

文章编号:1004-1656(2012)02-0314-04

## 碳酸钙微米球的制备与表征

陈先勇<sup>1,2</sup>, 唐 琴<sup>2</sup>, 刘代俊<sup>1</sup>

(1. 四川大学化工学院, 四川 成都 610065;

2. 湖北民族学院, 湖北 恩施 445000)

**摘要:**采用醋酸钙和碳酸钠为原料,在反应温度为5℃和柠檬酸三钠质量百分浓度为15%的条件下,采用沉淀法合成了粒度为1~4μm、分散性好的球形碳酸钙粉体。用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、红外光谱仪(IR)、原子力扫描探针显微镜(ASPM)、光学显微镜、粒度分析仪等对样品进行了表征,并用光学显微镜跟踪考察了碳酸钙微米球的形成过程。结果表明,碳酸钙微米球是由大量纳米级颗粒组装而成。

**关键词:**碳酸钙;球形;沉淀法;柠檬酸三钠

中图分类号:O611.6 文献标识码:A

### Preparation and characterization of calcium carbonate micro-spheres

CHEN Xian-yong<sup>1,2\*</sup>, TANG Qin<sup>2</sup>, LIU Dai-jun<sup>1</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Hubei University for Nationalities, Enshi 445000, China)

**Abstract:** The uniform spherical calcium carbonate particles with granular size 1~4μm were prepared from a calcium acetate and sodium calcium solution at 5℃ by using precipitation method, and mass percent concentration of trisodium citrate 15%. The obtained CaCO<sub>3</sub> samples were characterized by means of Scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Atomic force scanning probe microscopy (ASPM), Optical microscopy and Grain size analyzer. The formation process of calcium carbonate micro-spheres are observed through optical microscopy. The results showed that the calcium carbonate micro-spheres were assembled by a large number of nanometer particles.

**Key words:** calcium carbonate; spherical; precipitation method; trisodium citrate

作为一种非常重要的新型无机填料,超细碳酸钙具有成本低廉、性能优良等特点,而被广泛应用于橡胶、塑料、造纸、油墨、涂料等工业<sup>[1]</sup>。超细碳酸钙粒子功能的好坏主要取决于碳酸钙产品的化学组成、形态特征、粒度大小等参数,其中最重要的是碳酸钙粒子的晶形和粒度分布<sup>[2]</sup>。不同形态的超细碳酸钙,其应用领域和功能不同。目前,通过人为地控制碳酸钙的结晶,制得特殊晶形的

纳米碳酸钙产品,从而赋予产品更高的应用性能和附加值,仍然是该行业开发的热点<sup>[1-4]</sup>。

在各种特殊晶形的超细碳酸钙产品中,球形碳酸钙具有良好的平滑性、流动性等特点,而被广泛应用于橡胶、涂料和高档油墨等行业中<sup>[5]</sup>。目前,国内球形碳酸钙的制备研究已取得了一些进展,但还存在制备过程较复杂,所采用的添加剂不常见,大多采用昂贵的生物大分子、树形聚合物/

收稿日期:2011-09-16;修回日期:2011-11-08

基金项目:国家自然科学基金项目(21076131)资助;湖北恩施州科技局重点项目(2009A33)资助

联系人简介:陈先勇(1971-),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

双亲水嵌段共聚物或复合添加剂等作为晶形控制剂, 很少见在小分子羧酸及其盐调控下合成球形碳酸钙的报道, 而且产品的粒度分布不太均匀, 分散性较差的现象<sup>[6-10]</sup>。我们曾利用在碳化反应中加入复合添加剂, 以及采用仿生合成方法分别得到了球形碳酸钙粉体, 并分别采用固相研磨法和液相直接混合法制得了椭球形和孪生球形碳酸钙颗粒<sup>[11-14]</sup>。本文拟在 5℃ 低温和柠檬酸三钠作用下, 采用简单沉淀法制备大小均匀、分散性好的微米级球形碳酸钙, 并采用多种手段对其进行表征。

## 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); 所用水为蒸馏水; 沉淀反应器(自制, 不锈钢材质); 搅拌器(自制, 材质为不锈钢); HHS-2S 型恒温水浴锅(上海跃华医疗器械厂); JJ-1 型电动搅拌器(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); AV-ATAR360FT 红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); X'Pert ProMPDX 衍射仪(Philips); 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

称取一定质量的醋酸钙和质量百分比为 15% 的柠檬酸三钠溶解在 200mL 蒸馏水中, 将其置于用 5℃ 恒温水浴加热的自制不锈钢反应器中, 在机械搅拌下逐滴加入事先配好的碳酸钠水溶液。碳酸钠溶液滴加完毕后, 继续搅拌 1h 后结束反应, 然后把悬浮液取出、过滤, 反复用蒸馏水和无水丙酮洗涤产品数次后, 将产物放入烘箱在 70℃ 下烘干, 得到白色粉末。利用奥林巴斯显微镜、原子力扫描探针显微镜和扫描电镜观察不同条件所得碳酸钙粉体晶粒形貌、大小, 并用 Philip X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪、红外分析仪、粒度分析仪等产品进行表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌表征

图 1 为在反应温度为 5℃ 下所得样品的 SEM 照片。图 1(a) 中显示, 未加入柠檬酸三钠时, 产品为粒度约 2~4μm 的六面体颗粒。图 1(b) 为加入柠檬酸三钠用量为 15% (w) 时制得的样品 SEM 图, 其右上角为单个球形颗粒的放大图。由图 1(b) 中可以看出加入柠檬酸三钠后, 制得的样品颗粒为 1~4μm、分散性较好的球形颗粒和极少量六面体颗粒, 球形颗粒表面粗糙, 为无数纳米级颗粒组装而成的聚集体。

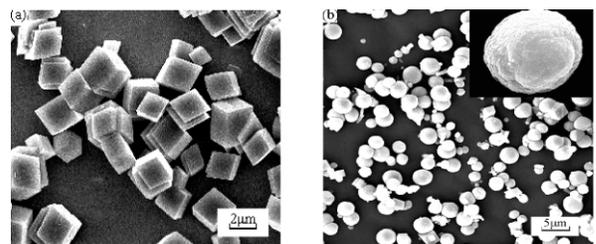


图 1 碳酸钙样品的扫描电镜照片

Fig. 1 SEM images of the products

- (a) product obtained in the absence of trisodium citrate;
- (b) product obtained in the presence of trisodium citrate

将制得的球形碳酸钙样品滴于刚解理的云母表面, 在红外灯下烤干。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、三维形貌分别如图 2 中(a)和(b)所示。

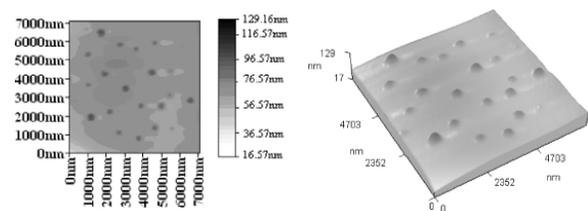


图 2 球形碳酸钙的原子力显微图片

Fig. 2 ASPM photographs of ball-like calcium carbonate

从图 2 中可以看出, 球状碳酸钙粒子在云母表面分散均匀, 粒度大小为 1~3μm。结果与扫描电镜测试图 1(b) 相一致。

### 2.2 物相分析

样品的 XRD 和 IR 测试结果分别如图 3 和图 4 中所示。图 3 中谱线 a 为未添加柠檬酸三钠时样品的 XRD 图谱, 样品的 XRD 衍射峰均对应于方解石型碳酸钙的特征衍射峰(JCPDS No. 05-0568); 相应的 IR 谱图中 874、712cm<sup>-1</sup> 处有吸收峰(图 4 中谱线 a), 应归属于方解石型碳酸钙的特征

吸收峰。图 3 中谱线 b 除了具有球霏石型  $\text{CaCO}_3$  晶体 (JCPDS No. 33-0268) 的强特征衍射峰以外, 还可以看到部分方解石型晶体的特征衍射峰<sup>[13]</sup>, 强度相对很弱; 相应的 IR 图谱 (图 4 中谱线 d) 在  $744\text{ cm}^{-1}$  为球霏石型碳酸钙的特征吸收峰,  $712\text{ cm}^{-1}$  处的吸收很微弱, 表明制得的球形碳酸钙为含有极少量方解石的球霏石型碳酸钙<sup>[15]</sup>, 与 XRD 测试结果相一致。

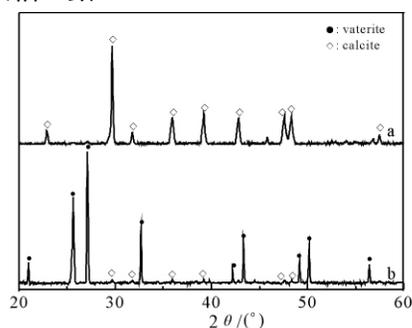


图 3 碳酸钙样品的 X 衍射图谱

Fig. 3 XRD spectra of calcium carbonate samples

- (a) product obtained in the absence of trisodium citrate;  
(b) product obtained in the presence of trisodium citrate

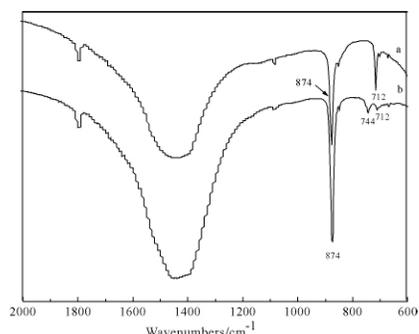


图 4 碳酸钙样品的 FTIR 图谱

Fig. 4 FTIR spectra of calcium carbonate samples

- (a) product obtained in the absence of trisodium citrate;  
(b) product obtained in the presence of trisodium citrate

### 2.3 球形碳酸钙样品的粒度测试

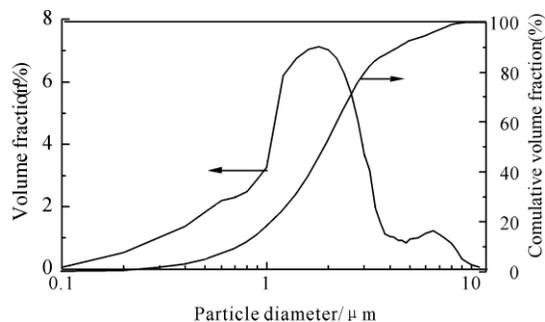


图 5 球形碳酸钙样品的粒度分布图

Fig. 5 Granularity distribution of ball-like calcium carbonate

图 5 为球形碳酸钙样品的粒度分布测试结果, 从图中可以看出制得的球形碳酸钙样品的粒度分布主要集中在  $0.6 \sim 3.5\text{ }\mu\text{m}$  之间, 与用扫描电镜和原子力扫描探针显微镜所观察的平均粒径大小基本一致。

### 2.4 球形碳酸钙的形成过程分析

为了分析球形碳酸钙的形成过程, 实验中采用奥林巴斯光学显微镜跟踪反应进程, 每隔 5min 取样观察样品形貌, 结果如图 6 中所示。在制备过程中, 柠檬酸根离子在球形碳酸钙晶体的形成中起了重要控制作用, 柠檬酸根离子有 3 个羧酸根  $-\text{COO}^-$  和 1 个羟基  $-\text{OH}$ , 是一种很强的钙离子螯合剂, 能与部分  $\text{Ca}^{2+}$  结合形成难以离解的且易溶于水的柠檬酸钙<sup>[16]</sup>。如图 6 中反应过程中不同时间所取样品的显微图片所示, 溶液中的碳酸钙粒子在  $5^\circ\text{C}$  的低温和柠檬酸根的诱导下首先快速随机成核形成无数纳米级小颗粒 (图 6a), 由于纳米级小颗粒具有很高界面能, 这些小颗粒极易相互聚集在一起以降低表面能 (图 6b, c)<sup>[14, 17]</sup>。初始形成的聚集体表面凹凸不平, 在聚集体表面表面凹坑局部区域液相相对流动速度缓慢, 该局部区域的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  离子更易富集, 更易快速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聚集体表面的最小化<sup>[13, 18]</sup>。随着反应过程的进行, 这些聚集体逐渐长大, 最终形成表面具有一定粗糙程度的微米级球形碳酸钙 (图 6d)。同时, 由于柠檬酸根的空间位阻作用, 制得的球形碳酸钙粒子的分散性较好, 粒度分布较集中。

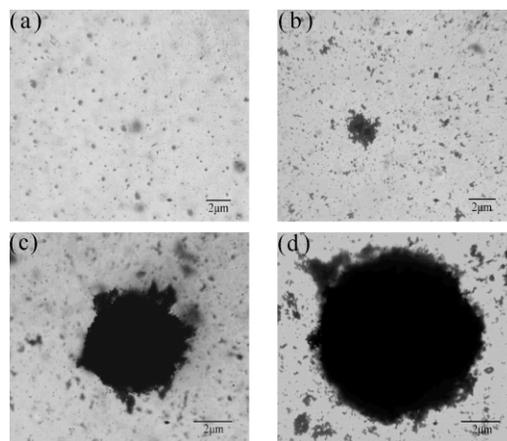


图 6 不同反应时间样品的显微照片

Fig. 6 Microscope photographs of calcium carbonate samples at different time (a) 5min; (b) 10min; (c) 15min; (d) 20min

### 3 结论

在低温下采用简单沉淀法,制得了分散性好、粒度为 $1\sim 4\mu\text{m}$ 、表面粗糙的球形碳酸钙粉体,碳

酸钙微球为无数纳米颗粒组装而形成的聚集体。柠檬酸三钠作用下制得的碳酸钙晶体的微观形态结构完全不同于纯水中形成的晶体结构,表明柠檬酸三钠对碳酸钙微米球的形成具有重要调控作用。

#### 参考文献:

- [1]唐琴,陈先勇,周贵云.乙醇-水混合溶液中碳酸钙晶须的合成[J].化工新型材料,2011,39(1):81-83.
- [2]Miyong R, Jiwhan A, Kwangsuk Y, et al. Synthesis of calcium carbonate in ethanol-ethylene glycol solvent [J]. *J Ceram Soc Jpn* 2009, 117(1):106-110.
- [3]蒋锡华,郑明波,陈惠钦,等. PAM 溶液中合成核/壳结构花生状碳酸钙粒子 [J]. 无机材料学报, 2008, 23(6):1283-1286.
- [4]Tang H, Yu J G, Zhao X F, et al. Influence of PSSS on the morphology and polymorph of calcium carbonate in the ethanol-water mixed system [J]. *J Alloy Compd*, 2008, 463:343-349.
- [5]张群,方亮,陈传宝.聚苯乙烯磺酸钠/谷氨酸协同作用下碳酸钙微球的设计与合成[J].无机化学学报,2008,24(4):553-559.
- [6]Kiyomi F, Yoshinari T, Masato T. Synthesis of calcium carbonate vaterite crystals and their effect on stabilization of suspension polymerization of MMA [J]. *Adv Powder Technol* 2009 20:74-79.
- [7]竹文坤,罗学刚,林晓燕,等.蛋清蛋白模版法控制合成球形碳酸钙[J].人工晶体学报,2010,39(5):1341-1345
- [8]Huang S C, Kensuke N, Yoshiki C. A carbonate controlled-addition method for amorphous calcium carbonate spheres stabilized by poly(acrylic acid)s [J]. *Langmuir* 2007 23(24):12086-12095.
- [9]朱挺,陈震华,李旭东.明胶调控下单分散  $\text{CaCO}_3$  花瓣球形微粒的制备 [J]. 化学研究与应用, 2010, 22(5):574-578.
- [10]何登良,董发勤,罗娅君,等.以黄磷炉渣为原料制备球形碳酸钙 [J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(7):1268-1273.
- [11]陈先勇,唐琴,胡卫兵.均匀大颗粒球形碳酸钙的仿生合成 [J]. 应用化学, 2009, 26(5):562-565.
- [12]陈先勇,唐琴,史伯安,等.单分散球形纳米碳酸钙制备的研究 [J]. 非金属矿, 2005, 28(2):1-2.
- [13]陈先勇,唐琴,胡卫兵,等.孪生球状碳酸钙的直接混合沉淀法制备及表征 [J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(10):1940-1944.
- [14]唐琴,陈先勇,周贵云,等.室温固相研磨制备椭球形活性碳酸钙 [J]. 化学研究与应用, 2010, 22(12):1510-1514.
- [15]金达莱,岳林海,徐铸德.球形碳酸钙复合物的红外、拉曼光谱分析研究 [J]. 无机化学学报, 2004, 20(6):714-718
- [16]Dean J A, McGraw H. Lange's Handbook of Chemistry: 13th ed [M]. New York: McGraw-Hill, 1985: 5-46.
- [17]岳林海,贾志刚,金达莱,等.镁离子存在下乙醇-水混合溶液中碳酸钙结晶行为的研究 [J]. 化学学报, 2006, 64(7):623-628
- [18]Jongen N, Bowen P, Lemaitre J, et al. Precipitation of self-organized copper oxalate polycrystalline in the presence of hydroxypropyl methylcellulose: control of morphology [J]. *Colloid Interf Sci* 2000 226:189-198.

(责任编辑 曾红梅)