

# 主晶相为莫来石复合纳米晶的 制备、结构表征及性能测试

王银叶<sup>a, b, \*</sup>, 马智<sup>b</sup>, 秦永宁<sup>b</sup>

(a. 天津城市建设学院, 天津 300072) (b. 天津大学化工学院, 天津 300072)

**摘要:** 以高岭土为原料, 采用水热晶化法, 制得了主晶相为莫来石的复合纳米晶。利用 XRD、TEM、BET 及 TG/DTA 对在不同条件下制得的纳米晶物相、粒度及热稳定性进行了表征。对复合纳米晶进行了 CO、SO<sub>2</sub> 程序升温脱附性能测试。对负载 Ni、Mn、Co 进行程序升温还原测试。结果表明, 在脱附物中检测出 CO<sub>2</sub> 与固体硫, 证明吸附质在纳米晶表面发生了反应。微米晶与纳米晶负载 Ni、Co、Mn 后, 随着粒度的不同, 负载上的氧化物与载体的相互作用力不同, 而表现出不同的峰温与峰面积, 表明负载上 Ni、Co、Mn 的氧化物与载体有结构效应, 且随晶体表面结构的不同, 而表现出不同的 H<sub>2</sub> 消耗量。

**关键词:** 复合纳米晶; 莫来石; 热稳定性; 水热晶化法

中图分类号: O647 文献标识码: A

## 1 前言

莫来石具有许多为人们所熟知的优良的可供利用的性能<sup>[1~3]</sup>, 如高温力学性能、抗高温蠕变、抗热震性及化学稳定性等方面的优异性能, 它可作为陶瓷材料、耐火材料、催化剂载体等。人们发现纳米复相材料表现出较单相有更好的耐高温、抗腐蚀、高硬度的特性<sup>[2]</sup>。本工作以天然矿为原料, 采用水热晶化法, 制得了主晶相为莫来石复合纳米晶。对其复合纳米晶在 500/1005℃ 进行煅烧处理, 发现复合纳米晶表现出非常良好的热稳定性。在不同粒度复合纳米晶上, 用 CO、SO<sub>2</sub> 几种探针分子, 进行程序升温脱附性能测试, 发现这些探针分子在不同粒度的复合纳米晶的表面上均发生了反应, 高温脱附物并非原来的探针分子, 而是氧化还原产物。采用 TPR 技术测试, 结果表明对载体有结构效应, 且随晶体表面结构的不同, 而表现出不同的 H<sub>2</sub> 消耗。

## 2 试验部分

### 2.1 样品的制备

原矿样采用内蒙黑红色天然矿高岭土, 除去原矿粉中的物理杂质, 烘干。用 6 mol l<sup>-1</sup> 盐酸除去体系中的铁, 烘干。1050℃ 煅烧 5 h, 除去体系中的碳, 得纯白的精矿粉, 为微米级的复合氧化物, 标记为 4<sup>#</sup> 样。用水热晶化法按  $m\text{Na}_2\text{O}/m\text{SiO}_2 = 2.8$ 、 $m\text{H}_2\text{O}/m\text{Na}_2\text{O} = 35$  的比例混合 (NaOH = 4.0 mol/L), 搅拌升温至 100℃, 静止恒温, 晶化 3 h, 用去离子水充分洗涤, 110℃

\* 通讯联系人, Email: wangyinye@263.net

烘干得 1<sup>#</sup> 纳米晶。将精矿粉在 700℃ 热处理 2 h, 更换  $m\text{Na}_2\text{O}/m\text{SiO}_2 = 3.0$ 、 $m\text{H}_2\text{O}/m\text{Na}_2\text{O} = 30$  的比例 ( $\text{NaOH} = 6.0 \text{ mol/L}$ ) 其余的方法同上, 制得 2<sup>#</sup> 纳米晶。用同 2<sup>#</sup> 纳米晶的同样的原料比, 原料不作热处理, 其它流程相同, 升温搅拌 2 h, 升温至 100℃, 恒温晶化 5 h, 充分洗涤至  $\text{pH} = 7.8$ , 110℃ 烘干得 3<sup>#</sup> 纳米晶。1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、4<sup>#</sup> 样 700℃ 活化 2 h, 3<sup>#</sup> 样 500℃ 活化 5 h。

采用浸渍法制备样品, 得 5% Ni/1<sup>#</sup>、5% Ni/2<sup>#</sup>、5% Ni/3<sup>#</sup>、5% Ni/4<sup>#</sup>; 5% Mn/1<sup>#</sup>、5% Mn/2<sup>#</sup>、5% Mn/3<sup>#</sup>、5% Mn/4<sup>#</sup>; 5% Co/1<sup>#</sup>、5% Co/2<sup>#</sup>、5% Co/3<sup>#</sup>、5% Co/4<sup>#</sup>。

CO、SO<sub>2</sub> 纯度为 99.98%。

## 2.2 性质表征

使用日本理学 D/max- $\text{IIA}$  型 X 射线衍射仪,  $\text{CuK}\alpha$  靶, 记录纳米晶的粉末衍射图。用 JEM-100CX 型透射电子显微镜测定粒子的形貌、粒度分布。用美国产 CHMBET-3000 比表面仪测其比表面积。用日本岛津公司生产 DT-热分析仪, 以  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  为参比物, 进行热重-差热分析。

## 2.3 程序升温脱附(TPD)实验

TPD 的测量在由 102G 气相色谱改装的仪器上进行, 高纯 N<sub>2</sub> 为载气(40 mL/min), 样品用量 0.1 g, 样品在高纯 N<sub>2</sub> 中以 10℃/min 速率升温至 550℃, 室温吸附 SO<sub>2</sub>、CO 平衡后, 分子筛分离气体。尾气再用 5A 分子筛检测。

## 2.4 程序升温还原(TPR)实验

TPR 实验装置同上, 流速 40 mL/min 的 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 1/10 混合气中进行, H<sub>2</sub> 消耗量用气相色谱热导检测器记录。TPR 样品(50 mg) 先经高纯 N<sub>2</sub> 下 650℃ 预处理 30 min, 冷却至室温切换为 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合气, 程序升温至 800℃, 升温速率 10℃/min。

# 3 结果与讨论

## 3.1 样品的 XRD 分析

XRD 分析结果见图 1, 图 1a 是高岭石的原矿样, 其衍射峰数目多, 峰形狭窄, 尖锐对称<sup>[3]</sup> 结晶良好, XRD 分析得高岭石含量很高。图 1b 是经锻烧后的高岭石, 从谱图中发现, 高岭土中高岭石的特征谱线完全消失, 转化为主晶相为莫来石复合氧化物。莫来石的特征峰全部明显的出现, XRD 分析主晶相为莫来石, 含有 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub> 硅线石等形成的复合氧化物, 且结晶完好。图 1c 是经水热晶化法制得的 1<sup>#</sup> 纳米晶的衍射谱图, 从图中可以看出主晶相莫来石衍射峰的峰型、峰位置与图 1b 的完全相似, 但主衍射峰的强度比前者增大。

## 3.2 样品的 TEM、BET 分析

用透射电子显微镜观察制备过程中粒子形态、形貌和粒度所发生的变化。如图 2 所示。图 2a 是原矿样的 TEM 照片, 可以看到最大颗粒为 3  $\mu\text{m}$ , 最小的为 0.6  $\mu\text{m}$ , 其表面积为 74.99 m<sup>2</sup>/g。粒子形状呈六角片状或近立方体, 是典型的高岭石结构。图 2b 是莫来石复合氧化物粒子分布的情况, 从图中可以看出颗粒大小不均匀, 有团聚现象, 最大粒径为 4  $\mu\text{m}$ , 最小的

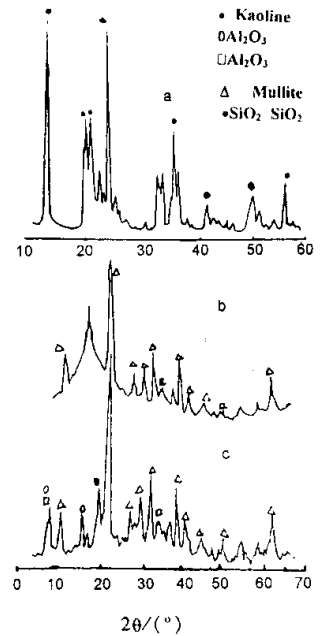


图 1 样品的 XRD

a. 原样, b. 复合样, c. 纳米晶  
Fig.1 XRD pattern of samples  
a. fresh, b. complex, c. nanocrystal

0.2  $\mu\text{m}$ , 表面积为  $83.07 \text{ m}^2/\text{g}$ 。粒子增大的原因主要是焙烧过程中粒子团聚而形成的, 粒子的形态, 形貌较图 2a 发生了变化, 多数为不规则形。图 2c 是制得 1# 纳米晶粒子分布情况, 主晶相莫来石晶粒大小约  $1520 \text{ nm}$ , 其表面积为  $140.23 \text{ m}^2/\text{g}$  随着粒度的减小, 表面积在增大。粒子的形状呈小粒状或短柱状彼此构成连晶结构, 随意取向, 交织生长, 网状结构明显, 由此可见莫来石晶粒发育良好, 图 2d 是制得的 2# 纳米晶粒子, 颗粒形状、形貌及分布与图 2c 相同, 但颗粒更小, 平均粒径为  $78 \text{ nm}$ , 其表面积增大到  $166.20 \text{ m}^2/\text{g}$ 。图 2e 是制得 3# 纳米晶的 TEM 照片, 从照片中可以看到与 1#、2# 纳米晶的形貌非常相似, 但颗粒变大, 平均粒径  $3040 \text{ nm}$ , 晶粒增大表面积逐渐减小到  $100.12 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

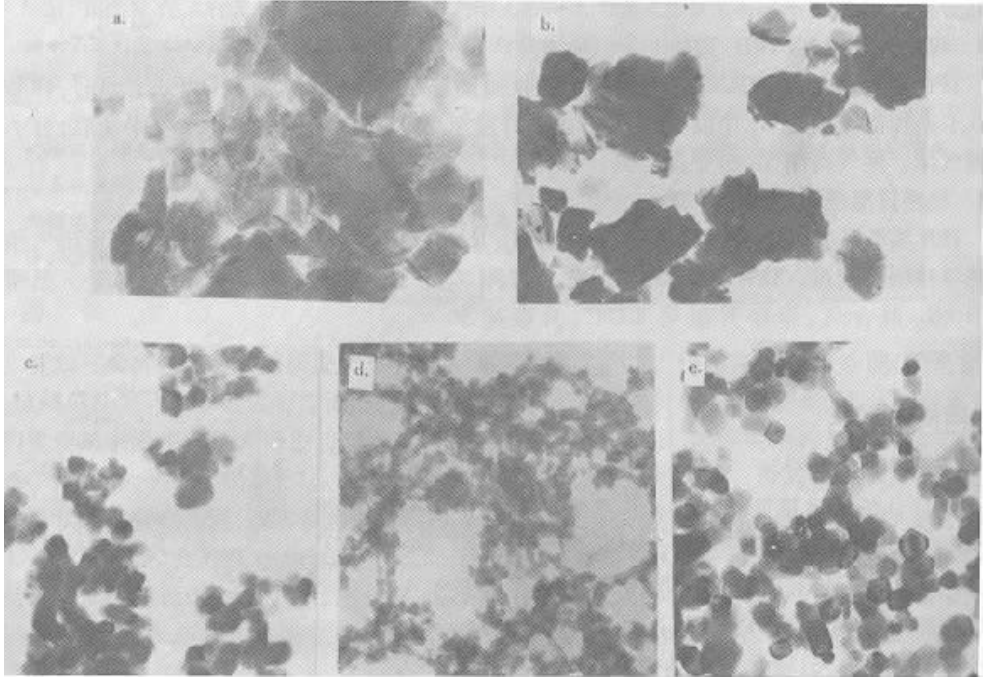


图 2 样品的 TEM

a. 原矿样, b. 4# 样, c. 1# 纳米晶, d. 2# 纳米晶, e. 3# 纳米晶

Fig.2 Micrographs of samples

a. Raw, b. 4#, c. 1# Nano, d. 2# Nano, e. 3# Nano

### 3.3 样品的 TG - DTA 分析

图 3a 是原矿样的 TG - DTA 曲线, 从图中可知在  $561^\circ\text{C}$  吸热峰是高岭土开始脱结构水, TG 线中在此温度范围内出现失重现象 ( $3.54 \text{ mg}$ ,  $12.64\%$ ) 到  $640^\circ\text{C}$  附近完成, 变成具有活性的偏高岭石。到  $1005^\circ\text{C}$  出现放热峰, 这是高岭石晶体破坏时产生的放热反应。从热重 - 差热分析曲线随温度变化的过程中, 可以看到体系晶格的变化。在图 3 中, b 是复合氧化物粒子(4# 样)的 TG - DTA 曲线, 可以看到较原矿样有较大的变化, 在 DTA 曲线上没有出现任何吸热或放热峰, 而是一条平滑的直线, TG 线上没有失重现象, 说明形成的复合氧化物较原样的性质

发生了根本的变化。图 3 中 ce 的 TG 曲线中, 50℃ 时仅失重 1.28 mg( 10.66% ); 2# 纳米晶失重 2.17 mg( 10.58% ); 3# 纳米晶失重 0.9 mg( 10.58% ); 此后升温到 1200℃ 无失重现象。在纳米晶的热重 - 差热曲线中可以看出, 纳米晶的热稳定性非常好。

### 3.4 TPD 结果分析

利用程序升温技术研究了不同粒度的复合纳米粒子、微米粒子对几种探针分子吸附脱附情况, 探讨了不同性质的探针分子在不同粒度的晶体表面吸附与表面活性的关系。

3.4.1 CO - TPD 由图 4 可以看到, 不同粒径的样品对 CO 的吸附量有很大的差异, 且 3 种纳米晶对 CO 的吸附性能, 远远的大于 4# 样。CO - TPD 峰谱表明, 三种纳米晶脱附时的峰温、峰面积与 4# 样存在很大差异, 在 CO 的脱附谱中, 可以看到在三种纳米晶上峰温间隔不大, 峰群集中, 峰面积大, 证明了 3 种纳米晶上的吸附活性中心非常集中。在 4# 微米晶样的峰谱中, 脱附的峰温在 210℃, 远低于 3 种纳米晶的, 峰面积很小, 后边有一个长长的拖尾。说明在微米晶上的吸附是弱吸附, 并且吸附的量很少, 表面吸附键能比较分散。3 种纳米晶由于粒度不同, 处理条件不同, 导致表面结构、表面状态不同, 所以表现出不同类型的吸附。3# 纳米晶 CO 脱附峰谱很大, 低温时脱附峰远远的大于其它样, 这可能是 3# 纳米晶在高温长时间的热处理, 使其表面孔穴增大, 吸附强度集中。2# 纳米晶出现三个大的活性中心, 脱附的峰温向高温移动, 温峰为 410、505℃, 而 1# 纳米晶在 490℃ 时出现一个大峰谱, 说明颗粒小, 表面缺陷密度大, 表面能高, 形成的活性中心多。

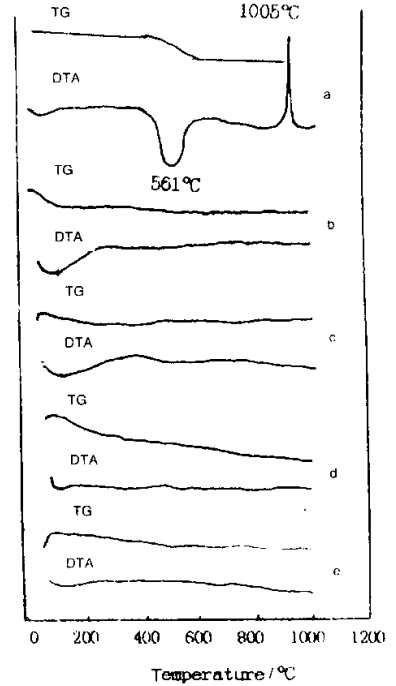


图 3 样品的热重 - 差热分析曲线  
a. 原矿样, b. 4# 样, c. 1# 纳米晶, d. 2# 纳米晶, e. 3# 纳米晶  
Fig.3 TG - DTA of samples  
a. Raw, b. 4#, c. 1# Nano, d. 2# Nano, e. 3# Nano

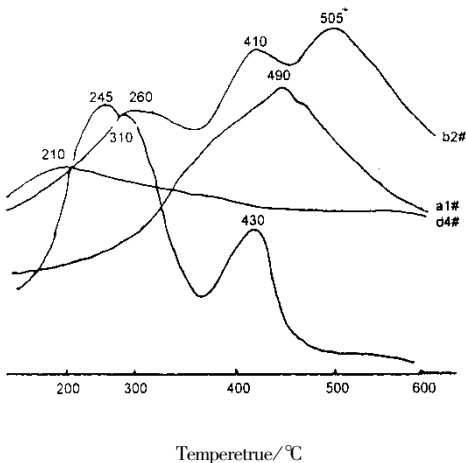


图 4 样品的 CO - TPD 谱图  
Fig.4 CO - TPD spectra of sample

尾气进行色谱分析, 程脱产物中有大量 CO<sub>2</sub> 存在。说明在吸附与程脱过程中 CO 与纳米晶表面活性中心发生了反应。

3.4.2 SO<sub>2</sub> - TPD 图 5 是 SO<sub>2</sub> 在各种样品的 TPD 图, 图中谱线与图 4 差异很大, 首先是纳米晶吸附的 SO<sub>2</sub> 在低温下全部脱附, 在谱图上不存在高温脱附区。在 2# 纳米晶的谱峰上 195℃ 出现一个大峰, 但在 50℃ 就开始脱附。3# 纳米晶在 110℃ 出现一个峰并有一个长长的脱尾。1# 纳米晶在 150℃ 只出现一个小峰。而原样在热脱中出现三个规则的峰: 110℃ 左右、260、480℃。从其吸附看四种样品对 SO<sub>2</sub> 都有较大的吸附量, 但从热脱附的 TPD 谱图中看到的都是低温下脱出的峰, 且脱出峰面积不大。其主要原因是在脱附过程中, 因固体硫的析出, 而使

脱出  $\text{SO}_2$  的量显得很少,反映在 TPD 图与前者比较显的非常小,脱出的温度最高只有  $195^\circ\text{C}$ ,说明  $\text{SO}_2$  在三种纳米晶上的吸附过程中,很快产生反应。其原因可能是,纳米晶表面颗粒太细,出现许多悬键,形成的活性基点多,当吸附  $\text{SO}_2$  后,即刻反应,因固体硫的析出,所以原样与纳米晶比较脱附出的气体较少。原样的颗粒大,与纳米晶的表面结构不同,因而显得惰性的多,所以原样的脱附峰出现三个规则的峰,并在  $480^\circ\text{C}$  出现一个峰值。

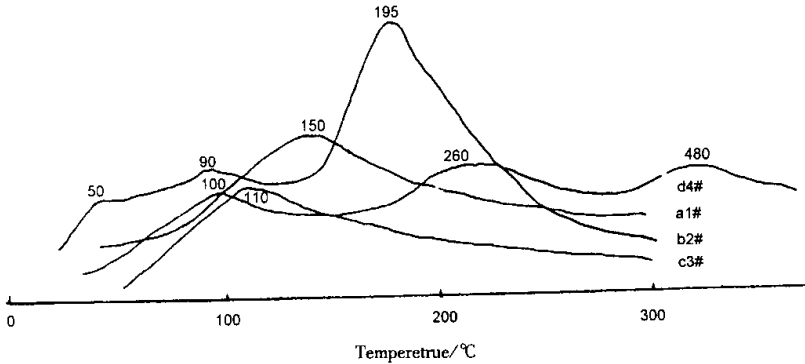


图 5 样品的  $\text{SO}_2$ -TPD 谱图

Fig.5  $\text{SO}_2$ -TPD spectra of sample

### 3.5 TPR 结果分析

用微米晶、纳米晶负载 Ni、Co、Mn 后进行程序升温还原性能的研究表明,微米晶与纳米晶负载 Ni、Co、Mn 后,随着粒度的不同,负载上的氧化物与载体的相互作用力不同,而表现出不同的峰温与峰面积,表明负载上 Ni、Co、Mn 对载体有结构效应,且随晶体表面结构的不同而表现出不同的  $\text{H}_2$  的消耗量。负载 Ni 的 TPR 图上最大还原峰温越高,说明催化剂上的 Ni 物种越难还原。因为由  $\text{Ni}^{2+}$  还原为  $\text{Ni}^0$  的过程中没有其他中间态,所以不同温度段的氢耗峰可以归属为不同状态 Ni 的还原。一般来说,纳米粒子相对大颗粒材料而言,其所处化物处于高分散无定形态。据报道<sup>[4]</sup>,Ni 的分散状态:  $430\text{--}630^\circ\text{C}$  的还原峰归属为高分散无定性表面  $\text{Ni}^{2+}$  的还原,这是一种八面体配位的 Ni,称为  $\text{NiO}(\alpha)$ 。  $770^\circ\text{C}$  左右的还原峰归属为一种表面  $\text{NiO}$  称为  $\text{NiO}(\beta)$ ,它们之间还原能力的不同是由于 Ni 与载体间相互作用强度不同引起的。  $870^\circ\text{C}$  左右的还原峰被认为是一种稀释的  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  相的还原,并且这一新相存在于载体中,而不是载体表面。从负载 Ni 的图 6 TPR 峰谱中看到,微米晶与纳米晶还原谱峰温在  $600^\circ\text{C}$  左右,3# 纳米晶峰温处于最低  $590^\circ\text{C}$ ,1# 纳米晶最高峰  $650^\circ\text{C}$ ,证明了 Ni 的氧化物在小颗粒晶体的表面上呈高度分散状态,使得还原温度降低,易还原。而负载在大颗粒  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  上 Ni 的氧化物峰温在  $830^\circ\text{C}$ 。说明颗粒小的纳米材料作为 NiO 载体时,可大幅度的降低反应温度。

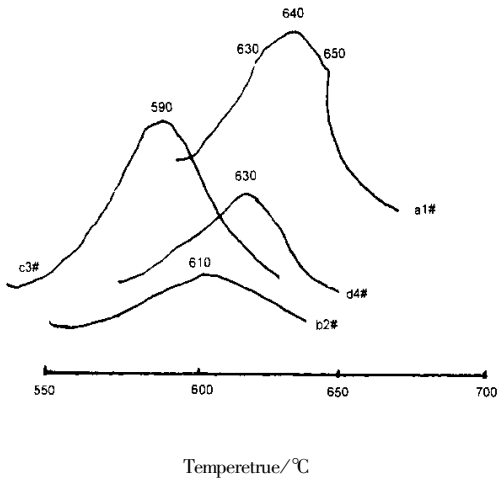


图 6 NiO 在不同样品上的 TPR 谱图

Fig.6 TPR spectras of NiO on different samples

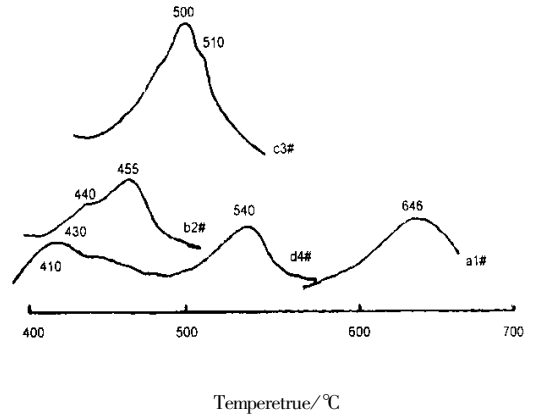


图 7 Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 在不同样品上的 TPR 谱图

Fig.7 TPR spectras of Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> on different samples

负载 Mn 的图 7 TPR 峰谱上可看到, Mn 在纳米晶的峰温高于微米晶<sup>[5]</sup>; Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 在通常的情况下只能还原到 MnO。1# 纳米晶还原峰温最高 646℃, 且耗氢的峰面积大, 说明锰的氧化物与 1# 纳米晶表面相互作用力加强, 使得氧化物在载体上脱附时, 峰温增大, 耗氢量增大。2#、3# 纳米晶的峰温在 500℃ 左右, 而颗粒稍大点的原矿样, 在 410、430、455℃ 出现 3 个峰面积相差不大。从以上还原的峰温看, 负载在大颗粒上 Mn 的氧化物比负载在小颗粒上的更易还原。负载 Co 的图 8 TPR 谱图上原矿样出现的峰值最大, 峰温最低。说明 Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 在颗粒较大的表面上, 分散的较好, 易还原。纳米晶粒度变小, 引起表面结构的变化, 对 TPR 谱的影响很大。除低温峰向高温移动外, 在谱图上还可以看到, 2#、3# 纳米晶在 575-690℃ 出现 3 个峰, 且 3# 纳

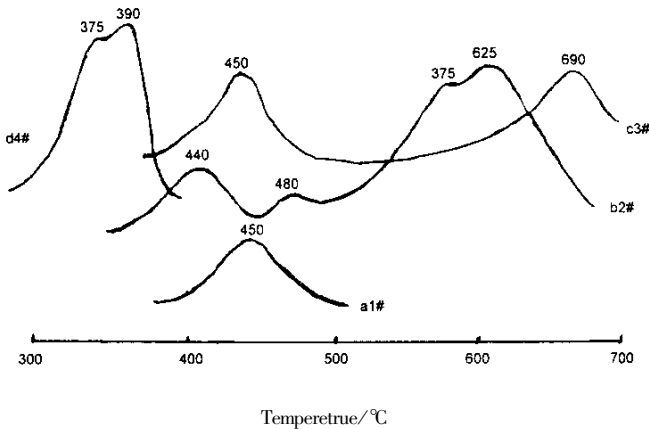


图 8 Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 在不同样品上的 TPR 谱图

Fig.8 TPR spectras of Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub> on different samples

米晶在高温区峰面积很大。有报道<sup>[6]</sup>, Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 在 500-600℃ 内就可被还原, 可是它只能从高价变成低价态氧化物, 从 TPR 谱峰推断其耗氢量并不大, 只有部分氧化物被还原。Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 在高温下也能被还原成 Co, 但因为氧化物和载体的相互作用而形成固溶体, 使它们还原困难。3# 纳米

晶高温的峰温在 690℃, 2# 纳米晶高温峰温 625℃, 而微米级原样上, 峰温只有 390℃, 高温峰可能是  $\text{Co}_x\text{O}_y$  与纳米晶载体作用较强部分的还原物种。采用复合氧化物载体有利于氧化物与载体结合, 使得催化剂更加稳定。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Alksayl A, Dabbs D M. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**( 1 ): 556  
 [ 2 ] Karch J, Birringer R, Gleiter H. *Nature*, 1987, **330**( 48 ): 556  
 [ 3 ] Zhang Yixian( 张一先 ), Zhu Hongger( 朱洪根 ), Zhang Zheru( 张哲如 ), et al. . *J. Chin. Ceramic Soc.*, ( 硅酸盐通报 ), 1994, **13**( 3 ): 7  
 [ 4 ] Zhang Yuhong( 张玉红 ), Xong Guoxing( 熊国兴 ), Sheng Shishan( 盛世善 ), et al. . *Acta Physico - Chimica Sinica* ( 物理化学学报 ), 1999, **15**( 8 ): 735  
 [ 5 ] Cao Zhongliang, Wang Zhenyuen. *Inorganic Chemistry Reaction Equation Handbook*( 无机化学反应手册 ), Hunan Scientific Technique Press( 湖南科学技术出版社 ), Changsha( 长沙 ), 1982 : 353, 372  
 [ 6 ] Liang Zhencheng, Qin Yongning, Liao Qiaoli. *Chemical Industry and Engineering*, 1985, **2**( 3 ): 65

## Preparation, Characterization and Properties of Major Phases Mullite Composite Nanocrystals

Wang Yinye<sup>a, b\*</sup>, Ma Zhi<sup>b</sup>, Qin Yongning<sup>b</sup>,

( a. Tianjin Urban Construction College, Tianjin 300072 )

( b. Institute of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072 )

**Abstract** Major phases mullites prepared by hydrothermal crystallization method with kaolinite as raw material, were composite nanocrystals. The matter phases, grain size and thermal stability of composite nanocrystals made in different condition were characterized by XRD, TEM, BET and TG - DTA. Major phases nanocrystals were studied in Temperature Programmed Desorption of CO, SO<sub>2</sub>, and supported Ni, Co, and Mn were measured in Temperature Programmed Reduction( TPR ). The CO<sub>2</sub> and solid sulfur were found in adsorption products. It was showed that adsorbates have changed on the surface of the nanocrystals. Due to different particle sizes of micro - metre scales crystals and nanocrystals of the supported Ni, Co and Mn, peak temperature and area differed along with the different interaction between supported oxides and the support. It was showed that there was structural effect between the supported oxides of Ni, Co, Mn and the supporter. Moreover, structural difference in the surface of crystals led to different consumption of H<sub>2</sub>.

**Key words** Composite nanocrystals, Mullite, Thermal stability, Hydrothermal crystallization method

\* To whom correspondence should be addressed, Email address : wangyinye@263.net