

## 苜基铵盐/高岭石复合物的制备研究\*

李欣<sup>1</sup>,高克<sup>1</sup>,洪昱斌<sup>3</sup>,何旭敏<sup>2</sup>,丁马太<sup>2</sup>,蓝伟光<sup>1,3</sup>

(1. 厦门大学 材料学院,福建 厦门 361005; 2. 厦门大学 化学化工学院,福建 厦门 361005;

3. 三达膜科技(厦门)有限公司,福建 厦门 361022)

摘要: 由二甲亚砜和高岭石实现插层反应,继先后以甲醇和苜基三甲基氯化铵置换之,得到片状的高岭石/苜基铵盐插层复合物。以 X 射线衍射、红外光谱仪、热重测试和扫描电镜分别表征其结构和形貌,探讨其形成机理和理论模型。

关键词: DMSO; 甲醇; 高岭石; 插层复合物; 苜基铵盐

中图分类号: TQ324.4; P578.98

文献标识码: A

DOI:10.3969/j.issn.1001-9731.2017.01.021

## 0 引言

由有机分子插入粘土矿物层间制备有机插层复合物是近年来的研究热点。这种复合物兼具粘土矿物的分散性、吸附性、流变性和多孔性和有机插层分子多变功能团的反应活性,在功能陶瓷<sup>[1]</sup>、催化剂<sup>[2]</sup>、吸附剂<sup>[3]</sup>、电化学<sup>[4]</sup>、环境保护<sup>[5]</sup>等领域具有诱人的应用前景。

高岭石分布最广,储量丰富,是典型 1:1 型二八面体层状硅酸盐,由硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 和铝氧八面体 $[\text{AlO}_2(\text{OH})_4]$ 沿 C 轴等比例周期性重复排列<sup>[6]</sup>,层间通过 $[\text{SiO}_4]$ 的氧原子与 $[\text{AlO}_2(\text{OH})_4]$ 的羟基形成氢键及范德华力连接,作用力较大,没有可交换阳离子,因此,仅有如二甲亚砜(DMSO)<sup>[7]</sup>、乙酸钾<sup>[8]</sup>、胍<sup>[9]</sup>、尿素<sup>[10]</sup>等少量极性小分子可以破坏其层间作用力,实现插层反应;Komori 等<sup>[11]</sup>指出,也可以先制得高岭石/甲醇复合物作为预插层体,再以置换的方式制备出许多有机长链的高岭石插层复合物。刘钦甫等<sup>[12]</sup>成功制备不同类型的高岭石/烷基胺插层复合物,碳原子数多于 8 的链状烷基胺插层进入高岭石层间,将形成纳米卷。

本文主要是由苜基三甲基氯化铵对高岭石-甲醇预插层体进行置换,制备片状的高岭石/苜基铵盐插层复合物,并以 XRD、IR、TG 和 SEM 对其结构、形貌和插层性能进行表征;苜基铵盐含有苜环,不同于长链烷基胺,通过这些表征和层间结构计算,分析二甲亚砜、甲醇和苜基铵盐分别在高岭石中的结构形态并探讨其插层机理,为高岭石纳米片状材料的应用提供一定的理论基础。

## 1 实验

## 1.1 原料与试剂

高岭土,广东茂名,含量为 95%,主要化学组成为

$\text{SiO}_2$  47.45%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  35.92%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.78%,  $\text{TiO}_2$  0.22%;二甲亚砜(DMSO)、甲醇、乙醇、苜基三甲基氯化铵(TMBAC),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;蒸馏水,自制。

## 1.2 表征仪器

X 射线衍射(XRD),AXS 型 X 射线衍射分析仪,德国 Bruker 公司,Cu 靶,扫描步宽  $0.02^\circ$ ,电流 40 mA,电压 40 kV,扫描范围  $5 \sim 30^\circ$ ;红外光谱(IR),Avatar360 型傅立叶红外光谱仪,美国 Nicolet 仪器公司,KBr 压片制样,测试范围  $600 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ ,分辨率  $4\text{ cm}^{-1}$ ,扫描次数 128 次;热分析(TG),TG-209F1 型同步热分析仪,德国 NETZSCH 公司,实验温度  $30 \sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ ,升温速率  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , $\text{N}_2$  气氛;扫描电镜(SEM),SU70 型场发射扫描电镜,日本 Hitachi 公司,制样后喷金处理,加速电压 20 kV。

## 1.3 实验

## 1.3.1 高岭石/二甲亚砜(K-DMSO)制备

于 10 g 茂名高岭土加入 100 mL DMSO 和 10 mL 蒸馏水,混匀, $60\text{ }^\circ\text{C}$  下磁力搅拌 24 h,抽滤,乙醇洗涤, $60\text{ }^\circ\text{C}$  烘干 24 h,制得 K-DMSO 复合物。

## 1.3.2 高岭石/甲醇(K-MeOH)制备

于 5 g K-DMSO 复合物加入 120 mL 甲醇,混匀,室温磁力搅拌 24 h,甲醇离心漂洗 10 次,制得湿态的 K-MeOH 复合物。

## 1.3.3 高岭石/苜基铵盐(K-TMBAC)制备

2 g 湿态 K-MeOH 复合物分散在苜基三甲基氯化铵(TMBAC)的甲醇溶液中, $30\text{ }^\circ\text{C}$  磁力搅拌 72 h,离心并用无水乙醇洗涤后, $60\text{ }^\circ\text{C}$  恒温烘干,制得 K-TMBAC 复合物。

## 1.3.4 插层率

通过新产生的  $d_{(001)}$  衍射峰与原  $d_{(001)}$  衍射峰强度

\* 收到初稿日期:2016-02-29

收到修改稿日期:2016-07-20

通讯作者:何旭敏,E-mail: hejin@xmu.edu.cn

作者简介:李欣(1992-),女,江西鹰潭人,在读硕士,师承蓝伟光教授,从事无机纳米材料研究。

变化的比值来评价插层反应进行的程度;按式(1)计算插层率  $I_R(\%)$

$$I_R = I_{c(001)} / [I_{c(001)} + I_{k(001)}] \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $I_{c(001)}$ ,  $I_{k(001)}$  分别表示新产生的高岭石插层复合物  $d_{(001)}$  值的衍射峰强度与原高岭石  $d_{(001)}$  值的衍射峰强度。

## 2 结果与分析

### 2.1 XRD 分析

图 1(a) 和 (b) 分别为高岭石原矿和 K-DMSO 复合物的 XRD 图谱。高岭石原矿的晶面间距  $d_{(001)}$  值为 0.72 nm, 经 DMSO 插层后,  $2\theta$  由  $12.33^\circ$  处移至  $7.88^\circ$  处, 层间距由 0.72 nm 增至 1.12 nm, 峰形尖锐, 强度变大, 说明 DMSO 插层后呈高度定向排列, 计得插层率达 98.8%。干燥后 K-MeOH 复合物(图 1(c))  $d_{(001)}$  值为 0.86 nm, 甲醇特征衍射峰尖锐集中, 而 DMSO 衍射峰强度大为降低甚至消失。K-TMBAC 复合物(图 1(d))  $2\theta$  在  $5.45^\circ$  处,  $d_{(001)}$  值为 1.59 nm, 峰向小角度偏移; 与高岭石原矿相比, 层间距增加 0.87 nm, 表明苄基铵盐插入高岭石层间, 与 K-MeOH 并存; 计得插层率为 85.9%。

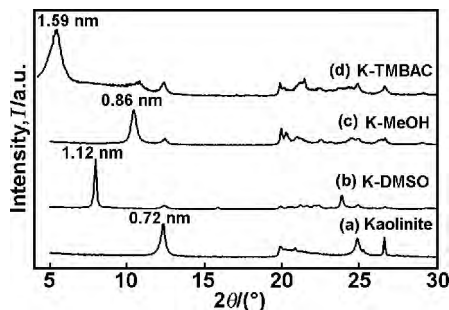


图 1 高岭石及其插层复合物的 XRD 图谱

Fig 1 XRD analysis of kaolinite and intercalated kaolinite compounds

### 2.2 IR 分析

图 2 为高岭石及其插层复合物的红外光谱图。

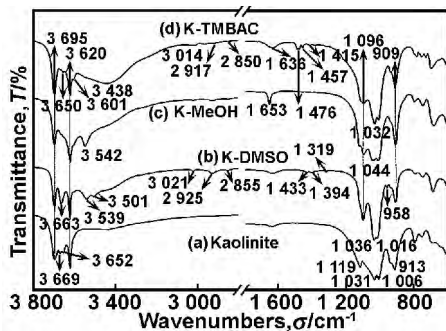


图 2 高岭石及其插层复合物的红外光谱图

Fig 2 IR spectra of kaolinite and intercalated kaolinite compounds

图 2(a) 表明茂名高岭石存在 4 个明显 IR 峰:  $3620\text{ cm}^{-1}$  处属于高岭石层状结构内部的内羟基的伸缩振动峰, 这一类羟基振动峰的位置不易受层间环境

的影响而变化;  $3696, 3669$  和  $3652\text{ cm}^{-1}$  属于高岭石层间表面的内表面羟基的伸缩振动峰; 这一类羟基振动峰的位置易受到层间环境的影响而变化。K-DMSO 复合物(图 2(b)) 在  $3695\text{ cm}^{-1}$  处峰强减弱,  $3669$  和  $3652\text{ cm}^{-1}$  处合并为  $3663\text{ cm}^{-1}$ , 强度明显增强, 在  $3539$  与  $3501\text{ cm}^{-1}$  处出现水分子伸缩振动新峰, 表明 DMSO 破坏了高岭石层间氢键, 与内表面羟基形成新键; 水分子进入, 致使内表面羟基峰的位置和强度发生变化<sup>[13]</sup>; DMSO 甲基峰红移至  $3021$  与  $2925\text{ cm}^{-1}$  处; Al—OH 键峰  $913\text{ cm}^{-1}$  移至  $909\text{ cm}^{-1}$ , Si—O 键峰  $1006$  和  $1019\text{ cm}^{-1}$  分别移至  $1016$  和  $1096\text{ cm}^{-1}$ , 新出现  $1433, 1394$  和  $1319\text{ cm}^{-1}$  处的甲基峰, 均说明层间的 DMSO 分子与高岭石的内表面羟基发生化学键合<sup>[14]</sup>。K-MeOH 复合物(图 2(c)) 在  $3695\text{ cm}^{-1}$  处峰强明显减弱,  $3669$  和  $3652\text{ cm}^{-1}$  处峰消失,  $3542$  和  $1653\text{ cm}^{-1}$  处出现水分子伸缩振动峰,  $3021, 2925\text{ cm}^{-1}$  处和  $1433, 1394, 1319\text{ cm}^{-1}$  处 DMSO 甲基峰均消失, 说明甲醇置换层间 DMSO 分子, 与高岭石内表面羟基形成新的氢键。K-TMBAC 复合物(图 2(d))  $3652\text{ cm}^{-1}$  处峰强明显减弱,  $3100\sim 2800\text{ cm}^{-1}$  处出现甲基和  $\text{N}^+\text{-CH}_3$  基伸缩振动峰,  $1476, 1457, 1415$  和  $1636\text{ cm}^{-1}$  处出现多个甲基和苯环伸缩振动峰, 表明苄基铵盐分子插入高岭石层间, 但未对其硅氧骨架产生明显影响。

### 2.3 TG 分析

高岭石在  $350\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$  有个失重峰(图 3(a)), 脱羟基水变为偏高岭石, 失重率为 12.77%。K-DMSO 复合物(图 3(b)) 在  $100\sim 220\text{ }^\circ\text{C}$  的失重率为 14.84%, 主要是 DMSO 分子挥发、脱嵌; 在  $400\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$  失重率为 11.13%, 脱羟基后由层状高岭石变为无定形偏高岭石。K-MeOH 复合物(图 3(c)) 在  $100\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$  层间水合离子和甲醇挥发, 失重率为 2.39%; 在  $300\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$  失重率为 13.46%。K-TMBAC 复合物(图 3(d)) 在  $120\sim 260\text{ }^\circ\text{C}$  失重率为 20.24%, 主要是 TMBAC 分解和融化而脱嵌, 可能还伴随着甲醇脱嵌;  $400\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$  失重率为 10.45%, 这仍是高岭石脱羟基转变为偏高岭石过程。

### 2.4 SEM 分析

图 4(a) 表明, 茂名高岭石晶型较完整, 呈明显的假六边形层状或叠片状结构, 片层厚度约为  $0.5\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ , 少部分片层呈不规则状。图 4(b) 表明, 由于 DMSO 的插入, 高岭石片层撑开, 晶粒仍保持完整。图 4(c) 表明, 经过甲醇漂洗后, 晶型得以保持, 片层厚度变薄, 仍然保持片层状。图 4(d) 表明, TMBAC 插层后高岭石被剥成较薄的片层, 片层撑开, 并呈平行排列, 层间距增大, 片层厚度明显减小, 单片层厚度大致在  $20\sim 50\text{ nm}$  之间。

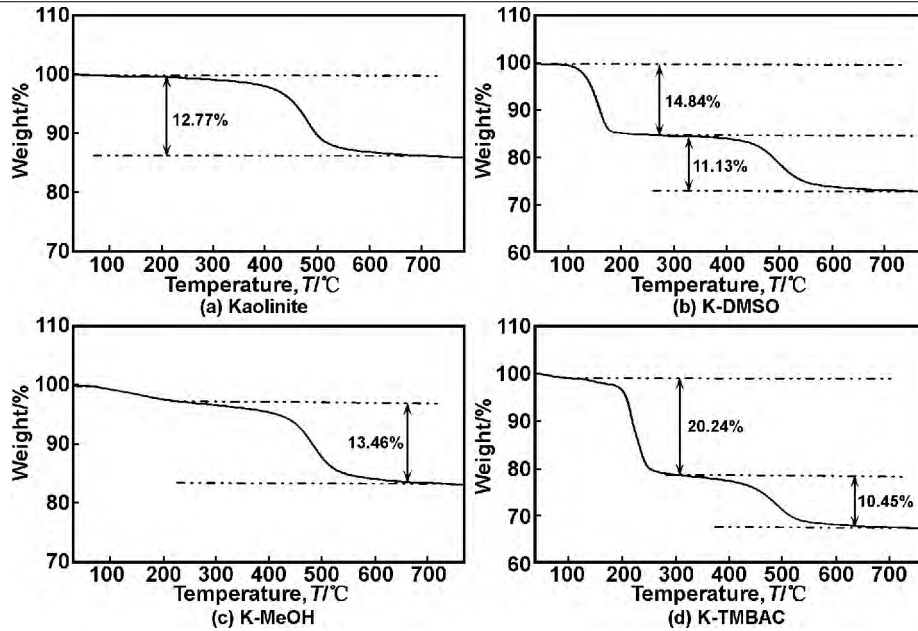


图3 高岭石及其插层复合物的热重曲线

Fig 3 TG curves of kaolinite and intercalated kaolinite compounds

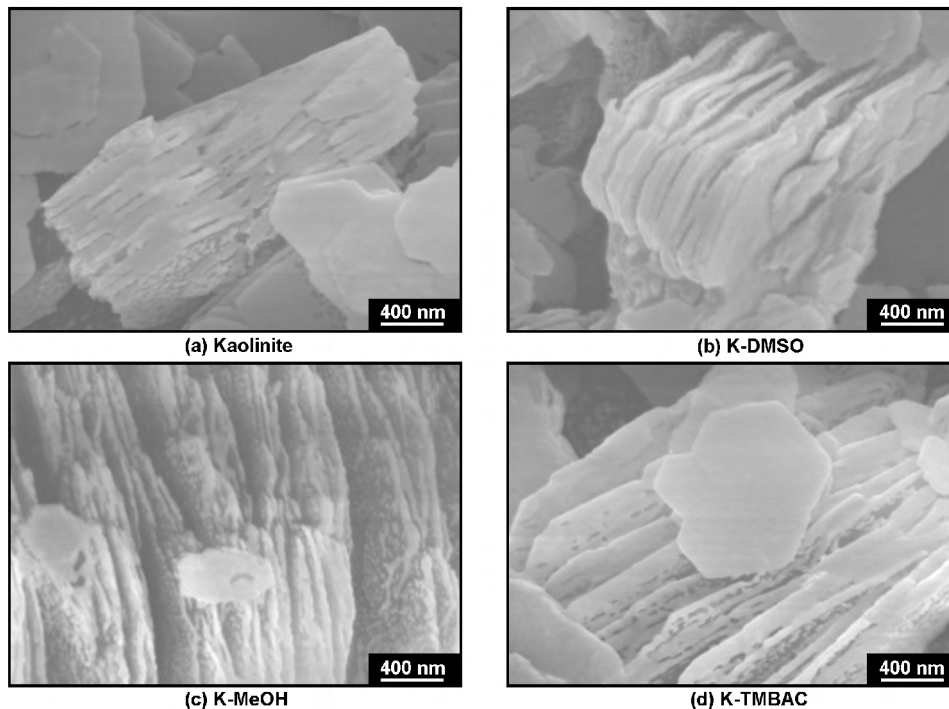


图4 高岭石及其插层复合物的 SEM 图

Fig 4 SEM images of kaolinite and intercalated kaolinite compounds

2.5 插层机理探讨

图5为DMSO分子、甲醇分子和TMBAC分子插层高岭石过程的结构模型,其分子的结构示意图如图5所示。

DMSO为极性小分子,分子式为 $(CH_3)_2S=O$ <sup>[15]</sup>。当其插入高岭土层间,破坏了高岭土层间氢键,以其—S=O—与高岭石的内表面羟基形成氢键;由Qinhua Fang等<sup>[16]</sup>对DMSO键角分布和结构的研究可知,当DMSO的一个—CH<sub>3</sub>与高岭石的层面平行时,其另一个—CH<sub>3</sub>会垂直嵌入高岭石硅氧四面体内,垂直高度为0.43 nm,扣去嵌入部分,恰好与XRD

测得的高岭石层间距增加数值相一致,表明DMSO确实进入高岭土层间并与层间内表面键合。

K-DMSO复合物经甲醇多次漂洗,游离甲醇进入层间,以其甲基嵌入高岭石内部并与羟基化合,置换了DMSO分子。XRD测试<sup>[17]</sup>表明干、湿态K-MeOH复合物层间距为0.86和1.03 nm。干燥时游离甲醇和水分子脱除,以化合键结合的甲醇分子稳定存在,形成K-MeOH结构<sup>[18]</sup>;相比于高岭石,层间距增大0.15 nm。甲醇分子最小厚度为0.37 nm,甲基基团半径约为0.20 nm,均大于0.15 nm,说明甲醇分子是嵌入高岭石的内部并与羟基形成氢键<sup>[19]</sup>。

TMBAC 的分子结构中,存在的 C—H、C—C、C—N 的键长分别为 0.109,0.154 和 0.148 nm, H—C—H、NH<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub> 的键角分别为 109.5,107.3 和 107.3°, 苯环的尺寸为 0.14 nm, 计算出 N、C、C、H 原子直线距离分别为 0.141 和 0.104 nm, 则 TMBAC 分子的尺寸为 0.14+0.154+0.141+0.141+0.104=0.68 nm; 由

XRD 得知 K-MeOH 和 K-TMBAC 复合物的层间距离分别为 0.86 和 1.59 nm, 即当 TMBAC 分子一面与硅氧面的羟基形成氢键, 另一面与甲醇的甲氧基结合, 与甲醇分子并存于高岭石层间时, 从两者差值推断出 TMBAC 分子可能作单层平行于(001)面排列或多层重合平行于 K-MeOH 层排列。

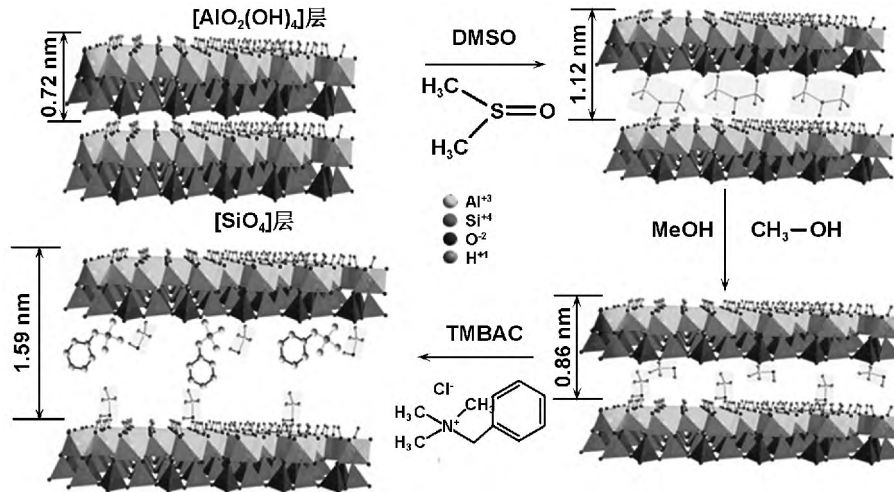


图5 高岭石及其插层复合物的结构模型

Fig 5 Structure models of kaolinite and intercalated kaolinite compounds

### 3 结论

以高岭石/二甲亚砜插层复合物为前驱体, 分别经甲醇和苄基三甲基氯化铵插层置换后制得高岭石/苄基铵盐复合物。

(1) XRD、IR、TG 表征表明, TMBAC 插层到高岭石层间致层间距由 0.72 nm 增大至 1.59 nm, 插层率为 85.9%。扫描电镜观察到, 经多次取代插层后层间距增大, 部分片层发生剥离, 为制备片状纳米高岭土提供依据。

(2) 有机分子插层高岭石破坏了原高岭石层间氢键并在有机分子与高岭石之间形成新的氢键。DMSO 分子通过—S=O—与高岭石的内表面羟基形成氢键; 甲醇以—CH<sub>3</sub> 基是嵌入高岭石的内部并与高岭石内表面羟基形成氢键; TMBAC 以—CH<sub>3</sub> 基与高岭石硅氧面的羟基形成氢键, 部分置换甲醇, 两者并存于高岭石层间, 撑大层间距;

(3) 结合计算得知, TMBAC 分子可能以单层结构平行于(001)面、或多个苯环重合存在于高岭石层间。

高岭石/苄基铵盐插层复合物的制备研究, 对有机分子插层高岭石的结构和机理作了有益探讨, 为纳米片状高岭土的制备提供实验支持, 对于扩大高岭石的应用领域具有一定意义。

#### 参考文献:

[1] Ptáček P, Lang K, Šoukal F, et al. Preparation and properties of nanostructured ceramic foam from kaolinite [J].

Powder Technology, 2014, 253: 29-34.

[2] Deng Youjun, Ma Yijie, Wen Shuyao. Progress in research on organo-clay chemistry[J]. Advances in Earth Science, 2000, 15(2): 197-203.

邓友军, 马毅杰, 温淑瑶. 有机粘土化学研究进展与展望 [J]. 地球科学进展, 2000, 15(2): 197-203.

[3] Jakub M, Lucyna M. Behaviour of kaolinite intercalation compounds with selected ammonium salts in aqueous chromate and arsenate solutions [J]. Journal of Molecular Structure, 2014, 1071: 52-59.

[4] Hu Naifei, Li Zhen, Ma Hongyan. Electrochemistry and electrocatalysis with myoglobin at DDAB-clay multibilayer composite film electrodes[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2001, 22(3): 450-454.

胡乃非, 李 臻, 马红艳. 肌红蛋白在双十二烷基二甲基溴化铵-粘土多双层复合薄膜电极上的电化学与电催化 [J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(2): 450-454.

[5] Ren Ziping, Yang Zanzhong. Application progress of organic clay in environmental protection[J]. China Non-Metallic Mining Industry Herald, 2001, (3): 24-26.

任子平, 杨赞中. 有机粘土矿物在环境保护中的应用研究进展 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 2001, (3): 24-26.

[6] Guo Peng, Ji Yang, Wang Ding, et al. Thermokinetics study on the deintercalation reaction of kaolinite intercalation compound with quaternary ammonium salt [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2015, 34(2): 466-469.

郭 鹏, 纪 阳, 王 定, 等. 高岭石-季铵盐插层复合物脱嵌反应热动力学 [J]. 硅酸盐学报, 2015, 34(2): 466-469.

[7] Ledoux R L, White J L. 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.
- [8] Frost R L, Kristof J, Gina N, et al. The role of water in the intercalation of kaolinite with potassium acetate [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, 204: 227-236.
- [9] Chen Zuxiong, Yan Wei, Wang Jian, et al. Study on hydrazine intercalation of kaolinite ( I )-effect of hydrazine concentration on intercalation[J].*Journal of Building Materials*, 2000, 3(2): 151-155.
- 陈祖熊, 颜卫, 王坚, 等. 胼对高岭土插层的研究( I )-胼溶液浓度对插层的影响[J].*建筑材料学报*, 2000, 3(2): 151-155.
- [10] Frost R L, Tran T H, Kristof J. FT-Raman spectroscopy of the lattice region of kaolinite and its intercalates [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 1997, 13: 175-186.
- [11] Komori Y, Sugahara Y, Kuroda K. Intercalation of alkylamines and water into kaolinite with methanol kaolinite as an intermediate [J]. *Applied Clay Science*, 1999, 15(1-2): 241-252.
- [12] Liu QinFu, Wang Ding, Guo Peng, et al. Preparation and structural characterization of kaolinite intercalation compounds with series of quaternary ammonium salt [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2015, 43 ( 2 ): 222-230.
- 刘钦甫, 王定, 郭鹏, 等. 季铵盐-高岭石系列插层复合物的制备及结构表征[J].*硅酸盐学报*, 2015, 43(2): 222-230.
- [13] Lu Yinping, Li Jingru, Li Xiaoguang, et al. Preparation and characterization of datong coarse grained kaolinite-DMSO intercalation composite[J].*Journal of Mineralogy and Petrology*, 2014, 34(2): 13-17
- 陆银平, 李靖如, 李晓光, 等. 大同粗晶高岭石-二甲基亚砷插层复合物的制备及表征[J].*矿物岩石*, 2014, 34(2): 13-17.
- [14] Li Jingru, Niu Shengyuan, Lu Yinping. Preparation and characterization of Huaibei flint clay kaolinite/DMSO intercalation composite[J].*Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2014, 33(11): 2785-2789.
- 李靖如, 牛胜元, 陆银平. 淮北焦宝石型高岭石/二甲基亚砷插层复合物的制备与表征[J].*硅酸盐通报*, 2014, 33(11): 2785-2789.
- [15] Li Weidong, Huang Jianguo, Xu Chenghuang. Formation of kaolin-dimethylsulfoxide intercalated complex [J]. *Journal of Huaqiao University*, 1994, 15(1): 49-52.
- 李伟东, 黄建国, 许承晃. 高岭土-二甲亚砷夹层复合物的形成机理[J].*华侨大学学报*, 1994, 15(1): 49-52.
- [16] Fang Q, Huang S, Wang W. Intercalation of dimethyl sulphoxide in kaolinite: molecular dynamics simulation study [J]. *Chemical Physics Letters*, 2005, 411(1-3): 233-237.
- [17] Komori Y, Sugahara Y. A kaolinite-NMF-methanol intercalation compound as a versatile intermediate for further intercalation reaction of kaolinite [J]. *Journal of Materials Research*, 1998, 13(4): 930-934.
- [18] Du Xiaolong, Yan Zhifei, Hou Zhuanghao, et al. Preparation and characterization of kaolinite/alkylimidazole ionic liquids intercalation composites[J].*Journal of Functional Materials*, 2015, 46(7): 122-126.
- 杜小龙, 严志飞, 侯壮豪, 等. 烷基咪唑离子液体插层高岭石复合物的制备与表征[J].*功能材料*, 2015, 46(7): 122-126.
- [19] Wu Deyi, Kong Hainan, Chu Chunfeng. Synthesis and properties of kaolinite-methanol intercalated complex [J].*Soils*, 2004, 36(1): 51-55.
- 吴德意, 孔海南, 褚春凤. 高岭石-甲醇夹层复合体的合成及其特性[J].*土壤*, 2004, 36(1): 51-55.

## Synthesis and research of Kaolinite-Benzyltrimethylammonium intercalation compound

LI Xin<sup>1</sup>, GAO Ke<sup>1</sup>, HONG Yubin<sup>3</sup>, HE Xumin<sup>2</sup>, DING Matai<sup>2</sup>, LAN Weiguang<sup>1,3</sup>

(1. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

3. Suntar Membrane Technology(Xiamen)Co., Ltd, Xiamen 361022, China)

**Abstract:** Lamellate kaolinite-benzyltrimethylammonium intercalation compound was synthesized first by DMSO and kaolinite intercalated reaction, then replaced by methanol and benzyltrimethylammonium chloride(TM-BAC) successively. The new intercalated compounds were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermal gravity analysis (TG) and scanning electron microscope (SEM). The possible intercalation mechanism and theoretical model of intercalation compounds were discussed.

**Key words:** DMSO; methanol; kaolinite; intercalation compound; benzyltrimethylammonium