

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780034473.1

[51] Int. Cl.

C01B 33/22 (2006.01)

C01B 33/38 (2006.01)

[43] 公开日 2009年8月26日

[11] 公开号 CN 101516777A

[22] 申请日 2007.7.13

[21] 申请号 200780034473.1

[30] 优先权

[32] 2006.7.17 [33] FR [31] 0606476

[86] 国际申请 PCT/FR2007/001202 2007.7.13

[87] 国际公布 WO2008/009801 法 2008.1.24

[85] 进入国家阶段日期 2009.3.17

[71] 申请人 鲁泽纳欧洲公司

地址 法国图卢兹

共同申请人 国立科学研究中心(C. N. R. S.)

[72] 发明人 F·马丁 J·费雷 C·莱布尔

S·珀蒂 O·格罗比

J-P·博尼诺 D·阿瑟盖

A·德卡里奥 E·费拉热

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 于辉

权利要求书2页 说明书12页 附图5页

[54] 发明名称

由蜡蛇纹石组合物制备合成滑石组合物的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种用于制备合成滑石组合物的方法。根据所述方法，在低于5巴的压力下对蜡蛇纹石(kerolite)组合物进行几小时直至几天的无水热处理，处理温度高于300℃。本发明同样涉及由此方式制备的合成滑石组合物，该组合物的合成滑石颗粒专门具有 $-(\text{Si}_4)\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2-$ 的化学式，并且在X射线衍射期间，通过位于9.40-9.68之间距离并且对应于面(001)的特征衍射峰的存在，可以对其进行确认。所述合成滑石颗粒还具有叠合层片的热稳定晶体结构，该结构与天然滑石的结构非常类似，并且具有小于约十微米的粒度。

1.一种用于制备合成滑石组合物方法，在该方法中，在低于 5 巴的压力下对蜡蛇纹石组合物进行一段时间的无水热处理，并且处理温度大于 300°C，如此选择以获得式  $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  的热稳定的合成滑石颗粒。

2.如权利要求 1 所述的方法，其中所述无水热处理在 500 至 550°C 左右的温度下进行。

3.如权利要求 2 所述的方法，其中所述处理时间大于 5 小时。

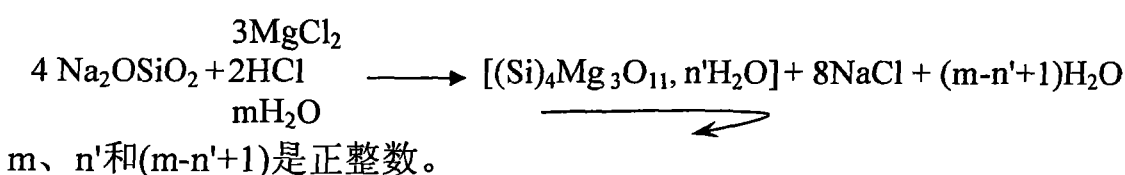
4.如权利要求 1 至 3 中任意一项所述的方法，其中所述无水热处理在坩锅内、在环境空气中进行。

5.如权利要求 1 至 4 中任意一项所述的方法，其中对所述合成滑石组合物进行机械研磨以获得粉状组合物。

6.如权利要求 1 至 5 中任意一项所述的方法，其中所述蜡蛇纹石组合物由式  $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{11}, n'\text{H}_2\text{O}$  的硅金属凝胶制备，所述硅金属凝胶在饱和水蒸汽压以及 100°C 至 240°C 的温度下经受一天至几个月时间段的水热处理。

7.如权利要求 6 所述的方法，其中在将所述蜡蛇纹石组合物干燥和研磨后，对其进行无水热处理以获得粉状组合物。

8.如权利要求 6 或权利要求 7 之一所述的方法，其中所述硅金属凝胶由根据以下反应的共沉淀来制备



9.包含式  $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  的滑石颗粒的合成滑石组合物；

所述组合物的特征在于所述滑石颗粒的 X 射线衍射分析获得具有以下特征衍射峰的衍射图：

-位于 9.40-9.68 Å 的峰，对应于面(001)；

-位于 4.50-4.60 Å 的峰，对应于面(020)；

-位于 3.10-3.20 Å 的峰，对应于面(003)；

-位于 1.50-1.55 Å 的峰，对应于面(060)。

10.如权利要求 9 所述的组合物，其中对应于面(001)的衍射峰位于 9.40-9.43 Å 左右的距离。

11.如权利要求 9 或 10 所述的组合物，其中所述滑石颗粒具有小于 500 nm 的粒度。

12.如权利要求 9 至 11 中任何一项所述的组合物，其中所述滑石颗粒具有 20 nm 至 100 nm 的粒度。

13.如权利要求 9 至 12 中任意一项所述的组合物，其中所述滑石颗粒以个体化且粉状的形式存在。

14.如权利要求 9 至 13 中任意一项所述的组合物，其中所述滑石颗粒以分散于液体中的个体化形式存在。

15.如权利要求 9 至 14 中任意一项所述的组合物，其中所述滑石颗粒以彼此聚集并形成聚集体的形式存在。

## 由蜡蛇纹石组合物制备合成滑石组合物的方法

### 技术领域

本发明涉及制备合成滑石组合物的方法，所述合成滑石组合物包含具有式  $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  的热稳定的滑石颗粒。根据该方法执行期间所施加的特定参数，合成滑石颗粒的粒度可从几十纳米变化至约十微米，并且基本上为单峰和单分散分布。

### 背景技术

天然滑石是一种矿物——式  $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  的水合硅酸镁，其以大量薄片的形式排列。

滑石可运用于许多工业部门：例如，热塑塑料、弹性材料、纸、油漆、粉饰、纺织品、冶金、药物、化妆品、植物检疫产品、肥料等，其基本上以微粒形式使用，在这些运用中，滑石既可以作为惰性填料(为了获得化学稳定性，例如，用于稀释活性物质、昂贵材料)，也可以作为功能性添加剂(例如用于修正/增强各种材料的某些机械或电学性质)，如作为润滑剂、软化剂、疏水剂等等而被引入组合物中。滑石相当可观的吸油能力也在新型污染控制技术的发展过程中开辟了广阔的前景。

对于某些用途，期望滑石具有高纯度、颗粒高层状性(lamellarity)和特别高的细度、以及狭窄的粒度和层状分布，因为滑石对于最终产品的质量会是决定性的。

然而，为了从天然滑石块制备粉状组合物，碾磨并且处理滑石的传统方法不能真正精确地控制上述标准。

目前，没有 100%纯的分离的天然滑石的固体组合物；该组合物的所有颗粒不是都具有化学式  $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ，因此该式仅仅是非常理论性的。天然滑石的纯度和杂质种类(或多或少含有较高量的 Fe、Al、F，以及少量的 Mn、Ti、Cr、Ni、Ca、Na 和/或 K)取决于母质沉积(parent deposit)。

同样，粒度(粉状颗粒的细度和粒度分布)也基本上取决于所使用的机械

研磨技术和设备。通过机械研磨天然滑石而获得的粉末通常具有约为几微米至几百微米的粒度。

除了导致粒度分布的明显波动以外，机械研磨还会引起渐进且显著的滑石结构损坏并且在其晶体结构中会出现许多缺陷。研磨地越细，所导致的原始晶体结构的改变就更大。

就此而言，已知 NANOTALC<sup>®</sup>，它是一种包含由特别强的机械研磨法制成的 70 至 120 nm 颗粒的粉状天然滑石组合物。且不论矿物晶体结构的巨大改变，就如同任何由天然滑石制成的组合物一样，NANOTALC<sup>®</sup>也不是 100% 纯的。

此外，合成滑石的制备多年来一直是理论和科学研究的主题，但是至今为止都没有获得满意的实效——尤其是没有获得能与工业规模使用所需质量和经济合理性相适应的结果。

Decarreau 等人在 1989 年的出版物("Synthèse et stabilité des stévensites kérolites et talcs, magnésiens et nickelifères, entre 80 et 240°C" – R Acad Scie. Paris – t. 308, series II, p 301-306)提到了一种方法，该方法依据所施加的操作条件，获得了近乎特定构造的富镁蒙脱石、蜡蛇纹石(kerolite)和/或滑石。

该方法从形成起始共沉淀物开始，所述共沉淀物通过偏硅酸钠溶液和氯化镁(或氯化镍)溶液之间的反应来获得。然后获得一种高度水合的硅金属凝胶(silicometallic gel)，其粘稠度(consistency)为胶状并且具有化学式： $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{11},n'\text{H}_2\text{O}$ (或  $\text{Si}_4\text{Ni}_3\text{O}_{11},n'\text{H}_2\text{O}$ )。通过一系列离心和蒸馏水洗涤步骤从该硅金属凝胶中除去共沉淀反应结束时形成的 NaCl。

然后，对该硅金属凝胶进行强制干燥，使胶状织构的高度水合组合物转变为固态且脱水的硅金属组合物，该组合物具有化学式  $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ， $n$  是指俘获于固态物质孔隙内部，与固体材料一起形成特别稳定的配合物的少量水分子数(这里  $n \ll n'$ )。然后，在饱和水蒸汽压下进行水热处理之前，将该固态、脱水的硅金属组合物研磨/粉碎而生成细粉。为了实现该目标，将粉末分散于蒸馏水中(例如将 200 mg 粉末分散于 30 cm<sup>3</sup> 蒸馏水中)。将该混合物置于具有聚四氟乙烯(Teflon<sup>®</sup>)内衬的金属高压釜中。水热处理的持续时间可以为两个星期至几个月，并且处理温度可以在 80°C 至 240°C 之间变化。

该出版物指出,在低于 100°C 的温度下进行两个星期的水热处理会导致富镁蒙脱石的形成。在 110 至 140°C 的温度下,该处理可获得蜡蛇纹石,并且在 170 至 240°C 的温度下,可获得滑石。

对于由该方法制备的滑石,该出版物作者通过退行性变态(retromorphosis)实验(尤其是在 135°C 下进行)发现了结构不稳定性,该不稳定性表现为其本身结晶度的降低以及朝形成蜡蛇纹石方向的转变。

因此,Decarreau 等人的 1989 年出版物中描述的水热合成法不能获得满意质量(尤其是就结晶度和热稳定性而言)的滑石组合物。

### 发明内容

本发明的一个目标在于提供合成的滑石组合物,这些组合物具有层状和晶体结构,并且它们的热稳定性高度接近于天然滑石。

尤其是,本发明的目标在于提供一种用于制备这种合成的滑石组合物的新方法,该方法能简单且快速地进行,并且与工业规模使用相关的约束条件相适应。特别是,本发明致力于改进 Decarreau 等人的 1989 年出版物中描述的合成方法,尤其是改善由该出版物的方法获得“滑石”晶体结构的热不稳定性。

本发明还有一个目标在于提供一种可获得高纯度粉状合成滑石组合物的方法,所述组合物包含非常细的矿物颗粒并且具有基本上单峰且单分散的粒度分布。

为了实现上述目标,本发明涉及一种用于制备合成滑石组合物的方法,在该方法中,在低于 5 巴的压力下对蜡蛇纹石组合物进行无水热处理,该处理进行一段时间(尤其是从几小时到几天)并且处理温度大于 300°C。如此选择无水热处理的持续时间和温度,从而获得式为  $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  的热稳定的合成滑石颗粒。

本发明基于以下重要且惊奇的发现:在至少大于 300°C 的温度下进行无水热处理,可以极其简单地方式将蜡蛇纹石组合物转化为稳定且纯的合成滑石组合物,该组合物具有非常精确限定且可预见的特征。

最特别的是,本发明人已经证明,根据本发明的无水热处理通过减少晶格中的空穴,并且释放俘获于层间(interfoliar)间隔中的水分子,可具有引

起蜡蛇纹石“假晶且水合的”层状组织渐进重构的效果。

在 300℃下进行的无水热处理可有效地引起蜡蛇纹石结构,使其产生显著改变(这些改变尤其可通过红外线和 X-射线衍射分析法来检测),能够获得合成滑石。

因此,有利地根据本发明,无水热处理在 500 至 550℃的温度下进行。在这样的温度下,可以约 5 小时的时间获得合成滑石。有利地,根据本发明,为了获得热稳定的合成滑石颗粒,处理时间大于 5 小时。

有利地,根据本发明,无水热处理在环境空气中,在坩锅内进行,所述坩锅例如由陶瓷或任何其它适于处理温度的材料制成。

直接按照根据本发明的无水热处理方法获得一种固态的粗物质,它是白色的,并且相当于由相互聚集的初级合成滑石颗粒所形成的近乎粗粒的聚集体。有利地,根据本发明,在无水热处理结束时,为了使聚集体松散为个别化的初级滑石颗粒而对其进行机械研磨,从而获得粉状组合物。初级颗粒的粒度分布基本上是单峰且单分散的。

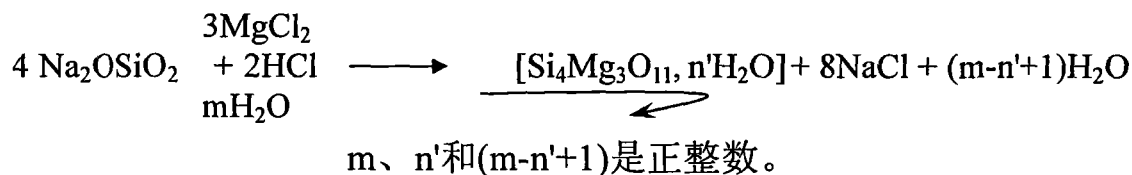
根据优选的具体实施方案,有利地,根据本发明,使用预先通过适当水热处理由化学式为  $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{11,n}\text{H}_2\text{O}$  的硅金属凝胶制备得到的蜡蛇纹石组合物。

在这种情形中,根据本发明的方法同样有利地包含制备蜡蛇纹石组合物的预备步骤,随后对该组合物进行如上所述的无水热处理。

有利地,根据本发明,所述蜡蛇纹石组合物由式  $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{11,n}\text{H}_2\text{O}$  的硅金属凝胶制成,该凝胶在饱和水蒸汽压以及 100℃至 240℃的温度下已经受过为期一天至几个月的水热处理。

对所述水热处理参数尤其是温度和持续时间的选择可使最终获得的合成滑石颗粒的粒度得到某种程度的控制。根据所选参数,最终获得的合成滑石颗粒将具有从几十纳米到约十微米的粒度范围,并且基本上为单峰且单分散的粒度分布。

有利地，根据本发明，按照以下反应通过共沉淀来制备硅金属凝胶：



有利地，根据本发明，干燥直接由所述硅金属凝胶的水热处理而获得的蜡蛇纹石组合物，然后在对其进行无水热处理之前研磨以获得粉状组合物。为了实现该目的，干燥可借助于烘箱来进行；例如在约 60°C 的温度下干燥至少一到两天。有利地，用机械方法进行研磨，例如使用研钵，其优选由玛瑙制成以避免蜡蛇纹石组合物被污染的任何风险。

根据本发明组合物的合成滑石颗粒具有叠合的薄层形式的微观构造；每一薄层片都具有晶体结构，该结构由插入于两个倒转四面体层(由  $\text{Si}^{4+}$  阳离子占据)之间的八面体层(由  $\text{Mg}^{2+}$  阳离子占据)组成，在这一点上，其完全能与天然滑石颗粒相比。存在于根据本发明获得的合成滑石以及天然滑石之间的结构类似性已通过 X 射线衍射分析法和红外吸收得以证实。

然而，应当注意，与天然滑石组合物不同，根据本发明的合成滑石组合物中的颗粒是对应于化学式  $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  的唯一滑石颗粒。目前，由天然滑石制成的粉状组合物没有 100% 纯的。

此外，当用 X 射线衍射分析时，例如，根据本发明组合物的合成滑石与天然滑石之间的差异基本上出现在对应于面(001)的衍射峰位置上。对于根据本发明的合成滑石，该衍射峰位于 9.40 Å 和 9.68 Å 之间的区间，而天然滑石该衍射峰为 9.35 Å。

有利地，根据本发明合成滑石组合物的特征在于，滑石颗粒的 X 射线衍射分析获得具有以下特征衍射峰的衍射图：

- 位于 9.40-9.68 Å 的峰，对应于面(001)；
- 位于 4.50-4.60 Å 的峰，对应于面(020)；
- 位于 3.10-3.20 Å 的峰，对应于面(003)；
- 位于 1.50-1.55 Å 的峰，对应于面(060)。

有利地，根据本发明，对应于面(001)的衍射峰位于 9.40-9.43 Å 左右的区间。

同样，在根据本发明的合成滑石组合物中，合成矿物颗粒显示出优质



的结晶度，同时粒度极其微细，从几十纳米到约十微米。但事实上，以目前研磨技术的状况，只有在产品严重“无定形化”(结晶度降低)的情况下才能由天然滑石获得具有这种细度的颗粒。在X射线衍射中，这种无定形化尤其表现为特征衍射峰强度的降低，尤其是位置如下的峰：对于面(001)为9.35 Å，对于面(020)为4.55 Å，对于面(003)为3.14 Å，并且对于面(060)为1.52 Å。

根据本发明的合成滑石组合物可以是“粗”形式的，包含彼此结合而形成聚集体的合成滑石颗粒。这种合成滑石组合物尤其可以在经受研磨程序前，直接从根据本发明的无水热处理获得。

有利地，根据本发明的合成滑石组合物也可以是个体化合成滑石颗粒的粉状且脱水组合物形式。考虑到这种颗粒的粉状性质，由于它们粒度小(从几十纳米到约十微米)，因此为了贮藏可有利地将它们引入溶液中，直到使用它们。在本文的上下文中，在根据本发明的合成滑石组合物中，滑石颗粒以分散于液体中的个体化形式存在。

有利地，在根据本发明的组合物中，滑石颗粒具有小于 500 nm，尤其是 20 nm 至 100 nm 的粒度。

有利地，在根据本发明的组合物中，滑石颗粒具有基本上单峰且单分散的粒度分布。

#### 附图说明

本发明还涉及制备合成滑石组合物的方法以及滑石组合物，特征在于结合了上文或下文中提到的全部或部分特征。

通过阅读说明书以及以下参照附图的实施例，可了解到本发明的其它目标、优点和特征，在附图中：

-图 1 显示了记录于中红外范围内的三条吸收光谱，其对应于根据本发明的三种特定合成矿物组合物，

-图 2a 和 2b 对应于特定区域范围内图 1 光谱的放大图，

-图 3 显示了记录于近红外范围内的三条吸收光谱，其对应于如上所述的三种合成矿物组合物，

-图 4 对应于对其它三种根据本发明的特定合成矿物组合物进行 X 射线衍射分析所得的衍射图，

-图 5 显示了根据本发明制备的纳米大小的合成滑石组合物与同样为纳米大小，但是由强烈机械研磨而获得的天然滑石样品的对比衍射图，

-图 6 和 7 是分别显示合成滑石颗粒晶体构造和蜡蛇纹石颗粒晶体构造的示意图，所述合成滑石颗粒是由蜡蛇纹石组合物，在根据本发明的无水热处理转化之后获得，所述蜡蛇纹石颗粒由根据本发明的共沉淀反应制备。

### 具体实施方式

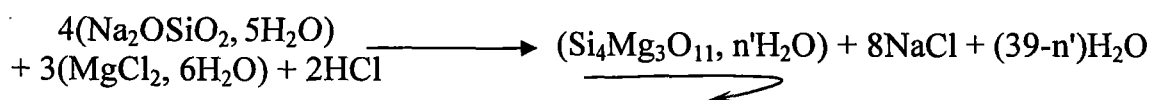
#### A/-合成滑石组合物的合成方案

根据本发明，合成滑石组合物的制备包括对蜡蛇纹石组合物的无水热处理。该无水热处理在低压——小于 5 巴(例如在大气压下)，以及大于 300 °C 的温度下进行。

尽管本发明的焦点基本上集中在该无水热处理步骤，但是下文中也将描述制备硅金属凝胶的优选方法以及处理该凝胶以获得所述蜡蛇纹石组合物的优选方法。根据本发明的无水热处理能使蜡蛇纹石转化为完美结晶且热稳定的滑石。依靠起始蜡蛇纹石的特征以及用于制备该蜡蛇纹石的方法，可以确定并且调整滑石的粒度。

#### 1/-硅金属凝胶的制备

硅金属凝胶由依据以下方程式的共沉淀反应来制备：



共沉淀反应可获得滑石化学计量为(4Si/3Mg)的水合硅金属凝胶。反应由以下原料开始进行：

1. 五水偏硅酸钠水溶液，其通过将 0.1 摩尔偏硅酸钠稀释于 250 cm<sup>3</sup> 蒸馏水中来制备，
2. 氯化镁溶液，其通过将 0.075 摩尔氯化镁(吸湿结晶形式)稀释于 50 cm<sup>3</sup> 蒸馏水中来制备，
3. 50 cm<sup>3</sup> 的 1N 盐酸。

根据以下方案制备硅金属凝胶：

1. 混合盐酸和氯化镁的溶液，
2. 将该混合物加入到偏硅酸钠溶液中；立即形成共沉淀凝胶，

3.在离心(每分钟 7000 转, 15 分钟)并且除去上清液(形成的氯化钠溶液)之后, 回收凝胶,

4.用水, 例如用蒸馏水、渗透水或简单地用自来水洗涤该凝胶(至少两个洗涤/离心循环)。

在该第一阶段结束时, 获得高度水合的、白色硅金属凝胶  $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{11,n}\text{H}_2\text{O}$ 。其粘稠度为凝胶状的。

#### 2/-处理硅金属凝胶以获得蜡蛇纹石组合物

在对硅金属凝胶进行水热处理以产生本发明范围内的蜡蛇纹石组合物之前, 在  $60^\circ\text{C}$  的烘箱中, 将凝胶状织构的凝胶干燥两天。需要该相对长的干燥时间的原因在于离心后收集的凝胶结合有相当多的水。

用玛瑙研钵研磨获得的硅金属聚集体, 直到获得均匀的粉末。

然后, 对该粉状硅金属组合物进行水热处理, 从而产生蜡蛇纹石组合物。为了实现该目的:

1.以 0.83 的液体/固体比例将粉状硅金属组合物与蒸馏水一起置于反应器(高压釜)中(例如 200 g 粉状组合物对应  $166\text{ cm}^3$  水),

2.将该反应器置于  $220^\circ\text{C}$  左右温度下的烘箱中, 处理时间为一天或更长,

3.当水热处理完全时, 滤出反应介质的固体物料然后干燥。

最终获得对应于本发明范围内蜡蛇纹石组合物的固态、白色、分裂的组合物。

#### 3/-蜡蛇纹石组合物的无水热处理

随后, 对预先制备的蜡蛇纹石组合物进行无水热处理。为此, 将其置于铂坩埚中然后加热。同样也可以使用由陶瓷或者任何其它与处理温度相适应的材料而制成的坩埚。所述组合物的加热在大气压力下进行。

#### B/-所得产物的结构分析和表征

通过透射和漫反射红外光谱以及 X 射线衍射表征蜡蛇纹石颗粒和在以上定义方法执行期间和结束时获得的滑石颗粒的层状且晶形结构。图 1、2a、2b、3、4 和 5 中显示了收集的数据, 并且下文中对其进行了讨论。

##### 1/-红外线分析

众所周知,在红外线下,天然滑石的固有振动带如下(分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ ):

- $3678\text{ cm}^{-1}$ :  $\text{Mg}_3\text{-OH}$  键振动;

- $1018\text{ cm}^{-1}$ :  $\text{Si-O-Si}$  键振动;

- $669\text{ cm}^{-1}$ :  $\text{Mg-O-Si}$  键振动;

- $7185\text{ cm}^{-1}$ :  $2\nu\text{Mg}_3\text{-OH}$  键振动。

图 1 显示了在中红外范围内对以下组合物进行分析的结果:

-根据上述方法制备的蜡蛇纹石组合物(Ker.),

-由以上蜡蛇纹石组合物,在  $300^\circ\text{C}$  下无水热处理 5 小时而获得的第一合成滑石组合物(Ts  $300^\circ\text{C} - 5\text{h}$ ),

-由以上蜡蛇纹石组合物,在  $500^\circ\text{C}$  下无水热处理 5 小时而获得的第二合成滑石组合物(Ts  $500^\circ\text{C} - 5\text{h}$ )。

使用 Nicolet 510-FTIR 光谱仪记录  $4000$  至  $400\text{ cm}^{-1}$  范围内的红外光谱。

此外,图 2a 和 2b 显示了区域的放大图, $3678\text{ cm}^{-1}$ 、 $1018\text{ cm}^{-1}$  和  $669\text{ cm}^{-1}$  处的振动带位于这些区域中。

为了显示指向  $7185\text{ cm}^{-1}$  的  $\text{Mg}_3\text{-OH}$  键振动,同样以近红外范围内的漫反射进行测量。图 3 显示了包含于  $6000\text{ cm}^{-1}$  和  $8000\text{ cm}^{-1}$  之间区域的放大图。

这些结果显示,无水热处理可使合成蜡蛇纹石组合物转化为合成滑石组合物。尤其是四个滑石固有振动带的出现证明了该转化,这些带的微细度基本上反映了矿物的结晶度。

本发明人还发现,在无水热处理期间,随着该处理持续时间的增长,这四个带的微细度逐渐增加,也就是说经处理矿物的结晶度逐渐增加(图中并没有显示全部结果)。

然而,应当注意到,包含于  $6000\text{ cm}^{-1}$  和  $8000\text{ cm}^{-1}$  之间区域的放大图(图 3)显示了一个位于  $7265\text{ cm}^{-1}$  的峰,其接近于  $7185\text{ cm}^{-1}$  处的参考峰。该键的存在反映了所得产品轻微的水合。水分子插入于滑石的层片之间。

前述分析证实了无水热处理,尤其是  $300^\circ\text{C}$  或  $500^\circ\text{C}$  下的无水热处理,能使蜡蛇纹石组合物转化为滑石组合物。然而,为了获得与天然滑石相似的水合程度,使用在仅为  $300^\circ\text{C}$  左右温度下进行的无水热处理需要很长时间。

另一方面,使用约  $500^\circ\text{C}$  左右温度下的无水热处理,在相对短的时间内

(约 5 小时处理之后), 经处理的矿物组合物获得了完全能与天然滑石相比的结晶度和水合程度。

## 2/- X 射线衍射分析

在 X 射线衍射中, 天然滑石已知显示四个特征衍射峰:

-对于面(001), 峰位于 9.35 Å 的位距;

-对于面(020), 峰位于 4.55 Å;

-对于面(003), 峰位于 3.14 Å;

-对于面(060), 峰位于 1.52 Å。

图 4 显示了对以下组合物进行分析的结果:

-根据上述共沉淀法制备的蜡蛇纹石组合物(Ker.),

-由以上蜡蛇纹石组合物, 在 300°C 下无水热处理 5 小时而获得的第一合成滑石组合物(Ts 300°C),

-由以上蜡蛇纹石组合物, 在 550°C 下无水热处理 5 小时而获得的第二合成滑石组合物(Ts 550°C)。

图 4 中的衍射图通过使用 XPERT-MPD PanAnalytical 设备记录。

2θ测量步长为 0.01°, 累积时间为 2 秒/步。加速电压为 40 kV, 强度 55 mA。计算结构等距的布拉格方程为:  $d_{hkl} = 0.7703/\sin\theta$ 。

这些分析证实了红外光谱所作观测。

550°C和 300°C下的无水热处理强化了滑石的特征峰, 并且该强度随着处理时间的增加而增加。

在 550°C下无水热处理仅 5 小时之后, 滑石的特征衍射峰变得更加尖锐。尤其是, 对应于面(001)的衍射峰从位置 9.64 Å 移至 9.50 Å, 这非常接近于天然滑石的特征值 9.35 Å。该数值上的差异反映了合成滑石非常轻微的残余的水合作用和/或非常小的粒度(纳米尺寸)。然而, 必须指出, 当无水热处理时间增加时, 水合作用变得越来越不明显。

面(001)、面(020)、面(003)和面(060)的峰的半峰全宽的测量显示了结晶度的演化, 并且证实, 对于处理温度大于 300°C 而言, 合成时间越长, 滑石结晶度的改善越大(随着处理时间的增加, 半峰全宽减小)。

图 4 中的衍射图还揭示了氯化钠(NaCl)特征衍射峰的存在。这些峰的存在证明了水热处理之前对硅金属凝胶的洗涤和漂清不够充分。在本实验中,

三种被分析的组合物都仅用一个硅金属凝胶洗涤循环来制备。

为了进行比较，图 5 展示了本发明合成滑石样品(Talc synth.)以及现有技术中天然滑石样品(Talc nat.)的 RX 衍射图，其中合成滑石的滑石颗粒具有 20 至 100 nm 的纳米尺寸，天然滑石样品已被机械研磨至形成 70 至 120 nm 左右粒度的颗粒。

天然滑石和合成滑石之间的第一个区别出现在对应于面(001)和面(003)的衍射峰位置上：

-对于面(001)：合成滑石为 9.43 Å，而天然滑石为 9.36 Å；

-对于面(003)：合成滑石为 3.16 Å，而天然滑石为 3.12 Å。

纳米天然滑石(Talc nat.)与合成滑石(Talc syn.)的区别还在于纳米天然滑石的衍射峰强度要弱很多。

此外，与根据本发明制备的纳米尺寸的合成滑石相比较，天然纳米滑石显示出半峰全宽更大的衍射峰(对于相同配制和同一计数时间而言)。这些数据反映了根据本发明制备的纳米合成滑石更好的结晶度。强烈研磨天然滑石以获得纳米尺寸滑石会导致产品的大量无定形化。

C/-根据本发明获得的合成蜡蛇纹石颗粒的理论结构

参照以图解形式显示层状且晶形结构的图 6 和 7，滑石和蜡蛇纹石具有叠合的初级层片 1 形式的微观构造，该层片的数目在几个到几十个之间变化。

对于滑石和蜡蛇纹石，初级层片 1 的晶体结构都由位于八面体层两边的两个四面体层的联合体组成。

八面体层由两个  $O^{2-}$ 和  $OH$ 离子面形成(以  $O^{2-}/OH$ 为 2:1 的摩尔比率)。在该中间层的两边，排列有四面体 3 的三维网络，该四面体的一个顶点被四面体层和八面体层所共有的氧离子占据，而另外的三个顶点则基本上由属于四面体层的共面的氧离子占据。

在所显示的涉及根据本发明制备的合成滑石和蜡蛇纹石的情形中，四面体腔被  $Si^{4+}$ 离子占据并且八面体腔被  $Mg^{2+}$ 阳离子占据。

与滑石不同，蜡蛇纹石的晶格具有空穴 5；少部分的八面体位点未被占据。这导致了阳离子不足。阳离子不足大部分由被称为补偿阳离子的占据

层间间隔 2 的阳离子弥补。与纯滑石相比，高度水合的层间间隔 2 也构成了蜡蛇纹石晶体结构的区别性特征。

空穴 5 解释了尤其在 RX 衍射图上观察到的低结晶度。

对本发明合成蜡蛇纹石组合物的无水热处理试验显示，该组合物被转化为合成滑石组合物。尤其是，在面(001)、面(020)、面(003)和面(060)区域中观察到逐渐尖锐的特征衍射峰，这反映了层片 1 结晶度的改善。逐渐地，空穴 5 被层间间隔 2 的阳离子填满。并且，伴随地，层间间隔变得更小(从 12Å 位移至 9.4-9.6 Å 左右的值)；在面(001)中，特征衍射峰接近于距离 9.35 Å，这是天然滑石的特征。

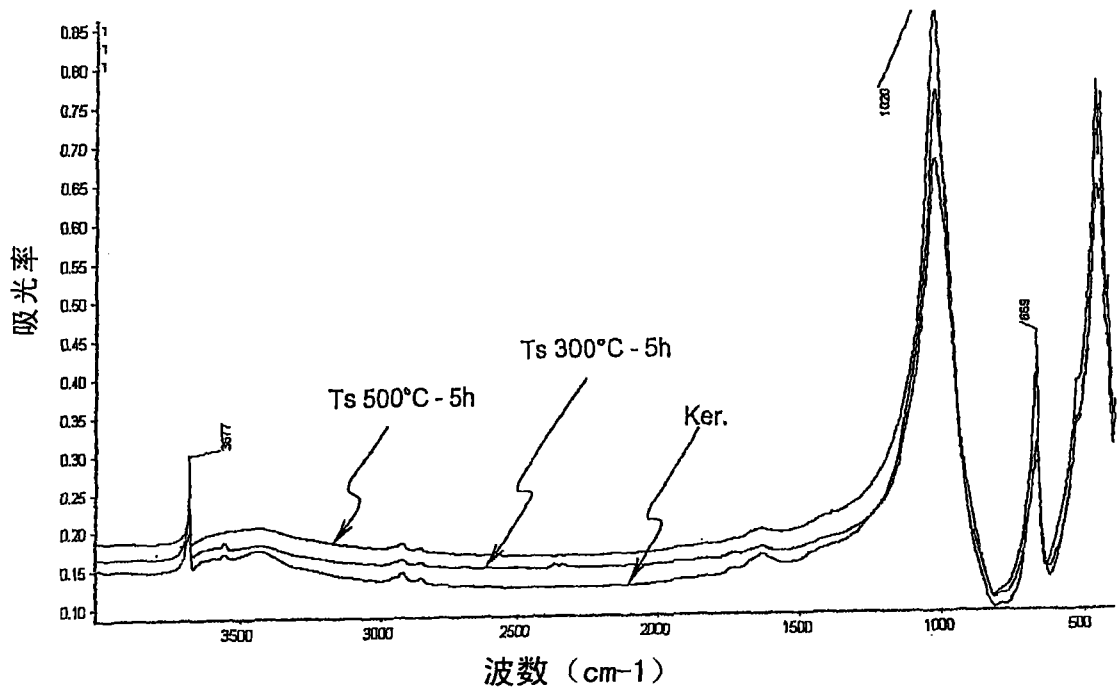


图1

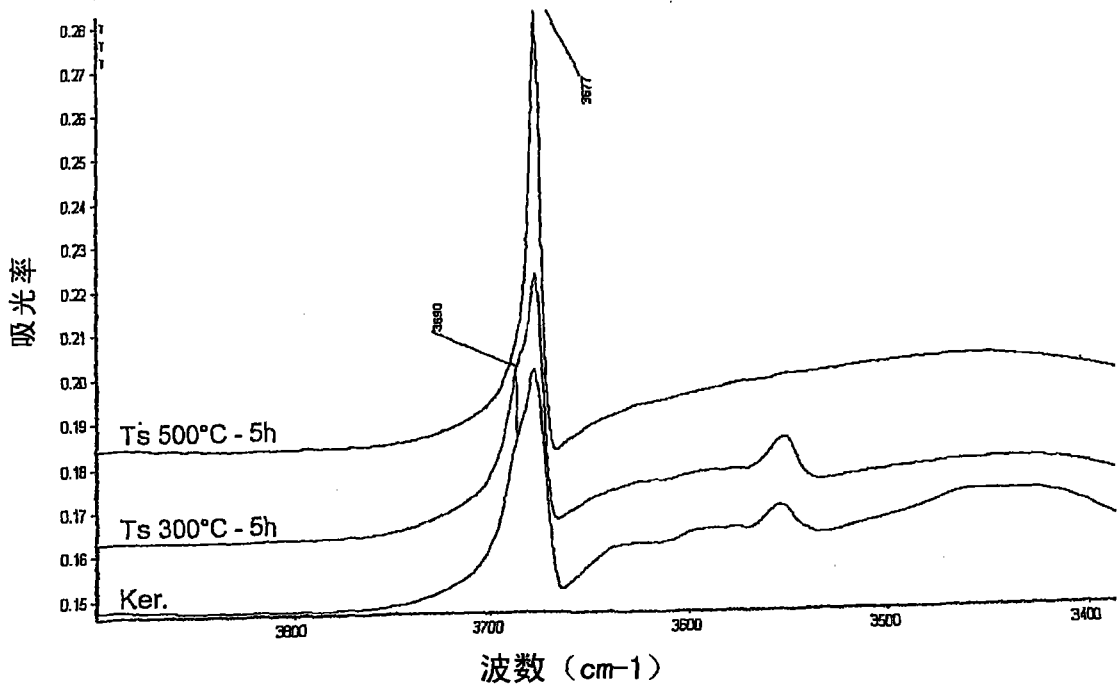


图2a



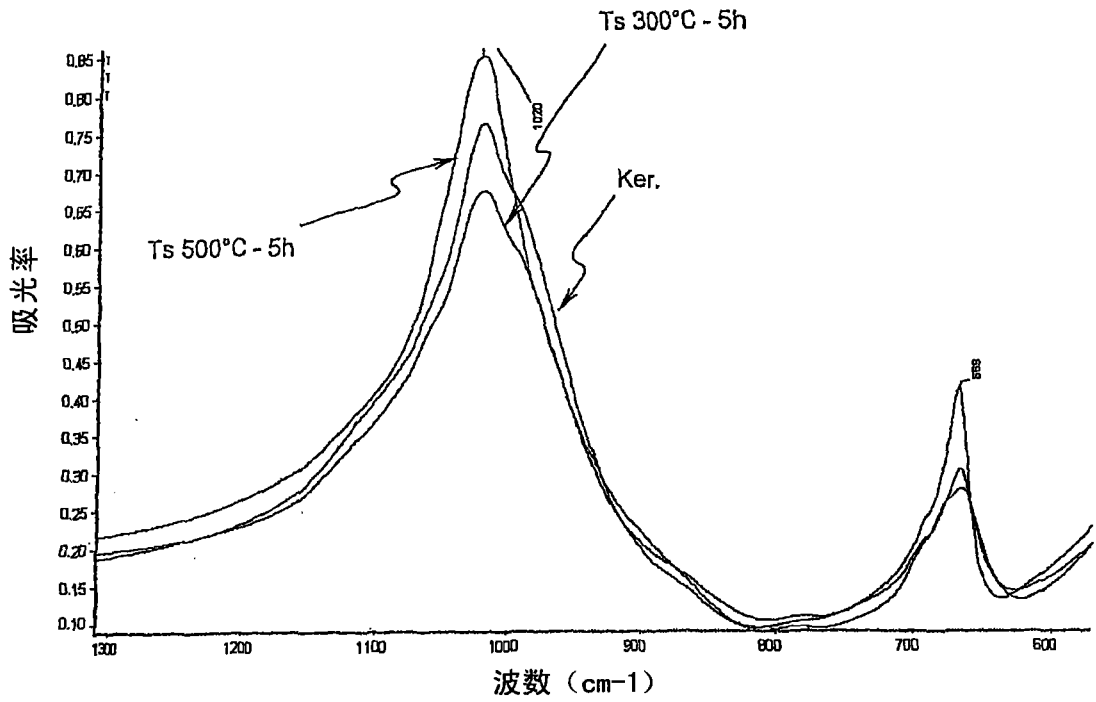


图2b

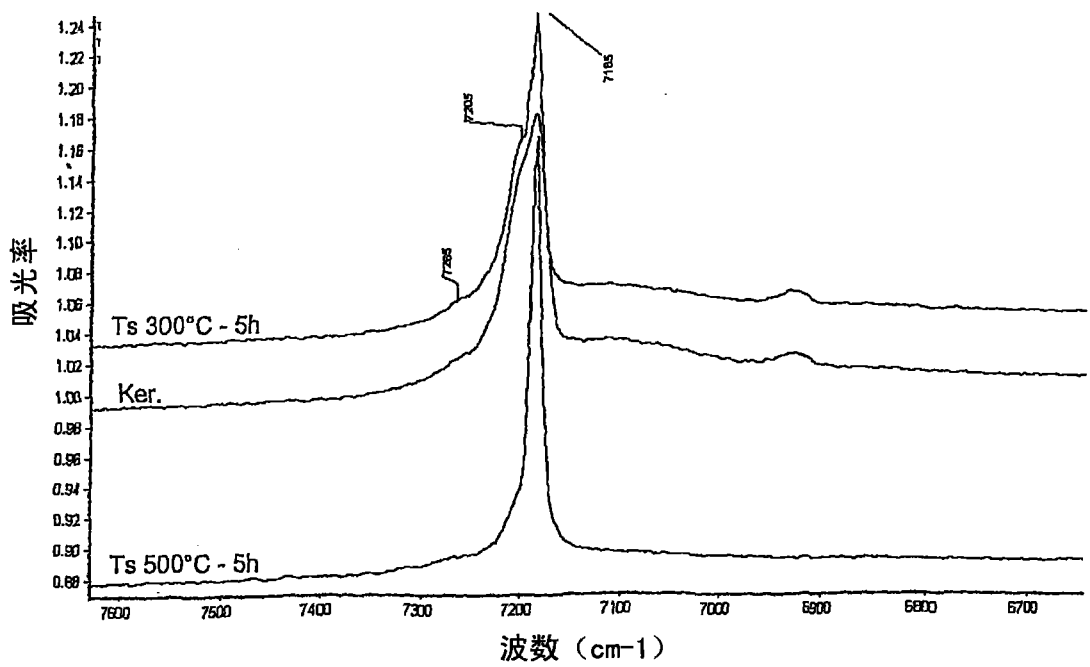


图3

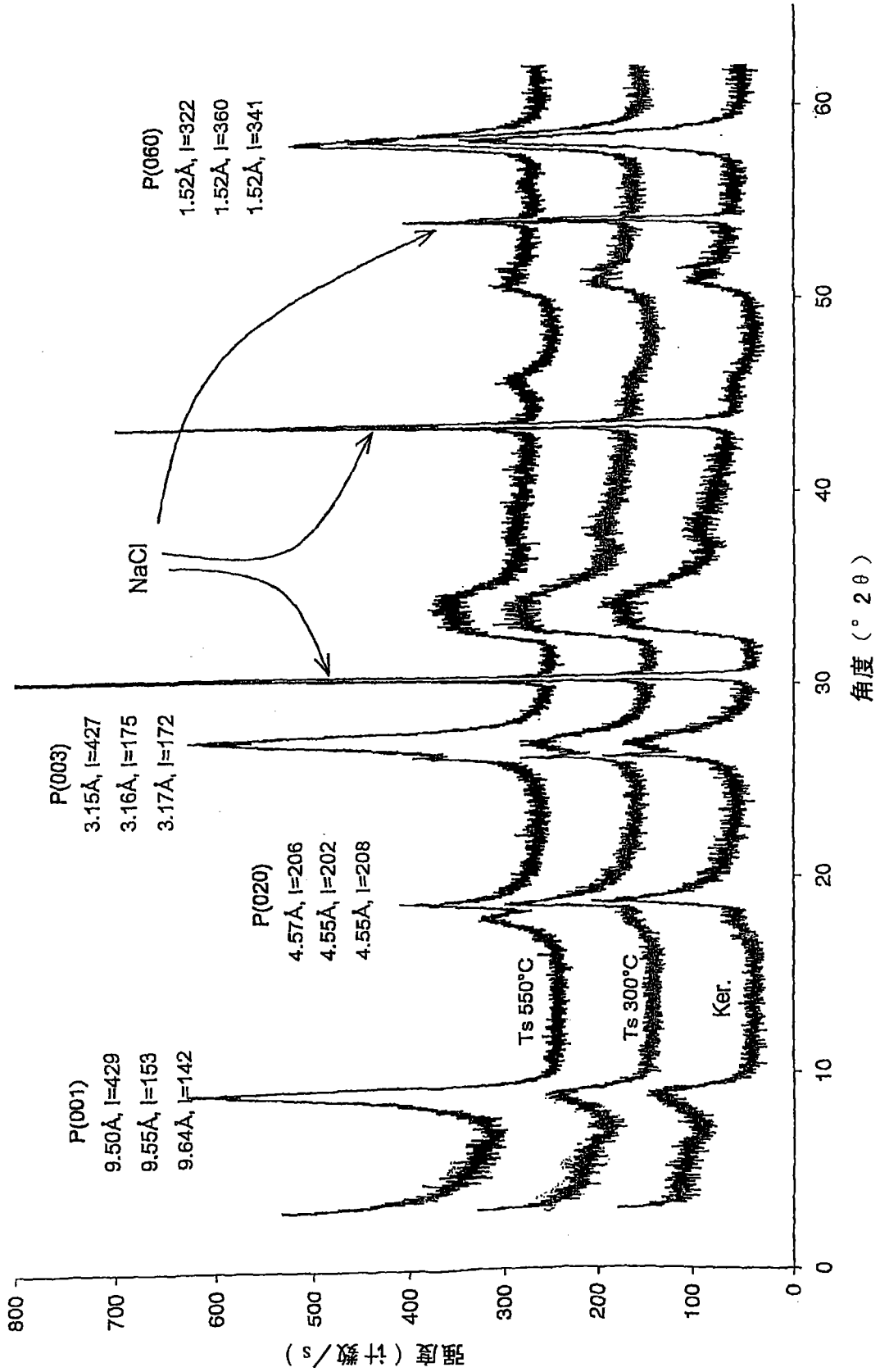


图4

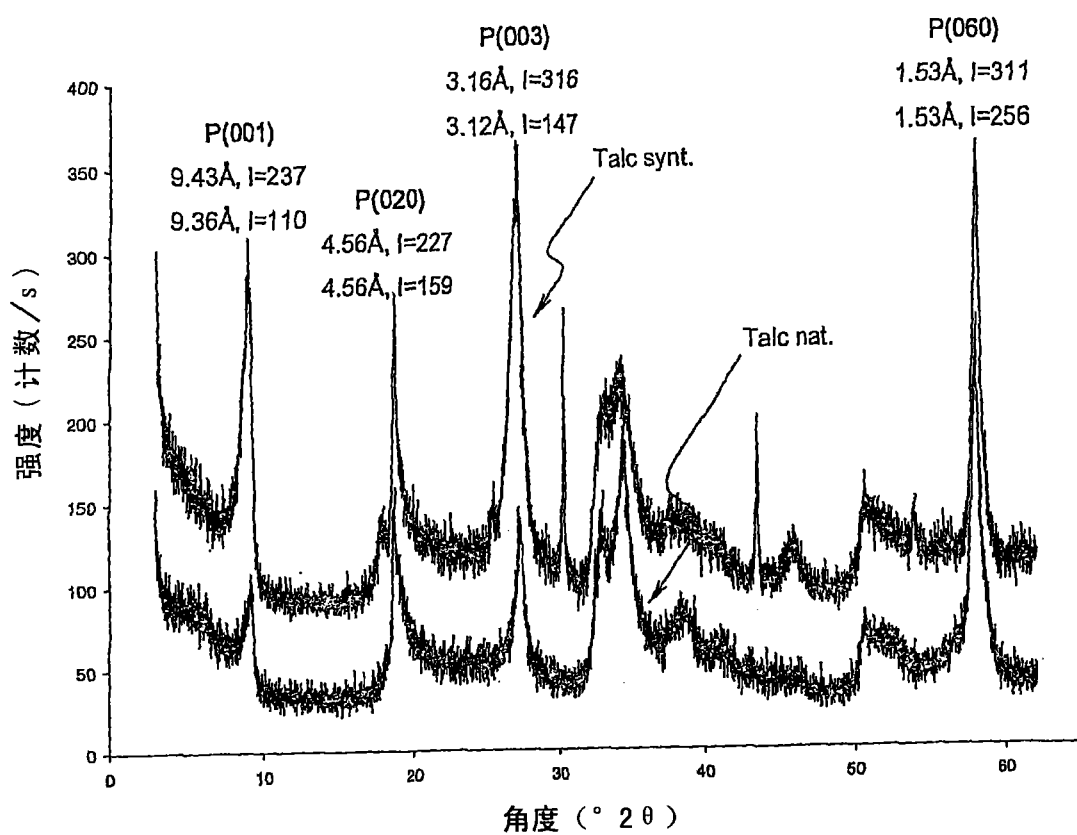


图5

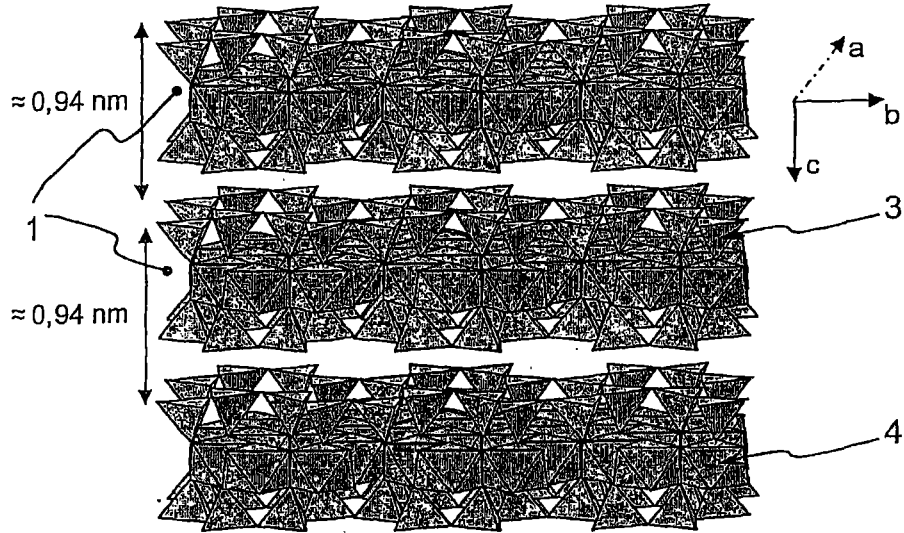


图6

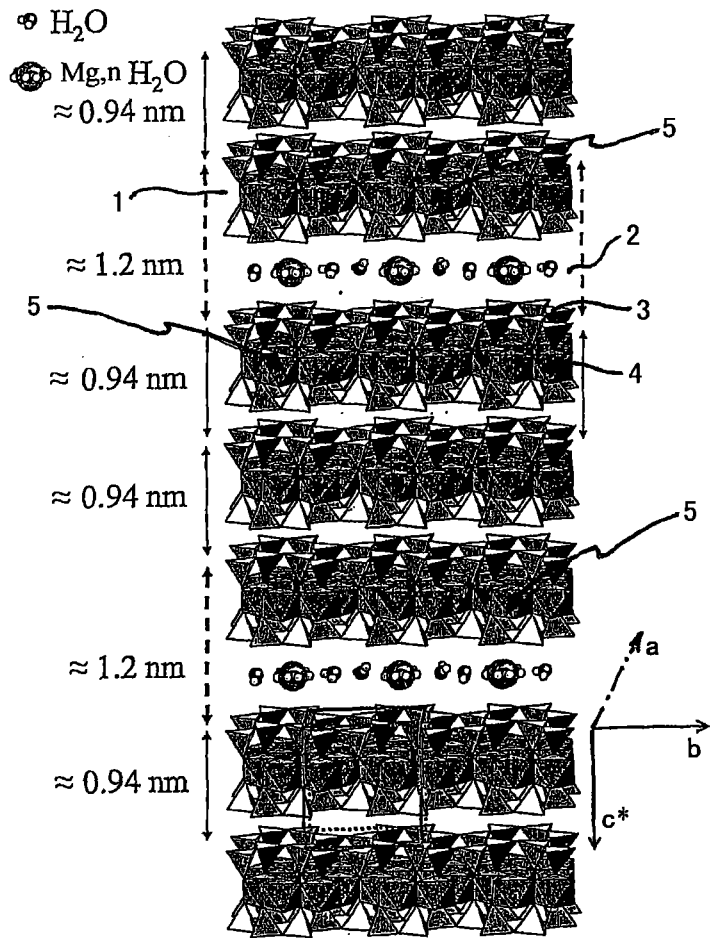


图7