



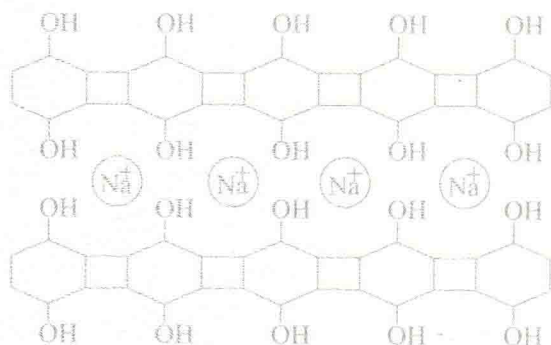
学术前沿研究文库

Library for the Frontier of Academic Research

麦羟硅钠石的制备、 改性及应用

Preparation, Modification and Application of Magadiite

戈明亮◎著



华南理工大学出版社
SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS



“百部好书”扶持项目
GUANGDONG PUBLISHING



学术前沿研究文库

Library for the Frontier of Academic Research

麦羟硅钠石的制备、 改性及应用

Preparation, Modification and Application of Magadiite

戈明亮◎著



华南理工大学出版社
SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

· 广州 ·

图书在版编目(CIP)数据

麦羟硅钠石的制备、改性及应用/戈明亮著. —广州:华南理工大学出版社,
2018. 12

(学术前沿研究文库)

ISBN 978 - 7 - 5623 - 4820 - 7

I. ①麦… II. ①戈… III. ①硅酸钠 - 化学合成 - 研究 IV. ①TQ177.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 040107 号

麦羟硅钠石的制备、改性及应用

戈明亮 著

出 版 人: 卢家明

出版发行: 华南理工大学出版社

(广州五山华南理工大学 17 号楼, 邮编 510640)

<http://www.scutpress.com.cn> E-mail: scutcl3@scut.edu.cn

营销部电话: 020 - 87113487 87111048 (传真)

总 策 划: 卢家明

策划编辑: 袁 泽

责任编辑: 王荷英 袁 泽

印 刷 者: 广州市新怡印务有限公司

开 本: 787mm × 1092mm 1/16 印张: 18.25 字数: 389 千

版 次: 2018 年 12 月第 1 版 2018 年 12 月第 1 次印刷

定 价: 68.00 元

版权所有 盗版必究 印装差错 负责调换

学术前沿研究文库

编审委员会

名誉主任：王迎军 曹 镛

主任：朱 敏

委员（以姓氏拼音排序）：

安 然	陈春花	陈克复	陈少伟	程榕时	扶 雄
管 霖	管少平	韩国强	何镜堂	黄培彦	季 飞
姜中宏	李 东	李继承	李立涅	李远清	廉哲雄
梁 军	林章凇	刘焕彬	刘社欣	刘正荣	刘正猷
卢家明	吕发创	孟庆林	裴海龙	彭俊彪	钱 宇
瞿金平	苏 成	苏宏元	孙一民	唐本忠	王 聪
王仁曾	王振宇	吴 波	吴克昌	吴青华	吴硕贤
吴振强	肖毅强	解丽霞	徐松林	徐向民	薛 泉
杨中民	叶代启	曾新安	张 军	张 平	张卫国
张宪民	张正国	章秀银	赵谋明	钟书能	朱长江
朱能武					

前 言

麦羟硅钠石是一种二维层状硅酸盐材料。当代研究表明，麦羟硅钠石具有许多特殊的性能，如离子交换性、热稳定性、吸附性、生物相容性等，在纳米复合、环境保护、催化、沸石分子筛等领域能够发挥重要作用。为了集中反映当今国内外在麦羟硅钠石的研究和利用方面的新成果，著者总结了麦羟硅钠石制备及应用方面的研究成果，收集了大量资料，写成此书，以供各位同行参阅。

本书主要包括麦羟硅钠石的结构与性质、制备、改性以及在纳米复合、吸附材料、催化剂载体、沸石分子筛和其他方面的应用等内容，涉及矿物学、化学合成、无机化学、有机化学、材料性能测试与表征、环境污染与治理、病理学、生物学等多方面的基础知识。所以麦羟硅钠石的制备、改性及应用研究是一门综合性极强的边缘交叉学科。因此，在编写过程中参阅了大量国内外期刊文献，并结合作者及其课题组成员的研究工作实践，尽可能较全面地反映当前科研工作者对于麦羟硅钠石的研究现状。目前对于麦羟硅钠石的研究还不够成熟，存在一定的局限性，若将来能够在生产实践中得到应用，其前景将十分广阔。

本书是作者团队研究成果的总结，相关研究成果获得了广东省自然科学基金项目（2016A030313520）、广东省水利科技创新项目（2017-24）、中山大学聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室开放基金（PCFM-2017-02）、广东省教育厅特色创新类项目（2017KTSCX007）的支持。参与本书相关课题研究及资料整理的有朱彩萍、曹罗香、王雁武、陈萌、杜明艺、汤微、王旭斌和席壮壮等，在此一并表示感谢！

在撰写本书的过程中，借鉴和引用了前人的一些研究成果，在此，对原作者表示感谢！由于作者水平有限，书中疏漏或不足之处在所难免，恳请各位读者不吝斧正。

作 者

2018年2月

目 录

1 概述	1
1.1 麦羟硅钠石的发现及分布	1
1.2 麦羟硅钠石的地质成因	2
1.3 麦羟硅钠石的结构参数与性能对比	3
1.4 麦羟硅钠石的合成	5
1.5 麦羟硅钠石的改性	5
1.6 麦羟硅钠石的应用	6
参考文献	8
2 麦羟硅钠石的结构、性质与表征	11
2.1 层状硅酸盐结构概述	11
2.2 麦羟硅钠石的结构	12
2.3 麦羟硅钠石的性质	16
2.4 麦羟硅钠石的表征	16
参考文献	19
3 麦羟硅钠石的制备	21
3.1 麦羟硅钠石的首次合成	22
3.2 不同硅源合成麦羟硅钠石	23
3.2.1 以 PPS 为硅源合成麦羟硅钠石	23
3.2.2 以水玻璃为硅源合成麦羟硅钠石	24
3.2.3 以沉淀 SiO_2 为硅源合成麦羟硅钠石	28
3.2.4 以硅藻土为硅源合成麦羟硅钠石	32
3.2.5 以硅胶为硅源合成麦羟硅钠石	36
3.3 不同工艺对麦羟硅钠石合成的优化	40
3.3.1 PEG 作为模板剂合成麦羟硅钠石	40
3.3.2 不同反应条件对麦羟硅钠石合成的优化	43
参考文献	58
4 麦羟硅钠石的改性	59
4.1 概述	59
4.2 酯化改性麦羟硅钠石	60
4.3 烷基胺改性麦羟硅钠石	62

4.4	季铵盐改性麦羟硅钠石	62
4.4.1	短链季铵盐改性	63
4.4.2	长链季铵盐改性	72
4.5	季磷盐改性麦羟硅钠石	76
4.6	硅烷改性麦羟硅钠石	79
4.6.1	硅烷直接改性	80
4.6.2	复合改性	83
4.7	麦羟硅钠石的其他改性	99
	参考文献	110
5	麦羟硅钠石在聚合物纳米复合材料中的应用	113
5.1	PS/magadiite 纳米复合材料	114
5.1.1	本体聚合法制备 PS/magadiite 纳米复合材料	114
5.1.2	ATRP 法制备 PS/magadiite 纳米复合材料	120
5.1.3	熔融共混法制备 PS/magadiite 纳米复合材料	125
5.2	PMMA/ γ -MPS-magadiite 纳米复合材料	127
5.3	PET/magadiite 纳米复合材料	132
5.4	EP/magadiite 纳米复合材料	133
5.5	PP/magadiite 纳米复合材料	139
5.5.1	PP/magadiite 纳米复合材料的制备	139
5.5.2	结构分析	139
5.5.3	性能研究	142
5.6	PCL/magadiite 纳米复合材料	147
5.7	PA6/magadiite 纳米复合材料	148
5.7.1	PA6/magadiite 纳米复合材料的制备	148
5.7.2	结构及形貌分析	148
5.7.3	性能分析	152
	参考文献	155
6	麦羟硅钠石在吸附中的应用	158
6.1	麦羟硅钠石对重金属离子的吸附	159
6.1.1	麦羟硅钠石对锌的吸附	159
6.1.2	改性 Na-magadiite 对砷的吸附	165
6.1.3	改性 Na-magadiite 吸附铈酰	168
6.2	改性麦羟硅钠石对有机溶剂的吸附	172
6.3	麦羟硅钠石对二氧化碳气体的吸附	177
	参考文献	182

7 麦羟硅钠石在催化材料中的应用	184
7.1 负载铝型催化剂	185
7.1.1 负载铝型催化剂 Al/PMH	185
7.1.2 Al-magadiite 基多孔异质结构材料 PAMH	188
7.2 负载锆型催化剂	193
7.2.1 负载锆型催化剂 SZ/PMH	193
7.2.2 WO_3 修饰的锆掺杂负载型催化剂 $\gamma\text{WO}_3\text{-PMH-xZr}$	197
7.3 负载银型催化剂	198
7.4 其他负载型催化剂	200
7.4.1 负载镍型催化剂 Ni/SPM	200
7.4.2 负载有机大分子肌红蛋白催化剂	201
7.4.3 负载钼型催化剂	203
7.4.4 负载铜型催化剂	205
7.4.5 负载铈和钴型催化剂	206
参考文献	208
8 麦羟硅钠石制备沸石分子筛	210
8.1 沸石分子筛简介	210
8.1.1 沸石分子筛的骨架结构与种类	210
8.1.2 沸石分子筛的性质	211
8.1.3 沸石分子筛的应用现状	212
8.2 不同模板剂麦羟硅钠石转晶制备沸石分子筛	213
8.2.1 PEG 为模板剂制备沸石分子筛	213
8.2.2 短链铵盐为模板剂制备沸石分子筛	214
8.2.3 哌啶为模板剂制备镁碱沸石	218
8.2.4 以四甲基溴化铵为模板剂制备菱钾沸石	221
8.2.5 以乙二胺为模板剂制备镁碱沸石	223
8.2.6 其他模板剂制备沸石分子筛	226
8.3 麦羟硅钠石形成中间体后转晶制备沸石分子筛	227
8.3.1 含铝中间体形成后转晶制备沸石分子筛	227
8.3.2 含锰中间体形成后转晶制备沸石分子筛	228
8.4 晶种法制备沸石分子筛	230
参考文献	232
9 麦羟硅钠石在其他领域的应用	234
9.1 麦羟硅钠石制备药物载体	234
9.1.1 制备药物载体复合材料并计算其载药量	234

9.1.2	药物载体复合材料的性能表征	235
9.1.3	药物载体复合材料的体外释放性能分析	239
9.2	麦羟硅钠石制备仿贝壳纳米杂化膜	242
9.2.1	制备互穿花瓣型结构仿贝壳纳米杂化膜	242
9.2.2	仿贝壳环保纳米杂化膜的结构及性能研究	243
9.3	麦羟硅钠石作为模板剂使用	255
9.3.1	以麦羟硅钠石为模板制备石墨烯型碳	255
9.3.2	以 H-magadiite 为模板合成新型的多孔碳氮化合物	259
9.4	麦羟硅钠石制备微孔材料	263
9.4.1	Na-magadiite- $H_2O-(TMA)_2O$ 体系中的新型层状硅酸盐和微孔 硅酸盐材料	263
9.4.2	H-magadiite 通过新型层状硅酸盐转化成结晶的微孔硅酸盐相	274
9.5	麦羟硅钠石的应用展望	278
9.5.1	麦羟硅钠石应用于摩擦润滑油	278
9.5.2	麦羟硅钠石应用于洗涤剂	279
	参考文献	279

1 概述

麦羟硅钠石(magadiite)是一种水合硅钠石,它属于层状硅酸盐一类的黏土矿物,结构式为 $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。水合硅钠石在自然界中分布较广,自二十世纪六七十年代被发现以来,目前已知的水合硅钠石主要种类有多水硅钠石(makatite,也称为马水硅钠石)^[1]、magadiite^[2]、水羟硅钠石(kenyaite,也称为斜水硅钠石)^[3]、水硅奋石(kanemite)^[4]和伊利石(ilerite)等。纯的水合硅钠石由硅、氧和钠元素组成,一般不含其他元素,晶化较好的水合硅钠石微观结构大多为规则的片层状结构。最早是 Schwieger 等^[5]给出的结构模型(图 1-1),可以看出其主要是由 $[\text{SiO}_4]$ 四面体组成的层状结构构成。

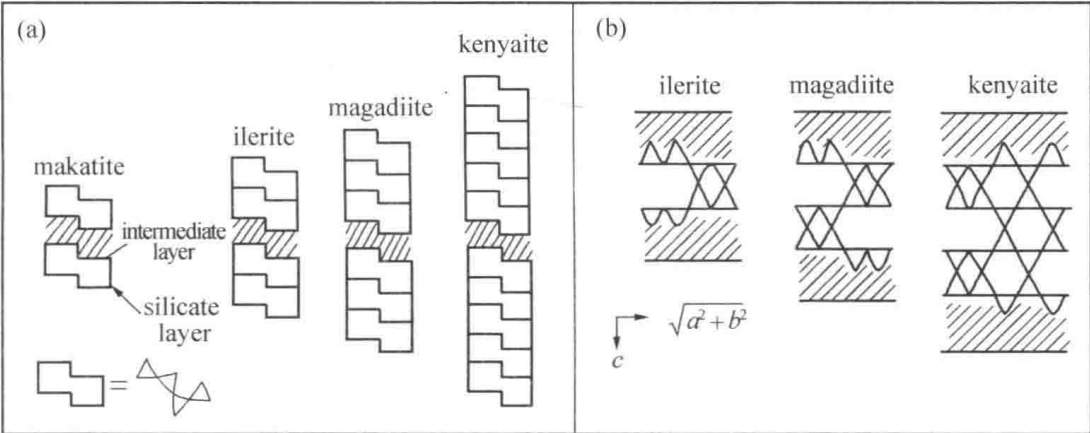


图 1-1 水合硅钠石的(001)晶面 $[\text{SiO}_4]$ 四面体排列结构模型图^[5]

1.1 麦羟硅钠石的发现及分布

magadiite 首次被发现于北美的一个碱湖,当时并没有对它进行识别及命名,直到 1967 年, Eugster^[2]在肯尼亚的马加迪(Magadi)湖的湖床中再次发现了它,并将其命名为“Magadiite”。magadiite 沉积在马加迪湖的地质意义是非常重要的,由于 magadiite 的化学组成及其地层持久性, Eugster 认为麦羟层可能是马加迪湖的碱性卤水化学沉淀物。

自从 magadiite 被发现以来,人们陆陆续续地在更多的地点发现了该物质的存在。目前已知的 magadiite 的分布地主要有肯尼亚的马加迪湖、肯尼亚裂谷带边缘

的博戈里亚湖、非洲中北部的乍得湖、美国俄勒冈州的碱湖海滩、加拿大的魁北克等地。

1.2 麦羟硅钠石的地质成因

magadiite 出现于肯尼亚马加迪湖流域的岩石沉积物中是在地质时代第三纪或更早以前,该盐湖中的卤水蒸发后析出沉淀物(magadiite)。美国俄勒冈州的一个碱性盐湖中发现白色燧石状纹理的 magadiite,其纹理边缘有 10 ~ 30 cm 宽,超出湖床沉积物几厘米。表面纹理似坚硬的、白色的瓷器状物质,易于碎裂成小的碎片。纹理可达 1000 m 长,50 m 宽,有时也呈 1 ~ 3 m 宽的矩形。白色燧石状纹理的 magadiite 的形成与干盐湖的水文化学和它含盐成分的沉积物有关^[6]。

最新生成的 magadiite 沉积物为塑料状的白色糊状物,然而,一旦对它进行干燥和脱水,它便迅速地失去原有的塑料糊状性质,变成坚硬的固态物质,且不可恢复。它的表面有小的棱状裂缝,被裂纹所分开,像干枯的裂缝。盐碱湖含有浓度较高的碳酸钠和碳酸氢钠而缺乏氧化铝,pH 超过 10,二氧化硅的水溶液浓度达到 2700 mg/L,在这样的环境下,Eugster^[7]认为当雨水进入的时候,环境内平衡发生变化,雨水与湖水界面间形成 magadiite 沉淀,开始为疏松层状结构,随时间变化慢慢堆积晶化完善为玫瑰花瓣状的微观结构,形成较为坚硬的岩石(图 1-2),整个过程需要经历上千年。

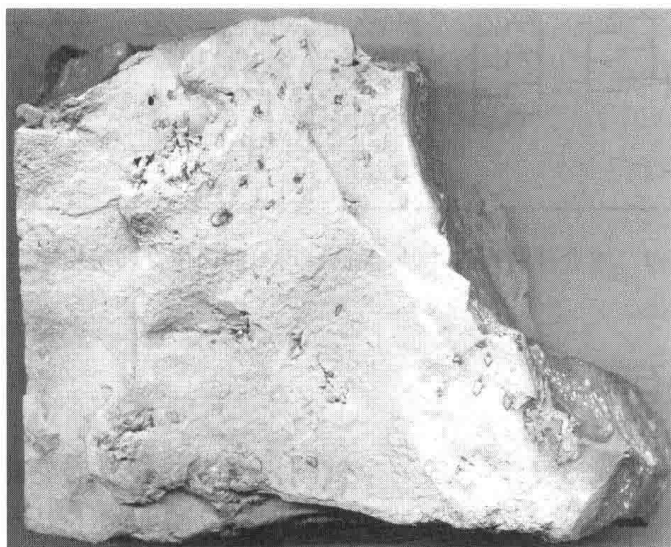


图 1-2 magadiite 岩石

1.3 麦羟硅钠石的结构参数与性能对比

晶化较好的 magadiite 的微观结构主要为片层状结构。最早是由 Schwieger 等^[5]发现其结构主要是由 $[\text{SiO}_4]$ 四面体组成的层状结构。在用 X 射线衍射手段对其进行研究的过程中,发现 magadiite 的片层非常薄而平整,具有近正交性,晶体聚集在一起形成球晶。其晶胞参数为: $a = 7.22(5)$, $b = 15.70(5)$, $c = 6.91(5)$, $\beta = 95.54(5)^\circ$ 。它的 X 射线粉末衍射图谱数据为: $15.41(100)$, $3.44(80)$, $3.146(50)$, $3.30(35)$, $5.18(19)$, $4.46(18)$, $5.01(16)$ 。化学组成如表 1-1 所示。在之后的研究中,发现 magadiite 从属于单斜晶系,且 magadiite 的层板是一种带孔结构,具有较好的吸附性和负载性,层板带负电荷,层间有可交换的钠离子来维持电荷平衡。层板间可以容纳小到质子、大到高分子链等客体,具有较好的膨胀性^[9]。为了研究层板结构构成,2004 年 Wang^[8]提出了 magadiite 层板具有三种可能的结构:一个四面体与两个倒转的四面体形成一个六元环;一个与沸石结构类似的五元环组合结构;硅氧四面体链组成的五元环和六元环。后来又有研究者提出 magadiite 是有五元环和六元环并存的硅酸盐骨架。但在目前的研究中,magadiite 的层板一般认为是由硅氧四面体和硅氧八面体周期排列组成,整体带负电,层间有带正电的游离 Na^+ 以保持电中性。

表 1-1 magadiite 的化学组成

成分	样品一	样品二	$\text{NaSi}_7\text{O}_{13}(\text{OH})_3$
SiO_2	77.62	77.78	76.38
TiO_2	0.6	微量	—
Al_2O_3	0.79	0.20	—
Fe_2O_3	0.55	0.12	—
MnO	0.01	0.01	—
MgO	0.26	0.44	—
GaO	0.14	0.12	—
Na_2O	5.55	5.74	5.63
K_2O	0.35	0.10	—
H_2O^+	5.28	5.96	—
H_2O^-	9.32	9.46	—
H_2O	—	—	17.99
总计	99.93	99.92	100.00

注:样品一来自肯尼亚马加迪湖;样品二来自美国俄勒冈州碱湖海滩,样品三为 $\text{NaSi}_7\text{O}_{13}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

magadiite 的韧性与油灰相近，硬度低，密度为 2.25 g/cm^3 。外观为白色呈半透明至不透明状，折光率为 1.48。magadiite 单个片层较厚(1.12 nm)，结构稳定性好。与 magadiite 类似的材料主要有黏土类(以蒙脱土为代表)、碳类纳米材料(有纳米碳纤维、碳纳米管、石墨烯、富勒烯等，以碳纳米管为代表)。magadiite 具有明显的综合优势，各项性能指标的比较如表 1-2 所示。另外，它能够人工合成，控制合成工艺可以得到高纯度的产物，且原材料价格低廉，工业应用前景较好。

表 1-2 magadiite 与类似材料性能指标比较

比较项目	蒙脱土	碳纳米管	magadiite
工艺性能	自然状态时含量低，杂质多，需提纯及后处理，工艺复杂	合成工艺复杂，成本高	水热法合成，工艺简单，分离容易，纯度高，成本低
离子交换性能	层间主要是钙离子，离子交换性能一般	无	层间含有丰富钠离子，离子交换性能好
有机插层性能	一般需要用钠化处理，插层性能一般	无	阳离子交换量大于蒙脱土，插层较易
与有机物相容性	有机改性后与有机物相容性改善	有机处理后与有机物相容性提高	片层上丰富的羟基团有利于功能化改性，与有机物相容性好
分散性能	一般，有团聚现象	一般	较好
耐热性能	有机化的蒙脱土耐热性差	耐热性好	单个片层较厚，结构稳定，耐热性好
重金属离子吸附性能	主要是离子吸附，吸附能力一般	主要是静电吸附，吸附能力一般	存在离子交换作用、表面络合作用、物理吸附作用，吸附能力较好
对聚合物力学性能的改善	对聚合物的力学性能有一定的提升	对聚合物的力学性能有较大提升	对聚合物的力学性能有较大提升
来源	自然存在，不可再生资源	人工合成	自然存在，也可人工合成
成本	成本一般，有一定优势	成本高，无优势	成本低廉，优势明显

magadiite 作为一种新型的层状硅酸盐材料，具有可剥离的层板结构和可控调的层间距，可作为组制备多功能复合材料的基础材料。总之，材料的结构影响着材料性能，材料性能进而决定了其应用。正因为 magadiite 结构的特异性，使得

magadiite 的性能相比其他矿物黏土有不可比拟的优势, magadiite 更具体的结构和性能会在第二章说明。

1.4 麦羟硅钠石的合成

magadiite 可以人工合成, 制备工艺简单, 操作便利, 价格低廉, 环境友好, 易于工业化。1975 年 Lagaly 等^[10]在 100℃ 下, 以 9 mol 的 SiO_2 、2 mol 的 NaOH 和 75 mol 的 H_2O 的配比, 水热反应 4 周时间, 在实验室成功合成出 magadiite。经结构表征, 确定产物为纯相 magadiite, 其化学组分原子个数比为 $N(\text{Na}) : N(\text{Si}) : N(\text{H}_2\text{O}) = 2.02 : 14 : 11.3$, 和天然的 magadiite 矿物的化学组分十分接近。

在实验室条件下首次成功合成出 magadiite 后, 国外许多学者对 magadiite 的合成进行了广泛的研究, 取得了许多有意义的研究成果, 合成方法也日渐成熟。1983 年 Beneke 等^[11]探究了反应物 SiO_2 、 NaOH 的原料比例对产物的物相影响, 结果发现当 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{NaOH}) > 8$ 时, 首先生成 magadiite, 随反应时间延长转化为水羟硅钠石; 当 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{NaOH}) > 16$ 时, 直接生成水羟硅钠石。Kwon 等^[12]采用了一种新的合成途径以沉淀白炭黑浆料(PPS)为硅源, 进行了 magadiite 合成的研究。在 70℃ 条件下, 选用酒石酸、草酸、氟硅酸、盐酸、硫酸和碘酸等无机酸和有机酸, 按一定的比例与 PPS 搅拌均匀, 再加入 H_2O 和 NaOH , 充分混合后在无需搅拌的条件下放入反应釜中在 150℃ 下反应 2 天, 得到单一产物 magadiite; 反应时间延长至 4 天, 一部分 magadiite 转化成水羟硅钠石。

1.5 麦羟硅钠石的改性

作为一种天然水合硅酸盐材料, 一般需要将 magadiite 改性后, 使其获得更好的性能, 扩展它的应用范围, 并且在现有的研究中, 一般都是利用 magadiite 的电负性和离子交换特性来进行改性, 包括无机改性、有机柱撑改性、酸化处理等。

1) 无机分子改性

Ko 等^[13]通过离子交换法将 Co^{2+} 引入到 magadiite 骨架结构内, 研究发现 Co^{2+} 存在于 magadiite 四面体骨架结构中, Co^{2+} 的存在改变了 magadiite 晶格间的对称性, 产生了新的酸性位点; Guilherme^[14]等通过水热合成法将高浓度铝原子插层进入 magadiite 层间, 改变传统的层状硅酸盐的合成路线, 通过改变反应条件, 可以使不同数量的铝原子进入 magadiite 结构骨架中, 得到高纯度 Al - magadiite, 这种方法称为“铝诱导结晶法(AIC)”, 铝原子进入到 magadiite 硅氧四面体骨架内, 扩大了 magadiite 的层间距。

2) 有机柱撑改性

Macedo 等^[15]通过用不同杂环胺(吡啶、2 - 甲基吡啶、3 - 甲基吡啶、4 - 甲基

吡啶和 2,6-二甲基吡啶)对 magadiite 进行插层柱撑,研究发现杂环胺成功插层进入 magadiite 层间,改性后的 magadiite 层间距被扩大,这是由于 magadiite 中的硅羟基与杂环胺中的碱性氮原子发生了反应,是一个典型的碱性插层反应;吡啶的插层量最高,达到 $(7.13 \pm 0.01) \text{ mmol/g}$,2-甲基吡啶的插层量最低,为 $(3.03 \pm 0.04) \text{ mmol/g}$,这是由甲基的空间位阻效应引起的,2,6-二甲基吡啶的插层量为 $(4.67 \pm 0.07) \text{ mmol/g}$;固液表面的热力学数据表明,插层反应为自发进行的熵增反应。Peng 等^[16]用氨基阳离子铵盐对 magadiite 进行插层改性, magadiite 层间距在一定范围内随阳离子添加量的增加而增大。Kooli 等^[17]用十六烷基三甲基铵盐对 magadiite 进行插层柱撑,碱性环境下柱撑效果和其稳定性较好,酸性条件下效果较差。Park 等^[18]用正辛基三乙氧基硅烷(OTES)对 magadiite 进行改性,并且研究了改性后 magadiite 的结构变化,实验结果表明:十二烷胺作为甲基烷基化催化剂扩大了 magadiite 层间距,减去了插层前预柱撑的步骤,这一方法为制备新型功能纳米材料提供了较好的思路。

迄今为止,对 magadiite 进行有机改性的研究已经非常广泛,偶氮苯^[19]、脂肪醇^[20]、三乙基氯硅烷等作为有机改性剂,均可以成功插入 magadiite 的层间。

3) 酸化处理

Steudel 等^[21]用硫酸对 magadiite 进行酸化处理, magadiite 层间距由 1.32nm 扩大到 1.56nm,且其骨架结构和玫瑰花瓣状的微观结构并没有发生明显改变,红外光谱分析表明 Si—O—Si 拉伸振动峰和 Si—O—Si、O—Si—O 弯曲振动峰变弱,这表明,酸活化处理可使一部分 Si—O 键发生断裂。研究还发现,酸活化处理过的 magadiite 的表面积明显增加,层间距也得到扩大,这为大分子插层组装、分子筛的合成、催化剂的制备等反应提供了一种较好的预处理方法。

1.6 麦羟硅钠石的应用

magadiite 作为一种可人工合成的二维层状水合硅酸盐材料,在多孔材料、纳米复合材料、催化材料和生物材料等领域有着广泛的应用。

1) 在多孔材料方面的应用

无机多孔材料作为材料科学的一个重要分支,对我们的科学研究、工业生产以及日常生活等方面均具有极其重要的意义。广义的多孔材料是指具有大比表面积、低密度、低热导率、低相对密度、高孔隙率等特点的,富含孔结构的材料。无机多孔材料,无论是从微孔、介孔到大孔,在工业催化、吸附分离、离子交换、主客体化学等领域都得到了广泛的研究和应用,尤其是作为高效催化剂及催化剂载体,它们引导了石油化工领域的巨大进步。无机多孔材料被广泛用作工业催化剂以及催化剂载体、分离剂、吸附剂、保温隔热材料、污水和废气处理材料、液体和气体(甚至细菌)过滤介质、轻质建筑材料、大气中 NO_x 和 SO_2 等汽车尾气的处理材料、宇

宙飞船中消除 CO_2 和水的材料等,在农业上还可用来改良土壤,另外还可以用作水泥、橡胶、塑料和造纸工业中的填料和色谱中的固定相等。与此同时,随着各学科间的相互交叉渗透,无机多孔材料的功能化应用已经延伸到微电子学、分子器件学、光学器件学、药学、生物学等高新技术领域。

magadiite 具有层状结构和较大比表面积,是制备多孔材料很好的原料,沸石分子筛是其中一种主要的多孔材料。magadiite 制备的分子筛具有较高的水热稳定性和适宜的酸性等性质,也满足当今发展绿色、节能、高效材料技术的主流趋势。开发无机多孔材料在光、电、磁以及催化领域的应用已成为科研工作者的重点任务^[22],magadiite 的应用为此提供了更多发展机会。

2) 在聚合物纳米复合中的应用

聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料被广泛应用于汽车、纺织、建材、家电、航空航天等领域,归因于其具有高强度、高模量、高耐热、高气体阻隔和低膨胀系数等优点^[23],其研究发展一直是人们关注的热点。但目前此类材料的市场化程度比较低,主要是因为层状硅酸盐的种类单一。目前层状硅酸盐主要选择的是蒙脱土,主要来源于自然界的膨润土,其纯度低,提纯将导致其成本增加;且膨润土矿物难以再生,过度开采还会带来生态破坏和环境污染;关键是蒙脱土片层表面基本没有功能性基团,使得蒙脱土的功能化改性受到制约。

magadiite 作为一种较新型的层状硅酸盐材料,逐渐被人们应用于聚合物纳米复合材料中。Wang 等^[24]分别用水和四氢呋喃做溶剂,用十六烷基二甲基氯化铵改性 magadiite 后,再与聚苯乙烯共混制得聚苯乙烯/改性 magadiite 复合材料,四氢呋喃做溶剂改性的 magadiite 对聚苯乙烯的性能提升效果更加明显。Costache 等^[25]通过熔融共混制备了聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)/改性 magadiite 复合材料,改性剂为十六烷基喹啉溴化物。相比于蒙脱土和水辉石,PET/改性 magadiite 复合材料的峰热释放率最低,阻燃效果更好。国内外文献报道的纳米复合材料主要还有环氧树脂/magadiite、聚己内酯/magadiite 等。

3) 在催化方面的应用

magadiite 与蒙脱土相比具有更大的层间距、比表面积和更好的离子交换性,是一种理想的催化剂载体。Park 等^[26]以十二烷基胺为模板剂将正硅酸乙酯插入到质子化的 magadiite 层间,高温去除模板剂后将改性 magadiite 层间的正硅酸乙酯进行水解,制备了高度有序的介孔硅柱撑的 magadiite(SPM),SPM 在 $700 \sim 800^\circ\text{C}$ 时还具有很好的热稳定性,将 SPM 作为载体与 Ni 进行反应,制备了催化剂 Ni/SPM,它对甲烷的部分氧化具有非常好的催化效果,且在 750°C 高温下加热 100h 结构依然保持稳定。李光文与孙建军^[27]通过离子交换法合成了以 magadiite 为载体的 $\text{Ag}-\text{AgBr}/\text{magadiite}$ 可见光复合光催化剂,结果表明 AgBr 纳米颗粒很好地分散固定到 magadiite 片层上,使其光催化性能得到提高。

4) 在吸附领域的应用

与蒙脱土等传统的硅酸盐相比, magadiite 的离子交换能力更强^[28], 而硅酸盐材料的吸附能力与其离子交换能力息息相关, 一般离子交换能力越大, 对离子的吸附能力也就越大, 因此 magadiite 有良好的吸附能力。Jeong 等^[29]研究了 magadiite 对水溶液中 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附, 温度提高有利于 magadiite 对离子的吸附, magadiite 对 Cd^{2+} 吸附能力大于 Cu^{2+} 。Fujita 等^[30]用十二烷基三甲基溴化铵对 magadiite 进行改性, 再用硅烷偶联剂进行偶联, 制备出了甲基硅烷化的 magadiite, 它对正己醇的选择性吸附较强。

5) 在其他领域的应用

超细的固体颗粒可用作水包油或油包水型乳化剂, 这类乳状液有时被称为 Pickering 乳状液, 用作乳化剂的固体粉末有黏土、二氧化硅、金属氢氧化物、石墨、炭黑等。对 magadiite 进行改性, 调节其亲水性后, 它可以用作 Pickering 乳液的乳化剂, 制备稳定的 Pickering 乳液。该乳液相比于传统的表面活性剂稳定的乳液, 有许多的优点: 稳定 Pickering 乳液所需要的胶体粒子只需要千分之几, 甚至万分之几, 降低了乳化剂的用量, 能够节约成本; 传统的表面活性剂, 多半采用的是一些大分子(如司盘、吐温等), 对人体具有一定的毒副作用, 而 magadiite 对人体无毒害作用。因此 magadiite 制备的 Pickering 乳液在化妆品、食品加工、生物医药、石油工业、农业及环境保护等领域均有着重要的应用前景^[31]。随着对 magadiite 研究的不断深入, 其应用领域也在不断拓展中。

参 考 文 献

- [1] Sheppard R A, Gude A J, Hay R L. Makatite, a new hydrous sodium silicate from Lake Magadi, Kenya[J]. American Mineralogist, 1970, 55: 358 - 566.
- [2] Eugster H P. Hydrous sodium silicates from Lake Magadi, Kenya: precursors of bedded chert [J]. Science, 1967, 157: 1177 - 1180.
- [3] Eugster H P, Jones B F, Sheppard R A. New hydrous sodium silicates from Kenya, Oregon and California: possible precursors of chert [R]. New Orleans: Geological Society of America, Program Annual Meeting, 1967.
- [4] Johan Z, Maglione G F. Nouveau silicates de sodium hydrate de neoformation [J]. Bull Soc Franc Mineralog Cristallogr, 1972, 95: 371 - 382.
- [5] Schwieger W, Heidemann D, Bergk K H. High-resolution solid-state silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic studies of synthetic sodium silicate hydrates [J]. Revue Chemie Minerale, 1985, 22: 639 - 650.
- [6] Thomas P. Magadiite from Alkali Lake, Oregon [J]. American Mineralogist, 1969, 54: 1034 - 1043.
- [7] Eugster H P. Inorganic bedded cherts from the Magadi area, Kenya[J]. Contrib Mineral Petrol, 1969, 22: 1 - 31.