

滑石的最小及最佳纳米粒子的结构表征与计算

韩 炜¹, 陈敬中², 吴驰飞¹

(1. 华东理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200237; 2. 中国地质大学 材料科学与化学工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 从纳米科技的角度出发, 阐述了滑石纳米化研究的必要性。为了更充分地了解纳米滑石的性质, 开拓纳米滑石应用的新领域, 以矿物晶体结构、晶体化学理论为基础, 根据滑石的晶胞参数、原子排列的特点等, 提出了其最小纳米微粒的假设。通过对滑石微粒的晶胞数、原子数、平行(001)面表面原子数及其比例的计算, 分析讨论了它们与滑石微粒尺度的相关规律, 同时在理论上对滑石微粒的最佳纳米尺度进行了确定。

关键词: 滑石; 晶体结构; 纳米; 晶胞; 原子

中图分类号: P578.958

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2005)02-0139-06

The calculation and structural characteristics of minimum and optimum talc nano_particles

HAN Wei¹, CHEN Jing_zhong² and WU Chi_fei¹

(1. School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. Faculty of Material Science and Chemistry Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: With the development of nanometer science and technology, some specific characteristics of nanometer substances have been revealed, which, however, are attributed to their crystal structures and crystal chemistry characteristics. To detect specific characteristics of the nano_talc, we must base our study on the crystal structure and crystal chemistry theory, and then give some theoretical foundation to the determination of optimum talc particle dimension. According to the cell parameters and the atomic arrangement of talc, the authors put forward the minimum dimension of talc nano_particle. By calculating the crystal cell number, the atomicity, the surface layer atomicity and its proportion, this paper deals with the relationships between these factors and the dimension of talc. The optimum dimension of talc nano_particle is assumed to be about 165 nm.

Key words: talc; crystal structure; nanometer; crystal cell; atom

滑石是一种非常重要的工业矿物, 因其具有质软、片状晶形、化学性能稳定、亲油斥水以及高绝缘性、耐火性和分散性而被广泛应用于陶瓷、涂料、造纸、人身护理、塑料、橡胶、污水处理、农业、饲养业等领域。随着纳米科技、纳米技术的发展, 纳米物质所表现出来的一些新异特性如表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应以及宏观量子隧道效应等(张立德等,

2001), 深深地吸引了人们。这些新异特性的产生与纳米材料的晶体结构、晶体化学性质密不可分。为了更充分地了解纳米滑石的性质, 开拓纳米滑石应用的新领域, 笔者在以前研究的基础上(韩炜等, 2003), 根据晶体结构、晶体化学理论, 从滑石微粒的晶胞数、原子数、表层原子数以及表层原子数比例计算入手, 为滑石最佳纳米尺度的确定提供一定的理

收稿日期: 2004-10-22; 修订日期: 2004-12-10

作者简介: 韩 炜(1976-), 男, 汉族, 博士, 主要研究方向为纳米矿物结构及高分子基纳米矿物复合材料, 电话: 021-64251844 & 021-27579486, E_mail: will_ecust@163.com。

论基础。

滑石属于层状硅酸盐,化学组成为 $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$, 其中 MgO 含量为 31.72%, SiO_2 含量为 63.12%, H_2O 含量为 4.76。Si 有时被 Al 或 Ti 所代替(Al 可达 2%, Ti 可达 0.1%); Mg 经常被 Fe 及少量 Mn、Ni、Al 所代替。有时存在少量的 K、Na、Ca, 这些元素很可能位于滑石单位层之间或是机械混入

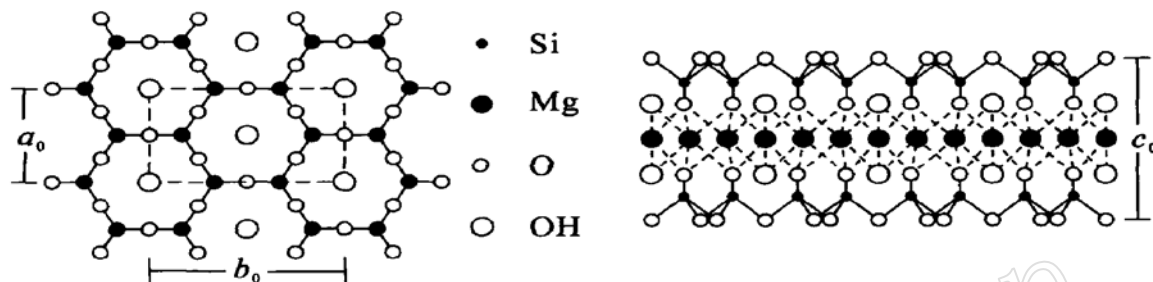


图1 滑石的晶体结构

Fig. 1 The crystal structure of talc

1 滑石纳米结构参数中研究对象的确定

在晶体中晶胞被认为是最基本的单位,晶胞的性质与整个晶体的性质有着密切的联系。另外,纳米颗粒的表面效应及小尺寸效应所产生的特性(如高活性、高相容性、强的光吸收性等)与其内部原子及表面原子有着直接的关系,所以把纳米颗粒的晶胞数、原子数以及表面原子数等参数作为研究对象。滑石结构单元层中平行(001)面之间的分子键在外界的作用下易被破坏,同时在自然条件下,滑石颗粒平行(001)面上的原子数多于平行(100)、(010)面上的原子数。在实际应用中,平行(001)面具有的大量氢键断键可以与其他物质发生反应,是其具有活性的主要因素(Naiki *et al.*, 2001; Silva *et al.*, 2002; Haubruge *et al.*, 2003)。为了抓住主要特征及便于计算,本文着重研究滑石颗粒平行(001)面上的表面原子数。

由滑石的化学式、晶胞参数以及单斜晶系晶胞的体积计算公式 $V = abc \sin \beta$ (陈敬中, 2001) 分析计算得到一系列有关滑石晶胞及原子的基本数据:(1) 滑石单晶胞体积 ($V_{\text{单晶胞}}$): 0.8922 nm^3 ; (2) 滑石单晶胞平行(001)面的面积 ($S_{\text{单晶胞}(001)\text{面}}$): 0.4806 nm^2 ; (3) 滑石单晶胞所含原子个数 ($N_{\text{单晶胞原子数}}$): 原

物。滑石通常含有结构水,属于单斜晶系,空间群 C_2h_2/m , $a_0 = 0.527 \text{ nm}$, $b_0 = 0.912 \text{ nm}$, $c_0 = 1.885 \text{ nm}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 100^\circ$, $Z = 2$,由两层硅氧四面体网层夹一层“氢氧镁石”层(镁氧八面体)组成结构单位层,单位层间靠分子键连接(图1)(王濮等, 1984)。

子总数为 42, 其中 Mg 原子 6 个, Si 原子 8 个, O 原子 24 个, H 原子 4 个; (4) 滑石单晶胞平行(001)面 (c 轴投影面) 所含原子个数 ($N_{\text{单晶胞}(001)\text{面原子数}}$): 20 个 O 原子, 4 个羟基即 4 个 O 原子与 4 个 H 原子, 共 28 个原子。

2 滑石纳米微粒基本形状的确定

矿物的碎裂形状与其结构有关,理论上滑石碎裂后多呈片状,扫描电子显微镜和透射电子显微镜证明滑石超细后的微粒多呈片状。由于滑石属于单斜晶系,其单晶胞形状如图2,经综合分析设定滑石微粒为短柱状(与其晶胞形状相同,边长与高的比例为 a_0/c_0)。

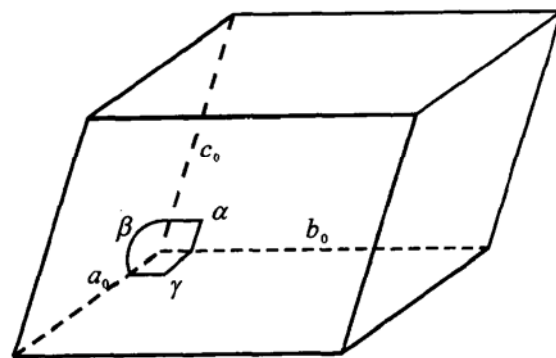


图2 滑石单晶胞图

Fig. 2 The crystal cell of talc

3 滑石微粒最小纳米化尺度探讨

无论从理论还是从应用的角度来考虑, 纳米级滑石微粒应有一个最小值。低于这个最小值, 微粒很可能就不具有滑石及纳米微粒的特性。根据滑石的晶体结构和纳米微粒所具有的特点(张志焜等, 2000; 张立德等, 2001), 可以判断纳米级滑石微粒的最小尺度应建立在其结构不遭破坏(保持其物理、化学方面的稳定性) 的基础上, 只有这样微粒才会兼具滑石及纳米微粒的特性。

滑石层间以分子键相连, 其结合力较层内共价键的结合力弱, 层与层之间容易裂开。因此, 从 c 轴方向上来看, 一层滑石层应该最为稳定。参考滑石的晶胞参数, 一层滑石层的厚度约为 1.885 nm, 那么在 c 轴上最小尺度应为 1.885 nm。在 a 、 b 轴方向上, 由于单个晶胞角顶、棱以及表面的原子都与其相邻的晶胞共用, 因此对于此单晶胞来讲, 这些原子并不能算是独立完整的。以单晶胞角顶的原子为例, 它们由与其相邻的 8 个晶胞共用, 每个角顶的原子由与其相邻的 3 个晶胞共用, 所以单晶胞的每个角顶只能算是具有 $1/3$ 个原子, 如图 3。对于一个独立的晶胞来讲, 其角顶原子的不完整性必然会影响晶胞的稳定性, 因此滑石单个晶胞虽然尺度最小, 但不能算是稳定的。为了得到稳定的最小尺度, 把一个晶胞周围垂直 c 轴方向上的 8 个晶胞算进来, 这

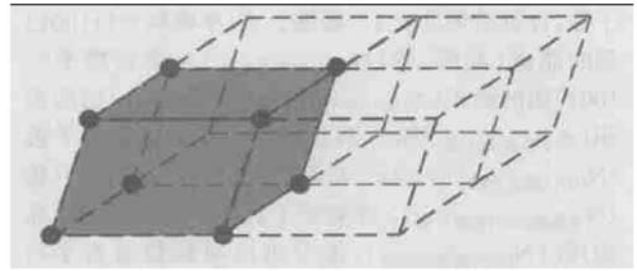


图 3 单晶胞角顶原子共享示意图

Fig. 3 The crystal cell of talc atoms shared with others

样此晶胞角顶的原子就具有一定的完整性, 理论上这个晶胞也就相对稳定。由这样 9 个晶胞组成的滑石微粒应该具有一定的稳定性, 如图 4。参考滑石的晶胞参数, 可得到其面积为 $a_0 \times b_0 \times 9 = 0.527 \text{ nm} \times 0.912 \text{ nm} \times 9 = 4.3256 \text{ nm}^2$, 厚度为 1.885 nm。综上所述, 可以把面积为 4.3256 nm^2 、厚度为 1.885 nm 的滑石微粒假定为稳定状态下最小微粒, 其体积为 $4.3256 \times 1.885 = 8.1538 \text{ nm}^3$ 。据图 4, 按照公式, 径厚比 = 长径值 / 厚度值 = $(0.912 \times 3) / 1.885$, 得出径厚比约为 1.4515:1。以上只是从单晶胞的完整性角度进行推断和假定的结果, 更深入的研究需要涉及量子化学的相关计算, 国内目前有关晶体结构及其稳定性的量子化学计算研究还不多见(尹周澜等, 1990; 张家明等, 1995; 刘耘, 1996; 龚荣洲等, 1997), 相关的计算研究笔者将后续详细讨论。

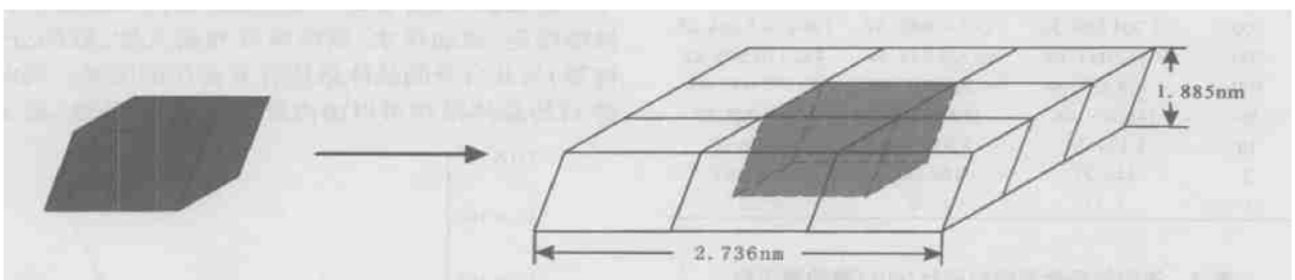


图 4 滑石最小假设微粒示意图

Fig. 4 The supposed minimized particle of talc

4 滑石纳米结构参数的计算

根据上述假定, 以短柱状为滑石纳米微粒的形态, 柱状微粒的边长 a 作为衡量微粒大小的尺度来计算不同尺度纳米微粒体积所具有的特征数据。分别选取 a 的长度值为 500、400、300、200、100、50、

10.5 和 1 nm, 旨在找出滑石微粒从微米级到纳米级变化时各项参数的规律。

为了便于计算, 根据公式: 单颗粒总晶胞数 $N_{\text{总晶胞数}} = \text{单颗粒体积 } V / \text{单晶胞的体积}(V_{\text{单晶胞}})$, 即可得到纳米微粒所含的总晶胞数; 根据公式: 单颗粒总原子数 $N_{\text{总原子数}} = \text{单晶胞原子数}(N_{\text{单晶胞原子数}}) \times \text{单颗粒总晶胞数}(N_{\text{总晶胞数}})$, 可以求出微粒中的原

子数, 计算结果见表1。根据公式: 单颗粒平行(001)面的晶面(晶胞)数($N_{(001) \text{ 面的晶面数}}$) = 单颗粒平行(001)面的面积($S_{(001) \text{ 面}}$) / 单晶胞平行(001)面的面积($S_{\text{单晶胞}(001) \text{ 面}}$) 和单颗粒平行(001)面总原子数($N_{(001) \text{ 面原子数}}$) = 单位晶胞平行(001)面原子数($N_{\text{单晶胞}(001) \text{ 面原子数}}$) \times 单颗粒平行(001)面的晶面(晶胞)数($N_{(001) \text{ 面的晶面数}}$), 即可求出单颗粒滑石平行(001)表面的原子数, 计算结果见表2。根据公式: 单颗粒平行(001)表面的原子比例($P_{(001) \text{ 面的原子比例}}$) = 单颗粒平行(001)面总原子数($N_{(001) \text{ 面原子数}}$) / 单颗粒总原子数($N_{\text{总原子数}}$) $\times 100\%$, 即可以求出单颗粒平行(001)表面的原子比例($P_{(001) \text{ 面的原子比例}}$), 计算结果见表3。

5 计算结果的分析讨论

5.1 微粒的总晶胞数、总原子数和平行(001)面原子比例与粒径的关系

通过以上计算得到了不同粒径微粒的各项数

表1 不同粒径微粒中所含的晶胞数和原子数

Table 1 The crystal cell number and atomicity in talc particles of different granularities

a/nm	V/nm^3	$N_{\text{总晶胞数}}$	$N_{\text{总原子数}}$
500	146 767 080. 37	164 500 202. 17	6 909 008 490. 95
400	75 144 745. 15	84 224 103. 51	3 537 412 347. 37
300	31 701 689. 36	35 532 043. 67	1 492 345 834. 05
200	9 393 093. 14	10 528 012. 94	442 176 543. 42
100	1 174 136. 64	1 316 001. 62	55 272 067. 93
50	146 767. 08	164 500. 20	6 909 008. 49
10	1 174. 14	1 316. 00	55 272. 07
5	146. 77	164. 50	6 909. 01
1	1. 17	1. 32	55. 27

表2 不同粒径滑石微粒平行(001)面的原子数

Table 2 The atomicity of the surface paralleling the (001) lattice plane in talc particles of different granularities

a/nm	$S_{(001) \text{ 面}}/\text{nm}^2$	$N_{(001) \text{ 面的晶面数}}$	$N_{(001) \text{ 面原子数}}$
500	432 637. 57	900 203. 02	25 205 684. 55
400	276 888. 05	576 129. 93	16 131 638. 11
300	155 749. 53	324 073. 09	9 074 046. 44
200	69 222. 01	144 032. 48	4 032 909. 53
100	17 305. 50	36 008. 12	1 008 227. 38
50	4 326. 38	9 002. 03	252 056. 85
10	173. 06	360. 08	10 082. 27
5	43. 26	90. 02	2 520. 57

表3 不同粒径滑石微粒平行(001)面的原子所占比例

Table 3 The proportions of the atomicity of the surface paralleling the (001) lattice plane in talc particles of different granularities

a/nm	$N_{\text{总原子数}}$	$N_{(001) \text{ 面原子数}}$	$P_{(001) \text{ 面的原子比例}}/\%$
500	6 909 008 490. 95	25 205 684. 55	0. 36
400	3 537 412 347. 37	16 131 638. 11	0. 46
300	1 492 345 834. 05	9 074 046. 44	0. 61
200	442 176 543. 42	4 032 909. 53	0. 91
100	55 272 067. 93	1 008 227. 38	1. 82
50	6 909 008. 49	252 056. 85	3. 65
10	55 272. 07	10 082. 27	18. 24
5	6 909. 01	2 520. 57	36. 48

据, 为了方便研究, 分别用 $N_{\text{总晶胞数}}$ 、 $N_{\text{总原子数}}$ 、 $P_{\text{表层活性原子比例}}$ 对微粒粒径做曲线图, 根据曲线的变化关系进行分析, 如图5、图6、图7。

分析可知, 随着滑石微粒粒径的增大, $N_{\text{总晶胞数}}$ 、 $N_{\text{总原子数}}$ 也相应增大, 并且增幅呈递增状态。可见, 滑石微粒越大, 其内部以及表面所含有的结构单元(晶胞、原子)就越多, 而与这些结构单元的相关性质就会越明显; 同时随着微粒粒径的减小, $P_{(001) \text{ 面的原子比例}}$ 大幅度增加, 粒径越小, 增幅越大。在100 nm左右其增幅趋势比较明显, 可见当微粒接近100 nm左右的范围及以下时, 微粒的表面活性原子比例会明显增加, 其表面活性也应有明显提高。

5.2 滑石微粒最佳纳米尺度的确定

研究表明, 滑石的一些性质(如片状晶形、化学性能稳定、亲油斥水、高绝缘性和耐火性、好的分散性等)与其自身的晶体结构有着密切的关系。同时, 滑石的晶体结构可以由内部结构单元(晶胞、原子)

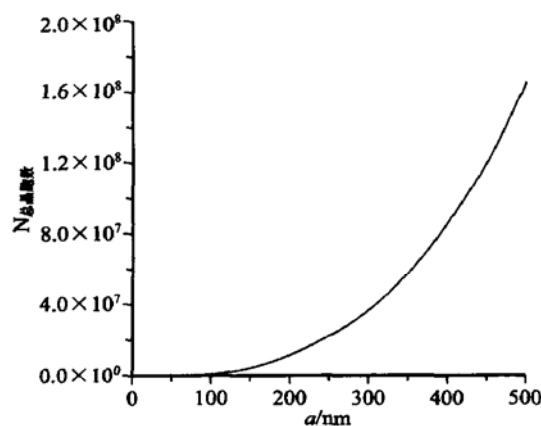


图5 $N_{\text{总晶胞数}}$ 与粒径的关系图

Fig. 5 The relation between crystal cell number and granularity of talc

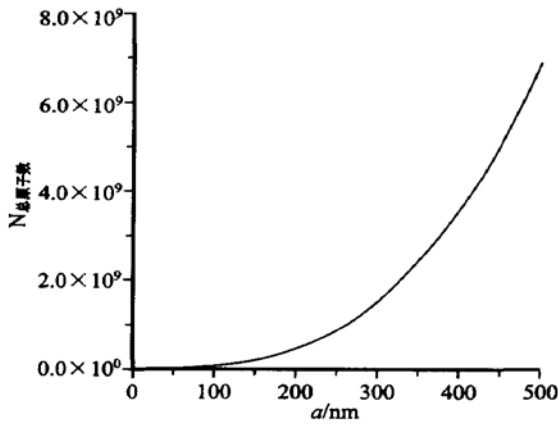


图 6 $N_{\text{总原子数}}$ 与粒径的关系图

Fig. 6 The relation between atomicity and granularity of talc

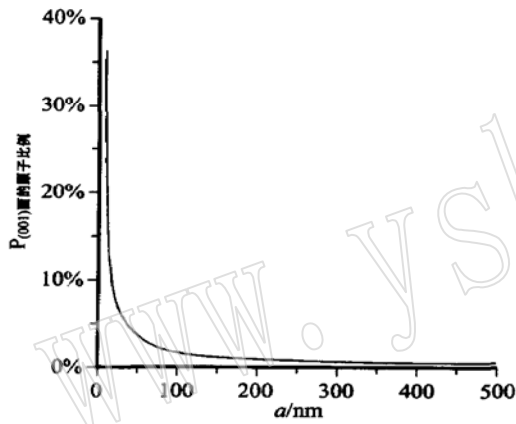


图 7 $P_{(001)}$ 面的原子比例与粒径的关系图

Fig. 7 The relation between the proportion of the atomicity of the surface paralleling the (001) lattice plane and granularity of talc

数来进行评价,即所含的结构单元数越多其晶体结构越完整、结构特征越明显,与晶体结构有紧密联系的一些性质就会表现得越明显。另外,结构单元数越多,晶体结构越完整,滑石微粒的稳定性就越强,更有利于滑石微粒特殊性质的体现。因此,可以判断滑石内部结构单元数同其与晶体结构相关的性质是一种正相关的关系,也就是说内部结构单元数越多,其与结构密切相关的性质就越明显;表面结构单元所占比例与滑石微粒的表面活性密切相关,表面结构单元占有总结构单元数的比例越大,其表面活性越大。因此,滑石微粒越小其表面结构单元数所占比例越大,微粒表面活性也就越大。可见滑石微粒大小与表面活性呈反相关关系。

由以上分析可知,在滑石纳米微粒的制备中既要保证其具有好的结构特性,又要使微粒尽可能细小,从而保证高的表层活性及纳米微粒的某些特殊性质。因此,应从上述两方面出发,对滑石微粒的最佳尺度进行确定。图 8 是滑石微粒晶胞数和表层活性原子比例与微粒粒径关系的综合图。

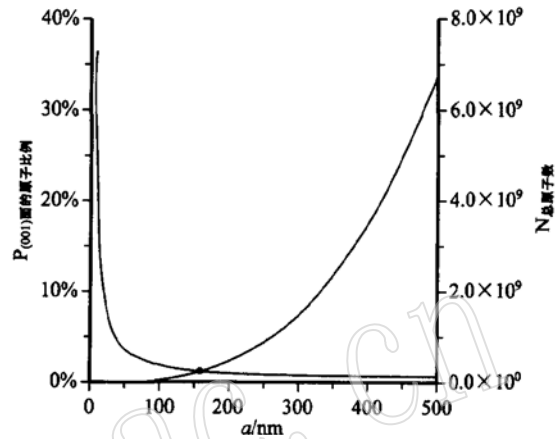


图 8 滑石最佳纳米微粒确定示意图

Fig. 8 The optimum dimension of talc nano_particle

图 8 显示,滑石微粒晶胞数与粒径关系曲线和表面活性原子比例与粒径关系曲线相交于一点。大于此点的横坐标(即粒径的尺度),微粒所含晶胞数较多但表层活性原子比例偏小;小于此点的横坐标,微粒表层活性原子比例较大但所含晶胞数偏少。要得到最佳纳米尺度,需要平衡这两种因素。不难看出两条曲线的交点应该是这两种因素相对平衡的位置,其横坐标为最佳纳米微粒的粒径,应该在 165 nm 左右,厚度值为 113.67 nm 左右。这只是一个初步假设,肯定存在一定的误差,需要进一步修改寻找一种更能够体现其综合性质的确定方法。

6 结论

通过以上计算分析,对滑石纳米微粒的一些表征参数做了简单的计算和讨论,并在此基础上,对其最佳纳米尺度进行了初步确定。这在理论上对其他种类滑石具有普遍的适用意义,同时也对纳米级滑石的制备、应用及其功效的评价具有一定的理论指导性。滑石的最佳纳米微粒的最终确定还需要理论与实践相结合来进行更深入的研究。

References

Chen Jingzhong. 2001. Modern Crystal Chemistry —Theories and Tech-

- nique [M]. Beijing: Higher Education Press, 595~ 596 (in Chinese).
- Gong Rongzhou and Cen Kuang. 1997. Quantum geochemistry: art of the state, progresses and prospects [J]. *Advance in Earth Sciences*, 12 (2): 114~ 117 (in Chinese).
- Han Wei and Chen Jingzhong. 2003. The calculation of crystal cell, atomicity and crystal plane atomicity of nano_kaolinite [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2003, 22 (3): 293~ 296 (in Chinese with English abstract).
- Haubruege H G, Daussin R, Jonas A M, *et al.* 2003. Epitaxial nucleation of poly(ethylene terephthalate) by talc: structure at the lattice and lamellar scales[J]. *Macromolecules*, 36: 4 452~ 4 456.
- Liu Yun. 1996. Computational studies of molecular fragments $\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_{12}$, $(\text{Si}_5\text{AlO}_{18}\text{H}_{12})^-$ and $(\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{18}\text{H}_{12})^{2-}$ of clay minerals [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 16 (12): 126~ 131 (in Chinese).
- Naiki M, Fukui Y, Matsumura T, *et al.* 2001. The effect of talc on the crystallization of isotactic polypropylene[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 79: 1 693~ 1 703.
- Silva C R, Fonseca M G and Jose's. 2002. Barone and claudio airoldi. layered inorganic_organic talc_like nanocomposites[J]. *Chemistry of Materials*, 14: 175~ 179.
- Wang Pu, Pan Zhaolu, Weng Lingbao, *et al.* 1984. *Systematic Mineralogy (second volume)* [M]. Beijing: Geological Press, 399~ 400 (in Chinese).
- Yin Zhoulan, Gao Xiaohui and Zou Zurong. 1990. Quantum chemistry reasearth on the effect of metallic cations on Si—O bonds in silicates [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 10 (4): 348~ 355 (in Chinese).
- Zhang Jiaming, Lu Wei and Shen Xuechu. 1995. Quantum chemistry calculations on the lattice instabilities of hexahalometallates [J]. *Acta Physica Sinica*, 44 (11): 1 789~ 1 804 (in Chinese).
- Zhang Lide and Mou Jimei. 2001. *Nano Material and Nano Structure* [M]. Beijing: Science Press, 51~ 56 (in Chinese).
- Zhang Zhikun and Cui Zuolin. 2000. *Nano Technique and Nano Material* [M]. Beijing: Nature Defense Industry Press, 33~ 81 (in Chinese).

附中文参考文献

- 陈敬中. 2001. 现代晶体化学——理论与方法[M]. 北京: 高等教育出版社, 595~ 596.
- 龚荣洲, 岑况. 1997. 量子地球化学的研究进展和发展展望[J]. *地球科学进展*, 12(2): 114~ 117.
- 韩炜, 陈敬中. 2003. 纳米级高岭石晶胞数、原子数和晶面原子数的计算与研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 22(3): 293~ 296.
- 刘耘. 1996. 粘土矿物分子片段 $\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_{12}$ 、 $(\text{Si}_5\text{AlO}_{18}\text{H}_{12})^-$ 和 $(\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{18}\text{H}_{12})^{2-}$ 的计算研究[J]. *矿物学报*, 16(2): 126~ 131.
- 王濮, 潘兆楹, 翁玲宝, 等. 1984. *系统矿物学(中册)*[M]. 北京: 地质出版社, 399~ 400.
- 尹周澜, 高孝恢, 邹祖荣. 1990. 硅酸盐中金属离子对 Si—O 键影响的量子化学研究[J]. *矿物学报*, 10(4): 348~ 355.
- 张家明, 陆卫, 沈学础. 1995. 六卤化金属化合物晶体晶格非稳定性量子化学计算[J]. *物理学报*, 44(11): 1798~ 1804.
- 张立德, 牟季美. 2001. *纳米材料和纳米结构*[M]. 北京: 科学出版社, 51~ 56.
- 张志焜, 崔作林. 2000. *纳米技术与纳米材料*[M]. 北京: 国防工业出版社, 33~ 81.

• 简讯 •

第 19 届国际矿物学大会将于 2006 年在日本神户召开

第 19 届国际矿物学大会将于 2006 年 7 月 25~ 28 日在日本神户国际会议中心召开。国际矿物学协会 (IMA) 是唯一的世界范围的促进矿物学发展的国际学术组织, 目前共有 38 个国家的矿物学社团为该组织的注册成员, 中国矿物岩石地球化学学会是该国际组织的注册成员。IMA 每 4 年在其中的某一成员国召开一次国际会议。本次会议的宗旨是: 世界范围的矿物学、地球化学、岩石学、矿床学以及相关学术领域的科学家和研究工作者汇聚一堂, 共同讨论学科的最新进展和将来的发展趋势。

本次会议的主要议题有: 矿物物理和高压矿物学; 晶体结构; 晶体生长; 热液过程和成矿作用; 岩石学过程; 天体材料; 环境和应用矿物学; 传统矿物学; 矿物科学中的新的前缘(同步辐射、中子科学、显微年代学、生命起源和纳米材料等)。

访问网页 <http://www.congre.co.jp/ima2006/>, 可以查阅总计 40 个议题的详细情况。该网页将于 2005 年 7 月公布会议的第 2 号通知。有意参加第 19 届国际矿物学大会的中国专家学者可与本刊编辑部联系索取会议的第 1 号通知。联系地址: 北京阜外百万庄 26 号中国地质科学院地质研究所《岩石矿物学杂志》编辑部, 邮政编码 100037, 电话 010- 68328475。