

纤蛇纹石纳米管的人工合成研究进展

韩 月 严志宇* 赵 兴 玛 莎

(大连海事大学环境科学与工程学院,大连 116026)

摘 要 天然纤蛇纹石的独特纳米纤维结构使其在工业上应用广泛,但它的毒性限制了它的使用,所以人工合成纤蛇纹石逐渐成为研究热点。简单介绍了纤蛇纹石的结构,总结了性能优良、功能性纤蛇纹石及掺入其他元素的水热合成方法,详细介绍了纤蛇纹石的种类、形成机理及水热合成物化参数对合成过程和产物的影响,并阐述了纤蛇纹石纳米管的表征手段及其在电子、废水处理和润滑油添加剂领域的应用及未来发展趋势。

关键词 纤蛇纹石,纳米管,合成,应用

Advances in artificial synthesis of chrysotile nanotubes

Han Yue Yan Zhiyu Zhao Xing Marsha

(Environmental Science and Engineering College, Dalian Maritime University, Dalian 116026)

Abstract Natural chrysotile with unique nanofiber structure has been widely used in industry, but the toxicity has limited its application. Therefore, artificial synthetic chrysotile has become a research hotspot. The structure of chrysotile was briefly introduced, and summarized the hydrothermal synthesis of chrysotile, functional chrysotile and other elemental chrysotile. The formation mechanism and the influence of hydrothermal synthesis parameters on the synthesis process and products were discussed. The characterization method of chrysotile nanotubes and their application in the fields of electronics, waste water treatment, oil lubrication additives and future developing trend were simultaneously concluded.

Key words chrysotile, nanotube, synthesis, application

纳米材料,无论是纳米级别的微球、中空微球和纳米管等,由于其粒径尺寸及结构的特殊性及其材料良好的物理性质,是科研人员关注的热点。碳纳米管最初被日本学者发现,之后其他纳米管逐渐被人们发现。纤蛇纹石纤维是矿物多层中空纳米管,天然的纤蛇纹石纤维中包含了不同数量多形体及其他矿物。此外,微量元素如铝(Al)、镍(Ni)和铁(Fe)等会取代原来的镁(Mg)和硅(Si)使其出现结构缺陷^[1]。正是由于存在这种高度不均一性,导致了生物-矿物系统的相互作用,从而对人的生物系统产生致癌性而制约了其在各领域的实际应用^[2],所以人工合成纤蛇纹石逐渐成为研究热点^[3]。经过几十年的发展,无机无毒纤蛇纹石纳米管的水热合成技术已经比较成熟。利用同样的技术方法,还可获得掺杂其他元素的纤蛇纹石。此外,合成的纤蛇纹石经过其他溶液的处理后获得功能性的复合纳米材料。基于纤蛇纹石纳米管结构在卷曲时的可调性,

使得人工合成的纤蛇纹石纳米管应用越来越广泛,包括电子领域、纳米线制备、重金属及放射性废水处理 and 医疗美容纳米载体等。此外,合成的纤蛇纹石经过其他溶液的处理后可获得功能性的复合纳米材料。

由于纤蛇纹石纳米管的可控合成鲜有报道,包括不同内外表面性质、不同粒子大小、不同成分纳米管的合成及合成时管状晶体的生长、卷曲方式与晶格常数、外源离子掺入时的取代方式等。笔者对人工纤蛇纹石的水热合成进行了总结,包括理想配比、掺入元素和功能性,同时介绍了纤蛇纹石的表征手段及在一些领域中的应用,并探讨未来的研究方向。

1 纤蛇纹石的人工合成

蛇纹石是一种分布很广的典型层状硅酸盐矿物之一,形成于海洋岩石圈的热液变化。自然界中共

基金项目:国家自然科学基金项目(11675031)

作者简介:韩月(1992-),女,硕士,主要研究方向为环保材料的制备。

联系人:严志宇(1970-),女,博士,副教授,主要研究节能减排及高级氧化法水处理技术。

有3种多形体存在,分别为片状利蛇纹石、槽状叶蛇纹石和管状纤蛇纹石。纤蛇纹石又称温石棉,是由Si—O四面体层和Mg—OH八面体层之间存在不匹配性,为了调整这种失配达到结构单元相互适应而1:1卷曲成管状结构^[4],四面体居内、八面体居外,是3种多形体中最常见的一类矿物。

1.1 理想配合比纤蛇纹石的合成

纤蛇纹石的合成按羟基硅酸镁 $[\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ 的理想配合比,用二氧化硅(SiO_2)、顽辉石(MgSiO_3)作为硅源,水镁石 $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 、方镁石(MgO)或氯化镁(MgCl_2)作镁源^[5]。Falini等^[6]用 SiO_2 和 MgCl_2 在碱性溶液中300℃条件下进行了纤蛇纹石的水热合成,合成的纳米管内径和管壁厚度约7nm,呈套管式生长,套管数量一般为2—3个。Korytkova等^[7]则提出另外3个反应,给出了反应机理,并具体分析了从层状到管状的转变温度,这为后来研究的学者们提供了一个很好的参考。这3个反应中除了用到 MgO 和 SiO_2 、 MgSiO_3 和 MgO 为反应物外,还用到了滑石 $[\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ 和 MgO 。除了上述的反应物外,其他矿物(如硅酸镁石^[8]、透辉石^[9]等)也可作为合成纤蛇纹石的原料。而Bloise等^[10]则利用含有纤蛇纹石温石棉的废弃材料高温加热、淬灭让其转化为玻璃作为中间产物,再通过水热合成法进一步合成出纤蛇纹石,实现了废物再利用的目的。以上纤蛇纹石的水热合成一般用的都是批量反应器,所以很难研究其成核与增长过程,Lafay等^[5]通过半连续实验发现了300℃条件下纤蛇纹石形成的复杂路径,预蛇纹石和水镁石在反应初始阶段2h内作为短暂相出现。随后,3~8h内伴随着预蛇纹石和水镁石的溶解,纤蛇纹石在溶液中自发地成核和生长。反应的最后阶段是8~30h内纤蛇纹石的熟化和熟成,即粒径均匀化的过程。

大多数研究结果表明水热合成温度在300~400℃之间是形成新蛇纹石纳米管最合适的温度范围,反应物随着温度的升高转化为层状羟基硅酸镁,它作为中间相,随着温度继续升高当超过某个阈值时羟基硅酸盐纳米片开始卷曲为管状,Krasilin等^[11]的研究也发现纳米管的形成速率取决于水热条件(主要是温度及水溶液成分)及初始反应物类型,在350~400℃、压力70~100MPa的碱性条件下,羟基硅酸盐纳米管形成最快。如果反应物之间存在空间匹配性形成类似于层状结构的界面化学键,那么由于此时成核速率比较高,在略低的温度下

也可以形成长度基本一致的羟基硅酸镁纳米管。水热合成的物理化学参数对纳米管的形态也有一定的影响^[12],当温度增加时纳米管直径变小而长度增加,而 NaOH 浓度升高有利于增大纳米管的直径。

1.2 功能性纤蛇纹石的合成

由于纤蛇纹石纳米管独特的结构使得它在很多领域都有应用。Maslennikova等^[13-15]将合成的纤蛇纹石与其他溶液混合,在一定温度范围内热处理后,发现纳米管的结构并不会被破坏,溶剂反而被吸附进纳米管内部储存起来,这使得纤蛇纹石纳米管作为特殊溶液的吸附剂成为可能。Sun等^[16]在110℃用含3-巯基丙基三甲氧基硅烷的甲苯溶液对纤蛇纹石进行回流处理12h后获得具有巯基的官能团功能化的纳米管,作为吸附剂处理含有镉和铅的重金属废水。此前,他们通过合成的纤蛇纹石纳米管从水溶液中去模放射核素铈,在75℃条件下最大去除量为 $1.21 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ ^[17]。Maslennikova等^[18]利用硝酸银溶液进行纤蛇纹石的热化学改性,经过300℃热处理1h后,结果发现不仅是纳米管道中存在硝酸银溶液,甚至还有金属银存在,这一研究可使纤蛇纹石纳米管作为纳米容器用于美容或医疗。除此之外,Skaya等^[19-20]将纤蛇纹石与甲壳素、聚酰亚胺混合处理来提高其复合材料的机械强度及气体阻隔性能。

1.3 其他元素掺入纤蛇纹石的合成

Foresti等^[21]最早通过在反应物中添加 FeCl_3 使得 $\text{Si}/(\text{Mg}+\text{Fe})$ 依然为2:3、温度300℃、压力82MPa、 $\text{pH}=12\sim13$ 条件下合成了不同含Fe量的纤蛇纹石,该研究使其替代碳纳米管成为新型含金属或半导体的纳米线材料成为一大亮点。此后,其他科研人员也进行了相关合成研究^[22],Lesci等^[3]通过对合成产物的电位、比表面积和粒径分布分析,确切地讨论了含Fe纤蛇纹石的形成过程及掺Fe量对其形态、结构的影响,为天然温石棉毒性研究提供了参考。除了铁元素的掺入,含其他元素如Li^[23]、Co^[24]、Ni^[25-26]、F^[27]等的纤蛇纹石也被合成出来。天然环境中的纤蛇纹石中微量元素的种类更复杂,这些微量元素会取代Mg、Si使纤蛇纹石呈现不同的晶体形态,如中空圆柱、非中空圆柱、管套管纤维、圆锥卷轴纤维、锥套锥同轴螺旋和多样螺旋结构。Lafay等^[28]具体分析了Li、Sb、As、B、Cs对合成的纤蛇纹石形态的影响,Sb、As和Li使典型柱套柱的纳米管宽度较未掺杂的平均14nm增至50nm,从而降低了其比表面积。

2 纤蛇纹石的应用

2.1 纳米容器

纤蛇纹石纳米管在纳米科技领域有相当大的应用市场。由于这些无机纳米管具有良好的电子和光学性质,是制备量子线的好材料,也因为它的介电性质和通道间分离。纳米管束充当主体系统,大的管道分离阻止了各个客体纳米颗粒之间的相互作用,充当了天然屏障。若减小通道直径,管道可以填充进合适的材料而具有不同的性质。

2.2 废水处理吸附剂

纤蛇纹石可直接作为吸附剂材料或经特殊溶液处理后得到官能团功能化材料作为重金属废水吸附剂。Yu 等^[29]合成了磁性纤蛇纹石纳米管用于对含铅、镉、铬重金属离子的废液的吸附处理,结果发现较其他吸附剂它具有更好的吸附能力和极好的再生性能,在吸附完成后可以通过其他磁性材料将其分离出来。此外,纤蛇纹石纳米管与其他材料的复合也成为研究亮点,Lemos 等^[30]以天然纤蛇纹石纳米管为基础、乙醇溶液为介质在不同温度条件下经过化学蒸汽沉积后得到两亲性复合材料用于去除废水中有机污染物,对有机乳化废水及亚甲基蓝有机废水的去除率分别高达 90% 和 92%,处理过程不仅为吸附,还存在类似于 Fenton 反应的强氧化过程。

2.3 润滑油添加剂材料

近年来,纤蛇纹石作自修复润滑油添加剂也是一个新的研究方向。经俄罗斯科研人员最初发现蛇纹石具有良好的减摩抗磨以及自修复的作用。天然蛇纹石效果虽好,但其自身缺陷又使人工合成效果好、掺入其他元素、无毒的纤蛇纹石成为实现上述目标的途径。He 等^[31]用特殊液相沉淀法制备的 MgO 和 SiO₂ 合成出了纤蛇纹石纳米管用油酸修饰分散于润滑油中进行摩擦实验,结果发现纤蛇纹石粉末具有良好的减摩抗磨效果。但蛇纹石的修复机理还没有一致结论,通过合成特定组分纤蛇纹石来对比研究其摩擦效果是一种有效的途径。

3 纤蛇纹石的物理性质

3.1 微观形态

纤蛇纹石纳米管的微观形态主要通过扫描电子显微镜(SEM)^[28]、透射电子显微镜(TEM)^[7]进行观测,SEM 的结果为束装纤维形貌则证明产物为纤蛇纹石纳米管,而 TEM 则可观测到纤蛇纹石的微观中空纳米管状或卷轴等结构。通过这些分析手段

能直观观测到产物的形态及粒径大小。

3.2 其他物理性质

通过 N₂ 吸附解吸等温线^[29]可以计算出纤蛇纹石的粒径大小及比表面积。掺入其他元素的纤蛇纹石通过电感耦合等离子体发射光谱(ICP)^[21]测定元素的而掺入量。X 射线光电子能谱(XPS)、Zeta-电位、比表面积的特征则可以分析在发生离子取代时纤蛇纹石的表面结构性质。

4 结语

理想配合比纤蛇纹石纳米管的水热合成一般在 300℃ 以上进行,温度是影响其形成的至关重要的因素。反应过程中由层状卷曲转化为纳米管状,反应最后阶段是较小的粒子溶解沉积到大的粒子表面的过程,最后形成粒径基本一致的纤蛇纹石纳米管。若在反应过程中掺入其他微量元素会对纤蛇纹石纳米管的形态和性质产生一定的影响。合成的纤蛇纹石样品也可经处理后作为纳米储存容器或其他材料复合后得到功用性新型材料,也可作为润滑油添加剂材料。

纤蛇纹石的水热合成技术路线虽然已经很成熟,但是对成核增长过程很少有详细的验证性研究。另外,掺入元素种类、单种元素掺入量、多元素掺入量对其形成过程及产物形态性质的影响没有系统的研究和结论。纤蛇纹石纳米管作为纳米容器填充量子线及其他物质的研究也只是初步阶段,而作为润滑油添加剂材料的自修复机理还有待探索。

参考文献

- [1] Pierini F, Foresti E, Fracasso G, et al. Potential technological applications of synthetic geomimetic nanotubes [J]. Israel Journal of Chemistry, 2010, 50(4): 484-499.
- [2] Bagatin E, Neder J, Nery L, et al. Non-malignant consequences of decreasing asbestos exposure in the Brazil chrysotile mines and mills [J]. Occupational & Environmental Medicine, 2005, 62(6): 381-389.
- [3] Lesci I G, B, Alducci G, Pierini F, et al. Surface features and thermal stability of mesoporous Fe doped geoinspired synthetic chrysotile nanotubes [J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2014, 197(10): 8-16.
- [4] Lourenço M P, Oliveira C D, Oliveira A F, et al. Structural, electronic, and mechanical properties of single-walled chrysotile nanotube models [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(17): 9405-9411.
- [5] Lafay R, Monteshernandez G, Janots E, et al. Nucleation and growth of chrysotile nanotubes in H₂SiO₃/MgCl₂/NaOH medium at 90 to 300℃ [J]. Chemistry, 2013, 19(17): 5417-

- 5424.
- [6] Falini G, Foresti E, Gazzano M, et al. Tubular-shaped stoichiometric chrysotile nanocrystals[J]. *Chemistry*, 2004, 10(12): 3043-3049.
- [7] Korytkova E N, Maslov A V, Pivovarova L N, et al. Formation of $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ nanotubes under hydrothermal conditions[J]. *Glass Physics & Chemistry*, 2004, 30(1): 51-55.
- [8] Bloise A, Barrese E, Apollaro C. Hydrothermal alteration of Ti-doped forsterite to chrysotile and characterization of the resulting chrysotile fibers[J]. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, 2009, 185(3): 297-304.
- [9] Barrese E, Belluso E, Abbona F. On the transformation of synthetic diopside into chrysotile[J]. *European Journal of Mineralogy*, 1997, 9(1): 83-87.
- [10] Bloise A, Belluso E, Catalano M, et al. Hydrothermal alteration of glass to chrysotile[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, 95(10): 3050-3055.
- [11] Krasilin A A, Almjashaeva O V, Gusarov V V. Effect of the structure of precursors on the formation of nanotubular magnesium hydrosilicate[J]. *Inorganic Materials*, 2011, 47(10): 1111-1115.
- [12] Korytkova E N, Brovkin A S, Maslennikova T P, et al. Influence of the physicochemical parameters of synthesis on the growth of nanotubes of the $\text{MgSiO}(\text{OH})$ composition under hydrothermal conditions[J]. *Glass Physics & Chemistry*, 2011, 37(2): 161-171.
- [13] Maslennikova T P, Korytkova E N. Regularities of the filling of $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ hydrosilicate nanotubes with solutions of sodium hydroxide and sodium chloride[J]. *Glass Physics & Chemistry*, 2011, 37(4): 418-425.
- [14] Maslennikova T P, Korytkova E N. Aqueous solutions of cesium salts and cesium hydroxide in hydrosilicate nanotubes of the $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ composition[J]. *Glass Physics & Chemistry*, 2010, 36(3): 345-350.
- [15] Kryazheva K S, Korytkova E N, Maslennikova T P, et al. Interaction of chrysotile nanotubes with water-alcohol solutions at different temperature-time parameters[J]. *Glass Physics & Chemistry*, 2012, 38(1): 122-130.
- [16] Sun X, Liu X, Yang B, et al. Functionalized chrysotile nanotubes with mercapto groups and their $\text{Pb}(\text{II})$ and $\text{Cd}(\text{II})$ adsorption properties in aqueous solution[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, 208: 347-355.
- [17] Cheng L, Yu S, Zha C, et al. Removal of simulated radionuclide $\text{Ce}(\text{III})$ from aqueous solution by as-synthesized chrysotile nanotubes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 213(12): 22-30.
- [18] Maslennikova T P, Korytkova E N, Kuznetsova O M, et al. Thermochemical modification of $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ hydrosilicate nanotubes by silver nitrate solutions[J]. *Glass Physics & Chemistry* 2016, 42(3): 288-294.
- [19] Skaya I P, Dobrovol, Popryadukhin P V, Khomenko A Yu, et al. Structure and characteristics of chitosan-based fibers containing chrysotile and halloysite[J]. *Polymer Science Series A*, 2011, 53(5): 418-423.
- [20] Wu Y, Yudin V E, Otaigbe J U, et al. Gas barrier behavior of polyimide films filled with synthetic chrysotile nanotubes[J]. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 2013, 51(15): 1184-1193.
- [21] Foresti E, Hochella M, Kornishi H, et al. Morphological and chemical/physical characterization of Fe-doped synthetic chrysotile nanotubes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15(6): 1009-1016.
- [22] Ogorodova L P, Kiseleva I A, Korytkova E N, et al. The synthesis and thermochemical study of $(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ nanotubes[J]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 84(1): 44-47.
- [23] Wunder B, Deschamps F, Watenphul A, et al. The effect of chrysotile nanotubes on the serpentine-fluid Li-isotopic fractionation[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2010, 159(6): 781-790.
- [24] Korytkova E N, Pivovarova L N. Hydrothermal synthesis of nanotubes based on $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ hydrosilicates[J]. *Glass Physics & Chemistry*, 2010, 36(1): 53-60.
- [25] Krasilin A A, Suprun A M, Ubyivovk E V, et al. Morphology vs. chemical composition of single Ni-doped hydrosilicate nanoscroll[J]. *Materials Letters*, 2016, 171: 68-71.
- [26] Bloise A, Belluso E, Fornero E, et al. Influence of synthesis conditions on growth of Ni-doped chrysotile[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2010, 132(1/2): 239-245.
- [27] Korytkova E N, Semyashkina M P, Maslennikova T P, et al. Synthesis and growth of nanotubes $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH}, \text{F})_4$ composition under hydrothermal conditions[J]. *Glass Physics & Chemistry*, 2013, 39(3): 294-300.
- [28] Lafay R, Montes-Hernandez G, Janots E, et al. Influence of trace elements on the textural properties of synthetic chrysotile: complementary insights from macroscopic and nanoscopic measurements[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2014, 183(1): 81-90.
- [29] Yu S, Zhai L, Wang Y, et al. Synthesis of magnetic chrysotile nanotubes for adsorption of $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ and $\text{Cr}(\text{III})$ ions from aqueous solution[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, 3(2): 752-762.
- [30] Lemos B R, Soares É A, Teixeira A P, et al. Growth of carbon structures on chrysotile surface for organic contaminants removal from wastewater[J]. *Chemosphere*, 2016, 159: 602-609.
- [31] He K J, Liu J, Lv H, et al. The preparation and tribological property investigation of chrysotile nanotubes on the grease[J]. *Applied Mechanics & Materials*, 2013, 395-396: 149-153.

收稿日期: 2017-01-09

修稿日期: 2018-02-20