

硅藻土表面酸性质的研究

杨宇翔* 吴介达 王鹏**

(同济大学化学系, 上海 200092)

陈荣三 戴安邦

(南京大学配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

研究了几种硅藻土的表面羟基结构、表面酸性质及其孔结构, 发现除浙江白土表面具有双生的硅羟基外, 其他只有连生与孤立的硅羟基; 硅藻土中均存在少量的B酸和L酸; 硅藻土酸性质及经 NH_4Cl 或 HCl 活化后的酸性质变化与硅藻土孔结构、表面结构有关。焙烧温度升高, 硅藻土酸强度增加, 酸量减少。

关键词: 硅藻土 酸性质 结构

硅藻土表面为大量硅羟基所覆盖, 且有氢键存在。Kachanovskaya^[1]与Uridya^[2]用红外光谱、 NH_3 -TPD法研究硅藻土表面性质, 观察到在三种活性中心, 经酸活化后表面酸中心位置仅有微小的变化, 但对硅藻土表面羟基结构、B酸、L酸中心经弱酸、强酸活化后及高温焙烧后的表面酸性、表面酸中心位置的变化未作具体研究。本文通过红外光谱、 NH_3 -TPD和py-TPD方法研究了浙江、吉林等地硅藻土表面羟基结构、L酸、B酸中心和表面酸性质, 并研究了它们经弱酸 NH_4Cl 和强酸活化及高温焙烧后表面酸中心和酸性质的变化, 论证了硅藻土表面酸中心、酸性质与其表面结构、孔结构之间的关系。

实 验 部 分

1 L 酸 B 酸的测定

采用吸附吡啶py-IR技术。在活化后的硅藻土样品上饱和吸附吡啶(温度100), 负压抽掉物理吸附后, 测原位红外光谱。

2 NH_3 -TPD 和 py-TPD 法

TPD所用条件: 反应管中加入150mg 20~40目硅藻土样品, 50时饱和吸附 NH_3 及py; 使用SP2305型色谱仪, 柱为空管, 柱温100, 汽化室、检测室温度亦均为100, 桥流100mA, 载气为 N_2 , 其流速为30ml/min, 反应管初温50, 终温550, 升温速率10/°C/min,

收稿日期: 1995-09-22。

国家自然科学基金资助课题。

* 通讯联系人。

** 盐城师专化学系。

第一作者: 杨宇翔, 男, 31岁, 副教授, 研究方向: 超细微粒。

在 NH_3 -TPD 中,内标物为 0.1 ml NH_3 ,py-TPD 中为 $0.35 \mu\text{l}$ 吡啶。

3 孔径分布的测定

采用 9310 型汞率计测定了硅藻土孔径分布。

结 果 与 讨 论

1 硅藻土表面 B 酸及 L 酸

硅藻土主要成分为 SiO_2 , 其中含有少量 Al_2O_3 , 使其具有一定酸性, 即兼备 B 酸和 L 酸的双重性质。硅藻土的酸中心结构可能是 AlO_2^- 与 Si 原子同型置换产生的^[3,4]。

经吸附吡啶后原位 FTIR 测试, 浙江蓝土、活化浙江土与吉林硅藻土中均存在少量 B 酸和 L 酸, 谱峰位置依次为 $1543, 1446 \text{ cm}^{-1}$ (图 1)。比较图 1 中吸收谱峰强弱, 得出: 浙江土 B 酸浓度最高, 活化浙江土其次, 吉林土最弱; 活化浙江土 L 酸浓度最高, 浙江土其次, 吉林土最弱, 这可能是硅藻土孔结构和表面结构不同所致

表 1 国产硅藻土、硅胶表面酸性质和结构关系

Table 1 Relationship between Acid Site Properties of Various Local Diatomites, Silica Gel and Its Structure

item	diatom species	structure of diatom body	pore size distribution	peak temperature (K)	peak area (cm^2)	NH_3 desorption amount (ml) (STP state)
Zhejiang blue soil	Melosira	single cylindrical or	1.34~2.81 μm	432.5	31.2	0.392
Zhejiang white soil	Agardh	double joint cylindrical	and contain 6~7.6 nm	658.4	4.3	0.054
Jiling diatomite	Coscinodiscus Ehrenberg	diso shaped	50~700 nm and contain 5~20 nm	424.8	27.8	0.350
Yunnan diatomite	Cyclotella Kutzing Cocconeis Ehrenberg	diso shaped oval shaped	0.15~0.30 μm 0.50~1.0 μm 10~20 nm	440.1	27.8	0.350
Guangdong diatomite	Fragilaria Lyngbye Surirella Turpin	pole shaped oval shaped	0.05~0.1 μm 10~20 nm	450.3	25.2	0.317
silica gel				412.1 631.8	30.4 3.9	0.382 0.049

浙江土硅藻体呈单节圆筒或双节圆筒型, 圆筒体壁上整齐地排列着许多微孔, 微孔结构属圆筒体型^[6], 其孔径分布主要集中于 $6\sim 7.6 \text{ nm}$ 和 $115\sim 147 \text{ nm}$; 吉林土硅藻体呈圆盘型, 圆盘上整齐地排列着许多微孔, 微孔结构也属圆筒体型^[6], 微孔孔径分布主要集中于 $50\sim 700 \text{ nm}$ 和 $5\sim 20 \text{ nm}$; 前者孔径虽小, 但内孔曲率大, 故内表面硅羟基基团排列紧密, 吸附 NH_3 分子也越牢固, 其 TPD 脱附温度前者 432.5 K , 高于后者 424.8 K (见表 1), 因而产生的 B 酸酸强度也是前者高于后者。

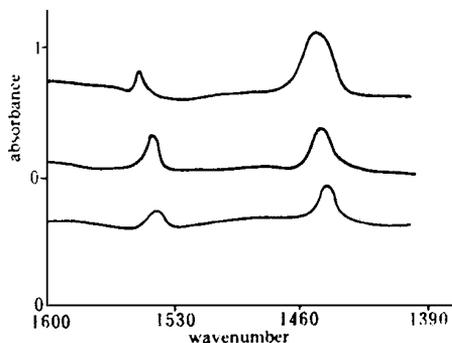


图 1 硅藻土样品的吡啶吸附 IR-谱

Fig. 1 IR spectra of diatomite sample adsorbed pyridin

- a Jiling diatomite
- b Zhejiang diatomite
- c acid washed Zhejiang diatomite

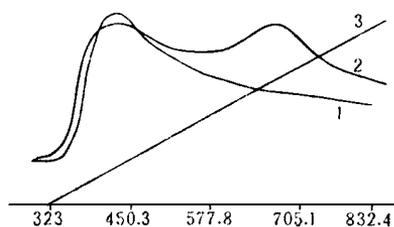
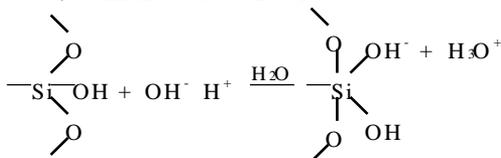


图 2 硅藻土 NH₃-TPD 谱图

Fig. 2 NH₃-TPD spectra of diatomite

- a spectra line of Jiling diatomite desorbed NH₃
- b spectra line of Zhejiang diatomite desorbed NH₃
- c line of temperature rising rate

浙江土经活化后, 平均孔直径从活化前 30.4 nm 增大为 6000 nm^[5], 孔内表面羟基也发生重排, 连生的硅羟基数减少, 产生的 B 酸强度也降低, 但此时内表面存在弯曲的 Si-O-Si 键, Si 易吸引 OH⁻, 使 Si 配位增加为 5, 产生强 L 酸中心^[3]。



2 硅藻土的 NH₃-TPD 的测定

2.1 硅藻土结构对酸性质的影响

图 2 为浙江白土、吉林土的 NH₃-TPD 图。浙江蓝土、云南土、广东土及硅胶的 NH₃-TPD 图与吉林土相似。从图 2 可读出各脱附峰的峰顶温度, 求出相应脱附峰面积及 NH₃ 脱附量(表 1)。

浙江蓝土及吉林、广东、云南硅藻土表面经红外光谱测定, 只有孤立的和连生的两种硅羟基^[5], 它们与 NH₃ 作用均为 SiOH-NH₃ 氢键^[3], 故只有一种酸强度的脱附峰, 峰温度为 412.1~450.3 K; 而浙江白土和硅胶存在 3 种硅羟基^[5], 双生的硅羟基与 NH₃ 作用为 Si(OH)₂-NH₃, 它能产生三配位硅原子^[4], 酸性较强, 由此产生另一种脱附峰, 峰温度为 630~660 K, 故有了两种脱附峰。

硅藻体孔结构、表面结构不同, 则其表面酸强度相异, 比较表 1 中 412.1~450.3 K 范围内的脱附峰峰温可知, 其酸强度为: 广东土 > 云南土 > 浙江蓝土 > 浙江白土 > 吉林土。

广东土中硅藻体属羽纹目, 平均孔径最小, 内表面具有最负的弯曲半径, 致使孔内表面羟基基团排列最紧密; 吉林土由于细孔平均孔径最大, 内表面呈平面型, 因此表面羟基基团排列最松^[6], 广东土吸附 NH₃ 分子最牢固, 吉林土最弱, 其脱附温度也是广东土最高, 吉林土最低。

在五种植硅藻土中, 浙江土比表面最大, 吉林土及云南土次之, 广东土最小^[5,6], 因此产生的酸量也是浙江土最多, 吉林土和云南土次之, 广东土最少。

2.2 经 NH₄Cl 或 HCl 活化对硅藻土表面酸性质影响

用 NH₃-TPD 测定五种植硅藻土经 NH₄Cl 或 HCl 活化前后峰温、峰面积和 NH₃ 脱附量的变化^[7]。经 5% HCl 活化后, 除浙江蓝土酸强度增加外, 其余均有所降低, 而酸量除吉林土、浙江

白土降低外, 其余几乎不变; 经NH₄Cl活化后, 除吉林土酸强度增加外, 其余几乎不变, 酸量除浙江白土不变外, 其余均上升。硅藻土酸性质的变化与其结构有关。

经弱酸活化后, 浙江蓝土硅氧表面水化^[3], 吸附于孤立 SiOH 基团上的水分子与邻近的硅氧表面反应, 形成两个新的基团, 这样使孔内表面羟基数增多, 酸量增加; 浙江白土经弱酸活化后, 硅氧表面也发生水化, 但双生的硅羟基同时也发生缔合反应, 使硅羟基数减少, 两种作用的结果使浙江白土硅羟基数几乎保持不变, 故酸量也不变; 硅藻土经HCl活化时, 硅藻土内 SiO₂ 和 Fe、Al 含量均发生变化, 并且平均孔直径也相应增大, 见表 2。

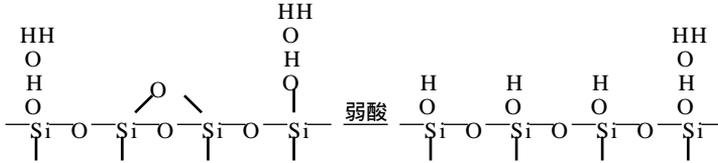
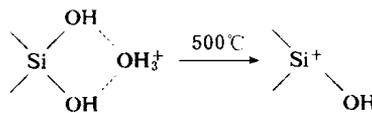


表 2 硅藻土(活化或未活化)的元素含量

Table 2 Element Content of Diatomite (Activated or Unactivated)

	SiO ₂	Fe	Al	average pore diameter
Zhejiang diatomite	2.5	1.42	2.70	30.4 nm
acid-washed Zhejiang diatomite	86.90	0.20	1.20	6000 nm
Jiling diatomite	92.75	0.54	2.85	120 nm
acid-washed Jiling diatomite	93.96	0.12	1.40	140 nm

此时硅藻土微孔内表面羟基基团排列变松, 且 Fe、Al 含量降低, 因此产生酸强度也减少。经HCl活化时, 具有= Si(OH)₂ 表面结构的浙江白土, 每个 H₂O⁺ 与两硅羟基相连, 经 500℃ 焙烧后, 产生L 酸中心的三配位硅原子^[4], 此时酸强度增加。浙江土经HCl活化后, 酸量皆因比表面下降而下降。吉林土因部分圆筛体被溶解, 比表面降低^[8], 酸强度与酸量皆降低, 而云南土和广东土因其中含有羽纹目硅藻, 细胞壁较厚, 比表面几乎不变, 故酸量皆不变; 但 Fe、Al 含量降低, 因而酸强度皆降低。经NH₄Cl活化后, 三种土表面羟基数均增加, 酸量也增加。



3 焙烧温度对硅藻土酸性质影响

随着焙烧温度升高, 浙江硅藻土酸强度逐渐增加; 酸量上升, 温度在 600℃ 以后逐渐减少, 当焙烧温度升至 950℃ 时, 酸量急骤降低(表 3)。浙江土经 600℃ 焙烧后, 孔径逐渐增大, 细孔消失, 内孔曲率变小, 内表面羟基基团排列变松, 其中少量杂质二价铁转化为三价铁, 能产生静电场^[9], 吸引NH₃ 分子孤对电子对, 使酸强度、酸量提高; 焙烧温度升至 800℃ 后, 孔径继续增大, 内表面羟基基团排列越来越松, 可能表面羟基因脱 H₂O 而减少, 因此产生酸量降低, 但由于三价铁对水分子极化作用增强, 以至解离出质子, 产生出L 酸中心及三配位硅^[9], 使酸强度增加; 焙烧大于 950℃ 时, 孔径增大为 5.87~ 300 μm, 比表面也急骤降低^[8], 因而产生酸量也大幅度降低。1150℃ 焙烧时, 无定形二氧化硅转化为 α-方石英晶体, 孔径分布为 0.5~ 1 nm, 但此时比表面急骤降低^[8], 酸量也下降。

表 3 各种高温焙烧浙江硅藻土酸性质

Table 3 Acid Site Properties Variations of Zhejiang Diatomite Roasted at High Temperature

roasted temperature	pore size distribution	desorption temperature (K)	peak area (cm ²)	NH ₃ desorption amount (ml) (STP state)
unroasted diatomite	1.34~2.81 μm 115~147 nm 6~7.6 nm	432.5	31.2	0.392
600	2.81~9.50 μm	446.5	34.0	0.428
800	3.95~35.0 μm	474.5	23.2	0.292
950	5.87~300 μm	474.5	2.4	0.030
1150	0.5~1 nm	474.5	1.0	0.013

4 硅藻土 py-TPD 的测定

py-TPD 法测定的浙江蓝土、吉林土(活化或未活化的)表面酸性质(图略),结果见表 4。吡啶分子和氨分子在浙江蓝土及活化浙江土表面脱附情况不一样,它在 424.8 及 783.5 K 时有两个脱附峰,其中弱酸中心强度低于氨分子。因吡啶碱性比氨弱,分子体积较大^[10],且浙江土属直链硅藻体,具有二级孔结构,圆筒中孔为一级结构,其表面的细孔为次级孔结构。低温时,吡啶分子不易从次级孔中钻出来,故分两次脱附;而氨分子体积小,易从次级孔中钻出来,故只一次脱附。吉林土硅藻体属圆筛藻,只有一级孔结构,故只有一种酸强度峰。

表 4 浙江蓝土和吉林硅藻土 py-TPD 结果

Table 4 py-TPD results of Zhejiang blue soil and Jiling diatomite

item	desorption temperature (K)	peak area (cm ²)	py desorption amount (STP state)
Zhejiang diatomite	unactivated	424.8	1.316
		783.5	0.552
	activated	424.8	1.141
		783.5	0.157
Jiling diatomite	unactivated	412.1	0.611
	activated	405.7	0.570

py-TPD 结果还表明,浙江蓝土经活化后,酸强度没有改变,酸量随比表面^[8]降低;而吉林土脱附峰温低于氨分子,这是由于吡啶碱性较氨弱,与酸中心的作用比较弱,所以比较容易脱附。

参 考 文 献

- [1] Kachanovshaya, L. D. , *Dokl Akad. Nauk. SSSR*, **250**(5), 1178(1980).
- [2] Uridya, L. Ya , *Izv. Akad. Nauk. Gruz. SSR, Ser. Khim.* , **13**(4), 282(1987).
- [3] Iler, R. K. , *The Chemistry of Silica*, New York; John Wiley & Sons, 630, 649(1979).
- [4] [日]宇田川重和等编, 钱 筠译, 新型无机硅化合物, 中国建筑出版社, 210 页(1989).
- [5] 杨宇翔等, *化学学报*, **54**(1), 57, (1996).
- [6] Yang Yuxiang, Chen Rongsan, Dai Anbang, *Silicates Industriels, Ceramic Science and Technology*, Tome L V III-N 3-4, 65(1993) (Belgian).
- [7] 杨宇翔, 南京大学博士论文(1991. 10)
- [8] 杨宇翔等, *南京大学学报(自然科学版)*, **27**(4), 706(1991).
- [9] 沸石分子筛, 中科院大连化学物理研究所分子筛组编, 科学出版社, 305 页(1978).
- [10] 徐如人等, 沸石分子筛的结构与合成, 吉林大学出版社, 116 页(1978).

A STUDY ON SURFACE ACID SITE PROPERTIES OF LOCAL DIATOMITES

Yang Yuxiang Wu Jieda Wang Peng
(Chemistry Department, Tongji University, Shanghai 200092)

Chen Rongsan Dai Anbang
(Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratory of Coordination Chemistry,
Nanjing University, Nanjing 210093)

In this paper, surface structure, pore structure and surface acid site properties of several kinds diatomite were studied. It was found that there was joined hydroxyl groups in Zhejiang white soil, only isolated and adjacent hydroxyl groups were found in other diatomite. Also there was some L acid and B acid in diatomite. The acid site properties of diatomites untreated as well as treated with NH_4Cl or hydrochloric acid were all concerned with pore structure, surface structure of diatomite. As roast temperature increased, the acid site strength of diatomite increased, and the acid site amount gradually decreased.

Keywords: diatomite acid site property structure