

文章编号: 1000-6524(2004)02-0173-04

(Sm, Ce)/Zr 基柱撑蒙脱石的微结构特征

管俊芳¹, 陆琦², 于吉顺², 汤中道²

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

摘要: 室温条件下, 在铝基的基础上加入其他金属离子配制了(Sm, Ce)/Zr 基柱化剂。用该聚合阳离子柱撑钙基蒙脱石, 室温下 d_{001} 值为 2.1~2.3 nm, 焙烧 300℃后, d_{001} 值为 1.8 nm, 衍射峰敏锐对称, 说明柱撑蒙脱石的热稳定性超过 300℃。FTIR 分析结果表明(Sm, Ce)/Zr 基柱化剂和蒙脱石的 Si—O 四面体层形成了稳定的 [Si—O]—[H(O)—Zr(Sm, Ce)] 键, 从结构上解释了(Sm, Ce)/Zr 基柱撑蒙脱石材料结构稳定的机理。

关键词: (Sm, Ce)/Zr 基柱化剂; 柱撑蒙脱石; 微结构特征; FTIR 分析

中图分类号: P578.967; P573

文献标识码: A

Microstructure characteristics of (Ce, Sm)/Zr pillared montmorillonite

GUAN Jun_fang¹, LU Qi², YU Ji_shun² and TANG Zhong_dao²

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

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

Abstract: The (Ce, Sm)/Zr pillared montmorillonite clay which is thermally stable at 300℃ can be obtained from $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ solution by adding (Ce, Sm) cations, and d_{001} values are 2.1~2.3 nm at room temperature, 1.8~1.9 nm at 300℃. FTIR analysis shows that relatively strong chemical bonds of ([Si—O]—[H(O)—Zr(Ce, Sm)]) are formed between (Ce, Sm)/Zr polycations and Si—O tetrahedral sheets of the clay minerals. It is therefore held that (Ce, Sm)/Zr pillared montmorillonite has a stable structure.

Key words: (Ce, Sm)/Zr polycation; pillared montmorillonite; microstructure characteristics; FTIR analysis

自从 20 世纪 70 年代新型分子筛在化工行业首次试制成功以来, 作为一种新型的无机非金属矿物材料, 柱撑粘土矿物材料的研究一直是当前材料科学、粘土矿物学研究的前沿及热门课题之一。由于柱撑粘土矿物材料具有独特的两维层间孔隙、高的比表面积以及表面酸性、耐高温等优良特性, 可用作新型催化剂和吸附剂, 从而引起人们的浓厚兴趣和高度重视。对于铝基柱撑粘土和在铝基基础上的二元聚合阳离子柱撑粘土的制备, 研究得最为广泛和深入, 实验室制作技术和应用已日趋成熟 (Sterte, 1991; Jones *et al.*, 1993; Karamanis *et al.*, 1997;

Valerde *et al.*, 2000; Falaras *et al.*, 2000; Pires *et al.*, 2001; 鲍世聪等, 2001; 葛学贵等, 2001)。目前关于铝基和其他单金属聚合阳离子柱撑粘土矿物材料的制备和应用已有较多的报道 (Flego *et al.*, 1998; Gil *et al.*, 2000), 但对于在铝基基础上的二元聚合阳离子柱撑粘土的报道较少。在铝基柱化剂中添加稀土离子可提高柱撑粘土矿物材料的热稳定性和催化裂化的活性。本文在铝基基础上加入 Sm、Ce 离子, 制备了 Sm/Zr 和 Ce/Zr 基柱撑蒙脱石, 并研究其微结构特征。

收稿日期: 2003-09-26; 修订日期: 2004-03-08

基金项目: 地质行业科学技术发展基金资助项目(959620)

作者简介: 管俊芳(1965-), 女, 博士, 副教授, 主要从事矿物材料的研究, 联系电话: 027-62417559, E-mail: Guanjfang@163.com。

1 Sm/Zr、Ce/Zr 基柱撑蒙脱石的制备

一边搅拌一边把配制好的 0.2 M 的 $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 逐渐滴入 0.2 M 的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶液中,使 Sm/Zr 的比例为 1:10, pH 在 1.8 左右。持续搅拌 6 h, 老化 24 h, 制成 Sm/Zr 柱化剂备用。

将 1 g 提纯的信阳钙基蒙脱石充分分散在 200 mL 的蒸馏水中, 室温下搅拌, 逐渐滴入配制好的 Sm/Zr 柱化剂, 持续搅拌 5 h, 老化 24 h, 冲洗、离心、烘干制成柱撑蒙脱石产品。

Ce/Zr 基柱化剂的配制和 Sm/Zr 基柱化剂的配制过程一致, 柱撑蒙脱石材料的制备也用同样的方法, 但柱化反应后 pH 值不同, 前者在 2.8~3.2 之间, 后者为 2.1 左右。

2 柱撑蒙脱石的 XRD 特征

制备好的柱撑蒙脱石的 XRD 特征见表 1 和图 1。由图 1 和表 1 知, Sm/Zr 基柱撑蒙脱石(样号 Zms01)的 d_{001} 值为 2.139 nm, 峰形对称、敏锐; 加温

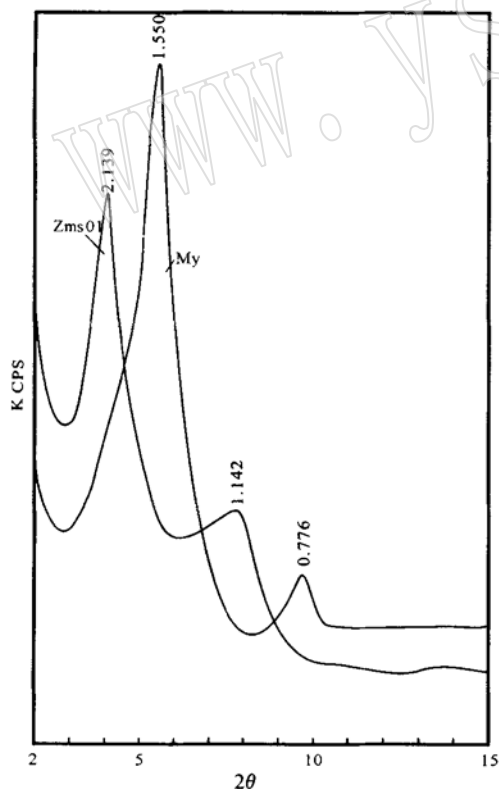


图 1 Sm/Zr 基柱撑蒙脱石的定向 XRD 图

Fig. 1 XRD figure of Sm/Zr-pillared montmorillonite

表 1 (Sm, Ce)/Zr 基柱撑蒙脱石的 XRD 特征

Table 1 XRD characteristics of (Sm, Ce)/Zr-pillared montmorillonite

样品号	柱化剂的条件	pH 值	d_{001}/nm	
			室温	300 °C
Zms01	Sm: Zr ⁴⁺ = 1: 10	2.1	2.139	1.825
Zc01	Ce: Zr ⁴⁺ = 1: 8	3.2	2.277 2.107	1.912
Zc02	Ce: Zr ⁴⁺ = 1: 10	2.8	2.124	1.831

后变为 1.825 nm, 衍射强度降低, 衍射峰宽化。蒙脱石原样(样号 My) d_{001} 值为 1.755 nm。

根据柱化剂中 Ce 离子浓度的不同, Ce/Zr 基柱撑蒙脱石材料的 d_{001} 值和衍射峰的对称性不同。对比不同样品的 XRD 图发现, Zc02 样(Ce/Zr= 1/10)的 d_{002} 面的衍射峰消失, d_{001} 面的衍射峰比 Zc01 (Ce/Zr= 1/8) 的宽化, 衍射强度也低(图 2)。比较 Sm/Zr 基柱撑蒙脱石(图 1)和 Ce/Zr 基柱撑蒙脱石的 XRD 图(图 2), 可以看出后者 d_{001} 面的衍射峰强度和对称性较差, 说明后者的结晶程度较低。

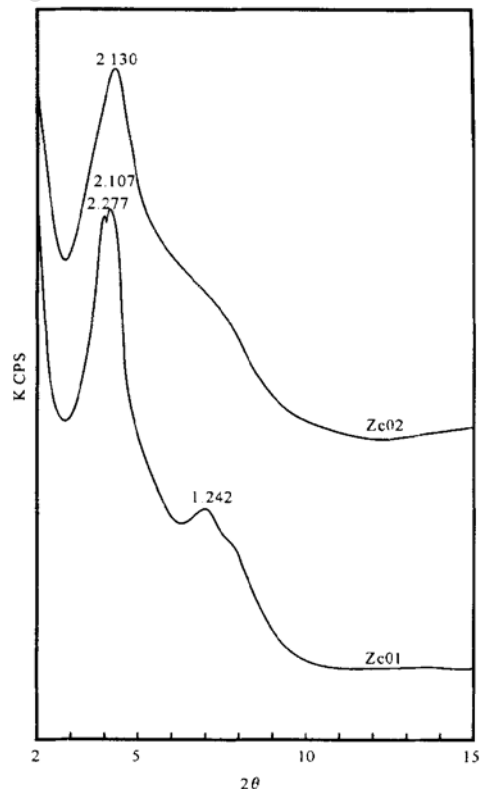


图 2 Ce/Zr 基柱撑蒙脱石的定向 XRD 图

Fig. 2 XRD figure of Ce/Zr-pillared montmorillonite

3 柱撑蒙脱石的 FTIR 特征

由表 2 和图 3 可知, 和蒙脱石原样 (My) 相比, Sm/Zr 基柱撑蒙脱石中频区 Si—O 键的伸缩振动强度发生变化, 1 085 cm^{-1} 谱带的吸收强度降低, 1 035 cm^{-1} 谱带的吸收强度升高, 而且谱带向低频区移动 5~ 7 个波数。高频区 Si—O 键的伸缩振动谱带位置基本没变, Sm/Zr 基柱撑蒙脱石后, Sm/Zr 基柱化剂和蒙脱石的 Si—O 层间形成了新的化学键 [Si—O]—[H(O)—Zr(Sm)], 使得该柱撑蒙脱石的结构稳定。

从 XRD 分析, Sm 离子的加入并没有破坏聚合阳离子的稳定性, Sm/Zr 基柱撑蒙脱石后, 柱撑材料

的层间距比蒙脱石的 1.55 nm 增加了 0.6 nm (2.139 nm), 扣除粘土矿物中的 Si—O 层厚, 柱撑材料的层间距为 1.18 nm。加温 300 $^{\circ}\text{C}$ 后, 由于聚合阳离子的脱水和脱羟基作用, d_{001} 值变小, 为 1.825 nm, FTIR 显示柱撑后的材料吸收谱带的吸收强度发生了变化, 可以认为 Sm/Zr 基柱化剂的结构稳定, 可制备结构稳定的柱撑蒙脱石材料。

对比蒙脱石原样和 Zc01 样的红外图谱, 各谱带的位置基本没有变化, 但后者强度明显加强, 例如 917 cm^{-1} 、843 cm^{-1} 、795 cm^{-1} 、626 cm^{-1} 、521 cm^{-1} 、469 cm^{-1} 。Si—O 键伸缩振动导致 1 089 cm^{-1} 的吸收峰强度明显强于 1 043 cm^{-1} 的吸收峰强度。OH 和 H₂O 的伸缩振动使柱撑后的样品向高频区移动了 9 个波数, H₂O 的弯曲振动使之向低频区

表 2 (Ce, Sm) /Zr 基柱撑蒙脱石的红外吸收频率 cm^{-1}
Table 2 Wave numbers of FTIR spectra of the (Sm, Ce) /Zr pillared montmorillonite

样品号	ν_{OH} 和 H ₂ O 伸缩振动	H ₂ O 弯曲振动	Si—O 的伸缩振动中频区 (1200~900 cm^{-1})	ν_{OH}	Si—O—Si (Al ^{IV})	低频区 (550~400 cm^{-1}) Si—O 的弯曲振动, 与 Si—O—M ^{VI} 、M ^{VI} —O 的伸缩振动及 OH 平动互相耦合
My	3 618, 3 422	1 649, 1 480	1 090, 1 042	914	796, 622	583, 519, 470, 426
Zc01	3 627, 3 428	1 635, 1 399	1 089, 1 043	917, 843	795, 626	521, 469
Zms01	3 615, 3 420	1 640	1 201, 1 085, 1 035	915, 835	790, 622	518, 465
Zm06	3 631, 3 426	1 639	1 096, 1 062	917, 845	798, 630	522, 476

测试仪器: 美国 Nicolet 公司 750 型 FTIR 仪, 溴化钾压片, 自测。

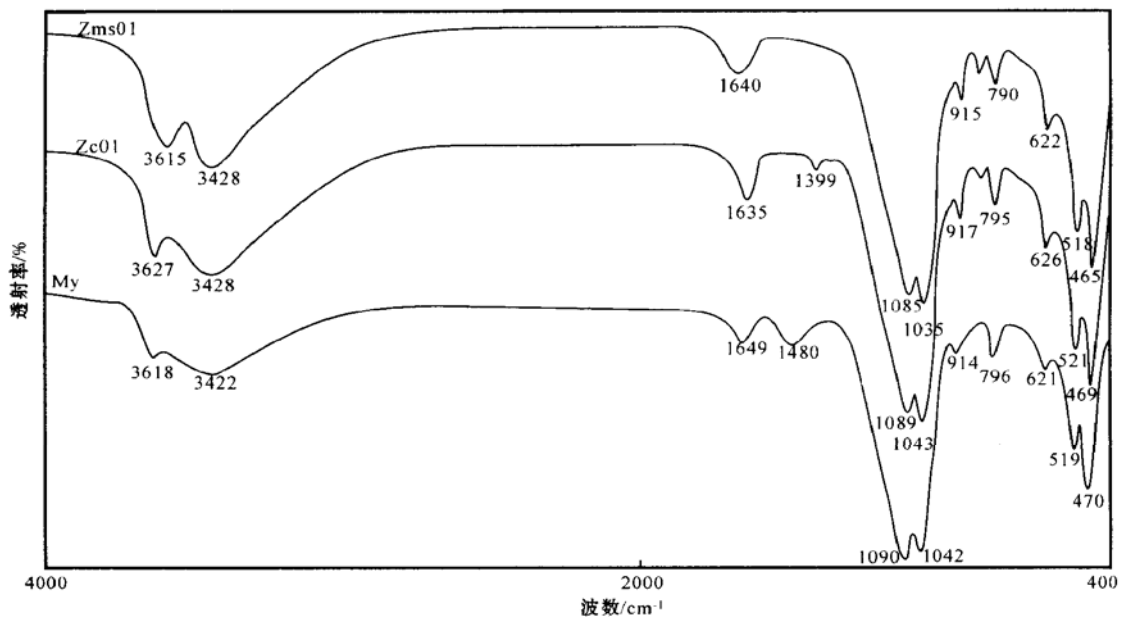


图 3 (Sm, Ce) /Zr 基柱撑蒙脱石的 FTIR 图
Fig. 3 FTIR spectra of the ((Sm, Ce) /Zr pillared montmorillonite

移动,说明 Ce/Zr 聚合阳离子和蒙脱石中的 Si—O 四面体层形成了稳定的[Si—O] —[H(O)—Zr(Ce)] 键, Ce/Zr 基柱撑蒙脱石材料的结构稳定。

对比 Zc01 和 Zm06 样(锆基蒙脱石)的 FTIR 图谱(表 2),发现 Si—O 键伸缩振动向高频区移动的波数不同, Zm06 样和原蒙脱石 $1\ 042\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰向高频区移动了 20 个波数,而 Zc01 样的 Si—O 的伸缩振动和蒙脱石一致,这说明 Ce/Zr 基柱撑蒙脱石材料和锆基柱撑蒙脱石材料聚合阳离子和蒙脱石 Si—O 层形成的化学键强弱不同,这可能还是与二者柱化剂的种类不同有关。

4 结 论

(1) 室温条件下,在锆基的基础上加入其他金属离子,可配制稳定的 Sm/Zr、Ce/Zr 基柱化剂。

(2) Sm/Zr、Ce/Zr 基柱撑信阳的钙基蒙脱石,室温下 d_{001} 值为 2.1~2.3 nm, $300\ ^\circ\text{C}$ d_{001} 值为 1.8 nm,柱撑蒙脱石的热稳定性超过 $300\ ^\circ\text{C}$ 。

(3) Sm/Zr、Ce/Zr 基柱化剂(柱撑溶液)和蒙脱石的 Si—O 四面体层形成了稳定的[Si—O] —[H(O)—Zr(Sm, Ce)] 键,因此 Sm/Zr、Ce/Zr 基柱撑蒙脱石材料的结构稳定。

Reference

- BAO Shi_cong, SUN Jia_shou and LIU Yu. 2001. The application of pillar_layered rectorite materials to the disposal of organic wastewater and its effects[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 20(4): 544~ 548(in Chinese with English abstract).
- Falaras P, Lezou F, Pominis P, *et al.* 2000. Al-pillared acid_activated

montmorillonite modified electrodes[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 486: 156~ 165.

- Flego C, Galasso L, Millini R, *et al.* 1998. The influence of the composition on the thermal and acid characteristics of multi-component oxide pillared montmorillonite[J]. Applied Catalysis A: General, 168: 323~ 331.
- GE Xue_gui, HUANG Shao_yun, MA Guang_wei, *et al.* 2001. A tentative study of applying environmental minerals, SAP and chemical sandy fixation slurry material to comprehensive desert control[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 20(4): 511~ 514(in Chinese with English abstract).
- Gil A, Vicente M A, Gandia L M, *et al.* 2000. Main factors controlling the texture of zirconia and alumina pillared clays[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 34: 115~ 125.
- Jones J R and Purnell J H. 1993. Synthesis and characterization of alumina pillared Texas montmorillonite and determination of the effective Kigin ion charge[J]. Catalysis Letter, 18: 137~ 140.
- Karamanis D T, Aslanoglu X A, Assimakopoulos P A, *et al.* 1997. An aluminum pillared montmorillonite with fast uptake of strontium and cesium from aqueous solutions[J]. Clays and Clay Minerals, 45(5): 709~ 807.
- Pires J, Carvalho A and de Carvalho M B. 2001. Adsorption of volatile organic compounds in Y zeolites and pillared clays[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 43: 277~ 287.
- Sterte. 1991. Preparation and properties of large pore La-Al pillared montmorillonites [J]. Clays and Clay Minerals, 39: 167~ 173.
- Valerde J L, Csanizares P, Kou M R S, *et al.* 2000. Enhanced thermal stability of Al-pillared smectites modified with Ce and La[J]. Clays and Clay Minerals, 48(4): 424~ 43.

附中文参考文献

- 鲍世聪, 孙家寿, 刘羽. 2001. 柱撑累托石材料对有机废水的处理及效果评价[J]. 岩石矿物学杂志, 20(4): 544~ 548.
- 葛学贵, 黄少云, 马广伟, 等. 2001. 环境矿物 SAP、化学固沙浆材综合治理荒漠初探[J]. 岩石矿物学杂志, 20(4): 511~ 514.