

高岭石-甲醇夹层复合体的合成及其特性

吴德意 孔海南 褚春风

(上海交通大学环境科学与工程学院 上海 200240)

摘 要 以水合联胺, 10 mol 尿素水溶液及甲醇先后与高岭石反应, 合成了晶面间距为 1.0 nm 的高岭石-甲醇夹层复合物。复合物不太稳定, 在常温下 (约放置 72 h) 或 105°C 加热下 (2 min) 晶面间距收缩为 0.85 nm。于 200°C 加热时, 晶面间距进一步收缩为 0.79 nm。0.79 nm 复合物在 300°C 条件下长时间加热也未再发生变化。由层间膨胀值的大小及甲醇分子的最小厚度推测, 0.85 nm 及 0.79 nm 夹层复合体中甲醇分子明显地嵌入了高岭石的结构内部。其甲基可能嵌入了硅氧四面体的六角环空洞中, 而羟基嵌入了铝氧八面体内。IR 图谱表明 0.79 nm 复合物中甲醇分子与高岭石的相互作用较之 0.85 nm 复合物更强。

关键词 高岭石; 甲醇; 夹层作用; 晶面间距; IR 图谱

中图分类号 TQ330

高岭石是陆地环境中最重要的粘土矿物之一。

近年来, 人们发现夹层作用可以使高岭石在流变性、表面特性等方面显示出新的特征。据报导这些新的特征在造纸工业、聚合物合成和土壤调节等方面有很好的应用前景^[1]。因此, 高岭石的夹层作用研究近年来受到人们的广泛注意。高岭石的夹层复合物根据合成途径大致可分为两类^[2]: 通过有机分子和高岭石的直接反应合成 (高岭石的层间只有极少量的极性有机分子如二甲基亚砷、甲酰胺、水合联胺等可以进入); 许多有机分子不能通过直接反应合成, 但可通过代换反应法, 将新的有机分子和已经形成的夹层复合物 (中间体) 反应, 而将原复合物 (中间体) 中的有机分子代换出来。最近 Komori 等指出高岭石-甲醇夹层化合物有望成为一种有用的中间体^[3,4]。因此对于高岭石-甲醇夹层化合物的特性作进一步的详细研究非常重要。本文合成了夹层比率非常高 (近 100%) 的高岭石-甲醇夹层化合物, 并研究了在加热的条件下该复合物所表现出的一些变化及变化产物的特性。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

高岭石 (JCSS-1101, 日本栃木县产) 的化学成分为 SiO₂ 464.5 g/kg, Al₂O₃ 395.2 g/kg, TiO₂ 1.7 g/kg, Fe₂O₃ 0.4 g/kg, MgO 0.6 g/kg, CaO 0.4 g/kg, K₂O 0.1 g/kg, Na₂O 未检出, H₂O(+) 118.8 g/kg, H₂O(-) 23.2 g/kg。样品经磨碎过 60 目筛, 并以 Na 饱和后使用。

1.2 实验方法

高岭石-甲醇夹层复合体的合成: 为合成高岭石-甲醇夹层复合体而使用的水合联胺 (850 g/kg), 尿素和甲醇为分析纯。称取约 1g 高岭石样品放入离心管中, 加入 20 ml 水合联胺 (850 g/kg), 室温下振荡 24 h 后, 离心分离, 弃去上清液。高岭石-水合联胺夹层复合体中加入 20 ml 尿素水溶液 (10 mol), 振荡 1 h 后, 离心分离并弃去上清液。此操作再重复进行 4 次。然后再往高岭石-尿素的夹层复合体中加入 20 ml 甲醇, 振荡 12 h 后, 离心分离并弃去上清液。此操作反复进行 3 次, 即制成高岭石-甲醇复合物。不使用甲醇而使用纯水则合成了高岭石-水复合物 (水化高岭石)。

X 射线衍射分析: 将离心分离后的糊状夹层复合物直接涂抹于载玻片 (或陶片) 上, 在室温条件下干燥后, 或进一步于恒温箱 (或马伏炉) 中加热后, 以 RIGAKU Geigerflex RAD-A 型 X 射线衍射仪测定。实验条件: CuK α , 30 kv, 10 mA, 扫描范围 3°~35°。

红外光谱分析: 采用 Analect RFX-40 型双光束傅里叶变换红外分光光度计 (FTIR), 分辨率 1 cm⁻¹, KBr 压片法。

2 结果与讨论

2.1 高岭石-甲醇夹层复合体的合成及夹层比率

预备实验证实甲醇与高岭石直接反应不能生成夹层复合物。为合成高岭石-甲醇复合物 (K-M), 使

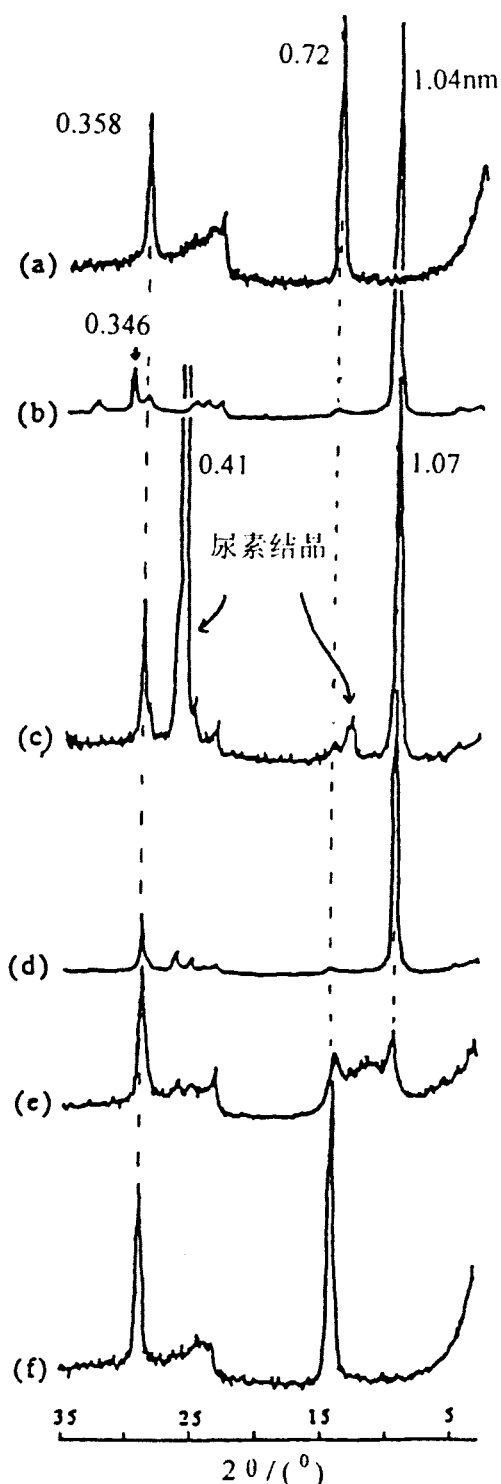
用了高岭石-尿素复合物(K-U)为中间体。但将 10 mol 尿素水溶液与高岭石直接反应 1 个星期,也未见有 K-U 的生成,因此为合成 K-U,又使用了高岭石-水合联胺复合物(K-H)作为中间体。水合联胺与高岭石直接反应时,生成了夹层比率近 100% 的 K-H(夹层比率 = $\{I(001)\text{复合体} / [I(001)\text{复合体} + I(001)\text{高岭石}]\} \times 100\%$, $I(001)$ 为 (001) 基面反射强度^[2])。由此合成的 K-U 和 K-M 夹层比率也均接近于 100% (图 1 及图 2)。除 K-U 的 003 反射峰可能与高岭石的 002 反射峰重叠因而未显现在谱图上外, K-H 和 K-M 的 003 反射峰均显现在谱图上(峰值分别为 0.346 nm 和 0.333 nm)。

K-H 和 K-U 的晶面间距(分别为 1.04 nm 和 1.07 nm)均与前人的研究相一致^[5,6]。Carr 使用埃洛石和甲醇反应合成了 0.97 nm 夹层复合物;但当使用重新水化的埃洛石和甲醇反应时,合成了 1.07 nm 复合物^[7]。埃洛石被认为除层间含水分子外,具有与高岭石同样的矿物结构和化学组成^[2]。但本文使用水化高岭石为中间体时,未能合成 K-M,仅造成脱水现象,基面间隔收缩为 0.72 nm。这可能是由于高岭石和埃洛石在结晶构造上存在一些差异所致(例如埃洛石在电子显微镜下多呈管状,而高岭石呈六角形板状)。以高岭石-甲酰胺为中间体, Komori 等合成了 1.11 nm 的 K-M,但在高岭石层间甲醇只部分取代了甲酰胺^[3,4]。看来因使用的合成方法不同, K-M 的夹层比率及晶面间距有差异。

2.2 X 射线衍射分析

Carr 由埃洛石和甲醇反应所合成的夹层复合物很不稳定,当置于室温条件下时,层间的甲醇分子很快即挥发损失(晶面间距收缩为 0.72 nm)^[7]。Komori 等合成的 K-M 也仅在有过量的甲醇存在时才稳定,干燥后晶面间距很快收缩为 0.86 nm^[3,4]。如图 2 所示,本文合成的晶面间距为 1.0 nm 的 K-M 在室温条件下也不十分稳定,1.0 nm 峰逐渐减弱,但完全消失需要大约 72 h,基面间隔收缩至 0.85 nm。另将 1.0 nm 的 K-M 置于 105°C 的条件下加热时,基面间隔很快(2 min)即收缩至 0.85 nm。但在此温度下继续加热 72 h 也未再发生明显的变化。

将 1.0 nm 或 0.85 nm K-M 置于 200°C 的条件下时,晶面间距进一步收缩至 0.79 nm(图 2c)。该晶面间距不仅在 200°C 的条件下加热 40 h 未再发生明显变化,而且在 300°C 的条件下加热 24 h 也未见有明显的变化。但在 400°C 的条件下加热时,尽管峰值

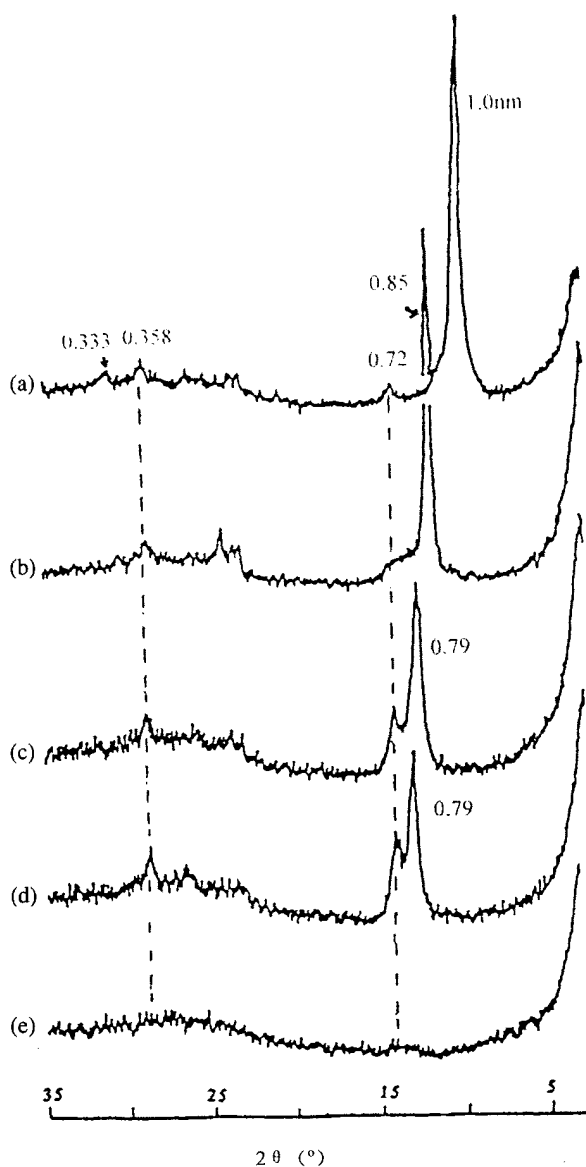


(a) 高岭石; (b) 高岭石-水合联胺和高岭石-尿素; (c) 于 25°C; (d) 于 105°C 加热 38 h 后; (e) 于 105°C 加热 200 h 后; (f) 于 200°C 加热 1 h 后。

图 1 高岭石及其夹层化合物的 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of kaolinite

未发生变化, 0.79 nm 峰的衍射强度逐渐减弱(不过加热 60 h 后仍未消失)。在 500°C 的条件下加热时, 所



(a) 于 25°C; (b) 于 105°C 加热 2 min 后; (c) 于 200°C 加热 2 h 后;
(d) 于 400°C 加热 2 h 后; (e) 于 500°C 加热 2 h 后。

图 2 高岭石-甲醇夹层化合物的 X 射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of methanol-kaolinite complex

有的 X 射线反射峰均消失, 高岭石变成非晶形物质。很显然, 0.79 nm K-M 在 400°C 以上加热时逐渐被破坏是由于高岭石逐渐失去其结构水(脱羟基)而变成非晶形物质。Constanzo 等报导他们合成的 K-W 在约 347°C 开始脱羟基^[8]。

为合成 K-M, 预先将高岭石与水合联胺 $((\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{O})$ 及尿素水溶液进行了反应。生成物的层间是甲醇而不是联胺、水、或尿素是因为: (1) 该生成物的晶面间距与 K-H 和 K-U 不同。(2) 由于尿

素不具挥发性, K-U 在室温下即使长时间放置, X 射线衍射图也不发生变化; 在 200°C 下加热时晶面间距迅速收缩为 0.72 nm (因此时尿素产生化学分解, 生成 CO_2 和 NH_3)。 (3) 联胺在 180°C 也将分解为 NH_3 和 N_2 。 (4) 晶面间距为 1.0 nm 的水化高岭石 (K-W) 极不稳定, 在室温条件下很快即失水, 晶面间距收缩为 0.72 nm (图 3)。

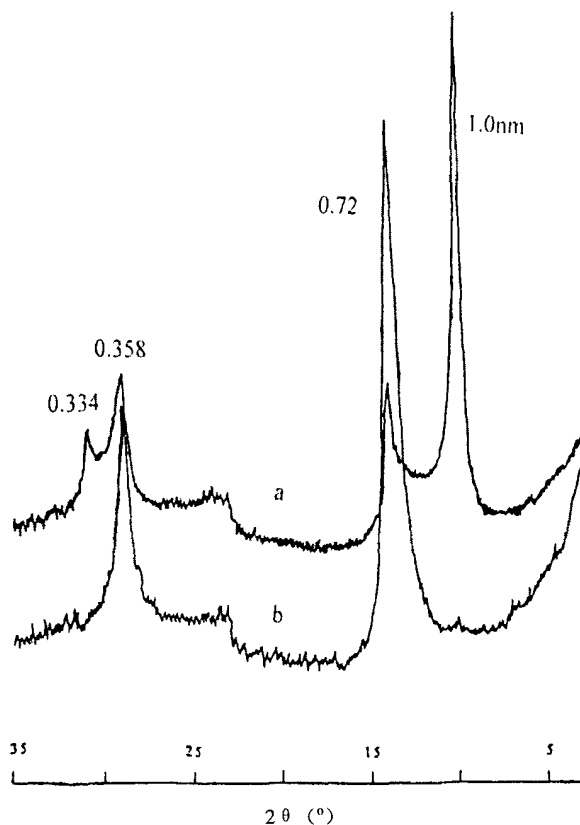


图 3 湿润状态下和室温条件下放置 15min 后的水化高岭石的 X 射线衍射图谱

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of hydrated kaolinite when kept wet (a) and when exposed 15 minutes at room temperature (b)

在 0.85 nm 及 0.79 nm K-M 中, 甲醇造成的层间膨胀值分别为 0.13 nm 和 0.07 nm。由于甲基的范德华半径约为 0.20 nm, 即使羟基全部嵌入高岭石的结构内部, 层间膨胀值也应为约 0.20 nm。这说明, 甲醇分子的甲基嵌入了高岭石的结构内部, 可能是嵌入了硅氧四面体的六角环空洞中, 而羟基面对着铝氧八面体层(可能也有部分嵌入, 特别是 0.79 nm 物质)。Thompson 等发现二甲基亚砷 $((\text{CH}_3)_2\text{SO})$ 的一个甲基可嵌入硅氧四面体的六角环空洞中^[9]。

另一方面, 1.0 nm K-M 中甲醇造成的层间膨胀值为 0.28 nm。层间膨胀值接近于甲醇的最小分子厚

度(0.37 nm),说明甲醇分子嵌入的程度较小,即甲醇分子相对比较自由,因而与高岭石的相互作用较弱(“松结合态”)。在该“松结合态”甲醇分子消失后,留下“中结合态”和“紧结合态”,层间膨胀值收缩为0.13 nm。在200℃以上加热时,“中结合态”也消失,留下“紧结合态”甲醇分子,层间膨胀值进一步收缩为0.07 nm。由于0.79 nm K-M比0.85 nm K-M具有更高的热稳定性,所以前者甲醇分子与高岭石的结合力更强。

2.3 红外光谱分析

由于1.0 nm K-M在常温下不稳定,未能获得其IR图谱。0.79 nm K-M和0.85 nm K-M及未反应的高岭石的红外光谱示于图4。1200~1800 cm^{-1} 范围的吸收峰显然是来自层间的吸附分子。即使在200℃加热2 h后,仍出现有这些吸收峰,表明吸附分子不是尿素或联胺。夹层间水分子在此范围仅出现1650 cm^{-1} 的一个振动吸收峰^[8]。

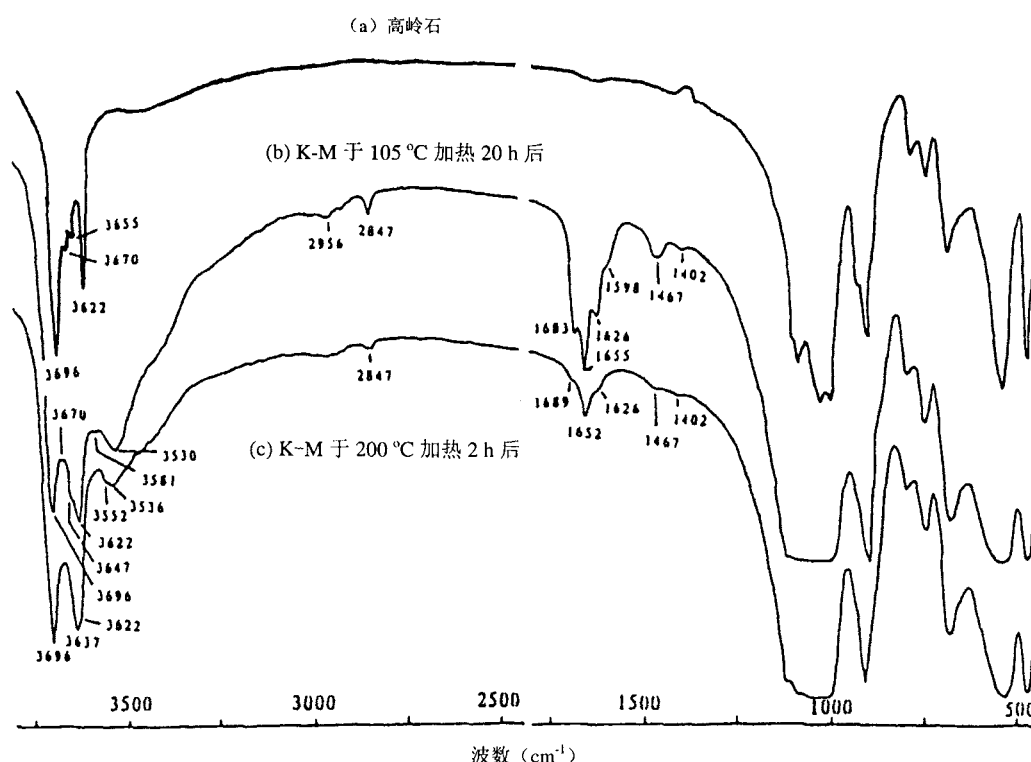


图1 高岭石(a)及高岭石-甲醇夹层复合物(b)于105℃加热20 h后(c)于200℃加热2 h后的红外光谱

Fig. 4 Infrared spectra of kaolinite (a), and methanol-kaolinite complex heated at 105°C for 20 hrs (b), and heated at 200°C for 2 hrs (c)

3622, 3655, 3670, 3696 cm^{-1} 等4个伸缩振动吸收峰来自高岭石的羟基。其中3655, 3670, 3696 cm^{-1} 等3个吸收峰来自内表面的羟基,易于受到吸附分子的影响;而3622 cm^{-1} 吸收峰来自结构内部的羟基,一般不受吸附分子的影响^[2]。在0.85 nm K-M中,3622 cm^{-1} 吸收峰基本不受甲醇分子的影响,但3670, 3696 cm^{-1} 的吸收峰明显减弱,3655 cm^{-1} 吸收峰消失。与此同时,在较低的频率处(3647 cm^{-1})出现一新的吸收峰,说明内表面的羟基参与了与甲醇分子的相互作用。在0.79 nm K-M中,3696 cm^{-1} 吸收峰增强,但3670 cm^{-1} 吸收峰消失。看来“中结合态”和“紧结合态”甲醇分子与高岭石表面羟基的结合力不一样。一新的吸收峰出现于更低的频率处

(3637 cm^{-1}),说明“紧结合态”甲醇分子比“中结合态”甲醇分子与高岭石结合力更强。另外在0.79 nm K-M中,来自结构内部羟基的3622 cm^{-1} 吸收峰有所减弱,很可能是由于“紧结合态”甲醇分子的羟基更深地嵌入了铝氧八面体内部(或甲基更深地嵌入了硅氧四面体的六角环空洞),因而对内部羟基施加影响。

0.85 nm K-M中的3581 cm^{-1} 吸收峰在0.79 nm K-M中移向更低值(3552 cm^{-1}),进一步说明“紧结合态”甲醇分子与高岭石的相互作用更强。

参考文献

- 1 Sidheswaran P, Bhat AN, et al. Intercalation of salts of fatty

- acids into kaolinite. *Clays Clay Miner.*, 1990, 38:29~32
- 2 Theng BKG. *The Chemistry of Clay Organic Reactions*. London: Adam Hilger, 1974. 243~260
- 3 Komori Y, Sugahara Y, et al. Kaolinite-NMF-methanol intercalation compound as a versatile intermediate for further intercalation reaction of kaolinite. *J. Mater. Res.*, 1998, 13:930~934
- 4 Komori Y, Sugahara Y, et al. Intercalation of alkylamines and water into kaolinite with methanol kaolinite as an intermediate. *Applied Clay Sci.*, 1999, 15:241~252
- 5 Johnston CT, Stone DA. Influence of hydrazine on the vibrational modes of kaolinite. *Clays Clay Miner.*, 1990, 38:121~128
- 6 Ledoux RL, White JL. Infrared studies of hydrogen bonding interaction between kaolinite surfaces and intercalated potassium acetate, hydrazine, formamide, and urea. *J. Colloid Interface Sci.*, 1966, 21: 127~152
- 7 Carr RM, Hwa C. Complexes of halloysite with organic compounds. *Clay Miner.*, 1971, 9:153~166
- 8 Constanzo PM, Giese RF Jr, et al. Static and dynamic structure of water in hydrated kaolinites. I. The static structure. *Clays Clay Miner.*, 1984, 32:419~428
- 9 Thompson JG., Cuff C. Crystal structure of kaolinite: dimethylsulfoxide intercalate. *Clays Clay Miner.*, 1985, 33: 490~500

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF KAOLINITE - METHANOL INTERCALATED COMPLEX

WU De-yi KONG Hai-nan CHU Chun-feng

(School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240)

Abstract A kaolinite-methanol intercalated complex with inter-spacing of 1.0 nm was synthesized by washing kaolinite with hydrazine monohydrate, 10 mol aqueous solution of urea, and pure methanol successively. The complex was unstable at the beginning and under ambient conditions for 72 hrs or the temperature of 105 °C for 2 min, the inter-spacing reduced to 0.85 nm, and further to 0.79 nm under the temperature of 200 °C. It remained unchanged even if the complex was put under the temperature of 300 °C for 24 hrs.

The change in inter-spacing under heat treatment and the IR spectra of the resultant 0.85 nm and 0.79 nm intercalates clearly showed presence of methanol in the interspace of the complex. Judging from the expansion value and the minimum diameter of a methanol molecular, only a single layer of the organic molecules was intercalated with a considerable amount of bonds (lower inter-spacing of the intercalates indicating higher extent to which methanol molecules were inserted). It was deduced that methyls were possibly inserted into hexagonal rings of silica tetrahedrons and hydroxyls into octahedrons. Perturbation and shift of infrared absorption bands attributed to hydroxyls in kaolinite structure suggested that interaction between methanol molecule and kaolinite was stronger in 0.79 nm intercalate than in 0.85 nm intercalate.

Key words Kaolinite, Intercalation, Thermal behavior, Basal spacing, IR spectra