

微孔模拟物 Stöber 二氧化硅 与有机质相互作用的实验研究

李姗姗¹, 万泉^{2,*}, 覃宗华², 傅宇虹^{2,3}, 谷渊涛^{2,3}

(1. 贵州师范大学 化学与材料科学学院, 贵阳 550001; 2. 中国科学院地球化学研究所
矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 地球环境中普遍存在的纳米孔与有机质的相互作用对资源和环境领域许多重要科学问题(如有机质的吸附与保存、油气的赋存与采收以及二氧化碳的地质封存等)起着关键作用。然而,目前关于纳米孔特别是微孔(<2 nm)与有机质作用的系统研究还比较少。本文选择实验室合成的 Stöber 二氧化硅作为模拟矿物微孔,采用热红联用技术(TG/DSC-FTIR)来研究其与系列有机溶剂(乙醇、正丙醇、正丁醇、正庚醇)作用后的热化学性质。结果表明,乙醇和正丙醇较易进入 Stöber 二氧化硅微孔(孔径 0.8 nm)。在 NH₃ 催化作用下,醇与孔内外硅羟基发生烷氧基化作用,孔外烷氧基的脱除温度随着溶剂碳链增加而降低,放热效应逐渐增强;相反,孔内烷氧基的脱除温度随碳链增加而增加,放热效应逐渐减弱。在无 NH₃ 存在条件下,由于烷氧基化作用减弱,乙醇与正丙醇能在孔内游离存在,孔内烷氧基的脱除温度随溶剂碳链增加呈下降趋势。Stöber 二氧化硅的微孔结构直接影响了醇类有机质在不同气氛下的热解行为,甲烷、乙烯、丙醛等分子的逸出也为纳米孔隙结构束缚下的有机质的深部热行为提供了参考。

关键词: 微孔模拟物; Stöber 二氧化硅; 热红联用; 有机质; 相互作用

中图分类号: P599; TB321 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2017)03-0374-09 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2017.03.018

纳米孔在岩石、矿物、土壤、沉积物、生物体等介质中普遍存在^[1-4],并占据有孔介质可利用表面积很大的比例^[1]。纳米孔物质通常具有异于常规物质的特殊性质。例如,纳米孔受限空间内液体的性质(如沸点、凝固点等)会发生很大改变^[5-6];相比其它材料而言,纳米孔物质因巨大的比表面积使其在吸附性能上体现了极大的优越性^[7];含纳米孔矿物的表面性质(如电荷密度等)也会发生较大变化^[2]。

纳米孔的普遍存在及其固有的特殊性质已经引起地球科学家的极大重视。研究表明,在自然环境中纳米孔普遍被水溶液或有机组分所覆盖或填充^[8],纳米孔在许多重要地球科学问题中发挥关键作用,包括化学风化作用^[9]、离子/物质的富集迁

移^[2,10]、页岩气的赋存^[4]、有机碳的保存^[11]、碳的地质封存^[12]、矿物的溶解和沉淀及相关成矿过程等^[13,14]。在这些科学问题中,纳米孔是物质传输乃至发生化学反应的空间,纳米孔与无机或有机小分子物质之间的吸附和其他相互作用具有重要的影响。相比于天然样品,合成样品具有更好的可控性和系统性,因此在实验模拟研究中得到较多应用。例如,Navrotsky 等研究了合成介孔二氧化硅(如 MCM-41)与多种有机分子的相互作用,通过同步热分析、逸出气体分析等手段获得了二氧化硅纳米孔与有机分子之间的相互作用热焓及浸润热焓等热化学数据^[8,15],促进了对地质条件下二氧化碳封存(与有机质存在竞争吸附)、油气回收以及一些相对低温条件下的地球化学过程等问题的认识^[8]。

收稿日期: 2017-02-15; 改回日期: 2017-03-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(41473064); 中国科学院百人计划项目; 贵州师范大学 2016 年博士科研启动项目。

第一作者简介: 李姗姗(1981-)女,博士,研究方向: 纳米地球化学。E-mail: lss8132@163.com.

* 通讯作者: 万泉(1971-)男,博士,研究员,主要从事纳米地球科学研究。E-mail: wanquan@vip.gyig.ac.cn.

然而,目前矿物纳米孔与小分子物质相互作用机制的研究还比较薄弱,已有研究也以介孔(2~50 nm)为主,微孔(<2 nm)物质的相关研究较少。鉴于前人研究经验和不足,我们选择实验室合成含微孔的 Stöber 二氧化硅作为模拟矿物纳米孔,着重探讨其与不同有机分子作用的热化学性质。Stöber 二氧化硅可以通过氨(NH₃)催化正硅酸四乙酯[TEOS: Si(OC₂H₅)₄]的水解、缩合而得,制备过程简易方便^[16],其规则球体外形和可控制的单分散粒径便于排除外形干扰因素,聚焦微孔实验规律的模拟研究。通过前期实验^[17,18],我们发现不同溶剂处理可能对 Stöber 二氧化硅的微孔性质造成很大影响,反映了溶剂分子与纳米孔之间存在较为复杂的相互作用。例如,水洗能够水解合成反应过程中残余的乙氧基(-OC₂H₅)及 TEOS 低聚物从而清除微孔封堵,而乙醇洗涤会使表面乙氧基增多进而加剧微孔封堵。

为进一步系统探讨 Stöber 二氧化硅微孔与溶剂之间的相互作用机制,本研究选择具有不同分子量的有机溶剂(乙醇、正丙醇、正丁醇、正庚醇)与 Stöber 二氧化硅样品进行混合作用,采用同步热分析(STA: TG/DSC)结合逸出气体分析(STA-FTIR)获得二氧化硅微孔与不同有机溶剂分子作用后的热性质差异,进而揭示纳米孔与溶剂分子之间的作用程度、相应热效应以及孔内有机物随温度升高而逸出或分解的变化规律,为相关地球科学问题的研究提供可靠的实验依据。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

正硅酸乙酯(TEOS, ≥96%),购于 TCI(上海)化成工业发展股份有限公司;氨水(NH₃·H₂O, 25%~28%),分析纯,购于重庆川江化学试剂厂;无水乙醇(≥99.7%),分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司;正丙醇(≥99.5%),分析纯,购于天津市科密欧化学试剂有限公司;正丁醇(≥99.5%),分析纯,购于天津市科密欧化学试剂有限公司;正庚醇(≥98.5%),分析纯,购于天津市光复精细化工研究所;超纯水(18.2 MΩ·cm),来自 Millipore 超纯水系统。同步热分析仪,STA 449F3,NETZSCH,德国;傅里叶变换红外光谱,Vertex 70, Bruker, 德国。

1.2 Stöber 二氧化硅的制备

量取 191 mL 无水乙醇 8.5 mL 氨水与 26 mL 超

纯水于具塞三角烧瓶中,置于磁力搅拌器上(恒温水浴控制温度为 20 ℃)。预搅拌 45 min 后迅速加入 14 mL TEOS,继续搅拌 80 min。将所得反应液离心(10 000 r/min),倾倒入上清液,收集白色二氧化硅产物。

1.3 Stöber 二氧化硅的有机溶剂处理

上述收集的二氧化硅产物分为 2 部分,其中之一分为 4 份分别采用乙醇、正丙醇、正丁醇、正庚醇(沸点分别为 78、97、118、176 ℃)进行混合处理。处理过程为,每 40 mL 反应液所得固体产物(含约 0.35 g)加入 10 mL 有机溶剂,于混匀仪剧烈震荡 2 min,然后离心倾倒入上清液,如此反复 4 次,最后离心所得产物 50 ℃干燥 2 h 获得粉末样品,分别标记为样品 E、P、B、H。

另一部分样品则先采用水洗 4 次(方法同上),50 ℃干燥 2 h,然后 200 ℃干燥 2 h^[18]。获得样品分为 4 份分别采用乙醇、正丙醇、正丁醇、正庚醇如上述方法处理 4 次。最后离心产物 50 ℃干燥 2 h,获得的样品分别标记为 W-E、W-P、W-B、W-H。

1.4 Stöber 二氧化硅样品的表征

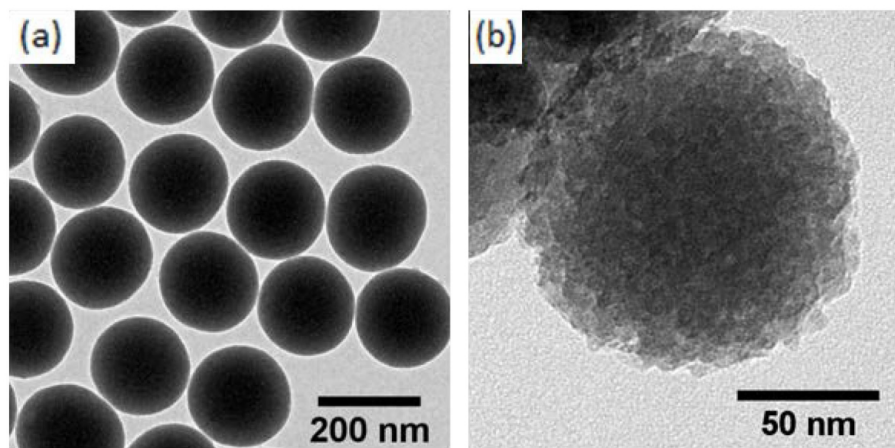
采用同步热分析仪对所得样品的热失重与热效应进行测试,分别采用空气或氩气气氛,样品量 20~30 mg,升温速率 10 ℃/min,温度范围 50~1 200 ℃。热分析测试过程中的逸出气体采用傅里叶变换红外光谱进行实时监测。测试波数范围 4 000~400 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹,扫描次数 16 scans。

2 结果与讨论

2.1 Stöber 二氧化硅的热红联用表征

通过研究可知,我们的 Stöber 二氧化硅样品显示规则球形,粒径约 185 nm(见图 1a),几何外表面积约 17 m²/g。通过水洗清除孔封堵后的氮气吸附 BET 比表面积(含外表面积与孔内表面积)可达 350 m²/g,样品颗粒中微孔由生长过程中成核堆积而成(见图 1b),采用 DFT 分析孔径约 0.8 nm^[18]。

Stöber 二氧化硅经有机溶剂处理后典型的热分析曲线(空气及氩气)及逸出气体 3D 谱图如图 2 所示(以样品 E 为例),其中热分析曲线包括热重(TG)曲线与差示扫描量热(DSC)曲线。从图 2a 的 TG 曲线可以看出,随着温度升高样品失重明显。普遍认为无定形二氧化硅在 180~200 ℃之前脱除的是物理吸附水,之后脱除的是表面羟基^[19]。因此图



(a) 规则球形颗粒; (b) 内部核的团聚结构

图1 Stöber 二氧化硅样品的 TEM 图片

Fig.1 TEM micrographs of Stöber silica

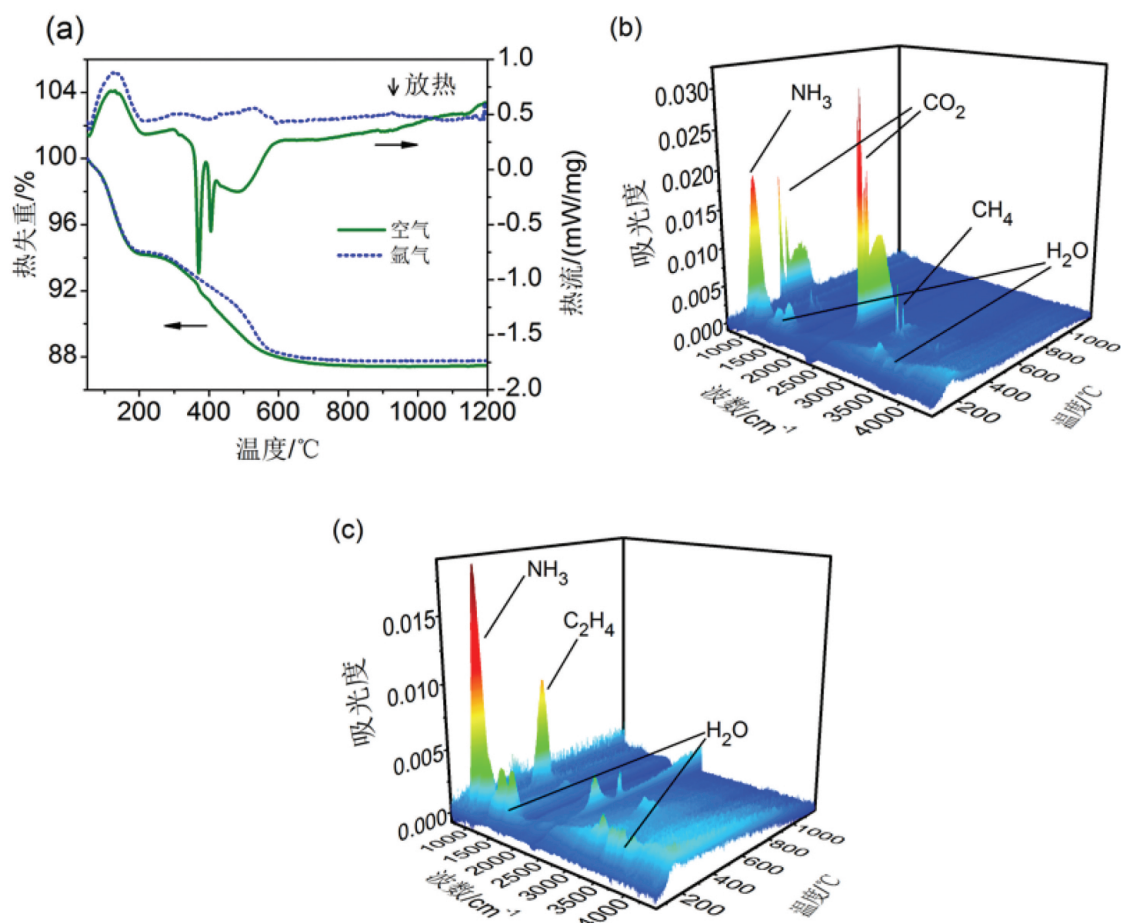


图2 样品 E 的 TG/DSC 曲线(a) 及空气气氛(b) 与氩气气氛(c) 下的逸出气体 3D 红外谱图

Fig.2 TG and DSC curves (a) and 3D FTIR spectra of evolved gases of sample E under air (b) and under argon (c)

2a 的 TG 曲线在 200 °C 左右时存在一明显平台。从图 2b、c 可知, 200 °C 前不仅脱除了物理吸附水, 还脱除了残留的 NH_3 , 对应的 DSC 曲线在 50~200 °C

之间存在明显的吸热峰。800 °C 以后的失重已经不是很明显, 脱除的仅是表面残留的少量羟基。

200~600 °C 是样品在热分析过程中表现较复

杂的阶段,且在不同气氛下差异较明显。该温度段包含了样品表面羟基以及乙氧基的脱除。样品中所含的乙氧基存在几种可能的来源,一是反应过程中未完全水解的 TEOS 残留在样品表面,一是在与乙醇作用过程中表面羟基酯化形成(特别是在残留 NH_3 催化作用下)^[20],还有一种可能是在干燥过程中由于略高的温度(50 °C)进一步催化残留乙醇与表面羟基的酯化作用形成。从图 2b 可以看出,在空气气氛下乙氧基通过氧化形成二氧化碳脱除,同时 DSC 曲线(图 2a)表现出较强的放热效应且存在不同温度(350~600 °C)的放热峰。在氩气气氛中,乙氧基通过裂解以乙烯的形式逸出(见图 2c),同时也会有少量二氧化碳产生(或许是由于仪器中残留或样品表面吸附的氧所致),而 DSC 曲线仅存在微弱的吸热峰。通过上述比较可知,空气气氛下的测试能更明显的反映样品表面基团的变化(图 2a 的 DSC 曲线),因此后续讨论中我们将主要围绕空气气氛下的热分析结果进行。

2.2 醇直接处理样品的比较

直接与有机溶剂作用的样品 E、P、B、H 的热分析曲线及代表性的 3D 红外谱图分别如图 3、图 4 所示。样品的热分析数据统计于表 1 中。从图 3a 及表 1 可知,200 °C 以前样品的失重随溶剂的碳链增加逐渐增大($E < P < B < H$)。如前所述,200 °C 前主要脱除的是残留的挥发分(主要包括 NH_3 及物理吸附水)。此外,有机溶剂在 50 °C 干燥过程中可能不会完全去除,并随着沸点升高在样品中的残留越多,因此对应的失重逐渐增加(表 1)。其中样品 H 由于正庚醇较高的沸点(176 °C)使得 200 °C 前的失重增加尤其明显(图 3a 和表 1)。挥发分的脱除伴随的是吸热效应,因此各样品的 DSC 曲线(图 3b)在 50~200 °C 之间存在明显的吸热峰,且吸热量(峰面积)与失重量相对应,随溶剂的分子量(或碳链)增加逐渐增大(表 1)。

200 °C 以后样品的失重随溶剂的碳链增加而逐渐减小($E > P > B > H$)(见表 1)。

前已述及,200 °C 以后样品的失重主要是由表

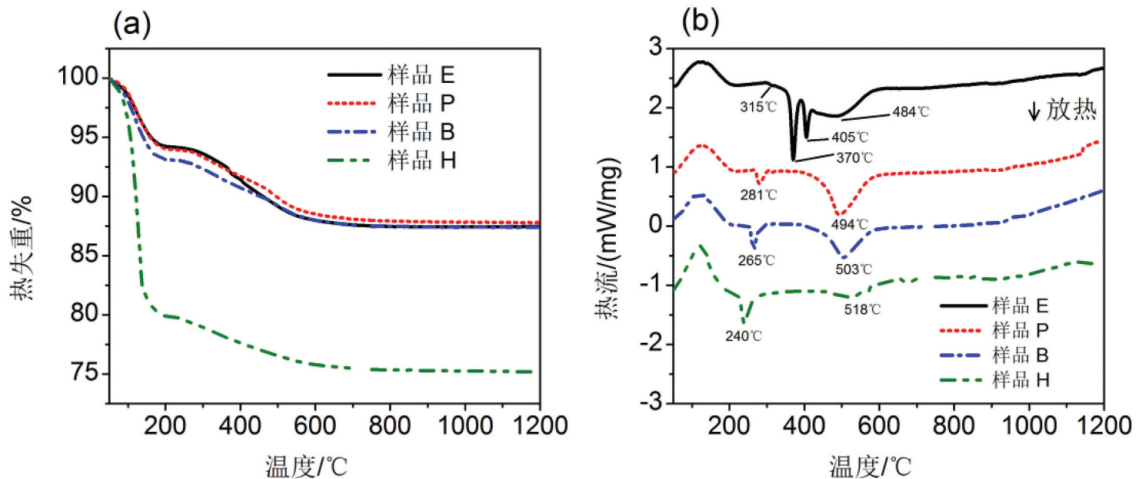


图3 样品 E、P、B、H 的 TG 曲线(a) 与 DSC 曲线(b)

Fig.3 TG curves (a) and DSC curves (b) of samples E, P, B, and H

表 1 样品 E、P、B、H 的热分析数据统计

Table 1 Thermal analysis data for samples E, P, B, and H

样品	热失重/%		DSC 峰面积/(J/g)		
	50~200 °C	200~1200 °C	吸热(50~200 °C)	放热(220~350 °C)	放热(350~600 °C)
E	5.76	6.76	195.9	-1.0	-654.4
P	5.96	6.23	207.1	-26.0	-376.9
B	6.87	5.73	213.3	-43.6	-284.4
H	20.11	4.72	316.5	-74.6	-86.81

面羟基及烷氧基团脱除引起。通过前期研究得知,反应完成后 Stöber 二氧化硅样品表面会残留少量源于未水解 TEOS 的乙氧基。在与有机溶剂作用的过程中,表面羟基还可能转化为烷氧基团。我们认为,有机溶剂分子越大越不易进入微孔(见 2.3),在孔内表面形成的烷氧基数量就越少,因此随着溶剂碳链增加 200 °C 以后样品的失重量逐渐减小。

200 °C 以后 DSC 曲线(图 3b) 由于烷氧基的氧化表现出明显的放热峰,且可分为低温段(220 ~ 350 °C) 与高温段(350 ~ 600 °C),在 3D 红外谱图中对应的逸出产物主要为二氧化碳(见图 4)。由于样品的几何外表面积(~17 m²/g) 与 BET 比表面积(~350 m²/g) 的巨大差异,我们认为低温段出现的较小放热峰为样品外表面的烷氧基氧化所致,而高温段的放热峰为微孔内表面的烷氧基氧化所致。尽管表面羟基和溶剂分子的反应活性可能会影响烷氧基形成的难易程度,但从样品孔外的放热效应来看,正庚醇(碳链较长,反应活性较弱) 处理样品(样品 H) 的孔外放热效应较强,表明其与孔外表面羟基也存在一定程度的反应。随着溶剂碳链增加,烷氧基的氧化放热效应(摩尔燃烧热) 越强,因此颗粒外表面的放热峰面积逐渐增大(见表 1 中 220 ~ 350 °C 的 DSC 放热峰面积),同时烷氧基的脱除温度逐渐降低(图 3b)。

微孔内部烷氧基氧化则需要较高温度^[21]。从 DSC 曲线来看,随着溶剂碳链增加,孔内烷氧基脱除温度逐渐升高,且放热效应逐渐减弱(见表 1),与前述 200 °C 后的失重量相对应。如前所述,碳链越长溶剂分子越不易进入微孔。相比于其它样品,样

品 E 的放热效应较强,因为乙醇在处理过程中能较易进入微孔形成更多数量的乙氧基。而随着碳链增加,能进入微孔的溶剂分子越来越少,形成的烷氧基也越来越少,相应的放热量逐渐降低。从 DSC 曲线上看,样品 H(正庚醇) 的孔内放热峰较小,我们认为主要原因不是因为正庚醇分子较弱的反应性(如前所述) 而更可能是正庚醇分子较大很难进入微孔,其存在的较小的放热峰主要是样品中残留的 TEOS 乙氧基所致。

孔内残留的乙氧基可能由于所处位置的关系在反应过程中难于水解,同样在升温过程中也难于氧化,因此需要较高的温度才能氧化脱除。在与有机溶剂作用过程中形成的烷氧基是在 NH₃ 催化作用下形成,NH₃ 的催化降低了表面羟基与有机溶剂的反应能垒,因此在溶剂处理过程中通过催化新形成的烷氧基倾向于较低的温度脱除。由于进入微孔内的溶剂随碳链增加而减少,导致催化形成的烷氧基减少,所以孔内烷氧基的脱除温度随溶剂碳链增加呈逐渐升高的趋势。

在乙醇处理样品(样品 E) 的 DSC 曲线上出现了较尖锐的放热峰,我们推测这或许与微孔的封堵有关。前期研究表明,反应后未经处理的 Stöber 二氧化硅颗粒中的微孔会被 TEOS 单体或低聚物以及残留的 TEOS 乙氧基造成一定程度的封堵^[18]。样品经乙醇处理后产生较多数量的乙氧基加剧了孔的封堵,在升温过程中可能会因“爆破”式的分解组分逸出从而形成尖锐的放热峰。其它样品由于分子较大,进入孔内且形成烷氧基的数量较少,没有达到类似的封堵程度,因此不存在如样品 E 尖锐的

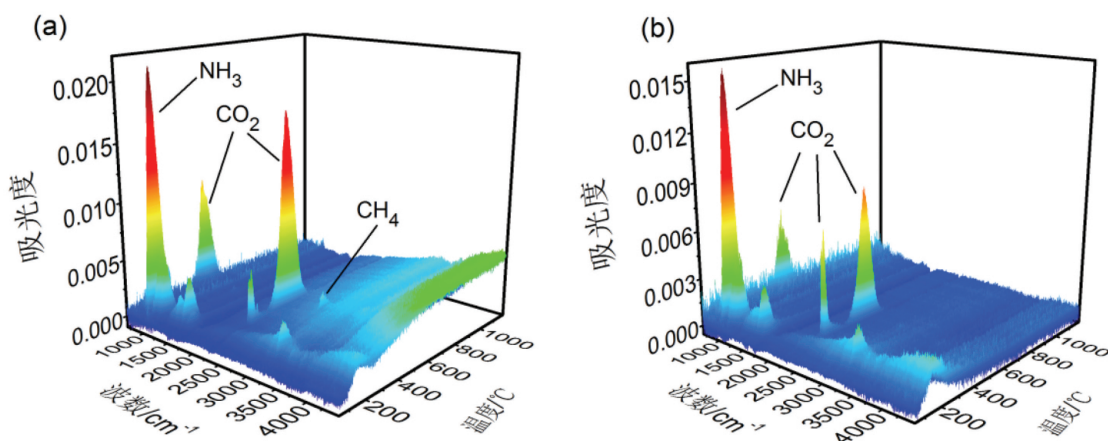


图 4 样品 P (a) 与样品 B (b) 的逸出气体 3D 红外谱图

Fig.4 3D FTIR spectra of evolved gases of samples P (a) and B (b)

放热峰。

另外比较有趣的是,在样品 E 与样品 P 的 3D 谱图(图 2b 及图 4a)中,还发现了少量的甲烷(CH_4)伴随烷氧基氧化产物二氧化碳同时逸出。样品 B 与 H 没有检测到甲烷或许是由于其烷氧基数量太少导致没有足够甲烷形成。我们相信,烷氧基团部分转化为甲烷的现象不仅与 Stöber 二氧化硅的微孔结构有密切关系,或许也为地球深部受纳米孔隙结构束缚的有机质提供了可能的一种热转化形式。

2.3 水/醇处理样品的比较

为证实上述较大溶剂分子不能进入微孔的推测,我们首先对 Stöber 二氧化硅样品采用水洗,随后进行“50+200 °C”的干燥(见 1.3),该方法能清除孔封堵并获得较大 BET 比表面积^[18]。然后分别采用乙醇、正丙醇、正丁醇、正庚醇与其作用,获得样品 W-E、W-P、W-B 与 W-H。上述样品的 TG/DSC 曲线与代表性的红外 3D 谱图如图 5 与图 6 所示,热分析数据统计于表 2 中。

从图 5a 可知,200 °C 以前样品的失重与直接处理样品类似,由于正庚醇的沸点较高,样品 W-H 的失重较大(见表 2),与之对应的仍然是 50~200 °C 之间较明显的吸热效应(图 5b)。由于样品在与有机溶剂作用之前先进行了 200 °C 干燥,除掉了残留的 NH_3 ,因此样品的 3D 红外谱图显示 200 °C 以前主要脱除的是物理吸附水及有机溶剂(图 6)。与醇直接处理样品不同的是,在 120~220 °C(峰值温度 180 °C 左右)之间样品 W-E 与样品 W-P 有明显的乙醇与正丙醇逸出。我们相信如此高的逸出温度(乙醇与正丙醇的沸点分别为 78 与 97 °C)是由于溶剂局限于微孔内部所致。根据开尔文方程可知,孔越小孔内液体的蒸气压越低^[22]。样品 W-B 与样品 W-H 的 3D 谱图没有发现类似的溶剂分子逸出(样品 W-H 在 140 °C 逸出的正庚醇是由于样品的干燥温度较低,残留的正庚醇在升温过程中挥发所致,而非孔内正庚醇)。这符合前述的推测,也直接证明了较大的溶剂分子不易进入孔内,而乙醇和正丙醇能较容易进入微孔并稳定存在。

但在醇直接处理的样品 E 与 P 中并没有明显的溶剂分子逸出。这是因为,对于直接处理样品,由于残留 NH_3 的存在,进入孔内的乙醇或正丙醇大多被催化形成了烷氧基。由于微孔较小且孔封堵较严重,形成烷氧基后孔内没有足够的空间容纳溶

剂分子,因此没有明显的溶剂分子逸出。而样品 W-E 与样品 W-P 由于没有 NH_3 的催化(200 °C 干燥脱除)形成的烷氧基数量较少,残留的溶剂分子更易存在于孔内。

200 °C 以后样品的失重量与直接处理样品相比均减小(见表 2)。水洗除掉了残留的乙氧基(前期研究已证实),之后的 200 °C 干燥除掉了 NH_3 。没有了 NH_3 的催化,使得有机溶剂处理过程中烷氧基化弱于直接处理样品,也即形成的烷氧基数量较少,因此失重量相应减小。从图 5b 可以看出,样品 W-E 与样品 W-P 的孔外放热峰消失,可能是由于没有了 NH_3 的催化,样品外表面形成的烷氧基团数量较少,放热不明显。而样品 W-B 与样品 W-H 有较小的孔外放热峰(图 5b),这是因为即使烷氧基数量少,但是碳链长造成了放热效应相对较明显。但从其放热量来比较明显低于样品 B 与样品 H,这也说明没有了 NH_3 ,烷氧基化的过程确实变弱了。从图 5b 还可以看出,样品 W-B 与样品 W-H 的孔外放热峰温度比样品 B 与样品 H 的孔外放热峰温度略高。这和前面提及的解释类似,即 NH_3 催化形成的烷氧基(样品 B 与样品 H)由于能垒降低脱除温度相应较低。

样品 W-E、W-P 与 W-B 均有明显孔内放热峰。但峰面积都小于直接处理样品,这也进一步证实没有 NH_3 的催化,表面羟基的烷氧基化程度减弱。样品 W-B 存在的孔内放热峰说明也有少量正丁醇能进入了孔内并在高温下形成丁氧基,但由于分子较大且孔内空间不足因而没有游离正丁醇存在。样品 W-H 在 400 °C 以后仅有微弱的放热峰存在,与 2.2 结论一致,也即正庚醇很难进入孔内。

另外,从图 5b 可知,孔内烷氧基的脱除温度随碳链增加有下降趋势。这是因为水洗后样品内没有了残留的 TEOS 乙氧基,DSC 曲线所体现的放热峰主要为溶剂处理过程中形成。因此碳链越长,烷氧基的脱除温度越低。但样品 W-P 在 401 °C 出现了较强的放热峰,从表 2 可知对应的放热效应较强,且样品 W-P 的逸出气体谱图显示(图 6a)在 202 °C 左右有疑似丙醛的物质逸出。这些现象的出现可能因为与较小的微孔结构与较大的正丙醇分子有关。正如前面所讨论,正丙醇在样品处理过程中能进入微孔,且由于缺乏 NH_3 催化没能在微孔内形成较多的丙氧基。而正丙醇分子量和沸点均大于乙

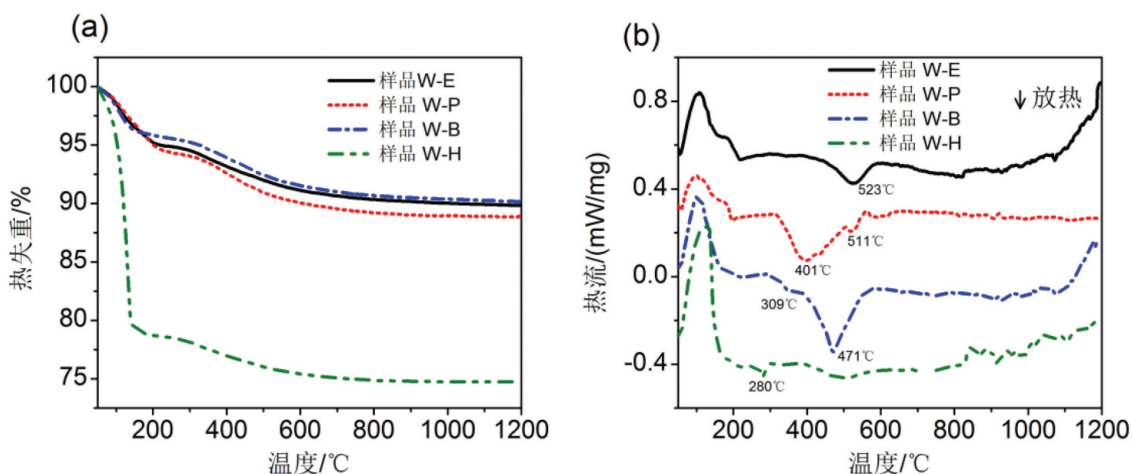


图5 样品 W-E、W-P、W-B、W-H 的 TG 曲线 (a) 与 DSC 曲线 (b)

Fig.5 TG curves (a) and DSC curves (b) of samples W-E, W-P, W-B, and W-H

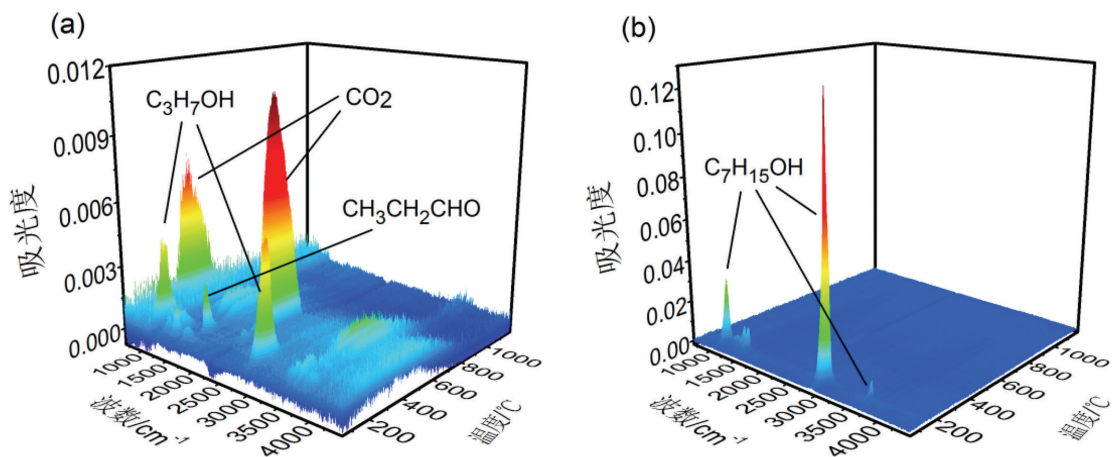


图6 样品 W-P (a) 与样品 W-H (b) 的逸出气体 3D 红外谱图

Fig.6 3D FTIR spectra of evolved gases of samples W-P (a) and W-H (b)

表2 样品 W-E、W-P、W-B、W-H 的热分析数据统计

Table 2 Thermal analysis data for samples W-E, W-P, W-B, and W-H

样品	热失重 / %		DSC 峰面积 / (J/g)		
	50~200 °C	200~1200 °C	吸热 (50~200 °C)	放热 (220~350 °C)	放热 (350~600 °C)
W-E	4.76	5.40	117.2	—	-47.8
W-P	4.96	6.15	116.6	—	-329.2
W-B	4.17	5.67	112.9	-0.6	-195.5
W-H	21.30	3.93	197.6	-5.5	-31.0

醇不如乙醇容易逸出(特别是在狭窄的孔颈等位置)。在热分析过程中随着温度升高,或许没来得及逸出的正丙醇在高温下形成丙氧基,因此出现了401 °C较强的放热峰。随着温度不断升高,孔内较难逸出的正丙醇分子也有可能发生氧化而形成丙

醛。由于 Stöber 二氧化硅的微孔结构较复杂,以上推测还需进一步的深入研究。

3 结论

有机分子与微孔二氧化硅的作用和反应受分

子大小及孔尺寸限制,进而影响样品孔内有机质的吸入量、表面基团反应程度及相应吸/放热效应等。具体总结如下:(1)醇类有机小分子溶剂较易在 Stöber 二氧化硅样品表面形成烷氧基。乙醇、正丙醇由于分子较小较易进入 Stöber 二氧化硅微孔,正丁醇也可能进入微孔进而在高温下形成少量丁氧基,正庚醇由于分子较大较难进入 Stöber 二氧化硅微孔。(2)在 NH_3 的催化作用下,醇直接处理样品的孔外烷氧基氧化脱除温度随碳链增加而降低,放热效应随碳链增加而增强;孔内烷氧基的氧化脱除温度随碳链增加而增加,放热效应逐渐减弱。(3)在无 NH_3 存在的条件下,由于烷氧基化作用减弱,乙醇、正丙醇分子能在孔内游离存在。孔内烷

氧基的脱除温度随溶剂碳链增加呈下降趋势。(4)醇与二氧化硅表面的相互作用及烷氧基热转化过程受微孔结构及孔封堵的影响机制极为复杂,包括尖锐的放热峰、甲烷和丙醛的逸出等现象还需进一步研究。

我们的实验研究表明有机分子与二氧化硅纳米孔之间存在牵涉多种因素的复杂相互作用规律和影响机制。鉴于目前研究仅针对单一孔径的二氧化硅与几种小分子醇的作用,后续的研究将采用不同类型的纳米孔和有机分子,同时改变不同孔径等,以期获得更多有价值的实验数据,进而为有机质的吸附/保存/转化以及二氧化碳的地质封存等重要科学问题提供依据。

参 考 文 献

- [1] Hochella M F. Nanogeoscience: From origins to cutting-edge applications[J]. *Elements*, 2008, 4: 373-379.
- [2] Wang Y F, Bryan C, Xu H F, *et al.* Nanogeochemistry: Geochemical reactions and mass transfers in nanopores[J]. *Geology*, 2003, 31(5): 387-390.
- [3] Xu H F, Chen T H, Nie Z M, *et al.* Self-Assembled nanostructures in biomineralization[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(18): A541-A541.
- [4] Loucks R G, Reed R M, Ruppel S C, *et al.* Morphology, genesis, and distribution of nanometer-scale pores in siliceous mudstones of the mississippian barnett shale[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2009, 79(11-12): 848-861.
- [5] Denoyel R, Pellenq R J M. Simple phenomenological models for phase transitions in a confined geometry. 1: Melting and solidification in a cylindrical pore[J]. *Langmuir*, 2002, 18(7): 2710-2716.
- [6] Jahnert S, Chavez F V, Schaumann G E, *et al.* Melting and freezing of water in cylindrical silica nanopores[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, 10(39): 6039-6051.
- [7] Feng X, Fryxell G E, Wang L Q, *et al.* Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports[J]. *Science*, 1997, 276(5314): 923-926.
- [8] Wu D, Navrotsky A. Small molecule-silica interactions in porous silica structures[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2013(109): 38-50.
- [9] Hochella M F, Banfield J F. Chemical weathering of silicates in nature: A microscopic perspective with theoretical considerations in Chemical weathering rates of silicate minerals[J]. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 1995, 31: 353-406.
- [10] Hochella M F. There's plenty of room at the bottom: Nanoscience in geochemistry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(5): 735-743.
- [11] Zimmerman A R, Chorover J, Goyne K W, *et al.* Protection of mesopore-adsorbed organic matter from enzymatic degradation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(17): 4542-4548.
- [12] Rother G, Krukowski E G, Wallacher D, *et al.* Pore size effects on the sorption of supercritical CO_2 in mesoporous CPG-10 silica[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(1): 917-922.
- [13] Tobler D J, Shaw S, Benning L G. Quantification of initial steps of nucleation and growth of silica nanoparticles: An in-situ SAXS and DLS study[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(18): 5377-5393.
- [14] Tobler D J, Benning L G. In Situ and time resolved nucleation and growth of silica nanoparticles forming under simulated geothermal conditions[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2013, 114: 156-168.
- [15] Wu D, Hwang S-J, Zones S I, *et al.* Guest-host interactions of a rigid organic molecule in porous silica frameworks[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2014, 111(5): 1720-1725.
- [16] Stöber W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1968, 26(1): 62-69.
- [17] Li S S, Wan Q, Qin Z H, *et al.* Understanding Stöber silica's pore characteristics measured by gas adsorption[J]. *Langmuir*, 2015, 31(2): 824-832.
- [18] Li S, Wan Q, Qin Z, *et al.* Unraveling the mystery of Stöber silica's microporosity[J]. *Langmuir*, 2016, 32(36): 9180-9187.
- [19] Zhuravlev L T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model[J]. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering As-*

- pects, 2000, 173(1-3): 1-38.
- [20] Iler R K, The chemistry of silica: Solubility, polymerization, colloid and surface properties[M]. The United States of America: A Wiley-Interscience publication. 1979.
- [21] Ying J Y, Benziger J B, Navrotsky A. Structural evolution of alkoxide silica-gels to glass-effect of catalyst pH[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1993, 76(10): 2571-2582.
- [22] Mitropoulos A C. The Kelvin equation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 317(2): 643-648.

Interaction between Micropore Model Stöber Silica and Organic Matter: An Experimental Study

LI Shanshan¹, WAN Quan², QIN Zonghua², FU Yuhong^{2,3}, GU Yuantao^{2,3}

(1. School of Chemistry and Materials Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001;

2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract: The ubiquitous interaction between nanopores and organic materials in the earth environment is critical to many substantial scientific issues, such as adsorption and preservation of organic matter, storage and recovery of oil and gas, and geological sequestration of carbon dioxide, etc. Yet, so far it still lacks systematic investigations of the interaction between nanopores especially micropores (<2 nm) and organic materials. In this work, we synthesized Stöber silica as a mineral micropore model and investigated its thermochemical properties by using TG/DSC-FTIR after the interaction with a series of organic solvents (including ethanol, n-propyl alcohol, n-butyl alcohol, and n-heptyl alcohol). Our results indicate that ethanol and propyl alcohol can easily enter Stöber silica's micropores (pore diameter 0.8 nm). Under the catalysis of NH₃, alkoxylation takes place between alcohols and surface silanol groups in and outside of the micropores. The removal temperature of alkoxy groups outside of the pores decreases while the exothermic effect intensifies with increasing carbon chain length of the solvent. In contrast, the removal temperature of alkoxy groups inside the pores increases with increasing carbon chain length, while the exothermic effect declines gradually. Without NH₃ catalysis, due to the weakening of the alkoxylation, free ethanol and propyl alcohol molecules could exist inside the micropores and the removal temperature of alkoxy groups inside the pores tends to decline with increasing carbon chain length of the solvent. Stöber silica's microporous structure directly modulates the thermolysis behavior of organic alcohols under different atmospheres, and the evolved methane, ethylene, and propionic aldehyde may provide a reference for deep thermal behavior of organic materials confined in nanoporous structure.

Key words: micropore model; Stöber silica; TG/DSC-FTIR; organic matter; interaction