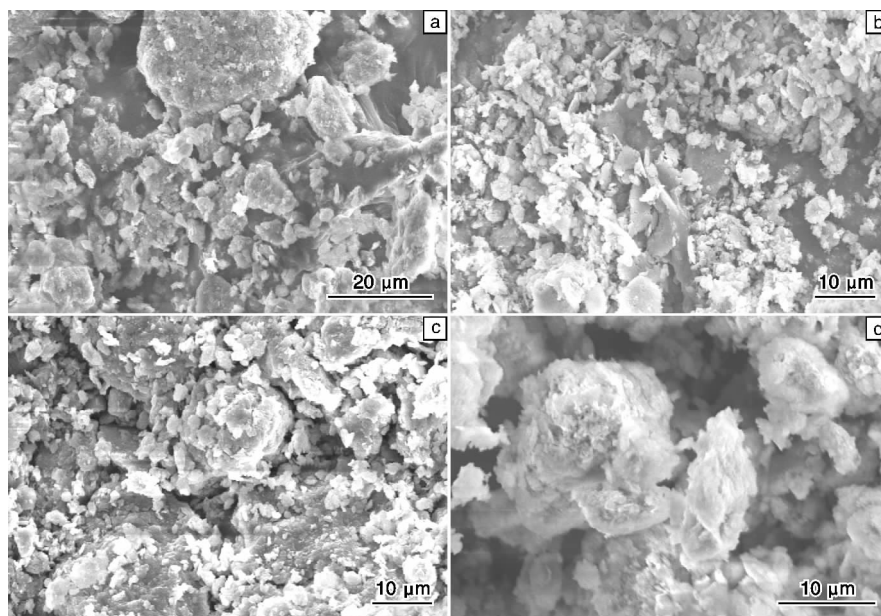


图 1 不同温度碳化得到的蒙脱土的 SEM 照片: (a) M0, (b) M2, (c) M4, (d) M6

Fig. 1 SEM micrographs of montmorillonite carbonized at different temperature: (a) un-carbonizing, (b) carbonizing at $200\ ^\circ\text{C}$, (c) carbonizing at $400\ ^\circ\text{C}$, and (d) carbonizing at $600\ ^\circ\text{C}$

图 2 为原样蒙脱土(M0)及有机化后经 200, 400, $600\ ^\circ\text{C}$ 碳化处理后检测的 TG 和 DTA 曲线。从图 2a 中可以看到原样蒙脱土在 $670\ ^\circ\text{C}$ 以前持续失重, 失重率为 8% 左右; 蒙脱土脱水在 $20\sim140\ ^\circ\text{C}$ 时逸出自由水和吸附水; $300\ ^\circ\text{C}$ 是层间吸附水基本逸出完毕而结晶水开始逸出的温度, $600\ ^\circ\text{C}$ 时结晶水脱水完毕。从 DTA 曲线可以看出, 原样蒙脱土在受热时产生 3 个热效应: 在 $100\sim300\ ^\circ\text{C}$ 范围有个大的吸热谷出现; 在 $400\sim600\ ^\circ\text{C}$ 逸出结构水, 产

生第 2 个形状平滑而且比较宽的吸热谷。温度继续升高晶体结构被破坏, 物体重结晶曲线下行。

从图 2b, 2c, 2d 的 TG 曲线可以看出, 在 $700\ ^\circ\text{C}$ 以前都是持续失水, 曲线的波动不大。200, 400, $600\ ^\circ\text{C}$ 处理后的失水率分别为 12.5%, 11%, 10%, 碳化温度越高失水率越低。经不同温度处理后的蒙脱土的 DTA 曲线与原样蒙脱土的差别较大, 没有特别大的吸热谷, 这是因为改性剂改变了原来蒙脱土的结构, 且经过碳化

高温处理后蒙脱土失去一部分自由水和吸附水。样品 DTA 曲线中表现的小的波谷是因为部分失去化学吸附水和结合水的结果。200 °C 时脱去有机蒙脱土片层间的物

理吸附水；400 °C 可以脱去层间的化学吸附水，600 °C 时的片层特性更加明显，孔径体系更加发达，有机分子得到完全碳化。

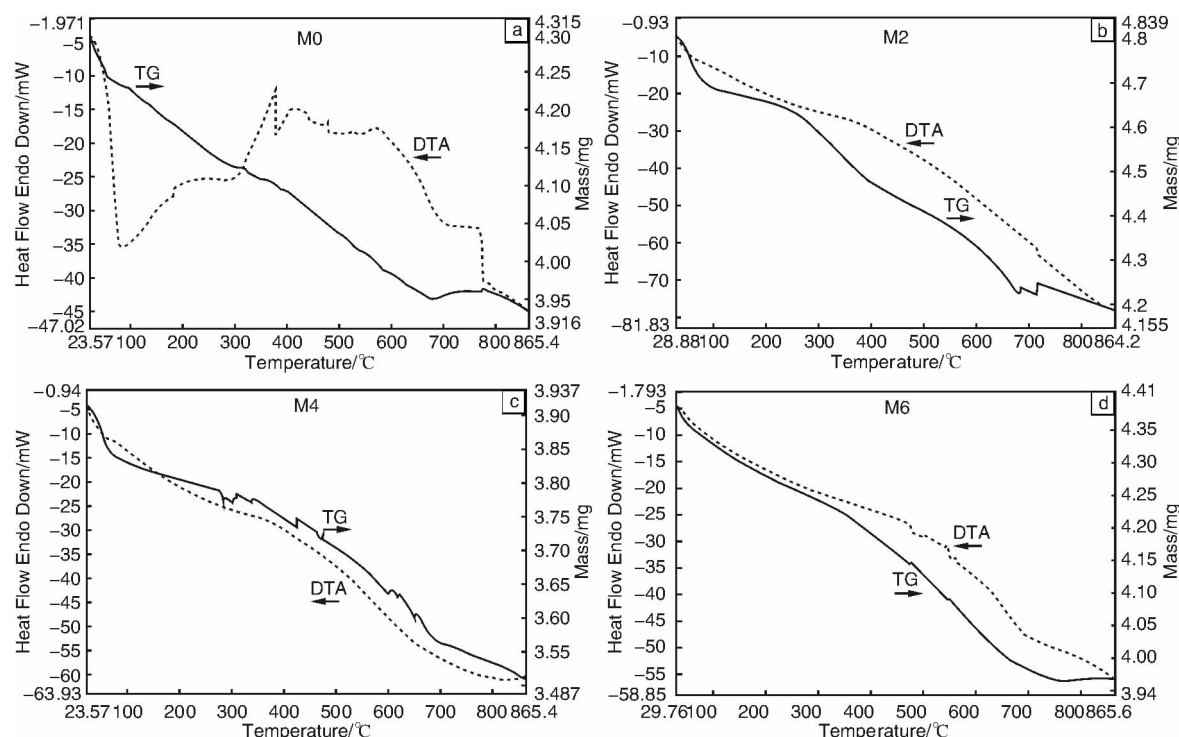


图2 柱撑蒙脱土的 TG 和 DTA 曲线

Fig. 2 TG and DTA curves of pillared montmorillonite

图3 为不同温度碳化蒙脱土的 XRD 谱图。从图中可以看出，随碳化温度的升高，XRD 谱左端有一低角度衍射峰逐渐右移，相应晶面间距逐渐变小，其 d 值由 1.348 nm (M2) 减到 1.235 nm (M4) 和 0.965 nm (M6)，这主要是有机蒙脱土层间失水的结果(注意，不可能是

所有晶面的 d 值都减小)。200 °C 失去物理吸附水和部分化学吸附水；400 °C 时有机蒙脱土层间的物理吸附水和化学吸附水都已失掉，原来蒙脱土层间的金属离子变为碳化了分子。当温度升至 600 °C 时，层间的碳架塌陷，导致低指数晶面的 d 值急剧减小。

表1 是不同温度碳化的蒙脱土的比表面积和平均孔径。从表1 可以看出，随着碳化温度的升高，平均孔径先增加后减小，有机蒙脱土失去物理吸附水和化学吸附水，孔径增大，M2 的平均孔径为 15.396 53 nm；碳化温度进一步升高，有机蒙脱土失去结合水，孔径增多，平均孔径减小，比表面积增大，另外，碳化后产生了原位收缩，也使得蒙脱土的平均孔径减小。

表1 比表面积与平均孔径

Table 1 Specific area and average pore width

Sample name	BET specific area/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Adsorption average pore width/nm
M2	36.426	13.356
M4	38.684	15.397
M6	46.933	14.145

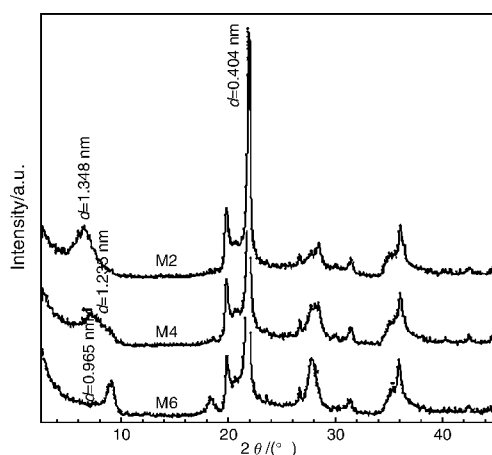


图3 不同温度碳化蒙脱土的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of montmorillonite carbonized by various temperature

图4 为碳柱撑蒙脱土 M2, M4, M6 采用 BJH 算法

计算的孔径分布曲线,可以看出其孔径在 50 nm 以下均存在可几分布的峰值。其最可几孔径均为 3 nm。从孔径分布看,碳化温度的不同影响了中孔的分布,孔随碳化温度的升高而变小。

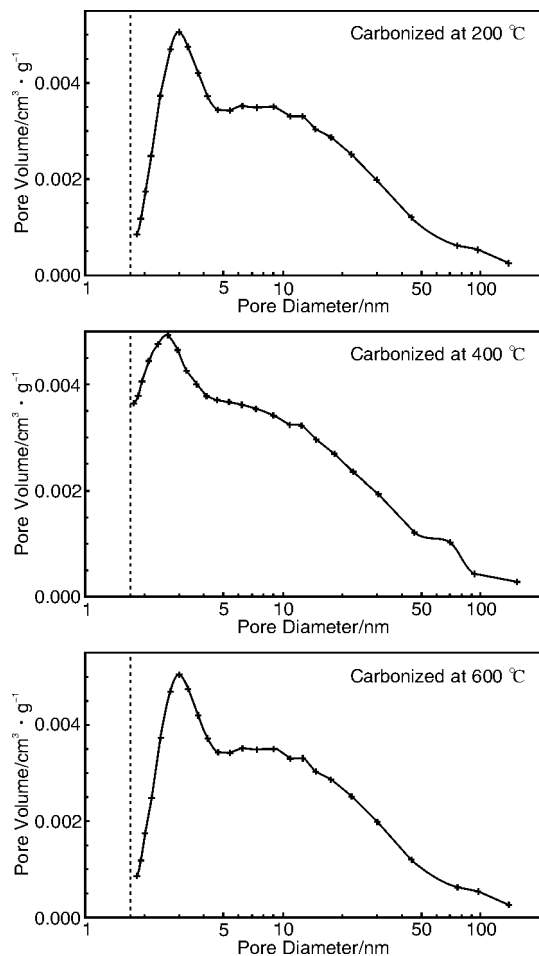


图 4 不同温度碳化的蒙脱土的 BJH 孔径分布曲线

Fig. 4 BJH pore size distribution curves of montmorillonite carbonized at various temperature

图 5 是不同温度碳柱撑蒙脱土的氮吸附等温线。分析图 5 的氮吸附回线表明,3 种碳柱撑蒙脱土的吸附回线为典型的 II 型吸附等温线^[10]。曲线的前半段上升缓慢,并呈向上凸的形状,表明吸附由单分子层向多分子层过渡,曲线后半段等温线急剧上升,直到接近饱和和蒸气压也未呈现出吸附饱和现象,说明蒙脱土中含有一定量的中孔和大孔,由毛细凝聚而发生大孔容积充填。II 型吸附等温线对应的吸附剂孔径范围是从分子级孔到无上限孔(相对)的较连续、完整的孔系统。

从图 5 中可以看出,蒙脱土回线形状没有发生大的变化,这说明材料中部分孔是较均一的平行板,而部分孔是四面开放的倾斜板交错重叠的缝隙。形成这些孔的形式有两种,一种是蒙脱土的层间由于柱撑的结果形成

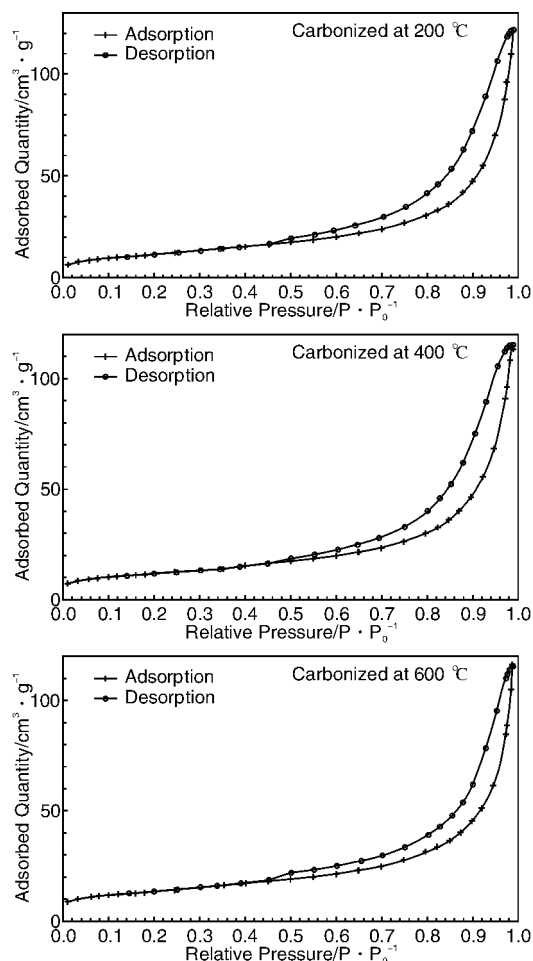


图 5 不同温度碳化的蒙脱土的 N₂ 等温吸附-脱附线

Fig. 5 N₂ adsorption-desorption isotherm of montmorillonite carbonized at various temperature

二维孔道;另一种是蒙脱土的板与邻近的板相接触形成的“卡房状”楔形孔。粘土片层间的有机相经过碳化以后,使片层间的二维孔道更加开阔,形成开孔。

随着碳化温度的升高,吸附回线的面积变小,可以推断碳化温度不同,对各种孔径的比例及孔容积的影响不同,但孔的类型变化不大。同时,高温使得物理吸附水、化学吸附水和有机结合水相继失去,有机相被高温脱水后的碳链取代,孔径增多,比表面积增大,使 N₂ 在饱和蒸气压处急剧吸附。

4 结 论

(1) 用丙烯酰胺改性钠基蒙脱土,经 200, 400, 600 °C 碳化,蒙脱土呈片层状,并随碳化温度的升高片层结构更加明显。

(2) 丙烯酰胺改性的钠基蒙脱土得到的柱撑蒙脱土,经不同温度处理后,层间距变小。

(3) 碳化温度对柱撑蒙脱土的比表面积影响较大,随碳化温度的升高,水分和有机物相继失去,留下了孔隙,从而增大了其比表面积。

参考文献 References

- [1] Cao Mingli(曹明礼). 蒙脱石层间化合物的制备及应用前景[J]. *Materials Review*(材料导报). 2001, 15(4): 30-32.
- [2] Ahenach Cool P, Impen R E N, Moina R, *et al.* Silica-Pillared Clay Derivatives Using Aminopropyltriethoxy Silane[J]. *Journal of Porous Materials*, 2000(7): 475-481.
- [3] Barrer R M, Mcleod D M. Activation of Mont Morillonite by Ion Exchange and Sorption Complexes of Alkylammonium Mont Morillonite[J]. *Trans Faraday Soc*, 1995, 51(3): 1 290-1 300.
- [4] Narayanan S, Deshpande K. Alumina Pillared Montmorillonite: Characterization and Catalysis of Toluene Benzoylation and Aniline Ethylation [J]. *Appl Catal A*, 2000, 193(1/2): 17-27.
- [5] Moreno S, Sunkou R, Poncelet G. Influence of Preparation Variables on the Structural, Textural and Catalytic Properties of Al-Pillared Smectites [J]. *Phys Chem B*, 1997, 101(6): 1 569-1 575.
- [6] Moreno S, Sunkou R, Moina R, *et al.* Al-, Al, Zr-, and Zr Pillared Montmorillonites and Saponites: Preparation, Characterization and Catalytic Activity in Heptane Hydroconversion [J]. *Catal*, 1999, 182(1): 174-185.
- [7] Sychev M, Beer V H J, Kodentsov A, *et al.* Chromia and Chromium Sulfide-Pillared Clays: Preparation, Characterization and Catalytic Activity for Thiophene Hydrodesulfurization [J]. *Catal*, 1997, 168(1): 245-254.
- [8] Chae H J, Nami S, Ham S W, *et al.* Physicochemical Characteristics of Pillared Interlayered Clays [J]. *Catal Today*, 2001, 68(1): 31-40.
- [9] Lewis R M, Ott C, Vansanten RA. Silica-Clay Complexes: US4510257[P], 1985-04-09.
- [10] Yan Jimin(严继民), Zhang Qiyuan(张启元), Gao Jingcong(高敬琮). *Adsorption and Cohesion*(吸附与凝聚)[M]. Beijing: Science Press, 1986: 113-137.

中科院化学所在富勒烯衍生化研究方面取得系列新进展

对富勒烯和金属富勒烯进行笼外修饰能够调控这类功能分子的电子结构性能,是富勒烯化学重要的研究领域之一。最近,在中国科学院、国家自然科学基金委和科技部 973 项目的大力支持下,中科院化学所分子纳米结构与纳米技术国家重点实验室科研人员与厦门大学科学家合作,在富勒烯和内嵌金属富勒烯衍生化方面取得了系列新研究成果,其结果连续发表在 *Angew. Chem., Int. Ed.* 2010, 49, 962-966 和 *Angew. Chem., Int. Ed.* 2010, 49, 1786-1789 上,并被 *Nature China* 以 highlight 形式予以关注和报道。

在空心富勒烯衍生化方面,该实验室科研人员选择了具有 D_{5h} 对称性的椭圆形笼状结构的 C₇₀。该分子是除 C₆₀ 外最稳定的富勒烯,它的 12 个五元环全都分布在碳笼的两极位置,而赤道部位则全由六元环所组成,所以其结构与纳米碳管十分相似。有关 C₇₀ 的化学反应研究很多,但结果却令人感到奇怪,主要是尽管精确的量子化学计算表明, C₇₀ 的化学反应发生在其赤道部位时其产物最稳定,但实验结果却只得到加成在 C₇₀ 富勒烯的两极附近位置的反应产物。为此,研究人员利用多种手段改变反应条件,结合量子化学计算最后发现能量对于富勒烯化学反应产物具有决定关系。研究表明:尽管在 C₇₀ 赤道位置反应的产物结构最稳定,但需要克服很高的反应能垒,所以在温度较低时其加成位点只能在富勒烯 C₇₀ 的两极位置;而当在隔绝氧气的条件下将反应温度提高到 1 200 °C 以上,就可以越过这个化学反应能垒得到最稳定的 C₇₀ 加成产物(*Angew. Chem., Int. Ed.* 2010, 49, 962-966)。由于 C₇₀ 可以看作是最小的碳纳米管,所以这个有关 C₇₀ 的化学反应研究对于纳米管的化学修饰具有重要参考价值。

对于内嵌富勒烯的功能化,该实验室研究人员则选择了一类内嵌金属碳化物富勒烯 Sc₃C₂@C₈₀ 进行笼外修饰。这是一个具有奇特顺磁性质的分子,它有一个未配对电子分布在内嵌的 Sc₃C₂ 团簇上。研究发现,化学反应前由于 C₈₀ 碳笼的高对称性(I_h), Sc₃C₂ 团簇在富勒烯笼内自由高速旋转,由此导致三个钪离子的化学环境完全相同并与 C₂ 构成了具有 D_{3h} 对称性的双锥型结构。而若通过化学反应将 C₈₀ 碳笼上接上一个吡咯烷基团,伴随着富勒烯碳笼的高对称性被破坏必然使 C₈₀ 内的电场分布失去均匀性,因此极大地限制了 Sc₃C₂ 团簇的运动。这样直接导致内嵌 Sc₃C₂ 团簇的对称性从 D_{3h} 降低为 C_{2v},继而又因该分子结构的变化强烈影响其电子特性。实验中清楚地观察到在化学反应前后其顺磁特性发生了巨大的变化(*Angew. Chem., Int. Ed.* 2010, 49, 1786-1789)。这种通过笼外化学修饰来改变内嵌 Sc₃C₂ 团簇的结构进而调节分子磁性质的方法,为富勒烯分子器件的构筑和基于富勒烯的量子计算机研究提供了基础。

(摘自中国科学院网站)