

新疆镁电气石的纳米结构表征计算*

宋羽¹, 韩炜², 陈敬中³

(1. 中国地质大学纳米科技中心, 武汉, 430074; 2. 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海, 200237; 3. 中国地质大学材料科学与化学工程学院, 武汉, 430074)

摘要:从纳米科技的角度出发, 阐述了电气石纳米化研究的必要性。以矿物晶体结构、晶体化学理论为基础, 根据镁电气石的晶胞参数、原子排列的特点等, 提出了其最小纳米微粒的假设。通过对新疆镁电气石微粒的晶胞数、原子数、表层原子数以及表层原子数比例的计算, 分析讨论了它们与镁电气石微粒尺度的相关规律, 同时在理论上对新疆镁电气石微粒的最佳纳米尺度进行了确定。

关键词:镁电气石; 晶体结构; 纳米; 晶胞; 原子

中图分类号:P578.953; TB383 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0076(2005)03-0020-05

Study on Nano-Structure Characteristics of a Dravite from Xinjiang

SONG Yu, HAN Wei, CHEN Jing-zhong

(Nanometer Technology Center, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074, China)

Abstract: The necessity of the study on nano-tuormaline was introduced. Basing on mineral crystal structure and crystal chemical theory and according to the crystal cell parameter, the atomic arrangement of dravite, etc., the minimum dimension of dravite nano-particle was supposed. By calculating the crystal cell number, atomicity, the surface layer atomicity and its proportion, the relations between them and the dimension of Xinjiang dravite particle was shown on a basis of crystal structure and crystal chemistry theory. And the optimum dimension of dravite nano-particle was given.

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

电气石具有压电效应和热电效应, 以前多用于工业领域中。1989年, Kubo首次发现了电气石存在自发电极、电气石微粒周围存在静电场现象, 就此国内外对电气石微粒的电场效应展开了一系列的研究, 一些新特性的发现(如远红外辐射、释放负离子、吸附效应、生物电特性以及所含矿物质和微量元素的特性)使其在环境保护、人体健康、治理环境污染、电磁屏蔽等领域得到了广泛的应用^[1,2]。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深深地吸引住了人们, 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^[3]。这些新异特性的产生与纳米材料的晶体结构、晶体化学的性质密不可分。为了更充分地了解纳米电气石的性质, 开拓纳米电气石应用的新领域, 必须从晶体结构、晶体化学入手进行分析研究, 为电气石的最佳纳米尺度的确定提供一定的理论基础。

1 电气石的基本性质

电气石是一种结构和成分都很复杂的含硼硅酸盐矿物, 属三方晶系, $C_{3v}^5 - R3m$; $a_0 = 1.584 \sim 1.603$

* 收稿日期: 2004-07-17; 修回日期: 2004-11-29

作者简介: 宋羽(1981-), 女, 福建福州人, 在读硕士, 研究方向为纳米材料及纳米技术。

nm, $c_0 = 0.709 \sim 0.722$ nm; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$; $Z = 3$ 。电气石结构中硅氧四面体共角顶连接成 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 六方环(复三方环);硼与氧形成三角形配位,组成 $[\text{BO}_3]$ 三角形;有两种八面体,一种是Y与O形成的八面体,另一种是Z与O形成的体积较小并有轻微变形的八面体。Y八面体与Z八面体共棱连接形成水镁石结构段,Z八面体之间也共棱连接成平行于c轴的螺旋柱。电气石晶体呈柱状,晶体两端晶面不同,柱面上常出现纵纹,横断面呈球形三角形。集合体呈棒状、放射状、束针状,也有致密块状或隐晶质块体^[4-6]。

2 电气石电效应的机理

三方晶系的电气石在Z轴方向上具有极性轴 L^3 ,X、Y、U方向上分别有一个对称面 m ,无对称中心。这就意味着在Z轴方向上电气石晶体两端的原子排列不同,在3次轴方向上两端有着不同的结构。而正是这种结构使得电气石在受到外界条件的影响下(温度、压力等),内部结构中的正负电荷中心在3次轴方向上发生不同程度的位移,从而导致电气石晶体中的电矩增大,晶体表面的电性增强^[7]。而其自发电极的存在已为试验所证实,并被解释为组成复三方环的硅氧四面体 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 的角顶定向所致^[1]。综上所述,电气石的热电效应、压电效应、自发极化以及静电场现象是由其晶体结构所决定的。

3 镁电气石纳米结构基本参数的计算

3.1 镁电气石纳米结构参数中研究对象的确定

在实际晶体中晶胞被认为是最基本的单位,它包含了整个晶体结构的基本要素。一个晶体可以看成是由无数个晶胞堆砌而成,晶胞的性质与整个晶体的物理、化学性质有着密切的联系。另外,纳米微粒的量子尺寸、小尺寸效应、表面效应、宏观量子隧道效应等与其内部原子组成、晶胞结构及表面原子等性质也有着直接的联系。因此,纳米微粒内部及表面晶胞和原子的性质是此次研究的重点对象。

3.2 研究样品的基本性质

此次研究以新疆阿勒泰的黑色镁电气石为对象,通过化学全分析以及电子探针分析所得的数据,

经修正求出其晶体化学式为: $(\text{Na}_{0.3920}, \text{Ca}_{0.3587})_{0.7507} (\text{Mg}_{2.1539}, \text{Fe}_{0.3907}, \text{Mn}_{0.0008}, \text{Ti}_{0.0873})_{2.6327} \text{Al}_{6.1200} [\text{Si}_{5.8479} \text{O}_{18}] [\text{B}_{1.0136} \text{O}_3]_3 (\text{F}_{0.1412}, \text{OH}_{3.8588})_4$ 。利用X射线粉末衍射分析得到的数据,经外推法精确测定其晶胞参数为: $a_0 = 1.5926$ nm, $c_0 = 0.71786$ nm; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ 。

根据三方晶系晶胞的体积计算公式: $V = a^2 c (\sqrt{3}/2)^{[8]}$,分析计算得到一系列有关镁电气石晶胞及原子的基本数据:(1)镁电气石单晶胞体积($V_{\text{单晶胞}}$): 1.5768 nm^3 ;(2)镁电气石单晶胞所含原子个数($N_{\text{单晶胞原子数}}$):原子总数为159.7527,其中Na原子1.176个,Ca原子1.0761个,Mg原子6.4617个,Fe原子1.1721个,Mn原子0.0024个,Ti原子0.2619个,Al原子18.36个,Si原子17.5437个,B原子9.1224个,O原子92.5764个,H原子11.5764个,F原子0.4236个。

3.3 镁电气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,理论上电气石碎裂后多呈粒状或长柱状,扫描电子显微镜和透射电子显微镜证明镁电气石超细后的样品微粒多呈三方延长微粒状。由于镁电气石属于三方晶系,单晶形态多为柱状,因此设定镁电气石微粒为短柱状(即与其晶胞形状相同,其横截面为菱形,夹角为 60° ,边长与高的比例为 a_0/c_0)。

3.4 镁电气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,纳米级电气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电气石及纳米微粒的特性。根据电气石的晶体结构和纳米微粒所具有的特点^[3,9],可以判断纳米级电气石微粒的最小尺度应建立在其结构不遭到破坏(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电气石及纳米微粒的特性。

镁电气石结构中的化学键主要由共价键、离子键组成,其键力较强,结构致密,具有较高的硬度,因此不易被破碎。因为镁电气石碎裂后多呈粒状或短柱状,可以认为其最小微粒理论上应为一个单晶胞。但是由于单个晶胞角顶、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26个晶胞共用,每个角顶的

原子由与其相邻的 8 个晶胞共用,所以单晶胞的每个角顶只能算是具有 1/8 个原子,如图 1。对于一

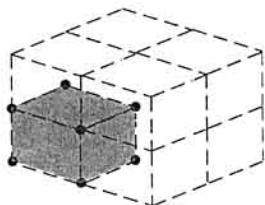


图 1 单晶胞角顶原子共享示意图

Fig. 1 The crystal cell of dravite share atoms with others

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。因此电气石单个晶胞虽然尺度最小,但不能算是最稳定的。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 个晶胞以及 c 轴方向上下方各 9 个晶胞也算进来,这样此晶胞角顶的原子就具有一定的完整性,这个晶胞也就相对稳定。所以由这样 27 个晶胞组成的镁电气石微粒(图 2)应该具有一定的稳定性。参考外推法测得的精确晶胞参数: $a_0 = 1.5926 \text{ nm}$, $c_0 = 0.71786 \text{ nm}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$;可得到其面积为 $a_0 \times b_0 \times \sin \gamma \times 9 = 1.5926 \times 1.5926 \times \sin 60^\circ \times 9 = 19.7691 \text{ nm}^2$,厚度为 $0.71786 \times 3 = 2.1536 \text{ nm}$ 。综上所述,可以把面积为 19.7691 nm^2 、厚度为 2.1536 nm 的镁电气石微粒假定为稳定状态下的最小微粒,其体积为 $19.7691 \times 2.1536 = 42.5747 \text{ nm}^3$ 。据图 2 所示,按照公式:径厚比 = 长径值/厚度值 = $(1.5926 \times 3) \div 2.1536$,得出径厚比约为 2.2185:1。

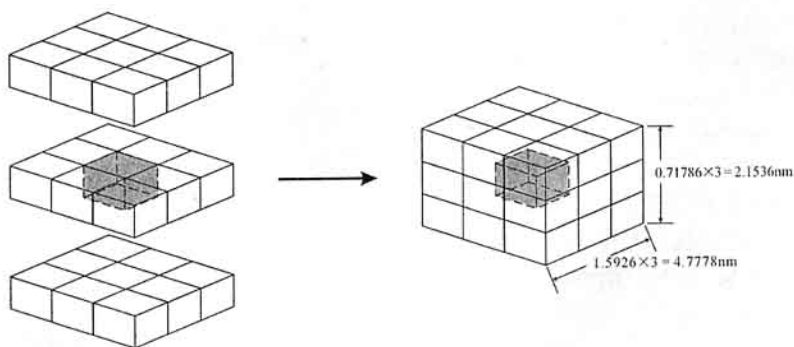


图 2 镁电气石最小假设微粒示意图

Fig. 2 The supposed minimize particle of dravite

3.5 镁电气石纳米结构参数的计算

根据上述假定,以短柱状为镁电气石纳米微粒的形态,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含有特征数据。分别选取 a 的长度值为 500 nm、400 nm、300 nm、200 nm、100 nm、50 nm、10 nm、5 nm、1 nm,旨在找出镁电气石微粒从微米级到纳米级变化时各项参数的规律。

根据公式: $N_{\text{总晶胞数}} = V \div V_{\text{单晶胞}}$,

$N_{\text{总原子数}} = N_{\text{总晶胞数}} \times N_{\text{单晶胞原子数}}$,

$V_{\text{表层晶胞尺度体积}} = V - V'$,

$N_{\text{表层活性晶胞数}} = V_{\text{表层晶胞尺度体积}} \div V_{\text{单晶胞}}$,

$N_{\text{表层活性原子数}} = N_{\text{表层活性晶胞数}} \times N_{\text{单晶胞原子数}}$,

$P_{\text{表层活性原子比例}} = N_{\text{表层活性原子数}} \div N_{\text{总原子数}} \times$

100%,可以求出微粒中的晶胞数和原子数、表层活性晶胞数和原子数以及表层活性原子数所占的比例。具体计算结果见表 1。

4 计算结果的分析讨论

4.1 微粒的总晶胞数、总原子数以及表层活性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 $N_{\text{总晶胞数}}$ 、 $N_{\text{总原子数}}$ 、 $P_{\text{表层活性原子比例}}$ 对微粒粒径作曲线图,根据曲线的变化

关系进行分析。

表1 不同粒径微粒的纳米结构参数数据
Table1 The nano structural parameters data of different granularities particles of dravite

$a(\text{nm})$	$V(\text{nm}^3)$	$V(\text{nm}^3)$	$N_{\text{总晶胞数}}$	$N_{\text{总原子数}}$	$N_{\text{表层活性晶胞数}}$	$N_{\text{表层活性原子数}}$	$P_{\text{表层活性原子比例}}$
500	48795661.70	48330873.46	30946005.64	4943707955.21	294766.77	47089787.38	0.95%
400	24983378.79	24686151.38	15844354.89	2531178473.44	188500.39	30113446.25	1.19%
300	10539862.93	10372894.59	6684337.22	1067840918.61	105890.63	16916314.05	1.58%
200	3122922.35	3048911.35	1980544.36	316397308.98	46937.47	7498387.56	2.37%
100	390365.29	372009.88	247568.05	39549664.42	11640.92	1859668.40	4.70%
50	48795.66	44279.88	30946.01	4943708.65	2863.89	457514.16	9.25%
10	390.37	231.98	247.57	39549.98	100.45	16047.16	40.57%
5	48.80	15.44	30.95	4944.35	21.16	3380.37	68.37%
1	0.39	*	0.25	39.94	*	*	*

* 1 nm 微粒的粒径长度小于一个晶胞的边长,所以没有计算意义。

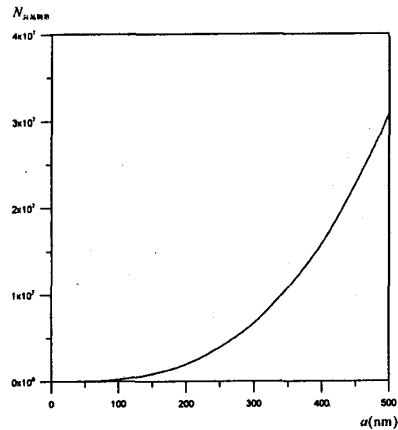


图3 $N_{\text{总晶胞数}}$ 与粒径的关系

Fig.3 The relation between crystal cell number and granularity of dravite

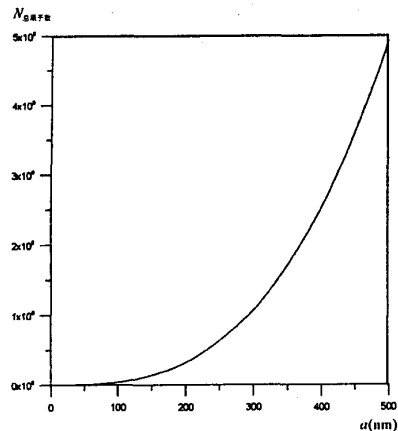


图4 $N_{\text{总原子数}}$ 与粒径的关系

Fig.4 The relation between atomicity and granularity of

dravite

由图分析可知,随着电气石微粒粒径的增大, $N_{\text{总晶胞数}}$ 、 $N_{\text{总原子数}}$ 也相应增大,并且其增幅呈递增状态。可见,电气石微粒越大,其内部以及表面所含有的结构单元(晶胞、原子)就越多,而与这些结构单元相关的性质就会越明显。随着微粒粒径的减小, $P_{\text{表层活性原子}}$ 大幅度增加,粒径越小, $P_{\text{表层活性原子}}$ 的增幅越大。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。

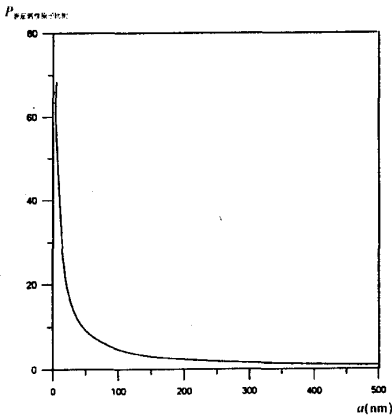


图5 $P_{\text{表层活性原子比例}}$ 与粒径的关系

Fig.5 The relation between the proportion of surface layer atomicity and granularity of dravite

4.2 镁电气石微粒最佳纳米尺度的确定

研究表明,电气石的一些特殊性质(如热电性、压电性、自发极化、静电场效应等)与其自身的晶体结构有着密切的关系。由以上分析可见,电气石微粒的大小与晶体结构相关的性质是一种正相关的关系,而与表面活性呈反向相关的关系。因此,在镁电气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,从这两方面对镁电气石微粒的最佳尺度进行确定。图6是镁电气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。

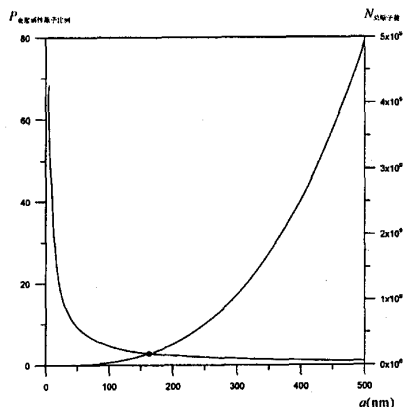


图6 电气石最佳纳米微粒确定示意图

Fig.6 The optimum dimension of dravite nano - particle

图6显示,镁电气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74.38 nm。

5 结束语

通过以上计算分析,对新疆阿勒泰黑色镁电气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,理论上对其它种类电气石具有普遍的适用意义;

同时也对纳米级电气石的制备、应用及其功效的评价具有一定的理论指导性。电气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。

参考文献:

- [1] 吴瑞华,汤云晖,张晓辉. 电气石的电场效应及其在环境领域中的应用前景[J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4): 474 - 476.
- [2] 姚鼎山. 环保与健康新材料 - 托玛琳[M]. 上海: 中国纺织大学出版社, 2001.
- [3] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [4] Castaneda, Cristiane, Oliveira, Ester Figueiredo. Infrared study of OH sites in tourmaline from the elbaite - schorl series[J]. American Mineralogist, 2000, 85 (10): 1503 - 1507.
- [5] Grice, J. D. and Ercit, T. S. Ordering of Fe and Mg in the tourmaline crystal structure: The correct formula[J]. Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen, 1993, 165: 245 - 266.
- [6] Burns, P. C., Mac Donald, D. J., and Hawthorne, F. The crystal chemistry of manganese - bearing elbaite[J]. Canada Mineralogist, 1994, 32: 31 - 41.
- [7] 杨如增, 廖宗廷, 陈晓栋, 等. 天然黑色电气石热释电效应的研究[J]. 宝石和宝石学杂志, 2000, 2(1): 34 - 38.
- [8] 陈敬中. 现代晶体化学 - 理论与方法[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001.
- [9] 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.
- [10] 宋羽, 韩炜, 陈敬中. 超细电气石制备过程中影响粒度因素的研究[J]. 矿产保护与利用, 2005, (1): 13 - 16.