

综合评述

非金属矿纳米结构特征及应用

刘曙光

(山东理工大学材料科学与工程学院, 山东 淄博 255091)

摘要: 纳米结构特征是纳米材料产生奇特性能的基础, 在天然产出的非金属矿物和岩石中, 同样广泛存在着纳米结构特征。本文阐述了部分非金属矿物和岩石的纳米结构特征, 以及利用这些纳米结构特征研制纳米矿物材料的加工制备技术与方法。

关键词: 非金属矿; 纳米结构特征; 开发应用

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6532(2002)04-0024-06

1 非金属矿纳米结构特征

1.1 纳米结构定义及研究意义

1.1.1 纳米结构定义

纳米结构是以纳米尺度的物质单元为基础按一定规律构筑或营造的一种新的体

系^[1]。这些物质单元包括零维(空间三维均在纳米尺度), 如纳米颗粒、纳米尺寸的孔洞、孔隙、原子团簇和人造超原子等; 一维(在空间有两维处在纳米尺度), 如纳米丝、纳米纤维、纳米棒、纳米管等; 二维(在三维空间有一维处在纳米尺度), 如超薄膜、多层膜、超晶格

1 董智虞, 等译. 某些金矿石难以氰化的原因及其解决途径[J]. 矿产综合利用, 1988(2).

2 A. 伏尔斯基等. 冶金过程理论—火法冶金过程(中译本)[M]. 北京: 科学出版社, 1987.

Physico-chemical Behavior of Silver during Roasting-cyanide Leaching of a Gold Ore

LIU Ming

(Chengdu Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: The constituents and morphologies of silver spherulite in cyanide leached residue of a gold ore are researched by electron microprobe (EMP) and scanning electron microscope (SEM) methods. Based on the results, the formation mechanism of silver spherulite was discussed, and the reasons for larger proportion of silver was not leached during roasting-cyanide leaching and then remained in leached residues were explained.

Key words: Gold ore; Silver; Tellurides of gold and silver; Silver spherulite; Silver sulfide

收稿日期: 2002-01-28

作者简介: 刘曙光(1956—), 男, 副教授, 山东理工大学矿物材料应用研究所所长, 主要从事功能矿物材料的教学和科研工作。

等。

1.1.2 纳米结构研究意义

纳米结构的出现,使人们对纳米材料出现的基本物理效应的认识不断深入^[1]。纳米结构可以把纳米材料的基本单元(纳米丝、纳米微粒、纳米管、纳米孔洞)等分离开来,从而使得研究单个纳米结构单元的行为、特性成为可能,也可以从实验上进一步调制纳米结构中纳米基本单元之间的距离。纳米结构出现的新性能、新规律有利于人们进一步探索新原理,也为构筑纳米材料体系的理论框架奠定了基础。

1.2 非金属矿纳米结构特征

具有纳米结构的物质和纳米尺度的物质单元的研制,过去研究报道中主要是用人工合成的方法(气相合成、水热法、沉淀法、喷雾热解法、溶胶—凝胶法等)获得。但大量实验研究表明,在许多天然产出的非金属矿物和

岩石中(或深加工矿物材料中),同样具有明显的纳米结构特征。这些纳米结构特征可以分为下列几类。

1.2.1 纳米孔径结构

非金属矿物和岩石纳米孔径结构包括纳米孔道结构和纳米孔隙结构,我国多孔非金属矿有 9 种^[2],分别为沸石、坡缕石、海泡石、硅藻土,多孔凝灰岩、轻质蛋白石、多孔硅质岩、浮石、火山渣等。具有纳米孔径结构的主要是沸石族矿物、海泡石、坡缕石矿物和硅藻土,多孔凝灰岩、轻质蛋白石的孔隙结构中局部也呈现纳米孔径结构特征。部分非金属矿物和岩石的孔径结构特征见表 1。

此外,某些粘土矿物经过深加工处理后(如交联、柱撑作用)也可形成纳米孔径结构。如膨润土经过离子交换和交联柱化过程的深加工后就可形成纳米多孔粘土^[4]。

1.2.2 纳米层间距离结构

表 1 部分非金属矿物、岩石的孔径结构特征

类 别	孔 径 /nm	孔(道)隙类型	孔道(隙)特征	比表面积 /m ² ·g ⁻¹	密 度 /g·cm ⁻³
沸石族	0.3~1.1	孔穴及一维、二维或三维的孔道体系	较为均匀固定,含沸石水	19.0~35.0 (脱水后更大)	2.1~2.5
海泡石	0.37×1.06	沿 a 轴延伸的一维孔道,微孔隙、过渡孔隙、大孔隙	为截面积孔隙,含类似沸石水	229~350	2.0~2.2
坡缕石	0.37×0.64	沿 a 轴延伸的一维孔道,微孔隙、过渡孔隙、大孔隙	为截面积孔隙,含类似沸石水	146~210	2.0~2.3
硅藻土	50~80 ^[3]	位于硅藻壳壁上的小孔	开孔,孔形状为圆形,较规则	19.16~152.9	0.29~0.64 (堆密度)
多孔凝灰岩	40 (最小孔径)		开孔,少量闭孔,柱状、圆窝状、不规则	20	0.56 (堆密度)

粘土矿物属于 1:1 型或 2:1 型层状或层链状硅酸盐矿物,其结构层由硅氧四面体片与铝(镁)氧(羟基)八面体片彼此连接组合而成。层状结构硅酸盐矿物是由结构层重复堆叠而成的,相邻结构层之间的空间称为层间域,层间域的厚度就是层间距离。层间域可以是空的(高岭石、滑石),也可以充填水分子

(埃洛石)、阳离子(云母族矿物)、水及阳离子(蒙脱石、皂石、蛭石)以及氧化物(绿泥石)等,见表 2。许多层状硅酸盐矿物经过有机阳离子和其他高分子物质处理后,层间距离明显增大。如高岭石经插层处理后,层间距离增大到 1.41nm^[5],蛭石经有机阳离子处理后层间距离从 1.43nm 增大到 1.97nm^[6]。钠基膨

润土层间距离为 1.375nm,有机膨润土层间距离则为 2.039nm^[7]。

表 2 层状硅酸盐矿物结构特征

层型	矿物	层间距离/nm	层间物	比表面积/m ² ·g ⁻¹
1:1	高岭石	0.715	无或仅有水	15
	埃洛石	1.0	无或仅有水	
	蒙脱石	0.96~2.1	水化可交换阳离子	800
2:1	绿泥石	1.43	氢氧化物	15
	蛭石	1.43	水化可交换阳离子	750
	叶腊石	0.93	无	
	滑石	0.94	无	
	云母	1.0	非水化阳离子	

1.2.3 纳米网孔状结构

天然鳞片状石墨其层面间距离是 0.335nm,经过 4 阶插层处理后,层间距离可达 1.8nm 以上^[3],再经过高温膨化处理形成蠕虫状石墨,为网孔状结构,其孔径直径为 10~100nm^[8]。

1.2.4 纳米纤维、纳米丝、纳米棒状结构

温石棉单根纤维直径为 11.4~56nm,纤维水镁石单根直径最细为 86nm^[9]。坡缕石为典型的天然纳米质矿物,其单晶一般为细小的棒状、针状,单体直径<10~60nm^[10]。

1.2.5 纳米颗粒结构

条纹长石、月光石、日光石等,其晶体间隔为 20nm^[8]。硅质煤矸石具有纳米颗粒结构和纳米层状结构,即碳质和硅质在纳米尺度上高度分散、交织、均匀混合,尺度在 20~80nm 之间^[11]。层状粘土矿物在高度剥离分散成晶层时,呈现纳米颗粒结构特征,微晶白云母中的云母晶片也呈纳米颗粒结构特征。

2 非金属矿纳米结构的表征及应用

2.1 非金属矿纳米结构的研究与表征

纳米结构的研究与表征包含两个方面,一是纳米尺度物质单元的测定与表征,二是这些纳米尺度物质单元排列和运动方式的研

究与表征。

纳米尺度物质单元的主要测定方法有:透射电镜观察法,这是一种颗粒度观察测定的绝对方法,具有直观性和可靠性;X 射线衍射线宽法,这是测定颗粒晶粒度的最好方法。当颗粒为单晶时,该法测得的是颗粒度,当颗粒为多晶时,该法测得的是组成单个颗粒的单个晶粒的平均晶粒度;比表面积法,该法是通过测定粉体的比表面积 S_w ,由公式 $d = 6 / \rho S_w$ 计算出纳米粒子直径 d (式中, ρ 为粉体的密度, S_w 为粉体的比表面积);激光衍射散射法,该法可以测定出粒子群的粒径分布;X 射线小角散射法;拉曼散射法,该法可测量纳米晶晶粒的平均粒径。新的测定方法有扫描隧道显微镜 (STM)、近场光学显微镜和光子扫描隧道显微镜测定等。矿物纳米层间距离可用 X 射线衍射法测定其 d_{001} 值而获得(单位构造层厚度减去其结构层厚度),纳米孔径可用专用的测孔仪测定。

纳米尺寸物质的形状、表面和界面的微观结构、表面的化学成分、缺陷及稳定性等可通过扫描电镜、透射电镜、红外光谱、官能团的化学测定、X 射线光电子能谱和高分辨电镜的观察而进行表征。也有研究者提出了颗粒表面形貌的智能分形表征技术,即用分形维数 (FD) 来描述粒子的表面形貌^[12]。

2.2 非金属矿纳米结构的开发应用

非金属矿纳米结构的开发利用就是应用纳米科学技术开发研制纳米矿物材料。

2.2.1 纳米科技和纳米材料

纳米科技是在纳米尺度 (1~100nm) 上研究物质 (包括原子、分子的操纵) 的特性和相互作用,以及利用这些特性的多学科交叉的科学技术。纳米科技主要包括:纳米物理学、纳米化学、纳米材料学、纳米生物学、纳米电子学、纳米加工学和纳米力学^[1]。

纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围或由它们作为基本单元构成的材料。

2.2.2 纳米矿物材料

纳米矿物材料是指利用天然矿物(主要是非金属矿物)和岩石的纳米结构特征或深加工后所呈现的纳米结构特征(纳米颗粒、纳米尺寸孔洞、纳米层间距离、纳米管、纳米棒、纳米纤维、纳米网状结构等),通过特定的加工制备技术,将其与其他原材料组装、复合而制成的具有特殊物理、化学性能的新材料^[13]。纳米矿物材料大多为复合材料。

纳米材料研究与发展大体可分为三个阶段^[1]:第一阶段(1990 年以前)主要是在实验室探索用各种手段制备材料的纳米颗粒粉体,合成块体(包括薄膜),研究评估表征的方法,探索纳米材料不同于常规材料的物殊性能。第二阶段(1990 年至 1994 年)人们关注的热点是如何利用纳米物质已挖掘出来的奇特性能,设计纳米复合材料。通常采用纳米微粒与纳米微粒复合,纳米微粒与常规块体复合及发展复合纳米薄膜。这一阶段纳米复合材料的合成及物性探索是纳米材料研究的主导方向。第三阶段中(从 1994 年到现在),纳米组装体系、人工组装合成的纳米结构的材料成为研究热点。它的基本内涵是以纳米颗粒以及它们组成的纳米丝、管为基本单元在一维、二维和三维空间组装排列成具有纳米结构的体系,如介孔组装体系、纳米阵列体系等。同样,在这一阶段中,纳米矿物材料研究特别是聚合物—层状粘土矿物纳米复合材料的研制也取得了重要的进展^[13]。

2.2.3 纳米矿物材料研制机理

纳米矿物材料研制的基本原理就是利用天然矿物(主要是非金属矿物)的纳米结构特征(或经过深加工进一步优化处理后所获得的纳米结构特征),为镶嵌、组装、合成纳米复合材料提供一个空间载体(主—客体包接或进行化学反应的主体场所),或将天然矿物的纳米尺寸物质分散到其他材料中,从而形成性能独特的纳米矿物材料,这类材料大多为复合材料。

2.2.4 纳米矿物材料加工制备技术与方法

有关纳米矿物材料加工制备技术不少学者已开展了大量的实验研究工作,这些加工制备技术与方法主要有:

(1)单体插入、原位聚合^[14]

可先将高聚物单体和层状粘土矿物分别溶解到某一溶剂中,充分溶解(分散)后再混合在一起,搅拌一定时间,使单体进入粘土矿物层间,然后在合适的条件下使高聚物单体聚合。中科院化学所对尼龙 6(PA6)/膨润土体系进行了研究,并首创了“一步法”复合方法。即将膨润土层间阳离子交换、单体插入层间及单体原位聚合在同一稳定胶体分散体系中一步完成。因为小分子的高聚物单体比高聚物大分子小得多,较容易插入蒙脱石矿物晶层之间。不同单体插入后的聚合,根据需要既能形成线形聚合,又能形成网状聚合,使得复合材料的性能范围更为宽广。

(2)高聚物溶液直接插入法^[14]

该方法是将高聚物大分子溶液和层状无机物一起加入某一溶液,搅拌使其分散在溶液中,并实现高聚物的层间插入。这种方法的最大好处是简化了复合过程,制得的材料性能更加稳定。PEO/膨润土和 PEM/膨润土复合体系即用这种方法制得。

(3)高聚物熔融直接插入法^[14]

该方法是先将层状无机物与高聚物混合,再将混合物加热到软化点以上,实现高聚物插入层状无机物的层间。该方法不需要任何其他介质,不污染环境,适用面广。已经实现的有 PEO/膨润土、PS/膨润土等。

在上述方法中,由于膨润土中蒙脱石矿物是亲水性的,不利于有机高分子单体的插入,需要有插层剂的帮助,故膨润土经过有机阳离子处理后再进行聚合物插层处理效果最好。

(4)纳米尺寸物质(纳米矿物填料)填充聚合法

将纳米尺寸物质(纳米粒子、纳米晶层、

纳米纤维、纳米棒)溶于有机单体、本体树脂溶液、熔融树脂中,经共混形成稳定的胶体分散物质,最后在适当的条件(如引发聚合、冷却等)下成型而形成纳米矿物复合材料。

填充改性是提高聚合物性能的主要手段之一,通过添加纳米无机填料(纳米矿物填料),可大大提高聚合物基复合材料的刚性、强度、韧性及其他许多性能。

纳米矿物填料应用到聚合物基复合材料中,所遇到的一个重要问题是如何使纳米矿物填料均匀发散到聚合物基体材料中,这就要求对纳米矿物填料进行改性。纳米级填料表面改性方法有表面活性剂法、偶联剂法、水溶性高分子改性、表面沉积法等,在改性中要特别注意纳米材料自身的表面性质(表面原子数量多、表面能高、化学活性高等)不被减弱或丧失。所以,对纳米矿物填料进行表面改性时,只能使用增加纳米粒子表面活性基团的改性剂而不能使用传统的改性剂。此外,也需要研制出适合纳米材料改性的专用设备。

(5) 纳米孔复合新材料的合成

纳米孔复合新材料在纳米材料研究领域中日益受到重视。前已述及了天然非金属矿的纳米孔径结构,利用这些孔径结构特性,把具有不同功能特性的纳米颗粒组装到其孔洞之中,就会出现奇特的物理、化学特性。这些特性既不同于纳米孔固体的基体材料,也不同于被组装的纳米颗粒而是出现了一种独特的性能,从而形成纳米孔复合新材料。

沸石矿物是一种具有纳米孔径结构的物质,它是由一系列不同的规则通道和孔洞组成,其空间可容纳金属和非金属纳米颗粒,可形成单尺寸和同样形状粒子的三维的稳定的周期阵列。由于粒子间交互作用,合成后的纳米矿物材料的物理性能既不同于单个的粒子也不同于沸石矿物。

制备沸石纳米孔复合新材料的方法一是离子交换法,二是化合物吸附法。人工合成

纳米孔复合新材料报道已屡见不鲜,但天然矿物纳米孔复合新材料合成方法的报道却不多见(主要是以沸石和其他矿物为载体的无机抗菌材料)。和纳米材料表面改性一样,这也是纳米矿物材料加工制备技术难点之一。

3 纳米矿物材料的主要类型及性能

3.1 纳米矿物材料的主要类型

目前国内外已开发出的纳米矿物材料产品有:尼龙 6(PA6)/膨润土、PI/膨润土、PP/膨润土、PEO/膨润土、PEM/膨润土、PS/膨润土、坡缕石抗菌材料、硅藻土抗菌材料、沸石抗菌材料、蒙脱石抗菌材料、石墨新材料、石棉保温材料、纳米多孔粘土材料等。

3.2 纳米矿物材料的性能

纳米矿物材料具有优良的物理性能和化学性能,这是一般矿物材料所无法比拟的。如聚合物/粘土矿物纳米复合材料具有独特的分子结构特征和表现协同效应,既表现出粘土矿物优良的强度、尺寸稳定性和热稳定性,又具有聚合物的断裂性能、可加工性和介电性能。在尼龙 6/膨润土复合体系中,当膨润土含量仅为 4.2%(体积)时,其拉伸强度已比纯尼龙 6 提高约 50%,模量提高 1 倍,热变形温度提高 90 度,且透明度提高,吸水率明显降低,热膨胀减少。尼龙 6/膨润土嵌入纳米复合材料已实现工业化生产,用于汽车发动机零部件如皮带罩中。

此外,丙烯腈嵌入层状硅酸盐矿物中,高温下聚丙烯腈经烧蚀可转化为碳纤维,从而可得到分子水平分散的碳纤维增韧陶瓷^[15]。PEO/粘土矿物纳米复合材料的形成阻碍了聚合物的三维结晶,既提高了电解质的导电性,又有着良好的热稳定性,能在更宽的范围内保持良好的离子导电,是一种很有前途的电极材料^[16]。

4 结束语

非金属矿纳米结构特征的研究与表征、纳米矿物材料形成机理、纳米矿物材料加工制备技术与合成方法等是一个涉及多学科且又十分复杂的问题,需要矿物学家、化学化工专家、材料学家们的共同研究和探索。

纳米矿物材料是高技术新材料,其开发研究不仅在理论上具有重要的学术价值,且应用前景十分广阔。非金属矿纳米结构的研究与表征在开发天然物质结构潜力上发挥着独特的作用,对新材料的设计也有着十分重要的指导意义,今后应在非金属矿纳米结构与表征的新方法、纳米矿物材料加工制备技术(特别是纳米矿物填料的分散与改性技术)、纳米矿物复合材料的合成技术与方法、纳米矿物材料生产专用设备的研制及生产新工艺设计上走出新路。

参考文献:

1 张立德. 纳米材料[M]. 北京:化学工业出版社, 2000.

2 木士春,汪灵. 多孔非金属矿类型划分及其应用[J]. 非金属矿, 2000, 23(5): 43~46.

3 荣葵一,宋秀敏. 非金属矿物与岩石材料工艺学[M]. 武汉:武汉工业大学出版社, 1996.

4 戴劲草,肖子,叶玲,等. 纳米多孔粘土材料[J]. 非金属矿, 1998(4): 1~2.

5 沈忠悦,叶瑛,等. 高岭石的夹层化合物及剥片作用[J]. 非金属矿, 2000(6).

6 吴平霄. HDTMA 改性蛭石的结构特征研究[J]. 地质前缘, 2001(2): 321~322.

7 武克忠,张建玲,刘晓地. 贮热用膨润土复合材料研究[J]. 非金属矿, 2000(1): 24~25.

8 刘伯元,黄锐,赵安赤. 非金属纳米材料[J]. 中国粉体技术, 2001, 专辑.

9 潘兆鲁,万朴. 应用矿物学[M]. 武汉:武汉工业大学出版社, 1993.

10 胡发社,罗淑湘,杨飞华,等. 新型无机抗菌剂载体—天然纳米坡缕石显微表面结构研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2001, 23(5): 12~14.

11 牟国栋,马茜生,施倪承. 煤矸石的纳米结构研究及用其烧制结晶釉的实验[J]. 矿物岩石, 2000(1): 95~98.

12 张立德. 超微粉体制备与应用技术[M]. 北京:中国石化出版社, 2001.

13 刘曙光. 纳米矿物材料研究进展[J]. 中国粉体技术, 2001, 专辑.

14 王立新,袁金凤,任丽,等. 聚合物基纳米复合材料的进展[J]. 塑料工业, 2000, 28(6): 1~3.

15 孙家寿. 交联粘土纳米复合材料的研究进展[J]. 矿产保护与利用, 1999(4): 20~22.

16 曾清华,王栋知,王淀佐. 聚合物—层状粘土矿物纳米复合材料的合成与表征[J]. 粉体技术, 1998, 4(1): 34~37.

Nanostructure Character of Non-metallic Minerals and Its Application

LIU Shu-guang

(Shandong University of Science and Technology, Zibo, Shandong, China)

Abstract: Nanostructure character is the basis that nano-materials possess the excellent properties. Furthermore, in the naturally occurred nonmetallic minerals and rocks the nanostructure character is widely existed as well. In this paper, the nanostructure character of some non-metallic minerals and rocks will be expounded and the processing techniques and preparation methods of materials by the use of nanostructure character will be described.

Key words: Non-metallic minerals; Nanostructure; Character; Development and application