

龙岩高岭土矿物学特征及插层复合物的制备

张敬阳, 叶玲

(华侨大学材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 通过化学成分分析、岩矿鉴定、扫描电镜、X射线衍射、红外光谱和差热-热重曲线观察和分析测试,对龙岩高岭土的矿物学特征进行了研究。结果表明,龙岩高岭土矿物组成简单,主要由高岭石组成,有害成分铁和钛含量很低,自然白度83%~92%,质量好,但高岭石结晶程度不高,Hinckley指数0.42,属较无序高岭石。在此基础上,用醋酸钾对高岭石进行插层,研究插层对高岭石微结构的影响。XRD分析显示,高岭石与醋酸钾作用后, d_{001} 值由原来的0.7223 nm增至1.3929 nm,表明醋酸根已插入高岭石层间,并使高岭石的层间距被撑大,插层率可达90%以上。红外分析也证实,醋酸根和水一起插入高岭石层间,高岭石与醋酸根之间已形成多种形式和强度的氢键,而且内羟基也受到一定程度的扰动,说明水和醋酸根插入高岭石层间,与高岭石有较强的键合作用。

关键词: 高岭土, 矿物学特征, 高岭石-醋酸钾, 插层, 龙岩

中图分类号: P578.964; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2011)02-0307-06

Mineralogical characteristics and intercalation composite preparation of kaolin from Longyan

ZHANG Jing-yang and YE Ling

(College of Material Science & Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: This paper studied the mineralogical characteristics of kaolin from Longyan by means of chemical analysis, mineral examination, SEM, XRD, IR and DTA-TG. It is shown that the content of Al_2O_3 and SiO_2 is very close to the theoretical value, with tiny content of Fe and Ti. The content of K_2O is higher because of residual mica. The results also show that Longyan kaolin is made up of kaolinite with minor mica and a very small amount of quartz, and its natural whiteness varies from 83% to 92%. The SEM photographs of Longyan kaolin show clear layer structure 0.1~5 μm in size, and a small amount of rod-shaped kaolinite. The laser particle size analyzer measurement results of Longyan kaolinite shows that 83.2% particles are between 1.00 and 5.00 μm in size, with an average of 3.16 μm . The main bands of XRD pattern of Longyan kaolinite are 1.004 nm, 0.722 nm, 0.447 nm, 0.359 nm, 0.335 nm, 0.257 nm, 0.250 nm and 0.235 nm. A comparison with the standard spectrum shows that kaolin is the main mineral component of Longyan kaolin. The 1.004 nm band is attributed to halloysite or mica. Combined with SEM results, these data indicate that Longyan kaolinite contains small amounts of halloysite, and the 0.335 nm band is attributed to quartz. Its lower crystallinity index (HI = 0.42) suggests that Longyan kaolinite is a relatively disordered kaolinite. FT-IR spectra imply that the functional groups of kaolinite layer structure remain perfect, but the intensity of 3695.39 cm^{-1} band (inner surface hydroxyl stretching vibration) is 1.10 times that of 3620.26 cm^{-1} band (inner hydroxyl stretching vibration), which indicates that the crystallinity of Longyan kaolinite is relatively low. TG results show that the weight loss at 100

收稿日期: 2010-08-11; 修订日期: 2010-09-15

基金项目: 福建省自然科学基金计划资助项目(D0710018, D0810018)

作者简介: 张敬阳(1968-), 男, 汉族, 硕士, 副研究员, 主要从事无机非金属材料的研究, E-mail: jyzhang@hqu.edu.cn

~800°C is 11.33%, almost equal to the theoretical water content (10.8%). This also proves that the content of impurities of Longyan kaolinite is tiny. In the present experiments, the Kln-KAc intercalates were investigated to study the relationship between the microstructure and the intercalation. XRD data show that potassium acetate could directly insert between the inner layers of kaolinite. As a result, the c-axis spacing (d_{001}) of Kln-KAc intercalation composite increased from 0.722 3 nm to 1.392 9 nm of kaolinite, and the intercalation rate could reach over 90%. There were four new bands, 1 605.22 cm^{-1} , 1 566.33 cm^{-1} , 1 416.57 cm^{-1} and 1 344.99 cm^{-1} , on the FT-IR spectrum of Kln-KAc, which indicated that potassium acetate inserted the inner layers of kaolinite. IR analysis showed that the band of inner surface hydroxyl and inner hydroxyl stretching vibration became greatly weaker, and moved towards low wavelength. Synchronously, the appearance of the band at 3 604.68 cm^{-1} was corresponding to the hydrogen bond formed between acetate ions and the inner surface hydroxyl of kaolinite. DTA curves of Kln-KAc indicate the endothermic peak was at 562.05°C, which was attributed to the fact that dehydroxylation became obviously weaker. These data indicated that the microstructure of hydroxyl was destroyed to a certain extent because of the insert of acetate ions. These results indicate that acetate ions insert between the inner layers of kaolinite under the participation of water, and different intensities and types of hydrogen bonds exist between acetate ions and the inner surface hydroxyl of kaolinite.

Key words: kaolin; mineralogical characteristics; Kln-KAc, intercalation; Longyan

高岭石是一种重要的非金属矿物,以高岭石为主要成分的高岭土也是我国的优势矿产资源。因具有良好的可塑性、烧结性、电绝缘性、较高的耐火度、化学稳定性等性质,高岭石广泛应用于陶瓷、建筑材料、橡胶、塑料、涂料、日用化工产品的填料以及合成沸石分子筛等。近年来,在插层材料、层柱分子筛、地聚物材料等新型功能材料方面的研究也取得了较大的进展。福建龙岩高岭土储量大,质量好,目前主要用作建筑陶瓷、日用陶瓷原料,少量应用于油漆、涂料和特种陶瓷等方面。本文主要研究了龙岩高岭土矿物学特征和醋酸钾插层对高岭土微结构的影响。

1 矿物学特征

1.1 化学成分特征

实验用高岭土为块状构造,外观灰白色,具蜡状光泽,手触具滑感,自然白度 83%~92%。由表 1 可以看出,与理论值相比,龙岩高岭土化学组成中

Al_2O_3 的含量降低了,这是因为 Mg、Fe、Ti 等代替了八面体配位中的 Al, Si 的含量相对有增加,是由于少量杂质如石英所致。但总的来看, Al_2O_3 和 SiO_2 的含量已十分接近理论值,有害成分铁和钛含量很低。 K_2O 的含量较高,应是残留的白云母所引起的。

1.2 矿物成分特征

经镜下鉴定,龙岩高岭土矿物成分主要为高岭石,含少量白云母和极少量石英。由冷晴采用 Hitachi S-3500N 扫描电子显微镜观察用虹吸法提取的高岭石,可见明显的层状结构,高岭石呈片状及棒状,以片状为主,为片状集合体,成鳞片状、书册状堆垛在一起,片径主要在 0.1~5 μm 左右(图 1、图 2)。激光粒度仪检测显示 1.00~5.00 μm 颗粒占 83.2%,平均粒径为 3.16 μm 。

高岭土粉体样品的 XRD 测试是由赵煌采用德国 BRUKER 公司的 D8 ADVANCE X 射线粉末衍射仪进行的,测定条件:Cu 靶,管压 40 kV,管流 40 mA,测定范围为 $2^\circ\sim 45^\circ(2\theta)$,扫描速度为 $3^\circ/\text{min}$ 。

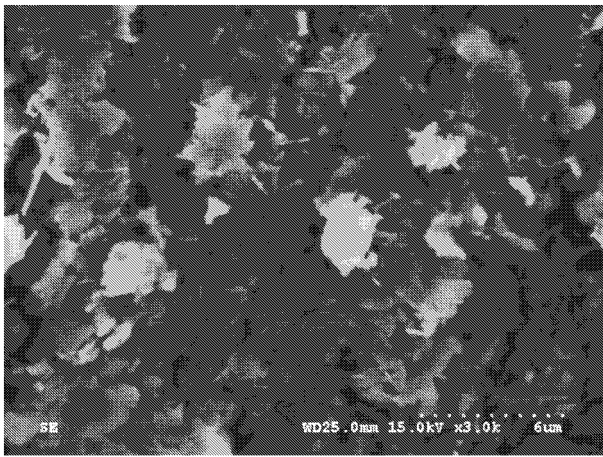
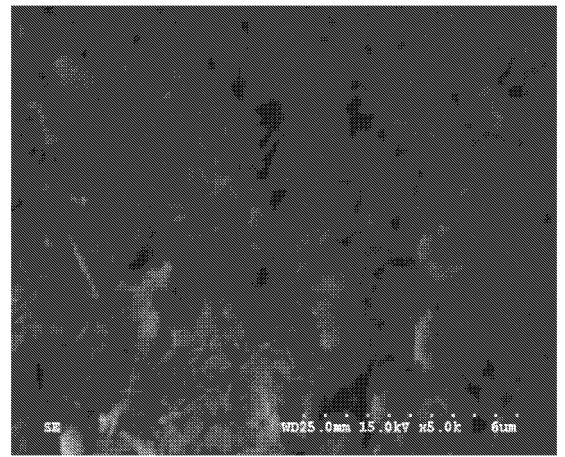
表 1 龙岩高岭土的化学成分

$w_B/\%$

Table 1 Chemical composition of Longyan kaolin

组成	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	TiO_2	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	灼减
含量	49.18	36.61	0.26	0.078	0.02	0.01	0.17	0.80	0.04	1.58	11.252
理论值	48.0	41.2									10.8

测试者 洪掌珠。

图 1 高岭石扫描电镜照片 ($\times 3.0 K$)Fig. 1 SEM of kaolinit($\times 3.0 K$)图 2 高岭石扫描电镜照片 ($\times 5.0 K$)Fig. 2 SEM of kaolinit($\times 5.0 K$)

由测试结果可知,高岭土粉体样品的主要 XRD 谱线有 1.004、0.722、0.447、0.359、0.335、0.257、0.250 和 0.235 nm(图 3)等。将其与高岭石的标准图谱对照可知,此种高岭土基本由高岭石组成,但多了 1.004 nm 这条粉晶谱线。结合 XRD 标准谱图和 SEM 图像,可以判断龙岩高岭土中含有少量埃洛石,当然这条谱线也可能是所含少量云母引起的。0.335 nm 是石英的特征峰,表明龙岩高岭土中含有少量石英。在 $19^\circ \sim 25^\circ (2\theta)$ 之间 (-110) 衍射峰 (0.447 nm) 较强, (111) 衍射峰 (0.420 nm) 较弱,而 (020) 衍射峰基本上被简并, Hinckley 指数为 0.42, 表明龙岩高岭石结晶度不高,属较无序高岭石。

1.3 红外光谱特征

高岭石的红外光谱测试由林建明采用粉末固体 KBr 压片法在美国 Nicolet Magna 的 Nicolet Magna-IR 750G 傅立叶红外光谱仪上进行,分辨率为 4 cm^{-1} ,记录范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。由测试结果(图 4)可知,高岭石的红外光谱主要包括 OH、Si—O 和 Al—O(OH) 的振动。

高频区为高岭羟基伸缩振动区,出现 4 个 OH 振动峰,前 3 个振动峰归属于内表面羟基的振动,其中 3695.39 cm^{-1} 归属于内表面羟基的伸缩振动峰,另两个峰较弱,是内表面羟基的变形振动峰; 3620.26 cm^{-1} 归属于内羟基的伸缩振动峰。 3695.93 cm^{-1} 峰的强度仅为 3620.26 cm^{-1} 峰的强度的 1.10 倍,反映高岭石结构单元层的八面体层底面羟基基团结构比较完善,但结晶度不高。

中低频区,在 1000 cm^{-1} 左右内出现两个 Si—O 键伸缩振动峰 1032.11 cm^{-1} 和 1008.36 cm^{-1} ; 912.54

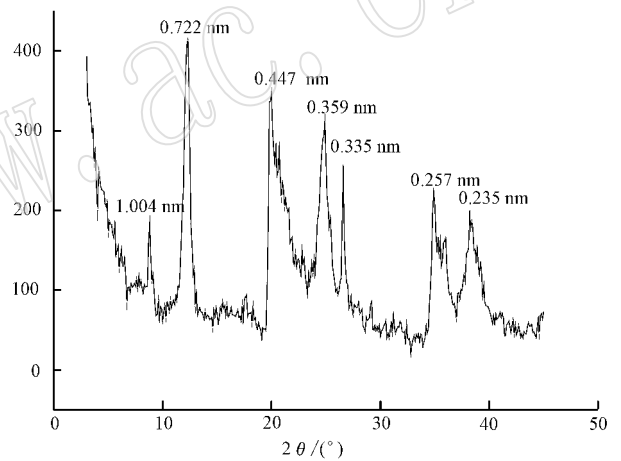


图 3 高岭土样品的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of kaolin

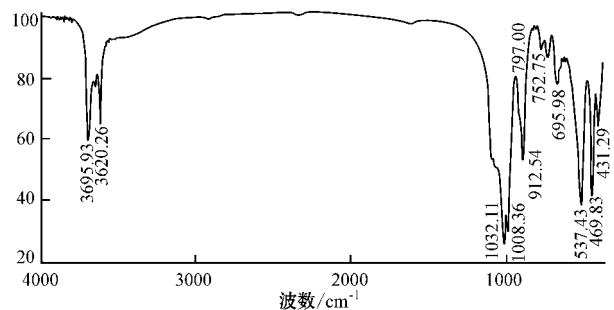
图 4 高岭石红外光谱图 ($4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$)

Fig. 4 IR spectra of kaolinite

cm^{-1} 峰是 Al—O(OH) 的弯曲振动引起的;由于 Si—O—Al 振动,在 $690 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 区间出现 797.00、

752.75 和 695.98 cm^{-1} 3 个吸收峰;此外, Si—O 的弯曲振动引起了 537.43、469.83 和 431.29 cm^{-1} 3 个吸收峰;在 800~400 cm^{-1} 区间内出现的这 6 个峰, 强度大, 峰形尖锐, 分峰明显, 也说明高岭石 TO 型层状结构的基本基团比较完整。

1.4 热稳定性

差热-热重特征反映高岭石中水的类型、含水量和结构特征, 由侯丽萍采用 CRY-Z(P) 高温差热分析仪进行差热-热重分析, N_2 气氛, 升温速率 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。图 5 为龙岩高岭石的图谱, 显示了以下特征:

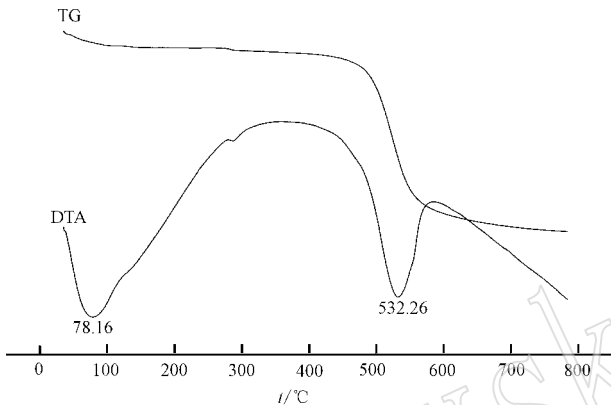


图 5 高岭石的差热-热重曲线

Fig. 5 DTA-TG curves of kaolinite

(1) 从 DTA 曲线看, 78 $^\circ\text{C}$ 左右有一明显的吸热谷, 脱除大部分表面吸附水, 继续升温, 脱除层间水; 532.26 $^\circ\text{C}$ 有一吸热谷, 为高岭石脱羟基所致; 明显的脱羟基作用从 440 $^\circ\text{C}$ 开始, 到 532.26 $^\circ\text{C}$ 最强, 到 600 $^\circ\text{C}$ 左右已几乎完全脱去结构水, 而转化为偏高岭石。

(2) 从 TG 曲线分析, 高岭石样品的总失重率约为 12.10%, 而从 100 $^\circ\text{C}$ 到 800 $^\circ\text{C}$ 区间样品的失重率为 11.33%, 与高岭石的理论含水量 10.8% 很接近, 说明龙岩高岭石杂质很少, 质量较高。

2 高岭石-醋酸钾插层复合物的制备

高岭石层间作用力较强, 不含可交换性阳离子, 无膨胀性, 较难与有机化合物发生插层反应, 只有一些极性较强的小分子有机化合物, 如二甲基亚砜、乙酰胺、醋酸钾和甲酰胺等, 可以直接插入到高岭石层间, 将高岭石层间撑开 (Frost *et al.*, 1998; 瞿金蓉等, 2003; 陈洁渝等, 2004; 厦华等, 2006; 陈树恒等,

2008; 许涛等, 2009)。本文采用醋酸钾对高岭石进行插层并研究高岭石微结构的变化。

2.1 主要材料

高岭土(福建龙岩)经超细粉碎后烘干备用; 醋酸钾(分析纯, 西陇化工); 无水乙醇(分析纯, 西陇化工)。

2.2 插层复合物的制备

将高岭土 10 g 分散于醋酸钾饱和溶液 60 mL 中, 搅拌 30 min 后放置 4 d, 用无水乙醇洗涤过滤烘干后, 将固体在 80 $^\circ\text{C}$ 下烘干 24 h。

2.3 结果与分析

2.3.1 XRD 分析

由图 6 可知, 高岭石与醋酸钾作用后, 高岭石原衍射峰强度大大降低, d_{001} 值由原来的 0.7223 nm 增至 1.3929 nm, 表明醋酸根已插入高岭石, 并使高岭石的层间距被撑大。从国内外对高岭石-醋酸钾插层复合物所做的研究 (Frost *et al.*, 1998; 瞿金蓉等, 2003; 陈洁渝等, 2004; 厦华等, 2006; 陈树恒等, 2008; 许涛等, 2009) 来看, 1.3929 nm 处峰应为醋酸根和水插入高岭石层间所形成的衍射峰。复合物在 1.1600 nm 处也出现强度很大的衍射峰, 它是残留醋酸钾吸附在高岭石表面所致, 但相比醋酸钾的峰有所偏移。复合物中残留未膨胀高岭石的 d_{001} 值由 0.7223 nm 减至 0.6988 nm, 这是因为层状结构的高岭石在一端被撑大的同时, 另一端就会相应地被挤小。用公式 $I.R. = I_c / (I_c + I_k) \times 100\%$, 可算得

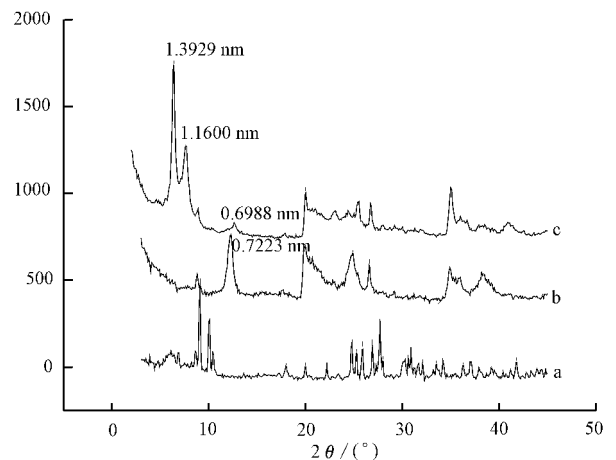


图 6 插层样品的 XRD 图

Fig. 6 XRD patterns of intercalation samples

a—醋酸钾原样; b—高岭石原样; c—高岭石-醋酸钾插层复合物

a—KAc; b—Kln; c—Kln-KAc

复合物的插层率可达 90% 以上(式中 I_c 是插层复合物 1.392 9 nm 衍射峰强度, I_k 是插层复合物中残留未膨胀高岭石 0.698 8 nm 衍射峰强度)。

2.3.2 IR 分析

高岭石-醋酸钾插层复合物的 IR 谱图如图 7。由图可看出, 3 694.59 cm^{-1} 处的内表面羟基峰和 3 619.16 cm^{-1} 处的内羟基峰稍微向低波数移动且强度大幅度减弱, 内表面羟基的两个变形振动峰更微弱, 与原样不同的是 3 619.16 cm^{-1} 峰的强度大于 3 694.59 cm^{-1} 峰。表明醋酸根插入高岭石中与内表面羟基形成氢键, 在 3 604.68 cm^{-1} 处有 1 个新的小峰, 这应该是醋酸根与内表面羟基形成的氢键的振动峰。推测醋酸根可能在高岭石内羟基位置处也形成了氢键, 也可能是 H^+ 插入高岭石的复三方孔洞里对内羟基造成了扰动, 其微观机理有待进一步研究。在 3 500~2 500 cm^{-1} 之间出现 1 个很宽的谱带, 这主要是水与醋酸钾一起插入层间, 水含量增加而引起的。

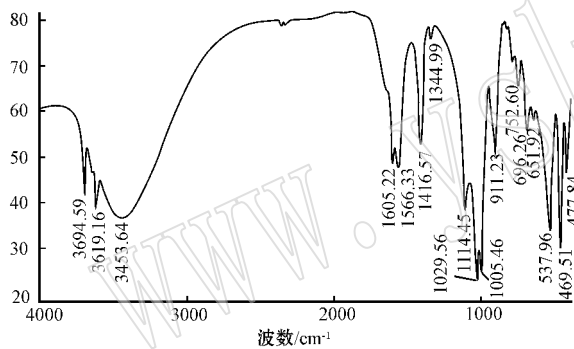


图 7 高岭石-醋酸钾插层复合物的 IR 谱图
(4 000~400 cm^{-1}) 图

Fig. 7 IR spectra of kaolinite-KAc

谱图中新增了 4 个峰, 在 1 605.22 cm^{-1} 、1 566.33 cm^{-1} 和 1 416.57 cm^{-1} 处有 3 个较强的峰, 1 344.99 cm^{-1} 处的峰则较弱。1 605.22 cm^{-1} 和 1 566.33 cm^{-1} 处为 CH_3COO^- 的反对称伸缩振动峰, 1 416.57 cm^{-1} 处为 CH_3COO^- 对称伸缩振动峰。而 1 344.99 cm^{-1} 处为 C—O 振动和 O—H 的面内变形的振动耦合的结果。这 4 个特征峰的存在说明复合物层间有醋酸根存在。

在 400~1 100 cm^{-1} 之间的峰的强度比原高岭土在此范围内相对应的峰的强度有不同程度的减弱。这是由于水和醋酸根插入高岭土层间后, 羟基位置处氢键的形成使一些键, 特别是单纯的 Si—O 键和 Al—O 键数目减少, 电子对位置发生偏移, 影响了其

峰的强度。

以上分析表明, 在高岭石与醋酸根之间已形成多种形式和强度的氢键, 而且内羟基也受到一定程度的扰动, 说明醋酸根在水的参与下插入高岭土层间, 与高岭石有较强的键合作用。

2.3.3 热分析

高岭石-醋酸钾插层复合物的热分析(图 8)表明, 92.6 $^{\circ}\text{C}$ 的吸热峰伴随着失重, 是释放了插层复合物的层间水所引起的。309.56 $^{\circ}\text{C}$ 的吸热峰为醋酸钾的熔化。360 $^{\circ}\text{C}$ ~450 $^{\circ}\text{C}$ 之间的曲线比较复杂, 是高岭石脱羟基的吸热反应与醋酸钾燃烧的放热反应叠加在一起, 强放热峰伴随着失重说明醋酸钾的燃烧很强烈, 发生在 424.37 $^{\circ}\text{C}$ 。562.05 $^{\circ}\text{C}$ 的吸热峰是插层复合物的脱羟基作用, 明显比原高岭石的脱羟基作用弱, 说明由于醋酸根的插入, 一定程度上破坏了原来的羟基结构。

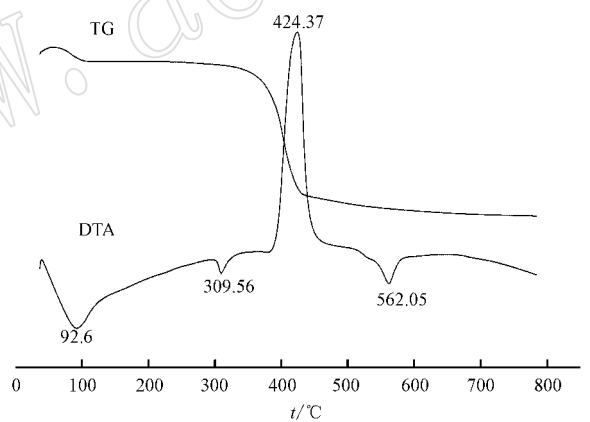


图 8 高岭石-醋酸钾插层复合物的差热-热重曲线

Fig. 8 DTA-TG curves of kaolinite-KAc

3 结论

(1) 龙岩高岭土矿物组成简单, 主要由高岭石组成, 有害成分铁和钛含量很低, 质量好。但高岭石结晶程度不高, 属较无序高岭石。

(2) 高岭石与醋酸钾作用后, d_{001} 值由原来的 0.722 3 nm 增至 1.392 9 nm, 表明醋酸根已插入高岭土层间, 并使高岭石的层间距被撑大, 插层率可达 90% 以上。

(3) 红外分析证实, 醋酸根和水一起插入高岭土层间。高岭石与醋酸根之间已形成多种形式和强度的氢键, 而且内羟基也受到一定程度的扰动, 说明水

和醋酸根插入高岭石层间,与高岭石有较强的键合作用。

References

- Chen Jieyu and Yan Chunjie. 2004. Preparation of coal series kaolinite-potassium acetate intercalation complex and its significance [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources , 4 : 16 ~ 20 (in Chinese with English abstract).
- Chen Shuheng , Wang Linjiang , Xie Xiangli , *et al.* 2008. Effect of microstructure on the intercalation of kaolinite I -IR spectra study of characteristic bands [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society , 27 (2): 269 ~ 275 (in Chinese with English abstract).
- Frost R L , Kristof J , Paroz G N , *et al.* 1998. Modification of kaolinite hydroxyl surface through intercalation with potassium acetate under pressure [J]. Journal of Colloid and Interface Science , 208 : 478 ~ 486.
- Qu Jinrong , Hu Ming 'an , Chen Jingzhong , *et al.* 2003. The reaction and orientation of in the kaolinite-potassium acetate intercalate [J]. J. Mineral Petrol. , 23 (4): 50 ~ 53 (in Chinese with English abstract).
- Xia Hua , Wang Fangzheng and Li XueQiang. 2006. Preparation and

characterization of kaolinite-potassium acetate intercalation complex [J]. Journal of Harbin Institute of Technology , 38 (1): 126 ~ 128 (in Chinese with English abstract).

- Xu Tao , Han Wei , Chen Jingzhong , *et al.* 2009. Preparation and possible mechanism of potassium acetate/metakaolinite intercalation composite [J]. Acta Petrologica et Mineralogica , 28 (6): 670 ~ 674 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈洁渝,严春杰. 2004. 煤系高岭土/醋酸钾插层复合物制备及意义 [J]. 矿产保护与利用, 4 : 16 ~ 20.
- 陈树恒,王林江,谢襄漓,等. 2008. 微结构特征对高岭石插层反应的影响 I -特征基团红外吸收光谱研究 [J]. 硅酸盐通报, 27 (2): 269 ~ 275.
- 瞿金蓉,胡明安,陈敬中,等. 2003. 插层高岭石层间醋酸钾的作用和取向 [J]. 矿物岩石, 23 (4): 50 ~ 53.
- 厦华,王方正,李学强. 2006. 高岭石-醋酸钾插层复合物的制备与表征 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 38 (1): 126 ~ 128.
- 许涛,韩炜,陈敬中,等. 2009. 醋酸钾/偏高岭石插层复合材料的制备及机理研究 [J]. 岩石矿物学杂志, 28 (6): 670 ~ 674.