

采用 XPS 研究镉在蒙脱石表面的吸附机理*

郝红英 何孟常 林春野

(北京师范大学环境学院 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京, 100875)

摘 要 采用 XPS 方法, 通过对比吸附镉前后蒙脱石表面元素结合能的变化, 对镉在蒙脱石界面吸附机理进行研究. 结果表明, 吸附镉离子后电子由镉离子向氧、铁、硅原子转移, Al 基本没有参与配位. 除表面配位的化学吸附作用外, 镉离子还通过与蒙脱石层间阳离子进行交换吸附而进入蒙脱石的层间.

关键词 镉, 蒙脱石, 吸附, XPS

在重金属污染土壤修复技术中, 原位修复是一种有效的修复技术. 目前, 对金属离子在粘土矿物上吸附解吸的研究很多. 以 Sparks, Barger 与 Brown^[1, 2]为代表的研究者主要采用 XAFS 技术, 测定 Pb(II) 配合物的键长等因素判断配合物类型. Hesham^[3]采用 XPS 及 ATR-FTIR 研究铅在针铁矿表面的吸附机理. 研究表明, 矿物表面覆盖会影响金属离子的结合形态, 并因矿物种类、表面特性和水溶液性质的不同, 可能会以单核吸附、多核吸附或表面沉淀等形式表现出来. 国内大多数是针对其吸附解吸动力学进行探讨^[4, 5], 对其吸附机理研究较少.

本研究采用 X 射线光电子能谱及 X 衍射技术, 从微观层面探讨镉在蒙脱石表面的吸附机理, 旨在为利用粘土矿物原位修复重金属污染土壤提供理论基础.

1 实验部分

1.1 吸附实验

称取 2.0 g 蒙脱石置于装有 20 ml 超纯水的三角瓶中, 加入 15 ml KCD₃ 溶液. 缓慢滴加 10 ml 0.2 mol·L⁻¹ 的 Cd(NO₃)₂ 溶液, 用 0.1 mol·L⁻¹ HCl 或 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液调节溶液的 pH 值, 于 25℃ 恒温振荡 24 h, 离心分离, 用超纯水洗涤, 50℃ 真空干燥 6 h 备用.

1.2 XPS 的测定

样品用 VG Scientific ESCALab 220iXL 型光电子能谱仪分析. 激发源为 AlK_α X 射线, 功率约 300 W. 电子结合能用污染碳的 C1s 峰 (284.8 eV) 校正.

2 结果与讨论

2.1 镉离子的吸附

图 1 是蒙脱石吸附镉离子实验得到的固体样品的 XPS 谱图. 由图 1 可见在 406.8 eV 处和 413.6 eV 处出现了谱峰, 分别是 Cd3d_{5/2} 和 Cd3d_{3/2} 的特征峰. 镉离子在被吸附前 Cd3d_{5/2} 和 Cd3d_{3/2} 的结合能为 405 eV 和 412 eV^[6]. 对比相关数据可知, 镉离子吸附前后, 其结合能发生了变化, 证明吸附后的蒙脱石吸附了镉离子. 其结合能增大, 表明镉离子在吸附过程中有明显的失电子倾向, 是失电子的一方.

2.2 蒙脱石内层电子结合能变化

原子中的内层电子受原子核库仑引力和核外其它电子斥力的影响, 因此, 任何核外电荷分布的变化都会影响内层电子的屏蔽作用. 当外层电子密度减少时, 屏蔽作用减弱, 内层电子结合能增加. 反之结合能将减少. 故在光电子能谱图上可以看到谱峰位置的移动; 根据内层电子结合能的化学位移可

2007 年 4 月 13 日收稿.
* 国家重点基础研究发展规划 (973) 课题 (2004CB418502).

以推导该原子表面电荷的变化. 从而推出该原子价带上电子的转移方向. 针对吸附过程, 可以通过跟踪吸附剂表面内层电子结合能的位移, 推出吸附过程中吸附剂与吸附质之间的电子转移方向以及相对的酸碱性能.

图 2是蒙脱石吸附镉离子前后, 氧的内层 1s电子 (O 1s)、铁的内层 2p电子 (Fe2p)及铝的内层 2p 电子 (A 2p)的 XPS谱图. 图中, M代表纯蒙脱石, M-Cd代表吸附了镉离子后的吸附产物.

结合能 (E) 与其表面的电荷 (Q) 状态如下所示^[7]:

$$Q = - 4.372 + [385.023 - 8.976 \times (545.509 - E_B)]^{1/2} / 4.488$$

式中, Q 是物质中氧的实际电荷, 单位为元电荷; E_B 是 XPS测定的结合能数值, eV.

计算吸附前后氧的电荷: 吸附前 $Q_0 = - 0.683$ ($E = 533.15\text{eV}$), 吸附后 $Q = - 0.732$ ($E = 532.35\text{eV}$). 这表明吸附 Cd^{2+} 后蒙脱石内层电子结合能减少, 有明显的得到电子的趋势. 电荷负方向移动, 即吸附了镉离子后的蒙脱石发生了负电荷从氧外层向内层移动, 氧是作为得电子一方参加吸附反应的.

从图 2(a)可以看出, 纯蒙脱石中 O 1s的 XPS峰值在 533.15eV 处. 吸附了 Cd^{2+} 后, O 1s的 XPS 峰值降低到 532.35 eV. 结合能与电荷结构密切相关, 反映了氧表面的电荷密度.

从图 2(b)可以看出, 吸附了 Cd^{2+} 后, 蒙脱石的 XPS峰值有不同程度的降低: Fe 2p1从 726.7 eV 到 724.4 eV, Fe2p3从 712.3 eV 到 711.45 eV. 表明吸附 Cd^{2+} 后蒙脱石中内层的电子结合能减少, 即铁的负电荷增加了, 吸附镉离子后发生了负电荷从铁外层电子向内层的移动, 在吸附过程中, 铁是作为得电子方参与吸附的.

图 2(c)表明可知, A 2p的结合能从 75.05eV到 74.85 eV, 降低的幅度较小, 因而对负电荷的移动贡献不大.

图 2(d)表明 Si 2p的结合能从 103.1eV到 102.3 eV, 结合能减少, 硅的负电荷增加了, 吸附镉离子后发生了负电荷从 Si 外层电子向内层的移动, 在吸附过程中, 硅是作为得电子方参与吸附的.

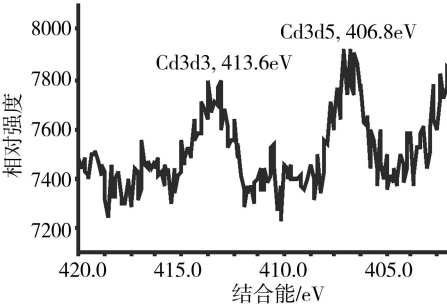


图 1 蒙脱石吸附镉的 XPS谱图

Fig 1 Photoelectron spectra of Cadmium on montmorillonite

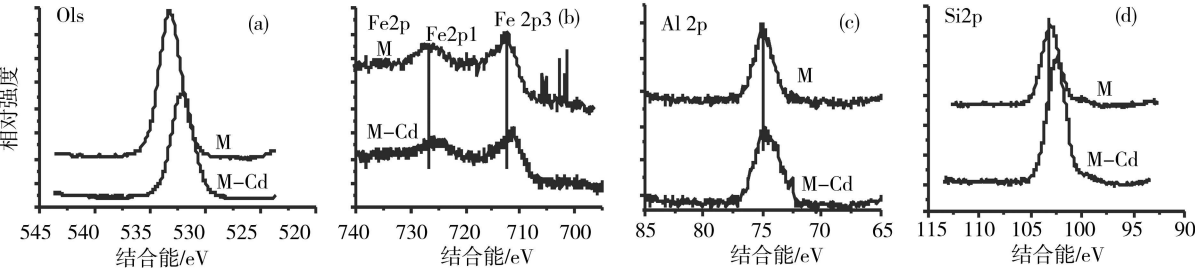


图 2 蒙脱石中 O 1s、Fe 2p和 Al 2p and Si 2p结合能变化

Fig 2 Photoelectron spectra of O 1s、Fe 2p、Al 2p and Si 2p of montmorillonite

2.3 表面配合物的共价键能谱

根据边界轨道理论和 Pearson的酸碱理论, 如果两系统间发生软-软作用且轨道交迭, 价带谱往高结

合能方向位移，系统势能高，结合较牢固；反之，两系统发生硬-硬作用且无坚固的轨道交迭，价带往低结合能方向位移，系统势能低，结合键较弱。图 3 是蒙脱石的表面配合物中金属元素 Al-O 或 Si-O 或 Fe-O 形成共价键的结合能谱图。对比纯蒙脱石的谱图，吸附镉离子后，蒙脱石中的 Si 或 Fe 与氧之间的共价键的结合能发生了一定的变化，由 23.9 eV 增加到 24.3 eV，吸附镉的过程发生了发生电子转移，轨道交迭牢固。吸附反应影响了 Si 或 Fe 与氧之间的电荷结构。

综合前面分析，可以推测，吸附过程中，电子是由镉离子向氧、铁、硅原子转移。

2.4 X-衍射分析

蒙脱石对 Cd^{2+} 的吸附，除了表面配合作用外，蒙脱石的层间存在阳离子，溶液中的金属离子与层间阳离子发生交换反应，可能会以交换吸附的方式进入蒙脱石的层间以及硅氧四面体的复三角形孔洞和八面体空位。 Cd^{2+} 在蒙脱石上吸附产物的 X 衍射结果也验证了这种推测(图 4)。产物 X-衍射的 $d(001)$ 已由蒙脱石的 1.429 nm 移至 1.543 nm，说明已经有水合镉离子进入蒙脱石的层间。 Cd^{2+} 有效水合离子半径为 0.2305 nm，水化热 $1826.7 kJ \cdot mol^{-1}$ 。因为具有较低结合能的离子易产生层间脱水作用而被固定在层间位置。 Cd^{2+} 具有较低水化热，由于等温条件下，金属离子的水合热大小可以大致反映结合能大小的关系，因此 Cd^{2+} 的层间水含量较少，可能表现为一层。但是，通常认为 $d(001)$ 大于或等于 1.55 nm 时，水合层数为二层^[8]，而吸附 Cd^{2+} 后 $d(001)$ 为 1.543 nm，已经基本接近 1.55，因此，吸附产物的水合层数可能是二层和一层的混合结构。此结构有待于进一步研究。

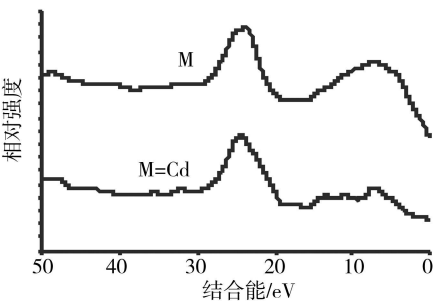


图 3 表面配合物的共价键能谱

Fig 3 Covalent bond spectra of surface complexes

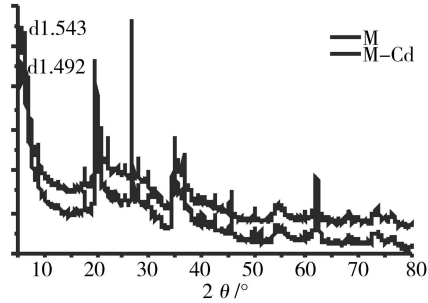


图 4 蒙脱石吸附前后的 X-衍射谱图

Fig 4 XRD of montmorillonite in before and after adsorption

2.5 Si 和 Cd 的 XPS 谱图的拟合曲线

Si 和 Cd 的 XPS 谱图的拟合曲线见图 5。由 XPS 的拟合曲线可以看出，Si 存在两种化学形态，可能的化合态是 +2 和 +4 价。从两个光电子峰的面积比知道，+2 和 +4 价的比例为 31.8% 和 68.2%。同样，Cd 拟合谱图中存在两种化学形态，从两个光电子峰的面积比可以看出其比例为 48.7% 和 51.3%。镉的不同化学态的形成原因，可能是在电荷由镉离子向氧原子、硅原子、铝原子转移过程中，由于空间位阻或 Al-O 键的作用，导致其中一部分镉原子上的电荷没有转移完全，形成两种不同的化学形态。这种不同的化学形态对 Al-O 与镉的吸附产生了一定影响，导致 Al 的结合能变化不大。

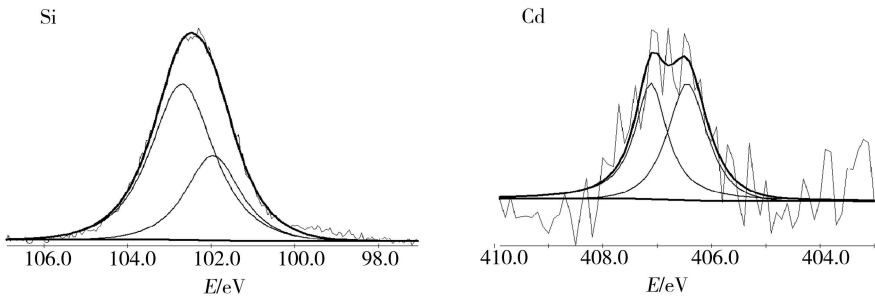


图 5 蒙脱石吸附 Cd^{2+} 后 Si 和 Cd 的 XPS 谱图的拟合图

Fig 5 Curve-fitted of XPS spectra for Si and Cd of Cd adsorbed on montmorillonite

3 结论

蒙脱石吸附 Cd^{2+} 后, 蒙脱石中的铁和硅与氧之间的共价键发生了变化, 电子是由镉离子向氧、铁、硅原子转移. 蒙脱石吸附 Cd^{2+} 后, Al 的结合能数值变化较小, 说明 Al 基本没有参与配位. 除了表面配位作用外, 镉离子还进入蒙脱石的层间. 蒙脱石吸附 Cd^{2+} 后, 硅和镉都存在两种化学形态.

参 考 文 献

[1] Daniel G Stearn, Scheidgger, Dona H L Sparks. Kinetics and Mechanisms of Pb(II) Sorption and Desorption at the Aluminum Oxide-Water Interface. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32** (17) : 2596—2601

[2] Bargar JR, Brown G E, Parks G A. Surface complexation of Pb(II) at Oxide-Water Interfaces: II. XAFS and Bond Valence Determination of Mononuclear Pb(II) Sorption Products and Surface Functional Groups on Iron Oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, **61** (13) : 2639—2652

[3] Heshan Abdel-Samad, Philip R Watson. An XPS Study of the Adsorption of Lead on Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$). *Applied Surface Science*, 1998, **136** (1—2) : 46—54

[4] 王芳, 李恋卿, 董长勋等. 黄泥土和乌栅土中不同粒径微团聚体对 Cu^{2+} 的吸附与解吸. 环境化学, 2007, **26** (2) : 135—140

[5] 倪利晓, 郑正, 李时银. 2,4-D 对铜在蒙脱石上吸附与释放的影响. 环境化学, 2003, **22** (4) : 345—349

[6] 刘世宏, 王当愍, 潘承璜. X-射线光电子能谱分析. 北京: 科学出版社, 1988

[7] De Jong B H W S, Ellerbroek D, Spek A L. Low-Temperature Structure of Lithium Nesosilicate Li_4SiO_4 and Li_4Si and O_{18} X-ray Photoelectron Spectrum. *Acta Crystallogr. B*, 1994, **50** (5) : 511—518

[8] 何宏平. 粘土矿物与金属离子作用研究. 北京: 石油出版社, 2001

AN XPS STUDY OF THE ADSORPTION MECHANISM OF
CADMIUM ON MONTMORILLONITE

HAO Hong-ying HE Meng-chang LIN Chun-ye

(State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, School of Environment
Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

ABSTRACT

The adsorption mechanisms of cadmium on montmorillonite in aqueous solution were studied by X-ray photoelectron spectroscopy investigating the changes of element binding energy of montmorillonite. The results showed that their binding energy decreased. So it can be deduced that the negative charge was transferred from cadmium ion to oxygen, iron and silicon. But aluminum atom few took part in the action of coordination function because its binding energy didn't change nearly. In addition, cadmium ion entered into the layers of montmorillonite by ion exchange with cations of the layers.

Keywords cadmium, Montmorillonite, adsorption, XPS.