

# 奈米級絹雲母插層製程之研究

蘇仁偉、彭元興

E-mail: 322035@mail.dyu.edu.tw

## 摘要

向陽絹雲母礦是台東縣向陽地區特有之礦產，是台灣最具有工業價值的礦物之一，絹雲母奈米化研究，目前文獻指出大多為絹雲母層間離子置換，致使絹雲母層間鍵結力減弱，朝向膨潤剝層的目標已逐漸到達。本研究可分為三個階段，第一階段為探討可膨潤化鈉插層絹雲母之變因，使用水熱法與熔融鹽法對絹雲母進行層間陽離子置換實驗，探討不同的加熱環境、NaOH添加量、溫度與加熱時間等參數對絹雲母改質，探討其晶格變化、及比表面積與陽離子交換能力(CEC)等的影響，探討可膨潤化鈉插層絹雲母備製最佳條件。第二階段為探討鈉插層絹雲母最佳製程，由第一階段試驗結果，擬定可膨潤化鈉插層絹雲母製程，供鈉插層絹雲母的產量，以CEC檢測、XRD晶格分析、掃描式電子顯微鏡(SEM)分析探討鈉插層絹雲母之轉換度。第三階段為進行鈉插層絹雲母奈米化，使用陽離子界面活性劑CDB進行有機插層，令奈米級絹雲母達到穩定分散，以Zeta potential檢測奈米級絹雲母電位變化，探討其電荷穩定變因，並以XRD探討晶格變化，及以SEM觀察分散情形。絹雲母經可膨潤化實驗後，水熱法，NaOH濃度於7.5 M，加熱時間為2 h，加熱溫度200 時，CEC可由原礦的11.6 meq/100 g提高到33.69 meq/100 g，XRD分析結果指出，在14°、24.4°、43.5° (2θ)，出現新的繞射峰，舊有的繞射峰大多已消失；熔融鹽法部分，NaOH添加量3g，加熱時間為1 h，加熱溫度400 時，CEC可由原礦的11.6 meq/100 g提高到51.22 meq/100 g，較低的溫度也有明顯的CEC提高，熔融鹽法試樣在XRD分析，原有繞射峰已經消失，並無產生明顯的新繞射峰。第二階段以第一階段之條件歸納，加熱溫度選擇240 進行探討，結果得知，在加熱時間為4 h、S/N (sericite/NaOH)=1/1.5，有較高的CEC為85.9 meq/100 g，且與水熱法有相同的繞射峰，故選擇此條件進行鈉插層絹雲母產量。第三階段使用硝酸調整至pH < 2，使可膨潤化鈉插層絹雲母呈透明溶液態，使用陽離子界面活性劑進行有機插層，Zeta電位分析，試驗結果得知在pH 4~5，添加了CDB之電位值趨於0，對此點進行探討，傅立葉紅外線光譜儀指出，經有機插層後在2972 cm<sup>-1</sup>、1650 cm<sup>-1</sup>、1216 cm<sup>-1</sup>等三處產生了新吸收峰，這些與CDB之吸收峰有關，得知使用CDB可對奈米級絹雲母進行有機插層，由SEM圖得知，添加CDB可令奈米級絹雲母之粒徑縮減有幫助，在雲母的片狀結構，未添加CDB之試樣尺寸約4 μm，添加至5%降至1 μm，減少了75%。

關鍵詞：絹雲母、熔融鹽法、水熱法、有機插層、膨潤化、陽離子交換能力

## 目錄

中文摘要.....	iv
Abstract.....	vi
致謝.....	ix
總目錄.....	x
表目錄.....	xiii
圖目錄.....	xiv
第一章前言.....	1
1.1研究起源.....	1
1.2研究動機.....	2
1.3研究目的.....	3
第二章 研究背景.....	5
2.1絹雲母礦.....	5
2.1.1絹雲母.....	5
2.1.2絹雲母結構.....	7
2.1.3絹雲母之特性.....	9
2.2絹雲母礦之水合陽離子.....	11
2.2.1陽離子交換能力.....	11
2.2.2水合陽離子之選擇性.....	12
2.3 膨潤雲母製程.....	14
2.4奈米材料.....	15
2.4.1何謂奈米.....	15
2.4.2奈米材料特性.....	15
2.4.3奈米檢測技術.....	16
2.5插層法.....	17
2.6界面活性劑.....	19
2.7次甲基藍吸附測定比表面積.....	19
2.8掃描式電子顯微鏡分析.....	20
2.9 X 光繞射分析.....	20
2.10 傅立葉轉換紅外線光譜儀.....	22
2.11 Zeta 電位( Zeta potential).....	24
第三章 文獻回顧.....	25
3.1層間離子交換研究.....	25
3.2 層狀矽酸鹽礦物的研磨與有機插層.....	33
3.3 奈米複合材料.....	39
第四章 實驗材料與方法.....	43
4.1實驗目的.....	43
4.2 實驗藥品與儀器.....	46
4.2.1實驗儀器.....	46
4.2.2 實驗藥品.....	46
4.3 實驗步驟.....	47
4.3.1水熱法.....	47
4.3.2 熔融鹽法.....	49
4.3.4鈉插層絹雲母有機插層實驗.....	53
4.4 實驗性質分析.....	54
4.4.1 次甲基藍吸附量測比表面積.....	54
4.4.2 陽離子交換能力測定.....	56
4.5.3 掃描式電子顯微鏡(SEM)實驗步驟.....	57
4.4.4 X光繞射分析儀(XRD).....	57
4.4.5 FT-IR 傅立葉紅外線光譜儀.....	58
4.4.6 Zeta電位分析.....	58
第五章 結果與討論.....	59
5.1 第一階段的層間離子置換試驗.....	59
5.1.1 次甲基藍吸附比表面積量測.....	59
5.1.2 陽離子交換能力.....	67
5.1.3 X射線繞射分析(XRD)絹雲母晶格變化.....	75
5.1.3 SEM影像分析.....	80
5.2 鈉插層絹雲母製程改善探討.....	86
第六章 結論與建議.....	109
6.1 結論.....	109
6.2 建議.....	111
參考文獻.....	112
附錄A.....	115
附錄B.....	152
附錄C.....	171

參考文獻

尤明瑤(2003), 以水溶液分散技術製備聚乙烯醇/蒙脫土奈米複合材料及其性質與應用研究, 碩士論文, 私立中原大學化學研究所, 台灣  
吳景雅(2000), 向陽絹雲母之離子性質交換研究, 碩士論文, 國立成功大學資源工程學系研究所, 台灣 何宗祐(2007), 向陽絹雲母水熱合成方沸石、氫氧鈣霞石及氫氧方鈉石之研究, 碩士論文, 國立成功大學資源工程學系研究所, 台灣 巫雅惠(2004), 以烷基胺鹽插層改質蒙托時之攪膜剝層研究, 碩士論文, 國立成功大學資源工程學系研究所, 台灣 洪崑煌(1996), 土壤化學, 國立編譯館, 34-38, 台灣 柯子衡(2002), 聚苯乙烯-蒙脫土奈米複合材料之合成研究, 碩士論文, 私立中原大學化學研究所, 台灣 周錦煜(2001), 絹雲母之超細粉碎研究, 碩士論文, 國立台北科技大學材料及資源工程系碩士班, 台灣 施育仁(2003), 以水熱程序進行向陽絹雲母剝層改質之研究, 碩士論文, 國立成功大學資源工程學系研究所, 台灣 施育仁(2009), 以水熱法備製具膨潤性奈米雲母及其有機插層之研究, 博士論文, 國立成功大學資源工程學系研究所, 台灣 馬振基(2003), 奈米材料科技原理與應用, 全華科技圖書, 台灣 張振輝(2005), 向陽絹雲母礦中絹雲母及葉蠟石水熱改質研究, 碩士論文, 國立成功大學資源工程學系研究所, 台灣 陳仕宏(2000), 向陽絹雲母之粒徑縮減研究, 碩士論文, 國立成功大學資源工程學系研究所, 台灣 郭佳龍(2005), 以水性與油性攪磨製備單層有機蒙脫石粉末之研究, 碩士論文, 國立成功大學資源工程學系, 台灣 趙杏媛、張有瑜(1990), 黏土礦物與黏土礦物分析, 海洋出版社, 北京 游蕙雯(2000), 磁場對二氧化矽粒子在(有機溶劑 - 水)中zeta電位的影響, 碩士論文, 國立台灣大學化學工程學研究所 經濟部礦業司(1995), 台灣地區雲母之利用需與流向調查, 台灣礦業, 47(4):451-467, 台灣 經濟部礦業司(1995), 向陽絹雲母專業區規劃開發計畫, 經濟部委託研究報告, 台灣 蕭朝光(2003), 向陽絹雲母粒徑縮減及晶格離子置換研究, 士論文, 國立成功大學資源工程學系研究所, 台灣 賴仁堯(2005), 奈米級絹雲母顏料之研製與其在塗布紙之應用, 碩士論文, 國立屏東科技大學木材工業系研究所, 台灣 魏稽生及譚立平編著(1997), 台灣非金屬經濟礦物, 經濟部中央地質調查所, 台灣 謝文展(2007), 絹雲母奈米級製程開發, 碩士論文, 大葉大學環境工程學系研究所, 台灣 薛敬和(2006), 高功能性丁基橡膠奈米複合材料之研究及其應用, 行政院國家科學委員會專題研究計畫, 國立清華大學化學工程學系所, 台灣 Arroyo M, Lopez-Manchudo MA, Herrero B. 2003. Organo-Montmorillonite as Substitute of Carbo Black in Natural Rubber Compounds. *Polymer*, 44:2447-2453 Chen W, Xu Q, Yuan RZ. 2001. The Influence of Polymer State on the Electrical Properties of Polymer/Layered-Silicate Nanocomposites. *Composites science and technology*. 935-939 Hang PT, Brindley GW. 1970. Methylene Blue Absorption by Clay Minerals. Determination of Surface Areas and Cation Exchange Capacities. *Clays and Clay Minerals*, 18:203-212 Ikazaki F, Uchida K, Kamiya K, Kawai A, Gotoh A and Akiba E. 1996. Chemically assisted dry comminution of sericite - dry comminution method accompanied by ion-exchange. *Int. J. Miner. Process.* 44-45:93-100 Lin FH, Lee YH, Wang JM, Shieh MJ, Wang CY. 2002. A Study of Purified Montmorillonite Intercalated with 5-fluorouracil as Drug Carrier. *Biomaterials*, 23:1981-1987 Ravichandran M, Sivasankar B. 1997. *Clays and Clay Minerals*. *Polymer*, 45(6):854-857 Wilson MJ. 1937. *A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy*. 144-148