

•环境矿物学•

吸附法对天然斜纤蛇纹石纳米管内径的表征

王丽娟, 鲁安怀, 王长秋, 郑喜珅, 赵东军, 刘 瑞

(北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100087)

摘 要: 通过解析吸附等温线研究了天然斜纤蛇纹石的中空纳米管特征, 与电子显微镜的分析结果比较, 证明氮气吸附法是表征天然斜纤蛇纹石的中空纳米管内径特征的有效方法。该方法可以获取较大数量样品的内径大小、分布和变化的特征信息, 对其特殊理化性能的研究有特别意义。与其他表征方法结合可获得更完整的中空管参数(包括外径), 为天然斜纤蛇纹石的理论研究和实际应用提供基础参数。

关键词: 天然斜纤蛇纹石; 纳米管; 内径; 氮气吸附法; 吸附等温线

中图分类号: P578.964; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2005)01-0067-06

A study of inner diameter of clinochrysotile nanotubes by means of physical gas adsorption

WANG Li_juan, LU An_huai, WANG Chang_qiu, ZHENG Xi_shen, ZHAO Dong_jun and LIU Rui

(School of Earth and Space Science, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: With the physical gas adsorption, the inner diameter of clinochrysotile in nature was studied. The result shows that this technique is more effective than transmission electron microscope (TEM) in the study of inner diameter of clinochrysotile nanotubes. It has the following merits: (1) it can be applied to a lot of samples; (2) the information of size, distribution and variation of the inner diameter of ringent nanotubes can be acquired; (3) according to the N₂ adsorption and desorption process of ringent nanotubes, the special physical and chemical characteristics can be thoroughly studied; (4) combining with the other methods, we can obtain more information and parameters, such as the outer diameter.

Key words: clinochrysotile in nature; nanotubes; inner diameter; N₂ gas adsorption; adsorption isotherm

层状硅酸盐矿物斜纤蛇纹石是天然产出的一维纳米丝状矿物(王濮等, 1984; 彭同江等, 2000), 具有圆柱形、螺旋形、多螺旋形和套锥形等多种形式的管状结构(江绍英, 1987), 属天然一维中空开口的纳米管矿物, 不仅具有较大的比表面积, 还具备完全规整的管道。近年来经科学家对单壁纳米碳管及其他一维纳米管材料的预测和实验验证(Iijima, 1991; Ugarte *et al.*, 1999; Ajayan, 1999), 发现开口纳米管具有特殊的理化性质, 可以做纳米级试管或反应器、

虹吸管、纳米导线制备模板等(Dillon *et al.*, 1997; Fan *et al.*, 1999; 顾宁等, 2002)。在元素周期表中, Si与C为同一主族元素, 也有4个自由电子, 二者具有类似的化学性质。另外, Si的高亲和力和抗酸性是C所不具备的, 因此, 在纳米科学和纳米技术领域, 硅纳米管的制备引起了越来越多的重视(Liu *et al.*, 1999)。研究层状硅酸盐矿物斜纤蛇纹石的微结构及其物理、化学性质, 对硅纳米管的制备及物化性质的认识有理论指导意义。中空管内径是决定

收稿日期: 2004-02-19; 修订日期: 2004-05-11

作者简介: 王丽娟(1971-), 女, 博士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业, 研究方向为环境矿物材料。

物理、化学性质的重要物理参数,因此准确表征斜纤蛇纹石纳米管的内径及其分布是系统研究其物理化学性质的基础。

目前研究斜纤蛇纹石纳米管内径大小及分布的主要方法是电子显微镜直接观察。TEM、HRTEM、STM、AFM等方法存在制样难、样品易损坏等缺点,因此,并不是方便的表征手段。随着对斜纤蛇纹石微观物理化学特性研究的开展,有必要发展方便的纳米管内径表征方法。本文根据斜纤蛇纹石纳米管具有开口中空的特征(Yada, 1971)及吸附特性(Papirer *et al.*, 1981; 江绍英, 1987),通过解析气体吸附等温线,讨论了纳米管内径的大小、分布及变化。

1 样品来源、制备及测试

本文斜纤蛇纹石样品产自河北省涞源地区,呈脉状产于热接触热液型石棉矿床(邱录军, 1992; 杨定东, 1992)的裂隙发育部位,其矿物特征为白色纤维状,长约4 cm,且定向密集生长。经X射线衍射仪和红外光谱仪分析确定为斜纤蛇纹石,伴生微量方解石。

分两步进行纤维束分散处理。第一步:用剪刀将纤维束剪至约5 mm,放入玛瑙钵中(介质为无水乙醇)研磨1 h,使纤维束尽可能分散后放入无水乙醇中用磁力搅拌器搅拌3 h,过滤并烘干,样品编号为Chry_1;第二步:将样品Chry_1放入装有蒸馏水的50 mL烧杯中,用超声波振荡仪进行分散处理20 min,过滤并烘干,样品编号为Chry_2。所用仪器为中科院动物所的Autotune高强度超声波细胞破碎(振荡)仪,探头直径为25 mm,强度为500 W。

差热分析(DTA)、热重分析(TG)和氮气吸附法由北京大学化学学院中级仪器实验室测试。DTA和TG是在SDT 2960差热、热重联用仪上获得的,仪器测试温度为室温~1300 °C,质量灵敏度为0.1 μg,测试升温速率是5 °C/min。氮的低温(77K)吸附等温线在Micromeritics公司的ASAP2010M比表面积和孔径分析仪上获得,具体过程是:将样品约300 mg放入样品瓶,在微孔吸附仪脱气站根据一定的脱气程序真空干燥12 h以上,然后转入分析站进行低温氮吸附(液氮温度77K),利用容积法取得吸附等温线。在每个吸附分压下,每克吸附剂有3 mL N₂的最低进气量,保证了样品的初始吸附相对压力(p/p_0 , p 为吸附压力, p_0 为氮在77K下的饱和蒸

气压)在 10^{-8} 以下,确保了低分压下吸附等温线的取得;选择适当吸附方程分别解析吸附等温线的低压段或高压段,取得纳米管内径的分布曲线。

X射线粉晶衍射(XRD)和红外光谱(IR)的测试工作由北京大学地球与空间科学学院测试中心完成。XRD仪器为DMAX_2400型X射线衍射仪,扫描速度为4°/min,步宽为0.02°,Cu靶,管压为40 V,管流为100 mA;IR仪器为PE983G型红外分光光度计,采用KBr压片法;TEM的测试工作由北京大学物理学院电镜中心完成,仪器为Tecnai F30场发射透射电子显微镜(HRTEM),测试条件:200 kV,因样品易受辐照损伤,暴露时间限制在10 s内。

2 结果及讨论

2.1 斜纤蛇纹石的XRD和IR分析

通过分析河北涞源斜纤蛇纹石的XRD图谱(图1)发现,样品不仅具备蛇纹石矿物典型的反射线,如强反射 d_{002} (0.737 nm)、 d_{004} (0.366 nm)和弱反射 d_{020} (0.447 nm)、 d_{060} (0.154 nm)(江绍英, 1987),而且还具备典型斜纤蛇纹石的特征,如有 $d_{202\ 006}$ (0.244 nm), $I/I_0 = 4 \sim 6$,却无近 $d_{202} > 0.249$ nm和 d_{203} (0.233 nm)的反射。另外,有极弱的方解石特征反射 d_{104} (0.304 nm)、 d_{116} (0.183 nm)和 d_{215} (0.146 nm),可见样品含极少量的方解石。

斜纤蛇纹石属单斜晶系,对称性较低,所以在 $1100 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ 的Si—O伸缩振动的 E_1 类分裂更强烈,两带间距和分裂深度更大。斜纤蛇纹石 E_1^1 模式的两带间距为 $64 \text{ cm}^{-1} \pm$ (闻轲, 1988),河北涞源

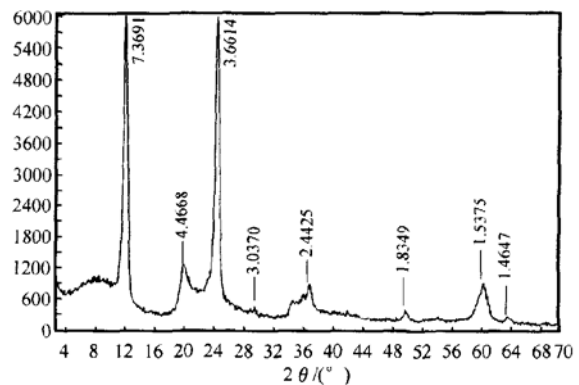


图1 河北涞源斜纤蛇纹石的XRD图谱

Fig. 1 XRD curves of clinochrysotile from Hebei Province

斜纤蛇纹石 E_1^1 模式的两带间距为 60 cm^{-1} (图 2), 结合其 XRD 图谱确定样品为斜纤蛇纹石。 1429 cm^{-1} 和 876 cm^{-1} 吸收带是方解石的特征吸收, 与斜纤蛇纹石相比, 其吸收极弱, 说明方解石含量极低。

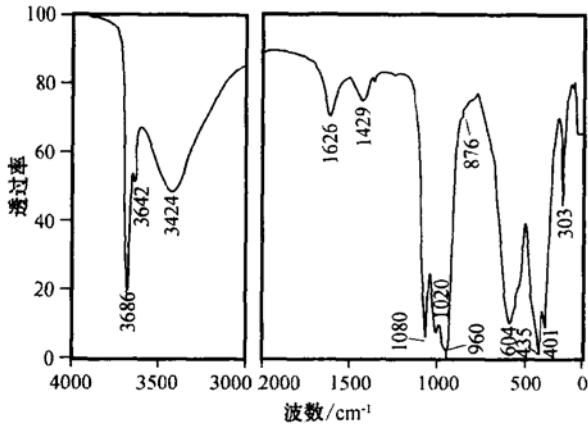


图 2 河北涞源斜纤蛇纹石的红外光谱
Fig. 2 IR curves of clinochrysotile from Hebei Province

2.2 斜纤蛇纹石的内径表征

吸附是吸附质分子与吸附剂表面作用的过程, 吸附剂的表面形状和孔隙结构决定了吸附等温线的形状 (Barrett *et al.*, 1951; Gregg *et al.*, 1989)。吸附质在这种纳米管内表面的吸附过程决定了某一压力段吸附等温线的形状特征。因此, 解析通过氮气吸附法获得的特定压力段吸附等温线对其物理化学性能的研究是至关重要的。下面通过氮气吸附法对斜纤蛇纹石的纳米管内径进行解析, 并与电子显微镜观察表征结果进行比较, 以期对这种定量表征内径分布的方法有较为全面的认识。

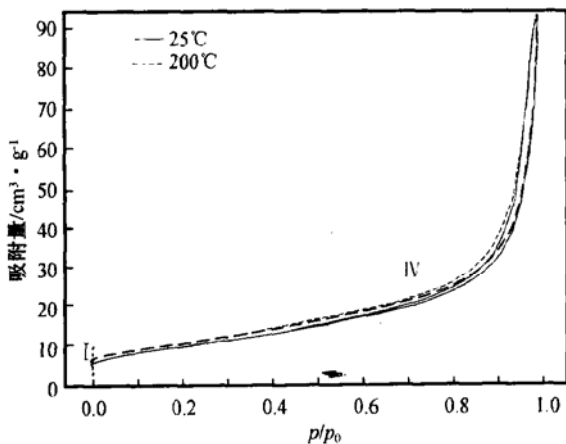


图 3 斜纤蛇纹石 (Chry_2) 的氮吸附等温线
Fig. 3 N_2 adsorption isotherms of clinochrysotile (Chry_2)

2.2.1 斜纤蛇纹石的内径分布

图 3 是样品经过 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 脱气处理后获得的氮吸附等温线, 与多壁纳米碳管的氮吸附等温线 (图 4) 类似 (杨全红等, 2001)。在低分压段, 氮吸附具有 I 型等温线特征, 说明具有一定的微孔结构; 在中分压段开始发生毛细凝聚, 吸附量缓慢增加, 并且吸附、脱附线不重合 (有滞后环); 在高分压段, 吸附量迅速增加, 具有 IV 型等温线特征, 中、高分压段的等温线对应介孔结构 (孔径为 $2\sim 50\text{ nm}$)。TEM 照片 (图 5) 显示斜纤蛇纹石的中空纳米管内径为 $2\sim 3\text{ nm}$ 。

由于硅氧四面体层和氢氧镁石八面体层相互不匹配, 结构单元层卷曲, 使得斜纤蛇纹石具有两端开口的圆柱形孔道结构 (江绍英, 1987)。对斜纤蛇纹石开口中空纳米管, 应用 BJH 方程 (Barrett *et al.*, 1951; Gregg *et al.*, 1989) 解析吸附等温线, 得到内径分布图 (图 6)。从图可见, 样品属介孔材料, 纳米管内径分布很窄, 主要集中于 $2\sim 4\text{ nm}$, 而且在 2.5 和 3.5 nm 处有很强的峰值, 大于 4 nm 的少量, 这个尺寸与图 5 中 TEM 照片中的斜纤蛇纹石内径尺寸接近, 表明氮气吸附法测定出的内径是斜纤蛇纹石纳米管的平均内径。换言之, 解析吸附等温线得到的内径分布曲线可以充分的表征斜纤蛇纹石内径尺寸及其分布。

由此看到, 吸附方法得到的斜纤蛇纹石的平均内径与 HRTEM 方法得到的管径相近, 证明吸附方法是表征斜纤蛇纹石内径的有效方法。电子显微镜只能进行少量纳米管的个体观察, 而内径分布曲线得到的内径分布是所有测试样品的统计均值, 具有

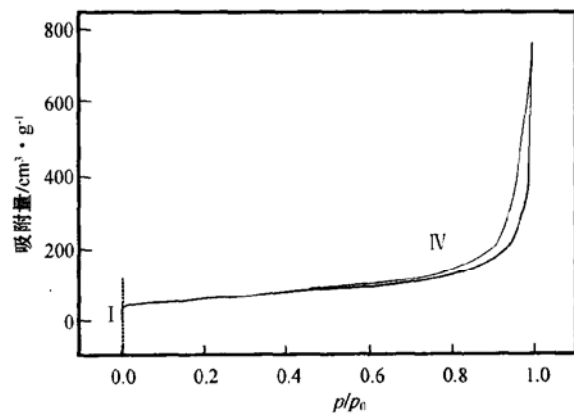


图 4 多壁纳米碳管的氮吸附等温线 (杨全红, 2001)
Fig. 4 N_2 adsorption isotherms of multi-walled carbon nanotubes (from Yang Quanhong, 2001)

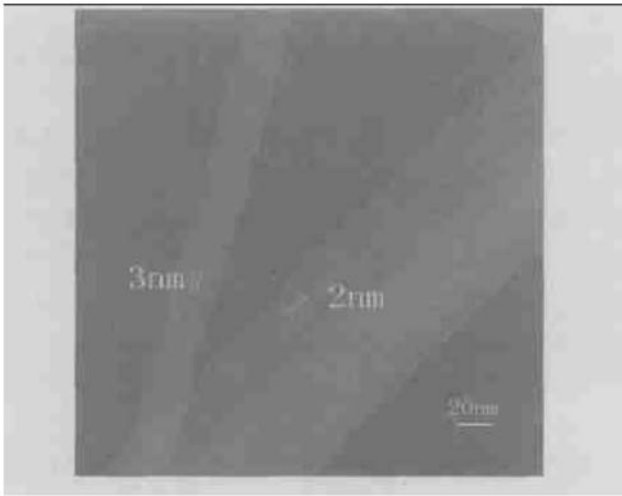


图5 河北涞源斜纤蛇纹石的TEM图像

Fig. 5 TEM image of clinochrysotile from Hebei Province

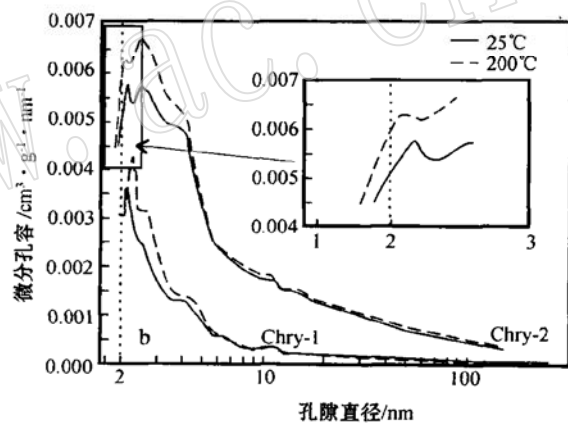
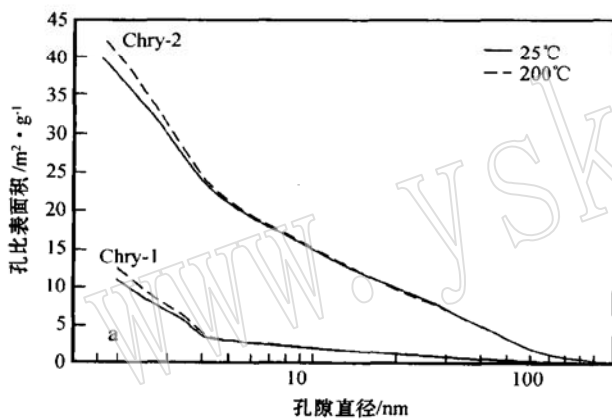


图6 斜纤蛇纹石的孔径分布图

Fig. 6 Microporous and mesoporous size distribution of clinochrysotile

面积值略高于 25 °C 脱气处理值。孔径小于 4 nm 的纳米管和孔隙,随着内径增大,微分孔容和孔比表面积值趋于接近,这一方面说明经过 25 °C 脱气处理后,小于 4 nm 纳米管上的吸附水未被除去,而 200 °C 脱气可以除去;另一方面说明纳米管内径越接近 2 nm,其数量越多,含吸附水量相对越高。孔径大于 4 nm 的纳米管和孔隙,两个脱气温度的微分孔容和孔比表面积值几乎重合,这不仅说明大于 4 nm 的纳米管数量少,相对吸附水含量也少,也说明其他孔隙(如纳米管搭成的孔隙)含吸附水量少,即纳米管外的吸附水很少。因此,在 200 °C 脱气处理过程中,主要脱去的是内径为 2~4 nm 纳米管内的吸附水,这些吸附水的脱去引起了纳米管内径的变化,这恰恰

定量特征。二者得到的结果有时在具体数值上不尽相同,但内径的分布趋势基本相同。

2.2.2 斜纤蛇纹石的内径变化

差热分析表明,斜纤蛇纹石在 58 °C 至 90 °C 间开始脱去吸附水,一般吸附水在 105 °C 烘几个小时可以除去,继续加热到约 300 °C 开始脱去羟基(江绍英,1987;闻铭,1988)。分析斜纤蛇纹石的热重和差热曲线(图7)发现,当温度自室温升至 234 °C 时,Chry_2 失重为 1.427%,失去的是吸附水,因此,选择在 25 °C 和 200 °C 下对样品进行脱气处理。

比较两个脱气温度等温线(图3),BJH 脱附累积孔比表面积-孔径曲线(图6a)与 BJH 的吸附微分孔容-孔径曲线(图6b),发现内径为 2 nm 的纳米管在经过 200 °C 脱气处理后的吸附量、微分孔容和孔比表

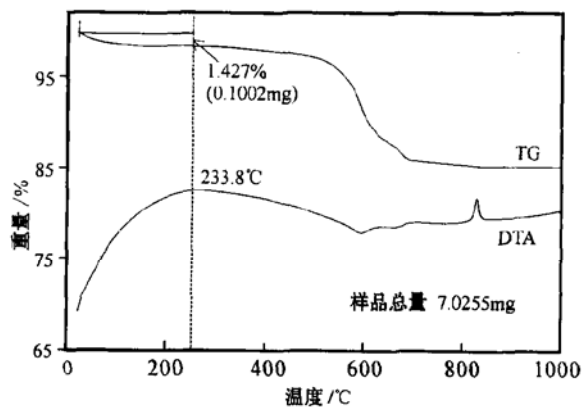


图7 斜纤蛇纹石(Chry_2)的差热(DTA)、热重(TG)曲线

Fig. 7 DTA and TG curves of clinochrysotile (Chry_2)

是电子显微镜观察不到的。

2.3 讨论

以上结果表明, 解析结果与电子显微镜直接观察结果相吻合, 氮气吸附法作为斜纤蛇纹石内径分布和变化的表征方法是有效的。通过解析实验得到的吸附等温线, 不仅可以获得一维纳米管材料开口中空管的内径分布, 还可以观察到其内径变化及其影响因素。对吸附等温线的获得和解析, 需要强调以下几点:

(1) 由于吸附等温线精度决定孔径分布的解析结果, 斜纤蛇纹石低压等温线的精度决定微孔直径的解析结果, 因此本实验确保每克吸附剂有 3mL N_2 的最低进气量, 使吸附的最低平衡压力低至 0.001 Pa, 确保了解析结果的精确性。

(2) 吸附等温线的选择性解析。因每种样品都可能具有形状复杂的吸附等温线, 反映不同的孔径信息, 所以应针对不同样品的特点选择解析吸附等温线, 得到目标物理参数: 中空管内径。比如: 斜纤蛇纹石低压段等温线具有 I 型等温线特征, 表明样品中也存在一定量微孔(图 6b)。

(3) 吸附方程和孔径模型的选择。解析吸附等温线时, 吸附方程和所用孔径模型的选择很重要, 应该根据样品基本信息选择孔径模型和吸附方程进行等温线解析。由于电子显微镜照片已证明斜纤蛇纹石以介孔尺度内径为主, 因此可利用相应吸附方程选择解析中, 高压段等温线得到介孔分布结果。

(4) 由于吸附法具有的“定量”特点, 结合其他测试结果, 可以对样品的内径变化定性测定。比如: 斜纤蛇纹石管道内吸附水的脱去可以使内径略有增加。

总之, 与其他方法比较, 吸附法的优点是: 可以获得较大数量样品的统计平均信息, 得到纳米管内径的大小和分布信息; 其结果对其物理化学性能的研究有特别意义; 实验重复性比较好, 受操作人为影响较小。但这种方法也有缺点: 解析等温线吸附方程的选择有一定的人为性, 会影响解析结果; 只能表征内径。因此, 最好能将该方法与电子显微镜分析法相结合以获得更全面的信息。

3 结论

(1) 氮气吸附法是表征斜纤蛇纹石中空开口的纳米管内径大小、分布和变化的有效方法, 这种方法

可以定量地取得内径大小和分布的信息, 对与中空管内腔相关联的物理化学性质的研究具有特别意义。吸附法是一种针对宏观量样品(几十至几百毫克)的测试方法, 可以取得较大数量样品的结构和性质及其均匀性的物理参数。与其他表征方法(如电子显微镜观察)相结合, 可以得到斜纤蛇纹石的外径等参数, 对斜纤蛇纹石的生长机理、表面改性方法的研究具有一定的指导意义。

(2) 河北涞源斜纤蛇纹石属介孔材料, 纳米管内径分布很窄, 主要集中于 2~4 nm, 其中内径接近 2.5 和 3.5 nm 的纳米管占多数; 纳米管内吸附水的脱去会使管腔空间增大, 即内径增大。

References

- Ajayan P M. 1999. Nanotubes from carbon[J]. *Chem. Rev.*, 99: 1787~1799.
- Barrett E P, Joyner L G, Halenda P P. 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substance. I. Computation from nitrogen isotherm[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 73: 373~380.
- Dillon A C, Jones K M, Bekkedahl T A, *et al.* 1997. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes[J]. *Nature*, 265: 1850~1852.
- Fan Y Y, Liao B, Liu M, *et al.* 1999. Hydrogen uptake in vapor-grown carbon nanofibers[J]. *Carbon*, 37: 1649~1652.
- Gregg S J and Sing K S W. Translated by Gao Jingzong. 1989. Adsorption, Surface Area and Porosity (Second Edition)[M]. New York: Academic Press INC(in Chinese with English abstract).
- GU Ning, FU Degang and ZHANG Haiqian. 2002. Nano-technology and Application[M]. Beijing: People Post Press(in Chinese with English abstract).
- Iijima S. 1991. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 354: 56~57.
- JIANG Shaoying. 1987. Mineralogy and Capability Testing on Serpentine[M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).
- Liu C, Fan Y Y, Cough H Y, *et al.* 1999. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature[J]. *Science*, 286: 1127~1129.
- Papirer E and Roland P. 1981. Grinding of chrysotile in hydrocarbons, alcohol, and water[J]. *Clays and Clay Minerals*, 29(3): 161~170.
- Peng Tongjiang, Dong faqin, Li Guowu, *et al.* 2000. Nanostructure effect and bio-activity of chrysotile asbestos[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 19(3): 280~286 (in Chinese with English abstract).
- QIU Lujun. 1992. Comparison of calcium and magnesium skarn in Laiyuan region[D]. Peiking University: Master Graduate Paper(in

Chinese with English abstract).

- Ugarte D, Stockli T, de Heer W A, *et al.* 1999. Capillarity in carbon nanotubes[A]. Yamabe T K, Fukui K. The Science and Technology of Carbon Nanotubes[C]. Oxford: Elsevier Science Ltd., 128~142.
- Wang Pu, Pan Zhaolu, Wong Lingbao, *et al.* 1984. The System of Mineralogy (part 2)[M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).
- Wen Lu. 1988. The Infrared Spectroscopy of Minerals[M]. Chongqing University Press (in Chinese).
- Yada K. 1971. Study of microstructure of chrysotile asbestos by high resolution electron microscopy[J]. Acta Crystallogr., A27: 659~644.
- Yang Dingdong. 1992. Geologic character and cause of formation of Baishikou iron and copper deposits in Laiyuan region of Hebei Province[D]. Peiking University: Master Graduate Paper (in Chinese with English abstract).
- Yang Quanhong, Li Feng, Hou Pengxiang, *et al.* 2001. Study of the inner diameter's distributing of carbon nanotubes with physical gas adsorption [J]. Chinese Science Bulletin, 46(7): 600~ 604 (in Chinese).

nese).

附中文参考文献

- 格雷格 S J, 辛 K S W. 高敬宗译. 1989. 吸附、比表面与孔隙率[M]. 北京: 化学工业出版社.
- 顾宁, 付德刚, 张海黔, 等. 2002. 纳米技术与应用[M]. 北京: 人民邮电出版社.
- 江绍英. 1987. 蛇纹石矿物学及性能测试[M]. 北京: 地质出版社.
- 彭同江, 董发勤, 李国武, 等. 2000. 纤蛇纹石石棉的纳米效应与生物活性[J]. 岩石矿物学杂志, 19(3): 280~ 286.
- 闻 轲. 1988. 矿物红外光谱[M]. 重庆大学出版社.
- 王 璞, 潘兆槽, 翁玲宝. 等. 1984. 系统矿物学(中册)[M]. 北京: 地质出版社.
- 邱录军. 1992. 涞源地区钙镁两类矽卡岩对比研究(硕士论文)[D]. 北京大学.
- 杨定东. 1992. 河北省涞源县白石口铁铜矿床的地质特征与矿床成因(硕士论文)[D]. 北京大学.
- 杨全红, 李 峰, 侯鹏翔, 等. 2001. 吸附法表征纳米碳管中空管内径分布[J]. 科学通报, 46(7): 600~ 604.

声 明

台湾中文电子期刊服务——思博网(CEPS)是目前台湾地区最大的期刊全文数据库, 目标为整合全球各地中文期刊出版内容, 以满足全球中文人口的知识需要。目前思博网已收录台湾地区 300 余种核心期刊, 并于 2004 年 4 月正式进入大陆。

本刊自 2004 年 8 月起加入思博网。自此, 读者可以通过思博网网址 www.ceps.com.tw 检索《岩石矿物学杂志》2004 年起各期的全文, 在一段时期后, 还可以回溯检索 1997 年后各期的全文。由于《岩石矿物学杂志》被 CEPS 收录, 今后凡向本刊投稿者, 均视为其文稿刊登后可供思博网收录、转载并上网发行, 其作者文章著作权使用费与稿酬由本刊一次付清, 不再另付其他报酬。

请各位继续支持本刊, 谢谢!

《岩石矿物学杂志》编辑部

2004- 11- 15