

# 高纯钠基蒙脱石的剥离及其表征

王立满, 莫伟\*, 马少健, 程冰冰, 王泽平, 余畅

广西大学 资源环境与材料学院, 广西 南宁 530004

中图分类号: TQ170.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)04-0124-10

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.04.015

**摘要** 采用低速搅拌、超声作用、高速搅拌及添加剥离助剂方式进行不同组合后对高纯钠基蒙脱石进行剥离研究。分别采用X射线衍射仪(XRD)和X射线荧光仪(XRF)分析样品的物相及化学组分;采用热场发射扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)及原子力显微镜(AFM)表征样品表观形貌及颗粒大小。研究结果表明超声作用优于低速搅拌作用;添加分散剂六偏磷酸钠有利于蒙脱石的剥离;试验条件下质量浓度为2.5%的高纯钠基蒙脱石矿浆经30 min超声作用后低速搅拌30 min,接着高速搅拌30 min后所得产物的剥离效果最佳。

**关键词** 钠基蒙脱石;剥离;超声;搅拌

## 引言

蒙脱石是膨润土的主要矿物成分,为层状硅酸盐矿物,其晶体结构单元层是由两层硅氧四面体片中间夹一层铝氧八面体片构成。蒙脱石铝氧八面体中的 $Al^{3+}$ 及硅氧四面体中的 $Si^{4+}$ 可分别被 $Mg^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 等低价离子置换,使得其晶体结构带负电荷,需要吸附 $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 等交换性阳离子于单元层之间以达到电价平衡。蒙脱石两个结构单元层之间以分子力连结,结构较为松散,水分子或其它有机分子可进入层间,且在外力或极性水分子的作用下层间会产生相对运动而膨胀或剥离<sup>[1-3]</sup>。剥离分散后的蒙脱石薄片为纵横尺寸较大的纳米薄片,表面带有较强电负性,空间位阻降低,可用于合成聚合物材料或作为自主装单元合成纳米复合材料;且剥离后的蒙脱石薄片具有较大的比表面积及孔隙,因而可作为催化剂载体在催化领域获得越来越广泛的应用<sup>[4]</sup>。因此,近年来蒙脱石的剥离制备引起了众多学者的关注。

如赵子豪等<sup>[5]</sup>通过无机改性及超声等手段对两种不同属性的蒙脱石进行分散剥离。戴璐逊等<sup>[6]</sup>首先对钙基蒙脱石进行有机插层,然后以氯仿为溶剂,通过超声作用进行蒙脱石剥离。陈耀等<sup>[8]</sup>以钙基蒙脱石为原

料,通过钠化改性,有机插层制备有机蒙脱石,以乙酸乙酯为溶剂,超声处理制备剥离有机蒙脱石溶胶。郑翔等<sup>[9]</sup>以碱性钠基蒙脱石为原料,在无氧环境下,加入正丁基锂溶液,超声震荡1 h后静置2 d,取上清液洗涤、离心、烘干,最后获得剥离型蒙脱石。Dellisanti F等<sup>[10]</sup>在受控的热力环境下,采用星球磨机对钙基蒙脱石进行机械球磨研究,结果表明球磨使蒙脱石的层间和层内的结构失稳,层间水会损失,晶粒度降低。李存军等<sup>[11]</sup>将钙基蒙脱石进行钠化改性后,以无水乙二醇为溶剂,先通过10 h的球磨,再超声处理10 h来实现人工钠化改性蒙脱石的剥离。吴进军等<sup>[12]</sup>利用聚乙烯醇进行蒙脱石的插层剥离。杨晓凤等<sup>[13]</sup>利用苯胺对蒙脱石进行插层剥离。

Velmurugan R等<sup>[14]</sup>采用烷基类有机蒙脱石和蒙脱石。在室温条件下,使用高速电剪切转子以1 000 r/min混合搅拌环氧树脂与蒙脱石1 h,添加固化剂合成复合材料;结果表明,有机蒙脱石以纳米层形式分散在聚合物基体中,实现了剥离。以上采用超声辅助凝胶分散剥离法、超声辅助插层剥离法、钠化改性—有机插层—球磨—超声作用法及插层—高速搅拌法等进行蒙脱石剥离大都存在引入外来试剂、实验过程复杂及剥离产物产率低等不足,亟待探寻高效环保的蒙脱石剥

收稿日期:2020-03-25

基金项目:国家自然科学基金项目(51664001)

作者简介:王立满(1993-),男,广西钦州人,硕士研究生,E-mail: 1712236945@qq.com。

通信作者:莫伟(1978-),女,广西都安人,副教授,博士,E-mail: mowei1616@163.com。

离制备方式。

本文以高纯钠基蒙脱石为原料,利用超纯水配制成质量浓度为 2.5% 的矿浆,以六偏磷酸钠为分散助剂,通过低速搅拌、超声作用及高速搅拌单一或组合方式对蒙脱石进行剥离,并采用 XRD、SEM、TEM、AFM 等测试分析手段对剥离效果进行表征,以期获得较佳的剥离方式。论文研究结果可为蒙脱石的高效剥离制备提供参考依据,因此具有一定学术价值。

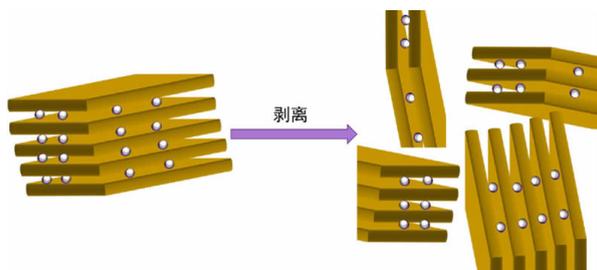


图1 Na-MMT 剥离示意图

Fig. 1 Schematic diagram of Na-MMT stripping

## 1 实验

### 1.1 实验原料

所用高纯钠基蒙脱石(记为 Na-MMT)样品购自中国高纯黏土矿物样品库,其蒙脱石含量 $\geq 99.9\%$ ;实

表1 不同的剥离方式

Table 1 Different methods of stripping

Condition	Methods					
	DG-MMT	CG-MMT	DCG-MMT	CDG-MMT	D/CG-MMT	D/CGJ-MMT
Slurry mass concentration / %	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Low-speed mixing / min	30	-	30	-	-	-
Ultrasonication / min	-	30	30	30	-	-
Low-speed mixing / min	-	-	-	30	-	-
Low-speed stirring/ultrasonic action / min	-	-	-	-	30	30
Dispersing agent	-	-	-	-	-	adding
High-speed mixing / min	30	30	30	30	30	30

### 1.3 测试与表征

采用德国布鲁克 D8 Advance X 射线衍射仪分析样品的物相,测试采用铜靶,入射线波长 0.154 18 nm,电压 40 kV,电流 40 mA,步长 0.02°,测试速度 0.1 sec/step,扫描范围 3°~70°。利用日本理学 XRF primus-2X 射线荧光仪分析样品化学成分,测试范围为 B-U,额定电压 60 kV,电流 150 mA,用铝环,以微晶纤维素垫底,以 2 000 MPa 压力下压制 40 mm 的样片制样,软件自动识别元素。利用美国 FEI 公司热场发射 QUANTA FEG 400 型扫描电子显微镜分析样品表面形貌及

尺寸,加速电压为 20 kV,放大倍数为 1 000~100 000 倍。利用美国 FEI 公司 FEI Tecnai G2 20 型透射电子显微镜分析样品形貌及尺寸,电压 200 kV,放大倍数为 1 000~100 000。利用美国布鲁克 dimension icon 型原子力显微镜测试分析样品微观尺寸,轻敲模式,超声波辅助分散制样。

## 1.2 蒙脱石的剥离制备

实验中,在 6000 r/min 下进行的搅拌标记为高速搅拌;在 300 r/min 下进行的搅拌标记为低速搅拌。称取蒙脱石六份,利用超纯水配制成质量浓度为 2.5% 的矿浆,然后进行剥离制备。具体为:矿浆经低速搅拌、高速搅拌,标记为 DG-MMT;矿浆经超声作用、高速搅拌,标记为 CG-MMT;矿浆液经低速搅拌、超声作用、高速搅拌,标记为 DCG-MMT;矿浆液经超声作用、低速搅拌、高速搅拌,标记为 CDG-MMT;矿浆液经低速搅拌/超声作用、高速搅拌,标记为 D/CG-MMT;矿浆液经低速搅拌/超声作用、高速搅拌、六偏磷酸钠,标记为 D/CGJ-MMT(注:不同剥离方式的实验条件详见表 1)。剥离处理后,利用高速离心机对矿浆进行固液分离,将上层悬浮液倒出并取适量进行自然晾干后制样分析;底层沉淀于烘箱 70 °C 下烘干,研磨过 200 目筛,进行测试分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 高纯钠基蒙脱石样品矿物学特征

试验用蒙脱石样品来自中国高纯黏土矿物样品

库,其由物理方式从膨润土原土提纯而得,乳白色粉末状,粒度小于 200 目,利用 X 射线荧光仪测试分析可知该样品主要化学组成为:  $\text{SiO}_2$  66.60%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  17.60%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  6.44%,  $\text{CaO}$  4.15%,  $\text{MgO}$  2.37%,  $\text{Na}_2\text{O}$  1.67%,  $\text{K}_2\text{O}$  0.24%, 其它 0.93%。采用化学方法测定该蒙脱石样品的吸蓝量,换算出其含量为 99.90%,属高纯蒙脱石。

图 2 为蒙脱石样品的 X 射线衍射图谱。分析可知,该样品中主要含蒙脱石和极少量石英杂质。蒙脱石(001)晶面特征衍射峰在  $2\theta = 7.346^\circ$  对应的晶面层间距为 1.255 44 nm,由此可知其为钠基蒙脱石<sup>[1]</sup>。蒙脱石衍射特征峰强度高,峰型尖锐,表明蒙脱石晶型很好,杂质少,与蒙脱石含量测试结果一致。

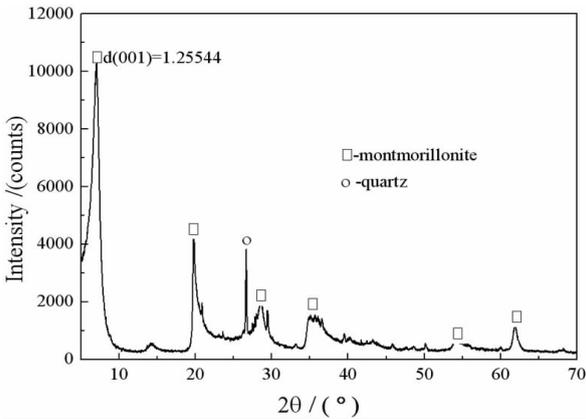


图 2 Na - MMT 的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD patterns of Na - MMT

图 3(1)为利用原子力显微镜测定所得的钠基蒙脱石样品 AFM 图,分析可知,所观测范围内蒙脱石颗粒粒径大都小于 20  $\mu\text{m}$ ,颗粒大小不一,蒙脱石片层堆叠的层状结构清晰可见。图 3(2)为图 3(1)中标注范围内对应的蒙脱石颗粒片层厚度图,进一步分析可知,所观测范围内蒙脱石片层堆叠厚度主要为 48 ~ 63 nm,局部区域厚度达 100 ~ 350 nm,最厚处为 402.72 nm。

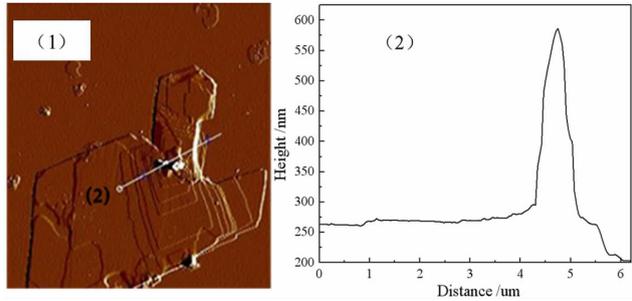


图 3 Na - MMT 的 AFM 图  
Fig. 3 AFM images of Na - MMT

图 4(1)为钠基蒙脱石样品的扫描电子显微镜 (SEM) 图,从图中可知,在 2 k 放大倍数下,清晰可见蒙脱石为颗粒状,大小不一。在 50  $\mu\text{m}$  标尺下对观测范围内的蒙脱石颗粒进行统计分析,结果如 4(2) 所示,所统计颗粒数为 138 颗,其中,粒径分布在 3.70 ~ 14.50  $\mu\text{m}$  的颗粒占比达 76.80%。分析图 4(3)可知,在 50 k 放大倍数下清晰可见蒙脱石片层卷边结构。

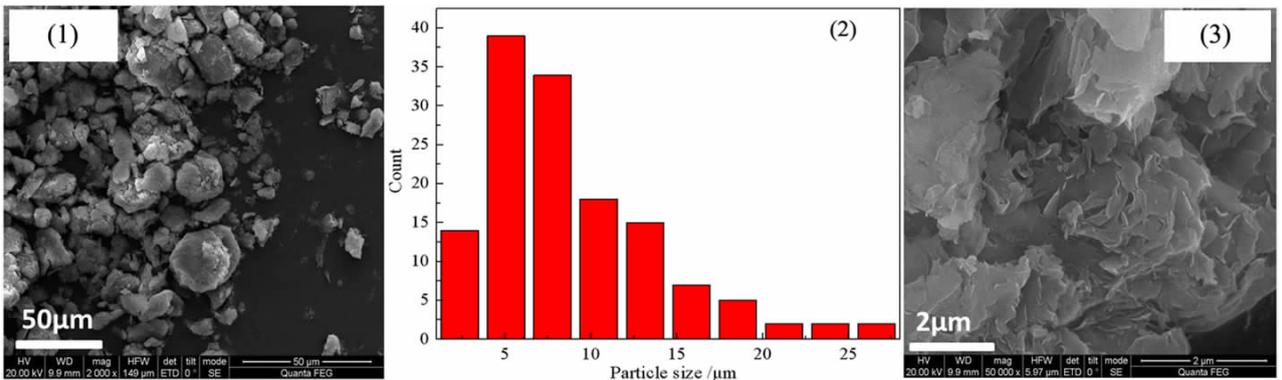


图 4 Na - MMT 的 SEM 图  
Fig. 4 SEM images of Na - MMT

图 5(1)、(3)为钠基蒙脱石样品的透射电子显微镜 (TEM) 图,观察可知,其颗粒状明显,颗粒界线清晰,多片层堆积而成,颗粒大小不一,厚度不均。以 1  $\mu\text{m}$

为标尺,统计分析观测范围内蒙脱石的颗粒,结果如图 5(2) 所示,分析可知,所统计的蒙脱石颗粒中粒径为 0.20 ~ 0.80  $\mu\text{m}$  的占比达 75%,颗粒平均粒径为 0.63  $\mu\text{m}$ 。

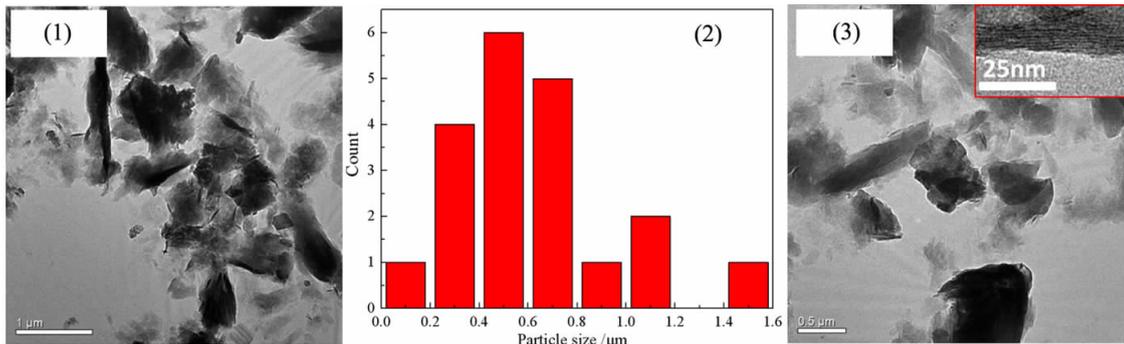


图5 Na - MMT 的 TEM 图

Fig. 5 TEM images of Na - MMT

## 2.2 不同制备条件下剥离蒙脱石的性能特征

### 2.2.1 低速搅拌/超声作用/高速搅拌两两组合制备条件下剥离蒙脱石的性能特征

分别采用低速搅拌—高速搅拌(即 DG - MMT)、

超声作用—高速搅拌(即 CG - MMT)对蒙脱石进行物理剥离试验研究,剥离处理后进行高速离心实现固液分离,两种处理方式所得样品的上部悬浮液测试结果分别见图6、图7,相应底部沉淀的测试结果如图8~图10所示。

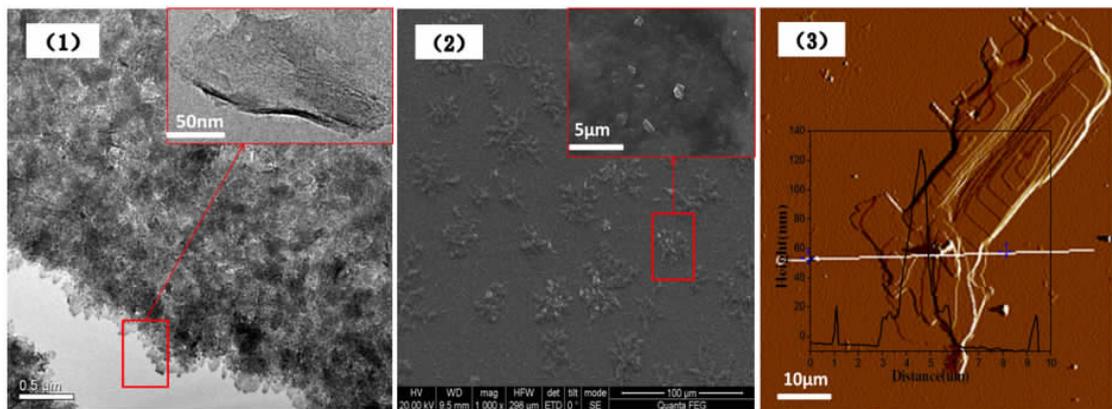


图6 DG - MMT 样品悬浮液干燥后的 TEM 图、SEM 图与 AFM 图

Fig. 6 TEM, SEM, AFM images of DG - MMT suspension sample after drying

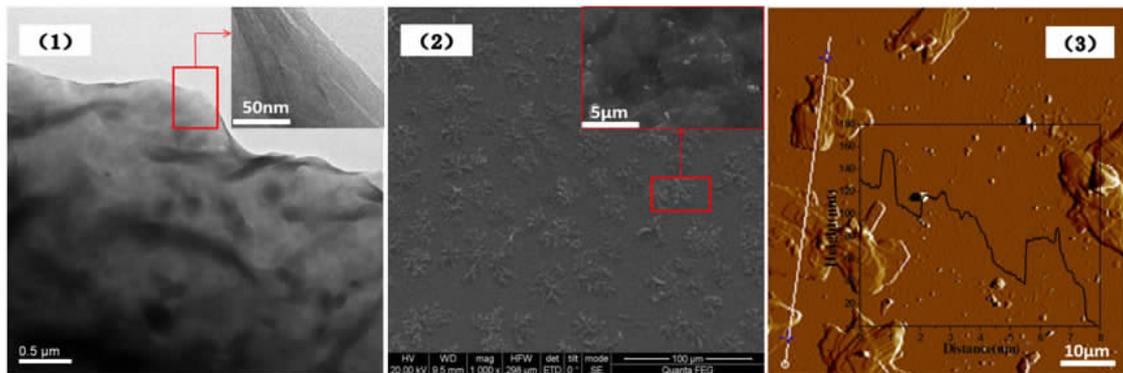


图7 CG - MMT 悬浮液干燥样的 TEM、SEM 及 AFM 图

Fig. 7 TEM, SEM, AFM images of CG - MMT suspension sample after drying

如图6(1)所示,蒙脱石颗粒经低速—高速搅拌处理(DG - MMT)后,与剥离前相比,颗粒变得更微细、均

匀且分散,但其颗粒状仍较为明显、清晰。从图6(2)可知,1 k 放大倍率下,DG - MMT 中仍清晰可见少量

蒙脱石大颗粒及微细颗粒干燥后团聚的现象。由图 6 (3) 分析可知, DG - MMT 中蒙脱石颗粒厚度以 60.00 ~ 120.00 nm 为主, 片层局部有 30.10 ~ 53.90 nm, 最厚达 136.85 nm, 蒙脱石片层仍清晰可见, 但与剥离前相比, 其片层堆积厚度变小, 可见蒙脱石经过充分浸泡分散后, 利用机械搅拌作用可实现一定程度的剥离。

比较图 5(3) 与图 7(1) 可知, 经超声—高速搅拌剥离处理 (CG - MMT) 后, 上部悬浮液中蒙脱石颗粒状不再明显, 颗粒界线变模糊, 呈连续的片状堆积现象, 浅色部分较剥离前增多, 说明颗粒厚度变薄, 亦即蒙脱石颗粒发生了明显剥离。同样, 比较剥离前后的 SEM 图可知, 剥离前颗粒清晰可见, 剥离后颗粒变得更微细、均匀。从图 7(3) 可以看到, 剥离处理后, 蒙脱石厚度集中在 35.11 ~ 44.12 nm, 最厚处为 155.87 nm, 但总体上多为厚度相对均匀的薄片层。

同样, 对两种制备条件下获得的底层沉淀分别进行 XRD 测试, 结果如图 8 所示。分析可知, 经剥离处理后, DG - MMT 与 CG - MMT 的 (001) 晶面所对应的特征衍射峰均出现左移现象, 衍射峰不再尖锐, 且明显宽化, 分析可知蒙脱石片层结构有序性在一定程度上被破坏, 蒙脱石片层产生一定剥离。具体为: DG - MMT 的底面间距 001 增大 0.109 89 nm, CG - MMT 的底面晶面间距 001 增大 0.084 91 nm, 但蒙脱石在  $2\theta = 19.7^\circ, 39.4^\circ, 34.7^\circ, 61.8^\circ$  的典型晶面的特征峰均存在, 只是变弱, 说明蒙脱石晶体结构基本完好。

变薄, 说明蒙脱石被剥离, 剥离不均匀。如图 9(2) 所示, 在 50 nm 标尺下可知剥离后的蒙脱石片层很薄; 在 25 nm 标尺下, 清晰可见蒙脱石片层仍以多层堆叠形式存在, 说明其层状结构未被完全破坏, 这与 XRD 的测试结果相一致。

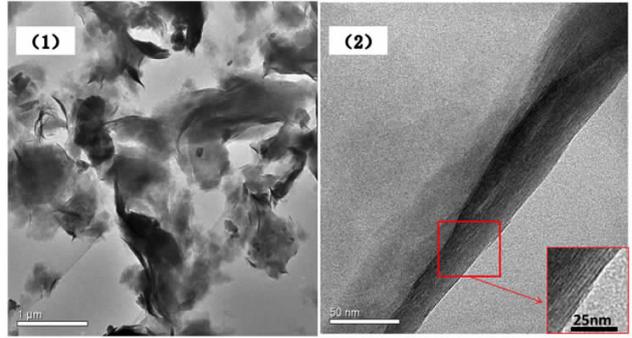


图 9 CG - MMT 底层沉淀的 TEM 图  
Fig. 9 TEM images of the bottom precipitation of CG - MMT'

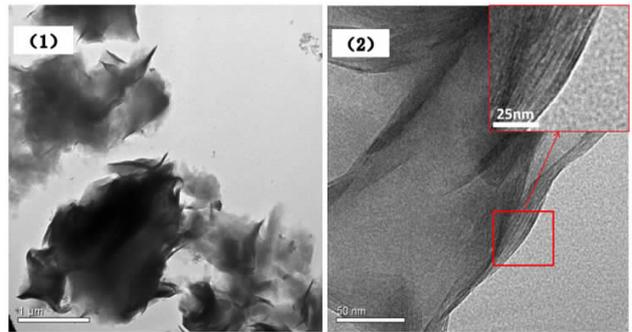


图 10 DG - MMT 底层沉淀的 TEM 图  
Fig. 10 TEM images of the bottom precipitation of CG - MMT

DG - MMT 底层沉淀的 TEM 测试结果如图 10 所示, 在 1 μm 标尺下, 清晰可见经剥离处理后的蒙脱石仍呈明显的颗粒状, 与图 9 比较可知, 其深色部分居多, 蒙脱石颗粒相对较厚, 亦即该处理条件下底层沉淀的剥离效果没有 CG - MMT 的好。在 25 nm 标尺下同样清晰可见底层沉淀中蒙脱石颗粒的层状结构, 这与 CG - MMT 处理后的效果相似。

综上所述, CG - MMT 试验条件下的悬浮液和底层沉淀中蒙脱石的剥离效果均优于 DG - MMT 的试验结果, 究其原因, 很可能是由于蒙脱石配制成矿浆后, 水分子会进入层间, 使层间阳离子发生水化作用, 层间结合力变弱, 此时施加一定的搅拌剪切力作用, 可一定程度上破坏蒙脱石层间的结合力, 使蒙脱石片层产生一定剥离效果; 另外, 当蒙脱石充分吸水膨胀后施加超声作用, 由于超声波在水中传播时会产生振动作用、热效应及空化效应, 这些作用破坏蒙脱石层间的结合力, 使蒙脱石片层发生剥离<sup>[15]</sup>, 上述研究结果表明, 超声作

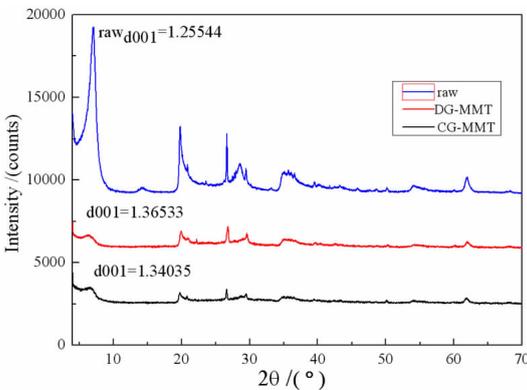


图 8 Na - MMT、DG - MMT 底层沉淀、CG - MMT 底层沉淀的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD patterns of Na - MMT, and of the bottom precipitation of DG - MMT, CG - MMT

(注: raw 为高纯钠基蒙脱石原样; CG - MMT 即试验条件为先超声作用 30 min 后高速搅拌 30 min 实验条件下获得的底层沉淀; DG - MMT 即试验条件为先低速搅拌 30 min 后高速搅拌 30 min 实验条件下所得的底层沉淀)

CG - MMT 底层沉淀的 TEM 测试结果如图 9 所示。分析图 9(1) 可知, 蒙脱石颜色深浅不一, 说明厚度不均。相较剥离前, 蒙脱石颗粒状不明显, 边缘分散

用的剥离效果优于低速搅拌作用。

## 2.2.2 低速搅拌/超声作用/高速搅拌多重组合制备条件下剥离蒙脱石的性能特征

分别采用超声作用—低速搅拌—高速搅拌(CDG

- MMT)、低速搅拌—超声作用—高速搅拌(DCG - MMT)两种方式对蒙脱石进行剥离,剥离处理后进行高速离心实现固液分离,两种处理方式所得样品的上部悬浮液测试结果分别见图 11、图 12,相应底部沉淀的测试结果如图 13 ~ 图 15 所示。

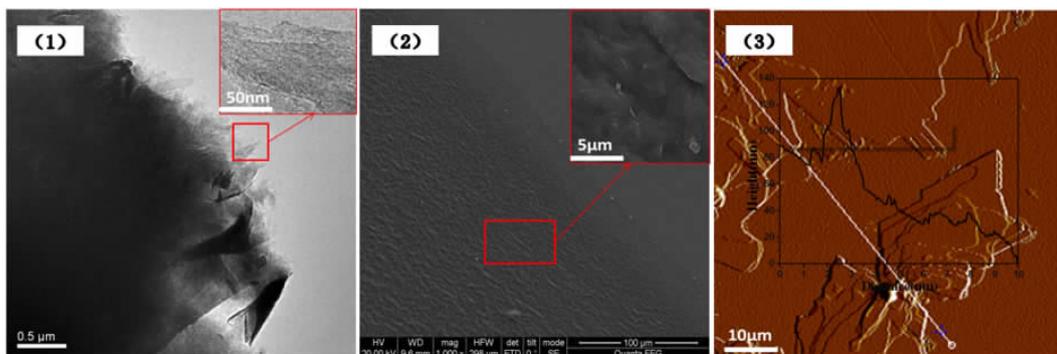


图 11 CDG - MMT 悬浮液干燥样的 TEM 图、SEM 图、AFM 图

Fig. 11 TEM, SEM, AFM images of CDG - MMT suspension sample after drying

从图 11(1)可以看出,在  $0.5 \mu\text{m}$  标尺下,CDG - MMT 悬浮液干燥样中蒙脱石为连续状,颜色均匀,边缘卷曲;在  $50 \text{ nm}$  标尺下,蒙脱石的片层堆积结构已不清晰。观察图 11(2)可见,在  $20 \text{ k}$  放大倍率下,蒙脱石颗粒微细且均匀,依稀可见极少量较大的蒙脱石颗粒。分析图 11(3)可知,观测范围内,蒙脱石颗粒的厚度以

$5.56 \sim 8.86 \text{ nm}$  和  $14.56 \sim 45.61 \text{ nm}$  两个范围为主,片层最厚处为  $111.23 \text{ nm}$ ,与剥离前相比,其厚度已变薄,由此可见,蒙脱石发生一定程度的剥离,而且,与 CG - MMT 悬浮液干燥样相比较,其厚度变得更薄,亦即该制备条件下的剥离效果更好。

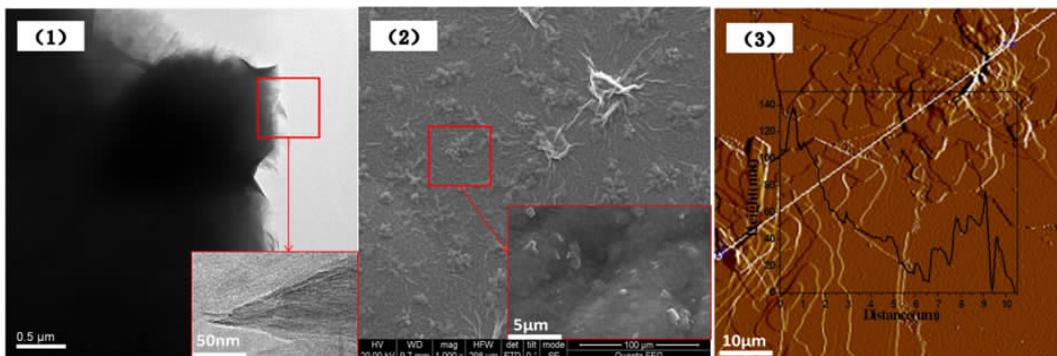


图 12 DCG - MMT 悬浮液干燥样的 TEM 图、SEM 图、AFM 图

Fig. 12 TEM, SEM, AFM images of CDG - MMT suspension sample after drying

如图 12(1)所示,在  $0.5 \mu\text{m}$  标尺下,蒙脱石颗粒堆积致密,颜色均匀偏暗,边缘完整;在  $50 \text{ nm}$  标尺下,蒙脱石层状结构相较于图 11(1)明显。从图 12(2)中清晰可见蒙脱石颗粒大小不一。由图 12(3)分析可知,蒙脱石片状结构明显,片层直径大,厚度集中在  $40.00 \text{ nm}$  以上,最厚为接近  $140.00 \text{ nm}$ ,对比图 11(3)可知,其剥离效果比 CDG - MMT 的差。

同样,为了解底层沉淀部分的剥离效果,分别对

DCG - MMT 与 CDG - MMT 两种制备条件下的底层沉淀进行 XRD 测试分析,结果如图 13 所示。分析可知,上述制备条件下所得底层沉淀的 XRD 光谱在  $2\theta = 19.8^\circ, 29.5^\circ, 34.5^\circ, 61.4^\circ$  附近分别出现蒙脱石 (100)、(005)、(110)、(300) 典型晶面的特征衍射峰,说明试验条件下,蒙脱石的晶体结构没有被完全破坏。进一步比较可知,CDG - MMT (001) 晶面的特征峰,其峰强更弱,峰型较为宽化,底面间距 001 较剥离前明显

增大,说明蒙脱石发生了剥离,且剥离效果优于 DCG - MMT。

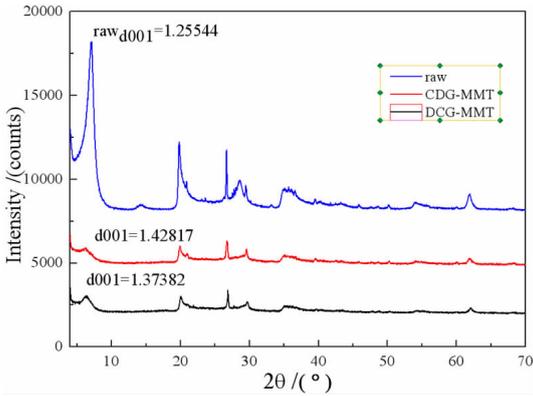


图 13 Na - MMT、CDG - MMT 底层沉淀、DCG - MMT 底层沉淀的 XRD 图

Fig. 13 XRD patterns of Na - MMT and the bottom precipitation of CDG - MMT, DCG - MMT

(注:raw 为高纯蒙脱石原样;CDG - MMT 即试验条件为先超声作用 30 min,再低速搅拌 30 min,最后高速搅拌 30 min 所获得的剥离蒙脱石;DCG - MMT 即试验条件为先低速搅拌 30 min,再超声作用 30 min,最后高速搅拌 30 min 所得的剥离蒙脱石。)

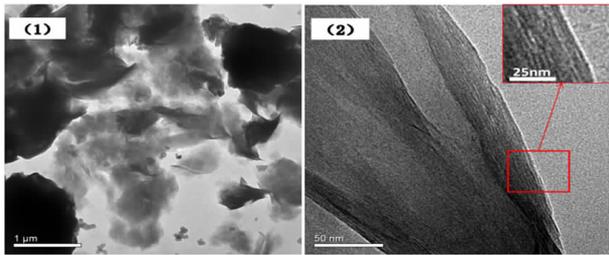


图 14 DCG - MMT 的 TEM 图

Fig. 14 TEM images of the DCG - MMT

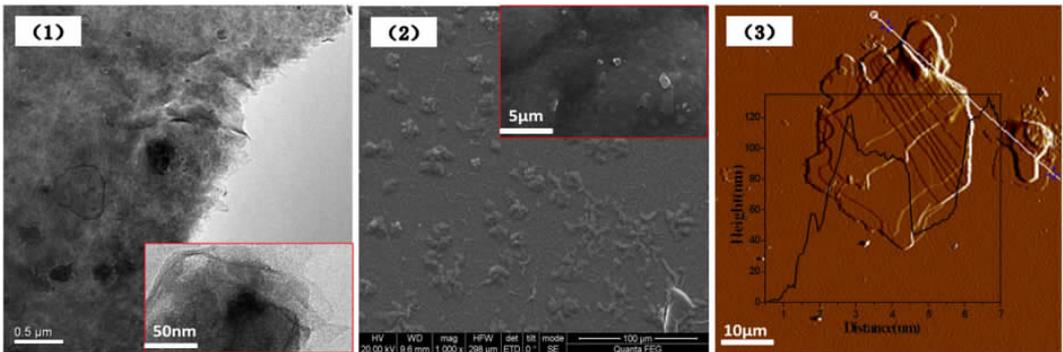


图 16 C/DG - MMT 悬浮液干燥样的 TEM 图、SEM 图、AFM 图

Fig. 16 TEM, SEM, AFM images of C/DG - MMT suspension sample after drying

暗色小颗粒分布其中;此外,在 50 nm 标尺下可清晰看到蒙脱石的卷曲边缘及不规则状。分析图 16(2)可知,蒙脱石微粒出现团聚现象,且在 20 k 放大倍率下,

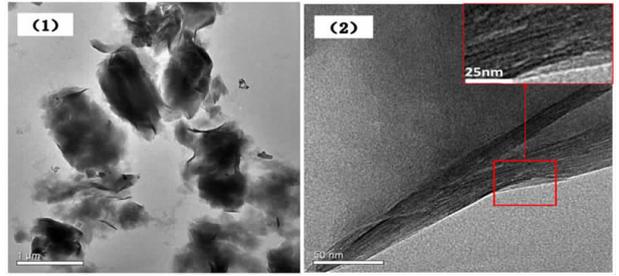


图 15 CDG - MMT 的 TEM 图

Fig. 15 TEM images of the CDG - MMT

DCG - MMT、CDG - MMT 底层沉淀的 TEM 分析结果分别如图 14、图 15 所示,比较可知,前者较后者而言,颗粒状明显,颗粒粒径较大,暗色部分颜色更深,亦即蒙脱石颗粒更厚;且在 50 nm 标尺下,前者蒙脱石片层结构更平整、明显。综上分析可知,试验条件下,CDG - MMT 的剥离效果较 DCG - MMT 的好。

### 2.2.3 低速搅拌/超声作用/高速搅拌/六偏磷酸钠多重组合制备条件下剥离蒙脱石的性能特征

基于前述研究结果,为获得更好的剥离效果,考察了分散剂六偏磷酸钠添加与否对蒙脱石剥离效果的影响,试验中首先对蒙脱石矿浆进行边低速搅拌边超声作用 30 min 后,采用添加或不添加分散剂两种方式下继续高速搅拌 30 min,最后通过高速离心实现固液分离,分别取上部悬浮液和底层沉淀进行测试分析,结果分别如图 16、图 17 及图 18 ~ 图 20 所示。

从图 16(1)可以看出,未添加分散剂时,在 0.5 μm 标尺下,蒙脱石呈连续状、颜色变浅、边缘淡化,有少数

可看到片状的蒙脱石微细颗粒。由图 16(3)可知,未添加分散剂情况下进行剥离处理后,蒙脱石片层厚度为 65.96 ~ 100.12 nm,与 CG - MMT 处理后的剥离样

相比,其厚度更大,可见该制备条件下的剥离效果更差,亦即在超声作用过程中增加低速搅拌作用,在一定

程度上降低了蒙脱石的剥离效果。

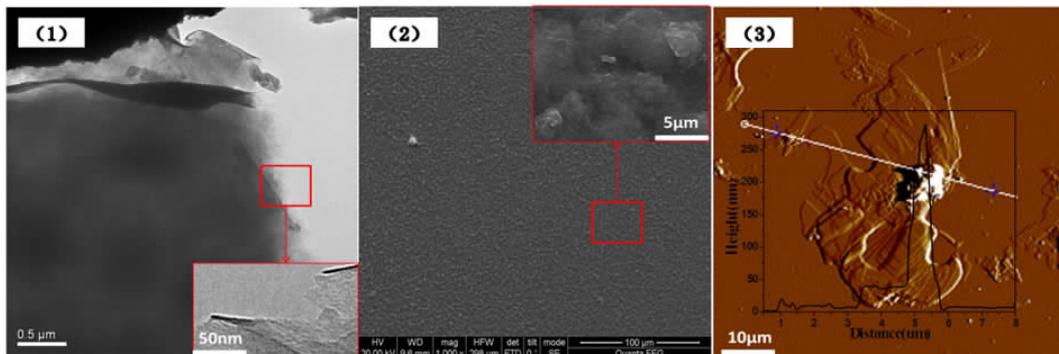


图 17 C/DGL - MMT 悬浮液干燥样的 TEM 图、SEM 图、AFM 图  
Fig. 17 TEM, SEM, AFM images of C/DGL - MMT suspension sample after drying

如图 17(1)所示,添加分散剂时,在 0.5 μm 标尺下,蒙脱石成连续状,颜色均匀稍暗,边缘卷曲变薄、颜色变浅;在 50 nm 标尺下,可见到蒙脱石剥离破坏后的片层结构。从图 17(2)可看到,在 20 k 放大倍率下,蒙脱石分散均匀的微细颗粒及极少量的大颗粒。分析图 17(3)可知,C/DGL - MMT 悬浮液干燥样中蒙脱石剥离后的片层厚度为集中在 50.00 nm 左右,最厚为 322.75 nm。比较分析可知,添加分散剂后蒙脱石的分散性有所提高,其剥离效果获得一定改善。

石(001)、(100)、(005)、(110)、(300)晶面的特征衍射峰,其中(001)晶面特征峰峰强减弱、峰型宽化且左移,001 产生不同程度的增大,比较可知,添加分散剂时,蒙脱石的 001 增大相对明显,同样证实了分散剂加入强化了蒙脱石的剥离效果。

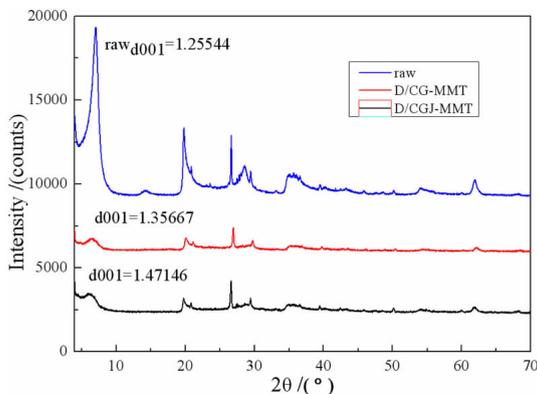


图 18 Na - MMT、D/CG - MMT 底层沉淀、D/CGJ - MMT 底层沉淀的 XRD 图

Fig. 18 XRD patterns of Na - MMT and the bottom precipitation of D/CG - MMT, D/CGJ - MMT

(注:raw 蒙脱石原样;D/CGJ - MMT 即试验条件为边低速搅拌边超声作用 30 min,再投入六偏磷酸钠继续高速搅拌 30 min 所得的剥离蒙脱石;D/CG - MMT 即试验条件为边低速搅拌边超声作用 30 min 后继续高速搅拌 30 min 所得的剥离蒙脱石。)

同样,对 D/CG - MMT 与 D/CGJ - MMT 的底层沉淀分别进行 XRD 测试分析,结果如图 18 所示。分析可知,在 2θ 为 6°、19°、29°、34°、61°附近分别出现蒙脱

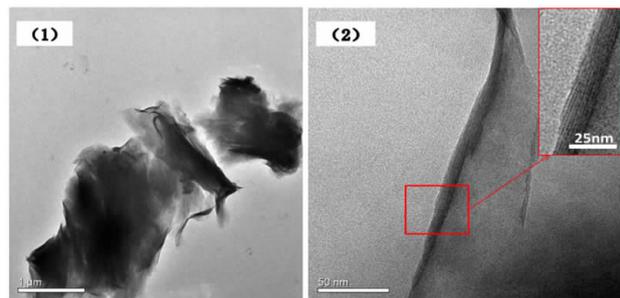


图 19 D/CG - MMT 底层沉淀的 TEM 图  
Fig. 19 TEM images of the bottom precipitation of D/CG - MMT

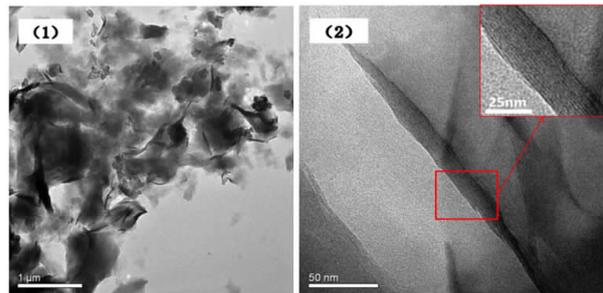


图 20 D/CGJ - MMT 底层沉淀的 TEM 图  
Fig. 20 TEM images of the bottom precipitation of D/CGJ - MMT

D/CG - MMT 与 D/CGJ - MMT 底层沉淀的 TEM 分析结果分别如图 19、图 20 所示,比较可知,未添加分散剂时,蒙脱石颗粒状明显,粒径相对较大,颜色偏暗,

而添加分散剂后,蒙脱石颗粒粒径相对小,颜色较浅,可见蒙脱石的剥离效果相较前者好。这与前述 XRD 及 SEM 等测试结果相一致,亦即添加分散剂六偏磷酸

钠有利于蒙脱石的剥离。综上,对上述不同剥离条件下所得产品的剥离效果进行比较分析,结果如表 2 所示。

表 2 不同方式剥离效果比较

Table 2 Comparing the delaminating effect of different methods

Stripping methods	CDG - MMT	CG - MMT	DCG - MMT	D/CGJ - MMT	D/CG - MMT	DG - MMT
Stripping product thickness range /nm	5.56 ~ 8.86	35.1 ~ 44.12	>40.00	>50.00	65.96 ~ 100.12	60.00 ~ 120.00

比较可知,采用 CDG - MMT 进行高纯蒙脱石的剥离效果最好,其次是 CG - MMT 的,剥离效果较差的是 DG - MMT 和 D/CG - MMT。可见,试验条件下质量浓度为 2.5% 的高纯钠基蒙脱石矿浆经 30 min 超声作用后低速搅拌 30 min,接着高速搅拌 30 min 后所得产物的剥离效果最佳。

此外,对上述所有试验条件下所获得的悬浮液进行测试分析,所有样品均出现丁达尔现象,亦即上部悬浮液实质上为胶体状的分散液,而且从肉眼上可看出不同制备条件下产生的胶体量有差异,但总体上比较可知,上述各制备条件下剥离后形成胶体分散液的蒙脱石量极少,并不利于后续的规模应用,因此底层沉淀中蒙脱石的剥离效果更值得深入探讨。

### 3 结论

为了实现蒙脱石的高效剥离,分别采用低速搅拌、超声作用、高速搅拌或添加六偏磷酸钠分散助剂等方式进行两两或多重组合剥离,并采用 XRD、SEM、TEM 及 AFM 测试分析手段对剥离效果进行表征。研究结果表明超声波的振动作用、热效应及空化效应对于蒙脱石的剥离效果优于低速搅拌的剪切作用;添加分散剂六偏磷酸钠有利于蒙脱石的剥离;试验条件下质量浓度为 2.5% 的高纯钠基蒙脱石矿浆经 30 min 超声作用后,然后低速搅拌 30 min,继续高速搅拌 30 min 后所得产物的剥离效果更佳。

#### 参考文献:

[1] 季桂娟,张培萍,季桂兰. 膨润土加工与应用[M]. 北京:化学工业出

版社,2013:15-21.

- [2] 赵杏媛,张有瑜. 粘土矿物与粘土矿物分析[M]. 北京:海洋出版社,1990.
- [3] 刘慧,李元元. 有机改性蒙脱石研究进展[J]. 科技资讯,2018,16(16):79-80.
- [4] 李虹嘉,孙宁. 蒙脱石应用现状及改性技术研究进展[J]. 河南化工,2019,36(1):3-5.
- [5] 赵子豪,孙红娟,彭同江,等. 蒙脱石的剥离分散行为及其结构、性能变化[J]. 硅酸盐学报,2018,46(5):739-745.
- [6] 戴璐逊,梁少彬,陈耀,等. 层状双氢氧化物和蒙脱石的剥离及其自组装[J]. 日用化学工业,2018,48(7):392-398.
- [7] 李佳,王海霞,王向东,等. 十二烷基硫酸钠插层水滑石-蒙脱石的制备与表征(英文)[J]. 稀有金属材料与工程,2016,45(S1):16-19.
- [8] 陈耀,谢襄漓,李存军,等. 基于蒙脱石和层状双氢氧化物纳米剥离的层层自组装异构薄膜制备[J]. 人工晶体学报,2016,45(5):1293-1298,1304.
- [9] 郑翔,孙海标,张炫辉,等. 蒙脱石剥离方法的对比与选择[J]. 矿物学报,2014,34(3):427-432.
- [10] Dellisanti F, Valdré G. Study of structural properties of ion treated and mechanically deformed commercial bentonite. Appl. Clay Sci. 2005, 28, 233 - 244
- [11] 李存军,卢红,林茵茵,等. 蒙脱石的湿法机械球磨剥离[J]. 硅酸盐通报,2016,35(5):1372-1377.
- [12] 吴选军,袁继祖,余永富,等. 聚乙烯醇/蒙脱石纳米复合材料的制备及性能[J]. 非金属矿,2010,33(5):1-4.
- [13] 杨晓凤,彭龙贵,林雅. 剥离型聚苯胺/蒙脱石介孔材料制备与结构表征[J]. 硅酸盐通报,2015,34(9):2448-2451.
- [14] Velmurugan R, Mohan T P. Epoxy - Clay Nanocomposites and Hybrids: Synthesis and Characterization, Journal of Reinforced Plastics & Composites, 2008, 28(1):17-37.
- [15] 任超宇,薛鹏程,焦雄,等. 超声波作用下 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的分离[J]. 高压物理学报,2018,32(4):63-69.

# Delaminating and Characterizing of High Purity Sodium Montmorillonite

WANG Liman, MO Wei\*, MA Shaojian, CHENG Bingbing, WANG Zeping, YU Chang

*College of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China*

**Abstract:** The delamination of high – purity Na – montmorillonite was studied by different combinations of low – speed stirring, ultrasonic action, high – speed stirring and addition of delaminating agent. XRD and XRF were used to analyze the phase and chemical composition of the samples. Thermal field emission scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and atomic force microscopy (AFM) were used to characterize the apparent morphology and particle size of the samples. The results showed that the effect of ultrasonic action was superior to that of high – speed stirring. The addition of dispersing agent sodium hexametaphosphate was beneficial to the delamination of montmorillonite. Under the experimental conditions, the high – purity sodium montmorillonite slurry with mass concentration of 2.5% was stirred at low speed for 30 min after 30 min ultrasonic treatment, and then to be stirred at high speed for 30 min, so the best delaminating effect was got at last.

**Key words:** sodium montmorillonite; delaminating; ultrasonic action; stirring

引用格式:王立满,莫伟,马少健,程冰冰,王泽平,余畅.高纯钠基蒙脱石的剥离及其表征[J].矿产保护与利用,2020,40(4):124-133.  
Wang LM, Mo W, Ma SJ, Cheng BB, Wang ZP and Yu C. Delaminating and characterizing of high purity sodium montmorillonite[J].  
Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(4): 124 – 133.

投稿网址:<http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail:[kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)