

# 焙烧温度对 Mg(Al)O 复合物 结构和表面酸碱性质影响的研究\*

李大塘\*\* 郭 军

沈俭一 屠 迈

(湘潭师范学院化学系 湘潭 411201) (南京大学化学化工学院 南京 210093)

**摘 要:** 分别在 673、873 和 1073 K 分解 Mg/Al 摩尔比为 3 的水滑石生成 Mg(Al)O 复合物。XRD 测定均显示 MgO 物相, 873 K 以上焙烧的样品同时存在 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石物相。微量吸附量热测定其表面酸碱中心的强度和密度, 发现碱中心强度和密度顺序为: MAO-2 > MAO-3 ≈ MAO-1, 而酸中心强度和密度顺序是: MAO-1 > MAO-3 ≈ MAO-2。红外光谱表明, Mg(Al)O 复合物表面酸碱中心主要存在 L 酸, 碱中心是氧阴离子。焙烧温度对表面碱中心类型几乎没有影响。固态 MAS <sup>27</sup>Al 核磁共振结果展示, 这些样品呈现出显著的 Al<sup>3+</sup> 配位情况的变化。

**关键词:** Mg(Al)O 复合物; 红外光谱; 体相结构; 固态核磁共振谱; 微量吸附量热

**中图分类号:** O643.32

**文献标识码:** A

## 1 引 言

水滑石作为一类新型的催化剂前体和催化剂载体已受到研究者的广泛关注<sup>[1, 2]</sup>。例如, 焙烧的 Mg-Al 水滑石促进双键异构化、丙烯酸氧化物聚合及醇醛缩合等种种碱催化反应<sup>[3]</sup>。以 Mg-Al 水滑石为前体的 Mg(Al)O 复合物负载 Pt-Sn 催化剂, 可有效地催化异丁烷的脱氢反应<sup>[3, 4]</sup>。一定温度下对 Mg/Al 物质的量比为 3 ~ 12 的 Mg(Al)O 复合物表面酸碱性质已进行过研究<sup>[1]</sup>, 这些复合物具有中等强度的酸碱性质和主要存在 L 酸中心。本研究中, 以 NH<sub>3</sub> 和 CO<sub>2</sub> 作探针分子, 用微量吸附量热法和红外光谱测定 Mg(Al)O 复合物表面酸碱性质, 采用在 77 K 下 N<sub>2</sub> 吸附、固态 MAS <sup>27</sup>Al NMR 等方法进一步研究它们的比表面、孔径大小及结构、Al<sup>3+</sup> 的配位状态等基本性质随温度的变化规律。

## 2 实 验

合成所用试剂均为 AR。按文献[1]合成 Mg/Al 物质的量比为 3 的水滑石, 记为 HT。在空气中分别在 673、873 和 1073 K 下焙烧 6 h 后, 水滑石前体转化成 Mg(Al)O 复合物, 依次记为 MAO-1、AO-2、MAO-3。

\* 湖南省自然科学基金 (No: 98JJY2057) 和湖南省教委资助课题。

\*\* 通讯联系人。  
万方数据

收稿日期: 1999-09-16; 修回日期: 2000-01-28。

XRD 采用 D/Max-RA 型 X 射线衍射仪检测,  $\text{CuK}\alpha$  为射线源。TG-DTA 实验在 Rigaku 热分析仪上进行, 温度  $16 \text{ K/min}$ 。 $\text{NH}_3$  和  $\text{CO}_2$  微量吸附量热在 Tian-Calvet 热流型微分吸附量热仪上进行<sup>[9]</sup>。IR 在 IFS66V、FT-IR 光谱上测试, 扫描范围  $1800 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ , 样品压片厚度为  $20 \sim 30 \text{ mg/cm}^2$ , 预处理方法与微量吸附量热预处理方法相同<sup>[9]</sup>。然后在  $423 \text{ K}$  向样品池中导入  $\text{NH}_3$  或  $\text{CO}_2$  保持  $30 \text{ min}$  后, 在  $298$  和  $423 \text{ K}$  抽空。由 ASAP2000 型测试仪表征样品的比表面和孔径, 表征前, 样品在  $623 \text{ K}$  下抽空至  $0.5 \text{ Pa}$ 。MAS  $^{27}\text{Al}$  核磁共振谱采用德国 BRUKER 公司 MSL-300 型分光计检测。

### 3 结果与讨论

图 1 为不同温度下焙烧产生的  $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$  复合物样品的 XRD 谱图。图中 HT 显示水滑石层状结构特有的主衍射峰<sup>[9]</sup>。其它样品均出现  $\text{MgO}$  物相。MAO-1 未检测到  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  尖晶石, 说明  $\text{Al}^{3+}$  是均分散物种, MAO-2 开始出现  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  尖晶石物相, MAO-3 中  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  尖晶石进一步增加, 表明高温焙烧更有利于尖晶石的形成。

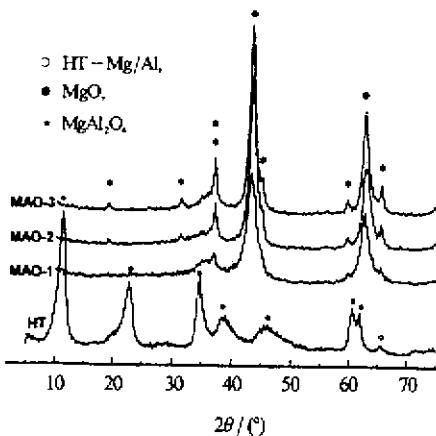


图 1 不同温度焙烧后  $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$  样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD Patterns of  $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$  samples after calcination at different temperature

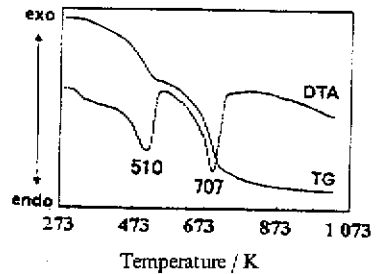


图 2  $\text{Mg}-\text{Al}$  水滑石样品的 TG~DTA 曲线

Fig. 2 TG~DTA plots of the  $\text{Mg}-\text{Al}$  hydrotalcite samples

图 2 是 HT 的 TG~DTA 曲线, 由图可知样品分解过程为: 第一阶段失重, 对应  $510 \text{ K}$  左右的吸收峰, 是由于失去水滑石层间的结构水; 第二阶段失重, 对应  $707 \text{ K}$  左右的吸收峰, 此时, 水滑石结构被破坏, 导致层间的  $\text{CO}_3^{2-}$  和层板上的  $\text{OH}^-$  分解生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。

Hammett 指示剂法和程序升温法是至今测定固体表面酸碱性质的常用方法, 但两者都难以给出准确的固体表面酸碱中心强度和数量的定量结果<sup>[9]</sup>。近年来, 一种表征固体催化剂酸碱性质的先进方法微量吸附量热技术日趋成熟。运用这种方法得到了较好的定量结果<sup>[5, 7-10]</sup>。

图 3 是  $423 \text{ K}$  时样品的微分吸附量热随  $\text{CO}_2$  覆盖度和  $\text{NH}_3$  覆盖度变化的曲线。有关的吸附量热数据见表 1。起始吸附热的大小对应于表面最强的酸碱中心的强度, 而饱和覆盖度表征酸碱中心的数量。微量吸附量热结果表明, 这些样品表面碱性中心的强度和密度顺序为:  $\text{MAO}-2 > \text{MAO}-3 \approx \text{MAO}-1$ , 而酸中心强度和密度顺序是:  $\text{MAO}-1 > \text{MAO}-3 \approx \text{MAO}-2$ 。

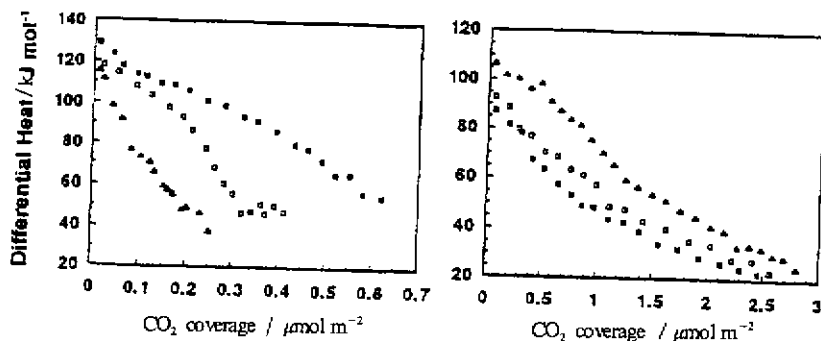


图 3 423 K 时样品的微分吸附热随  $\text{CO}_2$  和  $\text{NH}_3$  覆盖度变化的曲线

$\triangle$  MAO-1,  $\blacksquare$  MAO-2,  $\square$  MAO-3.

Fig. 3 Differential heat versus  $\text{CO}_2$  and  $\text{NH}_3$  coverage on the sample at 423 K

表 1 样品的微量吸附量热数据

Table 1 Microcalorimetric results for  $\text{CO}_2$  and  $\text{NH}_3$  adsorption on the samples at 423 K

Sample	Initial heat / $\text{kJ mol}^{-1}$		Saturated coverage / $\mu\text{mol m}^{-2}$	
	$\text{CO}_2$	$\text{NH}_3$	$\text{CO}_2$	$\text{NH}_3$
MAO-1	115	107	0.25	2.80
MAO-2	128	87	0.63	2.45
MAO-3	118	93	0.41	2.56

图 4A 是样品在 423 K 吸附  $\text{NH}_3$  后的红外光谱图。1620 ~ 1588 和 1200 ~ 1151  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰应归属  $\text{NH}_3$  分子与样品表面的 L 酸中心吸附配位<sup>[11]</sup>, 靠近 1690、1486 和 1391  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰归属于  $\text{NH}_3$  与样品表面 B 酸位相互生成  $\text{NH}_4^+$  物种<sup>[11]</sup>, 在 673 K 焙烧的样品 MAO-1 就开始显示出 L 酸中心, 该酸中心可通过两个明显的主吸收峰 (1620 和 1175  $\text{cm}^{-1}$ ) 展现出来, 与在 773 K 焙烧的样品所观察的结果一致<sup>[1]</sup>。从弱峰 (1480  $\text{cm}^{-1}$ ) 可知此样品还存在少量的 B 酸中心<sup>[11]</sup>, 相

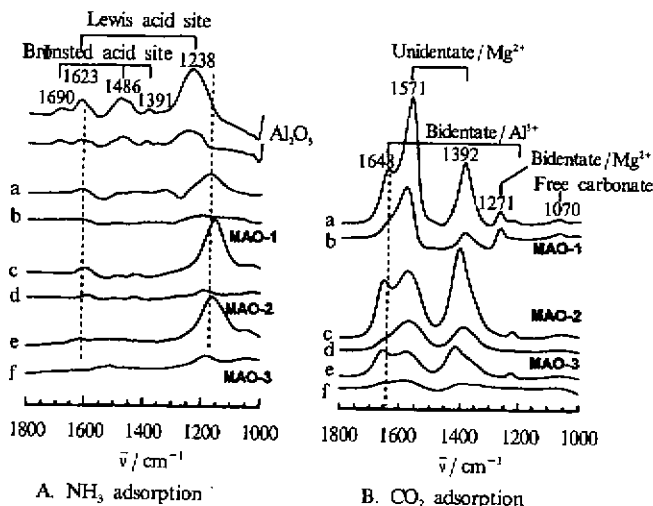


图 4 423 K 时样品吸附  $\text{NH}_3$  和  $\text{CO}_2$  后的红外光谱 (298 K 时抽空 a, c, e, 423 K 时抽空 b, d, f)

Fig. 4 Infrared spectra for ammonia and carbon dioxide adsorption at 423 K on the samples followed by evacuation at 298 K a, c, e, at 423 K b, d, f, respectively

比之下，MAO-2 和 MAO-3 仅有痕量的 B 酸中心，主要存在 L 酸中心。商业  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  作参比样品。

图 4B 是样品在 423 K 吸收  $\text{CO}_2$  后的 IR 谱图，MAO-2 和 MAO-3 可观察到五个主要谱带，这些吸收峰的频率靠近  $1655, 1580, 1390, 1225$  和  $1075\text{ cm}^{-1}$ 。423 K 抽空后还剩下接近  $1580$  和  $1390\text{ cm}^{-1}$  两个主要吸收峰，可认为这两个峰属  $\text{CO}_3^{2-}$  以单齿与表面  $\text{Mg}^{2+}$  缔合<sup>[12]</sup>；邻近  $1655, 1225$  和  $1075\text{ cm}^{-1}$  三个吸收峰基本消失掉了，说明这些相应物种是与弱碱中心形成的，认为  $1655, 1225\text{ cm}^{-1}$  属  $\text{CO}_3^{2-}$  以双齿与表面  $\text{Al}^{3+}$  缔合， $1075\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰归属游离碳酸根物种与铝阳离子相连<sup>[10]</sup>。MAO-1 在 298 K 抽空后，除上述五个吸收峰外，还可观察到  $1271, 1010\text{ cm}^{-1}$  另两个吸收峰，并且在 423 K 抽空后这两个峰及  $1070\text{ cm}^{-1}$  共三个峰基本上不变，表明其相应物种是与强的碱中心形成的。可认为  $1271$  和  $1010\text{ cm}^{-1}$  归属  $\text{CO}_3^{2-}$  以双齿与表面  $\text{Mg}^{2+}$  连接，而  $1070\text{ cm}^{-1}$  属  $\text{CO}_3^{2-}$  以单齿与表面  $\text{Mg}^{2+}$  缔合<sup>[12]</sup>。

图 5 是 Mg(Al)O 复合物的孔径随温度变化的曲线图。结果表明，随着温度的升高，它们的 BET 比表面积从  $194\text{ m}^2/\text{g}$  减少到  $113\text{ m}^2/\text{g}$ ，另有实验表明 MgO 却从  $254\text{ m}^2/\text{g}$  减少到  $38\text{ m}^2/\text{g}$ <sup>[12, 13]</sup>。可见 Mg(Al)O 复合物比 MgO 的热稳定性高得多。还有实验证明，Mg(Al)O 复合物比 MgO 的耐水性也强得多<sup>[12, 13]</sup>。样品的这些性质给我们以启示：它可作需高比表面的催化剂且在高温进行催化反应的催化剂载体。此外还表明其表面积可能是由小颗粒的聚集而引起的，因此这些面积取决于颗粒的大小。随着温度的升高，小于  $1 \times 10^{-8}\text{ m}$  的孔数目明显减少，而位于最多数目之孔的孔径都约为  $1.8 \times 10^{-8}\text{ m}$  几乎不变。暗示着随着焙烧温度的逐步升高仅导致小颗粒的增大，而大颗粒的大小几乎没有什么影响。因此，与 MgO 比较，焙烧水滑石衍生的 Mg(Al)O 复合物具有极好的热稳定性。

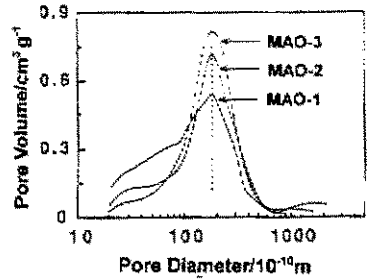


图 5 各种样品孔径随焙烧温度变化的曲线  
Fig. 5 The plots of pore size versus calcination temperature of the various samples

我们知道  $^{27}\text{Al}$  化学位移对 Al 的配位状态是非常灵敏的，而 Al 的配位状态通常是 Al 处于八面体和四面体的中心位置，分别用  $\text{Al}_O$  和  $\text{Al}_T$  表示。图 6 中  $^{27}\text{Al}$  共振约在  $\delta 12$  和  $\delta 80$  出现两个清晰的峰，分别对应  $\text{Al}_O$  和  $\text{Al}_T$ <sup>[14-16]</sup>。 $\text{Al}_O$  与  $\text{Al}_T$  的配分含量可通过八面体、四面体吸收峰下的积分面积估算出来。结果表明，样品中  $\text{Al}_O$  与  $\text{Al}_T$  的物质的量比  $\text{Al}_O/\text{Al}_T$  按下列顺序减小： $60/40$  (MAO-1)  $> 55/45$  (MAO-2)  $> 50/50$  (MAO-3)。显然，随焙烧温度升高，一部分八面体  $\text{Al}^{3+}$  过渡为四面体状态。

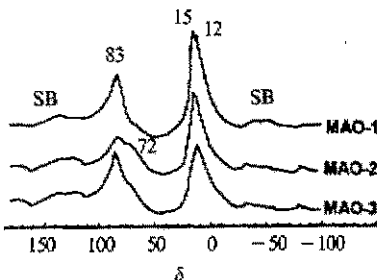


图 6 各种样品的固态 MAS  $^{27}\text{Al}$  核磁共振谱图  
Fig. 6 The solid-state MAS  $^{27}\text{Al}$  NMR spectra of various samples

图 6 中可看出，每种样品在  $\delta 85, \delta 70, \delta 15, \delta 12$  处出现四个吸收峰。各种样品在靠近  $\delta 15$  处出现一个很强的吸收峰，这预示存在着良好的结晶态，这种良好晶态也许是由于水滑石的记忆效应<sup>[2]</sup>，在其表面恢复了水滑石， $\text{Al}_O$  阳离子高度

对称。吸收峰的强度随温度的升高而减小,与样品 BET 比表面减小一致。样品中多数  $Al_0$  是化学位移为 12 那些与 Mg 键合 ( $Al_0-O-Mg$ ) 的八面体。类似地,这些  $Al_0$  随温度的升高而减少。样品中  $Al_7$  的化学位移比  $Al_0$  的化学位移显示出更大的差异。化学位移为 83 的  $Al_7$  明显感受到更高的电子密度,因此可归因于与 Mg 键合 ( $Al_7-O-Mg$ ) 的四面体,同样原因,72 的  $Al_7$  可归属于与 Al 键合 ( $Al_7-O-Al$ ) 的四面体。

673 K 焙烧的样品 MAO-1,部分  $Al_0$  转变为  $Al_7-O-Mg$ , 导致出现 83 吸收峰,这种过渡是合理的,因得到与  $Mg^{2+}$  键合的四面体仅需克服较低的能障。探测这种样品中  $Al_7-O-Al(72)$  则不明显。MAO-2 除  $Al_0-O-Mg \rightarrow Al_7-O-Mg$  外, $Al_7-O-Mg$  还有足够的能量转变为与  $Al^{3+}$  键合的四面体,导致 72 吸收峰的出现。这个峰呈显出大的半宽度,表明样品体相有多多的畸变结构,因此,表面可能具有更多的缺陷,这种缺陷常被认为是活性中心。在这个样品中,这些缺陷可能产生更强碱性。IR 结果展示,这个样品的强碱中心是那些与  $Mg^{2+}$  缔合的  $O^{2-}$ ,  $Al_7$  从邻近的  $Mg^{2+}$  移开使  $Mg^{2+}$  周围留有更多的  $O^{2-}$ , 导致样品碱性的增强,这与  $MgO$  产生更强碱性主要因素的量子计算结果一致<sup>[7]</sup>。MAO-3,至少观察到两个过渡态:  $Al_0-O-Mg \rightarrow Al_7-O-Mg$  和  $Al_7-O-Al \rightarrow Al_7-O-Mg$ , 后者可能是体相的有序性增强所致。

## 4 结 论

1. 在空气中分别在 673、873 和 1073 K 分解 Mg/Al 物质的量比为 3 的水滑石 6h, 制得  $Mg(Al)O$  复合物样品。以  $NH_3$  和  $CO_2$  作吸附分子,微量吸附量热测定这些样品表面酸碱中心的强度和密度,发现其碱中心强度和密度顺序为: MAO-2 > MAO-3  $\approx$  MAO-1, 而酸中心强度和密度顺序是: MAO-1 > MAO-3  $\approx$  MAO-2。

2. 用  $NH_3$  和  $CO_2$  作探针分子,红外光谱测定这些样品表面酸碱中心的类型,主要存在 L 酸,碱中心是氧阴离子。随焙烧温度的变化,样品表面碱中心的类型几乎没有什么变化。

3.  $Mg(Al)O$  复合物颗粒在空间排成相当规整的列阵,形成位于数目最多之孔的孔径均约为  $1.8 \times 10^{-8} m$ 。相比之下,在 673、873 和 1073 K 焙烧水滑石衍生的  $Mg(Al)O$  复合物的热稳定性比  $MgO$  高得多。它有望作需高比表面的固体酸碱催化剂和在高温进行催化反应的催化剂载体。

4. 固态 MAS  $^{27}Al$  核磁共振结果显示,随温度的升高  $Al^{3+}$  由八面体转变为四面体的配位状态,此外,在 873K 焙烧的样品中与  $Mg^{2+}$  键合的  $Al_7$  多面体过渡到与  $Al^{3+}$  键合的  $Al_7$  多面体,这种配位过渡态可能与其表面强碱中心的强度存在内在联系。

## 参 考 文 献

- [1] Shen J Y, Kobe J M, Chen Y, *et al.* . *Langmuir*, 1994, **10**: 3902
- [2] Cavani F, Trifiro F, Vaccari A. *Catal Today*, 1991, **11**: 173
- [3] Shen J Y, Tu M, Chen Y. Pt-Sn Catalysts Supported on Calcined Hydrotalcite for the Dehydrogenation of Butane. Proceedings of 15th NAM Chicago, 1997: 129
- [4] Li Zhiyu (李智渝), Tu Mai (屠迈), Shen Jianyi (沈俭一), *et al.* . *Chinese J. Catal.* (催化学报), 1998, **19**: 1
- [5] Tu Mai (屠迈), Li Datang (李大塘), Shen Jianyi (沈俭一), *et al.* . *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 1998, **19**: 946
- [6] Misono M, Ono T. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1989, **51**: 308
- [7] Cardona M N, Dumesic J A. *Adv. Catal.* , 1992, **38**: 149
- [8] He N Y, Li D T, Tu M, *et al.* . *J. Therm. Anal. Cal.* , 1999, **58**: 455
- [9] Li Datang (李大塘), Yang Liyun (杨丽筠), Tu Mai (屠迈), *et al.* . *J. Nanjing University* (南京大学学报), 1998, **34**: 114
- [10] He Nongyue (何农跃), Li Datang (李大塘), Shen Jianyi (沈俭一), *et al.* . *Chin. J. Catal.* (催化学报), 1999, **20**: 475
- [11] Davydov A A. *Infrared Spectroscopy of Adsorbed species on the Surface of Transition Metal Oxides*, New York, John Wiley Sons, 1990
- [12] Busca G, Lorenzelli V. *Mater. Chem.* , 1982, **7**: 91
- [13] Schaper H, Berg-Slot J J, Stork W H J. *Appl. Catal.* , 1989, **54**: 79
- [14] John C S, Alma N C M, Hays G R. *Appl. Catal.* , 1983, **6**: 341
- [15] Ohtani E, Taulelle F, Angell C A. *Nature*, 1985, **314**: 78
- [16] Müller D, Gessner W. *Chem. Phys. Lett.* , 1981, **79**: 59
- [17] Kawakami M, Yoshida S. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* , 1984, **80**: 921

# Exploration on Influence of Calcination Temperature on Structure and Surface Acidity and Basicity of Mg(Al)O Composite Oxide\*

Li Datang\*\* Guo Jun

(Department of Chemistry, Xiangtan Normal College, Xiangtan 411201)

Shen Jianyi Tu Mai

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

**Abstract** Mg(Al)O composite oxides obtained from hydrotalcite compounds upon calcination at 673, 873 and 1073 K, respectively, show the patterns of MgO by X-ray diffraction measurements. The samples calcined over 873 K also show the patterns of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel. Microcalorimetric measurements of NH<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub> adsorptions were used to determine the strength and density of these sites. It is discovered that the basicity sequence is MAO-2 > MAO-3 ≈ MAO-1, while acidity order is MAO-1 > MAO-3 ≈ MAO-2. NH<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub> molecules were used as the probing molecules to investigate the nature of acid and base sites on Magnesium-Aluminium composite oxides. Infrared spectroscopic studies of these adsorped molecules indicated that the acid sites were mainly Lewis acid sites, whereas the base sites were surface oxygen anions. The results showed that the calcination temperature has little influence on the nature of surface base sites. Results of solid-state magic-angle-spinning <sup>27</sup>Al NMR revealed that significant transitions of coordinate state for Al<sup>3+</sup> occur in the samples upon calcination at 673, 873 and 1073K, respectively.

**Key words** Magnesium-Aluminum composite oxide, Infrared spectrum, Bulk structure, Solid-state MAS <sup>27</sup>Al NMR, XPS

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Hunan province (No. 98JJY2057) and Hunan Province Educational Commission Found.

\*\* To whom correspondence should be addressed.