

· 专题 1: 矿物结构与矿物表面过程 ·

酸活化对蛭石表面酸性的影响及其机理

苏小丽^{1,2,3}, 张萍^{1,3}, 方燕^{1,3}, 何宏平^{1*}, 陶奇¹, 马灵涯¹, 刘红梅¹, 梁晓亮¹

1. 中国科学院 矿物学与成矿学重点实验室 广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室,
中国科学院 广州地球化学研究所, 广州 510640; 2. 景德镇陶瓷大学, 江西 景德镇 333001;
3. 中国科学院大学, 北京 100049

蛭石是一类重要的 2:1 型层状硅酸盐矿物。其结构单元层由上下 2 个硅氧四面体片之间夹一镁(铝)氧八面体片组成。蛭石结构中存在广泛的类质同象置换, 如, 四面体片中 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等置换 Si^{4+} , 以及八面体片中少量的 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 和 Al^{3+} 等置换 Mg^{2+} 。类质同象置换导致蛭石结构层往往带负电荷, 这些净负电荷主要由层间可交换阳离子 (Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 和 K^+) 来补偿。上述独特的结构决定蛭石具有较高的阳离子交换容量、良好的热稳定性和热膨胀性。并且, 类质同象置换还赋予蛭石结构中含有丰富的表面酸位, 它们是蛭石表面发生催化、络合和接枝等反应的活性来源。蛭石的表面酸性可经酸活化处理进一步提高。Chemielarz 研究发现, 酸化蛭石能显著提高选择性催化还原脱销的效率, 这主要归因于酸活化使得蛭石比表面积增加, 暴露更多的酸位, 表面酸性明显增强, 从而提高了其吸附和催化活性。然而, 目前的研究仅对酸活化后蛭石的催化性能进行表征, 对酸化蛭石的表面酸性的来源、数量、种类以及强度以及机理等尚不够明确。

鉴于此, 本研究以河北灵寿生蛭石为原料, 进行提纯获得纯度较高的蛭石, 选用不同浓度的盐酸对蛭石进行酸化。并对蛭石酸溶产物采用 X 射线荧光 (XRF) 和 X 射线衍射分析 (X-ray diffraction, XRD), 采用吡啶-红外光谱法 (Py-DRIFT) 区分表面酸性的类型, 使用 Hammett 指示剂正丁胺滴定法对酸化前后蛭石的酸量和酸强度进行了测定。

结果表明, 在蛭石的酸化过程中, 当酸浓度小于 1 mol/L 时, 蛭石的层间距由 1.43 nm 减小到 1.38 nm。酸浓度增至 2 mol/L 时, 蛭石结构破坏, 四面体和八面体中的 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 和层间阳离子

全部溶出, 形成了明显的非晶态 SiO_2 物相。特别值得关注的是, 当酸浓度为 1 mol/L 时, 化学分析结果显示层间的阳离子大部分已经被溶出, 但蛭石层间距仍保持在 1.38 nm。其原因可能在于, 蛭石酸溶出的阳离子在蛭石层间形成新的结构组元所致, 这种新的结构组元可能成为活性的中心。通过吡啶-红外光谱法区分酸化蛭石的酸位类型发现, 蛭石原矿中同时存在 Brønsted 酸位 (能够释放质子的, 简称 B 酸) 和 Lewis 酸位 (能够接受电子对的, 简称 L 酸) 2 种酸位, 其中, B 酸位主要源于四面体中的 Si 因 Al 等替代后形成的负电场吸附的 H_3O^+ 和层间极化水。在 DRIFT 谱中显示出 1540 cm^{-1} 和 1548 cm^{-1} 处出现吡啶与蛭石 B 酸位形成吡啶阳离子的振动峰。L 酸位主要来自于晶层边缘形成 Al、Fe 的断键, 在 1445 cm^{-1} 和 1596 cm^{-1} 处显示出 L 酸位与吡啶和水分子形成氢键的振动峰的合峰。但测定蛭石酸量发现原矿的固体酸量仅为 0.7 mmol/L。经过酸处理后的蛭石样品, 固体酸酸量显著增大 (1 mol/L 酸化后达 1.4 mmol/g), 并出现 4 种不同强度的酸位。其中, 强酸位数量先增加后减小, 在 1 mol/L 达到最大。B 酸位数量增加, 这是由于 H^+ 逐渐溶出并取代四面体中 Al^{3+} 所致。

综上所述, 蛭石酸化过程中, H^+ 逐渐取代层间、八面体和四面体中阳离子, 产生结构缺陷; 溶出的阳离子部分赋存于蛭石层间, 使其获得更多的活性位和表面酸位, 增强了表面酸性。本研究为蛭石黏土矿物制备新型催化材料以及其他高附加值产品的开发利用提供科学的理论依据, 具有重要的理论和实践意义。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41402038)

第一作者简介: 苏小丽 (1978-), 女, 博士研究生, 研究方向: 环境矿物学. E-mail: xiaolisu@gig.ac.cn.

* 通讯作者简介: 何宏平 (1967-), 男, 研究员, 研究方向: 矿物学. E-mail: hehp@gig.ac.cn.