

醋酸钾/偏高岭石插层复合材料的制备及机理研究

许涛¹ 韩炜² 陈敬中¹ 李珍² 余钢¹

(1. 中国地质大学 材料科学与化学工程学院, 湖北 武汉 430074; 2. 长江水利委员会长江科学院 材料与结构研究所, 湖北 武汉 430010)

摘要: 采用机械研磨法, 成功制备了醋酸钾/偏高岭石插层复合材料。通过 XRD、FTIR 和 TEM 研究了插层前后偏高岭石结构的变化, 提出了该复合材料的插层机理和结构模型: 首先醋酸钾与水分子以配位键结合, 然后通过机械研磨作用进入偏高岭石层间, 并将偏高岭石片层撑开。当进行热处理时, 水的挥发也会对偏高岭石片层起到撑开作用。最终导致偏高岭石被撑开、剥离。在插层复合材料中, 醋酸根与偏高岭石的铝氧层通过水分子桥接方式连接, 钾离子水合物为保持电中性, 位于带负电的硅氧层附近。

关键词: 偏高岭石 醋酸钾 插层 机理

中图分类号: P579; TQ170.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2009)06-0670-05

Preparation and possible mechanism of potassium acetate/metakaolinite intercalated composites

XU Tao¹, HAN Wei², CHEN Jing-zhong¹, LI Zhen² and YU Gang¹

(1. School of Materials Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;
2. Materials and Structural Engineering Department, Changjiang River Scientific Research Institute, Wuhan 430010, China)

Abstract: Potassium acetate/metakaolinite intercalated composites were successfully prepared by mechanical grinding at the room temperature. The structure of metakaolinite before and after the intercalation was studied by XRD, FTIR and TEM. It was found that potassium acetate was first coordinated with water molecules and then moved into the interlayer of metakaolinite by mechanical grinding, resulting in the expansion of metakaolinite layers. During the heat treatment, water volatilization also led to the expansion of metakaolinite layers. In intercalated composites, acetate ions were coordinated with the gibbsite-type layers through water molecules bridging. Besides, the hydrated K⁺ cation stayed near the silica-type layers with the negative charge so as to keep charge balance.

Key words: metakaolinite; potassium acetate; intercalation; mechanism

粘土矿物是有着典型层状结构的硅酸盐矿物, 每层内部结构紧密, 但层间存在空隙, 每层厚度和层间距离都在纳米级, 且层间往往具有某种活性。使得某些有机分子、聚合物(或其单体)可以作为客体插入主体的层间, 从而形成粘土-有机纳米复合材料。粘土-有机纳米复合材料是新型复合材料的前驱体, 在耐高温高强度高分子材料、高效催化剂、新型导电材料、高性能陶瓷等领域, 有着良好应用前景(Wang *et al.*, 1996; Sabu *et al.*, 1999; Vaia *et al.*, 1999; Frost *et*

al., 2002; Schmücker and MacKenzie, 2005)。

偏高岭石作为高岭石的热变产物, 是由高岭石在 450~980°C 下脱羟基而得。偏高岭石保持着层状结构, 且 Al-O 层具有六配位、五配位和四配位结构(MacKenzie *et al.*, 2008)。由于 γ -Al₂O₃ 是由六配位和四配位结构组成, 因此, 偏高岭石的 Al-O 层结构与 γ -Al₂O₃ 的结构非常相似。具有 γ -Al₂O₃ 的一些特性, 如多孔性、高比表面积、良好的吸附性, 并能与多种有机物形成较强的作用(Kwak *et al.*, 2007; Noguchi *et al.*,

收稿日期: 2009-07-08; 修订日期: 2009-08-13

基金项目: 长江科学院中央级公益性科研院所基本科研业务费(YWF0729/CL02, YWF0729/CL03)

作者简介: 许涛(1981-), 男, 博士研究生, 主要从事岩石矿物材料研究, E-mail: xtao2190@163.com; 通讯作者: 陈敬中(1946-), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: jzhchen@cug.edu.cn。

2008; Wu *et al.*, 2008)。目前报道的与有机物复合的层状硅酸盐矿物主要有蒙脱石(Ballav and Biswas, 2004; Pérez-Santano *et al.*, 2005; Boufatit *et al.*, 2008)、高岭石(Frost *et al.*, 2000; Kelleher *et al.*, 2002; Murakami *et al.*, 2004; Elbokl and Detellier, 2006)、蛭石(Komori *et al.*, 1999; Zhang *et al.*, 2008; Bouraada *et al.*, 2008)、水滑石(Vreysen and Maes, 2006)等。而用偏高岭石与有机物插层复合的文献未见报道。因此,本实验采用偏高岭石为矿物原料,成功制备了醋酸钾/偏高岭石插层复合材料,并通过粉晶X射线衍射(XRD)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)和透射电镜(TEM)对于醋酸钾/偏高岭石插层复合材料进行了表征与分析,探讨了该复合材料的插层机理。

1 实验

1.1 原料和样品制备

选用美国ENGELHARD公司的偏高岭石(metakaolinite)化学组成(质量分数)为SiO₂ 53.55%、Al₂O₃ 44.02%、Fe₂O₃ 0.45%、CaO 0.17%、K₂O 0.17%、Na₂O 0.26%、SO₃ 0.02%、P₂O₅ 0.46%、TiO₂ 0.83%、SrO 0.006%、ZrO₂ 0.029%。插层剂为醋酸钾(分析纯,上海实验试剂有限公司)。

称取4g偏高岭石和4g醋酸钾,置于研钵中。利用醋酸钾的吸潮性质,吸收空气中的水分,混合研磨1.5h。直到混合物呈糊状,再放入干燥箱中,于90℃下加热数小时。最后将样品用无水乙醇洗涤多次,烘干。

1.2 样品的表征

偏高岭石的化学组成在武汉理工大学测试中心Axiox advanced X射线荧光光谱仪上测得,测试条件:电压30~60kV,电流50~100mA。

样品的X射线粉晶衍射测试在中国地质大学(武汉)进行,仪器为X'pert PRO X射线衍射仪(荷兰),测试条件为Cu靶,管电压和管电流分别为40kV和40mA。

样品的红外光谱测试在中国地质大学(武汉)进行,仪器为美国Nicolet 170 SX型傅立叶变换红外光谱仪,实验采用KBr压片法制备样品。

样品的透射电镜测试在武汉理工大学测试中心进行,仪器型号为JEM-2100F STEM/EDS透射电镜,电压为200kV。

2 结果与讨论

2.1 XRD分析

XRD是用于分析层状矿物/有机物复合材料的一种重要的表征手段。通常在XRD谱图的小角度区域,如果有新的衍射峰出现,说明层状矿物的层间距被撑开。当层状矿物的特征峰消失时,表明层状矿物的片层呈无序状态或呈剥离状态(Jan *et al.*, 2005)。

图1为偏高岭石和醋酸钾/偏高岭石插层复合材料的XRD图谱,由图1可看出,在偏高岭石的衍射图谱中,在 $2\theta=20^\circ\sim 25^\circ$ 范围内出现了一个较大的宽峰,该宽峰可归于偏高岭石(110)($1\bar{1}1$)和(0 $\bar{2}1$)面的衍射峰宽化重叠的结果。另外,在 $2\theta=25.3^\circ$ 和 26.7° 处分别出现了一个衍射峰。前者较宽的衍射峰对应于偏高岭石(002)面。而对于 $2\theta=26.7^\circ$ 处的衍射峰,根据文献(Carmody *et al.*, 2005)报道,高岭石中普遍存在石英。其中 α -石英的主要特征峰在 $2\theta=26.6^\circ$ 处,因此,可推断在 $2\theta=26.7^\circ$ 处的尖锐峰为 α -石英的特征峰。在插层醋酸钾之后,插层复合材料的XRD谱有明显变化,原有的衍射峰几乎消失。这表明醋酸钾进入到偏高岭石层间,使偏高岭石的片层呈无序状态或呈剥离状态。

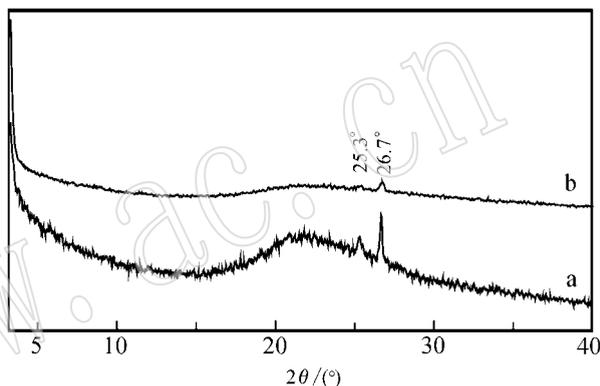


图1 偏高岭石(a)和插层复合材料(b)的XRD图谱
Fig. 1 XRD patterns of metakaolinite (a) and intercalated composites (b)

2.2 FTIR分析

图2为偏高岭石和插层复合材料的FTIR图谱。其中3434和1632 cm⁻¹处的振动峰分别为吸附水的伸缩振动和弯曲振动。在插层复合材料的红外光谱中,出现了4个新的振动峰,它们分别为2920、2850、1565和1436 cm⁻¹。其中,在2920和2850 cm⁻¹处的振动峰归于醋酸钾中甲基的振动。1565和1436 cm⁻¹处的振动峰归于醋酸钾中羧基的振动。根据该图的结果可知,插层复合材料尽管经过乙醇洗涤多次,但是仍然存在少量醋酸钾。因此,可推测醋酸钾进入偏高岭石层间,并与层间铝氧层形成了一定的作用力(Frost *et al.*, 1998),因此在洗涤时没有被洗掉。这一推测与XRD的分析结果相吻合。

2.3 TEM分析

图3为偏高岭石和插层复合材料的TEM图片。从图中可知,偏高岭石主要由大量的片层聚集体组成。当进行醋酸钾插层处理后,可明显发现偏高岭石片层被剥离,由2~4层结构层组成,其层间距约为20 nm(图3b所示)。另外,偏高岭石片层还呈现弯曲状,这表明醋酸钾插层到偏高岭石结构层间,导致偏高岭石结构片层的剥离和弯曲,这一结果与XRD的分析一致。

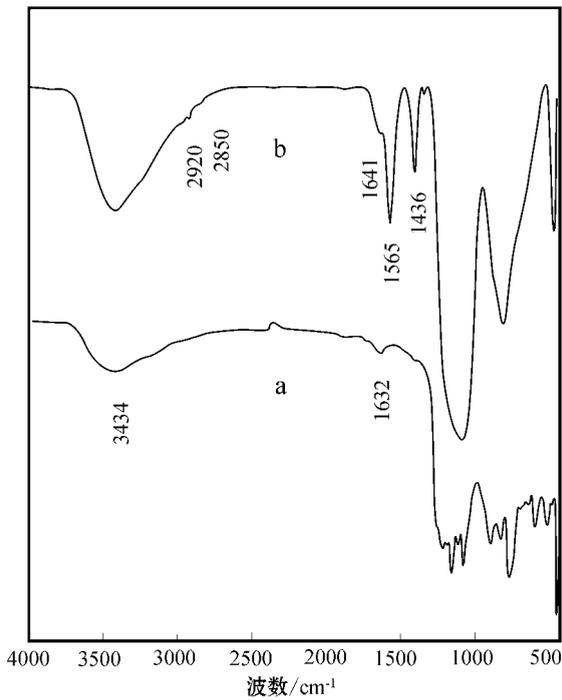


图 2 偏高岭石(a)和插层复合材料(b)的 FTIR 图谱
Fig. 2 FTIR spectra of metakaolinite (a) and intercalated composites (b)

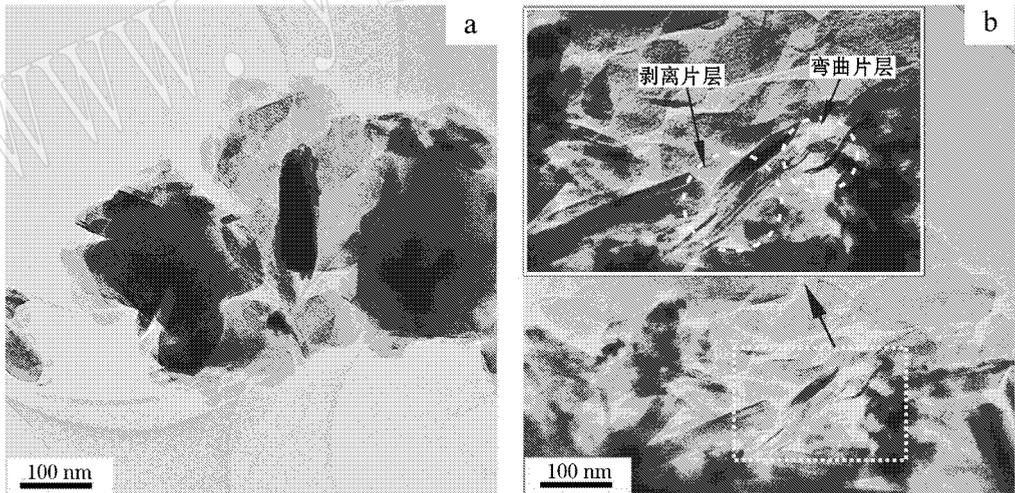


图 3 偏高岭石(a)和插层复合材料(b)的 TEM 图片
Fig. 3 TEM micrographs of metakaolinite (a) and intercalated composites (b)

醋酸钾的摩尔质量,可发现水分子的摩尔质量大于醋酸钾(2.6/18 > 2.9/98)。因此,在插层复合材料中,水分子与醋酸根及钾离子形成配位化合物存在于层间。而且水分子通过配位键的方式,连接到铝氧层上。从而使醋酸根通过水分子的桥接而连接在铝氧层上。对于钾离子水合物,为了保持电中性,钾离子水合物位于带负电的硅氧层附近。其结构示意图见图 4 所示。

2.4 醋酸钾插层偏高岭石机理分析

根据上述测试结果可知,醋酸钾进入偏高岭石层间,并与偏高岭石的铝氧层通过一定的作用相结合,形成新的层间结构。

对于醋酸钾插层偏高岭石的机理,没有文献报道,只有关于醋酸钾插层高岭石的结构分析。一种模型是:水分子先与高岭石内表面羟基以氢键形式结合,醋酸根离子再与水分子配位结合。另一种模型为:醋酸根离子直接与高岭石内表面羟基以氢键形式结合(Frost *et al.*, 1998)。因此,结合文献的报道和本实验的结果,对醋酸钾插层偏高岭石的机理进行推测:由于醋酸钾具有吸潮特性,可与水形成半流动态的水合物,其分子形式为 $[\text{CH}_3\text{COO}^- \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ 和 $[\text{K}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ 。在研磨的作用下,偏高岭石片层一端翘起,醋酸钾的水合物通过研磨的作用,进入偏高岭石层间,并将偏高岭石片层撑开。由于偏高岭石中铝氧层的结构与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的结构非常相似,具有高比表面积和良好的吸附性。因此,偏高岭石中铝氧层会以配位键的形式与醋酸钾的水合物连接。当样品经热处理时,进入偏高岭石层间的水被不断地挥发出去,且在挥发的过程中,水对偏高岭石片层起到撑开的作用。最终,醋酸钾水合物的插层作用和水挥发作用导致偏高岭石片层被撑开、剥离。

这时会有一个问题出现:水是否全部被排出?通过热重分析表明,插层复合材料中仍然存在水分子,其失重为 2.6%,醋酸钾的失重为 2.9%。比较插层复合物中水分子和

3 结论

通过机械研磨的方法,成功地制备了醋酸钾/偏高岭石插层复合材料。推测其插层机理和结构模型为:首先醋酸钾与水分子形成配位化合物。然后通过研磨作用进入到偏高岭石

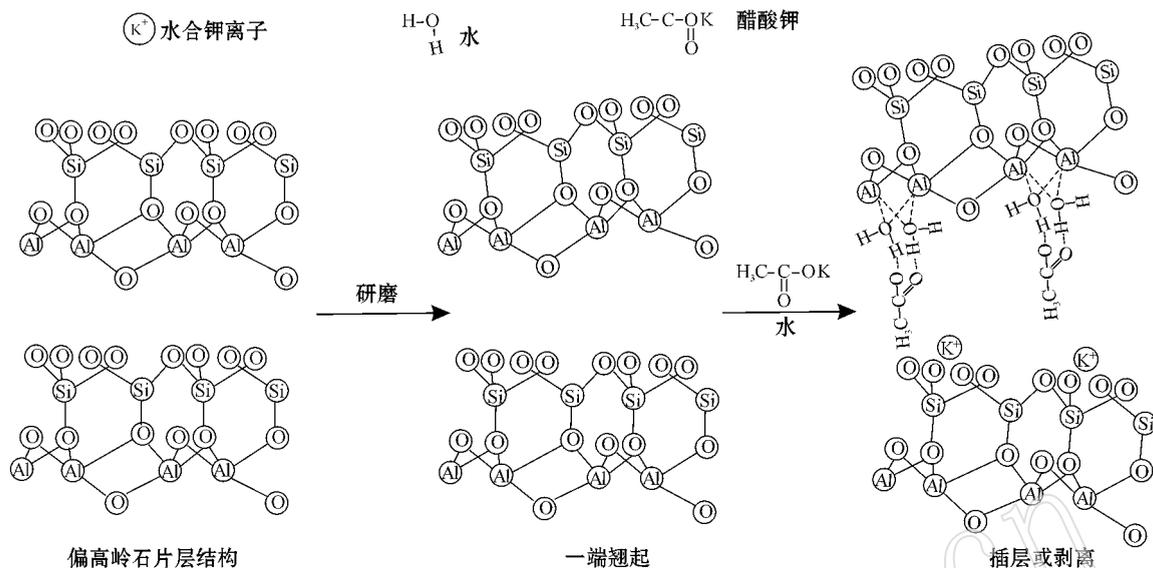


图 4 醋酸钾插层偏高岭石机理模型图

Fig. 4 Schema of the possible mechanism for potassium acetate/metakaolinite intercalated composites

层间,并将偏高岭石片层撑开。当进行热处理时,水的挥发也会对偏高岭石片层起到撑开作用。从而导致偏高岭石被撑开、剥离。在插层复合材料中,醋酸根通过水分子桥接而连接在铝氧层上,钾离子水合物为保持电中性,位于带负电的硅氧层附近。

References

- Ballav N and Biswas M. 2004. A conducting nanocomposite via intercalative polymerisation of thiophene in montmorillonite clay[J]. *Synthetic Metals*, 142 : 309~315.
- Boufatit M, Ait-Amar H and Whinnie W R M. 2008. Development of an algerian material montmorillonite clay-Intercalation with selective long chain alkylammonium cations (Octadecyltrimethylammonium, Cetylpyridium and Tetrabutylammonium) and with tellerium complexes[J]. *Desalination*, 223 : 366~374.
- Bouraada M, Lafjah M, Ouali M S, *et al.* 2008. Basic dye removal from aqueous solutions by dodecylsulfate and dodecyl benzene sulfonate-intercalated hydrotalcite[J]. *Journal of Hazard Materials*, 153 : 911~918.
- Carmody O, Kristóf J, Frost R L, *et al.* 2005. A spectroscopic study of mechanochemically activated kaolinite with the aid of chemometrics [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 287 : 43~56.
- Elbokl T A and Detellier C. 2006. Aluminosilicate nanohybrid materials. Intercalation of polystyrene in kaolinite [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67 : 950~955.
- Frost R L, Kristóf J, Horvath E, *et al.* 2000. Effect of water on the formamide-intercalation of kaolinite[J]. *Spectrochimica Acta, Part A*, 56 : 1 711~1 729.
- Frost R L, Kristóf J, Paroz G N, *et al.* 1998. The role of water in the intercalation of kaolinite with potassium acetate[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 204 : 227~236.
- Frost R L, Makó É, Kristóf J, *et al.* 2002. Modification of kaolinite surfaces through mechanochemical treatment-a mid-IR and near-IR spectroscopic study[J]. *Spectrochimica Acta, Part A*, 58 : 2 849~2 859.
- Jan I N, Lee T M, Chiou K C, *et al.* 2005. Comparisons of physical properties of intercalated and exfoliated clay/epoxy nanocomposites [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44 : 2 086~2 090.
- Kelleher B P, Sutton D and O'Dwyer T F. 2002. The effect of kaolinite intercalation on the structural arrangements of N-methylformamide and 1-Methyl-2-pyrrolidone[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 255 : 219~224.
- Komori Y, Sugahara Y and Kuroda K. 1999. Intercalation of alkylamines and water into kaolinite with methanol kaolinite as an intermediate[J]. *Applied Clay Science*, 15 : 241~252.
- Kwak J H, Hu J Z, Kim D H, *et al.* 2007. Penta-coordinated Al³⁺ ions as preferential nucleation sites for BaO on γ -Al₂O₃: An ultra-high-magnetic field ²⁷Al MAS NMR study[J]. *Journal of Catalysis*, 251 : 189~194.
- MacKenzie K J D, Komphanchai S and Vagana R. 2008. Formation of inorganic polymers (geopolymers) from 2 : 1 layer lattice aluminosilicates[J]. *Journal of the European Ceramics Society*, 28 : 177~181.
- Murakami J, Itagaki T and Kuroda K. 2004. Synthesis of kaolinite-organic nanohybrids with butanediol[J]. *Solid State Ionics*, 172 : 279~282.
- Noguchi T, Matsui K, Islam N M, *et al.* 2008. Rapid synthesis of γ -Al₂O₃ nanoparticles in supercritical water by continuous hydrothermal

- flow reaction system[J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 46:128~136.
- Pérez-Santano A, Trujillano R, Belver C, *et al.* 2005. Effect of the intercalation conditions of a montmorillonite with octadecylamine[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284:239~244.
- Sabu K R, Sukumar R, Rekha R, *et al.* 1999. A comparative study on H_2SO_4 , HNO_3 and $HClO_4$ treated metakaolinite of a natural kaolinite as Friedel-Crafts alkylation catalysts[J]. *Catalysis Today*, 49:321~326.
- Schmücker M and MacKenzie K J D. 2005. Microstructure of sodium polysialate siloxo geopolymer[J]. *Ceramics International*, 31:433~437.
- Vaia R A, Price G, Ruth P N, *et al.* 1999. Polymer/layered silicate nanocomposites as high performance ablative materials[J]. *Applied Clay Science*, 15:67~92.
- Vreysen S and Maes A. 2006. Influence of pH on the aluminum speciation in freeze-dried poly(hydroxo aluminum) intercalated bentonites[J]. *Applied Clay Science*, 33:260~268.
- Wang S, Vaia R A, Giannelis E P, *et al.* 1996. Dynamics in a poly(ethylene oxide)-based nanocomposite polymer electrolyte probed by solid state NMR[J]. *Solid State Ionics*, 86~88:547~557.
- Wu X Y, Wang D B, Hu Z S, *et al.* 2008. Synthesis of γ - $AlOOH$ (γ - Al_2O_3) self-encapsulated and hollow architectures[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 109:560~564.
- Zhang Y, Han W, Li Q Y, *et al.* 2008. Characterization of vermiculite modified by maleic anhydride[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 31(6):850~853.

· 简讯 ·

第 20 届国际矿物学大会将于 2010 年 8 月在匈牙利布达佩斯召开

第 20 届国际矿物学大会(IMA2010)将于 2010 年 8 月 21 日至 27 日在匈牙利首都美丽的布达佩斯召开。自 1959 年首届国际矿物学大会以来, 现代矿物学发展走过了整整 50 个年头, 这次大会将是国际矿物学界的 50 年庆典, 两代矿物学家将欢聚一堂, 充分交流、探讨、展望矿物学的辉煌历史、最新成果及灿烂明天。

矿物学发展已经取得了长足的进步, 现代矿物学已发展成为研究内容广泛、学科分支众多并与行星科学、生物学、材料及环境科学等许多学科高度交叉渗透的综合性的矿物科学。有关固体物质体系的研究和应用都需要矿物学者的理论和技能。这些固体物质, 无论成因来源, 是天然的、环境造就的、与生命有关的或是人造的, 也不管尺度如何, 是大气、人体中的纳米微粒或是大陆板块地质体中的矿物, 其行为、性质、相互作用、用途、价值以及危害性, 都取决于其整体及表面的化学成分和结构及其构造特征等。

会议将在坐落于多瑙河畔著名的匈牙利罗兰大学新校园内举行。本届会议主题是“纽带和桥梁: 矿物科学及其应用”。IMA2010 期待来自各大洲、各种学科背景的与矿物科学研究有关的老中青研究者参加。会议文集欢迎与矿物科学及其应用有关的所有研究和教育领域, 包括艺术和其他社会科学领域的文章。

八月的喀尔巴阡盆地气候宜人, 适于野外考察和文化观光。会议主办方安排了 30 条 1~5 天行程不等的野外考察和观光路线, 包括匈牙利及其周边国家的主要城市、历史矿山和典型矿物产地。

受中国矿物岩石地球化学学会邀请, 第 20 届国际矿物学大会组委会主席、匈牙利罗兰大学 Tamas Weiszbürg 教授, 于 2009 年 9 月 12 日~19 日专程来华访问, 先后在北京大学、中国地质大学(北京)、中国地质科学院、中国科学院广州地球化学研究所和南京大学, 做了题为“Budapest, Hungary IMA2010 GM: Hungary, Europe is waiting for the Chinese mineralogists, petrologists, geochemist, clay scientists!”的宣讲报告和其他学术报告, 表示热诚欢迎广大中国矿物学、岩石学和地球化学等领域中工作者积极参加 IMA2010。

会议注册费为 250 欧元。早注册的学生、青年学者、退休学者以及来自拉丁美洲、亚洲和非洲活跃的研究者可能获得经费资助。具体申请办法以及网上在线和其他方式注册、摘要提交、地质考察路线登记等的截止日期等, 请登录 <http://www.ima2010.hu> 查询。