

孪生球状碳酸钙的直接混合沉淀法制备及表征

陈先勇¹, 唐 琴¹, 胡卫兵¹, 但悠梦¹, 周贵云²

(1. 湖北民族学院化学与环境工程学院, 恩施 445000; 2. 四川大学化工学院, 成都 610065)

摘要 以醋酸钙和碳酸钠为原料, 柠檬酸三钠为晶形控制剂, 利用液相直接混合沉淀法合成了分散性好、粒度约 1.5 ~ 3.0 μm 、长短轴比约 2:1 的孪生球形碳酸钙晶体. 利用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD)、傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、原子力扫描探针显微镜 (ASPM) 和粒度分析等手段对样品进行了表征. 结果表明, 在不添加柠檬酸三钠的溶液中得到微米级的立方状碳酸钙晶体, 而添加柠檬酸三钠 (质量分数 30% ~ 40%) 后则得到具有不同表面粗糙度的孪生球状碳酸钙晶体. 同时, 用分形生长理论和成核限制聚集 (NLA) 模型对孪生球状碳酸钙粒子的形成机理进行了分析.

关键词 孪生球状结构; 碳酸钙; 直接混合沉淀法; 柠檬酸三钠

中图分类号 O611; O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2010)10-1940-05

借助于各种有机添加剂及无机离子的调控来合成形态、大小及结构不同的碳酸钙系列产品, 从而赋予其更高的应用性能和附加值一直是国内外碳酸钙行业的重要研究方向^[1-3]. 合成碳酸钙粒子的方法很多, 主要有碳化法^[4]、沉淀法^[5]和超重力法^[6]等, 其中沉淀法制备碳酸钙粉体具有均匀性好、化学组成控制准确、设备简单和操作简便等优点, 在碳酸钙形貌控制研究方面备受关注^[5,7]. 球形碳酸钙粉体材料具有表面积大、分散性好、比重小及溶解性好等突出优点, 在油墨、涂料等行业应用广泛^[8-10]. 又由于孪生球状碳酸钙具有独特的表面结构和特殊的光学及表面性质, 使其在造纸、颜料等领域显现出更为广阔的应用前景^[11]. 目前, 国内外主要采用高分子聚合物来调控球形碳酸钙粒子的合成^[12-14], 尚未见在小分子羧酸及其盐的调控下合成孪生球状碳酸钙粉体的报道.

本文采用简单易行的液相直接混合沉淀法, 以醋酸钙和碳酸钠为原料, 柠檬酸三钠为添加剂, 制得了形状新颖、具有不同表面粗糙度的均匀孪生球状碳酸钙粉体. 研究了添加剂用量对碳酸钙晶粒大小、结构和形貌的影响, 并初步探讨了其形成机理.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

醋酸钙 (分析纯, 天津市广成化学试剂有限公司); 碳酸钠 (分析纯, 武汉市江北化学试剂有限责任公司); 柠檬酸三钠 (分析纯, 天津市广成化学试剂有限公司); 实验用水为蒸馏水.

沉淀反应器 (自制, 不锈钢材质); HHS-2S 型恒温水浴器 (上海跃华医疗器械厂); JJ-1 型电动搅拌机 (常州国华电器有限公司); CX-41 型奥林巴斯显微镜 (日本奥林巴斯株式会社); 101-1S 型数显式恒温干燥箱 (上海跃进医疗器械厂); JSM-5900LV 型扫描电子显微镜 (JEOL 公司); AVATAR360FT 红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司); X'Pert ProMPDX 衍射仪 (Philips 公司); WRT-2P 型热重分析仪 (上海精密科学仪器有限公司); CSPM5500 原子力扫描探针显微镜 (广州本原纳米仪器公司); JI-1155 型激光粒度分析仪 (成都精新粉体测试设备有限公司).

1.2 实验方法

在 40 $^{\circ}\text{C}$ 下, 称取一定质量的醋酸钙和柠檬酸三钠溶解在 200 mL 蒸馏水中, 在机械搅拌下将配好

收稿日期: 2010-02-05.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 20871044)、湖北省教育厅项目 (批准号: B200729005) 和湖北恩施州科技局重点项目 (批准号: 2009A33) 资助.

联系人简介: 陈先勇, 男, 副教授, 主要从事超细粉体的开发与应用研究. E-mail: chen_xianyong@163.com

的碳酸钠水溶液加入到沉淀反应器中. 在 300 r/min 的转速下搅拌至反应结束, 然后取出悬浮液, 过滤, 反复用二次蒸馏水和无水乙醇洗涤后放入烘箱, 在 70 °C 下烘干, 得到白色粉末. 用原子力扫描探针显微镜和扫描电镜观察不同条件下所得碳酸钙晶粒的形貌和大小, 并用 X 射线衍射仪、红外分析仪、热重分析仪和粒度分析仪等对产物进行表征.

2 结果与讨论

2.1 扫描电镜表征

图 1 为所合成样品的 SEM 照片. 可见, 未加入柠檬酸三钠时, 产物为微米级六面体颗粒 [图 1 (A)]; 加入 10% 柠檬酸三钠后, 产物晶相的长短轴比约为 5:1, 颗粒粒度为 3~6 μm 的束状聚集, 束状聚集结构由长度为 2~3 μm 的棒状颗粒组装而成, 中间呈现“细颈”结构 [图 1 (B)]. 加入 20% 柠檬酸三钠后, 所得样品由微米级的短棒状颗粒组装而成, 颗粒表面是粗糙的“花生壳”状结构, 颗粒中间形成类似“赤道”的独特结构状态, 短棒状颗粒由赤道向两个完全相反的方向伸展, 大部分颗粒表面还呈现直径为 1~2 μm 的“鸟窝”状凹坑结构, 可以清晰地看见“花生壳”两端表面由许多粒度为 0.2~0.4 μm 颗粒堆积构成, 这时小颗粒堆积还不够紧密, 颗粒的轮廓清晰可见 [图 1 (C) 和 (D)]; 图 1 (E) 和 (F) 为柠檬酸三钠用量为 30% 时样品的照片, 可以清楚地看见样品是由粒度为 2.5~5 μm 、形貌为孪生球状结构的碳酸钙粒子堆积构成. 孪生球状颗粒两端由细小颗粒堆积形成类似“草莓”状的结构; 图 1 (G) 为图 1 (F) 中一个“草莓”状结构表面的放大图, 其孪生球形颗粒表面是由无数个 0.05~0.1 μm 细颗粒组装而成. 加入的柠檬酸三钠用量为 40% 时制得的样品如图 1 (H) 所示, 样品为分散性好、粒度为 1.5~3.0 μm 、长短轴比约 2:1 和表面相对较光滑的孪生球形碳酸钙晶体, 这时在“赤道”的两侧形成半圆形结构, 部分形成由 4 个 1/4 球体构成的孪生四球体结构, 孪生球状大颗粒表面由无数纳米级细颗粒组装而成, 其表面的生长痕迹依稀可见. 实验中继续增加柠檬酸三钠的用量, 得到的样品变为球形. 以上结果表明, 柠檬酸三钠对碳酸钙粒子的形貌具有重要调控作用. 当柠檬酸三钠用量为 30%~40% 时, 可制得粒度均匀、分散性好、具有不同表面粗糙程度的孪生球形颗粒.

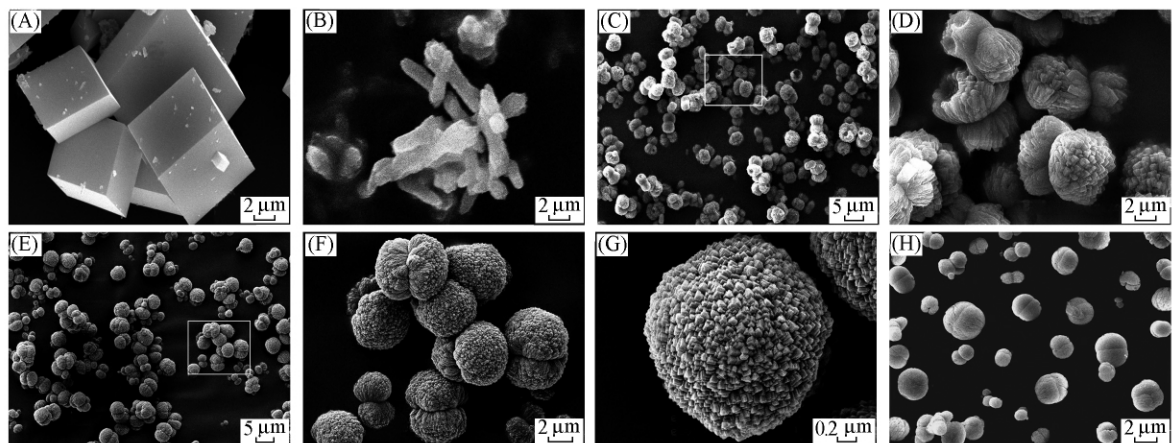


Fig. 1 SEM images of CaCO_3 particles obtained at different mass fractions of trisodium citrate

$w(\text{Trisodium citrate}) (\%)$: (A) 0; (B) 10; (C) 20; (D) 20, enlarged view of the rectangular area in panel (C); (E) 30; (F) 30, enlarged view of the rectangular area in panel (D); (G) 30, surface enlarged view of a twin particle in panel (F); (H) 40.

2.2 物相分析

图 2 和图 3 分别为不同柠檬酸三钠用量条件下所得样品的 XRD (方解石相 JCPDS No. 05-0568, 球霏石 JCPDS No. 33-0268) 和 IR 谱图. 在未加入柠檬酸三钠和柠檬酸三钠用量为 10% 的 XRD 图谱 (图 2 谱线 a 和 b) 中, 样品的 XRD 衍射峰均对应于方解石型碳酸钙的特征峰, 表明两种样品均为方解石型碳酸钙; 相应的 IR 谱图中 876 和 713 cm^{-1} 处有吸收峰 (图 3 中谱线 a 和 b), 归属于方解石型碳酸钙的特征吸收峰^[15], 这与 XRD 测试结果一致. 加入 20% 和 30% 柠檬酸三钠时样品的 XRD 图谱分别如图 2 谱线 c 和 d 所示, 可见两种样品均为方解石与球霏石两种晶型的混合物; 相应的 IR 图谱 (图 3 谱线 c

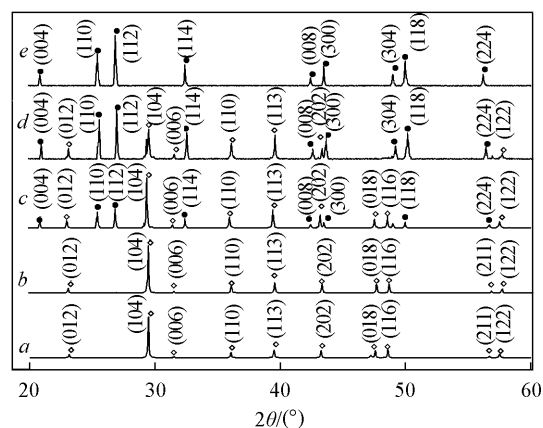


Fig. 2 XRD spectra of CaCO_3 samples obtained at different mass fractions of trisodium citrate
a. 0; b. 10%; c. 20%; d. 30%; e. 40%.

◇ Calcite phase; ● vaterite phase.

和 *d*) 在 713 和 745 cm^{-1} 处分别有方解石和球霏石的特征吸收峰^[15], 表明两种样品均存在方解石与球霏石两种晶型. 当柠檬酸三钠用量增加到 40% 时, XRD 图谱(图 2 谱线 *e*) 中对应的方解石的衍射峰完全消失, 只有球霏石的特征衍射峰; 对应的 IR 图谱(图 3 谱线 *e*) 在 745 cm^{-1} 处有球霏石的特征吸收峰^[15], 而在 713 cm^{-1} 处方解石的特征吸收峰完全消失, 表明样品为单一的球霏石型碳酸钙, 验证了 XRD 测试结果.

以上结果表明, 柠檬酸三钠对碳酸钙的晶型有明显调控作用. 在质量分数为 40% 的柠檬酸三钠作用下, 制得的孪生球形样品为结晶良好的球霏石型碳酸钙.

2.3 孪生球状碳酸钙样品的原子力显微和粒度分析

将在质量分数为 40% 的柠檬酸三钠作用下制得的样品滴于刚解离的云母表面, 静置约 2 min, 待样品干燥后在原子力扫描探针显微镜下观察, 采用接触模式进行扫描, 平面图和三维形貌分别如图 4(A) 和 (B) 所示.

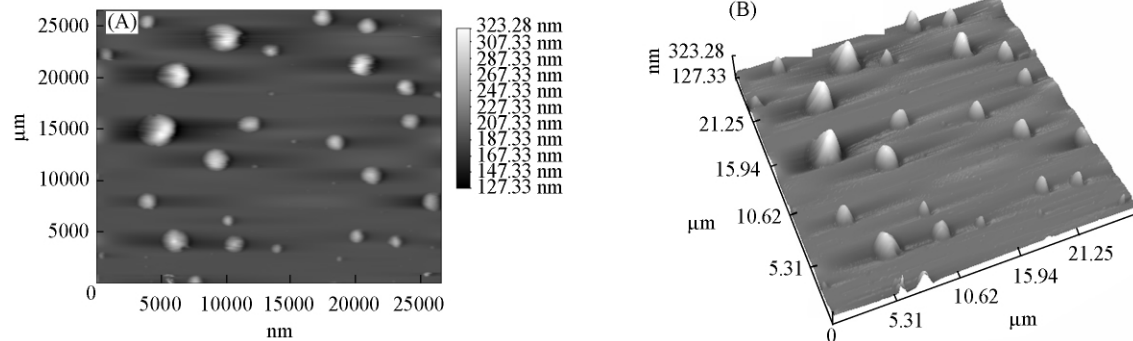


Fig. 4 ASPM photographs of twin ball-like calcium carbonate

(A) 2D map; (B) 3D map.

从图 4 可以看出, 孪生球状碳酸钙粒子在云母表面分散均匀, 孪生球状碳酸钙粒子表面较光滑, 部分颗粒中间类似“赤道”的特殊结构清晰可见, 与扫描电镜测试结果[图 1(H)]一致.

在质量分数为 40% 的柠檬酸三钠作用下制得样品的粒度分布测试结果如图 5 所示. 可以看出, 制得的孪生球状碳酸钙样品的粒度分布主要集中在 $2.5 \sim 5.0\ \mu\text{m}$ 之间, 与用扫描电镜和原子力扫描探

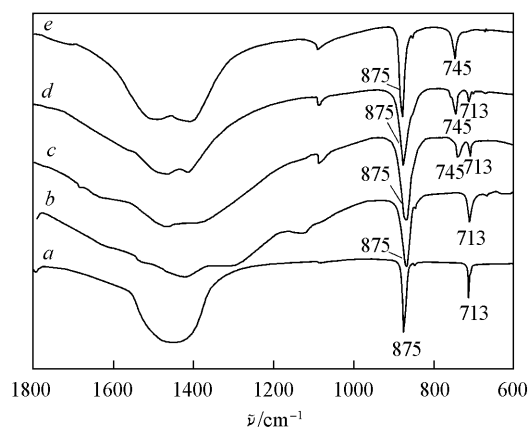


Fig. 3 IR spectra of CaCO_3 samples obtained at different mass fractions of trisodium citrate
a. 0; b. 10%; c. 20%; d. 30%; e. 40%.

a. 0; b. 10%; c. 20%; d. 30%; e. 40%.

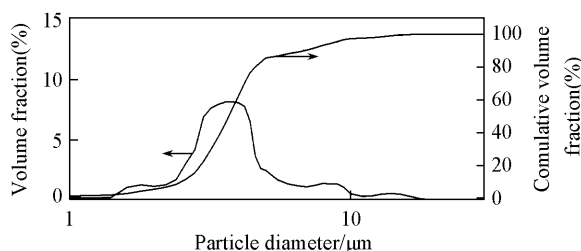


Fig. 5 Granularity distribution of twin ball-like calcium carbonate

针显微镜观察到的平均粒径大小基本吻合。

2.4 孪生球状碳酸钙粒子的形成过程分析

孪生碳酸钙晶体的形成包括成核、生长和聚集 3 个过程。晶体成核是指新矿物相的形成, 晶体生长是离子或分子沉积在已有晶体晶面的过程, 而晶体聚集是晶体与晶体之间相互粘附、连结形成新的稳定的粒子的过程^[16]; 柠檬酸根离子在孪生球状碳酸钙晶体的形成过程中存在重要的控制作用, 柠檬酸根离子有 3 个羧酸根和 1 个羟基, 是一种很强的钙离子螯合剂。在溶液中, 柠檬酸根可与 Ca^{2+} 形成含有 1 个五元环和 1 个六元环的螯合物, 其稳定常数为 $10^{4.68}$ ^[17]。由于柠檬酸三钠和醋酸钙是一次性加入, 反应过程中, 柠檬酸根首先与部分 Ca^{2+} 结合形成难以离解的且易溶于水的柠檬酸钙, 从而降低反应体系中的游离 Ca^{2+} 浓度。而碳酸钠溶液是一次性加入, 反应体系的 CO_3^{2-} 浓度很高。实际整个反应过程是由柠檬酸根离子的螯合作用控制。

在高浓度 CO_3^{2-} 和柠檬酸根离子的诱导下, 孪生球状碳酸钙粒子的形成过程符合分形生长理论^[18]和成核限制聚集(NLA)模型^[19], 如图 6 所示, 溶液中的碳酸钙粒子在柠檬酸根的诱导下首先形成棒状晶核, 柠檬酸根在晶粒生长过程中主要吸附在与生长方向相平行的晶面上, 晶核在箭头方向具有较高的界面能^[10, 20, 21]。由于晶核固有电场的作用, 在晶核两端(图中箭头方向)分形生长出大量放射状分枝, 如图 6(A)所示, 样品形貌为两端对称的枝状体结构。随着加大柠檬酸三钠的浓度, 因分枝数量的增多而变得稠密, 由于枝状体的阻碍和柠檬酸根的吸附及空间位阻作用, 在分形枝体发射端这一区域液相相对流动速度缓慢, 甚至保持相对静止不动而形成“死区”, 使该局部区域的 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 离子富集, 碳酸钙粒子的过饱和度极高, 在远离平衡态下的快速生长, 随机成核形成许多小晶粒, 这些小晶粒通过相互融合及结构重组以实现表面的最小化^[22], 聚集组装形成两端由无数小颗粒堆积而成的孪生球状碳酸钙[图 6(B)]。孪生球状碳酸钙颗粒两侧“鸟窝”状凹坑结构可能由于在反应过程中存在奥斯特瓦尔德熟化过程^[23], 即可能是由于在碳酸钙晶粒生长过程中分形枝体两端部分区域许多小颗粒具有较高界面能, 小颗粒溶解所致[图 1(C)和(D)]。随着柠檬酸三钠浓度的继续加大, 分形枝状体变得更细而短, 发射端的小颗粒由微米尺度变成纳米尺度, 使孪生球状颗粒表面逐步趋于光滑。

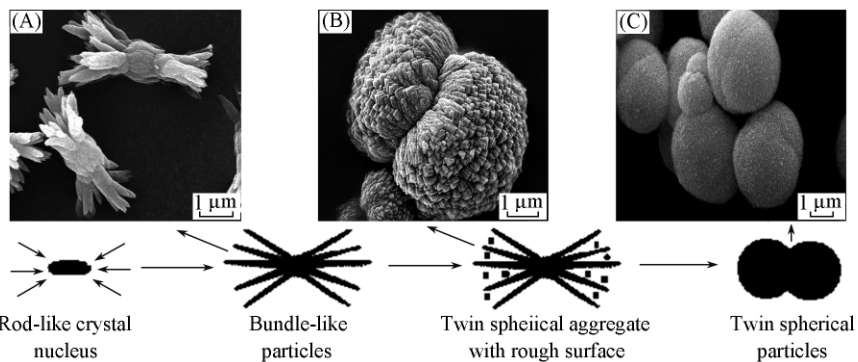


Fig. 6 Formation mechanism of the twin ball-like calcium carbonate

3 结 论

以柠檬酸三钠为晶形控制剂, 采用操作简便易行的液相直接混合沉淀法制备孪生球形碳酸钙晶体, 研究了柠檬酸三钠用量对碳酸钙结构和形貌的调控作用。在未加柠檬酸三钠时, 得到方解石型六面体碳酸钙晶体, 而添加柠檬酸三钠后, 产物晶形发生明显改变。随着柠檬酸三钠用量的增加, 晶型由方解石、球霏石的混合物逐步转变为纯净的球霏石, 碳酸钙晶体形貌逐渐由束状、花生壳状转变为孪生球形, 且孪生球形碳酸钙粒子的长短轴比逐渐缩小, 粗糙表面逐渐变为光滑表面。

参 考 文 献

- [1] Xie A. J., Shen Y. H., Zhang C. Y., Yuan Z. W., Zhu X. M., Yang Y. M. J. Cryst. Growth[J], 2005, 285: 436—443
 [2] XIAO Yu-Peng(肖宇鹏), ZHAO Xu(赵旭), ZHAO Li-Na(赵丽娜), WU Xiao-Xia(吴晓霞), LEI Hong(雷洪), REN Su-Xia(任素霞), WANG Zi-Chen(王子忱). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2009, 30(3): 530—533

- [3] Marko U. , Jasminka K. , Damir K. . Journal of Colloid and Interface Science [J] , 2009 , **329**: 89—96
- [4] Jung H. Y. , Shin M. S. . Powder Technology [J] , 2009 , **193**: 170—175
- [5] Manoli F. , Dalas E. . J. Cryst. Growth [J] , 2000 , **218**: 359—364
- [6] Zhu W. C. , Chen J. F. , Wang Y. H. . Material Science and Technology [J] , 2005 , **13**(1) : 30—33
- [7] MENG Qing-Wei(孟庆伟) , WANG Xi(王希) , CHEN Dong-Zhong(谌东中) , YU Xue-Hai(余学海) . Chin. J. Inorg. Chem. (无机化学学报) [J] , 2006 , **22**(3) : 447—450
- [8] CHEN Xian-Yong(陈先勇) , TANG Qin(唐琴) , HU Wei-Bing(胡卫兵) . Chin. J. Appl. Chem. (应用化学) [J] , 2008 , **26**(5) : 562—565
- [9] YUE Lin-Hai(岳林海) , JIN Da-Lai(金达莱) , XU Zhu-De(徐铸德) . Acta Chimica Sinica(化学学报) [J] , 2003 , **61**(10) : 1587—1591
- [10] Yu J. G. , Xiu F. Z. , Bei C. , Zhang Q. J. . J. Solid State Chemistry [J] , 2005 , **178**: 861—867
- [11] Cheng B. , Lei M. , Yu J. G. , Zhao Q. J. . Mater. Lett. [J] , 2004 , **58**: 1565—1567
- [12] REN Yin-Zhe(任引哲) , QI Li-Min(齐利民) , MA Ji-Ming(马季铭) . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J] , 2003 , **24**(8) : 1492—1494
- [13] Tang H. , Yu J. G. , Xiu F. Z. , Dickon H. L. N. . Journal of Alloys and Compounds [J] , 2008 , **463**: 343—349
- [14] Joong T. H. , Xu R. X. , Kilwon C. . J. Cryst. Growth [J] , 2007 , **308**: 110—116
- [15] YANG Nan-Ru(杨南如) , YUE Wen-Hai(岳文海) . The Handbook of Inorganic Metalloid Materials Atlas(无机非金属材料图谱手册) [M] , Wuhan: Wuhan University of Technology Press , 2000
- [16] Hounslow M. , Bramley A. S. , Paterson W. R. . J. Colloid and Interface Sci. [J] , 1998 , **203**: 383—391
- [17] Dean J. A. , McGraw H. . Lange's Handbook of Chemistry , 13th Ed. [M] , New York: McGraw-Hill , 1985
- [18] JIANG Xi-Hua(蒋锡华) , ZHENG Ming-Bo(郑明波) , CHEN Hui-Qin(陈惠钦) , PAN Li-Jia(潘力佳) , TAO Jie(陶杰) , CAO Jie-Ming(曹洁明) . J. Inorg. Materials(无机材料学报) [J] , 2008 , **23**(6) : 1283—1286
- [19] HUANG Qiong(黄琼) , ZHAO Shan-Rong(赵珊茸) . J. Synthetic Crystal(人工晶体学报) [J] , 2002 , **31**(5) : 486—489
- [20] Nora H. L. , Stephen C. P. . J. Phys. Chem. B [J] , 1998 , **102**: 2914—2922
- [21] Yu S. H. , Colfen H. , Xu A. W. , Dong W. F. . Cryst. Growth Des. [J] , 2004 , **4**: 33—35
- [22] Zhao X. F. , Yu J. G. , Cheng B. , Zhang Q. J. . Colloid Surface A [J] , 2005 , **268**: 78—80
- [23] Mullin J. W. . Crystallization , 3rd Ed. [M] , London: Butterworth Heinemann Press , 1997

Preparation and Characterization of Twin Spherical Calcium Carbonate by the Direct Mixing Precipitation Method

CHEN Xian-Yong^{1*} , TANG Qin¹ , HU Wei-Bing¹ , DAN You-Meng¹ , ZHOU Gui-Yun²

(1. School of Chemical and Environmental Engineering , Hubei University for Nationalities , Enshi 445000 , China;

2. Institute of Chemical Engineering , Sichuan University , Chengdu 610065 , China)

Abstract The well dispersed twin spherical CaCO_3 particles with granular size of 1.5—3.0 μm and a ratio of length to brachyaxis about 2:1 were prepared directly *via* a liquid mixing precipitation method in the presence of trisodium citrate , using calcium acetate and sodium calcium solution as raw materials. The obtained CaCO_3 samples were characterized by means of scanning electron microscope(SEM) , X-ray diffraction(XRD) , Fourier transform infrared(FTIR) spectroscopy , thermogravimetry(TG) analysis , atomic force scanning probe microscopy(ASPM) and size analysis. The results show that twin spherical CaCO_3 particles with different crude surface degree are obtained in the presence of mass fraction of trisodium citrate 30%—40% , whereas , only cubic micron CaCO_3 crystals are obtained without trisodium citrate. The formation mechanism of twin spherical CaCO_3 was analyzed by the fractal growth theory and the nucleation limited aggregation(NLA) model at the same time.

Keywords Twin ball-like structure; Calcium carbonate; Direct mixing precipitation method; Trisodium citrate

(Ed. : F , G)