

沉淀反应制备碳酸钙粒子及其形貌和结构控制

杨亚囡, 朱晓丽, 孔祥正

(济南大学 化学化工学院, 济南 250022)

摘 要: 调节 CaCl_2 与 Na_2CO_3 简单沉淀反应的实验条件制备了微米及纳米级 CaCO_3 粒子, 探讨了晶型控制剂种类及用量、反应物浓度、分散方式等多种因素对 CaCO_3 粒子形貌及其分散性等性能的影响。使用光学显微镜、扫描电镜、动态光散射激光粒度仪、X 射线衍射等对产物进行了表征。结果表明, 无晶型控制剂时, 所得产物主要为大小均一方解石晶型 CaCO_3 , 尺寸为 $4\sim 5\ \mu\text{m}$ 。相对于机械搅拌, 超声波分散制备粒子的形貌更规整, 尺寸更均一。在超声波分散条件下, 分别采用三聚磷酸钠(STP)、羧甲基纤维素钠(CMC)和聚苯乙烯磺酸钠(PSS)为晶型控制剂, 并改变其用量通过沉淀反应制备了 CaCO_3 粒子, 对所得产物的结构及其形貌进行了表征。结果表明, 晶型控制剂及其用量对 CaCO_3 粒子的结构及其形貌有重要影响。使用 STP 为晶型控制剂时, 除了用量极低的条件下($\leq 0.10\text{wt}\%$)形成主要为球霏石结构的产物外, 一般都形成无定型 CaCO_3 ; 使用 CMC 时, 一般都形成方解石结构产物; 与 CMC 相反, 使用 PSS 为晶型控制剂时, 得到的主要是球霏石结构产物, 掺杂少量方解石结构产物。对晶型控制剂在沉淀反应中的作用机理进行了讨论。

关 键 词: 碳酸钙粒子; 晶型控制剂; 分散方式; 粒子大小; 形貌

中图分类号: O643 文献标识码: A

Controls of Crystal Morphology, Size and Structure in Spontaneous Precipitation of Calcium Carbonate

YANG Ya-Nan, ZHU Xiao-Li, KONG Xiang-Zheng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

Abstract: Nano- to micron-meter CaCO_3 particles with different shape and crystal structures were prepared by adjusting the experimental conditions, including use of crystal growth inhibitors, concentrations of CaCl_2 and Na_2CO_3 , and dispersing methods. CaCO_3 particles were characterized using electronic microscope, dynamic light scattering and X-ray diffraction. The results indicated that the nature and concentration of the crystal growth inhibitors had important effects on the morphology and crystal structure of the product. Without inhibitor, the product was of cubic blocks of about $4\sim 5\ \mu\text{m}$, and cubic crystals were more uniform with ultrasonic dispersion than with mechanical stirring. However, crystal morphology and structures were easily altered by usage of crystal growth inhibitors. Using sodium triphosphate as the inhibitor, amorphous spherulites were usually formed, except at very low amount of the inhibitor where vaterite crystals were detected. With carboxymethylcellulose sodium (CMC) as the inhibitor, relatively uniform ellipsoidal particles, mostly calcite with small portion of vaterite spherulites of size about $3\ \mu\text{m}$, were observed, and the size of the spherulites changed with CaCl_2 concentration. While using sodium polystyrene sulfonate (PSS) as the

收稿日期: 2013-03-21; 收到修改稿日期: 2013-07-05

基金项目: 国家自然科学基金(21274054); 山东省科技发展计划(2010GSF10610)

National Natural Science Foundation of China (21274054); Science and Technology Development Plan of Shandong Province (2010GSF10610)

作者简介: 杨亚囡(1987-), 女, 硕士研究生. E-mail: yangyanan623@126.com

通讯作者: 孔祥正, 教授. E-mail: xzkong@ujn.edu.cn

inhibitor, uniform crystal spherulites were easily obtained by adjusting concentration of the inhibitors and the reactants. Opposite to the case where CMC was used, the crystalline structure was mostly vaterite with calcite in small portion. Formation mechanism of CaCO_3 particles in the presence of the inhibitors was discussed.

Key words: calcium carbonate particle; crystal growth inhibitor; dispersion method; particle size; morphology

碳酸钙是一种重要的无机化工材料^[1-2], 具有廉价易得、无毒性、耐热性好等优点^[3], 有球形、立方形、链状、星状、针形等多种形貌^[3-7]。它既可作为填充剂和补强剂广泛应用于涂料、造纸、油墨、纺织、橡胶、塑料等行业^[8-11], 也可用于牙膏、食品、医药和饲料等领域^[12-14], 以达到降低制品成本、改善产品性能、拓宽产品应用范围的目的^[15-16]。物质的形貌和大小等对其物理化学性质有很大的影响, 而具有不同形貌的 CaCO_3 粒子的应用领域和功能也各不相同。链状和针状 CaCO_3 粒子对聚氯乙烯具有补强作用^[17], CaCO_3 粒子还可以作为制备无机或无机/有机复合微球的模板材料^[18-20]。因此, 碳酸钙的性能在很大程度上取决于其形貌特征、粒子大小和分散性等, 制备特殊形貌、不同晶型、尺寸可控、分散性良好的碳酸钙材料是该领域的一个重要内容^[21-23]。

在碳酸钙的多个晶型中, 方解石是最稳定的。在不添加任何晶型控制剂的条件下, 由 CaCl_2 和 Na_2CO_3 快速沉淀法制得的 CaCO_3 粒子多呈立方形。晶型控制剂是影响碳酸钙晶体形貌的重要因素^[24-25]。通过晶型控制剂的功能基团与 Ca^{2+} 相互作用可有效调控碳酸钙的结晶动力学过程, 如羧甲基纤维素钠(CMC)^[25]的羧基可以与 Ca^{2+} 发生螯合, 降低溶液中自由 Ca^{2+} 的浓度, 从而降低溶液中离子相互作用生成沉淀的速率, 使 CaCO_3 粒子的生成和长大主要发生在 CMC 分子周围, 形成的 CaCO_3 微晶稳定地包覆在晶型控制剂表面, 这也是制备无机中空粒子的主要方法之一^[20,26-27]。

关于三聚磷酸钠(STP)对 CaCO_3 沉淀过程的影响早有报道^[28-31]。Clarkson 等^[28]研究了 STP 存在下 CaCO_3 沉淀中的动力学过程, 并与无结晶抑制剂下沉淀过程进行了比较。陈志萍等^[29]按照洗涤剂组成配方, 加入聚羧酸盐和 STP, 通过对钙离子浓度和透光率的变化考察了它们对 CaCO_3 沉淀过程的影响。Tlili 等^[30]对反渗透法海水脱盐过程中聚丙烯酸钠和 STP 等添加剂对 CaCO_3 沉淀过程的影响进行了研究。Lin 等^[31]使用不同磷酸盐对 CaCO_3 沉淀过程进行了类似研究, 发现 STP 对 CaCO_3 沉淀颗粒长大的抑制是通过吸附到初期沉淀的微粒表面上实现的, 且该过程符合 Langmuir 吸附规律。以上 STP 对

CaCO_3 沉淀过程的研究基本上都侧重于反应过程中动力学或者体系性能的变化、反应速率常数的测定等内容。而 STP 对 CaCO_3 粒子的形态及尺寸以及沉淀物结构的报道较少^[7]。本工作通过 CaCl_2 与 Na_2CO_3 的沉淀反应制备了不同形貌的 CaCO_3 粒子, 并探讨了添加剂种类及用量、反应物浓度、搅拌方式等各种因素对粒子大小、粒径分布和粒子形貌的影响, 最终获得了形貌及大小可控且单分散性良好的 CaCO_3 粒子, 为制备聚合物中空微球提供所需模板。

1 实验部分

1.1 原料

无水碳酸钠(Na_2CO_3), 天津市北方天医化学试剂厂; 无水氯化钙(CaCl_2), 天津市科密欧化学试剂有限公司; 无水乙醇, 天津市富宇精细化工有限公司; 聚苯乙烯磺酸钠(PSS, $M_w \approx 70000$), Aldrich 公司; 羧甲基纤维素钠(CMC, 粘度: 300~600 mPa·s), 天津市登科化学试剂有限公司; 三聚磷酸钠(STP), 阿拉丁试剂有限公司。除非特别说明, 所有试剂皆为分析纯。二次蒸馏水为实验室自制。

1.2 CaCO_3 粒子的制备

分别配制摩尔浓度相同的 CaCl_2 和 Na_2CO_3 溶液, 室温下取一定体积的 Na_2CO_3 溶液, 在保持恒速搅拌或超声波作用下(其功率和工作频率分别为 100 W 和 40 kHz)加入等体积等浓度的 CaCl_2 溶液, 继续反应 0.5 h 后静置 2 h 使体系完全沉淀分层, 经离心及过滤得到 CaCO_3 沉淀。用二次蒸馏水及无水乙醇反复洗涤所得沉淀物, 干燥备用。实验中选用了三种晶型控制剂(CMC、PSS 和 STP)对 CaCO_3 产物的形成和最终形貌的影响进行了对比。使用 CMC 和 PSS 时, 将晶型控制剂按照所需浓度在反应前加入到 CaCl_2 溶液中; 使用 STP 时, 则将其预先加入到 Na_2CO_3 溶液中, 然后按照无晶型控制剂的实验方法进行。

1.3 表征

所得 CaCO_3 沉淀经过离心并经二次蒸馏水及无水乙醇反复洗涤后稀释, 取少量样品滴加到载玻片上, 自然晾干后用光学显微镜(OM, Olympus BX-51)

观察粒子形貌。对部分试样使用扫描电子显微镜 (SEM, 美国 FEI, Quanta FEG-250) 进行表征。将载有试样的盖玻片裁成合适大小后用导电胶固定在 SEM 样品台上, 喷金后观察。

将样品分散在水-丙酮混合液中配制成较低浓度的悬浮液, 超声分散 10 min 后, 用动态光散射激光粒度分析仪 (DLS, Malvern, Nano-ZS, UK) 测定其粒径及其分布。用德国布鲁克 AXS 有限公司的 D8 Focus Bruker 型 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 表征样品的晶体结构, 发射源为 Cu K α , 波长为 0.154187 nm, 扫描速率为 0.2°/s, 加速电压和应用电流分别为 40 kV 和 50 mA。

2 结果与讨论

2.1 无晶型控制剂时 CaCO₃ 粒子的制备及表征

在 CaCO₃ 沉淀反应中, 机械搅拌对反应物的扩散及其反应速率以及产物的结晶过程有重要影响; 超声波也具有减小粒径及改善产品形貌及分散性的功能^[32-33]。本工作首先使用超声波分散在不同反应物浓度下制备了 CaCO₃ 粒子, 并对其形貌及尺寸进行了观察。实验结果显示, 超声波作用下在不同 CaCl₂ 或 Na₂CO₃ 浓度下 (0.25~1.0 mol/L) 进行沉淀反应得到的都是片状堆积形成的 CaCO₃ 颗粒; 反应物浓度较低 (0.25 mol/L) 时, CaCO₃ 粒子尺寸不一; 当 CaCl₂ 的浓度达到 0.5 mol/L 或更高时, 所得 CaCO₃ 颗粒为立方形, 且大小较为均一 (图 1), 晶粒尺寸约为 4~5 μm 。当 CaCl₂ 和 Na₂CO₃ 溶液混合后, 反应体系中很快形成了大量的 CaCO₃ 晶核。此时 CaCO₃ 处于过饱和状态, 晶核在长大过程中同时发生聚并使颗粒大小不一。当反应物浓度较高时, 晶粒发生聚并和长大的机会均等, 使最终形成的 CaCO₃ 颗粒的尺寸趋于均一。

固定 CaCl₂ 和 Na₂CO₃ 溶液浓度均为 0.5 mol/L, 在搅拌速率介于 100 与 2000 r/min 的条件下制备了 CaCO₃ 粒子。结果表明, 当搅拌速率较低 (100~300 r/min) 时, 得到无定形 CaCO₃ 粒子, 规整度较差 (图 2(a))。一般认为不添加结晶控制剂条件下, CaCO₃ 沉淀反应中形成晶核, 长大形成初级纳米晶粒, 这些初级纳米晶粒通过有序聚并或组装形成最终的中尺度晶粒^[3]。低速率搅拌不充分 (≤ 300 r/min), 体系中初级晶粒发生部分沉降, 导致初级晶粒浓度不均, 由其聚并或组装形成的最终晶粒尺度不一, 形貌不规整。当机械搅拌速率较高时 (800~2000 r/min), 所得 CaCO₃ 粒子形貌倾向于立方形, 粒子大小在 5 μm 左右, 规整性有所改善 (图 2(b))。

对比超声波与机械搅拌两种分散方式, 发现超声分散所制得的 CaCO₃ 粒子形貌更加规整, 尺寸更为均一。此后实验皆在超声波分散下进行。

2.2 三聚磷酸钠 (STP) 对 CaCO₃ 结晶的影响

使用 STP 作为抑制剂, 固定 CaCl₂ 与 Na₂CO₃ 溶液浓度为 0.1 mol/L, STP 占反应溶液的质量浓度控制在 0.007wt% 和 1.00wt% 之间, 在超声波作用下进行 CaCO₃ 的沉淀反应。实验发现, 不添加 STP 时, 停止超声波分散后, 反应体系中的颗粒很快沉淀分层; 添加 STP 后, 制备的 CaCO₃ 粒子悬浮液较稳定, 短时间内不发生沉降。因此在使用 SEM 对产物尺寸和形貌进行观察的同时, 也使用 DLS 方法对 CaCO₃ 粒子的尺寸及其分布进行了测试 (图 3)。对同一试样重复测试表明 DLS 测试结果具有很好的重复性。图 3 结果表明, 当 STP 用量较少时 (0.007wt%, 即 70 mg/L), 所得粒子尺寸介于 1~2 μm 之间, DLS 测得 Z 均粒径 1.3 μm ^[34]。SEM 观察显示, 此时形成的 CaCO₃ 粒子呈不规则立方体, 其尺寸与 DLS 结果基本一致 (图 4(a))。图 3 表明, 随着体系中 STP 量的增加 (0.007wt%~0.75wt%), CaCO₃ 粒子尺寸逐渐变小, 当

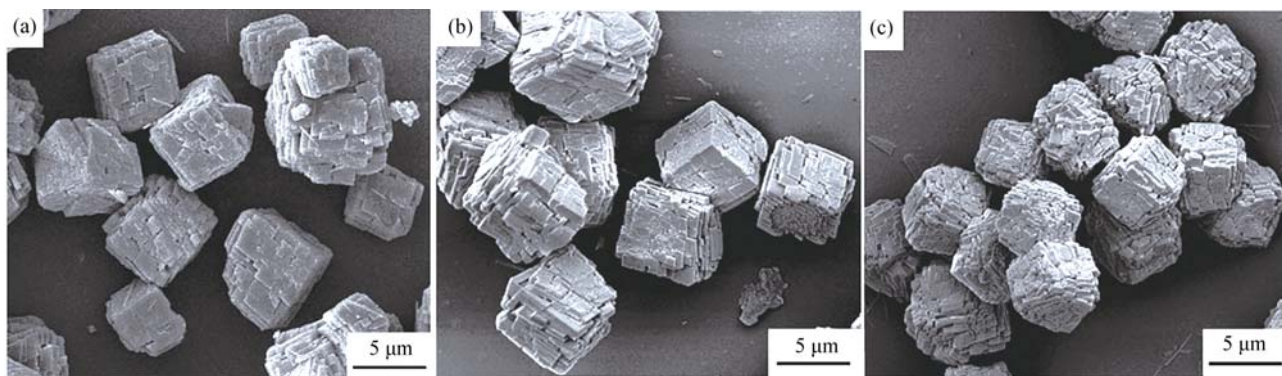


图 1 不同 CaCl₂ 溶液浓度时超声波作用下制备的 CaCO₃ 粒子的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of CaCO₃ cubes prepared with different concentrations of CaCl₂ under ultrasonic dispersing (a) 0.25 mol/L; (b) 0.5 mol/L; (c) 1.0 mol/L, without crystal growth inhibitor

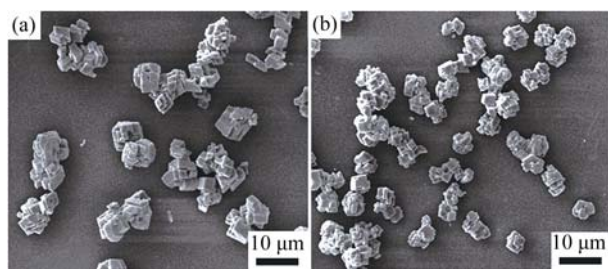


图 2 不同搅拌转速条件下所得 CaCO_3 粒子的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of CaCO_3 cubes prepared with 0.5 mol/L CaCl_2 under different mechanical stirring rates
(a) 100 r/min; (b) 2000 r/min, without crystal growth inhibitor

STP 用量升至 0.75wt% 时, DLS 测定的粒子尺寸介于 30~50 nm 之间, Z 均粒子尺寸为 40 nm。继续增加 STP 用量, DLS 测得粒径迅速变大, 当 STP 用量为 1.00wt% 时, DLS 测定的粒径分布于 300~400 nm 之间, Z 均粒子尺寸为 344 nm, 这与 SEM 观察结果基本吻合。此外, SEM 实验表明, 当 STP 量增至 0.50wt% 或更多时, CaCO_3 粒子由 STP 低用量时的不规则立方体变为微球状(图 4(b)、(c))。

一般认为, 在 CaCO_3 沉淀反应中首先形成不稳定的多晶型及无定型初级微粒, 此后经过亚稳态的多晶型结构, 最后大部分转变为稳定的方解石结构。晶型转变基本上是通过重结晶过程进行^[35]。结晶抑制剂及其用量对 CaCO_3 晶核或初级微粒的晶型转变及增长有重要影响^[35-36]。加入少量 STP(<10 mg/L) 即可将 CaCO_3 晶核形成的时间延迟 4 倍^[7]。STP 对 CaCO_3 沉淀及结晶的抑制机理根据实验条件会有不同。STP 在水中可部分解离成为带负电荷的磷酸根, 它可以与体系中的 Ca^{2+} 形成磷酸盐。由于磷酸钙的溶度积(2.07×10^{-33})远小于 CaCO_3 (2.8×10^{-9})^[36], 表明极少量磷酸根负离子的存在即可抑制或者延迟 CaCO_3 的形成。体系中的 Ca^{2+} 会首先与磷酸根结合, 由此产生的 STP- Ca^{2+} 一般以絮状物沉析出来而不会

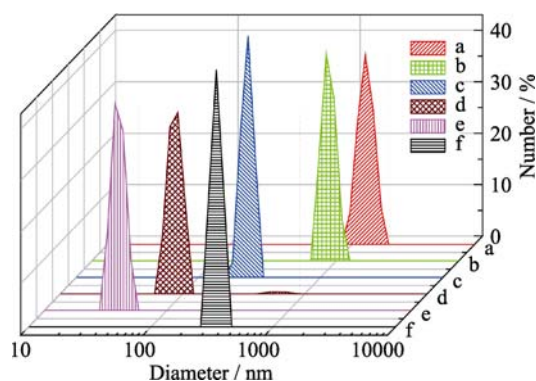


图 3 不同 STP 用量时超声分散作用下所得 CaCO_3 粒子的数均粒径分布图

Fig. 3 Size and size distribution of CaCO_3 particles using different amounts of STP as inhibitor under ultrasonic dispersing
(a) 0.007wt%; (b) 0.10wt%; (c) 0.25wt%; (d) 0.50wt%; (e) 0.75wt%; (f) 1.00wt%

形成结晶。对于一些分散体系 STP 或其水解物可以吸附在体系中的固体微粒上, 且对其有一定的分散乳化和稳定作用。当 STP 使用量很少时, 会对 CaCO_3 的沉淀和结晶有滞后作用, 但不排除沉淀反应初期或者较短时间内有部分 CaCO_3 形成初级晶核或微粒子, 显然 STP 及其絮状沉淀物的分散和稳定作用会抑制这些初级微粒子的增长。STP 用量的增加必然导致粒子尺寸下降, 这与图 3、4 的结果完全一致。图 3 中试样 f(STP 1.00wt%) 的 DLS 粒子尺寸有所增大, 应归于此 STP 用量最高, CaCO_3 粒子部分发生聚并或者粘连。基于同样机理, 随着 STP 用量的增加, CaCO_3 结晶的形成以及所形成非晶体粒子的增长都会受到抑制, 这必然会使 CaCO_3 产物中结晶部分减少。对不同 STP 用量下制备的 CaCO_3 进行 XRD 表征(图 5)。可以发现, 当 STP 用量较低时, 产物中(图 5, 试样 a、b)确实明显存在 CaCO_3 晶体; STP 用量为 0.007wt% 时(图 5, 试样 a)产物中结晶含量最高且主要为球霏石结构。随着 STP 用量增加, 产物

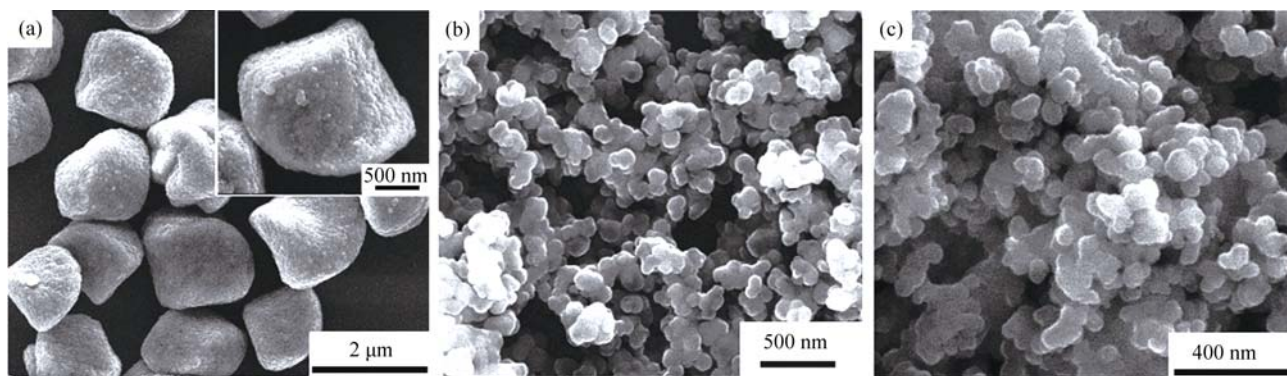


图 4 不同 STP 用量所得 CaCO_3 粒子的 SEM 照片
Fig. 4 SEM images of CaCO_3 particles prepared with different STP amounts
(a) 0.007wt%; (b) 0.50wt%; (c) 1.00wt%

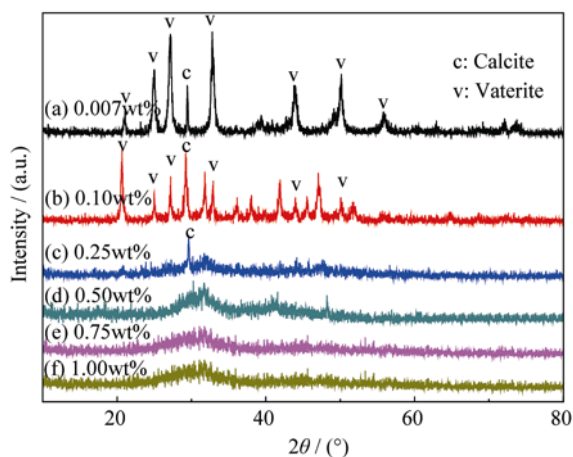


图 5 不同 STP 用量所得 CaCO_3 粒子的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of CaCO_3 particles prepared with different STP amounts relatively to total mass of the reaction solution

中晶体含量迅速降低, 当 STP 用量增至 0.25wt% (试样 c) 或更高时, 产物基本上已全部由无定型 CaCO_3 组成, 不再有任何结构的晶体存在。

2.3 羧甲基纤维素钠(CMC)对 CaCO_3 结晶的影响

在不同浓度的 CaCl_2 溶液中加入相同 CMC 量 (反应体系溶液的 0.50wt%) 进行了沉淀反应。结果表明, CaCl_2 浓度较低 (0.10 mol/L) 时, 能得到球形 CaCO_3 粒子, 直径约为 3 μm , 粒子尺度大致一致 (图 6(a)); 当 CaCl_2 浓度较高 (0.50 mol/L) 时, 所得 CaCO_3 粒子皆为椭球形 (图 6(b)), 尺寸大小更不均一。CMC 为阴离子型聚合物电解质, 其分子上的负电荷与 Ca^{2+} 由于静电作用而更容易吸附到 CaCO_3 初级晶核上, 从而抑制反应初期形成的 CaCO_3 晶粒的快速长大^[37-38]。与 STP 对 CaCO_3 沉淀过程的作用

不同, CMC 在 CaCO_3 晶粒上的吸附是一种物理吸附, 一般认为 CMC 不影响 CaCO_3 的晶粒成核, 但对晶粒的长大及晶型转变有重要影响。吸附在晶粒表面的 CMC 分子对结晶的影响是通过其分子上的羧基 ($-\text{COO}^-$) 与 Ca^{2+} 之间较强的配位作用使体系中形成的尺度不大于 100 nm 的初级晶粒发生组装, 形成表面比较平滑的 CaCO_3 球形或椭球形晶粒^[38-39]。当 CMC 用量相对较低而且 CaCl_2 浓度也较低时 (图 6a, CMC 用量 0.50wt%, CaCl_2 0.10 mol/L), CMC 能够与体系中形成的 CaCO_3 微晶发生作用, 形成球形 CaCO_3 晶粒且形貌一致。在此条件下如果大幅度提高体系中 CaCl_2 浓度 (图 6(b), CMC 用量 0.50wt%, CaCl_2 0.50 mol/L), CMC 可能仅能在部分 CaCO_3 微晶表面吸附, 因此只对部分 CaCO_3 微晶的生长发生作用, 而与未吸附 CMC 的晶粒的增长机理不同, 从而导致了非球形及尺寸不一的 CaCO_3 粒子。

基于同样原因, 固定 CaCl_2 浓度 (图 6(a), 6(c): CaCl_2 0.10 mol/L), 减少 CMC 用量 (图 6(a): 0.50 wt% CMC; 图 6(c): 0.25wt% CMC) 也会改变最终 CaCO_3 粒子的形貌和晶体结构。实验发现, 当 CMC 用量为 0.60wt% 或者更高时, CMC 溶液本身粘度很高不易分散, 体系中 Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 在短时间内难以充分混合, 导致所得粒子的大小不均一、形貌不规整, 而且最终所得产物粘性仍然很大, 干燥后得到块状产物而非低 CMC 浓度下的粉状产物; 而在 CMC 用量为 0.25wt% 时, 所得 CaCO_3 粒子规整性变差, 尺寸极不均一 (图 6(c))。本实验表明只有当 CMC 的用量在 0.50wt% 左右时, 才可以获得尺寸较为均一的球形 CaCO_3 颗粒, 其主要晶型为方解石结构, 有少量球霏石结构晶体掺杂 (图 7)。

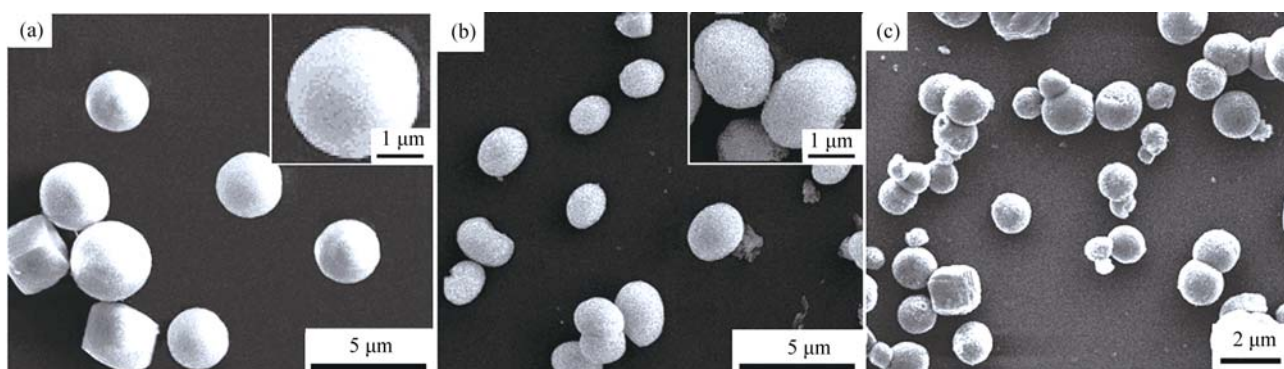


图 6 CMC 用量为反应体系的 0.50wt% (a, b) 和 0.25wt% (c) 时, 不同 CaCl_2 浓度所得 CaCO_3 粒子的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of CaCO_3 spherulites obtained under varied CaCl_2 concentrations and 0.50wt% (a, b) and 0.25wt% (c) CMC relatively to total mass of the reaction solution
 CaCl_2 concentration: (a) 0.10 mol/L; (b) 0.50 mol/L; (c) 0.10 mol/L

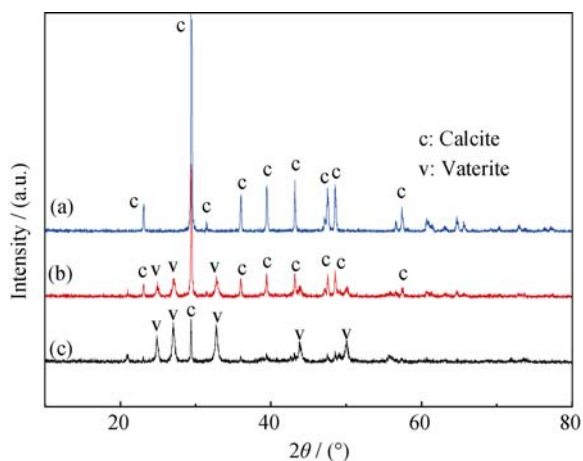


图 7 不同反应条件下所得 CaCO_3 粒子的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of CaCO_3 particles prepared under ultrasonic dispersing in absence (a) or presence of CMC (b) and PSS (c) as the inhibitors

2.4 聚苯乙烯磺酸钠(PSS)对 CaCO_3 结晶的影响

使用 PSS 为晶型控制剂进行 CaCO_3 沉淀反应时, 控制反应体系中 CaCl_2 浓度在 0.10 mol/L, PSS 用量与 CMC 相同 (0.50wt%), 产物中既有球型微粒亦有立方体颗粒, 未能得到大小均一、形貌规整的 CaCO_3 粒子(图 8(a))。通过改变实验条件, 发现只有当 CaCl_2 浓度更低条件下(0.0125 mol/L)及 PSS 用量 0.10wt% 左右时, 才能获得形貌规整一致的单分散 CaCO_3 粒子(图 8(b)), 粒子平均直径约为 1~2 μm 。这表明 PSS 与 CMC 对 CaCO_3 粒子的影响不同。PSS 分子上带负电的磺酸基团与 CaCO_3 晶体某些晶面之间存在特定的界面分子识别作用^[27], 容易发生取向生长。在 CaCO_3 粒子的形成过程中, PSS 中的 Na^+ 先与 CaCl_2 中的 Ca^{2+} 发生离子交换形成 Ca^{2+} -PSS 螯合物, 降低溶液中自由 Ca^{2+} 的浓度, 从而降低 CaCO_3 形成沉淀的速率; 同时, PSS 实际上是一个表面活性物质, 可以吸附到反应初期形成的纳米晶粒表面, 起到控制晶粒增长和聚并的作用。调节 PSS 的用量可以改变 CaCO_3 粒子的形貌及尺寸。

2.5 CaCO_3 粒子的晶型结构分析

将不同条件下制备的 CaCO_3 粒子离心洗涤处理后经 70℃ 干燥得到白色粉末, 用 XRD 进行了结构分析(图 7)。沉淀反应中无任何晶型控制剂时, 使用机械搅拌和超声波分散所得产物的 XRD 图谱完全一致, 图 7 仅给出超声波分散产物的 XRD 图谱。无晶型控制剂时(图 7 谱线 a)产物主要特征衍射峰 ($2\theta = 29.4^\circ, 35.9^\circ, 39.5^\circ, 43.2^\circ$) 对应方解石型 CaCO_3 , 未检测到其它晶型 CaCO_3 的特征衍射峰,

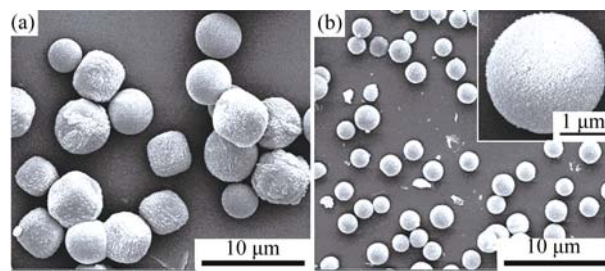


图 8 超声波分散下, 不同 CaCl_2 和 PSS 浓度所制备 CaCO_3 粒子的 SEM 照片

Fig. 8 SEM images of CaCO_3 spherulites obtained under ultrasonic dispersing with varied CaCl_2 and PSS concentrations (a) CaCl_2 0.10 mol/L, PSS 0.50wt%; (b) CaCl_2 0.0125 mol/L, PSS 0.10wt%

表明产物为纯方解石晶型结构。添加 CMC 所得 CaCO_3 粒子的 XRD 图谱(图 7b) 的主要特征峰对应方解石型 CaCO_3 , 还有对应于球霏石结构的低强度特征衍射峰($2\theta = 23.0^\circ, 24.9^\circ, 32.7^\circ$), 表明产物主要由方解石晶型和少量球霏石结构的 CaCO_3 组成。图 7 谱线 c 是添加 PSS 所得 CaCO_3 粒子的 XRD 图谱, 该图在对应于球霏石型 CaCO_3 的主要特征峰位置($2\theta = 23.0^\circ, 24.9^\circ, 32.7^\circ, 43.8^\circ, 53.1^\circ$) 均有衍射, 仅在方解石结构中最强的特征衍射峰位置($2\theta = 29.4^\circ$) 有衍射峰, 表明此时所得 CaCO_3 主要为球霏石晶型, 掺杂有极少量方解石晶体。添加 STP 所制备的 CaCO_3 粒子的结构如图 5 所示, 除了 STP 用量较低时产物中观察到少量球霏石结构外, 其他情况下所得产物基本都由无定型 CaCO_3 组成, 不存在任何其他结构的晶体。

3 结论

改变 CaCl_2 和 Na_2CO_3 沉淀反应的实验条件制备了 CaCO_3 粒子, 对影响产物结构和形貌的实验条件进行了探讨。将等浓度等体积的 CaCl_2 和 Na_2CO_3 溶液在 30℃ 混合后低搅拌速率下形成的 CaCO_3 晶粒尺度不一, 形貌不规整; 当搅拌转速较高时(≥ 800 r/min)时, 可得到粒子尺寸 5 μm 左右的 CaCO_3 立方晶粒。在超声波作用下, 当 CaCl_2 浓度在 0.50 mol/L 或更高时, 可得到比机械搅拌时粒度更为均一的 CaCO_3 立方晶粒。无论机械搅拌还是超声波分散, 无结晶控制剂所得 CaCO_3 立方晶粒均为方解石结构。晶型控制剂及其浓度对产物的晶体结构和形貌有重要影响。使用 STP 为晶型控制剂时, 其浓度从 0.007wt% 增至 0.75wt% 时, 所得 CaCO_3 粒子从主要由球霏石结构的不规则立方体转变为完全

无定型纳米微球, 粒子尺寸从 1~2 μm 降至约 40 nm。使用 CMC 为晶型控制剂时, 得到尺度较为一致的球形 CaCO_3 粒子, 提高 CaCl_2 浓度使 CaCO_3 变为尺寸不均的椭球形粒子, 产物为含有少量球霏石结构的方解石晶体。用 PSS 为晶型控制剂时, 控制 CaCl_2 和 PSS 浓度可明显改变产物的形态, 只有在低 CaCl_2 浓度下(0.0125 mol/L)及 PSS 用量 0.10wt% 左右时才能获得形貌规整一致的单分散 CaCO_3 粒子, 产物为掺杂有极少量方解石结构的球霏石晶型。

综上所述, 通过使用不同晶型控制剂和对其用量的变化, 可以实现对 CaCO_3 粒子的晶体结构和形貌的控制。

参考文献:

- [1] Zhao L N, Feng J D, Wang Z C. *In situ* synthesis and modification of calcium carbonate nanoparticles via a bubbling method. *Sci. China Ser. B*, 2009, **52**(7): 924–929.
- [2] Qi R J, Zhu Y J. Microwave-assisted synthesis of calcium carbonate (vaterite) of various morphologies in water-ethylene glycol mixed solvents. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**: 8302–8306.
- [3] Sand K K, Rodriguez-Blanco J D, Makovicky E, *et al.* Crystallization of CaCO_3 in water-alcohol mixtures: spherulitic growth, polymorph stabilization, and morphology change. *Cryst. Growth Des.*, 2012, **12**(2): 842–853.
- [4] Hua Z S, Deng Y L. Synthesis of needle-like aragonite from calcium chloride and sparingly soluble magnesium carbonate. *Powder Technol.*, 2004, **140**(1/2): 10–16.
- [5] Liu X R, Liu B H, Wang Z Y, *et al.* Oriented vaterite CaCO_3 tablet-like arrays mineralized at air/water interface through cooperative regulation of polypeptide and double hydrophilic block copolymer. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(26): 9632–9636.
- [6] CHEN Xian-Yong, TANG Qin, HU Wei-Bing, *et al.* Preparation and characterization of twin spherical CaCO_3 by direct mixing precipitation method. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2010, **31**(10): 1940–1944.
- [7] Verch A, Gebauer D, Antonietti M, *et al.* How to control the scaling of CaCO_3 : a “fingerprinting technique” to classify additives. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**(37): 16811–16820.
- [8] ZHOU Yang-Bo, GU Ju, JIA De-Min. Surface modification of nano-calcium carbonate and its application to rubber. *Special Purpose Rubber Products*, 2004, **25**(3): 54–58.
- [9] Liu X Y, Chen L, Liu A H, *et al.* Effect of nano- CaCO_3 on properties of cement paste. *Energy Procedia*, 2012, **16**(B): 991–997.
- [10] Chen X, Qian X, An X. Using calcium carbonate whiskers as papermaking filler. *Bioresources*, 2011, **6**(3): 2435–2447.
- [11] LI Liang, ZHU Ying-Jie, CAO Shao-Wen, *et al.* Preparation and drug release properties of nanostructured CaCO_3 porous hollow microspheres. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(1): 166–170.
- [12] Sargheini J, Ataie A, Salili S M, *et al.* One-step facile synthesis of CaCO_3 nanoparticles via mechano-chemical route. *Powder Technol.*, 2012, **219**: 72–77.
- [13] Berg S, Jonsén P, Häggblad H Å. Experimental characterization of CaCO_3 powder for use in compressible gaskets up to ultra-high pressure. *Powder Technol.*, 2012, **215-216**: 124–131.
- [14] Zhao D, Liu C J, Zhuo R X, *et al.* Alginate/ CaCO_3 hybrid nanoparticles for efficient codelivery of antitumor gene and drug. *Mol. Pharmaceut.*, 2012, **9**(10): 2887–2893.
- [15] Huber P. Kinetics of CO_2 stripping and its effect on the saturation state of CaCO_3 upon aeration of a CaCO_3 - CO_2 - H_2O system: application to scaling in the papermaking process. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, **50**(24): 13655–13661.
- [16] Tsuzuki T, Pethick K, McCormick P G. Synthesis of CaCO_3 nanoparticles by mechanochemical processing. *J. Nanopart. Res.*, 2000, **2**(4): 375–380.
- [17] Wang N Y, She Q Y, Xu H P, *et al.* Preparation and characterization of nano- CaCO_3 encapsulated with polyacrylic and its application in PVC toughness. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2010, **115**(3): 1336–1346.
- [18] Liu W, Huang X B, Wei H, *et al.* Facile preparation of hollow crosslinked polyphosphazene submicrospheres with mesoporous shells. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**(34): 12964–12968.
- [19] Volodkin D V, Larionova N I, Sukhorukov G B. Protein encapsulation via porous CaCO_3 microparticles templating. *Biomacromolecules*, 2004, **5**(5): 1962–1972.
- [20] YAO Li-Feng, WEN Li-Li, SHI Yan, *et al.* Synthesis of SiO_2 hollow particles with different morphologies using CaCO_3 particles as templates. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, **26**(8): 1463–1466.
- [21] Chen C L, Qi J H, Zuckermann R N, *et al.* Engineered biomimetic polymers as tunable agents for controlling CaCO_3 mineralization. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**(14): 5214–5217.
- [22] Lei M, Li P G, Sun Z B, *et al.* Effects of organic additives on the morphology of calcium carbonate particles in the presence of CTAB. *Mater. Lett.*, 2006, **60**(9/10): 1261–1264.
- [23] ZHU Wen-Jie, CAI Chun-Hua, LIN Jiang-Ping. Biomimetic synthesis of calcium carbonate under control of polymeric micelles. *Acta Polymerica Sinica*, 2011(4): 335–339.
- [24] Imai H, Tochimoto N, Nishino Y, *et al.* Oriented nanocrystal mosaic in monodispersed CaCO_3 microspheres with functional organic molecules. *Cryst. Growth Des.*, 2012, **12**(2): 876–882.
- [25] TAN Jian-Yun, YAO Shan-Jing. Preparation and characterization of spherical CaCO_3 particles in the presence of carboxymethyl cellulose sodium. *Journal of Zhejiang University (Engineering*

- Sci.*), 2012, **46(2)**: 226–231.
- [26] Hou Q, Tao X, Yang Y J, *et al.* Optimal synthesis of mesostructured hollow titania nanotubes templated on CaCO_3 nanoparticles. *Powder Technol.*, 2010, **198(3)**: 429–434.
- [27] Tong W J, Dong W F, Gao C Y, *et al.* Charge-controlled permeability of polyelectrolyte microcapsules. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109(27)**: 13159–13165.
- [28] Clarkson J R, Price T J, Adams C J. Role of metastable phases in the spontaneous precipitation of calcium carbonate. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1992, **88(2)**: 243–249.
- [29] CHEN Zhi-Ping, WANG Hong-Xia, LU Yong-Hai. Interaction between different detergent assistants (I) the effect of polycarboxylates on the crystallization of calcium carbonate. *China Surfactant Detergent & Cosmetics*, 2003, **33(2)**: 87–90.
- [30] Tlili M M, Manzola A S, Amor M B. Optimization of the preliminary treatment in a desalination plant by reverse osmosis. *Desalination*, 2003, **156(1/2/3)**: 69–78.
- [31] Lin Y, Singer P C. Inhibition of calcite crystal growth by polyphosphates. *Water Res.*, 2005, **39(19)**: 4835–4843.
- [32] Wagterveld R M, Miedema H, Witkamp G J. Effect of ultrasonic treatment on early growth during CaCO_3 precipitation. *Cryst. Growth Des.*, 2012, **12(9)**: 4403–4410.
- [33] LIANG Xin-Yi, QIN Yong-Ning, QI Xiao-Zhou, *et al.* Study on LaCoO_3 nanocrystalline prepared by coprecipitation under ultrasonic radiation. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 1998, **11(4)**: 375–378.
- [34] Zhu X L, Jiang X B, Zhang Z G, *et al.* Influence of ingredients in water-based polyurethane–acrylic hybrid latexes on latex properties. *Prog. Org. Coat.*, 2008, **62(3)**: 251–257.
- [35] Sawada K. The mechanisms of crystallization and transformation of calcium carbonates. *Pure Appl. Chem.*, 1997, **69(5)**: 921–928.
- [36] ZHU Hai-Yang, LU Yong-Hai. The effects of sodium tripolyphosphate on the crystallization of calcium carbonate. *China Surfactant Detergent & Cosmetics*, 1998, **24(1)**: 9–11.
- [37] Verraest D L, Peters J A, van Bekkum H, *et al.* Carboxymethyl inulin: A new inhibitor for calcium carbonate precipitation. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1996, **73(1)**: 55–62.
- [38] Lu Z, Zhang J, Ma Y, *et al.* Biomimetic mineralization of calcium carbonate/carboxymethylcellulose microspheres for lysozyme immobilization. *Mater. Sci. Eng. C*, 2012, **32(7)**: 1982–1987.
- [39] Pai R K, Pillai S. Divalent cation-induced variations in polyelectrolyte conformation and controlling calcite morphologies: direct observation of the phase transition by atomic force microscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130(39)**: 13074–13078.