

# 微波辅助化学反应制备纳米高岭石

费进波, 田熙科, 杨超, 罗东岳, 裴芳, 罗红玉, 皮振邦

(中国地质大学 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074)

**摘要:** 为提高高岭石比表面积、孔隙率和吸附容量, 利用微波辅助化学反应制备了尿素-高岭石复合物, 进一步微波辐射使层状高岭石完全剥离并粉碎, 经分散后得到了纳米高岭石。利用傅立叶红外光谱仪 (FT-IR)、X射线粉晶衍射仪 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 进行了过程中样品结构、形貌和尺寸方面的表征。结果表明: 同等条件下, 通过微波辅助剥离并粉碎层状高岭石, 时间只需 30 min, 约为单一球磨的 1/20, 分散后的纳米高岭石平均粒径约为 150 nm。

**关键词:** 纳米高岭石; 尿素; 微波反应; 插层

中图分类号: P578.964; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2006)04-0335-03

## Preparation of nano-kaolinite by microwave-assisted chemical reaction

FEI Jin-bo, TIAN Xi-ke, YANG Chao, LUO Dong-yue, PEI Fang, LUO Hong-yu and PI Zhen-bang  
(Faculty of Material Science and Chemical Engineering, China University of Geoscience, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** In order to enhance the surface area, hole density and adsorption quantity of kaolinite, the authors carried out dispersion treatment of the sheet-like kaolinite after delamination and shattering based on the preparation of urea-kaolinite complex by microwave chemical reaction under further radiation. As a result, nano-kaolinite was obtained. The structures of the samples under processing were studied by Fourier transformation infrared spectrometry (FT-IR) and X-ray diffraction (XRD). The morphologies and sizes of the samples were examined by scanning electronic microscopy (SEM) and transmission electronic microscopy (TEM). The results show that, under the same condition, the time spent on delamination under microwave assistance is only 1/20 of the time spent on the single mechanical method, and that the average size of the nano kaolinite is 150 nm.

**Key words:** nano-kaolinite; urea; microwave chemical reaction; intercalation

高岭石的结构是由一层硅氧四面体和一层铝氧八面体通过共同的氧相互连接形成晶层单元。相邻单位晶层之间由羟基层和氧原子层相接, 晶层之间被氢键紧紧地连接在一起, 单晶层厚度 0.716 nm, 层间距 0.292 nm, 层外分子不易进入, 只有少数强极性分子可以插入, 如乙酸胺、二甲基亚砷、酰胺类及其衍生物类等。故高岭石几乎无膨胀性, 表面积、孔隙率和吸附容量都不大, 这很大程度上限制了高岭

石的广泛应用(徐国财等, 2002)。

目前, 国内外开展了许多有关高岭石纳米化的研究, 主要是通过先插层极性酰胺类物质, 使层间距扩大, 再进行高分子聚合取代插层形成复合材料, 然后针对插层后的片状高岭石进行简单的机械剥离和粉碎 (Tsunematsu *et al.*, 1992; 陈洁渝等, 2003)。由于高岭石的层间距较小, 上述方法很难实现插层, 从而存在耗时长、能耗高和成本高等缺点。近年

收稿日期: 2005-10-31; 修订日期: 2005-12-05

基金项目: 佛山市科技公关资助项目(2004035006)

作者简介: 费进波 (1981-), 汉, 男, 硕士生, 现从事纳米矿物的制备与研究, E-mail: nanofeifei@126.com 通讯作者: 田熙科, E-mail: xktian@cug.edu.cn。

来,由于微波加热可实现分子水平上的搅拌,并具加热均匀和温度梯度小等优点,在制备纳米材料方面得到了广泛的应用(金钦汉,1999)。本文在机械均匀混合高岭石和尿素的基础上,利用微波化学反应制备了尿素-高岭石复合物,继续微波辐照使层状高岭石完全剥离,再利用机械球磨的方法使之分散,得到了均一的纳米高岭石,并将其与机械球磨方法做了简单的比较。

## 1 实验部分

主要原料为片状高岭石(佛陶集团提供,含有少量伊利石)、尿素(分析纯,天津化学试剂三厂提供),仪器有:微波炉(海尔集团)、LXJ-ⅡB低速大容量多管离心机(上海安亭科教仪器厂)、DZF-6020型真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司)、Avatar370型傅立叶红外光谱仪(美国,热电公司)、X粉晶衍射仪(日本理学D/Max-ⅢB)和JSM-35CF型扫描电子显微镜(日本,电子公司)。

首先称取一定质量的高岭石原料,按其质量分数20%称取尿素(Tsunematsu *et al.*, 1999),在机械球磨机中混匀后在微波辐射下继续作用一定的时间,通过大量的水洗,除去未反应的尿素;离心分离后,于120℃真空干燥即得尿素-高岭石复合物。

通过傅立叶红外光谱仪(FT-IR)和X射线粉晶衍射仪(XRD)对实验过程中样品进行了结构方面的表征,利用扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)进行了形貌、尺寸方面的表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 傅立叶红外光谱(FT-IR)分析

微波作用5 min后,尿素与高岭石形成的尿素-高岭石复合物的红外光谱如图1b所示。与高岭石原土(图1a)比较,整体上在2500~1400 cm<sup>-1</sup>出现了较大的变化,这是因为形成了NHCO。其中1402 cm<sup>-1</sup>是C—N的伸缩振动峰,1672 cm<sup>-1</sup>附近的吸收峰为C—O伸缩振动引起,另外3473 cm<sup>-1</sup>处较宽的峰为N—H伸缩振动引起,这和Tsunematsu等(1999)所叙述的相一致。

### 2.2 X射线粉晶衍射仪(XRD)分析

对层状高岭石进行剥离粉碎,关键在于对高岭石片状结构的破坏。 $d = 0.72$  nm为层状高岭石

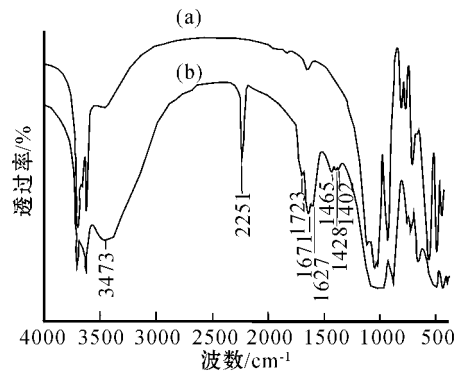


图1 样品的傅立叶红外光谱图

Fig. 1 FT-IR of samples  
a—高岭石原土; b—尿素-高岭石复合物  
a—raw kaolinite; b—urea-kaolinite complex

(001)的特征衍射峰,从图2可以看出,微波反应5 min后,该衍射峰出现了宽化现象,说明高岭石层状结构被打开,进而形成尿素-高岭石复合物,与红外光谱的测试结果一致。10 min后该衍射峰消失,表明高岭石层状结构完全被打开。当微波辐射时间超过30 min后,高岭石的特征衍射峰基本完全消失,高岭石层间被撑开,原有的结晶有序性被破坏,高岭石层状结构已经剥离完全。而单一的机械球磨在10 h之后才能得到如图2d的结果(Frost *et al.*, 2001)。对比分析,通过微波方法对片状高岭石实行剥离粉碎,时间约缩短至单一球磨的1/20,从而可以减少时间,降低能耗。

### 2.3 扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)分析

从图3a可以看出,剥离粉碎前的高岭石呈明显的微米级层状结构,大小约为7~8 μm。微波反应30 min后的高岭石粒径较为均一,约为150 nm,并

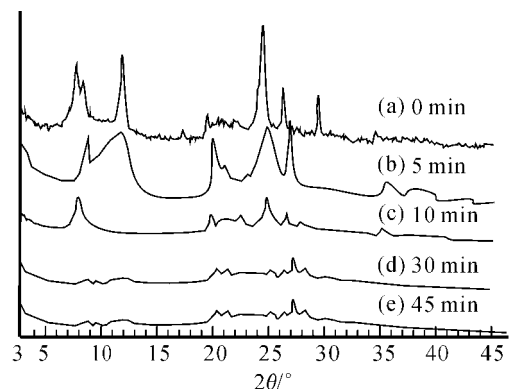


图2 不同微波处理时间高岭石的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of kaolinite under different periods of microwave radiation

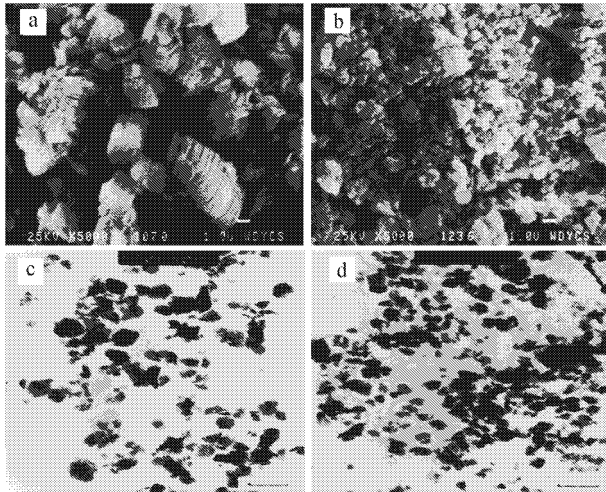


图3 高岭石的电镜图像

Fig. 3 Microphotos of kaolinite

a—高岭石原土, SEM,  $\times 5000$ ; b—微波30 min后高岭石, SEM,  $\times 5000$ ; c—经剥离粉碎的片状高岭石, TEM,  $\times 17000$ ; d—分散后的高岭石, TEM,  $\times 60000$

a—SEM image of raw kaolinite,  $\times 5000$ ; b—SEM image of urea-kaolinite after microwave chemical reaction for 30 min,  $\times 5000$ ; c—TEM image of kaolinite after delaminating and shattering,  $\times 17000$ ; d—TEM image of kaolinite after dispersion,  $\times 60000$

表现为一定的团聚(图3b)。分散后经透射电镜(TEM)(图3c、3d)统计分析,其平均粒径约为150 nm,与扫描电镜观察的结果一致。

## 2.4 机理探讨

微波辐射可以选择性地对具有不同介电系数的物质进行加热反应。由于尿素极性较强,机械混合均匀后,微波辐射下可以快速通过 $-\text{NH}_2$ 在高岭石表面和层间的羟基( $-\text{OH}$ )(Tsunematsu *et al.*, 1992, 1995, 1997)形成了尿素-高岭石复合物。在微波进一步辐射作用下,分子间发生脱水反应,反应温度急剧升高,引起尿素迅速分解,在高岭石层间短时间内产生巨大的内压,迫使高岭石层间库仑力降低,导致层状结构崩解,起到类似于“小炸弹”的作用,从而达到对层状高岭石进行剥离粉碎的目的,再经水洗就可以得到较纯的纳米高岭石(图4)。

## 3 结论

通过微波化学反应成功制备了尿素-高岭石复合物,同等条件下,通过微波化学反应剥离并粉碎层状高岭石,时间只需30 min,约为普通机械球磨的1/20,剥离粉碎后经分散的高岭石平均粒径约为150 nm,分布均匀,无明显团聚,达到了纳米化的目的。

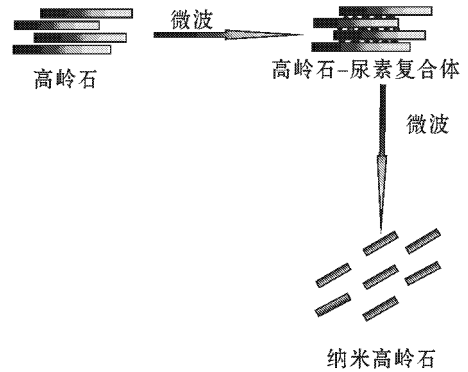


图4 微波辅助化学反应制备纳米高岭石的示意图

Fig. 4 Sketch diagram of the reaction and delamination under MWI

## Reference

- Chen Jieyu and Yan Chunjie. 2003. A method for rapid preparation of hydrazine-kaolinite intercalation complex and its significance[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica* 22(1):99~102 (in Chinese with English abstract).
- Frost R L, Makó E, Kristóf J, *et al.* 2001. Mechanochemical treatment of kaolinite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 239:458~466.
- Jin Qinhan. 1999. *Microwave Chemistry*[M]. Beijing: Science Press, 94~114 (in Chinese).
- Tsunematsu K, Tateyama H, Nishimura S, *et al.* 1992. Delamination of Kaolinite by Intercalation of Urea[J]. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 100(2):178~181.
- Tsunematsu K, Tateyama H and Nishimura S. 1995. The thermal behavior of Urea intercalated into kaolinite[J]. *J. Clay. Sci. Soc. Jpn.*, 34(4):228~234.
- Tsunematsu K, Tateyama H, Kimura K, *et al.* 1997. Effect of structure and morphology of kaolinite minerals on the intercalation of urea[J]. *J. Min. Mater. Process. Inst. Jpn.*, 113:211~215.
- Tsunematsu K and Tateyama H. 1999. Delamination of urea-kaolinite complex by using intercalation procedures[J]. *J. Am. Ceram. Soc.* 82(6):1589~1591.
- Xu Guocai and Zhang Lide. 2002. *Nano-Complex Materials*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 207~209 (in Chinese).

## 附中文参考文献

- 陈洁渝, 严春杰. 2003. 快速制备胍-高岭石插层复合物的方法及意义[J]. *岩石矿物学杂志* 22(1):99~102.
- 金钦汉. 1999. *微波化学*[M]. 北京: 科学出版社, 94~114.
- 徐国财, 张立德. 2002. *纳米复合材料*[M]. 北京: 化学工业出版社, 207~209.