

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.12.024

新型托勃莫来石的结构与表征

潘珑^{1,2}, 陈建平², 李建民², 吕通建¹

(1. 辽宁大学化学学院, 沈阳 110036; 2. 山东得盛新材料科技有限公司, 济南 251401)

摘要:以粉煤灰为原料采用水热合成反应合成一种新型托勃莫来石,并且运用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、傅立叶变换红外光谱、热重/差示扫描量热等测试手段对新型托勃莫来石的元素组成与微观结构进行了表征。结果表明,新型托勃莫来石比表面积为 $867 \text{ m}^2/\text{g}$,总孔体积为 $0.52 \text{ cm}^3/\text{g}$,平均孔径为 2.34 nm ,微粒内部及表面呈蜂窝状孔隙发育,由纳米晶片堆砌成微米多孔状聚集体,是一种高孔隙率的多孔吸附材料。

关键词:托勃莫来石;水热合成;微观结构;高孔隙率;吸附

中图分类号: TQ132 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)12-0127-04

Structure and Characterization of Novel Tobermorite

Pan Long^{1,2}, Chen Jianping², Li Jianmin², Lyu Tongjian¹

(1. College of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036, China;

2. Shandong Desheng New Materials Technology Co., Ltd., Jinan 251401, China)

Abstract: Novel tobermorite were synthesized by hydrothermal method using fly ash as raw materials. The element composition and microstructures were characterized by XRD, SEM, FTIR, TG/DSC and other methods. The results show that the specific surface area of novel tobermorite is $867 \text{ m}^2/\text{g}$, the pore volume is $0.52 \text{ cm}^3/\text{g}$, and the average porediameter is 2.34 nm . The internal and surface of particles develop in honeycomb structure, the particles are micro sized aggregates made by nano-chips. The novel tobermorite is one kind of adsorption material with high porosity.

Keywords: tobermorite; hydrothermal synthesis; microstructures; high porosity; adsorption

粉煤灰是我国每年排放量最大的工业废弃物之一,并且排放量逐年增加,已造成严重的社会和环境问题^[1]。粉煤灰的主要化学组成为玻璃相二氧化硅、氧化铝,少量二氧化钛及微晶莫来石等^[2-3]。

我国的粉煤灰主要用于建筑工程领域,高附加值利用较少,主要包含氧化铝、漂珠、微珠等高附加值产物的提取约为总利用量的 5%,所以,研究粉煤灰高附加值利用途径和大用量的途径是近年来研究的热点问题^[4]。针对这一情况笔者所在公司自主研发的利用粉煤灰固体废物为原料,通过水热合成反应工艺合成了具有蜂窝状微孔结构并含有特征结构水的托勃莫来石,其化学简式为 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,其具有高白度、低磨耗值、高吸水吸油值、高孔隙结构、高比表面积等特性,在造纸、VOC 气体吸附、塑料/橡胶的填充补强、用作吸附材料吸附水中重金属离子及有机物等领域具有巨大的潜在应用价值。

1 实验部分

1.1 主要原材料

粉煤灰:某电厂,化学成分如表 1 所示,主要成

分为 SiO_2 和 Al_2O_3 ;

表 1 粉煤灰化学组成

								%
SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	Fe_2O_3	SO_3	TiO_2	MgO	K_2O
45.16	25.13	9.21	1.67	6.43	4.38	0.92	5.83	1.27

Ca(OH)_2 :分析纯,沧州广源化工有限公司;

无水乙醇、溴化钾:分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心。

1.2 主要仪器及设备

扫描电子显微镜 (SEM): SU8000 型,日本日立公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪: D8 Advance 型,德国 Bruker AXS 公司;

热重/差示扫描量热 (TG/DSC) 同步分析仪: TGA/DSC 3+ 型,梅特勒-托利多集团;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: IS-10 型,美国 Nicolet 公司;

比表面积和孔隙分析仪: ASAP2020,美国麦克仪器公司。

联系人: 吕通建,教授,主要从事塑料改性及其应用研究

收稿日期: 2016-09-11

1.3 托勃莫来石制备

将粉煤灰与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 按照 SiO_2 与 CaO 物质的量之比为 1:1.3 制成料浆,控制液固比为 25~30 mL/g;将料浆加入高压反应釜中,以 300 r/min 的转速在 220℃ 下反应 10 h;反应完成后,待温度自然冷却至 100℃ 以下,用真空抽滤机进行固液分离,然后将滤渣充分洗涤、烘干、磨成细粉。

1.4 性能测试

XRD 分析: 对托勃莫来石进行物相分析。测试条件: Cu 靶 (K_α , $\lambda=0.15418$ nm),管电压为 40 kV,管电流为 30 mA,扫描 2θ 为 $5^\circ\sim 70^\circ$,扫描速度为 $6^\circ/\text{min}$ 。

SEM 分析: 取样品 1 g 溶于 20 mL 乙醇中超声分散 30 min,然后将悬浮液滴在硅片上,晾干后粘贴于样品台上,在样品的表面进行真空喷金后放入样品仓中进行观察,拍摄照片并进行分析。测试电压 20 keV,扫描时间 10 s。

FTIR 分析: 采用压片法进行检测,将托勃莫来石与 KBr 按质量比 1:100 进行充分研磨混匀,干燥后压成均匀透明的薄片后进行分析。

孔隙结构与比表面积分析: 采用低温氮吸附法测定托勃莫来石样品的氮气吸附-脱附等温曲线。先将样品在 105℃ 下真空脱气 4 h 以除去杂质气体,然后将样品放入分析站中,在液氮温度 77.3 K 和相对压力 0.001~0.999 范围内进行等温吸附-脱附,得到样品的吸附-脱附等温线数据。

TG/DSC 分析: 将托勃莫来石样品放在氧化铝坩锅中,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度在流量为 30 mL/min 的氩气气氛中从 200℃ 升到 900℃。

2 结果与讨论

2.1 物理性能

表 1 为托勃莫来石的物理性能。

表 1 托勃莫来石的物理性能

项目	指标
真密度 / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.1~1.3
堆积密度 / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	0.26~0.35
沉降体积 / [$\text{mL}\cdot(10\text{ g})^{-1}$]	4~4.6
平均粒径 / μm	17~18
吸油值 / [$\text{g}\cdot(100\text{ g})^{-1}$]	257
pH 值	7.8~11
磨耗值 / mg (2000 次)	2~6
白度 / %	90~95

由表 1 可以看出,托勃莫来石具有较高吸油值,说明其具有一定吸附性能,同时其真密度和堆积密度都较小,有利于塑料制品的轻量化,而且托勃莫来

石的磨耗值极低,对加工设备的损耗也较目前常用的碳酸钙等矿物材料低。

2.2 XRD 分析

托勃莫来石 XRD 图谱如图 1 所示。

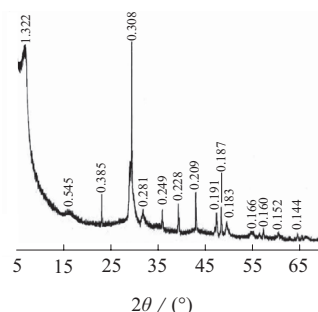


图 1 托勃莫来石的 XRD 图谱

由图 1 可以看出,合成的托勃莫来石在 1.322, 0.545, 0.385, 0.308, 0.281, 0.249, 0.228, 0.209, 0.191, 0.187, 0.183, 0.166, 0.160, 0.152 nm 及 0.144 nm 等处出现较强衍射峰。检索 XRD 粉末衍射标准卡片 PDF2-2004 中 (06-0013) 和 (02-0629) 发现,在 1.322 nm (002), 0.545 nm (101), 0.307 nm (110), 0.281 nm (200) 及 0.166 nm (312) 等处的衍射峰为托勃莫来石的特征衍射峰,在 0.249, 0.228, 0.191, 0.183, 0.160 nm 及 0.144 nm 等处的衍射峰为方解石的特征衍射峰,由此可说明新合成的托勃莫来石是一种新型硅酸钙,其晶体结构与托勃莫来石相似,是一种 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 层充填在两层硅氧四面体层中形成“三明治”式的结构^[5-6],合成托勃莫来石因其在 1.322 nm 即 13.22 Å 处衍射峰较为弥散,与托勃莫来石的峰值有所差异,此外还含有别的干扰峰,故将其命名为“13Å 托勃莫来石”。

2.3 SEM 分析

托勃莫来石的 SEM 照片如图 2 所示。

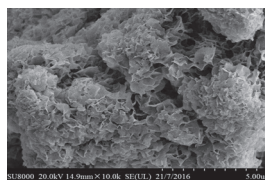


图 2 托勃莫来石微观形态结构图

由图 2 可以看出,托勃莫来石微粒内部及表面呈蜂窝状孔隙发育,由纳米晶片堆砌成微米多孔状聚集体,片状矿物发育参差不齐,晶面普遍发生弯曲,晶体厚度较小,片状矿物结构的厚度为纳米级,因此合成托勃莫来石是一种具有蓬松、高孔隙率的多孔性材料^[7-8]。

在图1的XRD图谱中,托勃莫来石在1.322 nm处的衍射峰较为弥散,说明合成托勃莫来石晶体不完整,晶粒较小,结晶程度较差;这一点在图2的SEM照片上也可以看出,主要表现为晶体主要由厚度极小的片层状物组成,没有出现大尺寸的晶体颗粒。

2.4 FTIR 分析

托勃莫来石的FTIR谱图如图3所示。

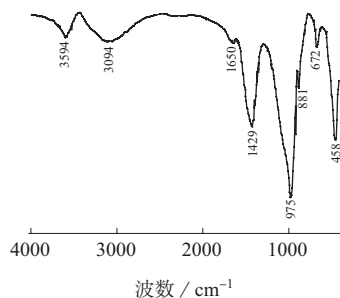


图3 托勃莫来石的FTIR谱图

由图3可知,托勃莫来石的FTIR图谱与XRD图谱显示的结果基本一致,其中在3594,975,672,468 cm^{-1} 等处为托勃莫来石的特征吸收峰,3594 cm^{-1} 为托勃莫来石 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 层中羟基的伸缩振动峰,3094 cm^{-1} 处的宽缓吸收峰可能与托勃莫来石的层间水或样品吸附水有关,1650 cm^{-1} 处的吸收峰由托勃莫来石层间与 Ca^{2+} 的配位水或样品吸附水的弯曲振动导致,在1429,881 cm^{-1} 处的吸收峰与方解石中碳酸根离子的面内弯曲振动、面外弯曲振动和不对称伸缩振动有关,在1100~900 cm^{-1} 处的吸收带属于托勃莫来石中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的对称伸缩振动以及 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的反对称伸缩振动,672 cm^{-1} 处吸收峰由 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的弯曲振动产生,而在458 cm^{-1} 等处的吸收峰为硅氧链的变形振动、钙离子的振动导致的^[9-11]。

2.5 托勃莫来石孔径结构

托勃莫来石的低温氮气吸附-脱附等温曲线如图4所示。

由图4可知,根据IUPAC(国际纯粹与应用化学联合会)的分类,该样品曲线与IV型吸附-脱附等温曲线类似,整体呈“S”型,由曲线类型可以大致判别样品属于介孔材料。整个吸附过程开始是单分子层吸附,然后是多分子层吸附,随着压力的升高,依次从小孔道至大孔道发生毛细凝聚现象,而在脱附过程中,毛细现象的解除是从大孔道至小孔道依次发生的,由于单层吸附是可逆的,多层吸附是不

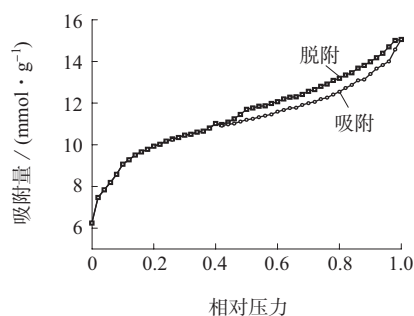


图4 托勃莫来石的 N_2 吸附-脱附等温曲线

可逆的,则孔中的毛细冷凝-脱附是不可逆的,因而出现了吸附、脱附等温线不完全重合,出现“迟滞效应”,在图中表现为形成迟滞回线,IUPAC将迟滞回线分为四类,该回线属于H4型,表明托勃莫来石主要是由一些类似层状结构产生的吸附孔,孔结构与尺寸较为均匀。

托勃莫来石的孔体积是根据在77.3 K液氮温度和相对压力约为1时其孔由于毛细凝聚作用会被液化的氮气充满,此时测量的吸附量作为样品的总孔体积,约为0.52 cm^3/g ,在相对压力为0.05~0.35之间选取多点对BET方程进行线性回归得到样品的比表面积为867 m^2/g ,平均孔径为2.34 nm。

2.6 TG/DSC 分析

托勃莫来石的DSC与TG曲线分别如图5、图6所示。

从图5可以看出,托勃莫来石的DSC曲线有两个吸热峰,一个较为宽泛的吸热峰在60~300℃之间,峰值为78℃,另一个较弱的吸热峰在680~730℃之间,峰值为710℃,在773.8℃时有一个较为尖锐的放热峰。计算图6中托勃莫来石不同温度区间的失重得到,在60~300℃之间的失重为19.14%,300~600℃之间的失重为1.05%,600~800℃之间的失重为2.33%,800℃以后托勃莫来石的质量基本不发生变化^[12-14]。

在加热初期,DSC曲线呈现出较大的吸热峰并在TG曲线上出现失重现象,这是由于初期吸附水的失去和100℃以后以水分形式存在的层间水的脱去导致的,层间水的失去在300℃时基本结束,在300~600℃范围内发生1.05%的质量损失并在DSC曲线上出现较弱的吸热峰,由文献[15]可知, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在480℃附近会脱去结构水,因此在300~600℃范围内的质量损失是由 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 脱水引起的,而在710℃时出现的吸热和失重是由于托勃莫来石

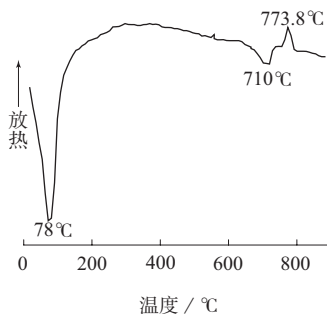


图5 托勃莫来石的DSC曲线

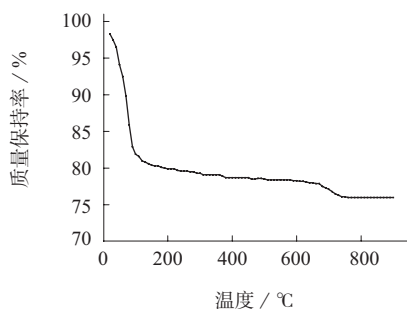


图6 托勃莫来石的TG曲线

内部失去羟基导致的,在773.8℃下托勃莫来石出现1个尖锐的放热峰但质量并没发生变化。这可能是由于托勃莫来石在高温下发生晶型转变转化为新的矿物相所致。

3 结论

(1) XRD图谱分析结果表明,新合成的托勃莫来石是一种新型硅酸钙,是由 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 层充填在两层硅氧四面体层中形成的“三明治”式结构,从SEM照片可以看出,微粒内部及表面呈蜂窝状孔隙发育,由纳米晶片堆砌成微米多孔状聚集体,因此托勃莫来石是一种具有蓬松、高孔隙率的多孔性材料。FTIR图谱中显示出硅氧链的特征峰、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 层中羟基的伸缩振动峰、层间水与吸附水的吸收峰以及方解石的特征吸收峰,与XRD图谱显示的结果较为吻合。

(2) 对托勃莫来石进行吸附、脱附等温实验,比表面积选用BET模型,托勃莫来石比表面积为 $867 \text{ m}^2/\text{g}$,总孔体积 $0.52 \text{ cm}^3/\text{g}$,平均孔径 2.34 nm ,孔结构与尺寸分布较为均匀。

(3) DSC/TG分析结果表明,托勃莫来石在 100°C 时其层间水开始脱去,在 300°C 时其脱水基本结束,在 $300 \sim 600^\circ\text{C}$ 范围内发生1.05%的质量损失并伴有较弱的吸热峰是由 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 脱水引起的,在 710°C 时托勃莫来石内部失去羟基,在 773.8°C 时托勃莫来石可能在高温下发生晶型转变转化为新的

矿物相。

参考文献

- [1] 杨利香,施钟毅. “十一五”我国粉煤灰综合利用成效及其未来技术方向和发展趋势[J]. 粉煤灰,2012,24(4):4-9.
Yang Lixiang, Shi Zhongyi. “Eleventh five” fly ash comprehensive utilization achievements, future technology orientation and development tendency in our country[J]. Coal Ash,2012,24(4):4-9.
- [2] 黄谦. 国内外粉煤灰综合利用现状及发展前景分析[J]. 中国井矿盐,2011,42(4):41-43.
Huang Qian. Analysis of development prospects and status quo of comprehensive utilization of fly ash at home and abroad[J]. China Well and Rock Salt,2011,42(4):41-43.
- [3] 姚树玉,王宗峰,韩野,等. 粉煤灰微晶玻璃相的结构分析及其晶体化学式的确定[J]. 材料热处理学报,2013,34(6):30-33.
Yao Shuyu, Wang Zongfeng, Han Ye, et al. Structure and crystallographical formula of coal fly-ash glass-ceramics[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment,2013,34(6):30-33.
- [4] Tehsiwn W, Maochieh C, Ran H. Characteristics of CFBC fly ash and properties of cement-based composites with CFBC fly ash and coal-fired fly ash[J]. Construction and Building Materials,2014,66:172-180.
- [5] 周洪福,孙俊民,何路东,等. 高密度聚乙烯/硅酸钙复合材料的制备与性能研究[J]. 工程塑料应用,2014,42(10):89-92.
Zhou Hongfu, Sun Junmin, He Ludong, et al. Preparation and property of high density polyethylene / CaSiO_3 composites[J]. Engineering Plastics Application,2014,42(10):89-92.
- [6] 胡彪,崔崇,崔晓昱,等. 725°C 煅烧后托勃莫来石的结构和表面形貌变化[J]. 硅酸盐学报,2015,43(2):237-240.
Hu Biao, Cui Chong, Cui Xiaoyu, et al. Structure and morphology transition of tobermorite after calcined at 725°C [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society,2015,43(2):237-240.
- [7] Jae E O, Simon M C, Hans-Rudolf W, et al. Experimental determination of bulk modulus of $14\text{\AA}$ tobermorite using high pressure synchrotron X-ray diffraction[J]. Cement and Concrete Research,2012,42(2):397-403.
- [8] Hirotaka M, Kazuki A, Emile H I. Hydrothermal synthesis of aluminum substituted tobermorite by using various crystal phases of alumina[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan,2011,119(1139):375-377.
- [9] 赵文俞,张清杰,彭长琪. 硅灰石分子结构的FTIR谱[J]. 硅酸盐学报,2006,34(9):1137-1139.
Zhao Wenyu, Zhang Qingjie, Peng Changqi. FTIR Spectra for Molecular structure of wollastonite[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society,2006,34(9):1137-1139.

(下转第144页)

Carlo 方法对这些共混体系界面性质的研究发现,增容剂的链段长度、各组分含量、结晶性等参数均会在很大程度上影响共混体系的界面性质。与常规方法相比, Monte Carlo 方法对共混界面性质的研究过程大大简化,并且降低了研究成本和研究周期,并且在类似的复杂物理过程的研究中应用前景较为广泛。

参考文献

- [1] Hart J M, et al. *Macromolecules*, 2016, 49 (4):1 434–1 443.
- [2] Isarov S A, et al. *Biomacromolecules*, 2016, 17 (2):641–648.
- [3] Zhang Xiaojuan, et al. *Macromolecules Rapid Communication*, 2016, 37(16):1 311–1 317.
- [4] Moatsou D, et al. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2016, 54(9):1 236–1 242.
- [5] Cao E, et al. *Polymer Chemistry*, 2016, 7(15):2 751–2 758.
- [6] Ma Shenhao, et al. *Polymer Chemistry*, 2016, 7(21):3 520–3 529.
- [7] Deng Shengwei, et al. *Rsc Advances*, 2016, 6(48):41 734–41 742.
- [8] Sim L N, et al. *Solid State Ionics*, 2016, 291:26–32.
- [9] Naffakh M, et al. *Rsc Advances*, 2016, 6(46):40 033–40 044.
- [10] Gong Tao, et al. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2016, 819:237–241.
- [11] Sangeetha V, et al. *Materials Today Proceedings*, 2016, 3(6):2 169–2 177.
- [12] Parpaite T, et al. *Polymer*, 2016, 90:34–44.
- [13] Lombeck F, et al. *Acs Nano*, 2016, 10(8):8 087–8 096.
- [14] Fortelný I, et al. *Macromolecular Symposia*, 2016, 362(1):152–155.
- [15] Mahjub A. *Rsc Advances*, 2016, 6(54):48 973–48 984.
- [16] Pinto O A, et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(21):14 610–14 618.
- [17] Růžicka Š, et al. *European Physical Journal E*, 2015, 38(6):1–12.
- [18] Shao Jing, et al. *Macromolecular Research*, 2015, 23(11):1–9.
- [19] Zhurkin D V, et al. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 2015, 89(2):242–249.
- [20] Edyta W, et al. *Macromolecular Theory & Simulations*, 2015, 24(5):477–489.
- [21] Oh S Y, et al. *European Polymer Journal*, 2010, 46(6):1 328–1 333.
- [22] Dasmahapatra A K. *Journal of Polymer Research*, 2016, 23(3):1–13.
- [23] Malik R, et al. *Macromolecules*, 2013, 46(10):4 207–4 214.
- [24] Malik R, et al. *Macromolecules*, 2011, 44(20):8 284–8 293.
- [25] Mahjub A, et al. *Macromolecular Theory & Simulations*, 2013, 22(3):207–216.
- [26] Wu Defeng, et al. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2010, 48(7):756–765.
- [27] 刘冬梅, 等. *高等学校化学学报*, 2015, 36(9):1 752–1 758.
Liu Dongmei, et al. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2015, 36(9):1 752–1 758.
- [28] 刘冬梅, 等. *高等学校化学学报*, 2015, 36(12):2 532–2 539.
Liu Dongmei, et al. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2015, 36(12):2 532–2 539.
- [29] Pike D Q, et al. *Journal of Chemical Physics*, 2011, 135(11):10 382–10 382.
- [30] 刘冬梅. 均聚物/共聚物/均聚物三元聚合物共混体系界面性质的计算机模拟研究[D]. 长春: 吉林大学, 2015.
Liu Dongmei. Computer simulation study on the interfacial properties in homopolymer / copolymer / homopolymer ternary polymer blends[D]. Changchun: Jilin University, 2015.
- [31] Song Jianhui, et al. *Journal of Chemical Physics*, 2007, 127(9):75–77.
- [32] Meng Lingyi, et al. *Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(1):36–41.
- [33] Chen Q L, et al. *Macromolecules*, 2016, 49:3 975–3 985.
- [34] Li Wei, et al. *e-Polymers*, 2010, 10(1):597–607.
- [35] Zhu Yutian, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 105(3):1 591–1 596.

(上接第 130 页)

- [10] Lodeiro G I, Macphee D E, Palomo A, et al. Effect of alkalis on fresh C–S–H gels. FTIR analysis[J]. *Cement and Concrete Research*, 2009, 39(3):147–153.
- [11] Yang Xiuli, Cui Chong, Cui Xiaoyu, et al. High-temperature phase transition and the activity of tobermorite[J]. *Journal of Wuhan University of Technology Materials Science Edition*, 2014, 9(22):298–301.
- [12] 杨秀丽, 崔晓昱, 崔崇, 等. 托贝莫来石晶体的高温相变规律研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(8):2 227–2 230.
Yang Xiuli, Cui Xiaoyu, Cui Chong, et al. Study on high-temperature phase change of tobermorite[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(8):2 227–2 230.
- [13] Zhang Wensheng, Ye Jiayuan, Wang Yanpin, et al. Pore structure and surface fractal characteristics of calcium silicate hydrates contained organic macromolecule[J]. *Journal of the Chinese ceramic society*, 2006, 12:1 497–1 502.
- [14] Shaw S, Henderson C M B, Komanshek B U. Dehydration / recrystallization mechanisms, energetics, and kinetics of hydrated calcium silicate minerals: an in situ TGA / DSC and synchrotron radiation SAXS / WAXS study[J]. *Chemical Geology*, 2000, 167(12):141–159.
- [15] 杨南如, 岳文海. 无机非金属材料图谱手册[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 2000.
Yang Nanru, Yue Wenhai. Handbook of Inorganic Metalloid Materials Atlas[M]. Wuhan: Wuhan Industrial University Press, 2000.