

文章编号: 1673-9469 (2018) 04-0074-05

doi:10.3969/j.issn.1673-9469.2018.04.016

高岭石插层复合物与纳米高岭石研究现状与展望

丁述理¹, 徐博会¹, 侯丹丹², 宋玉鑫¹

(1. 河北工程大学 地球科学与工程学院, 河北 邯郸 056038; 2. 中国矿业大学(北京) 地球科学与测绘工程学院, 北京 100083)

摘要: 某些有机分子可进入高岭石层间形成有机插层复合物, 基于高岭石有机插层复合物的功能性材料受到人们的广泛关注并成为当前应用矿物学的研究热点之一。本文介绍了高岭石有机插层复合物与纳米高岭石的研究历史和现状, 阐述了高岭石有机插层复合物制备的主要影响因素、插层机理、表征、研究方法以及基于高岭石有机插层作用的纳米高岭石制备, 同时对此领域今后的研究方向进行了展望。

关键词: 高岭石; 高岭石插层复合物; 纳米高岭石

中图分类号: P619.23

文献标识码: A

Prospect and development of kaolinite intercalation composites and Nano-kaolinite

DING Shuli¹, XU Bohui¹, HOU Dandan², SONG Yuxin¹

(1.School of Earth Science and Technology, Hebei University of Engineering, Hebei Handan 056038, China; 2.School of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: As is a kind of layered silicate minerals, kaolinite could be intercalated by some organic compounds to form kaolinite organic intercalation complexes. Functional materials based on kaolinite organic intercalation composites have received widespread attention, and which is one of the research hotspots of applied mineralogy. This paper introduces the research history and current status of kaolinite organic intercalation composites and nano-kaolinites. Also, the main influencing factors, intercalation mechanism, characterization of kaolinite organic intercalation composites, and preparation of nano-kaolinite based on kaolinite organic intercalation were summarized. The outlook was made in this research field.

Key words: kaolinite; kaolinite intercalation composites; nano-kaolinite

在20世纪50年代以前,人们就发现利用尿素、水合联氨、二甲基亚砷和醋酸钾等小分子或强极性分子液体浸泡高岭石等粘土矿物,可以使其层间距发生变化,并据此用作X-射线衍粉晶射法鉴定粘土矿物的辅助手段^[1]。到20世纪60年代,国外学者就开始专门开展高岭石的有机夹层实验研究^[2],他们发现在有机插层之后,高岭石(复合物)的结构、表面性质和物化性质出现许多新奇的变化。当时就有学者预言,这些特性可以在造纸工业、合成聚合物、作为分子缓释基质和纳米材料制备等方面得到

应用^[3]。从20世纪90年代开始,高岭石的插层作用一直是国内外矿物物理与矿物结构领域的研究热点之一。在此研究的基础上,近年来纳米高岭石研究也取得许多重要标志性成果,高岭石矿物材料的开发与研究显示出良好的前景^[4]。

1 研究概况

自20世纪初,国外就开始研究高岭石的化学组成,此后进一步研究其微观结构,并发现高岭石的

收稿日期: 2018-08-24

特约专稿

基金项目: 河北省自然科学基金资助项目(D2017402150)

作者简介: 丁述理(1960-),男,山东莱阳人,博士,教授,研究方向: 矿产开发与利用。

硅氧四面体和铝氧八面体的空间排列方式以及高岭石晶格存在的两种羟基^[5-6]。在20世纪60年代之后,制备出了甲酰胺、胍、醋酸钾、苯甲酸、丁酸和脲插层复合物,研究其结构稳定性和插层分子在高岭石层间的倾斜排列的方式^[7-9]。目前人们已经发现了十余种可以实现直接插层反应的有机小分子,对插层复合物的晶体结构、插层分子的层间排列和特殊性质均有了更加深入的认识。

国内高岭石有机插层作用研究起步较晚。1992年,钟远等以高岭石联胺插层复合物为前驱体制备高岭石脂肪酸盐复合物并研究其结构稳定性^[10]。1994年,李伟东等研究了高岭石DSMO插层反应过程中含水量对插层率的影响并研究了其插层反应机理^[11]。1997年,刘钦甫、丁述理等以我国山西煤系高岭石为原料,研究了高岭石有机插层作用^[12-13]。2000年,沈忠悦等用高岭石醋酸钾插层复合物进行高岭石化学剥片研究,发现可以显著提高剥片效率^[14]。进入21世纪,国内高岭石插层复合体研究逐渐增多。具有代表性的研究如:厦华等以高岭石/DSMO、高岭石/乙酸胺为前驱体制备高岭石/丙烯酸复合物,并在引发剂和热的作用下引发丙烯睛的聚合;陈洁渝等利用SEM研究插层复合体形貌特征;王林江等研究插层分子在高岭石层间的定向性;赵顺平等、张生辉等和顾涛等分别制备并研究了高岭石插层复合体特征;李志杰等、张先如等、顾晓文等和孙嘉等分别将利微波技术用于高岭石插层复合体制备及剥片;闫琳琳等、张生辉等、顾晓文等分别研究了高岭石插层机理;丁述理等、冯莉等利用超声手段加速制备高岭石复合体和超声剥片研究;刘钦甫、程宏飞、李晓光、王定和王帅等对高岭石插层复合体的分子动力学模拟研究,特别是基于插层的纳米高岭石制备研究成果丰硕。总的说来,国内外对高岭石有机插层作用研究的深度和广度在不断加深和扩大。

2 插层作用的主要影响因素

2.1 高岭石性质

高岭石粒度、高岭石晶粒大小影响插层作用的速度和插层率。通常,插层分子从晶体边缘向晶体内部逐渐楔入,插层速度随高岭石晶粒直径的增大而增大,但在一定粒度条件下出现拐点,并随粒度的进一步增加而减小^[15]。高岭石结晶程度(HI)可以

明显影响有机插层反应速率和插层率,高岭石的结晶度好,则插层反应速率大;结晶度差,则反应速率小^[16]。

2.2 有机物性质

插层有机物可以分为直接插层有机物和间接插入有机物。直接插层有机物有两类:一是它们能接受和给出质子与高岭石表面羟基和氧形成氢键,如水合联氨、脲、甲酰胺和醋酸钾等;二是具有大偶极矩、为质子接受体,只能与合适的质子供体形成氢键,如二甲基亚砷和吡啶等^[17]。间接插层的有机物是必须借助前驱体或夹带剂才能进入高岭石晶层间的有机分子,如不同类型的季铵盐(BTAC、HTAB、MTAC等)等^[18]。对有机分子的选择在考虑其应用性能的前提下,对插层反应的难易程度、和稳定性等也应统筹考虑。

2.3 反应条件

插层反应条件主要包括溶剂(水)、温度、压力和pH值等。高岭石的插层反应一般在水的参与下完成,适量的水不但能提高插层反应的速率还能明显影响有机物与高岭石晶层的成键方式。水分子可通过对晶层间的水化作用增强高岭石的插层效果。温度升高能明显提高反应速率,缩短插层作用的时间。但温度不能高于有机物分解的温度^[19]。一定范围内,压力升高会加快有机分子对高岭石晶层间氢键的破坏,提高插层反应速率。强酸和强碱条件都不利于插层反应。

3 高岭石插层复合物的制备与表征

3.1 制备

高岭石插层复合物也称为高岭石插层复合体,它是有机化合物分子进入高岭石晶层间并与之键合而形成的有机-无机复合物。目前高岭石插层复合体制备主要有直接插层法和间接插层法两种:直接插层法一般在常温常压下采用固液相反应进行,仅一步反应就可制得高岭石插层复合物。直接插层法制备高岭石插层复合体的有机物可选择数量不多,在实际应用中空间较小,但利用夹带剂插层应用空间相对广泛。间接插层法也叫两步插层法,它首先要制备高岭石有机复合体即前驱体,再用目的有机分子置换前驱体中的有机分子。间接插层法的最大

优点是能将较大的有机分子引入高岭石层间, 有机分子选择性空间更大, 所制备的高岭石插层复合物能呈现出更多优异性能。可以预测, 这是今后高岭石插层复合物制备重点。此外, 由于高岭石插层复合物的制备耗时较长, 一次插层往往需要十几个小时, 有的甚至需要数周的时间。国内外一些学者为了提高插层效率, 在插层过程中借助微波、超声波等手段干预反应过程, 有效提高了插层效率^[20-23]。

3.2 表征

高岭石插层复合体与原料高岭石结晶粒度特别细, 一般小于 2 μm 甚至达到纳米级 (直径小于 100 nm), 肉眼难以分辨。对其物化性质、显微结构、插层分子排列特征、分子键和特征等研究大部分要借助现代仪器的分析结果进行表征 (表 1)。如果没有现代仪器分析技术, 要完成对高岭石插层复合物、纳米高岭石表征是不可想象的。

4 插层机理

插层反应的基本作用是插层分子的官能团与高岭石晶体中内羟基和内表面羟基的结合, 其中不同性质和大小的分子的具体结合方式又有所不同。如醋酸钾分子中醋酸根离子和水分子凭借其氧原子与高岭石内表面羟基氢形成较强的氢键作用; 二甲基亚砷分子的 S=O 官能团中氧原子与高岭石铝氧层羟基氢之间形成较强的氢键作用, 仅少部分甲基上的氢原子与高岭石硅氧层氧原子之间形成微弱的氢键; 尿素分子在高岭石层间存在两种氢键作用, 即通过 C=O 与高岭石铝氧层羟基形成氢键和通过 NH₂ 与高

岭石硅氧层氧形成氢键^[24]; 在高岭石酒石酸插层复合物中, 酒石酸以单分子方式平铺在高岭石的层间, 分子中的羰基与高岭石的内表面羟基形成了氢键, 而羟基与高岭石的硅氧面的氧也形成了氢键^[25]; 在高岭石苯甲酰胺复合物中, 不同产地高岭石插层作用机理又有所差别, 如佛山高岭石 / 苯甲酰胺复合物中氨基和羰基同时参与与内表面羟基的作用, 而在苏州高岭石 / 苯甲酰胺复合物中, 只有氨基与内表面羟基成键且苯甲酰胺分子还部分嵌入高岭石的复三方空穴^[26]。插层剂分子与高岭石内表面羟基形成氢键是插层作用完成的标志。不同插层分子活化能的高低不同, 插层行为会亦明显不同, 如 DMSO 和乙酰胺分子部分嵌入高岭石硅氧骨架的复三方孔穴, 而甲酰胺分子则未进入其中^[27]。在夹带剂作用下或借助前驱体使有机大分子插入高岭石层间, 插层机理与小分子的直接插层类似, 只是反应更加复杂。环丝氨酸分子能够通过置换前驱体乙二醇分子和水分子进入高岭石层间, 以单层分子排列在高岭石层间并尽可能多的形成氢键。其中, 高岭石内羟基与环丝氨酸的 C=O, 高岭石 Si-O 层与环丝氨酸的 NH₂ 分别形成氢键, 形成高岭石 - 丝氨酸插层复合物^[28]。季铵盐改性高岭石应当是通过离子 - 偶极作用插入高岭石层间的, 范德华力和插层剂分子导致的高岭石片层的弹性形变^[29]。以高岭石甲醇插层复合物为前驱体, 制备系列高岭石脂肪酸插层复合物, 随着插层分子碳原子数的增加, 高岭石有机插层复合物的层间距同步增大^[30]。脂肪酸在高岭石插层过程中, 脂肪酸的羧基与高岭石的羟基发生作用, 当碳原子数≥ 14 时, 高岭石片层从边缘开始出现卷曲, 且随着碳原子数的增大, 卷曲片层数目增多,

表 1 高岭石插层复合物和纳米高岭石的分析与表征
Tab.1 Analysis and characterization of kaolinite intercalation complex and Nano-kaolinite

测试手段	表征内容
激光粒度分析	颗粒大小与粒径分布特征
比表面积与孔径分析	高岭石及其制备产物的比表面积及孔径大小与分布
差热分析、与热重分析	利用其吸附水、结晶水、结构水的吸热与放热反应; 插层复合物的热稳定性; 加热过程中的失重特征
X- 射线衍射分析	晶体结构、插层复合物结构特征
IR、Raman 光谱	矿物结构中功能基团震动特征、晶体结构骨架中原子的键合特征
扫描电镜、透射电镜	微米、纳米级高岭石微观形貌
核磁共振	高岭石插层或者吸附的有机物特征、占位
量子化学研究	高岭石及其有机复合体化学键特性、结构特征及稳定性
分子动力学模拟研究	高岭石及其有机复合体化学键特性、空间结构特征及稳定性

卷曲程度增大^[31],可形成高岭石纳米管。在高岭石/APTES 插层复合物形成过程中,插层剂 APTES 破坏了高岭石层间的氢键,加剧了高岭石自身结构中硅氧四面体片层与铝氧八面体片层之间的错位,使得 K/APTES 插层复合物的部分片层卷曲变形^[32]。

5 纳米高岭石

目前,在橡胶、塑料和造纸等行业微米级高岭石产品占 90% 以上,纳米级高岭石应用还较少。在 20 世纪 90 年代,国内外就有人利用醋酸钾作插层剂对高岭石剥片,得到了单晶解离的产物^[33];有的采用 DMSO 作前驱体,通过 PEG 插层置换的方法利用微波协同作用对高岭石剥片也获得高岭石的纳米级晶片^[34];有的则通过 n-烷基胺插层接枝的方法制备出高岭石纳米晶片^[35]。也有先制备高岭石有机插层复合体,再利用功率超声进行了辅助剥片制备纳米高岭石的^[36]。刘钦甫研究团队在此领域不但取得大量理论研究成果,而且建立了世界上第一条纳米高岭石生产线。

近年来,高岭石纳米卷的制备成为纳米高岭石研究的重点领域之一^[37-39],取得了许多重要发现和创新成果。2005 年, Gardolinski 等就制备出的高岭石-烷基胺插层复合体,发现了中空管状的纳米结构并阐明了插层分子的空间排列方式^[35]。刘钦甫等^[40]利用烷基胺插层甲氧基接枝高岭石获得高产率纳米卷。他们还制备得到系列脂肪酸/高岭石插层复合物,证明硬脂酸插层改性后的高岭石片层从边缘开始出现卷曲现象^[41]。张帅,程宏飞等运用分子动力学模拟的方法研究了纳米管高岭石制备中的烷基胺类分子插层甲氧基接枝高岭石的机理^[42]。李晓光等^[15]从晶体结构角度出发分析了高岭石从片状到纳米卷的形貌变化。总之,近年来国内外高岭石纳米管研究新成果不断涌现,但仅限实验研究阶段。

6 问题与展望

插层作用与纳米高岭石制备已成为矿物物理与结构以及矿物材料领域的研究热点之一,高岭石插层复合体制备和插层机理研究都取得许多重要进展,基于高岭石插层作用的高岭石纳米管研究正在逐步深入。尽管国内学者在此领域的若干研究成果已经处于国际前沿,但高岭石插层作用与纳米高岭石制

备研究仍然存在许多短板和许多制约条件。一是目前的研究多为实验测试研究,且产率低、成本高,如何寻找廉价的有机物作为目前常用插层剂替代品是应用的关键;二是不同类型高岭石的晶体化学和结构化学研究、高岭石插层机理研究还有待于进一步深入,因为这是今后高岭石矿物材料产业化的基础;三是基于高岭石插层作用的纳米高岭石制备涉及有机物污染问题,所以如何提高有机物插层效率和有机物循环利用率研究是一个崭新的课题。

参考文献:

- [1] MACEWAN D M C. Halloysite-organic complex[J]. Nature, 1946(1): 157-160.
- [2] LAGALY G. Clay organic interaction[M]. Phil. Trans. R. Soc. Lond. 1964, A311: 315-332.
- [3] DING Shuli. Organic and Inorganic Complex of Kaolinite in Coal--Bearing Strata[J]. Scientia Geologica Sinica, 1997, 6(4): 437-442.
- [4] 王林江, 谢襄漓, 陈南春, 等. 高岭石插层效率评价[J]. 无机化学学报, 2010, 26(5): 853-859.
- [5] BROWN M E, BROWN R E. Kinetic aspects of the thermal stability of ionic solids [J]. Thermochim. Acta, 2000, 357-358(00): 133-140.
- [6] ROBERT L, LEDOUX, JOEL L, et al. Infrared studies of hydrogen bonding interaction between kaolinite surfaces and intercalated potassium acetate, hydrazine, formamide, and urea[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1966, 21(2): 127-152.
- [7] LIPSICAS M, STRALEY C, COSTANZO P M, et al. Static and dynamic structure of water in hydrated kaolinites II[J]. The dynamic structure Journal of Colloid and Interface Science, 1985, 107(1): 221-230.
- [8] SIDHESWARAN P, GANGULI P, BHAT A N. Thermal behaviour of intercalated kaolinite[J]. Thermochemica Acta, 1987, 118: 295-303.
- [9] OLEJNIK S, POSNER A M, QUIRK J P. Infrared spectrum of the kaolinite-pyridine N-oxide complex[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1971, 27(9): 2005-2009.
- [10] 钟远, 陈开惠. 有机化合物在高岭石结构中的夹层作用实验研究[J]. 地质科学, 1992(4): 356-362.
- [11] 李伟东, 黄建国, 许承晃. 高岭石一二甲亚砷夹层复合物的形成机理[J]. 华侨大学学报, 1994, 15(1): 48-52.
- [13] 丁述理, 杨晓杰, 刘钦甫. 煤系高岭石有机夹层作用

- 在剥片中的应用[J]. 中国矿业, 1997, 6(5): 17-22.
- [13] 刘钦甫, 丁述理. 煤系高岭石-醋酸钾的热行为[J]. 矿物学报, 1997, 17(3): 276-279.
- [14] 沈忠悦, 袁明永, 叶 瑛, 等. 高岭石的夹层化合物及其剥片作用[J]. 非金属矿, 2000, 23(6): 12-13.
- [15] 李晓光. 高岭石的自适应变形及其纳米卷结构研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2017.
- [16] AVILA L R, DEFARIA E H, CIUFFI K J, et al. New synthesis strategies for effective functionalization of kaolinite and saponite with silylating agents[J]. Journal of colloid and interface science, 2010, 341(1): 186-193.
- [17] 刘钦甫, 左小超, 张士龙, 等. 置换插层制备高岭石-甲醇复合物的机理[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(11): 1428-1434.
- [18] 张生辉, 杨 杨, 强颖怀, 等. 高岭石有机插层机理及其复合物的应用[J]. 岩石矿物学杂志, 2006, 25(6): 530-531.
- [19] 王林江, 吴大清. 高岭石有机插层反应的影响因素[J]. 化工矿物与加工, 2001(5): 29-32.
- [20] 张先如, 樊东辉, 徐 政. 微波诱导快速制备高岭石/二甲亚砜插层复合物[J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2005, 33(12): 1645-1650.
- [21] 孙 嘉, 徐 政. 微波对不同插层剂插入高岭石的作用与比较[J]. 硅酸盐学, 2005, 33(5): 593-595.
- [22] 徐 中, 刘金钊. 超声波振荡法制备高岭土/DMSO插层复合物[J]. 表面化学, 2012, 41(2): 16-18.
- [23] 冯 莉, 林 喆, 刘炯天, 等. 超声波法制备高岭石插层复合物[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(10): 1226-1231.
- [24] 陈洁渝, 严春杰, 万为敏, 等. 高岭石/尿素夹层复合物的结构及热稳定性[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(9): 1837-1843.
- [25] 赵顺平, 汪绪凡. 赵顺平, 等. 高岭石/酒石酸插层复合物的制备与表征[J]. 化学工业与工程, 2007, 24(5): 412-416.
- [26] 张生辉, 杨 杨. 苯甲酰胺分子在高岭石层间的成键和取向[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(9): 1124-1129.
- [27] 刘春艳. 高岭石有机插层复合物脱嵌反应过程的热分析动力学[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2016.
- [28] 郑 婉. 高岭石-丝氨酸插层复合物的形成与制备研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- [29] 王 定. 长链有机化合物插层高岭石及其机理研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2018.
- [30] 刘春艳, 张生辉, 贺少峰, 等. 高岭石-甲醇插层复合物的结构及热分解行为[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(12): 3357-3363.
- [31] 左小超, 刘钦甫, 姬景超, 等. 脂肪酸/高岭石插层复合物的制备及结构模型[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(9): 1294-1299.
- [32] 刘钦甫, 纪 阳, 杜妍娜, 等. 高岭石/APTES插层复合物的表征及其脱嵌反应动力学[J]. 无机化学学报, 2015, 31(3): 501-508.
- [33] 沈忠悦. 高岭石的夹层化合物及其剥片作用[J]. 非金属矿, 2000, 23(6): 12-14.
- [34] 阎琳琳, 徐 政. PEG在微波诱导下对高岭石插层及剥片的研究[J]. 无机化学学报, 2005, 21(9): 1321-1326.
- [35] GARDOLINSKI J E F C. Grafted organic derivatives of kaolinite: II intercalation of primary n-alkylamines and delamination[J]. Clay minerals, 2005(40): 547-556.
- [36] DING Shuli, SUN Yuzhuang, LIU QinFu, et al. A The preparation of nano-kaolinite by using hard kaolinite associattted with coal measures[J]. World Journal of Engineering, 2009, 6(3): 1-6.
- [37] KURODA Y, ITO K, ITABASHI K, et al. One-Step Exfoliation of Kaolinites and Their Transformation into Nanoscrolls[J]. Langmuir, 2011, 27(5): 2028-2035.
- [38] YUAN P, TAN D, ANNABI-BERGAYA F, et al. From platy kaolinite to aluminosilicate nanoroll via one-step delamination of kaolinite: Effect of the temperature of intercalation[J]. Applied Clay Science, 2013, 83: 68-76.
- [39] DETELLIER C, SCHOONHEYDT R A. From platy kaolinite to nanorolls[J]. Elements, 2014, 10(3): 201-206.
- [40] 刘钦甫, 李晓光, 郭 鹏. 高岭石-烷基胺插层复合物的制备与纳米卷的形成[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(8): 1064-1069.
- [41] 刘钦甫, 左小超, 张士龙. 高岭石-硬脂酸插层复合物的制备及结构模型的提出[J]. 无机化学学报, 2015, 31(1): 7-14.
- [42] ZHANG S, LIU Q, CHENG H, et al. Intercalation of dodecylamine into kaolinite and its layering structure investigated by molecular dynamics simulation[J]. J Colloid Interface Sci, 2014, 430: 345-350.

(责任编辑 王利君)