

离子交换条件对蒙脱石表面酸性的影响^{*}

叶 玲 黄继泰 戴劲草 肖子敬

(华侨大学材料物理化学研究所, 泉州 362011)

摘要 用非水溶液测定蒙脱石的表面酸性, 结合红外光谱研究交换离子浓度、反应温度、pH 值、焙烧温度等条件对蒙脱石表面酸性的影响. 结果表明: 反应温度、pH 值基本上不影响表面酸性, 但交换离子浓度、焙烧温度对表面酸性有显著影响.

关键词 蒙脱石, 表面酸性, 离子交换

分类号 TQ 170.4

固体酸是一类新型的固体催化材料, 对有机反应具有较强的催化活性. 目前固体酸的种类很多, 性能各异. 以蒙脱石为基质材料的粘土固体酸, 由于其表面酸性的可调控性, 受到人们的普遍关注. 离子交换法是制备蒙脱石固体酸的方法之一. 采用这种方法制备固体酸的表面酸性不仅与取代离子的结构、价态和半径等有关^[1,2], 而且与制备过程的条件密切相关. 采用同种取代剂在不同的条件下反应, 将生成具有不同表面酸强度及浓度的固体酸. 因此本文先用过渡金属镍离子插入蒙脱石层间, 探索表面酸性随离子交换条件的不同而变化的规律.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

钠化膨润土(浙江临安产, 粒度小于 250 目, 主要成分为钠蒙脱石, 阳离子交换容量(CEC)为 $1.00 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$); NiCl_2 (CP 级); 二甲酚橙指示剂; $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA (AR 级); $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Zn}^{2+}$ (AR 级); $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 正丁胺-苯溶液 (AR 级); $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 高氯酸-冰醋酸溶液 (AR 级); 饱和甲基紫-一氯代苯指示剂 (AR 级).

1.2 制备材料的条件试验

(1) 在一定量固含量为 1% 的土浆中, 缓慢滴入不同浓度的 NiCl_2 溶液, 搅拌, 静置 2 d, 离心分离. 离心物用蒸馏水洗至滤液中无 Ni^{2+} (用二甲酚橙指示剂检验), 产物作 X-射线衍射测定, 并分析土样水洗的 Ni^{2+} 浓度及 Ni^{2+} 交换后的表面酸浓度.

(2) 用 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Ni^{2+} 在不同的 pH 值及不同温度条件下交换蒙脱石, 方法同上, 测定表面酸浓度.

(2) 分别在 120 , 250 , 400 , 500 和 650 的温度下焙烧用 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的

Ni^{2+} 交换后的土样,测定表面酸浓度及作红外光谱分析.

1.3 Ni^{2+} 浓度分析

在 Ni^{2+} 溶液中加入过量的 EDTA,以二甲酚橙为指示剂,用已知浓度的 Zn^{2+} 溶液回滴过量的 EDTA,黄色变成紫红色为滴定终点^[6]. 分析离子交换平衡时土样中的 Ni^{2+} 浓度及用蒸馏水洗后土样中的 Ni^{2+} 浓度.

1.4 用非水溶液法测定表面酸浓度

取 0.20 g 产物,加过量的正丁胺-苯溶液(约 5 mL),超声波振荡 15 min,离心分离.上层清液用 5 mL 的高氯酸-冰醋酸溶液回滴过量的正丁胺-苯溶液,饱和甲基紫-一氯代苯溶液为指示剂,蓝色变成黄绿色为滴定终点,可测得产物表面酸的相对浓度^[6].

2 结果与讨论

2.1 阳离子浓度对蒙脱石性能的影响

2.1.1 阳离子浓度对蒙脱石离子交换量的影响 蒙脱石是一种含水层状硅酸盐粘土,它不仅具有层间阳离子交换性,同时还具有很强的表面吸附性. 当金属离子加入蒙脱石浆液后,一部分进入层间,与层间离子发生交换反应,而另一部分金属离子则吸附在蒙脱石表面. 由表 1 可知,达到吸附平衡时蒙脱石中的 Ni^{2+} 浓度($C_{\text{平}}$,包括吸附在外表面上的)与加入的 Ni^{2+} 浓度(C_0)成正比例关系(比例系数 $K=0.059$). 经洗至滤液中无 Ni^{2+} 后,蒙脱石石中的 Ni^{2+} 浓度($C_{\text{洗}}$)大为减少,仅略高于临安蒙脱石的阳离子交换容量,说明吸附在蒙脱石表面的 Ni^{2+} 基本被洗去,其余的 Ni^{2+} 大部分存在层间. 由表 1 还可看出,层间 Ni^{2+} 浓度随交换离子浓度的增大而增大,说明离子交换量与交换离子浓度有关.

表 1 Ni^{2+} 浓度对交换能力及表面酸浓度($C_{\text{酸}}$)的影响

$C_0/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0	0.04	0.07	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00
$C_{\text{平}}/\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	—	1.66	2.26	2.47	4.06	10.37	17.94	34.50
$C_{\text{洗}}/\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	—	1.15	1.21	1.23	1.35	1.42	1.53	1.52
$C_{\text{酸}}/\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	0.17	0.74	0.86	0.91	0.95	0.95	0.96	0.95

2.1.2 阳离子的交换插入对蒙脱石层间性质的影响 图 1 为用不同浓度的 Ni^{2+} 交换取代蒙脱石后的 X-射线衍射图. 图中 a 为原土($d_{001}=1.27\text{ nm}$), b, c, d 是浓度分别为 $0.2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $1.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Ni^{2+} , 其 d_{001} 分别为 1.56 nm , 1.57 nm , 1.59 nm . 从图 1 可知,钠蒙脱石经 Ni^{2+} 交换后, d_{001} 处的 2θ 值变小,即 d_{001} 从 1.27 nm 提高到 1.59 nm 左右. 说明 Ni^{2+} 的引入使层间距变大,但阳离子浓度的改变对层间距不产生影响(d_{001} 值相差小于等于 0.03 nm ,属误差范围). 这是因为蒙脱石层间距的变化是由层间离子水化形成的层间水分子层数引起的,而水分子层数又是由离子势决定的,离子势大于 2,形成二层水分子,层间距较大;离子势小于 2,形成一层水分子^[6].

2.1.3 阳离子浓度对蒙脱石表面酸性的影响 当蒙脱石层间

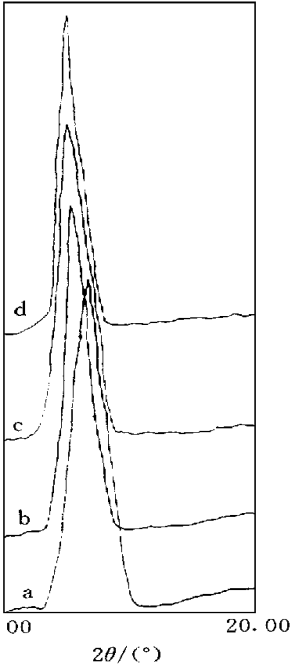


图 1 X-射线衍射图

离子被 Ni^{2+} 或其它阳离子交换取代后, 由于阳离子与层间可交换阳离子所带的电荷数不同, 破坏了层电荷的分布及平衡. 为了建立新的平衡, 在表面形成酸点, 从而提高了表面酸性^[6].

由于蒙脱石 Ni^{2+} 交换量随着 Ni^{2+} 浓度的增大而增大, 表面酸性也随 Ni^{2+} 浓度的增大而增大(表 1). 因此, 蒙脱石表面酸性与交换量有关. Ni^{2+} 浓度在小于 $0.20\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内, 随着 Ni^{2+} 浓度的增大, 表面酸浓度随之增大; 当 Ni^{2+} 浓度大于 $0.20\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 表面酸浓度基本趋于恒定. 说明 Ni^{2+} 浓度为 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 交换量已达到蒙脱石阳离子交换容量. 同时由于在较稀的 Ni^{2+} 浓度范围, 蒙脱石的酸性从 0.17 提高到 0.95 以上, 因此通过控制交换离子浓度可以达到调控蒙脱石表面酸浓度的目的.

2.2 pH 值及温度对蒙脱石表面酸性的影响

表 2, 3 分别列出不同 pH 值及不同反应温度(θ)对表面酸浓度的影响. 由表 2 可知, 在酸性条件下进行离子交换, 蒙脱石表面酸浓度基本不变; 但在碱性条件下反应, 表面酸浓度则大为下降, 其主要原因是 Ni^{2+} 生成了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀, 这可以从被洗后的蒙脱石呈蓝色中得到确认(其它土样洗后均为土黄色). 因此在 pH 小于 6 范围内, 蒙脱石的表面酸性与反应的 pH 值关系甚小. 由表 3 可知, 在不同的温度下反应, 蒙脱石的酸浓度随温度的升高略呈下降趋势, 因此反应温度对表面酸性影响不大, 一般在室温下即可.

表 2 pH 值对表面酸浓度的影响

pH 值	1	3	6	9
$C_{\text{酸}}/\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.96	0.95	0.95	0.51

表 3 反应温度对表面酸浓度的影响

$\theta(^{\circ})$	20	40	60	80	100
$C_{\text{酸}}/\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.95	0.95	0.93	0.92	0.92

2.3 焙烧温度对蒙脱石表面酸性的影响

表 4 列出了经不同温度($\theta_{\text{焙}}$)焙烧后, 蒙脱石的表面酸浓度的变化情况. 由表 4 可知, 随着温度的升高酸浓度有所下降(酸浓度下降百分率表征为 η), 但在 500 之前下降得较为缓慢, 在 500 以后下降较快.

表 4 不同的温度焙烧后蒙脱石的表面酸浓度

$\theta_{\text{焙}}(^{\circ})$	120	250	400	500	650
$C_{\text{酸}}/\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.95	0.94	0.84	0.79	0.45
$\eta(\%)$	-	1.0	11.6	16.8	52.5

图 2 为用 Ni^{2+} 交换的蒙脱石经不同温度焙烧后 4 h 的红外光谱图. 从中可看出钠蒙脱石在 250~500 范围内, 反映羟基振动的峰($3\,620\text{ cm}^{-1}$)的形状、强度、位置均未发生明显变化. 但在 500 时其强度明显减弱, 在 650 时振动峰消失, 并且在 520 cm^{-1} 处的 $\text{Al}-\text{O}$ (包括 $\text{Al}-\text{O}$, $\text{Si}-\text{O}$ 耦合)八面体骨架振动峰在 500 以后随着温度的升高逐渐变小, 至 650

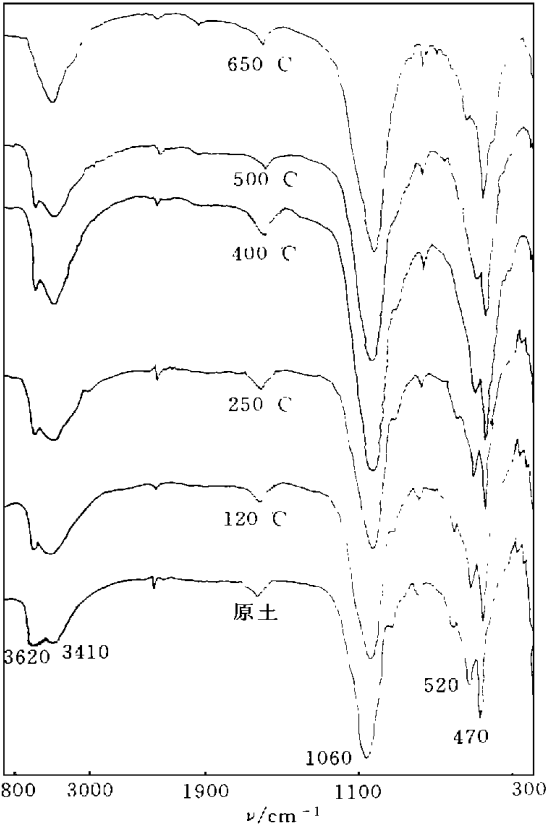


图 2 不同温度焙烧后的红外光谱图

时基本消失,表明 Al-O 八面体骨架可能发生畸变. 结合表 4 和图 2 可以看出: (1) Al-O 八面体骨架振动与结构羟基的多少相关,结构羟基的损失是造成 Al-O 畸变的原因; (2) 结构羟基的失去同样是造成表面酸性减弱的原因. 由于表面酸性受层间可交换金属离子的影响,而层间可交换金属离子又与结构羟基的多少紧密相关. 随着温度的升高,羟基的失去,造成金属离子氧化,减少了可交换金属离子,因而导致酸性减弱^[7]. 图 2 中结构羟基振动峰及 Al-O 骨架振动峰随温度而减弱的程度,与表 4 中表面酸浓度随温度升高而减弱程度的相似之处也说明了这一点.

3 结论

(1) 蒙脱石的阳离子交换容量直接影响着表面酸性,金属离子在达到交换饱和之前,随着金属离子浓度的增大,交换量增多,表面酸也在不断增大. 当交换达到饱和之后,表面酸性不再改变.

(2) 反应温度及 pH 值在小于 6 范围的变化对表面酸性基本上不产生影响.

(3) 焙烧温度对表面酸性有影响,随着温度的升高,表面酸浓度下降,但在 500 °C 以上其下降尤为显著,这主要是由于加热后蒙脱石的结构羟基损失造成的.

参 考 文 献

- 1 Yamaguchi T. Recent progress in solid superacid. Appl. Catal., 1990, (61): 1~25
- 2 叶 玲, 黄继泰, 肖子敬等. 用离子交换技术调控蒙脱石的表面酸性. 华侨大学学报(自然科学版), 1997, 18(3): 251~253
- 3 杭州大学化学系分析化学教研室. 分析化学手册(第 2 分册). 北京: 化学工业出版社, 1982. 621~622
- 4 肖子敬, 黄继泰, 戴劲草等. 采用吸附等温线法测定改性粘土表面酸总酸度. 华侨大学学报(自然科学版), 1997, 18(2): 146~150
- 5 杨雅秀, 张乃嫔, 苏昭冰等. 中国粘土矿物. 北京: 地质出版社, 1994. 124~125
- 6 黄继泰. 粘土的化学处理及其工业应用研究. 中国矿业, 1995, 4(2): 21~26
- 7 宫宝安. 水在蒙脱石中的吸附与脱除. 物理学报, 1995, 44(1): 157~162

Effect of Ion Exchange Conditions on the Surface Acidity of Montmorillonite

Ye Ling Huang Jitai Dai Jingcao Xiao Zhijing

(Inst. of Mater. Phys. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract The method of nonaqueous solution is applied to the determination of surface acidity of montmorillonite. Combining infrared spectrum, the authors study the effects of such conditions as concentration of ions exchanged, reaction temperature, pH value, calcinating temperature on the surface acidity of montmorillonite. As shown by the results, concentration of ions exchanged and calcinating temperature have remarkable effects on surface acidity; while reaction temperature and pH value are basically no effect on it

Keywords montmorillonite, surface acidity, ion exchange