

矿物表面活性与反应性

吴大清

(中国科学院 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640)

矿物表面活性是矿物表界面反应中一个重要的指标性参数。如矿物溶解和晶体生长、矿物表面吸附和表面络合反应、矿物表面氧化还原和催化反应, 都与矿物表面活性相关。甚至生物矿物界面作用过程中, 常用到矿物表面反应性氧基 (ROS), 其释放能力也与矿物表面活性密切相关。然而, 有关矿物表面活性的概念, 至今仍有不少人还是建立在荒井康夫有关粉体材料的表面活性 (surface activity) 的概念基础上, 即理解为吸附性、可润性、反应性、溶解性和催化活性。通常, 我们谈论非金属矿物材料表面改性时, 也是讲如何提高材料的分散性、吸附性、浸润性、离子交换性和表面 Lewis 酸性 (或 Brønsted 酸性) 等。

应该说, 这个概念实际上是一种表观概念。从本质而言, 矿物及其材料的表面活性是其表面反应性的具体表征参量, 它是由矿物表面极性、荷电性、表面酸性 (含 Bronsted 和 Lewis 酸) 几个参数分别量度的。我们知道, 矿物表面反应有 4 种作用力, 这就是表面 Lewis 酸 (含 Bronsted 酸) 与介质分子中 Lewis 碱作用形成表面络合物, 这是强作用力; 表面电荷与介质中离子的静电作用, 这是中等作用力; 表面极性与介质中极性分子作用, 这是较弱作用力。还有一种作用力, 就矿物表面与介质分子的范氏作用力, 这个最弱。后者一般不属于矿物表面反应范畴。显然, 要理解前面 3 种表面反应, 就必须了解表面活性本质、来源、以及与矿物结构、成分和表面微形貌的关系。这是目前仍然较少人深入探讨的问题, 这也是本文的目的。

要了解矿物表面活性的本质与来源, 就得从

矿物表面功能基开始。矿物表面的原子, 由于原来在块体中与之成键的邻位原子“丢失”, 或者说点阵平面被突然截断, 会产生过量电荷 δ , 或悬键。悬键造成矿物表面高能态, 要求表面原子结构重组, 或吸附外来分子或离子以降低表面能。在大多地球环境条件下, 矿物表面会发生后一种情况, 反应形成表面羟基 $\equiv\text{MOH}$ 。石英结构简单, 表面只有一种 Si-O 断键, 也只有一种表面羟基, 也叫表面硅醇基 $\equiv\text{SiOH}$ 。但对于其它矿物, 如铝硅酸盐矿物, 既有硅醇基 $\equiv\text{SiOH}$, 又有铝醇基 $\equiv\text{AlOH}$ 。甚至还有混合醇基, 如长石中硅铝醇基 $\equiv(\text{Al,Si})_2\text{OH}$ 。通常矿物颗粒有 3 种表面: 晶面、解理面和断面, 它们所表现出的表面原子配位是完全不同的, 其结果是表面金属原子 $\equiv\text{M}$ 和氧就有不同的结构配位。以针铁矿为例, 在 $\{101\}$ 和 $\{001\}$ 面上就 3 种表面氧位: $\equiv\text{FeOH}$ 、 $\equiv\text{Fe}_2\text{O}$ 和 $\equiv\text{Fe}_3\text{O}$, 就可形成 3 种羟基 $\equiv\text{FeOH}$ 、 $\equiv\text{Fe}_2\text{OH}$ 和 $\equiv\text{Fe}_3\text{OH}$ 。因为 3 种表面氧位表现出不同的悬键电荷 δ^+ , 它对 H 原子的结合力是不同的, 其结果是 3 种表面羟基位的反应性就不同。最为直观的例子, 是它在溶液中质子化和去质子化的能力不同。理论上, 由于表面悬键电荷不同, 表面羟基 $\equiv\text{M}_n\text{O}-\text{H}$ 的氢键的键强是随表面原子配位 n 不同而不同的, 同时也随表面金属原子 M 对表面氧 O 之间价键强度不同而不同。根据这个原理, 应用 Poling 价键理论可计算出不同矿物表面质子化、退质子化常数 K_{a1} 和 K_{a2} 。

表面羟基质子化或去质子化后产生的电荷, 就叫可变电荷, 它与恒电荷构成矿物表面总电荷。恒电荷来自金属原子的不等价类质同象替换, 如铝硅酸盐矿物中 $\text{Si} \rightarrow \text{Al}(\text{Mg})$, 就产生表面恒电荷。这种恒电荷显然与交换离子电价和半径大小, 以

基金项目: 国家油气专项 (2008ZX05008-002-002)

作者简介: 吴大清, 男, 研究员, 研究方向: 矿物学. E-mail: daqingwu@gig.ac.cn

及被交换原子结构、配位直接相关，也就是其影响着矿物表面的荷电性。蒙脱石与伊利石同是 2:1 层硅酸盐矿物，但由于交换的结构位不同，其荷电性就有很大差别，结果反应性（离子交换性）就不同。其实表面可变电荷的荷电性也是受表面原子电负性和配位不同而不同，同样影响着矿物表面反应能力。

表面羟基还影响着矿物表面酸性，因为表面羟基 $\equiv M_nOH$ 既可以是质子受主，又可以是质子施主，也就说它既可是 Bronsted 酸位，也可以转化为 Bronsted 碱位。这种转化由结构成分控制。除此之外，它的质子施主或受主能力也受结构成分控制，这就是表面酸性中“强度”概念。在 Lewis 酸中它就是接受电子配对的能力。矿物颗粒有 3 种表面：晶面、解理面和断面，不同的表面还有多种台阶与纽结点。其结果就有不同的表面位浓度，也就是说可以有不同浓度的 Bronsted 酸位或 Lewis 酸位量。因此，我们通常衡量矿物表面酸性有 2 个参量：酸强度和酸浓度。应用中，酸强度及其在矿物表面的浓度分布会直接影响矿物材料作为催化剂的活性和选择性。众所周知，目前普遍认同表面催化理论是过渡态理论（TST），即首先形成表面络合物，以降低反应能。表面酸位是表面形成络合物的基础，因此矿物表面酸强度和浓度是同样重要的 2 个参量。

许多铝硅盐矿物中常含有羟基，如高岭石和坡缕石中内表面羟基，坡缕石中键合水—— OH_2 ，它显然属 Bronsted 酸位。蒙脱石用酸处理，也叫酸性活化，显然可把中性的表面羟基变成 Bronsted 酸位，同时它还可在层间引入正水 H_3O^+ ，即把层间金属离子变成 Bronsted 酸位。酸性活化中还可溶解出一些表面阳离子，此时就会引入 H^+ 离子平衡结构中电荷，这也可增加矿物表面酸性。Lewis 酸是指可接受配对电子的物质，Lewis 碱则给出配对电子的物质。因此，通常人们认为裸露在矿物表面的阳离子或阴离子是典型的 Lewis 酸位或碱位。其实在矿物中，由于类质同象置换，或其它杂质掺杂，或变价元素的氧化-还原，或表面羟基脱水，都可能造成阳离子空位或阴离子空位，结

果是：在其对应的阴阳离子上就产生 Lewis 碱或酸位。以三水铝矿为例，当其被加热到 560 °C 脱羟变成 $\gamma-Al_2O_3$ 时，就会产生典型的 Lewis 酸位和碱位。其实矿物学家很早就发现，磁铁矿氧化可变成磁赤铁矿 $\gamma-Fe_2O_3$ 。磁赤铁矿在结构上是带 Fe^{III} 空位磁铁矿，空位包括四面体和八面体配位。也就是说磁赤铁矿是具有很强 Lewis 酸性，它也是很好的催化剂。磁铁矿中 2 种配位 Fe（四面体配位和八面体配位）可被相当多的过渡金属离子类质同象替换，形成广泛的固溶体序列，如被 Mg 取代形成镁铁矿，被 Mn 取代形成黑锰铁矿，被 Ti 取代形成钛铁晶石。有趣的是这些取代，不但可以改变磁铁矿的热稳定性，当它氧化形成磁赤铁矿时，会增加其表面阳离子空位，即增加其表面酸性。从理论上探讨矿物表面各种酸位强度与结构成分关系的研究还很少，但可想象它同样受酸位结构与周围配位状况控制。希望矿物物理学者可以加强这方面工作。

表面极性是矿物表面活性的另一重要参数。矿物表面极性与其表面原子排布直接有关，如简单的离子型矿物，表面原子排布可以有 3 种，即阴阳离子规律混杂分布、间层混杂分布和规律分层分布。第一种无偶极距，第二、三就可能产生非零偶极距。非零偶极距就是表面极性的来源。高岭石矿物中铝氧八面体和硅氧四面体组成的片层中存在典型的非零偶极距层面。这就是为什么高岭石插层必须用极性更大的有机分子，如 DMSO 先进行前驱反应。一些单质矿物，如石墨六方层面，单质硫八元链，则是典型的零偶极距层面。实际上大多数矿物的结构更复杂，由于阴阳离子电荷非等价性，或者由于价键电荷分布非均匀性，都会出现不同极性表面。另外，大多数矿物表面的羟基存在是造成其表面极性的直接原因，这也是其亲水性来源。为了把这种亲水性变成憎水性，我们进行有机硅烷嫁接。嫁接又应用了矿物表面羟基的反应性。

因此，我们通常所说的矿物表面改性就是改变矿物 3 大性：表面极性、荷电性和表面酸性，也就是改变其表面反应性。