

文章编号:1674-2869(2017)03-0243-05

有机柱撑水云母的制备及表征

危 钰,黄志良*,李紫谦,黄小雨,徐伟荣,齐同刚

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

摘 要:经过“钡/钾离子交换”后的黑云母变为边缘区域为蛭石层,中央区域为云母层的水云母。用十八烷基三甲基氯化铵对水云母进行有机柱撑,得到有机柱撑水云母。通过X射线衍射测试和傅里叶转换红外光谱对粉末样品进行表征,研究了十八烷基三甲基铵离子对水云母层间距的影响及在夹层中的排布模式。结果表明,水云母中全部蛭石层和部分云母层被十八烷基三甲基铵离子撑大,柱撑层层间距为2.8 nm,层间十八烷基三甲基铵离子以单层倾斜结构排布,倾斜角约为45°。

关键词:有机柱撑;黑云母;水云母;十八烷基三甲基氯化铵

中图分类号:TD985 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2017.03.007

Preparation and Characterization of Organic Pillared Hydromica

WEI Yu, HUANG Zhiliang*, LI Ziqian, HUANG Xiaoyu, XU Weirong, QI Tonggang

School of Materials and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: Hydromica was obtained with vermiculite layer at edge area and mica layer in central area by exchanging Ba^{2+} and K^+ in biotite. The organic pillared hydromica was produced by stearyl trimethyl ammonium chloride pillaring hydromica. The powder samples were characterized by X-ray diffraction measurements and Fourier transform infrared spectroscopy, the effects of STA^+ on basal spacing of hydromica and the arrangement of STA^+ in the interlayer were explored. The results show that all the vermiculite layers and some mica layers were pillared by STA^+ in hydromica, and the basal spacing of pillaring layer is 2.8 nm. Intercalated STA^+ formed a monolayer structure with angle of 45°.

Keywords: organic-pillared; biotite; hydromica; stearyl trimethyl ammonium chloride

层状硅酸盐粘土具有的独特结构使其硅氧四面体中 Si^{4+} 可以被 Al^{3+} 同晶置换,结构单元层因此带负电荷,需要吸附阳离子补偿一部分电荷缺失,结果导致相邻硅酸盐片层中充斥着大量阳离子或水合阳离子^[1-3]。

层间为水合阳离子的蛭石、蒙脱石类粘土矿物在干燥的环境下,层间阳离子几乎处于脱水状态,可以吸附中性有机污染物;在湿润环境下,又具有相当大的离子交换能力(cation exchange capacity,

CEC),可以交换污水中的重金属阳离子,以治理污水^[4-5]。基于层间为水合阳离子的粘土矿物具有较大的层间域,可以通过阳离子交换反应将有机离子团直接引入蛭石、蒙脱石类粘土矿物的夹层中,将天然粘土转变为有机粘土^[6]。有机粘土具有较强的疏水亲油性及更大的层间域从而去除水中污染物的能力比天然矿物高出几十倍甚至几百倍^[7-10]。

层间为阳离子的云母类粘土矿物,由于层间阳离子(基本为 K^+)和相邻的硅氧四面体片层之间

收稿日期:2016-08-31

基金项目:国家自然科学基金(51374155);湖北省科技支撑计划(2014BCB034);湖北省自然科学基金(2014CFB796);湖北省科技支撑计划(2015BAA105)

作者简介:危 钰,硕士研究生. E-mail:765731959@qq.com

*通讯作者:黄志良,博士,教授. E-mail:hzi6455@126.com

引文格式:危钰,黄志良,李紫谦,等.有机柱撑水云母的制备及表征[J].武汉工程大学学报,2017,39(3):243-247.

WEI Y, HUANG Z L, LI Z Q, et al. Preparation and characterization of organic pillared hydromica[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(3): 243-247.

的吸附作用强烈,导致层间域狭窄,其它金属阳离子和有机离子难以进入层间进行交换反应^[11-12]。

孟鹏等人通过“Ba²⁺/K⁺交换法”成功从黑云母中提取K⁺,以解决目前我国农业钾肥不足的现状,并得到一种既含有蛭石层又含有云母层的水云母^[13-14],但鲜有相关文献对这种具有独特结构的水云母进行深入的有机柱撑研究。本文在总结前人研究的基础上成功制备一批水云母,并揭示其结构特征,再用十八烷基三甲基氯化铵(stearyl trimethyl ammonium chloride, STAC)对其进行柱撑,研究其层间阳离子与有机离子团的交换规律及有机离子团在层间的排布模式。经过有机柱撑后的水云母因具有较大的层间距和疏水亲油性可以用于吸附水中的有机污染物,治理污水。

1 实验部分

1.1 实验材料

黑云母来源于河北灵寿县,纯度>98%,墨绿色粉末状,将其研磨并过149 μm(100目)筛备用,其化学组成如表1所示。硝酸钡购自于中国国药集团化学试剂有限公司,STAC购自于阿拉丁化学试剂公司,盐酸(0.5 mol/L)和蒸馏水为实验室自制。

表1 黑云母的化学成分

Tab. 1 Chemical compositions of biotite %			
$w(\text{SiO}_2)$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$w(\text{MgO})$
42.4	15.1	8.2	20.1
$w(\text{CaO})$	$w(\text{Na}_2\text{O})$	$w(\text{K}_2\text{O})$	$w(\text{F})$
0.6	0.6	9.2	2.0

1.2 实验方法

1.2.1 水云母的制备 准确称量5 g黑云母于250 mL锥形瓶中,加入0.2 mol Ba(NO₃)₂和200 mL蒸馏水,用0.5 mol/L的稀盐酸调节pH值为3,塞紧瓶口,在80 ℃的恒温水浴锅中反应,水浴120 h后,过滤掉反应溶液,并用蒸馏水反复洗涤3次后(用AgNO₃检测过滤后的溶液无Cl⁻为止),将得到的固体样品在90 ℃的恒温干燥箱中烘干,研磨后得到黑云母经Ba²⁺/K⁺交换后的产物,即水云母。

1.2.2 水云母的有机柱撑 准确称取8份水云母磨细样,每份0.2 g,置于50 mL锥形瓶中,加入40 mL蒸馏水,用搅拌器搅拌15 min后,使其在水溶液中充分分散,然后分别加入0.01 g、0.02 g、0.05 g、0.1 g、0.15 g、0.2 g、0.25 g、0.3 g、0.4 g、0.5 g、0.6 g及0.8 g STAC,在60 ℃的恒温水浴锅中水浴2 h后,用离心机分离,经蒸馏水反复洗涤3次后(用AgNO₃检测过滤后的溶液无Cl⁻为止),将得到

的固体样品在90 ℃的恒温干燥箱中烘干即得到有机柱撑水云母。

1.3 表征方法

采用多晶X-射线衍射仪(bruker, D8 ADVANCE, 德国)对样品进行X-射线衍射(X-ray diffraction, XRD)物相分析,试验条件为Cu Kα辐射,加入的电压和电流分别为40 kV和40 mA,扫描范围为2°~12°,扫描速度为6 (°)/min。

采用智能型傅立叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR)仪(Nexus, Thermo Nicolet, USA)检测样品中的化学键变化,扫描范围50 cm⁻¹~300 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 水云母的结构分析

图1为黑云母原样及水云母的XRD图,由图1可见原黑云母的晶面间距为1.0 nm,经过Ba²⁺/K⁺交换后得到的水云母存在着2种不同的晶面间距,分别为1.0 nm、1.2 nm。Meng等人通过远红外测试及化学全分析测试,证实水云母中晶面间距为1.2 nm的层充斥着大量水合Ba²⁺,认为Ba²⁺交换了原黑云母夹层一部分容易交换的K⁺,并以水合Ba²⁺的形式存在其中,同时扩张了云母层,使之向蛭石层发生转变^[14],但是这个转变只发生在一部分云母层,结合黑云母结构与离子交换过程^[1],分析认为,在反应溶液中,黑云母的云母片周围密集围绕着大量Ba²⁺,它们优先交换云母片外围夹层中的K⁺,而越往中心区域的K⁺想要被交换出来,需要克服更大的空间位阻,交换更加困难,甚至无法被Ba²⁺交换,于是当云母片只有外围夹层中的K⁺被水合Ba²⁺交换,就出现了边缘区域为蛭石层,中央区域为云母层的水云母。

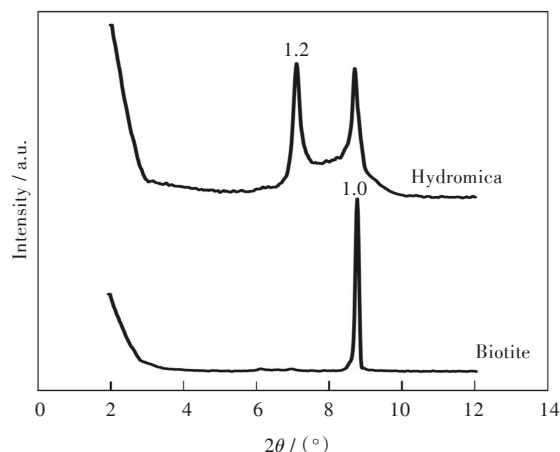


图1 黑云母与水云母的XRD图

Fig. 1 XRD patterns of biotite and hydromica

2.2 水云母的有机柱撑

2.2.1 XRD表征 STAC的结构为直链型,其长度为2.6 nm,图2为不同质量的STAC柱撑水云母的XRD图,根据有机柱撑水云母的性质,将STAC柱撑水云母分为I、II、III、IV共4个阶段。

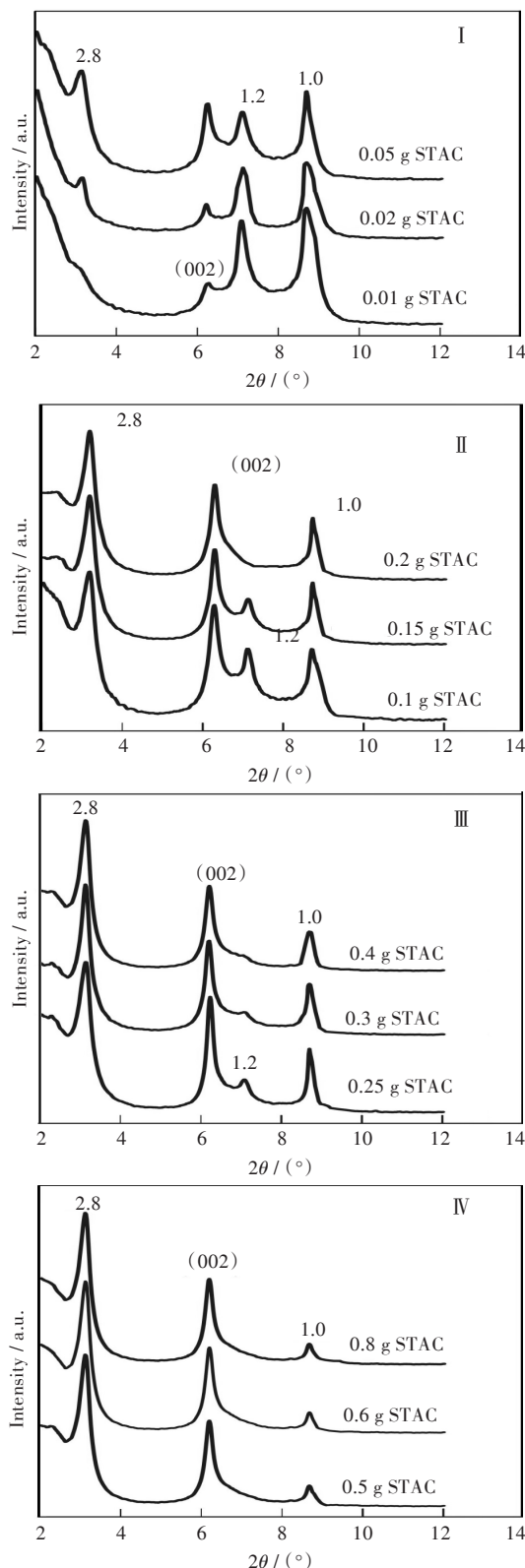


图2 不同STAC质量下得到的有机柱撑水云母的XRD图
Fig. 2 XRD patterns of organic pillared hydromica obtained at different mass of STAC

I 阶段:当加入的STAC质量为0.01 g~0.05 g时,水云母中云母层的特征衍射峰(1.00 nm)峰强基本未发生变化,而蛭石层的特征衍射峰(1.20 nm)峰强相对减弱,在低角度区出现一个新的001面的特征衍射峰,其 d_{001} 值为2.8 nm,说明水云母中蛭石层向更大晶面间距的层发生转变,分析认为是低浓度的 STA^+ 优先进入了蛭石层去交换其中的水合 Ba^{2+} ,并排布在蛭石层的层间域中.有机柱撑水云母的柱撑层层间域的厚度等于测得的低角度区 d_{001} 值减去蛭石硅酸盐层厚度(0.96 nm),即有机柱撑水云母柱撑层层间域厚度 $= (d_{001} - 0.96) \text{ nm}$,当 d_{001} 值为2.8 nm时,柱撑层层间域厚度为1.84 nm,这表明 STA^+ 在水云母蛭石层中采取单层倾斜模式排布,由几何关系算得平均倾斜角为 45° 。

II 阶段:当加入的STAC质量为0.1 g~0.2 g时,水云母中云母层的特征衍射峰保持不变,蛭石层的特征衍射峰(1.2 nm)峰强从减弱到消失,而柱撑云母层的特征衍射峰峰强逐渐增强,峰值保持不变,表明当加入STAC的质量为0.2 g时,蛭石层中的水合 Ba^{2+} 基本被 STA^+ 所交换,有机离子团继续以单层倾斜的模式排布在蛭石层中,而云母层中的 K^+ 与 STA^+ 几乎无交换能力.吴平霄等人研究水黑云母柱撑时,认为 STA^+ 与水黑云母中蛭石层中的水合阳离子及云母层中的 K^+ 均有直接交换能力^[15],这一结论与本实验测得的数据并不一致,从云母和十八烷基三甲基氯化铵的结构上分析, STA^+ 的 $-(\text{CH}_3)_3$ 头直径大约为0.48 nm,烷基头即碳链直径大约为0.41 nm,而云母层的层间域的厚度等于测得的云母层层间距(1.0 nm)减去云母硅酸盐层厚度(0.96 nm),即云母层层间域厚度仅为0.04 nm, STA^+ 的烷基头部及碳链躯干无法顺利进入层间去交换层间 K^+ 。

III 阶段:当加入STAC的质量为0.25 g~0.4 g时,水云母中云母层的特征衍射峰(1 nm)峰强逐渐降低,蛭石层的特征衍射峰又重新出现,其峰强相对于柱撑云母层和云母层的特征衍射峰峰强是很小的,峰值为1.2 nm,但随着加入STAC质量的增大又慢慢消失.柱撑云母层的特征衍射峰峰强继续增大,在加入STAC的质量为0.4 g时,峰强达到最大.测试结果表明一部分云母层继续向蛭石层转变,使得 STA^+ 可以继续柱撑蛭石层.分析原因可能是上一阶段蛭石层中的水合 Ba^{2+} 被 STA^+ 交换后继续与水云母中央云母层中的 K^+ 发生交换,使云母层转变为蛭石层,也让 STA^+ 可以继续交换蛭石层中的水合 Ba^{2+} 。

IV阶段:当加入STAC的质量为0.5 g~0.8 g时,水云母中云母层特征衍射峰和柱撑云母层的特征衍射峰的峰强和峰值基本保持不变,且随着加入STAC质量的继续增大,没有其它新的特征衍射峰出现.说明,当加入STAC的质量达到0.5 g时,中央区域的云母层无法继续向蛭石层转变,分析可能是由于水合 Ba^{2+} 需要克服更大空间位阻才能交换最中心区域的云母层中的 K^+ ,在本实验条件水合 Ba^{2+} 无法克服这部分空间位阻使得交换反应不能继续进行.

2.2.2 FT-IR 表征 远红外测试结果如图3所示, $\text{K}-\text{O}$ 键吸收峰 $\rho_{\text{K}-\text{O}}$ (85.2 cm^{-1}) 相对强度代表黑云母/水云母中的 K^+ 相对含量, $\rho_{\text{Ba}-\text{O}}$ (68.0 cm^{-1}) 相对强度代表水云母中的 Ba^+ 相对含量. 结果表明黑云母转变为水云母后,原黑云母中一部分 $\text{K}-\text{O}$ 键吸收峰 $\rho_{\text{K}-\text{O}}$ (85.2 cm^{-1}) 向水云母中的 $\text{Ba}-\text{O}$ 键吸收峰 $\rho_{\text{Ba}-\text{O}}$ (68.0 cm^{-1}) 发生转变. 用STAC对水云母进行柱撑时,在加入STAC的质量低于0.2 g时,随着加入STAC质量的增加, $\text{Ba}-\text{O}$ 键吸收峰 $\rho_{\text{Ba}-\text{O}}$ 相对强度逐渐减少到基本消失, $\text{K}-\text{O}$ 键吸收峰 $\rho_{\text{K}-\text{O}}$ 相对强度未有明显减弱,表明有机柱撑水云母层间 Ba^+ 含量逐渐减少到基本消失, K^+ 含量基本保持不变;在加入STAC的为0.25 g时, $\text{Ba}-\text{O}$ 键吸收峰 $\rho_{\text{Ba}-\text{O}}$ 重新出现,但相对强度很弱, $\text{K}-\text{O}$ 键吸收峰 $\rho_{\text{K}-\text{O}}$ 相对强度出现减弱,表明随着STAC质量的继续增加,一部分水合 Ba^+ 又进入了水云母层间,同时层间 K^+ 溢出,导致 K^+ 相对含量减少;在加入STAC的为0.5 g时, $\text{Ba}-\text{O}$ 键吸收峰 $\rho_{\text{Ba}-\text{O}}$ 消失, $\text{K}-\text{O}$ 键吸收峰 $\rho_{\text{K}-\text{O}}$ 相对强度保持不变,表明层间水合 Ba^+ 全部溢出, K^+ 基本保持不变;加入STAC的为0.8 g时, $\text{K}-\text{O}$ 键吸收峰 $\rho_{\text{K}-\text{O}}$ 的相对强度继续保

持不变,表明离子交换过程结束,此时有机柱撑水云母层间金属阳离子只剩下 K^+ .

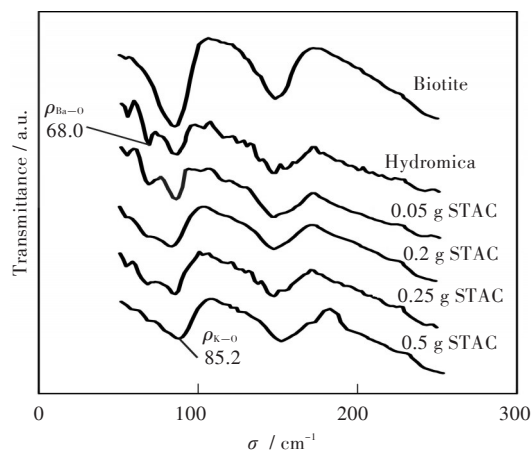


图3 黑云母、水云母及有机柱撑水云母的FT-IR图谱
Fig. 3 FT-IR spectra of biotite, hydromica and organic pillared hydromica

2.3 水云母的制备及有机柱撑机制

综上所述,黑云母转变为水云母及STAC柱撑水云母的过程如图4所示,经过 $\text{Ba}^{2+}/\text{K}^+$ 交换后的黑云母变为边缘区域为蛭石层,中心区域为云母层的水云母.用STAC柱撑水云母,其离子交换过程为:随着加入STAC质量的增加, STA^+ 先进入云母片外围的蛭石层中去交换层间的水合 Ba^{2+} ,当蛭石层全部转变为柱撑云母层后,由于外围蛭石层空间扩张的原因,使得被交换出来的水合 Ba^{2+} 可以继续与部分中央云母层中的 K^+ 发生交换,并将一部分中央云母层转变为蛭石层,也让 STA^+ 可以继续柱撑起这一部分蛭石层.最终,水云母中外围蛭石层和部分中央云母层被 STA^+ 撑大,柱撑层层间距平均厚度为2.8 nm, STA^+ 约以 45° 单层倾斜模式排布于其中.

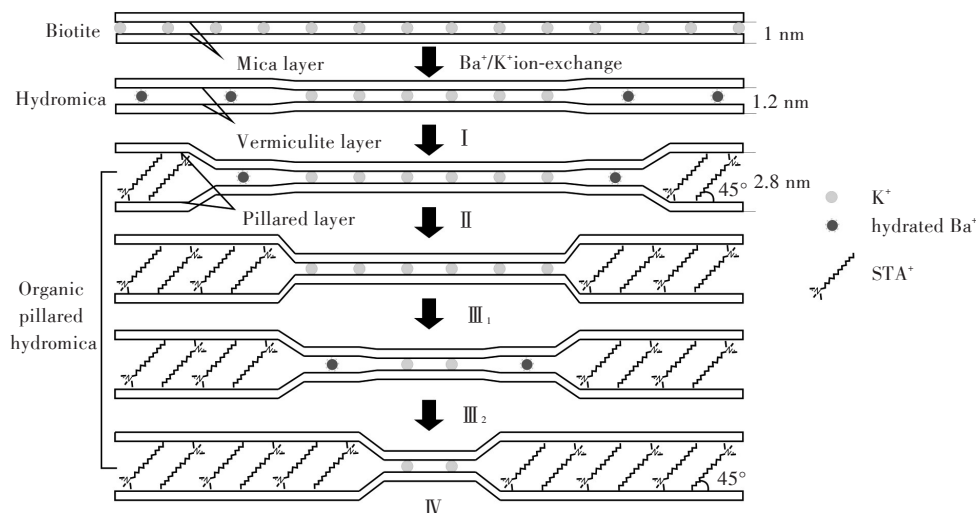


图4 水云母的制备及有机柱撑过程

Fig. 4 Preparation of hydromica and organic pillaring process

3 结 语

1)经过一次 $\text{Ba}^{2+}/\text{K}^{+}$ 后的黑云母变为边缘区域为蛭石层,中央区域为云母层的水云母。

2)水云母中只有蛭石层中的水合 Ba^{2+} 可以直接与 STA^{+} 发生交换,随着加入 STAC 质量的增加,发生交换反应的过程为: STA^{+} 交换外围蛭石层中的水合 Ba^{2+} ,外围蛭石层中的水合 Ba^{2+} 因层间扩张与中央区域云母层中的 K^{+} 发生交换, STA^{+} 交换上一阶段转变的蛭石层中的水合 Ba^{2+} 。对应的水云母各层转变的情况为:外围蛭石层→柱撑云母层,中央区域部分云母层→中央蛭石层,中央蛭石层→柱撑云母层。

3)随着加入 STAC 质量的增大,蛭石层中有机离子团始终保持单层倾斜的排布模式,倾斜角约为 45° ,柱撑层层间距厚度为 2.8 nm。

参考文献:

- [1] TOMITA K. Formation of an interstratified mineral by extraction of potassium from mica with sodium tetraphenylboron[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1972, 20(4): 225-231.
- [2] YU X. The preparation and characterization of cetyltrimethylammonium intercalated muscovite [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, 98(1): 70-79.
- [3] 黄志良,孟鹏,李紫谦,等.柱撑剂浓度对黑云母柱撑的影响[J]. *武汉工程大学学报*, 2015, 37(8): 53-57.
HUANG Z L, MENG P, LI Z Q, et al. Effect of different concentrations of pillared-reagent on biotite pillaring [J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2015, 37(8): 53-57.
- [4] LAVIKAINEN L P, TANSKANEN J T, SCHATZ T, et al. Montmorillonite interlayer surface chemistry: effect of magnesium ion substitution on cation adsorption [J]. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2015, 134(4): 1-7.
- [5] BABEL S, KURNIAWAN T A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 97(1/3): 219-243.
- [6] PENTRAK M, CZIMEROVA A, MADEJOVA J, et al. Changes in layer charge of clay minerals upon acid treatment as obtained from their interactions with methylene blue [J]. *Applied Clay Science*, 2012, 55(7): 100-107.
- [7] 邱俊,刘玉芹,王桂芳,等.十八烷基三甲基铵用量与蒙脱石/烷基铵复合物结构关系研究[J]. *矿物岩石*, 2008, 28(2): 22-27.
- QIU J, LIU Y Q, WANG G F, et al. Study on the relationship between alkylammonium dosage and structure of prepared montmorillonite/alkylammonium complexes [J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2008, 28(2): 22-27.
- [8] HE H P, MA Y H, ZHU J X, et al. Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration [J]. *Applied Clay Science*, 2010, 48(1/2): 67-72.
- [9] 吴平霄,叶代启,明彩兵.柱撑粘土矿物层间域的性质及其环境意义[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2002, 21(4): 228-233.
- WU P X, YE D Q, MING C B. The character of pillared clay interlayer and its environmental significance [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2002, 21(4): 228-233.
- [10] YU X, ZHAO L, GAO X, et al. The intercalation of cetyltrimethylammonium cations into muscovite by a two-step process: II. The intercalation of cetyltrimethylammonium cations into Li-muscovite [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179(5): 1569-1574.
- [11] JIANG J Q, ZENG Z Q. Comparison of modified montmorillonite adsorbents: Part II: the effects of the type of raw clays and modification conditions on the adsorption performance [J]. *Chemosphere*, 2003, 53(1): 53-62.
- [12] TOMLINSON A A G. Characterization of pillared layered structures [J]. *Journal of Porous Materials*, 1998, 5(3): 259-274.
- [13] MENG P, HUANG Z L, LI Z Q, et al. Conditions and mechanism for extracting potassium from muscovite in potassium-bearing shale by the barium ion-exchange method [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2015, 142(10): 107-112.
- [14] MENG P, LI Z Q, HUANG Z L, et al. Extraction of potassium from biotite by $\text{Ba}^{2+}/\text{K}^{+}$ ion exchange and the structural transformation [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2016, 43(6): 387-393.
- [15] 吴平霄,朱能武,党志,等.有机柱撑水黑云母功能材料层间域有机柱结构排布模式[J]. *功能材料*, 2006, 37(1): 83-86.
- WU P X, ZHU N W, DANG Z, et al. The arrangement models of organic-pillar structure in the interlayer of organic pillared hydrobiotite [J]. *Journal of Functional Materials*, 2006, 37(1): 83-86.

本文编辑:苗 变