

高岭石结构缺陷的 ^1H MAS NMR 和 Raman 研究

王林江^{*1,2} 吴大清²

(¹ 桂林工学院材料与化学工程系, 桂林 541004)

(² 中国科学院广州地球化学研究所, 广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广州 510640)

关键词: 高岭石 结构缺陷 ^1H MAS NMR Raman 光谱
分类号: O611.3 O613.72 O614.3⁺

高岭石为典型的二八面体 1:1 型层状硅酸盐矿物, 其结构单元层由 SiO_4 四面体片和 AlO_6 八面体片沿 c 轴堆垛而成, 单元层厚度 ~ 0.717 nm, 层间由氢键连结。自 1930 年 Pauling 发现高岭石的晶体结构 ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) 以来, 晶体学家和矿物学家们用 X 射线及中子衍射、X 射线单晶分析和电子衍射等方法对高岭石的晶体结构进行了广泛研究^[1-3]。但是由于高岭石颗粒非常细小, 难以找到作为标准单晶分析的足够大晶体。通常用作高岭石单晶分析的样品并非真正的单晶体, 而可能是晶体在相同方向的堆垛。准确确定其晶体结构比较困难, 对高岭石空间群的认识就有 $C1$ 空间群^[4]和 $P1$ 空间群^[5]两种观点。分歧的焦点是高岭石结构中的质子位置。

高岭石的结构缺陷(结构无序度)产生于高岭石的建造、迁移、沉积等地质作用过程和如研磨之类机械作用过程。结构缺陷在很大程度上影响了高岭石的性质(如有机插层反应^[6])和工业开发应用^[4]。高岭石结构缺陷的研究始于 Hinckly 用布拉格峰的相对强度和背景值定义的结晶度指数(HI)概念^[6], 并一直沿用至今。但 HI 指数是一个不精确的经验公式, 因为衍射结果只能反映高岭石的长程有序-无序特征, 而不能反映其局域环境缺陷, 也不能区分由单一结构缺陷高岭石组成的样品和具有不同结构缺陷的混合样品。

质子核磁共振谱 (^1H MAS NMR) 和拉曼光谱

(Raman) 等矿物谱学技术研究原子核的化学位移和矿物功能基团对光的散射, 有利于研究高岭石结构中羟基的定向性和质子的位置, 是研究高岭石结构和由局域环境差异引起的结构缺陷的有效方法。而且, 高岭石表面羟基是其重要的表面功能基团, 对高岭石的环境地球化学行为研究具有重要意义。本文研究了 HI 指数相近的两种高岭石的 ^1H MAS NMR 和 Raman 光谱特征, 表明 ^1H MAS NMR 和 Raman 光谱是研究高岭石局域结构缺陷的有效方法。

1 实验部分

1.1 样品的制备

实验用高岭石样品采自广东茂名山阁和江苏苏州观山, 经水洗、提纯后, 用沉降分离法提取 $< 2 \mu\text{m}$ 的样品于 100°C 烘干 36 h, 密封备用。根据 X 射线衍射(日本 D/max-1200)分析结果计算得出的茂名高岭石 HI 指数为 1.10, 苏州高岭石的 HI 指数为 1.20。XRD 难以区分二者结构缺陷的差异。

1.2 测试分析

^1H MAS NMR 谱用 Varian Unity pulse-300 固体核磁共振谱仪获得。以高纯氮气为支撑和转动气体, 探头用空气预先吹扫, 转子经真空干燥以除去背景水峰。样品在外径 5 mm 的 Si_3N_4 转子中摄谱。质子共振频率 299.951 MHz, 魔角旋转速度 10.5 kHz。化学位移以纯四甲基硅烷(TMS)为外参考。激发脉冲

收稿日期:2003-10-22。收修改稿日期:2004-02-04。

国家自然科学基金资助项目(No.40072014)、广东省自然科学基金资助项目(No.010496)、教育部科学技术研究重点项目(No.204113)和广西区学位委员会 2003 年学位授予权点学科建设经费资助项目。

* 通讯联系人。E-mail:wlj@glite.edu.cn

第一作者:王林江,男,41岁,教授;研究方向:矿物材料。

宽度 $5.6 \mu\text{s}$, 延迟时间 2 s , 累计扫描 800 次。所得谱图用仪器本身所带组分分析软件 VNMR version 6.1A 作高斯线形拟合。

Raman 光谱用英国 Renishaw 公司的 MK1-1000 型显微激光拉曼光谱仪获得, 附件为 Leica dmlm 显微镜, PL Fluotar 镜头, $L50\times/0.55$ 。Ar 离子激光器, 激发波长 514.5 nm , 输出功率 20 mW 。扫描累加 $10\times 60 \text{ s}$, 分辨率 2 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 ^1H MAS NMR 谱

图 1a 为苏州高岭石的 ^1H MAS NMR 谱, 由 2 个分离的质子峰组成。高场质子峰的化学位移为 $\delta -0.9$, 为较强质子峰, 相对积分面积为 73% ; 低场质子峰的化学位移为 $\delta 3.0$, 为较弱的质子峰, 相对积分面积为 27% 。两质子峰的分程度较差, 其半高宽均为 $\Delta\delta 5.4$ 。图 1b 是茂名高岭石的 ^1H MAS NMR 谱, 也由 2 个质子峰组成, 但分离程度比苏州高岭石好。高场质子峰化学位移为 $\delta -1.3$, 为较弱质子峰, 低场质子峰化学位移为 $\delta 2.4$, 为较强质子峰, 其半高宽分别为 $\Delta\delta 3.8$ 和 5.4 , 相对积分面积分别为

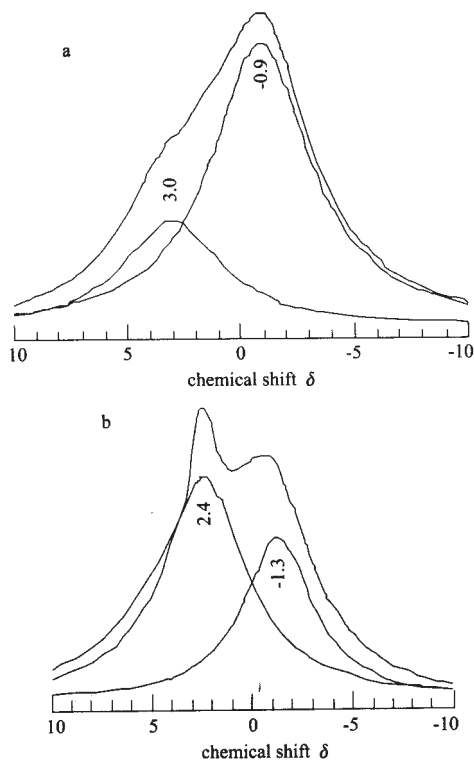


图 1 苏州高岭石(a)及茂名高岭石(b)的 ^1H MAS NMR 谱
Fig.1 ^1H MAS NMR spectra of Suzhou kaolinite(a) and Maoming kaolinite (b)

38% 和 62% 。

高岭石的 2 个质子峰归属于两种不同环境的结构羟基即内羟基和内表面羟基。内表面羟基与邻层 SiO_4 四面体 O 原子形成氢键, 氢键上的质子由于受电负性较强的两个 O 原子的拉电子作用 (诱导效应), 质子周围电子密度下降, 核的磁屏蔽小, 质子化学位移 δ 位于低场位置; 内羟基位于与四面体顶氧共享面内, 质子端指向四面体复三方孔洞, 内羟基上的质子没有与其它基团连结, 质子周围电子密度较大, 核的磁屏蔽较强, 相对于内表面羟基而言, 质子峰位于高场位置。本文的低场化学位移 (茂名高岭石 $\delta 2.4$, 苏州高岭石 $\delta 3.0$) 应归属于高岭石的内表面羟基质子, 高场位移 (茂名高岭石 $\delta -1.3$, 苏州高岭石 $\delta -0.9$) 归属于内羟基质子。与茂名高岭石相比, 苏州高岭石质子的化学位移位于相对低场方向, 显示苏州高岭石质子周围电子密度较小, 核的屏蔽作用较弱; 而茂名高岭石质子周围电子密度较大, 核的屏蔽作用较强。就内表面羟基特征而言, 说明苏州高岭石氢键的对称性较好, 结构缺陷较低。

2.2 TEM 图

两种高岭石 ^1H MAS NMR 谱图特征存在明显差异, 与它们的成因、结晶性和矿物成分差异有关。苏州高岭石为热液蚀变成因, 在 TEM 下可观察到发育完好的假六方板状晶体, 端面平直 (图 2a); 而茂名高岭石为风化残积成因, 高岭石的晶形发育不全, 晶体端面凹凸不平 (图 2b)。高岭石端面的 Si-O 和 Al-O 断键水解后常形成表面羟基, 该类羟基的化学环境与内表面羟基相似, 其数量因高岭石晶形的发育不全和端面溶蚀而增加。显然, 茂名高岭石中由断

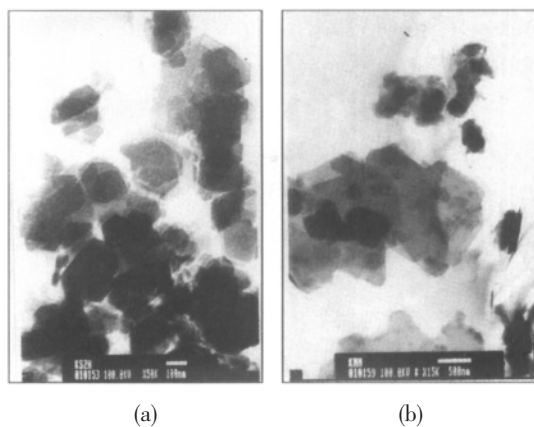


图 2 苏州高岭石(a)和茂名高岭石(b)的 TEM 像
Fig.2 TEM images of Suzhou kaolinite (a) and Maoming kaolinite (b)

键产生的表面羟基的数量较大,使内羟基质子峰得到加强。与此同时,苏州样品中含少量 0.7 nm 埃洛石,其化学式($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)虽与高岭石相同,但层间氢键很弱,内表面羟基的化学环境与内羟基相似。埃洛石结构羟基质子峰与高岭石内羟基质子峰叠加,内羟基质子峰强度较大。

2.3 Raman 光谱

高岭石单位晶胞含有 4 个结构羟基,其中 3 个为外羟基即内表面羟基(inner surface hydroxyl group),1 个为内羟基(inner hydroxyl group)。内羟基位于 SiO_4 四面体与 AlO_6 八面体的共享面内,其质子端指向 SiO_4 四面体复三方孔洞,羟基 O-H 轴与 (001) 面的夹角较小^[4],其 Raman 光谱的伸缩振动频率(ν_5)较低,为 3620 cm^{-1} 左右。

内表面羟基位于 AlO_6 八面体外侧,以较大的角度与 (001) 面斜交。内表面羟基 Raman 光谱的伸缩振动频率分为两组,其一偶极矩垂直于 (001) 面,是由 3 个外羟基同相(in-phase)伸缩振动偶合产生,吸收较强,振动频率(ν_1, ν_4)较高。另一组偶极矩平行于 (001) 面,是由 3 个外羟基反相(out-of-phase)伸缩振动偶合产生,吸收较弱,振动频率(ν_2, ν_3)较低。

图 3a 和图 3b 分别是茂名和苏州高岭石的羟基伸缩振动区 Raman 光谱及其谱带 Lorentz 线型拟合结果,拟合相关系数 $r^2=0.994$ 。谱带成分分析如表 1。可以看出,低结构缺陷的苏州高岭石各谱带位于相对高波数区,而高结构缺陷的茂名高岭石则位于相对低波数区,其差值一般大于 2 cm^{-1} 。苏州高岭石各

表 1 Raman 光谱羟基伸缩振动带成分分析

Table 1 Band-component Analysis of the Raman Spectra of the OH-stretching Region

band	band center / cm^{-1}	half height width / cm^{-1}	area / %
Maoming kaolinite			
ν_5	3 620	8.9	31.6
ν_4	3 682	13.5	8.4
ν_3	3 642	15	11.4
ν_2	3 665	15.1	9.6
ν_1	3 699	14.0	39.0
Suzhou kaolinite			
ν_5	3 621	7.0	33.9
ν_4	3 689	7.4	11.7
ν_3	3 660	14	12.6
ν_2	3 669	5.8	2.6
ν_1	3 699	11.9	39.2

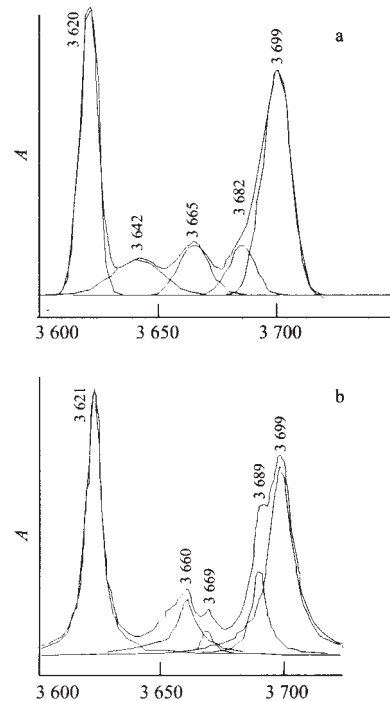


图 3 茂名高岭石(a)和苏州高岭石(b)羟基伸缩振动区 Raman 光谱谱带组成

Fig.3 Band-component analysis of the Raman spectra of the OH-stretching region of Maoming kaolinite(a) and Suzhou kaolinite (b)

谱带的半高宽较小,峰形尖锐;茂名高岭石各谱带的半高宽值较大,峰形圆滑。

另外,两样品 ν_4 带的组成特征存在明显区别,茂名高岭石 ν_4 带的面积为 8.4%,苏州高岭石为 11.7%。Shoval et al.认为 Raman 光谱 $\nu_4(\text{Z})$ 、 $\nu_1(\text{A})$ 带的面积比 $S_Z/(S_Z+S_A)$ 与高岭石的结构缺陷有关,与 HI 指数成正相关关系^[7]。根据拟合结果计算,茂名高岭石的 $S_Z/(S_Z+S_A)$ 值为 0.177,苏州高岭石为 0.23,可见苏州高岭石的结构缺陷明显低于茂名高岭石。

Frost et al.认为导致 ν_4 振动的是以 H 为中心的对称氢键作用,组成该氢键的羟基定向与邻层 O-Si 键相同;而当氢键不沿着 O-Si-单元相同方向指向时则产生 ν_1 振动。由于 3685 cm^{-1} 模式具对称中心而 3695 cm^{-1} 模式不具对称中心,所以 3695 cm^{-1} 为红外、Raman 活性而 3685 cm^{-1} 为 Raman 活性红外非活性^[8]。因此,Raman 光谱在确定高岭石的局域环境结构缺陷方面比 XRD 更为有效。

3 结 论

虽然苏州高岭石和茂名高岭石具有十分相近的

HI 指数特征, 但 ^1H MAS NMR 谱研究表明, 苏州高岭石的质子化学位移比茂名高岭石位于更加低场方向, 且内表面羟基质子峰与内羟基质子峰化学位移值的差较大; Raman 光谱研究表明, 苏州高岭石各谱带位于相对高波数区, 各谱带的半高宽较小, 峰形尖锐, $\nu_4(\text{Z})$ 、 $\nu_1(\text{A})$ 带的面积比为 0.23; 茂名高岭石 Raman 光谱则位于相对低波数区, 各谱带的半高宽值较大, 峰形圆滑, $S_z/(S_z+S_A)$ 值为 0.177。上述数据说明, 苏州高岭石的结构缺陷明显低于茂名高岭石。 ^1H MAS NMR 和 Raman 光谱是研究高岭石局域环境结构缺陷的有效方法。

参 考 文 献

- [1] ZHU Dan(朱 丹), LUO Tai-Yi(罗泰义), LIU Yun(刘 耘) et al. *Kuangwu Xuebao(Acta Mineralogical Sinica)*, **2000**, **20**(4), 353.
- [2] Adams J. M. *Clays Clay Miner.*, **1983**, **31**, 352.
- [3] Bish D. L., Dreeie R. B. *Clays Clay Miner.*, **1989**, **37**, 289.
- [4] Neder R. B., Burghammer M., Grasl T. H. *Clays Clay Miner.*, **1999**, **47**(4), 487.
- [5] Young R. A., Hewatt A. W. *Clays Clay Miner.*, **1988**, **36**, 225.
- [6] Hinckley D. N. *Clays Clay Miner.*, **1963**, **11**, 229.
- [7] Shoal S., Yariv S., Michaelian K. H. *Clay Miner.*, **1999**, **34**, 551.
- [8] Frost R. L., van der Gaast S. J. *Clay Miner.*, **1997**, **32**, 471.

 ^1H MAS NMR and Raman Spectra of Kaolinite Structure DefaultWANG Lin-Jiang^{*,1,2} WU Da-Qing²¹Department of Material and Chemical Engineering, Guilin Institute of Technology, Guilin 541004)²Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences;

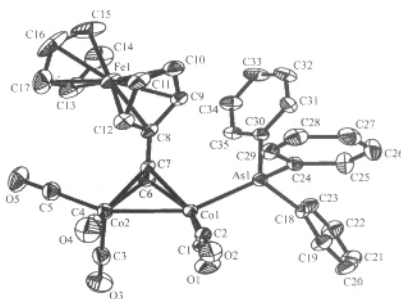
Key Laboratory of Mineral Physics and Mineral Material, Guangzhou 510640)

The structure default of kaolinites was characterized with ^1H MAS NMR and Raman spectra. Although the HI indexes of Suzhou and Maoming kaolinite are similar, their ^1H MAS NMR and Raman spectra are very different. ^1H MAS NMR showed that the hydroxyl proton chemical shifts of Suzhou kaolinite are in the higher field and with larger different between the inner surface hydroxyls protons and inner hydroxyls proton chemical shifts than Maoming kaolinite. Raman spectra showed that the surface hydroxyls stretching vibration bands of Suzhou kaolinite are in the high frequency region, and the half height widths of the bands are 7.0~14 cm^{-1} . The area ratio $S_z/(S_z+S_A)$, where S_z and S_A are the areas of bands 3 685 cm^{-1} and 3 695 cm^{-1} respectively, is 0.23. But the surface hydroxyls stretching vibration bands of Maoming kaolinite are in the low frequency region, and the half height widths of the bands are 8.9~15.1 cm^{-1} . The area ratio $S_z/(S_z+S_A)$ is 0.77. Those data proved that Suzhou kaolinite has lower structure default than Maoming kaolinite and ^1H MAS NMR and Raman spectra are effective method for study of kaolinite structure default.

Keywords: kaolinite structure default ^1H MAS NMR spectrum Raman spectrum

Synthesis and Molecular Structure of Substituted Derivatives from $(\mu\text{-FcC}\equiv\text{CH})\text{Co}_2(\text{CO})_6$ cluster

YE Jie-Hui, SUO Quan-Ling, WANG Yi-Bing, HAN Li-Min, LENG Xue-Bing

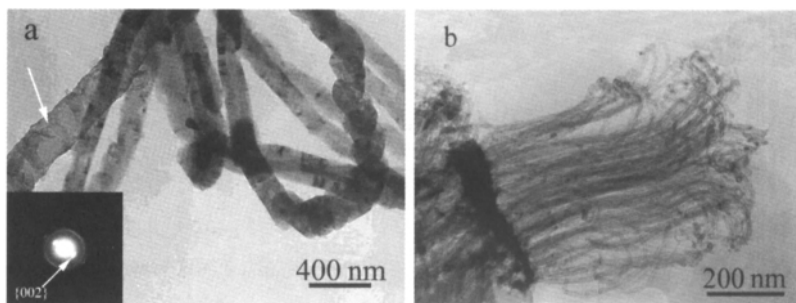


Three new cluster compounds $(\mu\text{-FcC}\equiv\text{CH})\text{Co}_2(\text{CO})_{6-n}\text{L}$ [$n=1$, $\text{L}=\text{PPh}_3$ (**2**), AsPh_3 (**3**); $n=2$, $\text{L}=\text{dppm}$ (**4**)] have been synthesized, and were characterized by elemental analysis, IR, ^1H NMR, MS and X-ray crystallography. The molecular structures of the compounds **2** and **3** show the alkyne bond adopt typical $\mu_2\text{-}\eta^2$ coordination fashion with the alkyne bond lying essentially perpendicular to the Co-Co bond in the C_2Co_2 units.

Chin. J. Inorg. Chem. **2004,20**,559~562

Effect of Carrier Gas on Quality of CVD Synthesized Carbon Nano-materials over High Performance Co/MgMoO₄ Catalyst

TAO Xin-Yong, ZHANG Xiao-Bin, CHENG Ji-Peng, LI Yu, LIU Fu

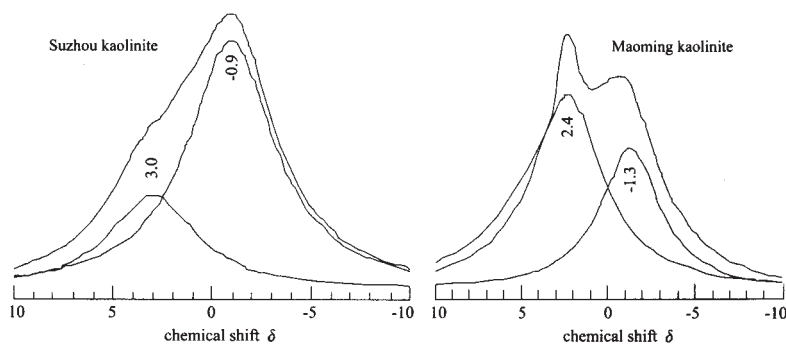


Carbon nanotube bundles and carbon nanofibers were synthesized by catalytic decomposition of methane over Co/MgMoO₄ catalyst at 1 000 °C. The Carrier Gas had effect on the quality of carbon nano-materials.

Chin. J. Inorg. Chem. **2004,20**,563~566

^1H MAS NMR and Raman Spectra of Kaolinite Structure Default

WANG Lin-Jiang, WU Da-Qing

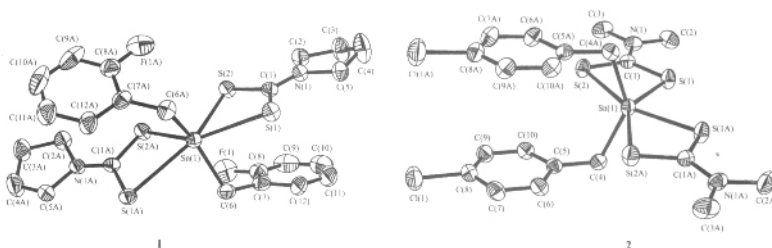


The low structure default kaolinite has higher field proton chemical shifts, larger chemical shift different between the inner surface hydroxyls and inner hydroxyls protons of ^1H MAS NMR, and higher frequency hydroxyls stretching vibration bands, lower $S_2/(S_2+S_A)$ of Raman spectra than high default kaolinite.

Chin. J. Inorg. Chem. **2004,20**,567~570

Synthesis and Crystal Structure of Di(*o*-fluorbenzyl)tin Bis(dithiotetrahydropyrrrolcarbamate) and Di(*p*-chlorbenzyl)tin Bis(dithiomethylcarbamate)

YIN Han-Dong, WANG Chuan-Hua, HONG Min



Chin. J. Inorg. Chem. **2004,20**,571~575