

硅酸镁锂的人工合成及有机改性研究进展

夏承龙^{1,2}, 贾永忠¹, 高峰^{1,2}, 孙进贺¹, 景燕¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 对硅酸镁锂的合成、有机硅酸镁锂的制备及应用等进行了综述。人工合成硅酸镁锂大多采用水热法及微波法。通过原位法、离子交换法或吸附法可以对硅酸镁锂进行有机改性。有机改性后硅酸镁锂的界面性质由亲水性变为亲油性, 在有机介质中的分散性得到提高。有机改性硅酸镁锂可用作吸附剂处理重金属离子或染料污染的废水, 制备聚合物/粘土复合材料, 制备催化剂、催化剂载体等。随着有机-无机纳米复合材料研究的快速发展, 硅酸镁锂的有机化改性得到了国内外学者的广泛关注。

关键词: 硅酸镁锂; 有机化改性; 纳米复合材料

中图分类号: O614

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2010)01-0058-06

前言

硅酸镁锂 (hectorite), 其结构式为 $(\text{Na}, \text{Li})_x \{ (\text{Mg}_{3-x}, \text{Li})_3 [\text{Si}_4\text{O}_{10}] (\text{OH})_2 \} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 是一种由硅一氧四面体和镁一氧八面体在 Z 轴方向上以 2:1 的周期性排列形成的层状硅酸盐矿物。图 1 为层状硅酸盐的结构示意图。四面体中心的 Si^{4+} 和八面体中心的 Mg^{2+} 易被低价的 Li^+ 取代, 因而表面层带有负电荷, 使其具有良好的离子交换性和吸附能力。硅酸镁锂片层间存在大量的水合 Na^+ 或 Ca^{2+} , 可以调节体系正电荷的不足。硅酸镁锂在水中膨胀能形成包含大量水网络结构的凝胶, 具有较好的分散性、悬浮性、增稠性和触变性, 此外还具有好的吸附性等特性。因此, 硅酸镁锂可广泛应用于化工行业, 如日用化妆品、医药、涂料等方面。然而, 天然硅酸镁锂矿物是极为稀缺的, 世界上拥有该矿产并能长期开采的只有美国汉克托等少数地区。天然开采的硅酸镁锂矿物不仅

价格昂贵, 而且含有大量的杂质; 人工合成的硅酸镁锂纯度高且组成稳定, 可以代替天然矿物。

由于表面为亲水憎油性界面, 硅酸镁锂不能分散于有机介质、聚合物单体等有机物质中, 这就大大缩小了其应用范围。硅酸镁锂的有机化改性是指通过合适的手段使有机改性试剂包覆在硅酸镁锂的表面并插入层间, 改善其在有机介质或聚合物单体中的分散性。硅酸镁锂经有机改性后性能发生较大的变化, 与有机物质的相溶性得到加强, 可用于处理水体系中的有机污染物。此外, 有机改性剂插层进入硅酸镁锂层间后使其层间距增大, 聚合物单体或聚合物本身可以插入其层间, 从而制备聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料。国外关于有机硅酸镁锂制备及应用的研究报道较多, 而国内文献对这一领域的相关报道较少。本文介绍了硅酸镁锂的人工合成、有机硅酸镁锂制备及应用的研究进展, 并对此领域的发展方向进行了预测。

收稿日期: 2009-11-12

基金项目: 国家自然科学基金 (20976184); 青海省科技攻关 (2007-G112) 资助项目

作者简介: 夏承龙 (1983-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为无机材料化学。

通信作者: 景燕, E-mail: jingyanq@yahoo.com.cn

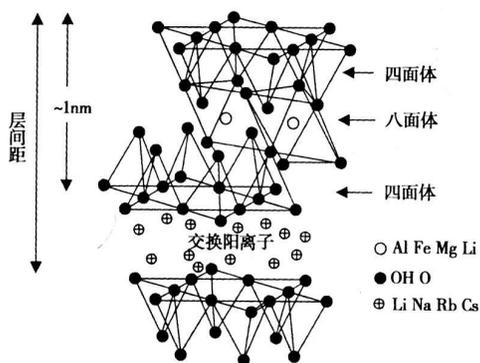
图 1 层状硅酸盐的结构示意图^[2]

Fig 1 Structure of the layered silicate

1 硅酸镁锂的人工合成

由于矿化周期较长、矿化条件苛刻等原因,天然硅酸镁锂成为世界范围内十分稀缺的矿产之一。人工合成的硅酸镁锂克服了天然矿物的缺点,产品纯度高、组成稳定,且能通过控制制备过程中的原料配比合成出许多不同用途的硅酸镁锂产品。人工制备层状硅酸盐粘土的途径比较多,Harde等^[1]采用稀溶液法模拟自然条件合成了蒙脱石等层状硅酸盐矿物。固相反应也是制备人工粘土的有效方法之一,Carrado根据反应原料的不同将固相反应法制备层状粘土分作3类,认为以硅酸钠及 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 或 Fe^{3+} 的氯化物制备的预凝胶体为原料,依固相反应法可以制备理想的2:1型层状硅酸盐矿物。到目前为止,水热法及微波法依旧是制备层状硅酸盐粘土的最有效的方法。

1.1 水热法制备硅酸镁锂

水热法是最常用的制备硅酸镁锂及其它层状硅酸盐矿物(图1)的方法,反应温度、反应时间及体系 pH 值是影响水热法制备硅酸镁锂的3个主要参数^[2]。大量研究工作表明,在较低的反应温度下不能成功地合成粘土矿物,因此大多数粘土的合成反应温度设定在100~500℃。水热反应体系的 pH 值直接影响合成粘土矿物类型, pH 为2~6的酸性条件下适于合成如高岭土类的1:1层状硅酸盐, pH 为7~

10时适于合成2:1片层状结构的硅酸镁锂、蒙脱石等,更高的碱性条件下有利于沸石的制备。水热反应时间决定了合成粘土的产率及结晶度,反应时间越长产率越高,结晶度越好。

Carado等^[3]以 $LiF:Mg(OH)_2:SiO_2$ 为0.2:1.0:1.52成功制备了硅酸镁锂,其中 $Mg(OH)_2$ 为 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 与 NH_4OH 新鲜制备的,将其加入到 LiF 料浆中,最后加入硅溶胶,回流反应2~3 d即得硅酸镁锂产品,但产品中含有少量无定形二氧化硅。Higash等^[4]以硅酸、 $MnCO_3$ 、 $LiOH$ 和 $NaOH$ 为原料,水热法首次制备了 Mn 硅酸镁锂,合适的 Mn 源应该是能否成功制备 Mn 硅酸镁锂的关键。

季金华^[5]首次以碱金属硅酸盐和天然粘土为原料合成了硅酸镁锂。用盐酸或硫酸处理碱金属硅酸盐(硅酸钠、硅酸钾)和天然粘土(膨润土、高岭石及凹凸棒等),使其分解成相应的氧化物。然后按照硅酸镁锂的化学组成配成原料浆液,在120~250℃范围内水热反应1~6 d即得纯度较高的产品。其实验结果表明,受积层不规则结构的影响,合成硅酸镁锂的水膨胀性和增粘速度均明显大于天然矿物;反应原料中 Li 超过必要量时,多余的 Li 不能进入硅酸镁锂四八面体结构,但作为可交换阳离子存在于层间,原料中的 Na^+ 、 Ca^{2+} 等半径较大的阳离子只能以层间可交换离子存在。周春晖^[6]等以 LiF 、 $MgCl_2$ 、水玻璃及氨水为原料,水热反应6 d即能生成硅酸镁锂,晶化72 h后即能得到结晶较好的产物,6~49 d晶化时间范围内体系为硅酸镁锂、硅酸锂、 LiF 和 $Mg(OH)_2$ 多相共存体系。

1.2 微波法制备硅酸镁锂

自20世纪80年代开始微波技术就在固体脱水、促进化学反应及介孔材料制备等领域得到广泛应用。微波的频率位于300 MHz~300 GHz,可使具有永久偶极矩的分子产生高速偶极转向极化,使这些分子迅速被激活,以利于化学反应的快速进行。当反应体系中含有离子时,微波可以直接对其作用,使各种反应物离子之间迅速作用,缩短反应所需时间。与传统的加热方式相比,微波加热对能源的利用率较

高。相对于水热法制备硅酸镁锂,微波法具有节约能源、节约时间及简化操作等特点,且制备出的硅酸镁锂纯度及结晶度都比较高。因此,微波法在硅酸镁锂的制备中渐渐显示出其独特的优势。Vicente等^[7]按 $\text{SiO}_2:\text{Mg}(\text{OH})_2:\text{LiF}$ 为 4:3:1 制成原料浆料,采用微波法在 393 K 温度下反应 16 h 制备出硅酸镁锂,与水热合成法相比较,产物的纯度高,反应速度快,节约时间、能源。冯臻^[8]将膨润土、 MgSO_4 、 Li_2O 及 CaF_2 等配成的原料浆液放入微波反应场中,以低输出功率、缓慢升温的方式作用 45 min 即得透明度高、纯度较高的硅酸镁锂产品。

2 硅酸镁锂的有机改性方法

硅酸镁锂结构中四面体中心的 Si^{4+} 和八面体中心的 Mg^{2+} 易被低价的 Li^+ 取代,导致表面层正电荷亏损,同时在其晶格内部形成负电荷中心。因此,硅酸镁锂层间吸附了 Na^+ 或 Ca^{2+} 等阳离子用以调节体系正电荷的不足。吸附在层间的阳离子与硅酸镁锂只有较弱的静电引力作用,可以同外界的其他阳离子发生离子交换反应,因此可通过阳离子交换法改性硅酸镁锂。结构单元内部形成的负电荷中心使硅酸镁锂具有吸附极性分子能力,为吸附法有机改性硅酸镁锂创造了可能。硅酸镁锂两个结构单元之间的结构松散,在外力作用下易溶胀或被剥离,使有机物更容易进入层间形成插层型或剥离型化合物。

2.1 原位法

原位法制备有机硅酸镁锂是在水热法的基础上发展而来的,把有机改性剂与制备硅酸镁锂的原料浆混合均匀后进行水热反应即得有机改性硅酸镁锂。Jacob等^[9]研究发现 100 °C 下将有机物与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 SiO_2 混合后反应,生成 001 面没有明显 X 射线反射的结晶度极差的有机改性硅酸镁锂,有机物质的存在不促进硅酸镁锂结晶的速率。Carrado等^[3]采用原位法合成了卟啉类物质有机改性的硅酸镁锂,XRD 分析表明,有机物成功插层进入硅酸镁锂层间,并对硅酸镁锂的结晶起导向作用。并非所有的有机物质都可以采用原位法制备有机改

性硅酸镁锂,只有带正电荷水溶性有机物质可以采用这种方法,并且有机物的结构保持稳定,不会因温度、pH 值的变化而变化。

2.2 阳离子交换法

有机阳离子可通过阳离子交换法替换层状硅酸盐层间阳离子,为制备新型有机-无机杂化材料提供了一种简便的方法。有机阳离子不仅能以离子交换的形式插层进入硅酸镁锂层间,也会吸附在固体表面形成双电层。烷基季铵盐、季膦盐等长链阳离子表面活性剂是采用离子交换法制备有机硅酸镁锂最常用的有机改性试剂。烷基铵离子能通过离子交换反应进入层状硅酸盐片层,片层表面被烷基长碳链覆盖,从而使其表面由亲水性变为亲油性,增加了有机改性粘土与有机相的亲油性。长碳链烷基季铵盐(如十六烷基三甲基氯化铵等)是使用最多的硅酸镁锂有机改性剂。此外,还可采用铵对硅酸镁锂进行改性。铵先与盐酸作用生成盐酸盐并离解成铵阳离子,接着与硅酸镁锂层间的水合 Na^+ 进行离子交换。经此两步反应后,有机铵离子进入硅酸镁锂片层中间,达到有机改性的目的。图 2 为长链烷基季铵盐通过离子交换法插入层状硅酸盐层间后的排列方式示意图^[11]。从图中我们可以看出,季铵盐长链采用不同的排列方式直接影响到硅酸镁锂的改性效果,以图中 (d)、(g) 方式排列时硅酸镁锂的层间距扩张最大,改性效果最明显。Baskaralingam等^[11-12]用十六烷基二甲基苄基季铵盐和十六烷基氯化吡啶两种阳离子表面活性剂对硅酸镁锂进行有机改性,XRD 分析表明硅酸镁锂的层间距由 1.261 nm 扩大到 1.915 nm 和 1.883 nm,表面活性剂分子以双分子层的形式插入硅酸镁锂片层结构中。

2.3 吸附法

吸附法制备有机硅酸镁锂一般在水溶液体系中进行,有机改性物质溶于水后与硅酸镁锂溶胶充分接触吸附,直至达到吸附平衡。有机物首先吸附在硅酸镁锂表面,然后部分有机分子插入硅酸镁锂层间。与离子交换法不同的是离子交换时伴随着硅酸镁锂层间的水合离子

的迁出, 而吸附法仅是有机分子通过吸附插层进入层间。吸附法制备有机改性层状硅酸盐粘土时大多采用非离子型有机物为有机改性试剂。Lakshminarayanan^[13]利用硅酸镁锂成功地吸

附了模拟废水中大量存在的菲, 认为菲在硅酸镁锂上的吸附是一物理吸附过程, 菲吸附在硅酸镁锂表面或插层进入硅酸镁锂层间, 使硅酸镁锂的界面性质发生较大改变。

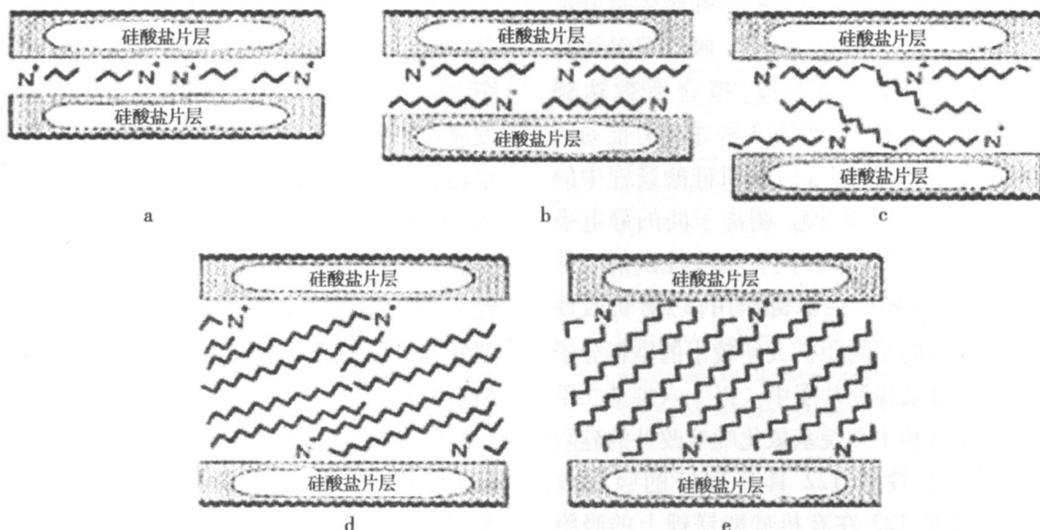


图 2 季铵盐阳离子在层状硅酸盐片层间的排布^[14]

(a) 单层排列; (b) 双层排列; (c) 准三层排列; (d), (e) 以不同倾斜角并排

Fig 2 Orientations of alkylammonium ions in the galleries of layered silicates: (a) monolayer; (b) bilayers; (c) pseudotrimeric layers and (d), (e) Paraffin type arrangements with different tilting angle

3 有机改性硅酸镁锂的用途

3.1 催化剂及催化剂载体

有机改性层状硅酸盐最早的应用是制备多孔材料用作催化剂或催化剂载体。插层在层状硅酸盐层间的有机物质起到模板的作用, 当层状硅酸盐结晶完全时采用高温煅烧法去除有机物模板, 即得到多孔的催化剂或催化剂载体。Carrado^等^[14]提出以基于有机改性粘土为原料制备的多孔材料用作催化剂载体的观点, 其制备的多孔材料孔径分布在 2~50 nm 范围内, 并且孔径的大小及分布可以通过实验手段加以控制, 此研究成果为人工控制合成粘土用作催化剂载体奠定了基础。Manikandan^等^[15]以表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 包裹 P₂₅ 制成在水溶液中稳定的 P₂₅ 水溶胶, 然后通过离子交换作用使 P₂₅ 离子插层进入硅酸镁锂的层间, 制备成纳米复合材料催化剂, 用于

≡O 键的选择催化加氢制备不饱和醇。

3.2 吸附法治理水资源污染

吸附法处理污水是利用多孔性固体吸附剂将废水中的污染物吸附在固体表面而除去。利用吸附法去除水中污染物具有效率高、速度快、适应性强和易操作等优点, 而且不会引入新的化学物质到所处理的水中。目前已经有文献报道了以有机改性硅酸镁锂为吸附剂治理废水污染的工作。

有机改性硅酸镁锂作为吸附剂可以处理重金属离子污染的废水。Phothitontmongkol^等^[16]合成制备出有机改性硅酸镁锂, 并以此改性硅酸镁锂为吸附剂研究了其对废水中重金属离子的吸附作用。结果表明, 有机改性硅酸镁锂和有机化蒙脱土对 140 mg/L 的 Hg²⁺ 的实际吸附量分别达 54.7 mg/g 和 46.1 mg/g 并且吸附反应可以在较宽的 pH 值范围内进行。

有机改性硅酸镁锂同样可以作为吸附剂处理印染废水。Baskaralingam^等^[11]以十六烷基

二甲苄基氯化铵和十六烷基氯化吡啶为有机改性试剂制备了有机改性硅酸镁锂,并研究了其对酸性红 151 的吸附效果。结果表明,酸性环境更有利于酸性红染料在有机硅酸镁锂上吸附,两种有机粘土对该染料的饱和吸附量分别为 208.33 mg/g 和 169.49 mg/g, 吸附等温线符合 Langmuir 型吸附等温线,拟合系数达到 0.998 以上。研究者认为有 3 种作用力推动酸性红吸附在硅酸镁锂上: 1) 有机硅酸镁锂中的阳离子基团同染料中 SO_3^- 阴离子间的静电吸引力; 2) 染料分子中苯环同有机改性试剂中苄基的 $-\text{CH}_2$ 基团产生氢键作用; 3) 有机改性剂将硅酸镁锂的层间距扩大使较小的染料分子可以填充入硅酸镁锂片层中。以十六烷基二甲苄基氯化铵和十六烷基氯化吡啶改性的硅酸镁锂同样对活性橙 122 具有较好的吸附效果^[12]。活性橙 122 在有机硅酸镁锂上的吸附同样符合 Langmuir 型吸附等温线,饱和吸附量分别为 78.74 mg/g 和 84.74 mg/g, 吸附动力学研究表明大多数染料分子在吸附开始时 40 min 内即被完全吸附,吸附动力学数据符合准二级动力学模型。

3.3 制备聚合物基纳米复合材料

20 世纪 80 年代日本 Toyo 公司首次报道通过聚合插层法制备尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料,并成功地运用到汽车工业领域。以少量有机改性层状硅酸盐为添加剂改性聚合物就可以制备出插层型、剥离型、插层-絮凝型等类型的聚合物基纳米复合材料,从而显著提高聚合物基体的力学性能、热学性能、耐摩擦性能及耐腐蚀性能。

有机改性硅酸镁锂是使用较多的制备聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的改性剂之一,国内外多有文献报道。赵伟安等^[17]以十六烷基三甲溴化铵为有机改性试剂改性硅酸镁锂,采用乳液聚合的方法成功制备出剥离型聚苯乙烯/有机硅酸镁锂纳米复合材料,复合材料的玻璃化转变温度比纯聚苯乙烯提高了 10℃ 左右。Velasco 等^[18]以有机改性硅酸镁锂及低密度聚乙烯为原料,采用平板硫化法制备出聚合物/有机硅酸镁锂纳米复合材料,制备出的复合材料

的热稳定性及机械性能都得到了提高。

4 结束语

人工制备层状硅酸盐粘土的途径比较多,其中,水热法及微波法合成硅酸镁锂是使用最多、最有效的方法。微波法是在水热法基础上发展而来的新型合成硅酸镁锂的方法,相对于水热合成法具有省时、节能、高效等优点。原位法、吸附法及离子交换法是制备有机改性硅酸镁锂的 3 种最主要的方法。有机改性后硅酸镁锂可用于制备催化剂或催化剂载体、新型吸附剂处理水资源污染及制备聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料等新领域。

国内关于有机硅酸镁锂制备及其应用的研究报道较少,研究的深度及创新性亦远远落后于国外。因此,采用新方法、新原料合成硅酸镁锂并对其进行有机改性的研究工作对国内化工领域的发展具有重大意义。随着科技的发展,有机改性硅酸镁锂必然会在更尖端的科技领域中得到应用。

参考文献:

- [1] Harder H. The role of magnesium in the formation of smectite minerals [J]. *Chemical Geology*, 1972, 10(1): 31-39.
- [2] Bégout F, Theriault G, Laguerre G. Handbook of clay science [M]. Elsevier Science & Technology, 2006, 116-120.
- [3] Carrado K A, Thirumangalakudi P, Wainman R E, et al. Hydrothermal Crystallization of Phosphoryl-Containing Layer Silicates [J]. *Inorganic Chemistry*, 1991, 30(4): 794-799.
- [4] Hashi S, Miki H, Komameni S. Mn smectites: Hydrothermal synthesis and characterization [J]. *Applied Clay Science*, 2007, 38(1): 104-112.
- [5] 季金华. 锂皂石的人工合成及其结构和性能的研究 [J]. *硅酸盐学报*, 1991, 19(3): 249-257.
- [6] 周春晖, 杜泽学, 李小年, 等. 水热体系合成锂皂石结构的演化 and 影响规律研究 [J]. *无机化学学报*, 2005, 21(9): 1327-1332.
- [7] Vicente J, Salagre P, Cesteros Y, et al. Fast microwave synthesis of hectorite [J]. *Applied Clay Science*, 2009, 43(1): 103-107.
- [8] 冯臻. 微波合成锂皂石的结构与性能及其应用 [J]. *无机盐工业*, 2006, 38(11): 33-36.

- [9] Jacobs K Y, Soers J, Schöonheydt R A. The synthesis of hectorite: A template effect [J]. *Chemical Industries*, 1997, 69(2): 451—463
- [10] Paiva L B, Morales A R, Francisco R, et al. Organoclay properties: Preparation and applications [J]. *Applied Clay Science*, 2008, 42(1—4): 8—24.
- [11] Baskaralingam P, Pulikesi M, Ramamurthi V, et al. Equilibrium studies of the adsorption of acid dye on to modified hectorite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(3): 989—992.
- [12] Baskaralingam P, Pulikesi M, Ramamurthi V, et al. Modified hectorites and adsorption studies of a reactive dye [J]. *Applied Clay Science*, 2007, 37(2): 207—214.
- [13] Lakshminidharan H, Michael T, David L. Sorption of Phenanthrene by reference smectites [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(17): 3456—3461.
- [14] Carado K A, Marshall C L, Brerner J R, et al. Materials derived from synthetic organoclay complexes as novel hydrodesulfurization catalyst supports [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, 20(3): 17—26.
- [15] Manikandan D, Divakar D, Sivakumar T. Utilization of clay minerals for developing Pt nanoparticles and their catalytic activity in the selective hydrogenation of cinnamaldehyde [J]. *Catalysis Communications*, 2007, 8(11): 1781—1786.
- [16] Phothitontinongkol T, Siebers N, Sukpiron N, et al. Preparation and characterization of novel organoclay minerals for Hg(II) ions adsorption from aqueous solution [J]. *Applied Clay Science*, 2009(3), 43: 343—349.
- [17] 赵伟安, 侯万国, 孙德军, 等. 聚苯乙烯/有机合成皂石纳米复合材料的制备与表征 [J]. *应用化学*, 2003, 20(6): 606—608.
- [18] Velasco J J, Anunes M, Ayyad Q, et al. Foams based on low density polyethylene/hectorite nanocomposites: thermal stability and thermomechanical properties [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 105(3): 1658—1667.

Research Progress of Synthetic Hectorite and Organo-Hectorite

XIA Cheng-long², JIA Yong-zhong², GAO Feng², SUN Jin-he¹, JING Yad

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Science, Beijing, 100039, China)

Abstract: The research progress of synthetic hectorite, organo-hectorite and their application are summarized in this paper. Hydrothermal crystallization and microwave synthesis of hectorite are discussed. The organic modification of hectorite is performed mainly by the in situ method, ion exchange reaction and adsorption method. The dispersibility of the synthetic organo-hectorite in organic solution can be improved. Surface modifications of hectorite have received more and more attentions because it allows the creation of new materials and new applications such as adsorbents of toxic metals and organic pollutants in water, polymer/clay nanocomposites, catalysis, etc.

Key words: Hectorite; Organic modification; Nanocomposites