

铬簇合物交联蒙脱石的合成^{*}

肖子敬 戴劲草 叶 玲 黄继泰

(华侨大学材料物理化学研究所, 泉州 362011)

摘要 首次采用铬簇合物 $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{OH}_2)_3]\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (简记为 CrZ) 作交联剂, 制备交联蒙脱石多孔材料. 通过 XRD, IR 和比表面及吸氮量测定等方法, 研究交联蒙脱石多孔材料的物理化学性质. 结果表明, 由 CrZ 制成的交联蒙脱石的层间距 (d_{001}) 达 1.55 nm, 层间开孔达 0.6 nm, 比表面 $129 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 高温 (450 ~ 550) 焙烧后, CrZ 相变成 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, 在蒙脱石的层间呈单分子层状态.

关键词 交联蒙脱石, 铬簇合物, 多孔粘土, 粘土纳米复合材料.

分类号 TQ 170.4; TQ 266.2

利用粘土的层间离子交换活性制备多孔性含铬交联粘土, 是一种分子筛型的固体酸催化材料, 在工业上具有广阔的应用前景, 一直受到人们的关注^[1,2]. 含铬交联粘土一般采用 Cr 的羟基低聚物来合成^[3], 其材料性质方面存在一些不足^[4~5], 因而在应用上受到一定的限制^[1]. 由于铬簇合物本身所具备的催化活性, 故由其作为交联剂合成的交联粘土多孔材料具有不同于一般交联粘土的性质. 我们选择铬簇合物 $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{OH}_2)_3]\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (CrZ) 作为交联剂, 并与羟基铝聚合物交联剂比较, 合成一系列含铬交联蒙脱石及铬铝交联蒙脱石, 并通过 XRD, IR 和比表面积及吸附量的考察, 对其性能作初步的探讨.

1 实验部分

1.1 粘土原料

浙江临安超细膨润土 (主要成分为钠基蒙脱石, 400 目) 加水浸泡调成悬浮液, 经胶体磨细磨后, 调节 pH = 8 ~ 9, 加入分散剂并充分搅拌, 用沉降法分选 < 2 μm 的精制膨润土 (NaM) 为原料, 并调成 1.0% 悬浮液. 主要物化性质: (1) 化学成分 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$): SiO_2 = 687.0, Al_2O_3 = 172.0, Fe_2O_3 = 16.0, MgO = 34.0, CaO = 10.0, Na_2O = 23.0, K_2O = 9.0; (2) 阳离子交换容量 CEC = 1.00 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$; (3) d_{001} = 1.25 nm; (4) 比表面 S = 76.0 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; (5) 吸氮量 A_{NH_3} = 49.2 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

1.2 交联剂

1.2.1 铬簇合物 $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{OH}_2)_3]\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

铬簇合物 $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{OH}_2)_3]\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的制备参照文 [6] 的方法, 在强烈搅拌下, 以 1.0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 碱液慢慢地滴入 0.33 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CrCl_3 溶液. 沉淀物快速过滤后

用滤纸吸干,在加热和搅拌下迅速溶在冰醋酸中.产物经水浴加热浓缩结晶后,再次用稀盐酸溶解.重结晶后经红外光谱表征确认为铬簇合物 CrZ ,并根据需要配成各种浓度的溶液.

1.2.2 羟基铝聚合物 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$

参照文献[5]的方法,以 $0.19 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液缓慢地滴加在 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AlCl_3 溶液中.控制 $\text{OH}/\text{Al} = 2.5$, $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 下老化 24 h 后,在室温下放置一段时间.最后制成羟基铝聚合物 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ ($[\text{Al}^{3+}] = 0.055 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 简称 Al_{13}^{7+}).

1.2.3 铬铝交联剂

在强烈搅拌下,按一定的 Cr/Al 比把浓度为 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CrZ 溶液滴加在 Al_{13}^{7+} 聚合物中,室温陈化 10 d,配成铬铝交联剂溶液 $\text{CrZ}(\text{Al})$.

1.3 交联蒙脱石的合成

在室温和不断搅拌的条件下,以一定交联剂/土的比例,把浓度为 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CrZ 交联剂溶液滴入 1.0% 的精制膨润土 NaM 悬浮液中.反应 3 h 后,絮凝物于室温下静置一周,离心分离 ($4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 10 min).用蒸馏水洗涤至无 Cl^- (AgNO_3 检验),再烘干 (90°C),粉碎和过筛 (325 目),产物记为 $\text{CrZ-CLM}-\alpha$ (α 为交联剂/土的比例, $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$),制成铬簇合物交联蒙脱石.以同样的方法,制备由 Al_{13}^{7+} 合成的交联蒙脱石 (Al-CLM) 和由铬铝交联剂 $\text{CrZ}(\text{Al})$ 合成的交联蒙脱石 ($\text{CrZ}(\text{Al})\text{-CLM}-\beta$, β 为 Cr/Al 比例,交联剂/土 = $5.0 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$).

1.4 材料的表征

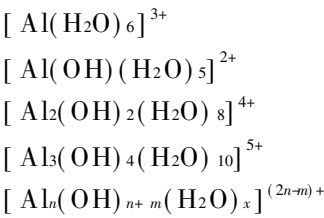
交联蒙脱石的底面间距,用日本理学 D/max-3c 型固定靶 X 射线粉末衍射仪测定 XRD 谱,钴靶 ($\text{K}\alpha$ 线 $\lambda = 0.179021 \text{ nm}$),记录 d_{001} 衍射线 (计算机自动收集谱峰数据).比表面积用 ST-03A 型表面孔径测定仪 (北京分析仪器厂) 测定,样品事先经 90°C 烘干 4 h, He 为载气,低温 N_2 吸附,由 BET 公式计算比表面积.用美国 Perkin-Elmer 983 红外光谱仪测定样品的 IR 光谱, KBr 压片 (样品与 KBr 比为 1:200),计算机自动收集谱峰数据.

2 结果与讨论

2.1 交联蒙脱石多孔材料的合成

图 1A 中 a, b, c, d 分别是原土 NaM 及各种交联蒙脱石的 XRD 谱.从中可见,经过交联后的蒙脱石,其 (001) 网面衍射角一般向小角方向偏移.即由原土 NaM 的 $2\theta = 8.22^\circ$ 分别降到 $2\theta = 6.60^\circ$ (CrZ-CLM), 5.28° ($\text{CrZ}(\text{Al})\text{-CLM}$) 和 5.18° (Al-CLM); 层间距 (d_{001}) 则从 1.25 nm 分别增加到 1.55 nm, 1.94 nm 和 1.98 nm.扣除粘土层片约 0.95 nm 的厚度^[7],交联蒙脱石多孔材料层间开孔分别达到 0.60 nm (CrZ-CLM), 0.99 nm ($\text{CrZ}(\text{Al})\text{-CLM}$) 和 1.03 nm (Al-CLM).这表明交联剂已进入蒙脱石的层间域,并撑开一定的高度.由于交联剂铬簇合物 CrZ 分子的尺寸远远小于羟基铝聚合物 Al_{13}^{7+} 的大小,因而由其交联撑开蒙脱石的层间距 ($d_{001} = 1.55 \text{ nm}$) 也相应小于 Al-CLM ($d_{001} = 1.98 \text{ nm}$).表 1 列出交联蒙脱石多孔材料的主要物化性质.表中可见,材料的比表面和吸氮量按下列序列递增: NaM ($76 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $49.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) < CrZ-CLM ($129 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $150.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) < $\text{CrZ}(\text{Al})\text{-CLM}$ ($226 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $175.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) < Al-CLM ($422 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $318.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$).这表明多孔材料的表面性质与蒙脱石层间开孔大小有一定关联,层间开孔越大,其比表面和吸氮量也相应增大.

由混合交联剂CrZ(Al)合成的多孔材料CrZ(Al)-CLM,其层间开孔的大小还与Cr/Al比(β)有关.当Cr含量较多时($\beta=3/2$),材料的层间距($d_{001}=1.89$ nm,图1B中e)较小;而Cr含量较少时($\beta=2/3$ 及 $1/4$),层间距($d_{001}=1.94$ 及 1.93 nm,图1B中f,g)则较大,接近Al-CLM($\beta=0$)的层间距($d_{001}=1.98$ nm,图1A中d).说明影响CrZ(Al)-CLM材料层间开孔的大小,显然是由 Al^{7+} 在起主要作用.由于羟基铝聚合物交联剂是Al水解的产物,因而存在着多种平衡:



铬簇合物CrZ的存在影响了聚合铝交联剂的水解.与Al-CLM相比,CrZ(Al)-CLM材料层间距稍小,表明有粒径小于 Al^{7+} 的铝水解产物进入粘土层间域交联.

在材料合成时,交联剂滴加的剂量对多孔粘土的表面性质有一定的关联.从表1中的数

表 1 交联蒙脱石多孔材料的物化性质^①

样 品	α	β	$S/m^2 \cdot g^{-1}$	$A_{NH_3}/mg \cdot g^{-1}$	d_{001}/nm		
					90	450 ^c	550 ^c
NaM	0	0	76	49.2	1.25		
CrZ-CLM-0.5	0.5		110	143.6			
CrZ-CLM-1	1.0		117	144.8	1.50	1.02	1.01
CrZ-CLM-1.5	1.5		129	150.6	1.55	1.04	1.03
CrZ(Al)-CLM-3/2	—	3/2		168.8	1.89	1.81	1.74
CrZ(Al)-CLM-2/3	—	2/3	226	175.2	1.94	1.84	1.78
CrZ(Al)-CLM-1/4	—	1/4		160.1	1.93	1.86	1.75
Al-CLM	—	0	422	318.3	1.98		1.88 ^d

① 表中S为比表面; A_{NH_3} 为吸氮量;c为该温度下焙烧4 h;d为500 ℃焙烧4 h

据可以看出,随着交联剂CrZ/土比例(α)的增大,CrZ-CLM材料的比表面与吸氮量也相应增大.从原土NaM的 $76 m^2 \cdot g^{-1}$ 与 $49.2 mg \cdot g^{-1}$ ($\alpha=0$),递增到 $110 m^2 \cdot g^{-1}$ 与 $143.6 mg \cdot g^{-1}$

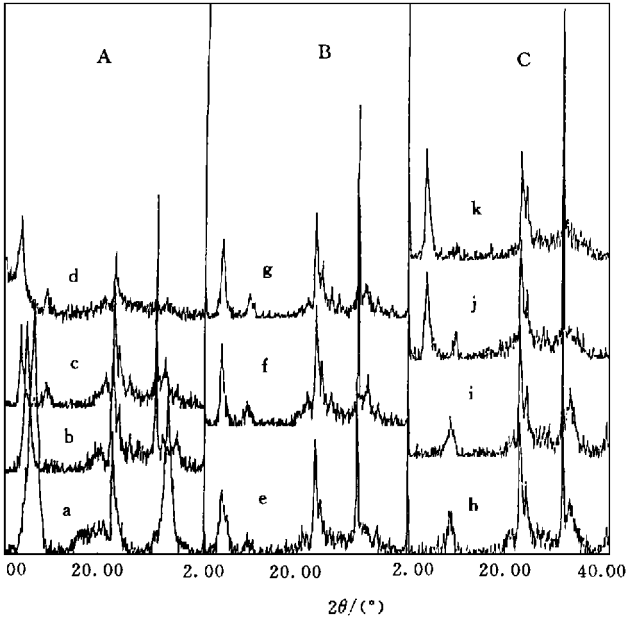


图 1 铬簇合物交联蒙脱石多孔材料的 XRD 谱

A: a 为 NaM; b 为 CrZ-CLM-1.5; c 为 CrZ(Al)-CLM-2/3; d 为 Al-CLM; B: e 为 CrZ(Al)-CLM-3/2; f 为 CrZ(Al)-CLM-2/3; g 为 CrZ(Al)-CLM-1/4; C: h 为 CrZ-CLM-1.5 (450 ℃, 4 h); i 为 CrZ-CLM-1.5 (550 ℃, 4 h); j 为 CrZ(Al)-CLM-2/3 (450 ℃, 4 h); k 为 CrZ(Al)-CLM-2/3 (550 ℃, 4 h)

g^{-1} ($\alpha = 0.5$), $117 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 与 $144.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($\alpha = 1$) 以及 $129 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 与 $150.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($\alpha = 1.5$). 这很可能是由于交联剂滴加剂量的加大, 增加了铬簇合物 CrZ 在粘土层间域的交联密度, 引起交联蒙脱石孔隙增多、表面积和吸附量增大, 从而导致多孔材料表面性质的变化.

2.2 多孔材料的红外光谱及稳定性

图2是蒙脱石 NaM 和多孔材料 CrZ-CLM, CrZ(Al)-CLM 的红外光谱. 其中归属于 Si-O 四面体振动的谱峰有 $1037 \sim$

1065 cm^{-1} (伸缩), $467 \sim 470 \text{ cm}^{-1}$ (弯曲) 和 521 cm^{-1} (藕合); 917 cm^{-1} 和 $792\text{--}799 \text{ cm}^{-1}$ 的谱峰分别是 Al-OH-Al 和 Al-OH-Mg 的弯曲振动, 而 Al-O 的伸缩振动峰在 620 cm^{-1} 处附近; 粘土的结构羟基振动和层间水伸缩振动分别在 3620 cm^{-1} 和 3400 cm^{-1} 附近. 与 NaM (图 2a) 比较起来, 多孔材料 CrZ-CLM (图 2b), CrZ(Al)-CLM (图 2e) 在这些反映材料层结构的谱峰上基本相似, 表明交联后并没有破坏粘土的层片结构. 与 NaM 不同的是 CrZ-CLM (图 2b), CrZ(Al)-CLM (图 2e) 材料在 298 cm^{-1} 左右和 1452 cm^{-1} 处出现新的谱带, 分别归属于 Cr_3O 的弯曲振动和 CO_2 的伸缩振动, 反映了铬簇合物 CrZ 在蒙脱石层间交联后的特征. 经过焙烧后, CrZ-CLM (图 2c 和 d) 和 CrZ(Al)-CLM (图 2f 和 g) 在 876 cm^{-1} 处左右出现了由 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 上 Cr-OH-Cr 的伸缩振动峰, 1452 cm^{-1} 消失. 这表明在高温下铬簇合物 CrZ 的有机基团发生脱除, 并且相变形成了 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. 随着焙烧温度的增加, CrZ-CLM 和 CrZ

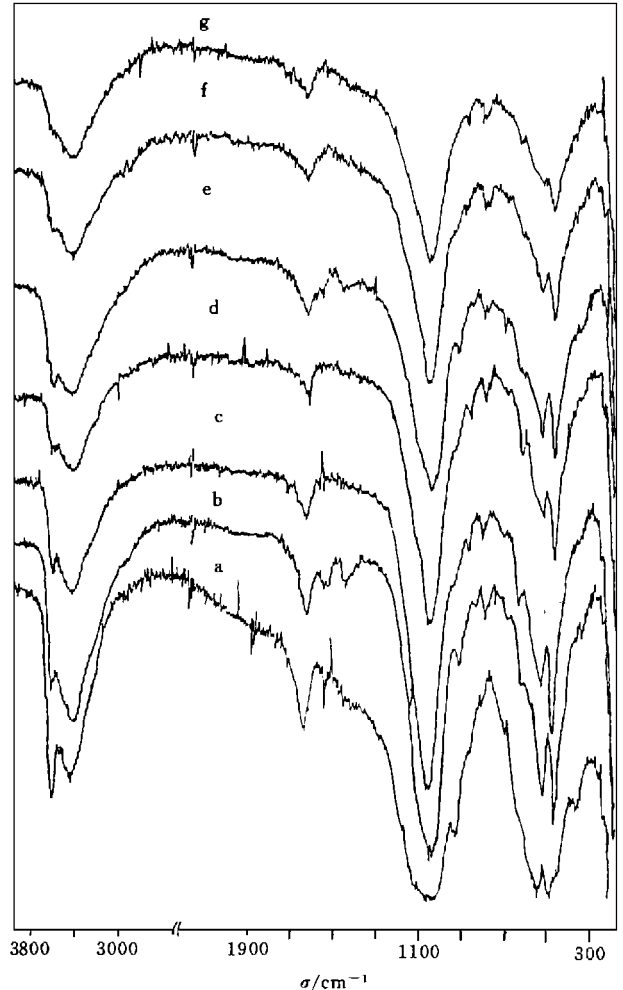


图2 铬簇合物交联蒙脱石多孔材料的红外光谱

a 为 NaM (90 °); b 为 CrZ-CLM-1.5 (90 °); c 为 CrZ-CLM-1.5 (450 °); d 为 CrZ-CLM-1.5 (550 °); e 为 CrZ(Al)-CLM-3/2 (90 °); f 为 CrZ(Al)-CLM-3/2 (450 °); g 为 CrZ(Al)-CLM-3/2 (550 °) (Al)-CLM 的羟基振动频率 (3400 cm^{-1} 附近) 出现朝高波数方向移动的趋势, 代表 Al-OH-Al 弯曲振动的 917 cm^{-1} 附近谱峰则逐渐减弱, 甚至消失 (550 °). 这说明粘土层结构的 Al-O(OH) 八面体羟基较容易丢失. 另外从图 1c 和表 1 的数据可发现, 经过焙烧后的 CrZ-CLM (图 1c 和 1), 材料的层间距 (d_{001}) 从 1.55 nm 下降到 1.04 nm (450°), 1.03 nm (550°)

), 可以认为 CrZ-CLM 材料的层间出现单层 α -Cr₂O₃ 分子; 而 CrZ(Al)-CLM(图 1Cj 和 k) 的 d_{001} 减小幅度较小, 从 1.94 nm 降到 1.84 nm(450 °C), 1.78 nm(550 °C), 与 Al-CLM(表 1) 比较相似, 表明 CrZ(Al)-CLM 材料的层间仍然保留了羟基铝聚合物的主要特征. 由此可见, 交联蒙脱石多孔材料的热稳定性在很大程度上受到交联剂种类的影响.

参 考 文 献

- 1 Burch R. Pillared clays. *Catalysis Today*, 1988, (2): 185~185
- 2 戴劲草, 黄继泰, 肖子敬. 交联粘土催化剂的结构、性质和应用. *材料导报*, 1995, 9(4): 39~44
- 3 Brindley G W, Yamanaka S. A study of hydroxy-chromium montmorillonites and the form of the hydroxy-chromium polymers. *Am. Miner.*, 1979, 64(5): 830~835
- 4 Pinnavaia T J, Tzou M S, Landau S D. New chromia pillared clay catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107(16): 4783~4785
- 5 Lahav N, Shani U, Shabtai J. cross-linked smectites. I. synthesis and properties of hydroxy-aluminum-montmorillonite. *Clays Clay Miner.*, 1978, 26(2): 107~115
- 6 Ross P W, Nittayaporn C S A, Sarah K B, et al. Vibrational spectroscopy of oxo-centred trinuclear metal complexes: an inelastic neutron scattering study. *Spectrochimica Acta*, 1990, 46(6): 903~910
- 7 Vaughan D E W. Pillared clays—a historical perspective. *Catalysis Today*, 1988, (2): 187~197

Synthesis of Cross-Linked Montmorillonite by Adopting Chromium Cluster Compound

Xiao Zijing Dai Jingcao Ye Ling Huang Jitai

(Inst. of Mater. Phys. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract Porous material of cross-linked montmorillonite is prepared for the first time by adopting chromium cluster compound $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{OH}_2)_3]\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, namely CrZ, as cross-linking agent. Its physical and chemical properties are studied by X-ray diffraction, infrared analysis, specific surface and ammonia adsorption measurement. It shows an interlayer space (d_{001}) up to 1.55 nm, interlayer pore up to 0.60 nm, and specific surface of $129 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. After calcinating at high temperature between 450 °C and 550 °C, CrZ becomes α -Cr₂O₃; and the interlayer of montmorillonite shows the state of single molecular layer.

Keywords cross-linked montmorillonite, chromium cluster compound, porous clay, clay composite of nanometre sized