

无机材料基础

李志成

中南大学
材料科学与工程学院
材料化学研究所

第 3 章 无机材料晶体结构

本章学习要求：

- ① **了解**：晶体的结构与描述方式(晶体结构几何描述)[主要在《晶体学基础》课程中学习]；了解典型材料的结构特征。
- ② **理解和掌握**：晶体结构中的多面体(四面体和八面体)选取、多面体间隙及其含义。
- ③ 利用“多面体”的特点**了解**无机非金属材料的结构，达到初步分析能力。



1 无机非金属的晶体结构

1.1 概述

通常把材料分为金属材料、无机非金属材料和高分子材料三大类。

传统地，无机材料主要指陶瓷、玻璃、水泥和耐火材料。无论从制造原料、还是其物相组成，这些材料均为含有二氧化硅的化合物，所以又称为硅酸盐材料。

为了适应空间、红外、激光、能源和电子等新技术的需要，人们在传统硅酸盐材料的基础上，用无机非金属物质为原料，经高温处理制得大量新型无机材料，如人工单晶、特种玻璃、功能陶瓷、复合材料及特种涂层等，为新技术的发展提供了关键性的无机材料。



1 无机非金属的晶体结构

1.1 概述

陶瓷是一种多晶态无机材料，是粉末烧结体，一般由结晶相、玻璃相和气相(气孔)交织而成。

从微观结构来看，陶瓷材料可以看作是各种形状的晶粒(颗粒状、针状、片状、纤维状等)及晶界、气孔、包裹物等组合而成的集合体。

陶瓷可以是只含一种结晶相的单晶相多晶体，也可以是含有多种晶相的多晶相多晶体。



1 无机非金属的晶体结构

1.1 概述

陶瓷中的主晶相

陶瓷中的玻璃相

陶瓷中的气相

- 陶瓷中主晶相主要有硅酸盐、氧化物和非氧化物三种。
- 主晶相的性能往往能表征材料的基本特性，而且习惯上也用主晶相来命名陶瓷。
- 例如，以刚玉($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)为主晶相的陶瓷叫做刚玉瓷。由于刚玉是一种结构紧密、键强很大的晶体，因此刚玉瓷具有强度高、耐高温、抗腐蚀等优异性能。



1 无机非金属的晶体结构

1.1 概述

陶瓷中的主晶相

陶瓷中的玻璃相

陶瓷中的气相

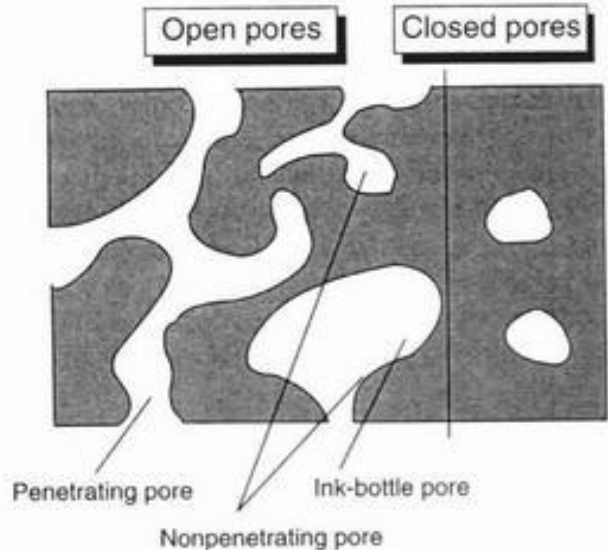
玻璃相是一种非晶态低熔物，在陶瓷材料中有一定的地位。其数量随不同陶瓷而异，在固相烧结的瓷料中几乎不含玻璃相，在有液相参加烧结的陶瓷中则可能存在较多的玻璃相。

其主要作用是：

- 在瓷坯中起黏结作用，即把分散的结晶相黏结在一起；
- 降低烧成温度；
- 抑制晶体长大，阻止多晶转变；
- 填充气孔空隙，促使坯体致密化。

1 无机非金属的晶体结构

1.1 概述



陶瓷中的气相

- 一般陶瓷材料均不可避免地含有一定数量的气相（气孔），通常的残留气孔量为5~10%（体积百分率），气孔含量在各种陶瓷材料中差别很大，它可以在0~99%之间变化。
- 气孔分为开口气孔和闭口气孔，在坯料烧成前大部分是开口气孔，在烧成过程中开口气孔消失或转变为闭口气孔，气孔率下降。

1 无机非金属的晶体结构

1.2 离子晶体结构

陶瓷材料的晶相大多属于离子晶体，而离子晶体是由正负离子通过离子键、按一定方式堆积起来的。

离子间的结合力和结合能、离子半径、离子的堆积以及离子晶体的结构规则等是描述、理解、熟悉离子晶体结构的基本知识。

在此主要介绍离子半径、配位数和离子的堆积。



1 无机非金属的晶体结构

1.2 离子晶体结构

(一) 离子半径

在陶瓷材料研究中，离子半径是一个很重要的参数。在研究材料的晶相结构、固溶体的类型、掺杂改性机理以及由此而引起的晶格畸变和缺陷特征等微观结构问题上，都会涉及离子的大小问题。

正、负离子的电子组态与惰性气体原子的组态相同，在不考虑相互间的极化作用时，它们的外层电子形成闭合的壳层，电子云的分布是球面对称的。因此可以把离子看作是带电的圆球。

必须注意，离子半径的大小并非绝对的，同一离子随着价态和配位数的变化而变化。



1 无机非金属的晶体结构

1.2 离子晶体结构

(一) 离子半径

部分离子半径值

Z^+ <u>Cation</u>	4 ⁺	6	8 ⁺	12 ⁺	Z^+ <u>Cation</u>	4 ⁺	6	8 ⁺	12 ⁺	Z^+ <u>Cation</u>	4 ⁺	6	8	12 ⁺
	r/pm					r/pm					r/pm			
Li ⁺	59	74			Pb ²⁺	94	118	129	149	Si ⁴⁺	26	40		
Na ⁺		102	116							Ge ⁴⁺	40	54		
K ⁺		138	151	160	B ³⁺	12				Sn ⁴⁺		69		
Rb ⁺		149	160	173	Al ³⁺	39	53			Pb ⁴⁺		78	94	
Cs ⁺		170	182	188	Ga ³⁺	47	62							
					In ³⁺		79	92		Ti ⁴⁺		60		
Ag ⁺		115	130		Tl ³⁺		88	100		Zr ⁴⁺		72	84	
Tl ⁺		150	160	176						Hf ⁴⁺		71	83	
					Sc ³⁺		73	87		Th ⁴⁺		100	106	
Be ²⁺	27				Y ³⁺		90	101		U ⁴⁺		97	100	
Mg ²⁺	58	72			La ³⁺		106	118	132					
Ca ²⁺		100	112	135						P ⁵⁺	17	35		
Sr ²⁺		116	125	144	Cr ³⁺		61			As ⁵⁺	34	50		
Ba ²⁺		136	142	160	Mn ³⁺ LS		58			Sb ⁵⁺		61		

1 无机非金属的晶体结构

1.2 离子晶体结构

(一) 离子半径

部分离子半径值

Z^+ <u>Cation</u>	4 ⁺	6	8 ⁺	12 ⁺	Z^+ <u>Cation</u>	4 ⁺	6	8 ⁺	12 ⁺	Z^+ <u>Cation</u>	4 ⁺	6	8	12 ⁺
	r/pm					r/pm					r/pm			
Zn^{2+}	60	75			Mn^{3+} HS		65			Bi^{5+}		74		
Cd^{2+}	80	95	107	131	Fe^{3+} LS		55			V^{5+}	36	54		
					Fe^{3+} HS	49	65			Nb^{5+}	32	64		
Mn^{2+} LS		67			Co^{3+} LS		53			Ta^{5+}		64	69	
Mn^{2+} HS		82			Co^{3+} HS		61							
Fe^{2+} LS		61								S^{6+}	12			
Fe^{2+} HS	63	78			Bi^{3+}		102	111						
Co^{2+} LS		57								Cr^{6+}	30	52		
Co^{2+} HS		74			Pu^{3+}		100			Mo^{6+}	42	60		
Ni^{2+}		70								W^{6+}	41	58		
Cu^{2+}		73								U^{6+}	48	75		

1 无机非金属的晶体结构

1.2 离子晶体结构

(一) 离子半径

部分离子半径值

Z^+ <i>Anion</i>	2 ⁺	4	6 ⁺	⁺	Z^+ <i>Anion</i>	2 ⁺	4	6	⁺
	<i>r/pm</i>					<i>r/pm</i>			
F ⁻	128	131	133 ⁺	⁺	O ²⁻	135	138	140	
<u>Cl</u> ⁻	⁺	181 [†]	⁺	⁺	S ²⁻	⁺	184 [†]		
Br ⁻	⁺	196 [†]	⁺	⁺	⁺	⁺			
I ⁻	⁺	220 [†]	⁺	⁺	⁺	⁺			
⁺	⁺	⁺	⁺	⁺	⁺	⁺	⁺	⁺	⁺



1 无机非金属的晶体结构

1.2 离子晶体结构

(一) 离子半径

离子半径大小的一般规律：

- [1] 在原子序数相近时，阴离子尺寸比阳离子大；
- [2] 同一周期的阳离子，如 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} ，价数越大离子半径越小；
- [3] 同一周期的阴离子，价数越大离子半径越大，如 O^{2-} 与 F^- ；
- [4] 变价元素离子，如 Mn^{2+} 、 Mn^{4+} 、 Mn^{7+} ，价数越大，离子半径越小；
- [5] 同价离子原子序数越大，离子尺寸越大。

但镧系元素与镧系元素例外。

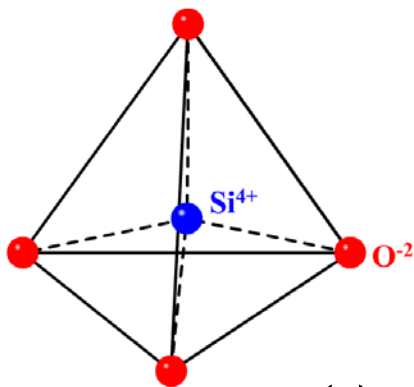


1 无机非金属的晶体结构

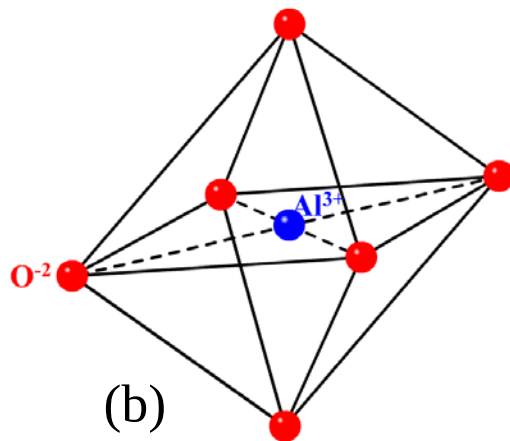
1.2 离子晶体结构

(二) 配位数

- 在离子晶体中，配位数是指最邻近的**异号离子数**。
- 在描述离子晶体结构时，也常常用配位多面体。配位多面体就是晶体中最邻近的配位原子所组成的多面体。
- 在陶瓷中，最常见的多面体有四面体和八面体。如**硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 和铝氧八面体 $[\text{AlO}_6]$** 。



(a)



(b)

四面体和八面体结构



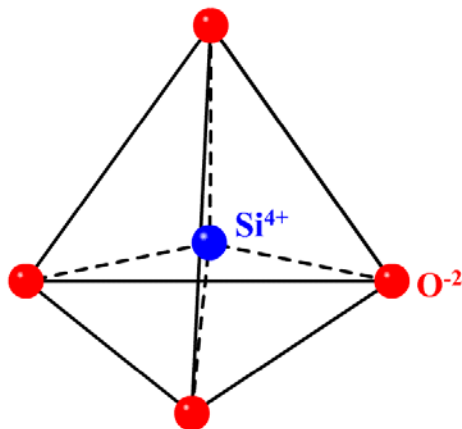
1 无机非金属的晶体结构

1.2 离子晶体结构

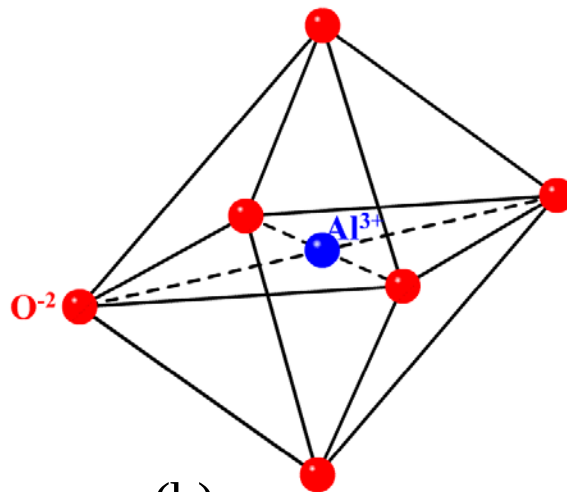
(二) 配位数

在硅氧四面体中，硅离子 Si^{4+} 处于氧离子 O^{2-} 形成的四面体中心，其配位数为4

在铝氧八面体中，铝离子处于由六个氧离子所形成的八面体中心，其配位数为6。



(a)



(b)

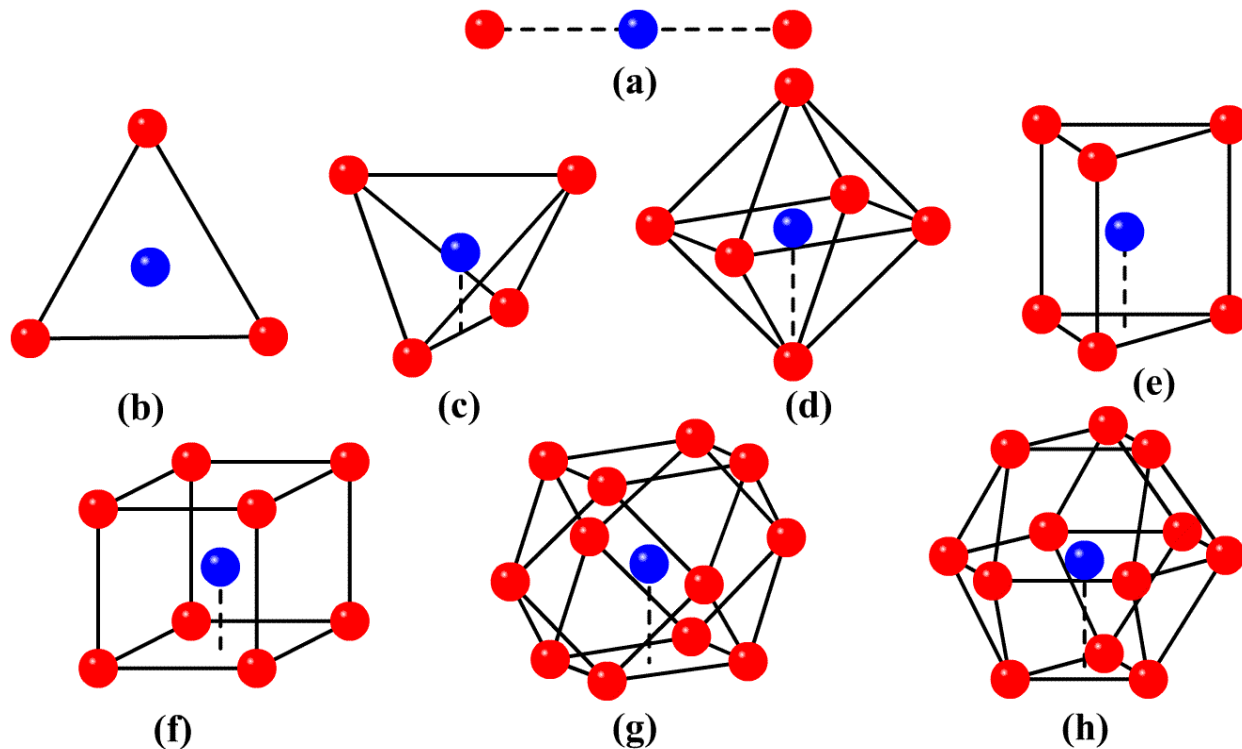
四面体和八面体结构

1 无机非金属的晶体结构

1.2 离子晶体结构

(三) 离子晶体的堆积

负离子配位多面体含义：离子晶体结构中，与某一个正离子成配位关系而邻接的各个负离子中心连线所构成的多面体。各种可能的负离子配位多面体如图所示。



1 无机非金属的晶体结构

1.2 离子晶体结构

(三) 离子晶体的堆积

在离子晶体中，正负离子是怎样堆积成离子晶格的？

由于正离子半径一般较小，负离子半径较大，所以离子晶体可以看成是由负离子堆积成的骨架，正离子则按其自身的大小，居留于相应的负离子空隙(负离子多面体)中。

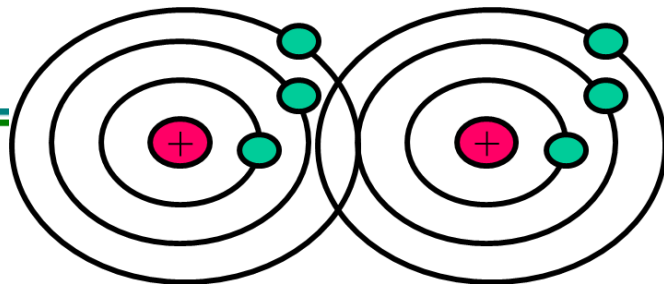
负离子好象等径圆球一样，其堆积方式主要有立方最密堆积(面心立方堆积)、六方最密堆积、体心立方密堆积和四面体堆积等。

例如CsCl结构可以看作是Cl⁻的体心立方密堆积，而Cs⁺就居留在立方体空隙中。



1 无机非金属的晶体结构

1.2 离子晶体结构



(三) 离子晶体的堆积

在实际晶体中，由于负离子往往只近似作最密堆积，有时甚至根本不成最密堆积，同时离子间还存在着**极化**，因而负离子配位多面体大多不是正多面体，而是有着某种程度的畸变。

极化的理解：在离子紧密堆积时，带电荷的离子所产生的电场，对另一离子的电子云会产生作用，使离子的大小和形状发生变化。

离子极化的结果：使离子间的距离缩短，减少配位数。而且可以使晶体结构类型发生变化(例如出现三方柱形的六配位情况)，质点间化学键的性质变化。



1 无机非金属的晶体结构

1.2 离子晶体结构

(四) 离子晶体的结构规则

关于离子晶体结构的规律，可以总结出几条规则，即**鲍林(Pauling)规则**。

鲍林第一规则：

即**负离子配位多面体规则**认为，离子化合物中“在正离子的周围，形成一个负离子配位多面体，正负离子之间的距离取决于离子的半径之和，正离子的配位数则决定了正负离子半径之比，而与离子的价数无关”。



1 无机非金属的晶体结构

1.2 离子晶体结构

(四) 离子晶体的结构规则

鲍林第一规则

对于简单的离子晶体，其结构通常都用离子在晶胞中的位置和配位情况来描述。

对于复杂的离子晶体就难于采用这种方法。

在描述和理解离子晶体的结构时，运用第一规则，将其结构视为由负离子配位多面体按一定方式连接而成，正离子则处于负离子多面体的中央。



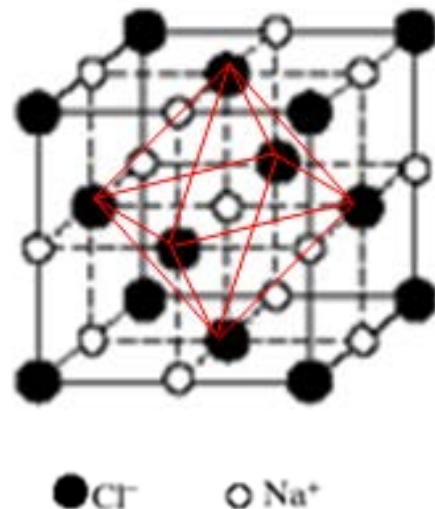
1 无机非金属的晶体结构

1.2 离子晶体结构

(四) 离子晶体的结构规则

鲍林第一规则

例如 NaCl 的结构，可以看作是 Cl^- 的立方最密堆积，即视为由 Cl^- 的配位多面体——氯八面体连接成的， Na^+ 占据全部氯八面体中央。人们常把钠氯八面体记作 $[\text{NaCl}_6]$ ，这样，NaCl 的晶格就是由钠氯八面体 $[\text{NaCl}_6]$ 按一定方式连接成的。



由此看来，配位多面体才是离子晶体的真正的结构基元。



1 无机非金属的晶体结构

1.2 离子晶体结构

(四) 离子晶体的结构规则

鲍林第二规则

电价规则，“在一个稳定的离子化合物结构中，每一个负离子的电价等于或近乎等于相邻正离子分配给它的静电键强度的总和”，即

$$Z_- = \sum_i S_i = \sum_i \left(\frac{Z_+}{n} \right)_i$$

式中 Z_- 为负离子的电价， Z_+ 为正离子的电荷数(电价)， n 为正离子的配位数， S 为正离子到每一个配位负离子的静电键强度。



1 无机非金属的晶体结构

1.2 离子晶体结构

(四) 离子晶体的结构规则

鲍林第二规则

由电价规则可知，在一个离子晶体中，一个负离子必定被一定数量的负离子配位多面体所共有。

电价规则适用于一切离子晶体，在许多情况下也适用于兼具离子性和共价性的晶体结构。

电价规则可以帮助我们推测负离子多面体之间的连接方式，有助于对复杂离子晶体的结构进行分析(后续硅酸盐晶体分析中可以有体现)。



1 无机非金属的晶体结构

1.2 离子晶体结构

(四) 离子晶体的结构规则

鲍林第三规则

关于负离子多面体共用顶点、棱和面的规则：

“在一配位的结构中，配位多面体共用棱，特别是共用面的存在会降低这个结构的稳定性，尤其是电价高、配位数低的离子，这个效应更显著。”

因为多面体中心的正离子间的距离随着它们之间公共顶点数的增多而减小并导致静电斥力的增加，结构稳定性降低。



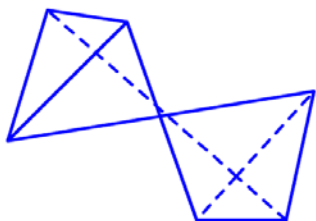
1 无机非金属的晶体结构

1.2 离子晶体结构

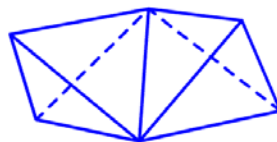
(四) 离子晶体的结构规则

鲍林第三规则

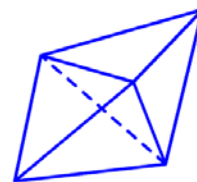
四面体



共顶点

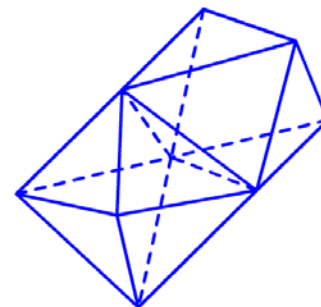
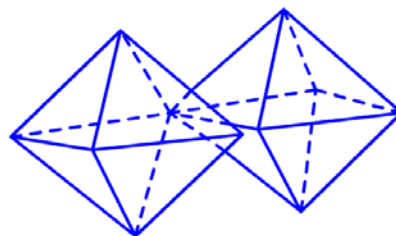
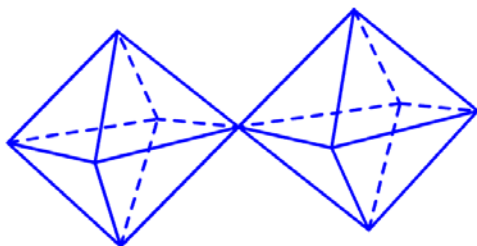


共棱边



共面

八面体



多面体共用顶点、棱或面时，多面体中心距离的变化



1 无机非金属的晶体结构

1.2 离子晶体结构

(四) 离子晶体的结构规则

鲍林第三规则

例如：两个四面体中心间的距离，在共用一个顶点时设为 l ，则共用棱和共用面时，分别等于 $0.58l$ 和 $0.33l$ ；
在八面体的情况下，分别为 $1l$ 、 $0.71l$ 和 $0.58l$ 。

这种距离的显著缩短，必然导致正离子间库仑斥力的激增，使结构稳定性大大降低。



1 无机非金属的晶体结构

1.2 离子晶体结构

(四) 离子晶体的结构规则

鲍林第四规则

“在含有一种以上正离子的晶体中，电价高、配位数小的那些正离子特别倾向于共角连接”。

因为一对正离子之间的互斥力按电价数的平方成正比增加。配位多面体中的正离子之间的距离随配位数的降低而减小。



1 无机非金属的晶体结构

1.2 离子晶体结构

(四) 离子晶体的结构规则

鲍林第五规则

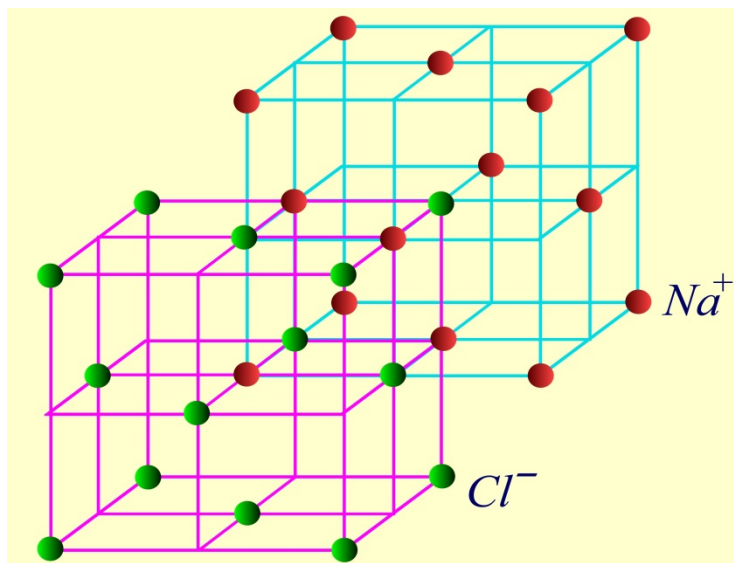
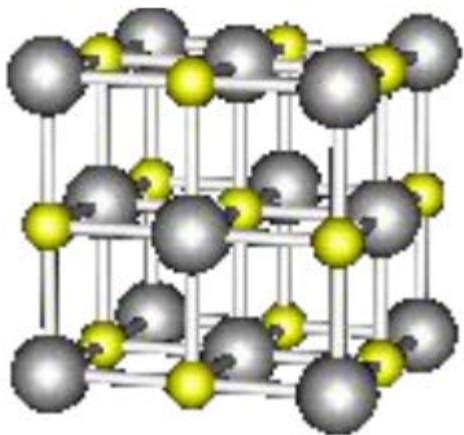
“在同一晶体中，本质上不同组成的构造单元的数目趋向于最少数目。”称为**节约规则**。

因为不同尺寸的离子和多面体很难有效地堆积成均一的结构。



1 无机非金属的晶体结构

1.3 离子晶体结构举例



XCH001_009_01

氯化钠结构

面心立方格子， Na^+ 、 Cl^- 各一套；

Na^+ 离子位于面心格子的格点位置上， Cl^- 离子位于另一套立方面心格子的格点位置上，二个格子相距 $1/2$ 晶棱距离交迭在一起组成NaCl结构。

具有NaCl结构的化合物特别多，如CaO、CoO、MgO、NiO、TiC、VC、TiN、VN、LiF等。具有这种结构的化合物，多数具有熔点高、稳定性好等特性。



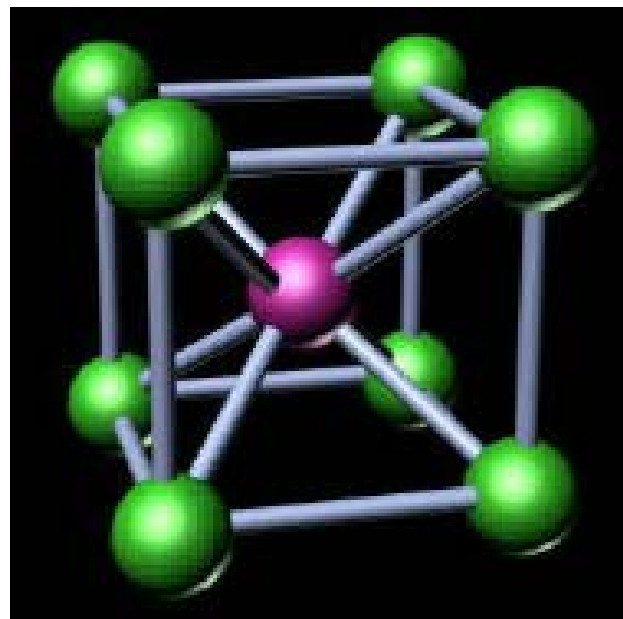
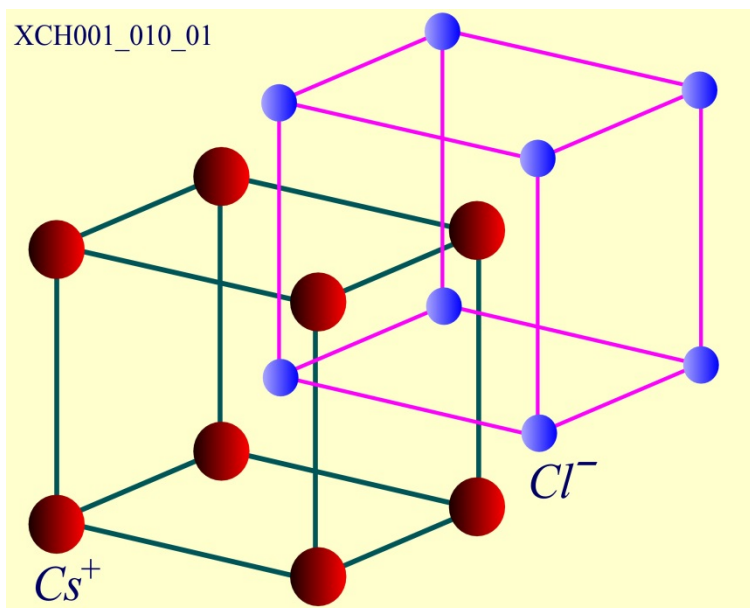
1 无机非金属的晶体结构

1.3 离子晶体结构举例

氯化铯结构

CsCl结构：由两个简单立方子晶格彼此沿立方体空间对角线位移 $1/2$ 的长度套构而成。

具有这种结构的化合物还有CsBr、CdI等。



1 无机非金属的晶体结构

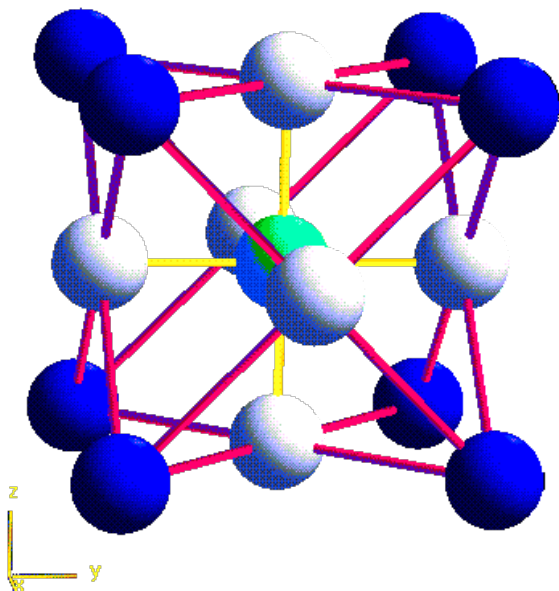
1.3 离子晶体结构举例

钙钛矿结构

钙钛矿结构：钛酸钙(CaTiO_3)结构

由Ca、Ti、O各自组成的简立方结构子晶格套构而成。

注：许多钙钛矿晶体并非立方晶系



一些具有钙钛矿结构的晶体

钛酸钡 (BaTiO_3)

锆酸铅 (PbZrO_3)

铌酸锂 (LiNbO_3)

钽酸锂 (LiTaO_3)

镓酸镧 (LaGaO_3)



1 无机非金属的晶体结构

1.3 离子晶体结构举例

钙钛矿结构

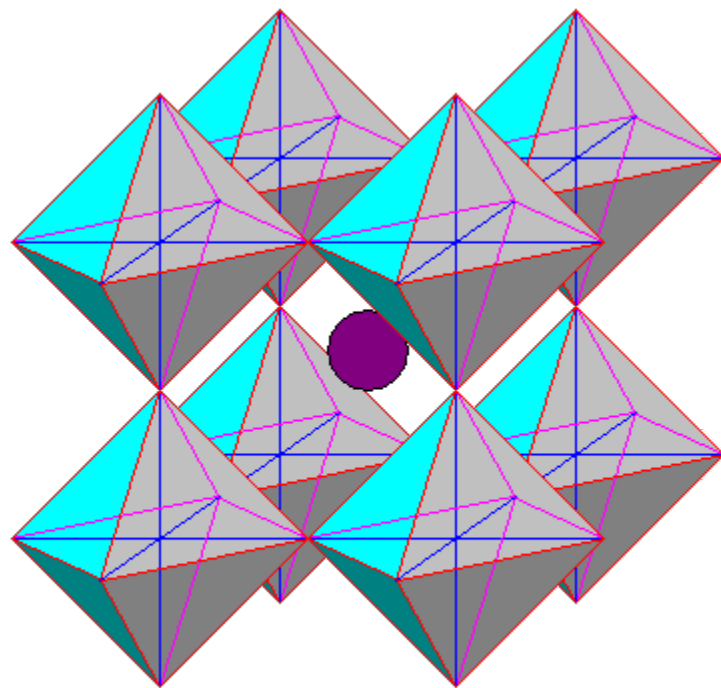
钙钛矿型的化学式可写为 ABO_3

A代表三价、二价或一价的金属；
B代表三价、四价或五价的金属；
[BO₆]称为氧八面体基团，是钙钛矿型晶体结构的特点；

A、B离子价态规律：

A离子价数+B离子价数=6

A、B晶格位置可以分别是一种离子，也可以是多种离子混合构成（保持平均价态规律），
一般B离子的离子半径比A的小。



Perovskite CaTiO₃

以氧八面体表述的钙钛矿晶体



1 无机非金属的晶体结构

1.3 离子晶体结构举例

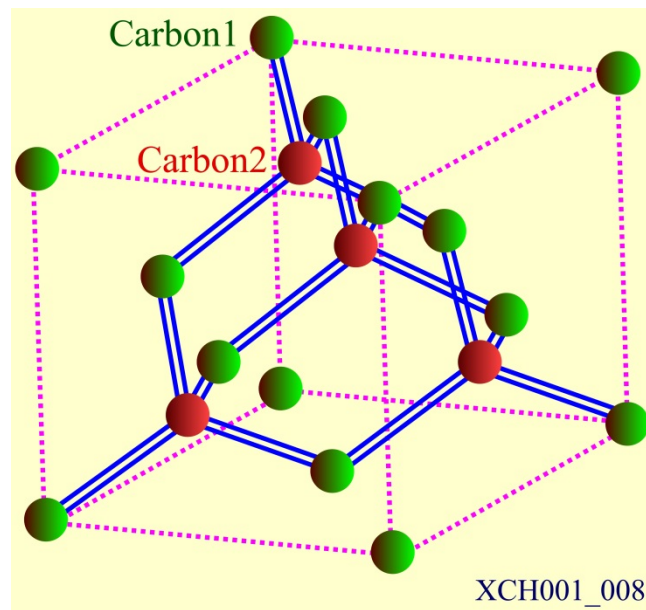
金刚石晶体结构

碳原子构成的一个面心立方原胞内还有四个原子，分别位于四个空间对角线的 $1/4$ 处。

一个碳原子和其它四个碳原子构成一个正四面体

金刚石结构的半导体晶体

Ge、Si等



1 无机非金属的晶体结构

1.3 离子晶体结构举例

闪锌矿结构

立方系的硫化锌——具有金刚石类似的结构

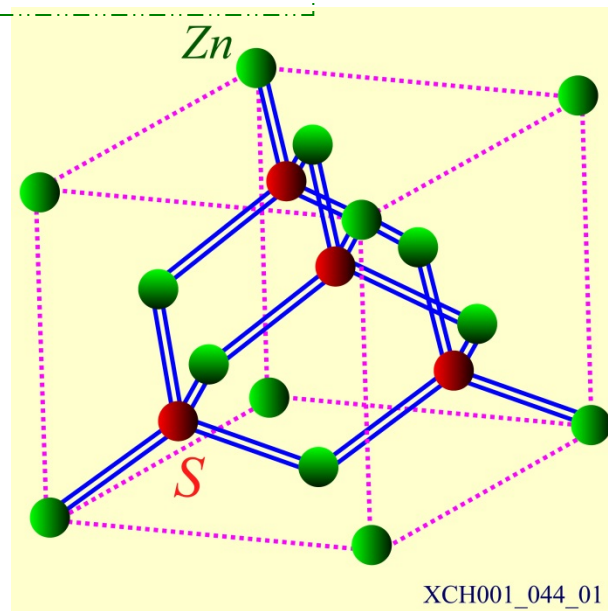
立方面心格子，S、Zn各一套，二套立方面心格子沿对用线位移迭在一起。它们的坐标是：

Zn^{2+} 坐标为：

$$000, 00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$$

S^{2-} 坐标为：

$$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$$



XCH001_044_01



1 无机非金属的晶体结构

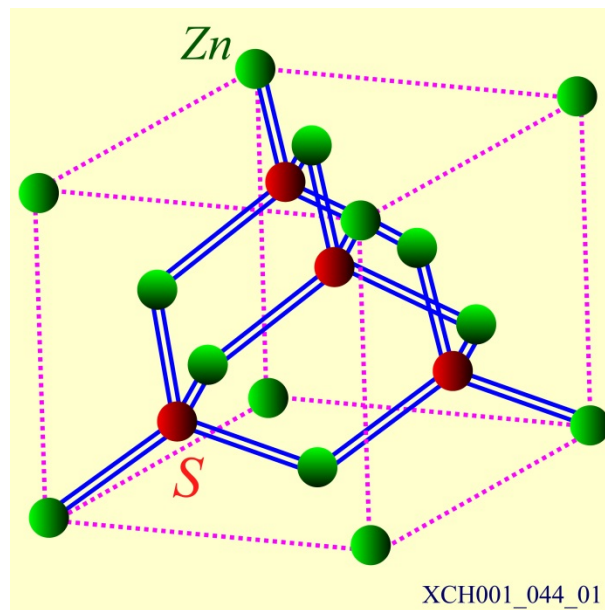
1.3 离子晶体结构举例

闪锌矿结构

在这种结构中，每个原子有4个相邻的异类原子，它也可看作是由两种原子各自的面心立方点阵穿插而成，但一点阵的顶角原子位于另一点阵的($\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$)处。

超硬材料立方氮化硼、半导体 GaAs (InSb、InP)、高温结构陶瓷 β -SiC都属于闪锌矿结构。

具有这种结构的化合物还有 ZnS、CuCl、AgI、ZnSe、等。



1 无机非金属的晶体结构

1.3 离子晶体结构举例

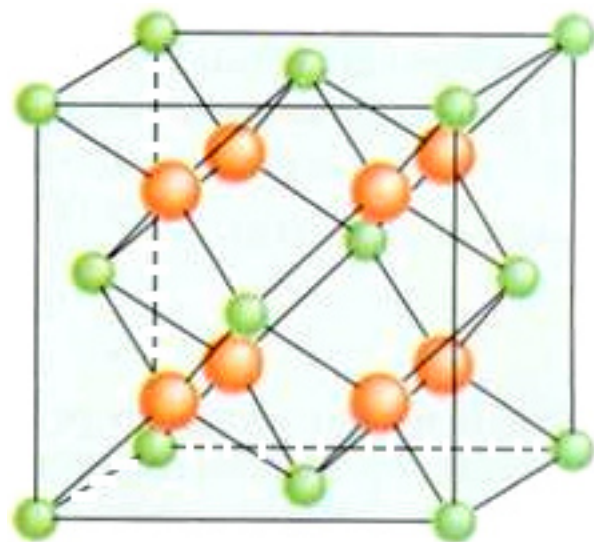
萤石结构

萤石(CaF_2)属立方晶系，面心立方点阵，相当于面心立方格子 Ca^{2+} 一套、 F^- 两套。

其结构如图所示：钙正离子位于立方晶胞的顶角和面心，形成面心立方结构；而氟负离子填充在全部的(8个)四面体间隙中。

四个 Ca^{2+} 坐标为： $000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$;

八个 F^{2-} 坐标为： $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$
 $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$



5 无机非金属的晶体结构

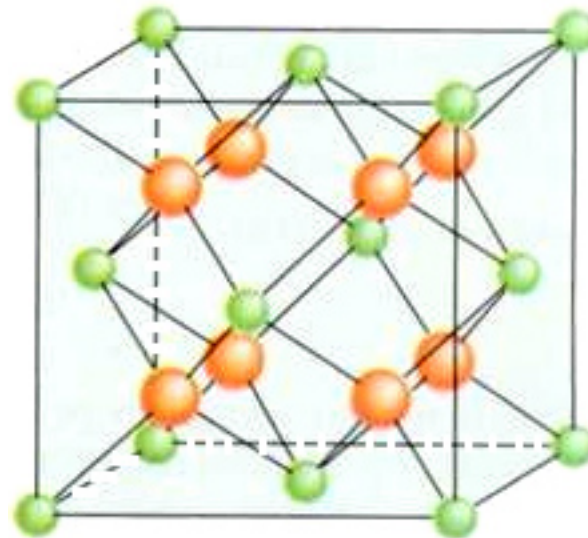
1.3 离子晶体结构举例

萤石结构

由于 F^- 离子半径很大，因而 Ca^{2+} 离子之间不可能相互接触。

属于萤石型结构的化合物有 ThO_2 、 UO_2 、 CeO_2 、 BaF_2 等。这些化合物的正离子半径都较大。

萤石的熔点低，是陶瓷材料中的助熔剂， UO_2 是陶瓷核燃料。

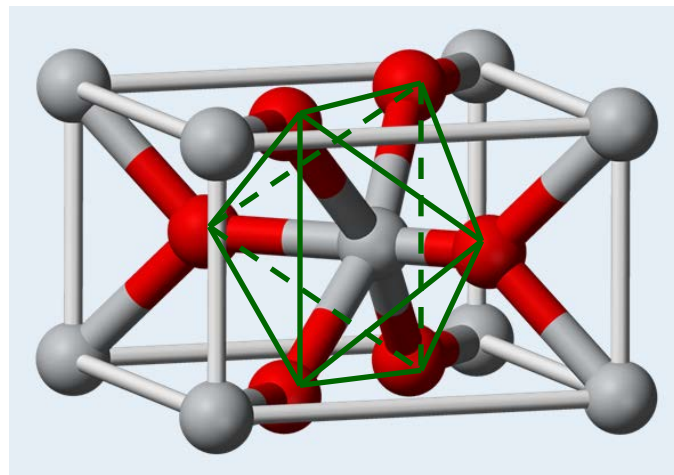


1 无机非金属的晶体结构

1.3 离子晶体结构举例

金红石结构

- 金红石是 TiO_2 的稳定型结构(异构体之一, TiO_2 还有板钛矿和锐钛矿结构)。金红石属四方晶系。
- 单位晶胞中8个顶角和中心为阳离子, 这些阳离子的位置正好处在由阴离子构成的稍有变形的八面体中心, 构成八面体的4个阴离子与中心距离较近, 其余2个距离较远。

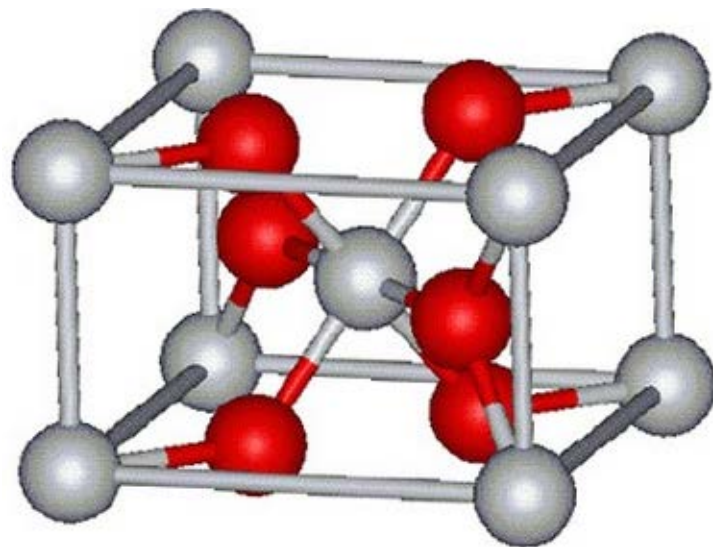


1 无机非金属的晶体结构

1.3 离子晶体结构举例

金红石结构

- 阳离子的价数是阴离子的2倍，所以阳阴离子的配位数为6:3。
- 这种结构的化合物还有 SnO_2 、 CrO_2 、 VO_2 、 MnO_2 、 GeO_2 、 PbO_2 及一些二价金属的氟化物如 FeF_2 、 ZnF_2 、 MgF_2 等。

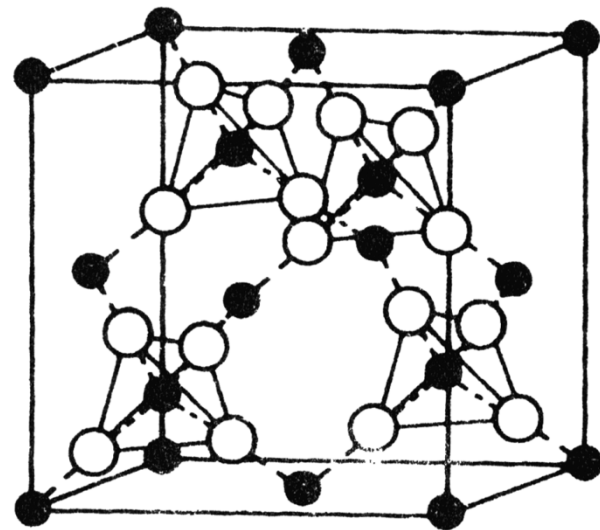


1 无机非金属的晶体结构

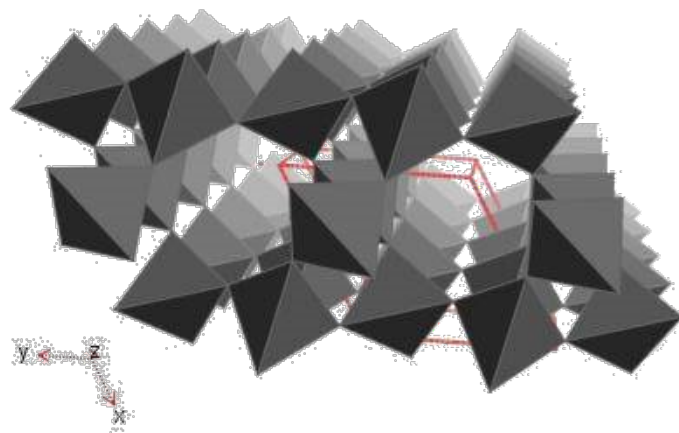
1.3 离子晶体结构举例

β -方石英结构

- β -方石英为 SiO_2 异构体的一种，在 $1470\sim 1723^\circ\text{C}$ 的高温区域稳定。
- 立方晶系，4:2配位。
- 一个Si与四个O结合形成 $[\text{SiO}_4]$ 四面体，多个四面体之间相互共用顶点并重复堆积而形成。
- 与球填充模型相比，这种结构中的氧离子排列是很疏松的。
- SiO_2 虽有很多种异构体，但其它的结构都可看成是由 β -方石英的变形而得(见后硅酸盐结构)。



silicon(IV) oxide



1 无机非金属的晶体结构

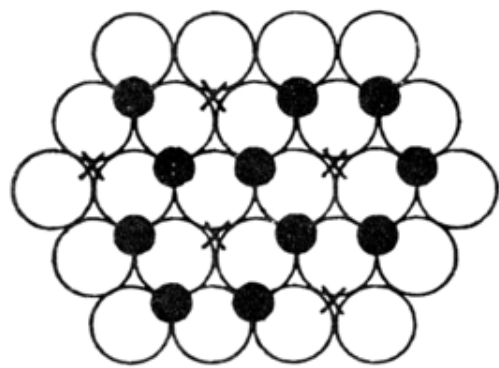
1.3 离子晶体结构举例

刚玉型结构

刚玉为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体，为三方晶系，单位晶胞较大，且结构较复杂。

首先以原子层的排列结构和各层间的堆积顺序来说明，如图：

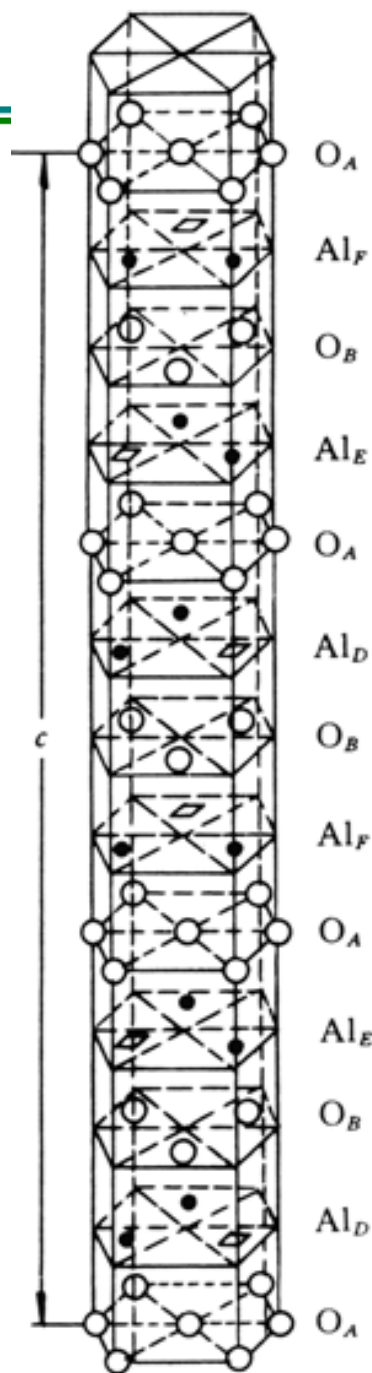
其中 O^{2-} 的排列大体上为HCP结构，其中八面体间隙位置的 $2/3$ 被 Al^{3+} 有规律地占据，空位均匀分布，这样六层构成一个完整周期，多个周期堆积起来形成刚玉结构。



●: 阳离子; ○: 阴离子 ×: 空位

刚玉结构中的
离子排列

○ — O^{2-} 离子
● — Al^{3+} 离子
◇ — 空位

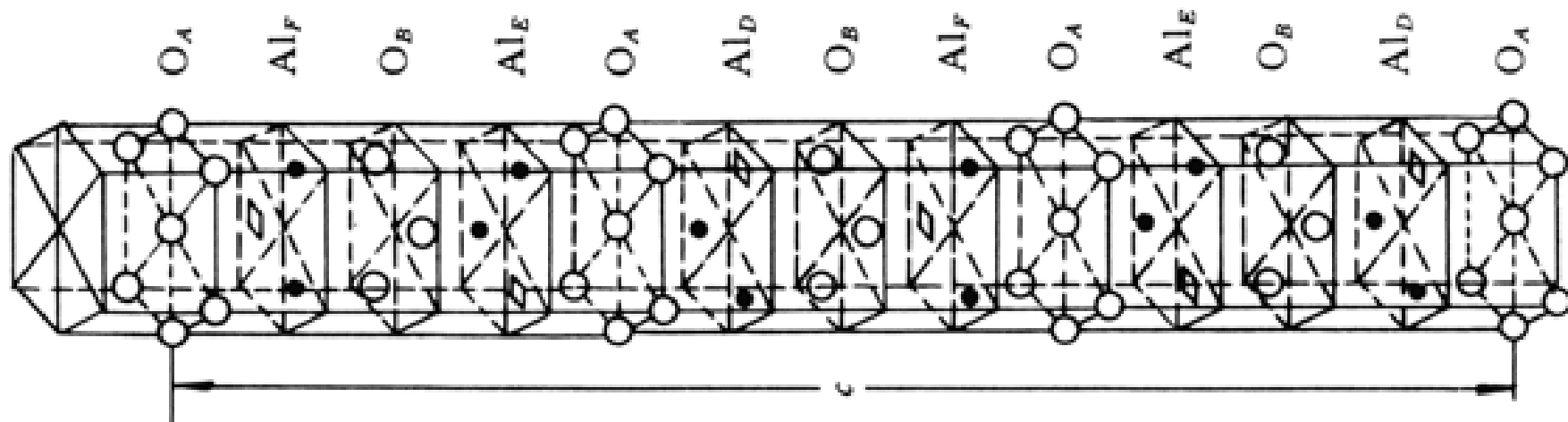


1 无机非金属的晶体结构

1.3 离子晶体结构举例

刚玉型结构

类似的化合物还有 Cr_2O_3 、 V_2O_5 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ （赤铁矿）等。



刚玉的结构

- — O^{2-} 离子
- — Al^{3+} 离子
- ◇ — 空位

1 无机非金属的晶体结构

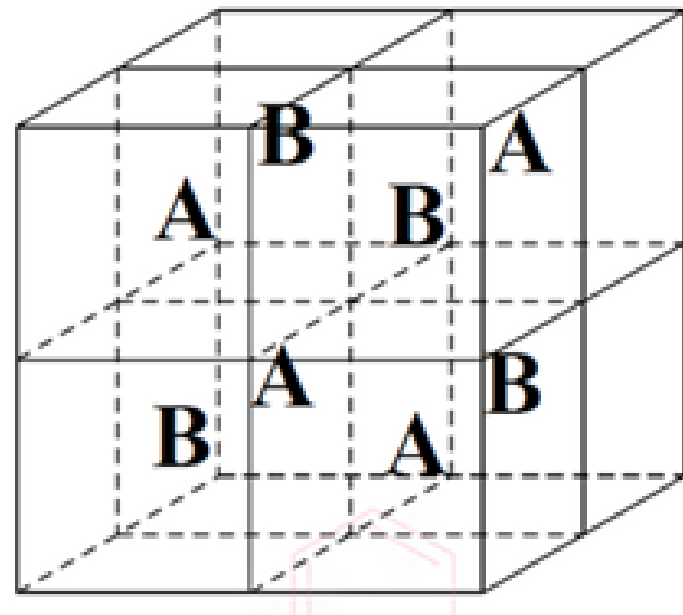
1.3 离子晶体结构举例

尖晶石结构

尖晶石属立方晶系，
 AB_2O_4 型化合物(如 $MgAl_2O_4$ 化合物)。

正离子A和B的总电价为8，氧离子作面心立方最紧密排列，A进入四面体空隙，B则占据八面体空隙。

如图：尖晶石的晶胞示意图，
包含8个分子，共56个离子，
即 $Mg_8Al_{16}O_{32}$ 。



注：此处的A、B与分子式 AB_2O_4 中A、B不是一样的



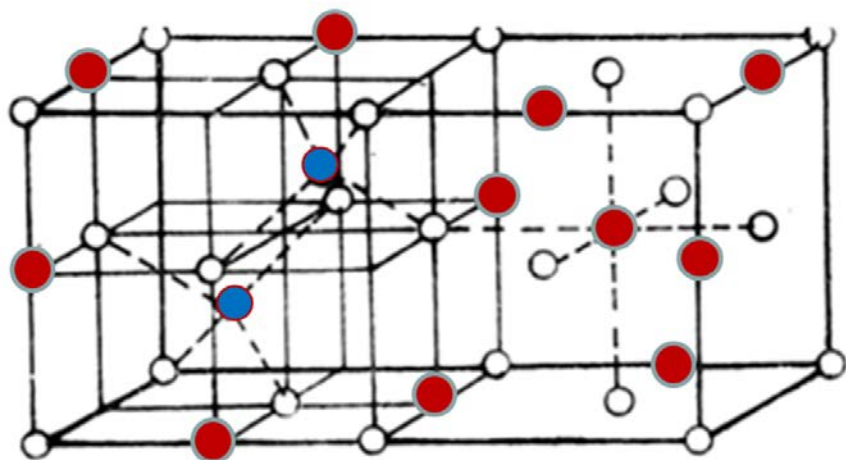
1 无机非金属的晶体结构

1.3 离子晶体结构举例

尖晶石结构

由氧离子堆砌形成的骨架中，有64个四面体间隙，32个八面体间隙。

但是， MgAl_2O_4 化合物中， Mg^{2+} 只占有四面体间隙的1/8 (即8个位置)， Al^{3+} 只占有八面体间隙的1/2 (即16个位置)。



1/4 晶胞 MgAl_2O_4

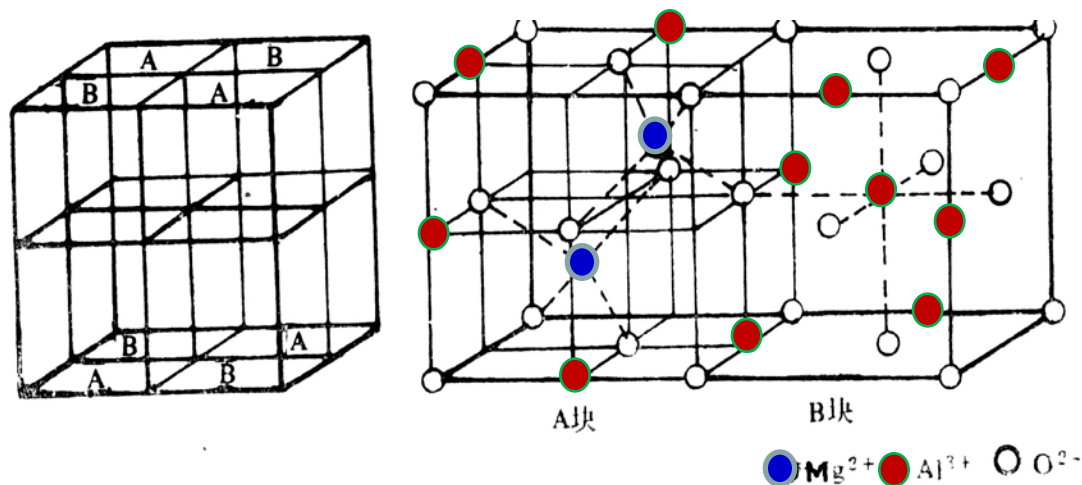
1 无机非金属的晶体结构

1.3 离子晶体结构举例

尖晶石结构

尖晶石晶胞可以看成是由8个小块(如右图)拼合而成, 小块中质点的排列有两种情况, 分别注以A和B。在A块中, Mg^{2+} 占据四面体间隙, 在B块中 Al^{3+} 占据八面体间隙。

将A块和B块按左图的位置堆积起来, 就是尖晶石的完整晶胞。



尖晶石 (MgAl_2O_4) 结构

1 无机非金属的晶体结构

1.3 离子晶体结构举例

尖晶石结构

在 AB_2O_4 型化合物中,

□ A为二价正离子(例如 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+}),

□ B代表三价正离子(Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 等)。

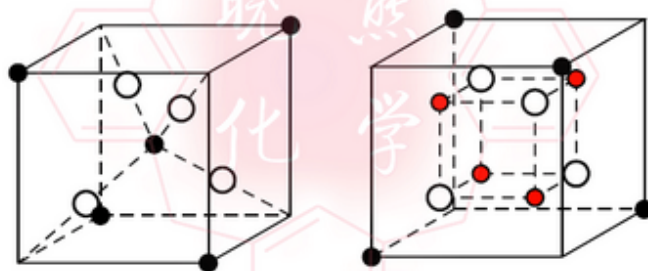
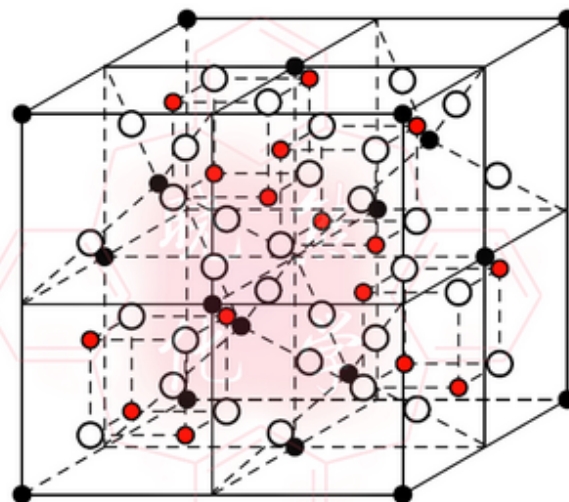
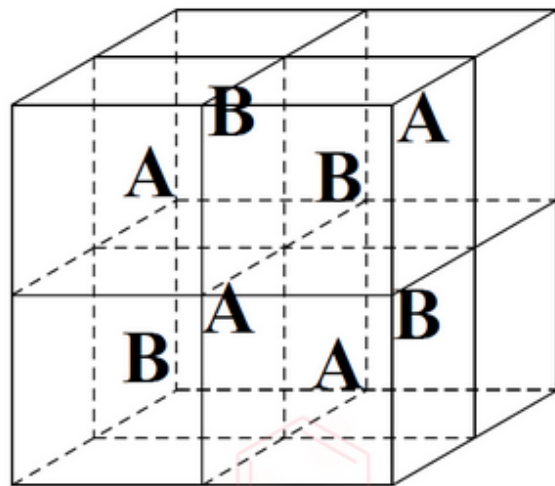


1 无机非金属的晶体结构

补充参考

1.3 离子晶体结构举例

尖晶石结构



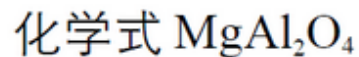
A

B

● Mg: $6/2 + 8/8 + 4 = 8$

● Al: $4 \times 4 = 16$

○ O: $4 \times 8 = 32$



1 无机非金属的晶体结构

补充参考

1.3 离子晶体结构举例

尖晶石结构

尖晶石结构可分为正型和反型两种。

在正型尖晶石结构中， A^{2+} 占据氧四面体间隙，共8个； B^{3+} 占据氧八面体间隙16个。

在反型尖晶石结构中， A^{2+} 占据八面体间隙， B^{3+} 则据8个八面体间隙和8个四面体间隙，通式为 $B(AB)O_4$ 。

应用广泛的Mn-Zn、Ni-Zn软磁铁氧体都属尖晶石结构。

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的结构和尖晶石相似，在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构中，氧离子按面心立方密堆积方式排列， Al^{3+} 分布在尖晶石中的8个A和16个B位置，相当于用两个 Al^{3+} 取代三个 Mg^{2+} 。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是缺位的尖晶石结构。在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶胞中，只有21又1/3个 Al^{3+} 和32个 O^{2-} 。



2 硅酸盐晶体结构

2.1 硅酸盐材料概况

地壳中以下元素的含量：

氧：49.13 wt %、硅：26.0 wt%、铝：7.45 wt%



地壳中的优势矿物为硅酸盐和铝硅酸盐，它们是硅酸盐工业(水泥、陶瓷、玻璃、耐火材料)的主要原料。

了解：

基本结构单元的构造

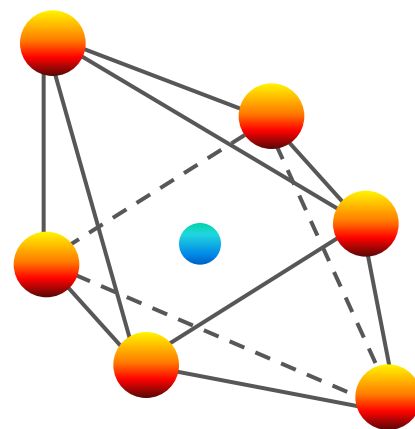
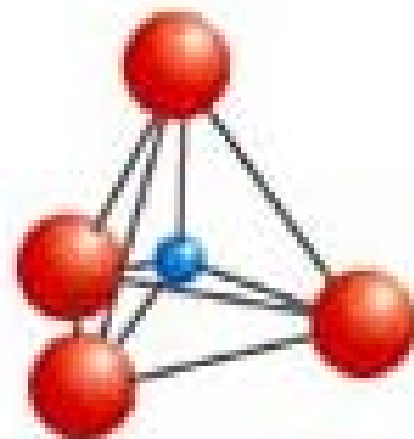
结构单元之间的连接



2 硅酸盐晶体结构

2.1 硅酸盐材料概况

- 硅酸盐的化学组成比较复杂，正离子和负离子都可以被许多其它离子全部或部分取代。
- 硅酸盐的结构虽然复杂，但**都是由 $[\text{SiO}_4]$ 四面体作为骨架而组成的**。 Si^{4+} 处于四个氧离子构成的四面体的中心。
- Al^{3+} 离子一般是在六个氧离子构成的八面体的中心，有时也代替 Si^{4+} 而处于四面体中心。 Mg^{2+} 离子处于八面体间隙中。



2 硅酸盐晶体结构

2.1 硅酸盐材料概况

硅酸盐矿物的化学式有两种表达方法：

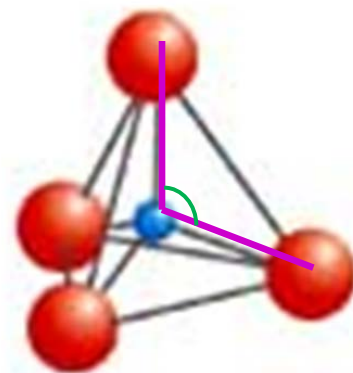
□ **实验式或分子式**：把构成硅酸盐晶体的所有氧化物按一定的比例和顺序全部写出来，先写低价氧化物，后写高价氧化物，例如，高岭土表示为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，绿柱石为 $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ 。

□ **结构式(无机络盐表示法)**：其表示方法较接近其结构，把构成硅酸盐晶体的所有离子按照一定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价的金属离子，其次是 Al^{3+} 和 Si^{4+} ，最后是 O^{2-} 或 OH^- ，例如，高岭土为 $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ ，绿柱石为 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_8]$ 。



2 硅酸盐晶体结构

2.1 硅酸盐材料概况



硅酸盐晶体结构的共同特点:

- 构成硅酸盐晶体的基本结构单元是 $[\text{SiO}_4]$ 四面体。
- 结构单元中的 Si^{4+} 不存在直接Si-Si的键，而是通过 O^{2-} 来实现键的连接，Si-O-Si键是一条夹角不等的折线。
- $[\text{SiO}_4]$ 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+} 离子可部分地被 Al^{3+} 所取代。

2 硅酸盐晶体结构

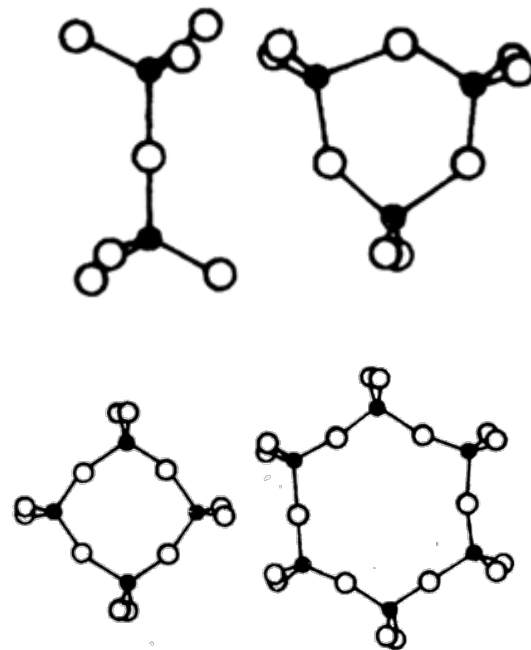
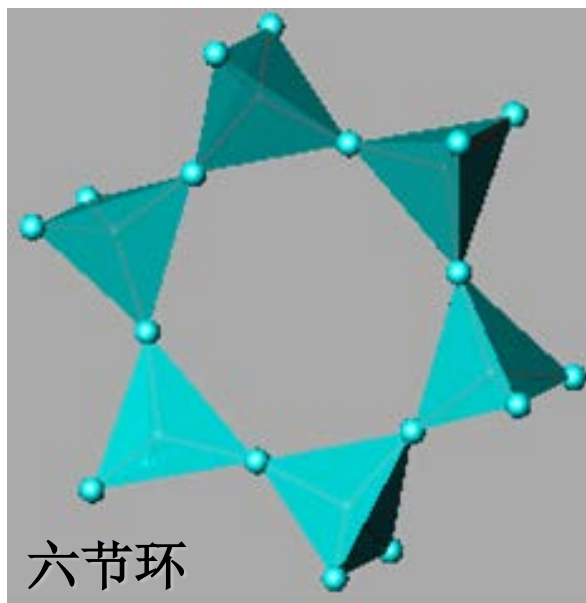
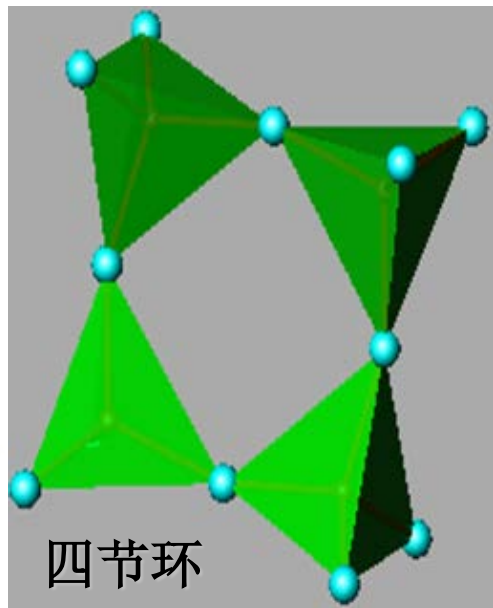
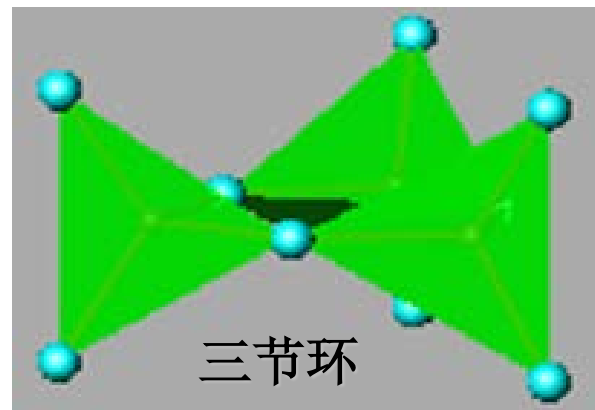
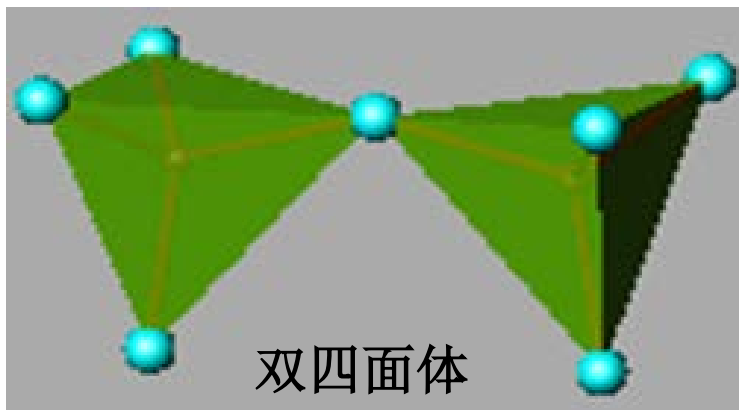
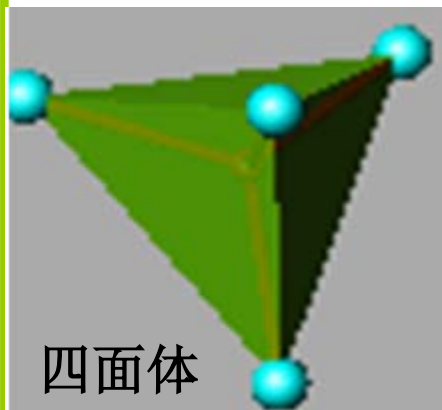
2.1 硅酸盐材料概况

硅酸盐矿物中的水分子：

- **吸附水**：物理吸附于矿物颗粒表面或缝隙，不参与晶体结构，是中性水分子，含量不固定；吸附水高温(如100 °C以上)逸出。
- **结构水**：也称化合水，以OH⁻形式存在，参与晶体结构，占据晶格固定位置，在矿物晶体中的含量确定，如高岭土 $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ ；高温(如600-1000 °C)逸出、导致结构破坏重组。
- **层间水**：存在于层状硅酸盐结构层之间，中性水分子，参与晶体结构，含量因环境湿度而大范围波动，如脱蒙石 $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ；110 °C以上大量逸出。

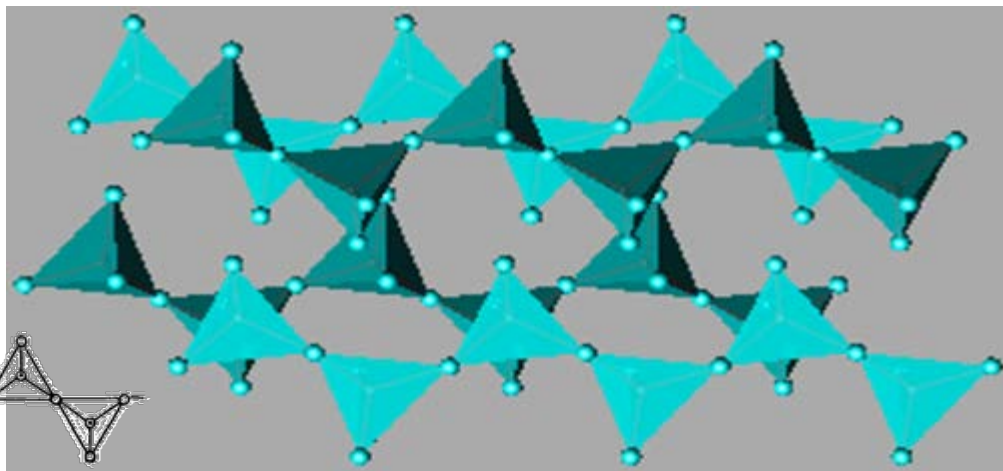
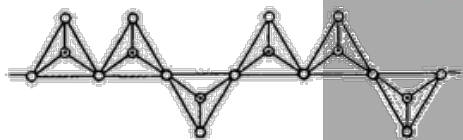


2 硅酸盐晶体结构

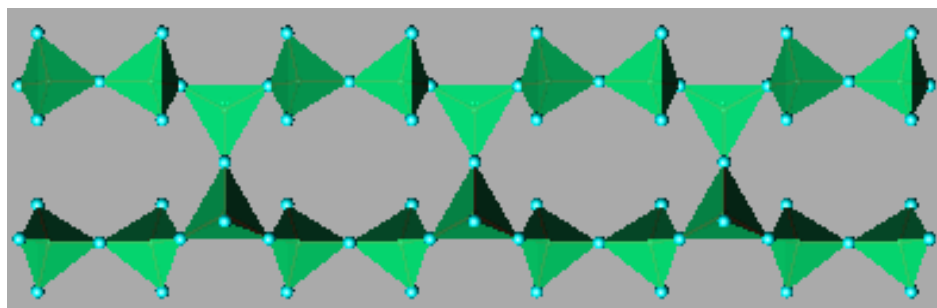
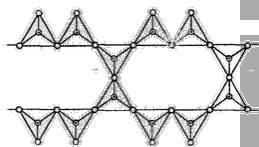


2 硅酸盐晶体结构

单链

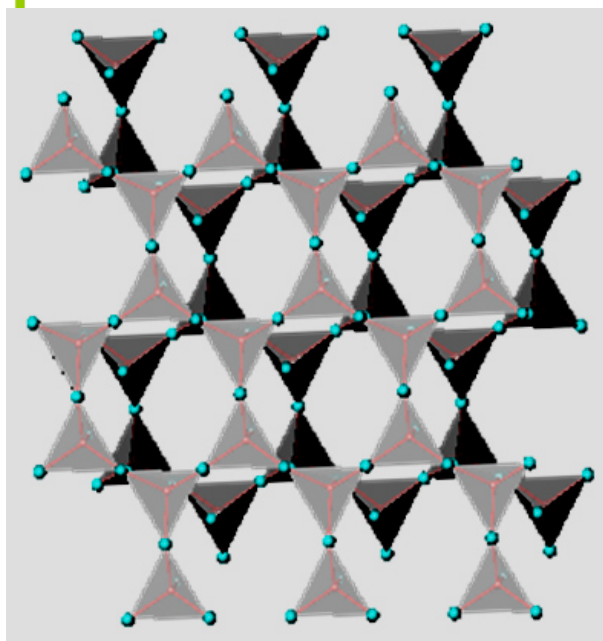


双链

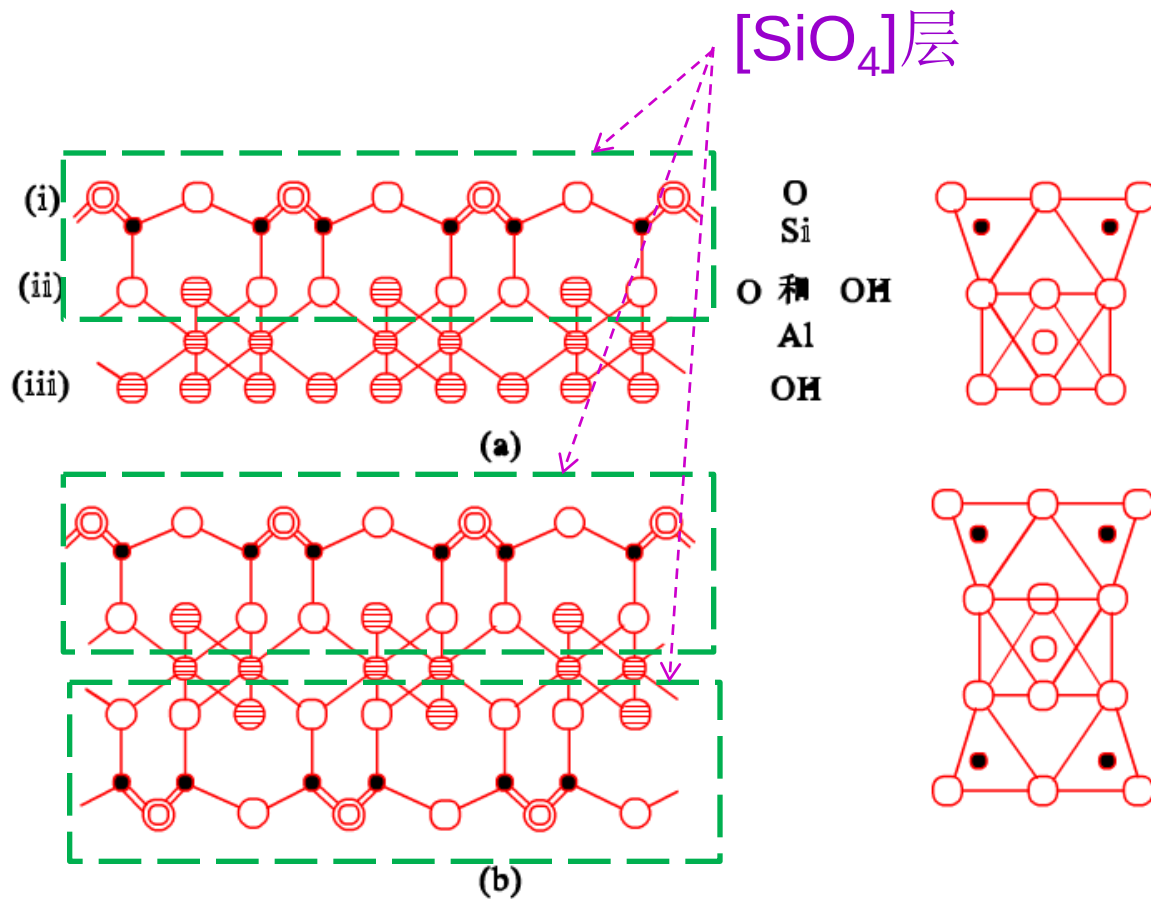


2 硅酸盐晶体结构

2.1 硅酸盐材料概况



层 状



单网层及复网层的构成

2 硅酸盐晶体结构

2.1 硅酸盐材料概况

硅酸盐晶体化学式中不同的Si/O比对应基本结构单元之间的不同结合方式。

硅酸盐晶体中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的结合方式有**岛状、组群状、链状、层状和架状**等五种方式。

硅酸盐晶体也分为相应的五种类型，其对应的Si:O由1:4变化到1:2，结构变得越来越复杂。



2 硅酸盐晶体结构

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-} 数	形 状	络阴离子	Si/O	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	蓝锥矿 $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$
		四节环	$[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$	1 : 3	斧石 $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{Fe}, \text{Mn})\text{BO}_3[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{OH})$
		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	$[\text{SiO}_2]^0$	1 : 2	石英 SiO_2
			$[\text{AlSi}_3\text{O}_8]^{1-}$		钾长石 $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$
			$[\text{AlSiO}_4]^{1-}$		方钠石 $\text{Na}[\text{AlSiO}_4] \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$



2 硅酸盐晶体结构

2.2 硅酸盐岛状结构及材料

岛状硅酸盐结构中， $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体以孤岛状单独存在，**硅氧四面体各顶点之间无 O^{2-} 连接公用**，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比为1:4。

如：锆石英 $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ 、镁橄榄石 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ 、蓝晶石 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 、莫来石 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 以及水泥熟料中 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 、 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (Ca_2SiO_4)和 C_3S (Ca_3SiO_5)等。

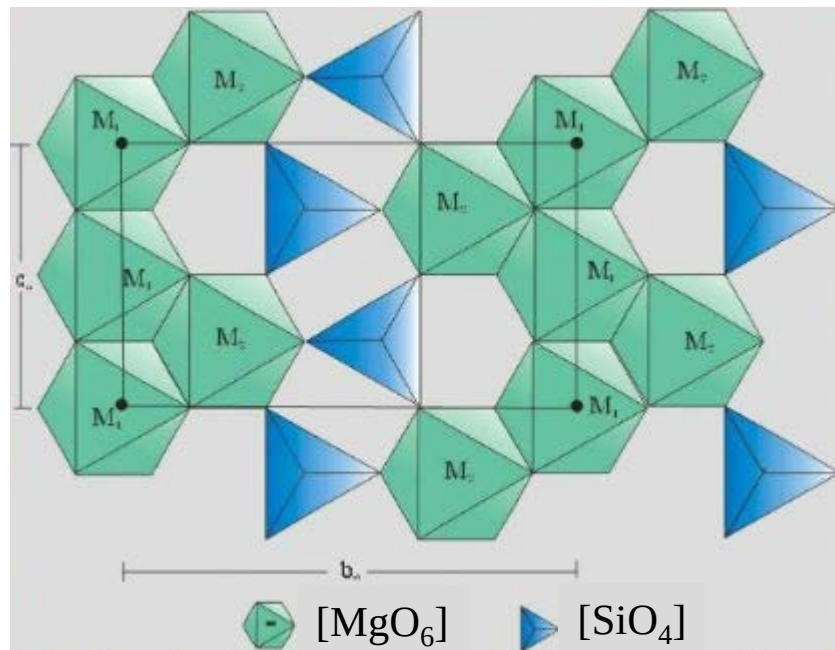
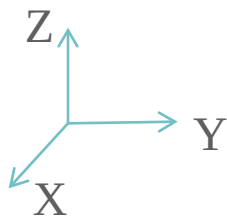
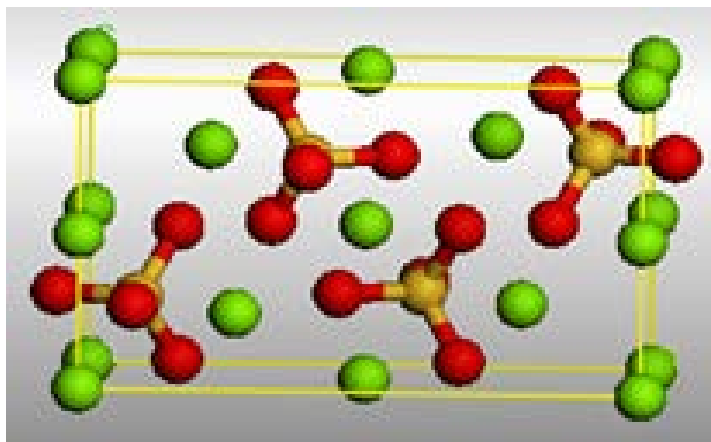


2 硅酸盐晶体结构

2.2 硅酸盐岛状结构及材料

镁橄榄石 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ 结构

属正交晶系(也有称之为斜方晶系), 空间群 $Pbnm$;
晶胞参数 $a=0.921\text{ nm}$, $b=1.021\text{ nm}$, $c=0.598\text{ nm}$;
晶胞分子数 $Z=4$ 。如图所示。



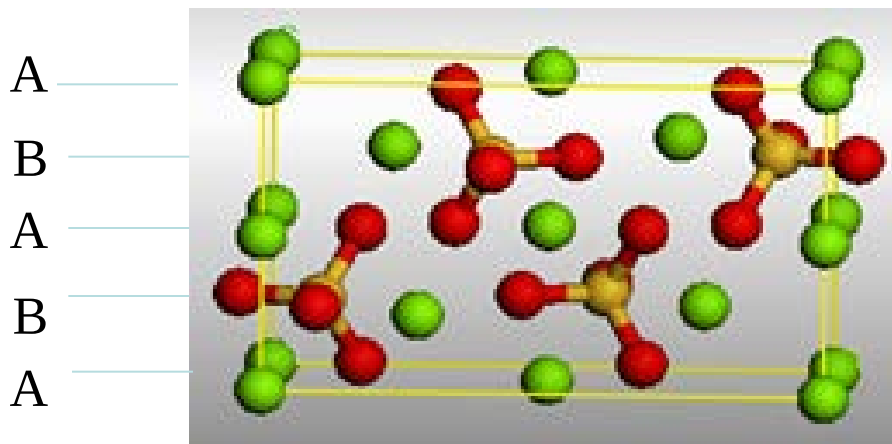
2 硅酸盐晶体结构

2.2 硅酸盐岛状结构及材料

镁橄榄石 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ 结构

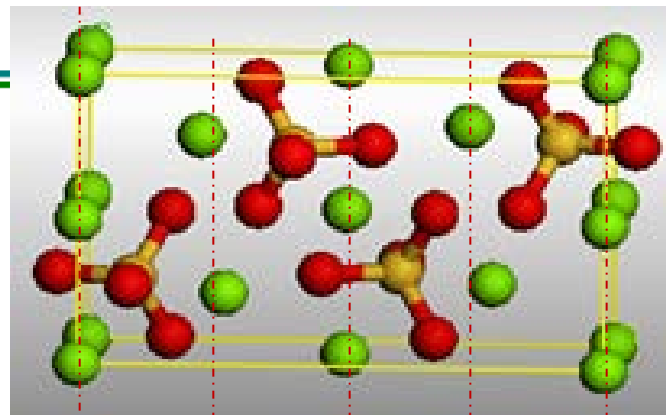
镁橄榄石结构中， O^{2-} 离子近似于六方最紧密堆积排列(即ABAB.....层序堆积)， Si^{4+} 填充1/8的四面体空隙； Mg^{2+} 填充1/2的八面体空隙。

每个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体被 $[\text{MgO}_6]$ 八面体所隔开，呈孤岛状分布。



2 硅酸盐晶体结构

2.2 硅酸盐岛状结构及材料 镁橄榄石 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ 结构



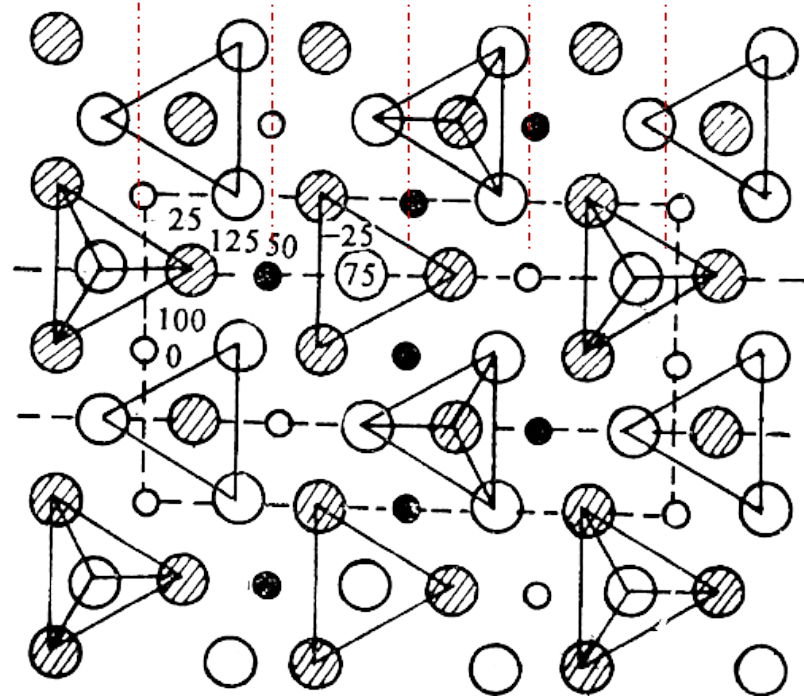
⊗ A层 O^{2-} 在25高度

○ B层 O^{2-} 在75高度

● 位于50高度的 Mg^{2+}

○ 位于0高度的 Mg^{2+}

Si^{4+} 在四面体中心未示出



镁橄榄石晶体结构



中南大学
CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

2 硅酸盐晶体结构

2.2 硅酸盐岛状结构及材料

镁橄榄石 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ 结构

镁橄榄石结构中的同晶取代

- Mg^{2+} 被 Fe^{2+} 以任意比例取代，则形成橄榄石 $((\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x})\text{SiO}_4)$ 固溶体；
- 若图中25、75的 Mg^{2+} 被 Ca^{2+} 取代，则形成钙橄榄石 CaMgSiO_4 ；
- 若 Mg^{2+} 全部被 Ca^{2+} 取代，则形成 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ (即 $\gamma\text{-C2S}$)，其中 Ca^{2+} 配位数为6。由于配位规则，在水中几乎为惰性。

注意：另一种岛状结构的水泥熟料矿物 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ (即 $\beta\text{-C2S}$) 属单斜晶系，其中 Ca^{2+} 有8和6两种配位。由于其配位不规则，化学性质活泼，能与水发生水化反应。



2 硅酸盐晶体结构

2.2 硅酸盐岛状结构及材料

镁橄榄石 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ 结构

镁橄榄石结构与性质的关系

- 结构中每个 O^{2-} 同时和1个 $[\text{SiO}_4]$ 和3个 $[\text{MgO}_6]$ 相连接，其电价饱和，晶体结构稳定；
- $\text{Mg}-\text{O}$ 键和 $\text{Si}-\text{O}$ 键均较强，则表现出较高硬度，熔点达到 1890°C ，是镁质耐火材料的主要矿物；
- 结构中各个方向上键力分布较均匀，则无明显解理，破碎后呈现粒状。

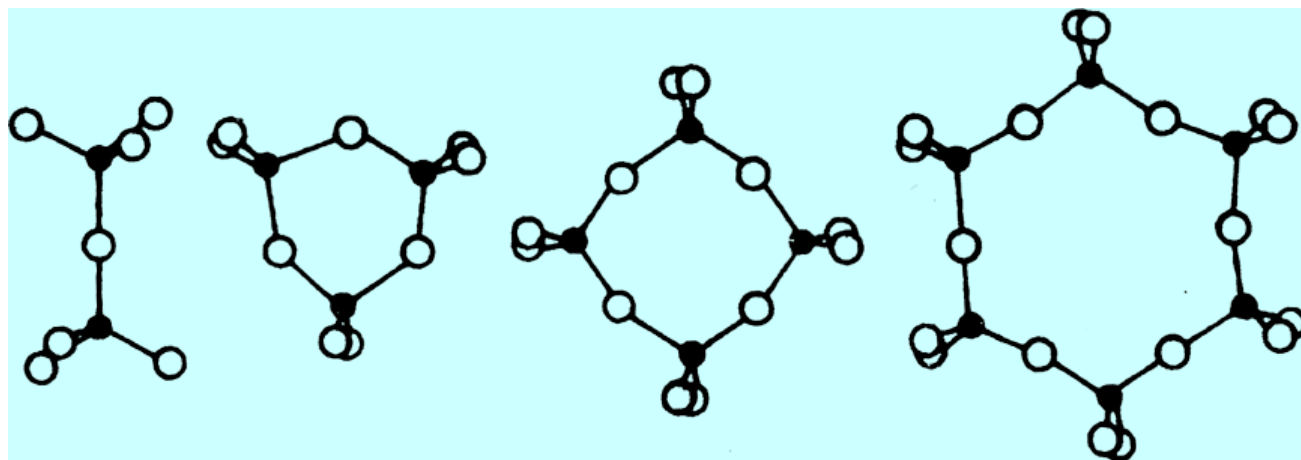


2 硅酸盐晶体结构

2.3 硅酸盐组群状结构及材料

组群状结构是2个、3个、4个或6个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体通过共用顶点氧相连接形成单独的硅氧络阴离子团，如图。

硅氧络阴离子团之间再通过其它金属离子连接起来，所以，组群状结构也称为孤立的有限硅氧四面体群。



双四面体
 $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$

三节环
 $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$

四节环
 $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$

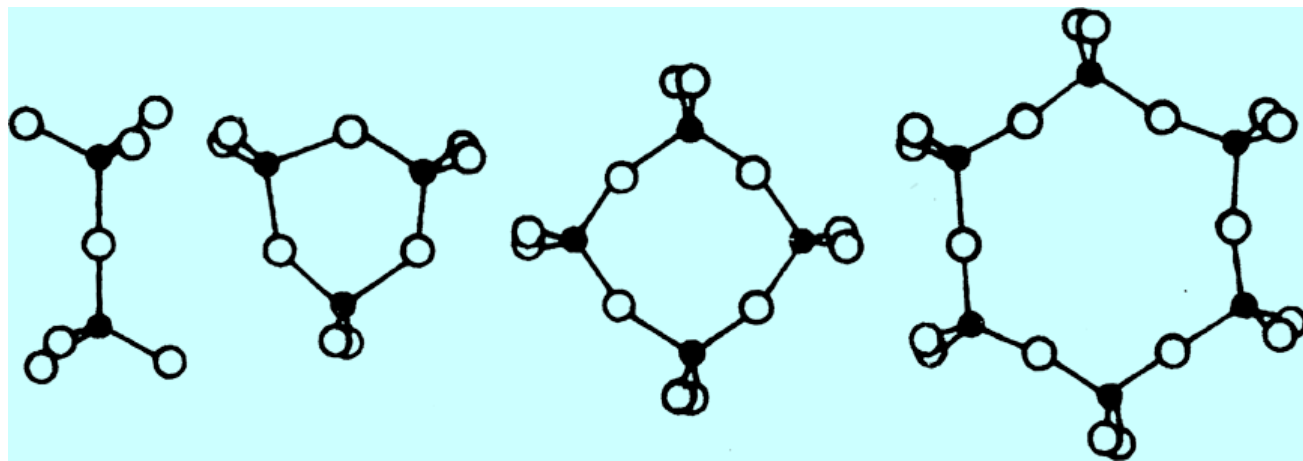
六节环
 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$

2 硅酸盐晶体结构

2.3 硅酸盐组群状结构及材料

有限四面体群中连接两个 Si^{4+} 离子的氧称为**桥氧**，由于这种氧的电价已经饱和，一般不再与其它正离子再配位，故桥氧亦称为**非活性氧**。

相对地只有一侧与 Si^{4+} 离子相连接的氧称为**非桥氧**或**活性氧**。



双四面体
 $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$

三节环
 $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$

四节环
 $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$

六节环
 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$

2 硅酸盐晶体结构

2.3 硅酸盐组群状结构及材料

组群状结构中Si/O比为2:7或1:3。如:

- 硅钙石 $\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$, 铝方柱石 $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$ 和镁方柱石 $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 等具有双四面体结构;
- 蓝锥矿 $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ 具有三节环结构;
- 绿宝石 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 具有六节环结构。



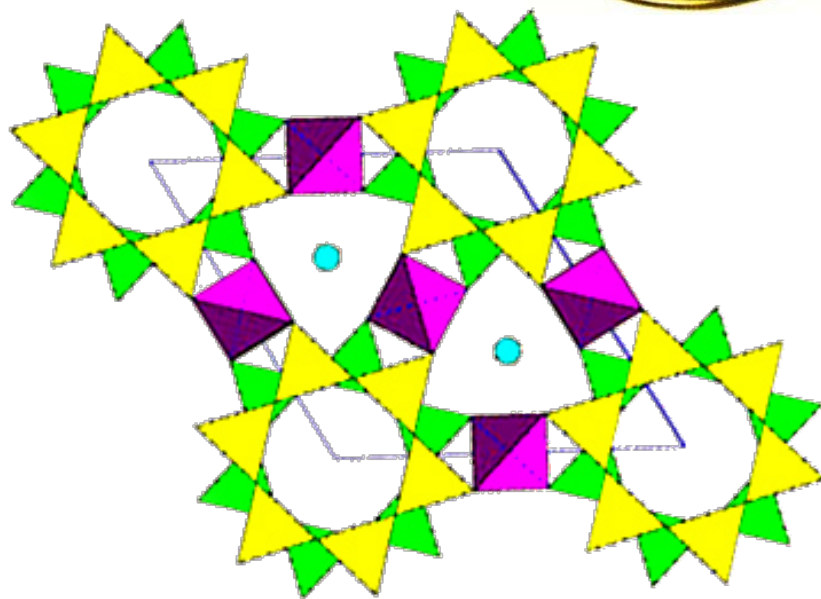
2 硅酸盐晶体结构

2.3 硅酸盐组群状结构及材料 绿宝石 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 结构

绿宝石属于六方晶系，空间群
 $P6/mcc$,

晶胞参数 $a = 0.921 \text{ nm}$, $c = 0.917 \text{ nm}$, 晶胞分子数 $Z=2$ 。

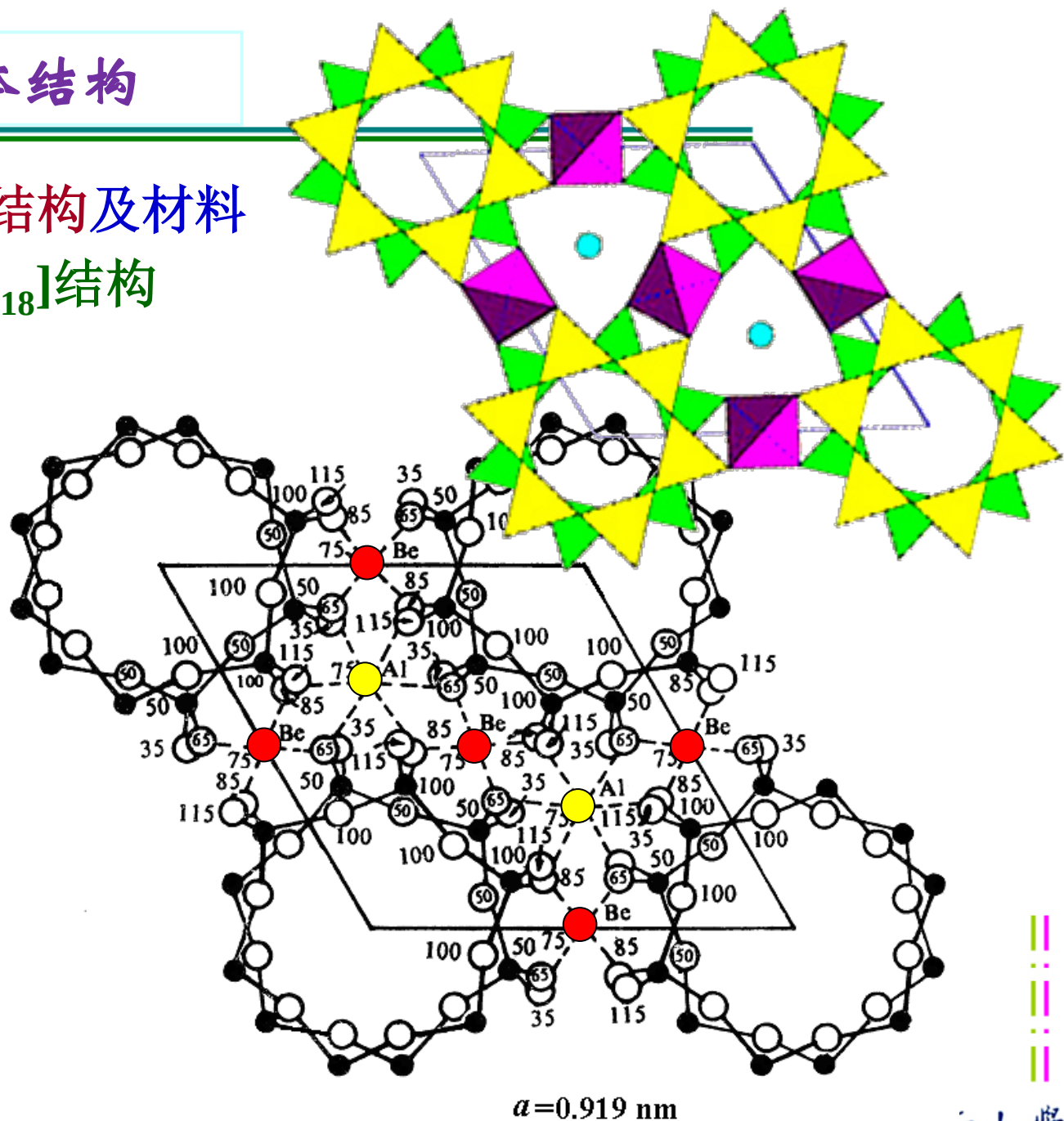
基本结构单元是由6个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体组成的六节环，六节环中的1个 Si^{4+} 和2个 O^{2-} 处在同一高度，环与环相叠起来。



2 硅酸盐晶体结构

2.3 硅酸盐组群状结构及材料 绿宝石 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 结构

- 粗黑线六节环在上，标高100，细黑线六节环在下，标高50
- 上下两层环错开 30° ，投影方向不重叠
- 环与环之间通过 Be^{2+} (图中红色点)和 Al^{3+} (黄色点)连接



绿宝石结构在(0001)面上投影图

2 硅酸盐晶体结构

2.3 硅酸盐组群状结构及材料

绿宝石 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 结构



结构与性质的关系

- 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，绿宝石的晶体常呈现六方或复六方柱晶形。

2 硅酸盐晶体结构

2.4 硅酸盐链状结构及材料

$[\text{SiO}_4]$ 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 $[\text{SiO}_4]$ 四面体共用顶点数目的不同，分为单链和双链两类。

无论单链或双链，由于链内结构牢固，链间通过其它金属阳离子连接，最常见的是 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 。而金属阳离子与 O^{2-} 之间的键比 $\text{Si}-\text{O}$ 键弱，容易断。

则链状结构矿物总是形成柱状、针状、或纤维状解理。



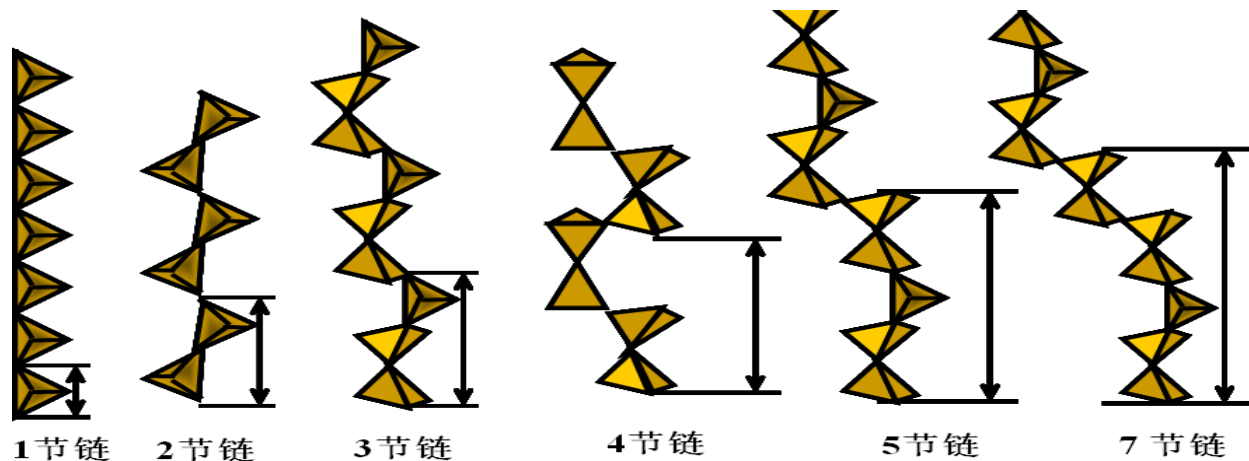
2 硅酸盐晶体结构

2.4 硅酸盐链状结构及材料

单链：每个 $[\text{SiO}_4]$ 通过**共用2个顶点**向一维方向无限延伸，按重复出现与第一个 $[\text{SiO}_4]$ 空间取向完全一致的周期不等，分为1节链、2节链、3节链……7节链等7种类型，2节链以 $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ 为结构单元无限重复，化学式为 $[\text{Si}_2\text{O}_6]_n^{4n-}$ 。

单链结构的有辉石类硅酸盐矿物，如：

透辉石 $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 、顽火辉石 $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$

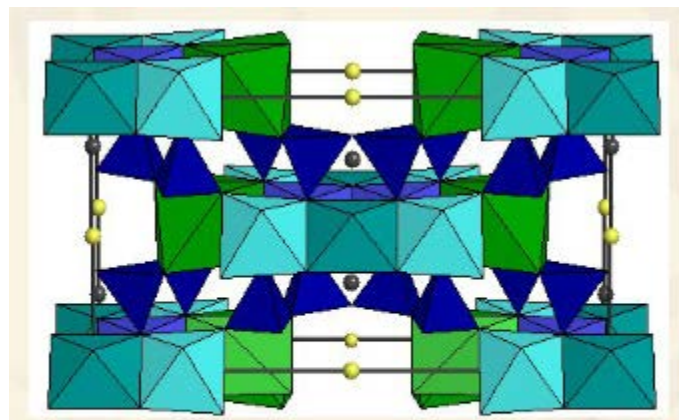
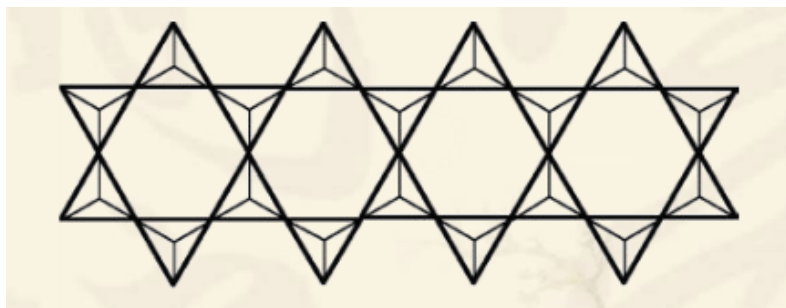


单链结构类型

2 硅酸盐晶体结构

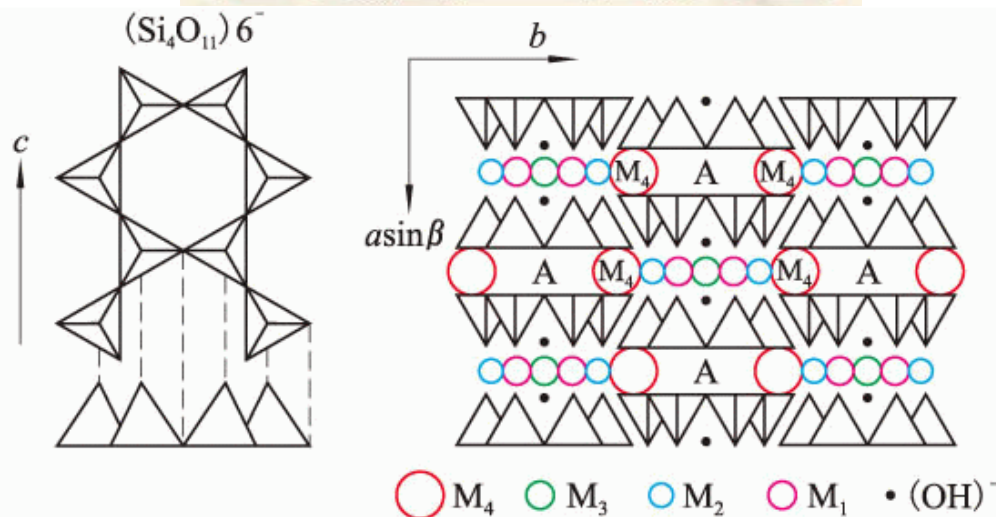
2.4 硅酸盐链状结构及材料

双链： 两条相同单链通过尚未共用的氧组成带状，2节双链以 $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ 为结构单元向一维方向无限伸展，化学式为 $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_n^{6n-}$ 。



角闪石类硅酸盐矿物，如：

斜方角闪石

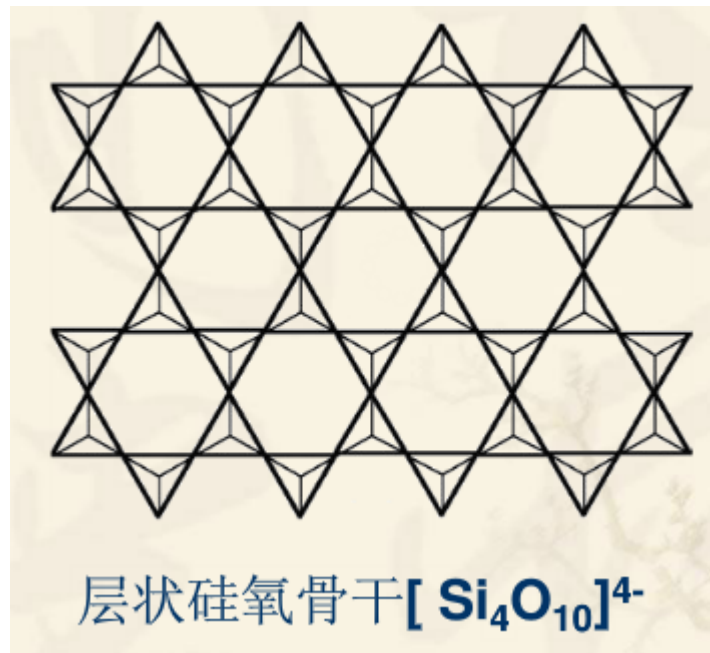


2 硅酸盐晶体结构

2.5 硅酸盐层状结构及材料

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状的硅氧层（无限四面体群）如图所示。

在六节环状的层中，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 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ 。



2 硅酸盐晶体结构

2.5 硅酸盐层状结构及材料

- 活性氧的电价由其它金属离子来平衡，一般为6配位的 Mg^{2+} 或 Al^{3+} 离子，同时，水分子以 OH^- 形式存在于这些离子周围，形成所谓的水铝石或水镁石层。

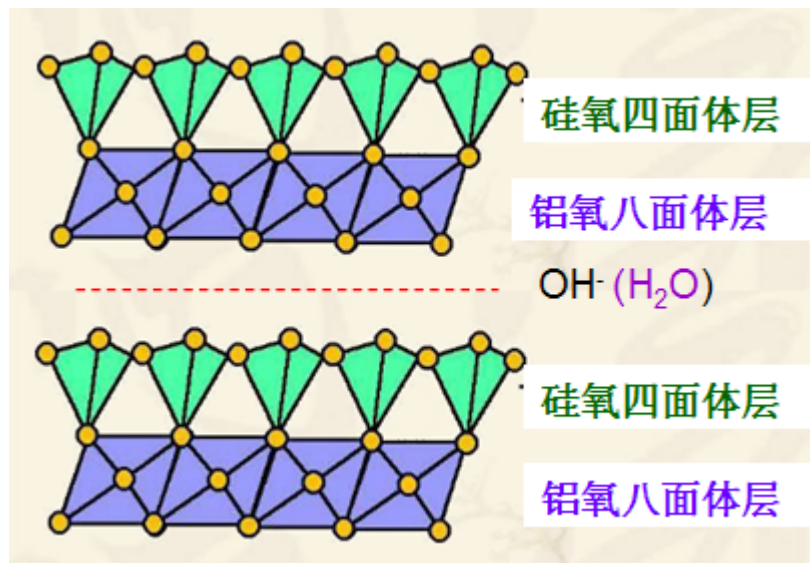
按照硅氧层中活性氧的空间取向不同，硅氧层分为**单网层**和**复网层**。

- **单网层结构**中，硅氧层的所有活性氧均指向同一个方向，相当于一个硅氧层加上一个水铝(镁)石层，称为1:1层；
- **复网层结构**中，两层硅氧层中的活性氧交替地指向相反方向，相当于两个硅氧层中间加上一个水铝(镁)石层，称为2:1层。。

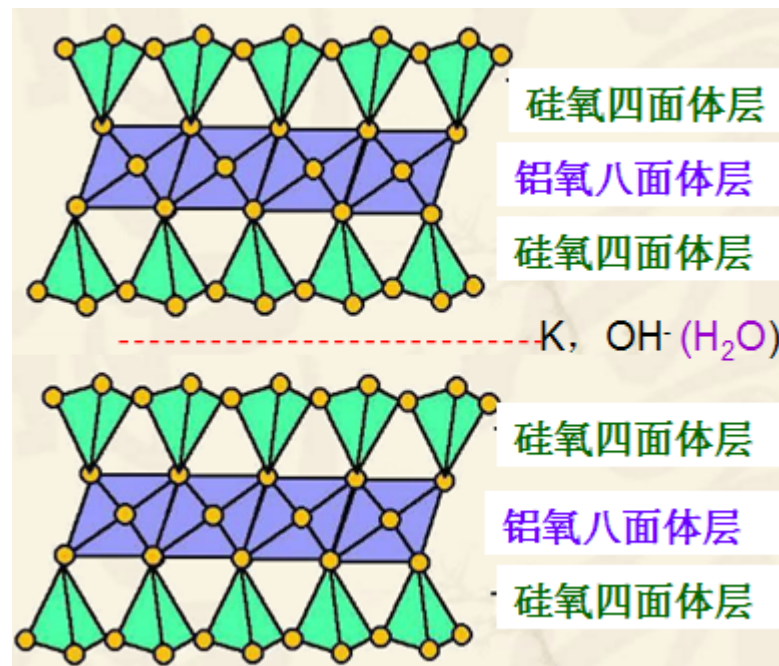


2 硅酸盐晶体结构

2.5 硅酸盐层状结构及材料



1:1型



2:1型

层状结构硅酸盐晶体中硅氧四面体层和
铝氧八面体层的连接方式

2 硅酸盐晶体结构

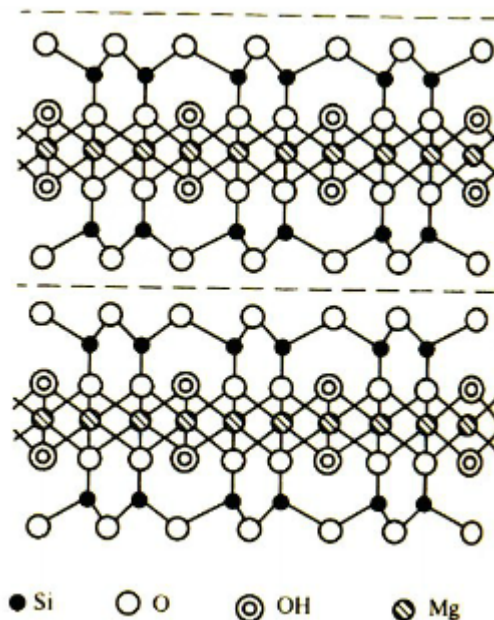
2.5 硅酸盐层状结构及材料

滑石 $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 的结构

单斜晶系，空间群 $C2/c$ ，

晶胞参数 $a=0.525\text{ nm}$ ， $b=0.910\text{ nm}$ ， $c=1.881\text{ nm}$ ， $\beta=100^\circ$ ；

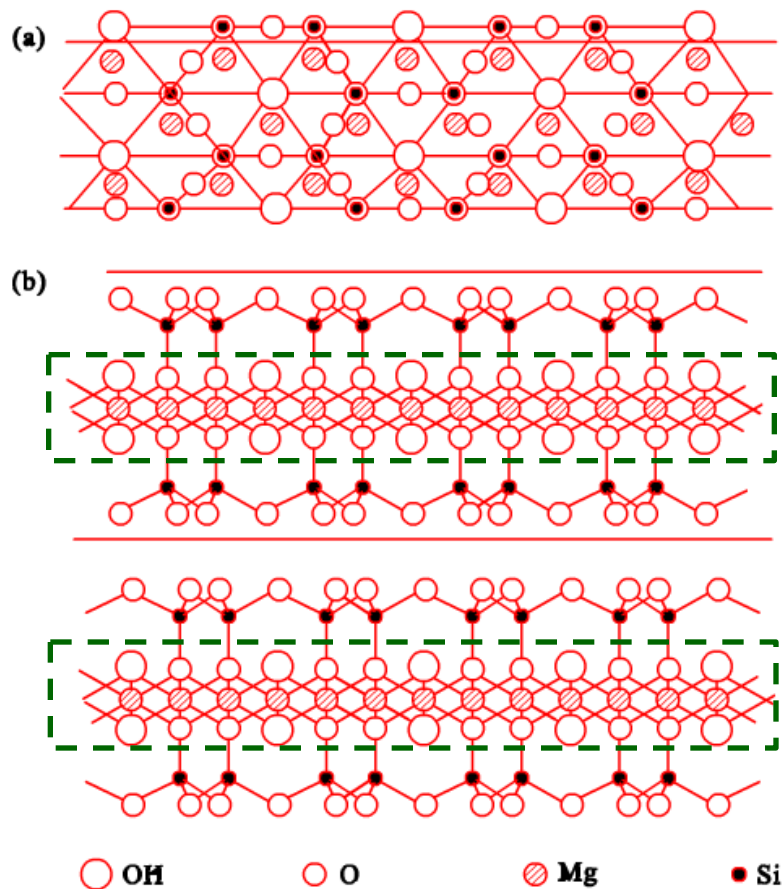
结构属于复网层结构。



2 硅酸盐晶体结构

2.5 硅酸盐层状结构及材料

滑石 $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 的结构



滑石的结构

(a) (001)面上的投影

OH^- 位于六节环中心, Mg^{2+} 位于 Si^{4+} 与 OH^- 形成的三角形中心, 但高度不同

(b) 图(a)结构的纵剖面图

- ▶ 两个硅氧层的活性氧指向相反, 中间通过镁氢氧层连接, 形成**复网层**
- ▶ 复网层平行排列形成滑石结构
- ▶ 水镁石层中 Mg^{2+} 配位数为6, 形成 $[\text{MgO}_4(\text{OH})_2]$ 八面体。其中全部八面体空隙被 Mg^{2+} 所填充。

2 硅酸盐晶体结构

2.5 硅酸盐层状结构及材料

滑石 $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 的结构

结构与性质的关系

- 复网层中每个活性氧同时与3个 Mg^{2+} 相连接，从 Mg^{2+} 处获得的静电键强度为 $3 \times 2/6 = 1$ ，从 Si^{4+} 处也获得1价，故活性氧的电价饱和。
- 同理， OH^- 中的氧的电价也是饱和的，所以，复网层内是电中性的。
- 这样，层与层之间只能依靠较弱的分子间力来结合，致使层间易相对滑动，所有滑石晶体具有良好的片状解理特性，并具有滑腻感。



2 硅酸盐晶体结构

2.5 硅酸盐层状结构及材料

滑石 $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 的结构

离子取代现象：

- 用2个 Al^{3+} 取代滑石中的3个 Mg^{2+} ，则形成叶蜡石 $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 结构。同样，叶蜡石也具有良好的片状解理和滑腻感。
- 晶体加热时结构的变化：滑石和叶蜡石中都含有 OH^- ，加热时会产生脱水效应。滑石脱水后变成斜顽火辉石 $\alpha\text{-Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ ，叶蜡石脱水后变成莫来石 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 。
- 它们都是玻璃和陶瓷工业的重要原料，滑石可以用于生成绝缘、介电性能良好的滑石瓷和堇青石瓷，叶蜡石常用作硼硅质玻璃中引入 Al_2O_3 的原料。



2 硅酸盐晶体结构

2.6 硅酸盐架状结构及材料

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 $[\text{SiO}_2]_2$ 。其中Si/O比为1:2。

典型的架状结构有石英族晶体，化学式为 SiO_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。但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，如霞石 $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$ 、长石 $(\text{Na},\text{K})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ 、方沸石 $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 等沸石型矿物等。

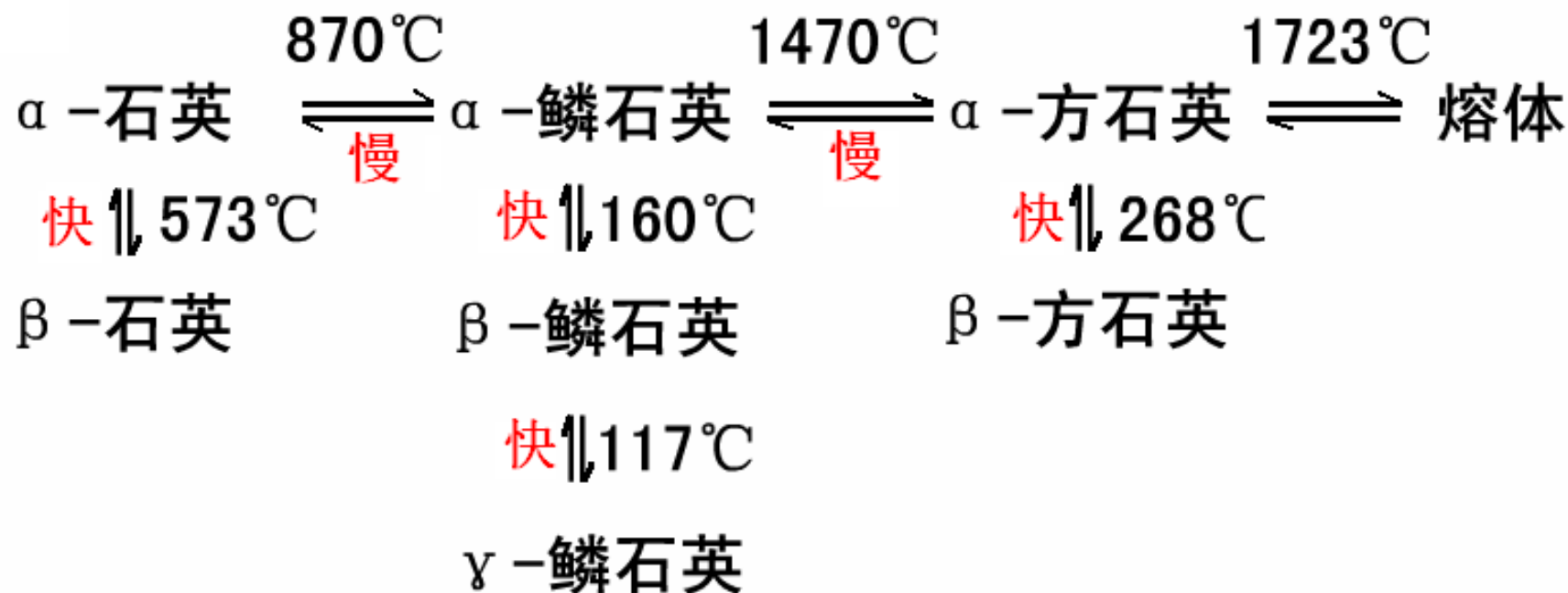


2 硅酸盐晶体结构

2.6 硅酸盐架状结构及材料

石英族晶体的结构

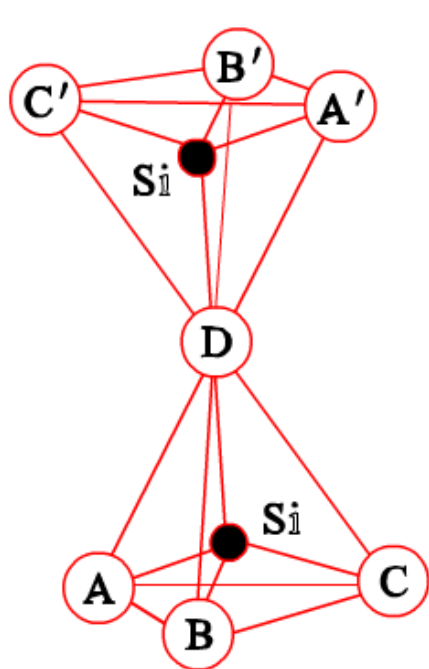
SiO_2 晶体具有多种变体，常压下可分为三个系列：石英、鳞石英和方石英。它们的转变关系如下：



2 硅酸盐晶体结构

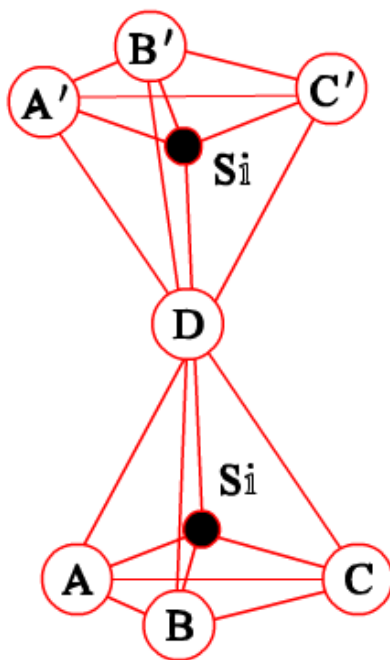
2.6 硅酸盐架状结构及材料

石英族晶体的结构



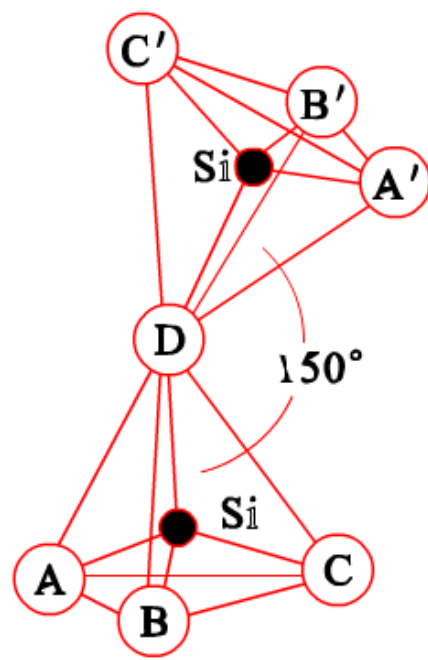
(a)

(a) α -方石英
(存在对称中心)



(b)

(b) α -鳞石英
(存在对称面)



(c)

(c) α -石英
(无对称中心和对称面)

硅氧四面体的连接方式

2 硅酸盐晶体结构

2.6 硅酸盐架状结构及材料

石英族晶体的结构

两种转变类型：

位移性转变：同一系列（即纵向）之间转变，如 α -石英和 β -石英之间转变，不涉及晶体结构中键的断裂和重建，仅是键长、键角的调整，转变迅速且可逆；

重建性转变：不同系列（即横向）之间的转变，如 α -石英和 α -鳞石英、 α -鳞石英和 α -方石英之间转变，都涉及键的断裂和重建，转变速度缓慢。

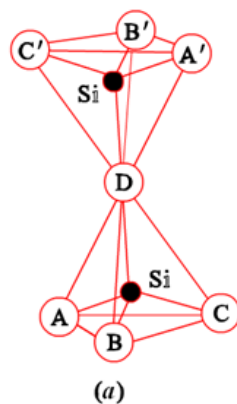
2 硅酸盐晶体结构

2.6 硅酸盐架状结构及材料

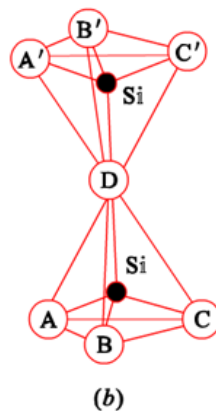
石英族晶体的结构

石英的三个主要变体： α -石英、 α -鳞石英、 α -方石英，其结构差别在于硅氧四面体之间的连接方式不同。

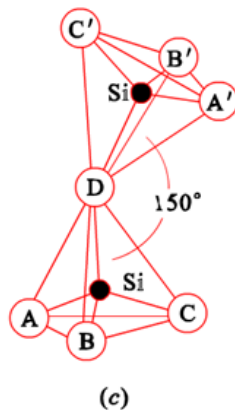
- α -方石英：两个共顶硅氧四面体以共用O2-为中心处于**中心对称**状态，**Si-O-Si键角为 180°** ；
- α -鳞石英：两个共顶硅氧四面体之间相当于有一**对称面**，**Si-O-Si键角为 180°** ；
- α -石英：相当于在 α -方石英结构基础上，使**Si-O-Si键角由 180° 转变为 150°** 。



(a) α -方石英



(b) α -鳞石英



(c) α -石英



2 硅酸盐晶体结构

2.6 硅酸盐架状结构及材料

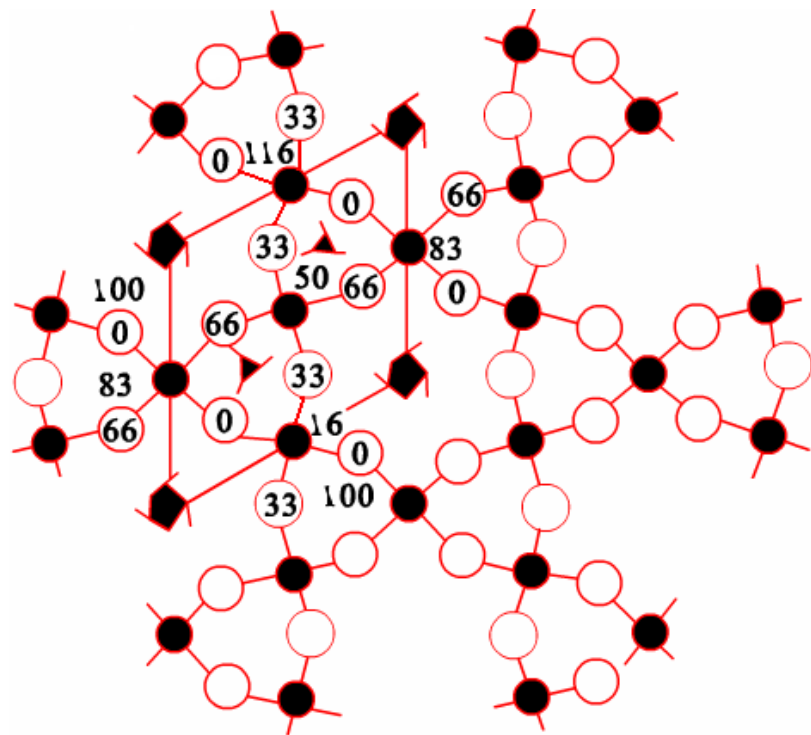
(1) α -石英的结构

属**六方晶系**，空间群 $P6_42$ 或 $P6_22$ ；

晶胞参数 $a=0.496\text{nm}$ ，
 $c=0.545\text{nm}$ ；晶胞分子数 $Z=3$ 。
 α -石英在 (0001) 面上的投影如图。

结构中每个 Si^{4+} 周围有4个 O^{2-} ，
空间取向是2个在 Si^{4+} 上方、2个在其下方。各四面体中的离子，
排列于高度不同的三层面上。

石英族晶体的结构



α -石英在 (0001) 面上的投影

2 硅酸盐晶体结构

2.6 硅酸盐架状结构及材料

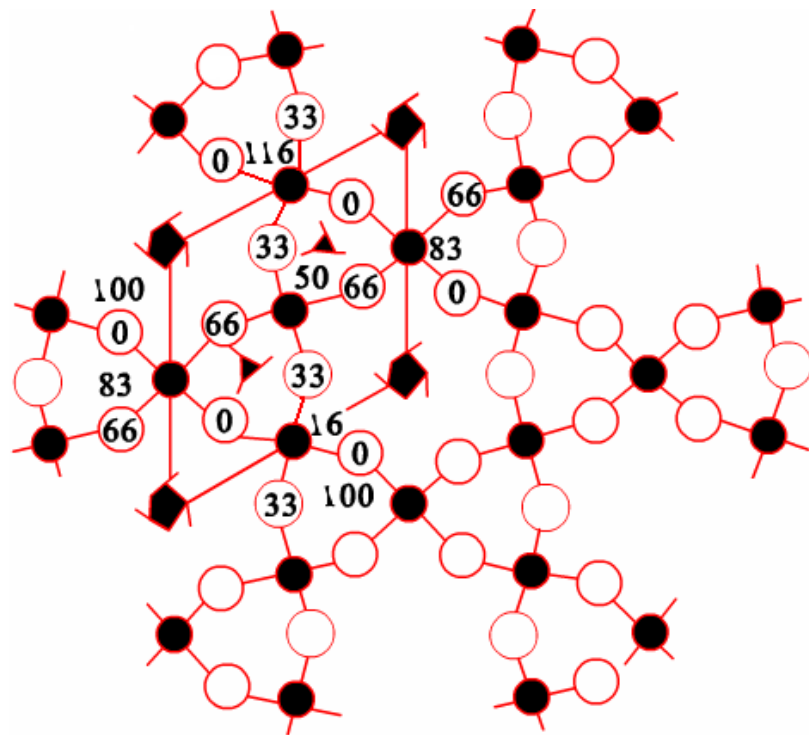
(1) α -石英的结构

α -石英结构中存在6次螺旋轴，围绕螺旋轴的 Si^{4+} 离子，在(0001)面上的投影可连接成正六边形。

根据螺旋轴的旋转方向不同， α -石英有左形和右形之分，其空间群分别为 $P6_42$ 和 $P6_22$ 。

α -石英中Si-O-Si键角为 150° 。

石英族晶体的结构



α -石英在(0001)面上的投影

2 硅酸盐晶体结构

石英族晶体的结构

2.6 硅酸盐架状结构及材料

(2) β -石英的结构

β -石英属三方晶系，空间群P3221或P3121；

晶胞参数 $a=0.491\text{nm}$ ， $c=0.540\text{nm}$ ；

晶胞分子数 $Z=3$ 。

β -石英是 α -石英的低温变体，两者之间通过位移性转变实现结构的相互转换。

在 β -石英结构中，Si-O-Si键角由 α -石英中的 150° 变为 137° ，这一键角变化，使对称要素从 α -石英中的6次螺旋轴转变为 β -石英中的3次螺旋轴。围绕3次螺旋轴的 Si^{4+} 在(0001)面上的投影已不再是正六边形，而是复三角形，见图3-32。 β -石英也有左、右形之分。



2 硅酸盐晶体结构

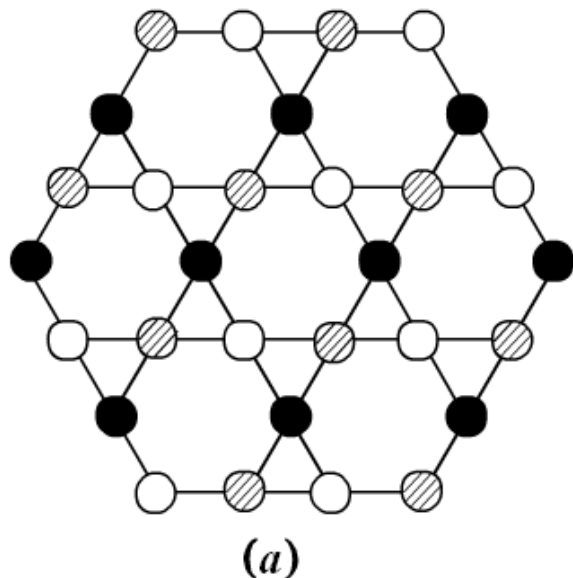
2.6 硅酸盐架状结构及材料

石英族晶体的结构

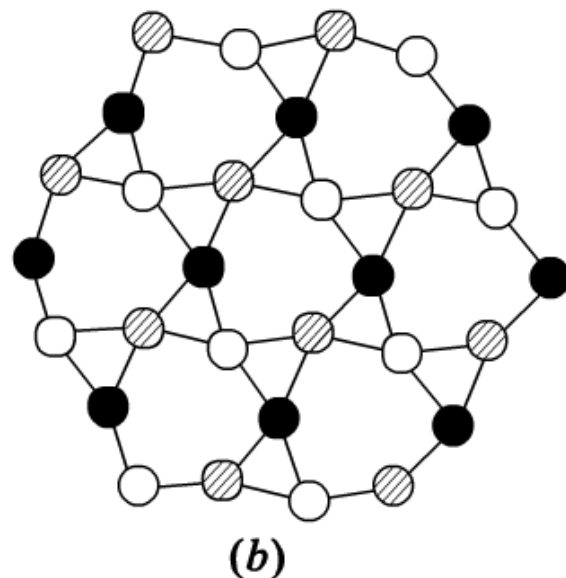
(2) β -石英的结构

β -石英是 α -石英的低温变体

两者之间通过位移性转变实现结构的相互转换



(a) α -石英



(b) β -石英中

Si^{4+} 在(0001)面上的投影



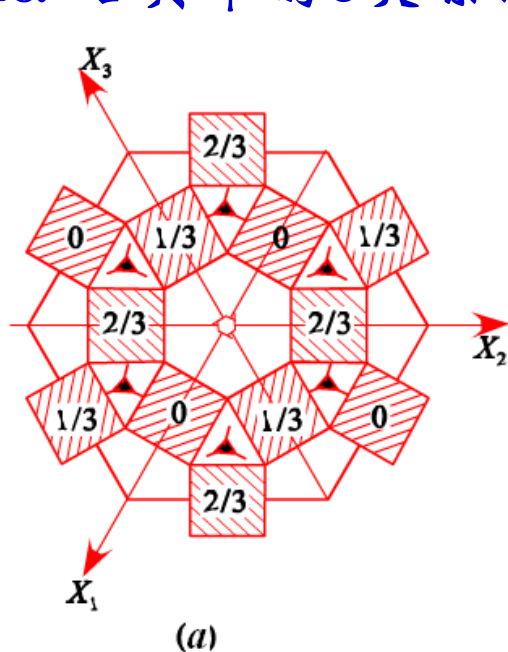
2 硅酸盐晶体结构

2.6 硅酸盐架状结构及材料

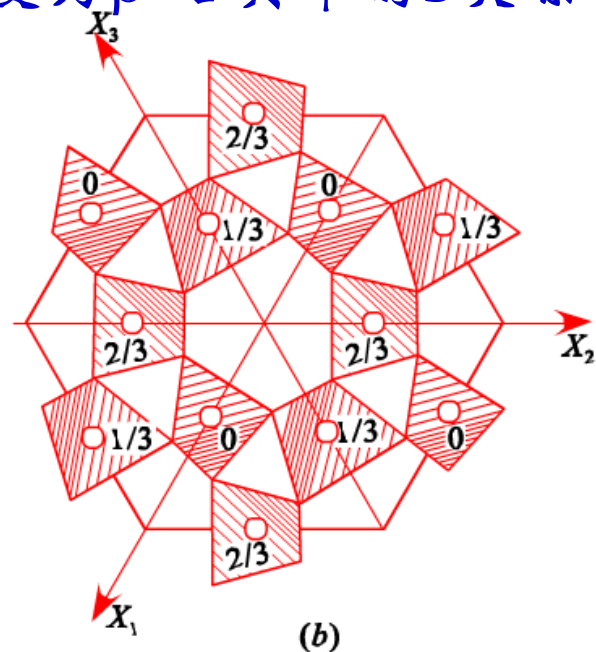
(2) β -石英的结构

石英族晶体的结构

对称要素从 α -石英中的6次螺旋轴转变为 β -石英中的3次螺旋轴



(a) α -石英



(b) β -石英

硅氧四面体在 (0001) 面上的投影

2 硅酸盐晶体结构

石英族晶体的结构

2.6 硅酸盐架状结构及材料

(3) α -鳞石英的结构

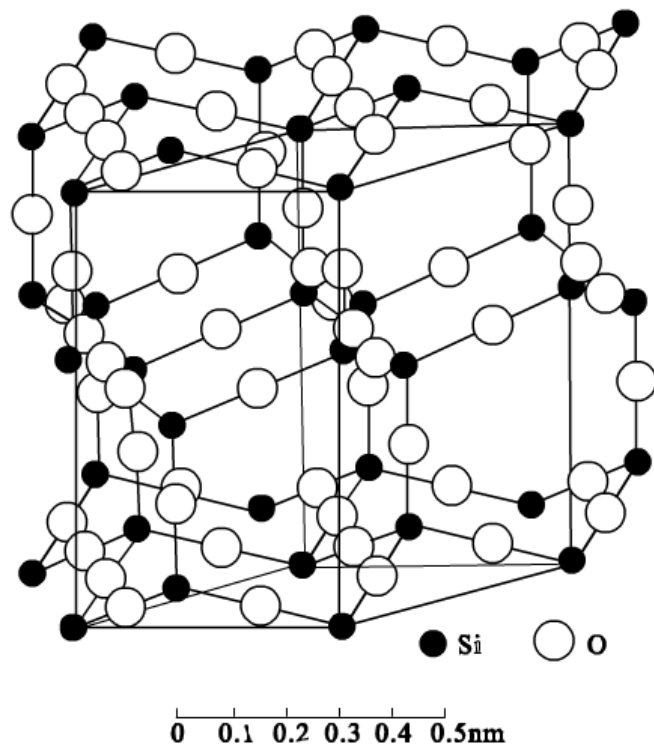
α -鳞石英属六方晶系，空间群

$P6_3/mmc$;

晶胞参数 $a=0.504\text{nm}$, $c=0.825\text{nm}$;

晶胞分子数 $Z=4$ 。

结构由交替指向相反方向的硅氧四面体组成的六节环状的硅氧层平行于(0001)面叠放而形成架状结构。

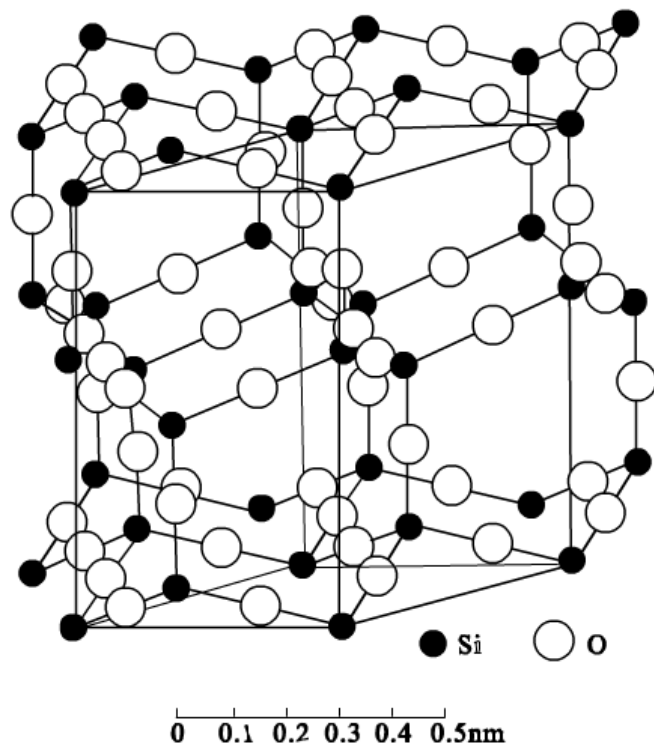


2 硅酸盐晶体结构

2.6 硅酸盐架状结构及材料 (3) α -鳞石英的结构

平行叠放时，硅氧层中的四面体共顶连接，并且共顶的两个四面体处于镜面对称状态， Si-O-Si 键角是 180° 。

石英族晶体的结构



2 硅酸盐晶体结构

石英族晶体的结构

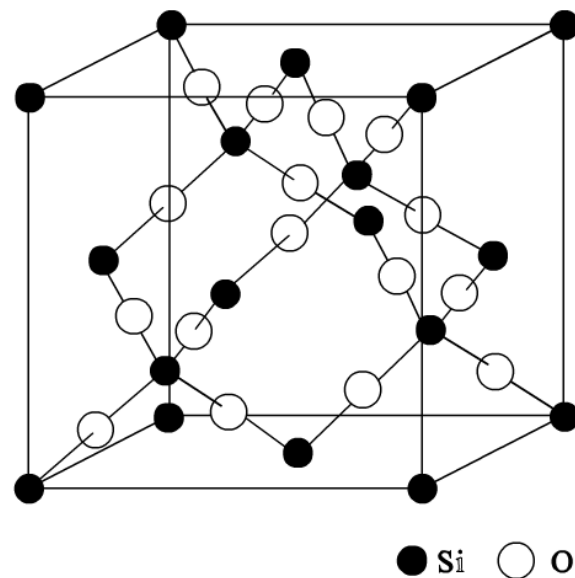
2.6 硅酸盐架状结构及材料

(4) α -方石英结构

属立方晶系，空间群 $Fd3m$ ；晶胞参数 $a=0.713\text{nm}$ ；晶胞分子数 $Z=8$ 。

其中 Si^{4+} 位于晶胞顶点及面心，晶胞内部还有4个 Si^{4+} ，其位置相当于金刚石中C原子的位置。

它是由交替地指向相反方向的硅氧四面体组成六节环状的硅氧层（不同于层状结构中的硅氧层，该硅氧层内四面体取向是一致的），以3层为一个重复周期在平行于 (111) 面的方向上平行叠放而形成的架状结构。



2 硅酸盐晶体结构

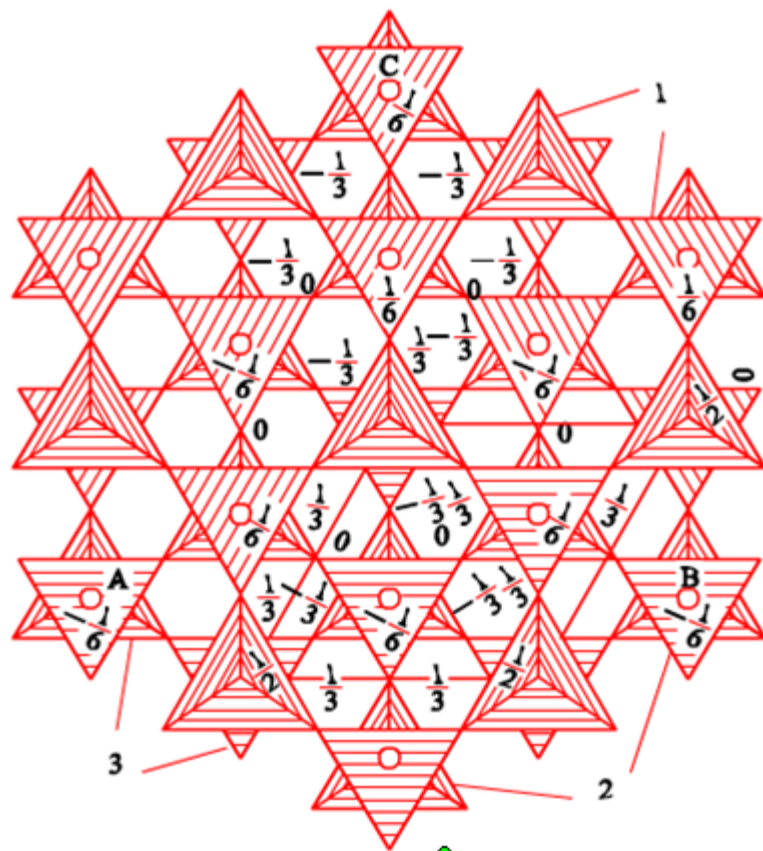
2.6 硅酸盐架状结构及材料

(4) α -方石英结构

叠放时，两平行的硅氧层中的四面体相互错开 60° ，并以共顶方式对接，共顶的 O^{2-} 形成对称中心，如图所示。

α -方石英冷却到 268°C 会转变为四方晶系的 β -方石英，其晶胞参数 $a=0.497\text{nm}$ ， $c=0.692\text{nm}$ 。

石英族晶体的结构



α -方石英的硅氧层的平行叠放
(从体对角线方向观察，显示出以3层
为周期的平行堆积)