

· 专题 1: 矿物结构与矿物表面过程 ·

溶剂对 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷改性钛柱 撑蒙脱石的影响研究

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

1. 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 550002;

2. 贵州大学 化学与化工学院, 贵阳 550025;

3. 贵州师范大学 化学与材料科学学院, 贵阳 550001

蒙脱石是一种分布广泛的黏土矿物, 它具有天然的纳米结构以及诸多的独特性质, 广泛应用于吸附剂、功能材料和纳米复合材料等领域。但由于其阳离子交换容量和层间距较小以及可接触的内表面小等局限性, 通常需要对蒙脱石进行改性。

蒙脱石经过无机改性后, 可以获得较大比表面积和层间域, 极大地增强了对污染物的吸附能力, 但亲水性表面严重制约了其对疏水性有机污染物的吸附去除。而有机改性虽然能够增强表面亲有机性, 但通常使用的表面活性剂占据其层间域, 使得对污染物的吸附空间有限, 同时阳离子表面活性剂主要以分子的形式存在于层间, 在水溶液中容易随 pH 和离子强度的变化而溶出, 造成二次污染。也有研究者结合 2 种改性方法制备出有机-无机复合蒙脱石, 但仍然无法有效控制表面活性剂的浸出。

采用有机硅烷代替表面活性剂可以使复合改性蒙脱石具有更好的稳定性, 因为有机硅烷水解与柱撑蒙脱石表面的硅醇 ($-\text{SiOH}$)、铝醇 ($-\text{AlOH}$) 及层间氧化物表面的羟基能够形成稳定的共价键。前期研究主要采用有机硅烷对铝柱撑蒙脱石进行改性, 而钛柱撑蒙脱石具有比铝柱撑蒙脱石更加优异的热稳定性和化学稳定性, 因而十分有必要对有机硅烷改性钛柱撑蒙脱石的制备条件及其结构性质予以研究, 期望获得性能更佳的复合蒙脱石材料。

本研究主要考察用作反应介质的溶剂对有机硅烷-钛柱撑复合改性蒙脱石结构与性质的影响, 以期得到一种兼具表面亲有机性和良好孔结构的蒙脱石

矿物材料, 用于水体中有机污染物的吸附去除。研究采用 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷 (γ -aminopropyltriethoxysilane, APS) 对钛柱撑蒙脱石进行改性; 探讨了环己烷、乙醇、甲醇 3 种不同极性的溶剂对最终改性产物的影响; 综合运用 XRD、FTIR、TG 以及比表面积与孔径分析等多种方法对改性产物的结构及性质进行了研究, 并对改性机理进行了探讨。

(1) XRD 研究表明, 环己烷体系中获得的样品的 d_{001} 衍射峰发生宽化, 说明改性样品中无定形成分的含量增加, 层间距与钛柱撑蒙脱石相比明显下降, 这是由于长时间回流造成的少量结构塌陷所引起。而醇类体系中制得的样品在 2θ 为 $0.5^\circ \sim 10^\circ$ 范围内没有明显衍射峰。

(2) 与钛柱撑蒙脱石相比, 硅烷改性样品的 FTIR 光谱在 2934 cm^{-1} 、 2854 cm^{-1} 、 1560 cm^{-1} 、 1509 cm^{-1} 附近出现新的吸收峰, 分别归属 $-\text{CH}_2$ 的反对称伸缩振动峰、 $-\text{CH}_2$ 的对称伸缩振动峰、 $-\text{NH}_2$ 的弯曲振动峰以及 $-\text{CH}_2$ 的变形振动峰, 这些均为 APS 的特征峰。此外, 改性样品在 1088 cm^{-1} 处的 Si-O 振动峰明显减弱, 而 1033 cm^{-1} 处的 Si-O-Si 振动峰变得尖锐, 说明 APS 负载于钛柱撑蒙脱石上。从 FTIR 谱图还可以看出, 甲醇体系下获得的样品具有较高的硅烷负载量, 这一点与该样品在 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 温度区间内具有较大的热失重一致。

(3) 环己烷、乙醇和甲醇体系下制得硅烷改性

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41202031)

第一作者简介: 张杜娟 (1991-), 女, 硕士研究生. E-mail: zdj0302@163.com.

* 通讯作者简介: 覃宗华, 副研究员. E-mail: qinzonghua@vip.gyig.ac.cn.

样品的比表面积分别为 $151 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $148 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $130 \text{ m}^2/\text{g}$,相对钛柱撑蒙脱石($152 \text{ m}^2/\text{g}$)略微减小,但明显高于原始蒙脱石($79 \text{ m}^2/\text{g}$)。说明硅烷改性样品仍然保留了钛柱撑蒙脱石的良好孔道结构。

(4)醇类体系会抑制硅烷的水解,但醇类体系中水分子的扩散能力要强于在环己烷体系中,而硅烷的负载是这2个过程相互竞争的结果。在本实验

中,醇类体系更加有利于硅烷的负载。

综上所述,通过选择不同的溶剂体系,可以对硅烷嫁接量进行初步调控。制得一种具良好孔结构和表面亲有机性的蒙脱石矿物材料,该材料在有机污染物吸附去除领域具有良好的前景;同时,通过进一步选择有机硅烷类型,引入一些特殊的反应活性基团,所得产物将具有更好的吸附选择性。