

## 二氧化硅纳米颗粒与碳黑纳米颗粒红外漫反射光谱的测量与分析

杨晓占<sup>1</sup>, 唐崇敏<sup>1</sup>, 刘自力<sup>2</sup>, 姚永毅<sup>1</sup>, 李瑞霞<sup>1</sup>, 吴大诚<sup>1\*</sup>

1. 四川大学纺织研究所, 四川 成都 610065
2. 成都东蓝星科技发展有限公司, 四川 成都 610051

**摘要** 用 FTIR-FTS3000 光谱仪和漫反射附件分别采集了二氧化硅纳米颗粒、炭黑纳米颗粒和二氧化硅纳米颗粒与碳黑纳米颗粒的不同配比的混合样品的红外漫反射光谱。通过对测量结果的分析, 发现二氧化硅纳米颗粒的红外漫反射光谱较之体材料有蓝移和宽化现象, 此现象可以用纳米粒子的小尺寸效应和量子尺寸效应来进行初步解释。而碳黑纳米颗粒因为其强吸光性的原因, 实验中没有得到理想的光谱。混合样品中, 碳黑纳米颗粒有一个最大吸收临界浓度, 此时二氧化硅纳米颗粒与碳黑纳米颗粒的质量比是 100:20。在这个比例以内, 碳黑纳米颗粒的特征峰位的  $F(R)$  函数与浓度符合朗伯-比尔定律。当碳黑纳米颗粒在体系中的含量超过这个比值, 随着碳黑在体系中比例的增加, 吸光度将不再增大。

**关键词** 漫反射; 二氧化硅纳米颗粒; 碳黑纳米颗粒; 蓝移

**中图分类号**: O433.4 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2008)02-0291-04

### 引言

纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒是一种无毒、无味、无污染的非金属材料, 又称“超微细白炭黑”, 带有表面羟基和吸附水、具有粒径小、比表面积大、化学纯度高、分散性好等方面的特异性能, 以及优越的稳定性、补强性、增稠性和触变性。纳米  $\text{SiO}_2$  能提高材料和产品固有的物理属性和化学性能, 是橡胶、化工、轻工、纺织、电子、机械、食品、医药、农业和建筑等行业提高产品质量指标所需要的“工业味精”。广泛应用于催化剂、催化剂载体、石油化工、脱色剂、橡胶补强剂、塑料填充剂、油墨增稠剂、金属软性磨光剂、绝缘热填充剂、高级日用化妆品填料及喷涂材料等各种领域。

纳米  $\text{SiO}_2$  的分子状态呈三维链状结构, 表面存在不饱和键和不同键合状态的羟基。近年来, 对二氧化硅纳米颗粒和碳黑纳米颗粒的研究非常多, 但大多都集中在表面改性<sup>[1,2]</sup>和电学性质<sup>[3]</sup>的研究, 对二氧化硅纳米颗粒光谱性质研究的有关报道很少。

漫反射技术主要用于粉末样品的测量, 该技术具有自己独特的优点: 样品制备简单, 分析速度快, 实现非破坏性和非污染性测试, 费用低, 应用范围较广等<sup>[4]</sup>。该技术已经广泛应用于食品和农业、生物化学、纺织、聚合物、无机矿物测试和工业流程检测等方面, 取得了较大的进步<sup>[5-10]</sup>。特别

是二氧化硅纳米颗粒和碳黑纳米颗粒已经进入工业规模生产阶段, 应用红外漫反射分析技术除了具有上述优点外, 还可以适时监控纳米粒子在制备和存放过程中的性能及纯度, 也可以分析几种纳米粒子混合后是否会发生结构和性质的变化。因为在没有 KBr 做稀释剂时, 二氧化硅纳米颗粒和碳黑纳米颗粒的红外光谱会发生畸变, 故本文用 KBr 做稀释剂对样品进行测量和分析, 文中样品和 KBr 的质量比均为 1:100。

### 1 实验与分析

#### 1.1 二氧化硅纳米颗粒与碳黑纳米颗粒的形貌和粒径分析

二氧化硅纳米颗粒和碳黑纳米颗粒的形貌通过 JSM-5900LV SEM(JEOL Company)来观察, 并利用 Image software 对二氧化硅纳米颗粒和碳黑纳米颗粒的粒径进行分析, 分析时在电镜照片中任意取 400 个颗粒进行测量, 再对测量的结果进行统计, 得出粒径分布图。图 1 和图 2 是二氧化硅纳米颗粒和碳黑纳米颗粒的 SEM 照片和它们的粒径分布图。由图可见, 二氧化硅纳米颗粒与碳黑纳米颗粒都具有纳米结构, 粒径有一定的分布范围。

#### 1.2 二氧化硅纳米颗粒和碳黑纳米颗粒的漫反射红外光谱特性

将 KBr 与二氧化硅纳米颗粒质量比为 1:100 混合, 放在

收稿日期: 2006-10-08, 修订日期: 2007-02-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(50473050)资助

作者简介: 杨晓占, 1981 年生, 四川大学纺织研究所在读博士研究生

\*通讯联系人 e-mail: wdc@email.scu.edu.cn

玛瑙研钵里混合研磨, 研磨 5 min 即可达到测试标准。然后用 FTIR-FTS3000(Digilab Company, USA.) 光谱仪及漫反射附件采集二氧化硅纳米颗粒的漫反射红外光谱。采集光谱的分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ , 灵敏度为 1, 扫描范围为  $4\ 000\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 。

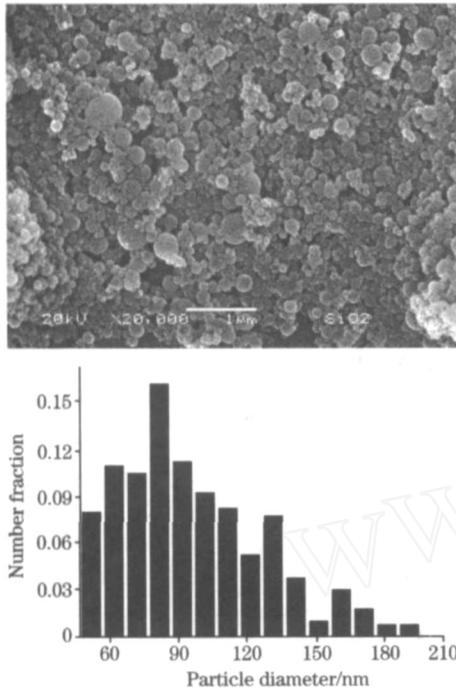


Fig 1 SEM and size distribution photographs of particles of silica ( $\times 20\ 000$ )

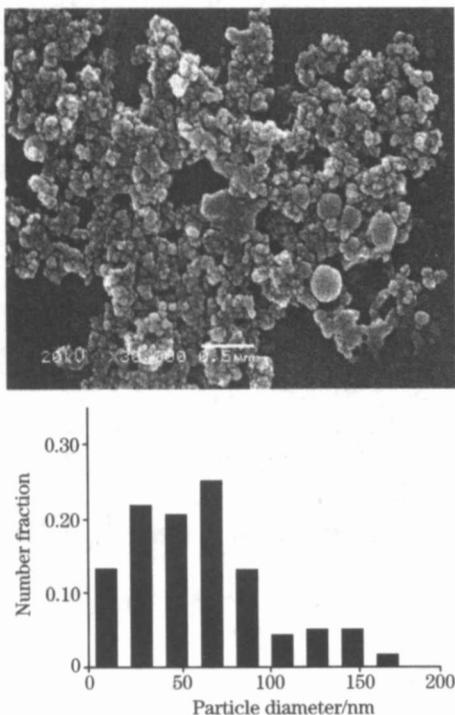


Fig 2 SEM and size distribution photographs of particles of carbon black ( $\times 30\ 000$ )

图 3 是在 KBr 做稀释剂的情况下二氧化硅纳米颗粒的近中红外漫反射光谱。从图中可以清楚的观察到二氧化硅纳米颗粒的特征谱带, 其中  $810\text{ cm}^{-1}$  处的为 Si—O—Si 的对称伸缩振动吸收峰,  $1\ 075$ ,  $1\ 128$  和  $1\ 198\text{ cm}^{-1}$  处的为 Si—O—Si 的反对称伸缩振动吸收峰, 这几个吸收峰很强, 谱带宽且峰形尖锐。此光谱中没有发现有 Si—OH 特征峰的存在, 这是因为在采集光谱前对二氧化硅纳米颗粒进行过干燥处理, 二氧化硅纳米颗粒表面的羟基已被除去。从图 3 可以看出, 二氧化硅纳米颗粒的特征峰的峰位较之具体材料相比有较明显的“蓝移”现象和特征谱带的宽化现象。因为体材料 Si—O—Si 的对称伸缩振动吸收峰位在  $800\sim 780\text{ cm}^{-1}$ , Si—O—Si 的反对称伸缩振动吸收峰位在  $1\ 100\text{ cm}^{-1}$  左右。

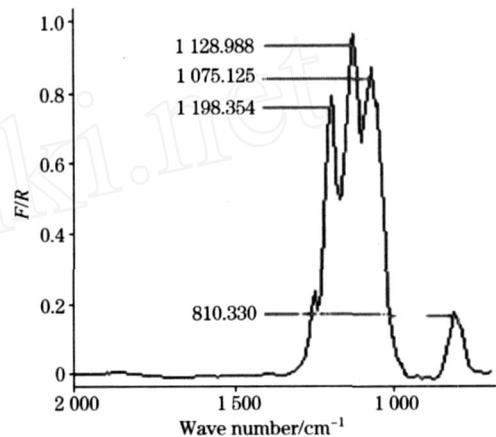


Fig 3 Diffuse reflection infrared spectrum of the particles of silica

关于纳米材料红外光谱的吸收特性是一个非常复杂的过程<sup>[11]</sup>。对蓝移和宽化现象可以做如下的解释。首先, 导致纳米材料红外吸收蓝移的因素可归因于小尺寸效应和量子尺寸效应。这种观点主要建立在键的振动基础之上。由于纳米材料的尺寸很小, 表面张力较大, 颗粒内部发生畸变使键长变短, 这就导致了键的本征振动频率偏高, 使光谱发生蓝移。另一种观点是由于量子尺寸效应导致能级间距加宽, 即最高占据轨道与最低空轨道能级之间的宽度(能隙)随颗粒直径的减小而增大, 这是产生蓝移的根本原因。利用这一观点也可以解释同样的吸收带为什么在纳米态下发生蓝移, 其次, 在纳米材料的制备过程中也很难控制材料的粒径一致, 使得各个纳米粒子表面张力有差别, 晶格的畸变过程也不相同, 因此纳米材料的键长也有一个分布, 这是引起红外吸收带宽化的原因之一。另外, 界面效应也可以引起纳米材料吸收带宽化。这是因为纳米材料表面原子数很大, 在界面处存在大量缺陷, 原子配位数不足, 失配键较多, 使得界面和纳米粒子内的键长不一样, 还有界面上原子的排列有一定的差异等导致整个纳米材料的键长有一个很宽的分布。

当然, 对纳米材料红外吸收的分析(包括上面提到的蓝移和宽化现象)不仅局限于上述的观点, 要考虑综合分析。其纳米材料的红外吸收的特性也还有待于深入研究。

碳黑纳米颗粒因为具有强吸光性, 它的漫反射红外光谱

的噪声影响到特征峰位的分析,本实验中不能得到比较满意的漫反射红外光谱。

### 1.3 不同比例的二氧化硅纳米颗粒与碳黑纳米颗粒的红外光谱对比

将碳黑纳米颗粒与二氧化硅纳米颗粒按照不同比例混合,将混合样品再与 KBr 混合研磨,然后采集研磨后样品的漫反射红外光谱。

图 4 是不同配比的二氧化硅纳米颗粒与碳黑纳米颗粒在 KBr 做稀释剂情况下的漫反射光谱。在二氧化硅纳米颗粒与碳黑纳米颗粒的质量比大于 100:20,从图中可以看出如下结果:(1)纯的二氧化硅纳米颗粒的光谱非常理想。当样品中含有碳黑纳米颗粒时,934  $\text{cm}^{-1}$  处出现一新的吸收峰,这是碳黑纳米颗粒的特征吸收峰,该峰位随着碳黑纳米颗粒在样品中比例的增加,吸收强度逐渐增强。(2)随着碳黑纳米颗粒在样品中比例的增加,整个波段的吸光度均增强。这是因为碳是强吸收物质,随着样品中碳黑纳米颗粒比例的增加,整个波段红外光吸收增加使得光通量减小,光谱中表现为吸光度的增强。(3)随着样品中碳黑纳米颗粒比例的增加,二氧化硅纳米颗粒的特征吸收峰也表现为逐渐增强,但其增强的速度没有碳黑纳米颗粒的特征吸收增强的快。这是因为混合体系的光谱是二氧化硅纳米颗粒与碳黑纳米颗粒光谱的叠加,随着碳黑纳米颗粒在样品中比例的增加,它在整个波段的吸收都增强,这种增强就将二氧化硅纳米颗粒的特征吸收峰位抬高了。

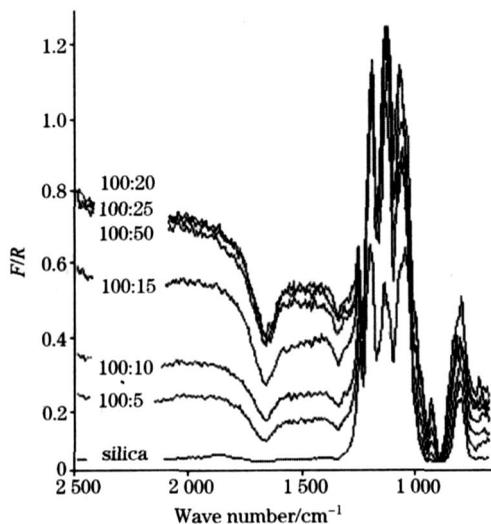


Fig 4 Diffuse reflection infrared spectra of the blend of the particles of silica and carbon black

但当二氧化硅纳米颗粒与碳黑纳米颗粒的比例达到 100:20 时,随着碳黑纳米颗粒浓度的增加,整个波段的吸光度和碳黑纳米颗粒的特征吸收强度都不再发生变化。这可能是因为碳黑纳米颗粒有一个最大吸收临界浓度,当碳黑纳米颗粒在此体系中的浓度达到该浓度以后,随着碳黑纳米颗粒浓度的进一步增加,其吸光度不会再增加,而是一直保持这个最大吸收强度。实验证明:当二氧化硅纳米颗粒与碳黑纳米颗粒的质量比达到 100:20 时,已经达到了碳黑纳米颗粒

的最大吸收临界浓度。

### 1.4 定量分析

漫反射光谱的吸光度与样品组分含量(浓度)不符合朗伯-比尔定律,即样品浓度与光谱强度不成线性关系<sup>[4]</sup>。不成线性关系的原因是由于存在镜面反射光。要使样品浓度与光谱强度呈线性关系,必须减少或消除镜面反射光,本文在实验中采用将样品与漫反射介质 KBr 粉末一起研磨外,并试将漫反射率转换为函数  $F(R)$ 。将漫反射光谱转换为  $F(R)$  函数能减少或消除任何与波长有关的镜面反射效应。函数  $F(R)$  的定义为

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R = K/S \quad (1)$$

式中  $R$  为漫反射率;  $K$  为吸收系数;  $S$  为散射系数。当样品的浓度不高时,吸收系数  $K$  与样品浓度  $c$  成正比

$$K = Ac \quad (2)$$

式中  $A$  为摩尔吸光系数。将  $K = Ac$  代入(1)式得

$$F(R) = K/S = Ac/S = Bc \quad (3)$$

上式表明,若漫反射系数  $S$  保持不变,  $F(R)$  函数  $F(R)$  与样品浓度成正比,即经转换后得到函数  $F(R)$  与样品组分浓度  $c$  的关系符合朗伯-比尔定律。

在混合样品中,由于二氧化硅纳米颗粒的吸收峰的峰面积受到碳黑纳米颗粒的影响,不能进行混合样品中二氧化硅纳米颗粒的吸收峰峰面积与浓度之间的定量分析。而碳黑纳米颗粒的特征吸收峰位不受二氧化硅纳米颗粒的影响,可以对碳黑纳米颗粒进行定量分析。图 5 是碳黑纳米颗粒的特征吸收峰(934  $\text{cm}^{-1}$ )的峰面积与浓度的关系。由图可见混合样品中碳黑纳米颗粒的特征吸收峰的峰面积基本符合朗伯-比尔定律。

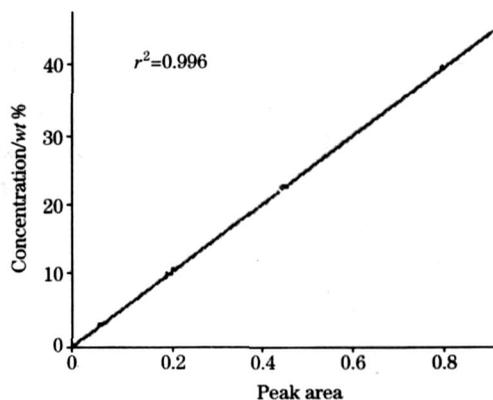


Fig 5 Relationship of peak area and the concentration of the particles of carbon black

## 2 结 论

利用红外漫反射技术来分析纳米粉末的光谱特性的研究正处于起步阶段,并越来越受到广泛的重视。本文用此技术采集了二氧化硅纳米颗粒、碳黑纳米颗粒和二氧化硅纳米颗粒和碳黑纳米颗粒的混合样品的红外光谱,并对实验结果进行了初步的定量分析和探讨,结果表明该方法具有分析速度

快, 有无损伤分析等优点。红外漫反射技术可以成为纳米粉末样品分析的一种简便有效的方法, 有很好的发展前景。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Nishizawa N, Nishimara J, Saitoh H, et al. Progress in Organic Coatings, 2005, 53: 306.
- [ 2 ] Jerome D, Jean-Pierre B, John B, et al. Thin Solid Film, 2004, 466: 114.
- [ 3 ] Tepper T, Berger S. Materials Science and Engineering C, 2001, 15: 195.
- [ 4 ] WU Jin-guang (吴瑾光). The Technique and Application of Neoteric FTIR Spectrum (近代傅里叶变换红外光谱技术及应用). Beijing: Science and Technology Literature Press (北京: 科技文献出版社), 1994.
- [ 5 ] WU Yan-ping, YUAN Hong-fu, LU Wan-zhen, et al (吴艳萍, 袁洪福, 陆婉珍, 等). Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section) (石油学报·石油加工), 2003, 19(5): 86.
- [ 6 ] BAI Qi-lin, CHEN Shao-jiang, DONG Xiao-ling, et al (白琪琳, 陈绍江, 董晓玲, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2004, 24(11): 1345.
- [ 7 ] ZHANG Hong-yan, DING Dong, SONG Li-qiang, et al (张洪艳, 丁东, 宋立强, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2005, 25(6): 882.
- [ 8 ] LÜ Li-na, ZHANG Yue, ZHOU Ding-wen (吕丽娜, 张玥, 周定文). Journal of Tianjin University (天津大学学报), 2004, 37(21): 1093.
- [ 9 ] ZHANG Xiao-juan, LIU Ying (张小娟, 刘迎). Journal of Optoelectronics·Laser (光电子·激光), 2005, 16(1): 124.
- [ 10 ] DU De-guo, SUN Su-qin, ZHOU Qun, et al (杜德国, 孙素琴, 周群, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2000, 20(4): 474.
- [ 11 ] ZHANG Li-de, MOU Ji-mei (张立德, 牟季美). Nanometer Materials Science (纳米材料科学). Beijing: Science Press (北京: 科学出版社), 2001. 81.

## Measurement and Analysis of Nanometer Particles of Silica and Carbon Black by Diffuse Reflection FTIR Spectra

YANG Xiao-zhan<sup>1</sup>, TANG Chong-min<sup>1</sup>, LIU Zi-li<sup>2</sup>, YAO Yong-yi<sup>1</sup>, LI Rui-xia<sup>1</sup>, WU Da-cheng<sup>1\*</sup>

1. Textile Research Institute, Sichuan University, Chengdu 610065, China

2. Chengdu Donglanxing Sci-Tech Company, Chengdu 610051, China

**Abstract** By using FTIR-FTS3000 spectrometer and infrared diffuse reflection accessory, the spectra of the nanometer particles of silica, carbon black and their blends with different weight ratio were collected and characterized. It was found from the measured results that blue-shift and broadening phenomenon occurred in the nanometer particle materials in comparison with the mass ones. These phenomena could be explained by the little size effect and quantum size effect. No perfect spectrum could be collected because of the strong absorbance of the nanometer particle materials. For the blends of silica and carbon black there was a maximum absorption corresponding to the critical concentration, where the weight ratio of silica to carbon black was 100/20, and below this ratio the relationship between the function  $F(R)$  and the concentration obeyed Lambert-Beer's law. Above this ratio, the absorbance will not increase with increasing the proportion of the carbon black in the system.

**Keywords** Diffuse reflection; Nanometer particle; Silica; Carbon black; Blue-shift

(Received Oct. 8, 2006; accepted Feb. 6, 2007)

\*Corresponding author