

文章编号: 1000-5013(2008)03-0411-04

高岭石-乙酸钾插层复合物的研制

张敬阳, 叶 玲, 侯莉萍

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 研究高岭石-乙酸钾插层复合物的制备和表征方法, 讨论时间和温度对插层反应的影响. 实验结果表明, 在水的参与下, 乙酸钾可以直接插入高岭石层间, 使高岭石的 d_{001} 值由 0.722 3 nm 增加到 1.160 0 nm 左右, 插层率可达 90% 以上. 红外光谱显示, 水和乙酸钾共同插入到高岭石的层间, 并与高岭石的内表面羟基形成了氢键. 所制备出的高岭石-乙酸钾插层复合物, 可以直接用作高岭石-有机物插层复合物的前驱体.

关键词: 插层复合物; 高岭石; 乙酸钾; 制备; 表征

中图分类号: TB 332.022

文献标识码: A

层状硅酸盐矿物插层复合物兼具粘土矿物和有机物的特征, 是一种新型复合材料, 在功能填料、陶瓷材料、催化剂、环境修复材料等方面具有广阔的应用前景^[1]. 目前对层状蒙脱石的插层研究已有大量报道, 继蒙脱石之后, 另一种层状硅酸盐矿物高岭石以其资源丰富、质量优良、价格便宜等特点, 也开始受到人们的关注^[2]. 产自福建龙岩的高岭石外观呈白色、灰白色, 电镜下呈假六方板状、鳞片状、片状构造, 集合体常为片状、鳞片状、书册状等, 粒度一般为 0.1~5.0 μm . 本文采用福建龙岩产的高岭石, 制备了高岭石-乙酸钾插层复合物并对其进行表征.

1 实验部分

1.1 主要材料与设备

高岭石(福建龙岩); 乙酸钾(分析纯, 上海国药集团化学试剂有限公司); 无水乙醇(分析纯, 广东汕头西陇化工有限公司); Hitachi S-3500N 型扫描电子显微镜(日本日立公司); D8 ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪(德国 BRUKER); Nicolet Magna-IR 750G 型傅里叶红外光谱仪(美国); QS 50 型超音速气流粉碎机; CRY-2(P) 型高温差热分析仪; RH BASIC 2 型磁力搅拌器; TDL-40B 型低速台式离心机; JHG-9053A 型精密恒温鼓风干燥箱.

1.2 高岭石-乙酸钾插层复合物的制备

高岭石-乙酸钾插层复合物制备的工艺流程: 高岭石样品的预处理 → 配料混合 → 浸泡反应 → 离心过滤 → 洗涤 → 烘干 → 实验产品.

(1) 高岭石样品的预处理是将高岭石进行气流粉碎, 使其粒度小于 5 μm , 并在 110 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行 24 h 的烘干处理.

(2) 反应物配料后, 充分搅拌使之混合均匀, 在反应过程中可静置使其充分反应, 得到不同反应时间的产品.

(3) 洗涤是制备插层复合物的关键步骤之一, 其目的是为了除去高岭石表面吸附的多余乙酸钾分子, 关键在于洗涤剂的选择. 经实验证实用酒精洗涤效果很好, 且酒精的回收和再利用在工业上也容易实现. 高岭石-乙酸钾复合物的稳定性较好, 超过 100 $^{\circ}\text{C}$ 才有明显的脱嵌作用发生. 因此, 该复合物的烘干操作比较容易, 可用较高的温度快速烘干而得到样品. 本实验采用 80 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干 24 h.

收稿日期: 2007-12-14

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

基金项目: 福建省自然科学基金计划资助项目(D0710018); 华侨大学科研基金资助项目(06HZR16)

2 结果与讨论

2.1 插层复合物的 X 射线衍射分析

高岭石、乙酸钾、高岭石-乙酸钾插层复合物的 X 射线衍射(XRD) 图, 如图 1 所示. 由图 1 可知, 高岭

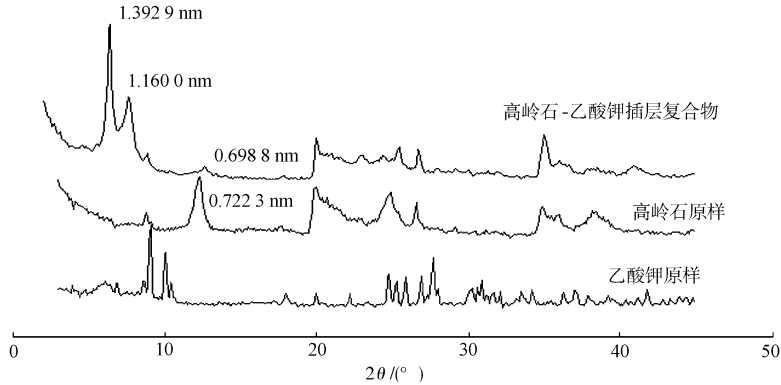


图 1 样品的 XRD 图
Fig. 1 The XRD spectrum of samples

石与乙酸钾作用后, 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 1.1600 nm, 表明乙酸钾已插入高岭石, 并使高岭石的层间距被撑大. 从国内外对高岭石-乙酸钾插层复合物所做的研究来看^[1-7], 1.1600 nm 处衍射峰为醋酸根和水插入高岭石层间所形成的衍射峰. 复合物在 1.3929 nm 处也出现强度很大的衍射峰, 它是醋酸根插入层间, 但以游离态存在, 或是吸附在高岭石表面, 导致高岭石膨胀. 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, 另一端就会相应的被挤小. 插层率 $R_I = I_c / (I_c + I_k) \times 100\%$, 其中 I_c 是插层复合物 1.1600 nm 的衍射峰强度, I_k 是插层复合物中残留未膨胀高岭石 0.6988 nm 衍射峰强度^[1].

2.2 插层时间的选择

浸泡反应后放置不同时间, 用无水乙醇离心洗涤过滤烘干后, 得到不同插层时间(t)的复合物, 其 XRD 图谱如图 2 所示. 根据衍射峰强度, 计算出当插层时间分别为 1, 4, 6, 8, 10 d 时, 其插层率分别为

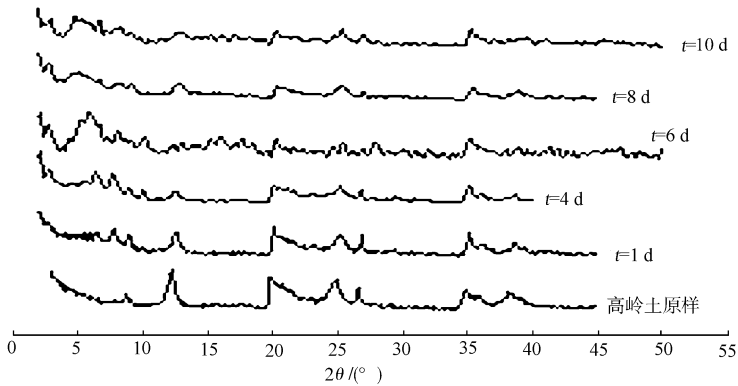


图 2 不同插层时间的插层复合物 XRD 图

Fig. 2 The XRD spectrum of intercalation compound in different intercalation time

40.45%, 72.32%, 74.24%, 61.12%, 52.85%. 由图 2 可看出, 随着浸泡时间的延长, 高岭石的插层率快速升高, 插层反应 4~6 d 时, 插层率上升缓慢, 达到最高点; 随着浸泡时间的进一步延长, 高岭石的插层率不是升高, 而是先快速降低, 最终会趋于一定值. 这与以往文献报道的规律互为佐证^[3-7]. 可见, 仅靠延长插层时间来提高插层率是有局限性的.

2.3 温度的选择

温度是影响反应速率的主要因素之一, 在一定的范围内, 加温可提高插层效率. 乙酸钾饱和溶液在不同温度下插层 8 h 的 XRD 图, 如图 3 所示. 根据衍射峰强度, 计算出当温度分别为室温和 60, 80, 100 ℃ 时, 其插层率分别为 56.58%, 63.51%, 64.72%, 46.60%. 由图 3 可知, 在室温至 80 ℃ 的范围内, 插

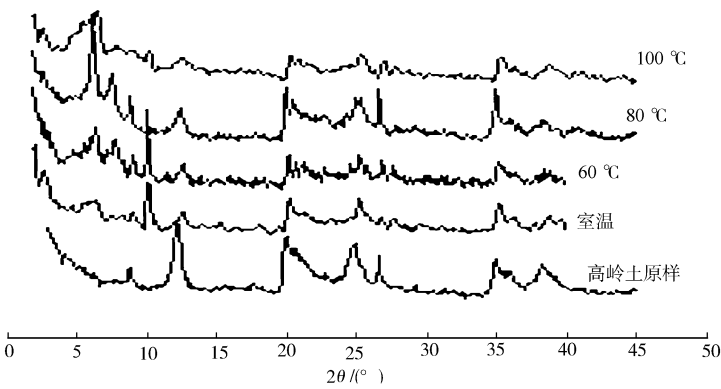


图 3 插层复合物的 XRD 图

Fig. 3 The XRD spectrum of intercalation compound in different temperature

层率变化幅度不大, 当插层温度在 100 °C 时, 插层率大幅度降低. 这是由于乙酸钾在 100 °C 以上时不稳定, 会发生脱嵌作用. 因此在 60~ 80 °C 条件下最有利于插层, 但从经济效益和操作简便性来看, 以室温下插层为最优温度条件.

2. 4 插层复合物的红外分析

高岭石 乙酸钾插层复合物的红外光谱 (IR) 谱图, 如图 4 所示. 由图 4 可看出, 在 3 694. 59 cm⁻¹ 处的内表面羟基峰大幅度减弱, 表明醋酸根插入高岭石中与内表面羟基形成氢键; 在 3 619. 16 cm⁻¹ 处的内羟基峰向低波数移动并且强度也减弱许多, 推测醋酸根可能也在高岭石内羟基位置处形成了氢键. 但由于反应难度较大, 其具体机理有待进一步研究. 在 3 500~ 2 500 cm⁻¹ 之间出现一个很宽的谱带, 这主要是水与醋酸钾一起插入层间, 水的质量分数增加而引起.

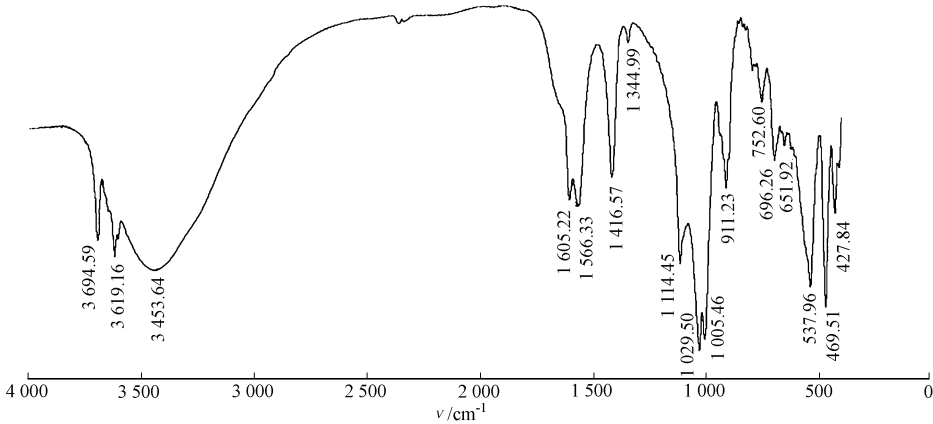


图 4 插层复合物的 IR 谱图

Fig. 4 The IR spectrum of intercalation compound

在图 4 中, 新增 4 个峰, 即在 1 605. 22, 1 566. 33, 1 416. 57 cm⁻¹ 处有 3 个较强的峰, 而在 1 344. 99 cm⁻¹ 处的峰则较弱. 这是因为, 在 1 605. 22, 1 566. 33 cm⁻¹ 处的峰为 CH₃COO⁻ 的反对称伸缩振动峰, 在 1 416. 57 cm⁻¹ 处的峰为 CH₃COO⁻ 对称伸缩振动峰; 而 1 344. 99 cm⁻¹ 处的峰为 C- O 振动和 O- H 的面内变形的振动偶合的结果. 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. 故在 1 114. 45, 1 029. 50, 911. 23, 427. 84 cm⁻¹ 处的峰强度明显减弱.

2. 5 插层复合物的形貌特征

高岭石和高岭石 乙酸钾插层复合物的扫描电镜 (SEM) 照片, 如图 5 所示. 由图 5 显示, 经乙酸钾插层后, 复合物的形貌与高岭石原样相比变化不大, 但片层结构更明显, 并且薄片状高岭石的数量增加. 说明, 插层后有相当一部分片状高岭石从大颗粒上剥离.

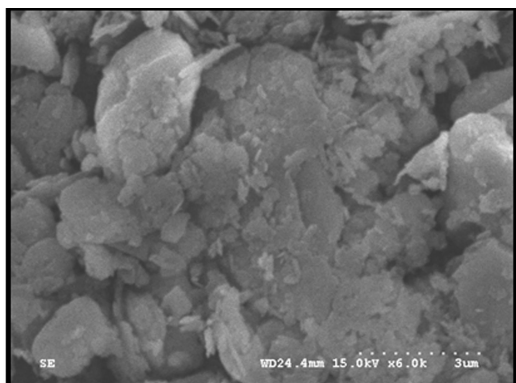
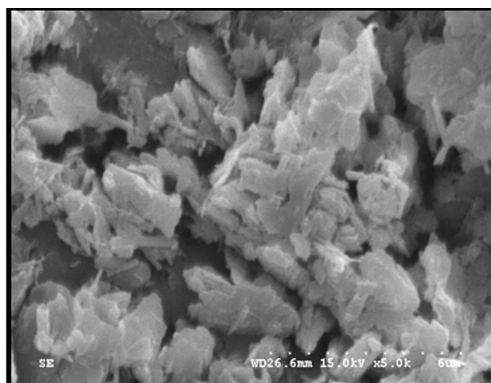
(a) 高岭石($\times 6\,000$ 倍)(b) 插层复合物($\times 500$ 倍)

图5 样品的扫描电镜照片

Fig.5 The SEM photograph of samples

3 结束语

实验结果表明, 高岭石与乙酸钾作用后, 乙酸钾已插入高岭石, 并使高岭石的层间距被撑大. 插层反应温度和插层时间会对插层有一定影响, 但以室温为宜, 以 4~6 d 较好. 红外分析证实, 乙酸钾插入高岭石层间, 乙酸根与水分子形成氢键, 而后通过水分子中的氧原子与高岭石内表面羟基形成氢键. 通过本实验制备的高岭石-乙酸钾插层复合物, 可作为前驱体, 进而研制其他功能性的高岭石有机插层材料.

参考文献:

- [1] 王林江, 吴大清. 高岭石有机插层材料的研究现状[J]. 材料导报, 2001, 15(6): 41-43.
- [2] 吴平霄. 黏土矿物材料与环境修复[M]. 北京: 化工出版社, 2004.
- [3] FROST R L. Birdwood kaolinite: A highly order kaolinite that is difficult to intercalate an XRD, SEM and Raman spectroscopic study[J]. Applied Clay Science, 2002, 20: 177-187.
- [4] 王林江, 吴大清, 刁桂仪. 高岭石/聚丙烯酰胺插层复合物的制备与表征[J]. 无机化学学报, 2002(10): 1028-1032.
- [5] OLEJNIK S. Infrared spectra of kaolinite mineral dimethyl sulfoxide complexes[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1998, 72(1): 241-249.
- [6] 厦华, 佟健. 高岭石-聚丙烯腈夹层复合物的制备[J]. 矿物岩石, 2001, 21(4): 7-10.
- [7] 瞿金蓉, 胡明安, 陈敬中, 等. 插层高岭石层间醋酸钾的作用与取向[J]. 矿物岩石, 2003, 23(4): 50-53.

Development of Kaolinite-Potassium Acetate Intercalation Composites

ZHANG Jing-yang, YE Ling, HOU Li-ping

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: In this dissertation, kaolinite-potassium acetate intercalation compounds were prepared and characterized. The influence factors on intercalation, including reaction time and temperature were discussed mainly. Experiment data show that potassium acetate can directly insert between the inner layer of kaolinite under the participation of water. As a result, the c axis spacing (d_{001}) of kaolinite-potassium acetate intercalation composite increased to 1.160 0 nm from 0.722 3 nm of kaolinite. And the intercalation rate reached 90%. Fourier transform infrared (FT-IR) spectrum indicate that water insert the inner layer of kaolinite together with potassium acetate, which form hydrogen bond with the inner surface hydroxyl of kaolinite. The kaolinite-potassium acetate intercalation composites prepared by means mentioned in this paper can use as the precursor for preparation of kaolinite organic intercalated compounds directly.

Keywords: intercalation compound; kaolinite; potassium acetate; preparation; characterization

(责任编辑: 钱筠 英文审校: 陈国华)