

文章编号: 1000-4734(2001)03-0448-05

高岭石热转变产物²⁹Si、²⁷Al 魔角旋转核磁共振研究

姚林波¹ 高振敏¹ 胡澄²

(1. 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学开放研究实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 南京大学固体微结构实验室, 江苏 南京 210093)

摘要: 运用魔角旋转核磁共振结合红外光谱及 X 射线衍射等手段, 研究了苏州高岭石 560~1 600 °C 热转变产物, 主要获得以下结论: ① 高岭石-偏高岭石-莫来石的转变系列的确存在结构上的连续性。其转变经历了几个阶段: 脱羟阶段(400~600 °C), 偏高岭石阶段(600~800 °C), 相分离阶段(800~1 100 °C), 莫来石阶段(1 100~1 600 °C)。② 莫来石形成过程没有出现 Al₂O₃ 的大量分凝, 但存在 SiO₂ 的分凝。③ 偏高岭石-莫来石转变过程的中间相为 Al-Si 尖晶石和准莫来石。④ 引起 1 000 °C 放热反应的主要因素是准莫来石的形成。
关键词: 高岭石; 热转变; 核磁共振; 红外光谱; X 射线衍射; 苏州

中图分类号: P573; P578.964

文献标识码: A

作者简介: 姚林波, 男, 1967 年生, 助研, 硕士, 现为在职博士生, 主要从事矿物学和元素地球化学研究。

高岭石的热转变是一个古老而又新的课题。1887 年法国人卡特里厄(Chatlier)以“900 °C 附近的温度上升”为题发表论文以来, 引发了长达一个多世纪的争论, 但至今没有一个确切的定论。引用 Brindley 和 Nakahira^[1] 的话“高岭石向莫来石转化的反应系列可能是整个陶瓷界最重要的课题, 没有哪一个反应能像这样, 如此长时间的、如此众多的人来研究它, 尽管如此, 仍有许多未解决的问题。”。20 世纪 80 年代中期以来, 固体高分辨核磁共振技术的应用, 可以清楚地分辨硅、铝局域环境的变化情况, 为研究非晶态物质结构提供了非常有效的手段。本研究采用固体高分辨魔角旋转核磁共振(MAS NMR)手段, 结合红外光谱、X 射线衍射等对苏州高岭石 400~1 600 °C 范围的加热产物进行研究, 希望对高岭石-莫来石的热转变过程提出新的见解。

1 样品来源、制备及实验条件

样品为苏州高岭石, 采自苏州阳西矿区, 属溶洞充填型矿床。矿体赋存在沿断裂发育的二叠系栖霞灰岩顶部的喀斯特溶洞中。矿石的主要化学成分(%): SiO₂ 32.57, Al₂O₃ 39.42, K₂O 2.53, Na₂O 0.55, SO₃ 9.82, Fe₂O₃ 0.05, FeO 0.02,

TiO₂ 0.04, 烧失量 11.96。矿物成分以高岭石为主, 杂质矿物为明矾石。将苏州高岭石分成 16 个样, 每份重 500 mg, 分置于刚玉坩埚中, 全部放入高温炉中加热。以 100 °C 为间隔, 在 200~1 600 °C 范围内, 每个温度点恒温 2 h, 取出一个样品, 直到取完为止。

²⁹Si、²⁷Al MAS NMR 谱是在带魔角旋转装置的 Bruker MSL-300 型谱仪上完成, 谐振频率分别是 59.6 MHz 和 78.2 MHz, 化学位移参照物分别是四甲基硅烷(TMS)和三氯化铝溶液(AlCl₃)。NMR 测试全部在南京大学固体微结构实验室完成。

2 实验结果与讨论

2.1 ²⁹Si 的核磁共振研究

苏州高岭石热产物²⁹Si、²⁷Al 的核磁共振的化学位移值及归属见表 1 和表 2。

未经加热处理的高岭石在 -91.3×10^{-6} 处出现一锐的共振峰, 其聚合环境表现出典型层状硅酸盐 Q³(OAl)的特点。随着温度上升, 其谱线展宽并发生分裂, 峰位向高场(负的化学位移方向)移动, 560 °C 的 Si 在 -96.7×10^{-6} , -101.9×10^{-6} 两个位置出现共振, 仍为 Q³ 的聚合特点, -101.9×10^{-6} 的峰随着温度上升而增强, 800 °C 时该峰分裂成 -102.7×10^{-6} , -106.9×10^{-6} 两

个峰, 后者代表了 Q⁴(OAl) 的聚合环境, 说明有 SiO₂ 相出现。900 °C 时 -96.7 × 10⁻⁶ 的峰消失。1 000 °C 放热反应后 Si 谱发生了巨大变化, 靠低场边出现 -78.2 × 10⁻⁶, -82.9 × 10⁻⁶, -87.9 × 10⁻⁶, -94.9 × 10⁻⁶ 四个新的共振峰, 前两峰为 Al-Si 尖晶石相, 后两峰虽与莫来石峰接近, 但并不典型, 按 Brindley 和 Nakahira^[1] 的说法, 可称之为“转变中的莫来石”, 我们简称为准莫来石。表征偏高岭石 Q³ 结构的 -101.2 × 10⁻⁶ 共振峰仍然存在, 此时, 与 SiO₂ 相有关的峰达到最强。

1 200 °C 产生了一 88.0 × 10⁻⁶, -91.7 × 10⁻⁶, -95.8 × 10⁻⁶ 莫来石 Q² 的特征共振峰, 而偏高岭石的层状骨架已经解体, 全部转为 Q⁴ 结构, Q⁴(OAl) 的峰出现在 -103 × 10⁻⁶ ~ -113 × 10⁻⁶ 范围, 表明此时的加热产物中存在不同结晶状态的 SiO₂。而 -100.1 × 10⁻⁶ 的峰代表了 Q⁴(1AD) 的共振。1 600 °C Q⁴(OAl) 和 Q⁴(1AD) 的峰分别位于 -105 × 10⁻⁶, -101.8 × 10⁻⁶, 前者应为方石英-α 的贡献。表 1 总结了²⁹Si NMR 的化学位移值及其归属。

表 1 苏州高岭石²⁹Si NMR 谱的化学位移及其归属

Table 1. Chemical shift of Suzhou kaolinite ²⁹Si NMR spectra and its assignment

样号	温度/ °C	化学位移/ 10 ⁻⁶	聚合度	矿相
KSY-0	未加热	-91.3	Q ³	高岭石
KSY-0-5	560	-96.7, -101.9	Q ³	偏高岭石
KSY-0-7	700	-97.4, -102.7	Q ³	偏高岭石
KSY-0-8	800	-96.8, -102.7	Q ³	偏高岭石
KSY-0-9	900	-107.0	Q ⁴ (OAl)	SiO ₂ 相
		-102.5	Q ³	偏高岭石
KSY-0-10	1 000	-107.5	Q ⁴ (OAl)	SiO ₂ 相
		-78.2, -82.9		Al-Si 尖晶石
KSY-0-11	1 100	-87.9, -94.9	Q ²	准莫来石
		-101.2	Q ³	偏高岭石
		-108.0	Q ⁴ (OAl)	SiO ₂ 相
		-86.8, -90.2, -93.9	Q ²	准莫来石
KSY-0-12	1 200	-107.4	Q ⁴ (OAl)	SiO ₂ 相
		-88.1, -92, -95.7	Q ²	莫来石
KSY-0-16	1 600	-100.1	Q ⁴ (1AD)	Si-O-Al 骨架
		-103 ~ -113	Q ⁴ (OAl)	SiO ₂ 相
		-88.0, -91.7, -95.8	Q ²	莫来石
		-101.8	Q ⁴ (1AD)	Si-O-Al 骨架
		-105.3	Q ⁴ (OAl)	SiO ₂ 相

表 2 苏州高岭石及其不同加热产物的²⁷Al NMR 谱的特征数据

Table 2. Characteristic data of ²⁷Al NMR spectra of Suzhou kaolinite heated at various temperature

样号	温度/ °C	Al ^{IV}		Al ^V		Al ^{VI}	
		化学位移/ 10 ⁻⁶	强度	化学位移/ 10 ⁻⁶	强度	化学位移/ 10 ⁻⁶	强度
KSY-0	未加热						
KSY-0-5	560	53.8	1.8	33.9, 25.9	2.9	-3.6	1.8
KSY-0-7	700	53.5	2.1	38.6	4.2	-1.1	-0.9
KSY-0-8	800	53.1	2.8	37.8	7	-0.8	2.3
KSY-0-9	900	52.1	2.93	7.5	7.2	-4.2	2.7
KSY-0-11	1 100	49.6		36.8	-2.7		
KSY-0-12	1 200	53.6	6.4			-3.8	3.4
KSY-0-14	1 400	52.6	7.3			-6.8	2.4
KSY-0-16	1 600	51.2	8			-15.9	2.5

2.2 ²⁷Al 的核磁共振研究

常温下, 高岭石 ²⁷Al 的共振峰位于 0 × 10⁻⁶ 处, 为六配位的 Al 产生。表 2 列举了高岭石 ²⁷Al

NMR 谱整个热转变过程的特征数据。实验结果看出, 560 °C 时可以分辨 Al^{IV}、Al^V、Al^{VI} 三种配位, 500 ~ 700 °C 随着高岭石脱羟, Al^{IV}、Al^V 的峰强加大, 而 Al^{VI} 的峰强则逐渐减弱。800 °C 时 Al^{VI} 的峰

强跳跃性增大,暗示有新相生成,Al^{IV}峰也明显增强。脱羟产物中 Al^V 的强度明显高于 Al^{IV} 和 Al^{VI},说明偏高岭石中铝配位以 Al^V 为主,Al^V 的峰在 1 000 °C 时消失,而出现了 11.4×10^{-6} , -28.2×10^{-6} , -42.2×10^{-6} 的共振峰,与特征的 Al^{IV} 和 Al^{VI} 的化学位移值相差较大,无法准确判断²⁷Al 所处的配位环境。因为此时含²⁷Al 的矿物相有:偏高岭石、Al-Si 尖晶石、准莫来石等,1 000 °C 的结果应该是多种相共同作用的结果。随着温度升高,Al^{IV} 峰强逐步增强,而 Al^{VI} 的变化则相反。1 200 °C 出现了莫来石特征的 Al^{IV} 和 Al^{VI} 峰。我们以 Al^{IV} 和 Al^{VI} 峰的面积比来衡量两种配位形式铝的相对含量。计算结果证实,自莫来石形成后,仍伴随着 Al³⁺ 对四面体 Si⁴⁺ 的替代,使 Al^{IV} 的数量不断增加,1 600 °C 时 Al^{IV} 的数量差不多是 Al^{VI} 的两倍。

2.3 高岭石脱羟后的产物

未经加热处理的高岭石其²⁹Si 谱只有一个位于 -91.5×10^{-6} 的峰,而²⁷Al 的谱峰位于 0×10^{-6} ,显示了八面体 Al 的配位特征。

高岭石羟基的大量脱失以 600 °C DTA 曲线的吸热峰为标志,但在此之前脱羟已缓慢进行。加热到 400 °C 以后,Al^{VI} 的峰强开始下降,而 Al^{IV}、Al^V 的峰开始出现,并逐渐增强^[2]。苏州高岭石 560 °C 的²⁷Al 谱证实了 IV、V 配位 Al 的存在。Al 配位数的减少,意味着与 Al 键连的阴离子数目减少。此时,²⁹Si 谱线明显展宽,峰位朝更负的高场方向移动,出现在 -96.7×10^{-6} 和 -101.9×10^{-6} 位置。此二峰被认为是 Q⁴(3Si-1Al)结构^[3],Q⁴ 的出现暗示二维晶格向三维晶格的转变^[4],但我们认为此二峰仍具 Q³ 的聚合特征,把它们归属为 Q⁴ 并不合理。

NMR 证实高岭石脱羟后仍有 10%~11% 的羟基残留^[5,6],600 °C 以后,Al^{IV}、Al^V 的峰明显增强,而 Al^{VI} 显著下降,但 Si 谱较脱羟前没有大的变化,证明八面体羟基脱失对硅氧骨架未造成大的影响,脱羟产物的 Al 谱由 Al^V 的主峰和 Al^{IV}、Al^{VI} 两个较弱的峰组成,Al^V 为主要配位形式。

600~800 °C 之间, Si、Al 的核磁共振谱都没有明显变化,此范围中红外光谱及衍射结果也证实脱羟物没有明显变化。值得注意的是 800 °C 时, Si 谱出现了 -107×10^{-6} 的共振峰,为典型的 Q⁴(0Al)结构,说明产生了游离的 SiO₂, 偏高岭石

开始解体。

脱羟后,²⁷Al 的配位环境,通过 NMR 研究已取得一致的看法,但对于²⁹Si 所处环境仍有较大分歧,我们认为脱羟后偏高岭石的结构有如下特点:

(1) 偏高岭石依然保留了原来的二维硅氧骨架,仍具 Q³ 的聚合特征,但 Si—O—Si 键角增大, a、b 轴方向短程有序。

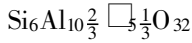
(2) Al—OH 键断裂后,八面体重新排列,残留羟基的存在,使 Al 以 IV、V、VI 三种配位形式存在,并以 V 配位为主, c 轴方向的排列无序化。

2.4 偏高岭石转变为莫来石的机理

苏州高岭石 800 °C²⁹Si 谱出现 -107×10^{-6} 的峰,为 Q⁴ 聚合态的 Si 引起,说明 SiO₂ 从偏高岭石中分离出来,同时有新相开始生成, SiO₂ 的分凝现象也意味着偏高岭石的解体并开始了向莫来石的转化历程。800 °C 时²⁷Al 谱中 Al^{VI} 的峰强与 700 °C 相比存在一个突变,表明某种具 VI 配位 Al 的新相开始出现,此时 Al^{IV} 峰也明显增强,但 Al^{IV}、Al^{VI} 峰的化学位移值与 Al₂O₃ 有明显区别,说明没有游离的 Al₂O₃ 形成。900 °C 红外光谱出现的新带 $570, 740 \text{ cm}^{-1}$ 代表了 V 配位 AlO₆ 和 IV 配位 AlO₄ 的 Al—O 键的振动吸收, 570 cm^{-1} 吸收带表明 Al-Si 尖晶石相的形成^[7]。Al^{IV} 峰增强的原因是由于 SiO₂ 相的分凝,偏高岭石的解体,造成残留羟基迅速脱失,使 IV 配位 Al 数目增加。1 000 °C²⁹Si 谱的 -78.2×10^{-6} , -82.9×10^{-6} 峰进一步说明了 Al-Si 尖晶石的存在,而位于 -87.9×10^{-6} , -94.9×10^{-6} 的共振峰虽然已有莫来石的特征,但并不典型,因为 -91×10^{-6} 的肩峰尚未出现^[8,9],而且²⁷Al 谱也未呈现莫来石典型的 Al^{IV} 和 Al^{VI} 的共振峰,1 000 °C 的²⁹Si、²⁷Al 谱均表现为某种过渡相的特点。我们认为把该相定为形成莫来石的另一个中间相“转变中的莫来石”——准莫来石(quasi-mullite)比较合理。所以,1 000 °C 生成的过渡相在成分上应与夕线石接近,但其四面体位置的 Si、Al 分布无序,与莫来石相似。值得注意的是 1 000 °C 时 SiO₂ 的峰 (-108×10^{-6}) 较 900 °C 时明显增强,说明放热反应、新相的生成使 SiO₂ 的量激增,而此时 -101.2×10^{-6} 的峰表明偏高岭石的硅氧骨架尚有部分存留。鉴于 Al-Si 尖晶石在约 900 °C 时就已存在,我们认为 1 000 °C 放热反应主要原因是

准莫来石的形成。

具缺陷的 Al-Si 尖晶石的组成为 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$, 在一个单胞内其组成可定为:



即:硅占据了8个四面体位,八面体位置为10.6个铝所占,出现了5.3个空位,其结构中没有四配位的铝^[1]。当 Al-Si 尖晶石转变为准莫来石时,必然出现铝对四面体硅的替代,这使得铝在 IV, VI 位置重新分配,同时引起 SiO_2 分凝。1 000 °C Al^{V} 的消失说明大量的 Al^{V} 已转移到 IV, VI 位置,不稳定 V 配位铝的消失,正是结构上转为有序的标志。转变的结果生成了准莫来石,产生了放热效应。因此,从微观的角度考虑,1 000 °C 左右铝在 IV, VI 位置强烈的重新分配作用是产生放热反应的原因。

随着温度上升,伴随着 $\text{O}^{2-} + 2\text{Si}^{4+} \rightarrow 2\text{Al}^{3+}$ 的替代,使 Al/Si 值不断增高,当 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 分子比接近 3:2 时,稳定的莫来石开始出现。莫来石的生成温度应在 1 100 °C 左右,该温度下的红外光谱 570, 470 cm^{-1} 两带显示了强度相等峰形对称的特征,这正是莫来石形成的标志,衍射结果也

说明有结晶良好莫来石大量生成,随着温度上升,类质同象替代不断进行,莫来石的非公度性增加,²⁹Si 谱的显著特征是一 92×10^{-6} 位置肩峰的形成,Merwin 等^[8] 指出一 88×10^{-6} 的峰主要归为莫来石的可公度结构,而一 92×10^{-6} 的肩峰和一 95.7×10^{-6} 的峰则是莫来石非公度特性的反映。1 200 °C 的 ²⁹Si、²⁷Al 谱显示了加热产物主要由莫来石组成,而偏高岭石的硅氧骨架完全瓦解,转变为 Q⁴ 结构。

3 结 论

(1) 高岭石→偏高岭石→莫来石的转变系列的确存在结构上的连续性。其转变经历了几个阶段:脱羟阶段(400~600 °C)、偏高岭石阶段(600~800 °C)、相分离阶段(800~1 100 °C)、莫来石阶段(1 100~1 600 °C)。

(2) 莫来石形成过程没有出现 Al_2O_3 的大量分凝,但存在 SiO_2 的分凝。

(3) 偏高岭石-莫来石转变过程的中间相为 Al-Si 尖晶石和准莫来石。

(4) 引起 1 000 °C 放热反应的主要因素是准莫来石的形成。

参 考 文 献

- [1] Brindley G W and Nakahira M. The kaolinite-mullite reaction series; I, A survey of outstanding problems; II, Metakaolin; III, The high-temperature phases [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1959, 42(7): 311~324.
- [2] Sarz J, et al. ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR study of kaolinite-mullite transformation [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1988, 71: 418~421.
- [3] Rocha J., Klinowski J. ²⁹Si and ²⁷Al magic-angle-spinning NMR studies of the thermal transformation of kaolinite [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1990, 17(2): 179~186.
- [4] Lambert J F, et al. Revisiting kaolinite dehydroxylation: A ²⁹Si & ²⁷Al MAS NMR study [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111(10): 3522~3532.
- [5] Meinhold R H, et al. Thermal reactions of kaolinite studied by solid state ²⁷Al and ²⁹Si NMR [J]. *J. Mater. Sci. Letter*, 1985, 4: 163~166.
- [6] Watanabe T, et al. ²⁹Si- and ²⁷Al MAS/ NMR study of the thermal transformations of kaolinite [J]. *Clay Minerals*, 1987, 22(1): 37~48.
- [7] Percival H J, et al. Interpretation of the Kaolinite-Mullite Sequence from Infrared Absorption Spectra [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1974, 57(2): 57~61.
- [8] Merwin L W, et al. ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR spectroscopy of Mullite [J]. *Phys. Chem. Minerals*, 1991, 18: 47~52.
- [9] Takayuki Ban and Kiyoshi Okada. Analysis of local cation arrangement on mullite using ²⁹Si magic-angle spinning magnetic resonance spectra [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, 76(10): 2491~2496.

^{29}Si -AND ^{27}Al -MAS/ NMR STUDY OF THE THERMAL TRANSFORMATION OF KAOLINITE

Yao Linbo¹ Gao Zhenmin¹ Hu Cheng²

(1. Open Laboratory of Ore Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002;

2. Laboratory of Solid Microstructure, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: A combination of XRD, IR, DTA and ^{29}Si and ^{27}Al magic angle spin nuclear magnetic resonance (MAS NMR) was applied to analyzing the thermal transformation products at 0 ~ 1 600 °C of Suzhou kaolinite. All these studies lead us to obtain the conclusions: (1) the co-existence of three Al coordinations (IV, V, VI coordinated Al) was detected in metakaolinite after kaolinite dehydroxylation and Al(V) becomes the major coordinated form; (2) exothermic reaction near 1 000 °C was assigned to the formation of quasi-mullite; and (3) the mullite occurred at about 1 100 °C.

Key words: kaolinite; thermal transformation; NMR; IR; XRD; Suzhou