

文章编号: 1000-6524(2003)01-0061-04

运用吡啶吸附-拉曼光谱探测硅藻土表面酸位

袁鹏, 吴大清, 王德强, 何宏平

(中国科学院广州地球化学研究所, 广东广州 510640)

摘要: 运用吡啶吸附-拉曼光谱技术探测了硅藻土及其热处理产物的表面固体酸位。结果表明, 室温下硅藻土表面羟基均为吸附水覆盖, 不显B酸性, 结构中也无能够接受电子对的Lewis酸位。经热处理后, 某些酸性羟基脱水使硅藻土呈弱B酸性, B酸位浓度在经650℃左右热处理后达到最大; 另一方面, 硅藻土中所含粘土矿物在650℃左右因脱羟而发生结构变化, 产生配位不饱和的Al位, 表现出L酸性。

关键词: 吡啶吸附-拉曼光谱; 硅藻土; 表面酸位

中图分类号: P578.4⁺94; P575.4

文献标识码: A

The surface acid sites of diatomite detected by pyridine Raman spectrometry

YUAN Peng, WU Da-qing, WANG De-qiang and HE Hong-ping

(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: In this study, pyridine Raman spectrometry was used to study surface acid site properties of diatomite. In the experiment, the surface hydroxyl groups could not play the role of Brønsted acid sites without thermal treatment because they were all covered with water molecules, and there appeared no Lewis acid sites either. After being heated, some B acid sites appeared on diatomite surface, which originated from the surface acid hydroxyl groups that had desorbed water molecules, and the B acid sites reached the maximum quantity after being heated at some 650 °C. Under the same treatment condition, L acid sites also appeared, and this was attributed to the structural deformation of clay minerals in diatomite.

Key words: pyridine Raman spectrum; diatomite; surface acid sites

硅藻土是由硅藻生物骨骼沉积形成的无定形二氧化硅, 它在矿物学上属蛋白石-A, 由含水二氧化硅小球最紧密堆积而成。由于具有多孔性以及耐热性、强吸附性, 硅藻土被广泛用于制备助滤剂、催化载体、吸附剂。近年来, 由于硅藻土作为功能性填料、新型载体的应用使其具有良好的发展前景(陈荣三等, 1997), 与此相关的硅藻土与吸附物种间界面反应的研究日益受到关注, 硅藻土表面反应位的性质作为界面反应研究的基础, 使得相关研究的开展显得尤为迫切。

表面酸位是硅藻土的两大大表面功能基之一, 它是硅藻土表面的主要吸附反应位, 并在硅藻土与有机碱性物质的界面反应中扮演着尤为关键的角色。因此, 表面酸位的性质往往对硅藻土的表面有机改性及其作为功能性材料的应用具有非常重要的意义。

对于硅藻土表面酸位的来源及性质, 目前国内外的相关研究报道较少(袁鹏等, 2001)。在前期的工作中, 笔者已运用扫描电镜及其能谱、魔角旋转核磁共振铝谱(²⁷Al MAS NMR)及原位吡啶吸附红外光谱法(in situ pyridine-IR)初步辨析了硅藻土中硅藻质二氧化硅和粘土矿物的表面酸位(袁鹏等, 2001)。近期, 笔者运用一种新的酸位探测法——激光拉曼光谱法, 进一步探测了硅藻土表面酸位的来源及其性质。

1 样品处理与实验方法

硅藻土样品分别采自广东海康卜昌和浙江嵊县。前者硅藻种属以羽纹目尺骨针形藻 *Synedra ulna*(Nitz.) Ehr. 为主, 其中大多数单体长径约100μm, 短径约10μm; 后者种属以圆

收稿日期: 2002-06-04; 修订日期: 2002-08-13

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(970748, 000911); 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室开放基金资助项目(9911)

作者简介: 袁鹏(1975-), 男, 汉族, 博士, 助理研究员, 主要从事矿物材料及矿物表面物理化学的相关研究工作。

心目颗粒直链藻 *Melasira granulata* (Ehr.) Ralfs 为主, 单体大多为短径 5~10 μm 、长径 20 μm 左右。

卜昌样品经擦洗-沉降分离提纯, 原样和提纯样分别记作 BO 和 BOP; 嵛县样经上述方法提纯后, 再经 5% 稀硫酸酸浸处理(袁鹏等, 2001), 原样和提纯样分别记作 SW 和 SWP。上述样品于 105 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干, 手工研磨至小于 40 μm 备用, 其主要化学成分和主要矿物成分见表 1。

表 1 硅藻土样品的化学组成和矿物组成 $w_B/\%$

Table 1 Chemical and mineral composition of diatomite samples

	BO	BOP	SW	SWP
SiO ₂	82.95	84.13	65.24	74.52
Al ₂ O ₃	5.75	1.93	15.96	9.64
Fe ₂ O ₃	1.41	0.72	3.12	1.33
CaO	0.24		0.50	
MgO	0.21		1.66	
K ₂ O	0.06		1.17	
Na ₂ O	0.06		0.29	
TiO ₂	0.69		0.56	
MnO ₂			0.01	
烧失	7.93	10.72	10.46	9.78
总计	99.30	97.5	99.51	95.27
石英	5.4	1.0	11.9	4.9
长石	2.9	4.8	1.5	
高岭石	7.9		8.2	5.3
蒙脱石			6.8	3.3
伊利石			5.4	2.0
云母	3.3		4.3	3.0
壳体	80.5	94.2	61.9	81.5

化学成分由中国科学院广州地球化学研究所化学分析室彭金莲测试; 矿物组成由 XRD 半定量分析法算得, XRD 测试者为中国科学院广州化学研究所测试中心胡萍春; BO—卜昌硅藻土原样; BOP—卜昌硅藻土提纯样; SW—嵛县硅藻土原样; SWP—嵛县硅藻土提纯样。

为研究硅藻土经热活化处理后的表面酸性, 对样品进行热处理。该过程在马弗炉中进行, 将约 500 mg 样品装入小瓷坩埚置于炉中, 由程序控温仪控制处理过程, 升温速度和各热处理温度的恒温时间分别为 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 和 1 h。热处理后的样品略冷却后迅速移入称量瓶中密封, 置于干燥器中备用。

吡啶-拉曼光谱用法国 Dilor SA 公司 LabRaman I 共焦显微拉曼谱仪获得。将样品磨细后压片, 105 $^{\circ}\text{C}$ 下烘至恒重后置于干燥器中。摄谱时取出, 迅速滴加吡啶, 使样品片湿润后摄谱。

2 结果

图 1 是卜昌原样 BO、提纯样 BOP 及相应的热处理样的吡啶吸附-拉曼光谱图。从图中可以看到, 未热处理的 BO

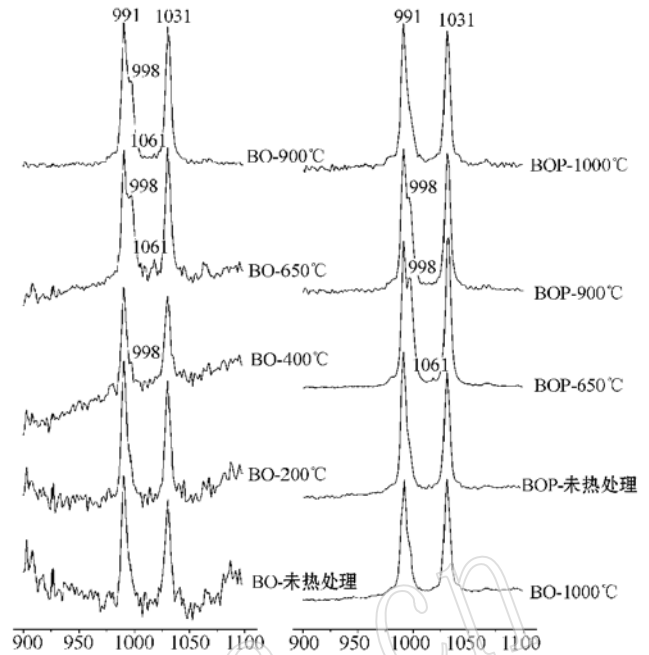


图 1 卜昌硅藻土及其热处理产物的吡啶吸附-拉曼谱图
Fig. 1 Pyridine Raman spectra of the Buchang diatomite samples and their thermal treatment products

样品谱图上仅见位于 991 cm^{-1} 和 1031 cm^{-1} 处的两尖锐谱峰; 200 $^{\circ}\text{C}$ 处理后谱图基本不变; 400 $^{\circ}\text{C}$ 处理后 998 cm^{-1} 处出现了强度较弱的谱峰; 650 $^{\circ}\text{C}$ 处理后 998 cm^{-1} 处谱峰强度明显上升; 至 900 $^{\circ}\text{C}$ 处理后该峰又有下降, 1000 $^{\circ}\text{C}$ 处理后此谱峰基本消失。在 650 $^{\circ}\text{C}$ 处理后, BO 样品谱图上还出现 1016 cm^{-1} 处的谱峰, 900 $^{\circ}\text{C}$ 处理后此峰则弱化为痕迹。

未热处理时 BOP 的谱图与 BO 谱图近似, 仅见 991 和 1031 cm^{-1} 处谱峰; 将其加热至 650 $^{\circ}\text{C}$, 可见 998 cm^{-1} 处出现明显的谱峰; 900 $^{\circ}\text{C}$ 处理后, 其强度下降; 1000 $^{\circ}\text{C}$ 时则大幅度减弱, 几乎不可辨。与原样 BO 不同的是, 650 $^{\circ}\text{C}$ 处理 BOP 样品上 1016 cm^{-1} 处仅见峰痕迹。

图 2 是嵛县硅藻土样品的图谱。在未热处理的 SW 样品的吡啶-拉曼谱图上仅出现 991 cm^{-1} 和 1031 cm^{-1} 处谱峰; 在 400 $^{\circ}\text{C}$ 处理的样品谱图上, 997 cm^{-1} 处出现肩峰; 650 $^{\circ}\text{C}$ 处理的样品谱图上, 1017 cm^{-1} 处出现明显谱峰, 997 cm^{-1} 处谱峰强度也增大; 900 $^{\circ}\text{C}$ 处理的样品谱图上, 997 cm^{-1} 和 1017 cm^{-1} 处谱峰均明显减弱, 但仍可辨; 1000 $^{\circ}\text{C}$ 处理后则消失。

在未热处理的提纯样 SWP 谱图上, 除 991 cm^{-1} 、1031 cm^{-1} 处谱峰外, 1017 cm^{-1} 处也似有峰痕迹, 997 cm^{-1} 处则可能有肩峰存在; 650 $^{\circ}\text{C}$ 处理后, 此两谱峰强度均明显增强; 900 $^{\circ}\text{C}$ 处理后强度则大幅度减弱。

3 讨论

3.1 实验结果分析

991 cm^{-1} 和 1031 cm^{-1} 处的谱峰归属为游离态或物理吸

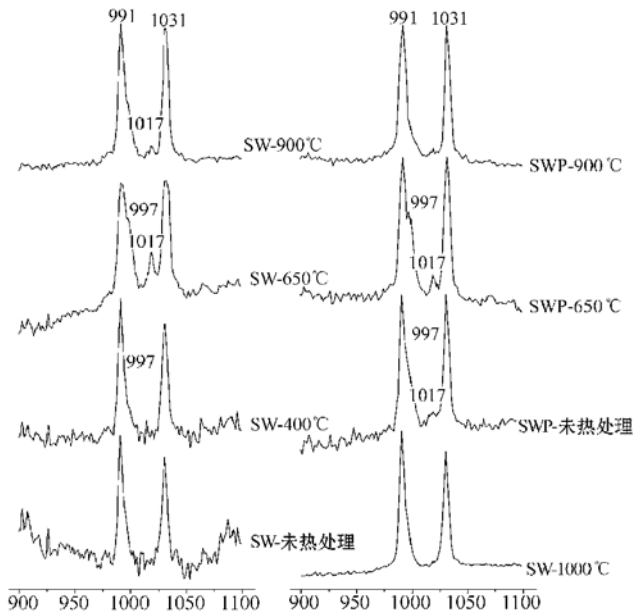


图 2 嵊县硅藻土及其热处理产物的吡啶吸附-拉曼谱图
Fig. 2 Pyridine Raman spectra of the Shengxian diatomite samples and their thermal treatment products

附吡啶的呼吸振动(朱自莹等, 1998)。实验结果说明, 卜昌原样及提纯样在未经热处理时, 表面不呈 B 酸或 L 酸性。400 °C 热处理后, 998 cm^{-1} 处出现的弱谱峰应归属于吡啶阳离子, 说明此时样品中产生了 B 酸位 (Payen *et al.*, 1982)。650 °C 处理样品中该峰强度最大, 说明此时 B 酸位浓度最大。在 900 °C 处理样品中 B 酸浓度下降。1 000 °C 处理样品中 998 cm^{-1} 峰消失, 表明 B 酸位基本消失。

热处理样品谱图中另一个引人注目的谱峰位于 1 016 cm^{-1} 处。该峰在 650 °C 热处理的样品谱图中出现, 应归属于液态吡啶与 L 酸中心形成的配位键的振动谱峰 (Payen *et al.*, 1982)。在 900 °C 处理的样品谱峰中, 此峰已弱化为痕迹, 说明 L 酸中心浓度在 650 °C (或 650~900 °C 之间的某一温度) 达到最大。提纯样品经 650 °C 处理后的谱图上, 也存在代表 L 酸中心的 1 016 cm^{-1} 谱峰, 但其强度较原样弱, 说明 L 酸浓度低。900 °C 热处理后 L 酸中心已基本消失。

SW 在未经热处理时与卜昌样品相同, 即表面不出现 B 酸或 L 酸中心。未经热处理的提纯样 SWP 中则可能存在微量 B 酸和 L 酸中心 (图 2)。650 °C 热处理后, 原样和提纯样品谱图上, 均出现强的代表 L 酸中心的谱峰 (1 017 cm^{-1} 处)。原样谱图此峰强度更高, 且都高于相应的卜昌样品, 说明 L 酸中心浓度较后者高。900 °C 处理后, L 酸中心浓度均明显降低。

代表 B 酸中心的 997 cm^{-1} 处谱峰在 650 °C 处理的样品谱图上最强, 原样与提纯样品强度接近。900 °C 处理样品谱图上, 997 cm^{-1} 谱峰明显减弱, 代表 B 酸中心浓度下降。

3.2 L 酸中心来源分析

对上述吡啶吸附-拉曼光谱研究结果可做如下总结: ①

在未经热处理的各样品中, 除嵊县提纯样中存在少量 L 酸中心外, 其他样品中均不存在 B 酸或 L 酸中心 (未检出相应的谱峰); ② 在热处理温度达到 650 °C 时, 各样品 (除 BOP 外) 的谱图上均出现比较明显的 L 酸 B 酸中心, 并且 L 酸中心的浓度, 原样高于提纯样, 嵊县样高于卜昌样。可见, 酸中心的出现与一定的热处理条件密不可分, 且与样品中杂质 (主要是粘土矿物) 的含量关系密切。在粘土含量很低时 (如卜昌提纯样 BOP), 即使经 650 °C 处理后, 样品中 L 酸中心的浓度仍很低 (图 1)。

根据上述实验事实可以推测, 硅藻土的 L 酸中心来源于其中的粘土矿物。在未经热处理时, 由于结构中缺乏能够提供质子或空轨道的位置, 粘土矿物, 无论是 1:1 型 (如高岭石), 还是 2:1 型 (如蒙脱石), 其表面 B/L 酸中心浓度都是非常低的 (Benesi, 1957; 田部浩三, 1992)。而在热处理 (温度约高于 500 °C) 后, 一方面, 结构中的 Al-OH 出现脱羟基反应, 形成配位不饱和的 Al 位, 即可接受电子对的 L 酸位; 另一方面, 粘土矿物硅氧四面体层中存在一定程度的硅铝替代 (主要是 2:1 型, 1:1 型粘土矿物如高岭石中硅铝替代很少), 造成电荷不平衡, 往往需要结合 H_3O^+ 来平衡电荷。在 500 °C 以上的热处理条件下, 此吸附了 H_3O^+ 的位置历经脱水 → 脱羟基过程, 成为可以提供空轨道的 L 酸位。这些结论已经为前人工作所证实 (Newman, 1987)。因此, 在本实验所选取的各热处理温度条件下, 650 °C 处理所得样品 L 酸中心浓度最高; 而 900 °C 焙烧后, 粘土矿物结构发生重构或部分重构, 生成新的结晶相 (何宏平等, 1993), 使表面的 L 酸浓度明显降低。

3.3 B 酸中心来源分析

B 酸的可能来源有两个: 一是硅藻土表面羟基; 二是 2:1 型粘土矿物硅氧四面体层中由 Al/Si 替代所形成的负电场所吸引的 H_3O^+ 。未经热处理时, 硅藻土表面的羟基均与水氢键结合, 不能作为 B 酸中心给出质子。同样, 粘土矿物中硅铝替代位处的 H_3O^+ 也只有经一定温度 (通常大于 350 °C) 热处理后脱水, 方能给出质子, 成为 B 酸中心。因此, 在未经热处理的卜昌原样 BO 中, 表面 B 酸中心很少, 谱图上无相应的谱峰可辨。

值得注意的是, 嵊县提纯样品 SWP 未经热处理时, 谱图上也出现了微弱的归属于 L/B 酸中心的谱峰痕迹 (图 2), 这可能与其在提纯过程中经 5% 稀硫酸处理有关。已有研究报道, 蒙脱石等粘土矿物在酸化条件下, 其八面体片中的六配位铝可能会部分转变为四配位铝, 形成 L 酸中心 (吴平霄, 1998; 吴平霄等, 1999)。而嵊县硅藻土中粘土矿物含量较多, 成为 L 酸中心的来源。在室温下, 这些 L 酸中心可能会吸水部分转化为 B 酸中心, 使谱图上 997 cm^{-1} 处存在微弱谱峰。

卜昌样品 BO 中所含粘土矿物主要是高岭石, 可排除 B 酸源于粘土矿物硅铝替代的可能性, 只需考虑其表面羟基与 B 酸中心之间的关系即可。运用原位吡啶吸附红外光谱法所进行的研究结果已经表明, 硅藻土表面羟基在未经热活化时大多数与水氢键结合, 是非酸性或是弱酸性的。650 °C 焙烧处

理后,水分子脱除,部分羟基可以与吡啶形成吡啶阳离子,故呈B酸性。

上述吡啶吸附-拉曼光谱的分析结果与红外光谱研究的结果符合,更为清晰地显示了B酸位浓度随热处理温度变化的趋势:200℃热处理后,羟基大部分仍与水结合,故不显B酸性;400℃处理后,表面水部分脱附,可能有某些酸性羟基“暴露”出来,呈弱B酸性;650℃处理后,表面暴露的酸性羟基更多,故B酸位浓度上升;900℃焙烧后,酸性羟基发生大规模的脱羟作用,导致B酸中心浓度下降;至1000℃时,B酸中心消失。这说明,酸度最大的热处理温度为650℃和900℃之间。

由核磁共振氢谱的结果(Yuan *et al.*, 2001)可知,硅藻质二氧化硅表面存在着孤立羟基、氢键缔合羟基等不同类型的羟基,那么,这些羟基类型的不同是否与其呈B酸性或者酸性强弱之间存在某种对应关系呢?这点目前难以从红外研究和本研究中得到证实,需应用探针分子吸附的原位¹H MAS NMR 或¹³C MAS NMR 等实验技术进一步研究。

4 结论

硅藻土表面的L酸中心来源于其所含的粘土矿物,B酸中心则源于表面羟基。室温下,表面羟基均为吸附水覆盖,不能给出质子,粘土矿物结构中无接受电子对的L酸位,故此时硅藻土几乎不显酸性。经热处理后,某些酸性羟基脱水使硅藻土呈弱酸性。经650℃左右热处理后,表面B酸浓度最大;另一方面,硅藻土中所含粘土矿物在650℃左右因脱羟而发生结构变化,产生配位不饱和的Al位,故此时硅藻土表现出L酸性。

运用吡啶吸附-拉曼光谱技术可以成功地探测硅藻土表面的酸位类型及浓度,方法较简单,有望在其他矿物材料的酸位探测研究中推广运用。

References

Benesi H A. 1957. Acidity of catalyst surface II: Amine titration using Hammett indicators[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 61: 971~ 973.
 Chen Rongsan, Yang Yuxiang. 1997. Progress of study on local diatomites and their new application[J]. *Chemical Industry Times*, 11(5): 54~ 56(in Chinese).
 He Hongping, Hu Cheng, Guo Jiugao, *et al.* 1993. The ²⁹Si, ²⁷Al MAS NMR study on kaolinite and its thermal treatment products[J]. *Chinese Science Bulletin*, 38(6): 570~ 573(in Chinese).
 Newman A C D. 1987. *Chemistry of Clays and Clay Minerals*[A]. Mineralogical Society Monograph No. 6[C]. Longman Scientific & Technical. Avon.

Payen E, Dhamelincourt M C, Dhamelincourt P, *et al.* 1982. Study of Co (or Ni) - Mo oxide phase transformation and hydrodesulfurization catalysts by Raman microprobe equipped with new cells[J]. *Applied Spectroscopy*, 36(1): 30~ 33.
 Tanabe K. translated by Zheng Lubin. 1992. *New solid acids and bases and their catalytic properties*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 140~ 154(in Chinese).
 Wu Pingxiao. 1998. Research to montmorillonite activation and its microstructure[D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences (in Chinese with English abstract).
 Wu Pingxiao, Zhang Huifen, Guo Jiugao, *et al.* 1999. The surface microstructure of montmorillonite and its acid treatment products[J]. *Acta Mineralogica Sinica*. 19(4): 399~ 404(in Chinese with English abstract).
 Yuan Peng. 2001. Study on purification of diatomite and its surface hydroxyl groups and acid sites[D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences (in Chinese with English abstract).
 Yuan P, Wu D O, Chen Z, *et al.* 2001. ¹H MAS NMR spectra of hydroxyl species on diatomite surface[J]. *Chinese Science Bulletin*, 46(13): 1118~ 1121.
 Yuan Peng, Wu Daqing, Wong Weizheng, *et al.* 2001. Study on surface acid sites of diatomite and their origins[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 21(3): 431~ 434(in Chinese with English abstract).
 Zhu Ziyang, Gu Ren'ao, Lu Tianhong. 1998. *The Applications of Raman Spectroscopy in Chemistry*[M]. Shenyang: Dongbei University Press, 85~ 87(in Chinese).

附中文参考文献

陈荣三, 杨宇翔. 1997. 国产硅藻土研究进展及其新应用[J]. *化工时刊*, 11(5): 54~ 56.
 何宏平, 胡澄, 郭九皋, 等. 1993. 高岭石及其热处理产物的²⁹Si, ²⁷Al魔角旋转核磁共振研究[J]. *科学通报*, 38(6): 570~ 573.
 田部浩三. 1992. 新固体酸和碱及其催化作用[M]. 郑禄彬等译. 北京: 化学工业出版社. 140~ 154.
 吴平霄. 1998. 蒙脱石活化及其与微结构变化关系研究[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所.
 吴平霄, 张惠芬, 郭九皋, 等. 1999. 蒙脱石酸处理产物的表面结构变化[J]. *矿物学报*, 19(4): 399~ 404.
 袁鹏. 2001. 硅藻土的提纯及其表面羟基、酸位研究[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所.
 袁鹏, 吴大清, 翁维正, 等. 2001. 硅藻土表面酸位及其来源探讨[J]. *矿物学报*, 21(3): 431~ 434.
 朱自莹, 顾仁敖, 陆天虹. 1998. 拉曼光谱在化学中的应用[M]. 沈阳: 东北大学出版社. 85~ 87.