

文章编号: 1000-324X(2002)03-0559-07

PAA 与 PBTCA 对 CaCO_3 显微结构的影响

杨庆峰¹, 顾安忠¹, 刘阳桥², 曾华荣², 丁洁³, 沈自求³

(1. 上海交通大学动力与能源工程学院, 上海 200030; 2. 中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 3. 大连理工大学化学工程研究所, 大连 116012)

摘 要: 利用扫描电镜 (SEM) 和原子力显微镜 (AFM) 研究了分散剂 PAA 与 PBTCA 对 CaCO_3 显微结构的影响. 结果表明, 与 PAA 相比, PBTCA 对 CaCO_3 的沉积形貌具有更大的影响. SEM 表明, 在两种分散剂的存在下, 沉积物的形貌皆发生了变化. 随着阻滞影响增大, 沉积物晶型畸变程度随之严重, 沉积物形貌的分维值也随之增大. XRD 分析表明, 随着阻滞影响增大, CaCO_3 晶相中球霏石的含量增大. 在分散剂存在下, 热力学上属亚稳态的文石和球霏石从动力学上被稳定住了. AFM 研究表明, 随着阻滞影响增大, CaCO_3 晶体表面上台阶间距变大. 同时, 发现了 CaCO_3 晶体表面台阶的聚并现象并进行了讨论.

关 键 词: 分散剂; 碳酸钙; 分形; AFM

中图分类号: O648 **文献标识码:** A

1 引言

碳酸钙在自然界中广泛存在, 是一种重要的无机材料, 作为添加剂广泛用于橡胶、塑料、油墨、造纸、食品、医药等部门. CaCO_3 具有多种晶体形式 (球形、立方形、链状等) 和晶相 (方解石、文石、球霏石), 各种类型具有不同的应用性能.

分散剂对 CaCO_3 的晶体形式及晶相都有重要的影响^[1,2]. 一般认为, 分散剂分子趋向吸附于 CaCO_3 晶体表面的台阶及扭折部位, 封闭了活性生长点^[1], 阻滞 CaCO_3 的生长, 并使沉积物的形貌发生改变. 在 CaCO_3 的三种晶相中, 方解石是热力学最稳定相, 球霏石为最不稳定相. 在分散剂存在下, 更有利于球霏石和文石的生成^[2,3]. 但迄今为止, 人们并没有完全弄清楚添加剂分子对沉积物的阻滞机理^[1].

本文采用两种分散剂聚丙烯酸 (PAA) 及 2-磷酸丁烷-1,2,4-三羧酸 (PBTCA), 研究其对 CaCO_3 沉积形貌的影响机理. 采用 SEM 观测了沉积物形貌的变化, 并用分形理论对沉积物形貌的分维值进行了分析. 采用 XRD, 对阻滞剂存在与否下 CaCO_3 的晶相进行了分析, 并与阻滞影响大小进行了关联. 采用原子力显微镜 (AFM) 从纳米尺度上对沉积物表面台阶的发生规律进行了研究.

收稿日期: 2001-04-18, 收到修改稿日期: 2001-05-14

作者简介: 杨庆峰 (1970-), 男, 博士.

2 实验部分

2.1 实验材料

分散剂为 PAA 及 PBTCA(常州红光化工厂), PAA 的平均分子量为 2000. 分析纯 CaCl_2 及 NaHCO_3 用于制备 CaCO_3 过饱和溶液. CaCO_3 沉积系统所用水为蒸馏水.

2.2 CaCO_3 样品的制备

由于 CaCO_3 的溶解度具有随着温度的升高而降低的特性, 极易在加热时发生析出沉积. 本文利用这一特性, 在加热器表面制备出 CaCO_3 薄沉积层样品, 以利于扫描电镜 (SEM) 和原子力显微镜 (AFM) 研究.

沉积系统由圆柱形储液槽、紫铜镀镍加热棒和冷凝器组成. 测试液由 CaCl_2 及 NaHCO_3 配制, 其浓度分别为 0.6g/L 和 0.8g/L. 实验时, 测试液由加热棒加热, 呈沸腾状态, CaCO_3 沉积于加热棒表面上. 分散剂在实验开始时加入, PAA 和 PBTCA 的用量均为 5mg/L. 反应进行 5h, 在实验结束时, CaCO_3 沉积层的厚度用千分尺测量确定.

2.3 CaCO_3 沉积层的分析

用 XRD 在 RAX-10 型 X 射线衍射仪上对沉积相进行鉴定 (Ni 滤 $\text{CuK}\alpha$ 靶, $\lambda=1.5406\text{\AA}$), 并用 SEM(KYKY-2000 型) 和 AFM(SPM9500J 型) 观察测定沉积物形貌.

2.4 沉积物形貌分维值的测定

在分散剂存在与不存在的情况下, CaCO_3 沉积物形貌皆表现出分形的性质^[4,5]. 沉积物表面形貌分维值采用盒子维法测定^[4~6]. 将沉积物表面 SEM 图象通过扫描仪及 PHOTOSHOP 等图像处理软件处理成 $n \times n \times 8 \text{ bit}$ 的数字图象, 取图象的第 3 维信息, 建立 $n \times n \times n$ 的立方体盒子, 统计覆盖的盒子数和每个盒子所含灰度的级数, 并计算分维值^[5]:

$$D_f = \lim_{n \rightarrow \infty} \ln \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=0}^{n-1} B_{ij} / \ln n \quad (1)$$

式中, n 为立方体盒子的边长, i, j 为数字图象的行与列, B_{ij} 为图象的灰度值. 在本文中, $n=64, 128, 256, 512, 1024, 2048, 4096, 8192$. 对每个 n 值, 根据 (1) 式将得到一个相应的分维值 D_f . 鉴于计算机的处理能力所限, 没有选取再大的 n 值. 通过非线性回归, 则可得到极限分维值 D_f .

3 结果和讨论

3.1 CaCO_3 的 SEM 形貌及多晶相组成

对沉积层厚度的测量显示, 在不加分散剂、加 5mg/L PBTCA 及加 5mg/L PAA 三种情况下, CaCO_3 沉积层厚度分别为 0.716、0.425 及 0.213mm. 由此可知, 在 PBTCA 存在下沉积层厚度较 PAA 存在下薄, 表明 PBTCA 对 CaCO_3 的阻滞影响较 PAA 大. 该结果与文献 [7] 所得结果是一致的.

图 1 给出了上述三种情况下 CaCO_3 沉积物的 SEM 图象. 对 CaCO_3 来说, 有三种晶相: 方解石 (calcite, 菱形), 文石 (aragonite, 针形) 及球霏石 (vaterite, 球形). 由图可以看出, 在分散剂存在下, CaCO_3 晶相发生了改变, 由方解石向文石及球霏石转变. 三种情况下

CaCO_3 的 XRD 谱图如图 2 所示. 各晶相含量的定量计算结果如图 3 所示. 由图 3 可知, 随着阻滞影响增大, 球霏石含量增大.

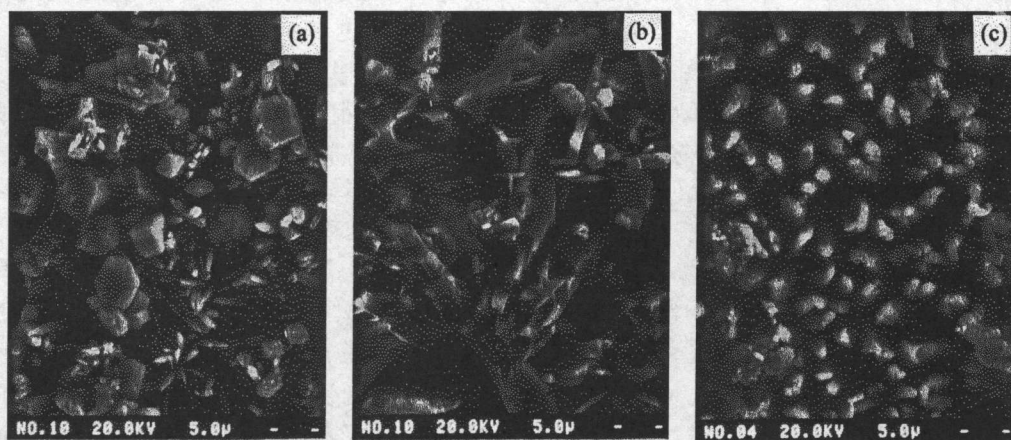


图 1 CaCO_3 的扫描电镜照片

Fig. 1 SEM micrographs of CaCO_3

(a) In the absence of inhibitor; (b) In the presence of PAA; (c) In the presence of PBTCA

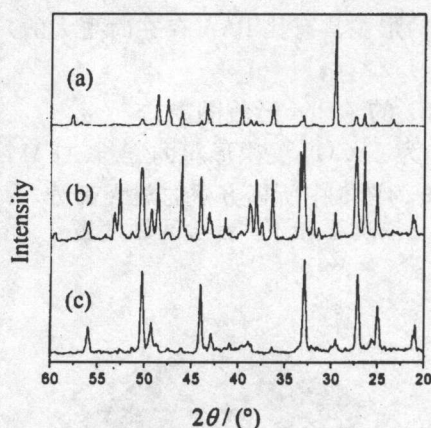


图 2 CaCO_3 的 XRD 谱图

Fig. 2 X-ray powder diffraction patterns of CaCO_3

(a) In the absence of inhibitor; (b) In the presence of PAA; (c) In the presence of PBTCA

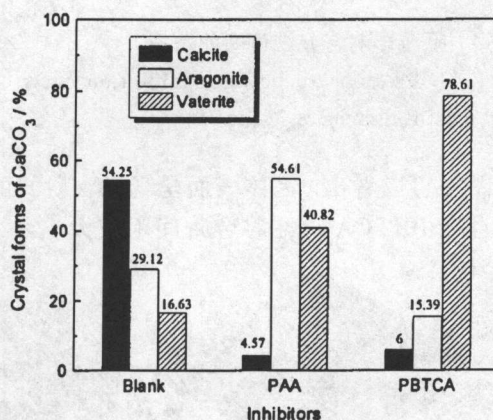


图 3 CaCO_3 的晶相百分含量

Fig. 3 Crystal forms of CaCO_3 (%) in the absence or presence of inhibitors

方解石为 CaCO_3 三种晶相中热力学最稳定的晶相, 球霏石为最不稳定的晶相. 在没有杂质离子及分散剂时, 方解石可由文石或球霏石的转化得到^[1]. 在 CaCO_3 过饱和溶液中, 球霏石为沉积物的初始相, 并逐渐向文石或方解石转变^[2,8]. 然而在分散剂存在下, 情况将发生改变. 热力学上不稳定的文石和球霏石能在分散剂存在下在动力学上被稳定住^[3], 如有机膦化合物能使球霏石稳定存在^[1]; 在分散剂 HEDP 的存在下, 球霏石是最有利于形成的相, 而方解石的形成则被阻滞了^[3]. 在本研究中, PBTCA 的阻滞影响较 PAA 大. 因此, 在 PBTCA 存在时, 初始相球霏石在动力学上被有效地稳定住了, 只有很少量的球霏石转化为文石和方解石. 故在 PBTCA 存在下, 球霏石为主要晶相. 而 PAA 的阻滞影响较 PBTCA 要

小些,因此在 PAA 存在下,初始相球霏石不能象在 PBTCA 存在下那样被有效地稳定住,其向文石或方解石转化的量要多些.故与 PBTCA 存在时相比,文石的含量增大,球霏石含量减少.当没有分散剂存在时,初始相球霏石转化的量则更多,此时球霏石含量最少.

分散剂对 CaCO_3 阻滞影响的大小与其表面键合能力有关^[1].分散剂的阻滞影响越大,其表面键合能力越强. PBTCA 中的 $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 基团具有很高的键合力^[9],能强烈吸附于 CaCO_3 晶体表面^[1]. PBTCA 分子既含有膦酸基,又含有羧基,而 PAA 分子只含有羧基.

因此, PBTCA 的表面键合力较 PAA 要强,其阻滞影响较 PAA 大.

3.2 CaCO_3 形貌的分维值与阻滞的关系

由图 1 可以看出,在分散剂存在下, CaCO_3 的正常生长受到了干扰,沉积物形貌的不规则性增大了.由式 (1) 对图 1 中 CaCO_3 的形貌进行分维值计算,结果如图 4 所示.由图可以看出,在分散剂存在下,沉积物形貌的分维值增大了.并且随着阻滞影响增大,分维值变大.在 PBTCA 存在时沉积物的形貌具有比 PAA 存在时更大的分维值.

3.3 CaCO_3 的 AFM 形貌图象

图 5 为 CaCO_3 沉积形貌的三维 AFM 图象,图 6 为图 5 中所标方框的放大部分.

从图中可以看出,晶体表面呈现了台阶式的层状生长.在分散剂存在下,台阶间距变宽了,并且在 PBTCA 存在时台阶间距最大.

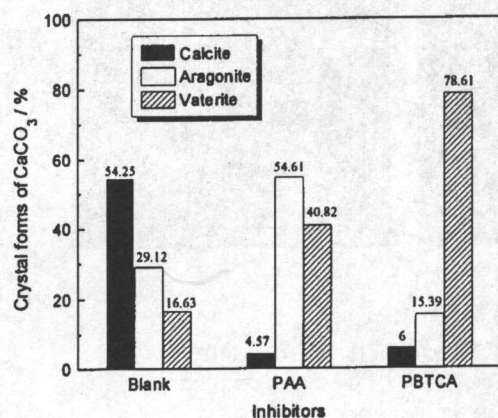


图 4 阻滞影响与分维值间的关系

Fig. 4 Relationship between inhibition effect and fractal dimension values

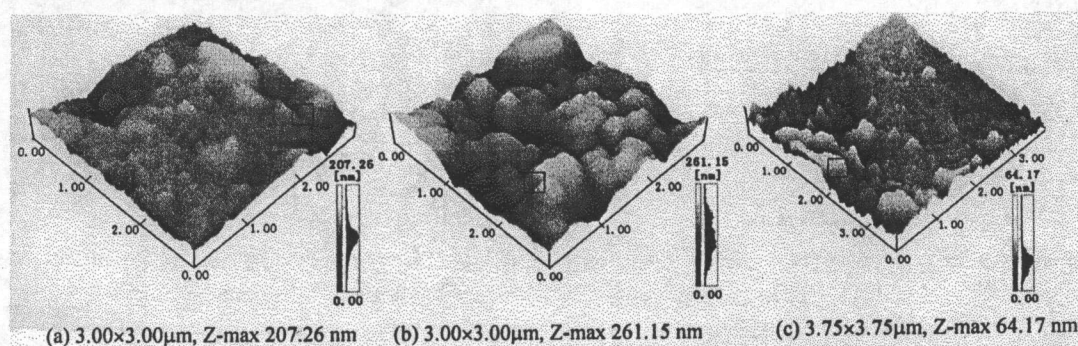


图 5 CaCO_3 的三维 AFM 图像

Fig. 5 Three-dimensional AFM images of CaCO_3

(a) In the absence of inhibitor; (b) In the presence of $5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PAA; (c) In the presence of $5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PBTCA

图 7 为 CaCO_3 沉积物的二维 AFM 图象,并分别沿图中直线所标方向作了高度侧形分析.图 8 为典型的高度侧形图.从图 8(b) 中可以看出台阶发生了聚并^[10].当台阶聚并时,台阶的密度便会发生变化,在某些位置处台阶聚并在一起,并会导致宏观台阶的形成.图 8(b) 中 5 个聚并的台阶总高度为 1.79nm ,故单个台阶的平均高度 h 为 0.358nm ,图中台阶间距 λ 为 2.26nm .对图 7(b)、(c) 做同样分析,结果为在 PAA 存在下单个台阶的平均高度

h 为 0.214nm , 台阶间距 λ 平均为 3.13nm ; 在 PBTCA 存在下, h 为 0.357nm , λ 平均为 4.28nm . 由此可以看出, 在分散剂存在下, 台阶间距增大了, 且随阻滞影响增大, 台阶间距变大. 这与图 6 中所得结果是一致的.

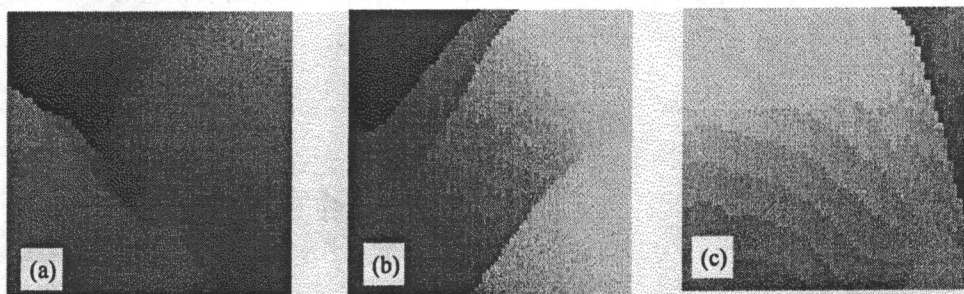


图 6 图像尺寸的放大部分

Fig. 6 Enlarged sections showing the detail of areas marked in Fig.5 (Image size $415 \times 415\text{nm}$)

(a) In the absence of inhibitor; (b) In the presence of $5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PAA; (c) In the presence of $5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PBTCA

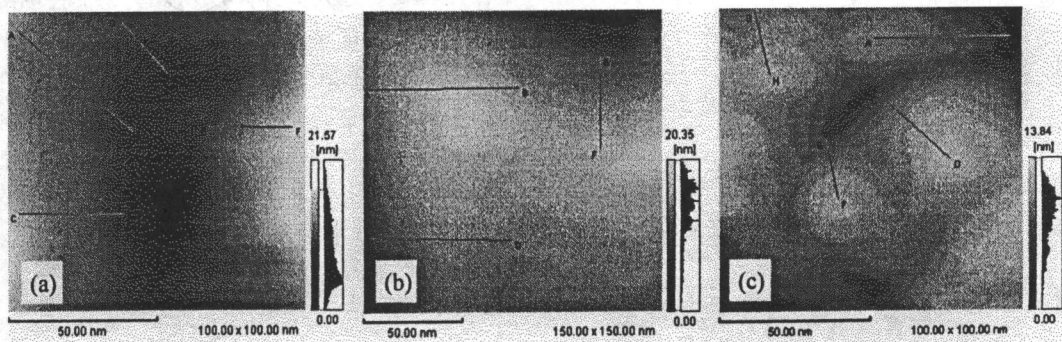


图 7 CaCO_3 的二维 AFM 图像

Fig. 7 Two-dimensional AFM images of CaCO_3

(a) In the absence of inhibitor; (b) In the presence of $5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PAA; (c) In the presence of $5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PBTCA

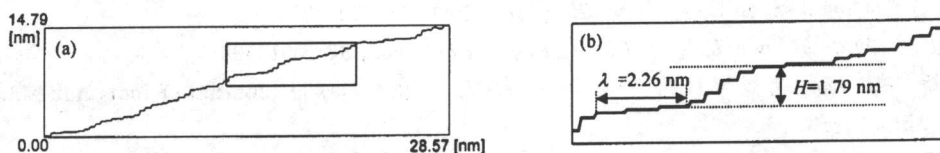


图 8 无分散剂时 CaCO_3 表面典型的台阶高度侧形图

Fig. 8 Typical height profile of steps on the CaCO_3 surface in the absence of inhibitor

(a) Measured along E-F; (b) Enlarged section marked in (a). Step space $\lambda=2.26\text{nm}$, monostep height 0.358nm

生长的 CaCO_3 晶体表面是由台阶和台阶间的平台组成的, 通过添加离子促使台阶在平台上运动而实现晶体的生长, 即晶体的生长是由层状运动的台阶来完成的. 结果表明, CaCO_3 单层台阶高度为 $0.2\sim 0.4\text{nm}$, 这与 Hiller 等的结果是一致的^[11]. 台阶高度 $0.3\pm 0.1\text{nm}$ 正是碳酸根和钙基团的层厚度^[12].

3.4 台阶间距与形貌分维值间的关系

图 9 为台阶间距与形貌分维值间的关系. 由图可知, 随着阻滞影响增大, 分维值变大, 台阶间距也变大. 在无分散剂存在时, 发生聚并的台阶是不稳定的, 有可能消失^[13]. 但在分散剂存在时, 聚并的台阶是稳定的^[13]. 分散剂分子吸附于台阶及台阶的扭折部位, 且阻

滞效果越好, 吸附越牢. 在晶体表面台阶未聚并处台阶密度低, 吸附的分散剂分子多; 台阶聚并处台阶密度高, 吸附的分子少^[13]. 故在分散剂存在下, 台阶未聚并处运动的速度变慢, 致使台阶间距变大. 由于 PBTCA 的阻滞效果较 PAA 好, 其对台阶运动速度的阻止作用强, 结果使台阶间距变得最大.

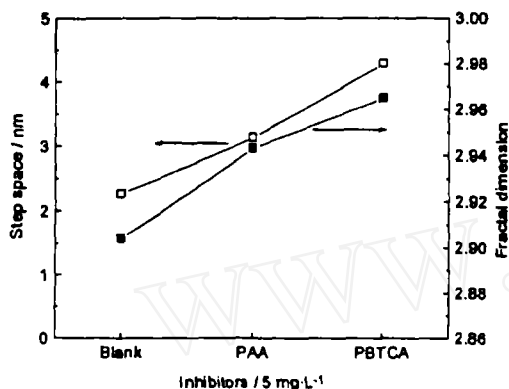


图 9 台阶空间与分维值间的关系

Fig. 9 Relationship between step space and fractal dimension value

表明, 随着阻滞影响增大, CaCO_3 晶体表面上台阶间距变大. 同时, 发现了 CaCO_3 晶体表面台阶的聚并现象. 随着阻滞影响增大, CaCO_3 形貌分维值变大, 台阶间距也变大.

4 结论

利用 SEM 和 AFM 研究了分散剂 PAA 与 PBTCA 对 CaCO_3 显微结构的影响. 结果表明, 与 PAA 相比, PBTCA 对 CaCO_3 的沉积形貌具有更大的影响. SEM 表明, 在两种分散剂的存在下, 沉积物的形貌皆发生了变化. 随着阻滞影响增大, 沉积物晶型畸变程度随之严重, 沉积物形貌的分维值也随之增大. XRD 分析表明, 随着阻滞影响增大, CaCO_3 晶相中球霏石的含量增大. 在分散剂存在下, 热力学上属亚稳态的文石和球霏石从动力学上被稳定住了. AFM 研究

参考文献

- [1] Xyla A G, Mikroyannidis J, Koutsoukos P G. *J. Colloid Interface Sci.*, 1992, **153**: 537-551.
- [2] Chakraborty D, Agarwal V K, Bhatia S K, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1994, **33**: 2187-2197.
- [3] Nancollas G H, Sawada K. *J. Petrol. Technol.*, 1982, **34**: 645-652.
- [4] Yang Q F, Ding J, Shen Z Q. *Chem. Eng. Sci.*, 2000, **55**: 797-805.
- [5] Yang Q F, Ding J, Shen Z. Q. *J. Chem. Eng. Japan*, 2000, **33**: 591-596.
- [6] 刘阳桥, 高 濂, 郭景坤 (LIU Yang-Qiao, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, **15**: 855-861.
- [7] 杨庆峰, 丁 洁, 沈自求. 高校化学工程学报, 1999, **13**: 273-276.
- [8] Amjad Z. In: Mineral Scale Formation and Inhibition. New York: Plenum Press, 1995. 33.
- [9] Salvado V, Escoda M L, Torre F D. *Polyhedron*, 1999, **18**: 3275-3280.
- [10] Ohtani N, Katsuno M, Aigo T, et al. *J. Crystal Growth*, 2000, **210**: 613-622.
- [11] Hillner P E, Manne S, Gratz A J, et al. *Ultramicroscopy*, 1992, **42-44**: 1387-1393.
- [12] Dove P M, Hochella Jr M F. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, **57**: 705-714.
- [13] Chernov A A, Givargizov E I, Bagdasarov K S, et al. In: Modern Crystallography III. New York: Freeman, 1984. 122-155.

Effects of PAA and PBTCA on CaCO_3 Micro-Structure

YANG Qing-Feng¹, GU An-Zhong¹, LIU Yang-Qiao², ZENG Hua-Rong²,
DING Jie³, SHEN Zi-Qiu³

(1. Institute of Refrigeration and Cryogenics, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China; 2. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 3. Institute of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: The effects of two dispersant, polyacrylic acid (PAA) and 2-phosphonobutane-1,2, 4-tricarboxylic acid (PBTCA), on the calcium carbonate microstructure were studied by using SEM and AFM. XRD analysis demonstrates that the content of vaterite increases with the increase in inhibition effects. The metastable crystal forms of vaterite and aragonite are stabilized kinetically in the presence of dispersants. The fractal analysis result shows that the fractal dimension is higher in the presence of dispersants. The better the inhibition effect, the higher the fractal dimension. The step morphology observed by AFM images shows that the step space on the CaCO_3 surface increases in the presence of dispersants. Moreover, with the increase of inhibition effect, both the step space and fractal dimension increase. Step bunching was found on the CaCO_3 crystal surfaces by AFM and discussed.

Key words dispersant; calcium carbonate; fractal; AFM