

水滑石焙烧产物-镁铝复合氧化物表面性质的反相气相色谱研究

倪哲明* 邢方方 夏盛杰 潘国祥 张峰
(浙江工业大学化学工程与材料学院, 杭州 310032)

摘要: 用共沉淀法制备的镁铝水滑石(Mg/Al 物质的量比为 3), 经一定温度焙烧后, 得到“笼”状结构的复合氧化物, 并采用反相气相色谱法(IGC)对复合氧化物和混合氧化物(氧化镁和氧化铝)的表面性质进行了研究。实验测得一系列探针分子在复合氧化物和混合氧化物上的保留时间, 可计算出其吸附热力学函数(吸附自由能(G^\ominus), 吸附焓(H^\ominus), 吸附熵(S^\ominus)), 表面能色散组分(σ^d)及复合氧化物的表面酸碱参数(K_A , K_B), 并探讨了探针分子在复合氧化物上的吸附机理。结果表明, 探针分子进入复合氧化物的“笼”状结构后, 可以减小温度对探针分子吸附过程的影响。此外, 计算出复合氧化物的表面酸碱参数 $K_A=3.21$ 及 $K_B=21.02$, 定量地表明镁铝复合氧化物是一种两性偏碱的材料。

关键词: 反相气相色谱法; 吸附热力学参数; 表面酸碱性质; 复合氧化物

中图分类号: O614.2; O614.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2008)03-0446-05

Surface Characterization of Calcined Hydrotalcite by Inverse Gas Chromatography

NI Zhe-Ming* XING Fang-Fang XIA Sheng-Jie PAN Guo-Xiang ZHANG Feng
(College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032)

Abstract: Magnesium-aluminum hydrotalcite compound with Mg/Al ratio of 3 was synthesized by coprecipitation. Inverse gas chromatography (IGC) was applied to characterize the surface properties of calcined hydrotalcite and the mixture of magnesium oxide and aluminum oxide. The adsorption thermodynamic parameters (free energy of adsorption (G^\ominus), the standard enthalpy (H^\ominus) and entropy (S^\ominus)), the dispersive component of the surface energy (σ^d) and the acid-basic properties of calcined hydrotalcite were estimated by using the retention time of different non-polar and polar probes. Then the adsorbed mechanism of probe adsorbed on calcined hydrotalcite was also studied. The result shows that probes are adsorbed into the structure like “cage” of calcined hydrotalcite, and this structure could protect the adsorption of probes from temperature. In addition, the Lewis acidic number K_A is 3.21, and the basic number K_B is 21.02, respectively. The results quantitatively show that calcined hydrotalcite is amphoteric and predominantly basic material.

Key words: inverse gas chromatography; adsorption thermodynamic parameters; acid-base surface characteristics; calcined hydrotalcite

水滑石(Hydrotalcite, 简称 HT)是一类具有层状微孔结构的阴离子粘土, 分子式为 $Mg_3Al_2(OH)_6CO_3 \cdot 4H_2O$, 由于其特殊的层状结构, 在一定条件下焙烧得到具有较大比表面积的复合氧化物。这种复合氧化物作为催化剂或载体在催化领域有着广泛的应用前景^[1-5], 因此, 关于水滑石及其复合氧化物的表

面酸碱性的研究也备受关注^[6,7]。

有文献^[8]研究表明: 水滑石经焙烧后, 铝在层状结构中的配位环境由六配位转变为六配位、四配位共存的环境, 这表明复合氧化物仍以层状结构为主, 仅为层板上的部分金属元素的化学环境发生变化, 我们将复合氧化物的这种结构称为“笼”状结

收稿日期: 2007-11-12。收修改稿日期: 2008-01-04。

浙江省自然科学基金(No.Y406069)资助项目。

* 通讯联系人。E-mail: jchx@zjut.edu.cn

第一作者: 倪哲明, 女, 50 岁, 教授, 博士; 研究方向: 无机功能材料。

构。基于复合氧化物的特殊结构及其物理化学性质,在一定条件下有机分子进入复合氧化物的“笼”状结构,可以减弱外界环境(温度、压强等)对有机分子的影响,我们称之为“笼内”效应。正是这种“笼内”效应,使得有机物插层到水滑石主体层板后,提高或改变了有机物的各种物化性质^[9,10]。本文采用反相气相色谱法(IGC)来研究水滑石的焙烧产物-复合氧化物的表面性质及探针分子与其表面的相互作用。

反相气相色谱法是将一系列已知性质的有机分子作为探针分子注入填充固定相的色谱柱中,根据探针分子在色谱柱上的保留行为,研究相应固体相的表面性质。关于反相气相色谱法对层状粘土材料的表面性质研究,一直都受国内外学者的关注^[11-13]。Bandosz等^[14]用烷烃和烯烃作为探针分子研究该类柱撑蒙脱石的表面性质,及金属聚阳离子对柱撑蒙脱石的影响。还将此方法应用于研究丙烯在云母上的表面聚合、碳化、高温反应^[15,16]及对表面改性斑脱土和高岭石的表面性质^[17]等。但利用IGC法系统研究水滑石表面性质的文章尚未见报道。

本工作用共沉淀法制备了水滑石焙烧产物-镁铝复合氧化物,用IGC法研究了镁铝复合氧化物和混合氧化物的表面性质。分别计算了镁铝复合氧化物和混合氧化物的基本吸附热力学函数及表面能色散组分,并研究了探针分子在镁铝复合氧化物上的吸附行为,用“笼内”效应阐述了吸附机理。此外,还定性和定量地说明了镁铝复合氧化物的表面酸碱性质。

1 实验部分

1.1 材料制备与预处理

1.1.1 水滑石焙烧产物-镁铝复合氧化物的制备

采用双滴共沉淀法^[10],取0.15 mol $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、0.05 mol $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶于50 mL去离子水制成溶液A,再将0.35 mol NaOH、0.17 mol $NaCO_3$ 溶于70 mL去离子水制成溶液B,分别滴加到50 mL的去离子水中,保持1 drop·s⁻¹的滴加速度,恒温40℃,强烈搅拌,保持pH值在9~10之间,滴加完毕后继续搅拌30 min,于65℃晶化18 h,离心,打浆洗涤至中性,在450℃焙烧4 h,冷却,破碎,过60~80目筛(177~250 μm),保持干燥,备用。以下简称复合氧化物(记为C-HT)。

1.1.2 镁铝混合氧化物的制备与预处理

将氧化镁和氧化铝以物质的量之比为3:1的比例混合,在450℃焙烧4 h,冷却,破碎,过60~80目筛(177~250 μm),保持干燥,备用。以下称为混合氧化物(记为MO)。

1.2 表面性质测试方法

采用天美仪器公司生产的GC7890(II)型气相色谱仪,配以热导池检测器(TCD),所用的色谱柱为内径1.2 cm,长度10 cm的不锈钢柱,可填充固定相约0.8 g。

用丙酮清洗色谱柱,自然晾干后,分别填入镁铝复合氧化物和混合氧化物,在大的氮气流量下,于170℃老化1 h。设定所需柱温(130~150℃)、进样口温度(150℃)及检测器温度(120℃),以氮气为载气,保持流量为20±0.1 mL·min⁻¹不变,用微量进样器将0.2 μL的一系列探针分子注入汽化室内。采用N-2000通道色谱工作站收集色谱峰,并记录相应探针分子在镁铝复合氧化物和混合氧化物的保留时间。

所用的非极性探针分子有正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷;极性探针分子有苯、丙酮、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳,均为分析纯。

2 结果与讨论

2.1 吸附热力学

2.1.1 吸附自由能 G^\ominus

探针分子在复合氧化物表面的吸附自由能 G^\ominus 、吸附焓 H^\ominus 可由净保留体积 V_N 计算得到^[18]:

$$G^\ominus = -RT \ln \left(\frac{V_N P_0}{\pi_0 m S} \right) \quad (1)$$

$$H^\ominus = -R \frac{d \ln V_N}{d(1/T)} \quad (2)$$

式中,R为理想气体常数,m为柱中固定相的质量,S为固定相的比表面积, P_0 为标准状态(0.1 MPa)下探针分子的蒸气压, π_0 为固体表面的二维铺张压,标准参考状态下的 $\pi_0=0.338 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ^[19]。

实验测得一系列探针分子在复合氧化物上的保留体积 V_N ,由此计算出探针分子在复合氧化物表面的吸附自由能、吸附焓和吸附熵(表1)。由表1数据得到,探针分子在复合氧化物表面的吸附焓(H^\ominus)均小于零。正构烷烃在复合氧化物上的 $-G^\ominus$ 均随碳原子数的增加而减小,这表明随着碳链的增长,烷烃分子越难进入复合氧化物的“笼”状结构,越不容易被吸附。极性探针的 $-G^\ominus$ 值增加顺序为:四氯化碳<苯<氯仿<丙酮<二氯甲烷,这表明极

性探针在复合氧化物表面的吸附能力主要取决于探针的极化率(四氯化碳>苯>氯仿>丙酮>二甲甲烷),且极性探针的极化率越大,就越不容易被吸附。

表1 柱温130℃时所有探针在复合氧化物上的吸附热力学参数

Table 1 Thermodynamic parameters for the adsorption of probe molecules on HT at 130

Probe	$-H^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$G^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
C_6H_{14}	22.32	3.33	23.67
C_7H_{16}	18.21	4.87	20.17
C_8H_{18}	14.45	6.79	17.19
C_9H_{20}	11.15	9.32	14.90
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	8.58	11.84	13.35
CH_3COCH_3	18.53	9.26	22.26
C_6H_6	16.86	9.81	20.82
CH_2Cl_2	21.81	3.71	23.31
CHCl_3	19.19	5.79	21.52
CCl_4	17.28	4.59	19.13

2.1.2 吸附自由能增量 ΔG_{CH_2}

控制不同的柱温条件,采用 $\text{C}_5\sim\text{C}_9$ 系列正构烷烃为探针分子,对复合氧化物和混合氧化物进行 IGC 分析。正烷烃在固体表面的吸附自由能 G^\ominus ,都与正烷烃分子所含碳原子数之间有着良好的线性关系(图1)。因此,可以用烷烃同系物中每增加一个 $-\text{CH}_2-$ 对吸附过程热力学函数的贡献,即吸附自由能增量 ΔG_{CH_2} 作为特征参数来描述吸附过程。换言之,我们可以用来表征这一同系物探针分子与固定相的相互作用^[20]。

图1给出了复合氧化物和混合氧化物的 $RT \ln V_N - n_C$ 图,两者的 $RT \ln V_N$ 与 n_C 均呈良好的线性关系,直线斜率反映了吸附自由能的增量 ΔG_{CH_2}

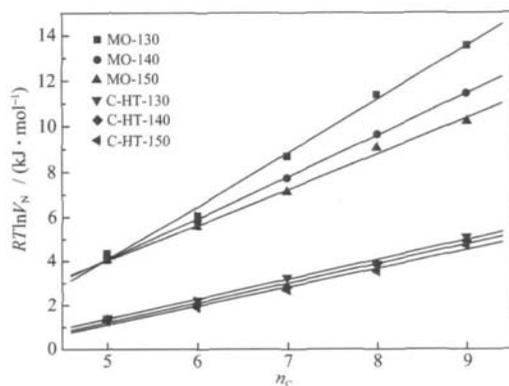


图1 复合氧化物和混合氧化物的 $RT \ln V_N$ 随正构烷烃所含碳原子数的变化

Fig.1 Plot of $RT \ln V_N$ (C-HT and MO) vs carbon number

的大小。从图中发现,混合氧化物的 ΔG_{CH_2} 值受温度影响较大,并随温度升高而降低;而复合氧化物的 ΔG_{CH_2} 值受温度影响很小,甚至不变。这是由于探针分子在混合氧化物上的吸附为物理吸附,故 ΔG_{CH_2} 值受温度影响很大,随温度的升高而降低。对于复合氧化物来说,大部分探针分子进入复合氧化物的“笼”状结构后,“笼内”效应大大减弱了温度变化对探针分子吸附的影响,故复合氧化物的 ΔG_{CH_2} 值受温度影响很小。

2.2 表面能色散组分 γ_s^d

表面能的色散组分 γ_s^d 是用来测定材料表面性质的一个重要参数,其计算式如下^[19]:

$$\gamma_s^d = \frac{1}{\gamma_{\text{CH}_2}} \cdot \left(\frac{-\Delta G_{\text{CH}_2}}{2N\alpha_{\text{CH}_2}} \right)^2 \quad (3)$$

N 为 Avogadro 常数, α_{CH_2} 为一个亚甲基基团的横截面积 (0.06 nm^2), γ_{CH_2} 为仅由 CH_2 基团组成固体的表面能,比如聚乙烯 ($35 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, 20°C)。

图2给出了复合氧化物和混合氧化物的表面能色散组分 γ_s^d 随柱温的变化。从图2可以看出,在所考察的温度范围内,复合氧化物和混合氧化物表面的 γ_s^d 值与温度呈现良好的线性关系。值得注意的是,混合氧化物的 γ_s^d 值受温度影响很大,随温度的升高而降低。这是由于温度升高导致探针分子和混合氧化物表面分子间距增大,色散作用力以分子间距的指数倍减弱,故混合氧化物的 γ_s^d 值随着温度的升高大幅度降低。相比之下,复合氧化物的 γ_s^d 值受温度影响较小,仅随温度的升高略有增加。在一定条件下探针分子进入复合氧化物的“笼”状结

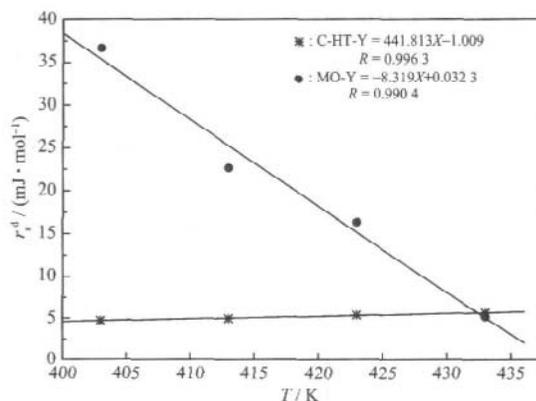


图2 复合氧化物与混合氧化物的表面能色散组分 γ_s^d 值随柱温变化

Fig.2 Variation of γ_s^d values between C-HT and probe molecules for different temperature, compared with mixed oxide

构, 基于这种结构的束缚, 探针分子与复合氧化物表面的色散作用力变化很小, 故复合氧化物的 s^D 值随温度升高略有升高。

2.3 复合氧化物的酸碱参数

酸碱作用自由能 ΔG^{sp} , 是定性地表征材料表面酸碱性质的一个重要参数, 可用探针分子的极化率计算得到^[21]。

$$-G^{\ominus} = RT \ln V_N + C = C P_D^{\text{sp}} P_{\text{DP}}^{\text{sp}} G^{\text{sp}} \quad (4)$$

式中, P_D 是摩尔极化率, 下标 P 和 S 分别代表探针分子和固定相, C 和 C 是与同一参比状态下有关的常数。

图 3 为 130 °C 时, 探针分子在复合氧化物表面自由能 (G^{\ominus}) 与探针分子的摩尔极化率 (P_{DP}) 的关系。由于正构烷烃探针和固定相间仅有色散作用力, 其吸附自由能值在一条直线上; 极性探针与固定相表面存在色散作用力和酸碱作用力, 故其吸附自由能点偏离了这一直线。线性回归求得正构烷烃探针分子的吸附自由能与其摩尔极化率的线性方程, 然后带入极性探针的摩尔极化率, 便可获得极性探针在复合氧化物表面的色散作用自由能, 结合极性探针的吸附自由能 G^{\ominus} , 就可得到极性探针在复合氧化物表面的酸碱作用自由能 G^{sp} 。

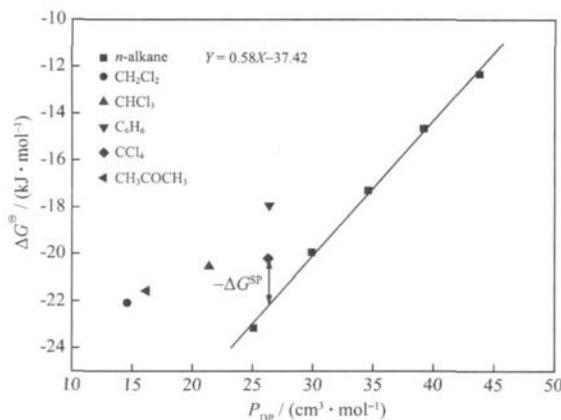


图 3 柱温 130 °C 下 $RT \ln V_N(C-HT)$ 随探针分子的摩尔极化率 P_{DP} 的变化

Fig.3 Plot of $RT \ln V_N$ vs P_{DP} at 130 °C

不同温度下复合氧化物和极性探针间的酸碱作用自由能 G^{sp} 在表 2 中给出。从表 2 可以看出, 供电子数目 (DN) 高的探针 (丙酮), 其 $-G^{\text{sp}}$ 值较高, 及弱碱性探针苯的 G^{sp} 值小于零, 这些数据表明复合氧化物表面有 L-酸性位参与; 而供电子数目低的探针 (二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳) 的 $-G^{\text{sp}}$ 值均较高, 也表明吸附过程中复合氧化物表面有 L-碱性位。所用探针的 G^{sp} 值均小于零, 表明复合氧化物表面既有 L-酸性位又有 L-碱性位。

表 2 极性探针在水滑石焙烧产物上的 H^{sp} 、 S^{sp} 和 G^{sp}

Table 2 H^{sp} , S^{sp} and G^{sp} values of polar probe molecules on C-HT

Polar probe	$-G^{\text{sp}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			$H^{\text{sp}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S^{\text{sp}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
	130	140	150		
CH_3COCH_3	6.49	5.77	5.57	25.12	-46.42
C_6H_6	2.01	1.60	1.45	13.34	-28.21
CH_2Cl_2	6.89	5.61	5.18	41.50	-81.19
CHCl_3	4.51	3.62	3.47	25.60	-52.60
CCl_4	4.24	3.24	2.81	19.84	-38.88

极性探针在复合氧化物的酸碱作用吸附焓吸附 (H^{sp}) 和 (S^{sp}), 可通过 $-G^{\text{sp}}/T$ 值对 $1/T$ 作图所得直线的斜率和截距计算得到 (数据在表 2 中给出)。

H^{sp} 是计算固定表面酸性参数 K_A 和碱性参数 K_D 的基础, 关系式为:

$$-\frac{\Delta H^{\text{sp}}}{AN^*} = K_A \frac{DN}{AN^*} + K_D \quad (5)$$

式中, DN 和 AN^* 分别为探针分子的供电子数目和接受电子数目。对于极性分子, 参数 K_A 和 K_D 值反映了固体表面接受电子和供电子的能力。根据 $-H^{\text{sp}}/AN^* \sim DN/AN^*$ 作出一条直线, 其斜率为 K_A , 截距为 K_D (图 4)。根据图 4, 计算出复合氧化物表面

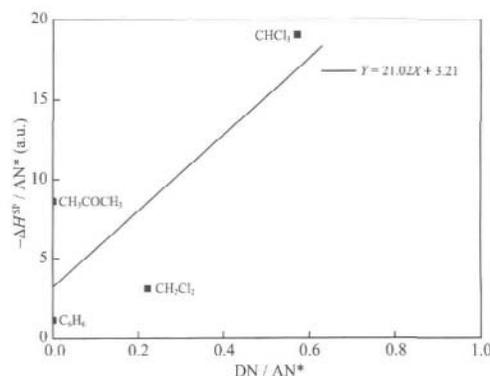


图 4 水滑石焙烧产物的 $-\Delta H^{\text{sp}}/AN^*$ 随正构烷烃的 DN/AN^* 值的变化

Fig.4 Plot of $-\Delta H^{\text{sp}}/AN^*$ of C-HT vs DN/AN^*

表3 所用探针分子的性质
Table 3 Characteristics of probe molecules

	$P_{DP}/(\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	$DN/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$AN^*/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
C_2H_{12}	25.1	—	—
C_6H_{14}	29.9	—	—
C_7H_{16}	34.6	—	—
C_8H_{18}	39.2	—	—
C_9H_{20}	43.8	—	—
CH_3COCH_3	16.2	71.4	10.5
C_6H_6	26.3	0.4	0.7
CH_2Cl_2	14.6	3.0	13.5
CHCl_3	21.4	0.0	22.7
CCl_4	26.4	0.0	2.3

的酸性参数 $K_A=3.21$ 和碱性参数 $K_D=21.02$ 。

尽管复合氧化物表面即有 L-酸性位又有 L-碱性位,但其表面酸碱性仍取决于 K_D/K_A , 表面的总酸碱性可用 K_A+K_D 表示。计算数据: $K_D/K_A=6.86$, $K_A+K_D=24.23$, 这表明镁铝复合氧化物是一种两性偏碱的材料,这与 Kirma 等^[22]采用 CO_2 -TPD 分析得到的结果是一致的。

3 结论

本工作以 C_5 ~ C_9 系列的正构烷烃为探针分子,在不同柱温下对镁铝复合氧化物和混合氧化物进行了 IGC 分析。结果表明,混合氧化物对探针分子的吸附为物理吸附,温度升高不利于探针分子的吸附,故其 ΔG_{CH_2} 和 s^d 值受温度影响很大,并随温度升高而降低。复合氧化物的吸附自由能增量 ΔG_{CH_2} 几乎不随温度而改变,其 s^d 值随温度的升高略有增加,这是由于探针分子进入复合氧化物的层间,受“笼内”效应的影响,其吸附自由能增量 ΔG_{CH_2} 和 s^d 值受温度影响很小。

以极性探针分子二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、苯、丙酮进行 IGC 分析。极性探针的酸碱作用能 G^{sp} 值均小于零,定性地表明复合氧化物表面既有 L-酸性位又有 L-碱性位。计算得到的酸性参数 $K_A=3.21$ 及碱性参数 $K_D=21.02$,则定量地表明水滑石焙烧产物-复合氧化物是一种两性偏碱的材料。

参考文献:

[1] Albertazzi S, Basile F, Benito P, et al. *Catalysis Today*, 2007,

128(3~4):258~263

- [2] Obaloval L, Pacultova K, Balabanova J, et al. *Catalysis Today*, 2007,119(1~4):233~238
- [3] Wang Z P, Shangguan W F, Su J X, et al. *Catal. Lett.*, 2006, 112(3~4):149~154
- [4] Kannan S. *Catalysis Surveys From Asia*, 2006,10(3~4):117~137
- [5] Campanati M, Franceschini S, Piccolo O, et al. *Catal. Commun.*, 2004,5(3):145~150
- [6] LIU Bing-Zhang(刘炳华), ZHANG Hui-Liang(张惠良), SHEN Jian-Yi(沈俭一). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, 2005,21(1):43~50
- [7] LI Da-Tang(李大塘), GUO Jun(郭军), SHEN Jian-Yi(沈俭一), et al. *Acta Phys. Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, 2000,13(2):220~226
- [8] Hamdi B, Kessaissia Z, Donnet J B, et al. *Ann. Chem. Sci. Mater.*, 1999,24:63~73
- [9] NI Zhe-Ming(倪哲明), XIA Sheng-Jie(夏盛杰), WANG Li-Geng(王力耕), et al. *Chem. J. Chinese. Univ. (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, 2007,28(7):1214~1219
- [10] LI Dan(李丹), NI Zhe-Ming(倪哲明), WANG Li-Geng(王力耕). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, 2006, 22(9):1573~1578
- [11] Shen J Y, Kobe J M, Chen Y, et al. *Langmuir.*, 1994,10(10): 3902~3908
- [12] Senlin T, Lizhong Z, Yao S. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38:489~495
- [13] Gareth J P, Deeba M A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003,5: 5552~5557
- [14] Uhlmann P, Schneider S. *Journal of Chromatography A*, 2002,969(1~2):73~80
- [15] Bandoz T J, Jagiello J, Amankwah K A G, et al. *Clay Miner.*, 1992,27:435~444
- [16] Bandoz T J, Jagiello J, Andersen B, et al. *Clay Miner*, 1992, 40:306~310
- [17] Bandoz T J, Jagiello J, Schwarz J A. *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, 1996,92:4631~4635
- [18] Askin A, Yazici D T. *Chromatographia*, 2005,61:625~631
- [19] De Boer J H. *The Dynamic Character of Adsorption*. London: Oxford University Press, 1953.115
- [20] DING Xiao-Chu(丁孝初), YUE Lin-Hai(岳林海), JIN Da-Lai(金达莱). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, 2005,21(6):779~884
- [21] Dong S, Brendle M, Donnet J B. *Chromatographia*, 1989,28 (9):469~472
- [22] Kirm I, Medina F, Rodriguez X, et al. *Appl. Catal. A General*, 2004,272:175~185