

邻菲罗啉对蒙脱石吸附性的影响

叶 玲, 张敬阳

(华侨大学 材料科学与工程学院 福建 泉州 362021)

摘 要: 为了提高蒙脱石对大分子物质的吸附性, 利用邻菲罗啉可与过渡金属离子形成配合物的性质, 用两种方法对蒙脱石加以改性。通过测定改性蒙脱石对染料的脱色性及分析 XRD 图, 研究邻菲罗啉的配合物的生成方式对蒙脱石层间结构及吸附性能的影响, 并探讨了改性蒙脱石的热稳定性。结果表明, 邻菲罗啉能够进一步撑开层间含有过渡金属离子的蒙脱石片层, 使层间距明显增大到 1.76 nm 以上, 采用过渡金属离子为先驱体, 先插入蒙脱石层间, 再原位生成配合物的两步法能获得既增大层间距、又提高有序度的良好效果; 改性蒙脱石在 400℃ 以下具有很好的热稳定性。

关键词: 蒙脱石; 邻菲罗啉; 配合物; 吸附

中图分类号: P578.967; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2007)04-0366-05

Effect of phenanthroline on adsorption performance of montmorillonite

YE Ling and ZHANG Jing-yang

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: The study aims at improving the adsorption performance of montmorillonite for relatively large molecules. Making use of the property that phenanthroline can form coordination compounds by reacting with the transitional metal cations, the authors modified montmorillonite by using two different methods. The effect of the formation forms of coordination compounds on the structure and the absorption performance of modified montmorillonite were studied by measuring its decolorization performance for dye and analyzing its X-ray diffraction. In this paper, the thermal stability of modified montmorillonite was investigated too. The results show that the interlayer spacing of montmorillonite can be further enhanced through the reaction of montmorillonite containing transitional metal cations with phenanthroline to reach over 1.76nm. It is shown that the two-step synthetic method, by which metal cations are introduced into the interlayer of montmorillonite and then the coordination compounds are in-situ synthesized, has a better effect. In addition, modified montmorillonite shows a fairly good thermal stability up to 400°C.

Key words: montmorillonite; phenanthroline; coordination compounds; adsorption

天然蒙脱石是一种具有吸附性的粘土矿物, 但是其吸附性有一定的局限性, 尤其是对分子较大的物质吸附效果不理想, 必须加以改性(Sun Kou *et*

al., 1998; Jiang Jiaqian and Zeng Zhiqiang, 2003; Miao Shiding *et al.*, 2006)。近年来, 人们常用聚合羟基金属离子聚合物或分子结构较大的有机物, 通

收稿日期: 2006-10-11; 修订日期: 2006-11-13

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(D0110011)

作者简介: 叶 玲(1963-), 女, 汉族, 硕士, 副研究员, 从事无机非金属材料研究, 电话 0595-22690863, E-mail: ylj@hqu.edu.cn

过插层撑开蒙脱石的片层增大层间孔隙,改善对大分子物质的吸附性(Seung *et al.*, 2005; Ryo *et al.*, 2006; Boubberka *et al.*, 2006)。然而这些改性方法有其不足之处,如前者合成聚合羟基金属离子的条件较为苛刻,且所能选择的金属离子种类较少,后者则可能使改性后的蒙脱石从亲水转变为疏水,制约了其在水溶液中的吸附作用。

邻菲罗啉是一种配合性很强的配位剂,它能与多种金属离子尤其是过渡金属离子结合,生成结构较大的、带正电的配合物离子,因而通过离子交换可以插入蒙脱石层间,可望撑开片层,达到与其他改性剂相同的效果。目前相关的研究尚不多见,为此本文选择过渡金属钴、镍与邻菲罗啉生成配合物,插层蒙脱石,借助X射线衍射分析及对红色染料的脱色实验,研究改性方法对蒙脱石层结构及吸附性的影响,并探讨其热稳定性。

1 实验

1.1 试剂及仪器

钠基蒙脱石(浙江临安产,用沉降法提取粒径小于 $2\ \mu\text{m}$ 的颗粒,记作Na-M)。试剂: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (CP), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR), 邻菲罗啉(phen, AR)。染料:采用福建晋江凤竹印染厂提供的F2G直接大红配成浓度为 $40\ \text{mg/L}$ 的水溶液(吸光度 $A_0 = 0.745$)。仪器:德国Bruker AXS的D8型X射线粉末衍射仪,铜靶($\lambda = 0.154\ \text{nm}$) $40\ \text{kV}$ $40\ \text{mA}$,扫描速度 $4^\circ/\text{min}$;上海光谱仪器有限公司722型分光光度计。

1.2 金属离子改性蒙脱石的制备

分别在 $100\ \text{mL}$ 、 $0.05\ \text{mol/L}$ 的 NiCl_2 、 CoCl_2 溶液中加入 $2.0\ \text{g}$ 钠基蒙脱石,搅拌 $3\ \text{h}$,静置 $2\ \text{d}$,用蒸馏水洗涤至无 Cl^- ,离心分离, 110°C 烘干,粉碎过 200 目筛,记作Ni-M、Co-M。

1.3 邻菲罗啉改性蒙脱石的制备

A法(两步法):分别将 $2.0\ \text{g}$ 的Na-M、Ni-M、Co-M浸泡在 $100\ \text{mL}$ 蒸馏水中 $1\ \text{d}$,然后分别加入 $4.00\ \text{g}$ 邻菲罗啉,搅拌反应 $3\ \text{h}$,静置 $2\ \text{d}$,洗涤、离心分离, 110°C 烘干,粉碎、过 200 目筛,记作 $\text{Na}(\text{phen})\text{-M-A}$ 、 $\text{Co}(\text{phen})\text{-M-A}$ 、 $\text{Ni}(\text{phen})\text{-M-A}$ 。

B法(以钴离子的配合物为例):在 $100\ \text{mL}$ $0.05\ \text{mol/L}$ 的 CoCl_2 溶液中加入 $4.00\ \text{g}$ 邻菲罗啉,搅拌先制得配合物,再加入 $2.0\ \text{g}$ 的蒙脱石,搅拌反应 3

h 静置 $2\ \text{d}$,洗涤、离心分离, 110°C 烘干、粉碎,过 200 目筛,记作 $\text{Co}(\text{phen})\text{-M-B}$ 。

1.4 改性蒙脱石的焙烧

将 4 份改性蒙脱石 $\text{Co}(\text{phen})\text{-M-A}$ 在马弗炉中分别经 300°C 、 400°C 、 500°C 、 600°C 焙烧 $3\ \text{h}$ 。

1.5 改性蒙脱石的吸附性测定

取一定体积的染液(若未另说明,均为 $50\ \text{mL}$),加入 $0.10\ \text{g}$ 改性蒙脱石,搅拌 $30\ \text{min}$,离心分离,上层清液用分光光度计测定吸光度($\lambda = 523\ \text{nm}$),脱色率 $\eta = (1 - A/A_0) \times 100\%$ (A_0 、 A 分别为脱色前后染液的吸光度)。

2 结果与讨论

2.1 邻菲罗啉对蒙脱石吸附性的影响

蒙脱石的结构及性质不仅与层间可交换性阳离子种类、性质等有关,而且与所处的介质性质有关。邻菲罗啉是一种常见的配体,极易与过渡金属离子生成配合物。为了研究邻菲罗啉的存在对金属离子改性蒙脱石吸附性的影响,本文在各种改性蒙脱石吸附染料的过程中加入 $1.0\ \text{g}$ 邻菲罗啉,测定加邻菲罗啉前后蒙脱石对染料的脱色率,结果如表1。从表中可见,加邻菲罗啉前,不论是Na-M还是Ni-M、Co-M,对染料的脱色率均很低,但Ni-M及Co-M在加入邻菲罗啉后,吸附性明显提高,而Na-M则没有明显变化,可见邻菲罗啉能使层间含有 Ni^{2+} 及 Co^{2+} 的蒙脱石的吸附性大大提高。

表1 邻菲罗啉对蒙脱石吸附性的影响

Table 1 Effect of phenanthroline on adsorption performance of montmorillonite

样品	Na-M	Ni-M	Co-M	Na-M*	Ni-M*	Co-M*
吸光度(A)	0.693	0.714	0.701	0.688	0.163	0.114
脱色率($\eta/\%$)	6.98	4.16	5.91	7.65	78.1	84.7

注:*为吸附时加入邻菲罗啉。

邻菲罗啉的结构为(袁继兵等, 2004),每一个邻菲罗啉分子中有 2 个氮原子可提供孤对电子,因此邻菲罗啉为多基配体,它能与过渡金属离子 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 生成稳定的螯合物。这类螯合物具有一定的空间几何构型 $[\text{Ni}(\text{phen})_2]^{2+}$ 可能为四面体(Xiao Dongrong *et al.*, 2004) $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$ 为八面体(Li Yangguang *et al.*, 2002),生成配合物

的半径比原来的纯粹金属离子半径明显增大,因而可有效撑开蒙脱石的片层,使较大的染料分子能够进入其中,利用广阔的内表面进行吸附,从而显著改善脱色效果。

为了从微观结构上证实 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 与邻菲罗啉生成的配合物使蒙脱石结构发生了变化,本文对层间含有 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 的蒙脱石及其与邻菲罗啉反应制得的配合物改性蒙脱石(A法)进行 X 射线衍射测定(图 1)。从图 1 中可见,金属离子 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 改性蒙脱石的层间距 d_{001} 仅为 1.55 nm 和 1.57 nm,当加入邻菲罗啉后,含有 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 的蒙脱石的层间距 d_{001} 提高到 1.76 nm 以上,而 Na-M 在加入邻菲罗啉前后层间距基本上没有变化。可见, Ni^{2+} 、 Co^{2+} 与邻菲罗啉生成的配合物确实能有效地撑开片层; Na^+ 不能生成配合物,当然无法进一步撑开片层,因而吸附性没有改善。图 1 结合表 1 可说明:一方面,采用加入邻菲罗啉,使其在蒙脱石层间与 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 生成配合物的方法能明显改善蒙脱石对较大分子的染料的吸附性;另一方面,增大层间距是提高蒙脱石对分子较大的物质吸附性的重要途径,尽管此时层间距增大的幅度仅为 0.20 nm 左右,但却能使较大的染料分子进入层间,从而充分利用蒙脱石丰富的内表面进行吸附。为了便于研究及应用,通常合成相应的改性蒙脱石,因此以下对合成方法进行研究。

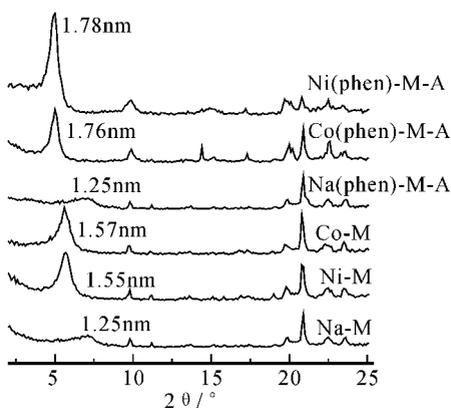


图 1 邻菲罗啉改性蒙脱石前后的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of montmorillonite before and after modification with phenanthroline

2.2 邻菲罗啉配合物插层蒙脱石的方法

由于邻菲罗啉的加入可显著提高以过渡金属离子 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 为层间离子的蒙脱石的吸附性,但邻菲罗啉与中心离子生成的配合物进入蒙脱石层间的

方式同样可能对吸附性产生影响。因此本文以金属钴为中心离子、以邻菲罗啉为配体,用两种方法改性蒙脱石:A法(两步法)是先让金属钴离子进入蒙脱石层间,再用邻菲罗啉在原地与钴形成配合物;B法是先制得配合物,再插层蒙脱石。然后测定它们的 XRD 图,并检测它们对不同量(体积)染料的脱色率。结果见图 2、3。

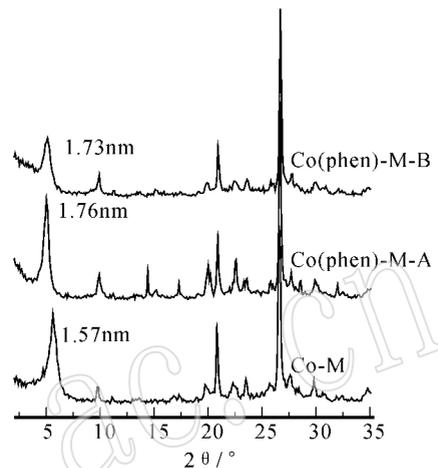


图 2 不同方法改性蒙脱石的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of montmorillonite modified with different methods

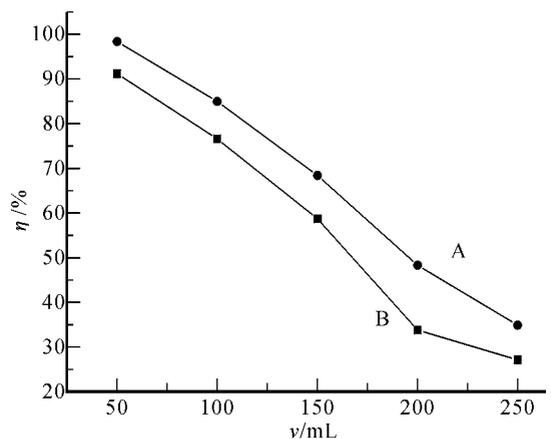


图 3 不同方法改性蒙脱石的吸附性

Fig. 3 Adsorption performance of montmorillonite modified with different methods

由图 2 结合图 3 可见,不论是经 A 法还是经 B 法改性的蒙脱石层间距均明显增大,达到 1.73 nm 以上,且脱色率大幅度提高,吸附 50 mL 染料脱色率达到 90% 以上,说明两种方法均能增大层间距、提高对染料的吸附性能。但分别用两种改性蒙脱石处理更大量的染料,发现 A 法的脱色率相对较高(图 3),

即A法改性蒙脱石对染料的吸附容量较大,可见用A法不仅能增大蒙脱石的层间距,而且更能有效提高吸附量,其中缘由可从XRD图得到解释。

蒙脱石X射线衍射图的001晶面衍射峰的强度可反映其片层的有序度,一般地,衍射强度大,半高宽小,则片层排列有序、结晶度好;反之则无序、结晶度差(田承圣等,2005;杨浩文等,2005)。从图2的XRD图可见,单纯的金属钴离子改性蒙脱石的层间距并不大,仅有1.57nm,但001晶面衍射强度较大,说明片层排列有序,此时可能因为层间通道不够大,阻碍了染料分子进入,导致对染料脱色效果不佳。对于B法改性蒙脱石,尽管层间距增大达1.73nm,但001晶面衍射强度不大,即片层有序度较差,因此它能吸附分子较大的染料,但因片层排列不太规整,致使吸附量不大;用A法改性蒙脱石,不仅层间距明显增大至1.76nm,而且001晶面衍射强度大,因此既能吸附大分子染料,又有较大的吸附容量。导致蒙脱石层间结构发生不同变化的原因在于:A法,从单纯 Co^{2+} 改性蒙脱石的001晶面衍射强度较大可见其片层有序,这为配合物改性创造了良好的条件,因为 Co^{2+} 极易与邻菲罗啉生成配合物,在 Co^{2+} 进入蒙脱石层间后,一旦邻菲罗啉加入,可原位生成配合物,撑开蒙脱石片层,既提高层间距,又保持片层有序度,因而吸附量较大;而B法,由于生成的配合物离子 $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$ 半径较大,且带正电的中心钴离子被中性配体邻菲罗啉包围,电性削弱,使其被蒙脱石片层负电荷吸引、取代层间的钠离子的能力减弱,因而配离子在层间排列不太规整,影响了吸附性能。由此可见,A法有助于改善蒙脱石的片层排列有序度,达到更理想的吸附效果。

2.3 热稳定性

把用A法合成的改性蒙脱石,分别在300、400、500、600℃焙烧3h,测其对染料的吸附性,结果如表2。从表中可见,随着焙烧温度的升高,改性蒙脱石吸附脱色率随之下降,烧到600℃时基本无吸附性。从相应的XRD图(图4)可见,焙烧温度升高的同时,001晶面衍射峰的强度逐渐减弱,至600℃衍射峰趋于平坦,说明温度越高,对蒙脱石片层结构破坏越大,至600℃片层结构基本消失。据文献报道(王丽娟等,2005),其中原因在于焙烧后蒙脱石片层的结构羟基脱除,导致框架解体。由于随着焙烧温度的升高两者的变化趋势相近,因此可认为是蒙脱石的框架解体导致了吸附性能的减弱。

表2 改性蒙脱石焙烧后的吸附性

Table 2 Adsorption performance of modified montmorillonite after calcination at different temperatures

焙烧温度/℃	110	300	400	500	600
吸光度(A)	0.012	0.318	0.618	0.715	0.736
脱色率($\eta/\%$)	98.4	57.3	17.1	4.02	1.21

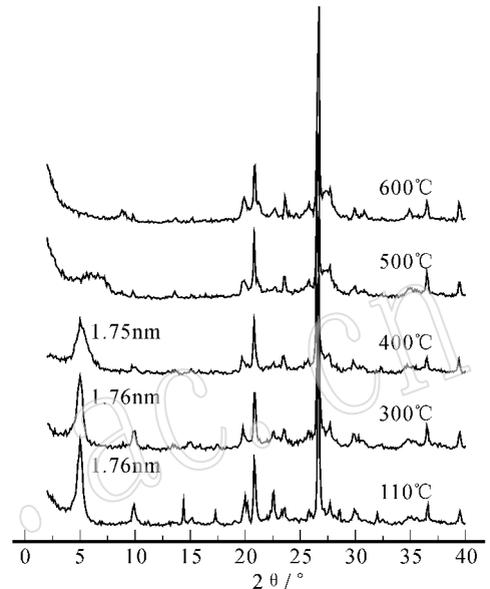


图4 改性蒙脱石焙烧后的XRD图

Fig. 4 XRD patterns of modified montmorillonite after calcination at different temperatures

从图4还可见,改性蒙脱石经300℃和400℃焙烧后,尽管001晶面衍射峰的强度有些减弱,但其峰位与110℃烘干样品的峰位基本相同,对应的层间距 d_{001} 基本不变,说明层间的配合物 $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$ 具有较好的热稳定性,在400℃时仍能完好地撑开蒙脱石的片层。可见其热稳定性比聚合羟基金属离子柱撑蒙脱石更好,因为它不存在柱子的脱羟、脱水问题(管俊芳等,2005)。焙烧400℃以上的结构变化主要源于上述的片层结构羟基脱除,导致框架坍塌。此外,XRD图中300℃时001晶面衍射强度略微减弱,即蒙脱石片层的少部分坍塌,却导致吸附脱色率下降近一半,这可从一个侧面反映片层的有序度对吸附性影响的程度。

3 结论

邻菲罗啉与过渡金属离子 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 反应生成配合物,能使蒙脱石层间距明显增大,从而大幅度提

高对大分子染料的吸附性;原位合成的两步改性法比用配合物直接插层的一步法吸附性更好,能达到既提高层间距、又提高片层有序度的效果;用邻菲罗啉的配合物改性蒙脱石,由于柱体不易脱水、脱羟,使改性蒙脱石的热稳定性较好,在400℃时基本能保持原有的层间距。

References

- Bouberka Z, Khenifi A, Benderdouche N, *et al.* 2006. Removal of supranol yellow 4GL by adsorption onto Cr-intercalated montmorillonite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 133(1~3):154~161.
- Guan Junfang, Di Jingru, Yu Jishun, *et al.* 2005. Infrared spectra of Zr/Al pillared nontmorillonite mineral material[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 33(2):220~224(in Chinese with English abstract).
- Jiang Jiaqian and Zeng Zhiqiang. 2003. Comparison of modified montmorillonite adsorbents: Part II: The effects of the type of raw clays and modification conditions on the adsorption performance [J]. *Chemosphere*, 53(1):53~62.
- Li Yangguang, Lu Ying, Luan Guoyou, *et al.* 2002. Hydrothermal syntheses and crystal structures of new cage-like mixed-valent polyoxovanadates[J]. *Polyhedron*, 21(25~26):2601~2608.
- Miao Shiding, Liu Zhimin, Han Buxing, *et al.* 2006. Synthesis and characterization of ZnS- montmorillonite nanocomposites and their application for degrading eosin B[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 301(1):116~122.
- Ryo Ishii, Yusuke Imai, Mamiko Wada, *et al.* 2006. Adsorption and desorption behaviors of flavor molecules into a microporous pillared clay mineral and the application to flavor capsule composites [J]. *Applied Clay Science*, 33(2):99~108.
- Seung Y L, Won J C, Pil S H, *et al.* 2005. Microstructural changes of reference montmorillonites by cationic surfactants[J]. *Applied Clay Science*, 30(3~4):174~180.
- Sun Kou M R, Mendioroz S and Guijarro M I. 1998. A thermal study of Zr-pillared montmorillonite[J]. *Thermochimica Acta*, 323(1~2):145~157.
- Tian Chengsheng, Ma Zhili and Zeng Fangui. 2005. Effect of OH/Al³⁺ ratio on the properties of Al-pillared montmorillonite[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2:32~36(in Chinese with English abstract).
- Wang Lijuan and Liao Libing. 2005. Effect of different drying methods on structure of titanium pillared montmorillonite[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 33(2):215~224(in Chinese with English abstract).
- Xiao Dongrong, Hou Yu, Wang Enbo, *et al.* 2004. Hydrothermal synthesis and characterization of an unprecedented η-type octamolybdate: [Ni(phen)₂]₂(Mo₈O₂₆)[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 357(9):2525~2531.
- Yang Haowen, Li Jinhong, Zhao Wenting, *et al.* 2005. The synthesis of ZnS pillared kaolinite-montmorillonite nanocomposites: highly efficient catalyst for degradation of eosin-B[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 24(6):578~582(in Chinese with English abstract).
- Yuan Jibing, Li Jiahang, Liang Wanli, *et al.* 2004. Synthesis and photoluminescence of three novel ternary europium(III) complexes[J]. *Acta Chimica Sinica*, 62(22):2282~2286(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 管俊芳,狄敬茹,于吉顺,等. 2005. Zr/Al基柱撑蒙脱石矿物材料的红外光谱研究[J]. *硅酸盐学报*, 33(2):220~224.
- 田承圣,马焱丽,曾凡桂. 2005. OH/Al³⁺的比值变化对铝柱撑蒙脱石的性能影响[J]. *硅酸盐学报*, 2:32~36.
- 王丽娟,廖立兵. 2005. 干燥方法对钛柱撑蒙脱石结构的影响[J]. *硅酸盐学报*, 33(2):215~224.
- 杨浩文,李金洪,赵文婷,等. 2005. ZnS柱撑高岭石蒙脱石混层矿物纳米复合材料的制备及其光降解伊红-B的研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 24(6):578~582.
- 袁继兵,李嘉航,梁万里,等. 2004. 三种新的钕(III)三元配合物的合成及发光性质研究[J]. *化学学报*, 62(22):2282~2286.