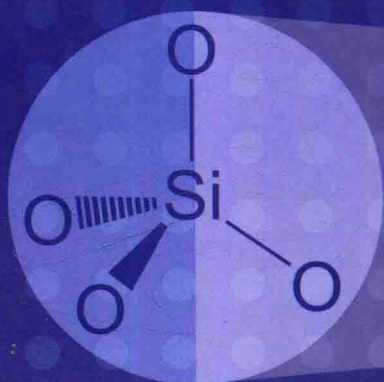


Functional Silicate Mineral Materials

硅酸盐矿物功能材料

杨华明 等 著



科学出版社

硅酸盐矿物功能材料

Functional Silicate Mineral Materials

杨华明 等 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书主要介绍硅酸盐矿物功能材料,内容涉及硅酸盐矿物功能材料的制备、结构、性能及应用开发,主要包括硅酸盐矿物简介、硅酸盐矿物制备介孔材料、硅酸盐矿物基复合导电材料、硅酸盐矿物表面组装制备催化材料、硅酸盐矿物固定二氧化碳、硅酸盐矿物基复合储热材料、硅酸盐矿物制备储氢材料、硅酸盐矿物杂化材料和蒙脱石基矿物功能材料等。

本书可供从事矿物材料、材料科学与工程、矿物加工、环境工程及相关领域的科技工作者参考,也可作为高等院校相关专业研究生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

硅酸盐矿物功能材料 / 杨华明等著. —北京: 科学出版社, 2019.6
ISBN 978-7-03-055970-8

I. ①硅… II. ①杨… III. ①硅酸盐—功能材料—研究 IV. ①TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 309798 号

责任编辑: 朱 丽 杨新改 付林林 / 责任校对: 杜子昂
责任印制: 肖 兴 / 封面设计: 图阅盛世

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

三河市春园印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019 年 6 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2019 年 6 月第一次印刷 印张: 47 1/4

字数: 1 100 000

定价: 298.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

矿物材料是国民经济和社会发展的重要原材料，也是战略性新兴产业的支撑材料。技术创新和产业升级对矿物材料的基础理论、制备技术和结构/性能提出了更高的要求。本书作者立足矿物材料发展的前沿，从矿物天然特性及其功能化加工出发，通过表面修饰、结构改型和空间组装等一系列技术手段进行加工处理，制备性能优异、结构稳定、环境友好的矿物功能材料，提升矿物材料的应用性能，实现矿物资源的高值化与功能化利用，同时可望为现代工业的发展提供新材料。

本书是作者利用矿物加工、化学、材料等多学科知识，将矿物加工的原理、方法与技术相结合，系统总结多年来在硅酸盐矿物功能材料方面的研究成果编写而成。本书共分9章。第1章介绍硅酸盐矿物功能化的设计原理及开发利用前景；第2章介绍利用硅酸盐矿物制备多孔材料、有序介孔材料，以及有序介孔材料组装纳米颗粒的性能调控；第3章介绍利用高岭石、埃洛石硅酸盐矿物制备复合导电材料及其应用；第4章介绍利用凹凸棒石、高岭石、埃洛石硅酸盐矿物制备复合催化材料及其催化性能；第5章介绍硅酸盐矿物固定二氧化碳及其相关机理；第6章介绍硅酸盐矿物基复合储热材料的制备及性能调控；第7章介绍硅酸盐矿物基储氢材料的制备及性能调控；第8章介绍埃洛石组装药物及埃洛石/铁氧化物复合材料的制备及其性能表征；第9章介绍蒙脱石基矿物功能材料的应用基础研究。

本书在撰写过程中得到了很多前辈、单位领导和同事的热情帮助与支持；得到了国内许多同行及作者历届研究生的大力支持和帮助。本书具体研究与撰写工作分工如下：第1章由杨华明完成，第2章由杨华明、杜春芳、霍成立、邓月华、谢亚玲完成，第3章由杨华明、胡佩伟、伦惠林完成，第4章由杨华明、欧阳静、张毅、何曦、李晓玉、周正完成，第5章由杨华明、欧阳静、丁文金、牛梦雅、郑承辉完成，第6章由杨华明、李传常、刘松阳、彭康、徐大伟完成，第7章由杨华明、金娇完成，第8章由杨华明、欧阳静、李晓玉、伦惠林、郭斌斌完成，第9章由杨华明、彭康完成；陈洪运为本书的出版做了大量的整理和编辑工作，在此一并表示衷心感谢！

书中引用了一些前人的文献和观点，并在章后列出相应参考文献，对前人的贡献致以最诚挚的谢意；如有遗漏，表示最诚恳的歉意。由于本书所涉及的领域较广，其内容又涉及许多复杂的问题，加之作者水平有限，对书中纰漏及不足之处恳请读者批评指正。

作 者

2017年7月24日

目 录

前言

1 硅酸盐矿物简介	1
1.1 硅酸盐矿物资源优势与储量	1
1.2 硅酸盐矿物种类与基本性质	1
1.2.1 滑石	2
1.2.2 高岭土	2
1.2.3 蒙脱石	3
1.2.4 凹凸棒石	4
1.2.5 埃洛石	5
1.2.6 海泡石	6
1.2.7 蛭石	7
1.2.8 硅灰石	8
1.3 硅酸盐矿物特殊性质	8
1.4 硅酸盐矿物功能材料设计原理	8
1.4.1 结构改型	8
1.4.2 表面改性	10
1.4.3 表面负载	11
1.4.4 插层复合	12
1.4.5 孔道组装	12
1.4.6 空间组装	13
1.5 硅酸盐矿物的开发利用前景	13
参考文献	14
2 硅酸盐矿物制备介孔材料	16
2.1 引言	16
2.2 层状硅酸盐矿物制备多孔材料	17
2.2.1 实验方法	17
2.2.2 滑石制备多孔材料	17
2.2.3 高岭土制备多孔材料	23
2.2.4 层状硅酸盐矿物酸浸动力学	27
2.2.5 不同类型层状硅酸盐矿物制备多孔材料	28
2.3 层状硅酸盐矿物制备有序介孔材料	33
2.3.1 以滑石、高岭土制备有序介孔材料实验方法	33
2.3.2 滑石制备有序介孔材料	33

2.3.3	高岭土制备有序介孔材料	44
2.3.4	膨润土制备有序介孔材料	54
2.4	有序介孔材料组装纳米颗粒	59
2.4.1	实验方法	59
2.4.2	滑石制备有序介孔材料组装 SnO_2 纳米颗粒	60
2.4.3	高岭土制备有序介孔材料组装 SnO_2 纳米颗粒	64
2.4.4	不同主体组装 SnO_2 纳米颗粒分析	68
2.4.5	膨润土制备有序介孔材料组装 TiO_2 纳米颗粒	71
2.5	有序介孔材料为主体的复合材料构筑及表征	73
2.5.1	ZnFe_2O_4 - TiO_2 /有序介孔材料复合材料的构筑及表征	73
2.5.2	金属离子掺杂 TiO_2 /有序介孔材料复合材料的构筑及表征	80
2.6	埃洛石制备介孔材料	87
2.6.1	埃洛石煅烧碱浸法制备介孔材料	87
2.6.2	埃洛石酸浸碱浸法制备介孔材料	93
2.6.3	介孔材料组装 ZnO	96
2.6.4	埃洛石制备介孔二氧化硅纳米管	100
2.7	凹凸棒石制备介孔材料及原位组装	109
2.7.1	凹凸棒石制备介孔材料	109
2.7.2	凹凸棒石制备介孔材料及原位组装纳米 CuO	112
2.7.3	凹凸棒石制备介孔材料及原位组装纳米 Au	123
2.8	介孔材料的微胶囊化及界面效应	130
2.8.1	实验方法	130
2.8.2	介孔二氧化硅纳米球的制备与表征	132
2.8.3	介孔二氧化硅纳米球的微胶囊化设计	135
2.8.4	荧光染料在微胶囊界面的扩散行为	143
2.8.5	基于介孔材料微胶囊的界面催化效应	147
	参考文献	150
3	硅酸盐矿物基复合导电材料	157
3.1	引言	157
3.2	Al-ZnO /高岭石导电矿物材料的制备与性能分析	158
3.2.1	实验方法	158
3.2.2	Al-ZnO /高岭石导电矿物材料性能分析	159
3.3	Sb-SnO_2 /高岭石导电矿物材料的制备与性能调控	169
3.3.1	实验方法	169
3.3.2	棒状高岭石制备导电矿物材料	170
3.3.3	片状高岭石制备导电矿物材料	179
3.3.4	煅烧高岭石制备导电矿物材料	184
3.4	高岭石基导电矿物材料的构筑机理	194

3.4.1	实验方法	194
3.4.2	高岭石表面功能改性的微结构	194
3.4.3	导电矿物材料构筑机理	205
3.5	导电矿物材料用于高分子复合材料	209
3.5.1	导电矿物材料的扩大实验	209
3.5.2	导电矿物材料/互穿网络树脂复合材料的制备	211
3.5.3	导电矿物材料/聚丙烯复合材料的制备	215
3.6	埃洛石功能组装及其性能调控	227
3.6.1	埃洛石负载 Sb-SnO ₂ 及其性能	227
3.6.2	埃洛石组装 Al-ZnO 及其界面特征	233
	参考文献	239
4	硅酸盐矿物表面组装制备催化材料	244
4.1	引言	244
4.2	基于凹凸棒石特性的复合催化材料可控合成	245
4.2.1	VWTi/凹凸棒石复合高温催化材料的制备	245
4.2.2	凹凸棒石对 Au-Au ₂ O ₃ 的调控机制	249
4.3	凹凸棒石复合催化材料的结构-性能	254
4.3.1	Y ₂ O ₃ : (Eu ³⁺ , Au ³⁺)/凹凸棒石复合催化材料的性能调控	254
4.3.2	Au-Au ₂ O ₃ /凹凸棒石复合低温催化材料的制备与表征	264
4.3.3	Eu ₂ O ₃ -ZnO/凹凸棒石复合光催化材料的制备与表征	271
4.3.4	NiO/凹凸棒石复合材料的制备与表征	279
4.3.5	Pd-CuO/凹凸棒石复合光催化材料的制备与表征	285
4.4	高岭石掺杂改性的结构演变及性能强化	292
4.4.1	实验方法	292
4.4.2	掺杂改性催化性能强化	293
4.4.3	物料配比对光催化性能的影响	300
4.4.4	煅烧温度对光催化性能的影响	304
4.4.5	光催化强化机理分析	305
4.5	高岭石表面改性的界面特征及性能强化	306
4.5.1	实验方法	306
4.5.2	CdS/高岭石功能材料的合成与表征	309
4.5.3	Pd/高岭石功能材料的合成与表征	317
4.6	氧化物负载埃洛石的制备及性能调控	336
4.6.1	实验方法	336
4.6.2	Co ₃ O ₄ /HNTs 复合催化材料的制备与表征	337
4.6.3	ZnO/CCHNTs 二元复合催化材料的制备与表征	345
4.7	硫化物负载埃洛石的可控制备及催化机制	353
4.7.1	实验方法	353

4.7.2	ZnS/HNTs 复合催化材料的制备与表征	355
4.7.3	CdS/La-HNTs 掺杂型复合催化材料的制备与表征	363
4.8	贵金属负载埃洛石的制备及界面行为	371
4.8.1	实验方法	371
4.8.2	Au/SH-HNTs 复合催化材料的制备与表征	372
4.8.3	Pt/NH ₂ -HNTs 复合催化材料的制备与表征	376
4.8.4	Pd/NH ₂ -HNTs 复合催化材料的制备与表征	381
4.9	埃洛石/铈锆复合材料的制备及性能调控	392
4.9.1	埃洛石结构形貌的高温稳定性	392
4.9.2	埃洛石/铈锆复合材料的制备与性能	398
4.9.3	整体式三效催化剂的制备与性能	403
	参考文献	409
5	硅酸盐矿物固定二氧化碳	413
5.1	引言	413
5.2	硅灰石碳酸化固定 CO ₂	415
5.2.1	硫酸-氨水体系下硅灰石固定 CO ₂	415
5.2.2	盐酸-氨水体系下硅灰石固定 CO ₂	421
5.2.3	硅灰石碳酸化产物晶形与形貌的调控	430
5.2.4	硅灰石碳酸化产物的应用	435
5.3	滑石碳酸化固定 CO ₂	442
5.3.1	滑石的酸浸分析	442
5.3.2	滑石碳酸化固定 CO ₂ 工艺	446
5.3.3	三水菱镁矿晶体的生长过程	451
5.4	脱硫渣碳酸化固定 CO ₂	456
5.4.1	工业级 CO ₂ 的固化工艺	456
5.4.2	工业烟气中 CO ₂ 的固化工艺	464
5.5	基于埃洛石的高温 CO ₂ 吸附材料制备及性能研究	466
5.5.1	实验方法	466
5.5.2	高温 CO ₂ 吸附性能测试	467
5.5.3	埃洛石基高温 CO ₂ 吸附材料 Li ₄ SiO ₄ 的制备	467
5.5.4	基于埃洛石高温 CO ₂ 吸附材料的吸附性能与机理	468
5.6	基于埃洛石的低温 CO ₂ 吸附剂的制备及性能	473
5.6.1	实验方法	473
5.6.2	低温 CO ₂ 吸附性能测试	474
5.6.3	氨基功能化埃洛石低温 CO ₂ 吸附剂的表征与分析	474
5.6.4	氨基功能化埃洛石吸附剂的 CO ₂ 吸附性能与机理	478
5.7	四乙烯五胺改性海泡石及其吸附 CO ₂ 性能	486
5.7.1	四乙烯五胺改性海泡石的制备工艺流程	486

5.7.2 四乙烯五胺改性海泡石性能表征	487
5.7.3 四乙烯五胺改性海泡石吸附 CO_2 性能	490
5.8 聚乙烯亚胺改性海泡石及其吸附 CO_2 性能	492
5.8.1 聚乙烯亚胺改性海泡石的制备工艺流程	492
5.8.2 聚乙烯亚胺改性海泡石性能表征	493
5.8.3 聚乙烯亚胺改性海泡石吸附 CO_2 性能	496
参考文献	498
6 硅酸盐矿物基复合储热材料	502
6.1 引言	502
6.2 矿物特性对储热性能的影响	503
6.2.1 矿物结构对储热性能的影响	503
6.2.2 矿物形貌对储热性能的影响	511
6.3 矿物改型增强储热性能的研究	522
6.3.1 实验方法	522
6.3.2 磨矿方式对蛭石结构的影响	524
6.3.3 蛭石膨胀过程的结构演变	525
6.3.4 储热性能与微结构分析	529
6.3.5 矿物改型增强储热性能分析	533
6.4 矿物组合增强储热性能	536
6.4.1 实验方法	536
6.4.2 晶体结构分析	538
6.4.3 结构及性能分析	540
6.4.4 膨润土/石墨/硬脂酸的表界面分析	547
6.4.5 矿物组合增强储热性能的协同效应	548
6.5 煤系高岭土基储热材料的制备及结构-性能	550
6.5.1 硬脂酸/煤系高岭土复合储热材料	550
6.5.2 负载银的氧化硅纳米片储热材料	556
6.5.3 复合相变储能板制备及性能	572
6.5.4 莫来石基复相储热陶瓷的制备	579
6.6 硅灰石基复合相变储热材料的储热性能	597
6.6.1 实验方法	597
6.6.2 结构及形貌特征	598
6.6.3 硅灰石长径比对负载量的影响机制	599
6.6.4 储热性能分析	601
6.7 改性粉煤灰基复合相变储热材料的储热性能	604
6.7.1 实验方法	604
6.7.2 结构及形貌特征	604
6.7.3 储热容量分析	606

6.7.4	酸改性对粉煤灰负载量的影响机制	607
6.7.5	储热-放热分析	609
6.8	浮石基复合相变储热材料的储热性能	609
6.8.1	实验方法	609
6.8.2	结构及形貌特征	610
6.8.3	储热容量分析	611
6.8.4	储热-放热分析	612
6.8.5	热循环分析	612
6.9	蒙脱石空间组装硬脂酸相变微胶囊及其储热性能	613
6.9.1	实验方法	613
6.9.2	结构与形貌特征	613
6.9.3	储放热性能	616
6.9.4	界面结构分析	619
6.9.5	储热性能增强的机理	619
	参考文献	620
7	硅酸盐矿物制备储氢材料	624
7.1	引言	624
7.2	基于矿物特性的储氢材料制备及性能调控	625
7.2.1	实验方法	625
7.2.2	硅藻土基复合矿物储氢材料的表征与分析	627
7.2.3	埃洛石基复合矿物储氢材料的表征与分析	633
7.3	矿物杂化管储氢材料的可控制备及界面研究	639
7.3.1	实验方法	639
7.3.2	碳-埃洛石杂化储氢材料的表征与分析	642
7.3.3	金属有机骨架物-埃洛石杂化及碳转化储氢材料	650
7.4	介孔复合材料的构筑及其储氢性能	658
7.4.1	介孔二氧化硅复合储氢材料的合成	658
7.4.2	介孔二氧化硅复合储氢材料的表征与分析	659
	参考文献	666
8	硅酸盐矿物杂化材料	668
8.1	引言	668
8.2	埃洛石组装改性的构效关系及性能强化	669
8.2.1	实验方法	669
8.2.2	结构及形貌分析	670
8.2.3	氮气孔隙度测试分析	676
8.2.4	热稳定性分析	677
8.2.5	药物缓释性能	677
8.3	埃洛石组装阿司匹林及其药物释放性能	679

8.3.1	实验方法	679
8.3.2	结构及形貌分析	679
8.3.3	药物释放性能分析	683
8.3.4	埃洛石组装机理分析	684
8.4	埃洛石管内原位合成 Fe_3O_4 及其吸附性能	685
8.4.1	实验方法	685
8.4.2	结构及表界面特征	686
8.4.3	复合材料对亚甲基蓝吸附结果分析	690
8.5	埃洛石负载 Fe_3O_4 的两步法制备及其磁性分析	691
8.5.1	实验方法	691
8.5.2	表界面特征	693
8.5.3	结构及性能分析	695
	参考文献	698
9	蒙脱石基矿物功能材料	701
9.1	引言	701
9.2	蒙脱石复合二硫化钼的制备及其催化还原性能	702
9.2.1	蒙脱石表面改性负载二硫化钼复合二维材料	702
9.2.2	二硫化钼插层蒙脱石结构改型杂化二维材料	712
9.3	碳材料插层蒙脱石结构改型及其吸附性能	723
9.3.1	碳材料插层蒙脱石的结构改型	723
9.3.2	蒙脱石复合碳材料的性能调控	726
9.4	蒙脱石表面改性负载铁酸镧、钙钛矿及其光催化性能	730
9.4.1	蒙脱石负载铁酸镧复合催化材料	730
9.4.2	蒙脱石负载钙钛矿复合催化材料	738
	参考文献	740

1 硅酸盐矿物简介

1.1 硅酸盐矿物资源优势与储量

硅酸盐矿物种类很多且分布极广，已知硅酸盐矿物有 800 余种，约占矿物种总数的 1/4，它构成地壳总质量的 85%。硅酸盐矿物是三大类岩石的主要造岩矿物，同时也是工业上所需要的多种金属和非金属的矿物资源，如 Li、Be、Zr、B、Rb、Cs 等元素大部分从硅酸盐矿物中提取；硅酸盐矿物又直接广泛地应用于国民经济的各有关部门；此外，还有不少硅酸盐矿物是珍贵的宝石矿物。

硅酸盐矿物按硅氧骨干的形式分为 5 个亚类，即层状硅酸盐、岛状硅酸盐、链状硅酸盐、架状硅酸盐、环状硅酸盐。其中，层状硅酸盐是很重要的硅酸盐。在自然界中，有很多的无机矿物具有层状结构，如石墨、云母、金属氧化物及层状硅酸盐等，这些层状矿物片层之间的重复间距一般介于几埃（如石墨）到十几埃（如蒙脱土）之间，片层之间通过范德华力形成了层叠结构。已知的层状硅酸盐矿物总共有 162 个物种，占硅酸盐矿物总数的 29.45%。在层状硅酸盐矿物中，目前已知层的类型有 20 余种，其中以六方网层最主要，其次是鱼眼石层、钡铁钛石层、黄长石层、星叶石层及水硅钙石层。层状硅酸盐在国民经济建设中起着举足轻重的作用，特别是在石油化工、工程建设、环保、建筑、能源等领域有着广泛应用^[1]。

1.2 硅酸盐矿物种类与基本性质

硅酸盐矿物是一类由金属阳离子与硅酸根化合而成的含氧酸盐矿物，在硅酸盐矿物的晶体结构中，最基本的结构单位硅氧四面体除以单四面体形式存在外，大多数情况下是以共角顶的方式连接成双四面体、环、链、层和架等各种骨干。这些骨干再同其他种的阳离子结合，从而构成各种结构基型的硅酸盐，如双四面体的岛状基型、环状基型、链状基型、层状基型和架状基型的硅酸盐。

在硅酸盐矿物结构中，硅氧四面体的连接方式同与其结合的其他种阳离子（及骨干以外的阳离子）的种类之间存在着一定的内在联系。从晶体结构化学角度来看，硅氧四面体的连接方式必然要同与其连接的其他种阳离子相适应，致使硅氧骨干的形式很大程度上取决于阳离子的大小及其配位多面体的形式。硅氧骨干以外的阳离子分为中等阳离子和大阳离子两类。中等阳离子主要是六次配位的 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{4+} 、 Ti^{4+} 等离子半径中等的阳离子，这些阳离子配位多面体的棱长为 0.26~0.28nm，与 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的棱长大致吻合，故与这些阳离子配位多面体相结合的硅氧骨干以孤立的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体为主。大阳离子主要是 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ba^{2+} 等大半径阳离子，其配位多面体棱长远超过

$[\text{SiO}_4]$ 四面体的棱长，所以与这类阳离子配合形成的硅氧骨干就不完全是孤立的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体，而是与 $[\text{SiO}_4]$ 连接成的双四面体、环、链等。大阳离子或者存在于硅氧层状骨干之间，或者充填于架状骨干的大空隙之中起连接或平衡电价的作用^[2]。

1.2.1 滑石

滑石是一种天然的含水硅酸镁矿物，化学式为 $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ ，化学成分为 MgO 31.72%， SiO_2 63.52%， H_2O 4.76%，属单斜晶系 $C2/c$ 空间群， $a=5.26\text{\AA}$ ， $b=9.10\text{\AA}$ ， $c=18.81\text{\AA}$ ， $\beta=100^\circ$ 。滑石的晶体结构如图 1-2-1 所示，属于 2:1 型。八面体层由 $[\text{MgO}_4(\text{OH})_2]$ 八面体组成，属三八面体结构。一个八面体的水镁石层夹在两个四面体的二氧化硅层之间，两层硅氧层和一层镁氢氧层所组成的复网层是电中性的。层与层之间靠较弱的分子间作用力来联系，这样的结合力是很弱的，促使滑石晶体具有片状解理的特征，并有滑腻感^[3]。

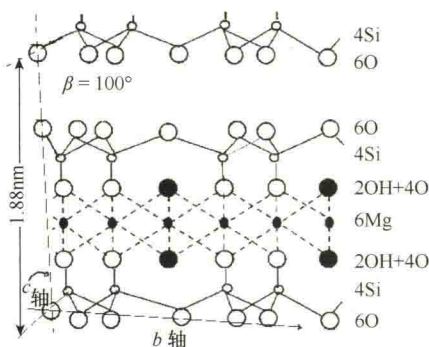


图 1-2-1 滑石的晶体结构示意图

滑石的特征是沿一定方向解理，所以其外观多呈六方形或菱形板状晶体，也有片状、鳞片状或致密块状集合体。其颜色有白色、浅黄、浅绿、灰白色等，相对密度为 2.6~2.8。其主要成分是 MgO 、 SiO_2 ，同时还含有少量的 CaO 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 等， SiO_2 的含量直接影响到滑石粉的滑度（即磨耗度）。滑石的电绝缘和耐热（耐火度达 1490~1510℃）性能较高，耐强酸、强碱，其超细粉有良好的吸附性（吸油量可达 49%~51%）和覆盖性（滑石粉配制的涂料可严密均匀地覆盖物体）。

滑石在工业上的应用常以块状和粉状两种形式出现，其中块状滑石中加入黏结剂和配料后，经 1300℃ 高温烧结可得到滑石瓷，这种滑石瓷具有良好的介电性能和机械强度。而粉状滑石比块状应用更为广泛，主要用于造纸填料（用量约占 60%）、油毡工业（用量约占 15%）、日用化学品、医药、橡塑油漆填充料等。

1.2.2 高岭土

高岭土中主要成分为高岭石，高岭石化学式为 $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ ，化学成分为 Al_2O_3 41.2%， SiO_2 48.0%， H_2O 10.8%，属三斜晶系 $C1$ 空间群， $a=5.14\text{\AA}$ ， $b=8.93\text{\AA}$ ， $c=7.37\text{\AA}$ ， $\alpha=91.5^\circ$ ， $\beta=104.5^\circ$ ， $\gamma=90^\circ$ 。高岭石的晶体结构如图 1-2-2 所示，其结构单元层由一个

$[\text{SiO}_4]$ 四面体层与一个 $[\text{AlO}_2(\text{OH})_4]$ 八面体层连接而成，层间为氢氧键连接，属于 1:1 型。八面体层由 $[\text{AlO}_2(\text{OH})_4]$ 八面体组成，属二八面体结构。其基本结构单元沿晶体 c 轴方向重复堆叠组成高岭石晶体，相邻的结构单元层通过铝氧八面体的 OH 与相邻硅氧四面体的 O 以氢键相连接。晶体常呈假六方片状，易沿 $[001]$ 方向裂解为小的薄片^[3]。

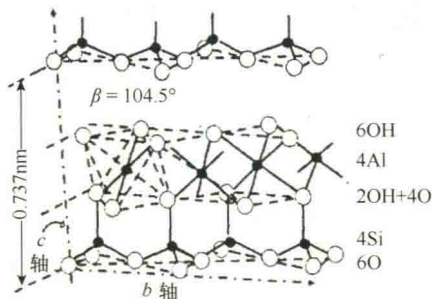


图 1-2-2 高岭石的晶体结构示意图

扫描电子显微镜下高岭土呈板状、半自形或他形片状晶体。通常鳞片大小为 0.2~5 μm ，厚度为 0.05~2 μm 。纯高岭土为白色，集合体光泽暗淡呈蜡状光泽，其(001)晶面具有极完全解理，硬度为 2.0~3.5，密度为 2.60~2.63 g/cm^3 。

高岭石族矿物具有天然优良的物理化学特性，如密度小、耐腐蚀、抗蠕变性好、热稳定性强、比表面积大、可插层改型等，在国民经济和社会建设中发挥了重要的作用，在我国有“万能土”的美誉。它广泛应用于农药、造纸、陶瓷、化妆品、橡胶、建材、耐火材料和环保等领域，并成为各领域中不可或缺的矿物原材料。

1.2.3 蒙脱石

蒙脱石因其最初发现于法国的蒙脱城而命名。蒙脱石族矿物包括二八面体和三八面体两个亚族，常见的膨润土是由二八面体亚族中的蒙脱石为主要矿物成分的黏土岩，还含少量伊利石、高岭石、沸石等矿物。蒙脱石的理论结构式为 $(1/2\text{Ca}, \text{Na})_x(\text{H}_2\text{O})_4 \{(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x)[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2\}$ ，是一种含少量碱金属和碱土金属的层状水铝硅酸盐矿物。其晶体结构是由两层硅氧四面体片和一层夹于其中的铝(镁)氧(羟基)八面体片构成的 2:1 型(TOT 型)层状硅酸盐矿物，如图 1-2-3 所示。结构中的 Si^{4+} 常被 Al^{3+} 置换， Al^{3+} 可被 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等低价阳离子置换，从而使蒙脱石晶体层间产生多余的负电荷(永久负电荷)。蒙脱石属单斜晶系，晶胞参数 $a_0=0.523\text{nm}$ ， $b_0=0.906\text{nm}$ ， c_0 变化较大。当无水时，其 c_0 为 0.96nm；当层间阳离子为 Ca^{2+} 时，如含两层水分子，其 c_0 约为 1.55nm；当层间阳离子为 Na^+ 时，可含单层、两层或三层水分子， c_0 可增加到 1.8~1.9nm；当层间吸附有机分子时， c_0 可达到 4.3nm。

膨润土一般以白色、淡黄色居多，具有蜡状、土状或油脂光泽，硬度 2~2.5，密度 2~2.7 g/cm^3 ，能吸收自身体积 8~15 倍的水量，且体积可膨胀数倍至 30 倍，在水介质中能分散开而呈胶体悬浮液，有较强的阳离子交换能力。膨润土可分为钠基、钙基、镁基

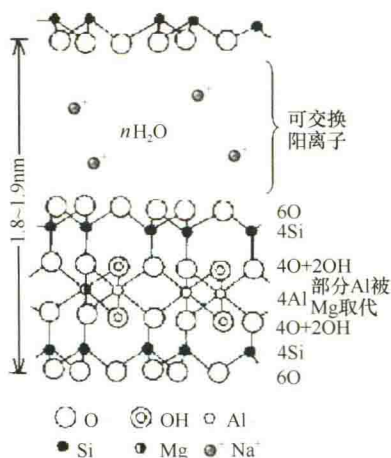


图 1-2-3 蒙脱石的晶体结构示意图

及钙-钠基膨润土，前两种较常见。一般根据 $E_{Na^+}/E_{Ca^{2+}}$ 来划分膨润土种类， $E_{Na^+}/E_{Ca^{2+}} \geq 1$ 为钠基膨润土， $E_{Na^+}/E_{Ca^{2+}} < 1$ 为钙基膨润土。钠基比钙基膨润土具有更高的膨胀性和阳离子交换容量，在水中分散性好，价值更高。

蒙脱石具有独特的晶体结构和表面特性，使膨润土具有吸水性、膨胀性、阳离子交换性、触变性、润滑性、吸附脱色性、黏结性等优良特性，广泛用作铁精矿球团黏结剂、石油钻井泥浆、动植物油脱色净化剂、高温润滑剂等。

1.2.4 凹凸棒石

凹凸棒石又名坡缕石，是一种具有链层状结构的含水富镁硅酸盐黏土矿物。其化学式为 $Mg_5(H_2O)_4[Si_4O_{10}]_2(OH)_2$ ，理论化学成分为 MgO 23.83%， SiO_2 56.96%， H_2O 19.21%。自然界中的凹凸棒石常有 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等类质同象置换，富 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 的变种分别称为铝凹凸棒石和铁凹凸棒石。凹凸棒石为单斜晶系，晶体结构中两层硅氧四面体夹一层镁（铝）八面体，属 2:1 型黏土矿物。其四面体与八面体排列方式既类似于角闪石的双链状结构，又类似云母、滑石、高岭石类矿物的层状结构，在每个 2:1 结构单元层中，四面体边角间隔一定距离发生方向颠倒，从而形成层链状结构特征，其晶体结构如图 1-2-4 所示^[4]。在四面体条带间形成与链平行的通道，通道中间被水分子充填，这

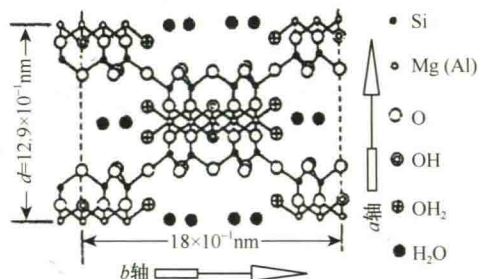


图 1-2-4 凹凸棒石的晶体结构示意图

些水分子有两种排列方式，一部分是平行纤维的沸石水，另一部分是与水镁石片中镁离子配位的结晶水。凹凸棒石的结晶结构为针状，与角闪石系的石棉十分相似。

凹凸棒石独特的晶体结构决定了存在于凹凸棒石中四种不同水的形态：①位于表面的吸附水 (H_2O^-)；②平行纤维轴构造中的孔道水，即沸石水 (H_2O^+)；③空穴上与八面体片中阳离子 (Mg^{2+} 、 Al^{3+}) 配位产生的结晶水 (OH_2^-)；④存在于内部孔道结构中的羟基水 (OH^-)^[5]。由于这四种水的结合形态与凹凸棒石的结晶度和化学组成不同，发生的脱水现象也各有差异，在煅烧的过程中不同形态的水会在不同的温度下脱除。

凹凸棒石的密度小，一般为 $2.05\sim 2.30\text{g}/\text{cm}^3$ ，莫氏硬度为 2~3。其独特的中空管道晶体结构及大比表面积，使其具有良好的吸附和脱色性能，且具有很强的吸水性。其主要用作催化剂载体、分子筛干燥剂、橡塑填料、黏结剂、脱色剂、土壤改良剂，广泛用于石油化工、建材、环保、冶金、医药食品、农牧业等领域。

1.2.5 埃洛石

埃洛石 (HNTs) 的理论化学式为 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} (n=0, 2)$ ^[6]。由于埃洛石水合性质不同，导致其层间距有 $10\text{\AA}$ 与 $7\text{\AA}$ 两种，其化学式分别为 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ，其中层间距为 $7\text{\AA}$ 的 HNTs 与高岭石的相同。层间距为 $7\text{\AA}$ 的埃洛石是由层间距为 $10\text{\AA}$ 的埃洛石脱水转变而成。埃洛石在 60°C 时就会脱水，放在湿空气中可恢复，但在 100°C 下发生脱水后不可恢复^[7]。相比于高岭石，埃洛石的阳离子交换能力强、比表面积大^[8-10]。从图 1-2-5 中可知其晶体管状形态完整，管状形态中无卷曲破裂



图 1-2-5 埃洛石的扫描电子显微镜 (SEM) 图 (a) 和透射电子显微镜 (TEM) 图 [(b) ~ (d)]

或套管现象,管尺寸分布稳定,埃洛石的管长 $0.5\sim 1.5\mu\text{m}$,管外径 $50\sim 100\text{nm}$,管内径 $16\sim 30\text{nm}$,孔体积 $0.27\sim 0.37\text{cm}^3/\text{g}$,平均比表面积 $35\sim 87\text{m}^2/\text{g}$,具有天然纳米多孔晶体材料的性质。与常见的蒙脱石等其他硅酸盐矿物相比,埃洛石表面羟基等基团较少,结构单元间以氢键及范德华力等次价键的形式相结合,不容易发生颗粒团聚,比较容易分散;但其具有的较大长径比和比表面积、纳米尺度等特点,使得埃洛石作为一种特殊的黏土已得到广泛关注和研究^[11-14]。与碳纳米管相比,埃洛石作为一种天然黏土矿物,其资源蕴藏丰富,分布较广,开采相对简单且价格低廉;无毒无害,生物相容性好且已用于生物相关领域^[15,16];其裸露在外表面的活泼羟基基团经过化学改性处理后可扩大其应用领域^[17-19];其外壁硅氧四面体层与内壁铝氧八面体层的双层管状使得内外表层具有化学差异性,如表层富羟基导致的亲水性、表层易有机功能化及在极性溶剂中易分散性^[20,21]。

1.2.6 海泡石

海泡石是一种纤维状富镁黏土矿。海泡石的标准晶体化学式为 $\text{Mg}_8(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Si}_6\text{O}_{16}]_2\cdot(\text{OH})_4\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ^[22],理论化学成分为 SiO_2 55.65%, MgO 24.89%, H_2O^+ 8.34%, H_2O^- 11.12%。

海泡石的晶体结构如图 1-2-6^[23]所示,结构类似“三明治”,由两层硅氧四面体中间夹着一层镁氧八面体组成,四面体的顶层是连续的,每六个硅氧四面体顶角相反,形成由 2:1 的层状结构单元上下层相间排列的与键平行的孔道。这些纳米孔道截面通过测量约为 $3.5\text{Å}\times 10.6\text{Å}$,在环境条件下这些孔道由沸石水占据。当加热到 200°C 时,这些沸石水是自由的,因为它们是可逆吸附的。位于八面体边缘的 Mg^{2+} ,由两个结构水 $(\text{H}_2\text{O})_{\text{coord}}$ 进行配位,这两个结构水通过氢键与镁硅酸盐的纳米孔道间的沸石水结合,得到如图 1-2-6 所示结构。

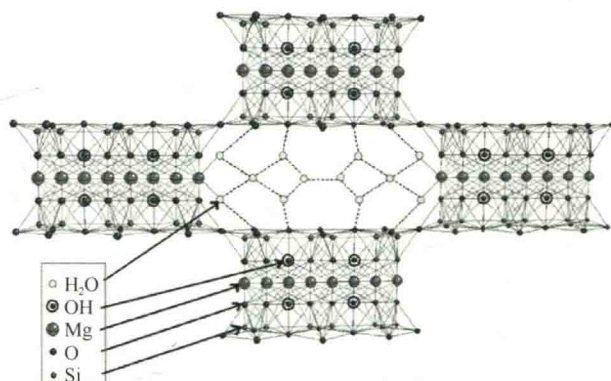


图 1-2-6 海泡石的晶体结构示意图

海泡石按其形态分为 α -海泡石和 β -海泡石两种^[24]。前者 [图 1-2-7 (a)]^[24]呈大束的纤维状晶体产出,通常又称为纤维状海泡石。后者 [图 1-2-7 (b)]^[24]常呈土状产出,是由非常细且短的纤维或纤维状集合体组成^[25]。海泡石晶体为层链状结构。海泡石所特有的结构,决定了它有很好的吸附性能、流变性能、热稳定性和催化性能。