第 48 卷第 1 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 1
2020 年 1 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　January，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190291

蛭石的高膨胀倍数制备工艺与机理

解颜岩[1,2]，孙红娟[1,2,3]，彭同江[1,2,3,4]，罗利明[1,2]，田景斐[1,2]，秦亚婷[1,2]

(1. 西南科技大学，固体废物处理与资源化教育部重点实验室，四川 绵阳 621010；
2. 西南科技大学，矿物材料及应用研究所，四川 绵阳 621010；
3. 西南科技大学，四川省非金属矿粉体改性与高质化利用技术工程实验室，四川 绵阳 621000；
4. 西南科技大学分析测试中心，四川 绵阳 621010)

摘　要：为提高蛭石矿产资源利用效率和膨胀蛭石产品附加值，以新疆尉犁工业蛭石为原料，采用化学处理–焙烧加热法制备高膨胀倍数膨胀蛭石(HEV)，研究 HEV 结构与形貌、最佳制备工艺与膨胀机理。结果表明：HEV 样品膨胀倍数(约 70 倍)远超常规方法制备的膨胀蛭石样品。HEV 的制备机理与工业蛭石内部金云母、水金云母及蛭石的镶嵌结构有关。该结构可导致工业蛭石片层形成大量空腔，有效阻碍内部气体的逸出，使工业蛭石获得更好的热膨胀性能。该制备方法可提高工业蛭石资源应用效率，降低生产成本。HEV 可作为蛭石纳米材料的低成本前驱体。

关键词：草酸；过氧化氢；工业蛭石；高膨胀倍数；镶嵌结构
中图分类号：TD985　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)01–0112–08
网络出版时间：2019–08–29

Preparation and Mechanism of Vermiculite with High Expansion Rate

XIE Yanyan[1,2], *SUN Hongjuan*[1,2,3], *PENG Tongjiang*[1,2,3,4], *LUO Liming*[1,2], *TIAN Jingfei*[1,2], *QIN Yating*[1,2]

(1. Key Laboratory of Ministry of Education for Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China;
2. Institute of Mineral Materials and Applications, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China;
3. Sichuan Engineering Lab of Nonmetallic Mineral Powder Modification & High-quality Utilization, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China;
4. Center of Forecasting and Analysis, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China)

Abstract: In order to improve the utilization efficiency of vermiculite mineral resources and expand the added value of expanded vermiculite products, an high expansion rate expanded vermiculite (HEV) with was prepared by a chemical treatment-baking heating method with industrial vermiculite from Xinjiang as a raw material. The structure and morphology, optimal preparation process and expansion mechanism of HEV were investigated. The results show that the expansion rate of the HEV is approximately 70 times greater than that of the expanded vermiculite prepared by conventional methods. The preparation mechanism of HEV is related to the mosaic structure of phlogopite, hydrophlogopite and vermiculite in the raw material. This structure can form massive cavities in the industrial vermiculite layer, effectively hindering the escape of internal gas. As a result, the industrial vermiculite has a better thermal expansion performance. The preparation method can improve the application efficiency of industrial vermiculite resource and reduce the production cost. The HEV can be used as a low-cost precursor for vermiculite nanomaterials.

Keywords: oxalic acid; hydrogen peroxide; industrial vermiculite; high expansion rate; mosaic structure

收稿日期：2019–05–07。　修订日期：2019–06–27。
基金项目：四川省教育厅创新团队项目(14TD0012)；国家重点研发项目(2018YFC1802902)；西南科技大学研究生创新基金(18ycx043)。
第一作者：解颜岩(1994—)，男，硕士研究生。
通信作者：孙红娟(1976—)，女，博士，教授。

Received date: 2019–05–07.　**Revised date:** 2019–06–27.
First author: XIE Yanyan (1994–), male, Master candidate.
E-mail: kbj3333@qq.com
Correspondent author: SUN Hongjuan (1976–), female, Ph.D., Professor.
E-mail: sunhongjuan@swust.edu.cn

蛭石是一种重要的非金属矿物[1]，短时间对蛭石进行高温加热，其层间水可受热蒸发为气体，使蛭石结构层沿垂直于解理面方向分离，形成膨胀蛭石。膨胀蛭石因其保温、隔热、抗菌、吸音、耐火、耐冻和低密度等特点被广泛应用于畜牧业[2]、农业[3–4]及建筑业[5]等行业。蛭石热膨胀性取决于层间水含量[6]、层间阳离子种类[7]、粒度大小[8]及物相组成[9]。层间水含量与层间阳离子种类联系密切[10–11]，阳离子水合能力越高，蛭石层间水含量越大，蛭石膨胀性越好。与小粒度蛭石相比，大粒度蛭石膨胀效果更好[8]。物相组成也是影响其膨胀性的重要因素[12]。与金(黑)云母成分较多的“蛭石”和水化程度较深、结构更接近黏土的“蛭石”[13–14]相比，含有水化间层矿物的“蛭石”具有更好的热膨胀性[15]。新疆尉犁工业蛭石(Industrial vermiculite，IV)由金云母–蛭石的混层结构组成[16–17]，其中以金云母–蛭石 1:1 规则间层矿物和金云母–水金云母分结型间层矿物为主[18]。这为制备高膨胀倍数膨胀蛭石(High expansion rate expanded vermiculite，HEV)提供了物质基础。

微波加热是一种节能的加热手段[19]，利用微波法制备的膨胀蛭石具有良好的柔韧性[20]。然而该膨胀蛭石的膨胀倍数低、产率低且无法满足大规模生产需要。过氧化氢对蛭石膨胀作用明显[21–22]，可在层间域中受 F^-及 Fe^{2+}/Fe^{3+}的催化作用原位分解产生气体，导致蛭石层解膨胀[23]。利用过氧化氢受热易分解的特性，将化学法与加热法联用也成为提高蛭石膨胀性的高效手段[24]。Obut 等[19]利用化学–微波法得到的膨胀蛭石的膨胀倍数为 28 倍。钱玉鹏等[25]利用化学–微波法制备膨胀蛭石，在不破坏膨胀蛭石结构的前提下可膨胀 37.8 倍。然而制备工艺仍存在药剂过量、成本高和膨胀倍数低等问题，限制蛭石在高附加值领域的应用。因此，研究 HEV 制备技术及其膨胀机理对提高膨胀蛭石产品附加值，拓宽其应用具有重要意义。将蛭石应用于纳米复合材料领域则对现有的膨胀工艺提出更高要求[26]。有机酸可大幅提高过氧化氢的分解速率[27–28]，这为化学法–焙烧法联用制备 HEV 提供了可能。

为高效利用蛭石矿产资源，提高膨胀蛭石产品附加值，本工作对现有膨胀蛭石制备技术进行改进，以草酸与过氧化氢对新疆尉犁工业蛭石进行化学处理，获得具有较多封闭空腔、片层有序度较低的预膨胀蛭石(Pre-expanded vermiculite，PEV)。经焙烧加热制备 HEV，并对 HEV 的物相结构、微观形貌等进行分析，探究 HEV 的最优制备工艺并揭示其膨胀机理。

1　实验

1.1　原料和试剂

IV 样品，粒径 2~4 mm，新疆尉犁新隆蛭石有限责任公司提供。IV 的化学成分如表 1 所示，主要含有 SiO_2 和 MgO，其次为 Al_2O_3 和 Fe_2O_3。图 1 为 IV 样品的 X 射线衍射谱(XRD)。由图 1 可见，IV 样品主要包含蛭石、水金云母和金云母 3 种物相。蛭石和水金云母矿物含量较高，金云母含量较低。所用试剂有过氧化氢溶液(30%，质量分数，分析纯)，天津市光复精细化工研究所生产；草酸，分析纯，购自成都科龙化工试剂厂；实验用水为电阻率>18.2 MΩ·cm 的超纯水。

表 1　IV 样品的化学成分

Table 1　Chemical composition of industrial vermiculite (IV) sample　　***w*/%**

SiO_2	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	CaO	Na_2O	TiO_2	F	BaO
39.36	20.78	12.30	6.01	3.10	2.51	1.46	1.38	0.17	0.16

w is mass fraction.

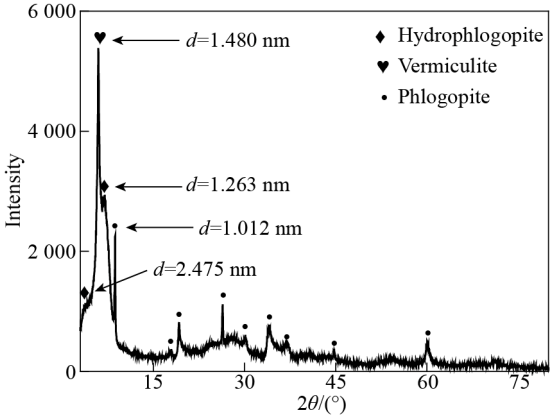


图 1　IV 样品的 XRD 谱

Fig. 1　XRD pattern of IV sample

1.2　PEV 及 HEV 样品的制备

探讨 4 种因素对 PEV 及 HEV 样品的影响。具体实验方案如表 2 所示。具体步骤如下：

1) 化学处理：称量草酸固体与过氧化氢溶液在 500 mL 烧杯中混合。称量 25 g 的 IV 样品，倒入装有混合溶液的烧杯并适当振荡，使 IV 样品均匀分散于液相中。将烧杯避光静置一段时间，获得 PEV 样品。PEV 样品编号分别为 P-Oα-Hβ、P-Rγ 和 P-Sζ (α、β、γ 和 ζ 分别对应草酸添加质量、过氧化氢质量分数、混合溶液体积与 IV 样品质量比和浸泡时间)。

2) 焙烧加热：将 PEV 样品移至不锈钢托盘后摊平。设定焙烧温度为 750 ℃，加热 5 min 后获得 HEV 样品。HEV 样品编号延续 PEV 样品编号命名方式，如 P-O0.5-H15 样品经焙烧加热后为 H-O0.5-H15 样品。

表 2 PEV 及 HEV 样品的制备实验条件

Table 2 Experimental schemes of preparing pre-expanded vermiculite (PEV) and high expansion rate expanded vermiculite (HEV) samples

Experimental factors	Mass of oxalic acid/g	Mass fraction of hydrogen peroxide/%	Volume mass ratio	Immersion time/h
Scheme I	0, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0	15	4.8:1.0	24
Scheme II	0.5	0, 5, 10, 15, 30	4.8:1.0	24
Scheme III	0.5	15	1.2:1.0, 2.4:1.0, 3.6:1.0, 4.8:1.0, 6.0:1.0	24
Scheme IV	0.5	15	4.8:1.0	1, 3, 6, 12, 24

Volume mass ratio is the ratio between volume of oxalic acid and hydrogen peroxide mixed solution and mass of IV sample; Immersion temperature is room temperature; Heating temperature is 750 ℃; Heating time is 5 min.

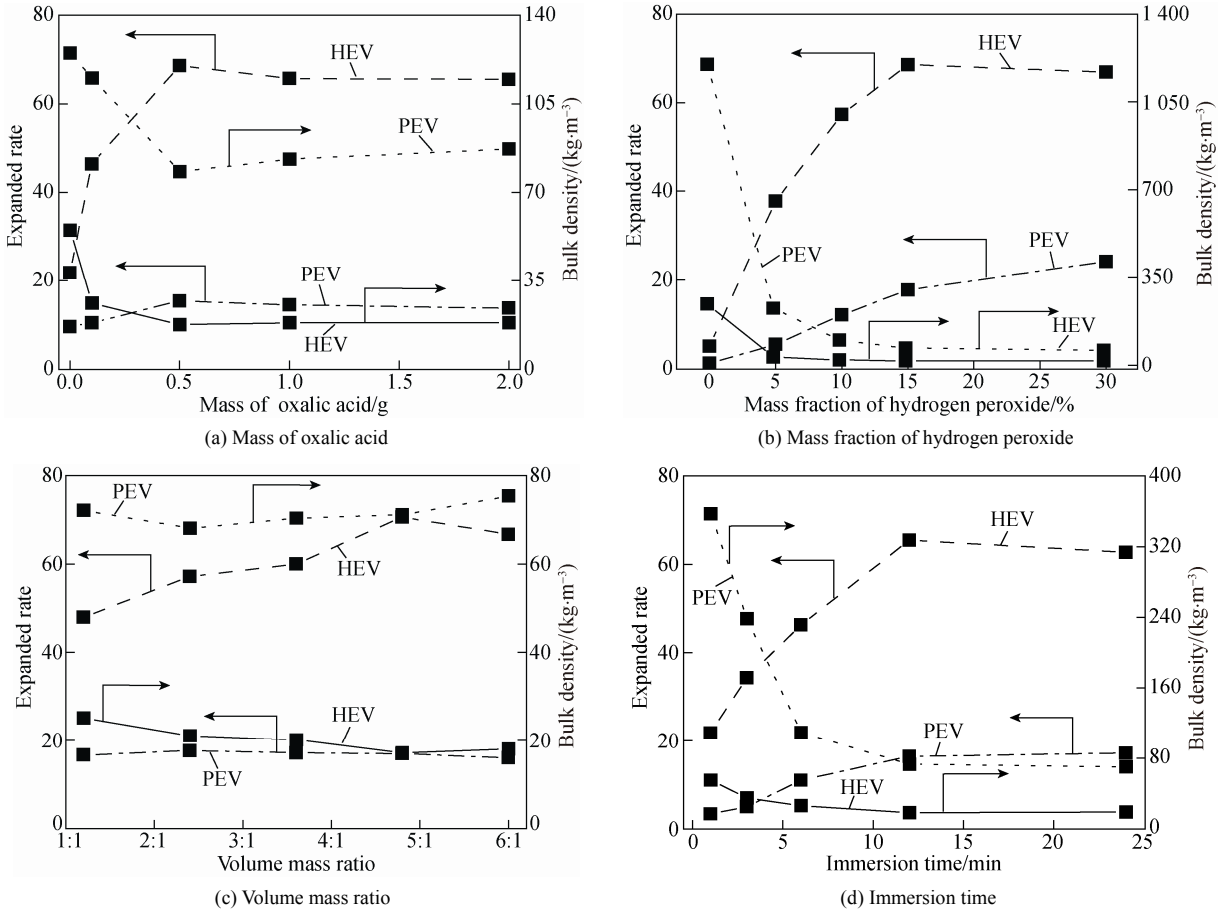
1.3 样品表征

化学成分分析采用荷兰帕纳科公司生产的 Axios 型 X 射线荧光光谱仪(XRF)，工作条件：钨靶，管电压 60 kV，管电流 100 mA。微观结构分析采用德国 Carl zeissNTS GmbH 公司生产的 UItra55 型高分辨冷场发射扫描显微镜。形貌分析采用重庆奥特光学显微镜有限公司生产的 OPTPro3000-ToupView 型数码显微图像分析处理软件与 BK-POLR 型透反射偏光显微镜。物相分析采用荷兰帕纳科公司生产的 Xpert MPD Pro 型 X 射线衍射仪，工作条件：铜靶，管电压 40 kV，管电流 40 mA，扫描范围 2θ=3°~80°，连续扫描。膨胀倍数 K 通过堆积密度的变化测量，即 K=IV 样品堆积密度/PEV 或 HEV 样品堆积密度。堆积密度按照国标 JC/T 441-2009《膨胀蛭石》[29]方法测量。经测量 IV 样品堆积密度为 1 200 kg/m^3。

2 结果与讨论

2.1 不同实验条件下 PEV 与 HEV 膨胀倍数变化规律

图 2 为不同实验条件下 PEV 样品与 HEV 样品的膨胀倍数、堆积密度对比。由图 2 可见，样品堆积密度与其膨胀倍数成反比。由图 2a 可见，PEV 样品膨胀倍数呈递增关系，且草酸添加量大于 0.5 g 后膨胀倍数基本不变，表明添加适量草酸可提高膨胀倍数。由图 2b 可见，未添加过氧化氢的 PEV 样



(a) Mass of oxalic acid (b) Mass fraction of hydrogen peroxide

(c) Volume mass ratio (d) Immersion time

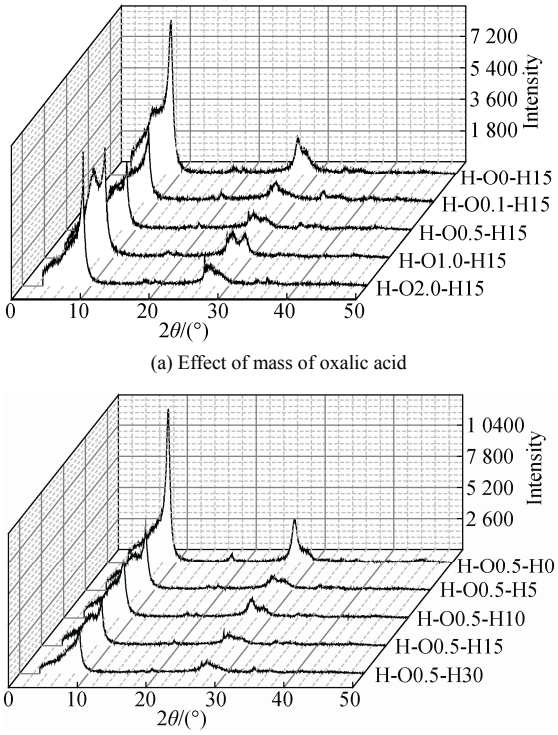
图 2 不同实验条件对膨胀倍数与堆积密度的影响

Fig. 2 Effect of various experimental conditions on expansion rate and bulk density

品几乎没有发生膨胀，而随着过氧化氢的含量增加，PEV 样品的膨胀倍数呈递增关系。表明单独使用草酸不会促进 IV 样品膨胀，过氧化氢对 IV 样品膨胀起主导作用，草酸起促进作用。图 2b 中 HEV 样品之间膨胀倍数相差极大，其中未添加过氧化氢的 HEV 样品膨胀倍数仅为 5 倍。PEV 样品与 HEV 样品的膨胀倍数的增长趋势依旧保持一致，与图 2a 结果类似，反映化学处理阶段对 IV 样品的预膨胀处理可能对焙烧加热阶段的二次膨胀造成影响。由图 2c 可见，PEV 样品膨胀倍数变化不大，随着体积质量比增大，膨胀倍数略微下降。初步分析为上部 IV 样品预膨胀后吸收较多液体导致质量增加，阻碍底部样品继续膨胀。焙烧加热阶段体积质量比的影响较化学处理阶段更明显，膨胀倍数先增加后减小，其中 H-R4.8 样品膨胀倍数最高。表明体积质量比越大，吸收液体越多，加热焙烧时可产生更大的蒸汽压力，使 HEV 样品膨胀倍数更高。由图 2d 可见，PEV 样品的膨胀倍数随浸泡时间的延长而增大，直至 24 h 后膨胀倍数达到最高。HEV 样品的膨胀倍数随浸泡时间先增大后减小，其中 H-S12 样品的膨胀倍数最高，而 H-S24 样品膨胀倍数则有略微下降。表明适当延长浸泡时间可提高 PEV 样品膨胀倍数，但浸泡时间不宜过长。否则 PEV 样品层解过度、产生空隙过大，在焙烧加热过程中将导致产生的气体逸出过快，无法更好地膨胀。

2.2　HEV 样品结构分析

图 3 为 HEV 的 XRD 谱。由图 3a 可见，HEV 样品的 $d_{(001)}$特征峰峰强随草酸添加量的增大呈现先降低后增加的趋势。特征峰峰强和峰型与其晶层堆叠有序度相关，有序度越低，晶体结构破坏越严重、特征峰越宽化，峰强越低。因此 H-O0.1-H15、H-O0.5-H15 样品的晶层堆叠有序度最低，其次为 H-O1-H15、H-O2-H15 和 H-O0-H15 样品。有机酸可降低过氧化氢的活化能[27–28]，使其以更快的速率分解。因此草酸过量时过氧化氢未充分浸入 IV 样品内部就已分解殆尽，导致 HEV 样品的层解程度与膨胀倍数较低。由图 3b 可见，HEV 样品的 $d_{(001)}$特征峰峰强由高到低依次为：$I_{\text{H-O0.5-H0}}>I_{\text{H-O0.5-H5}}>I_{\text{H-O0.5-H10}}>I_{\text{H-O0.5-H15}}\approx I_{\text{H-O0.5-H30}}$。结合图 2b 发现其特征峰峰强与膨胀倍数显示出相反的变化规律，且 H-O0.5-H0 样品的 $d_{(001)}$特征峰峰强与其他样品相差较大，表明过氧化氢质量分数升高会增大对样品结构的破坏，导致晶层堆叠有序度下降。HEV 样品的晶胞参数与结晶度如表 3 和表 4 所示。由表 3 和表 4 可见，不同样品的晶胞参数差异明显，表明晶胞产生不同程度的扭曲。而结晶度的变化规律与样品的 $d_{(001)}$特征峰峰强基本一致，反映了膨胀作用对其结构造成了不同程度的破坏。



(a) Effect of mass of oxalic acid

(b) Effect of mass fraction of hydrogen peroxide

图 3　HEV 的 XRD 谱

Fig. 3　XRD patterns of HEV

表 3　草酸添加量对 HEV 样品的晶胞参数与结晶度的影响

Table 3　Effect of mass of oxalic acid on cell parameters and crystallinity of HEV samples

Mass of oxalic acid/g	*a*/nm	*b*/nm	*c*/nm	Degree of crystallinity/%
0.0	0.490	0.960	1.010	78.46
0.1	0.538	0.918	1.041	70.09
0.5	0.516	0.940	1.020	60.87
1.0	0.530	0.920	1.030	65.97
2.0	0.532	0.920	1.026	68.14

Mass fraction of hydrogen peroxide is 15%.

表 4　过氧化氢质量分数对 HEV 样品的晶胞参数与结晶度的影响

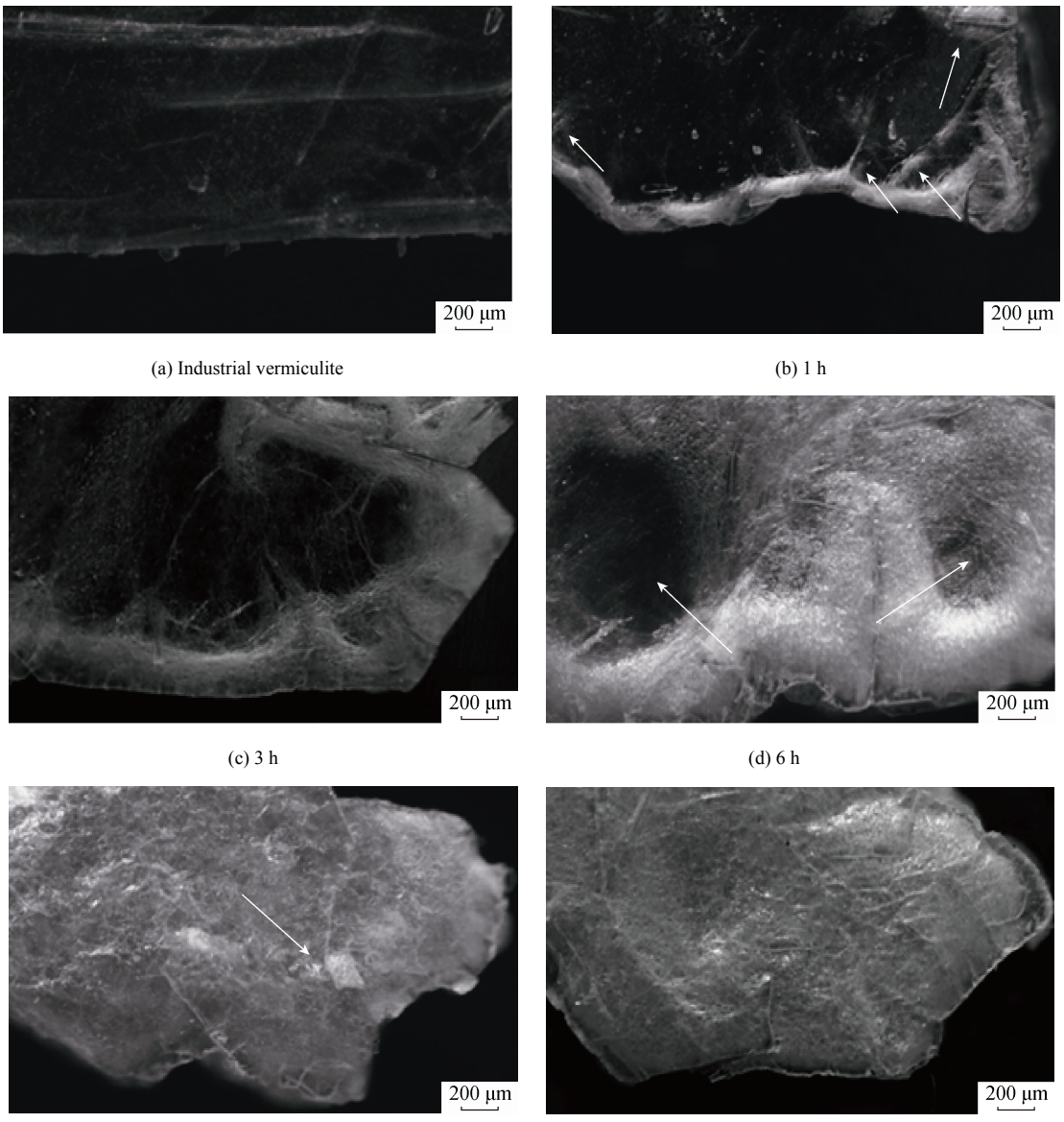
Table 4　Effect of mass fraction of hydrogen peroxide on cell parameters and crystallinity of HEV samples

Mass fraction of hydrogen peroxide/%	*a*/nm	*b*/nm	*c*/nm	Degree of crystallinity/%
0	0.527	0.999	1.000	89.71
5	0.510	0.940	1.029	81.98
10	0.520	0.935	1.015	76.67
15	0.521	0.933	1.031	69.82
30	0.520	0.935	1.032	68.23

Mass of oxalic acid is 0.5 g.

2.3 PEV 样品形貌分析

图 4 为 IV 样品及不同浸泡时间的 PEV 样品光学显微镜照片。由图 4a 可见，IV 样品边缘整齐致密，没有缺陷和卷曲。浸泡初期片层边缘及表面裂缝处(图 4b 箭头处)开始显现蜘蛛丝状微小裂纹，表明混合溶液开始侵蚀片层边缘并使其层解。浸泡时间的延长使裂纹进一步向薄片中心延伸(图 4c)，并侵入到较为深入的位置(图 4d 箭头处)，直至裂纹遍布整个样品表面(图 4e)。此时样品表面的部分区域甚至出现破损缺口(图 4e 箭头处)，分析为过氧化氢在草酸催化作用下分解速率较高[28]，产生气体未能及时逸出，导致其通过破坏片层结构方式释放压力。该现象证明了 PEV 的片层内部存在较为封闭的空腔。结合图 2d 可知浸泡时间过长(超过 12 h)虽会继续增加样品膨胀倍数，但片层结构过度破坏、产生的孔隙过大，导致其无法形成封闭空间，内部气体更易逸出。因此 H-S24 样品膨胀倍数不是最高的，P-O0.5-H30 与 H-O0.5-H30 样品也证明了这一现象。



(a) Industrial vermiculite (b) 1 h

(c) 3 h (d) 6 h

(e) 12 h (f) 24 h

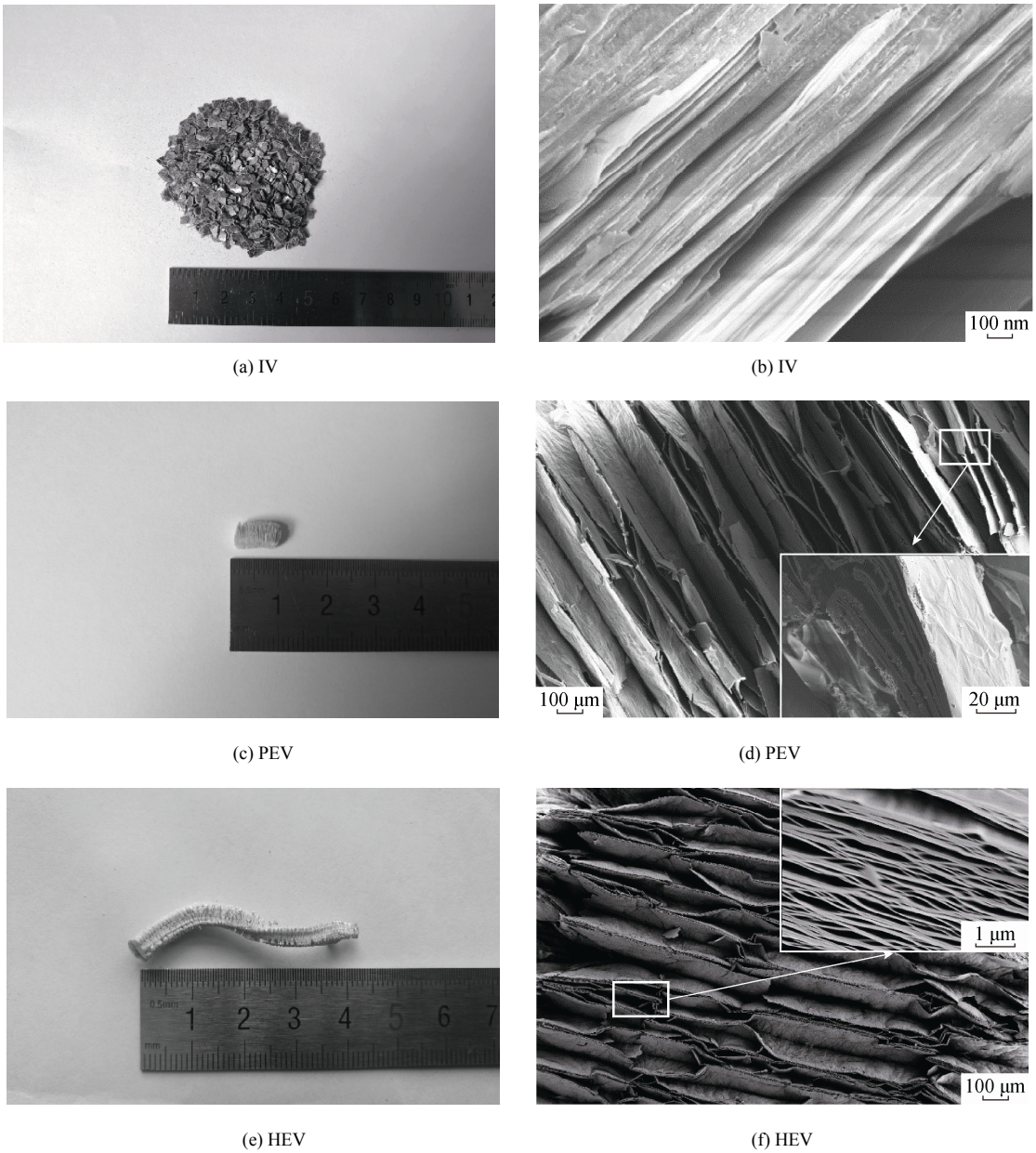
图 4 IV 样品与不同浸泡时间的 PEV 样品光学显微镜照片

Fig. 4 Optical microscopic images of IV sample and PEV samples with different immersion time

2.4 IV、PEV 及 HEV 样品微观形貌分析

图 5 为 IV、P-S12 以及 H-S12 样品的照片与扫描电子显微镜照片。从图 5a 和图 5b 可以看出，IV 样品呈薄片状，内部呈致密层状结构。从图 5c 和图 5d 可以看出，P-S12 样品预膨胀后长度达到约 1 cm。该样品产生一定程度层解，片层有序度降低并形成细小狭缝，缝隙边缘及内部可见草酸结晶颗粒，表明草酸已随过氧化氢渗入片层内部。由图 5e 和图

5f 可以看出，H-S12 样品膨胀倍数较高，焙烧加热后长度大于 4 cm。H-S12 样品的部分片层被撑开，片层侧面发现大小不一的平行板状和锥形狭缝状孔洞。H-S12 样品依然存在明显、较为完整的层状结构，表明经 750 ℃焙烧加热后未对其层状结构造成彻底破坏[30]。构成细小孔隙的内壁厚度大多小于 100 nm，因此 HEV 也可作为蛭石纳米材料的低成本前驱体。



(a) IV　(b) IV

(c) PEV　(d) PEV

(e) HEV　(f) HEV

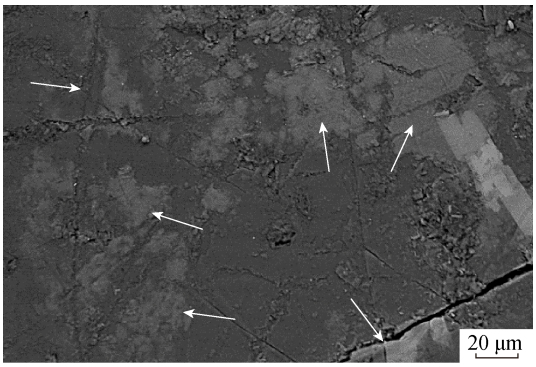
图 5　IV、P-S12 及 H-S12 样品的照片及 SEM 照片

Fig. 5　Appearance and SEM images of IV, PEV and HEV

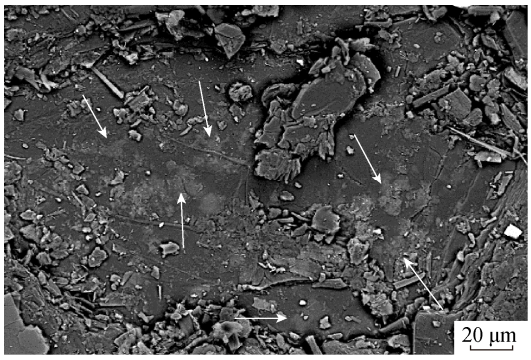
2.5　IV 样品的背散射电子分析

图 6 为 IV 样品的背散射电子照片。由图 6a 可见，明亮的区域广泛分布于 IV 样品外层，而图 6b 与图 6a 类似，证明不同矿物相镶嵌结构广泛存在于 IV 样品的内外部片层。结合 IV 样品的 XRD 与 XRF 结果可以判断[16,18]，该样品存在金云母、水金云母与蛭石的镶嵌结构。部分学者对新疆尉犁蛭石矿床的研究发现，长期的风化过程中，蛭石矿体与周边的金云母岩(黑云母岩)等呈渐变过渡状态。两者存在相似的矿物组合与残留体[31−32]，在光学显微镜下可见蛭石交代(镶嵌结构)金云母(黑云母)现象。这种镶嵌结构同样存在于坦桑尼亚米吉斯地区与美国南卡罗来纳州埃诺里区蛭石。Hillier 等[9]认为蛭石的膨胀性源于蛭石、水黑云母和云母晶层在片层内的镶嵌。蛭石粒度越大，镶嵌结构对蛭石膨胀效果越明显。该结构在加热过程中可有效阻止内部气体逸出。

结合上述结论，HEV 的制备机理与 Hillier 理论类似，如图 7 所示。IV 样品浸泡于过氧化氢与草酸组成的混合溶液中，过氧化氢携草酸沿片层边缘及裂缝处逐渐向中心渗透，并在层间域中分解产生氧气，草酸加速该进程产生。IV 样品存在金云母、水金云母及蛭石的镶嵌结构，有效阻碍内部气体的逸出，导致其片层有序度降低并形成大量空腔，待气体逸出后剩余混合溶液对空腔进行填补，内部含水量剧增。短时间高温加热使空腔内的混合液体受热剧烈蒸发，较为封闭的空腔再一次阻碍内部蒸汽的逸出，能量被迫沿垂直于解离面方向释放，从而获得 HEV。



(a) Outer layer



(b) Inner layer

图 6 IV 样品的背散射电子照片

Fig. 6 Backscattered electronic images of IV sample

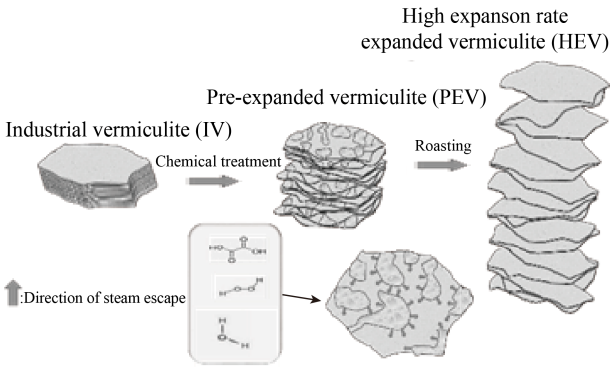


图 7 HEV 制备机理图

Fig. 7 Preparation mechanism of HEV

3 结论

1) 高膨胀倍数膨胀蛭石(HEV)制备机理源于新疆尉犁工业蛭石(IV)内部金云母、水金云母及蛭石的镶嵌结构，该结构导致其片层有序度降低并形成大量相对封闭的空腔，有效阻碍内部气体的逸出，从而使 IV 获得更好的热膨胀性能。

2) 草酸可促进过氧化氢在 IV 内部的分解，适当添加草酸可大幅增加化学处理阶段预膨胀蛭石(PEV)的膨胀倍数，降低其片层有序度并产生大量空腔。

3) HEV 膨胀倍数与 PEV 膨胀倍数关系紧密。适当膨胀的 PEV 疏松多孔，可吸收大量液体。吸收大量液体的 PEV 在焙烧加热过程中，其内部液体在短时间内分解与蒸发产生大量气体，导致样品剧烈膨胀形成 HEV。

4) 利用化学处理–焙烧加热法制备的 HEV，层解充分、膨胀倍数极高(约 70 倍)。该制备方法有利于提高工业蛭石资源的应用效率，降低生产成本，可作为蛭石纳米材料的低成本前驱体。HEV 样品的最佳制备工艺：草酸添加量为 0.5 g、过氧化氢质量分数为 15%、体积质量比为 4.8:1.0、浸泡时间为 12 h、焙烧加热温度为 750 ℃、加热时间为 5 min。所制备的 HEV 样品结构未发生分解，仍保持相对完整的层状结构。

参考文献:

[1] 于澉. 非金属工业矿物在农业上的应用[J]. 砖瓦世界, 1993(21): 8–10.
YU Qian. Brick Tile World (in Chinese), 1993(21): 8–10.

[2] CONSIGLIERE R, COSTA A, MELONI D. Effects of vermiculite-based additives on macroscopic lung lesions, carcass traits and meat quality in finishing pigs[J]. Large Anim Rev, 2018, 24(5): 195–199.

[3] MAZLOOMI F, JALALI M. Effects of vermiculite, nanoclay and zeolite on ammonium transport through saturated sandy loam soil: Column experiments and modeling approaches[J]. Catena, 2019, 176: 170–180.

[4] SEO J M, AN J Y, PARK B B, et al. The effects of additive biomaterials and their mixed-ratios in growing medium on the growth of Quercus serrata container seedlings[J]. Korean J Agr Sci, 2019, 46(1): 93–102.

[5] XUE Y, ZHANG S, YANG W. Influence of expanded vermiculite on fire protection of intumescent fireproof coatings for steel structures[J]. J Coat Technol Res, 2015, 12(2): 357–364.

[6] JUSTO A, PÉREZ-RODRÍGUEZ J L, SÁNCHEZ-SOTO P J. Thermal

study of vermiculites and mica-vermiculite interstratifications[J]. J Therm Anal, 1993, 40(1): 59–65.

[7] MUIAMBO H F. Thermal properties of sodium-exchanged palabora vermiculite[J]. Appl Clay Sci, 2010, 50(1): 51–57.

[8] 霍小旭, 王丽娟, 廖立兵. 新疆尉犁蛭石高温膨胀试验研究[J]. 矿物岩石, 2011, 31(1): 1–4.
HU Qiaoxu, WANG Lijuan, LIAO Libing. J Mineral Petrol (in Chinese), 2011, 31(1): 1–4.

[9] HILLIER S, MARWA E M, RICE C M, et al. On the mechanism of exfoliation of 'Vermiculite'[J]. Clay Miner, 2013, 48(4): 563–582.

[10] 吴平霄. 蛭石矿物材料层间水的赋存状态研究[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(2): 209–214.
WU Pingxiao. J Chin Ceram Soc, 2005, 33(2): 209–214.

[11] 冉红彦, 曹俊臣, 张惠芬. 层间阳离子对水黑云母层间水赋存状态的影响[J]. 矿物学报, 1999, 19(2): 215–221.
RAN Hongyan, CAO Junchen, ZHANG Huifang. Acta Mineral Sin (in Chinese), 1999, 19(2): 215–221.

[12] COUDERC P, DOUILLET P. Les vermiculites industrielles: Exfoliation, caractéristiques minéralogiques et chimiques[J]. Bulletin Société française céramique, 1973, 99: 51–59.

[13] 胡光锁, 朱永平, 李政一, 等. 高膨胀率高质量蛭石粉体研制—Ⅰ. 热膨胀机理初探[J]. 过程工程学报, 2006, 6(2): 205–209.
HU Guangsuo, ZHU Yongping, LI Zhengyi, et al. Chin J Process Eng (in Chinese), 2006, 6(2): 205–209.

[14] JUSTO A, MAQUEDA C, PEREZ-RODRÍGUEZ J L, et al. Expansibility of some vermiculites[J]. Appl Clay Sci, 1989, 4(5/6): 509–519.

[15] MIDGLEY H, MIDGLEY C. The mineralogy of some commercial vermiculites[J]. Clay Miner Bull, 1960, 4(23): 142–150.

[16] 许荣旗, 曹俊臣. 且干布拉克蛭石的矿物学研究[J]. 矿物学报, 1993(1): 39–47.
XU Rongqi, CAO Junchen. Acta Mineral Sin (in Chinese), 1993(1): 39–47.

[17] 彭同江, 刘福生. 蛭石的应用矿物学研究与开发利用现状[J]. 中国非金属矿工业导刊, 1997(S1): 26–29.
PENG Tongjiang, LIU Fusheng. Chin Non-metal Min Ind (in Chinese), 1997(S1): 26–29.

[18] 彭同江, 万朴, 潘兆橹, 等. 新疆尉犁蛭石矿中金云母——蛭石的间层结构研究[J]. 岩石矿物学杂志, 1996, 15(3): 250–258.
PENG Tongjiang, WAN Pu, PAN Zhaolu, et al. Acta Petrol Mineral (in Chinese), 1996, 15(3): 250–258.

[19] OBUT A, GIRGIN I, YÖRÜKOĞLU A. microwave exfoliation of vermiculite and phlogopite[J]. Clay Clay Miner, 2003, 51(4): 452–456.

[20] 苗朝, 彭同江. 微波法制备膨胀蛭石的试验研究[J]. 非金属矿, 2010, 33(3): 12–15.
MIAO Zhao, PENG Tongjiang. Non-Metal Min (in Chinese), 2010, 33(3): 12–15.

[21] GROVES R C. Exfoliation of vermiculite by chemical means[J]. Nature, 1939, 144(3647): 554.

[22] KEHAL M, REINERT L, DUCLAUX L. Characterization and boron adsorption capacity of vermiculite modified by thermal shock or H_2O_2 reaction and/or sonication[J]. Appl Clay Sci, 2010, 48(4): 561–568.

[23] OBUT A, GIRGIN İ. Hydrogen peroxide exfoliation of vermiculite and phlogopite[J]. Miner Eng, 2002, 15(9): 683–687.

[24] ZHAO M, TONG J P, YONG G X, et al. Preparation of expanding vermiculite by chemical and microwave methods[J]. Adv Mater Res, 2010, 96: 155–160.

[25] 钱玉鹏, 江学峰, 贺壹城, 等. 复合法制备高膨胀率膨胀蛭石[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(9): 2875–2879.
QIAN Yupeng, JIANG Xuefeng, HE Yichen, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2017, 36(9): 2875–2879.

[26] JANICA I, DEL BUFFA S, MIKOŁAJCZAK A, et al. Thermal insulation with 2D materials: Liquid phase exfoliated vermiculite functional nanosheets[J]. Nanoscale, 2018, 10(48): 23182–23190.

[27] FERDOUSI B N, ISLAM M M, OKAJIMA T, et al. Electroreduction of peroxycitric acid coexisting with hydrogen peroxide in aqueous solution[J]. Electrochim Acta, 2008, 53(2): 968–974.

[28] NA Z, QIAN X. Influence of organic acid on thermal hazard of hydrogen peroxide[J]. Proced Eng, 2012, 45(2): 526–532.

[29] 中国国家标准化管理委员会. JC/T 441-2009 膨胀蛭石[S]. 北京: 中国建材出版社, 2009.

[30] 彭同江, 万朴, 潘兆橹, 等. 新疆尉犁蛭石矿金云母——蛭石间层矿物的热分析谱研究[J]. 西南科技大学学报, 1995(4): 16–22.
PENG Tongjiang, WAN Pu, PAN Zhaolu, et al. J Southwest Univ Sci Tech (in Chinese), 1995(4): 16–22.

[31] 黄建华, 吴昌志, 雷如雄, 等. 新疆且干布拉克超大型蛭石矿床的成因与成矿模式[J]. 矿床地质, 2012, 31(2): 359–368.
HUANG Jianhua, WU Changzhi, LEI Ruxiong, et al. Miner Deposit (in Chinese), 2012, 31(2): 359–368.

[32] 黄建华, 孙宝生, 顾连兴, 等. 超大型蛭石矿床成矿系列及矿床成因模式——以新疆尉犁碱型超基性碳酸岩建造为例[J]. 新疆地质, 2001, 19(2): 111–114.
HUANG Jianhua, SUN Baosheng, GU Lianxing, et al. Xinjiang Geol (in Chinese), 2001, 19(2): 111–114.