

关键词：蒙脱石，表面活性剂，超顺磁性，2,4-二氯酚，磁分离

STUDY ON REMOVAL OF ORGANICAL POLLUTANT WITH APPLICATION OF MAGNETIC CLAY MINERALS

ABSTRACT

Natural montmorillonite, a sort of layered aluminosilicate minerals, is in possession of swelling, intercalation and ion-exchange properties that make it comprehensive applications in various fields. Its interlayer areas have been applied excellent reactive sites. Inorgano- or organo-modified clay minerals can improve its physicochemical properties, such as specific surface area, hydrophilic and hydrophobic properties. However, the problems of efficient separation and recycling of clay materials and avoiding secondary pollution still exist. Therefore, it has been a challenge for researchers to develop new multifunctional clay mineral with high adsorption capacity, catalytic and magnetic properties.

In this study, two kinds of surfactants were used as structural regulator to modify Fe-pillared clay mineral, and treated with acetic acid vapor prior to calcination for improving the magnetization of magnetically modified clay mineral. The preparation temperature was investigated as the key factor to tailor the structure of the modified clay mineral with addition of surfactant. XRD, FT-IR and VSM were used to characterize the magnetic clay minerals, and show that the co-pillar of Fe poly-ferric hydrate and surfactant can be intercalated into the montmorillonite interlayer. After treated in acetic acid vapor and calcinated at 500°C for 1h, the magnetic species of γ -Fe₂O₃ nano-particles were transferred and anchored on the surface of the modified clay mineral with application of surfactant. The magnetization of modified clay mineral was improved significantly compared with the report from literatures, which provides the pre-requirement of separating the modified clay minerals from aqueous solution efficiently with application outfield magnet for reutilization.

The performance of the magnetically modified clay mineral was evaluated by adsorption of 2,4-dichlorophenol. Ca.30-50% of

2,4-dichlorophenol could be removed with application of the magnetically modified clay mineral. After re-modified by hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB), the magnetic clay minerals present more than 20 percentage of removal efficiency of 2,4-dichlorophenol. Furthermore, the magnetic clay minerals can be intensified to separate easily and completely by external magnetic field.

From this work, the magnetization of magnetic clay materials was improved significantly with application of surfactants as structural regulator to modify Fe-pillared clay. The magnetic specimens were just immobilized on the surface of clay layers, which keep the clay as an adsorbent and and magnetic separator. It can provide a good alternative to solve the problems of nanoparticles aggregation and separation. It is expected to possess comprehensive applications in environmental and chemical fields.

KEY WORDS: montmorillonite, surfactant, superparamagnetism, 2,4-dichloropheno, magnetic separation

北京化工大学学位论文原创性声明

本人郑重声明： 所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

作者签名： 柏秋昕 日期： 2010.5.31

关于论文使用授权的说明

学位论文作者完全了解北京化工大学有关保留和使用学位论文的规定，即：研究生在校攻读学位期间论文工作的知识产权单位属北京化工大学。学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许学位论文被查阅和借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以允许采用影印、缩印或其它复制手段保存、汇编学位论文。

保密论文注释：本学位论文属于保密范围，在2年解密后适用本授权书。非保密论文注释：本学位论文不属于保密范围，适用本授权书。

作者签名： 柏秋昕 日期： 2010.5.31
导师签名： 李 日期： 2010.6.1

第一章 绪论

1.1 引言

随着社会的进步和科技的发展,工业生产和人们生活产生的废弃物的排放量日益增多,造成土壤、水体和大气污染,其中70%的污染来自有机污染物。这些物质的共同特点是浓度高、毒性大、成份复杂、化学耗氧量高,一般微生物对其几乎没有降解效果。如果这些物质不加治理直接向环境体系中排放,必将对环境造成严重污染,威胁人类的生存和健康,因此,难降解有机污染物的治理已经引起国内外研究者的高度重视。

难降解有机物的处理方法主要有物理法、化学法和生物法。其中,物理法有吸附、萃取、蒸馏等方法;化学法有焚烧法、臭氧法、氧化法等;生物法包括活性污泥法、生物膜法等。然而,萃取法难度大,成本高,焚烧法易产生二次污染。采用生化法治理有机废水,效果较好,但由于难降解有机污染物具有生物毒性,如果没有经过预处理,有机物会抑制不同菌种的繁殖和生长;而吸附法具有操作简单、成本低等优点,可以作为生化处理法的前期处理手段。因此,如何开发吸附容量大的环境污染控制与修复的新材料是吸附、催化材料研究的重点。

天然蒙脱石为层状铝硅酸盐矿物,与大自然完全兼容,具有较大的比表面积、较高的表面活性和吸附溶胀、插层、离子交换等特性,以及孔道的过滤作用,其独特的纳米层间域被誉为是“纳米微反应器”,因此,蒙脱石是一类很有研究价值和使用价值的粘土矿物材料。依据蒙脱石的诸多特殊性质,可以通过离子交换、插入置换、层间聚合、层间催化、交联柱撑等物理化学方法,将其它离子或者化合物引入粘土矿物片层之间或固定在粘土片层表面,改变其电荷和介质环境,破坏粘土矿物层的电荷分布平衡,使其结构与性质等发生相应的变化,例如,层间距、比表面积、孔隙率、热稳定性、亲水-疏水的性能、吸附催化能力以及分离效率等等,制备出具有不同功能的新型高效吸附、催化材料^[1-6]。因此,研究粘土矿物层间域的性质以及粘土片层间的柱撑或片层表面的固定化,无论是理论指导,还是实际应用价值,都有非常重要的意义。

磁性纳米材料以其较大的比表面积、超顺磁性以及良好的催化性能,广泛应用于生物技术^[7]、医药^[8]及环境领域^[9]等。然而,纳米磁性粒子在合成的时候容易团聚,并且在应用过程中受废水酸碱度的影响较大,纳米粒子的磁性、吸附及催化能力会大

大降低,从而严重影响处理效果。将复合粘土材料与磁性粒子相结合,合成磁性粘土^[10-14],不仅能抑制纳米磁性粒子的团聚,调控纳米粒子的尺寸,而且能够解决吸附剂、催化剂在悬浮体系吸附、催化反应过程中,难于分离回收、再利用等难题。

现今,采用有机表面活性剂修饰粘土矿物以提高其实际应用价值,成为粘土矿物的研究热点之一^[15-18]。研究发现,通过有机表面活性剂或高分子聚合物对粘土矿物进行表面修饰是一种最为有效的方法,因为通过多种多样功能型的表面活性剂对粘土进行修饰,能够大大改变粘土矿物表面的性质,使其成为亲有机物质的吸附、催化材料,从而有效降解废水体系中的有机污染物质。

蒙脱石特殊的片层结构和性能使其成为一个良好的反应场所,同时也是纳米粒子优良的负载基质,如果实现磁性粒子在蒙脱石片层表面或片层中间的固定化,并且能够控制磁性纳米粒子的尺寸和形态,制备出磁性粘土,不仅能够有效解决纳米粒子的团聚问题,而且可以用外加磁场强化,将磁性粘土从反应体系中分离出来,解决吸附剂、催化剂难于分离回收再利用的问题。

1.2 蒙脱石的结构和特性

1.2.1 蒙脱石简介

蒙脱石是由颗粒极细的含水铝硅酸盐构成的矿物,晶体属单斜晶系,其名称来源于1847年 Damour 和 Saluetat 在研究蒙脱里隆(Montmorillon)附近的粘土时,对其中含有少量碱和碱土金属的含水铝硅酸盐粘土矿物所取的名称。蒙脱石的颗粒细小,具有胶体分散的特性,当温度达到100~200℃时,蒙脱石中的水分子会逐渐消失,失水后的蒙脱石可以重新吸附水分子或其他极性分子,膨胀超过原体积的几倍。

享有“万能粘土矿物”美誉的蒙脱石廉价易得,能够自我净化,是环境友好型材料,作为一种新型矿物材料已得到较为广泛的应用,常用于陶瓷^[19]、造纸^[20]、化妆品^[21]及医药^[22]等方面,又以其具有的亲水性、吸附溶胀性、离子交换性、可塑性、吸附性等特性,运用物理化学方法能够提高其吸附和净化的能力,广泛应用于化工、环境等领域。

1.2.2 蒙脱石的微观结构

蒙脱石由两层硅氧四面体中间夹一层铝氧八面体组成,属于2:1型层状含水铝硅酸盐矿物,其微观结构如图1-1。四面体片是由一个硅(也可以是铝或铁),与四个氧紧密堆积构成的四面体;八面体片是铝按照六次配位与氧(或OH)紧密堆积而成的八面体。每个四面体顶端的氧,都指向片层的中心,与八面体共有。蒙脱石一般结构式

为：



天然蒙脱石，其层间阳离子以 Ca^{2+} 为主的，称为钙基蒙脱石；以 Na^+ 为主的，称为钠基蒙脱石。蒙脱石片层结构的最小单元为纳米级，尺寸约为 $100\text{ nm} \times 80\text{ nm} \times 1\text{ nm}$ 。蒙脱石的层间域是指结构层之间的几何空间，其空间可以有化学组分存在，也可以是空的，层间域的高度一般通过 X 射线衍射的方法测定。自然情况下，蒙脱石的层间是由水分子及可交换性阳离子填充的。层间水的含量不确定，随着所在环境的温度、湿度以及层间阳离子的不同而不同，钙基蒙脱石通常会形成两个水分子层的高度，一般为 $0.5\text{--}0.6\text{ nm}$ ，而钠基蒙脱石层间域内为单个水分子层的高度，约为 $0.25\text{--}0.3\text{ nm}$ 。因此，自然状态下可以判定， d_{001} 为 1.5 nm 左右为钙基蒙脱石， d_{001} 为 1.2 nm 左右为钠基蒙脱石。

蒙脱石的片层之间可以通过不同实验方法插入其他化学物质，因此粘土矿物的层间域是一个良好的化学反应场所。蒙脱石胶体颗粒的稳定性依赖于其较高的表面电荷，表面负电性的来源有三个：①蒙脱石层内的同晶取代。硅氧四面体中的 Si^{4+} 常被 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 取代，铝氧八面体中的 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等低价离子取代，这种取代被称为晶格内的类质同象置换，产生过剩的负电荷，使层间带有永久性的负电性，不受 pH 的影响；②离子吸附的电负性。当 Si-O 、 Al-O 或 Al-OH 在水介质中发生断裂时，晶体端面的断裂键能够吸附离子，当 $\text{pH} > 7$ 时端面带负电；③晶格离解形成的电负性。八面体晶片在水介质中可以分离出 Al^{3+} 和 OH^- 或 AlO_3^{3-} ，使端面在 $\text{pH} > 7$ 时，因发生离解占优势而带负电，此负电荷通过处于层状结构外部的 K^+ 、 Na^+ 等阳离子来平衡，这些离子的水解，使蒙脱石具有亲水性。

1.2.3 蒙脱石的基本特性

蒙脱石是由颗粒极为细小的含水硅酸盐构成的矿物，通常为白色，其晶体属于单斜晶系，密度为 $2\text{--}3\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，熔点为 $1330\text{--}1430^\circ\text{C}$ ，晶体颗粒约为 $0.02\text{--}0.2\ \mu\text{m}$ 。根据层间主要阳离子的种类，一般分为钠基蒙脱石和钙基蒙脱石。蒙脱石为片层结构，具有亲水性、吸附溶胀性、离子交换性、可塑性、吸附性、胶体分散性、悬浮性、粘结性、触变性、稳定性、无毒性、导电性、润滑性等非常有价值的特性，被广泛用于饮用水中氟化物的吸附去除，工业废水中重金属、有机污染物和染料等的吸附、脱色处理，城市垃圾和放射性废弃物的处理与处置，空气净化和废气处理，赤潮生物絮凝、有害赤潮的抑制等诸多领域。

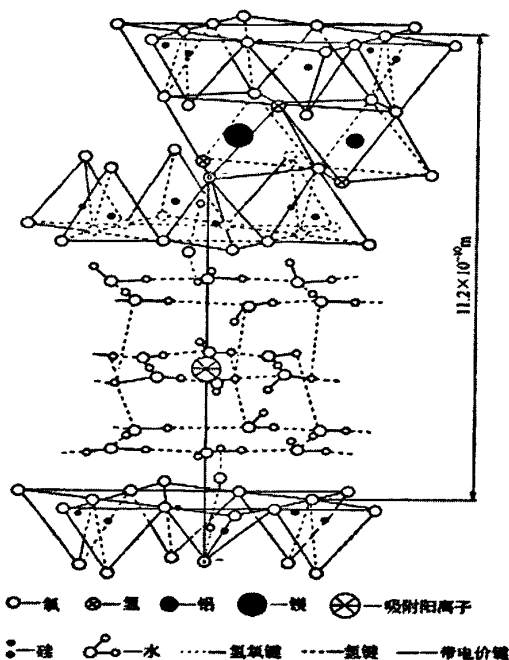


图1-1 蒙脱石的微观结构图

Fig. 1-1 Microstructure of montmorillonite(Mt)

亲水性和吸附溶胀性：蒙脱石的片层和片层之间，依靠一面氧原子层和另一面的氧原子的分子引力，这种结合力很弱，容易解离。层间吸附的阳离子易水化而吸附大量水分子，导致层间键断裂，层间距增加，引起晶格的定向膨胀，因此表现出很强的亲水性，蒙脱石能够吸附水量可达到自身体积的 8-15 倍。

离子交换性和可塑性：从结构上看，蒙脱石是一种电荷不平衡的粘土矿物，结构单元层中存在着阳离子异价类质同象置换，当铝氧八面体和硅氧四面体中的 Al^{3+} 和 Si^{4+} 被 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等低价金属置换时，使原结构中增加了等当量的永久性负电荷。由于这些负电荷大部分分布在层状铝硅酸盐的片层上，铝氧八面体层内晶格置换所产生的负电荷与粘粒矿物片层上吸附的阳离子之间的距离比较远，对它们的束缚力很弱，因此这些负电荷通过层间吸附交换性阳离子和极性分子，达到电荷平衡。蒙脱石的阳离子交换容量一般为 $50\sim 150\text{ mmol}\cdot 100\text{g}^{-1}$ ，对各种气体、液体、有机物质有一定得吸附能力，最大吸附容量可以达到自身质量的 5 倍。通过吸附和离子交换作用，可以塑造出多各种不同功能的粘土矿物材料。

吸附性：蒙脱石片层中间的阳离子与晶格骨架间形成电偶极子，并且层间的结合力很弱，能吸附极性水分子，根据阳离子的种类及相对湿度，层间能吸附一层或两层的水分子。另外，在蒙脱石的晶粒表面也能吸附一定的水分子，结合水以 -OH 形式存在于晶格中。由于蒙脱石具有特殊的片层结构，较大的比表面积、较高的孔隙率和较强的极性，因此它对某些阳离子和极性分子有很强的吸附性。

胶体分散性与悬浮性:从结构上看,蒙脱石的晶胞间只依靠微弱的范德华力结合,层间水化阳离子的存在使得极性分子很容易进入片层中间。由于水分子进入,使蒙脱石的颗粒间发生相互冲击和排挤,直到颗粒完全分离。由于其晶胞颗粒极为细小,而且每个蒙脱石得晶胞都带有相同数目的负电荷,彼此同性排斥,在稀溶液中很难聚集成大颗粒,因此表现出极好的分散性和悬浮性。

粘结性和触变性:由于蒙脱石的晶胞粒径较小,而且具有很大、但不规则的表面,并带有电荷,层间的-OH与水形成氢键,蒙脱石颗粒在水介质中相互交联,形成溶胶或凝胶等粘结性物质。但是当施加外力或搅拌时,这种溶胶或凝胶具有很好的流动性和润滑性,停止搅拌时又自行恢复成凝胶状。

稳定性:蒙脱石能耐高温,受热很快失去自由水,100~200℃开始脱除吸附水,300℃时脱去层间水,当温度达到500℃时,大量晶格水开始逸出。常温下,不会被强氧化剂或强还原剂破坏,具有良好的化学稳定性。

无毒性:蒙脱石来自大自然,回归大自然,具有与环境完全兼容性,并且有自净功能,属于环境友好型材料。

1.3 改性粘土矿物的研究进展

蒙脱石等粘土矿物具有较大的比表面积、较高的离子交换容量、较强的表面活性和吸附性能以及价廉易得等优点,作为一种新型矿物吸附材料广泛应用于各个领域。然而,由于天然蒙脱石层间阳离子水解,其吸附性能具有一定局限性,尤其是对分子较大的物质,其吸附效果不是很理想,大大限制了蒙脱石在废水处理中的应用。因此,必须利用蒙脱石的特性对其加以改性,才能充分发挥更多功能性的作用。

选择不同的改性物质、不同方法对粘土矿物进行改性、柱撑、修饰或活化等处理,制备多种不同功能的新型改性粘土复合材料,具有吸附、催化、变色、抗菌等功能。常用的改性方法有:物理改性和化学改性。常用的改性剂有以下几类物质:①烷基季铵盐离子;②吡啶盐离子;③双环胺阳离子;④金属螯合物;⑤多核羟基金属阳离子;⑥聚合物等。按照改性的类型,制得的粘土材料可以分为无机粘土、有机粘土、无机-有机复合粘土。

表 1-1 粘土矿物的主要改性方法以及目的、用途

Table 1-1 The modified methods of pillared clays and their applications

改性方法	改性目的用途
------	--------

物理改性	热活化	
	超声处理	脱水、脱羟基，减小水膜的吸附阻力；硅酸盐层
	微波处理	剥离；脱水、去除杂质及扩孔
	等离子体处理	
化学改性	金属离子交换	催化
	吸附	非离子有机粘土
	酸活化	增加硅铝比，增大比表面积，增强表面酸性
	剥离和再聚集	用于聚合物/粘土纳米复合材料的制备
	层间或颗粒内外聚合	纳米复合材料，中孔材料
	无机、有机阳离子键合	无机、有机阳离子复合物交换
	有机物接枝	硅烷化改性
	有机阳离子交换	有机粘土
	聚合(羟基金属)离子柱撑	无机柱撑粘土

1.3.1 柱化剂的研究

柱撑蒙脱石(Pillared Montmorillonites, PILMS), “是利用蒙脱石矿物层间阳离子交换的特性, 在一定条件下, 将一种或几种聚合的含水阳离子(柱化剂或交联剂)插入蒙脱石片层中间, 使其层间距增大, 经过煅烧处理后(合成时需要高温处理, 一般在300-400℃之间变化, 在合理的时间自生的压力条件能够提供最好的纯度和结晶度), 含水的聚合阳离子失水或脱羟基, 转化为稳定的金属氧化物柱体在层间排列, 得到的一种新型微孔类分子筛层状复合粘土材料”。这种柱撑方式, 将粘土矿物的不稳定结构转变成为多孔的稳定结构, 并且具有更大的比表面积、更好的热稳定性以及更强的吸附或催化能力。

1949年, Jordan^[23]首次用有机铵盐制备了具有较强膨胀性和疏水性的有机膨润土。1955年, Barrer和Mcleod采用季胺盐离子取代蒙脱石层间域中的金属离子, 制得改性粘土, 可以作为吸附有机大分子的分子筛, 并建立了层柱粘土(柱撑粘土)的概念^[24]。20世纪70年代, Brindley等^[25]率先以聚合羟基铝离子(Keggin)作为柱化剂, 制备了铝柱撑的蒙脱石, 层间距约为1.8 nm, 并解决了柱撑蒙脱石热稳定差的问题。到了80年代, Sterte等^[26]和Yamanaka等^[27]开始对钛柱撑蒙脱石进行研究, 晶面间距可达到2.5 nm, 并且大大提高了蒙脱石的酸活化性能、吸附性能和耐热性能等。后来, 研究者相继从不同角度, 采用不同方法研究制备出众多不同功能的柱撑粘土材料, 广泛应用于吸附和催化等方面。

柱化剂的研究由有机到无机, 再到无机-有机复合, 从中演变出有机阳离子、有

机金属阳离子、金属络合物、混合氧化物溶胶、聚合羟基单(多)金属阳离子等多种类型的柱化剂, 经历从不稳定到稳定, 从单层离子结构到多层离子结构, 从一元到多元的发展过程。根据柱化剂的种类不同, 柱撑粘土的形式可以分为单独无机柱撑粘土、单独有机柱撑粘土和有机-无机复合柱撑粘土。

1.3.2 无机柱撑粘土的机理研究

无机柱撑粘土是指, “用金属盐水解形成大体积的羟基金属低聚物阳离子, 来交换层状粘土中吸附在其层间的 Na^+ 、 Ca^{2+} 等作为电荷补偿的可交换的阳离子, 经过煅烧处理, 脱去聚合羟基阳离子的羟基和水分子, 生成金属氧化物, 这些金属氧化物像柱子一样在粘土层间相对规整的排列, 从而形成永久性的多孔性二维层状柱撑粘土材料”, 无机柱撑蒙脱石的机理如图 1-2 所示。一般来说, 柱化剂的体积越大, 柱撑蒙脱石的层间距就越大; 柱化剂所带电荷越高, 柱与柱之间距离就越大。

煅烧促使粘土层间的聚羟基金属阳离子转化为坚固的氧化物柱, 提高无机层柱粘土孔结构的稳定性。但煅烧过程中, 聚合羟基阳离子会发生脱水和脱羟基、聚羟基离子分解等反应, 使柱撑粘土的孔性发生很大变化。对具有吸附或催化活性的材料来讲, 不同的吸附剂或催化剂结晶都有最适宜的转化温度, 煅烧温度过高或者过低都会导致最后合成的吸附或催化材料的活性降低。李湘祁^[28]等研究不同条件下煅烧得到的 TiO_2 柱撑粘土, 结果表明, 煅烧过程中 TiO_2 柱撑粘土的比表面积、孔体积、孔径分布及层状结构的有序程度等特征主要与煅烧温度有关, 煅烧温度升高至 700°C 导致比表面积、孔体积急剧下降, 以微孔体积损失最为显著。

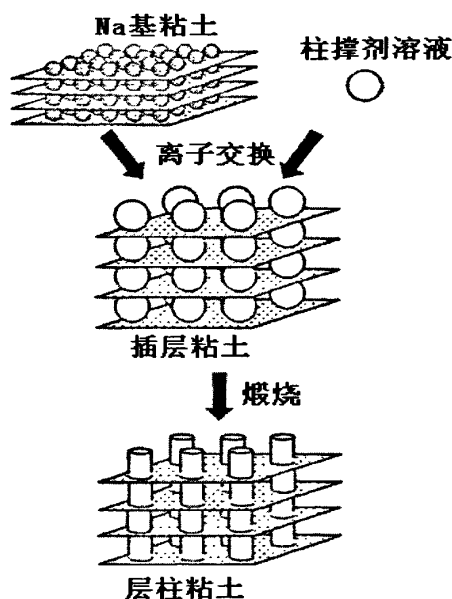


图 1-2 无机柱撑蒙脱石的机理

Fig. 1-2 Schematic representation of inorganic-pillared Mt

无机柱撑粘土材料的制备方法有水解法、水热法、溶胶-凝胶法、超声法、微波法等。主要步骤为：制备粘土矿物的悬浮液和柱化剂溶液→柱撑反应→产物洗涤→干燥→煅烧。超声法和微波法的反应时间较短，粘土悬浮液的质量分数较高，得到的层柱粘土材料的热稳定性和吸附及催化性能更高。Jagtap 等^[29]分别用传统搅拌法和超声法合成钛柱撑蒙脱石，结果显示，与超声法相比，传统搅拌合成的产物中金红石型二氧化钛含量更高。Andre's 等^[30]用微波辐射制备 Al 柱撑粘土，具有良好的热稳定性，可以作为酸催化剂。

无机柱撑粘土可以避免粘土自身缺乏持久的多孔性的缺点，经过柱撑后，能够增大孔隙空间及微孔体积，提高吸附容量^[31]。Borgnino 等^[32]合成铁柱撑蒙脱石的研究表明，当铁含量相对较低时，蒙脱石样品吸附或是插入 Fe^{3+} ，当铁含量相对较高时，还出现吸附或插入铁的氢氧化物，这种无机柱撑蒙脱石对磷酸盐有较好的去除效果。铁-铝柱撑粘土能够诱导苯酚发生羟基化反应，在微波辐射条件下，短时间内去除率可以达到 70%^[33]。

1.3.3 有机柱撑粘土的机理研究

有机粘土矿物是有机分子、离子、聚合物等以共价键、离子键、氢键、偶极作用以及范德华力等，与蒙脱石中的无机阳离子进行离子交换形成的蒙脱石有机复合物。蒙脱石具有离子交换性、加成反应、酸与醇的酰化，不同的反应类型制备出不同键型的有机复合物。蒙脱石与卤代烷、卤代硅烷、羟基硅烷等反应，形成共价键为主的有机复合物；蒙脱石与中性分子，如醇类等反应，形成以氢键、偶极作用为主的有机复合物。根据有机改性时，阳离子表面活性剂的不同，有机粘土可以分为单阳离子有机粘土、双阳离子有机粘土、阴-阳离子有机粘土和阳-非离子有机粘土。

常见的有机粘土的制备方法有两种：干法和湿法。干法制备有机粘土的方法如下：将粘土和适量的有机阳离子充分混合，在无水和高于有机阳离子熔点的温度下反应，再经过研磨、过筛，制得有机粘土材料。湿法制备有机粘土，以水为分散介质，将粘土先配制成悬浮液，再与有机阳离子进行交换反应，然后离心、洗涤，在温和条件下干燥，研磨、过筛，制得有机粘土复合物。

经过有机修饰后，蒙脱石表面由亲水性转变为疏水性，有机碳含量大大提高，具有比表面积大、多孔性等特点，对环境中疏水性有机污染物的吸附能力明显增强。有机粘土是良好的环境吸附材料，能有效吸附处理废水、废气中的有机污染物，常用作地下水、土壤等有机污染修复剂、有机废气处理剂及危险固废稳定剂。

1. 季铵盐改性蒙脱石

常用的蒙脱石改性剂是季铵盐阳离子表面活性剂。烷基季铵盐阳离子可以交换蒙脱石层间的亲水性离子，并以不同的方式排列在蒙脱石的层间，制备亲有机质的柱撑蒙脱石，这是改性蒙脱石研究的一大热点。以 $C_{14}TAB^{[34]}$ 为例(图 1-3)，说明烷基季铵盐在粘土片层间的分布模式。Kwolek 等^[35]在研究短链($C_1\sim C_{12}$)烷基季铵改性蒙脱石的吸附等温线时指出：短链的烷基季铵离子在蒙脱石片层间以平卧的方式排布；当碳链长度大于 8 的时候，出现交叉形的双层结构，即链锁嵌合平卧双层排列(1ateral-bilayer)。在高电荷密度的蒙脱石中可以形成假三层、倾斜单层和倾斜双层的排列方式，排列方式不同会引起蒙脱石层间距的差异。在高浓度条件下，还可以存在一种以上的排列方式，可能是由于层间电荷密度不同造成的。

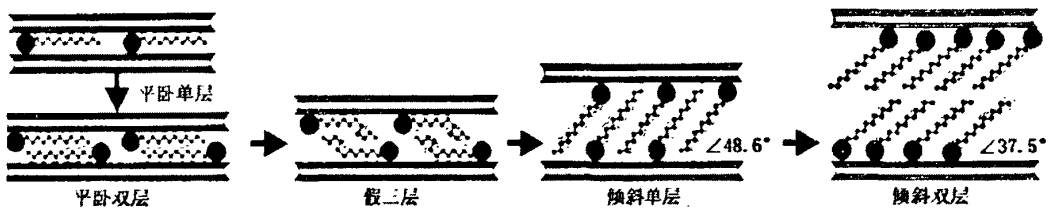


图1-3 $C_{14}TA^+$ 在蒙脱石层间的排布模式

Fig. 1-3 Arrangement modes of $C_{14}TA^+$ for organic montmorillonites

烷基季铵离子进入粘土层间，有两个作用：一个是中和粘土表面的电荷；另一个是提供中性离子，优化调整疏水性的层间域^[36]。研究发现，有机修饰粘土的层间距变化与片层电荷和烷基链长度有关^[37]。粘土矿物对表面活性剂的吸附应限于离子交换吸附，在一定范围内，粘土负载的表面活性剂的量及其组装浓度以及粘土的层间距随着表面活性剂用量的增加而增大，但是过多的表面活性剂会降低蒙脱石的稳定性。柱撑蒙脱石表面酸性与其催化活性有密切关系，研究表明，表面酸性与烷基化活性呈简单的正比关系，酸活性增加，烷基的转化率就增加。而改性蒙脱石的表面酸性与其表面羟基相关，表面羟基稳定性直接影响其结构的稳定性和表面酸性的稳定性^[38]。

Wen 等^[39]用十二烷基三甲基铵阳离子柱撑蒙脱石的研究表明，不同组阳离子的排列和灵活性不同，这与柱撑的浓度有关，但是烷基链的构造相似。长链季铵盐阳离子改性的蒙脱石具有疏水性质，水分子很难存在于有机蒙脱石的层间，然而非离子型的有机化合物却极易被烷基有机相所吸附，所以这类改性蒙脱石具有极好的有机质吸附性能^[40-42]。

2. 聚合物改性蒙脱石

通过聚合物对粘土矿物进行表面修饰，能够显著改变粘土矿物表面的物理、化学性质。聚合物修饰粘土矿物主要有两个方法，一个是物理吸附，另一个是用功能化的聚合物在粘土矿物表面进行化学转移。理想地认为聚合物-粘土纳米复合材料具有三

种结构：(1)粘土团聚体。粘土单元与单元之间聚集，没有有机物进入粘土晶格中；(2)有机物插入粘土。由于单个聚合物链的嵌入，粘土片层已经膨胀到平衡层间距，但仍然在粘土晶格中保持有序性；(3)剥离粘土。由于聚合物延伸渗透到粘土晶格中以及其随后的脱层，单个的粘土片层无规则地悬浮在聚合物中。

纳米聚合物粘土混合材料的结构示意图^[43]如图 1-4。当聚合物链进入粘土主片层中间后，形成有序排列的堆叠的多层粘土；继续增加聚合物，主片层粘土开始分成细层或剥离；最后，不完全剥离的混合物随意分散。

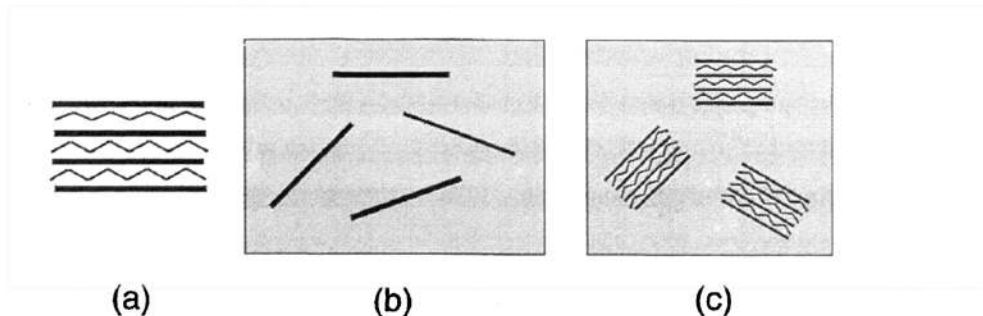


图 1-4 纳米尺寸的聚合物粘土结构示意图：(a) 粘土片层和聚合物链有序排列；(b) 继续添加聚合物，粘土片层分层或剥离；(c) 聚合物置入粘土片层中间，形成半剥离混合物

Fig. 1-4 Possible structures of nanoscale polymer-clay compounds: (a) well order of clay platelets and polymer chains, (b) delaminated or exfoliated clay platelets dispersed keeping on adding polymer, and (c) a semi-exfoliated compound, with small stacks of clay layers embedded with polymer.

聚合物的极性越大或亲水性越强，有机层状硅酸盐的功能化基团越短，越有利于插层。对称性不好的分子，粘土层的膨胀性能也不佳。电量越低，比表面积越大。尽管阳离子能增大层间距，但是它们的插入也缩短了层间距^[3]。Cao 等^[44]采用液-液相分离技术，用聚醚砜合成了亲有机物质的蒙脱石混合材料，对双酚 A 有良好的去除效果，而且吸附完成后可以用乙醇将双酚 A 除去，说明吸附剂可以再生。

有研究结果显示，长链聚合物聚醚胺(D₂₀₀₀)能够使蒙脱石的层间距扩展到 9 nm^[45-46]。Wang 等^[47]尝试用聚醚胺(D₂₀₀₀)作为结构调控剂来优化纳米 TiO₂ 的尺寸和形态，以改善 TiO₂ 修饰粘土矿物的光催化性能。研究证实，表面活性剂能够有效调控无机柱撑粘土矿物片层中的物质含量和结构特性。

有机聚合物-无机粘土的制备，能够预先调控结构和性能，为材料的合成提供了一条新途径。这些方法的衍变和结合需要进一步探索，以期制备具有新性质的优良材料。

1.3.4 无机-有机复合柱撑粘土的机理研究

有机-无机复合柱撑粘土^[48-49]很好地结合了有机柱撑粘土具有比表面积大、吸附能力强以及无机柱撑粘土热稳定性高的特点,层间距大、吸附速度快、吸附容量大,具有一定的表面酸性,在较高的碱性条件下仍能保持层状,从而提高了吸附降解环境水体中的有机污染物的能力以及光催化性能,可用于工业污水^[50]和农药废水^[51]来吸附降解去除有机污染物。以铝柱撑蒙脱石为例(如图 1-5 所示),说明无机-有机柱撑蒙脱石的机理。

原小涛^[52]等采用原土先无机柱撑后,再用十六烷基三甲基溴化胺(CTAB)有机柱撑,合成层间距更大的复合柱撑粘土材料,经热处理后得到锐钛型氧化钛改性粘土材料。Zhu 等^[53]研究用表面活性剂修饰的有机-无机柱撑粘土,比单独的无机或有机柱撑粘土具有更大的比表面积、更强的吸附能力和热稳定性。

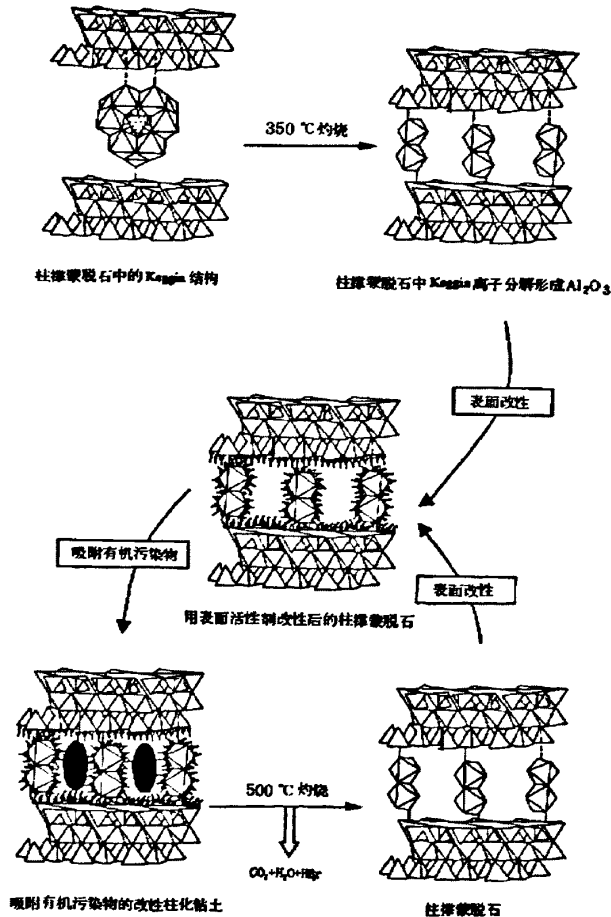


图1-5 铝-CTAB柱撑蒙脱石原理示意图

Fig. 1-5 The schematics of pillaring principle of Al-CTAB modified Mt

1.4 磁性粘土的研究进展

磁性粘土的合成方法大致分为两种，一种是传统的阳离子交换反应，实现磁性粒子自主装在粘土表面或层间的固定化；另一种是先合成磁性粒子，再将纳米磁性粒子负载于粘土表面或层间。新合成的磁性粘土仍然保留粘土的层状结构，以及吸水膨胀、阳离子交换等能力，通过不同方式能够不同程度地增大粘土的层间距、比表面积、吸附及催化能力等等，并且具有磁性，可以利用外加磁场，将磁性粘土从反应体系中分离出来，避免吸附剂、催化剂难于分离回收的问题。

Skoutelas^[10]等，以聚乙烯醇中磁铁矿的胶体溶液为前躯体，得到用磁性铁氧化物表面修饰的铝柱撑粘土，煅烧 500℃ 之后没有得到磁性氧化物柱撑的粘土，而是磁性颗粒分散在粘土表面，并发现得到的铝柱撑粘土/ γ - Fe_2O_3 纳米化合物具有顺磁性，说明粘土层有固定铁微粒的能力，而且能阻止其团聚形成较大颗粒。Bourlinos^[11]等用铁溶液柱撑粘土，以醋酸蒸汽熏蒸促使磁性相形成，蒙脱石吸附的醋酸蒸气与层间铁中心反应，将其转化为醋酸铁插入蒙脱石，高温分解转换成有磁性的 γ - Fe_2O_3 纳米粒子，分散到粘土的外表面。实验证明调整 pH 值可以增加产物中铁含量，提高磁性。Oliveira^[12]等将具有吸附能力的粘土和磁性铁氧化物相结合制备磁性吸附剂，主要的磁性相是 γ - Fe_2O_3 ，将其在 600℃、 H_2 气氛中煅烧后，磁赤铁矿转化为磁铁矿，使磁性增强，对水中的金属离子有很好的去除效果，并且在一定 pH 范围内，磁性吸附剂具有良好的化学稳定性。Yuan 等^[53]以蒙脱石为基质，在粘土的表面或是孔隙中负载 Fe_3O_4 颗粒，得到分散性好且纳米粒子不团聚的复合物，检测其对铬的去除率，5 min 之内基本达到 100%。

通过不同方法制备的磁性粘土均能保持粘土矿物原有的层状结构，磁性颗粒以不同形式固定在粘土片层表面或进入粘土片层中间，不同程度增加了粘土片层之间的距离、比表面积、孔隙度等，并且提高粘土的吸附及催化能力，利用其磁性实现吸附剂、催化剂能够从反应介质中成功分离出来，能够解决吸附剂等难于分离回收再利用的难题。

1.5 立题背景和研究方案

如今，化学品的广泛应用和农业的迅速发展，导致水、大气、土壤和生物等环境介质普遍受到化学物质的污染，特别是有机污染物，其处理技术的研究已经成为现阶段环境治理的首要任务，同时，对能够处理污染物的高效吸附剂、催化剂的需求更加强烈。然而，怎样使吸附剂和催化剂能够从废水系统中分离出来，实现循环再利用，成为当今治理环境污染研究的挑战。

天然蒙脱石以其廉价、易得，且具有层状结构以及特殊的性质，在石油、化工、农业、环境等领域得到了广泛应用。但由于粘土矿物为亲水性物质，而且缺乏持久的多孔性，经高温处理其吸附性会大大减弱，无法循环利用，所以，直接应用于工业废水处理，效果往往不好。通过无机或有机改性不仅可以增大蒙脱石的比表面积、提高孔隙率，并且可以调控蒙脱石片层表面的亲水-疏水性能，由此可以设计制备高性能的吸附、催化材料。有机-无机复合柱撑蒙脱石很好地结合了有机柱撑蒙脱石具有比表面积大、吸附能力强以及无机柱撑蒙脱石热稳定性高的特点，层间距大、吸附速度快、吸附容量大，具有一定的表面酸性，在较高的碱性条件下仍能保持层状，从而提高了吸附降解环境水体中的有机污染物的能力以及催化降解的性能。

尽管改性粘土材料作为吸附剂在处理废水污染物方面已经得到一定的应用，但由于合成工艺复杂、废水处理过程中固-液分离困难、不易回收利用、功能单一的改性蒙脱石不能处理各种复杂的有机污染物，因此需要不断探索研究环境污染控制与修复的新材料、新方法和新技术，实现吸附剂、催化剂的高效分离和循环使用，避免二次污染的产生。

磁性纳米粒子，具有较大的比表面积以及较高的吸附和催化活性，能够降解去除一些重金属离子和有机污染物。但是，纳米粒子的团聚能够减少其有效的比表面积，从而大大降低其反应活性，因此，如何解决纳米粒子的团聚问题是一个挑战。然而，有机物质，例如表面活性剂或聚合物可以作为分散剂，控制纳米粒子的团聚，调控纳米粒子的尺寸。

本论文将磁性粒子和粘土相结合，选取高分子聚合物(D₂₀₀₀)和低分子量表面活性剂(CTAB)，作为模板剂调控纳米粒子的形态和尺寸，以实现磁性粒子在粘土表面固定化为主要目的，提出制备磁性粘土的新方法，以解决吸附剂、催化剂难于从反应体系中分离、回收、再利用等难题，以及磁性粘土的磁饱和强度低、不耐化学腐蚀和制备过程材料结构难以控制等问题，降低工业催化成本。本论文主要研究磁性粘土合成的新方法，初步探索有机物对磁性粘土的调控作用机理，比较高分子聚合物和低分子量表面活性剂调控合成的磁性粘土的差异，以期得到集吸附-催化-磁性于一身的多功能型复合粘土材料，为磁性吸附剂、催化剂提供新思路。

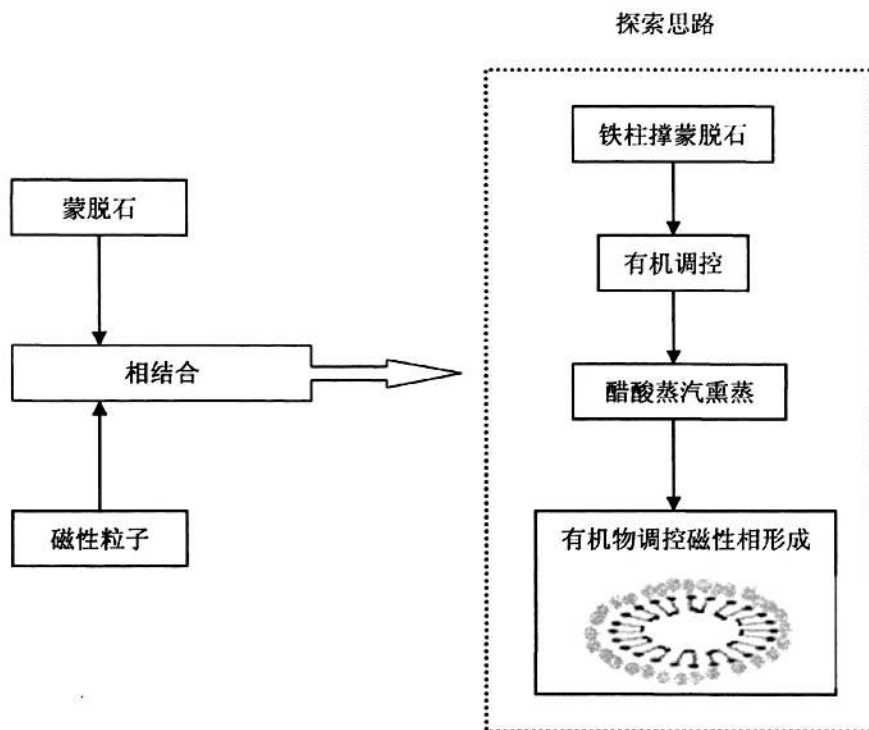


图 1-6 研究思路探索示意图

Fig. 1-6 Schematic illustration of the thesis

第二章 超顺磁性粘土的制备

2.1 引言

在铁柱撑蒙脱石的合成过程中,引入有机物质(聚合物或有机表面活性剂)作为结构调节剂,通过表面活性剂的界面化学调控作用以及化学反应,在粘土表面固定纳米磁性粒子,克服单一铁柱撑蒙脱石得到的磁性粘土的不足,且在一定程度上抑制了纳米磁性粒子团聚,有机物质的加入能够调控纳米磁性粒子的尺寸大小和形貌,得到吸附性能更好、吸附容量更大的改性蒙脱石材料。合成过程均采用柱撑剂与蒙脱石悬浮液直接混合的方式,使有机物能够充分起到模板剂的作用。通过有机调控制备的磁性粘土具有较强的磁性,以待决纳米粒子团聚等问题以及悬浮体系反应中吸附剂、催化劑较难分离回收再利用等问题。

本章的工作是在前人的研究基础上,选取先无机柱撑后有机柱撑的方式,此柱撑顺序能够更有效地调节蒙脱石层间距的大小。对于影响蒙脱石柱撑效果的各个因素,参考选定了室温无机柱撑与水浴条件下有机柱撑的时间、无机柱撑剂与有机柱撑剂的加入量以及样品的煅烧时间和温度,重点考察有机水浴温度的变化对磁性粘土材料的影响。

2.2 实验

2.2.1 实验原料与器材

蒙脱石(Mt)	85%	浙江丰虹粘土有限公司
氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	分析纯	天津市福晨化学试剂厂
十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)	分析纯	天津市津科精细化工研究所
聚醚胺(D ₂₀₀₀)	进口分装	上海惠盛贸易有限公司
盐酸(36%-38%)	分析纯	北京化工厂
乙酸(36%)	化学纯	北京化工厂
乙醇	分析纯	北京化工厂

电子天平	FA2104N	上海民桥精密科学仪器有限公司
磁力搅拌器	EMS-18A	天津市欧诺仪器仪表有限公司
恒温水浴	501-A 型	上海市实验仪器厂有限公司
离心机	TDL-40B	上海安亭科学仪器厂
真空干燥箱	DZF-6000	上海博迅实业有限公司

2.2.2 分析仪器

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR): TENSOR27 型傅立叶变换红外光谱仪, BRUKER 公司出品, 光谱范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数 32 次, KBr 压片制样。

2.2.3 蒙脱石原土的水化处理

蒙脱石原土为浙江丰虹粘土有限公司提供的钠基蒙脱石, 粒度为 200mesh, 其阳离子交换容量(CEC)为 $53.5\text{ meq}\cdot 100\text{ g}^{-1}$ 。原土在使用之前, 需要用 50%的乙醇溶液清洗可溶性盐类和杂质, 方法如下: 将一定质量的蒙脱石原土加入到 50%的乙醇溶液中, 磁力搅拌 5 min, 离心, 弃去上层清液, 重复洗涤 3 次, 在 45°C 下鼓风烘干, 研磨, 过 200mesh 筛。

为了使柱撑过程中, 柱撑剂与蒙脱石层间阳离子的离子交换反应充分进行, 需要对原土进行水化处理, 使蒙脱石颗粒均匀分散到水中, 并使水分子充分进入蒙脱石的层间。水化过程为: 称取一定质量的蒙脱石加入到去离子水中, 搅拌 6 h, 静置过夜, 使其充分溶胀, 即得到蒙脱石悬浮液。

2.2.4 柱撑剂的合成

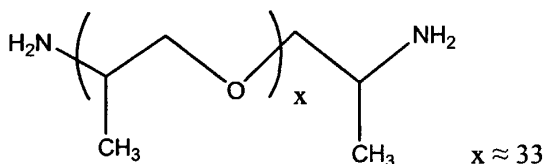
2.2.4.1 无机柱撑剂的合成

铁柱撑液由 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与去离子水配制, 使用之前没有经过任何处理。

2.2.4.2 有机柱撑剂的合成

1、聚合物

有机改性长链聚合物为聚醚胺(D_{2000}), 分子量为 2000, 结构如图 2-1, 脂肪链两端的碳原子上各带一个氨基。将一定质量的 D_{2000} 溶于一定体积的去离子水中, 并加入其两倍的物质的量的盐酸, 使聚合物两端的氨基形成正氨阳离子, 磁力搅拌 3 h, 使溶液混合均匀。

图 2-1 D₂₀₀₀ 的结构式Fig. 2-1 Chemical structure of polyetheramine D₂₀₀₀ (O,O'-Bis(2-aminopropyl) polypropylene glycol)

2、有机表面活性剂

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB), 分子量为 364.45。将一定质量的 CTAB 溶于一定体积的去离子水中, 加热条件下, 磁力搅拌 3 h, 使其完全溶解。

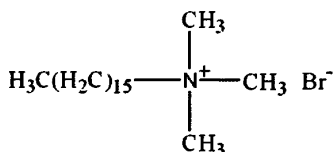


图 2-2 CTAB 的结构式

Fig. 2-2 Chemical structure of hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB)

2.2.5 柱撑蒙脱石的制备

铁柱撑粘土的合成方法参考 Bourlinos^[11]的方法: 在激烈地搅拌下, 将 200mL 0.4 M FeCl₃·6H₂O 铁柱撑液用恒压漏斗以 3 mL min⁻¹ 的速率, 逐滴加入到蒙脱石悬浮液中, 室温无机柱撑 5 h, 得到铁柱撑蒙脱石悬浊液, 即 Fe-Mt。所得的悬浊液在室温下陈化 24 h, 离心, 水洗至无 Cl⁻, 醇洗 3 次, 室温真空干燥后, 研磨成粉末。将样品粉末暴露于 80℃ 醋酸蒸气气氛中, 熏蒸 2 h, 在相同的温度下, 将样品暴露于空气中几分钟, 以去除表面吸附的醋酸, 得到样品 FeAc-Mt。经过 400℃ 煅烧 1 h 后, 即得到磁性样品 Femag-Mt。

本研究加入聚合物—聚醚胺(D₂₀₀₀)和表面活性剂—十六烷基三甲基溴化铵(CTAB), 对铁柱撑的蒙脱石进行调控。有机表面活性剂的加入量, 按照摩尔比为有机表面活性剂: 蒙脱石粘土阳离子交换容量(CEC)=1.6。将有机溶液用恒压漏斗以 2 mL min⁻¹ 的速率, 逐滴加入到铁柱撑过的蒙脱石悬浮液中, 水浴搅拌 10h(水浴温度选取 50℃、60℃、70℃、80℃), 所得的悬浊液在室温下陈化 24 h。离心, 水洗至无 Cl⁻, 醇洗 3 次, 室温真空干燥后, 研磨成粉末。将样品粉末暴露于 80℃ 醋酸蒸气气氛中, 熏蒸 2 h, 根据有机调控剂不同, 分别得到样品 Fe/Dac-Mt 和 Fe/Cac-Mt。经过 400℃ 煅烧 1 h 后, 即得到磁性样品 Fe/Dmag-Mt 和 Fe/Cmag-Mt。有机物调控合成磁性粘土的过程如图 2-3。

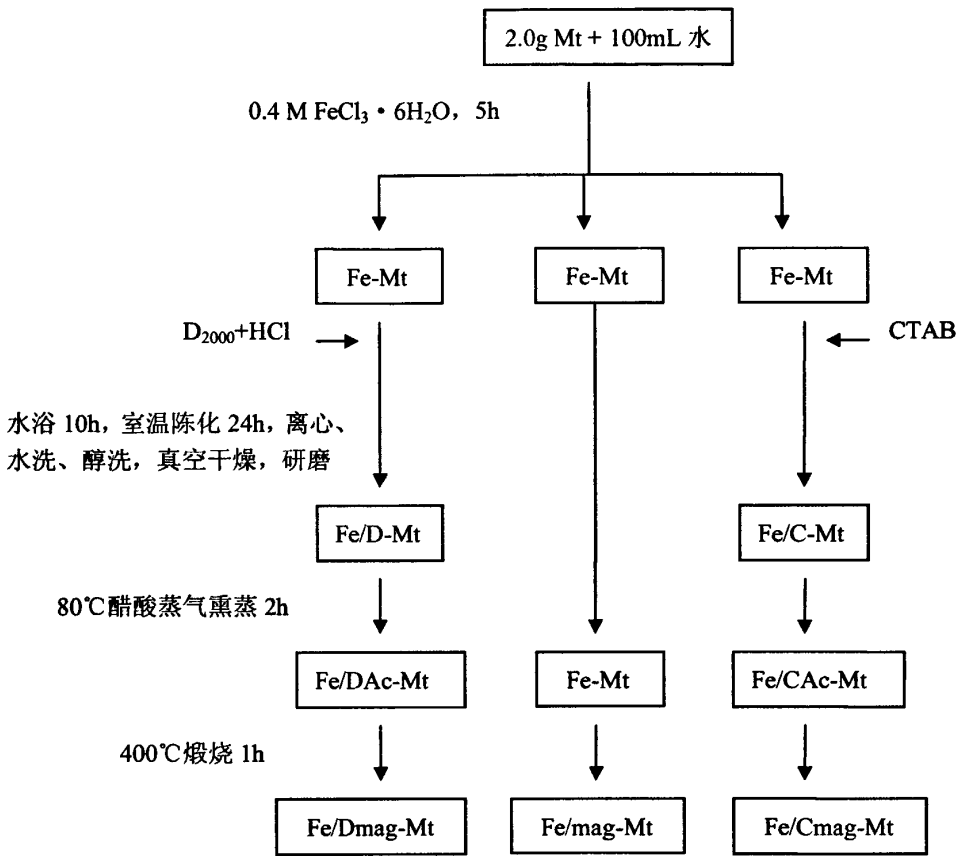


图 2-3 磁性粘土制备流程图

Fig. 2-3 Synthetic pathways of the magnetically modified clay Femag-MT

铁柱撑液加入蒙脱石悬浮液后，溶液为黄色，陈化 24 h 后自然沉降，上层为橙红色溶液，下层为黄色沉淀(如图 2-4)。当铁柱撑的蒙脱石悬浮液中，加入高分子有机表面活性剂之后，样品均出现了分层现象：D-2000 修饰铁柱撑的蒙脱石(如图 2-5)，在水浴之前，上层为白色泡沫状，下层为黄色细分散状溶液，水浴 10 h，静置 24 h 之后，上层为棕色清液，下层为棕色沉淀；而 CTAB 修饰铁柱撑的蒙脱石(如图 2-6)，在水浴前则是上层为白色泡沫，中间为黄色粗分散相溶液，下层为棕红色溶液，水浴 10 h，室温陈化 24 h 之后，上层仍有泡沫，中间为浅棕黄色清液，下层为棕黄色沉淀。并且，不同有机调控剂合成的复合柱撑蒙脱石，均随着水浴温度逐渐升高，沉降性能越来越好；在水浴条件下，添加有机调控剂制备的样品比室温条件下铁柱撑蒙脱石的沉降性能好。

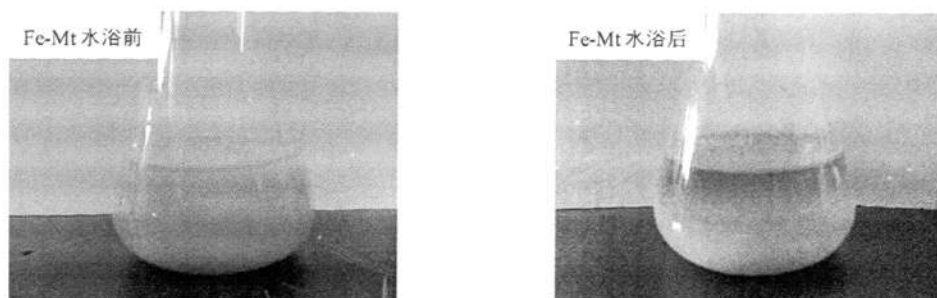


图 2-4 铁柱撑蒙脱石(室温)的实验现象

Fig. 2-4 Pictures of preparation of Fe-pillared Mt(Room temperature)

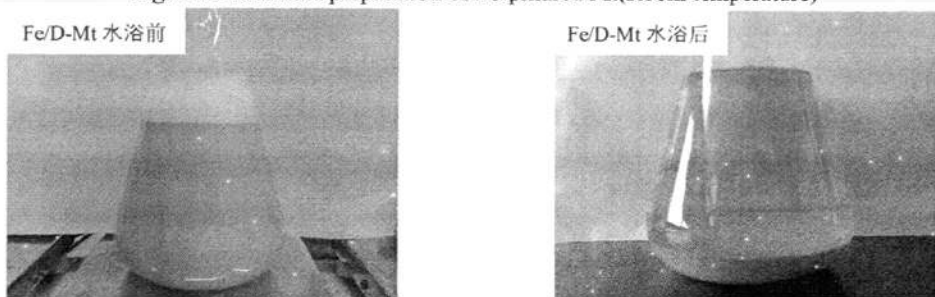


图 2-5 D-2000 修饰铁柱撑蒙脱石的实验现象

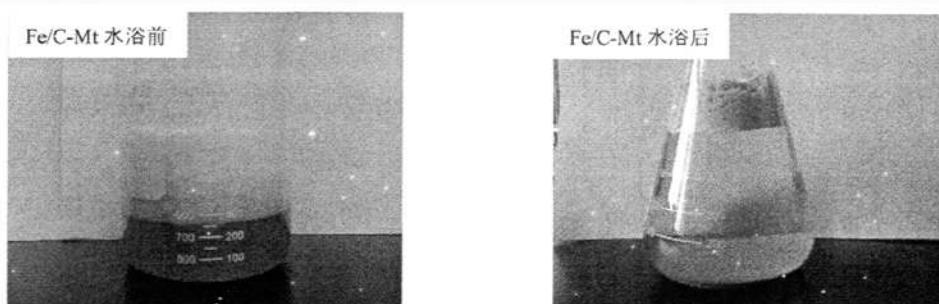
Fig. 2-5 Pictures of preparation of Fe-pillared clay with application of D₂₀₀₀

图 2-6 CTAB 修饰铁柱撑蒙脱石的实验现象

Fig. 2-6 Pictures of preparation of Fe-pillared clay with application of CTAB

2.3 红外(FT-IR)光谱分析

红外光谱是一种用于结构分析和化学组成分析的物理方法,它反映了晶格里面所有原子的振动行为。每一种粘土矿物都有相对应的特征吸收带,钠基蒙脱石的红外图谱在 3618 cm^{-1} 处为 OH 的伸缩振动峰, 3440 cm^{-1} 处归属为层间水分子的伸缩振动, 1638 cm^{-1} 为层间水分子的弯曲振动, 1087 cm^{-1} 、 1039 cm^{-1} 处 Si-O-Si 的伸缩振动分裂为双峰, 796 cm^{-1} 处的 MgAl-OH 吸收比较大, 520 cm^{-1} 附近为 Si-O-Mg 弯曲振动引起的, 470 cm^{-1} 可能是 Si-O-Fe 弯曲振动引起的。

经过 D2000 调控铁柱撑蒙脱石, 其红外谱图如图 2-7, 在 3618 cm^{-1} 处的 OH-伸缩振动峰消失, 在 $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ 出现 C-H 对称与反对称伸缩振动峰, $1500\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ 出现 C-H 弯曲振动峰, 证明有 -CH_3 和 $\text{-CH}_2\text{-}$ 存在, 520 cm^{-1} 附近的 Si-O-Mg 弯曲振动峰减弱; 酸熏蒸后的红外谱图没有明显变化。样品经过 400°C 煅烧处理后(图 2-8), C-H 的伸缩振动峰和弯曲振动峰均消失。

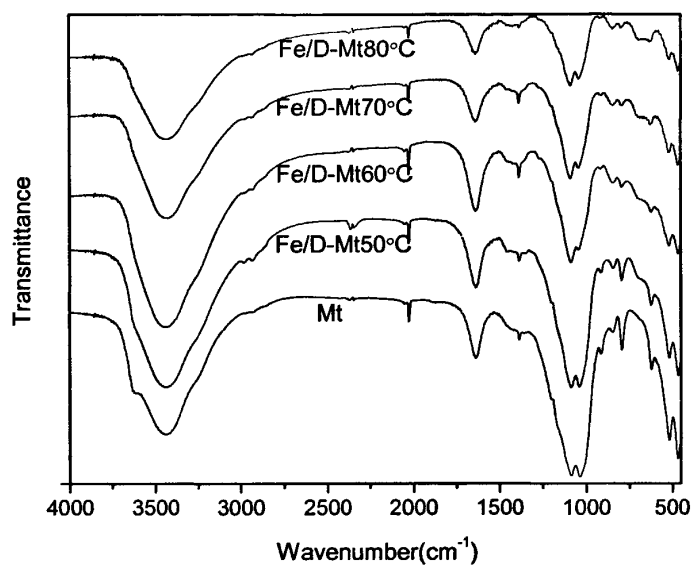


图 2-7 蒙脱石原土和 D2000 调控铁柱撑蒙脱石的 IR 谱图

Fig. 2-7 IR spectra of Mt and Fe-pillared clay with application of D₂₀₀₀

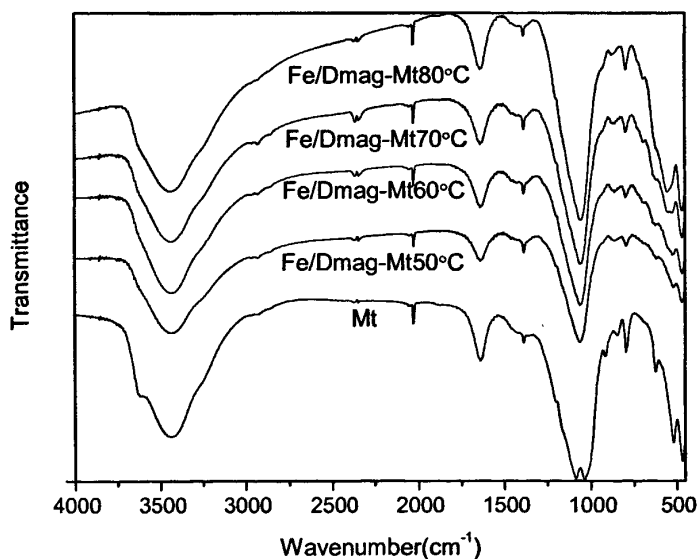


图 2-8 蒙脱石原土和 D2000 调控的磁性粘土的 IR 谱图

Fig. 2-8 IR spectra of Mt and magnetic Mt synthesized with application of D₂₀₀₀

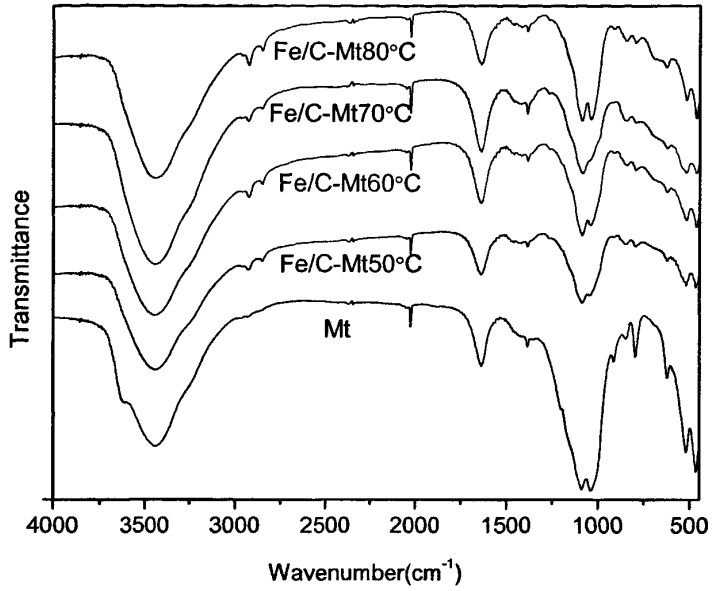


图 2-9 蒙脱石原土和 CTAB 调控铁柱撑蒙脱石的 IR 谱图

Fig. 2-9 IR spectra of Mt and Fe-pillared clay with application of CTAB

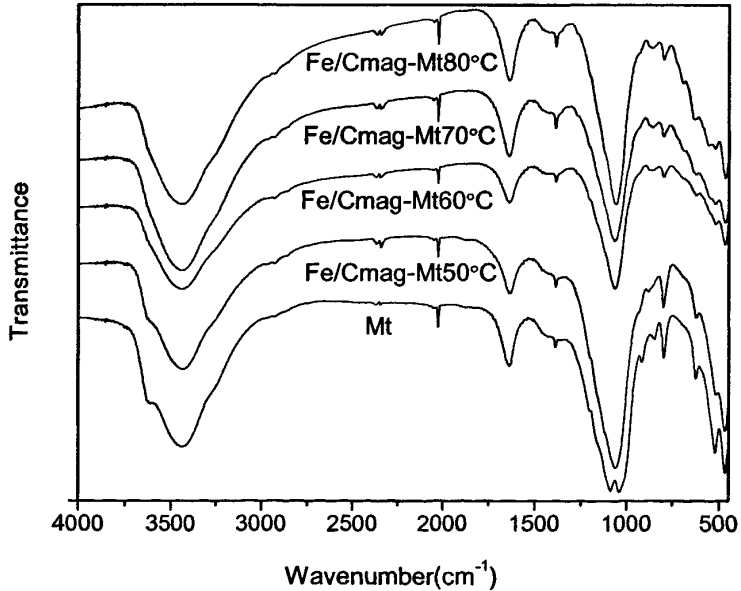


图 2-10 蒙脱石原土和 CTAB 调控的磁性粘土的 IR 谱图

Fig. 2-10 IR spectra of Mt and magnetic Mt synthesized with application of CTAB

CTAB 调控的铁柱撑蒙脱石的红外图谱如图 2-9 所示, 在 3618 cm^{-1} 处的 OH 伸缩振动峰消失, $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ 出现较为明显的 C-H 对称与反对称伸缩振动峰, $1500\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ 出现 C-H 的弯曲振动峰, 说明 CTAB 有机成分进入蒙脱石; 酸熏蒸后的红外图谱没有明显变化。样品经过 400°C 煅烧处理后(图 2-10), C-H 的伸缩振动峰和弯曲振动峰均消失。

样品的红外分析结果显示, 有机调控铁柱撑的蒙脱石中均含有无机和有机成分, 两种柱撑剂的引入, 在不同程度导致层间水分子的伸缩振动峰变宽, 弯曲振动峰减弱。虽然层间区域的成分发生了变化, 但是蒙脱石基本骨架振动峰没有改变, 仍然保持了原有的结构状态。

2.4 小结

1. 借鉴前人的研究成果, 采用先无机柱撑后有机调控的方式, 参考选定了室温无机柱撑与水浴条件下有机柱撑的时间、无机柱撑剂与有机柱撑剂的加入量以及样品的煅烧时间和温度, 成功地合成了磁性粘土材料。

2. 与铁单独柱撑蒙脱石合成的样品相比, 用 D_{2000} 或 CTAB 调控铁柱撑蒙脱石的过程中均出现分层现象, 但是两种有机物作用于铁柱撑蒙脱石的现象也有区别。

3. 通过 D_{2000} 或 CTAB 调控铁柱撑蒙脱石制备的样品的沉降性能均优于铁单独柱撑蒙脱石, 而且有机柱撑的合成温度越高, 样品的沉降性能越好; 煅烧之后得到的磁性粘土的磁性均强于未用有机物调控制备的磁性粘土。

4. 红外光谱分析表明, 有机调控铁柱撑蒙脱石制备的磁性粘土样品中均含有无机和有机成分。虽然层间区域的成分发生了变化, 仍然保持了蒙脱石原有的结构状态。

第三章 超顺磁性粘土的结构表征和调控机理

3.1 引言

为了研究有机物对铁柱撑蒙脱石合成的磁性粘土的影响,探索有机物质对铁柱撑蒙脱石的调控机理,运用了 X 射线粉末衍射(XRD)、红外(IR)、扫描电镜(SEM)、振动样品磁强计(VSM)等多种分析方法,从不同角度对制备的磁性粘土的物质组成、内部结构、表面形貌以及磁性能等进行分析,并对测试结果进行总结、对比研究,最后,提出有机物调控铁柱撑蒙脱石制备出强磁性粘土的机理。

3.2 有机物调控铁柱撑蒙脱石的结构表征

3.2.1 分析仪器

X 射线粉末衍射仪(XRD): Rigaku D/Max 2500 VB2+/PC 型多功能粉末多晶 X 射线衍射仪,日本理学,功率为 18 kW, Cu 靶, $\lambda=0.154056$ nm, 加速电压为 40 kV, 电流 200 mA, 10°min^{-1} , 2θ 测试范围为 $3^\circ \sim 70^\circ$ 。

差热曲线(DTA): HCT-1 型微机差热天平,北京恒久科学仪器厂,样品在 N_2 气氛中,升温速率为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,终值温度为 610°C 。

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6700F 型冷场发射扫描电子显微镜,JEOL 公司生产,加速电压为 5.0 kV,样品用乙醇做溶剂超声分散后,滴在锡纸上。

透射电子显微镜(TEM): Tecnai 20 型透射电子显微镜,飞利浦公司生产,加速电压为 120 kV,样品用乙醇做溶剂超声分散后,滴加在铜网上。

比表面积(BET): ASAP 2010 比表面孔分布测定仪,美国 MICROMETER 公司生产。

振动样品磁强计(VSM): Lake Shore 7410 型振动探针式磁强计,样品在室温中测试。

3.2.2 X 射线粉末衍射(XRD)分析

蒙脱石的层间域高度可以通过 X 射线衍射分析的方法测定。图 3-1 为蒙脱石原土、室温铁单独柱撑蒙脱石和 D_{2000} 调控铁柱撑蒙脱石的 XRD 谱图，蒙脱石原土(Mt)的 d_{001} 晶面间距为 1.26 nm，铁单独柱撑蒙脱石(Fe-Mt)后，层间距增加到 1.47 nm；不同合成温度条件下，经过 D_{2000} 调控铁柱撑的蒙脱石(Fe/D-Mt)，层间距均有所增大，但是幅度偏小，最大层间距仅为 1.72 nm，醋酸熏蒸后，层间距只有小幅度增加。

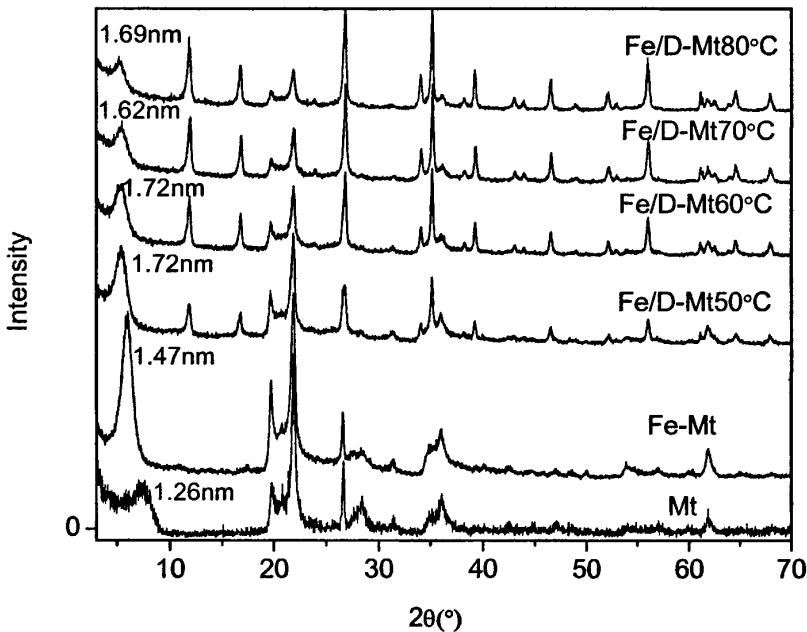


图 3-1 蒙脱石原土和柱撑蒙脱石的 XRD 谱图

Fig. 3-1 XRD patterns of Mt and pillared Mt

将合成的铁单独柱撑蒙脱石和经过 D_{2000} 调控铁柱撑的蒙脱石在 400°C 下煅烧 1 h 后，对其进行 XRD 结构分析，并与原土的 XRD 谱图进行对比(图 3-2)。铁单独柱撑蒙脱石制备的磁性粘土的 XRD 图谱中，磁性相的特征峰并不明显。然而， $D-2000$ 调控铁柱撑的磁性粘土，当合成温度为 50°C 时，磁性粘土样品 Fe/Dmag-Mt 50°C 的 XRD 图谱中，在衍射角 $2\theta = 30.24^{\circ}$ 、 35.63° 、 43.28° 、 53.73° 、 57.27° 、 62.93° ($39-1346$)，出现 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的特征峰。当合成温度为 60°C 时，Fe/Dmag-Mt 60°C 的 XRD 图谱除了显示 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的特征峰之外，开始在衍射角 $2\theta = 33.15^{\circ}$ 、 35.61° 、 40.85° 、 49.48° 、 54.09° 、 62.45° 、 63.99° ($33-0664$)，出现 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的特征峰。合成温度继续升高， $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的特征峰越来越显著。

随着合成温度升高,磁性粘土出现 γ - Fe_2O_3 与 α - Fe_2O_3 共存的现象,由于 γ - Fe_2O_3 具有强磁性,而 α - Fe_2O_3 没有磁性,所以说明,由 D_{2000} 调控合成的磁性粘土的性能并非随着合成温度的升高而增强,因此,由 D_{2000} 调控铁柱撑蒙脱石合成的磁性粘土的水浴温度控制在 50°C 或 60°C 较好。

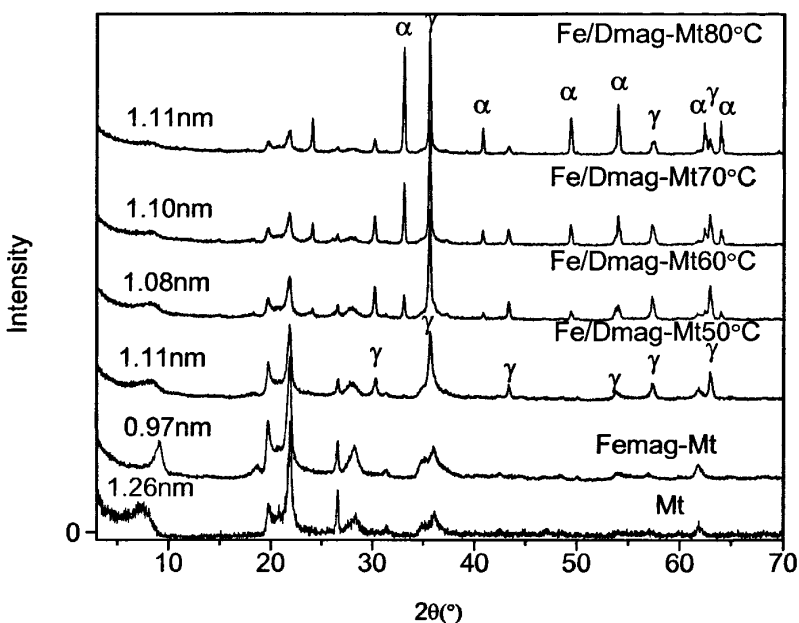


图 3-2 蒙脱石原土和磁性粘土的 XRD 谱图

Fig. 3-2 XRD patterns of Mt and magnetic Mt

CTAB 调控铁柱撑蒙脱石的 XRD 结果显示(图 3-3),经过柱撑后的蒙脱石层间距不同程度地增大,与 $\text{D}-2000$ 调控铁柱撑蒙脱石的相比,层间距增加幅度较大,最大值达到 2.01 nm ,出现在水浴温度为 50°C 时合成的样品。

将合成的 CTAB 调控铁柱撑蒙脱石在 400°C 下煅烧 1 h 后, XRD 分析结果与原土的 XRD 谱图进行对比(图 3-4)。当合成温度为 50°C 时,磁性粘土样品 $\text{Fe}/\text{Cmag-Mt}50^\circ\text{C}$ 的 XRD 图谱中, γ - Fe_2O_3 的特征峰并不明显。当合成温度升高至 60°C 时,磁性粘土样品 $\text{Fe}/\text{Cmag-Mt}60^\circ\text{C}$ 的 XRD 图谱中,在衍射角 $2\theta = 30.24^\circ$ 、 35.63° 、 43.28° 、 53.73° 、 57.27° 、 62.93° (39 - 1346),出现较为明显的 γ - Fe_2O_3 特征峰。当合成温度升高到 80°C 时, $\text{Fe}/\text{Cmag-Mt}80^\circ\text{C}$ 的 XRD 图谱中除了 γ - Fe_2O_3 的特征峰之外,在衍射角 $2\theta = 33.15^\circ$ 、 35.61° 、 40.85° 、 49.48° 、 54.09° 、 62.45° 、 63.99° (33 - 0664),出现了 α - Fe_2O_3 的特征峰,然而,与 γ - Fe_2O_3 的特征峰相比, α - Fe_2O_3 的特征峰并不显著。XRD 分析结果说明,CTAB 调控铁柱撑蒙脱石合成的磁性粘土随着水浴温度升

高, γ - Fe_2O_3 的特征峰逐渐明显, 强度逐渐增强, 并且与 D-2000 调控的磁性粘土比较, α - Fe_2O_3 相不太显著, 说明磁性粘土的性能随着合成温度的升高而增强, 温度升高有利于强磁性粘土的生成, 因此, 由 CTAB 调控铁柱撑蒙脱石合成的磁性粘土的水浴温度控制在 70°C 或 80°C 较好。

XRD 的分析结果表明, 经过 D2000 或 CTAB 调控的铁柱撑蒙脱石的层间距均有不同程度增大, 但是增幅并不大。经过 400°C 煅烧之后, 层间距又减小到与蒙脱石原土的层间距接近, 说明生成的磁性粒子可能是固定在蒙脱石的片层表面, 而并非进入蒙脱石片层中间。这种表面固定化的方法, 不但成功地制备出磁性粘土, 而且蒙脱石片层之间的广阔空间依然可以通过其他方法, 继续设计和构造不同功能的粘土材料。

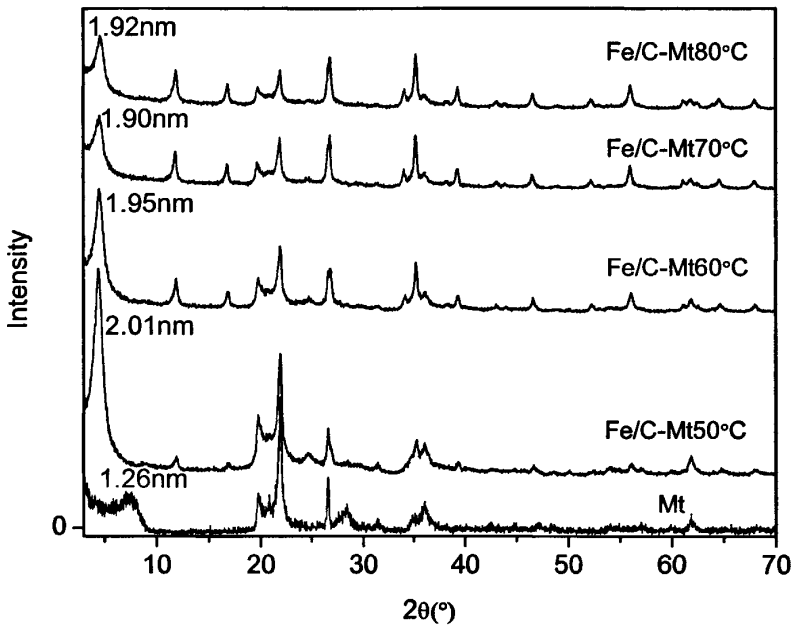


图 3-3 蒙脱石原土和 CTAB 调控铁柱撑蒙脱石的 XRD 谱图

Fig. 3-3 XRD patterns of Mt and Fe-pillared clay with application of CTAB

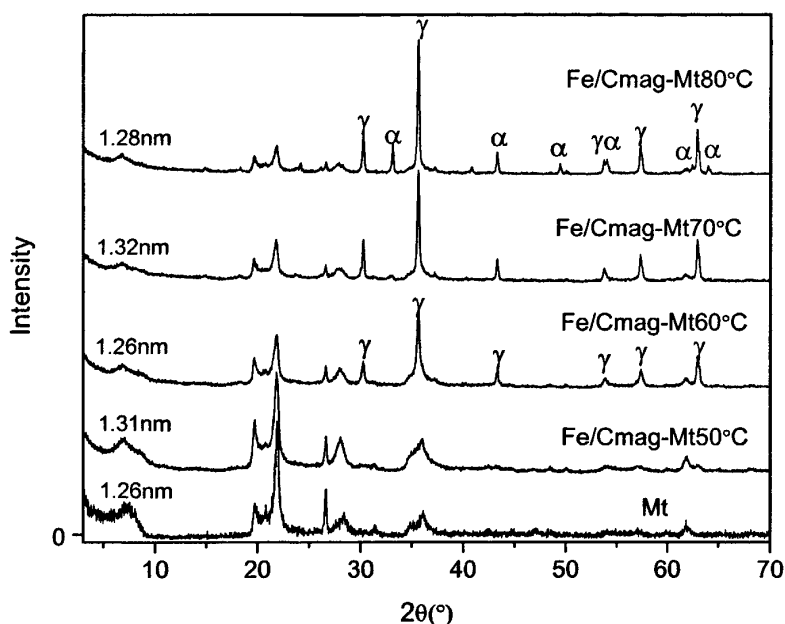


图 3-4 蒙脱石原土和 CTAB 调控的磁性粘土的 XRD 谱图

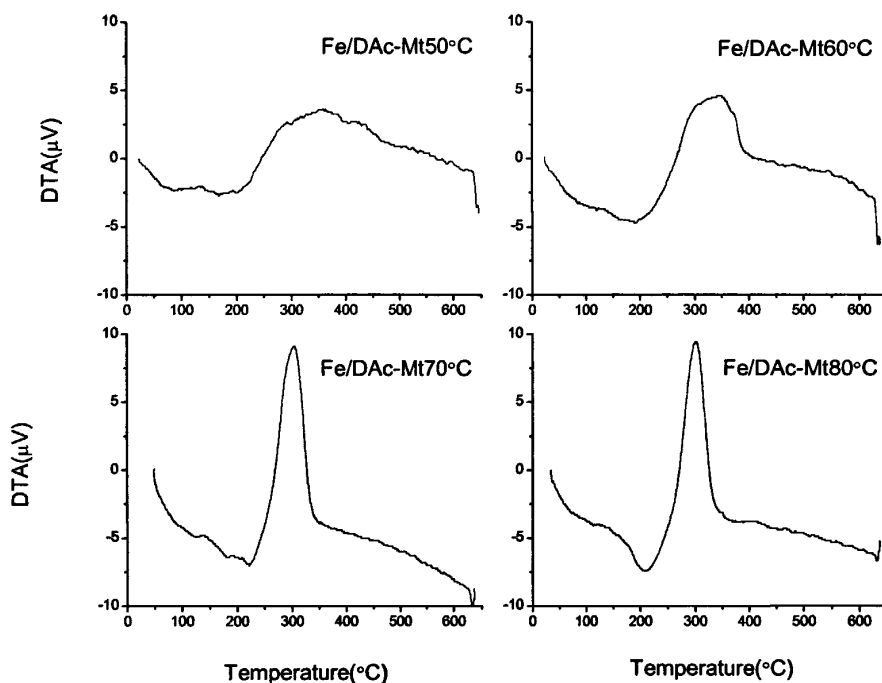
Fig. 3-4 XRD patterns of Mt and magnetic Mt synthesized with CTAB

3.2.3 差热分析(DTA)

有机物调控铁柱撑的蒙脱石需要经过热处理，将醋酸铁转变成磁性粒子，固定在粘土片层上，并且去除其中的有机成分以改善其多孔结构，提高其吸附性能。蒙脱石的结构水主要有三部分，即吸附水、层间水、和结晶水。一般情况，在 100-200℃时脱出吸附水和层间水，600-700℃之间脱除结构水，850-950℃，蒙脱石结构解体，晶格完全破坏，其后，紧接着一个放热峰，说明有新相生成。

经过 D₂₀₀₀ 调控铁柱撑蒙脱石合成的磁性粘土的差热分析结果如图 3-5 所示，以 10℃/min 的速度对磁性粘土样品进行温度扫描得到的 DTA 曲线中，样品在温度 150℃-250℃，均出现一个大而宽的吸热谷，这个过程主要是脱出吸附水和层间水。

当合成温度为 50℃时，在 300-400℃的温度范围内出现了放热峰，可能是出现了 γ -Fe₂O₃ 晶粒向比其更稳定的 α -Fe₂O₃ 转变的过程。随着合成温度逐渐升高，放热峰变得强而尖锐，峰位在 300℃左右。结合 XRD 的分析结果，当合成温度较低时，磁性粘土的 XRD 图谱中开始出现 γ -Fe₂O₃ 和 α -Fe₂O₃ 两相共存的现象，合成温度逐渐升高(50~80℃)， α -Fe₂O₃ 相越加明显，说明 DTA 曲线中出现的放热峰正是由 γ -Fe₂O₃ 转变为 α -Fe₂O₃ 的相变放热引起的，相变过程也促进晶粒的生长。

图 3-5 D₂₀₀₀ 调控铁柱撑蒙脱石的差热分析Fig. 3-5 Differential thermal analysis of Fe-pillared clay with application of D₂₀₀₀

由 CTAB 调控铁柱撑蒙脱石合成的磁性粘土的差热分析结果如图 3-6, 样品在 150 °C-250 °C, 均出现一个较大的吸热谷, 主要脱除吸附水和层间水。在 250-350 °C 的温度区间内, 伴随着强烈的放热反应过程, 有机物的失重也较大, 此放热过程中还可能伴随着 γ -Fe₂O₃ 向 α -Fe₂O₃ 转变的过程, 但是放热峰不显著, 这与 XRD 结果中 α -Fe₂O₃ 的特征峰不显著相对应。450-550 °C 范围内的放热峰可能是分解残留物质的相转变过程, 或是残留物质与空气发生氧化作用。

随着合成温度逐渐升高, 放热峰越来越显著, 峰位在 300 °C 左右。结合 XRD 的分析结果, 当合成温度较低时, 磁性粘土的 XRD 图谱中开始出现 γ -Fe₂O₃ 和 α -Fe₂O₃ 两相共存的现象, 合成温度逐渐升高(50~80 °C), α -Fe₂O₃ 相也越加明显, 说明 DTA 曲线中出现的放热峰正是由 Fe₂O₃ 这种相变引起的。

结合差热分析、XRD 物相分析的结果, 得到如下结论: 在热处理过程中, 出现了相变过程, 认为这是亚稳态的 γ -Fe₂O₃ 晶粒向比其更稳定的 α -Fe₂O₃ 转变的过程, 晶粒迅速长大, 所以, 放热峰主要是由结构相变引起的, 而且相变促进了晶粒的生长。

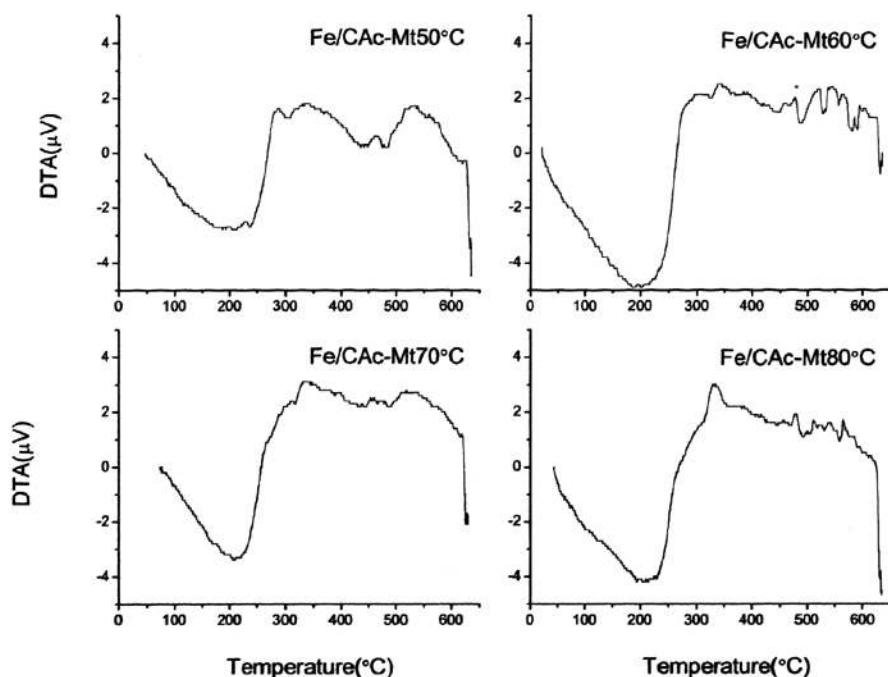


图 3-6 CTAB 调控铁柱撑蒙脱石的差热分析

Fig. 3-6 Differential thermal analysis of Fe-pillared clay with application of CTAB

3.2.4 扫描电镜(SEM)分析

扫描电子显微镜可以观察材料表面的微观形貌。图 3-7 为室温条件下铁柱撑蒙脱石的扫描电镜图，蒙脱石片层表面堆积这形状不规则、大小不一的颗粒，伴随着纳米粒子的团聚现象。经过煅烧处理后，蒙脱石结构变得松散，磁性纳米粒子覆盖于其表面。

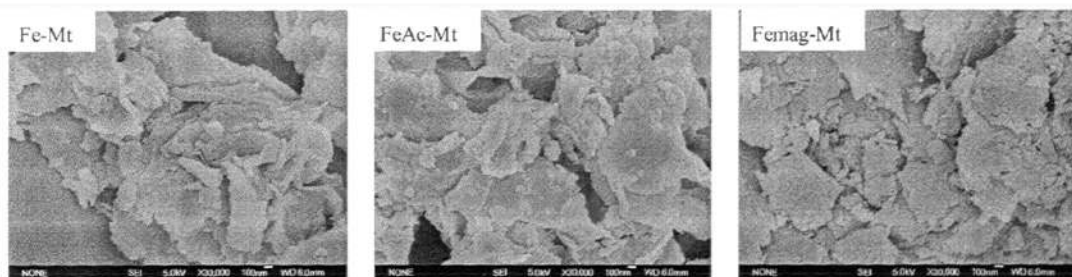


图 3-7 室温铁柱撑蒙脱石的扫描电镜图

Fig. 3-7 SEM images of Fe-pillared Mt synthesized at room temperature

图 3-8 为 D_{2000} 调控铁柱撑蒙脱石的扫描电镜图，水浴温度为 50°C 时，样品 $\text{Fe/D-Mt}50^{\circ}\text{C}$ 的蒙脱石片层上出现形状不太规则的粒子，醋酸熏蒸后的透射电镜图没有明显改变。随着合成温度逐渐升高，蒙脱石的片层上开始出现形状规则的“棒状”粒子，而且表面附着率增加，棒状粒子长度约为 200 nm ，直径大约 100 nm 。经过 400°C 煅烧 1h 后，所有磁性粘土 Fe/Dmag-Mt 的片层表面，棒状粒子均消失，其中的有机物被烧掉，蒙脱石的片层结构变得疏松，留下了更多孔道，并且逐渐出现大分子晶粒。

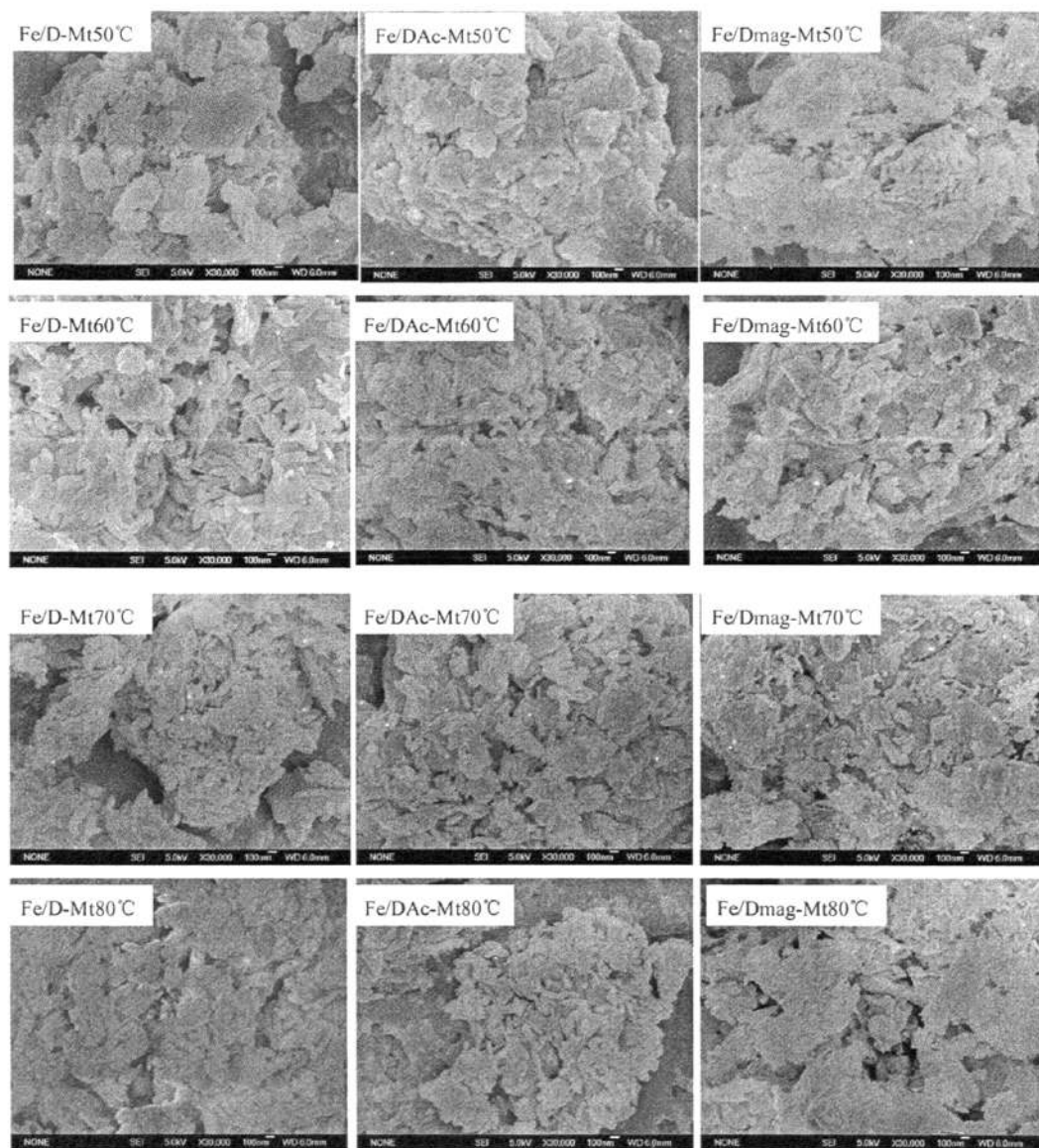


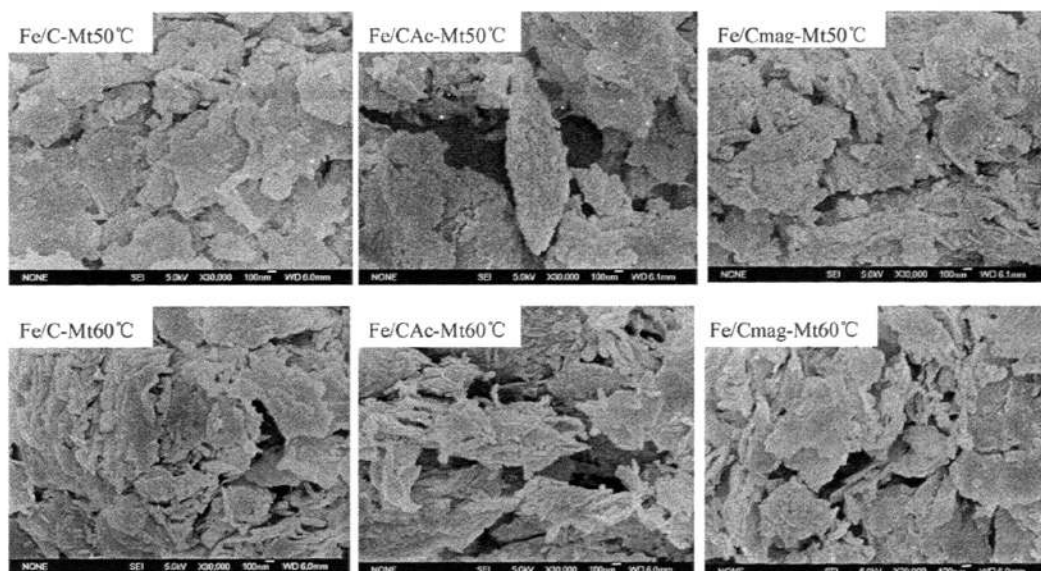
图 3-8 D_{2000} 调控铁柱撑蒙脱石的扫描电镜图

Fig. 3-8 SEM images of Fe-pillared clay with application of D_{2000}

磁赤铁矿(γ - Fe_2O_3), 属于等轴晶系, 五角三四面体晶类, 常具磁铁矿假象。磁铁矿的化学成分为 Fe_3O_4 , 晶体属等轴晶系的氧化物矿物, 常呈八面体和菱形十二面体。赤铁矿(α - Fe_2O_3), 复三方偏三角面体晶类, 常见单形有平行双面 c , 六方柱 a , 菱面体, 六方双锥。当磁铁矿被低温氧化时, Fe^{2+} 转化成 Fe^{3+} , 但是依然维持磁铁矿(Fe_3O_4)的结构, 因此这种物质还是具有很强的磁性, 即磁赤铁矿(γ - Fe_2O_3), 其成分属于赤铁矿, 但是具有磁铁矿的结构。

通过 D_{2000} 调控铁柱撑蒙脱石合成的磁性粘土的 XRD 图谱中只检测出 γ - Fe_2O_3 和 α - Fe_2O_3 的特征峰, 因此扫描电镜图片中出现的大分子可能是 γ - Fe_2O_3 或 α - Fe_2O_3 的晶形。结合热分析的结果, 由于升温过程中, DTA 曲线出现了放热峰, 表明可能发生了 γ - Fe_2O_3 向 α - Fe_2O_3 转化的相转变过程, 相变过程致使粒子迅速长大。

CTAB 调控铁柱撑蒙脱石的扫描电镜图如图 3-9 所示, 当水浴温度为 60°C 时, 蒙脱石片层上开始出现类似棒状的粒子, 醋酸熏蒸后无明显变化。随着合成温度升高, 在蒙脱石片层上的棒状粒子的数量有所增加, 形态也越来越规则, 粒子长度约为 200 nm , 直径约 100 nm 或稍小。经过煅烧之后, 棒状粒子消失, 当水浴温度达到 80°C 时得到的磁性粘土 Fe/Dmag-Mt 80°C 的现象最为明显, 蒙脱石片层变得光滑, 片层之间存在更多孔道, 并且出现大分子。磁性粘土的扫描电镜图片中的大分子类似八面体晶形, 但是 XRD 图谱中也未检测出 Fe_3O_4 的特征峰, 可能是出现了 γ - Fe_2O_3 磁铁矿假象, γ - Fe_2O_3 依然维持 Fe_3O_4 的结构。热分析 DTA 曲线也出现了放热峰, 说明煅烧过程中也可能发生了 γ - Fe_2O_3 向 α - Fe_2O_3 的相变过程, 并且促进了晶粒的生长过程。



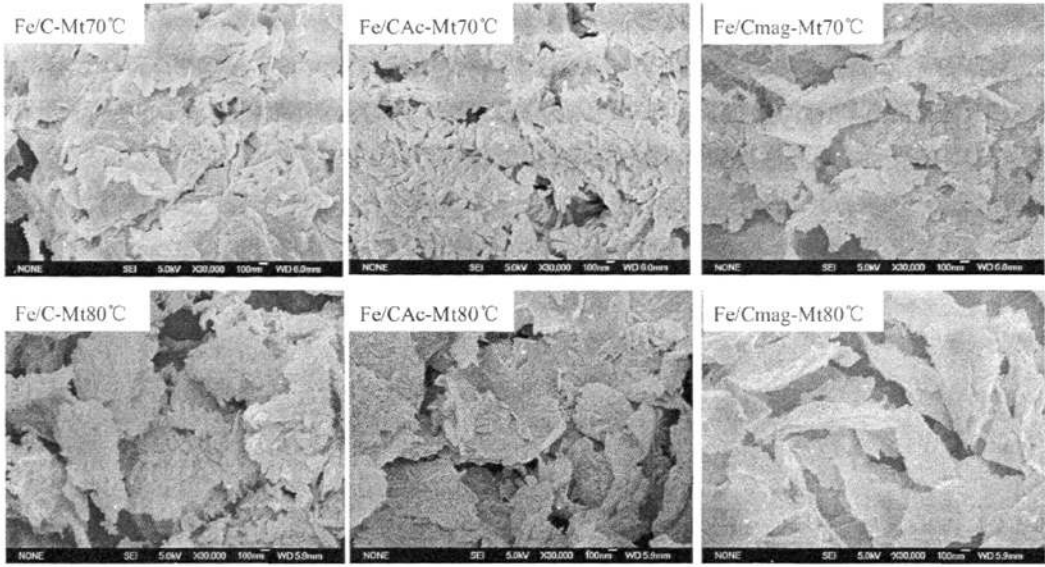


图 3-9 CTAB 调控铁柱撑蒙脱石的扫描电镜图

Fig. 3-9 SEM images of Fe-pillared clay with application of CTAB

3.2.5 透射电镜(TEM)分析

透射电镜能够观察到材料表面和内层的结构。图 3-10 为铁柱撑蒙脱石的透射电镜图，图片显示出蒙脱石结构中分布的磁性粒子，与扫描电镜结果相符。

D2000 调控铁柱撑蒙脱石和 CTAB 调控的铁柱撑蒙脱石的透射电镜图(图 3-11 和图 3-12)，与扫描电镜的结果基本一致。经过 D2000 或 CTAB 调控的铁柱撑蒙脱石的片层上存在棒状粒子，粒子尺寸与扫描电镜中显示的一致，棒状粒子长度约为 200 nm，直径大约 100 nm，并且分散较为均匀，无团聚现象。醋酸熏蒸后的透射电镜图没有明显变化。经过煅烧之后的磁性粘土的透射电镜图显示，当合成温度为 60℃时，开始出现大分子晶形，当温度达到 70℃、80℃的时候，大分子晶形很规则，尺寸为 200×200nm 或 200×500nm 等大分子晶形。

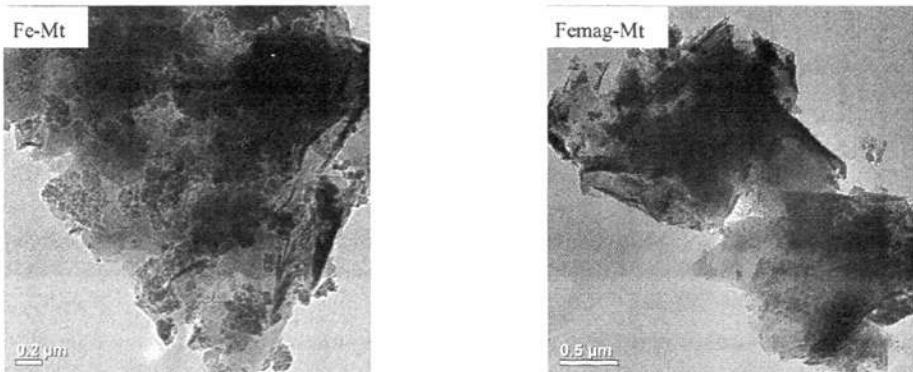


图 3-10 室温铁柱撑蒙脱石的透射电镜图

Fig. 3-10 TEM images of Fe-pillared Mt synthesized at room temperature

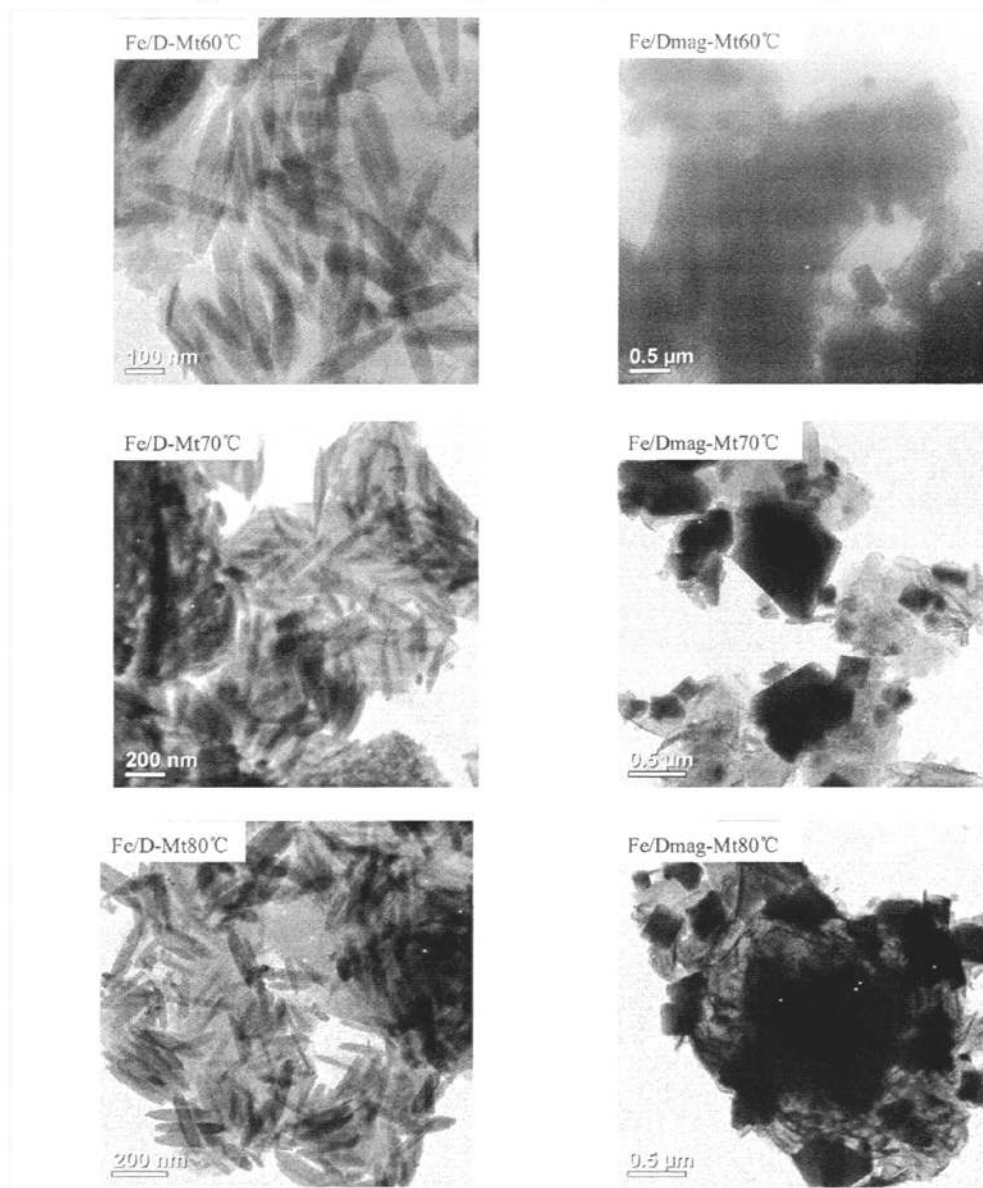


图 3-11 D₂₀₀₀ 调控铁柱撑蒙脱石的透射电镜图

Fig. 3-11 TEM images of Fe-pillared clay with application of D₂₀₀₀

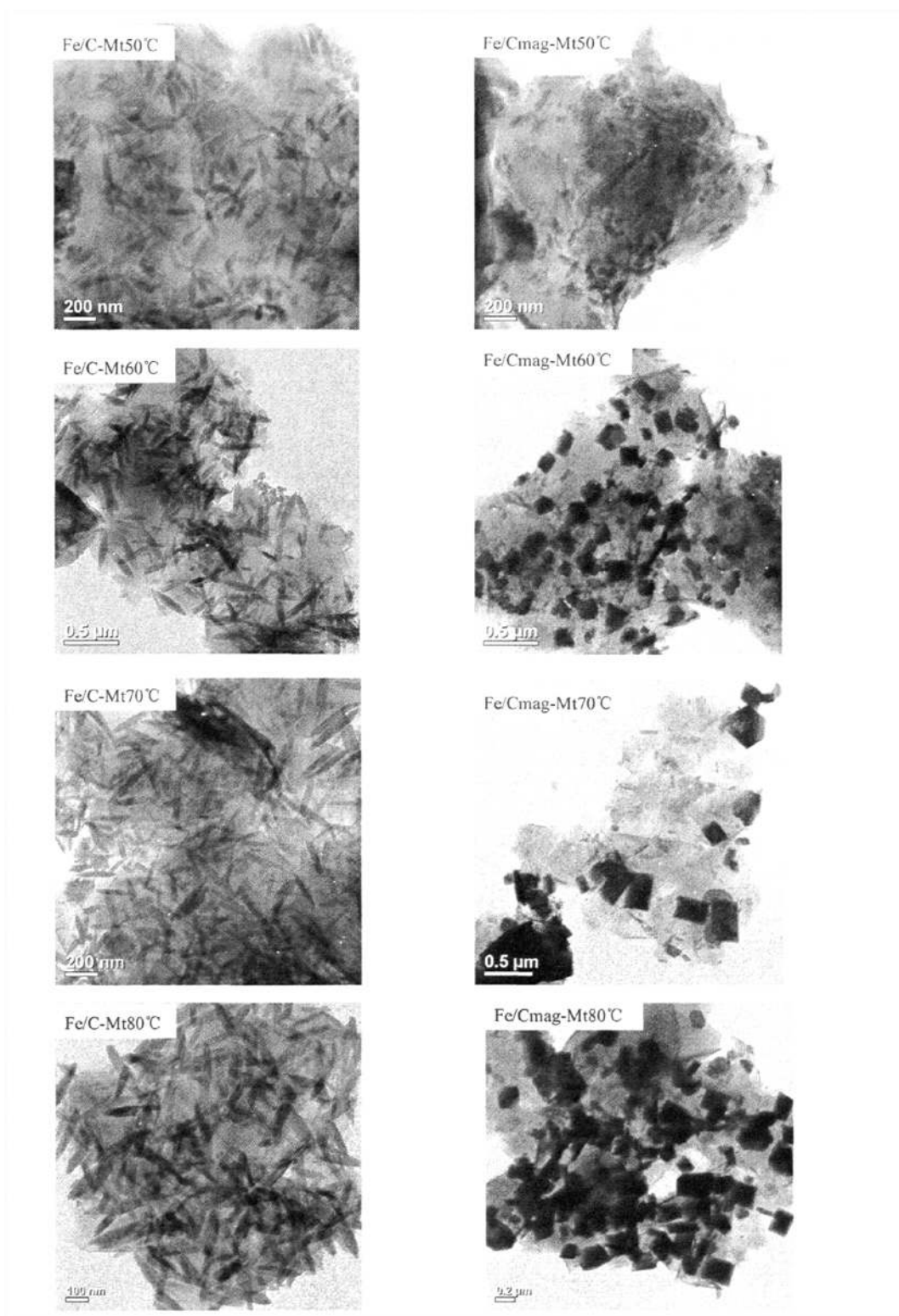


图 3-12 CTAB 调控铁柱撑蒙脱石的扫描电镜图

Fig. 3-12 SEM images of Fe-pillared clay with application of CTAB

3.2.6 比表面积和孔结构分析

通过 BET-N₂ 的方法考察有机物(D₂₀₀₀ 和 CTAB)调控铁柱撑蒙脱石制备的磁性粘土的比表面积和孔结构, 分析数据见表 3-1。两类磁性粘土均随着合成温度的升高, 比表面积减小。经过有机改性的蒙脱石, 其比表面积和孔容会变小, 可以认为是由于引入的表面活性剂在蒙脱石层间可能成胶束状态, 然而其脂肪链一端相连, 季铵盐阳离子端在外部。表面活性剂进入蒙脱石层间使层间距增大, 却造成部分小孔堵塞, 因此导致改性蒙脱石的比表面积和孔容减小。

表 3-1 磁性粘土的比表面积和孔结构

Table 3-1 Specific surface area and pore structure of magnetic clay minerals

Sample	BET surface area (m ² ·g ⁻¹)	Average pore diameter (nm)	Total pore volume (cm ³ ·g ⁻¹)
Mt	28.09	1.347	0.0946
Fe/Dmag-Mt50°C	49.66	24.10	0.2992
Fe/Dmag-Mt60°C	38.33	23.66	0.2267
Fe/Dmag-Mt70°C	38.74	23.83	0.2308
Fe/Dmag-Mt80°C	37.25	24.61	0.2992
Fe/Cmag-Mt50°C	48.20	18.90	0.2277
Fe/Cmag-Mt60°C	39.57	20.64	0.2042
Fe/Cmag-Mt70°C	31.36	18.44	0.1446
Fe/Cmag-Mt80°C	28.83	19.77	0.1425

1985 年, 国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)提出了 IUPAC 的六种吸附等温线类型^[55], 分类如图 3-13 所示。吸附等温曲线与脱附等温曲线不重合形成了滞留回环, 即吸附的滞后现象, IUPAC 将吸附等温线的滞留回环分为四种类型(如图 3-14)。

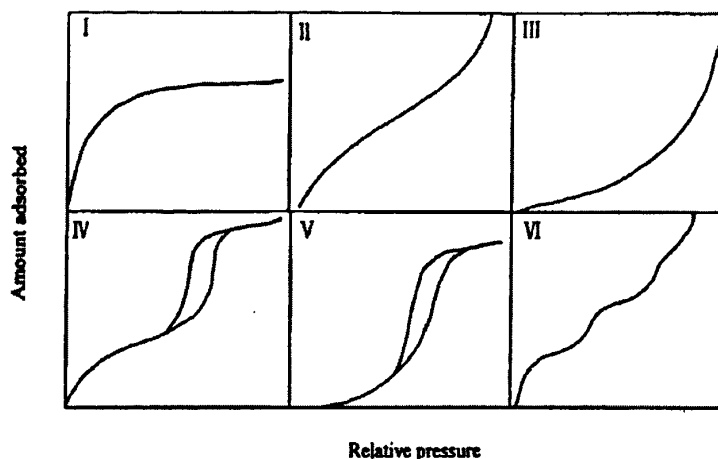


图 3-13 IUPAC 吸附等温线类型

Fig. 3-13 Classifications of adsorption isotherms of IUPAC

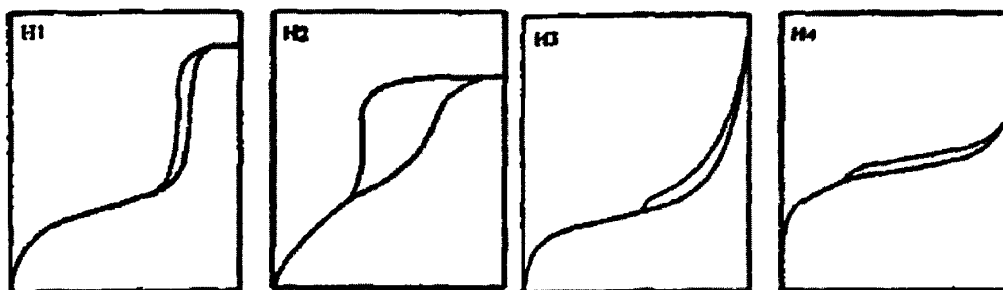


图 3-14 IUPAC 滞留回环分类

Fig. 3-14 Classifications of hysteresis loops of IUPAC

图 3-15 和图 3-16 为有机物调控铁柱撑蒙脱石制备的磁性粘土的 N_2 吸附-脱附等温线，等温线类型属于第 II 种类型，是典型的微孔或中孔材料的吸附等温线类型。滞后回线属于第三类，这个类型滞留回环的吸附曲线在相对压力较高的情况下，没有达到极限吸附量，吸附量随着压力的增加而单调递增，这种现象多出现在具有狭长裂口型孔状结构的片状材料中，与蒙脱石的实际层状结构相符。当相对压力从零开始增加时，两种有机物(D_{2000} 和 CTAB)调控制备的磁性粘土的吸附量增加缓慢，吸附和脱附等温线不重合，但是孔隙特征不是很明显，材料中可能存在着一一定量的中孔。当合成温度为 60°C 时，由 D_{2000} 调控制备的磁性粘土的吸附-脱附等温线在 P/P_0 低于 0.5 之前没有发生闭合，表明材料中存在一定量的微孔孔隙，但是数量不多。其他磁性粘土的吸附-脱附等温线在 P/P_0 之前完全闭合，说明材料中的微孔孔隙很少。对蒙脱石来说，随着表面活性剂含量增加，氮气分子与表面活性剂之间的亲和力并没有增强。

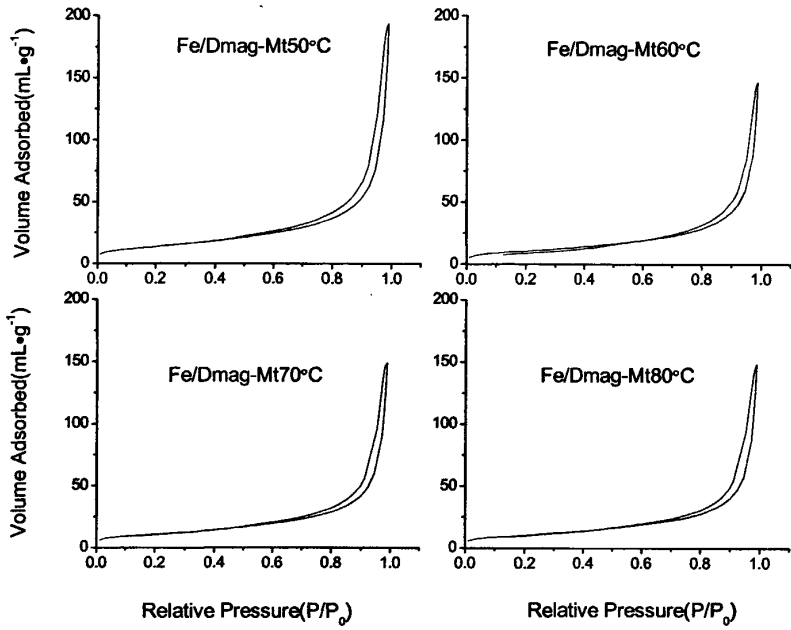


图 3-15 D₂₀₀₀ 调控铁柱撑蒙脱石的 N₂ 吸附等温线

Fig. 3-15 Nitrogen adsorption isotherms of magnetic Mt synthesized with D₂₀₀₀

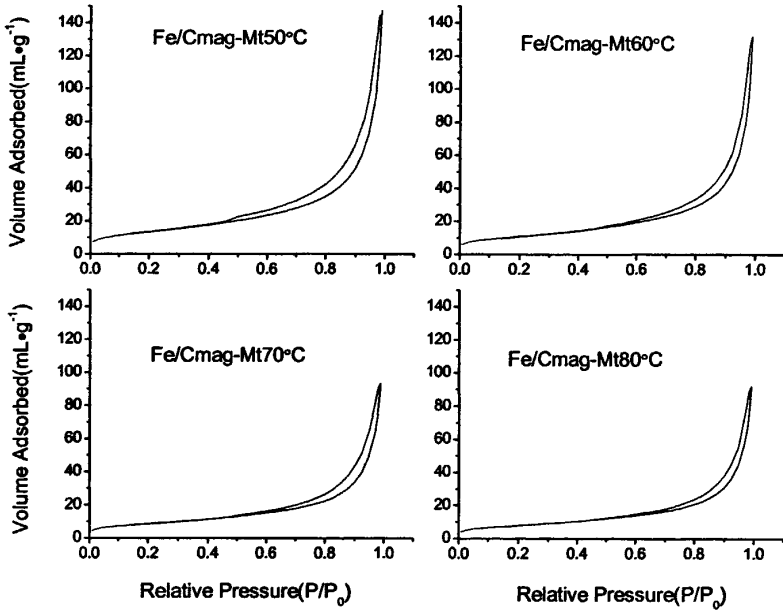


图 3-16 CTAB 调控铁柱撑蒙脱石的 N₂ 吸附等温线

Fig. 3-16 Nitrogen adsorption isotherms of magnetic Mt synthesized with CTAB

3.2.7 磁性能分析

图 3-17 和图 3-18 给出了磁性粘土的磁化曲线, 磁性能测试结果显示, 在不同水浴温度下, 通过 D_{2000} 调控铁柱撑蒙脱石均具有磁性, 按照合成温度由低到高, 磁性粘土的饱和磁化强度分别为 $17.759 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $32.241 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $25.950 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $17.713 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, 可以看出, 随着反应温度升高, 磁性粘土的磁性先增大, 而后又减小。然而, 通过 CTAB 调控制备的磁性粘土的饱和磁化强度却随着水浴温度的升高而增大, 分别为 $9.0162 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $25.227 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $28.058 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $38.448 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 。磁性能分析的结果与 XRD 结果分析结果基本一致: 通过 D_{2000} 调控的磁性粘土的合成温度为 60°C 的时候, 磁性粘土的磁性最强, 而经过 CTAB 调控的磁性粘土的合成温度为 80°C 时, 磁性最强。

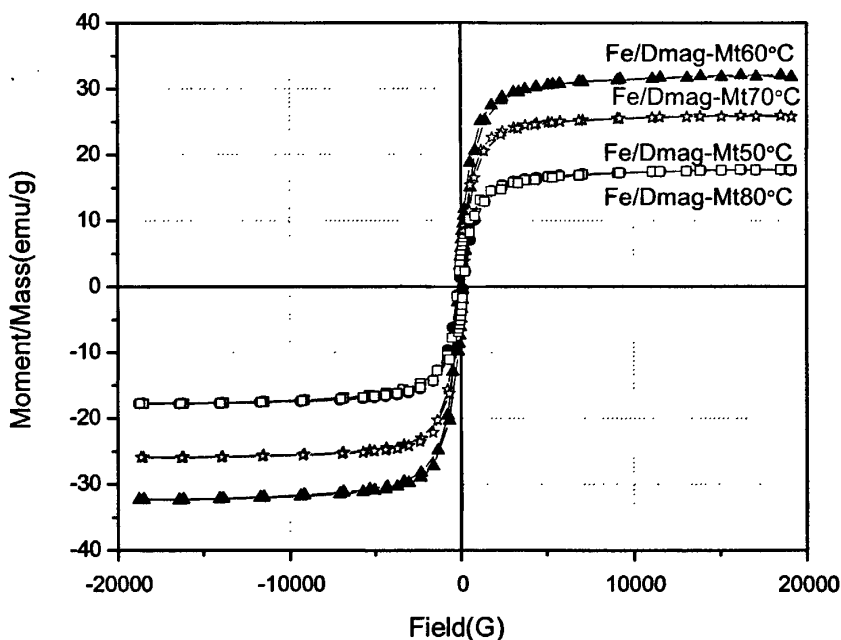


图 3-17 D_{2000} 调控铁柱撑蒙脱石的磁化曲线

Fig. 3-17 Magnetization versus magnetic field curve of magnetic Mt synthesized with D_{2000}

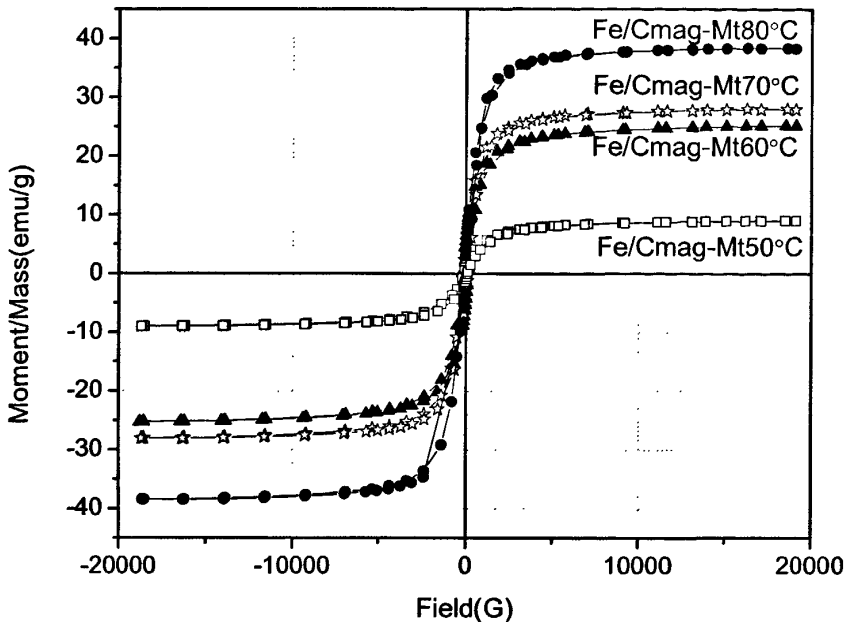


图 3-18 CTAB 调控铁柱撑蒙脱石的磁化曲线

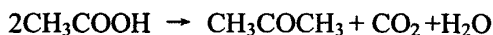
Fig. 3-18 Magnetization versus magnetic field curve of magnetic Mt synthesized with CTAB

磁性能分析结果表明,所有制备的磁性粘土都有闭合的磁滞回线,其饱和磁化强度均比 Bourlinos^[11]和 Szabo^[14]报道的磁性粘土的磁饱和强度值 $4.0 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $8.56 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, 有很大程度地提高,而且样品的剩余磁化强度(Mr)和矫顽力(Hc)的数值均较小,说明样品具有顺磁特性,证明合成过程中表面活性剂的引入能够有效调控并增大铁柱撑蒙脱石的磁性。这种顺磁特性,既有助于材料在液相体系中的分散,又有助于材料的分离,能够解决吸附剂、催化剂难于分离回收的难题。

3.3 磁性粘土的形成机理及有机物的调控机理

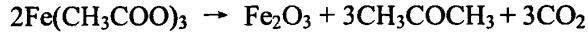
3.3.1 磁性相形成机理

脂肪酸发生的酮基化反应,是通过酸酐或 β -酮酸的中间产物实现的。醋酸的酮基化在 400°C 以下是表面现象,包括吸附和两分子醋酸的相互作用^[56]:



铁柱撑蒙脱石之后,干燥、研磨,将粉末样品置于醋酸气氛中熏蒸,样品吸附的

醋酸蒸气与层间铁中心反应，将其转化为醋酸铁。热解后，醋酸铁化合物转化成结晶的磁性相。



无定形的碱性醋酸铁通过热处理发生反应，产生磁性。这个反应是无定形的、顺磁固体转变成结晶的、亚铁磁性物质。因此，醋酸熏蒸过程对于磁性粘土中磁性相的产生是必要的。醋酸盐的高温分解，能够降低金属离子的价态，随着煅烧时间增加，固体粒子合并长大，在 200℃时， Fe^{2+} 形成速率很慢，随着温度的增加，形成速率加快。研究表明^[57]，热解温度低于 340℃，主要是 γ - Fe_2O_3 磁性相；温度高于 500℃时，主要是 α - Fe_2O_3 相。氧气是 γ - Fe_2O_3 转化为 α - Fe_2O_3 的重要因素，在惰性气氛中，温度达到 800℃， γ - Fe_2O_3 相依然稳定。本实验的煅烧温度是 400℃，所以，磁性粘土中出现 γ - Fe_2O_3 和 α - Fe_2O_3 的混合相，这与之前的分析结果相符。

3.3.2 有机物调控铁柱撑蒙脱石的机理

有机表面活性剂的表面活性归因于其分子的典型的不对称双两亲结构，亲水基团使分子有进入水的趋向，而疏水基团则阻止其在水中溶解，有背离水相的倾向。这两种倾向达到平衡时使表面活性剂在溶液表面富集，导致水的表面张力下降。表面活性剂在界面富集吸附一般的单分子层，当吸附达到饱和时，表面活性剂分子不能在表面继续富集，而疏水基的疏水作用仍竭力促使分子逃离水环境，于是表面活性剂分子在溶液内部自聚，即发生疏水基聚在一起形成内核，亲水基朝外与水接触，形成最简单的胶团。表面活性剂在溶液中开始形成胶团时的浓度，称为临界胶束浓度(CMC)。当溶液达到临界胶束浓度时，溶液的表面张力降至最低值，此时再提高表面活性剂浓度，溶液表面张力不再降低而是大量形成胶团。

蒙脱石的层间距随着水分子或有机阳离子含量的增加而增大，其变化范围在 0.96~2.05 nm，有机大分子或者离子进入蒙脱石片层中间时，层间距能够增大到 4.8 nm，此时层间会形成吸附胶束(admicelle)组成的、具有表面活性剂单层、双层等结构的层间有机相^[58]。

陈联群等^[59]对十六烷基三甲基溴化铵的临界胶束浓度与温度的关系的研究结果表明，在 25-45℃温度范围内，CTAB 的临界胶束浓度随着温度的升高线性增大。聚醚胺(D₂₀₀₀)是一种聚合的表面活性剂，两端带有亲水的氨基和一条疏水的聚丙烯氧化物(PPO)链。在酸性溶液中，由 33 个 PO 单体组成的聚合体两端的正电荷，是在酸性溶液中通过两端氨基基团的质子化作用产生的。Tohru 等^[60]研究结果显示，PO₃₃ 分子在较高的温度下，在透明的溶液中聚合形成胶束。

研究表明，嵌段共聚物副产物形成球形或棒状胶束取决于浓度和温度，PPO 链的中心被 PEO 水化层包围。嵌段共聚物胶束形成的特征被认为是临界胶束浓度(CMC)

对温度的依赖性。PEO-PPO-PEO 这类嵌段共聚物的 CMC 随着温度的升高大幅度减小。因此,溶液在适当浓度的情况下,温度的升高诱导单聚体向胶束转变。嵌段共聚物聚合体形成的动力归因于 PPO 链脱水造成的疏水性^[61-62]。PPO 链的水合作用对温度变化相当敏感,一般来说,温度较低时,聚合体溶解于水中形成单聚体,导致剧烈的水合作用,温度升高 PPO 链脱水,变成疏水性。因此,在临界温度条件下,聚合体聚集形成胶束的现象与传统表面活性剂相似。

因此,本实验中有有机物调控铁柱撑的蒙脱石过程中,生成的棒状粒子可以看作是表面活性剂与聚合羟基铁离子通过化学反应形成的加合物,经过煅烧处理之后,纳米磁性粒子固定在蒙脱石片层表面。随着表面活性剂烷基链的增加,临界胶束浓度迅速下降,非离子型表面活性剂的临界胶束浓度比离子型的小很多,这可能是两种不同表面活性剂调控合成的磁性粘土存在差异的根本原因。

图 3-19 描述了 D₂₀₀₀ 调控铁柱撑蒙脱石的过程中,棒状粒子的形成及其在此行粘土表面固定化的示意图。猜想磁性粘土的形成需要以下四个步骤^[63]:

I: 水合铁离子,蒙脱石悬浮液和聚醚胺(D₂₀₀₀), D₂₀₀₀ 胶束由内部是脂肪族 PPO 链的疏水核和外面亲水层组成,

II: 外部亲水层末端的-NH₄⁺与水合铁离子结合,通过化学作用形成加合物;

III: 通过化学反应形成聚醚胺(D₂₀₀₀)胶束和水合铁离子的加合物固定在修饰的粘土矿物表面;

IV: 在醋酸的气氛中,水合铁离子转化成醋酸铁,醋酸铁经过 400℃ 的热解之后,形成 γ -Fe₂O₃ 磁性组分,同时,有机成分被烧掉。

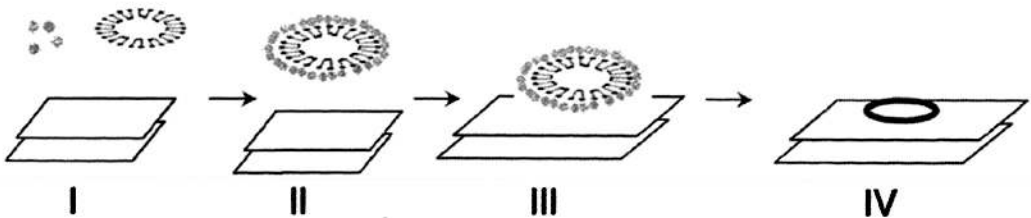


图 3-19 D₂₀₀₀ 调控铁柱撑蒙脱石的过程中,棒状粒子的形成及其在此行粘土表面固定化的示意图

Fig. 3-19 The schematics of formation and immobilization of rodlike nano-iron oxide particle on the surface of clay

(●: polyhydrated iron, —: polyetheramine D₂₀₀₀, ⊙: D₂₀₀₀ micelle, □: clay).

扫描电镜和透射电镜的图片中出现的大分子,可能是有机物调控铁柱撑的蒙脱石,经过煅烧处理(对应示意图中的第四步),磁性氧化铁粒子之间发生聚并的结果。

本研究选用表面活性剂为模板剂调控无机铁化合物与蒙脱石悬浮液的反应体系,其中,表面活性剂将起到两种作用:(1)作为有机柱撑剂柱撑蒙脱石,形成由表面活性

剂与羟基水合铁复合柱撑的蒙脱石材料；(2)作为表面活性剂，形成一定尺寸大小和形状的胶团，与羟基水合铁相互作用形成纳米级复合粒子固定化在蒙脱石粘土的片层表面。表面活性剂与羟基水合铁复合柱撑的蒙脱石经过醋酸蒸气熏蒸和热解处理后，蒙脱石粘土层间的羟基水合铁转移到蒙脱石粘土片层表面，形成固定化的磁性 γ - Fe_2O_3 粒子，而表面活性剂胶团与羟基水合铁形成的纳米颗粒经过醋酸蒸气熏蒸和热解后，直接在蒙脱石粘土片层表面转化为磁性 γ - Fe_2O_3 粒子，但两者均实现磁颗粒在粘土表面的固定化，最终得到易分散、吸附能力和磁性均较强的复合改性粘土材料。

3.4 小结

1. 通过多种分析方法对有机物调控铁柱撑的蒙脱石进行结构分析和形貌表征，得到了很多有益结果。

2. X 射线衍射图谱显示，合成的磁性粘土层间距的增幅较小，说明磁性粒子固定在蒙脱石片层表面，而非进入片层中间，主要磁性相是 γ - Fe_2O_3 ，伴随着 γ - Fe_2O_3 和 α - Fe_2O_3 两相共存的现象。

3. 热分析结果中，DTA 曲线出现了放热峰，可能是样品的结构发生了相变过程(γ - Fe_2O_3 相向 α - Fe_2O_3 相转变)，促进了晶粒的生长，验证了 X 射线衍射图谱中出现 γ - Fe_2O_3 和 α - Fe_2O_3 共存的现象。

4. 扫描电镜图可以清晰地看到，有机物和羟基铁形成的棒状粒子较为均匀地分散在粘土片层表面。经过煅烧得到的磁性粘土的扫描电镜和透射电镜图中，均出现粒径较大的大分子。结合 XRD 和 DTA 分析的结果，大分子的产生可能是由于相变过程能够促使晶粒迅速生长，猜测大分子晶形可能是 γ - Fe_2O_3 或 α - Fe_2O_3 ，也可能是发生了 γ - Fe_2O_3 磁铁矿假象的现象， γ - Fe_2O_3 依然保持着 Fe_3O_4 的结构。

5. 比表面积分析结果显示，有机物调控制备的两类磁性粘土的比表面积均随着合成温度的升高而减小。磁性粘土的吸附和脱附等温线均不重合，说明材料中存在一定中孔。除了合成温度为 60°C 时，由 D_{2000} 调控制备的磁性粘土的吸附-脱附等温线在 P/P_0 低于 0.5 之前没有发生闭合，其他磁性粘土的吸附-脱附等温线在此之前均完全闭合，表明材料中的微孔孔隙很少，孔隙特征不明显。

6. 磁性分析的结果表明，制备的所有磁性粘土均具有较强的磁性，这样既有助于粘土材料在液相体系中的分散，又能够有效地将材料从反应体系中分离出来，能够解决吸附剂、催化剂难于分离回收的难题。

7. 有机物调控铁柱撑的蒙脱石过程中，生成的棒状粒子可能是表面活性剂与聚合羟基铁离子通过化学反应形成的加合物，煅烧后，纳米磁性粒子固定在蒙脱石片层表面。

第四章 超顺磁性粘土的吸附性能研究

4.1 引言

随着工业的发展和科技的进步,越来越多的有机物质进入环境体系中,对水、土壤、大气造成污染,严重影响动植物的生存、生长和人类的身体健康,因此,如何快速有效去除难降解有机污染物成为现今环境污染控制研究的重点。本研究首先以有机物(D₂₀₀₀或CTAB)调控铁柱撑蒙脱石制备得到磁饱和强度较大的磁性粘土材料,目的是解决纳米磁性粒子的团聚问题,及其在粘土片层表面的固定化,实现了高效吸附和强磁性相结合,得到了易分散、易分离回收的多功能改性粘土材料。

为了验证磁性粘土材料的应用能力,本实验以2,4-二氯酚作为吸附介质,模拟废水反应体系中磁性粘土对有机物的吸附降解实验,考察磁性粘土对2,4-二氯酚溶液的去除效率,并将制备的磁性粘土用CTAB重新柱撑,对比两种磁性粘土的吸附性能。

4.2 实验

4.2.1 实验原料及器材

2,4-二氯酚	化学纯	国药集团化学试剂有限公司
台式离心机	TGL-16G	上海安亭科学仪器厂

4.2.2 分析仪器

紫外-可见分光光度计: TU-1901 双光束紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司,波长范围为600nm-230nm,波长准确度为 ± 0.3 nm,扫描速度中,间隔0.5nm。

4.2.3 2,4-二氯酚溶液标准曲线的测定

用紫外-可见分光光度计测出浓度为 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的2,4-二氯酚溶液在900 nm-190 nm范围内的紫外-可见吸收光谱图,如图4-1,在波长为198 nm处,为2,4-二氯酚溶液的最大吸收波长。

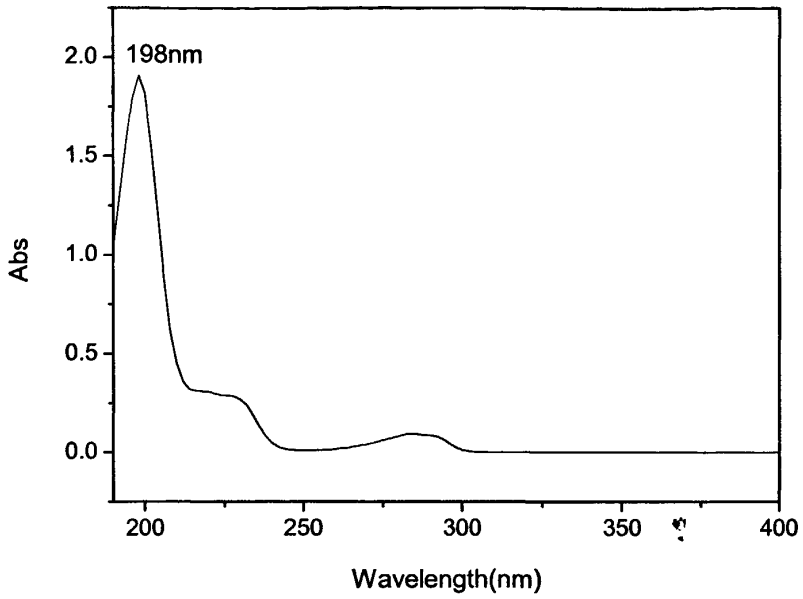


图 4-1 2,4-二氯酚溶液的紫外-可见吸光光谱

Fig.4-1 Absorption UV-vis spectra of 2,4-dichlorophenol

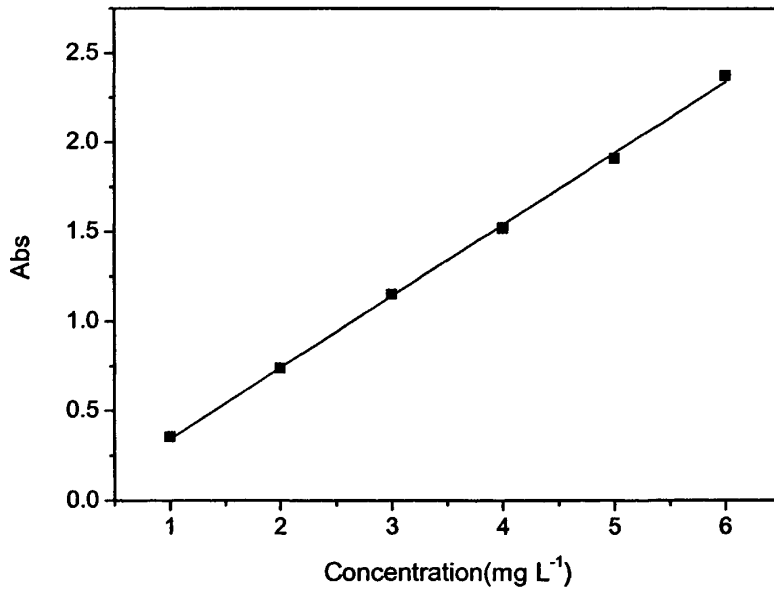


图 4-2 2,4-二氯酚溶液的标准曲线

Fig.4-2 The calibration curve of 2,4-dichlorophenol

4.2.4 磁性粘土对 2,4-二氯酚的吸附

将一定量的初始浓度为 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 2,4-二氯酚溶液加入到 100 mL 的锥形瓶中, 再加入一定质量的磁性粘土(在 D2000 和 CTAB 调控合成的磁性粘土中各选取一个磁饱和强度最大的样品)。将锥形瓶置于摇床中, 按照每隔一段时间取样, 然后采用磁分离、离心, 将磁性粘土与溶液体系分离, 取上清液用 $0.45 \mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤, 以去除溶液中残留的杂质。通过紫外-可见分光光度计测出溶液中的吸光度 A , 以 2,4-二氯酚溶液标准曲线为基础, 结合初始溶液的浓度, 即可得出磁性粘土对 2,4-二氯酚溶液的去除率。

4.3 有机物调控磁性粘土的吸附性能

由 D₂₀₀₀ 和 CTAB 调控合成的磁性粘土样品中各选取一个磁饱和强度最大的样品, 分别是 Fe/Dmag-Mt60°C 和 Fe/Cmag-Mt80°C。将这两个样品用 CTAB 重新柱撑, 合成方法如下: 将 0.5 g 磁性粘土溶于 50 mL 去离子水, 将 CTAB 溶液在 70°C 水浴条件下, 用恒压分液漏斗逐滴加入到磁性粘土溶液中, 水浴搅拌 4 h。所得的悬浊液在室温下陈化 24 h, 离心, 水洗至无 Cl^{-1} , 醇洗 3 次, 室温真空干燥后, 研磨成粉末, 得到重新修饰的磁性样品, 分别为 Fe/Dmag-Mt60°C+CTAB 和 Fe/Cmag-Mt80°C+CTAB。

将 D₂₀₀₀ 和 CTAB 调控合成的磁性粘土和重新修饰的粘土进行吸附实验对比, 当 2,4-二氯酚溶液的初始浓度为 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 磁性粘土用量为 $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 由 D2000 或 CTAB 调控合成的磁性粘土对 2,4-二氯酚溶液的去除效率随着吸附时间的变化波动, 均在 2 min 时达到最大去除率, 分别为 47% 和 37%。经过 CTAB 重新柱撑的磁性粘土对 2,4-二氯酚溶液的去除效率均有所提高, 样品 Fe/Dmag-Mt60°C+CTAB 的去除率随时间波动严重, 在 5 min 时达到最大去除率 69%; 样品 Fe/Cmag-Mt80°C+CTAB 在 2 min 时达到最大去除率 69%。

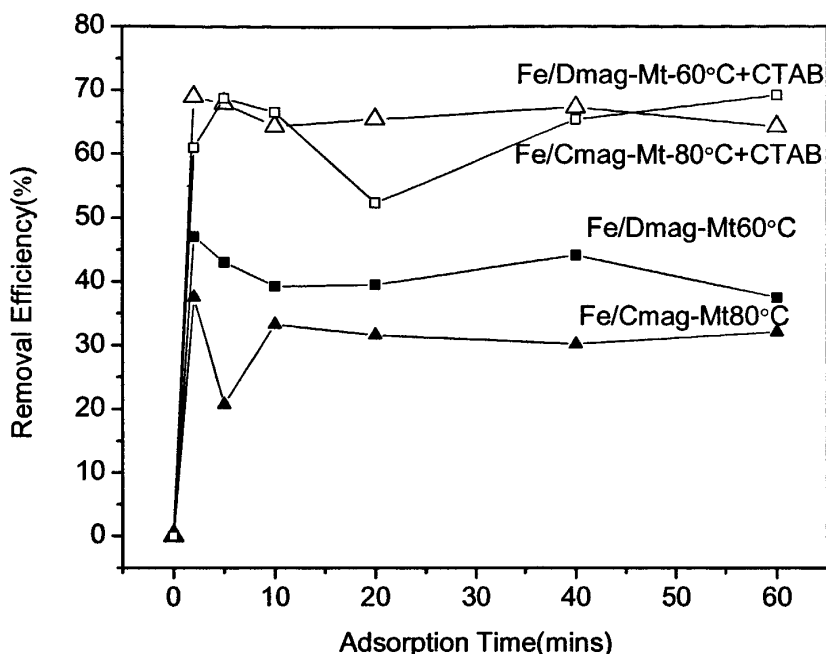


图 4-3 不同磁性粘土对 2,4-二氯酚溶液的去效率

Fig. 4-3 Removal efficiency of 2,4-dichlorophenol solution as a function of adsorption time

将重新用 CTAB 修饰的磁性粘土与原磁性粘土进行 XRD 对比分析, 结果显示, 经过 CTAB 重新柱撑后, 两种粘土的层间距均有不同程度增大(图 4-4 和图 4-5)。图 4-4 表明重新修饰的磁性粘土 Fe/Dmag-Mt60°C+CTAB 与原磁性粘土 Fe/Dmag-Mt60°C 相比, 层间距由原来的 1.08 nm 增加到 1.55 nm; 图 4-5 中 Fe/Cmag-Mt80°C+CTAB 层间距的增幅不是很明显。XRD 分析结果证实了, 用聚合物或低分子量表面活性剂调控合成的磁性粘土的方法, 磁性粒子并没有进入蒙脱石片层中间, 而是固定在蒙脱石的片层表面, 制备的磁性粘土层间域的广阔空间仍然能够用其他方法, 如离子交换、交联柱撑、插入置换、层间聚合等方法, 将其他离子或化合物引入粘土矿物层间, 设计和制备更多拥有不同功能的磁性粘土矿物材料。

吸附实验结果表明, 由 D₂₀₀₀ 和 CTAB 调控合成的磁性粘土样品中磁饱和强度最大的样品对 2,4-二氯酚溶液均有一定吸附降解效果, 去除率大概在 30%到 50%, 用 CTAB 重新改性后, 磁性粘土对 2,4-二氯酚的去效率提高到 70%, 并且, 所有的磁性粘土均能用外磁场强化成功地从反应体系中分离出来(图 4-6)。

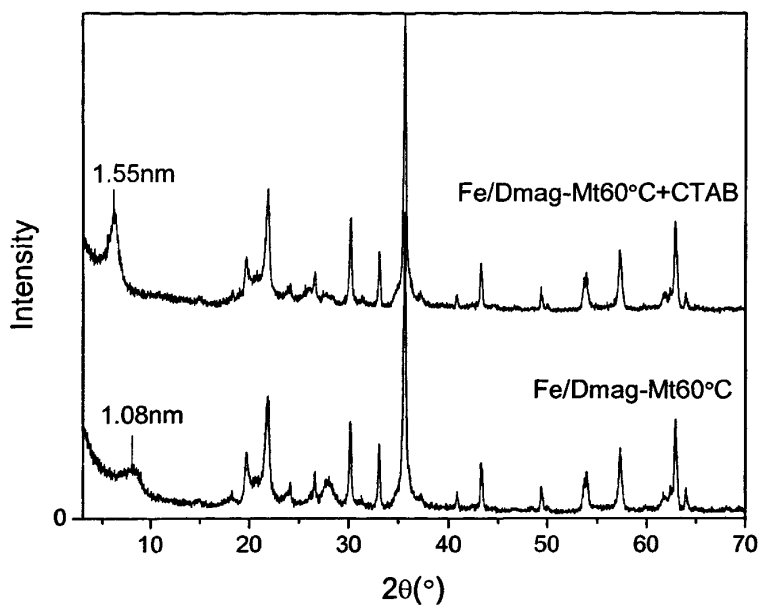
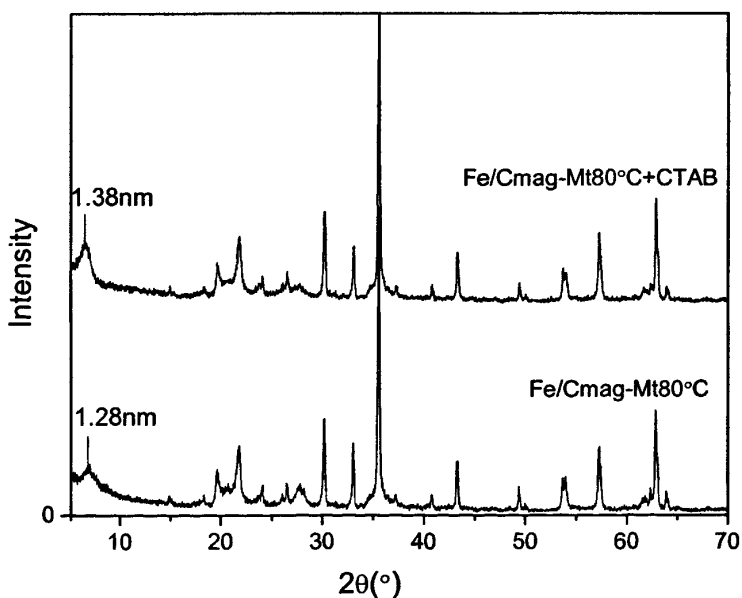
图 4-4 CTAB 重新修饰的 D_{2000} 调控磁性粘土与原磁性粘土 XRD 图谱Fig. 4-4 XRD patterns of magnetic Mt synthesized with D_{2000} and re-modified magnetic Mt by CTAB

图 4-5 CTAB 重新修饰的 CTAB 调控磁性粘土与原磁性粘土 XRD 图谱

Fig. 4-5 XRD patterns of magnetic Mt synthesized with CTAB and re-modified magnetic Mt by CTAB

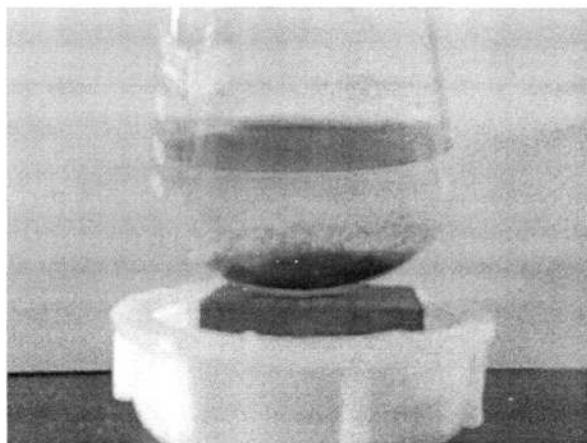


图 4-6 磁性粘土的磁分离

Fig. 4-6 Magnetic separation of the magnetic clay mineral

4.4 小结

1. 将有机物(D₂₀₀₀ 或 CTAB)调控合成的磁性粘土材料择其磁饱和强度最大的样品(Fe/Dmag-Mt60°C和 Fe/Cmag-Mt80°C),对模拟废水体系中 2,4-二氯酚进行了吸附性能的实验研究。

2. 合成的磁性粘土材料均对 2,4-二氯酚溶液有一定吸附降解的效果,说明比表面积减小并没有影响磁性粘土的吸附性能。在相同实验条件下,两种材料的吸附性能为 Fe/Dmag-Mt60°C>Fe/Cmag-Mt80°C。

3. 将制备的磁性粘土材料用 CTAB 重新柱撑,得到新的磁性粘土(Fe/Dmag-Mt60°C+CTAB 和 Fe/Cmag-Mt80°C+CTAB)。XRD 结果显示,新合成的磁性粘土的层间距有所增大,说明本研究制备的磁性粘土材料实现了纳米磁性颗粒在粘土片层表面的固定化,其层间的广阔空间仍可利用其他方法进行改性。

4. 将 CTAB 改性前后的磁性粘土材料进行吸附实验对比,结果发现,重新改性的磁性粘土对 2,4-二氯酚溶液的吸附降解效率均有所提高,去除率由原来 30-50%的提高到 70%。

5. 本研究制备的磁性粘土材料具有较强的磁性,能够利用外加磁场将材料成功地从液相体系中分离出来。

第五章 结论与展望

5.1 结论

1. 借鉴前人的研究成果,本研究采用先无机柱撑后有机调控的方法成功制备了磁饱和和强度较大的磁性粘土材料。

2. 有机物(D₂₀₀₀或CTAB)调控铁柱撑的蒙脱石结果显示,纳米磁性颗粒固定在蒙脱石片层表面,而非进入蒙脱石层间。有机物的引入不但解决了纳米磁性粒子的团聚,并且提高了负载量,增大了磁性粘土的磁饱和强度。

3. 将有机物调控合成的磁性粘土材料择其磁饱和和强度最大的样品对模拟废水体系中2,4-二氯酚进行了吸附性能的实验研究,结果表明,磁性粘土材料均对2,4-二氯酚溶液有一定吸附降解效果。有机物的引入使蒙脱石由亲水性变成疏水性,有利于吸附废水反应体系中的有机污染物,提高降解效率。

4. 将实验制备的磁性粘土材料用CTAB重新柱撑,得到新的磁性粘土。XRD结果显示,新合成的磁性粘土的层间距有所增大,说明本研究制备的磁性粘土材料不但实现了纳米磁性颗粒在粘土片层表面的固定化,而且其层间的广阔空间仍可利用其他方法进行改性,将其他离子或化合物引入粘土片层中间,塑造拥有更多功能的粘土材料。

5. 本研究制备的磁性粘土材料具有较强的磁性,能够利用外加磁场将材料从废水体系中分离出来,实现了吸附和外场强化分离的耦合。这种新的合成方法为改性粘土的制备提供良好的借鉴,拥有在化工、环保等领域广阔的应用前景。

5.2 展望

1. 本论文主要考察了反应温度对有机物调控铁柱撑蒙脱石合成磁性粘土材料的结构和性能的影响,初步探讨有机物的调控机理,但是长链聚合物在蒙脱石片层结构中的存在形式更为复杂,因此对蒙脱石的结构和性能的影响需要进一步探讨,而且有机物调控磁性粘土过程中棒状粒子的机理有待深入研究。

2. 临界胶团浓度(CMC)是表征表面活性剂结构与性能的一个十分重要的物理量,可以根据表面活性剂CMC值的大小,设计表面活性剂的加入量,从而得到胶束大小、形状可控的溶液。本文重点考察了温度对有机物调控柱撑蒙脱石过程的影响,因此,今后对调控过程中有机表面活性剂CMC的深入探究是有必要的。

3. 紫外光可以直接穿透蒙脱石片层,作用于片层中间的粒子,催化降解水体中的污染物质。本实验制备的磁性粘土实现了纳米磁性粒子在蒙脱石片层表面的固定化,

之后的研究可以将具有良好光催化活性的二氧化钛与之结合，合成磁性粘土光催化材料，有机物的引入不但能够调控磁性粒子和二氧化钛颗粒的形貌和尺寸，抑制纳米粒子的团聚，而且能够解决二氧化钛粘土光催化剂难于分离回收的问题。

4. 纳米磁性粒子在蒙脱石片层表面固定，这使片层之间仍然保留广阔的空间，能够通过不同方法对其进行柱撑、修饰、改性，使离子或化合物进入片层间，塑造更多不同功能的改性粘土材料，提高其各方面性能并拓宽实际应用的范围。

参考文献

- [1] Canizares P, Valverde JL, Kou MRS, et al. Synthesis and characterization of PILCs with single and mixed oxide pillars prepared from two different bentonites[J]. A comparative study. Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 29: 267-281
- [2] Binitha NN, Sugunan S. Preparation, characterization and catalytic activity of titania pillared montmorillonite clays[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2006, 93: 82-89
- [3] Meier LP, Nueesch R, Madsen FT. Organic pillared clays[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, 238: 24-32
- [4] Yan LG, Wang J, Yu HQ, et al. Adsorption of benzoic acid by CTAB exchanged montmorillonite[J]. Applied Clay Science, 2007, 37, 226 - 230
- [5] Zhou CH, Li XN, Ge ZH, et al. Synthesis and acid catalysis of nanoporous silica/alumina-clay composites[J]. Catalysis Today, 2004, 93(5): 607-613
- [6] Zhou CH, Tong DS, Bao MH, et al. Generation and characterization of catalytic nanocomposite materials of highly isolated iron nanoparticles dispersed in clays[J]. Topics in Catalysis, 2006, 39(3-4): 213-219
- [7] Wang D, He J, Rosenzweig N, et al. Superparamagnetic Fe₂O₃ beads-CdSe/ZnS quantum dots core-shell nanocomposite particles for cell separation[J]. Nano Letters, 2004, 4:409-413
- [8] Mornet S, Vasseur S, Grasset F, et al. Magnetic nanoparticle design for medical applications[J]. Progress in Solid State Chemistry, 2006, 34: 237-247
- [9] Hu J, Lo IMC, Chen GH. Performance and mechanism of chromate (VI) adsorption by δ -FeOOH coated maghemite (γ -Fe₂O₃) nanoparticles[J]. Separation and Purification Technology, 2007, 58: 76-82
- [10] Skoutelas AP, Karakassides MA, Petridis D. Magnetically Modified Al₂O₃ Pillared Clays[J]. Chemistry of Materials, 1999, 11: 2754-2759
- [11] Bourlinos AB, Karakassides MA, Simopoulos A, et al. Synthesis and characterization of magnetically modified clay composites[J]. Chemistry of Materials, 2000, 12:2640-2645
- [12] Oliveira LCA, Rios RVRA, Fabris JD, et al. Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water[J]. Applied Clay Science, 2003, 22: 169-177
- [13] Ma XC, Xu F, Chen LY, Zhang ZD, et al. Magnetic fluids for synthesis of the stable adduct g-Fe₂O₃/CTAB/Clay[J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 280: 118-125
- [14] Szabó T, Bakandritsos A, Tzitzios V, et al. Magnetic iron oxide/clay composites: effect of the layer silicate support on the microstructure and phase formation of magnetic nanoparticles[J]. Nanotechnology, 2007, 18: 285-602
- [15] 闰树芳, 余江, 刘会洲, 等. 表面活性剂调控制备钛层柱蒙脱石[J]. 过程工程学报, 2007, 7(1): 90-94
- [16] 徐光年, 乔学亮, 邱小林, 等. 有机蒙脱石的制备新方法及其性能表征[J]. 硅酸盐通报, 2007, 26(5): 878-882
- [17] 孙洪良, 朱利中. 膨润土纳米复合材料的制备、表征及吸附性能研究[J]. 无机化

- 学学报, 2007, 23(7): 1148-1152
- [18] 翁祖华, 黄双路, 郑玉婴, 等. 季铵盐表面活性剂烷烃链数目对改性蒙脱石结构的影响[J]. 日用化学工业, 2001, (5): 8-9
- [19] 李凝芳, 熊传熙, 李晓池. 蒙脱石粘土(膨润土)及含蒙脱石瓷砂泥浆的稀释及其稀释机理的研究[J]. 陶瓷, 2001, (3): 5-11
- [20] 刘娜, 刘温霞. 膨润土在造纸工业中的应用与开发前景[J]. 纸和造纸, 2003, (2): 55-56
- [21] 项茹, 强敏, 刘智伟, 等. 钛交联蒙脱石纳米复合材料在化妆品中的应用[J]. 精细与专用化学品, 2005, 13(7): 7-9
- [22] 樊志成, 薛云丽, 李世旭, 等. 蒙脱石在医药中的应用[J]. 精细与专用化学品, 2007, 15(6): 29-31
- [23] Jordan JW. Organophilic bentonites. I. swelling in organic liquids[J]. Journal of Physical Chemistry, 1949, 53(2): 294-306
- [24] Figueras F. Pillared clay as catalysts[J]. Catalysis Reviews-Science and Engineering, 1998, 30(3): 457-499
- [25] Brindley GW, Sempels RE. Preparation and properties of some hydroxy- aluminium beidellites[J]. Clay Minerals, 1977, 12: 229-237
- [26] Sterte J. Synthesis and properties of titanium oxide cross-linked montmorillonite[J]. Clays and Clay Minerals, 1986, 34(6): 658-644
- [27] Yamanaka S, Nishihara T, Hattori M. Highly crystalline montmorillonite obtained by treatment with $TiCl_4$ aqueous solutions[A]. Schuttz L.C., Van Olphen H., Mumpton F.A.. Proceedings of the International Clay Conference[C]. Denver Bloomington, Indiana, USA: The Clay Mineral Society. 1985: 71-72
- [28] 李湘祁, 汤德平, 翁国坚, 等. 煅烧对柱撑粘土光催化性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2004, 2: 25-27
- [29] Jagtap N, Ramaswamy V. Oxidation of aniline over titania pillared montmorillonite clays[J]. Applied Clay Science, 2006, 33: 89-98
- [30] Andre's AMD, Merino J, Galva'n JC, et al. Synthesis of Pillared Clays Assisted by Microwaves[J]. Materials Research Bulletin, 1999, 34(4): 641-651
- [31] Maes N, Heylen I, Cool P, et al. The relation between the synthesis of pillared clays and their resulting porosity[J]. Applied Clay Science, 1997, 12: 43-60
- [32] Borgnino L, Avena MJ, Pauli CPD. Synthesis and characterization of Fe(III)-montmorillonites for phosphate adsorption[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2009, 341: 46-52
- [33] Letar'ef S, Casal B, Aranda P, et al. Fe-containing pillared clays as catalysts for phenol hydroxylation[J]. Applied Clay Science, 2003, 22: 263-277
- [34] 曾少雁, 吴平霄. C10TAB, C14TAB, C18TAB柱撑蒙脱石层间域有机柱排布研究[J]. 矿物岩石, 2005, 25(3): 58-62
- [35] Kwolek T, Hodorowicz M, Stadnicka K, et al. Adsorption isotherms of homologous alkyl dimethylbenzylammonium bromides on sodium montmorillonite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 264: 14-19
- [36] Williams-Daryn S, Thomas RK, Castro MA, et al. The distribution of toluene in intercalation complexes of a vermiculite and alkyl trimethylammonium bromides[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 267: 265-271

- [37] Ooka C, Yoshida H, Suzuki K, et al. Highly hydrophobic TiO₂ pillared clay for photocatalytic degradation of organic compounds in water[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, 67: 143-150
- [38] 吴平霄, 张惠芬, 肖文丁, 等. 柱撑蒙脱石制备与表征[J]. *矿物学报*, 1997, 17(2): 200-207
- [39] Wen XY, He HP, Zhu JX, et al. Arrangement, conformation, and mobility of surfactant molecules intercalated in montmorillonite prepared at different pillaring reagent concentrations as studied by solid-state NMR spectroscopy[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 299: 754-760
- [40] 朱利中, 李益民, 陈曙光, 等. CTMAB-膨润土吸附水中有机物的性能及应用[J]. *环境化学*, 1997, 16(3): 233-237
- [41] 朱利中, 陈曙光, 陈兀, 等. CTMAB-粘土吸附处理水中苯酚、苯胺和对硝基苯酚的性能及应用研究[J]. *水处理技术*, 1997, 23(5): 291-296
- [42] 朱利中, 陈宝梁, 罗瑜. 有机膨润土吸附水中多环芳烃的性能及机理研究[J]. *环境科学学报*, 2000, 20(1): 21-26
- [43] Kathleen AC. Synthetic Organo- and Polymer-clays: preparation, characterization, and materials applications[J]. *Applied Clay Science*, 2000, 17: 1-23
- [44] Cao FM, Bai PL, Li HC, et al. Preparation of polyethersulfone - organophilic montmorillonite hybrid particles for the removal of bisphenol A[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162: 791-798
- [45] Lin JJ, Cheng IJ, Wang R, et al. Tailoring basal spacings of montmorillonite by poly(oxyalkylene)diamine intercalation[J]. *Macromolecules*, 2001, 34: 8832-8834
- [46] Wang Z, Pinnavaia TJ. Intercalation of poly(propyleneoxide) amines (Jeffamines) in synthetic layered silicas derived from ilerite, magadiite, and kenyaite. *Journal Materials Chemistry*, 2003, 13: 2127-2131
- [47] Wang CJ, Yu J, Xing JM, et al. Structure and properties of polymer modified TiO₂ pillared Montmorillonite[J]. *Frontiers of Chemistry in China*, 2008, 3 (3): 309-313
- [48] Nakatsuji M, Ishii R, Wang ZM, et al. Preparation of porous clay minerals with organic-inorganic hybrid pillars using solvent-extraction route[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 272: 158-166
- [49] 吴平霄, 张惠芬, 郭九皋, 等. 无机-有机柱撑蒙脱石对苯酚的吸附[J]. *地球化学*, 1999, 28(1): 58-69
- [50] Wibulswas R, White DA, Rautiu R. Adsorption of Phenolic Compounds from Water by Surfactant-modified Pillared Clays[J]. *Institution of Chemical Engineers, Trans IChemE*, 1999, 77: 88-92
- [51] Bouras O, Bollinger JC, Baudu M, et al. Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays[J]. *Applied Clay Science*, 2007, 37: 240-250
- [52] 原小涛, 余江, 刘会洲, 等. 新型无机/有机复合柱撑粘土材料的合成与表征[J]. *化学学报*, 2004, 62(11): 1049-1054
- [53] Zhu LZ, Tian SL, Zhu JX, et al. Silylated pillared clay (SPILC): a novel bentonite-based inorgano-organo composite sorbent synthesized by integration of pillaring and silylation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 315: 191-199

- [54] Yuan P, Fan MD, Yang D, et al. Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166: 821-829
- [55] 何余生, 李忠, 奚红霞, 等. 气固吸附等温线的研究进展[J]. *离子交换与吸附*, 2004, 20(4): 376-384
- [56] Kuriacose JC, Jewur SS. Studies on the Surface Interaction of Acetic Acid on Iron Oxide[J]. *Journal of Catalysis*, 1977, 50: 330-341
- [57] Jewur SS, Kuriacose JC. Studied on the thermal decomposition of ferric acetate[J]. *Thermochemica Acta*, 1977, 19: 195-200
- [58] Fan AX, Somasundaran P, Turro NJ. Adsorption of alkyltrimethylammonium bromides on negatively charged alumina[J]. *Langmuir*, 1997, 13(3): 506-510
- [59] 陈联群, 李丽莎, 李菊艳, 等. 十六烷基三甲基溴化铵临界胶束浓度与温度的关系[J]. *内江师范学院学报*, 2001, 21(6): 49-51
- [60] Tohru I, Kohei Y. Aggregation behavior of polypropylene oxide with electric charges at both ends in aqueous solution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 300(2): 774-781
- [61] Hecht E, Hoffmann H. Interaction of ABA block copolymers with ionic surfactants in aqueous solution[J]. *Langmuir*, 1994, 10(1): 86-91
- [62] Wanka G, Hoffmann H, Ulbricht W. Phase diagrams and aggregation behavior of poly(oxyethylene)-poly(oxypropylene)-poly(oxyethylene) triblock copolymers in aqueous solutions[J]. *Macromolecules*, 1994, 27(15): 4145-4159
- [63] Yu J, Yang QX. Magnetization improvement of Fe-pillared clay with application of polyetheramine[J]. *Applied Clay Science*, 2010, 48: 185-190

致谢

首先，感谢我的导师余江教授！三年来，从专业课的学习，到课题选择、开题，再到想法创新、实验实施、论文撰写，整个过程中余老师都倾注了大量的心血，并且在生活中也给予我无微不至的关怀，教导我要调整好心态，积极面对生活。最终，在导师的指导和鼓励下，顺利完成课题的研究和毕业论文的撰写。余老师勤奋的精神、严谨的科学态度和一丝不苟的工作作风，一直是我学习的榜样。值此论文完成之际，我谨向恩师表示最崇高的敬意和由衷的感谢！

其次，感谢在仪器测试分析过程中，给予帮助的各学院老师以及校外老师！还要感谢组内各位成员，在实验研究的整个过程中，通过沟通、交流，使我得到许多宝贵的意见以及帮助和指导。

感谢国家自然科学基金 No.506742101 对本课题研究的资助。

最后，感谢在三年中给予我帮助、理解和支持的老师、家人和朋友！

研究成果及发表的学术论文

1. Jiang Yu, Qiu-Xin Yang. Magnetization improvement of Fe-pillared clay with application of polyetheramine[J]. Applied Clay Science, 2010, 48: 185-190
2. 余江, 杨秋昕. 一种磁性粘土材料及其制备方法, 中国发明专利, 专利申请号: 200910237129.3
3. 杨秋昕, 黄丹丹, 卫建军, 余江. 磁性粘土材料的合成及有机物吸附分离性能研究, 第五届全国环境化学大会, 大连, 2009, 5月
4. 黄丹丹, 杨秋昕, 余江. 纳米晶氧化钛层柱蒙脱石光催化剂的合成和结构表征, 第五届全国环境化学大会, 大连, 2009, 5月
5. 张丹, 杨秋昕, 余江. 体相光催化反应降解有机污染物研究. 第五届全国环境化学大会, 大连, 2009, 5月

导师与作者简介

余江(1970.3-), 男, 安徽青阳人, 博士生导师

教育经历:

1995-1999 年, 工学博士, 中国科学院过程工程研究所(原化工冶金所)

1991-1994 年, 理学硕士, 北京大学化学与分子工程学院

1987-1991 年, 理学学士, 安徽省阜阳师范学院化学系

工作经历:

2008.10-今, 教授, 博士生导师, 北京化工大学环境科学与工程系

2007.10-2008.10, 见习教授, 博士生导师, 北京化工大学环境科学与工程系

2006.7-2007.9, 副教授, 北京化工大学环境科学与工程系

2005.7-2007.6, 副教授, 兼聘中国科学院研究生院化学与化学工程学院

2002.5-2006.6, 副研究员, 中国科学院过程工程研究所

2000.5-2002.5, PostDoctoral Fellow, Environmental Engineering Research Center,
School of Civil & Environmental Engineering, Nanyang Technological University,
Singapore

1997.8-2000.5, 助理研究员, 中国科学院化工冶金研究所

1994.7-1997.8, 实习研究员, 中国科学院化工冶金研究所

杨秋昕(1984.10-), 女, 吉林省吉林市人, 硕士研究生

教育经历:

2007-至今, 北京化工大学, 化学工程学院, 环境工程专业, 工学硕士

2003-2007, 吉林化工学院, 环境科学与工程专业, 工学学士