

单分散纳米碳酸钙的制备和表征

徐国峰¹ 王洁欣¹ 沈志刚^{1*} 陈建峰²

(北京化工大学 1. 纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室; 2. 教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

摘要: 采用微乳液法, 利用 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 Na_2CO_3 在微乳液界面处发生反应, 制备得到了分散性良好, 尺寸大小为 10 nm 左右的纳米碳酸钙。实验发现, 油酸含量对碳酸钙分散性有重要影响, 当油酸含量是碳酸钙质量的 2.5% 时, 所制备的颗粒分散性良好。XRD 检测结果表明, 所得碳酸钙产品主要包含球霏石和方解石两种晶型; 热重(TG)和差热(DSC)分析表明: 包覆在纳米碳酸钙表面的改性剂质量分数与加入的油酸的量相吻合, 这证明了油酸基本包覆在了碳酸钙粒子表面, 从而改善了碳酸钙的分散性。

关键词: 微乳液法; 油酸; 球霏石; 方解石

中图分类号: TQ050.4

引言

碳酸钙是一种重要的无机化工产品, 具有成本低、性能优等特点, 作为填充剂或补强剂, 广泛应用于橡胶、塑料、造纸、油墨、涂料等工业^[1-3]。作为一种新型的工业原料, 碳酸钙性能的好坏, 主要取决于其化学组成、形态特征、粒度大小和分散程度等, 其中, 碳酸钙粒子的粒度分布和分散程度是一个非常重要的因素。只有粒度分布均一且分散程度好的纳米碳酸钙, 其纳米效应才易于得以充分体现, 从而赋予产品更高的应用性能和附加值, 因此, 制备分散性良好的纳米碳酸钙已成为该行业开发的热点^[4-6]。近年来, 国内单分散纳米碳酸钙的制备研究已取得了一些进展, 但仍存在碳酸钙粒子粒度较大、粒度分布不太均匀和分散性改善不明显等问题^[7-8]。

传统的微乳液法以液体油为有机介质, 微小的“水池”被表面活性剂和助表面活性剂所组成的单分子层界面分割开来而形成微乳颗粒, 其大小可控制在几纳米至几十纳米之间。W/O(油包水)型微乳液水核是制备超细颗粒的“微型反应器”, 其内部的乳液可以增溶各种不同的水溶性化合物, 是非常好的化学反应介质。由于 W/O 型微乳液的水核尺寸

是由增溶水量决定的, 其大小随着增溶水量的增加而增大。因此, 在水核内进行化学反应制备超细粒子时, 由于反应物被限制在水核内, 最终得到微粒的粒径将受水核大小的控制^[9-10]。

鉴于此, 本文采用微乳液法合成单分散纳米碳酸钙。参加反应的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 Na_2CO_3 在微乳液水/油界面处发生反应, 选择油酸作为改性剂, 对碳酸钙进行改性, 改善分散性, 控制粒径大小。由于该反应体系的特殊性, 该制备方法具有操作设备和方法简单, 原料便宜, 反应条件温和等优点。

1 实验部分

1.1 原料及仪器

硝酸钙、油酸, 汕头市西陇化工厂; 碳酸钠、氢氧化钠、乙醇、正己烷, 分析纯, 北京化工厂。

XRD-600 型 X 射线衍射仪, 日本岛津; H-800 投射电子显微镜, 日本 Hitachi; HH-2 恒温水浴、JJ-1 精密定时电动搅拌机, 江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司; Pyris 1 TGA 热重分析仪, 美国 Perkin-Elmer。

1.2 单分散纳米碳酸钙的制备

将 13.25 mg 氢氧化钠与 0.246 mL 油酸(生成碳酸钙质量的 2.5%)溶解到 14.08 mL 去离子水中, 依次加入 17.82 mL 乙醇和 104.81 mL 正己烷, 加热到 80 ℃ 形成透明的微乳液 A。称取 7.48 g Na_2CO_3 溶解到 150 mL 去离子水中形成透明溶液 B。将溶液 A 转移到四口烧瓶中, 加入 18.78 g 硝酸钙, 搅拌 5 min 后, 将溶液 B 加入到四口烧瓶中, 沉淀瞬间出现, 碳酸钙生成, 反应 1 h 完毕。将产品被

收稿日期: 2009-01-08

基金项目: 北京市科技新星计划(2007B022)

第一作者: 男, 1983 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: shenzg@mail.buct.edu.cn

转移到分液漏斗中,立刻分层形成两层。取上层溶液用去离子水清洗 3 遍,加入乙醇使其沉淀,然后离心,将沉淀物分散到正己烷中形成透明溶液,透明溶液中就是得到的纳米碳酸钙产品。

1.3 纳米碳酸钙的表征

采用透射电镜对所得碳酸钙形貌进行观察;采用粉末 X 射线衍射考察所得碳酸钙晶型,扫描速度为 $10(^{\circ})/\text{min}$,扫描范围 $10^{\circ} \sim 70^{\circ}$;采用热分析仪对产品进行热失重分析, $30 \sim 1000^{\circ}\text{C}$, N_2 气氛保护,升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 反应机理分析

当溶液 A 和溶液 B 混在一起时,就会形成油/水(O/W)体系的微乳液,氢氧化钠和油酸就会作用形成油酸根离子(OLEA^-),作为表面活性剂。由于离子之间的库仑力,阳离子 Ca^{2+} 被 OLEA^- 包覆,产生吸引到油相中去的倾向;同时, Ca^{2+} 在极性溶剂中的强溶解性又使得它有待在水相的趋势,这两种作用的结果是包覆 OLEA^- 的 Ca^{2+} 在(O/W)界面处稳定存在。当阴离子 CO_3^{2-} 加入到体系中后就会与 Ca^{2+} 发生瞬间反应,形成不带电荷的中性碳酸钙粒子,从而破坏这种平衡。由于生成的碳酸钙离子表面包覆 OLEA^- ,受到库仑力的作用,碳酸钙离子就

会转到油相中,完成相转换,这也是生成的碳酸钙粒子在正己烷中溶解性良好的原因。水相中的 Ca^{2+} 会不断在(O/W)处反应,直到反应结束^[11-12]。反应过程机理示意图如图 1 所示。

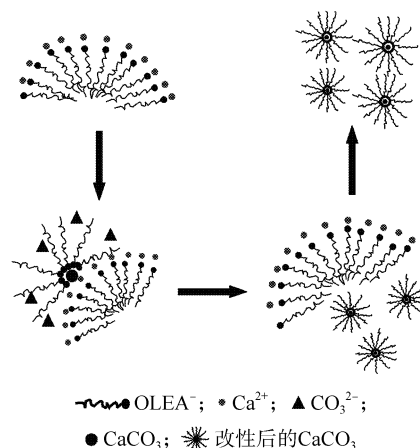


图 1 反应过程机理示意图

Fig. 1 Proposed mechanism for the synthesis of monodisperse CaCO_3 nanoparticles

2.2 油酸含量对碳酸钙粒子分散性的影响

实验选取油酸的质量分别为碳酸钙质量的 88%, 44%, 22%, 11%, 5.5%, 2.5%, 所得碳酸钙粒子的形貌如图 2 所示。随着油酸含量的下降,制得的碳酸钙粒子分散性逐步改善,粒径变小,粒子粘结

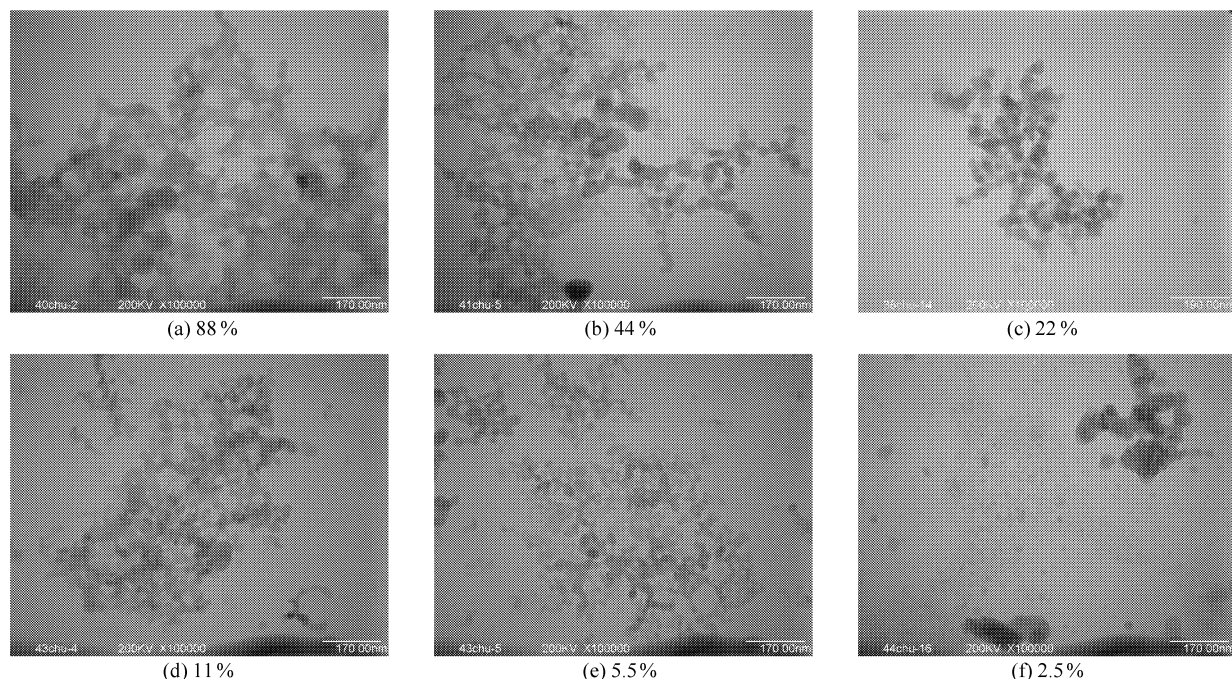


图 2 不同含量的油酸条件下制得碳酸钙的 TEM 图

Fig. 2 TEM images of CaCO_3 synthesized with various amounts of deic acid

现象得到了极大的改观。这就表明油酸含量对于碳酸钙分散性和粒径大小有重要的影响。

2.3 纳米碳酸钙的测试和表征

2.3.1 TEM 分析

根据上述反应过程所提到的试剂用量,在较优条件(2.5%)下制得的单分散纳米碳酸钙产品的 TEM 照片如图 3 所示。由图 3 可知,产品粒径分布均一,颗粒大小为 7~13 nm,平均粒径约为 10 nm 左右,且分散性良好。

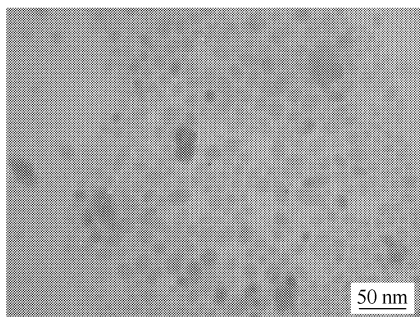


图 3 碳酸钙产品的 TEM 图

Fig.3 TEM image of the as-prepared CaCO_3 nano particles

2.3.2 XRD 分析

取少量含有纳米碳酸钙的透明溶液在 60 °C 的恒温干燥箱中干燥成干粉制样,进行 XRD 分析,XRD 分析结果如图 4 所示。

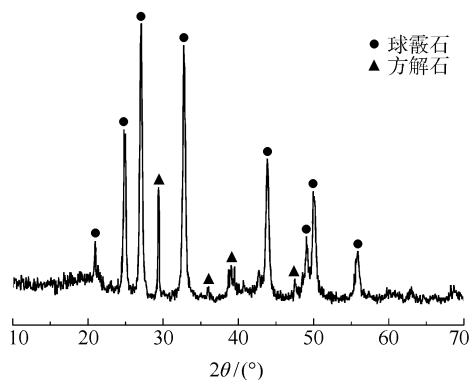


图 4 纳米碳酸钙的 X 射线衍射图谱

Fig.4 XRD pattern of CaCO_3 nanoparticles

通过将其与 PDF 标准卡对照,可以看到所制备出的纳米碳酸钙由球霏石和方解石两种晶型组成,其中球霏石相含量为 89.34%^[12]。产品的平均粒径大小可以通过谢乐公式计算得到。经计算,纳米碳酸钙粒子的平均粒径为 18 nm 左右,与 TEM 图得到的粒径大小基本吻合。

2.3.3 TG 分析

取少量纳米碳酸钙干粉,进行热重(TGA)和差热(DSC)分析,所得结果如图 5 所示。从图 5 中 TG 曲线可以看到,产品的失重主要发生在:30~300 °C 和 600~800 °C 两个温度段内,第一个温度段内失重大约为 5.67%,主要是包覆在碳酸钙表面的表面活性剂热分解,这与反应中油酸含量是生成的碳酸钙质量的 2.5%大体相吻合。第二个温度段内失重大约为 42.72%,主要为碳酸钙热分解所致。由图 5 可知,纳米碳酸钙的起始分解温度为 603 °C,这个温度较一般情况下聚合物的加工温度要高很多,为其在聚合物中的应用提供了可能。此外,在 392 °C 附近出现了放热峰,这主要是由球霏石相向方解石相转变引起的。而随着测试温度的升高,球霏石相完全转变为方解石相,在 603 °C 时候碳酸钙开始分解,在 900 °C 后完全分解为氧化钙^[13]。

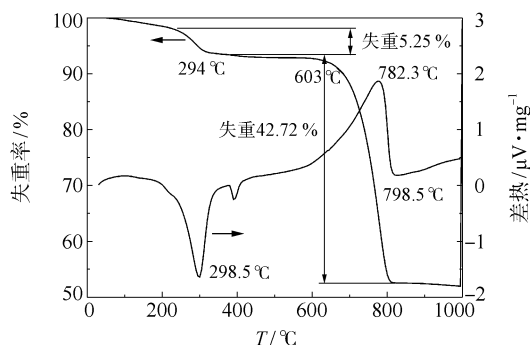


图 5 纳米 CaCO_3 的热分析图

Fig.5 TGA and DSC curves of modified CaCO_3 nanoparticles

3 结 论

由微乳液法制得的单分散纳米碳酸钙主要为球霏石型(约 90%),粒径均一,且分散性良好。油酸含量对碳酸钙粒径大小和分散性有重要影响,添加油酸的质量为生成的碳酸钙质量的 2.5%时,制得的碳酸钙平均粒径为 10 nm。

参考文献:

- [1] Domka L. Use of domestic chalks and precipitated calcium carbonate for varnish and paint production[J]. Przem Chem, 1995, 74(10): 378-384.
- [2] 咸才军. 纳米建材[M]. 北京:化学工业出版社, 2003: 66-68.
- Xian C J. Nanometer building material[M]. Beijing:

- Chemical Industry Press, 2003: 66–68. (in Chinese)
- [3] 陈先勇, 唐琴, 史伯安, 等. 单分散球形纳米碳酸钙制备研究[J]. 非金属矿, 2005, 28(2): 1–8.
Chen X Y, Tang Q, Shi B A, et al. Study on synthesis of monodispersed spherical nanometer calcium carbonate [J]. Non-Metallic Mines, 2005, 28(2): 1–8. (in Chinese)
- [4] 侯进, 陈国华, 李玫, 等. 超细碳酸钙粒子形态控制研究进展[J]. 现代化工, 2003, 23(增刊): 75–77.
Hou J, Chen G H, Li M, et al. Morphology control of calcium carbonate ultra-fine particles[J]. Modern Chemical Industry, 2003, 23(Suppl): 75–77. (in Chinese)
- [5] 金日光, 张毅, 马秀清, 等. 涡流微反应场制备不同形状 CaCO_3 超微粒子[J]. 非金属矿, 2004, 27(1): 8–10.
Jin R G, Zhang Y, Ma X Q, et al. Preparation of ultra-fine CaCO_3 particles with different crystal shapes by turbo-flow micro-reaction field [J]. Non-Metallic Mines, 2004, 27(1): 8–10. (in Chinese)
- [6] Tai C Y, Chen F B. Polymorphism of CaCO_3 precipitated in a constant composition environment[J]. AIChE Journal, 1998, 44(8): 1790–1798.
- [7] 向兰, 向英, 袁红霞, 等. 碳化法制备超细球形碳酸钙初探[J]. 过程工程学报, 2002, 2(1): 50–54.
Xiang L, Xiang Y, Yuan H X, et al. Preparation of super-fine spherical CaCO_3 by the carbonation method[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2002, 2(1): 50–54. (in Chinese)
- [8] 赵春霞, 满瑞林, 余嘉耕, 等. 纳米碳酸钙的晶形控制及机理研究[J]. 中国粉体技术, 2003, 9(2): 34–37.
Zhao C X, Man R L, Yu J G, et al. Research on crystal control and mechanism of nano-sized calcium carbonate [J]. China Powder Science and Technology, 2003, 9(2): 34–37. (in Chinese)
- [9] 李珍, 李正浩. 微乳液法合成多孔纳米碳酸钙实验研究[J]. 中国粉体技术, 2002, 8(6): 34–36.
Li Z, Li Z H. Experimental study of porous nanometer calcium carbonate synthesized with weenie latex Method [J]. China Powder Science and Technology, 2002, 8(6): 34–36. (in Chinese)
- [10] 张万忠, 乔学亮, 陈建国. 微乳液法合成纳米材料的进展[J]. 石油化工, 2005, 34(1): 84–88.
Zhang W Z, Qiao X L, Chen J G. Advances in synthesis of nanomaterials by microemulsion[J]. Petrochemical Technology, 2005, 34(1): 84–88. (in Chinese)
- [11] Ge J P, Chen W, Liu L P, et al. Formation of disperse nanoparticles at the oil/water interface in normal microemulsions[J]. Chem Eur J, 2006, 12(25): 6552–6558.
- [12] Wada N, Yamashita K, Umegaki T. Effects of divalent cations upon nucleation, growth and transformation of calcium carbonate polymorphs under conditions of double diffusion[J]. Journal of Crystal Growth, 1995, 148(3): 297–304.
- [13] 黄建花, 童九如. 乳液法制备片状 CaCO_3 [J]. 现代化工, 1994(5): 27–30.
Huang J H, Tong J R. Preparation of platelike CaCO_3 by emulsion method[J]. Modern Chemical Industry, 1994(5): 27–30. (in Chinese)

Preparation of monodispersed nano-sized calcium carbonate

XU GuoFeng¹ WANG JieXin¹ SHEN ZhiGang¹ CHEN JianFeng²

(1. Key Lab for Nanomaterials, Ministry of Education; 2. Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Monodisperse nano-sized calcium carbonate particles with an average size distribution of 10 nm have been prepared at the oil-water interface using $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and Na_2CO_3 as reagents with a microemulsion method. The amount of oleic acid added was found to have an important effect on the dispersity of the calcium carbonate. When the mass ratio of CaCO_3 to oleic acid was 100:2.5, the as-prepared calcium carbonate nanoparticles had a good dispersity. Furthermore, XRD results indicated that the monodisperse calcium carbonate nanoparticles consisted mainly of vaterite with a small calcite content. TGA and DSC curves showed that the amount of oleic acid coating on the surface of CaCO_3 particles undergoing decomposition was consistent with the amount of oleic acid added.

Key words: microemulsion; oleic acid; vaterite; calcite