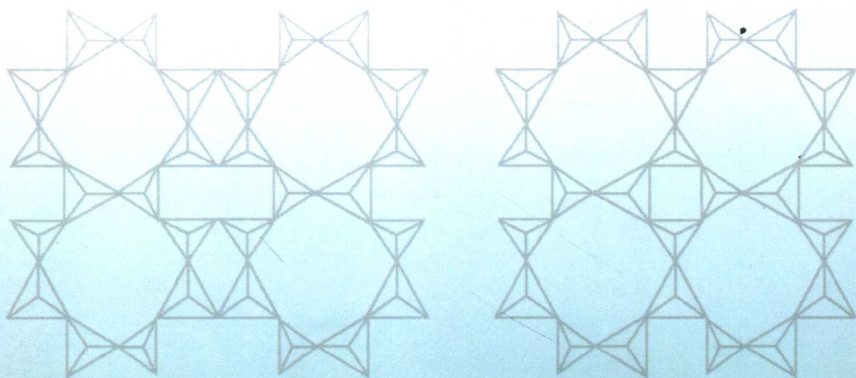


晶体化学

在矿物材料中的应用

Application of Crystal Chemistry in Mineral Materials

朱一民 韩跃新 编著



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

晶体化学 在矿物材料中的应用

**Application of Crystal Chemistry
in Mineral Materials**

朱一民 韩跃新 编著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2007

内 容 简 介

本书详细介绍了晶体化学基本概念、决定晶体构造的基本因素、晶体化学基本原理和晶体场理论在矿物晶体化学中的应用,并从晶体化学角度系统论述了矿物材料的晶体化学特征,如简单矿物的晶体化学特征、复杂矿物的晶体化学特征和硅酸盐矿物的晶体化学特征。最后扼要地介绍了晶体化学在矿物材料制备中的应用,如对纳米碳酸钙、纳米氧化锌、纳米银粉、硫酸钙晶须、氢氧化镁晶须和其他纳米矿物材料的制备与应用等进行了论述。

本书可作为矿物加工工程、粉体工程、采矿工程和地质等专业本科生、硕士生、博士研究生的教学参考书,也可供从事矿物加工工程专业应用研究与开发的工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

晶体化学在矿物材料中的应用/朱一民等编著. —北京:
冶金工业出版社, 2007. 12

ISBN 978-7-5024-4413-6

I. 晶… II. 朱… III. 晶体化学—应用—矿物—材料
IV. P573

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 179537 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010) 64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 张 卫 王雪涛 美术编辑 李 心 版式设计 张 青

责任校对 石 静 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-4413-6

北京鑫正大印刷有限公司印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销
2007 年 12 月第 1 版, 2007 年 12 月第 1 次印刷

148mm×210mm; 10 印张; 294 千字; 302 页; 1-3000 册

30.00 元

冶金工业出版社发行部 电话: (010) 64044283 传真: (010) 64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号(100711) 电话: (010) 65289081

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

序

进入 21 世纪以来，世界范围的科学技术发展更加迅猛，全球各个方面不断发生重大变革。中国的科研工作者在这个过程中，积极进取，不断创新，也为科学技术的发展贡献了力量。中国是一个矿产资源大国，矿物品种齐全，但是人均占有量低。很高兴地看到，目前中国已经把提高矿物材料深加工能力和科学技术水平以及合理利用有限的矿产资源作为重要发展战略。矿物材料研究成果和应用程度是衡量一个国家经济和科技发达水平的标志，在这个方面我们还有许多工作要做。为了提高矿物材料的研究深度和应用程度，需要加强对矿物材料个性化的研究，充分利用其天然的特性，达到高效利用的目的。矿物材料晶体化学从原子水平上研究了矿物材料晶体的结构理论，阐述了晶体的键型、构型以及它们随化学组成而变化的规律，揭示了矿物材料晶体的化学组成、结构和性能三者之间的内在联系，从而达到对矿物材料深加工、提高矿物材料附加值的目的。由此可见，研究矿物材料的晶体化学具有十分重要的意义。

《晶体化学在矿物材料中的应用》集中反映了矿物材料领域近年来的研究成果，既有晶体化学基本概念和理论以及矿物材料的晶体化学特征，又有矿物材料制备的实践知识，可满足不同读者对矿物材料晶体化学深入理解的需要。与目前已出版的国内外同类著作相比，该书具有以下特点：（1）实现了经典的晶体化学理论与矿物材料制备技术的有机结合；（2）通过对多种矿物材料制备技术的系统介绍，

特别是紧密结合了作者所在的科研团队的科研成果，突出了晶体化学在矿物材料深加工过程中的重要作用。该书内容系统、体例新颖，是一本富有特色的学术著作。

我相信本书的出版将有助于进一步推动矿物材料领域的研究与应用。

Teck Cominco Professor
Canada Research Chair in Mineral Processing
Department of Chemical and Materials Engineering
University of Alberta, Canada

徐政和



2007 年 9 月于 Edmonton

前 言

矿物材料是以天然矿物或岩石为原料经加工、改造所获得的材料，或是能直接应用其物理、化学性质的矿物或岩石。自然界中存在的矿物约有 3000 多种，其中绝大多数是晶体矿物，只有极少数属于非晶体矿物。晶体矿物形态千姿百态，性质千差万别，颜色多种多样，其根本原因在于矿物内部晶体组成及结构的不同。化学成分和晶体结构是决定矿物材料形态和物理性质以及成因的根本因素。

矿物材料晶体化学是在原子水平上研究矿物材料晶体的结构理论、阐述晶体的键型与构型以及它们随化学组成而变化的规律的学科。它揭示矿物材料晶体的化学组成、结构和性能三者之间的内在联系。矿物材料晶体化学属于多学科的综合性学科，涉及矿物加工工程、无机化学、材料化学、粉体工程等专业。掌握矿物材料晶体化学的基本概念、基本理论及矿物材料制备与应用知识，对于矿物加工工程专业、粉体工程专业的学生和从事矿物加工工程技术、粉体工程技术的相关人员来说是非常重要的。

本书以晶体化学基本概念和基本理论为基础，以矿物材料杂晶体化学特征为主线，以矿物材料制备及应用为特点，比较详细地介绍了决定晶体构造的基本因素，晶体场理论在矿物晶体化学中的应用，简单化合物的晶体化学特征，复杂化合物的晶体化学特征，硅酸盐矿物的晶体化学特征，几种超细矿物粉体材料如纳米碳酸钙、纳米氧化锌、纳米银粉、硫酸钙晶须、氢氧化镁晶须等的制备与应用等

内容。

本书基于东北大学矿物工程研究所全体教职工及研究生多年来积累的科研成果，结合有关矿物晶体化学的经典理论知识，力求将系统、全面、发展前沿的内容奉献给读者。

由于作者水平有限，书中疏漏之处，敬请广大读者指正。

编 者

2007 年 9 月 12 日

目 录

第一篇 晶体化学基础

1 晶体化学基本概念	1
1.1 晶体化学基本任务	1
1.2 晶体化学基本概念	2
1.2.1 晶体的概念	2
1.2.2 非晶	3
1.2.3 单晶和多晶	3
1.2.4 晶格和晶胞的概念	4
1.2.5 晶体的基本特征	5
1.3 晶格类型与化学键	7
1.3.1 离子晶格	8
1.3.2 原子晶格	10
1.3.3 金属晶格	11
1.3.4 分子晶格	13
2 影响晶体构造的基本因素	14
2.1 结点上粒子种类	14
2.1.1 元素原子的价电子构型	14
2.1.2 金属阳离子分类	15
2.2 粒子半径	16
2.2.1 原子半径	16
2.2.2 离子半径	20
2.3 元素的电负性	23

2.4 粒子的极化	25
2.4.1 极化的定义	25
2.4.2 离子极化	25
2.4.3 分子极化	32
2.5 粒子之间的配位数	35
2.6 成分复杂程度与晶体结构对称性的关系	41
2.6.1 晶体结构对称性的概念	41
2.6.2 晶体和晶体结构对称性的有关定理	41
2.6.3 格罗思 (Groth) 定律	44
3 晶体化学基本原理	45
3.1 晶体化学第一定律——戈尔德施密特 (Goldschmidt) 原理	45
3.2 晶格能计算公式——波恩公式	45
3.3 测定晶格能实验值的方法——哈伯-波恩循环	51
3.4 晶体化学第二定律——卡普斯钦斯基原理	53
3.5 费尔斯曼改进公式	54
3.6 球体最紧密堆积原理	55
3.6.1 等径球体的最紧密堆积	56
3.6.2 等径球体最紧密堆积的空隙	60
3.6.3 不等径球体的紧密堆积	63
3.7 鲍林的离子晶体法则	65
3.7.1 第一法则——配位多面体	65
3.7.2 第二法则——静电价法则	65
3.7.3 第三法则——多面体共用顶点、边和面的法则	68
3.7.4 第四法则——不同多面体的空间分布问题	69
3.7.5 第五法则——配位多面体种类最少的原则	70
4 晶体场理论在矿物晶体化学中的应用	71
4.1 晶体场理论的基本概念	71
4.2 d 轨道的晶体场分裂	74

4.2.1 正八面体配位中的晶体场分裂	74
4.2.2 四面体配位中的晶体场分裂	75
4.2.3 立方 Cube 配体中的晶体场分裂	76
4.3 晶体场稳定能	77
4.4 八面体位置优先能	81
4.5 亚恩-特勒效应——畸变效应	81
4.6 尖晶石的晶体化学	85
4.7 硅酸盐结构中阳离子占位与有序化	86

第二篇 矿物材料的晶体化学特征

5 简单矿物的晶体化学特征	89
5.1 AB 型化合物的晶体化学特征	89
5.1.1 AB 型离子化合物晶体	89
5.1.2 极化对 AB 型化合物的影响	94
5.1.3 AB 型化合物的型变	95
5.2 AB ₂ 型和 A ₂ B 型化合物	96
5.2.1 AB ₂ 型化合物	96
5.2.2 A ₂ B 型化合物	99
5.3 A _m B _n 型化合物	99
5.3.1 AB _n 型化合物	100
5.3.2 A ₂ B ₃ 型化合物	100
5.3.3 非金属与半金属的 A ₂ B ₃ 型化合物	102
6 复杂矿物的晶体化学特征	104
6.1 复杂矿物——配合物的晶体化学结构特征	104
6.1.1 常见配阴离子	104
6.1.2 配阴离子内部的结合力	105
6.1.3 多齿配阴离子	105
6.1.4 配阳离子	106

6.1.5	配合基旋转	107
6.1.6	复杂化合物的几何结构	107
6.2	ABO_3 型化合物	109
6.2.1	方解石型的 ABO_3 化合物	109
6.2.2	$BaTiO_3$ 型的 ABO_3 化合物	110
6.2.3	钙钛矿型的化合物	112
6.2.4	$YAlO_3$ 化合物	113
6.3	ABO_4 型化合物	114
6.3.1	锆英石晶体	114
6.3.2	钨酸钙晶体	115
6.4	A_2BO_4 型化合物	116
6.5	$A_3B_5O_{12}$ 型化合物	117
6.5.1	$Y_3Al_5O_{12}$ 的晶体组成	117
6.5.2	YAG 的晶体结构	117
6.5.3	掺杂质离子在晶体结构中的位置	119
6.5.4	YAG 晶体的性质	121
7	硅酸盐矿物的晶体化学特征	122
7.1	概述	122
7.1.1	硅酸盐组成	122
7.1.2	硅酸盐结构的特点	123
7.2	岛状硅酸盐的晶体结构特征	128
7.2.1	含有孤岛硅氧四面体 $[SiO_4]^{4-}$ 的硅酸盐 晶体结构特征	128
7.2.2	含有双岛四面体的硅酸盐	129
7.3	环状硅酸盐的晶体结构特征	130
7.3.1	三环骨架硅酸盐的晶体结构特征	130
7.3.2	四环骨架硅酸盐的晶体结构特征	131
7.3.3	六环骨架硅酸盐的晶体结构特征	132
7.4	链状硅酸盐的晶体结构特征	132
7.4.1	辉石族矿物的晶体化学特征	132

7.4.2 角闪石族矿物的晶体化学特征	140
7.5 层状硅酸盐的晶体化学特征	142
7.5.1 云母族硅酸盐矿物的晶体化学特征	143
7.5.2 黏土类层状硅酸盐	145
7.6 硅石的各种变体	145
7.6.1 SiO_2 的多晶转化	145
7.6.2 SiO_2 各变体的结构和特性	147
7.6.3 石英晶体的应用	148
7.7 骨架型硅酸盐的晶体化学特征	148
7.7.1 长石类硅酸盐的晶体化学特征	149
7.7.2 沸石类硅酸盐的晶体化学特征	149

第三篇 超细矿物粉体材料的制备与应用

8 纳米碳酸钙粉体材料的制备与应用	151
8.1 纳米碳酸钙粉体材料	151
8.1.1 定义	151
8.1.2 纳米碳酸钙粉体的形状	152
8.2 纳米碳酸钙的晶体化学特征	152
8.2.1 晶体化学特征	152
8.2.2 纳米碳酸钙的结晶过程	155
8.3 纳米碳酸钙的制备	177
8.3.1 纳米碳酸钙反应系统	178
8.3.2 碳化法制备纳米碳酸钙	181
8.4 纳米碳酸钙的应用	183
8.4.1 在橡胶工业中的应用	183
8.4.2 在塑料工业中的应用	184
8.4.3 在造纸工业中的应用	185
8.4.4 在油墨工业中的应用	185
8.4.5 在涂料工业中的应用	186

8.4.6	在保健食品与饲料工业中的应用	186
8.4.7	在日化与医药工业中的应用	187
9	纳米氧化锌粉体的制备与应用	188
9.1	纳米氧化锌	188
9.2	纳米氧化锌的晶体化学特征	189
9.3	纳米氧化锌粉体的制备方法	191
9.3.1	一步法制备纳米氧化锌	194
9.3.2	两步法制备纳米氧化锌	200
9.4	纳米氧化锌的应用	213
9.4.1	制备抗菌除臭、消毒、抗紫外线产品	213
9.4.2	用于催化剂和光催化剂	214
9.4.3	制备气体传感器及压电材料	214
9.4.4	制备图像记录材料	215
9.4.5	用于荧光体和电容器	215
9.4.6	用于隐身技术——雷达波吸收材料	215
9.4.7	用于橡胶工业和涂料工业	215
10	纳米银粉的制备与应用	216
10.1	银及纳米银粉	216
10.2	银的晶体化学特征	216
10.3	纳米银粉制备方法	218
10.3.1	物理方法	218
10.3.2	化学方法	219
10.4	银及纳米银的应用	225
10.4.1	银的应用	225
10.4.2	纳米银粉的应用	226
11	硫酸钙晶须材料的制备与应用	229
11.1	硫酸钙晶须	229
11.1.1	硫酸钙晶体的化学特征	230

11.1.2 硫酸钙晶须的化学特征	230
11.2 硫酸钙晶须的制备	231
11.2.1 水热法制备硫酸钙晶须	231
11.2.2 水热法制备硫酸钙晶须的影响因素	233
11.3 硫酸钙晶须的应用	244
11.3.1 用作增强组元	244
11.3.2 用于环境材料	245
11.3.3 用于摩擦材料	245
11.3.4 提高沥青的软化温度	246
11.3.5 其他方面的应用	246
12 氢氧化镁晶须材料的制备与应用	247
12.1 氢氧化镁晶须	247
12.1.1 氢氧化镁晶须的晶体化学特征	248
12.1.2 氢氧化镁晶须的结晶过程	248
12.2 氢氧化镁晶须制备	254
12.2.1 水热合成法制备氢氧化镁晶须	254
12.2.2 影响超细氢氧化镁晶须制备的因素	255
12.3 氢氧化镁晶须的应用	267
12.3.1 用作增强材料	267
12.3.2 用作阻燃性材料	269
12.3.3 用作环保材料	270
13 其他超细纳米矿物材料的制备与应用	271
13.1 纳米硫酸钡粉体材料的制备与应用	271
13.1.1 纳米硫酸钡粉体	271
13.1.2 硫酸钡的晶体化学特征	272
13.1.3 纳米硫酸钡粉体材料的制备	273
13.1.4 纳米硫酸钡的应用	277
13.2 纳米碳化硅粉体的制备与应用	278
13.2.1 纳米碳化硅粉	278

13.2.2	纳米碳化硅粉的晶体化学特征	278
13.2.3	纳米碳化硅粉体的制备方法	281
13.2.4	纳米碳化硅粉体的应用	291
参考文献		293
术语索引		301

第一篇 晶体化学基础

晶体化学是研究单质或化合物微粒在晶体内的分布规律及其相互作用，从而阐明化学组成与内部结构的关系、晶体结构与晶体性质的关系。晶体化学基础包括晶体化学基本概念、影响晶体构造的基本因素、晶体化学基本原理以及晶体场理论在矿物晶体化学中的应用等内容。应用这些晶体化学基础知识可以从本质上解释晶体所表现的一系列性质及其变化过程，并推测晶体还有哪些未被发现的性质；反之，根据晶体表现出的性质也可推测晶体的内部结构。因而晶体化学知识是学习矿物加工、矿物材料以及地球化学的基础。

1 晶体化学基本概念

1.1 晶体化学基本任务

矿物材料大多数是以晶体状态存在的。不同的晶体，其化学组成不同，晶体的性质也就不同。但是即使晶体的化学组成相同，不同的晶体结构也使得其具有不同的性质，如金刚石中的碳原子发生 sp^3 杂化，碳原子间以 $\sigma_{sp^3-sp^3}$ 共价键相连，组成正四面体结构，这种碳原子排列方式贯穿于整个金刚石内部，使得金刚石成为自然界中最硬的物质之一；而石墨中碳原子排列方式成层状，层内碳原子发生 sp^2 杂化，碳原子间以 $\sigma_{sp^2-sp^2}$ 共价键相连，组成了平面正三角形结构，而层间碳原子以 π_{p-p} 键相连，构成了自然界中最软的矿物之一。

由此可以看出,晶体所具有的性质是由晶体内部结构决定的,晶体结构不同,性质也不一样,因此晶体化学与晶体结构密切相关。晶体化学的任务是以晶体为研究对象,研究晶体物质的化学组成、内部结构和有关的物理化学性质,探索它们之间存在的一般规律,并运用这些规律说明和解决有关问题。

1.2 晶体化学基本概念

1.2.1 晶体的概念

说到晶体,人们首先想到水晶(石英 SiO_2)、食盐(氯化钠 NaCl)等,为此人们认为像水晶和食盐那样具有规则几何多面体的固体就一定是晶体,但是具有规则几何形状的玻璃、松香等并不是晶体;相反,有些从表面上看并没有规则几何多面体形状的固体,如溶液中的无机物沉淀,还有许多看上去是白色粉末的物质,但其却是晶体,所以晶体并不一定都具备规则几何多面体的形状,见图 1-1、图 1-2。我们应当从本质上来观察什么是晶体。有关晶体本质的探讨持续了几个世纪,直到 20 世纪 20 年代,人们采用 X 射线对晶体结构进行研究之后,才发现了晶体结构的内部奥妙。原来,组成晶体的微粒,如原子、离子、离子团或分子等,按照一定的排列规律分布于整个晶体内部,这样的物质才是晶体;而这种性质被称为晶体内部结构的周期性。

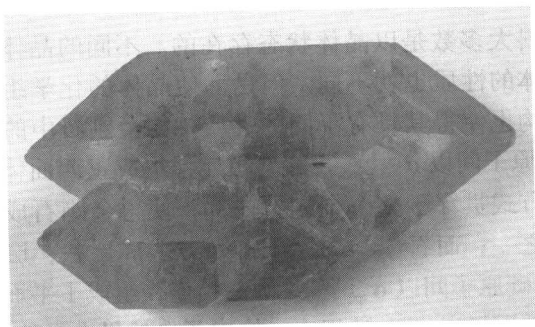


图 1-1 α -石英的规则几何外形