

·环境矿物学·

水热条件对纤蛇纹石纳米管合成的影响研究

马国华 彭同江 李明

(西南科技大学 分析测试中心, 四川 绵阳 621010)

摘要: 采用水热法在不同反应条件下合成了一系列纤蛇纹石纳米管。利用红外吸收光谱、扫描电镜和透射电镜系统地研究了水热反应中, 反应温度、Si/Mg 比、反应时间等不同反应参数对合成纤蛇纹石纳米管的晶体生长及其结构的影响。结果表明, 温度的升高、Si/Mg 比趋近 0.68 及反应时间的延长均有利于纤蛇纹石的生长, 并获得最佳条件下合成的纤蛇纹石条件。

关键词: 纤蛇纹石, 水热反应, 纳米管, 合成

中图分类号: TH145.1⁺1; P597

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2009)05-0480-05

The influence of hydrothermal conditions on the synthesis of chrysotile nanotubes

MA Guo-hua, PENG Tong-jiang and LI Ming

(Center of Analysis and Test, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: A series of chrysotile samples were synthesized from active MgO and amorphous SiO₂ through the hydrothermal reaction under the conditions of different temperatures, Si/Mg ratios and reaction time spans. The influence of different reaction conditions on the synthesis of chrysotile nanotubes was studied by means of infrared spectrometry, scanning electronic microscope and transmission electronic microscopy. The results show that the rate of the formation of nanotubes is determined by the Si/Mg ratio, the synthetic temperature and the reaction time. The synthetic chrysotile asbestos become relatively perfect under the conditions of high temperature, fairly long reaction time and Si/Mg ratio close to 0.68. The perfect synthetic conditions are thus achieved.

Key words: chrysotile; hydrothermal reaction; nanotubes; synthesis

纤蛇纹石为层状硅酸盐矿物, 由于 Si—O 四面体片 ($b_{理想} = 0.915 \text{ nm}$) 和 Mg—(OH)O 八面体片 ($b_{理想} = 0.945 \text{ nm}$) 在平面二维方向上的尺寸差异, 在形成结构层 (TO 型) 时, 导致其以四面体片居内、八面体片居外的卷曲方式形成纳米管状结构 (潘兆橹, 1994), 其结构单元层为双层, 管壁透明且绝缘。这些特点使纳米管的生长机理和设计控制纳米材料的形貌、组装一维半导体材料等方面的研究具有重要意义, 也引起国外许多学者的关注 (Poborchii *et al.*, 1994, 1997; Dneprovskii *et al.*, 1998; Zhukov

et al., 1999; Chernoutsan *et al.*, 2002)。但天然纤蛇纹石管径不均, 伴生矿物多, 不易提纯, 有些管内具有填充物, 严重影响了在其管内进行组装和对组装物的表征。人工合成纤蛇纹石管状结构, 可以克服天然纤蛇纹石的上述缺陷, 因此, 通过人工合成结构、性能更好、更具实用性的纤蛇纹石纳米管便显示出了很大的必要性。

目前, 国外一些学者已经注意到了合成纤蛇纹石纳米管的重要意义, 利用水热法合成了具有管状形态的纤蛇纹石结构, 并初步探讨了水热条件对合

收稿日期: 2009-03-15; 修订日期: 2009-04-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40372030)

作者简介: 马国华 (1976-), 男, 硕士, 讲师, 研究方向: 纳米合成与组装, E-mail: maguohua@swust.edu.cn.

成纤蛇纹石晶体结构的影响(Falini *et al.*, 2002; Korytkova *et al.*, 2004; Foresti *et al.*, 2005),但对纤蛇纹石生长条件的系统研究还未见相关报道。

在本课题组对纤蛇纹石纳米管进行合成及组装实验研究(彭同江等, 2007;李明等, 2008)的基础上,本文通过红外吸收光谱、扫描电镜和透射电镜研究了反应条件对纤蛇纹石晶体生长的影响,以获得最佳的合成实验条件。

1 实验

1.1 试剂与装置

试剂有活性 MgO(分析纯,天津科密欧化学试剂开发中心)、纳米 SiO₂(咸阳非金属矿研究设计院)、NaOH(分析纯,成都市联合化工试剂研究所)、一次蒸馏水(自制)。实验装置有电子天平(JT 2003

型,金诺天平仪器有限公司)、聚四氟乙烯高压反应釜(自制)、酸度计(pHS-2C型,上海伟业仪器厂)、干燥箱(202-1型电热恒温干燥箱,上海圣欣科学仪器有限公司)。

1.2 纤蛇纹石的合成实验

分别称取 11 份不同质量比的纳米 SiO₂ 和活性 MgO 加入到 35 mL 的聚四氟乙烯高压反应釜内胆中,在内胆中加入适量的蒸馏水,用玻璃棒搅拌使体系混合均匀,并保持溶液体积约为内胆总容量的 70%。待溶液中固态反应物沉淀,用酸度计测定体系上层清液的 pH 值,以 NaOH 溶液调节反应体系的 pH 值为 13.8。将内胆装入不锈钢外套中密封,在烘箱内于一定温度下恒温反应一段时间。待反应釜自然冷却,取出样品反复洗涤、过滤至滤液呈中性,过滤后的样品在烘箱内于 105℃ 下干燥 10 h。具体实验参数见表 1。

表 1 合成实验的反应条件

Table 1 The reaction conditions of synthetic experiment

样品编号	S0	S1	S2	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11
反应温度/℃	150	180	190	200	200	200	200	200	200	200	200
体系 pH 值	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8
反应时间/h	60	60	60	60	60	60	60	18	30	48	72
Si/Mg 摩尔比	0.68	0.68	0.68	0.60	0.75	1.50	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68

1.3 样品表征

利用 Spectrum One 型傅立叶变换红外吸收光谱仪对不同反应条件下合成样品进行了红外吸收光谱测试,制样方法:KBr 压片,起至波数:4 000~400 cm⁻¹。利用 LEO-S440 型扫描电子显微镜对合成样品进行了形貌观察,制样方法:将微量样品粉末加入装酒精的试管中,超声振荡 1 h 后滴于盖玻片上,干燥后在真空镀膜机中镀金膜。利用 HitachiH-8100 型透射电子显微镜对合成样品进行了形貌和结构观察,制样方法:将微量样品加入装酒精的烧杯中,超声振荡 1 h 后滴于铜网上,干燥。

样品中吸附水中羟基的伸缩振动引起,1 640 cm⁻¹附近的 d 吸收峰为吸附水羟基的弯曲振动引起。结合前人的研究(李幼琴等, 1981;来红州等, 2003;卢保奇等, 2005)对纤蛇纹石的吸收谱带进行了归属,列入表 2。

3 750~3 600 cm⁻¹区间的吸收带由羟基伸缩振动引起。位于 3 695 cm⁻¹附近的吸收峰为纤蛇纹石八面体层的外羟伸缩振动带,3 650 cm⁻¹附近的吸收峰为内羟伸缩振动带,外羟分布在纤蛇纹石结构层八面体片的外部,含量较多,容易产生较强的振动吸收,而内羟处在活性氧平面上,含量较少,产生的振动吸收也较弱。

当反应温度从 150℃ 上升至 200℃、反应时间从 18 h 增加至 72 h 时,合成纤蛇纹石的外羟吸收带强度逐渐增大、尖锐,内羟吸收带分别在 190℃、反应时间超过 60 h 时开始显露,且其强度随反应时间的增加而增大(图 1a、1c),同时,随 Si/Mg 摩尔比从 1.50 的逐渐减小,合成样品的外羟吸收带强度逐渐增大,内羟吸收带仅在 Si/Mg 摩尔比为 0.68 时才显现(图 1b、图 1c),分析表明合成纤蛇纹石的氢氧镁石八面

2 样品分析

2.1 红外光谱分析

合成纤蛇纹石的红外吸收谱带出现的频率总体上可划分为 3 个区间,如图 1:①3 750~3 600 cm⁻¹ 吸收带,包括 1、2 吸收峰。②1 200~875 cm⁻¹ 吸收带,包括 3、4、5 吸收峰。③700~400 cm⁻¹ 吸收带,包括 6、7、8、9 吸收峰。3 400 cm⁻¹附近的 a 吸收峰为

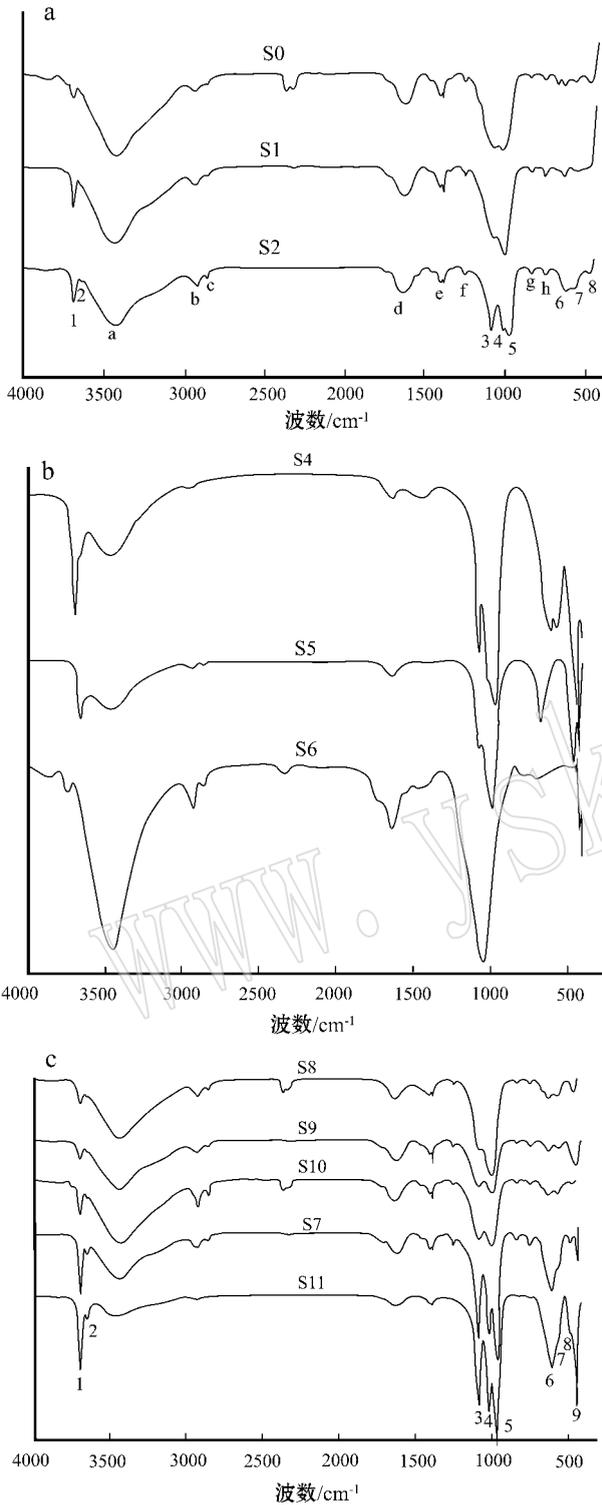


图 1 合成样品及参照样品的 FTIR 图

Fig. 1 FTIR patterns of the synthetic samples under different reaction conditions

体层的生长分别随温度的升高、反应时间的延长及 Si/Mg 摩尔比的降低而趋于完善。

表 2 纤蛇纹石样品的红外吸收谱带及归属

Table 2 FTIR spectral bands and imputation of chrysotile samples

谱带	波数/cm ⁻¹	归属
1	3 695	外羟伸缩振动
2	3 650	内羟伸缩振动
a	3 440	H ₂ O 伸缩振动
d	1 640	H ₂ O 弯曲振动
3	1 083	
4	1 015	Si—O 伸缩振动
5	967	
6	606	Si—O 振动、OH 面内摆动
7	555	Mg—O 弯曲振动
8	456	
9	437	Si—O 伸缩、弯曲振动及 Mg—OH 振动

另外,对已出现明显内羟吸收带的样品 S2、S7、S11 的内外羟振动吸收带强度比进行了计算,结果如表 3 所示。

表 3 合成纤蛇纹石样品的红外光谱内外羟基带强度

Table 3 Inner and outer hydroxyl band intensity of synthetic chrysotile samples in FTIR spectra

样品	外羟强度/%	内羟强度/%	外羟/内羟
S2	3.99	1.71	1.23
S7	10.23	3.60	1.28
S11	13.65	3.98	3.42

计算结果表明,随着反应温度上升、反应时间增加,合成纤蛇纹石的外羟吸收带强度增大,其外羟与内羟吸收比值大于 3,反映了纤蛇纹石结构发育程度增强的趋势。

1 200~900 cm⁻¹区间的吸收带为 Si—O 伸缩振动引起。Si—O 伸缩振动峰的数目与纤蛇纹石的结构相关。当纤蛇纹石为管状时,由于 Si—O 四面体弯曲,其 Si—O 键产生不同变形,使得 Si—O 键伸缩振动吸收峰发生分裂。Si—O 四面体的弯曲程度越大, Si—O 键变形越大,其伸缩振动吸收峰分裂越明显。天然结晶完好的纤蛇纹石的 Si—O 伸缩振动具有 3 个相互垂直方向。其中 1 个振动方向垂直于层面,它产生 1 083 cm⁻¹附近的吸收带。另外 2 个振动分布在层面内,它们相互垂直,1 个垂直于管轴,1 个平行于管轴,所产生的两个吸收峰受两个对应振动方向上 Si—O 键差异的影响可以产生简并或分裂,其分裂峰分别位于 1 015 cm⁻¹和 967 cm⁻¹附近,并随纤蛇纹石的结晶完好性增加,其分裂程度增加。

红外分析结果表明,反应温度低于 190℃、反应时间少于 60 h 时仅出现 2 个 Si—O 吸收带,1 个位于 1 083 cm⁻¹附近,另 1 个介于 1 015~967 cm⁻¹之

间,为 1015 cm^{-1} 及 967 cm^{-1} 附近的 2 个吸收带的简并。随着反应温度、反应时间的增加,这个简并的吸收带开始分裂,且随其分裂程度增加, Si—O 吸收带强度也呈增高趋势;同时,当 Si/Mg 摩尔比为 1.50 时,3 个 Si—O 吸收带完全简并为位于 1010 cm^{-1} 附近的对称性较好的单峰;当 Si/Mg 摩尔比逐渐减小时, Si—O 吸收带逐渐分裂成位于 1083 cm^{-1} 及 967 cm^{-1} 附近的两个吸收带;在 Si/Mg 摩尔比 = 0.68 时分裂成 3 个。这表明,随着反应温度、反应时间的增加及 Si/Mg 摩尔比趋近于 0.68,合成的纤蛇纹石的卷曲程度增加,管状结构趋于完善。

$700\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 区间的吸收带为 Si—O 振动、Mg—OH 振动、Mg—O 振动引起,在天然纤蛇纹石红外光谱中此区间的各个振动带通常产生严重重叠现象。

在此吸收带,反应温度低于 190°C 、Si/Mg 摩尔比偏离 0.68 和反应时间少于 60 h 时合成的样品在此区间主要以不连续的几个弱小吸收峰形式出现。

随着反应温度的增高, Si/Mg 摩尔比趋近 0.68 及反应时间的增加,这些弱小吸收峰逐渐发生重叠,构成较宽大的连续吸收带。尤其在反应温度为 200°C 、Si/Mg 摩尔比为 0.68、反应时间为 72 h 时该区间的吸收带发生严重叠加。分析认为,其原因主要是反应条件较差时形成的纤蛇纹石结构发育不完善,结构中各基团吸收带强度太弱、相互影响小而导致相邻吸收带之间没有发生重叠。

根据 FTIR 对合成纤蛇纹石不同吸收带差异的分析,认为反应温度的增高、时间的延长和 Si/Mg 摩尔比向 0.68 趋近等均能够改善纤蛇纹石的生长条件,促进其结构的完善。同时,在反应温度为 200°C 、 $\text{pH}=13.8$ 、Si/Mg 摩尔比 0.68 反应 72 h 能够合成结构比较完整的纤蛇纹石。

2.2 电镜分析

图 2 中 a、b、c、d、e、f 分别为样品 S1、S2、S5、S7、S9、S11 的扫描电镜图, g、h、i 分别为样品 S1、S2、S11

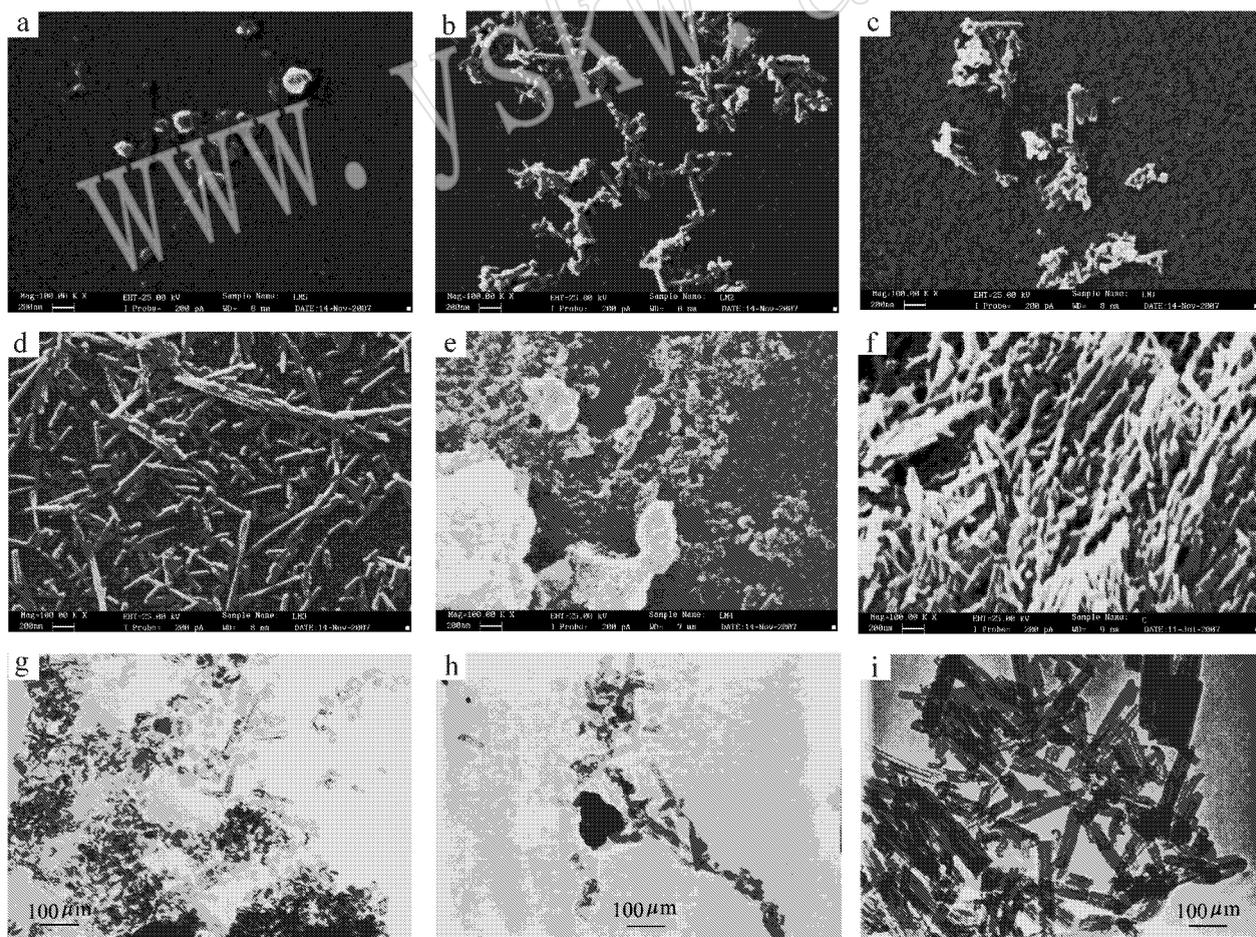


图 2 不同反应条件下合成样品的 SEM 和 TEM 图像

Fig. 2 SEM and TEM images of the samples under different reaction conditions

的透射电镜图。反应温度低于 190℃、反应时间低于 48 h 时,样品为颗粒物集合体,无纤维形成,如图 2a、2e。在 Si/Mg 摩尔比接近 0.68 时有纤维形成。从样品(S1、S2)(S5、S7)和(S9、S11)的形貌特征变化可看出,随着反应温度、反应时间的增加及 Si/Mg 摩尔比趋近于 0.68,合成样品中纤维的数目增多,晶体轮廓逐渐清晰,纤维平均长度增加。在反应温度为 200℃、pH=13.8、Si/Mg 摩尔比为 0.68、反应 72 h 时合成的纤蛇纹石纤维最长,约为 500~700 nm,且分散性很好。同时,透射电镜结果也表明,随着反应温度升高、反应时间延长,合成的纤蛇纹石纳米管长度更长、更均匀。在 180℃、190℃ 反应 60 h 时合成的样品,样品中存在大量长径比接近 1 的纳米管,有些甚至还未形成管状,呈粒状或片状,如图 2g、2h,而在 200℃、反应 72 h 时合成的样品(图 2i)纳米管管径内径均匀,晶形轮廓清晰,结晶较为完好。电镜在反应温度、反应时间和 Si/Mg 比等水热条件对合成纤蛇纹石影响的分析结果与红外分析的结论相一致。

3 结论

利用傅立叶红外吸收光谱、扫描电镜和透射电镜很好地表征了在水热过程中,实验条件(温度、Si/Mg 比及反应时间)对纤蛇纹石晶体生长的影响。结果表明,温度的升高、Si/Mg 比趋近 0.68 及反应时间的延长均有利于纤蛇纹石的生长。在 pH=13.8、Si/Mg 摩尔比为 0.68、反应温度为 200℃、反应时间为 72 h 的水热条件下获得形貌、结构较好的纤蛇纹石纤维。

References

Chernoutsan K, Dneprovskii V, Gavrilov S, *et al.* 2002. Linear and nonlinear optical properties of excitons in semiconductor-dielectric quantum wires[J]. *Physica E*, 15: 111~117.

Dneprovskii V S, Zhukov E A, Muljarov E A, *et al.* 1998. Linear and nonlinear excitonic absorption in semiconducting quantum wires crystallized in a dielectric matrix[J]. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 87(2): 382~387.

Falini G, Foresti E, Gazzano M, *et al.* 2002. Structural and morphological characterization of synthetic chrysotile single crystals[J]. *Chemical Communications*, (14): 1512~1513.

Foresti E, Hochella M F Jr, *et al.* 2005. Morphological and Chemical/

Physical Characterization of Fe-Doped Synthetic Chrysotile Nanotubes[J]. *Advanced Functional Materials*, 15(6): 1009~1016.

Korytkova E N, Maslov A V and Pivovarova L N. 2004. Formation of $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ Nanotubes under Hydrothermal Conditions[J]. *Glass Physics and Chemistry*, 30(1): 51~55.

Lai Hongzhou, Wang Shiqi and Yu Ning. 2003. Mineralogical Characteristics of the thermal treatment products of antigorite from Xiuyan, Liaoning[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 23(2): 124~128 (in Chinese).

Li Ming, Peng Tongjiang and Ma Guohua. 2008. The influence of alkalinity on the hydrothermal synthesis of chrysotile nanotubes[J]. *Mineral. Petrol.*, 28(2): 39~43 (in Chinese).

Li Youqin, Jiang Shaoying and Fan Wenwei. 1981. Study on the Infrared Spectra of Chrysotiles in China[J]. *Scientia Geologica Sinica*, 3: 247~253 (in Chinese).

Lu Baoqi, Xia Yiben and Qi Lijian. 2005. Infrared spectra of nephrite cat's eye and its thermal transformation mechanism[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 33(2): 186~190 (in Chinese).

Pan Zhaolu. 1994. *Crystallography & Mineralogy*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 182~183 (in Chinese).

Peng Tongjiang, Ma Guohua, Jiao Yongfeng, *et al.* 2007. An experimental study of assembling ZnS quantum-dots in synthetic chrysotile nano-tubes[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 26(6): 487~490 (in Chinese with English abstract).

Poborchii V V, Ivanova M S and Salamatina I A. 1994. Cylindrical GaAs quantum wires incorporated within chrysotile asbestos nanotubes: fabrication and polarized optical absorption spectra[J]. *Superlattices and Microstructures*, 16(2): 133~137.

Poborchii V V, Perovich V I, Nozue Y, *et al.* 1997. Fabrication and optical properties of ultrathin CdSe filaments incorporated into the nanochannels of fibrous magnesium silicates[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(26): 5687~5695.

Zhukov E A, Masumoto Y, Muljarov S G, *et al.* 1999. Pump-probe studies of photoluminescence of InP quantum wires embedded in dielectric matrix[J]. *Solid State Communications*, 112: 575~580.

附中文参考文献

来红州,王时麒,俞宁. 2003. 辽宁岫岩叶蛇纹石热处理产物的矿物学特征[J]. *矿物学报*, 23(2): 124~128.

李明,彭同江,马国华. 2008. 碱度对水热合成纤蛇纹石纳米管的影响研究[J]. *矿物岩石*, 28(2): 39~43.

李幼琴,江绍英,范文伟. 1981. 蛇纹石族矿物的红外光谱特征及其研究[J]. *地质科学*, 3: 247~253.

卢保奇,夏义本,亓利剑. 2005. 软玉猫眼的红外光谱及热相变机制研究[J]. *硅酸盐学报*, 33(2): 186~190.

潘兆樽. 1994. *结晶学及矿物学*[M]. 北京:地质出版社, 182~183.

彭同江,马国华,焦永峰. 2007. 合成纤蛇纹石纳米管组装 ZnS 的实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 26(6): 487~490.