复 合 材 料 学 报　　第 18 卷　第 2 期　5 月　2001 年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA　　Vol. 18　No. 2　May　2001

文章编号: 1000-3851(2001)02-0018-04

多孔粘土复合材料的孔结构和孔径分布

戴劲草, 萧子敬, 黄继泰

(华侨大学 材料物理化学研究所, 泉州 362011)

摘　要: 采用低温氮吸附法研究了多孔粘土复合材料的孔径分布和孔结构,讨论了不同交联物对材料孔结构和孔径分布的影响,结果表明,材料合成条件特别是交联物的水解过程对多孔粘土的孔结构和孔径分布有十分重要的影响。

关键词: 多孔粘土; 纳米复合材料; 交联剂; 孔道; 孔径分布

中图分类号: TM285; TB383　　**文献标识码:** A

STUDY ON PORE STRUCTURE AND PORE SIZE DISTRIBUTIONS OF POROUS CLAYS

DAI Jing-cao, XIAO Zi-jing, HUANG Ji-tai

(Institute of Materials Physical Chemistry, Huaqiao University, Quanzhou 362011)

Abstract: This paper investigated the pore structure and pore size distributions of some porous clay composites by using N_2 adsorption at low temperature(77K) and discussed the influences of different crosslinking agents on its pore structure and pore size distribution. The results show that the synthesis conditions of porous clays, especially, the hydrolysed process of crosslinking agents, play a very important role in the influences in pore structure and pore size distributions of porous clays.

Key words: porous clays; nanocomposite; crosslinking agent; pore channel; pore size distribution

多孔粘土是一类新颖的大孔分子筛型无机矿物纳米复合材料,由于这类材料的二维微孔结构的可调性以及其固体酸性(Lewis 酸、Bronsted 酸)足以用于裂解催化反应,因而作为一种潜在的择形催化剂已引起人们相当的重视[1]。其孔结构的形成主要是依靠交联物在粘土层间域的交联柱化作用产生的,孔结构大小可以通过交联物的调节来控制[1~3]。交联物的大小、种类不仅影响多孔粘土的层间开孔大小,而且对材料的孔结构、孔径分布和吸附性能也产生十分重要的作用。本文采用低温氮吸附法初步研究了几种多孔粘土复合材料的孔结构和孔径分布特征。

1　实验部分

1.1　初始原料

膨润土 B-1(400 目,主要成份为钠基蒙脱石,浙江临安)加水调成悬浮液,调节 pH～9,并加入少量分散剂,强烈搅拌,用沉降法分选< 2 μm 的精制膨润土, CEC(阳离子交换量)为 1.00 mmol·g^{-1},用 XRD(X 射线衍射)测其 d_{001}(001 晶面间距)为 1.25 nm, 主要化学成份(mg·g^{-1})如下: SiO_2 687.0; Al_2O_3 172.0; Fe_2O_3 16.0; MgO_3 4.0; CaO 10.0; Na_2O 23.0; K_2O 9.0。

1.2　材料制备

1.2.1　含 Al 多孔粘土复合材料

以 1.0 mol·L^{-1}的 NaOH 溶液缓慢地滴加在 0.5 mol·L^{-1} $AlCl_3$ 溶液中进行水解,控制 OH/Al= 2.0,并在 70～90℃下老化 4 h,制成聚合羟基铝络氧阳离子$[Al_{13}O_4(OH)_{24}(HO)_{12}]^{7+}$交联剂[2],陈化 3 周,然后稀释为 0.04 mol·L^{-1}的溶液; 在 45℃下控制 Al/土= 5.0 mmol·g^{-1},把上述 Al 交联剂慢慢地滴加到 0.58 % 的 B-1 悬浮液中反应,絮凝物室温静置过夜后进行离心(4000 rpm)分离,用二次蒸馏水洗涤至无 Cl^- ($AgNO_3$ 检验),再烘干(120 ℃)、粉

收稿日期: 1999-09-09; 收修改稿日期: 2000-03-10
基金项目: 国家自然科学基金(59672030)、福建省自然科学基金(E9810010)资助项目
作者介绍: 戴劲草(1962),男,博士,副教授,主要从事无机非金属材料及粘土化学等方面的研究。

碎和过筛(200 目), 制成含 Al 多孔粘土复合材料 B-1Al。

1.2.2 含 Ti 多孔粘土复合材料

参照文献[4]方法, 在搅拌条件下, 把 2.3 ml$TiCl_4$溶液缓慢地滴加到 4.2 ml 6 mol·L^{-1} HCl 中进行水解, 用蒸溜水稀释, 最后得到含[Ti] = 0.82 mol·L^{-1}、[HCl] = 1 mol·L^{-1}的$[(TiO)_8(OH)_{12}]^{4+}$交联剂[5]溶液, 陈化 3 h, 然后在搅拌条件下, 把上述 Ti 交联剂慢慢地滴加在经过 Na_2CO_3 三次交换纯化的 0.58 % B^{-1}悬浮液中, 控制[Ti]/土= 20 mmol·g^{-1}, 室温交联, 反应絮凝物静置过夜, 之后离心分离(4000 rpm), 用二次蒸溜水洗涤至无 Cl^- ($AgNO_3$ 检验), 再烘干(120 ℃)、粉碎和过筛(200 目), 制成含 Ti 多孔粘土复合材料 B-1TiA。

1.2.3 含 Fe 多孔粘土复合材料

含 Fe 多孔粘土复合材料 B-1Fe 采用如下方法制备: 在快速搅拌条件下, 把 0.5 mol·L^{-1}NaOH 溶液缓慢地滴加到 0.5 mol·L^{-1} $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液中, 控制 pH= 2.0～3.0, 得到红棕色的沉淀, 离心分离(4000 rpm)后采用蒸溜水洗涤至无 SO_4^{2-} (Ba^{2+} 检验), 之后在搅拌下滴加 1.0 mol·$L^{-1}$$FeCl_3$ 溶液进行溶解, 制成透明的血红色水合氧化铁溶胶交联剂[6], 并稀释成[Fe] = 0.3 mol·L^{-1}的溶液, 陈化 6 h; 在强烈搅拌下, 把 B-1 矿粉按[Fe]/土 = 30 mmol·g^{-1}的比例慢慢地加到上述 Fe 溶胶交联剂溶液中反应, 加料后继续搅拌反应 2 h, 离心分离, 用二次蒸溜水洗涤至 pH≌3.5, 再烘干(120 ℃)、粉碎和过筛(200 目)。

1.2.4 含 Si 多孔粘土复合材料

在搅拌情况下, 按 1∶4 配比把含有 0.01% HCl (pH≌1.5)的 H_2O 缓慢地滴加到 TEOS(正硅酸乙酯)的 C_2H_5OH 溶液中制成 SiO_2 溶胶([Si] = 0.95 mol·L^{-1}), 然后用蒸溜水稀释成浓度[Si] = 0.05 mol·L^{-1}的 Si 溶胶交联剂; 在搅拌情况下, 把上述 Si 溶胶交联剂加到 0.54 % 的 B-1 悬浮液中, 控制[Si]/土= 10 mmol·g^{-1}, 50 ℃下交联, 反应絮凝物用超声波处理 0.5 h 后静置过夜, 再离心分离(4000 rpm), 用二次蒸溜水洗涤至无 Cl^- ($AgNO_3$ 检验), 之后烘干(120 ℃)、粉碎和过筛(200 目), 制成含 Si 多孔粘土材料 B-1Si。

1.3 测试与表征

材料的晶面间距变化用日产理学 D/MAX-3C 型 X 射线衍射仪测定 XRD 谱, 钴靶(λ = 0.179021 nm), 记录 d_{001}谱线; 材料的比表面、孔径分布采用 ST-03A 表面及孔径分析仪(北京分析仪器厂)测定, He 为载气, 样品事先在加热下经 He 气流吹扫以除表面吸附水, 其中, 比表面采用连续流动色谱法测定, 而孔径分布则采用双气路色谱法测定样品的全程吸附等温线后, 以圆筒孔等效模型计算[7]。

2 结果与讨论

2.1 孔径分布计算方法

利用液氮温度下测定对氮的吸脱附等温线, 可以计算样品的孔径分布。通常固体的孔隙可以视为许多半径不同的圆筒孔, 在液氮温度下这些圆筒孔对氮气的吸附和凝聚相当于毛细管的作用, 当达到某组孔径相应的临界相对压力时, 便会发生毛细管凝聚现象。根据 Kelvin 方程[7, 8], 凝聚液蒸发时孔隙的临界 Kelvin 半径 r_K 与临界相对压力 P_N/P_S 有如下关系:

$$r_K = -\frac{2V_m\cos\Theta}{RT\ln(P_N/P_S)} \quad (1)$$

$$r = r_K + t \quad (2)$$

式中 V 为凝聚液表面张力, $\grave{}_m$ 为凝聚液的摩尔体积, O为气液接触角, 而 r 为临界孔半径, t 则为孔壁吸附层厚度。由于液氮温度下 T = 77.3 K, $\grave{}_m$ = 34.65 ml·mol- 1, V= 8.85dyne·cm^{-1}, O= 0°, 而 R= 8.315×10^7erg·K^{-1}·mol^{-1}, 则(1)式可化为

$$r_K = -\frac{4.14}{(\log_{10}P_N/P_S)^{-1}(\quad)} \quad (3)$$

对于氮吸附质, Halsey 方程[8]可写成

$$t = -\frac{5.57/(\log_{10}P_N/P_S)^{-1/3}}{(\quad)} \quad (4)$$

(3)式和(4)式便是计算孔径分布的基本关系式。根据这些基本关系式, 若假设: ΔV_i 为第 i 组孔的体积(ml·g^{-1}), $\Delta\grave{}_i$ 为第 i 次脱附及解除凝聚释放出吸附质的量(换算为液态体积, ml·g^{-1}), r_i 为第 i 次脱附及解除凝聚时对应于相对压力 P_i/P_S 的临界半径, t_i 为对应于相对压力 P_i/P_S 的吸附层厚度, $R_i \equiv \left(\frac{r_i}{r_i - t_i}\right)^2$, $r_i \equiv \frac{1}{2}(r_{i-1} - r_i)$, $t_i \equiv \frac{1}{2}(t_{i-1} + t_i)$, $\Delta t_i \equiv -t_i$, 则可推导一个便于实际应用的孔径分布计算公式[7]

$$\Delta V_i = R_i\left(\Delta\grave{}_i - 2\Delta t_i\sum_{j=1}^{i-1}\frac{1}{r_j}\Delta V_i + 2t_i\Delta t_i\sum_{j=1}^{i-1}\frac{1}{r_j^2}\Delta V_i\right) \quad (5)$$

$$i = 1, 2, 3, \cdots$$

(5)式是一个递推公式, 式中 r_i 可以按预定要求编组, ΔV_i 可以从实验测定的吸脱附等温线获得, 其它

如 R_i、Δt_i 等项可事先计算成表,便可以通过逐项计算求得孔体积 ΔV_i,从而得到样品的孔径分布。表 1 是根据实验的吸脱附等温线数据采用计算机编程计算出的一些多孔粘土材料的孔体积、比表面及 XRD 所测的材料晶面间距 d_{001}结果。

表 1　多孔粘土的孔体积、比表面及晶面间距

Table 1　Pore-volumes, surface areas and basal spacing of some porous clays

Sample	V_p^a/ ml · g^{-1}	d_{001}/ nm		S^d/ (m^2 · g^{-1})
		RT[b]	500℃[c]	
B-1	0.0394	1.25	-	76.0
B-1Al	0.4518	1.98	1.88	421.5
B-1TiA	0.1264	1.64[e]	1.60	195.4
B-1Fe	0.1644	1.37	1.32	219.4
B-1Si	0.0853	1.34	1.25	127.1

a: pore-volume, b: room temperature, c: calcination temperature, d: surface area, e: CuK Tradiation ≈ 0.154187 nm

2.2　材料的吸附等温线和孔结构

图 1 是上述多孔粘土的吸附等温线,从中可见,B-1 和 B-1Si 吸附等温线属于 Langmuir 型,表明材料的柱撑孔道较小或几乎属于无孔结构,孔体积很小(0.0394 及 0.0853 ml · g^{-1}),两者的比表面和晶面间距也不大,分别为 76.0 和 127.1 m^2 · g^{-1}及 1.25和 1.34 nm(表 1),在液氮温度下 B-1 的吸氮峰(图 2)较为对称,而 B-1Si 吸氮峰则有点变形,两者峰面积均较小,反映出膨润土 B-1 的微孔结构较为均匀,而多孔材料 B-1Si 的微孔结构则有一定程度的不规则。B-1Al、B-1TiA、B-1Fe 吸附等温线基本上属于 de Boer 分类[7,8]中的 B 型或 B 型复合型。其中,B-1Al 的吸附等温线在相对压力 $P/P_0 > 0.25$ 后开始出现明显的平台,反映出材料发生多层吸附和毛细孔凝聚后,2.0 nm 以下的微、小孔道已被 N_2 充满,这一平台延续到 $P/P_0 > 0.65$ 后,其 N_2 吸附量才又趋于上升,说明材料 3.0～5.0 nm 的中、大孔道很少,这与其晶面间距 1.98 nm 较为相符;此外,B-1Al 的吸氮峰(图 2)较为对称,吸氮峰面积、比表面(421.5m^2 · g^{-1})和孔体积(0.4518 ml · g^{-1})均较大,表明材料的孔结构较均匀、孔道较为集中和孔道数目较多。B-1TiA 的晶面间距虽然仅有 1.64 nm,但其吸附等温线在相对压力 $P/P_0 = 0.05$～0.55范围内出现畸变现象,反映出材料还存在着1.5～3.5 nm 宽分布的小、中孔道结构,其吸氮峰(图 2)为明显双峰,表明材料的确存在不同孔径的孔道,孔结构较不均匀;B-1TiA 的比表面(195.4 m^2 · g^{-1})和孔

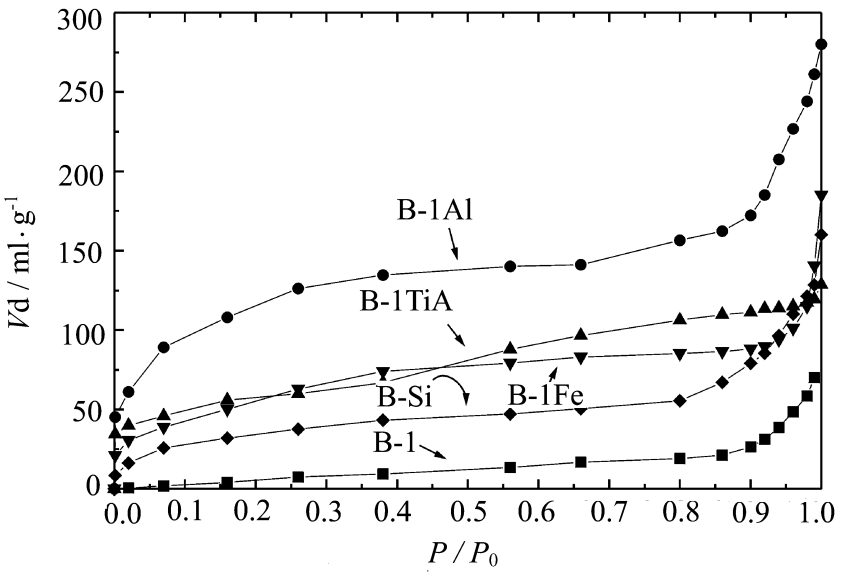

图 1　多孔粘土的吸附等温线

Fig. 1　N_2-adsorption isotherms of some porous clays

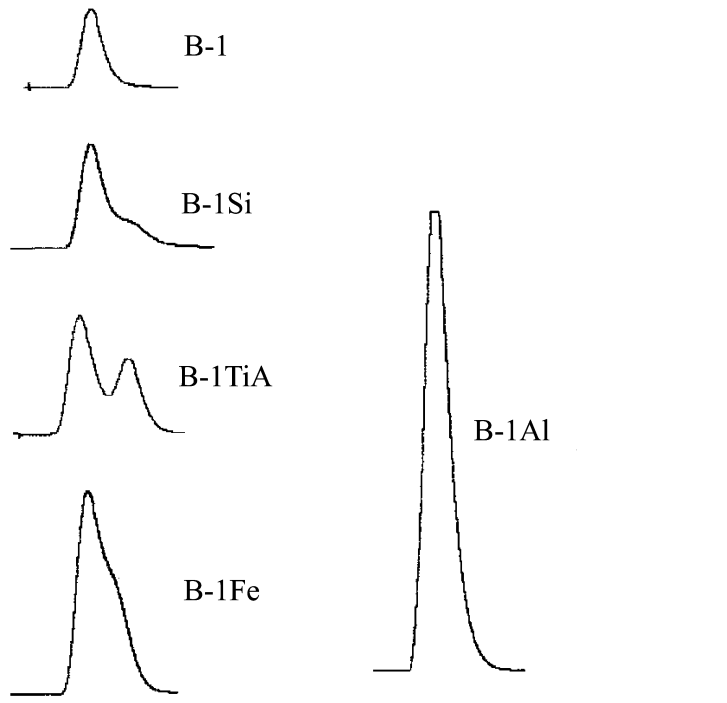

图 2　多孔粘土的氮吸附峰

Fig. 2　N_2-adsorption peak of some porous clays

体积(0.1264 ml · g^{-1})均不大,说明材料的孔道数目不太多。而 B-1Fe 的吸附等温线在相对压力 $P/P_0 > 0.35$ 后才出现平台,并维持至 $P/P_0 = 0.9$ 后才又急剧上升,说明材料的孔结构基本上为 2.0 nm 以下的微、小孔道,3.0～7.0 nm 的中、大孔道几乎不存在,晶面间距为 1.37 nm 也说明其孔道较小;从其不对称的吸氮峰来看,B-1Fe 的孔结构不是十分均匀,其不太大的比表面(219.4 m^2 · g^{-1})和孔体积(0.1644 ml · g^{-1})表明材料的孔道数目不多。

2.3　交联物对材料孔径分布的影响

膨润土 B-1 的孔径分布曲线较为弥散不规则,经过交联剂的柱化作用形成多孔粘土复合材料后,大多数材料的孔径分布由弥散型转为孔径较为集中的大致可几分布型曲线(图 3)。B-1Al 的孔径主要集中分布在 0.7～2.0 nm,可几微孔半径在

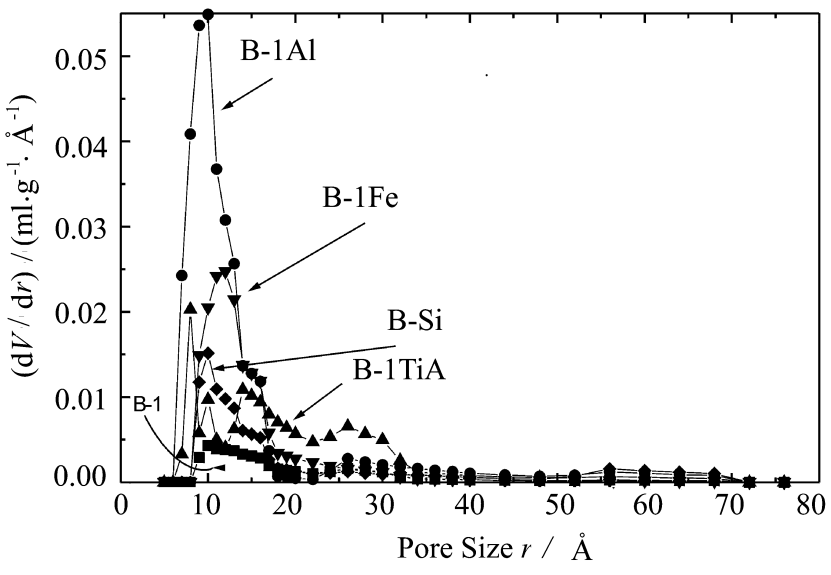

图 3 多孔粘土的孔径分布

Fig. 3 Pore size distributions of some porous clays

0.9～1.0 nm处, 与 XRD 测出的晶面间距 1.98 nm 扣除粘土层片 0.95 nm 的厚度后大体相符; 有关研究认为[2, 3], $AlCl_3$ 水解形成稳定的 Keggin 型聚合羟基铝络氧阳离子 $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(HO)_{12}]^{7+}$ 离子, 其粒径大致为～1.0 nm, 尽管水解还会出现其它粒径的羟基铝络氧阳离子, 但 0.9～1.0 nm的可几微孔半径说明插入粘土层间域的羟基铝络氧阳离子很可能为 Keggin 离子, 这有可能与 Keggin 离子的电荷对粘土的层电荷分布较为适应有关。B-1Fe 和 B-1Si 的孔径分布大部集中在 0.8～2.0 nm 范围内, 可几微孔半径分别在 1.1～1.2 nm 及 1.0 nm 处, 两者的孔径分布均出现宽的肩峰, 说明这两种多孔材料的孔道不大、微孔结构并不十分规则; 这可能是由于铁盐的水解十分激烈, 容易形成水合氧化铁沉淀, 一般形成的聚合羟基铁络氧阳离子的电荷较弱、粒径较小, 引入粘土层间域时需要较多的铁交联剂来中和粘土所带的层电荷, 因而撑开的孔道较小、孔距较密, 另一方面由于扩散速度的限制, 铁交联剂在粘土层间域的分布可能出现不均匀, 导致 B-1Fe 微孔结构的不规则分布; 而由 TEOS 制备的 SiO_2 溶胶交联剂几乎不带电荷, 溶胶颗粒较小, 因而利用超声波的作用插入粘土层间域形成的 B-1Si 的孔道结构不会很大, 从其焙烧(500 ℃)后的晶面间距 1.25 nm 来看(表 1), 插入的 SiO_2 溶胶高温下几乎转为单层 SiO_2, 说明 B-1Si 的孔径大多为微孔结构, 这一结果与文献[9]报道的采用凝胶分散法合成大孔硅(3.0～4.0 nm)交联分子筛不同, 而与 Endo 等[10]采用乙酰丙酮硅氧离子 $[Si(acac)_3]^+$ 合成的含硅多孔粘土材料孔道结构较为一致。B-1TiA 的孔径分布曲线则呈不规则的几个小峰, 主要集中在 0.7～3.5 nm 范围内的小、中孔, 其中最大的峰高为 0.8 nm 处, 这与其晶面间距 1.64 nm 较为相符(扣除粘土层片厚度0.95 nm 约为 0.7 nm 的孔道), 另一方面几个孔道较大的小峰说明 B-1TiA 还存在其它孔径较大的孔道结构, 较为集中的是 1.0 nm、1.4 nm 和 2.6 nm 的小、中孔道, 这样的孔径分布特点与其呈双峰的吸氮峰反映材料存在不同孔径的孔道、孔结构较不均匀相一致, 这很可能与 $TiCl_4$ 在 HCl 中的水解产生的 $[(TiO)_8(OH)_{12}]^{4+}$ 聚合羟基钛络氧阳离子可进一步聚合成各种颗粒不均匀的大分子有关[4, 5]。

3 结 语

多孔粘土复合材料的孔结构、孔径分布和吸附性能受到许多因素的影响, 其中交联物的种类大小主要制约材料的层间开孔大小, 即多孔粘土的孔径大小, 而其孔结构的规则性、孔径分布状况等则主要受交联物水解特点、水解过程等交联物制备条件及材料合成技术的影响, 因而制备一定孔结构和孔径分布的多孔粘土复合材料必须选择好交联物, 并控制相应的材料合成条件, 特别是交联物的水解过程等合成条件。

致 谢: 本课题在孔径分布计算机编程工作中得到林碧洲博士的大力帮助, 谨致谢忱!

参考文献:

[1] Burch R. Pillared clays[J]. Catalysis Today, 1988, 2(2-3): 185-197; 299.

[2] Brindey G W, Sempels R E. Preparation and properties of some hydroxy-aluminium beidellites[J]. Clay Minerals, 1977, 12: 229-237.

[3] 戴劲草, 萧子敬, 叶 玲, 等. 粘土的层间交联和多孔材料的形成条件[J]. 无机材料学报, 1999, 14(1): 90-94.

[4] Sterte J. Synthesis and properties of titanium oxide cross-linked montmorillonite[J]. Clay and Clay Minerals, 1986, 34(6): 658-664.

[5] Boudali L K, Ghorbel A, Tichit D, et al. Synthesis and characterization of titanium-pillared montmorillonites[J]. Microporous Materials, 1994, 2(6): 525-535.

[6] 罗益民, 黄可龙, 潘春跃. 纳米级 T-FeO(OH)细粉的制备与表征[J]. 无机材料学报, 1994, 9(2): 239-243.

[7] 严继民, 张启元, 高敬琮. 吸附与凝聚[M]. 北京: 科学出版社, 1986. 155-177.

[8] Gregg S J, Sing K S W. Adsorption, Surface Area and Porosity [M]. London: Academic Press, 1982. 159.

[9] 郝玉芝, 陶龙骧, 郑禄彬. 分散法制备大孔的硅交联层柱分子筛[J]. 催化学报, 1989, 10(4): 383-388.

[10] Endo T, Mortland M M, Pinnavaia T J. Intercalation of silica in smectite[J]. Clay and Clay Minerals, 1980, 28(2): 105-110.