

焦磷酸钠对液相碳化法制备纳米碳酸钙形貌的影响

马 洁 李春忠* 陈雪花 朱孟钦

(华东理工大学材料科学与工程学院,超细材料制备与应用教育部重点实验室,上海 200237)

摘要: 利用液相碳化法制备了不同形态的纳米碳酸钙颗粒,用 TEM、XRD 和 IR 等手段分析表征了纳米碳酸钙的形态和结构,研究了焦磷酸钠对液相碳化法制备纳米碳酸钙合成过程及颗粒形态结构的影响规律。结果表明反应温度是影响纳米碳酸钙形态的关键因素,温度升高时纳米碳酸钙由立方形转变为纺锤形。焦磷酸钠能够促进碳酸钙的晶体成核,抑制晶体生长,在碳化温度大 30 ℃ 时生成链状和棒状的纳米碳酸钙。另外,还分析了链状和棒状纳米碳酸钙的形成机理。

关键词: 纳米碳酸钙; 焦磷酸钠; 成核与生长; 液相碳化; 颗粒形态

中图分类号: O613.62; O614.23+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)10-1465-06

Effects of $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ on Morphology of Calcium Carbonate Nanoparticles Synthesized by Liquid Carbonization Methods

MA Jie LI Chun-Zhong* CHEN Xue-Hua ZHU Meng-Qin

(Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract: The morphology and structure of CaCO_3 nanoparticles synthesized by liquid carbonization method were analyzed by TEM, XRD and IR, etc., and the effect of $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ on the process property and the morphology of CaCO_3 nanoparticles was also investigated. The structure and morphology were strongly affected by the reaction temperature, and spindle-shaped particles were formed instead of cubic-shaped particles when the reaction temperature increased from 20 ℃ to 30 ℃. The nucleation rate increased and the growth rate decreased when $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ was added to the reaction slurry. The chain and stick-shaped CaCO_3 nanoparticles were formed when the reaction temperatures were higher than 30 ℃. The nucleation-growth mechanism for chain and stick-shaped nanoparticles is discussed.

Key words: calcium carbonate nanoparticles; $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$; nucleation and growth; liquid phase carbonization; particle morphology

纳米碳酸钙的形貌和结构直接决定其应用性能^[1,2]。在碳化过程中添加不同的添加剂可以有效控制纳米碳酸钙粒子的形貌^[3],依靠添加剂来控制纳米碳酸钙的形貌是近几年来国内外研究的热点^[4-6]。目前对于合成碳酸钙中的添加剂的研究主要有无机和有机两类,无机添加剂主要是无机酸和碱土金属盐等,有机添加剂为有机磷酸类、多羧酸等^[7]。人们依靠添加剂制备出了各种形貌的碳酸钙,但对其形

貌的成因研究甚少。谢英惠等^[8]曾以焦磷酸钠为添加剂制备了针状纳米碳酸钙,但焦磷酸钠对纳米碳酸钙形貌的具体影响过程和作用机理至今仍缺乏系统研究。本工作采用焦磷酸钠为添加剂,详细研究了在碳化法合成纳米碳酸钙中焦磷酸钠的添加时间、添加量以及碳化温度对纳米碳酸钙形貌的影响规律,分析了链状和棒状纳米碳酸钙形成的可能机理。

收稿日期:2005-01-17。收修改稿日期:2005-07-27。

国家自然科学基金重点项目(No.20236020)、上海市基础研究重大项目(No.04DZ14002)、教育部科学研究重点项目(No.02159)、上海市重点实验室专项基金(No.04DZ05622)和上海市纳米科技基金项目(No.0452nm001,0352nm020)等资助。

*通讯联系人。E-mail: czli@ecust.edu.cn

第一作者:马 洁,女,28岁,硕士;研究方向:低维纳米材料合成及结构控制。

1 实验部分

1.1 实验装置及方法

碳化反应制备纳米碳酸钙的实验装置如图 1 所示。将固含量为 $80\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钙浆液放入 5 L 的自制不锈钢夹套搅拌反应釜中。将二氧化碳与空气配成二氧化碳浓度为 30% 的混合气体,经 LZJ-10 型流量计控制流量后进入反应釜中,利用 501 型恒温水浴槽控制反应温度。在不同碳化时间加入焦磷酸钠,利用 DDS-A11 型电导率仪和 PHS-3D 型 pH 计跟踪反应过程,待 pH 到达 7 时停止反应,过滤、干燥后得到纳米碳酸钙产品。

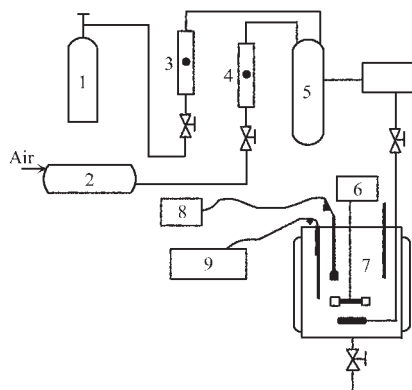


图 1 碳化反应实验装置示意图

Fig.1 Schematic illustration of carbonization setups

- 1: CO_2 cylinder; 2: Air compressor;
3: CO_2 flowmeter; 4: air flowmeter;
5: mix bottle; 6: blender; 7: reactor;
8: pH meter; 9: conductivity gauge

1.2 表征方法

借助于透射电子显微镜 (TEM-1200EXII, 日本 JEOL 公司) 观察纳米碳酸钙颗粒大小和形态特征,

具体操作过程是将纳米碳酸钙利用超声波均匀分散在水中,然后把分散液滴加在铜网上形成膜,在加速电压 120 kV 和不同的放大倍数下观察纳米碳酸钙大小和形态。

利用 X-射线衍射仪 (D/Max2500 γ B/PC, 日本理学公司) 分析碳酸钙的晶体结构,具体的操作条件是: $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154\,06\text{ nm}$ 。根据碳酸钙(104)面衍射峰的积分峰宽(β),根据 Scherrer 公式计算碳酸钙晶粒平均尺寸。

利用红外光谱仪 (Nicolet AVATAR360 FTIR) 测定纳米碳酸钙的基本结构,采用 KBr 压片,扫描范围 $0\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对纳米碳酸钙形貌的影响

碳化法合成纳米碳酸钙涉及气-液-固三相的质量传递、界面离子的吸附和化学反应。碳酸钙颗粒的形成包括晶体的成核、生长与凝并等过程,不但反应体系温度对纳米碳酸钙的合成过程及形态特征具有重要影响,而且在不同的添加剂存在时合成机理和碳酸钙颗粒形态也会发生明显变化。在无添加剂及碳化 5 min 时加入焦磷酸钠,反应体系在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 时合成的纳米碳酸钙形态如图 2 所示。在无添加剂时, $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时生成了立方形, $30\text{ }^\circ\text{C}$ 时生成了纺锤形碳酸钙颗粒;如果在碳化 5 min 时添加 1% 焦磷酸钠, $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时生成了立方形与链状碳酸钙,而 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 时则生成了链状碳酸钙。在碳化 5 min 时,碳酸钙晶核已大量形成,进入晶核生长阶段,这时焦磷酸钠对碳酸钙晶体的生长产生了显著的影响。在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时,因为温度的降低晶体的生长更为缓慢,焦磷酸钠对碳

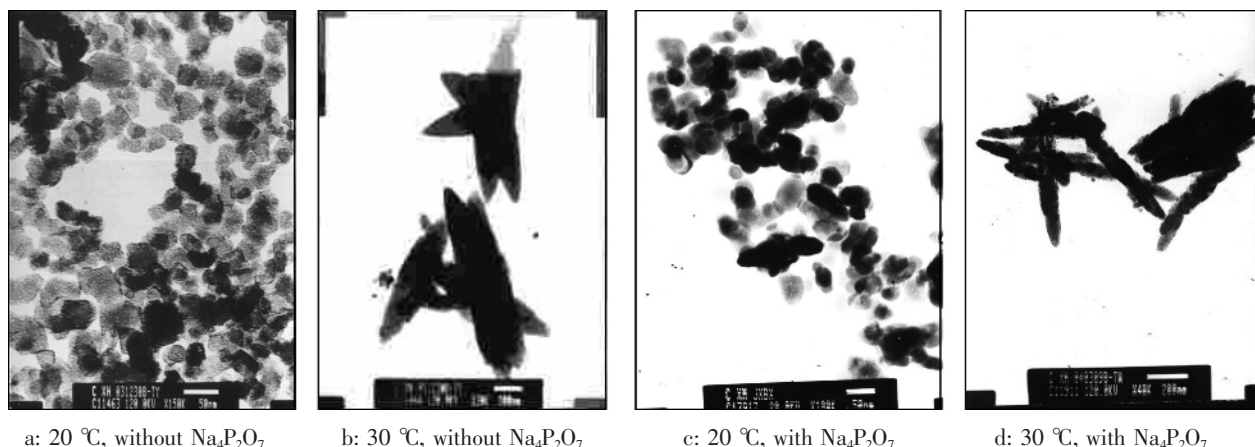


图 2 不同温度时合成纳米碳酸钙的形态

Fig.2 TEM photographs of CaCO_3 nanoparticles synthesized at different temperatures

酸钙晶体的作用也不如在高温下强烈,因此仍有一部分晶体保持立方形颗粒状。

图 3 给出了无添加剂时和碳化 5 min 时添加 1% 焦磷酸钠时,制备得到的纳米碳酸钙颗粒的红外光谱图。对比这两条谱线可以发现添加焦磷酸钠后,在 1080 cm^{-1} 出现 P-O 键对称伸缩振动峰,说明在碳酸钙颗粒的表面存在 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 离子。根据晶体负离子配位多面体生长模型^[11,12],碳酸钙晶体中各个面族的显露导致了碳酸钙结晶形态的变化。负离子配位多面体顶角指向的晶面生长速度快,容易消失;面所对向的晶面生长速度慢,顽强显露;棱所对向的晶面生长速度居于两者之间。图 4 是碳化合成纳米碳酸钙颗粒的 XRD 图,可以看出碳化生成的碳酸钙属方解石晶型,以矿物方解石形式存在的碳酸钙结构为菱形六面体(图 5)^[13]。 Ca^{2+} 离子占据在晶胞所有的顶角上和面心上,而 CO_3^{2-} 离子则位于晶胞中心和全部棱的中点,每个 Ca^{2+} 离子为 6 个不同的 CO_3^{2-} 中的 6 个氧原子所配位,每个这种氧原子与 2 个 Ca^{2+} 离子连接。焦磷酸钠中的 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 离子是由 2 个四面体构型的 PO_4 原子团共用 1 个顶角氧原子而构成的,它具有较强的配位能力。当加入焦磷酸钠后, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 离子可与 Ca^{2+} 离子结合,其中与面心 Ca^{2+} 离子结合的 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 离子占据的一定的晶格位,阻止了 CO_3^{2-} 进入晶面的晶格位,从而抑制了晶面的生长;而与碳酸钙菱面体顶角 Ca^{2+} 离子结合的 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 离子则有可能连接另一个碳酸钙菱面体中顶角 Ca^{2+} 离子形成配合物,同理多个菱面体的连接便形成了链状的纳米碳酸钙,其中有两种结合方式,以顶角相接或以棱相接,如图 6b 和图 6c 所示。菱面体晶面面心的 Ca^{2+} 离子也有可能通过 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 离子连接其它菱面体晶面面心的

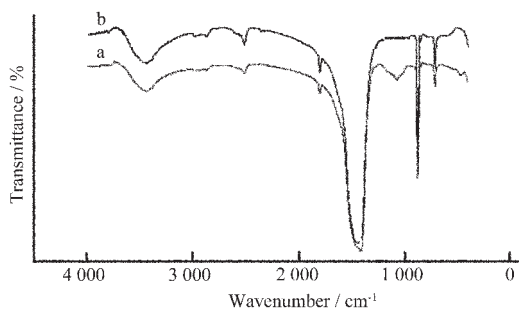


图 3 在反应温度为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时合成碳酸钙颗粒的红外谱图

Fig.3 FTIR spectra of CaCO_3 nanoparticles synthesized at

$30\text{ }^{\circ}\text{C}$

a: without $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$; b: 1% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ added at 5 min of carbonization

Ca^{2+} 离子从而形成棒状的碳酸钙,如图 6d 所示。因为顶角 Ca^{2+} 离子的数量大于面心 Ca^{2+} 离子的数量,而且共棱或共面连接会使处在配位多面体中心的离子相互间的距离缩短,使同号离子间的排斥能增加,降低晶体结构的稳定性,因此以顶角相连形成链状的几率>以棱相连形成链状的几率>以面相连形成棒状的几率,即形成棒状碳酸钙的可能性比链状碳酸钙要小。由 TEM 照片可知这与实验结果是吻合

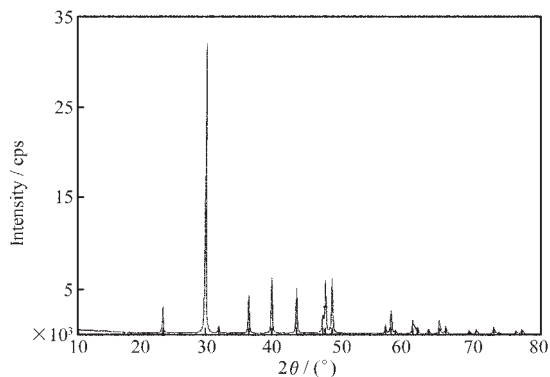


图 4 碳化反应合成碳酸钙纳米颗粒的 XRD 图

Fig.4 XRD pattern of CaCO_3 nanoparticles

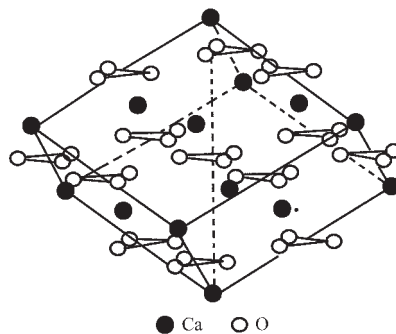


图 5 方解石型碳酸钙菱形六面体结构

Fig.5 Projection of calcite CaCO_3 in rhombic hexahedron

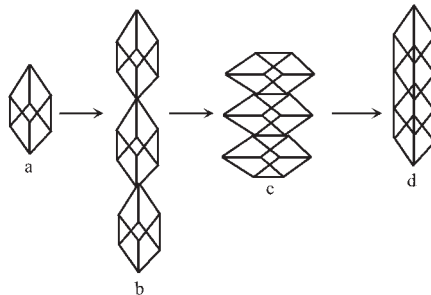


图 6 链状和棒状碳酸钙形成示意图

Fig.6 Schematics for formation of chain to stick-shaped CaCO_3 particles

a: CaCO_3 crystal; b: chain-shaped CaCO_3 angle

connected; c: chain-shaped CaCO_3 aris connected;

d: stick-shaped CaCO_3 side connected.

的,即加入焦磷酸钠后容易生成链状的纳米碳酸钙,但在适当的条件下也有可能生成棒状碳酸钙颗粒。

2.2 焦磷酸钠添加时间对纳米碳酸钙形貌的影响

控制反应温度为 30 ℃, 分别在碳化开始、5 min、10 min、15 min 和 20 min 时加入 1% 焦磷酸钠, 生成纳米碳酸钙颗粒的形貌如图 7 所示。由于 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 离子与 Ca^{2+} 离子结合可促进 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶解, 使溶液的过饱和度增大, 晶核的临界形成能降低, 因此添

加焦磷酸钠能促进碳酸钙的成核。在 0~15 min 添加焦磷酸钠均生成了链状碳酸钙, 在 20 min 时添加焦磷酸钠生成了棒状碳酸钙。在 0~10 min 时越晚添加焦磷酸钠, 组成链状的颗粒间凝并聚集越明显。碳化开始时添加焦磷酸钠生成了明显的链状碳酸钙; 碳化 5 min 添加焦磷酸钠生成了链状碳酸钙, 但颗粒间已发生凝并; 碳化 10 min 添加焦磷酸钠形成较大的团聚体。

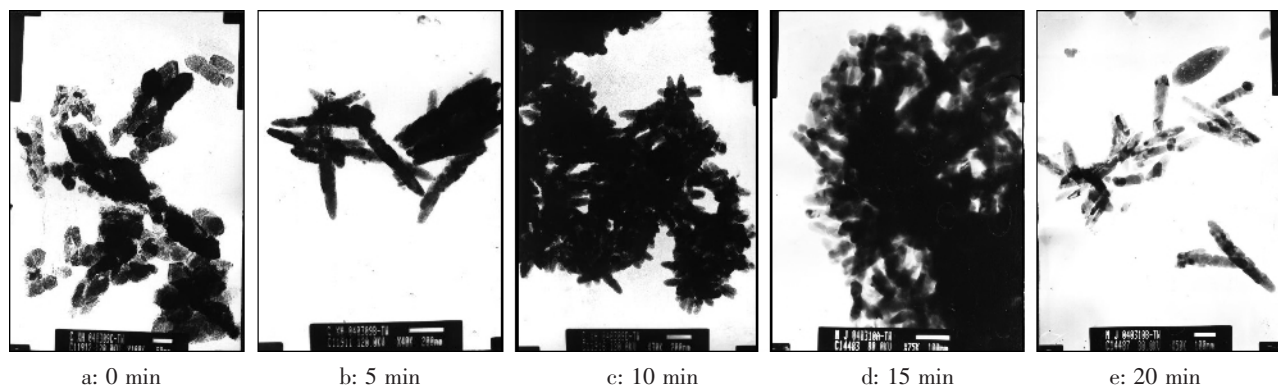


图 7 不同碳化阶段添加焦磷酸钠时碳酸钙颗粒的 TEM 照片

Fig.7 TEM photographs of CaCO_3 for $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ addition at different stages of carbonization

碳酸钙平均晶粒尺寸随焦磷酸钠添加时间的变化如图 8。对比于无添加剂时碳酸钙的晶粒尺寸, 在任何时间添加焦磷酸钠均能减小碳酸钙的晶粒尺寸, 说明焦磷酸钠对碳酸钙的成核与生长均产生作用。由图 7 可以发现, 焦磷酸钠对碳酸钙的作用有两段相似的变化规律, 分别是 0~10 min 和 15~20 min, 在这两段时间内碳酸钙的平均晶粒尺寸都随着焦磷酸钠添加时间的推迟而增大。在 0~10 min, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浮液中维持着很高的过饱和度, 碳酸钙大量成核, 在此阶段内越晚添加焦磷酸钠, 对碳酸钙成核的影响就越弱, 因此碳酸钙的平均晶粒尺寸都随着焦磷酸钠添加时间的推迟而增大。而在 15~20 min, 碳酸钙晶核基本都已大量生成, CaCO_3 晶体主要处于生长阶段, 此时加入焦磷酸钠虽然能抑制碳酸钙晶核的生长, 降低晶核的生长速率, 但并不能完全阻止碳酸钙晶核本身长大的趋势, 因此在这个阶段内越晚添加焦磷酸钠, 碳酸钙晶粒尺寸也越大。碳化 20 min 是电导率和 pH 发生突变的时候, 此时溶液中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量大大降低, OH^- 的浓度迅速减少。此时添加焦磷酸钠生成了不同于其他时间添加的棒状碳酸钙, 粒子的分散状况也比前面链状的要好。当不加添加剂时, 这时溶液中的 pH 由 12 突变至 7 时, 粒子表面的电位的变化使粒子间极易凝并, 形成

热力学上较稳定的纺锤形碳酸钙; 而加入焦磷酸钠后能够有效的阻止形成纺锤形, 同时又促进了碳酸钙晶粒间的结合, 进而生成了棒状碳酸钙, 其变化过程如图 8 所示。

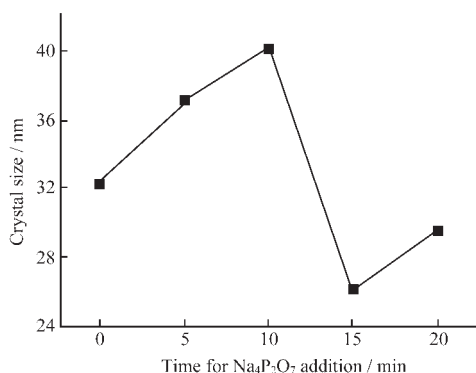


图 8 碳酸钙平均晶粒尺寸随焦磷酸钠添加时间变化

Fig.8 Crystal size of CaCO_3 nanoparticles as a function of $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ addition time

在 10~15 min 时间内添加焦磷酸钠, 碳酸钙平均晶粒尺寸明显的下降, 由 40 nm 降至 26 nm。碳酸钙成核与生长在时间上是互相重叠的过程, 而不是循序渐进的过程^[9]。在 10~15 min 时间内即存在碳酸钙溶质的涨落成核, 又存在碳酸钙晶核的生长过程, 反应过程中存在着晶核形成和晶核生长两个相互竞

争的过程,晶核形成速率加快,有利于快速形成大量小晶核,即晶粒尺寸变小;但晶核生长速率加快却容易使晶粒尺寸变大。碳酸钙晶粒的大小是两方面综合作用的结果。在碳化 15 min 时添加焦磷酸钠能最大程度地抑制晶核生长速率,因此此时添加焦磷酸钠所生成的碳酸钙晶粒达到最小值。

2.3 焦磷酸钠的添加量对纳米碳酸钙形貌的影响

在 30 ℃ 碳化 5 min 时分别添加 0.5%、1%、2.5% 的焦磷酸钠,所生成的碳酸钙的 TEM 照片如图 9 所示。可以发现焦磷酸钠添加量的不同,所生成的纳米碳酸钙的形貌也发生了显著的改变。添加 0.5% 焦磷酸钠时生成的碳酸钙大部分是纺锤形,但仍有极少数的立方形颗粒碳酸钙,1% 时生成链状碳酸钙,2.5% 时生成棒状碳酸钙。由于焦磷酸钠能促

进碳酸钙晶体的成核,随着焦磷酸钠添加量的增加,碳酸钙的成核速率随之增大;同时碳酸钙晶体表面被 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 离子吸附的活性部位增加,晶体生长的速率随之减小。即焦磷酸钠的添加量越多,促进晶体成核与抑制晶体的生长的作用也就越明显。但是焦磷酸钠的加入量存在一个最佳值,当 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 离子足以占据碳酸钙表面上的活性部位,继续增大添加量,无助于进一步控制碳酸钙晶体的生长。因此就可以解释当添加 0.5% 的焦磷酸钠时还不足以对碳酸钙的生长产生抑制作用,因此还有极少数的立方形颗粒碳酸钙存在;当添加量达到 1% 以上时已对所有的碳酸钙晶体产生了抑制作用;当添加量为 2.5% 时生成了棒状碳酸钙。

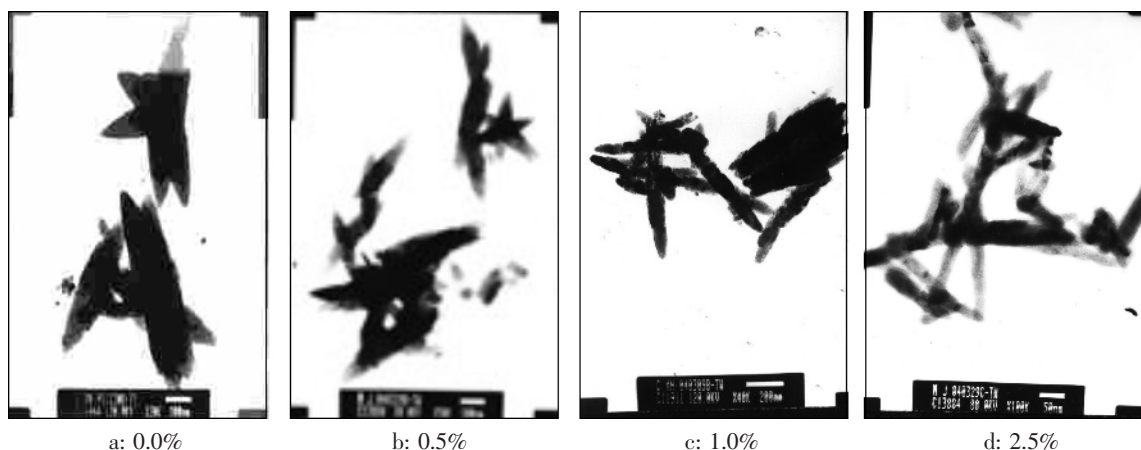


图 9 添加不同量焦磷酸钠时碳酸钙颗粒的 TEM 照片

Fig.9 TEM photographs of CaCO_3 formed by addition of different amounts of $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

碳酸钙平均晶粒尺寸随磷酸钠添加量变化如图 10 所示。从图 10 可以明显看出碳酸钙平均晶粒尺寸随焦磷酸钠添加量增加而呈下降趋势,进一步的说明焦磷酸钠对碳酸钙晶核的生长具有抑制作用,这种抑制作用随着焦磷酸钠添加量的增加而加强。其中两个方面值得注意,一是当添加量为 0 和 0.5% 时生成了长约 1 μm ,长径比约 5:1 的大纺锤形碳酸钙;当添加量为 1% 和 2.5% 时生成了长约 300~500 nm,长径比约 10:1 的链状和棒状碳酸钙,其宽度恰好与单个碳酸钙晶粒的相似。由 XRD 图 104 晶面计算得到的碳酸钙平均粒尺寸却都在 50 nm 以下,这说明纺锤形、链状和棒状碳酸钙是由许多纳米晶粒构成的大粒子,其中链状和棒状碳酸钙是单个碳酸钙晶粒定向连接而成的多晶。二是当添加量从 1% 增加到 2.5% 时碳酸钙的平均晶粒尺寸几乎没有变化,在图 10 上出现了一个明显的平台,这说明当添

加量达到 1% 时,焦磷酸钠以占据了碳酸钙晶粒表面所有的可吸附点,当添加量增加到 2.5% 时,焦磷酸钠只是在碳酸钙晶粒表面上的重复堆积,因此对碳酸钙平均晶粒尺寸的影响不大,而碳酸钙的形状

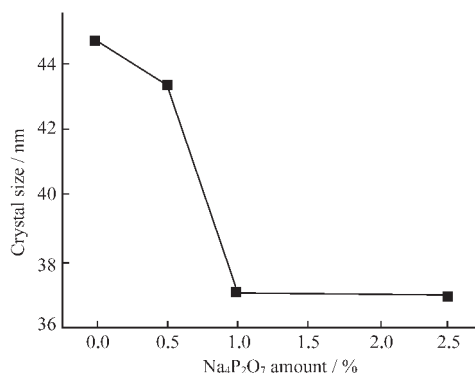


图 10 碳酸钙平均晶粒尺寸随焦磷酸钠添加量变化图

Fig.10 Variation of the average crystal size of CaCO_3 as a function of $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ added

从链状变成棒状。

3 结 论

(1) 反应温度是影响纳米碳酸钙晶型的关键因素,无添加剂时随着温度由低到高,碳酸钙晶形由立方形变为纺锤形,添加焦磷酸钠后碳酸钙晶形向链状转变。

(2) 焦磷酸钠中的 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 离子可与碳酸钙中的 Ca^{2+} 离子配位结合,与面心 Ca^{2+} 离子结合的 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 抑制了晶面的生长,它与其它的面心 Ca^{2+} 离子结合可形成棒状碳酸钙;与碳酸钙菱面体顶角 Ca^{2+} 离子结合的 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 离子可将多个菱面体连接形成链状碳酸钙,其中以顶角相连形成链状的几率 > 以棱相连形成链状的几率 > 以面相连形成棒状的几率。

(3) 焦磷酸钠能够促进碳酸钙晶体成核,抑制晶体生长。在不同的时间添加焦磷酸钠可生成链状或棒状纳米碳酸钙,在碳化 15 min 时添加焦磷酸钠晶粒尺寸达最小值。

(4) 焦磷酸钠添加量的不同时生成了纺锤形、链状和棒状碳酸钙,它们都是由纳米晶粒构成的多晶粒子,其中链状和棒状碳酸钙是单个碳酸钙晶粒定向连接而成的多晶。

参考文献:

[1] ZHUGE Lan-Jian(诸葛兰剑), ZHANG Shi-Cheng(张士成),

HAN Yue-Xin(韩跃新), et al. *Guisuanyan Xuebao(J. Chinese Ceram. Soc.)*, **1999**,**27**(2):159~163

[2] Jesus G C, Jaime G M, Rafael R C. *Cryst. Growth*, **2003**,**249**: 561~571

[3] Fiona C M, Stephen T H. *Cryst. Growth*, **2001**,**231**:544~558

[4] Yu J, Lei M, Cheng B, et al. *J. Solid State Chem.*, **2004**,**177**: 681~689

[5] JIANG Lu-Hua(姜鲁华), DU Fang-Lin(杜芳林). *Zhongguo Fengti JiShu(China Powder Sci. Techn.)*, **2002**,**8**(5):31~33.

[6] Tong H, Ma W, Wang L, et al. *Biomaterials*, **2004**,**25**:3923~3929

[7] Xiang L, Xiang Y, Wang Z G, et al. *Powder Technology*, **2002**, **126**:129~133

[8] XIE Hui-Ying(谢惠英), HE Yu-Ji(何予基). *Haihuayan Huagong(Sea-Lake Salt and Chem. Ind.)*, **2001**,**31**(2):14~16

[9] LIN Rong-Yi(林荣毅), ZHANG Jia-Yun(张家芸), ZHANG Pei-Xin(张培新). *Wuji Cailiao Xubao(J. Inorg. Mater.)*, **2001**,**16**(2):353~357

[10] GU Yan-Fang(顾燕芳), WANG Song(王松), HU Li-Ming(胡黎明), et al. *Huadong Huagong Xuebao(J. East China Univ. Chem. Techn.)*, **1993**,**19**(5):550~556

[11] ZHONG Wei-Zhuo(仲维卓), ZHENG Yan-Qing(郑燕青). *Rengong Jingti Xuebao(J. Synthetic Cryst.)*, **2002**,**31**(5):425~431

[12] ZHONG Wei-Zhuo(仲维卓), HUA Su-Kim(华素坤). *Jiegou Huaxue(Chinese J. Struct. Chem.)*, **1995**,**14**(5~6):463~467

[13] Evans C R, Translated by Hu Yu-Cai(胡玉才). *An Introduction to Crystal Chemistry(结晶化学导论)*. Beijing: People Education Press, **1983**.215~223