

超细高岭石纳米片制备参数及片层结构优化

王雪松¹, 赵雪淞^{1,2}, 张雨涵³, 张 婷³, 王力恒⁴, 靳荟怡⁵

(1. 辽宁工程技术大学材料科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000; 2. 辽宁工程技术大学理学院, 辽宁 阜新 123000;
3. 辽宁工程技术大学矿业学院, 辽宁 阜新 123000; 4. 辽宁工程技术大学环境科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000;
5. 中北大学人文社会科学学院, 太原 030000)

摘 要: 高岭石纳米片作为一种 2D 纳米材料, 原料廉价易得, 在涂料、生物医药以及复合材料等领域的需求日益增加。本研究采用一种新颖的二甲基亚砜(DMSO)插层-球磨剥片-超声分散-微波干燥工艺, 成功制备出晶形完整、片层薄、比表面积大的高岭石纳米片, DMSO 插层和球磨剥片优化参数为: 插层温度 66℃、插层时间 400 min、DMSO 和 H₂O 的体积比为 30:3、球磨时间 3.1 h、球磨转速 300 r·min⁻¹、六偏磷酸钠添加量 0.22 g, 该条件下制得超细高岭石纳米片平均粒径为 0.77 μm。X 射线衍射、Fourier 变换红外光、比表面积、扫描电子显微镜和原子力显微镜 表征分析显示 DMSO 分子与高岭石内表面羟基成键, 而球磨剥片后保持了高岭石的基本晶体结构, 超细高岭石纳米片层厚降低至 15 nm 左右, 片层分布均匀且晶形保持良好, 比表面积扩大到原来的近 3 倍(9.28~26.62 m²·g⁻¹)。DMSO 插层高岭石可以在保持高岭石基本晶形的同时显著降低其层间作用力, 低速球磨使高岭石片层分离的同时保持了完整的片层结构。

关键词: 高岭石; 二甲基亚砜; 插层; 球磨剥片; 纳米片

中图分类号: TD985 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)12-3761-11

网络出版时间: 2024-11-11



2D 纳米材料通常呈片层结构, 具有超薄的层厚, 而横向尺寸一般大于 100 nm, 展现出量子尺寸效应、表面效应、小尺寸效应、宏观量子隧道效应等一些优异的性能^[1-3]。超细高岭石纳米片拥有独特的二维片层结构、出色的比表面积以及突出的机械和光电特性, 原料廉价易得、易于大规模工业生产, 在工业上有着广泛的应用前景, 主要用于橡胶补强剂、聚合物填充剂以及涂料填料等^[4-8]。

高岭石是地壳上分布最广、被人们利用最为普遍的矿产之一, 是典型的 1:1 结构硅酸盐矿物, 每 1 层晶层系由 1 层硅氧四面体和 1 层铝氧八面体片通过共同的氧原子联系在一起。高岭石有二面单元晶层, 一面为 O 层, 另一面为 OH 层, OH 键具有较强的极性, 晶层与晶层之间以氢键相连^[9-11]。由于高岭石各层之间通过氢键紧密的连接在一起, 因此如何高效制备超细高岭石纳米片是生产中的关键问题^[12]。郭阿明^[13]采用 300 L 的剥片机对龙岩高岭土

进行剥片处理, 将高岭土和水配制成 40%(体积分数)的矿浆、进浆流量 10 m³·h⁻¹、分散剂用量为干燥高岭土质量的 1.5%, 能够将粒径小于 2 μm 的高岭土含量从 28%提升至 64%以上。Muhd 等^[14]通过机械研磨法制得纳米高岭土, 结果表明经过 24 h 研磨, 所制得纳米高岭土粒径小于 767 nm 占 60%, 且比表面积由 27 847 m²·kg⁻¹ 增加至 14 0792 m²·kg⁻¹。分析上述研究可以发现传统的机械剥离在短时间内会使高岭土粒径减小, 比表面积增大, 但存在粒度分布不均、层厚大以及形貌和结构严重破坏的问题, 同时长时间球磨导致分层的高岭土片层重新粘结在一起, 粒径增大, 比表面积减小^[15-16]。目前制备纳米高岭土的常用方法是插层剥片法, 通过将具有较强极性的有机分子插入高岭土层间, 破坏层间的氢键, 同时降低层间的表面能, 为剥片创造条件^[17]。Liu 等^[18]分别采用己胺、十八胺插层张家口高岭土, 水洗剥片后高岭土由片状转变为曲状, 形成高岭土

收稿日期: 2024-06-27。 修订日期: 2024-07-15。

基金项目: 辽宁省教育厅科学研究项目(LJKZ0328); 辽宁省教育厅理工类项目(JYTMS20230806)。

第一作者: 王雪松(2000—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 赵雪淞(1971—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2024-06-27. Revised date: 2024-07-15.

First author: WANG Xuesong (2000—), male, Master candidate.

E-mail: m13546068629@163.com

Correspondent author: ZHAO Xuesong (1971—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: zhaoxs210@163.com

纳米管。Zhang 等^[19]采用盐酸除去高岭土中的杂质,然后分三步插层,成功将十六烷基三甲基溴化铵插入高岭土中,制备出严重卷曲的高岭土纳米卷。上述方法的缺点是引起片状高岭土严重卷曲,且在剥片处理时常通过水洗和醇洗,导致部分有机插层剂残留在高岭土表面,对高岭土造成污染,影响其在高端领域的应用。杜艳艳等^[20]采用尿素插层-超细研磨剥片方法制备纳米高岭土,结果表明通过化学插层与超细研磨的复合方法制备出的高岭土 70% 的颗粒小于 100 nm。王萌^[21]对煤系高岭土-尿素插层复合物进行机械磨剥和低温热处理,可将煤系高岭土的比表面积从 $16.06 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 提高到 $47.72 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,剥片效果明显,但存在试剂消耗量大、片层厚度不均等问题。

近年来,二甲基亚砜(DMSO)作为高岭石的插层剂制备超细高岭石纳米片的研究取得很大进展。DMSO 的 S=O 官能团能与高岭石内表面的羟基形成键合,使 DMSO 分子能够直接插入高岭石层间,而水分子可促进 DMSO 进入高岭石层间结构,为高岭石-插层剂-水的复杂界面作用打开了一扇新的门户^[22]。Liu 等^[23]将 DMSO-高岭土插层复合物(DK)与 H_2O_2 通过置换反应后超声处理,将片层厚度降低至数纳米。孔先凤^[24]以 DMSO 为插层剂,加入 H_2O_2 ,反应产生的能量使高岭石有效剥离。但上述通过 DMSO 插层- H_2O_2 置换技术制备纳米高岭土存在工艺繁琐、耗时长、成本高等诸多问题,不利于工业生产。本工作在综合分析上述研究结果基础上,采用一种新颖的 DMSO 插层-球磨剥片-超声分散-微波干燥工艺制备超细高岭石纳米片,通过 X 射线衍射(XRD)、Fourier 变换红外光(FT-IR)、比表面积(BET)、扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)对 DMSO 插层和球磨剥片过程中高岭石的结构与形貌进行表征分析,优化超细高岭石纳米片的制备工艺参数及片层结构,明确制备机理,为高岭石资源的深加工利用提供科学依据。

1 实验

1.1 原材料

高岭石原料产自湖南衡阳,其 X 射线荧光光谱(XRF)分析结果表明: SiO_2 含量 50.18%(摩尔分数,下同), Al_2O_3 含量 36.12%, SiO_2 和 Al_2O_3 的摩尔比为 2.35,接近高岭石的理论摩尔比(SiO_2 含量 46.54%, Al_2O_3 含量 39.50%,摩尔比为 2);二甲基亚砜、六偏磷酸钠,天津大茂化学试剂厂,分析纯。

1.2 超细高岭石纳米片(BDK)的制备

称取 5 g 高岭石,放入玛瑙研钵中研磨均匀,与 30 mL DMSO 以及不同质量蒸馏水混合放入 100 mL 烧杯中,平稳放置在不同温度的磁力搅拌器上搅拌不同时间,待实验结束,将反应物离心分离,然后将所得复合物于 90 °C 烘箱中烘干,得到 DK。

称取 10 g DK、20 mL 蒸馏水,氧化锆球直径(1 mm、2 mm、3 mm)以 3 : 2 : 1 的质量比分别取 96、64 g 和 32 g,将其混合放入行星球磨机氧化锆罐中,设置不同转速(100、200、300、400、500 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)、时间(1、2、3、4、5 h)、六偏磷酸钠添加量(0、0.1、0.2、0.3、0.4 g)进行球磨剥片单因素实验,分析各因素对样品粒度的影响。

球磨结束后取出样品,加入 20 mL 蒸馏水,然后将其置入超声波分散机在超声功率 750 W 下分散 30 min,之后以 4 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 5 min,取沉淀,用乙醇洗涤 3 次,置入微波干燥机在功率 700 W 下干燥 10 min,得到 BDK。

1.3 机械研磨法制备纳米高岭石(BK)

称取 10 g 高岭石、20 mL 蒸馏水,氧化锆球直径(1 mm、2 mm、3 mm)以 3 : 2 : 1 的质量比分别取 96、64 g 和 32 g,将其混合放入行星球磨机氧化锆罐(容量为 300 mL)中,设置条件参数为 300 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、3.1 h、六偏磷酸钠 0.22 g。结束后取出样品,以 4 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 5 min,取沉淀置入超声波分散机,在超声功率 750 W 下分散 30 min,之后以 4 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 5 min,取沉淀置入微波干燥机,在功率 700 W 下干燥 10 min,得到 BK。

1.4 分析测试

XRD 分析选用日本岛津 LabX XRD-6100 型 X 射线衍射仪,工作电压 40 kV、工作电流 40 mA,以 $\text{CuK}\alpha$ 为辐射源,使用 5°~80°的扫描衍射角度;XRF 分析选用英国 PANalytica Axios 型 X 射线荧光光谱仪;Fourier 红外光谱仪为日本岛津 IRPRESTIGE-21 型,扫描波数范围: 400~4 000 cm^{-1} ;采用激光粒度分析仪对矿物进行粒度分析;采用北京贝士德 3H-2000PMV 快速比表面与孔隙度分析仪进行比表面积和孔隙度分析,测试条件为 80.35 °C,脱附 12 h,利用惰性气体 N_2 物理吸附方法来表征材料;SEM 采用日本电子 JMS-7500F 型扫描电子显微镜进行样品表面形貌分析,加速电压 5 kV;AFM 采用韩国帕克 Park FX40 原子力显微镜分析观察样品层厚度。

1.5 高岭石插层率及结晶度的计算方法

参考张印民等^[22]的报道利用插层前后(001)面

衍射峰强度变化的比值计算插层率。参考程宏飞^[25]的报道采用 Hinkley 指数衡量高岭石结晶度。

2 结果与讨论

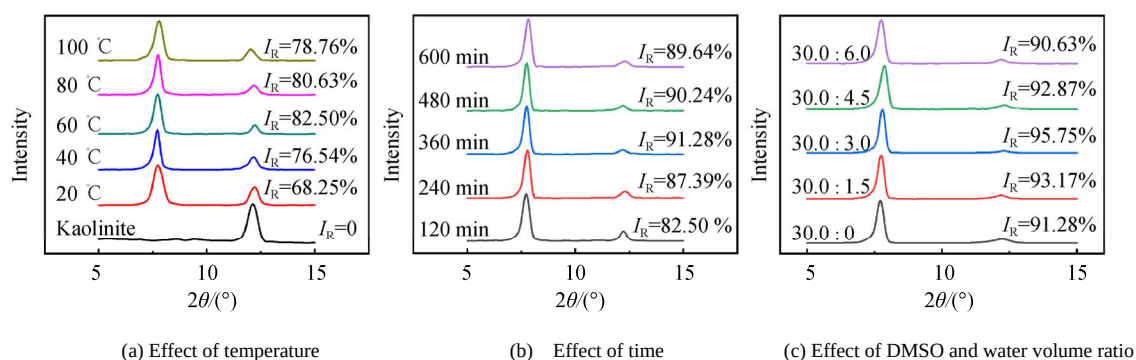
2.1 DK 的最佳制备条件分析

2.1.1 插层温度对插层率的影响 图 1a 为插层反应时间 120 min、水含量 0、不同插层反应温度条件下 DK 的 XRD 谱。由图 1a 可见,反应温度从 20 °C 升高到 60 °C 过程中, $2\theta=12.37^\circ$ 处的衍射峰急剧下降, 而 $2\theta=7.87^\circ$ 处样品的衍射峰逐渐增强, 表明 DMSO 分子插入了高岭石层间, 通过计算插层率(I_R)从 68.25% 升高到 82.50%; 当温度高于 60 °C 时, 插层率开始缓慢降低。

2.1.2 插层反应时间对插层率的影响 图 1b 为反应温度 60 °C、水含量 0、不同插层时间条件下 DK 的 XRD 谱。由图 1b 可见, DK 的插层率呈先增高后平缓下降的趋势, 插层时间从 120 min 升高到 360 min 过程中, $2\theta=7.87^\circ$ 处样品的衍射峰逐渐增强,

插层率从 82.50% 升高到 91.28%; 当插层时间继续增加时, 插层率呈现下降趋势, 但是变化幅度不大, 插层反应达到平衡。

2.1.3 DMSO 中含水量对插层率的影响 图 1c 为反应温度 60 °C、插层反应时间 360 min、DMSO 中含水量不同(DMSO 与 H₂O 的体积比分别为 30 : 0、30.0 : 1.5、30.0 : 3.0、30.0 : 4.5 和 30.0 : 6.0)而制备出 DK 的 XRD 谱。由图 1c 可见, 随着体系中蒸馏水含量的增加, 插层率呈先增大后减小的趋势, 当 DMSO 与 H₂O 的体积比为 30 : 3 时插层率最高, 达到 95.75%。上述结果说明适当含量的水可以促进有机分子进入高岭石层间。DMSO 在室温是液态, 分子间因氢键形成环状, 加入适当含量的水可以起到破坏氢键的作用, 加快插层反应的进行^[22]; 过量的水反而导致插层率下降, 这是由于溶质被溶剂化, 反应体系内自由分子比例减小, 高岭石和溶液对未溶剂化分子的竞争使插层率降低。因此, 水分子不会对高岭石层间距造成影响, 只会影响插层速率^[26]。



Note: I_R is the intercalation rate of the DMSO-kaolinite intercalation complex.

图 1 不同条件下 DMSO-高岭石插层复合物的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of DMSO-kaolinite intercalation complexes under different conditions

在上述单因素试验基础上采用响应面优化实验对插层工艺参数进行优化, 得到最佳参数为: 插层温度 66 °C、插层时间 400 min、DMSO 与 H₂O 的体积比为 30 : 3, 此条件下插层率为 96.25%。张印民等^[22]研究了 DK 的制备, 发现反应温度 75 °C、反应时间 36 h、DMSO 和 H₂O 的体积比为 10 : 1 条件下插层率最高, 约为 95%, 其衍射峰强度的变化趋势与本工作基本一致。张涛等^[27]以山西朔州煤系高岭土为原料, 在超声条件下制备 DK, 结果表明最佳反应条件为反应时间 6 h、反应温度 80 °C, 插层率为 79.89%。本实验条件下插层率更高, 且耗时较短、不需要超声工艺, 精简了工艺流程和设备。

2.2 球磨剥片高岭石最佳制备条件分析

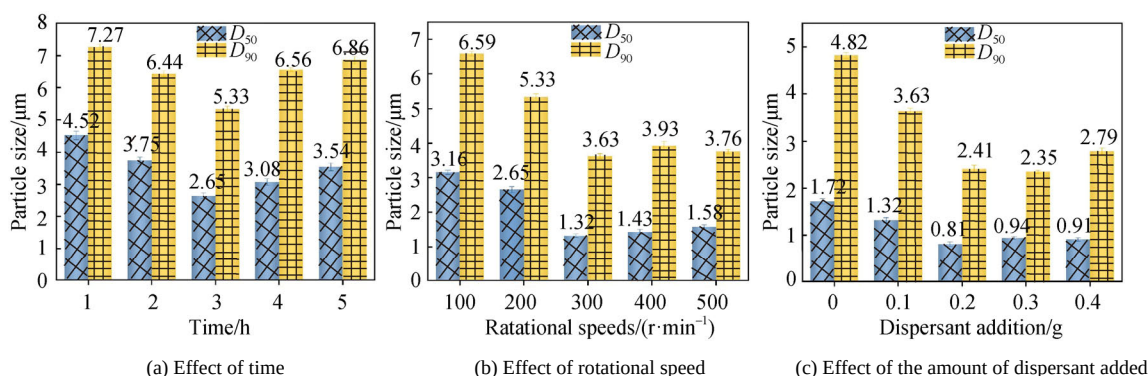
2.2.1 球磨时间对高岭石粒度的影响 图 2a 为 DK 在球磨转速 200 r·min⁻¹、六偏磷酸钠添加量 0.1 g、不同球磨时间条件下剥片后的样品粒度 D_{50} 、 D_{90} (样品的累计粒度分布百分数达到 50%、90%时所对应的粒径)。由图 2a 可见, 随着时间的增加, 样品的 D_{50} 和 D_{90} 都呈现先减小后增大的趋势, 在球磨时间为 3 h 时 D_{50} 和 D_{90} 最小。球磨时间超过 3 h 后, 开始出现粒度变大的现象, 且分布区间也有所增大。高岭石粒度不会随着球磨时间的增加越来越小, 这是机械球磨过程中剪切作用的局限性所致。

2.2.2 球磨转速对高岭石粒度的影响 在球磨时间 3 h 和六偏磷酸钠用量 0.1 g 条件下考察不同转速对 D_{50} 、 D_{90} 的影响, 结果如图 2b 所示。在转速由 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 增加到 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 样品粒度逐渐减小且粒度分布区间逐渐均匀, 当转速增加到 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 以上时, 其粒度出现了小幅度变粗的现象。这是因为球磨的冲击粉碎作用和磨剥剪切作用使高岭石片层堆叠结构被切割开, 样品粒度减小, 但是转速过高会引起高岭石颗粒和氧化锆球之间贴合随着球磨罐一起旋转, 不能充分剥片。

2.2.3 分散剂添加量对高岭石粒度的影响 在球磨时间 3 h、球磨转速 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下, 考察分散剂六偏磷酸钠用量对高岭石粒度的影响, 结果如图 2c 所示, 六偏磷酸钠投加量为 0.2 g 时 D_{50} 最小, 达到了 $0.81 \mu\text{m}$, D_{90} 为 $2.41 \mu\text{m}$, 结果表明: 适量添加分散剂可以明显改善矿浆流动性, 使高岭石颗粒与氧

化锆球之间充分摩擦、剪切, 使其粒度减小。

在上述单因素实验基础上, 采用响应面实验对球磨工艺参数进行优化, 得到最优球磨参数为: 球磨时间 3.1 h、球磨转速 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、六偏磷酸钠 0.22 g, 此条件下高岭石纳米片平均粒径为 $0.77 \mu\text{m}$ 。郭阿明^[13]通过 GJ5×2 双槽高强度搅拌磨剥高岭土, 能够将粒径小于 $2 \mu\text{m}$ 的高岭土的含量从 28% 提高至 64% (质量分数)。Muhd 等^[14]通过机械研磨工艺制备纳米高岭土, 经过 24 h 研磨, 有 60% 的样品粒径小于 767 nm。张飞等^[28]采用磨砂机对广东高岭土进行磨剥, 研究表明: 将高岭土和水配制成 50% 的矿浆, 六偏磷酸钠加入量为干燥高岭土质量的 4.0%, 矿浆流速为 $0.6 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 磨剥后粒径为 $2 \mu\text{m}$ 的高岭土的含量为 93.83%。与上述机械研磨法相比, 本工作采用 DMSO 插层-球磨剥皮片法制备超细高岭石纳米片, 耗时更短。



Note: D_{50} and D_{90} are the corresponding particle sizes when the cumulative particle size distribution percentage of the sample reaches 50% and 90%.

图 2 不同条件下球磨对高岭石粒度 D_{50} 、 D_{90} 的影响

Fig. 2 Effect of different conditions of ball milling on kaolinite particle size D_{50} , D_{90}

2.3 超细高岭石纳米片的表征与分析

2.3.1 物相特征 图 3 分别为高岭石原料、DK、BKD 和 BK 的 XRD 谱。由图 3 可见, 高岭石原料在 2θ 为 12.3° 、 20.3° 、 24.8° 处都出现强度较高的特征峰, 在 $30^\circ \sim 40^\circ$ 之间出现了“六指峰”, 分别对应结晶面为 (001)、(002)、(020)、(130)、(131)、(003), 峰形尖锐, 半宽窄, 结晶度指数为 1.25, 这表明本实验所用高岭石结晶度良好^[29]。

DMSO 是一种极性有机化合物。DMSO 分子进入高岭石层间能导致层间氢键断裂, 并且形成新的氢键。与高岭石原料相比, DK 的衍射峰向低角度处偏移, 在 $2\theta=7.87^\circ$ 处新出现了 1 个衍射峰, 且 $d(001)$ (片层顶部到片层底部的距离) 值由原来的 0.72 nm 增至 1.13 nm , 层间距扩大了 0.41 nm , 这是由于 DMSO 的插入撑大了高岭石的晶面间距^[30], 插

层率为 96.25%。与此同时 DK 在 $2\theta=12.37^\circ$ 处仍然可以观察到衍射峰, 说明有部分高岭石未插入 DMSO 分子。DK 的其余几个高岭石特征峰强度减弱, 经过计算结晶度指数降低至 1.18。

与高岭石原料和 DK 相比, BDK 在 $2\theta=7.87^\circ$ 处由于 DMSO 插层导致的衍射峰几乎消失不见, 这说明插入高岭石层间的 DMSO 分子已脱嵌。位于 (001) 和 (002) 的高岭石特征峰小幅度变宽、变弱, 其余位置的特征峰小幅度下降, 这也说明高岭石剥离程度较高。此时结晶度指数为 1.06。

与高岭石原料相比, BK 的峰形相对弥散, 峰强大幅度降低, 在 $2\theta=12.37^\circ$ 处的 (001) 晶面大幅度减弱, 其它强度较低的高岭石峰消失, 这是由于在机械力的作用下高岭石首先沿着 (001) 晶面剪切, 其次为 (020) 和 (002) 晶面^[31]。

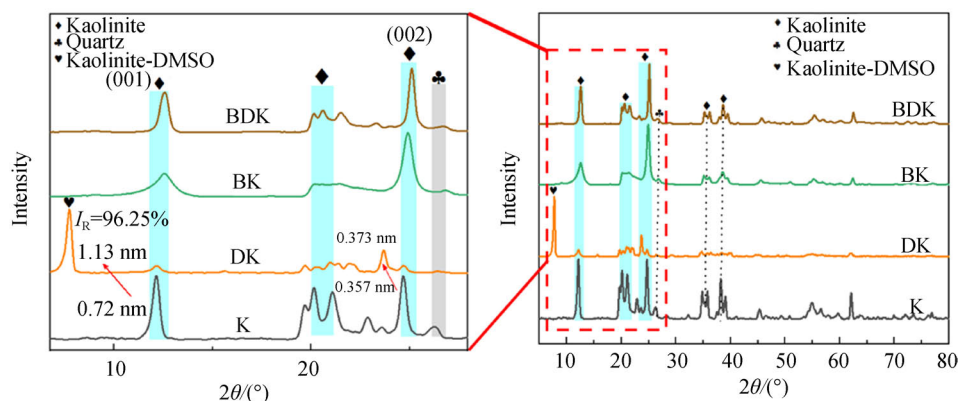


图 3 高岭石原料(K)、二甲基亚砷-高岭石插层复合物(DK)、球磨高岭石(BK)和超细高岭石纳米片(BDK)的 XRD 谱
Fig. 3 XRD patterns of kaolinite raw materials(K), dimethyl sulfoxide-kaolinite intercalation complexes(DK), ball-milled kaolinite(BK) and ultrafine kaolinite nanosheets(BDK)

上述结果说明, 高岭石原料直接机械球磨剥片会破坏高岭石的晶体结构, 其结晶度由有序(1.25)降低至无序(0.71), 而采用 DMSO 插层-球磨法制备超细高岭石纳米片对高岭石结构没有明显的破坏, 可保持完整的高岭石晶型。许红亮等^[32]采用鄂式破碎机粗碎制得超细煤系高岭土, XRD 谱中高岭土衍射峰数目减小、强度较低, 其衡量结晶的完整程度指标(Hi 指数)为 0.51, 已属无序高岭石, 与本研究结果相似。Cheng 等^[33]采用醋酸钾插层高岭土-球磨剥片法制备了纳米高岭土, XRD 谱显示在 $2\theta = 17^\circ \sim 27^\circ$ 处的衍射峰并未被宽峰取代, 且可以清晰观察到衍射峰, 表明高岭土结构基本完整。Qu 等^[9]通过 DMSO 插层-球磨-冷冻干燥工艺制备了高岭土纳米片, 其 XRD 谱与本研究结果一致。

2.3.2 基团特征 图 4 为高岭石原料、DK、BDK 和 BK 的 FT-IR 谱, 表征了各样品基团振动位置、峰强以及变化情况。高岭石晶体有 2 种不同类型的羟基, 第 1 种是铝氧八面体和硅氧四面体形成的氢键称作外羟基或内表面羟基, 位于图中 3692 、 3668 、 3650 cm^{-1} 处; 第 2 种位于高岭石层间, 在 3618 cm^{-1} 处, 称为内羟基^[34]。由图 4 可见, 高岭石经过插层作用后, 位于高岭石内表面的 3 个羟基振动峰出现了不同程度的变化: 位于 3692 cm^{-1} 处的振动峰位置移动到 3695 cm^{-1} 处, 且强度显著降低; 3668 、 3650 cm^{-1} 处的振动峰合并为 3665 cm^{-1} , 同时强度明显变大; 但位于 3618 cm^{-1} 处的内羟基振动峰在插层作用前后未发生明显变化, 这是由于 DMSO 是一种具有极性的小分子, 其官能团—S=O—仅与高岭石外羟基形成氢键, 导致外羟基振动峰强度、位置发生变化^[27]。此外, DK 在 3022 、 2936 、 1434 、 1320 cm^{-1} 处出现了新的振动峰, 这是 DMSO 分子

中甲基的伸缩振动导致。插层作用后, DMSO 分子进入高岭石层间, 导致 Si—O、Si—O—Al 键减少, 使低频区(1116 、 1109 、 937 、 912 、 754 、 692 cm^{-1})处峰强明显减弱, 且峰的位置发生了明显偏移。上述结果说明 DMSO-高岭石插层复合物被成功制备。BDK 与高岭石原料的 FT-IR 谱结果基本一致, 峰形、强度以及位置均未发生变化, 说明插层-球磨高岭石超细化工艺不会破坏高岭石的基本晶体结构。

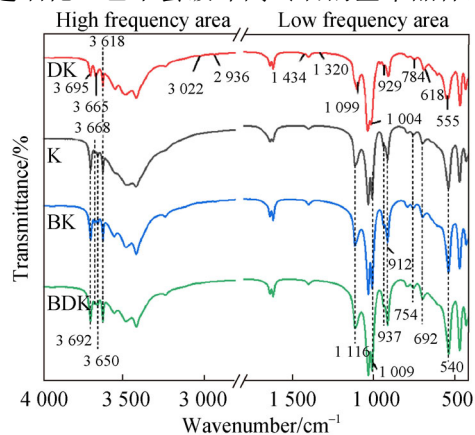


图 4 高岭石原料、DK、BK 和 BDK 的 FT-IR 图
Fig. 4 FT-IR spectrum for kaolinite raw materials, DK, BK and BDK

与高岭石原料相比, BK 在位于高频区(3692 、 3668 、 3650 、 3618 cm^{-1})的羟基伸缩振动峰强度大幅度降低; BK 处于低频区内的 1116 cm^{-1} 和 937 cm^{-1} 的 Si—O 面外振动和羟基解型振动峰以及 912 cm^{-1} 处的 Al—O—H 弯曲振动峰强度减弱。上述结果说明球磨过程中, 在剪切力的作用下高岭石表面羟基暴露出来, 导致在剥片过程中部分羟基官能团遭到破坏^[30]。此外, 高岭石未插层直接剥片导致其有序结构遭到破坏^[35]。

2.3.3 形貌特征 图 5 为 4 种样品的 SEM 照片。

高岭石原料的 SEM 照片如图 5a 和图 5b 所示,矿物片层结构极为显著且致密,呈现出书册状,纹理清晰,片层边缘棱角分明,由几十个单片层高岭石沿垂直于(001)晶面方向堆叠,呈现出梯形结构;颗粒大小分布不均,表面呈现出六角形鳞片状,团聚颗粒尺寸在 2~6 μm 之间,片层厚度在 60~90 nm,结晶度较好,这与 Yang 等^[36]的报道一致。DK (图 5c 和图 5d)与高岭石原料相比形貌发生了较大变化,层间距扩大到 1.12 nm,片层结构更为松散,出现了一些薄片状高岭石,由于机械搅拌以及插层作用,致使部分高岭石片层剥离,但是层厚(~70 nm)并未有明显减小。BDK 的 SEM 照片如图 5g 和图 5h 所示,在 10 000 倍下可以清晰的观察到高岭石片层间的堆积明显减少,片层厚度减小到 12~17 nm 之间(平均为 13.5 nm),片层长度小幅度降低至 600~850 nm,高岭石转变为分散良好的超薄高岭石纳米片状结构,高岭石基本晶形保持良好,未发生团聚现象。

BK 的 SEM 照片如图 5e 和图 5f 所示,可以观察到出现了小部分剥离的高岭石纳米片,通过测量层厚约为 23 nm,片层长度约为 923 nm,但是大部分还处于堆叠状态,没有完全剥离,片层厚度观测到为 61 nm,且堆叠无序,高岭石片层严重团聚,片层边缘磨损严重、棱角钝化、晶形严重破坏,这与 Cheng 等^[33]的报道一致。

孙润哲等^[37]通过机械球磨法制备纳米高岭土,结果表明:球磨 10 h 后高岭土颗粒仍较大、颗粒棱模糊、粒径分布不均匀,颗粒直径位于 200~1 000 nm 之间。王萌^[21]对高岭土-尿素插层复合物磨剥 10 h,再进行 180 $^{\circ}\text{C}$ 低温处理,获得了片状结构的高岭土,SEM 照片显示颗粒分布均匀,片层厚度达到纳米

级,但是团聚现象较严重。Zhang 等^[34]利用醋酸钾插层、球磨、去插层、分级等步骤,制备了纳米高岭土,SEM 照片显示样品均由六边形片状高岭土组成,团聚现象不明显,观测到高岭土片层长度约 1.5~2.0 μm 。与上述研究对比,本研究采用 DMSO 插层-球磨-超声-微波干燥工艺制备超细高岭石纳米片具有制备时间短、工艺简洁、层薄、分散良好、片层结构完整等优点。

2.3.4 层厚特征 采用 AFM 对样品表面形貌以及片层厚度进行了观测,结果如图 6 所示。通过高岭石原料的 AFM 照片(图 6a)可以看出,高岭石原料呈现片层结构,如书状堆叠在一起,边缘较为规则。通过高度曲线分析可知,多层高岭石片堆积形成片层团聚,团聚体厚度约为 210.05 nm,单片层厚度约为 80~120 nm,此时的高岭石颗粒长度约为 2 μm 。DK 由若干层厚约为 20~80 nm 高岭石片堆叠而成,相比原高岭石明显变薄,片层结构完好,但高岭石片之间仍处于堆叠状。BDK 的 AFM 照片如图 6d 所示,样品中观察到了大量纳米级片状结构,横截面曲线分析表明 2 块高岭石片厚度分别降低至 15.68 nm 和 17.23 nm,平均片层长度大约在 600~900 nm,单位片层分散均匀,边缘整齐,保持完整高岭石晶形,没有团聚现象。上述结果与 SEM 分析结果基本保持一致。

BK 的 AFM 照片如图 6c 所示,未插层直接采用行星球磨剥片的高岭石在机械力剪切作用下使得高岭石的层厚降低至 61.93 nm,较原高岭石大幅度降低,颗粒片层长度减小至 600 nm。但高岭石片层堆叠现象并未改善,各片层之间未完全分离排列,且片层边缘严重磨损。

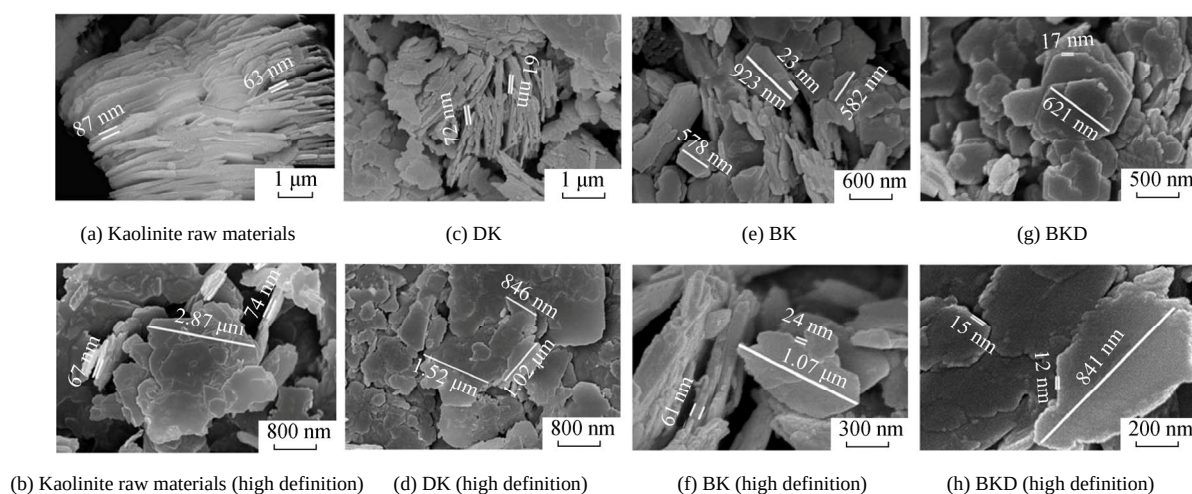


图 5 不同高岭石样品的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of different kaolinite samples

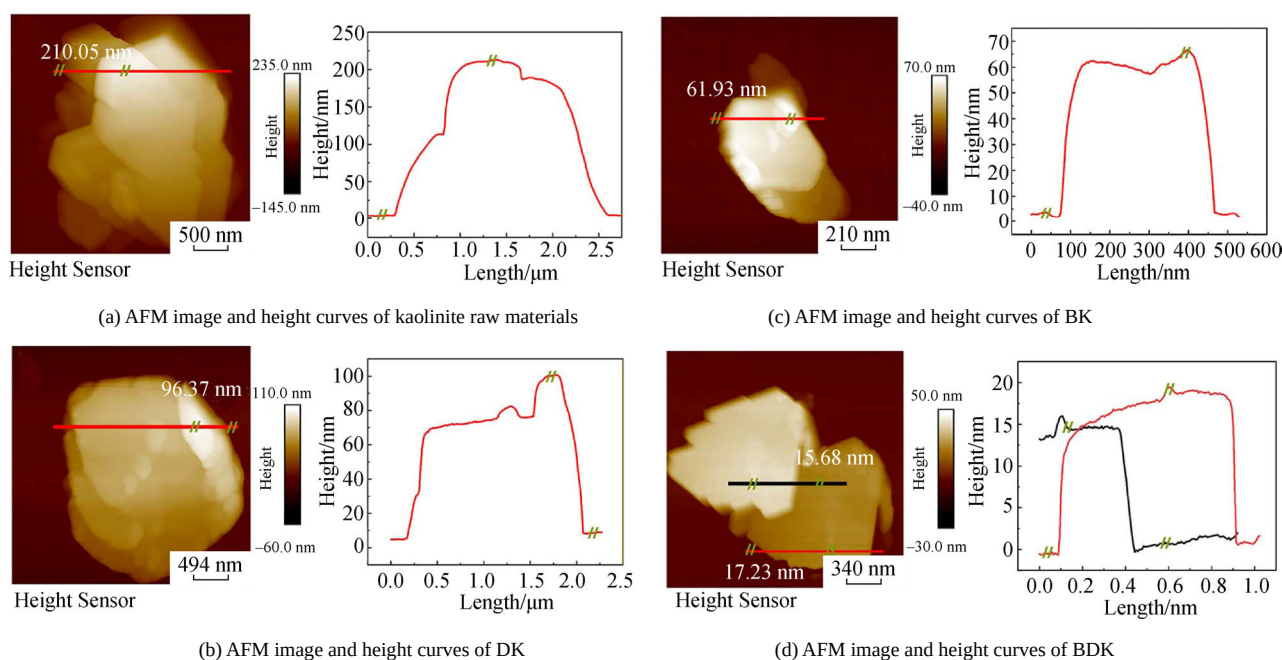


图 6 不同高岭石样品的 AFM 照片和高度曲线图
Fig. 6 AFM images and height curves of different kaolinite samples

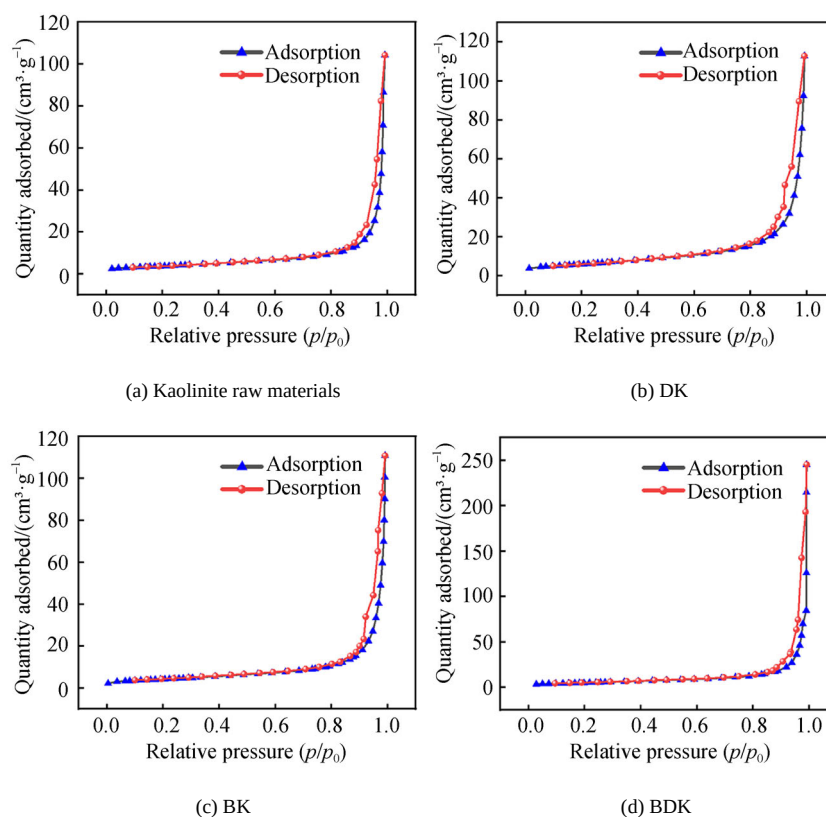
2.3.5 比表面积和粒度特征 4 种样品的 N_2 吸附-脱附等温线如图 7 所示, 在相同压力下, BDK 的吸附量较其余 3 种样品有较大的提高。根据目前常用的 IUPAC 6 类吸附等温线类型的分类, 4 种样品均呈现出典型的 IV 型等温线, 吸附等温线会随着压力的增大向下凸出, 并且产生 H4 回滞环, 属于介孔的孔结构类型^[38]。在低压下(相对压力 $p/p_0 < 0.4$) 样品均对 N_2 吸附量增长缓慢, 等温线增长平坦, 吸附线和脱附线基本重叠, 此时吸附大多在样品的微孔中。当压力达到 $p/p_0 < 0.9$ 时, 吸附量急剧上升, 吸附质产生毛细管凝聚, 并未出现饱和吸附量, 这表明吸附过程中不受限制^[39]。但由于发生了毛细管凝聚, 等温线出现了滞后现象, 在此区域内吸附和脱附等温线不重合, 且脱附等温线位于吸附等温线上方出现滞后环, 这属于典型高岭石矿物吸附-脱附等温线。

样品的比表面积、总的孔容、平均孔径和粒度分析结果如表 1 所示。高岭石原料的粒度较粗, D_{50} 为 $5.09 \mu m$, DK 的粒度小幅度下降, 这是因为经过插层反应后, DMSO 分子进入高岭石层间, 导致层间键合变弱, 从而导致部分高岭石剥离, 使 D_{50} 小幅度降低为 $4.46 \mu m$; 而 BDK 的粒度显著降低, D_{50} 和 D_{90} 分别降低至 $0.77 \mu m$ 和 $2.87 \mu m$ 。相比 BK 的 D_{50} 为 3.59 , 说明插层-球磨法制备高岭石纳米片显著优于直接球磨法。高岭石原料的比表面积为 $9.28 m^2 \cdot g^{-1}$, 经过 DMSO 插层后, DK 比表面积增大到 $12.46 m^2 \cdot g^{-1}$,

增加幅度较小, 这是由于插层作用导致层间距变大, N_2 进入高岭石层间所导致; BK 由于大颗粒在剪切力的作用下破碎, 粒度降低导致比表面积增加到 $14.58 m^2 \cdot g^{-1}$; BDK 在机械和化学作用下, 将堆叠的高岭石剥离为高岭石纳米片, 比表面积扩大至 $26.62 m^2 \cdot g^{-1}$, 与高岭石原料相比增加了 186%, 孔容增加了 77%, 平均孔径降低了 67%。BDK 的比表面积和总孔容明显增加, 平均孔径降低, 这主要是由于机械磨剥时高岭石颗粒更加细碎所致。李晓光^[40]研究发现超声波辅助剥片可以显著提高纳米卷的产率, 单纯十六烷基三甲基氯化铵而未经超声波处理的样品比表面积从 $9.98 m^2 \cdot g^{-1}$ 增加到了 $50.90 m^2 \cdot g^{-1}$, 总孔容从原矿高岭石的 $0.049 cm^3 \cdot g^{-1}$ 增加到 $0.220 cm^3 \cdot g^{-1}$; Matusik 等^[41]使用己胺或十八胺置换插层埃及高岭土, 超声剥片处理后比表面积从 $12.35 m^2 \cdot g^{-1}$ 增加到 $29.43 m^2 \cdot g^{-1}$ 。以上工艺可以极大的提高高岭石的比表面积, 但是高岭石易卷曲为管状形态, 且置换插层工艺繁琐、时间久、试剂消耗量大等问题。本工作在保留高岭石片层结构的前提下, 增加比表面积, 为其在涂料、橡胶等行业高值化利用提供了可行性。

2.4 超细高岭石纳米片制备参数和片层结构优化机理

综合分析上述结果, BK 的 XRD 衍射峰弥散, 峰强大幅降低, 结晶度降为无序, 结晶度指数为 0.71。FT-IR 分析表明 BK 在球磨过程中表面羟基暴



Note: p/p_0 is the ratio of the pressure of the adsorbate gas to the saturated vapor pressure of the adsorbate gas at that temperature.

图 7 不同高岭石样品的 N_2 吸脱附等温线

Fig. 7 N_2 adsorption and desorption isotherms for different kaolinite samples

表 1 不同样品的粒度(D_{50} , D_{90})、比表面积、总孔容和平均孔径

Table 1 Particle size (D_{50} , D_{90}), specific surface area, total pore volume and average pore size of different samples

Samples	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	Surface face/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Pore volume/($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Pore diameter/nm
Kaolinite raw materials	5.09	9.23	9.28	0.09	15.65
DK	4.64	8.74	12.46	0.12	15.85
BK	3.59	5.67	14.58	0.11	12.42
BDK	0.77	2.87	26.62	0.16	10.45

露出来, 导致羟基官能团被破坏, 引起高岭石晶型结构的破损。SEM 和 AFM 观测发现 BK 团聚现象严重, 高岭石片层未完全分离, 晶形明显遭到破坏, BK 层厚分布不均, 大部分片层厚度为 61 nm 左右, 粒径下降幅度不显著, 比表面积为 $14.58 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 增幅小。

与上述机械研磨法制备的 BK 相比, DMSO 插层-球磨剥片法制备超细纳米高岭石的 XRD 分析表明, DMSO 可以成功插入高岭石层间, 使层间距扩大至 1.12 nm(图 3), 样品 BDK 衍射峰的峰形未发生较大变化, 仍保持良好的高岭石晶形, 结晶度指数为 1.06。FT-IR 分析显示(图 4)DMSO 分子与高岭石内表面羟基成键, 而 BDK 与高岭石原料在峰强、位置方面均未发生变化, 保持了高岭石的基本晶体

结构。SEM 和 AFM 观测发现 BDK 片层厚度降低至 15 nm 左右, 粒径大幅度降低, 平均片层长度约为 500~900 nm 且分布均匀。BET 分析表明其比表面积由 $9.28 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 增长至 $26.62 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 扩大为原来的近 3 倍(表 1)。相比机械研磨法, 采用 DMSO 插层-球磨-超声-微波干燥法对高岭石进行剥片, 能够在较短时间内达到显著的剥片效果, 所制得的超细高岭石纳米片较好的保留了高岭石的基本晶体结构, 纵向尺寸达到纳米级(1~100 nm)。目前纳米 TiO_2 、 SiO_2 在涂料中的应用较广泛, 但高岭石纳米片在涂料中的应用研究较少。由于纳米材料具有的独特性能, 将本工艺制备的超细高岭石纳米片用作涂料填料可以使传统涂料的光学性能、力学性能、耐候性能和耐洗刷等性能得到提升, 本工作对提高

高岭石的利用价值和涂料性能提供了科学参考。

3 结论

本工作分析传统纳米高岭石制备方法的优缺点, 根据高岭石片层堆叠的特点首次采用 DMSO 插层-球磨剥片-超声分散-微波干燥工艺制备超细高岭石纳米片, 优化制备参数及片层结构, 得出如下结论:

1) 超细高岭石纳米片制备的最佳条件为: 插层温度 66 °C、插层时间 400 min、DMSO 和 H₂O 的体积比为 30 : 3、球磨时间 3.1 h、球磨转速 300 r·min⁻¹、六偏磷酸钠添加量 0.22 g, 在超声波分散机 750 W 功率中分散 30 min, 后放置在功率为 700 W 的微波干燥机中干燥 10 min, 在此条件下制备的超细高岭石纳米片 D_{50} 为 0.77 μm; 比表面积扩大到原来的近 3 倍(9.28~26.62 m²·g⁻¹), 片层厚度降低至约 15 nm, 片层长度约为 500~900 nm 且分布均匀。

2) 插层-球磨-超声-微波干燥法制备超细高岭石纳米片的机理为: 首先 DMSO 的 S=O 官能团能与高岭石内表面的羟基形成键合, 使 DMSO 分子插入高岭石层间, 而水分子可促进 DMSO 进入高岭石层间, 使高岭石层间距扩大了 0.41 nm, 降低了层间作用力(氢键、范德华力), 为球磨过程中保持良好的高岭石晶型和片层结构提供了有利条件; 其次利用低速球磨的剪切力使其沿着(001)面剥离, 过高的转速会对高岭石片层结构造成严重破坏; 然后通过超声波分散机空化和剪切作用进一步对片层剥离, 同时有效去除层间的 DMSO 分子, 实现去插层; 最后利用微波干燥机快速均匀干燥样品, 有效防止了样品脱水团聚。

参考文献:

- [1] TAN C L, CAO X H, WU X J, et al. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials[J]. *Chem Rev*, 2017, 117(9): 6225–6331.
- [2] 李倩. 纳米高岭土对隧道道床橡胶混凝土性能的影响研究[J]. *施工技术(中英文)*, 2023, 52(15): 47–53.
LI Qian. *Constr Technol*, 2023, 52(15): 47–53.
- [3] 李晓鹏. 基于二维纳米材料的光热蒸发器设计及其水净化性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2022.
LI Xiaopeng. Design of photothermal evaporator based on two-dimensional nanomaterials and study on its water purification performance [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2022.
- [4] 刘明泉, 金盈, 李硕, 等. 改性高岭土的制备及其应用[J]. *中国陶瓷*, 2021, 57(4): 68–72.
LIU Mingquan, JIN Ying, LI Shuo, et al. *China Ceram*, 2021, 57(4): 68–72.
- [5] 傅梁杰, 屈雨鑫, 樊迪康, 等. 高岭土插层剥片技术研究进展及展望[J]. *金属矿山*, 2023(11): 1–15.
FU Liangjie, QU Yuxin, FAN Dikang, et al. *Met Mine*, 2023(11): 1–15.
- [6] ELHADJ M S Y, PERRIN F X. Influencing parameters of mechanochemical intercalation of kaolinite with urea[J]. *Appl Clay Sci*, 2021, 213: 106250.
- [7] 曹泽宇, 高宏宇, 宋慧平, 等. 水灰比对煤矸石煅烧高岭土基无机水性涂料性能的影响研究[J]. *涂料工业*, 2020, 50(5): 14–18.
CAO Zeyu, GAO Hongyu, SONG Huiping, et al. *Paint Coat Ind*, 2020, 50(5): 14–18.
- [8] 张琪, 刘娟, 桑晓明, 等. 高岭土/聚磷酸铵阻燃硬质聚氨酯-酰亚胺泡沫塑料的制备与性能[J]. *材料工程*, 2017, 45(11): 23–29.
ZHANG Qi, LIU Juan, SANG Xiaoming, et al. *J Mater Eng*, 2017, 45(11): 23–29.
- [9] QU Y X, FAN D K, LI F J, et al. Exfoliating Kaolin to ultrathin nanosheets with high aspect ratio and pore volume: A comparative study of three Kaolin clays in China[J]. *Appl Surf Sci*, 2023, 635: 157778.
- [10] WANG Y F, TAN H B, GU X Y, et al. Preparation of nano-Kaolin by wet-grinding process and its application as accelerator in Portland cement[J]. *J Build Eng*, 2021, 44: 103401.
- [11] ZHANG Y H, ZHAO X S, SHANG B Y, et al. Study on mechanism and kinetics of iron removal by chlorination roasting of coal gangue[J]. *Metall Res Technol*, 2024, 121(2): 216.
- [12] ZHANG S L, LIU Q F, YANG Y J, et al. Preparation, morphology, and structure of kaolinites with various aspect ratios[J]. *Appl Clay Sci*, 2017, 147: 117–122.
- [13] 郭阿明. 提高龙岩高岭土细粒级含量和可塑性的超细技术开发与应用[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2013(4): 45–47.
GUO Aming. *China Non Met Miner Ind*, 2013(4): 45–47.
- [14] MUHD NORHASRI M S, HAMIDAH M S, ABD HALIM A G, et al. Sol gel characterization of nano Kaolin[J]. *Adv Mater Res*, 2013, 856: 285–289.
- [15] HAMZAOUI R, MUSLIM F, GUESSASMA S, et al. Structural and thermal behavior of proclay kaolinite using high energy ball milling process[J]. *Powder Technol*, 2015, 271: 228–237.
- [16] VALÁŠKOVÁ M, BARABASZOVÁ K, HUNDÁKOVÁ M, et al. Effects of brief milling and acid treatment on two ordered and disordered kaolinite structures[J]. *Appl Clay Sci*, 2011, 54(1): 70–76.
- [17] 张印民, 刘钦甫, 赫军凯, 等. 高岭土插层—剥片研究进展[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2010(2): 11–14.
ZHANG Yinmin, LIU Qinfu, HE Junkai, et al. *China Non Met Miner Ind*, 2010(2): 11–14.
- [18] LIU Q H, CHENG H F, ZHOU Y. Effect of alkylamine chain length on high-temperature phase transformation and thermal decomposition process of kaolinite intercalation compounds[J]. *J Phys Chem Solids*, 2020, 136: 109170.
- [19] ZHANG S L, LIU Q F, LUO J J, et al. Role of impurities in kaolinite intercalation and subsequent formation of nanoscrolls[J]. *Inorg Chem*, 2023, 62(33): 13205–13211.
- [20] 杜艳艳, 王燕民, 潘志东. 应用于橡胶补强的活性纳米高岭土制备[J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(1): 76–82.
DU Yanyan, WANG Yanmin, PAN Zhidong. *J Chin Ceram Soc*, 2013, 41(1): 76–82.
- [21] 王萌. 煤系高岭土的插层及剥片研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2010.
WANG Meng. Study on intercalation and exfoliation of coal-series Kaolin [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2010.
- [22] 张印民, 刘钦甫, 伍泽广, 等. 高岭石/二甲基亚砷插层复合物的制备及影响因素[J]. *硅酸盐学报*, 2011, 39(10): 1637–1643.
ZHANG Yinmin, LIU Qinfu, WU Zeguang, et al. *J Chin Ceram Soc*,

- 2011, 39(10): 1637–1643.
- [23] LIU T, QU H, TIAN J X, et al. Preparation of organic-free two-dimensional kaolinite nanosheets by *in situ* interlayer Fenton reaction[J]. *ChemistrySelect*, 2019, 4(39): 11604–11608.
- [24] 孔先凤. 表面改性纳米高岭石材料的制备及其重金属离子吸附性能研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2019.
- KONG Xianfeng. Preparation of surface-modified nano-kaolinite materials and study on their adsorption properties for heavy metal ions [D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2019.
- [25] 程宏飞. 高岭石插层、剥片及其在橡胶复合材料中应用研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2011.
- CHENG Hongfei. Study on intercalation and exfoliation of kaolinite and its application in rubber composites [D]. Beijing: China University of Mining & Technology, Beijing, 2011.
- [26] 陆银平, 李靖如, 李晓光, 等. 大同粗晶高岭石-二甲基亚砷插层复合物的制备及表征[J]. *矿物岩石*, 2014, 34(2): 13–17.
- LU Yinping, LI Jingru, LI Xiaoguang, et al. *J Mineral Petrol*, 2014, 34(2): 13–17.
- [27] 张涛, 闫雷, 巩柯语, 等. 超声波辅助插层-剥离法制备煤系高岭土微粉的研究[J]. *硅酸盐通报*, 2020, 39(12): 3932–3938.
- ZHANG Tao, YAN Lei, GONG Keyu, et al. *Bull Chin Ceram Soc*, 2020, 39(12): 3932–3938.
- [28] 张飞, 李青, 石晓岚, 等. 广东某地高岭土磨剥试验研究[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2022(1): 56–58.
- ZHANG Fei, LI Qing, SHI Xiaolan, et al. *China Non Met Miner Ind*, 2022(1): 56–58.
- [29] 王兴峰, 刘豹, 李彩霞, 等. Box-Behnken 模型优化煤系高岭土增白实验研究及表征[J]. *煤炭转化*, 2023, 46(5): 99–110.
- WANG Xingfeng, LIU Bao, LI Caixia, et al. *Coal Convers*, 2023, 46(5): 99–110.
- [30] WANG J, FU L J, YANG H M, et al. Energetics, interlayer molecular structures, and hydration mechanisms of dimethyl sulfoxide (DMSO)-kaolinite nanoclay guest-host interactions[J]. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12(40): 9973–9981.
- [31] MAÑOSA J, LA ROSA J C D, SILVELLO A, et al. Kaolinite structural modifications induced by mechanical activation[J]. *Appl Clay Sci*, 2023, 238: 106918.
- [32] 许红亮, 张锐, 卢红霞, 等. 加工方法对煤系高岭岩中高岭石结构和性能的影响[J]. *化工矿物与加工*, 2004, 33(3): 7–10.
- XU Hongliang, ZHANG Rui, LU Hongxia, et al. *Ind Miner Process*, 2004, 33(3): 7–10.
- [33] CHENG H F, LIU Q F, ZHANG J S, et al. Delamination of kaolinite-potassium acetate intercalates by ball-milling[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2010, 348(2): 355–359.
- [34] ZHANG X J, LIU H, XING H X, et al. Improved sodium adsorption by modified kaolinite at high temperature using intercalation-exfoliation method[J]. *Fuel*, 2017, 191: 198–203.
- [35] 邱晓晖, 张庆今. 高岭土干粉磨过程的机械力化学变化[J]. *硅酸盐学报*, 1991, 19(5): 448–455.
- QIU Xiaohui, ZHANG Qingjin. *J Chin Ceram Soc*, 1991, 19(5): 448–455.
- [36] YANG Y J, JABER M, MICHOT L J, et al. Analysis of the microstructure and morphology of disordered kaolinite based on the particle size distribution[J]. *Appl Clay Sci*, 2023, 232: 106801.
- [37] 孙润哲, 王正权, 端仁杰, 等. 化学合成与机械球磨制备的纳米颗粒润滑性能对比[J]. *润滑与密封*, 2022, 47(10): 185–190.
- SUN Runzhe, WANG Zhengquan, DUAN Renjie, et al. *Lubr Eng*, 2022, 47(10): 185–190.
- [38] 史帅. 硅烷改性煤系高岭土及对废水中 Cr(VI)的吸附研究[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2021.
- SHI Shuai. Study on silane modified coal-series Kaolin and its adsorption of Cr (VI) in wastewater [D]. Fuxin: Liaoning Technical University, 2021.
- [39] KHAN M S I, WILEY J B. Rapid synthesis of kaolinite nanoscrolls through microwave processing[J]. *Nanomaterials (Basel)*, 2022, 12(18): 3141.
- [40] 李晓光. 高岭石的自适应变形及其纳米卷结构研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2018.
- LI Xiaoguang. Study on adaptive deformation of kaolinite and its nano-roll structure [D]. Beijing: China University of Mining & Technology, Beijing, 2018.
- [41] MATUSIK J, WISŁA-WALSH E, GAWEL A, et al. Surface area and porosity of nanotubes obtained from Kaolin minerals of different structural order[J]. *Clays Clay Miner*, 2011, 59(2): 116–135.

Optimization of Preparation Parameters and Layer Structure of Kaolinite Nanosheets

WANG Xuesong¹, ZHAO Xuesong^{1,2}, ZHANG Yuhan³, ZHANG Ting³, WANG Liheng⁴, JIN Huiyi⁵

(1. School of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, Liaoning, China; 2. College of Science, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, Liaoning, China; 3. College of Mining, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, Liaoning, China; 4. College of Environmental Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, Liaoning, China; 5. The School of Humanities and Social Sciences, North University of China, Taiyuan 030000, China)

Extended abstract

Introduction Kaolinite as one of the most widely distributed and commonly utilized minerals has an increasing demand in various fields, including coatings, adsorption, catalysis, rubber, and biomedicine. The utilization of kaolinite is affected by various factors like particle size, layer thickness, and specific surface area. Kaolinite nanosheets as a type of two-dimensional (2D) nanomaterial exhibit novel properties that encompass quantum size effects, surface effects, small size phenomena, as well as macroscopic quantum tunneling effects. The existing preparation process of kaolinite nanosheets has some notable challenges, including high thickness, small specific surface area, and severe damage to the crystal structure, all of which constrain their potential applications in industries. This study introduced a process for the preparation of kaolinite nanosheets, including dimethyl sulfoxide intercalation, ball milling exfoliation, ultrasonic dispersion, and microwave drying techniques. The structural and morphological changes of kaolinite during the

DMSO intercalation and subsequent ball milling exfoliation processes were analyzed.

Methods Initially, kaolinite of 5 g was accurately weighed and thoroughly ground in an agate mortar. Afterwards, the ground powder was mixed with 30 ml of DMSO and distilled water in a 100 ml beaker. The mixed suspension in the beaker was stirred magnetically at 66 °C for 400 min. After the suspension was centrifugated, the subsequent precipitate was subjected in an oven at 90 °C to yield the DMSO-kaolinite intercalation complex (DK). Subsequently, the DK of 10 g was mixed with 20 ml of distilled water. The mixed suspension with sodium hexametaphosphate as a dispersant was ground in a planetary ball mill with zirconia balls of 1–3 mm at 300 r·min⁻¹ for 3 h. The resulting ground suspension was centrifuged at 4 000 r·min⁻¹ for 5 min, and the precipitate was rinsed with ethanol for three times. Finally, the sample was placed in a microwave dryer at 700 W for 10 min, yielding kaolinite nanosheets (BDK). The structural and morphological transformations of kaolinite throughout the intercalation and ball milling exfoliation processes were thoroughly characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectrometry (FTIR), BET surface area measurement (BET), scanning electron microscopy (SEM), and atomic force microscopy (AFM).

Results and discussion The XRD patterns of kaolinite nanosheets prepared indicate that DMSO intercalates into the layers of kaolinite, resulting in an expansion of the interlayer spacing to 1.12 nm. The diffraction peak shape of the BDK sample exhibits no significant alterations, indicating the preservation of kaolinite crystallinity with a crystallinity index value of 1.06. The FTIR analysis reveals that DMSO molecules formed bonds with the hydroxyl groups present on the internal surface of kaolinite. The peak intensities and positions of the BDK sample remain unchanged, compared to the raw kaolinite material, signifying the preservation of kaolinite's fundamental crystal structure throughout the process. The SEM and AFM images reveal that the thickness of the BDK nanosheets is diminished to approximately 15 nm, accompanied by a decrease in particle size. The nanosheets exhibit an average length ranging from 500 to 900 nm, distributing uniformly. The BET analysis further demonstrates that the specific surface area increases from 9.28 m²·g⁻¹ to 26.62 m²·g⁻¹, having a nearly threefold enhancement. Compared to the grinding method, the DMSO intercalation-ball milling-ultrasonic-microwave drying method achieves a significant exfoliation effect in a shorter time. The kaolinite nanosheets obtained through this process retain the basic crystal structure of kaolinite with a nanoscale vertical dimension (*i.e.*, 1–100 nm). The kaolinite nanosheets prepared through this process can be used as coating fillers.

Conclusions The kaolinite nanosheets with intact crystal shape, thin layers, and large specific surface area were prepared by DMSO intercalation-ball milling-flaking-ultrasonic dispersion-microwave drying techniques. The optimized parameters for DMSO intercalation and ball milling flaking were intercalation temperature of 66 °C, intercalation time of 400 min, volume ratio of DMSO to H₂O of 30 : 3, ball milling time of 3.1 h, ball milling rotational speed of 300 r·min⁻¹, and sodium hexametaphosphate additive of 0.22 g. The average particle size of the kaolinite nanosheets prepared under the optimum condition was 0.77 μm. The characterization analysis showed that DMSO molecules bonded with the hydroxyl groups on the inner surface of kaolinite, and the basic crystal structure of kaolinite was maintained after ball milling. The thickness of ultrafine kaolinite nanosheets reduced to approximately 15 nm, with a uniform distribution of the layers and a well-maintained crystalline morphology. The specific surface area expanded to 26.62 m²·g⁻¹. The interlayer force of kaolinite was reduced by DMSO intercalation, while maintaining its basic crystal shape. Low-speed ball milling separated the kaolinite layer, while maintaining the intact layer structure.

Keywords kaolinite; dimethyl sulfoxide; intercalation; ball milling flaking; nanosheets