

第四讲 硅酸盐晶体结构

主讲：张骞

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

1

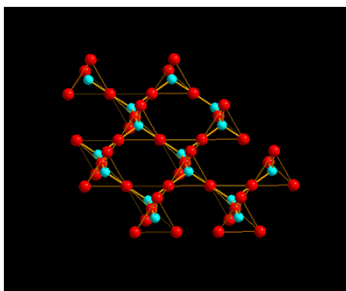
硅酸盐晶体结构特点

- 结构中 Si^{4+} 离子位于 O^{2-} 离子形成的四面体中心，构成硅酸盐晶体的基本结构单元 $[\text{SiO}_4]$ 四面体， $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键是一条夹角不等的折线，一般在 145° 左右
- $[\text{SiO}_4]$ 四面体的每个顶点，即 O^{2-} 离子最多只能为两个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体所共用。
- 两个相邻的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体之间只能共顶而不能共棱或共面连接。
- $[\text{SiO}_4]$ 四面体中心的 Si^{4+} 离子可以部分的被 Al^{3+} 所取代，取代后结构本身并不发生大的变化，即所谓同晶取代，但晶体的性质却可以发生很大的变化。这为材料的改性提供了可能。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

2

硅酸盐晶体结构特点



材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

3

硅酸盐晶体的组成表示方法

- 氧化物法：把构成硅酸盐晶体的所有氧化物按照一定的比例和顺序全部写出来，按照价态大小排序，一价氧化物、二价氧化物，三价氧化物，四价氧化物，最后是 SiO_2 。如钾长石的化学式表示： $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$
- 无机络盐表示法：把构成硅酸盐晶体的所有离子按照一定的比例和顺序全部写出来，再把相关的络阴离子用 $[\]$ 括起来，先是1价、2价金属离子，其次是 Al^{3+} 和 Si^{4+} ，最后是 O^{2-} 或 OH^- 。如钾长石为 $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ 。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

4

硅酸盐晶体结构类型与Si/O比的关系

结构类型	$[\text{SiO}_4]^{4-}$ 共用 O^{2-} 离子数	形状	络阴离子	Si/O比	实例
岛状	0	四面体	$[\text{SiO}_4]^{4-}$	1:4	镁橄榄石 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ 镁铝石榴石 $\text{Al}_2\text{Mg}_3[\text{SiO}_4]_3$
组群状	1	双四面体	$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$	2:7	硅钙石 $\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$
	2	三节环	$[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$	1:3	蓝锥石 $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$
		四节环	$[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$	1:3	斧石 $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{Fe,Mn})\text{BO}_3[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{OH})_2$
		六节环	$[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$	1:3	绿宝石 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$
链状	2	单链	$[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$	1:3	透辉石 $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$
	2, 3	双链	$[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$	4:11	透闪石 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$
层状	3	平面层	$[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$	4:10	滑石 $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$
架状	4	骨架	$[\text{SiO}_2]$	1:2	石英 SiO_2
			$[\text{AlSi}_3\text{O}_8]^{-}$		钾长石 $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$
			$[\text{AlSiO}_4]^{-}$		方钠石 $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]4/3\text{H}_2\text{O}$

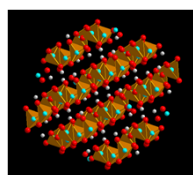
岛状结构

- $[\text{SiO}_4]$ 四面体以孤岛状存在，各顶点之间并不互相连接，每个 O^{2-} 一侧与1个 Si^{4+} 连接，另一侧与其它金属离子相配位使电价平衡，结构中Si/O比例为1:4。
- 岛状硅酸盐晶体主要有锆英石 $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ 、镁橄榄石 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ 、蓝晶石 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ 、莫来石 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 以及水泥熟料中的 Ca_2SiO_4 和 Ca_3SiO_5 等。

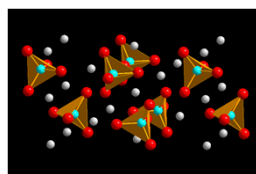
材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

6

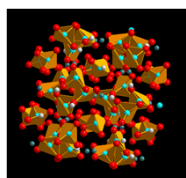
岛状结构



锆英石结构 $Zr[SiO_4]$



镁橄榄石结构 $Mg_2[SiO_4]$



镁铝石榴石结构 $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$

7

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

结构中的同晶取代

- 镁橄榄石中的 Mg^{2+} 可以被 Fe^{2+} 以任意比例取代，形成橄榄石 $(Fe_xMg_{1-x})SiO_4$ 固溶体。如果全部被 Ca^{2+} 取代，则形成 $\gamma-Ca_2SiO_4$ 。与 $\beta-Ca_2SiO_4$ 相比，其中 Ca^{2+} 有 8 和 6 两种配位。由于配位不规则，化学性质活泼，能与水发生水化反应，而由于配位规则，在水中几乎是惰性的。

8

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

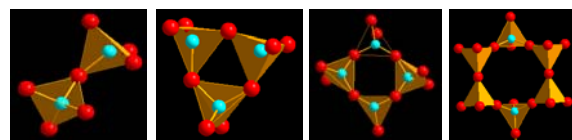
结构与性能的关系

- 结构中每个 O^{2-} 离子同时和 1 个 $[SiO_4]$ 和 3 个 $[MgO_6]$ 相连接，因此 O^{2-} 离子的电价是饱和的，晶体结构稳定。由于 $Mg-O$ 键和 $Si-O$ 键都比较强，所以镁橄榄石表现出较高的硬度，熔点达到 $1890^\circ C$ ，是镁质耐火材料的主要成分。由于结构中各个方向上键力分布比较均匀，所以，橄榄石结构没有明显的解理，破碎后呈粒状。

9

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

组群状结构



$[Si_2O_7]^{6-}$
双四面体

$[Si_3O_9]^{6-}$
三节环

$[Si_4O_{12}]^{8-}$
四节环

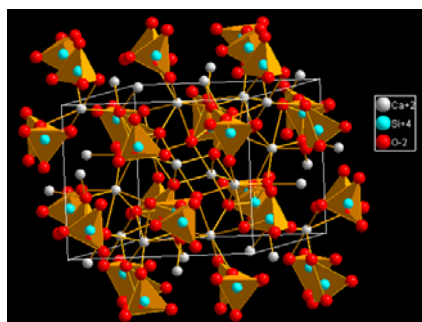
$[Si_6O_{18}]^{12-}$
六节环

组群状结构中的 Si/O 比为 2:7 或 1:3，其中硅钙石 $Ca_3[Si_2O_7]$ ，铝方柱石 $Ca_2Al[AlSiO_7]$ 和镁方柱石 $Ca_2Mg[Si_2O_7]$ 等具有双四面体结构，蓝锥矿 $BaTi[Si_3O_9]$ 具有三节环结构。绿宝石 $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$ 具有六节环结构。

10

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

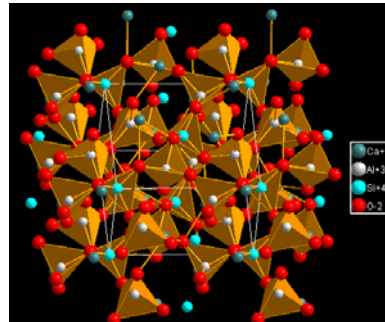
硅钙石 $Ca_3[Si_2O_7]$



11

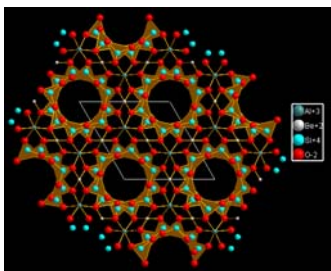
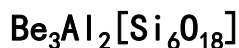
材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

$Ca_2Al[AlSiO_7]$



12

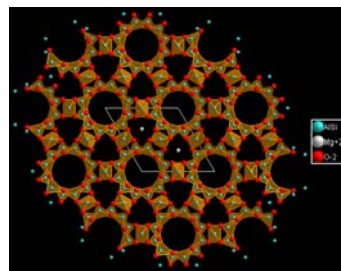
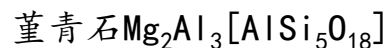
材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering



绿宝石结构的六节环内没有其它离子存在，使晶体结构中存在大的环形空腔。当有电价低、半径小的离子（如 Na^+ ）存在时，在直流电场中，晶体会表现出显著的离子电导，在交流电场中会有较大的介电损耗；当晶体受热时，质点热振动的振幅增大，大的空腔使得晶体不会有明显的膨胀，因而表现出较小的膨胀系数。结晶学方面，绿宝石的晶体呈现六方或复六方柱晶型。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

13

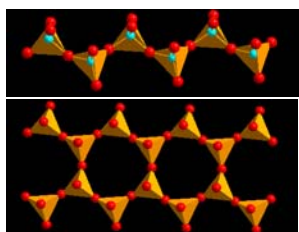


堇青石 $\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$ 与绿宝石结构相同，但六节环中有一个 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代，同时，环外的正离子由 (Be_3Al_2) 变为 (Mg_2Al_3) ，使得电价得以平衡。此时，正离子在环形空腔迁移阻力增大，所以介电性质较绿宝石有所改善，堇青石陶瓷热学性能良好，但不宜作无线电陶瓷，其高频损耗大。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

14

链状结构



单链结构

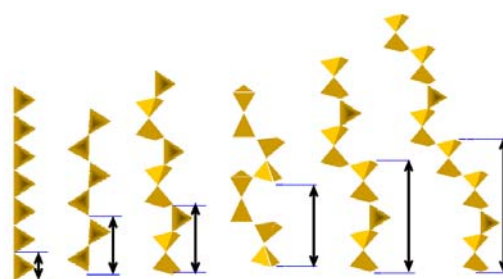
双链结构

硅氧四面体通过共用的氧离子相连接，形成向一维方向无限延伸的链，依照硅氧四面体共用顶点数目的不同，分为单链和双链两类。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

15

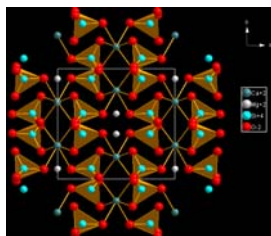
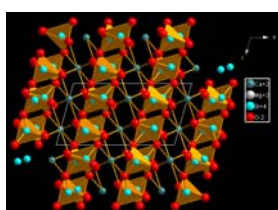
单链结构



单链结构类型

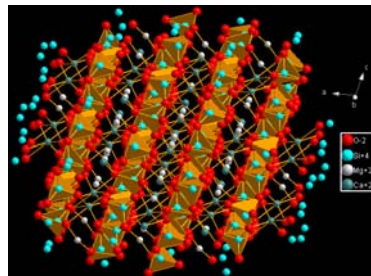
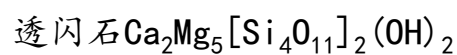
材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

16



材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

17



材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

18

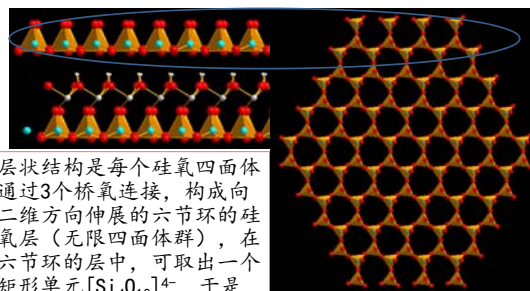
结构与性质的关系

- **介电性质**：从离子堆积及结合状态来看，辉石类晶体比绿宝石类晶体要紧密，因此，顽火辉石、锂辉石 $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 等都具有良好的电绝缘性能，是高频无线电陶瓷和微晶玻璃的主要晶相。但当结构中存在变价正离子时，则晶体又会呈现显著的电子电导。
- **解理性与结晶习性**：具有链状结构的硅酸盐矿物中，由于链内的 Si-O 键要比链间的 M-O 键强得多，所以，这些矿物很容易沿链间结合较弱处劈裂，成为柱状或纤维状小块。

19

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

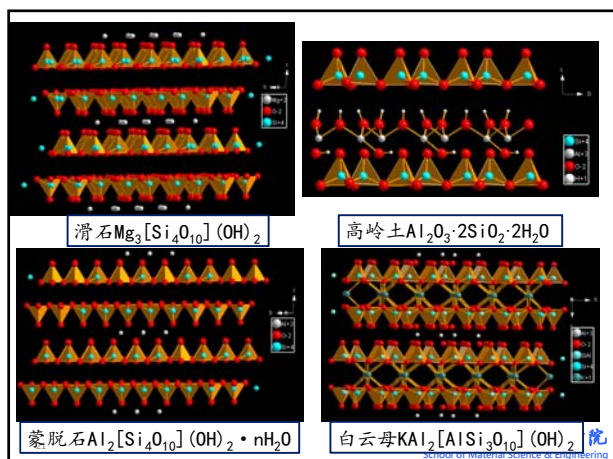
层状结构



层状结构是每个硅氧四面体通过3个桥氧连接，构成向二维方向伸展的六节环的硅氧层（无限四面体群），在六节环的层中，可取出一个矩形单元 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ ，于是硅氧层的化学式可写为 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_n^{4n-}$ 。

20

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering



材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

硅酸盐结构特性

- **离子取代现象**：在硅酸盐结构中，常常会出现 Al^{3+} 取代 Si^{4+} 的现象，但这种取代是有限的。其他离子，如 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等离子也存在各种离子取代现象。并由此会带来性能上的差异。

如：白云母中位于水铝石层的2个 Al^{3+} 被3个 Mg^{2+} 取代时，形成金云母，用 F^- 取代 OH^- ，则得到人工合成的氟金云母，用 $(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+})$ 代替 Al^{3+} ，可形成黑云母，用 $(\text{Li}^+, \text{Fe}^{2+})$ 取代1个 Al^{3+} ，可得到锂铁云母，用2个 Li^+ 取代1个 Al^{3+} ，同时 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代，可得到锂云母。 K^+ 被 Na^+ 取代，可得到钠云母等。

22

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

架状结构

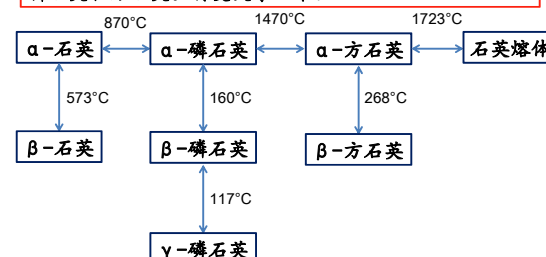
- 架状结构中硅氧四面体的每个顶点均为桥氧，硅氧四面体之间以共顶方式连接，形成三维“骨架”结构。结构的重复单元为 $[\text{SiO}_2]$ ，作为骨架的硅氧结构单元的化学式为 $[\text{SiO}_2]_n^0$ ，其中 Si/O 为1:2
- 当硅氧骨架中的 Si 被 Al 取代时，结构单元的化学式可以写成 $[\text{AlSiO}_4]$ 或 $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ ，其中 $(\text{Al}+\text{Si}) : \text{O}$ 仍为1:2，此时，由于结构中有剩余负电荷，一些电价低、半径大的正离子（如 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 等）会进入结构中，典型的架状结构有石英族晶体（ SiO_2 ），以及一些铝硅酸盐矿物，如霞石 $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ 、长石 $(\text{Na}, \text{K})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ 、方沸石 $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

23

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

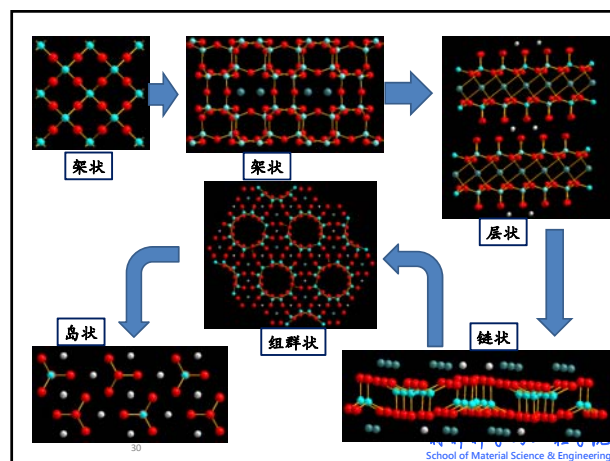
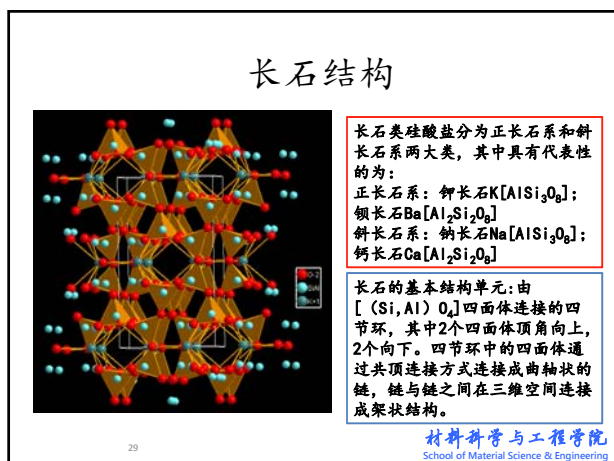
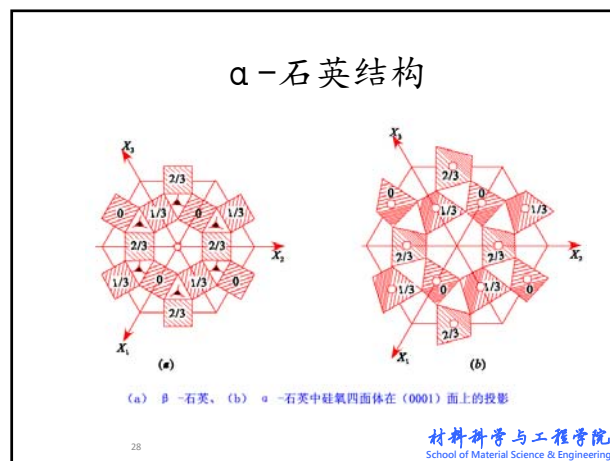
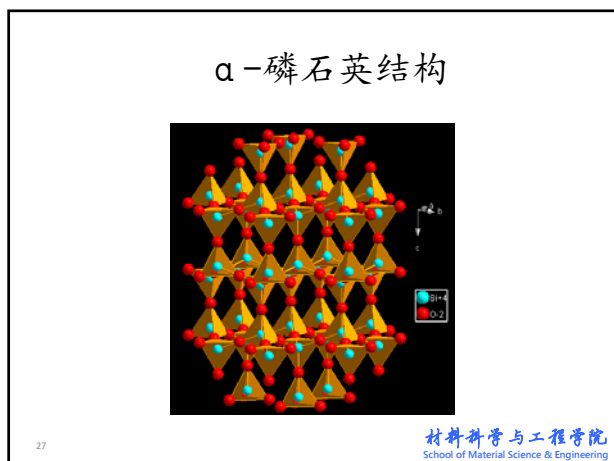
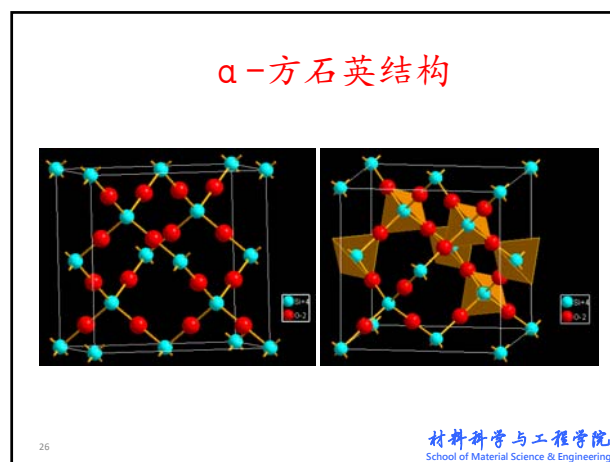
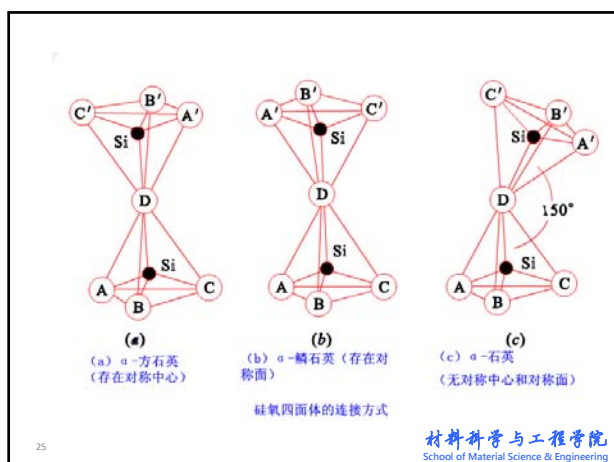
石英族晶体结构

SiO_2 晶体具有多种变体，常压下可分三个系列：石英、磷石英和方石英。转变关系如下：



24

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering



作业

- P92:
 - 2. 26
 - 2. 27
 - 2. 28
 - 2. 30

31

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

谢谢大家！

32

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering