# ◎ 研究简报 ▮

## SiO<sub>2</sub> 包覆超细 CaCO<sub>3</sub> 的微晶分析和 XPS 研究

### 华益苗 袁 骏 岳林海\* 蔡菊香

(浙江大学玉泉校区化学系,杭州 310027)

关键词:	XPS	XRD	超细 CaCO3	包覆	$\mathrm{SiO}_2$
分类号:	0614.2				

## 0 引 言

超细碳酸钙在橡胶、塑料、造纸、涂料、油墨、医药、化妆品等工业中有广泛应用。碳酸钙粉 末表面具有许多水羟基,表面是亲水疏油性的,易形成聚集体,分散性能差,直接应用效果不 好。因此 根据其本身的性质及其应用目的,对其进行表面处理,以相应提高其应用性能。碳酸 钙的表面处理是通过物理或化学方法将表面处理剂吸附或反应在碳酸钙的表面,形成表面改 性层,使其表面活性化,以改善碳酸钙的表面性能。目前碳酸钙的表面改性大多为有机表面改 性、偶连剂表面改性、高分子(聚合物)表面改性等<sup>[11]</sup>,而无机表面改性却很少有报道。我们通过 研究在碳酸钙表面成功的包覆了无机 SiO<sub>2</sub> 层,提高了其表面光滑度、白度、耐酸性等性质,能 大大改善在造纸、食品、牙膏、涂料等行业中的应用性。并且在一定程度上具有纳米 SiO<sub>2</sub> 的特 性,可用来代替较为昂贵的纳米 SiO<sub>2</sub> (白碳黑),有较好的经济效益。本文对 SiO<sub>2</sub> 包覆的超细 CaCO<sub>3</sub> (以下表示为 SiO<sub>2</sub>/CaCO<sub>3</sub> )做了 X 射线粉晶衍射(RRD) X 射线光电子能谱(RPS)等研 究,并得出了相应的结论。

## 1 实验部分

1.1 包覆实验

用 20~40% 净化过的 CO<sub>2</sub> 气体鼓泡碳化 10~20% 的氢氧化钙悬浮液得到 pH 值为 8~9 的 CaCO<sub>3</sub> 浆液 <sup>[2]</sup>,加热浆液到 80~90°C,激烈搅拌下慢慢加入以 SiO<sub>2</sub>/CaCO<sub>3</sub> 的重量比为 5~8% 的 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 溶液,调节 pH 值为 8.5~9.5,保温陈化 2 小时,使 SiO<sub>2</sub> 包覆于 CaCO<sub>3</sub> 表面,洗涤 过滤、110°C 干燥至恒重、120 目过筛而得包覆样品。参比的 CaCO<sub>3</sub> 由工艺<sup>[2]</sup>制得。

1.2 XPS 分析

XPS 实验是 VG 公司的 ESCALABMKΠ 多功能电子能谱仪。实验采用固定分析器通过能方式。X 射线为 Al *Kα* 射线 (能量为 1486. 3eV ) 测量厚度约为 20~50Å。在 XPS 实验过程中 样 品表面因失去电子 (光电子 )而带正电荷 ,为纠正静电荷对电子结合能测量带来的偏差 ,我们用 污染碳电子结合能 (284. 8eV )来定标<sup>[3,4]</sup>。

收稿日期 2000-08-05。收修改稿日期: 2000-09-26。

\* 通讯联系人。

第一作者:华益苗,女,23岁,硕士研究生;研究方向:无机材料化学。

第1期

1.3 定量化学分析

用重量法测定样品中 SiO<sub>2</sub> 的含量 ,2.  $5_{g}$  SiO<sub>2</sub> / CaCO<sub>3</sub> 溶于浓盐酸 ,加热沸腾 5min 后 ,过滤 洗净 ,将滤得的硅溶胶沉淀 1000<sup>o</sup>C 灼烧至恒重即得 SiO<sub>2</sub> 的含量 ,保存滤液于 250mL 的容量瓶 中 ,稀释 10 倍后 ,吸取 25mL 于 250mL 的锥形瓶中 ,用 1 + 1 三乙醇胺掩蔽 Fe<sup>3+</sup>、Mg<sup>2+</sup>等离子 , 然后用 EDTA 标定 Ca<sup>2+</sup>的含量。

1.4 XRD 分析

X 衍射采用 X Pert MPD 全自动衍射仪, 功率为  $35kV \times 45mA$ , 选用 Cu Ka 辐射, 采用定时 阶梯扫描方式收集衍射峰形, 阶宽 0. 02°, 步速为 1° · min<sup>-1</sup>。使用仪器自带 PC-APD 4. 0 软件分 离 K<sub>a2</sub>, Philips Profile Fit 软件得到 2w 和  $\beta$ 。采用 NIST 提供的校准标样测量仪器增宽曲线 g(x), 在同样的测试条件下, 2 $\theta$  在 20~160°的范围内收集各衍射的峰形,得到仪器宽化曲 线。

使用 Voigt 函数拟合峰形曲线和半峰宽,积分宽等峰形指数分析 X 衍射峰形的方法,按照如下二式以获得样品的微应变和晶粒尺寸等微结构参数<sup>[5]</sup>。

$$D = \lambda \beta_{\rm C}^{\rm f} \cos \left( \theta \right) \tag{1}$$

式中 : $\beta$  为结构增宽曲线函数 f(x) 积分宽的 Cauchy 分量 , $\theta$  为衍射布拉格角 , $\lambda$  为所用 X 射线波长, D 为微晶尺寸。

晶胞参数 a, c采用如下二式经过数值优化得到。

$$2\,d\!\sin\theta = \lambda\tag{2}$$

$$1/d^{2} = (h^{2} + k^{2})/a^{2} + l^{2}/c^{2}$$
(3)

式中 h, k, l 为 CaCO<sub>3</sub> 微晶各衍射方向上的衍射指数。

## 2 结果和讨论

2.1 XRD 分析

对参比 CaCO<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub>/CaCO<sub>3</sub> 做了 X 射 线衍射分析。使用半峰宽和积峰宽进行分析 处理 X 衍射峰形,能获得样品的晶粒尺寸、晶 胞参数、微应变等微结构,并能对样品进行物 相分析。如图 1 为参比 CaCO<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub>/CaCO<sub>3</sub> 的 XRD 衍射图谱,从图中可以看到,两种样品 的峰形和峰宽几乎没有差别,没有 SiO<sub>2</sub> 的 X 衍射,说明 SiO<sub>2</sub> 以无定型存在于包覆型 CaCO<sub>3</sub> 中。两种样品中的图谱与碳酸钙方解石标准 图谱 Mineral Power Diffraction file Data Book ICDD No. 5-586 比较, 各衍射峰的晶面间距 d、强度 I 都较为一致,因此 CaCO<sub>3</sub> 都为方解 石型。



图 1 参比 CaCO<sub>3</sub>和 SiO<sub>2</sub>/CaCO<sub>3</sub>的 XRD 图谱 Fig. 1 XRD spectra of the reference(a) and the coated(b) samples

表1为两种样品 XRD 分析计算所得的晶粒度和晶胞参数。从结果看,晶胞参数基本相同, 而 SiO<sub>2</sub>/CaCO<sub>3</sub>的晶粒度明显比参比 CaCO<sub>3</sub>小约 30nm。超细 CaCO<sub>3</sub>具有高的表面能,易形成微 晶团聚和生长<sup>[6]</sup>,我们认为表面包覆 SiO<sub>2</sub>有效的阻止了微晶团聚和生长,因而使 CaCO<sub>3</sub>的晶

#### 表 1 参比 CaCO3 和 SiO2/CaCO3 的晶粒度和晶胞参数

Table 1 Crystallite-size and Cell Parameters of the Reference and Coated Samples

	D/nm	cell parameter $a \angle Å$	cell parameter c∕Å
uncoated	163.1	4.997	17.039
coated	130.0	4.999	17.039

## 粒度明显下降。

· 136 ·

2.2 XPS 分析

对参比 CaCO<sub>3</sub> 和包覆 SiO<sub>2</sub> 的 CaCO<sub>3</sub> 进行了 XPS 分析。XPS 能测定表面层中相对含量在 0.1% 以上的各个元素的种类和相对含量,各个元素有自己的 XPS 特征峰。并构成各个元素固 有的能谱图。

对参比 CaCO<sub>3</sub> 的 XPS 测定中只得到了 C、Ca、O 峰, 其结合能与 CaCO<sub>3</sub> 中各元素的结合能 相对应<sup>[4]</sup>。而对 SiO<sub>2</sub> / CaCO<sub>3</sub> 的 XPS 测定中, 明显的得到了 Si2p 峰, 如图 2, 结合能 103. 2eV 这 和已知文献中报道的 SiO<sub>2</sub> 的结合能 103. 2~103. 7eV<sup>[4,7]</sup>相符合。

参比 CaCO<sub>3</sub> 的 XPS 测定中得到 O1s 的对称峰,结合能为 531.8eV,而 SiO<sub>2</sub>/CaCO<sub>3</sub> 中 O1s 的 XPS 谱图有一伴峰,峰拟合分析的结果如图 3,两峰结合能分别为 532.0eV、534.1eV,分别 与 CaCO<sub>3</sub> 中 O1s 峰及 SiO<sub>2</sub> 中 Si-O-Si 峰<sup>[4]</sup>相对应。



图 4 为参比 CaCO<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub>/CaCO<sub>3</sub> 的 Ca2s、2p 的 XPS 谱图,从图可以看出,由于 SiO<sub>2</sub> 的包覆使 SiO<sub>2</sub>/CaCO<sub>3</sub> 的 Ca 峰强度明显下降。 从电子结合能看,参比 Ca2p 的结合能为 347. 1eV,而包覆后的 Ca2p 的结合能为 347. 9eV,增加了 0. 8eV,即产生了化学位移。 这种化学位移是由于分子中原子因所处的化 学环境而异产生的,利用化学位移能鉴定元素 存在的化学结合能状态。由电荷势能模型可知 <sup>[4,8]</sup>,化学位移主要来自价电子转移引起的势 能变化,而价电子的转移与相应元素的电负性 密切相关。原子中的内层电子主要受原子核强



烈的库仑作用,使电子在原子内具有一定的电子结合能,同时内层电子又受到外层电子的屏蔽 作用,因此当价电子向电负性小的原子转移时,电负性大的原子的外层电子密度减少,屏蔽作 用减少,内层结合能增加,反之,结合能将减少。由此我们可以推测,Si以化学键结合于 CaCO3 表面,形成了 Si-O-Ca 键。由于 Si 的电负性比 Ca 大使 Ca 周围的电子向 O-Si 转移,进而 Ca 周围 的电子密度减小,屏蔽效应减小,电子结合能增加。

2.3 包覆层的定量分析和厚度计算

对 SiO<sub>2</sub>/CaCO<sub>3</sub> 体相中 Ca 和 SiO<sub>2</sub> 的含量进行了化学分析,得到整个体相中 Si/Ca 的摩尔 比为 0. 047。对参比 CaCO<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub>/CaCO<sub>3</sub> 的 XPS 测定中,能应用各元素的峰面积计算表面层 的相应元素的相对含量 (mol 比 )<sup>91</sup>:

$$\frac{\mathrm{Si}}{\mathrm{Ca}} = \frac{I_{\mathrm{Si}}}{I_{\mathrm{Ca}}} \cdot \frac{S_{\mathrm{Ca}}}{S_{\mathrm{Si}}}$$

其中 I 表示峰面积 ,S 表示灵敏度因子。如表 2 为计算所得的表面层中各元素的含量,可 知 SiO<sub>2</sub>/CaCO<sub>3</sub> 的表面 Si/Ca 的摩尔比为 1.68。说明 SiO<sub>2</sub> 不是分散在 CaCO<sub>3</sub> 的体相中,而主要 存在于 CaCO<sub>3</sub> 表面。

表 2 参比 CaCO<sub>3</sub>和 SiO<sub>2</sub>/CaCO<sub>3</sub>的表面各元素含量

 Table 2
 Element Contents(%) on the Surface of Coated and Reference Samples

element	С	Ca	Si	0
uncoated	20.76	18.29	0	60.95
coated	8.73	8.57	14.43	68.32

结合以上 XPS 和 XRD 分析,我们认为 SiO<sub>2</sub> 以无定型包覆在 CaCO<sub>3</sub> 的表面。假设包覆模型 为球体包覆,则根据体相中 Si/Ca 的摩尔比为 0.047,表面 Si/Ca 的摩尔比为 1.68, XPS 测量 厚度主要范围是 30~40Å,可计算得包覆层厚度约为 2.4~3.4nm。

3 结 论

在超细 CaCO<sub>3</sub> 表面包覆无机 SiO<sub>2</sub> 层,能提高其表面特性,改善相应的应用性能。通过对 SiO<sub>2</sub> 包覆的超细 CaCO<sub>3</sub> XRD 研究表明,SiO<sub>2</sub> 为无定型,包覆后的 CaCO<sub>3</sub> 比参比 CaCO<sub>3</sub> 晶粒度 小了约 30nm,说明包覆后 SiO<sub>2</sub> 能有效的阻止 CaCO<sub>3</sub> 的微晶团聚和生长。通过 XPS 分析 SiO<sub>2</sub>/ CaCO<sub>3</sub> 中 Si2p、O1s 峰和包覆层的定量分析说明,SiO<sub>2</sub> 较好的包覆于 CaCO<sub>3</sub> 表面,包覆后的 Ca 2p 的结合能增加了 0.8eV,说明 SiO<sub>2</sub> 在表面 CaCO<sub>3</sub> 以 Si-O-Ca 键与 CaCO<sub>3</sub> 相结合。应用 XRD、 XPS 及化学分析,对包覆层进行了定量分析,计算包覆厚度约为 2.4~3.4nm。

#### 参考文献

- [1] PANG He-Lin(潘鹤林) Huagong Jinzhan (Chemical Industry and Engineering Progress), 1996, (2), 40.
- [2] CAI Ju-Xiang(蔡菊香) YUE Lin-Hai(岳林海) Wujiyan Gongye(Inorganic Chemicals Industry), 1995, (5), 7.
- [3] Metson J. B. Suf. Interface. Anal, 1999, 27, 1069.
- [4] WANG Jian-Qi(王键祺), WU Weng-Hui(吴文辉), FENG Da-Ming(冯大明) *Electron Spectroscopy*(*XPS/XAES/UPS*) *Introduction*(电子能谱学(XPS/XAES/UPS)导论), Beijing: Nation Defense Press, **1992**.
- [5] De Keijser TH H., Langford J. I., Mittemeijer E. J. et al J. Appl. Cryst, 1982, 15, 308.
- [6] SHUI Miao(水 森), YUE Lin-hai(岳林海), LIU Qing(刘 清) Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.),

1999, 15(6), 715.

- [7] Paparazzo E. Suf. Interface. Anal, 1996, 24, 729.
- [8] Turner M. R., Duguet L. C. Suf. Interface. Anal, 1997, 25, 917.
- [9] Igor V. P., Anatoliy P. Shpak I. V. B. et al Suf. Interface. Anal, 1999, 27, 911.

#### Minicrystal and XPS Analysis of SiO<sub>2</sub> coated superfine CaCO<sub>3</sub> Powder

HUA Yi-Miao YUAN Jun YUE Ling-Hai CAI Ju-Xiang

(Chemical Department of Zhejiang University (Yuquan Compus), Hangzhou 310027)

The superfine CaCO<sub>3</sub> powder coated with SiO<sub>2</sub> was synthesized. Through XRD technique, the cell parameters and crystallite size of reference and coated CaCO<sub>3</sub> were calculated. SiO<sub>2</sub> present in the state of amorphous and prevent the agglomeration and growth of CaCO<sub>3</sub> micro-crystal. By comparing the result of XPS analysis of reference compound to coated sample, CaCO<sub>3</sub> has been coated successfully with SiO<sub>2</sub>. The thickness of the coating is about 2. 4 ~ 3. 4nm. From the difference (0. 8eV increase) of the binding energy of Ca2p, we presume that the bind Si-O-Ca has formed in the surface of CaCO<sub>3</sub>.

Keyword:	XPS	XRD	superfine CaCO <sub>3</sub>	coated	SiO <sub>2</sub>