

# CTAB-Al 复合改性蒙脱石的合成及表征

薛卫红<sup>1,2</sup> 何宏平<sup>1</sup>, 朱建喜<sup>1</sup>, 袁 鹏<sup>1</sup>

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640;  
2. 中国科学院研究生院, 北京 100039

**【摘 要】** 采用不同 CEC 浓度的 CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)预先改性蒙脱石, 然后再加入羟基铝离子柱撑液合成 CTAB-Al-Mt 复合物并利用 X 射线衍射分析、热重、化学分析及红外光谱分析, 研究合成产物的层间结构特性, 结果显示: CTAB 在粘土中的加载量明显决定着 CTAB-Al-Mt 的层间距, 铝含量。此外, 在羟基铝阳离子进入粘土层间的过程中, 部分层间的 CTAB 被置换了出来, 从而引起 Si(Al)-O, Si-O-Al 和(M-O)<sub>Td</sub> 伸缩振动波数的漂移。随着吸附水含量的减少, H-O-H 弯曲振动( $\nu_2$ )向高波数飘移, 而 O-H 伸缩振动( $\nu_1$  和  $\nu_3$ )向低波数漂移, 这是由于 H<sub>2</sub>O 分子中的氢键较少所致。

**【关键词】** CTAB; 羟基铝阳离子; 层间结构; CTAB-Al-Mt  
中图分类号: TB332 文献标识码: A  
文章编号: 1001-6872(2007)02-0001-06

## 0 引 言

矿物材料是以矿物为本质特征的一类材料<sup>[1]</sup>。改性粘土是一种由聚合无机阳离子或有机离子、分子集团插入粘土矿物中而形成的具有二维孔的矿物材料<sup>[2]</sup>。蒙脱石是一种 2 : 1 型层状硅酸盐粘土矿物, 由于层间存在的同构置换使得蒙脱石具有层间阳离子交换的能力。有机改性粘土和金属阳离子柱撑粘土分别采用有机化学物质和金属阳离子水解产物与层间可交换的阳离子发生交换反应制备而成的<sup>[3]</sup>。而粘土的阳离子交换容量(CEC)决定了可以插入粘土层间的有机物和金属阳离子水解产物的数

量。经过金属阳离子柱撑后的粘土, 其比表面积和孔径都得到了较大的提高<sup>[4]</sup>, 这些特性对于其作为催化剂和吸附剂的应用十分重要。有机改性粘土具有疏水性的表面, 能够很有效地去除水中的有机污染物<sup>[5]</sup>。近年来, 无机-有机复合粘土材料的合成及应用方面的研究已受到广泛关注。吴平等发现用十六烷基三甲基溴化铵(C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br 即 CTAB)改性后的铝柱撑蒙脱石, 微孔率有所增加, 能明显提高对苯酚的吸附能力<sup>[6]</sup>。然而, 关于无机-有机粘土复合物的层间结构和表面特性的研究还很少, 而这些特性对于无机-有机粘土复合物的合成和应用是非常重要的。研究中对有机(CTAB)-无机(Al)蒙脱石的制备采用不同浓度的 CTAB 针对粘

土进行预先改性,然后采用羟基铝阳离子对有机金属粘土进行柱撑(制备的产物称为 CTAB-Al-Mt 复合物),并利用 X 射线衍射(XRD)、热重(TG)、化学分析和傅立叶红外光谱(FTIR)技术对制备的复合物的结构进行表征。希望对 CTAB-Al-Mt 复合物的微观结构及 CTAB 的加入量对制备复合物的合成的影响及其层间结构方面提供一些新视点。研究结果对于深入理解有机-无机复合改性粘土的结构及其应用具有很重要的意义。

## 1 材料和实验方法

### 1.1 材料及试剂

钙基蒙脱石(Ca-Mt)购于中国南海矿业有限公司(市售品),经沉降法提纯,选取粒度 $<5\mu\text{m}$ 的部分,80℃下烘干,研磨过 200 目筛。采用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  处理钙基蒙脱石以制备相应的钠基蒙脱石(Na-Mt)。根据 XRD 衍射结果扣除杂质成分后所计算的晶体化学式为:  $(\text{Na}_{0.009}\text{Ca}_{0.193}\text{Mg}_{0.064})(\text{Fe}_{0.086}\text{Mg}_{0.475}\text{Al}_{1.440})(\text{Si}_{3.96}\text{Al}_{0.04})\text{O}_{10}(\text{OH})_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , CEC 为 64.8 mmol/100 g。实验中所用试剂都为化学纯试剂。

### 1.2 CTAB-Al-Mt 复合物的制备

使用钠基蒙脱石制备成不同 CEC 浓度的 CTAB 的有机改性粘土<sup>[7]</sup>。0.2 CEC 浓度的 CTAB 制备的有机改性粘土标记为 0.2 CTAB-Mt,其他的依次类推。80℃下烘干,研磨过 200 目筛后密封保存,备用。然后,把 0.2 M 的  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶液和 0.2 M 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液( $\text{OH}/\text{Al}=2.4$ )制备的羟基铝离子柱撑液<sup>[8]</sup>逐滴加入到有机粘土悬浊液(粘土/水=4.5 mg/L)中以合成 CTAB-Al-Mt 复合物。 $\text{Al}/\text{粘土}=10\text{ mmol/g}$ ,  $\text{pH}=3.9$ , 搅拌 12 h 后用蒸馏水漂洗离心 8 次去除吸附在蒙脱石表面的溴离子和氯离子(用  $\text{AgNO}_3$  检验),在烘箱内 80℃烘干,研磨,备用。应于以上制备的有机改性粘土,制备的有机-无机复合物分别标注为 0.2 CTAB-Al-Mt, 0.7CTAB-Al-Mt, 2.0 CTAB-Al-Mt 和 3.0CTAB-Al-Mt。为了进行比较,采用同样的  $\text{Al}/\text{粘土}$ 比(10 mmol/g),将羟基铝离子柱撑液加入到 Na-Mt 中制备的铝柱撑蒙脱石标记为 Al-Mt。

### 1.3 合成产物的测试

采用 Rigaku D/max-1200 型 X 射线衍射仪进行 X 衍射分析,测试条件为:  $\text{Cu K}\alpha$  辐射,电压 40 kV,电流 30 mA,扫描速度  $3^\circ(2\theta)/\text{min}$ ,扫描范围  $1.5^\circ\sim 18^\circ$ 。样品的化学分析采用湿重化学法进行。

采用 Netzsch STA 449 型热天平在氮气中以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的加热速率从  $25^\circ\text{C}$  到  $900^\circ\text{C}$  分析了样品的热重(TG)。采用 KBr 压片技术在 Nicolet Nexus 470 型傅立叶红外光谱仪上获得样品的傅立叶红外光谱(FTIR)。对于每一个 FTIR 分析样品,称取 0.9 mg 样品和 80 mgKBr,并在玛瑙研钵中研磨 10 min,然后制成压片。谱图的采集范围为  $400\text{ cm}^{-1}\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ ,分辨率为  $1\text{ cm}^{-1}$ 。

## 2 结果和讨论

### 2.1 XRD 分析

钙基、钠基蒙脱石、铝柱撑蒙脱石、有机改性粘土及 CTAB-Al-Mt 复合物的 XRD 谱图(图 1)显示, Al-Mt 的  $d_{001}$  值为 1.94 nm, 大于 Na-Mt 的  $d_{001}$  值(1.24 nm), 并与通常铝柱撑蒙脱石的结果一致<sup>[9,10]</sup>, 从而表明羟基铝阳离子聚合体已进入到了蒙脱石层间。有机改性粘土的 XRD 谱图与以前的研究结果相似。随着加入的 CTAB 的量的增加  $d_{001}$  值的变化为: 1.47 nm (0.2CTAB-Mt)  $\rightarrow$  1.67 nm

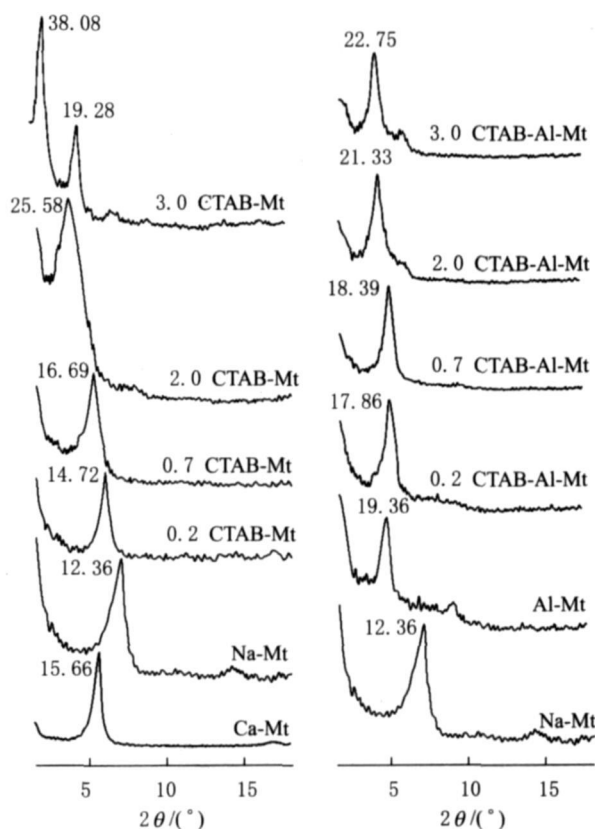


图 1 Ca-Mt, Na-Mt, Al-Mt, CTAB-Mts 及 CTAB-Al-Mts 的 X 射线衍射(XRD)谱图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Ca-Mt, Na-Mt, Al-Mt, organoclays and CTAB-Al-Mt complexes

(0.7 CTAB-Mt)→2.56 nm (2.0 CTAB-Mt)→3.81 nm (3.0 CTAB-Mt), 分别对应于平卧单层、平卧双层、倾斜单层和倾斜双层<sup>[7]</sup>。

与对应的有机改性粘土相比较,在用羟基铝阳离子聚合体柱撑之后,CTAB-Al-Mt 复合物中的  $d_{001}$  值和铝的百分含量都发生了很大变化。0.2 CTAB-Al-Mt, 0.7 CTAB-Al-Mt, 2.0 CTAB-Al-Mt 和 3.0 CTAB-Al-Mt 的  $d_{001}$  值分别为 1.786 nm, 1.839 nm, 2.133 nm 和 2.275 nm (图 1)。可以看出:0.2 CTAB-Al-Mt 和 0.7 CTAB-Al-Mt 具有比对应有机改性粘土的  $d_{001}$  值大,而 2.0 CTAB-Al-Mt 和 3.0 CTAB-Al-Mt 却比对应有机改性粘土的  $d_{001}$  值小。这表明合成复合物的基本间距明显地依赖于有机改性粘土中的 CTAB 加入量。

2.2 化学分析及 TG 分析

从样品的 TG 图(图 2)可以看出改性后的蒙脱石产物均表现出与原始 Na-Mt 完全不同的 TG 分析特征。0.2 CTAB-Al-Mt 的铝含量明显高于 0.7~3.0 CTAB-Al-Mt。随着加入的 CTAB 浓度的增加,CTAB-Al-Mts 质量损失随之递增,即从 17.55% (0.2 CTAB-Al-Mt) → 19.33% (0.7 CTAB-Al-Mt) → 27.88% (2.0 CTAB-Al-Mt) → 24.07% (3.0 CTAB-Al-Mt),而产物中 CTAB 的含量也是递增的。此外,Al-Mt 的失重明显高于 0.2 CTAB-Al-Mt,这与羟基铝离子中大量的羟基水分子含量有关。

从表 1 可以观察到 Na-Mt, Al-Mt, 有机改性粘土和对应复合物中的 Al 含量和 Al/Si 比值的变化。

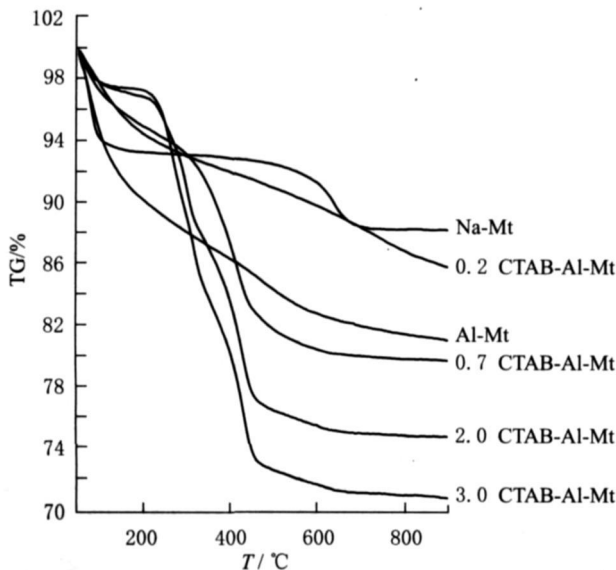


图 2 样品的 TG 曲线

Fig. 2 TG curves of different samples

表 1 化学分析和热重分析结果. (w) B/ %

Table 1 Main chemical compositions of the samples and the related ratios (in percentage)

| 样品             | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al/Si | H <sub>2</sub> O | 表面活性剂 | C/Si |
|----------------|------------------|--------------------------------|-------|------------------|-------|------|
| Na-Mt          | 64.87            | 11.92                          | 0.21  | 6.33             | 0     | 0    |
| Al-Mt          | 54.72            | 23.87                          | 0.50  | 8.95             | 0     | 0    |
| 0.2 CTAB-Mt    | 63.71            | 11.28                          | 0.20  | 5.70             | 4.64  | 0.13 |
| 0.7 CTAB-Mt    | 59.55            | 11.17                          | 0.21  | 2.79             | 12.65 | 0.36 |
| 2.0 CTAB-Mt    | 50.09            | 10.32                          | 0.23  | 2.30             | 28.19 | 0.97 |
| 3.0 CTAB-Mt    | 44.79            | 8.49                           | 0.22  | 2.28             | 34.50 | 1.33 |
| 0.2 CTAB-Al-Mt | 59.71            | 19.66                          | 0.37  | 6.81             | 4.01  | 0.12 |
| 0.7 CTAB-Al-Mt | 55.50            | 18.76                          | 0.38  | 4.49             | 8.95  | 0.28 |
| 2.0 CTAB-Al-Mt | 56.99            | 13.47                          | 0.27  | 2.84             | 17.75 | 0.54 |
| 3.0 CTAB-Al-Mt | 55.28            | 12.38                          | 0.25  | 2.45             | 22.17 | 0.69 |

复合物中的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量随着对应有机改性粘土中 CTAB 加入量的增加而减少。分子模型<sup>[11]</sup> 和光谱学研究<sup>[12]</sup> 表明:在 CTAB 高加入量的情况下,CTAB 分子被很好地限制在高密度的有机改性粘土的层间空隙中,这将会阻碍羟基铝阳离子聚合体的进入;而在 CTAB 低加入量的情况下,CTAB 分子是分离的,并表现出很高的活动性,羟基铝阳离子聚合体相对容易进入到粘土层间空隙中。因而不同的 CTAB 加入量的 CTAB-Al-Mt 的铝含量不同。此外,从表 1 还可以发现与对应的有机改性粘土相比较,CTAB-Al-Mt 复合物的 C/Si 比值减少了,即当羟基铝阳离子聚合体进入到粘土层间空隙中的时候,部分插入的 CTAB 被置换出来了,这意味着插入的 CTAB 阳离子和羟基铝阳离子聚合体之间存在着离子交换反应。

2.3 红外光谱(FIR)分析

红外光谱(图 3)结果表明,蒙脱石经 CTAB 和羟基铝离子复合改性后,水的特征振动,CTAB 中的 C—H 振动以及 Al—Si 振动对复合物中 CTAB 及羟基铝离子的存在都有所显示。

2.3.1 水的特征振动 水分子具有 3 种基本振动模式即:对称伸缩振动( $\nu_1$ ),不对称伸缩振动( $\nu_3$ ),和 H—O—H 弯曲振动( $\nu_2$ )<sup>[13]</sup>。Al-Mt 的 H—O—H 弯曲振动波数位于 1 628  $\text{cm}^{-1}$  具有比 Na-Mt (大约 1 633  $\text{cm}^{-1}$ ) 更高的强度<sup>[14]</sup>。这是由于羟基铝阳离子进入到粘土层间空隙中而导致 Al-Mt 中水含量增加的结果。CTAB-Al-Mt 复合物显示出低强度的宽振动波段,波数从 1 630  $\text{cm}^{-1}$  (0.2 CTAB-Al-Mt) 漂移到 1 637  $\text{cm}^{-1}$  (3.0 CTAB-Al-Mt)<sup>[15]</sup>。这表明羟基铝阳离子有进入层间的趋势同时存在于层间的 CTAB 有从层间移出的趋势。

所有样品的 O—H 伸缩振动都出现在 3 620  $\text{cm}^{-1}$ ,此波数与粘土层间的阳离子类型和含

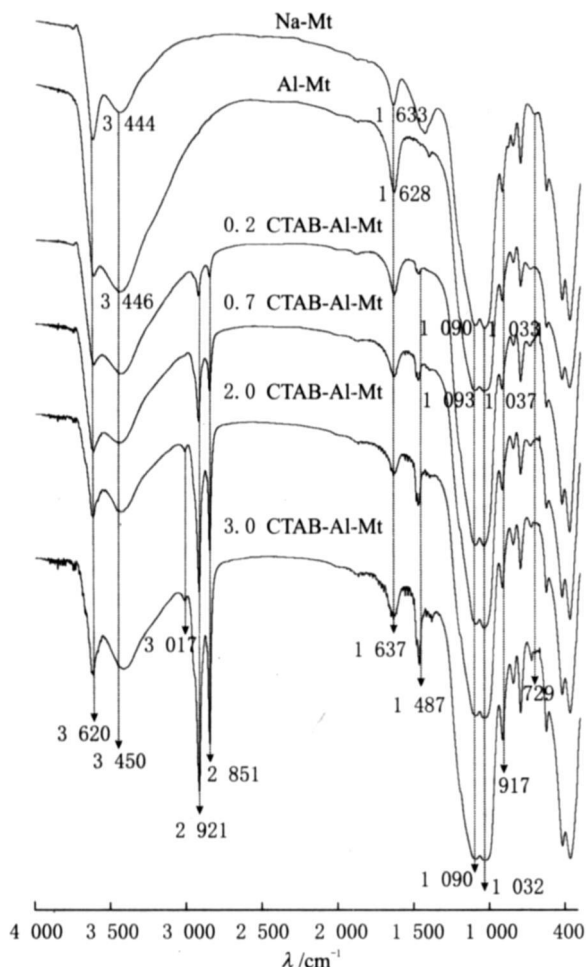


图3 蒙脱石及CTAB-Al-Mt复合物的红外光谱

Fig. 3 The FTIR spectra of Na-Mt and CTAB-Al-Mt complexes

量无关, 因此可以看出层间阳离子交换对  $\text{Al}-\text{O}(\text{OH})$  八面体中的  $\text{OH}$  结构没有什么影响。由于  $\text{O}-\text{H}$  伸缩振动的叠加和宽化<sup>[16]</sup>, 很难清楚地确定  $\text{O}-\text{H}$  伸缩振动的位置, 因而没有发现  $\text{H}$  键水的不对称伸缩振动( $\nu_3$ )。

样品的  $3450\text{ cm}^{-1}$  对应于 H 键水的对称伸缩振动  $\nu_1(\text{O}-\text{H})^{[16]}$ 。从图 2 中可以看出它的强度依赖于层间阳离子的类型和浓度。对于 Al-Mt, 位于  $3446\text{ cm}^{-1}$ , 其强度比 Na-Mt 的 ( $3444\text{ cm}^{-1}$ ) 高。前者归因于羟基铝阳离子中的 O-H 伸缩振动, 而后者对应于水-水氢键中的羟基群<sup>19</sup>。

对于 CTAB-Al-Mt 复合物,随着 CTAB 加载量的增加,  $\nu_1$  振动向更低频率漂移。这是由有机改性蒙脱石中氢键结合强度的降低引起的<sup>[17]</sup>。随着 CTAB 进入层间,水合阳离子被 CTAB 置换从而导致水含量减少,这和 TG 分析的结果一致。随着蒙脱石中 CTAB 加载量的增加,吸附水的百分率依次减小: 8.95% (Al-Mt)  $\rightarrow$  6.81% (0.2 CTAB-Al-Mt)  $\rightarrow$  4.49% (0.7 CTAB-Al-Mt)  $\rightarrow$  2.84% (2.0

CTAB-Al-Mt)  $\rightarrow$  2.45% (3.0 CTAB-Al-Mt) (表1)。因此, 合成复合物表面性质的改变导致了氢键的减少, 使得  $\nu_1(\text{H}-\text{O}-\text{H})$  伸缩振动向低频偏移。

根据上述讨论,可以看出:吸附在蒙脱石中的水分子的  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  弯曲振动( $\nu_2$ )和  $\text{O}-\text{H}$  伸缩振动( $\nu_1$  和  $\nu_3$ )的漂移可以指示粘土表面吸附水含量多少的特性。

2.3.2 层间的 CTAB 和羟基铝阳离子 很多研究结果表明:有限体系中烷基链的有序构造强烈地依赖于铵的浓度和方位<sup>[12]</sup>。在相对高浓度范围内,铵链呈直线型(A ll-trans 构型),  $-(CH_2)_n-$  对称和反对称伸缩位于相对较低的波数<sup>[18]</sup>。然而,在相对低的铵浓度范围内波数显著地漂向高波数,铵链呈现偏转和弯曲(Gauche 构型)。

对于高 CEC 浓度的 CTAB-Al-Mt 复合产物 (2.0, 3.0 CTAB-Al-Mt) 的红外谱图存在  $3\ 017\text{ cm}^{-1}$  的  $\text{N}^+-\text{CH}_3$  中的 C-H 不对称伸缩振动, 并且随着 CEC 浓度的增加复合产物在  $1\ 487\text{ cm}^{-1}$  的  $\text{N}^+-\text{CH}_3$  中的 C-H 对称伸缩振动逐渐增强, 说明 CTAB 的 CEC 浓度高, 在 CTAB-Al-Mt 的复合物中的 CTAB 的加载量同样也高。

CTAB-Al-Mt 复合物分别在大约  $2\,921\text{ cm}^{-1} \sim 2\,927\text{ cm}^{-1}$  和  $2\,851\text{ cm}^{-1} \sim 2\,853\text{ cm}^{-1}$  出现  $-(\text{CH}_2)_n-$  特征振动<sup>[17]</sup>。对应于铵的  $-(\text{CH}_2)_n-$  反对称和对称伸缩振动。可以看出,振动的强度明显地依赖于加载的 CTAB 的量的增加。将 CTAB-Al-Mt 复合物与对应的有机改性粘土相比较,可以发现采用高 CEC 浓度的有机改性粘土制备的 CTAB-Al-Mt 复合物的一  $(\text{CH}_2)_n-$  振动明显地向更高波数方向漂移。例如,3.0 CTAB-Al-Mt 在  $2\,921\text{ cm}^{-1}$  为一  $(\text{CH}_2)_n-$  反对称伸缩振动,在  $2\,851\text{ cm}^{-1}$  为一  $(\text{CH}_2)_n-$  对称伸缩振动。这些波数明显高于对应的有机改性粘土的波数(分别为  $2\,917\text{ cm}^{-1}$  和  $2\,849\text{ cm}^{-1}$ ),类似于采用 1.0 CEC 制备的有机改性粘土的波数<sup>[17]</sup>。这意味着在羟基铝阳离子插层的过程中,有些插入层内的 CTAB 被置换了出来,这与 XRD 谱图得出的结论是一致的。表 1 中给出的 CTAB-Al-Mt 复合物的 C/Si 比值计算进一步验证了这一结论。计算结果表明:CTAB-Al-Mt 复合物的 C/Si 比值明显地低于对应的有机改性粘土。

对于  $400\text{ cm}^{-1} \sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$  范围内的 FTIR 谱图,从 Al-Mt 到 3.0 CTAB-Al-Mt, Si—O 伸缩振动双峰分别从  $1\,090\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,032\text{ cm}^{-1}$  漂移到  $1\,093\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,037\text{ cm}^{-1}$ , Al—OH—Al 的弯曲振动从

917  $\text{cm}^{-1}$  偏移到 914  $\text{cm}^{-1}$ 。这与前人研究的结果是一致的<sup>[19~22]</sup>。插入羟基铝阳离子之后, Si(Al)-O 伸缩振动向更高波数漂移, Si-O-Al 伸缩振动向更低波数漂移。这是由于蒙脱石层间存在有羟基铝和 CTAB 阳离子。

729  $\text{cm}^{-1}$  属于羟基铝阳离子 ( $\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ ) 的 Al-O 伸缩振动(即  $(\text{M}-\text{O})_{\text{Td}}$  伸缩模式)<sup>[23,24]</sup>。本研究中, 这一振动出现在 Al-Mt 和 CTAB-Al-Mt 复合物的 FTIR 谱图中(图 4)。同时, 在 CTAB-Al-Mt 复合物中观察到 721  $\text{cm}^{-1}$  处存在  $\text{CH}_2$  弯曲振动。这表明羟基铝阳离子和 CTAB 都已经插入到粘土层间空隙中。此外, 这两个振动

的相对强度明显地依赖于复合物中加载的阳离子含量。对应于 Al-Mt, 729  $\text{cm}^{-1}$  处的谱图宽化。然而, 随着 CTAB 的 CEC 浓度的增加, Al-O 伸缩振动和  $\text{CH}_2$  弯曲振动组成的重叠谱带分裂了,  $\text{CH}_2$  弯曲振动的强度明显增加, 而 Al-O 伸缩振动的强度减弱。这与表 1 中所示的 C/Si 和 Al/Si 计算比值是相符的。计算表明: 从 Al-Mt 到 3.0 CTAB-Al-Mt, C/Si 比值从 0 增加到 0.69, Al/Si 比值从 0.50 减少到 0.25。

3 结 论

样品的 XRD 谱图显示 CTAB 的浓度对于插层产物的层间距离有着很大的影响。随着 CTAB 浓度的增加层间距随之增大。TG 与化学分析表明 CTAB-Al-Mts 中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量随着对应有机插层粘土中 CTAB 加入量的增加而减少, CTAB 具有阻碍多核铝柱撑剂进入蒙脱石层间的作用, 与相应的有机改性粘土相比较, CTAB-Al-Mts 的 C/Si 比值减少了。FTIR 谱图表明 CTAB-Al-Mts 的疏水性随着 CTAB 量的增加而增加, 这是因为羟基铝阳离子有进入层间的趋势, 同时存在于层间的 CTAB 有从层间移出的趋势。且 CTAB-Al-Mts 中同时存在 Al-O 伸缩振动和  $\text{CH}_2$  弯曲振动, 且这两个振动的相对强度明显地依赖于样品中的阳离子的含量。

关于 CTAB-Al-Mt 复合物中 CTAB 和羟基铝阳离子的含量对吸附各种有机污染物的能力的影响及采用各种光谱学技术精确地测定复合物中的吸附有机污染物的位置等问题的研究尚在进行之中。

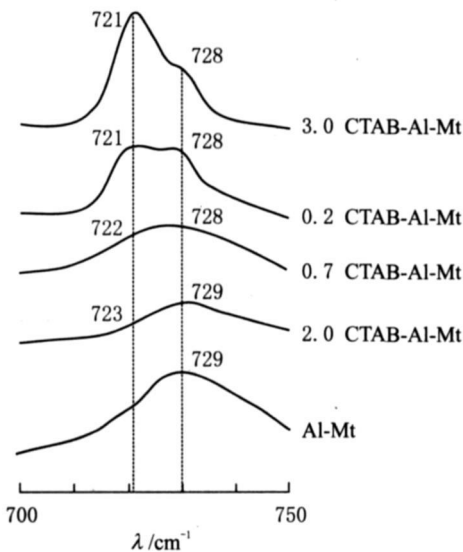


图 4 样品的  $\text{CH}_2$  摇摆振动及羟基铝振动红外光谱

Fig. 4 The FTIR spectra of  $\text{CH}_2$  rocking and hydroxyl Al vibrations bands for samples

参考文献

[1] 汪 灵. 矿物材料的概念与本质[J]. 矿物学报, 2006, 26(2): 1-9.

[2] Barrer R M, MacLeod D M. Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra-alkylammonium montmorillonites[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1955, 51: 1 290-1 300.

[3] Klopogge J T. Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: A review[J]. *Journal of Porous Materials*, 1998, 5: 5-41.

[4] Ding Z, Klopogge J T, Frost R L, *et al*. Porous clays and pillared clays-based catalysts. Part 2: A review of the catalytic and molecular sieve applications[J]. *Journal of Porous Materials*, 2001, 8: 273-293.

[5] He H P, Ding Z, Zhu J X, *et al*. Thermal characterization of surfactant-modified montmorillonites[J]. *Clays and Clay Minerals* 2005, 53: 287-293.

[6] Wu P X, Liao Z W, Zhang H F, *et al*. Adsorption of phenol on inorganic-organic pillared montmorillonite in polluted water[J]. *Environment International* 2001, 26: 401-407.

[7] Zhu J X, He H P, Guo J G, *et al*. Arrangement models of alkylammonium cations in the interlayer of HDTM A(+) pillared montmorillonites[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2003, 48: 368-372.

[8] Hutson N D, Hoekstra M J, Yang R T. Control of microporosity of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pillared clays: effect of pH, calcination temperature and clay cation exchange capacity[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, 28: 447-459.

[9] Klopogge J T, Evans R, Hickey L *et al*. Characterisation and Al-pillaring of smectites from miles, Queensland (Australia)[J]. *Applied Clay Science* 2002, 20: 157-163.

[10] Salerno P, Asenjo M B, Mendioroz S. Influence of preparation method on thermal stability and acidity of Al-PILCs[J]. *Thermochim. Acta*, 2001, 379: 101-109.

[11] Zeng Q H, Yu A B, Lu G Q, *et al*. Molecular dynamics simulation of the structural and dynamic properties of dioctadecyldimethylammonium-

- ums in organoclays[ J ]. **Journal of Physical Chemistry B**, 2004, 108: 10 025-10 033.
- [ 12 ] Vaia R A, Teukolsky R K, Giannelis E P. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates[ J ]. **Chemistry of Materials** 1994, 6: 1 017-1 022.
- [ 13 ] Xu W Z, Johnston C T, Parker P, *et al.* Infrared study of water sorption on Na-, Li-, Ca-, and Mg-exchanged (SWy-1 and SAz-1) montmorillonite[ J ]. **Clays and Clay Minerals** 2000, 48: 120-131.
- [ 14 ] Brindley G W, Sempels R E. Preparation and properties of some hydroxy- aluminium beidellites[ J ]. **Clay Minerals** 1997, 12: 229-237.
- [ 15 ] Bottero J Y, Cases J M, Fiessinger F, *et al.* Studies of hydrolyzed aluminum chloride solutions. 1. Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions[ J ]. **Journal of Physical Chemistry**, 1980, 84: 2 933-2 939.
- [ 16 ] Madejova J, Janek M, Komadel P, *et al.* FTIR analyses of water in MX-80 bentonite compacted from high salinity salt solution systems[ J ]. **Applied Clay Science** 2002, 20: 255-271.
- [ 17 ] He H P, Frost R L, Zhu J X. Infrared study of HDTMA(+) intercalated montmorillonite[ J ]. **Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 2004, 60: 2 853-2 859.
- [ 18 ] Li Y Q, Ishida H. Concentration-dependent conformation of alkyl tail in the nanoconfined space: Hexadecylamine in the silicate galleries[ J ]. **Langmuir**, 2003, 19: 2 479-2 484.
- [ 19 ] Klopogge J T, Frost R L. Infrared emission spectroscopy of Al-pillared beidellite[ J ]. **Applied Clay Science** 1999, 15: 431-445.
- [ 20 ] Acemana S, Lahav N, Yariv S. A therm-FTIR-spectroscopy analysis of Al-pillared smectites differing in source of charge, in KBr disks[ J ]. **Thermochimica Acta**, 1999, 341: 349-366.
- [ 21 ] Klopogge J T, Booy E, Jansen J B H, *et al.* The effect of thermal treatment on the properties of hydroxy-Al and hydroxy-Ga pillared montmorillonite and beidellite[ J ]. **Clay Minerals** 1994, 29: 153-167.
- [ 22 ] Li L S, Liu X S, Ge Y, *et al.* Structural studies of pillared saponite[ J ]. **Journal of Physical Chemistry**, 1993, 97: 10 389-10 393.
- [ 23 ] Bradley S M, Kydd R A, Howe R F. The Structure of Al gels formed through the base hydrolysis of  $Al^{3+}$  aqueous solutions[ J ]. **Journal of Colloid and Interface Science** 1993, 159: 405-412.
- [ 24 ] Bradley S M, Kydd R A, Fyfe C A. Characterization of the  $GaO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$  polyoxocation by MAS NMR and infrared spectroscopies and powder X-ray diffraction[ J ]. **Inorganic Chemistry**, 1992., 31: 1 181-1 185.

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CTAB-AL-MONTMORILLONITE

XUE Wei-hong<sup>1,2</sup>, HE Hong-ping<sup>1</sup>, ZHU Jian-xi<sup>1</sup>, YUAN Peng<sup>1</sup>

1. *Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy  
of Sciences, Guangzhou 510640, China;*

2. *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China*

**Abstract:** CTAB-Al-Montmorillonite complexes were synthesized by pre-modifying montmorillonite using different concentrations of surfactant, then pillared the organoclays with hydroxy-Al cations. The resultant inorganic-organic montmorillonite complexes were analyzed by FTIR, XRD, TG and chemical analysis. The study indicates that the basal spacings of the CTAB-Al-montmorillonite complexes and the amount of Al-contained pillars strongly depend on the surfactant loadings in the clay interlayer space, which is resulted from the mobility variation of the intercalated surfactants. During the pillaring of hydroxy-Al cations into clay interlayer space, part of the intercalated surfactants were removed, resulting in the frequency shifts of Si (Al)—O, Si—O—Al and (M—O) Td stretching vibrations. With the decrease of the sorbed water content, the frequency of the band of H—O—H bending ( $\nu_2$ ) shifts to higher frequency while the O—H stretching vibration ( $\nu_1$  and  $\nu_3$ ) shifts to lower frequency, indicating that H<sub>2</sub>O is lack of hydrogen bond.

**Key words:** CTAB; Hydroxy-Al cations; interlayer characterization; CTAB-Al-M t

ISSN 1001-6872(2007)02-0001-06; CODEN: KU YAE2

**Synopsis of the first author:** Xue Weihong, female, 31 years old, a doctoral student of mineralogy. Now she is engaged in the research of mineral materials.