

纳米 CaCO_3 合成条件的正交实验

林荣毅^{1,2}, 张家芸², 张培新¹

(1. 广西大学化学化工学院, 广西 南宁 530004; 2. 北京科技大学理化系, 北京 100083)

摘要: 采用正交实验设计方法, 通过 SEM 分析, 研究了反应温度、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度、不同添加剂及其加入量等因素对 CaCO_3 的结晶形态和粒径的影响, 得出合成立方晶形纳米 CaCO_3 的优化反应条件为: 反应温度 10°C 、碳化液 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度 0.25 mol/L 、以 EDTA-2Na 为添加剂、添加量为 EDTA-2Na:CaO = 3:1000. 添加剂的加入量少, 不足以抑制 CaCO_3 的生长; 而加入量过多, 则容易产生凝聚. 随着反应温度升高, CaCO_3 的结晶呈现高面网密度的晶体形态.

关键词: 纳米 CaCO_3 ; 立方晶形; 正交实验设计

中图分类号: TQ132.32 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2001)03-0297-04

1 前言

纳米 CaCO_3 粒子在橡胶、塑料、油墨等工业中作为填充剂和补强剂, 使基质表现出良好的体积和表面硬度、弹性、粘滞性、润湿性和可加工性^[1, 2]. 纳米 CaCO_3 的功能对产品的附加值有显著影响^[3]. 作为一种新型的结构材料, 其功能的优劣不仅取决于纳米 CaCO_3 的化学组成, 而且取决于纳米 CaCO_3 的形态、粒度及其分布等特征^[4, 5]. 本文不仅以 CaCO_3 的粒径, 而且以 CaCO_3 的形态为考察目标, 采用正交实验方法和扫描电子显微技术(SEM), 研究在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的非稳态碳化体系中, 反应温度、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度、添加剂种类及加入量对 CaCO_3 结晶形态和特征粒径的影响, 探讨合成纳米 CaCO_3 的最优反应条件.

2 实验

2.1 CaCO_3 颗粒的制备

在 5 L 烧杯中加入实验所需 CaO (A.R.级), 用 $95\sim 100^\circ\text{C}$ 的蒸馏水进行消化, 所得 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浮液冷却后滤去没有完全消化的 CaO 大颗粒. 经 EDTA-2Na(A.R.级)定量分析配制所需浓度(参见表 1, 3), 陈化 12 h 后装入 1 L 的恒温间歇反应器中, 加入定量的添加剂, 在充分搅拌条件下通入 CO_2 含量为 25% 的 $\text{N}_2\text{-CO}_2$ 混合气进行碳化反应, 用电导率仪和 pH 计跟踪 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的碳化过程. 反应终点时取 1 ml 试样进行 SEM 分析.

2.2 样品的电镜测试与表征

将试样稀释, 经超声波处理(SY2000 型, 上海声源超声波仪器厂), 制成高分散的悬浮液, 随机取一滴在载玻片上自然晾干, 待水份挥发后将试样移至离子溅射仪内真空镀金, 用日立 S-570 型扫描电子显微镜(SEM)观察, 随机选取 3~4 个视域, 在 $(1\sim 10)\times 10^4$ 倍率拍摄 CaCO_3 的形貌.

粉体工程一般采用几何表观粒径表示粒子的大小. 表观粒径主要有三轴向粒径、当量粒径和定向粒径. 根据全国 CaCO_3 行业科学技术顾问组规定的 CaCO_3 粒径表征方法^[6], 以 CaCO_3 颗粒最小方向上的长度作为 CaCO_3 的粒径 R (Feret 直径). 实验中, 首先用 SEM 测定 CaCO_3 的 Feret 直径

收稿日期: 2000-05-16, 修回日期: 2000-10-28

基金项目: 国家自然科学基金(编号: 59864001)和广西自然科学基金匹配资助项目(编号: 桂科配 9912006)

作者简介: 林荣毅(1965-), 男, 壮族, 广西宾阳县人, 博士, 讲师, 冶金物理化学专业.

R. 根据 Rosin-Ramule 概率和统计理论, 通过分析 CaCO_3 的粒径分布(CSD) 取积分分布概率 $R(D_p)$ 为 36.8% 时的 Feret 直径 R 为 CaCO_3 的特征粒径 R_i . 文中在表征 CaCO_3 的粒度时忽略 CaCO_3 形态的差异, 统称为“特征粒径 R_i ”.

2.3 正交实验方案的确定

Ca(OH)_2 碳化反应条件的不同, 决定着 CaCO_3 的形态和特征粒径. 根据探索实验, 碳化反应温度、 Ca(OH)_2 浓度、添加剂及其加入量是影响 CaCO_3 结晶形态的主要因素. 因此, 选用 4 因素 3 水平的正交表 $L_9(3^4)$ 安排实验. 表 1 是正交实验的因素与水平, 实验方案如表 3 所示.

表 1 合成纳米 CaCO_3 正交实验的因素和水平

Table 1 The factors and levels of orthogonal test in synthesizing nanometer CaCO_3

Level	Factor			
	$T(^{\circ}\text{C})$ (A)	Ca(OH)_2 concentration (mol/L) (B)	Additive species (C)	Mass ratio of additive to CaO (D)
1	10	0.25	STPP	1 : 1000
2	25	0.50	Na_2SiO_3	2 : 1000
3	40	0.75	EDTA-2Na	3 : 1000

3 结果与讨论

3.1 纳米 CaCO_3 合成条件的综合分析

CaCO_3 特征粒径 R_i 和晶形两个指标无量纲化与归一化综合评分公式为

$$y_i = \omega_1 \left(\frac{R_i}{R_0} \right) + \omega_2 \left(\frac{\psi_i}{\psi_0} \right), \quad (1)$$

式中 y_i 表示 i 号实验的综合评分, R_0 为 500 nm; ψ_0 为晶形评分 ψ_i 的最大值, ω_1, ω_2 分别为 CaCO_3 特征粒径 R_i 和晶形的权系数(其中 $\omega_1=0.4, \omega_2=0.6$). CaCO_3 的晶体形态评分标准见表 2.

表 2 CaCO_3 晶形的评分标准

Table 2 Index of CaCO_3 crystal morphology

Crystal morphology	Cube	Cylinder	Sphere	Spindle	Plate
Morphology index ψ_i	1	2	3	4	5

根据表 2 中 CaCO_3 晶体形态的评分标准, CaCO_3 的特征粒径 R_i 越小, 形态越趋近于立方体形, 其综合评分就越小. 因此, 反应条件越有利于合成立方体形纳米 CaCO_3 , 其综合评分越小. 实验所得综合评分值 y_i 如表 3 所示.

表 3 综合指标计算结果及分析

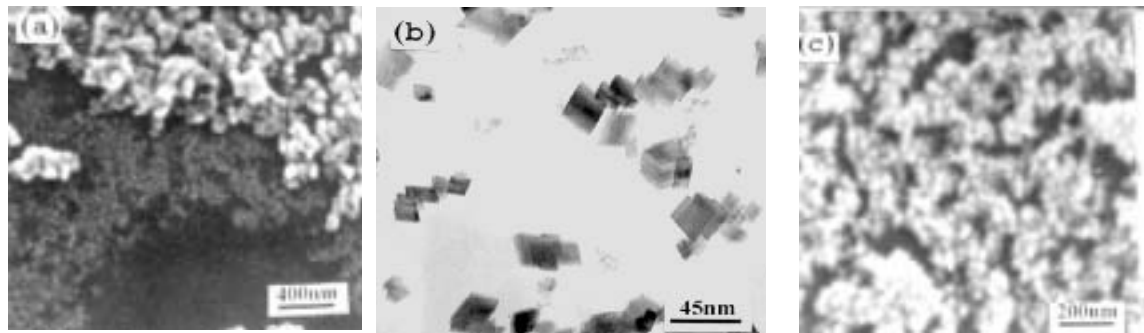
Table 3 Result of orthogonal test and analysis

Exp. No.	Factor-level				Particle size		Morphology		Synthesis index y_i
	A	B	C	D	R_i (nm)	R_i/R_0	ψ_i	ψ_i/ψ_0	
1	1	1	3	2	23	0.046	Cube	0.20	0.138
2	1	2	1	1	30	0.060	Cylinder	0.40	0.264
3	1	3	2	3	52	0.104	Cylinder	0.40	0.282
4	2	1	2	1	58	0.116	Sphere	0.60	0.406
5	2	2	3	3	37	0.074	Sphere	0.60	0.390
6	2	3	1	2	55	0.110	Sphere	0.60	0.404
7	3	1	1	3	62	0.124	Spindle	0.80	0.530
8	3	2	2	2	403	0.806	Plate	1.00	0.922
9	3	3	3	1	382	0.764	Plate	1.00	0.906
y_{i1}^*	0.684	1.074	1.198	1.576	Temperature, T				
y_{i2}^*	1.200	1.576	1.610	1.464	> Ca(OH)_2 concentration				
y_{i3}^*	2.358	1.592	1.434	1.202	> Additive species				
Range	1.674	0.518	0.412	0.374	> Mass ratio of additive to CaO				

表 3 的结果表明, 各因素对综合指标影响的大小主次依次为: 反应温度 $T(A) > \text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度 $(B) > \text{添加剂种类}(C) > \text{添加剂与 CaO 的质量比}(D)$. 合成立方体形纳米 CaCO_3 的最优水平为 A_1, B_1, C_1, D_3 . 即在反应温度 $T=10^\circ\text{C}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度为 0.25 mol/L 、添加剂 EDTA-2Na 加入量与 CaO 质量比为 EDTA-2Na:CaO=3:1000 的碳化反应条件下, 可合成立方晶形的纳米 CaCO_3 .

3.2 CaCO_3 颗粒的 SEM 特征

图 1 分别是不同实验反应条件下合成的 CaCO_3 SEM 形貌. 从图 1(a)可以看出, 反应温度 10°C 、添加剂三聚磷酸钠 STPP:CaO = 1:1000 的反应条件下(实验 2), 合成的 CaCO_3 存在两种形态, 一种是粒径为 $20\sim 30 \text{ nm}$ 的圆柱形, 另一种是粒径约为 52 nm 的球形. 在同样温度下, 当添加剂 EDTA-2Na:CaO=2:1000 时(实验 1), 合成的是分布较均匀、 $R_1=23 \text{ nm}$ 的立方晶形 CaCO_3 [图 1(b)].



(a) STPP:CaO = 1:1000, $T=10^\circ\text{C}$

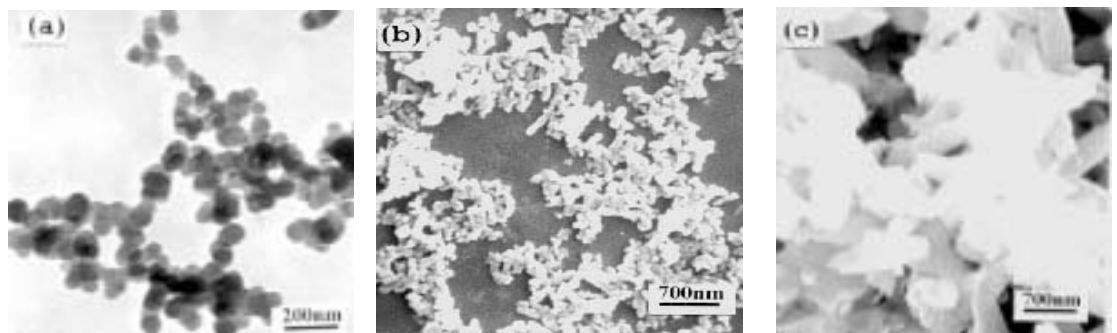
(b) EDTA-2Na:CaO = 2:1000, $T=10^\circ\text{C}$

(c) EDTA-2Na:CaO = 3:1000, $T=25^\circ\text{C}$

图 1 不同添加剂及其与 CaO 质量比条件下合成的 CaCO_3 SEM 形貌

Fig.1 The SEM images of CaCO_3 synthesized with different additives and mass ratio of additive to CaO

纳米 CaCO_3 的结晶动力学研究表明^[7, 8], 添加剂的作用在于其所形成的络阴离子占据了 CaCO_3 结晶的表面活性部位, 从而抑制了 CaCO_3 晶体生长. 所以, 当添加剂量不足以包覆 CaCO_3 晶体的活性表面时, 部分 CaCO_3 晶体生长受到抑制, 而另一部分晶体仍在生长, CaCO_3 的粒径呈现双峰分布状态. 图 1(c) (实验 5) 的 CaCO_3 颗粒有一定凝聚, 且由于反应温度 ($T=25^\circ\text{C}$) 的作用, 相对实验 1, 所合成的 CaCO_3 特征粒径 ($R_1=37 \text{ nm}$) 有所增大; 但相对于实验 2, 由于添加剂量不足而生长的部分 CaCO_3 ($\phi=53 \text{ nm}$), 其粒径 R_1 仍是较小的. 因此, 采用添加剂控制纳米 CaCO_3 的形态时, 添加剂的加入量少 [图 1(a)], 不足以完全抑制 CaCO_3 的生长; 而加入量过大则容易产生凝聚 [图 1(c)].



(a) $T=25^\circ\text{C}$, STPP as additive

(b) $T=40^\circ\text{C}$, STPP as additive

(c) $T=40^\circ\text{C}$, EDTA-2Na as additive

图 2 不同温度和添加剂条件下合成的 CaCO_3 SEM 形貌

Fig.2 The SEM images of CaCO_3 synthesized with different additive species and temperatures

图 2(a), (b)是添加剂为 STPP 时,反应温度分别为 25 和 40°C 条件下合成的 CaCO_3 的 SEM 形貌. 从图 2(a)可以看出,在 25°C 时(实验 6)合成的 CaCO_3 是特征粒径 $R_i = 55 \text{ nm}$ 的球形颗粒,在 40°C 时(实验 7)合成的 CaCO_3 大多为纺锤形,杂有少量圆柱形,特征粒径 $R_i = 62 \text{ nm}$ [图 2(b)]. 因此,随着碳化反应温度的升高, CaCO_3 呈现高面网密度的晶体形态,而且晶体特征粒径 R_i 也随着增大. 图 2(c)是添加剂为 EDTA-2Na、温度为 40°C 时合成的 CaCO_3 (实验 9), CaCO_3 是特征粒径 $R_i = 403 \text{ nm}$ 的菱片形结晶. 与图 2(b)相比,反应温度相同,但由于添加剂不同,合成的 CaCO_3 粒径和形态变化很大.

4 结论

(1) 纳米 CaCO_3 的特征粒径 R_i 和形态与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 碳化体系的温度、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度、添加剂种类及其加入量有关. 采用添加剂控制 CaCO_3 的形态时,添加剂的加入量少,不足以抑制 CaCO_3 的晶体生长;加入量过多,则容易产生团聚;随着碳化反应温度的升高, CaCO_3 晶体呈现高面网密度的结晶形态.

(2) 在反应温度为 10°C、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度为 0.25 mol/L、以 EDTA-2Na 为添加剂、EDTA-2Na:CaO = 3:1000 的条件下,可合成特征粒径 $R_i = 23 \text{ nm}$ 的立方晶形的纳米 CaCO_3 .

参考文献:

- [1] 龚良发, 郭林, 李欢军. 氧化物纳米微粒的制备与应用 [J]. 化学工程师, 1999, (71): 27-30.
- [2] 崔爱莉, 王亭杰, 林玉兰, 金涌. 超细碳酸钙的合成与形态控制 [J]. 化工冶金, 1998, 19(4): 293-297.
- [3] 胡黎明, 古宏晨, 李春忠. 化学工程的前沿—超细粉末的制备 [J]. 现代化工, 1996, (2): 1-8.
- [4] 山田英夫, 原尚道. $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 系反应によるコロイド状炭酸カルシウムの生成過程 [J]. 石灰と石膏, 1985, (194): 3-12.
- [5] Takasaki S, Parsieglia K I, Katz J L. Calcite Growth and the Inhibiting Effect of Iron (III) [J]. Journal of Crystal Growth, 1994, (143): 261-268.
- [6] 全国碳酸钙行业科学技术顾问组. 工业碳酸钙产品的粒度与分类 [J]. 无机盐工业, 1988, (1): 1-4.
- [7] 林荣毅, 张培新, 阎加强. 超微细 CaCO_3 的结晶动力学 [J]. 材料研究学报, 1999, 13(6): 667-669.
- [8] 林荣毅, 张家芸, 张培新. 纳米 CaCO_3 的控制生长 [J]. 无机材料学报, 2001, 16(2): 353-357.

Orthogonal Experiment on Synthesizing Conditions for Nanometer CaCO_3

LIN Rong-yi^{1,2}, ZHANG Jia-yun², ZHANG Pei-xin¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi 530004, China;

2. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Using orthogonal experimental design and SEM analysis, the effects of reaction temperature, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ concentration, the additive species and the mass ratio of additive to CaO on the nanometer CaCO_3 particle size and morphology were investigated. The result showed that the optimum processing conditions for synthesizing cubic nanometer CaCO_3 were: reaction temperature 10°C, $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0.25 \text{ mol/L}$, adding EDTA-2Na:CaO = 3:1000 as additive. It was also observed that when the additive was insufficient, the CaCO_3 crystal growth can not be inhibited. On the contrary, the CaCO_3 particles would be aggregated if excessive additive was added. With the increase of temperature, the CaCO_3 crystal would exhibit a morphology with a higher lattice network density.

Key words: nanometer CaCO_3 ; cubic-crystal; orthogonal experimental design