

文章编号: 1000-6524(2003)03-0293-04

纳米级高岭石晶胞数、原子数和晶面原子数的计算与研究

韩 炜, 陈敬中

(中国地质大学 材料科学与化学工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 以矿物晶体结构、晶体化学理论为基础, 通过对纳米级高岭石颗粒的晶胞数、原子数以及平行(001)面的表面原子数的计算, 讨论了它们与纳米级高岭石颗粒尺度大小的相关规律, 并结合纳米微粒的特性对其进行了简要分析。

关键词: 高岭土; 高岭石; 纳米; 晶胞; 原子

中图分类号: P578.964; P573

文献标识码: A

The calculation of crystal cell, atomicity and crystal plane atomicity of nano_kaolinite

HAN Wei and CHEN Jing-zhong

(Faculty of Material Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: Based on crystal structure and crystal chemistry theory, this paper puts forward the minimum dimension of the nano_kaolinite corpuscle. Through calculating the crystal cell number, atomicity and the external atomicity on the (001) crystal plane of kaolinite grains of different granularities, the paper also describes their characteristics, and analyzes their relationship with the specificities of the nano_kaolinite corpuscle.

Key words: kaolin; kaolinite; nanometer; crystal cell; atom

随着纳米科技的发展, 纳米物质所表现出来的一些新异特性深深地吸引了人们, 如表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应以及宏观量子隧道效应等。这些新异特性的产生与纳米材料的晶体结构、晶体化学性质密不可分。高岭土的纳米化是指使高岭土粉体颗粒或复合材料中的高岭土颗粒粒径达到 100 nm 以下的工艺过程。本文拟从纳米级高岭石晶胞数、原子数和晶面原子数的计算入手, 欲为高岭土最佳纳米尺度的确定提供一定的理论基础。

高岭土中的主要矿物是高岭土类矿物, 尤以高岭石最常见, 珍珠石、迪开石少见, 其他伴生矿物常见的有: 水铝英石、三水铝石、硬水铝石等(戴长禄等, 1983)。从晶体结构、晶体化学研究的角度出发, 高岭石是研究的重点。高岭石多为隐晶质致密块状或土状集合体, 扫描电镜下颗粒呈平行于(001)面的假六方片状、半自形或其他形片状晶体, 为鳞片状集合体,

鳞片大小通常为 0.2~5 μm, 厚度 0.05~2 μm(王濮等, 1984)。高岭石的化学组成为 $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$, 常有少量的 Mg、Fe、Cr 等代替 Al。高岭石属于三斜晶系, 空间群 $C_1^1 - P1$, 晶胞参数为 $a_0 = 0.514$ nm, $b_0 = 0.893$ nm, $c_0 = 0.737$ nm, $\alpha = 91.8^\circ$, $\beta = 104.5^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $Z = 1$ 。高岭石是由 1 个硅氧四面体层同 1 个“氢氧铝石”八面体(铝氧八面体)层靠氢键连结而成, 称为高岭石层, 结构属于 TO 型(王濮等, 1984)。

1 高岭石纳米结构参数中研究对象的确定

在晶体中晶胞被认为是最基本的单位, 晶胞的性质与整个晶体的性质有着密切的联系。另外, 纳米颗粒的表面效应及小尺寸效应所产生的特性(如高活性、高相容性、强的光吸收性等)与其内部原子及表面原子有着直接的关系, 所以把

收稿日期: 2002-10-31; 修订日期: 2003-05-26

作者简介: 韩 炜(1976-), 男, 在读博士, 研究方向为纳米矿物及纳米技术。

纳米颗粒的晶胞数、原子数以及表面原子数等参数作为研究对象。高岭石结构单元层中平行(001)面之间的氢键在外界的作用下易被破坏(MichalKová *et al.*, 2002; Kelleher *et al.*, 2002; 刘岚等, 2002), 同时在自然条件下, 高岭石颗粒平行(001)面上的原子数要多于平行(100)、(010)面上的原子数, 在实际应用中, 平行(001)面具有大量的氢键断键可以与其他物质发生反应, 是其具有活性的主要因素(Frost *et al.*, 2002, 2003)。因此, 为了抓住主要特征及便于计算, 本文着重研究高岭石颗粒平行(001)面上的表面原子数。

由高岭石的化学式、晶胞参数及其体积计算公式(陈敬中, 2001):

$$V = abc[1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma]^{1/2}$$

分析计算, 可以得到一系列有关高岭石晶胞及其原子的基本数据: 高岭石单晶胞平行(001)面的面积为 0.459 nm^2 ; 高岭石单晶胞体积为 0.327 nm^3 ; 高岭石单晶胞所含原子总数为 34, 其中 Al 原子 4 个, Si 原子 4 个, O 原子 18 个, H 原子 8 个(由化学式与 Z 值而得); 高岭石单晶胞平行(001)面(c 轴投影面)上有 6 个 O 原子、6 个羟基即 6 个 O 原子与 6 个 H 原子, 共 18 个原子。

2 高岭石颗粒基本形状的确定

高岭石颗粒尺度不同, 其所含晶胞数、原子数不同。同尺度颗粒的形状不同, 晶胞的排列方式不同, 与晶胞、原子相关的基本数据也不同。为了定量的进行分析比较, 必须确定高岭石纳米颗粒的形状。

自然界高岭石颗粒通常以假六方片状晶形为主, 也有少量呈半自形或其他形晶形。这主要是由于高岭石平行于(001)面方向即 a、b 轴方向上的原子之间多以共价键、离子键结合, 其键力较强, 在平行(100)或(010)面方向即 c 轴方向上以氢键结合, 其键力较弱而呈片状。同时, 实际应用中通常也需要高岭石颗粒保持较好的片状晶形(周国平, 1991; 吴志强等, 1995; 宋宝祥, 1997)。因此, 在研究中可以近似地把高岭石纳米颗粒看作 a、b 轴发育、c 轴较短的板状长方体。由于颗粒是由晶胞排列组成, 那么长方体的长和宽的比例应与晶胞 a、b 轴的比例相同。

3 高岭石颗粒最小纳米化尺度探讨

无论从晶体化学还是从应用的角度考虑, 纳米级高岭石颗粒在 1~100 nm 左右的范围内应有一个最小值, 低于这个最小值, 颗粒很可能就不具有高岭石及纳米颗粒的特性。根据高岭石的晶体结构和纳米粒子所具有的特点(张志等, 2000; 张立德等, 2001), 纳米级高岭石颗粒的最小尺度应建立在其结构不遭到破坏(保持其物理、化学方面的稳定性)的基础上, 只有这样颗粒才会兼具高岭石以及纳米颗粒的特性。

高岭石层间以氢键相连, 其结合力较层内共价键的结合力弱, 层与层之间容易裂开。因此, 从 c 轴方向上来看, 1 层高岭石层应该最为稳定。参考高岭石的晶胞参数, 1 层高岭石层的厚度约为 0.737 nm , 那么在 c 轴上的尺度最小应为 0.737 nm 。在 a、b 轴方向上, 由于单个晶胞角顶的原子由与其相邻的 8 个晶胞共用, 每个角顶的原子由与其相邻的 3 个晶胞共用, 所以每个角顶只能算 $1/3$ 个原子。对于 1 个独立的晶胞来讲, 其角顶原子的不完整性必然会影响晶胞的稳定性。因此, 在 a、b 轴方向上单个晶胞虽然尺度最小, 但不能算是稳定的, 为了得到稳定的最小尺度, 把 1 个晶胞周围的 8 个晶胞也算进来, 这样该晶胞角顶的原子就具有一定的完整性, 晶胞也就相对稳定, 所以在 a、b 轴方向上, 由 8 个晶胞组成的平面应该具有一定的稳定性, 其面积为 $a_0 \times b_0 \times 9 = 0.514 \times 0.893 \times 9 = 4.131 \text{ nm}^2$ 。综上所述, 可以把面积为 4.131 nm^2 、厚度为 0.737 nm 的高岭石颗粒假定为稳定状态下最小颗粒, 其体积为 $4.131 \times 0.737 = 3.045 \text{ nm}^3$ 。按照公式径厚比=长径值/厚度值= $(0.893 \times 3)/0.737$, 得到径厚比约为 3.635:1。

4 高岭石纳米结构参数的计算

根据上述最小颗粒的假定, 分别选取长度值为 500 nm、300 nm、100 nm、50 nm、10 nm, 径厚比为 3.635:1 的高岭石颗粒来计算其参数, 旨在找出高岭石从微米级到纳米级各项参数的变化规律。

为了便于计算, 根据单颗粒总晶胞数=单颗粒的体积÷单位晶胞的体积, 单颗粒平行(001)面的晶面(晶胞)数=单颗粒平行(001)面的面积÷单位晶胞平行(001)面的面积, 单颗粒总原子数=单位晶胞内原子数×单颗粒总晶胞数, 单颗粒平行(001)面总原子数=单位晶胞平行(001)面原子数×单颗粒平行(001)面的晶面(晶胞)数, 表 1 列出了体积为 1 nm^3 的高岭石颗粒内所含晶胞数、原子数和平行(001)面的面积为 1 nm^2 的高岭石颗粒内所含晶胞数、原子数, 表 2 列出了不同尺度的高岭石颗粒平行(001)面所含的晶胞数及原子数。在表 1、2 的基础上, 表 3 显示了不同尺度高岭石颗粒的各项参数。

5 结果讨论

由表 3 分析可知, 颗粒尺度不同, 其所含晶胞数、原子数以及平行(001)面所含原子数占总原子数的比例不同。图 1a、1b 分别是同一径厚比(3.635:1)的高岭石颗粒的长度值与所含晶胞数、原子数的关系图。可以看出, 随着长度值的增大, 颗粒所含的晶胞数和原子数显著增长, 并且增长的趋势随着长度值的增大而愈加显著。

图 1c 是同一径厚比、不同长度值的高岭石颗粒平行

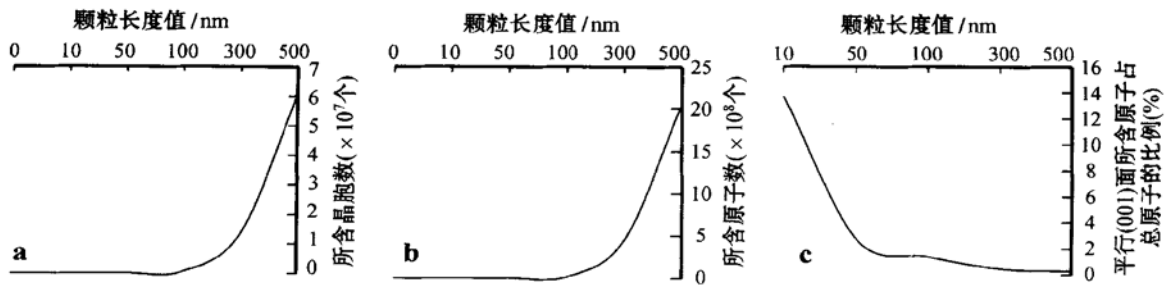


图 1 高岭石颗粒长度值与晶胞数、原子数及原子数比例的关系图解

Fig. 1 Relationship between granularity of kaolinite and crystal cell number, atomicity and atomicity proportion

表 1 单位体积和平行(001)面单位面积的高岭石颗粒内晶胞以及原子数表

Table 1 Crystal cell number and atomicity of unit volume and (001) crystal plane area of kaolinite

	所含晶胞数/个	所含原子数/个
单位体积(1nm ³)	3.058	103.976
平行(001)面单位面积(1nm ²)	2.179	74.074

表 2 不同尺度高岭石颗粒平行(001)面的各项参数

Table 2 (001) crystal plane parameters of kaolinite corpuscles of different granularities

长度值/nm	宽度值/nm	平行(001)面的面积/nm ²	平行(001)面所含晶胞数/个	平行(001)面所含原子数/个
500	287.794	143 897.000	313 501.089	5 643 019.608
300	172.676	51 802.800	112 860.131	2 031 482.353
100	57.559	5 755.900	12 540.087	225 721.569
50	28.779	1 438.950	3 134.967	56 429.412
10	5.756	57.560	125.403	2 257.255

表 3 不同尺度高岭石颗粒的各项参数

Table 3 Parameters of kaolinite corpuscles of different granularities

长度值/nm	宽度值/nm	厚度值/nm	体积/nm ³	所含晶胞数/个	所含总原子数/个	平行(001)面所含原子数占总原子数的比例/%
500	287.794	137.552	19 793 259.972	60 527 788.996	2 058 023 998.900	0.274
300	172.676	82.531	4 275 334.250	13 073 972.138	444 532 154.014	0.457
100	57.559	27.510	158 346.630	484 223.994	16 464 249.199	1.371
50	28.779	13.755	19 792.985	60 526.948	2 057 995.395	2.742
10	5.756	2.751	158.349	484.232	16 464.535	13.710

(001)面所含原子数占总原子数的比例关系图。从图 1c 可知,对于同一径厚比的高岭石颗粒来说,其颗粒越小,平行(001)面所含原子数占总原子数的比例越大,并且有愈加显著的趋势。表 3 中长度在 10 nm 的高岭石颗粒,其平行(001)面所含原子数所占的比例最大,为 13.710%,这与纳米颗粒的表面效应原理相一致。因此,对于同一径厚比的纳米级高岭石来说,其颗粒越小,颗粒的表面能就越高,表面活性越大。

通过以上分析计算,对纳米级高岭石颗粒的一些表征参数做了简单的讨论。如何把高岭石内部结构所包含的信息与

其外部特性相联系,如何确定高岭石的最佳纳米化颗粒,还需根据具体情况进行深入的研究。

References

Chen Jingzhong. 2001. Modern Crystal Chemistry—Theories and Technique [M]. Beijing: Higher Education Press, 595~ 596 (in Chinese).
 Dai Changlu, Zhong Hongxiang, Pan Jiewen, et al. 1983. Kaolin [M].

- Beijing: China Architecture & Building Press (in Chinese).
- Frost R L, Kristóf J F, Makó E, *et al.* 2003. A drift spectroscopic study of potassium acetate intercalated mechanochemically activated kaolinite [J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 59: 1 183~ 1 194.
- Frost R L, Makó E, Kristóf J F, *et al.* 2002. Modification of kaolinite surfaces through mechanichemical treatment/a mid_IR and near_IR spectroscopic study [J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 58: 2 849~ 2 859.
- Kelleher B P Sutton D and O' Dwyer T F. 2002. The effect of kaolinite intercalation on the structural arrangements of *N*-Methylformamide and 1-Methyl-2-pyrrolidone [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 255: 219~ 224.
- Liu Lan, Luo Yuanfang, Jia Demin. 2002. Recent advance in polymer/kaolinite intercalated nanocomposite [J]. *China Synthetic Rubber Industry*, 25 (2): 190~ 193 (in Chinese).
- MichalKová A, Tunega D and Nagy LT. 2002. Theoretical study of interactions of dickite and kaolinite with small organic molecules [J]. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 581: 37~ 49.
- Song Baoxiang. 1997. The application and prospect of kaolinite in paper industry [J]. *Nonmetalliferous Ore*, 115: 13~ 19 (in Chinese).
- Wang Pu, Pan Zhaolu, Weng Lingbao, *et al.* 1984. *Systematic Mineralogy (second volume)* [M]. Beijing: Geological Press, 380~ 388 (in Chinese).
- Wu Zhiqiang, Wu Yu. 1995. The Crystal structure and property of kaolinite and its application in coating industry [J]. *China Coating*, 6: 45~ 46 (in Chinese).
- Zhang Lide, Mou Jimei. 2001. *Nano Material and Nano Structure* [M]. Beijing: Science Press, 51~ 56 (in Chinese).
- Zhang Zhikun, Cui Zuolin. 2000. *Nano Technique and Nano Material* [M]. Beijing: Nature Defense Industry Press, 33~ 38 (in Chinese).
- Zhou Guoping. 1991. The crystallinity of kaolinite and its effect on the viscosity concentration of paper coating [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 11 (3): 267~ 273 (in Chinese).

附中文参考文献

- 陈敬中. 2001. 现代晶体化学理论与方法[M]. 北京: 高等教育出版社, 595~ 596.
- 戴长禄, 钟洪祥, 潘节文, 等. 1983. 高岭土[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 3~ 4.
- 刘 岚, 罗远芳, 贾德民. 2002. 聚合物/高岭石嵌入纳米复合材料研究进展[J]. *合成橡胶工业*, 25(2): 190~ 193.
- 宋宝祥. 1997. 高岭土在造纸工业中的开发应用及前景[J]. *非金属矿*, 115: 13~ 19.
- 王 濮, 潘兆枢, 翁玲宝, 等. 1984. *系统矿物学(中册)*[M]. 北京: 地质出版社, 380~ 388.
- 吴志强, 吴 昱. 1995. 高岭土晶体的结构、性质及其在涂料工业中的应用[J]. *中国涂料*, 6: 45~ 46.
- 张立德, 牟季美. 2001. *纳米材料和纳米结构*[M]. 北京: 科学出版社, 51~ 65.
- 张志 , 崔作林. 2000. *纳米技术与纳米材料*[M]. 北京: 国防工业出版社, 33~ 81.
- 周国平. 1991. 高岭土的结晶有序度及其对纸张涂布粘浓度的影响 [J]. *矿物学报*, 11(3): 267~ 273.