

硅藻土表面羟基的漫反射红外光谱(DRIFT)研究*

袁 鹏^{1,2}, 吴大清¹, 林种玉³, 刁桂仪¹, 彭金莲¹, 魏俊峰¹

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 2. 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005;
3. 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘 要 运用傅里叶变换漫反射红外光谱(DRIFT)及氘化技术, 研究了硅藻土的表面羟基结构及其在热处理中的变化。

主题词 硅藻土; 表面羟基; 漫反射红外光谱

中图分类号: O657.33 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2001)06-0783-04

引 言

硅藻土是生物成因的无定形二氧化硅, 在矿物学上属蛋白石-AG, 即由含水二氧化硅小球呈最紧密堆积而形成。由于其独特的壳体结构, 具有生物骨架中的大孔以及二氧化硅球体间隙所构成的纳米级微孔等特性。硅藻土被广泛用于制备助滤剂、吸附剂、催化载体以及功能填料^[1]。在这些应用中, 硅藻土表面羟基对于相应的表面吸附、催化以及与有机质的表面配合等反应有重要影响^[2]。开展对硅藻土表面羟基的研究非常必要。

透射红外光谱是研究矿物结构基团的常用方法。对于硅藻土样品而言, 却不适合用透射红外光谱法研究其表面羟基官能团。这主要是由于硅藻土极易吸水, 采用溴化钾稀释压片的方法制样, 会因其对水的吸附而影响实验结果; 另一方面, 内部结构基团振动信号对表面羟基信号“稀释”, 使其难以在红外谱图上得到分辨。而漫反射红外光谱(Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy, 简称 DRIFT)法是由入射光在样品表面发生漫反射, 引起表面分子或基团的红外共振吸收, 故尤其适合于研究表面官能团, 且具有制样简单、不破坏样品的优点。我们利用它开展了硅藻土表面羟基的研究探索。

1 样品制备和实验方法

硅藻土样品采自广东海康卜昌。经反复搅拌、擦洗、沉降后, 于100℃下烘干, 手工研磨至小于40 μm 备用。扫描电镜进行形貌分析的结果表明, 该硅藻土中硅藻属羽纹目, 粒径约10~20 μm。压汞法对孔结构的研究发现^[3], 该硅藻土具有二

级孔洞, 孔径分别为0.05~0.1 μm 和10~20 nm。

样品的X射线衍射分析图谱(略)与典型的蛋白石图谱近似, 未见石英的衍射峰。但出现微弱的高岭石谱峰, 反映了少量高岭石的存在。化学分析的结果显示, 预处理后样品中的主要成分为SiO₂(82.95%), 烧失量(7.93%), 以及Al₂O₃(5.75%)和Fe₂O₃(1.41%)。Al₂O₃含量偏高是由样品中的高岭石引起的。

由于硅藻土易吸附水, 故需用热处理法研究其表面羟基^[4]。已有研究表明硅藻土中非晶质二氧化硅转变为α-方石英的相变温度约为1150℃^[5], 故我们选择200~1100℃为热处理温度条件, 以研究硅藻土在发生结构相变之前, 不同温度下的DRIFT谱图, 探讨其表面羟基结构的变化情况。

热处理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, 升温速度和恒温时间分别为5℃·min⁻¹和1 h。热处理后的样品略冷却后, 迅速转移入称量瓶中密封, 置于干燥器中待测谱。

为判断谱峰归属, 对1000℃热处理样品进行氘化处理。将称量瓶中的待测样品用D₂O润湿后封口, 待样品基本干燥后测谱^[6]。因样品中存在高岭石, 用采自广东湛江的纯高岭石样品做漫反射谱进行对比研究。

DRIFT谱图由Nicolet740型傅里叶变换红外光谱仪及其漫反射附件获得, 光谱的分辨率为4 cm⁻¹, 检测器为液氮冷却的MCT。将样品粉末装入一内径约8 mm 的样品杯中, 轻压使表面平整, 以达到较高的光通量。扫描次数为160。

2 结果与讨论

2.1 结 果

收稿日期: 2000-10-07, 修订日期: 2001-03-18

基金项目: 广东省自然科学基金(No. 980748)、厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室开放基金(No. 9911)及中国科学院广州地球化学研究所联合资助项目

作者简介: 袁 鹏, 1975年生, 中国科学院广州地球化学研究所99级博士研究生

图 1 为不同热处理温度下硅藻土的 DRIFT 谱图。其中 a 为室温下(湿度约 60%)原样谱图,在 3 694, 3 661 和 3 622 cm^{-1} 处有明显的吸收,及在中心波数约 3 500 cm^{-1} 处有明显的宽峰(图 1a)。

热处理温度为 200 $^{\circ}\text{C}$ 时(图 1b), 3 694, 3 661, 3 622 cm^{-1} 处的谱峰更加清晰,在约 3 740 cm^{-1} 处出现一不明显的肩峰,而中心波数约 3 500 cm^{-1} 的宽峰强度有明显下降。热处理温度升至 400 $^{\circ}\text{C}$ (图 1c), 宽峰的强度进一步降低,约 3 740 cm^{-1} 的肩峰也趋于明显。650 $^{\circ}\text{C}$ 时(图 1d), 3 500 cm^{-1} 处宽峰的强度继续降低,3 739 cm^{-1} 处的肩峰强度增强,成为清晰的谱峰。3 694, 3 661, 3 622 cm^{-1} 处的谱峰强度则明显减弱。热处理温度为 900 $^{\circ}\text{C}$ 时(图 1e), 3 500 cm^{-1} 处宽峰的强度仍然微弱可辨,3 743 cm^{-1} 处谱峰强度进一步增大,形状呈不对称性,向低波数方向出现谱峰加宽。3 694, 3 661, 3 622 cm^{-1} 处的谱峰基本消失。1 000 $^{\circ}\text{C}$ 条件下(图 1f), 位置为 3 745 cm^{-1} 的谱峰强度达到最大,仍呈明显不对称性;3 500 cm^{-1} 左右的宽峰基本消失。1 100 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后的样品(图 1g), 在 3 740 cm^{-1} 处有一强度很弱但仍清晰可辨的谱峰。

图 1h 和 i 分别是 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后再经氘化的样品和纯高岭石样品的 DRIFT 谱。在后文中讨论。

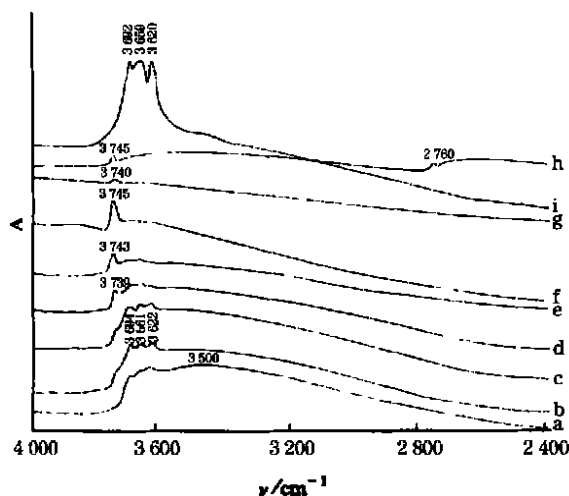


Fig 1 DRIFT spectra of diatomite under different heat treatment conditions

- a. at room temperature
- b. at 200 $^{\circ}\text{C}$ for 1 hour
- c. at 400 $^{\circ}\text{C}$ for 1 hour
- d. at 650 $^{\circ}\text{C}$ for 1 hour
- e. at 900 $^{\circ}\text{C}$ for 1 hour
- f. at 1 000 $^{\circ}\text{C}$ for 1 hour
- g. at 1 100 $^{\circ}\text{C}$ for 1 hour
- h. heated at 1000 $^{\circ}\text{C}$ for 1 hour and then deuterated
- i. pure kaolinite

2.2 二氧化硅表面羟基类型

对无定形二氧化硅(如高温烟化二氧化硅 Cabosil 等)的表面羟基,已有丰富的研究报道,结果表明^[7-9],依照表面羟基的配位情况及其与吸附水的关系,可将表面羟基做如下分类:

首先,按照羟基与硅原子的配位关系,可分为与 2Q 硅键合的孪位羟基和与 3Q 硅键合的单位羟基。根据羟基间彼此是否以氢键键合,又将单位羟基分为孤立羟基和氢键缔合羟基。缔合羟基还有强弱之分,在高温热处理条件下,强氢键缔

合羟基较之弱氢键缔合羟基更易发生缩合脱羟基作用。对于具有微孔(孔径约 10 nm)结构的二氧化硅而言,微孔内壁上的表面羟基分布紧密,易形成缔合羟基。一般地,这种羟基发生缩合作用的温度较高,可能属于弱氢键缔合羟基^[9]。将表面吸附水分分为毛细管效应所产生的孔隙水和与表面羟基以氢键键合的吸附水。

透射红外研究表明^[4, 8, 10, 11],孤立羟基特征振动所处的波数位置在 3 745~3 750 cm^{-1} 之间;氢键缔合羟基的谱峰位置则向低波数的方向偏移。其中,若氢键较弱,则羟基的谱峰位置约为 3 740 cm^{-1} ;若氢键较强,则谱峰偏移至 3 400~3 500 cm^{-1} 。孪位羟基的振动谱峰亦位于 3 745 cm^{-1} 左右,其数量通常很少,难以用红外光谱法对其进行归属。3 400~3 500 cm^{-1} 波数范围内,一般认为还存在着孔隙水和与羟基氢键键合的水分子的 O—H 振动峰,因而为宽峰。

可见,红外光谱法较难对振动频率相近的孤立羟基和弱氢键缔合羟基做出精确的判别;且无法分辨孪位羟基。用 ^1H MAS NMR 和 ^{29}Si MAS NMR 可弥补这些不足,该部分研究将另文报道。

2.3 硅藻土表面羟基类型

由于对硅藻土表面羟基的红外光谱研究开展很少,我们参照上文对其他无定形二氧化硅表面羟基类型的划分,进行讨论。

对比透射红外光谱的研究结果^[12],图 1a~图 1d 中 3 694, 3 661, 3 622 cm^{-1} 处的谱峰归属于高岭石的羟基振动,这与纯高岭石样品的 DRIFT 谱(图 1i)的羟基振动峰位置一致。650 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后,此三谱峰大幅度减弱(图 1d),与高岭石的热处理研究一致^[12]。

在未经热处理的样品谱图中,3 500 cm^{-1} 为中心的宽峰归属为表面吸附水,包括孔隙水和与表面羟基氢键键合的水。此时,在 3 740~3 750 cm^{-1} 范围内未出现羟基振动峰,这是由于表面羟基基本与水分子氢键键合。200 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后,3 500 cm^{-1} 左右的宽峰强度下降,这是由于孔隙水大部分被驱除所致,这与热分析的结果一致^[13]。同时,3 740 cm^{-1} 左右微弱肩峰的出现,说明与羟基键合的水分子有少量脱附。

随着热处理温度继续升高,表面上以氢键与羟基键合的水继续脱附的同时,强氢键缔合羟基(3 400 cm^{-1} 左右)在脱附了氢键结合水后,开始发生缩合作用。因而在相应的红外谱图上,宽峰的强度进一步下降,而代表孤立羟基和弱氢键缔合羟基振动的,位于 3 750~3 740 cm^{-1} 附近的谱峰强度逐渐增大:400 $^{\circ}\text{C}$ 时,3 740 cm^{-1} 左右的肩峰明显增强;650 $^{\circ}\text{C}$ 时,3 739 cm^{-1} 处肩峰增强为清晰的谱峰。

900 $^{\circ}\text{C}$ 时,红外谱图上 3 500 cm^{-1} 处宽峰仍然存在,但强度变得微弱。说明外表面上的氢键结合水已基本脱附,仅有少量残留于微孔中,强氢键缔合羟基的缩合作用也尚未完全。此时,3 743 cm^{-1} 处谱峰的强度继续增大,它具有明显的不对称性,表明谱峰可能是由孤立羟基和弱氢键缔合羟基的谱峰共同构成。

1 000 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后,3 500 cm^{-1} 左右宽峰基本消失,说明与羟基以氢键结合的水脱附完毕,强氢键缔合羟基缩合作用已基本完成。此时,位于 3 745 cm^{-1} 处的谱峰强度达到最大,谱峰仍具明显的不对称性,向低波数方向出现峰形的加宽,反映

了谱峰由孤立羟基和弱氢键缔合羟基组成, 它们的浓度达到最大。对此样品进行氘化研究, $3\ 745\ \text{cm}^{-1}$ 处的谱峰偏移至 $2\ 760\ \text{cm}^{-1}$ 处(图 1h), 即向低波数偏移了约 1/1.35 倍, 证明了我们对其谱峰的归属。 $3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 附近的残留宽峰是由于已氘化的样品与空气中的水发生部分重交换的结果。

温度达 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 时, $3\ 745\ \text{cm}^{-1}$ 处谱峰位移至 $3\ 740\ \text{cm}^{-1}$ 处, 强度很弱, 但仍清晰可辨。看来, 表面孤立羟基出现了大范围的脱羟基作用, 而谱峰位于 $3\ 740\ \text{cm}^{-1}$ 处的弱氢键缔合羟基却仍有一部分未发生缩合。这些羟基可能存在于微孔当中。

3 结 论

1. 硅藻土的表面羟基类型可与其他无定形二氧化硅的表面羟基对比。其表面的孤立羟基、弱氢键缔合羟基和强氢键缔合羟基, 在红外漫反射的谱峰位置分别在 $3\ 745\ \text{cm}^{-1}$ 处、

$3\ 740$ 处和 $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 处附近。它们在常温下, 多与水分子以氢键键合; 这些氢键结合水和孔隙水的 O—H 振动峰, 在 DRIFT 谱图上形成中心波数约为 $3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 的宽峰。

2. 样品经热处理后, 孔隙水、与羟基氢键结合的水依次脱附, 强氢键键合羟基在脱附了氢键结合水后, 发生缩合作用。导致中心波数约为 $3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 的宽峰逐渐消失。而在 $3\ 740\sim 3\ 750\ \text{cm}^{-1}$ 范围内, 由孤立羟基和弱氢键缔合羟基联合构成的谱峰, 随热处理温度从 $200\ ^\circ\text{C}$ 上升到 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$, 强度不断增大, 体现了二者浓度的不断增大。 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 时, 谱峰强度明显减弱, 位置向低波数偏移至 $3\ 740\ \text{cm}^{-1}$ 。说明此时孤立羟基大部分发生脱羟基作用; 而微孔中的弱氢键键合羟基仍有部分保留。

研究结果表明, DRIFT 技术是研究硅藻土表面羟基的有效方法。其不足在于对谱峰位置接近的表面孤立羟基、弱氢键缔合羟基以及孪位羟基的精确判别仍比较困难。

参 考 文 献

- [1] YUAN Peng, et al(袁 鹏, 等). *J. Mineral. Petrol.* (矿物岩石), 2000, **20**(1): 101.
- [2] WU Da-qing, et al(吴大清等). *Geological J of China Uni.* (高校地质学报), 2000, **6**(4): 225.
- [3] YANG Yang-xiang, et al(杨宇翔等). *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 1996, **54**: 61.
- [4] D A Koretsky, J W Sverjensky, J W Salisbury, et al. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, **61**: 2198.
- [5] WANG F Y, ZHANG H F, et al. *Chinese Journal of Geochemistry*, 1995, **14**: 140.
- [6] C C Liu, G E Maciel. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**: 5103.
- [7] R S McDonald. *J. Phys. Chem.*, 1958, **62**: 1170.
- [8] A Bogdan, M Kulmala and B Gorbunov. *J. Colloid. Interface Sci.*, 1996, **177**: 79.
- [9] J B Caillerie, M R Aimeur, et al. *J. Colloid. Interface Sci.*, 1997, **194**: 434.
- [10] B A Morrow, A J McFarlan. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**: 1395.
- [11] C M Koretsky, D A Sverjensky, N Sahai. *Am. J. Sci.*, 1998, **298**(5): 357.
- [12] 杨雅秀, 张乃娟等. 中国粘土矿物. 北京: 地质出版社, 1994.
- [13] LI Xin-an, et al(李新安等). *Acta Mineralogica Sinica* (矿物学报), 1999, **19**(2): 154.

Study on the Surface Hydroxyl Species of Diatomite using DRIFT Spectroscopy

YUAN Peng^{1,2}, WU Da-qing¹, LIN Zhong-yu³, DIAO Gui-yi¹, PENG Jin-lian¹, and WEI Jun-feng¹

1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2. State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen 361005, China

3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

Abstract Using DRIFT spectroscopy, we detected surface hydroxyl structure of diatomite in this study. There were either isolated hydroxyl groups or H-bonded hydroxyl groups on the surface of the diatomite. At room temperature, the diatomite surface was predominantly covered by weakly adsorbed water in cavity and water bonded to surface hydroxyl groups *via* H-bonds. There appeared a broad band with middle wavenumber at $3\ 400\text{—}3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ as a result in the corresponding DRIFT spectra. With driving off adsorbed water by heating the sample from $200\ ^\circ\text{C}$ to $1000\ ^\circ\text{C}$, the broad band fade away gradually, and a single band at about $3\ 745\ \text{cm}^{-1}$, which is attributed to both isolated hydroxyl groups and partial H-bonded hydroxyl groups, became more and more intense with increasing temperature. Under the heat treatment conditions of $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ for one hour, the isolated hydroxyl groups were mostly desorbed from the surface, and the H-bonded hydroxyl groups that existed above the inner wall of micropores with diameter of *circa* 10 nm, however, had not yet condensed thoroughly. The thermal behavior was supposed to be a speciality of diatomite.

Keywords Diatomite; Surface hydroxyl groups; DRIFT spectroscopy

(Received Oct. 7; accepted March 18, 2001)

《光谱学与光谱分析》投稿简则

《光谱学与光谱分析》是由中国科协主管,中国光学学会主办,钢铁研究总院承办的专业学术期刊。国内外公开发行,双月刊,大 16 开 128 页。《光谱学与光谱分析》主要报道我国光谱学与光谱分析领域内具有创新性科研成果,及时反映国内外光谱学与光谱分析的进展和动态;发现并培育人才;推动和促进光谱学与光谱分析的发展。为科教兴国和实现四个现代化服务。读者对象为从事光谱学与光谱分析的科研人员、教学人员、分析测试人员和科研管理干部。

栏目设置和要求

1. 研究报告 要求具有创新性的研究成果,一般文章以 8000 字(包括图表、参考文献、作者姓名、单位和中文、英文摘要,下同)为宜。

2. 研究简报 要求在前人研究的基础上有重大改进或阶段性研究成果,一般不超过 5000 字。

3. 评述与进展 要求评述国内外本专业的发展前沿和进展动态,一般不超过 10000 字。

4. 新仪器装置 要求介绍新型光谱仪器的研制、开发、使用性能和应用,一般不超过 5000 字。

5. 来稿摘登 要求测试手段及方法有改进并有应用交流价值,一般以 2000 字为宜。

稿件要求

1. 投稿者请经本刊编委一人或本专业知名专家推荐,并附单位保密审查意见及作者署名顺序,主要作者介绍。文章有重大经济效益或有创新者,请说明,同时注明受国家自然科学基金或省部级基金资助情况。

2. 来稿要观点明确、数据真实可靠、层次分明、言简意明、重点突出。来稿必须字迹清晰(含各种符号和外文字母大写、小写、正体、斜体;希腊字母、拉丁字母;上角、下角标位置应标清楚)。中文摘要以 300 字为宜,英文摘要以 1500 字符为宜;另附主题词。要求来稿应达到“齐、清、定”,中文、英文文字通顺,方可接受送审。

3. 来稿务请用 16 开稿纸誊写清楚、工整,一式两份。最好用计算机打印并附 3 寸软盘,请在盘上注明文章文件名(软盘上的文件最好转换成.TXT 文件)。软盘不退,请勿一稿两投,一经发现一稿两投,作者要付本刊审校排费。

4. 文中插图请用墨笔精绘,插图黑白反差要大。坐标用铅笔准确标明,图幅大小:单栏图 7.5cm(长)×6cm(高);双栏图:14cm(长)×6cm(高);图中数字,图题、表题全部用中文、英文对照,图中数字、中文、英文全用 6 号字。在文中留出该图大小一致的空白(另请备一份合格的图附在文章的后边)。

5. 文中出现的单位必须按“中华人民共和国计量标准”及有关 GB 标准规定缮写。物理量符号一律用斜体,单位符号和词头用正体字母。

6. 名词术语,请参照全国科学技术名词规定缮写。

7. 参考文献,采用顺序编码制,只列主要文献;内部资料、私人通讯、未经公开发表的一律不能引用。日文、俄文等非英文文献,请用英文表述;中文文献采用中英文对照表述,文献缮写格式请参照本刊。

稿件处理

1. 自收到稿件之日起,三个月内作者会收到编辑部的录用通知。请根据录用通知中所提出的要求认真修改,希望修改稿在 40 天内寄回编辑部,若三个月内编辑部没收到修改稿;将视为自行撤稿处理。

2. 有重大创新并有基金资助者可优先发表;不录用的稿件编辑部将尽快通知作者同时退还稿件。

3. 来稿一经发表将酌致稿酬并送样书。

4. 遵照“中华人民共和国著作权法”,投稿作者须明确表示,该文版权(含各种媒体的版权)授权给编辑部。国内外各大文献检索系统免费摘录本刊刊出的论文;凡不同意被检索刊物无稿酬摘引者,请在投稿时事先声明,否则,本刊一律认为已获作者授权认可。

5. 来稿请寄 100081 北京海淀区魏公村学院南路 76 号,光谱学与光谱分析杂志社

电话:010 62182998 或 62181070

传真:010 62181070

E-mail chngpxygpfx@sina.com