用 PAANa 掺杂的纳米 CaCO3 的合成及其产品表征

方卫民* 陈道新

(浙江大学西溪校区化学系,杭州 310028)

在反应物经超声波预处理和聚丙烯酸钠 (PAANa) 分散剂的掺杂下,运用化学沉淀方法制备出窄粒径纳米 碳酸钙。将所获纳米粒子运用现代分析测试手段进行结构、晶形、组成等的表征。结果表明纳米级超细碳酸钙 在红外区有蓝移 40cm⁻¹ 和峰形窄化现象,纳米粒子的高表面能及 CO₃²⁻存在的Π⁴ 共轭体系, Ca-O 键的相互作 用以及表面配位的不饱和性和晶体生长的人为终止是存在表面效应的主要原因。

关键词:	纳米碳酸钙	制备	表征
分类号:	TF123	TQ132. 3 + 2	

80 年代起,由于超细碳酸钙在造纸、塑料、橡胶、油漆、牙膏、医药等领域的广泛应用,已经 越来越受到人们的重视。尤其作为粒径在 1~100nm 之间的纳米级超细碳酸钙,由于其晶体和 表面的电子结构的变异,导致产品性能与普通碳酸钙有许多不同的特点。如将其填充在塑料、 橡胶中可使制品的伸长度增大、表面光洁、耐弯曲等;添加到油墨、涂料中能使产品有良好的透 明性以及良好的稳定和快干等特点。作为纸张添加剂,不仅能降低成本,还具有补强作用,大大 提高了产品的档次^[1-7]。纳米级超细立方形碳酸钙必须通过碳化法制备来完成。在碳化过程 中,体系存在固、液、气的多相反应,反应过程较为复杂。因此,制备和相应产物的表征,对指导 生产具有重要的现实意义。

目前已有较多的文献对纳米级超细碳酸钙进行了研究,其中大多是一些相关的制备专利 文献。而本文是在制备基础上,对纳米级沉淀碳酸钙和普通碳酸钙进行对比研究。通过 TEM 法 对碳酸钙进行晶体形貌分析,用 XRD 法求算碳酸钙粒径的大小及验证 TEM 法所获的粒径大 小。用 FT-IR、TG、DTA、UV 等实验方法来阐述产品的表面效应并解释颗粒大小的不同对碳酸 钙开始分解温度的影响以及碳酸钙受热分解过程活化能的影响。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

DDS-12A 型数字电导仪及记录仪(浙江产); Bruker Vector 22 FT-IR 红外光谱仪(美国产); Rigaku D/MAX-3B 型 X- 射线粉末衍射仪(日本产); Perkin-Elmer DTA 7, Perkin-Elmer TAC 7/ DX Seris Thermal Analysis System(英国产); UV-2401PC 紫外可见光谱仪(日本岛津); H-800 型 透射电镜(日本日立); KQ-100 型超声仪(江苏昆山); 恒温槽、搅拌器等。石灰乳(浙江产)、聚丙 烯酸钠(PAANa)(C. P.,分子量 = 5000, 浙江产); CO₂、N₂、普通 CaCO₃(A. R.,浙江产)、盐酸溶液 等。

收稿日期 2001-05-09。收修改稿日期: 2001-08-06。

*通讯联系人。

第一作者:方卫民,男,38岁,讲师;研究方向:无机及固体材料化学。

1.2 实验方法

取 (8 ~ 15%) (w/w) 质量比的 $Ca(OH)_2$ 悬浊液 300g 于 600mL 的烧杯中, 用超声仪 (工作 频率 = 40kHz) 进行预处理 20min。取 0.5 ~ 1% (w/w) 的 PAANa 作分散剂, 控制搅拌速度在 1000 ~ 1200rpm, 调节石灰乳温度, 在恒温条件下通入含 20% ~ 40% (体积)的 CO₂, 用电导仪连 续测定电导率变化对碳化反应体系进行全程跟踪。用 HCl 溶液滴定未反应的 Ca(OH)₂ 和总氢 氧化钙含量, 以此计算当时的碳化百分率。当电导率出现最低而又升高到一定值且不再变化时 反应结束。产品抽滤、清洗及烘干并进行测试。用 TEM 电镜法测定超细 CaCO₃ 粒子的晶型、大 小和团聚现象。用 XRD 测定纳米碳酸钙衍射峰的半峰宽并计算粒径大小, 用 TG-DTA、UV 仪和 FT-IR 测定沉淀 CaCO₃ 的产品性能, 并与普通分析纯 CaCO₃ 进行对照。

2 结果和讨论

2.1 温度和分散剂对沉淀碳酸钙生成的影响

按 1.2 实验进行操作。在反应系统中加入 0.5~1% (w/w)的 PAANa 作分散剂并在 18℃ 恒温下进行反应至 pH = 7~8,须时 1.5~2 小时,获得平均粒径 50~70nm 的窄粒径纳米级立 方体产物[图 1(a)(50K)];其他条件不变,控制温度在 25℃进行反应,可获得平均粒径 ~180nm 的微米级立方形产物[图 1(b)(40K)]。



图 1 CaCO₃ 纳米粒子的 TEM 照片 Fig. 1 TEM photographs of CaCO₃ nanoparticles a: average size = 50 ~ 70nm, b: average size = 180nm

石灰乳的碳化过程属固 - 液 - 气多相化学反应,反应的控制步骤与液膜 Ca(OH) 2 的溶解 及 CO2 的传质吸收快慢有关^[4]。反应和扩散作用受系统内温度高低的影响。温度较低时,成核 速率会大于晶体的生长速率,有利于形成较细的碳酸钙微晶;而温度较高时,碳酸钙微晶的布 朗运动加快,碳酸钙微晶间相互碰撞频率也大为增加,微晶克服相互间势能而聚集,进而相互 融合较大聚集体的趋势也明显增大。

PAANa 是一种阴离子表面活性剂, 它能与 Ca²⁺形成 PAACa 沉淀型螯合体, 由于存在较大

碳链高分子的空间位阻结构, 一旦有 CaCO₃ 纳米粒子的形成, 就会受到 PAANa 大分子链的影响, 同时 CaCO₃ 粒子会吸附一层阴离子表面活性层, 这对极易聚集成二次粒子的高表面能纳 米粒子起到了屏蔽作用。最终使产品具有窄粒径分布的特点。如图 1。

2.2 反应过程中 CO₂ 浓度的影响及与电导率的变化关系

反应过程中 Ca(OH)₂ 浓度、搅拌速度对产品制备的影响,已有较多的文献报道^[5,7]。本文 仅对 CO₂ 浓度对生成目标产品的影响作一探讨。其他实验条件不变,控制 CO₂ 流速在 0.005 ~ 0.008L · min · g⁻¹ Ca(OH)₂ 下进行碳化反应。将 CO₂ 浓度与电导率的变化进行比较。实验发 现,当 CO₂ 流量过小时,碳化反应的碳化率在 80% 以内,其电导率的变化几乎为一确定值。如 图 2 中曲线 a 所示,表明此时系统的总离子平衡未被打破,即 CO₂ 的溶解成了反应的控制步 骤。溶液中因生成了 CaCO₃,使 Ca²⁺浓度的减少能很快由石灰乳的溶解来得到补充。反应进行 到接近完成时,各质点离子浓度将达最小,因而电导率也出现了一个最低值。当继续反应,就会 有 HCO₃⁻的生成,曲线会有所上升。

当 CO₂ 流量适中,如图 2 中曲线 b, CO₂ 气 和 Ca(OH) 2 乳液的溶解达到匹配,使刚生成的 CaCO₃ 沉淀覆于 Ca(OH) 2 固体表面,暂时阻碍 了 Ca(OH) 2 固体的溶解,电导率就有一个迅速 的下降。当 CO₂ 继续反应和 CaCO₃ 晶体形成后 的生长过程,又使得 Ca(OH) 2 的溶解恢复正常, 使电导率又上升到刚开始时的数值,系统保持 各质点的动态平衡。后续情况与曲线 a 相同。



图 2 碳化率与电导率关系图

Fig. 2 Relationship diagram of conductivity and rate of carbonization

当 CO₂ 流速过大, 使刚形成的 CaCO₃ 与过量的 CO₂ 和水发生反应, HCO₃ - 离子在体系中亦 会存在, 使得电导率稍有下降。达到平衡后, 电导重新恢复正常。此即图 2 中曲线 c 的起始变 化。反应过程中应避免 CO₂ 浓度局部过浓的现象出现, 否则起始阶段形成的 CaCO₃ 晶种数目 较多, 会使 CaCO₃ 粒径的过细化及不均匀化。

2.3 纳米级超细立方形碳酸钙的晶形测定与表征

2.3.1 纳米超细立方形碳酸钙微晶的 XRD 分析

X-射线衍射方法是测量固体粉末的常用方法之一。它不仅能提供被测样的晶系、物相和 纯度, 而且能知晓被测样品晶粒的大小。由于晶粒的细小化能导致衍射线的宽化, 衍射线的半 高强度宽化度 *B* 和粒子大小 *D* 之间的关系为^[8]:

$B = 0.89 \,\lambda / D \cdot \cos \theta$

其中: *B*为半高强度的宽化度 *B*; *D*为粒子直径。 λ 为实验波长,本实验为 $\lambda = 0.154$ nm。

图 3 图谱与 JCPDS 标准卡片 5-586 的 *d* 及 *I* / *I*₀ 进行对照, 表明纳米碳酸钙和普通分析纯 碳酸钙的晶体结构都为稳定的方解石型结构, 属六方晶系, 其最强衍射峰 2*θ* = 29.4(*d* = 3.0315), 并且在多处出现衍射峰的宽化现象, 表明所制备的产物粒径细小且存在纳米微晶 核。以上公式经修正并计算, 纳米碳酸钙的平均粒径为 47.8nm, 而普通分析纯碳酸钙的平均粒 径为 348.3nm。实验表明: 纳米碳酸钙的平均测定粒径与用 TEM 法测定结果相吻合。

2.3.2 纳米超细立方形碳酸钙微晶的红外光谱测定

目前 FT-IR 红外光谱分析在纳米材料中的应用越来越广泛¹⁹¹。它除了能对粒子表面结构 进行分析外,还能对添加物质的影响能力进行判别。碳酸钙产品存在着 CO₃²⁻的平面三角形构 此计算所得理论分解温度为 838℃。

根据实验所得的 DTA 曲线, 我们运用 Pilogan 公式求算 CaCO₃ 分解为 CaO 和 CO₂ 的活化 能 E_{a} 。其公式为: $\ln \Delta T = C - E_a / (RT)$

其中, ΔT 是某温度时的峰高; $T \in \Delta T$ 相对 应的温度(绝对温度); C 为常数; R 是气体常 数。以 $\ln \Delta T$ 对 1 / T 作图, 可得一直线, 其斜率 = $- E_a / R$, 求得活化能 E_a 。 如图 5。

图中所获纳米碳酸钙 (a) 与普通碳酸钙 (b) 的 E_a 分别为 164.00kJ · mol⁻¹ 和 207.05kJ · mol⁻¹。表明粒子越细, 粒子所具有的表面能及平 均能量越高, 形成活化络合物而发生分解所需的 能量就越小。二种样品颗粒大小: 普通分析纯碳 酸钙 > 纳米碳酸钙。所求得的活化能 E_a 符合从 大到小的递变规律。



图 5 $\ln \Delta T = 1 / T 关系图$ Fig. 5 Relationship diagram of $\ln \Delta T$ and 1 / T

由于反应焓变为正逆反应活化能之差,在逆反应活化能基本不变的情况下,正反应表观活化能的减小,即为反应焓变的减小。从实验中获得纳米 CaCO₃ 的分解 $\Delta_r H$ 为 102. 37kJ · mol⁻¹。而反应熵变的影响可通过 $\Delta_r G \leq 0$ 的计算获得,其 $\Delta_r S$ 在 105 ~ 115J · mol⁻¹ · K 间,较理论值下降了 45 ~ 55J · mol⁻¹ · K, 说明纳米级超细碳酸钙粒子在开始分解温度时已是较多的聚集和混乱度下降。由于 $\Delta_r H$ 较普通碳酸钙差值大于 40kJ · mol⁻¹,因此,纳米级立方形 CaCO₃ 的开始分解温度下降大的主要贡献来自于反应焓变的下降,而纳米超细 CaCO₃ 粒子的聚集作用,则进一步促进了纳米级超细碳酸钙在较低温的分解。

2.3.4 UV-紫外分光光度分析

将普通分析纯碳酸钙和纳米碳酸钙产品 分别加适量水,然后用超声仪分散 20 分钟。在 UV 紫外可见分光光度计上进行扫描,选择 λ 为 200nm ~ 400nm 范围,以溶剂水为参比液。 测定结果如图 6 所示。

从图 6 可知, a、b 两图的吸收峰位置相 同, 都为 $\lambda = 269$ nm。只是纳米级超细碳酸钙 (a 图)所形成的紫外峰比普通分析纯碳酸钙 (b 图)所形成的峰强要小得多。这是因为纳米 级超细碳酸钙在水中形成了碳酸钙胶体、它



图 6 纳米碳酸钙(a)和普通碳酸钙(b)的 UV 吸收光谱图

Fig. 6 Absorption spectra of nanoparticles $CaCO_3(a)$ and general $CaCO_3(b)$

在紫外区具强的散射现象, 吸收的光不多, 所以形成的峰较小; 而普通碳酸钙由于其粒径一般 要大于紫外光波长, 因此对紫外光有反射作用, 除反射作用外, 由于 $CaCO_3$ 粒子中的 CO_3^2 -基 团具有 Π_3 结构, 电子由 π 轨道跃迁到 π^* 轨道需要吸收能量, 因而形成的峰强度较大。实验表 明纳米立方形 $CaCO_3$ 具有较不易吸收紫外光的特性。

3 结 论

通过改善反应条件制备了窄粒径纳米级沉淀碳酸钙产品,表征结果表明纳米级超细碳酸

钙在红外区有蓝移和峰形窄化现象,纳米粒子的高表面能及 CO₃²⁻存在的Π⁴ 共轭体系, Ca-O 键的相互作用以及表面配位的不饱和性和晶体生长的人为终止是存在表面效应的主要原因。 纳米超细立方形 CaCO₃ 分解反应的 Δ_r H 和 Δ_rS 较普通沉淀 CaCO₃ 都小,前者具有明显的活 性。论证了碳酸钙粒径大小与开始分解温度和分解活化能存在着内在的关系。纳米立方形 CaCO₃ 还具有较不易吸收紫外光的特性。

参考文献

- [1] CAO Yun-Chang(曹运长) Wujiyan Gongye(Inorganic Salt Industry), 2000-01, 32(1), 23.
- [2] ZUO Jian(左 建), YU Zhen-Wei(余振威) Wujiyan Gongye(Inorganic Salt Industry), 2000-09, 32(5), 24.
- [3] Atsushi T. Ind. Eng. Chem Res., 1991, 30, 2328.
- [4] Juvekar V. A., Sharma M. M. Chem. Eng. Sci., 1973, (28), 825.
- [5] GU Yan-Fang(顾燕芳), WANG Song(王 松), HU Li-Ming(胡黎明) Huadong Huagong Xueyuan Xuebao(J. East China Inst. Chem. Tech.), 1993, 19(5), 550.
- [6] WEI Zhi-Xian(卫志贤), ZHENG Lan(郑 岚), LIU Rong-Ben(刘荣本) Huagong Jinzhan (Chemical Industry and Engineering Progress), 1998, 17(5), 13.
- [7] CHEN Jian-Feng(陈建峰), WANG Yu-Hong(王玉红), GUO Kai(郭 锴) et al Jinshu Xuebao(Acta Meta Sinica), 1999, 35(2), 179.
- [8] Wagner C. N. J., Aqua E. N. X-Ray Anal., 1964, 4, 46.
- [9] Flemming A. A., Ljerka B. Acta Chem. Scand., 1991, 45, 1018.

The Preparation of CaCO₃ Nanoparticles by Adding PAANa and its Product Characterization

FANG Wei-Min* CHEN Dao-Xin

(Department of Chemistry of Xixi Campus, Zhejiang University, Hangzhou 310028)

Through the ultrasound pre-treatment of reactant and adding the dispersant of sodium polyacrylate(PAANa) and using the chemical precipitation method, the narrow paticle-diameter nano-particle of CaCO₃ have been prepared. For these nano-size particles, the characterizations of the structures, the crystal type and the components are carried out. The result of infra-red spectrum showed that a blue shift about 40 cm^{-1} for the peak of C = O appeared and the peak shape of it became narrow. Because of the reciprocity of the high surface energy of nano-particles, the Π_4^6 conjugate system existed in the $CO_3^{2^-}$, the interactions between the Ca-O bonds, the unsaturation of the surface coordinations , and the artificial ending of growth of crystal, they are the primary factors which influenced on the surface effect.

Keywords:

CaCO₃ nanoparticles

preparation of

characterization