Vol. 15, No. 6 Nov. , 1999

# 纳米 CaCO<sub>3</sub> 微晶的晶格畸变和反常红外特性

0614.23

笔6期

1999年11月

水 淼 岳林海"刘 清 徐铸德 (浙江大学化学系·杭州 310027) 郑遗凡 V丁成豪

(杭州石油池质研究所,杭州 310023)

利用 TEM、SEM、X 射线衍射(XRD)和 Voigt 函数单峰分析法讨论了纳米 CaCO。 微晶结构, 解释 了纳米 CaCO。微晶的反常红外吸收特性,并认为微结构中的尺寸效应使得纳米 CaCO。晶格中存在 较大的畸变应力,从而引起了碳酸钙微晶的红外 v3 吸收峰有约 40 cm<sup>-1</sup>的蓝移和明显窄化。

关键词:	碳酸钙	纳米微晶	晶格畸变	红外特性
分类号:	O614. 23	品体		

近年来,由于纳米碳酸钙在许多领域的广泛应用,作为一种纳米材料已经引起了广泛的研究兴趣。许多研究者从界面组元的体积分数、结构特点和晶粒组元出发来解释和探索纳米材料的反常性能。有作者报道随着粒径的减小,大部分晶体晶格收缩,有些反而膨胀,例如氧化镁微晶。这种晶格的收缩或膨胀导致了纳米材料的晶格结构中存在较大的晶格畸变和应力<sup>[1]</sup>,从而对其物理化学特性有一定程度的影响。对红外吸收而言,大多数的纳米材料随着粒径的减小将导致吸收峰的蓝移和峰形的宽化<sup>[2,3]</sup>,但也有的材料由于晶格膨胀和氢键的存在而出现红移和 蓝移同时存在的现象<sup>[1]</sup>。

自由碳酸根离子属于 D<sub>m</sub>点群,因而有 4 个振动模式,A<sub>1</sub>',A<sub>2</sub>''和二重简并的 B'。A<sub>1</sub>'具有喇 曼活性,A<sub>2</sub>''具有红外活性,而 B' 皆具有红外和喇曼活性。因而碳酸钙的红外光谱显示三个峰。 作者通过 XRD 衍射,Voigt 函数单峰分析法观察到纳米碳酸钙的晶格中存在很大的畸变应力, 通过 FT-IR 透射谱分析,观察到了 v<sub>3</sub> 吸收峰的蓝移和窄化现象。这一现象尚未见报道。经过进 一步的分析我们认为可能是由于纳米碳酸钙的尺寸效应和晶格畸变使晶体场效应变小、晶格 振动变弱而导致这一反常现象。

### 方法和理论

使用半峰宽和积分宽进行分析处理 X 衍射峰形,以获得样品的微应变和晶粒尺寸等微结构参数是目前常用的方法。这种方法必须将峰形曲线用合适的解析函数表达出来。Young and Wiles 分析综合了不同的峰形函数,并将六种峰形解析函数 G、L、ML、IL、P-V 和 PV I 同实验数

收稿日期:1998-12-04。 收修改稿日期:1999-01-18。

<sup>\*</sup> 通讯联系人。

第一作者,水 森,男,24岁,研究生,研究方向:无机化学。

据进行了分析比较,结果发现 Voigt 函数能最接近模拟实验数据<sup>[4]</sup>。

Voigt 函数 I(x)可看作 Cauchy 函数和 Gaussian 函数(以下分别用下标 C 和 G 来表示)的卷 积<sup>[s]</sup>。

$$l(x) = \int_{-\infty}^{\infty} I_{\rm C}(u) I_{\rm G}(x-u) du \qquad (1)$$

通过 Fourier 变换和反变换 l(x)有如下的形式:

$$I(x) = \operatorname{Re}\left\{\beta_{c}I_{c}(0)I_{c}(0)\omega\left[\frac{\pi^{1/2}x}{\beta_{c}} + ik\right]\right\}$$
(2)

其中  $k = \beta_c / \pi^{\frac{1}{2}} \beta_o$ ,  $\omega$  为复误差函数。通过对 Voigt 函数的积分,便得到了积分宽  $\beta^{[6]}$ 。

$$\beta = \frac{\beta_0 \mathrm{e}^{-\kappa^2}}{1 - erf(k)} \tag{3}$$

而半峰宽 2w 可以下式关系求得

$$\operatorname{Re}\left\{\omega\left[\frac{\pi^{1/2}w}{\beta_{G}}+ik\right]\right\}=\frac{1}{2}\omega\left[ik\right]=\frac{\beta_{G}}{2\beta}\qquad(4)$$

(2)、(3)、(4)式所表示的 Voigt 函数的峰
 形因子 2w/β和 Gaussian 积分宽 β<sub>6</sub>, Cauchy 积
 分宽 β<sub>6</sub> 的关系可用曲线表示(见图 1)。

假定实测峰形曲线函数 h(x)、仪器增宽曲 线函数 g(x)和结构增宽曲线函数 f(x)都可用 Voigt 函数表达,他们之间就有如下关系<sup>[5]</sup>:

 $h_c = g_c * f_c, h_c = g_a * f_a$  (5) 式中 \* 代表卷积。h(x), g(x)和 f(x)函数的积 分宽  $\beta_c$ 和  $\beta_a$ 有如下关系:

 $\beta_{\rm C}^{\rm r} = \beta_{\rm C}^{\rm h} - \beta_{\rm C}^{\rm h}, \ (\beta_{\rm G}^{\rm l})^2 = (\beta_{\rm G}^{\rm h})^2 - (\beta_{\rm S}^{\rm h})^2 \quad (6)$ 

Voigt 函数单峰分析法认为结构增宽曲线



图 1 Voigt 函数的峰形因子 2w/β 与 Cauchy 分量 β<sub>c</sub> 和 Gaussian 分量 β<sub>a</sub> 关系

Fig. I Cauchy component and Gaussian component us form factor  $2w/\beta$  of Voigt function

函数 f(r)的 Cauchy 分量是由粒径增宽引起而 Gaussian 分量则是由畸变应力增宽引起。这样、 微晶尺寸 D 和畸变应力 e 便可由下面二式得到:

$$D = \lambda / \beta_{\rm c}^{\rm f} \cos(\theta) \tag{7}$$

$$e = \beta_0^{\rm I} / 4\tan(\theta) \tag{8}$$

因此,在获得实测峰形曲线和仪器增宽曲线的半峰宽和积分宽后,从图 1 和式(6)便可分 别得到 β<sub>6</sub>、β<sub>6</sub>。根据式(7)、(8)便可求得样品晶粒尺寸 D 和畸变应力 e。

### 2 实 验

用 20~40%净化过的 CO<sub>2</sub> 气体鼓泡碳化 5~10% 氢氧化钙悬浮液 pH 值为 7~8,然后经 过滤、110℃干燥至恒重、320 目过筛面得超细碳酸钙样品<sup>[7]</sup>。通过控制反应条件、得到不同粒 径和聚集形态的 3 种样品。

X 衍射采用 X Pert MPD 全自动衍射仪,功率为 35 kV×45 mA,选用 CuK。辐射,采用定时 阶梯扫描方式收集衍射峰型,阶宽 0. 02°,步速为 1°/分钟。使用仪器自带 PC-APD4.0 软件分离  $K_{s2}$ ,用 Philips Profile Fit 软件得到 2w 和  $\beta$ 。

红外测试采用 Nicolet FT-IR 5DX 红外分析仪,使用 KBr 压片测定红外透射谱。

用 99.99%的参比碳酸钙(上海化学试剂一厂,粒径>1000 nm,见图 2)作为无本征宽化样 品使用,在同样的测试条件下,2θ 在 20~70°的范围内收集各衍射的峰型,作为仪器增宽曲线 函数 g(x)。图 3 即为仪器增宽曲线函数 g(x)的积分宽 β,半峰宽 2w 随 2θ 变化之仪器宽化曲 线、



图 2 参比样品的 SEM 照片 Fig. 2 SEM image of the reference calcite

### 3 结果与讨论

#### 3.1 纳米碳酸钙微晶结构

三种样品的电镜照片如图 4、5、6 所示。 从电镜照片上看,980227c 样品基本上由 立方形微粒构成,粒径约为 10~80 nm,构成 980622 样品的微粒呈纺锤形,长径约为 1.5~ 2 μm,宽径约为 300~600 nm,颗粒较为完整饱 满。也有少量立方体微粒,粒径在 100~400 nm 不等。构成 980602 样品的微粒大部分呈纺锤 形,长径约为 1~1.5 μm,宽径约为 200~600 nm,有一定比例的颗粒呈立方体形,粒径约为 100~500 nm,而且明显地纺锤形颗粒的结构 较为松散,似为许多立方形的小微粒聚集而 成。



- 图 3 仪器峰形积分宽 β 半峰宽 2w 随 20 变化曲 线
- Fig. 3 FWHM 2*w* and integral breadth  $\beta$  of instrumental broadening *vs*  $2\theta$



图 4 样品 980227c 的 TEM 照片 Fig. 4 TEM image of sample 980227c

图 7 为 980227c 样品的 XRD 衍射图谱。将碳酸钙方解石标准图谱 Mineral Powder Diffraction File Data Book ICDD No. 5-586 同 980227c,980602,980622 样品图谱比较,各衍射峰 的晶面间距 d、强度 l 都较为一致,因此所得三种样品均为方解结构。

图 8 为参比碳酸钙样品和 980227c, 980602, 980622 样品的(110)晶面衍射相对强度分布 曲线图,可见三种样品衍射峰形和峰宽同参比碳酸钙相比有明显的差别。

第15卷



約5 样品 980602 的 SEM 照片Fig. 5 SEM image of sample 980602





图 6 样品 980622 的 SEM 照片 Fig. 6 SEM image of sample 980622



图 8 参比碳酸钙 980227c、980602 和 980622 样 品的 110 晶面衍射强度曲线图

Fig. 8 X-ray diffraction intensity curve of 110 plane for reference calcite, sample 980227c, 980602 and 980622

从表1结果看,并与参比碳酸钙比较,纳米

碳酸钙微晶晶格中存在 1.2~1.8%较大的晶格畸变,而且应力分布不论是在不同的衍射方向 上还是在三种不同样品之间都比较均匀。从 XRD 衍射所得到的晶粒平均尺寸来看,980227c 样品在不同衍射方向上的晶粒尺寸相当接近,约 75 nm,980602 和 980622 样品在不同衍射方 向上的晶粒尺寸有较大区别。另外,980602 样品在不同衍射方向上的晶粒尺寸的离散度介于 二者之间。结合电镜照片,980227c 的微粒基本上为单个晶体,980622 样品颗粒可能是 980227c 所表现的基本结构在不同晶面方向上结合所致,或称其为 980227c 的团聚体。而 980602 样品 电镜照片中较为疏松的结构和纺锤形颗粒和立方体晶粒的共存则在一定程度上反映了这种团 聚体的形成过程。这种现象也从另一个侧面反映了合成碳酸钙微晶团聚体形态的多样性<sup>[10]</sup>。 另外,从表中可见,随着团聚体的形成,晶胞参数 a 逐渐增大,而 c 逐渐减小。我们认为可能是 晶粒尺寸和晶体间的团聚作用力等因素所引起的。

• 719 •

		reference calcite	980227c	980602	980622
110 plane diffraction	20/(°)	35. 955	35. 914	35.869	35. 841
	2ω/(°)	0.077	0.212	0.216	0. 182
	β/(°)	0, 109	0.289	0. 292	0. 343
	$e \times 10^3$		1. 7	1.8	1.6
	D/nm		77.8	79.9	123. 5
	20/(*)	39.390	39.364	39. 320	39.279
	2ω/(°)	0. 078	0.217	0, 195	0.200
113 plane diffraction	β/(°)	0.109	0. 297	0.278	0. 278
	$e \times 10^3$		1.6	1.2	1-4
	D/nm		71.8	55,0	74-2
202 plane diffraction	20/(°)	43.145	43. 097	43.047	43.018
	2ω/(°)	0.079	0.210	0.228	0. 193
	β/ (°)	0. 104	0.283	0.319	0, 268
	$e \times 10^3$		1.4	1.3	1.1
	D/nm		73.8	52, 8	69.7
cell	al h	4, 991	5.001	5.007	5.010
parameter	c/ Å	17,024	16.791	16.780	16.777

#### 表 1 三种样品(110)、(113)、(202)晶面衍射实验值与 Voigt 函数分析结果表 [able 1 Experimental Data of 110, 113, 202 Plane X-ray Diffraction for Three Sampl and the Results of Voigt Function Analysis

#### 3.2 纳米碳酸钙微晶的红外特性

三种样品和参比样品的红外图谱如图 9 所 示。从图 9 看,参比碳酸钙样品的主要峰位置 为  $v_3 = 1425 \text{ cm}^{-1}$ ,  $v_2 = 874 \text{ cm}^{-1}$ ,  $v_4 = 712 \text{ cm}^{-1}$ ,  $v_3$  为强而宽峰,  $v_2$  和  $v_4$  为弱而窄峰并且  $v_2$  和  $v_4$  吸收峰均未出现分裂现象,据手册 Sadtler Commercial Spectra IR Grating Inorganics Vo. 1 No. y41k 碳酸钙红外标准图谱和 F. A. Andersen<sup>[8]</sup>报道可知参比碳酸钙晶体为方解石 结构。980227c, 980602 和 980622 样品的峰位 置  $v_3$  约为 1465 cm<sup>-1</sup>,  $v_2$  约为 875 cm<sup>-1</sup>,  $v_4$  约为 713 cm<sup>-1</sup>。  $v_3$  较之参比碳酸钙有明显的蓝移约 40 cm<sup>-1</sup>,并且同以往纳米材料红外吸收峰宽 化的报道相反,  $v_3$  明显窄化。F. A. Andersen 认



图 9 980227c, 980602, 980622 和参比样品的红 外图谱

Fig. 9 Infra-red spectrum for sample 980227c, 980602, 980622 and reference calcite

为碳酸钙的 v<sub>3</sub> 宽吸收带是由远红外的晶格振动 A<sub>2u</sub>(354 cm<sup>-1</sup>), E<sub>u</sub>(311 cm<sup>-1</sup>,227 cm<sup>-1</sup>)等和 v<sub>2</sub>, v<sub>4</sub> 峰混频或倍频混合叠加在 v<sub>3</sub> 峰附近产生多个吸收峰的结果。C.N.R.Rao<sup>[9]</sup>认为晶体场效 应往往导致吸收峰的宽化。我们认为纳米碳酸钙微晶的晶格结构中存在许多缺陷,存在较大的 畸变应力。晶体场效应相对变弱,使碳酸钙的远红外晶格振峰 A<sub>2u</sub>, E<sub>u</sub> 减弱或消失,导致晶格振 动的混频或倍频峰不复存在,从而使其 v<sub>3</sub> 吸收峰窄化。而 980227c、980602、980622 三样品的 红外图谱峰形峰位置等都较为接近,可能是由于前面所提到的 980622 和 980602 均为 980227c 的基本结构的团聚体的缘故。

### 4 结 论

纳米碳酸钙微晶红外吸收光谱的 va 吸收峰有明显的蓝移、约 40 cm<sup>-1</sup>、且异常窄化。这可 能是由于纳米碳酸钙微晶结构中存在较大的畸变应力和尺寸效应,引起晶体场效应变弱,使碳 酸钙的远红外晶格振动变弱或消失所导致的。

通过纳米碳酸钙微晶三种样品的剖析,我们认为纳米碳酸钙形态多样化的原因可能在于 其基本结构的团聚方式的不同。因而控制不同的反应工艺条件,往往可以得到不同团聚形态的 产品。

参考文献

- [1] YE Xi-Sheng(叶锡生), SHA Jian(抄健), JIAO Zheng-Kuan(焦正宽), ZHANG Li-De(张立德) Gauguerug Carbian (Franction Material), 1998, 29, 287.
- [2] Ball P., Garwin L. Nature, 1992, 355, 761.
- [3] ZHANG Li-De(张立德), MOU Ji-Mei(牟季美) The Science of Nano-materials(纳米材料科学), Shenyang: Liaoning Science and Technology Press, 1994, 30.
- [4] Young R. A., Wiles D. B. J. Appl. Cryst., 1982, 15, 430.
- [5] Langford J. I. J. Appl. Cryst., 1978. 11, 10.
- [6] TH. H. de Keijser, Langford J. I., Mittemeijer E. J., Vogels A. B. P. J. Appl. Cryst., 1982, 15, 308.
- [7] CAI Ju-Xiang(蔡菊香). YUE Lin-Hai(岳林海) Wu yuyan Gongge (horganic Satt Industry), 1995, 5, 7.
- [8] Andersen F. A., Ljerka Brecevic Acta Chemica Science, 1991. 45, 1018.
- [9] Rao C. N. R. Chemical Applications of Infrared Spectroscopy, Academic Press, 1963. 23.
- [10]YUE Lin-Hai(岳林海), CAI Ju-Xiang(蔡菊香), JING Nan-Ping(景南屏) Zhe juang Huagong (Zhe juang Chemical Bagineering), 1994, 25, 7.

## DISTORTION OF CRYSTAL LATTICE AND ABNORMAL INFRA-RED BEHAVIOR IN NANOCRYSTALLINE CaCO<sub>3</sub>

SHUI Miao YUE Ling-Hai<sup>•</sup> LIU Qing XU Zhu-De (Department of Chemistry, Zhe pang University, Haugzhou 310027) ZHENG Yi-Fan DING Cheng-Hao (Institute of Petroleum and Geology, Haugzhou 310023)

In this paper, we report the results of nanocrystalline CaCO<sub>3</sub> by using TEM, SEM, X-ray diffraction (XRD) and Voigt function analysis, and furthermore, give an explanation to the abnormal infra-ted behavior of nano-particle calcite. We suppose that the size effect that exists in micro-structure causes the intensive stress in the crystal structure of calcite, and which results in an 40 cm<sup>-1</sup> blue shift and obvious narrowness of the  $\nu_3$  assimilation band.

Keywords,

nanocrystalline calcite

CaCO<sub>1</sub>

ite distortion of crystal lattice

infra-red behavior