

铝硅酸盐纳米矿物水铝英石和伊毛缟石的结构与调控

杜培鑫^{1,2}, 袁鹏^{1,2*}, 刘冬^{1,2}, 王顺^{1,2}, 邓亮亮¹

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所/中国科学院 矿物学与成矿学重点实验室/广东省矿物物理与材料研究开发
重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

根据“纳米矿物”的经典定义(Hochella等, 2008), 铝硅酸盐水铝英石和伊毛缟石均属于典型的纳米矿物。水铝英石($1-2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5-6\text{H}_2\text{O}$)由氧化硅、氧化铝和水分子组成, 为具单壁纳米球形态的非晶质(短程有序)含水矿物, 其外径约3.5~5.0 nm, 球壁厚约0.7 nm。伊毛缟石($\text{Al}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_4$)为具单壁纳米管形态的似晶质(仅在一个方向上长程有序)含水矿物, 其内径约1.0 nm, 外径约2.0~2.7 nm, 管长约几百纳米。由于水铝英石和伊毛缟石化学成分相似, 且均具有伊毛缟石局域结构(imogolite local structure, ImoLS, 即似三水铝石片一侧的羟基被孤立原硅酸基团取代导致其卷曲形成的片段), 二者可视为具有ImoLS的纳米矿物多型。

水铝英石和伊毛缟石广泛产出在与火山活动有关的土壤等各种地质环境中(Yuan等, 2016), 一般认为是由氧化硅和氧化铝溶胶共沉淀并在特定条件下晶化形成。由于具有独特的结构、大比表面积和高反应活性, 这些纳米矿物不但可作为稀缺的矿物材料, 在资源利用等领域具有广阔的应用前景; 而且在地球物质循环过程中呈现出异于大粒径矿物的特殊界面反应性(袁鹏等, 2018), 对研究地质作用微观机制具有重要意义。然而, 长期以来, 由于研究手段难以满足纳米矿物结构和表面基团性质的研究要求, 对水铝英石和伊毛缟石的认知还有待深入。

本研究以这两种典型纳米矿物为研究对象, 针对其理化性质(物相结构、微观形貌和孔性)、合成方法及机理、形成生长机制、热处理条件下的结构演化和结构调控等问题开展了探索。取得以下几点认识:

1) 伊毛缟石的形成过程可划分为五阶段, 其初期易发生球/管转化。伊毛缟石在溶胶-凝胶体系下的形成过程可划分为五阶段, 即“水解生成无定形前体”、“开放型ImoLS形成”、“闭合型ImoLS形成”、“闭合型ImoLS主导”、和“闭合型ImoLS继续生长至反应结束”(Du等, 2017)。其反应初期易发生球状开放型ImoLS(即原水铝英石)向管状开放型ImoLS(即原伊毛缟石)的转化, 该转化制约着终产物中水铝英石和伊毛缟石的比例。这在一定程度上解释了二者在自然界广泛共生的现象。

2) 水铝英石热相变行为存在一定特殊性。水铝英石于100 °C左右热处理基本脱失吸附水, 而伊毛缟石由于纳米管对其内部水分子扩散的限制效应需要在250到300 °C真空处理才脱失。水铝英石开始脱失结构羟基(ImoLS随之破坏)的温度(约100 °C)比伊毛缟石和其他粘土矿物均低得多。水铝英石的纳米空心球状形貌(结构)在500到600 °C仍可部分保持。经约1000 °C热处理时, 与埃洛石同条件下生成 γ -氧化铝(及无定形二氧化硅)(Yuan等, 2012)不同, 水铝英石转化生成莫来石(及少量无定形二氧化硅)(Du等, 2018)。

3) 水铝英石内表面可进行有机基团“原位”修饰。通过一步合成法可将甲基直接引入水铝英石的内表面, 制得一种新型有机-无机纳米空心球矿物复合物。该复合物具有更加疏水的内表面、更有序的结构和更大的比表面积。值得一提的是, 随着水铝英石内表面的原硅酸基团及其聚合物被 Si-CH_3 取代, 其 ^{27}Al NMR图谱中的 Al^{IV} 共振峰消失, 说明水铝英石结构中广泛存在的 Al^{IV} 主要通过离子置换(Al 取代 Si)形式存在于水铝英石内表面的聚合硅中。

基金项目: 国家自然科学基金项目(批准号: 41472045; 41672042)

作者简介: 杜培鑫, 男, 1990年生, 博士研究生, 纳米矿物的结构和表-界面作用方向. E-mail: dupeixin@gig.ac.cn

* 通讯作者, E-mail: yuanpeng@gig.ac.cn