

超声波振荡法制备高岭土/DMSO 插层复合物

徐中, 刘金钊

(大连理工大学, 大连 116024)

[摘要] 采用不同于传统方法的超声波振荡法,用二甲基亚砷(DMSO)对高岭土进行插层处理,大大缩短了插层所需的时间,并获得比较理想的插层效果。首次采用正交法对影响插层率的四种因素进行综合考虑,列出试验方案,并按照方案制得样品,根据自行设计的衡量插层效果的方法,对比样品的插层效果,并优化出最优因素组合。对插层高岭土进行了表征,结果表明,插层后的高岭土分散较好,而且粒径更小,更均匀。

[关键词] 高岭土; 二甲基亚砷; 超声波振荡; 插层; 正交法

[中图分类号] TQ623.6

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)03-0016-03

Preparation of Kaolin/DMSO Intercalated Compound by Means of Ultrasonic Oscillation

XU Zhong, LIU Jin-zhao

(Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

[Abstract] DMSO was used to intercalate kaolin by means of ultrasonic oscillation which was different from traditional method, this could shorten the intercalation time greatly, and high intercalation effect was obtained. This paper considered four factors together in the experiment and made the experimental tabulations by means of orthogonal method, then made several groups of samples. The paper contrasted the effect of intercalation using orthogonal table of volume method and optimized the best factor combination. At the same time, the compound was investigated by micro-picture pick-up system. The microscope images indicated that the dispersity of kaolin intercalated was better and the particle size was smaller and more uniform.

[Key words] Kaolin; DMSO; ultrasonic oscillation; intercalation; orthogonal method

高岭石是高岭土的主要矿物成分,理想化学式为 $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ ^[1],层间表面存在非对称效应,使层间具有较强结合力^[2]。高岭土的插层方法主要包括液相插层、蒸发溶剂插层和机械力化学插层^[3-5]。采用传统方法,若要使插层率达到90%左右,需将高岭土放入DMSO中约2个月,或在80℃条件下搅拌40h^[6],这样会浪费大量的时间与资源。因此,寻找一种节能高效的方法具有重要的现实意义。

超声波^[7-8]是一种特殊的能量作用形式,在其空化作用下,物体局部会产生瞬间的高温、高压,从而产生强大的冲击力,同时,产生的大量微泡使此作用循环下去。实验证明,这种方法高效、节能,能显著提高高岭土的插层效率,使其工业化生产的实现成为可能。韩世瑞等人^[6]曾采用超声化学法对高岭土进行插层研究,但他们采用的是对比法,只考虑了单个因素对插层

率的影响,而现实生产中必须对多个影响因素进行综合考虑,因此笔者采用正交法。

1 试验

1.1 插层高岭土的制备

以影响高岭土/DMSO插层效果的超声时间、超声温度、DMSO体积、干燥温度作为4个因素,因素水平见表1。利用正交表^[9]中的 $L_{16}(4^5)$ 列出表格,并按表格进行16组试验,得到16种插层高岭土粉末。每组实验均是用电子天平称取10g高岭土,量取一定体积的DMSO和水(DMSO和水的体积比为10:1),混合后放入超声波清洗器中,在一定温度下超声振荡一段时间,取出用无水乙醇过滤3次,最后放入鼓风干燥箱中干燥若干小时,获得样品。

[收稿日期] 2012-02-29; **[修回日期]** 2012-03-12

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(E050702)

[作者简介] 徐中(1963—),男,辽宁人,博士,副教授,主要研究方向为陶瓷耐磨材料。

表 1 影响插层的四因素及各自水平
Tab.1 Four factors and corresponding levels
affecting intercalationg

水平	因素			
	超声时间 (A)/ h	超声温度 (B)/℃	DMSO 体积 (C)/ mL	干燥温度 (D)/℃
1	1	50	25	50
2	2	60	50	60
3	3	70	75	70
4	4	80	100	80

1.2 插层高岭土的表征

用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、热重分析仪和红外光谱仪对高岭土原土和插层高岭土的颗粒形貌、分布情况等进行表征。

2 结果及讨论

2.1 超声条件对高岭土插层效果的影响

笔者自行设计了一种衡量插层效果的方法,即称量 16 组同体积($V_{乙醇}$)的无水乙醇,然后称取相同质量的插层高岭土粉末放入其中,使其充分浸润,测量体积 V ,则 $V - V_{乙醇}$ 就是粉末的体积。本试验是在 3 mL 无水乙醇中加入 1 g 插层后的各组高岭土粉末,并记录总体积 V (见表 2),通过对比,分析几组方案的插层效果。

表 2 体积法正交试验结果
Tab.2 Orthogonal experimental result of volume method

试验号	V /mL	试验号	V /mL	试验号	V /mL	试验号	V /mL
1	3.50	5	3.59	9	3.39	13	3.43
2	3.45	6	3.50	10	3.50	14	3.45
3	3.48	7	3.39	11	3.59	15	3.40
4	3.60	8	3.40	12	3.35	16	3.40
因素 A		因素 B		因素 C		因素 D	
K ₁ /mL		14.03		13.91		13.99	
K ₂ /mL		13.88		13.90		13.79	
K ₃ /mL		13.83		13.86		13.72	
K ₄ /mL		13.68		13.75		13.92	
k ₁ /mL		3.507 5		3.477 5		3.497 5	
k ₂ /mL		3.470 0		3.475 0		3.447 5	
k ₃ /mL		3.475 0		3.465 0		3.430 0	
k ₄ /mL		3.420 0		3.437 5		3.480 0	
极差 R/mL		0.087 5		0.040 0		0.067 5	
主次顺序		A> D>C>B					
优水平		A ₁		B ₁		C ₁	
						D ₃	

注: K_i 为某因素 i 水平所对应的体积和; k_i 为 K_i 的平均值,由 k_i 可判断出该因素的优水平和优组合; R 为某因素的极差,由 R 可判断因素影响的主次顺序。

分析表 2 的数据可知:对高岭土插层效果影响的大小依次为超声时长>干燥温度>DMSO 体积>超声温度;最优水平组合为 A₁B₁C₁D₃,即超声振荡 1 h,超声温度 50℃,DMSO 体积为 25 mL,干燥温度 70℃。

2.2 X-射线衍射分析

图 1 为高岭土和高岭土/DMSO 插层复合物的 XRD 谱图。曲线 a 为原始高岭土的 XRD 谱线,其 d_{001} 值为 0.717 8 nm。曲线 b 为经过 DMSO 插层的高岭土的 XRD 谱线,其 d_{001} 值为 1.123 8 nm,层间距增加了 0.404 6 nm。根据布拉格方程,衍射角变小,表明层间距变大; d_{001} 衍射峰尖锐,说明 DMSO 分子在高岭石层间呈高度定向排列。一个甲基的直径为 0.4 nm,故层间距的增加值小于 DMSO 分子的尺寸。小分子一般以单层或双层平行、垂直或以一定角度倾斜于高岭土层间,通过分子大小和高岭土层间增加值就可以推算出插层分子在层间的排列方式。DMSO/高岭土插层物中,DMSO 的 C—S—C 链基本平行于高岭土羟基表面,一个甲基指向四面体环中心,另一个甲基平行于羟基表面。根据衍射峰强度计算公式,算得插层率为 90.1%,这说明超声波对高岭土的插层起到了明显效果,大大缩短了插层时间,插层率也明显提高。

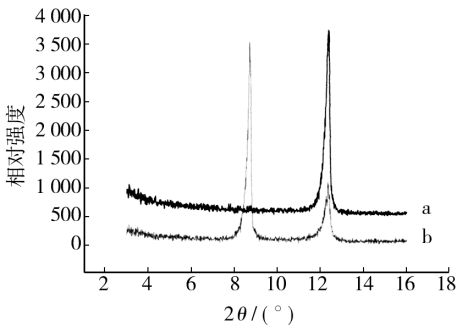


图 1 样品的 XRD 谱图
Fig.1 The XRD image of sample

2.3 IR 光谱分析

图 2 为高岭土及其插层复合物的 IR 谱图。从图 2 中可以看出,高岭土有 4 种特征峰: ν_1 (3 695 cm^{-1}), ν_2 (3 670 cm^{-1}) 和 ν_3 (3 650 cm^{-1}),属于层间羟基; ν_5 (3 620 cm^{-1}),归属于层内羟基。高岭土表面改性会引起羟基振动频率的变化。插层反应是通过层间氢键和小分子相互作用而实现的,层间羟基振动频率在高岭土插层后发生偏移或减小,层内羟基一般不发生移动。试验中,插层后高岭土的羟基振动频率 ν_1 和 ν_2 分别移至 3 694,3 653 cm^{-1} , ν_3 消失, ν_5 没有发生任何偏移,说明内羟基处于稳定状态,因为内羟基处于四面体与八面体的共享面内,不与分子直接接触;同时,说明了 DMSO 是通过和层间羟基发生反应而插层的。构成高岭土骨架的其它键受 DMSO 插层的影响,也

发生了相对的偏移或消失,但是高岭土基本的骨架并没有被破坏。

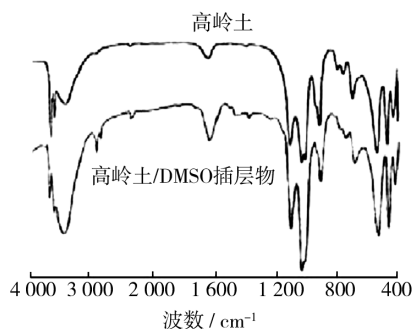


图2 样品的 IR 谱图

Fig.2 The image IR of sample

2.4 SEM 分析

图 3a,b 分别为原始高岭土和经 DMSO 插层处理的高岭土的 SEM 图。高岭土的结构缺陷影响插层速率和插层率,若结晶度高,高岭土边缘的弹性形变带宽,则插层速率大,插层率也高。有机分子在高岭土层间为定向排列,结晶度高,结构排列规则,有利于有机分子的占位排列,插层完全。从图 4 中可看出,所选用的高岭土插层后的粒径更小,分布更均匀,团聚现象不明显,形成一些片状结构。

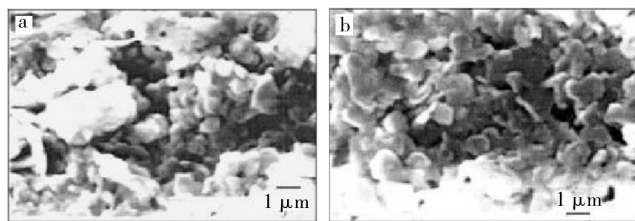


图3 样品的 SEM 图

Fig.3 The photo of SEM of sample

2.5 动力学分析

图 4 曲线 a,b 分别为高岭土/DMSO 插层复合物及高岭土的 TG 曲线。热分析动力学是使用热分析技术研究物体的化学反应与物理变化,应用不同的数学处理方法对数据进行分析,进而求得反应活化能 E 、指前因子 A 与反应机理函数 $f(\alpha)$ 。常见的两种分析方法是等温法和非等温法。

等温条件下,固体分解反应的动力学方程为:

表3 高岭土/DMSO 插层复合物脱嵌反应过程中不同 α 对应的活化能 E_a

Tab.3 E_a of the corresponding de-intercalation of Kaolin/DMSO at different heating rates when α is different

α	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	平均值
Ozawa 对应的 E_a	97.74	94.90	92.18	89.05	86.46	84.04	81.21	89.37
KAS 对应的 E_a	95.63	92.50	89.52	86.12	83.29	80.64	77.55	86.46
$\ln[\beta/H(x)]$ 对应的 E_a	95.86	92.74	89.78	86.39	83.58	80.95	77.87	86.74
$\ln\{\beta/[h(x)T^2]\}$ 对应的 E_a	95.86	92.73	89.76	86.37	83.53	80.90	77.81	86.71

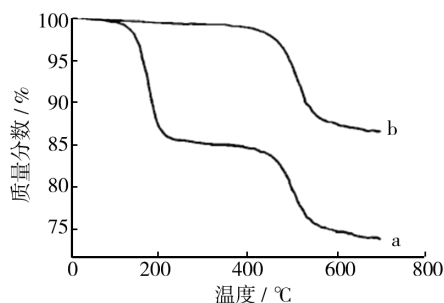


图4 样品的 TG 曲线

Fig.4 TG curves of sample

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \cdot f(\alpha) \quad (1)$$

式中: $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$; α 为转化率; n 为反应级数; t 为时间; R 为摩尔气体常量; T 为热力学温度。

如果是非等温条件,升温速率为常数 $\beta = dT/dt$,其动力学方程可由(1)式转化为:

$$\frac{d\alpha}{dT} = (1/\beta) A e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \cdot f(\alpha) \quad (2)$$

分离变量并积分变形,得到 Ozawa 方程和 KAS 方程:

$$\ln \beta = \ln \left[\frac{0.0048 A E_a}{G(\alpha) R} \right] - 1.0516 \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

$$\ln \{\beta/T^2\} = \ln \left[\frac{A E_a}{G(\alpha) R} \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

用迭代法^[10]使所求的近似 E_a 逐渐逼近真实的 E_a , 方程为:

$$\ln [\beta/H(x)] = \ln \left[\frac{0.0048 A E_a}{G(\alpha) R} \right] - 1.0516 \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

$$\ln \{\beta/[h(x)T^2]\} = \ln \left[\frac{A E_a}{G(\alpha) R} \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

$H(x)$ 和 $h(x)$ 随 $x[x = E_a/(RT)]$ 变化而变化,分别为(5),(6)两式的迭代定义函数,可由下式求得:

$$H(x) = \frac{\exp[(-x)h(x)/x^2]}{0.0048 \exp(-1.0516x)} \quad (7)$$

$$h(x) = \frac{x^4 + 18x^3 + 88x^2 + 96x}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \quad (8)$$

由高岭土/DMSO 插层复合物的 TG 曲线和对应数据,采用上述计算方法计算 DMSO 的反应过程的活化能,得到不同转化率对应的 E_a 值,见表 3。

净的金属铝。

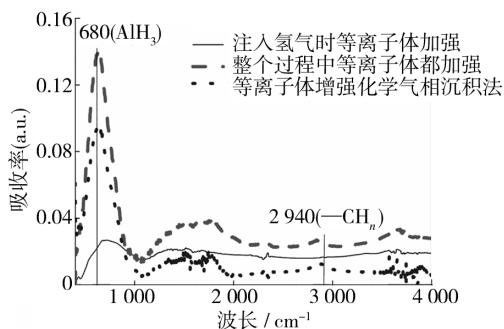


图4 试验样品的红外吸收光谱

Fig. 4 Infrared absorbance of the experimental sample

5 结语

通过理论计算,分析了大长径比管道内壁的吸附动力学,得出管道内壁全部达到饱和吸附的时间很短的结果。通过趋肤效应,计算出波导器件能实现正常无衰减所需要的最少厚度和最少需要镀制的周期数。研究表明,采用原子层沉积技术,实现在大长径比波导内表面镀制铝膜是可行的。

(上接第18页)

从表3可以看出,两种迭代法计算出的活化能基本一致,故取两值的平均值作为高岭土/DMSO脱嵌反应的活化能,即 $E_a = 86.725 \text{ kJ/mol}$ 。此值在材料热分解反应动力学参数值的正常范围(80~250 kJ/mol)内,故此种计算方法是合理的,为确定反应机理函数和指前因子提供了依据。

3 结论

1) 利用超声波这种特殊能量形式对高岭土进行插层处理,能显著缩短高岭土插层时间,提高插层效率。

2) 经DMSO插层处理的高岭土,其粒径更小且更均匀,形态也较为规则,在一定程度上改善了粒子的稳定性和分散性。

3) 以往一些文献中介绍的方法很多都是只考虑几种因素的单一作用,而没有考虑它们的共同作用结果,但实际生产中必须考虑多种因素的共同影响。文中采用的正交法恰好弥补了这种不足,得到了使高岭土插层率达到最高的最优因素组合。

4) 使用迭代法算得的高岭土/DMSO脱嵌反应的活化能在正常范围内,证明此种方法合理,为反应机理函数和指前因子的确定奠定了基础。

[参考文献]

- [1] 吴宜勇,李邦胜,王春青. 单原子层沉积原理及其应用[J]. 电子工业专用设备, 2005(6): 6-10.
- [2] 王欲知,陈旭. 真空技术[M]. 北京:北京航空航天大学出版社, 2007.
- [3] RIIKKA L Puurunen. Surface Chemistry of Atomic Layer Deposition: a Case Study for the Trimethylaluminum/Water Process[J]. Journal of Applied Physics, 2005. (余不详)
- [4] SUNTOLA T. Atomic Layer Epitaxy [J]. Thin Solid Films, 1992, 216: 84-86.
- [5] ROSE M, BARTHA J W, ENDLER I. Temperature Dependence of the Sticking Coefficient in Atomic Layer Deposition [J]. Applied Surface Science, 2010, 256: 3778-3782.
- [6] LESKELA M, RITALA M. Atomic Layer Epitaxy a Valuable Tool for Nanotechnology [J]. Nanotechnology, 1999(10): 20-24.
- [7] LESKELA M, RITALA M. Atomic Layer Deposition (ALD): from Precursors to Thin Film Structures [J]. Thin Solid Films, 2002, 409: 138-139.

[参考文献]

- [1] 钦征骑,钱杏南,贺盘发. 新型陶瓷材料手册[M]. 江苏: 江苏科学技术出版社, 1996: 33-34.
- [2] FROST R L, KRISTOF J, RINTOUL L, et al. Raman Spectroscopy of Potassium Acetate-intercalated Kaolinites at Liquid Nitrogen Temperature[J]. Spectrochimica Acta Part A, 2000, 56: 1681-1691.
- [3] KOMORI Y, YOSHIYUKI S. Intercalation of Alkylamines and Water into Kaolinite with Methanol Kaolinite as an Intermediate[J]. Applied Clay Sci, 1999, 15(1/2): 241-252.
- [4] KOMORI Y, RYOJI T. Modification of the Interlayer Surface of Kaolinite with Methoxy Groups[J]. Langmuir, 2000, 16(12): 5506-5508.
- [5] GARDOLINSKI J E. Intercalation of Benzamide into Kaolinite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 221(2): 284-290.
- [6] 韩世瑞,刘雪宁,胡南,等. 超声化学法制备高岭土/二甲基亚砷插层复合物的研究[J]. 广州化学, 2003, 28(3): 11-15.
- [7] 鲍善惠. 超声清洗的原理及最新发展[J]. 陕西师范大学继续教育学报, 2004, 21(2): 107-109.
- [8] 傅敏,蒋永生,周莉,等. 超声合成二苯基羟乙酮的研究[J]. 包装工程, 2004, 25(6): 70-71, 74.
- [9] 郝拉娣,于化东. 正交试验设计表的使用分析[J]. 编辑学报, 2005(5): 334-335.
- [10] 秦芳芳,何明中,崔景伟,等. 高岭土/二甲基亚砷插层复合物脱嵌反应热动力学[J]. 高等学校化学学报, 2007(12): 2343-2348.