

反相微乳法制备纳米 CaCO_3

周海成^{1,2}, 庄京¹

(1. 清华大学化学系, 北京 100084; 2. 山东理工大学化学工程学院, 山东 淄博 255000)

摘要: 采用水(溶液)/Triton X-100/环己烷/正戊醇反相微乳体系, 制备出了粒径分布均匀、尺寸在 10~30 nm 范围内的 CaCO_3 纳米颗粒. 对不同 ω_0 、反应物浓度、陈化时间等因素的影响进行了研究, 获得了最佳的反应条件. 所得产物利用透射电子显微镜分析进行了表征.

关键词: W/O 微乳液; CaCO_3 ; 纳米颗粒

中图分类号: O614.23^{†1}

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2002)05-0439-04

1 前言

超细碳酸钙是一种非常重要的无机材料, 因其具有低成本、优良的化学和物理性质, 而被广泛应用于橡胶、塑料、造纸、涂料、牙膏、化妆品、食品等工业^[1, 2]. 已报道的制备超细碳酸钙的主要方法有沉淀法^[3]和碳化法^[4]. 反相微乳法(W/O)利用反相胶团作为“微反应器”^[5], 可达到控制微粒大小、形状的目的, 因此可采用反相微乳法制备纳米级颗粒^[6], 且此方法实验设备简单、操作简单、粒径大小可控、分散好、分布窄^[7], 但该方法是一多相反应体系, 故影响因素较多. 本文利用反相微乳法制备出了纳米 CaCO_3 , 并研究了在常温、常压下不同 ω_0 值($\omega_0 = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{表面活性剂}]$, 摩尔比)、反应物浓度、陈化时间等因素对 CaCO_3 纳米颗粒尺寸的影响, 获得了最佳的反应条件. 为纳米 CaCO_3 的合成提供了新的途径.

2 实验

2.1 试剂与仪器

CaCl_2 , Na_2CO_3 , Triton X-100[辛基酚聚氧乙烯(9)醚], 环己烷, 正戊醇, 均为 A.R.级, 北京试剂二厂生产, 实验中均采用去离子水.

气溶胶 AOT[(二(2-乙基己基)琥珀酸磺酸钠)、 C_{12}E_9 [月桂醇聚氧乙烯(9)醚]均为 A.R.级, 嘉善巨枫化工厂生产.

日本日立公司 Hitachi-800 型透射电子显微镜.

2.2 反相微乳液配制

将 1 ml 0.1 mol/L 的 CaCl_2 , 3 ml Triton X-100, 30 ml 环己烷及 1 ml 正戊醇顺序依次加入三口烧瓶中, 机械搅拌 15 min (3000 r/min), 配制成 A 液, 此时溶液 $\omega_0 = 10$ ($\omega_0 = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{表面活性剂}]$, 摩尔比); 将 1 ml 0.1 mol/L 的 Na_2CO_3 , 3 ml Triton X-100, 30 ml 环己烷和 1 ml 正戊醇顺序依次加入三口烧瓶中, 机械搅拌 15 min (3000 r/min), 配制成 B 液, 此时溶液 $\omega_0 = 10$.

2.3 纳米 CaCO_3 的制备

35 ml A 液缓慢加入装有 35 ml B 液的烧瓶中, 机械搅拌 5 min (60 r/min), 停止搅拌, 陈化 24 h.

收稿日期: 2002-03-29, 修回日期: 2002-05-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 20151001)

作者简介: 周海成(1951-), 男, 山东淄博市人, 大学本科, 副教授, 研究方向: 纳米材料微乳法合成; 庄京, 通讯联系人.

2.4 纳米 CaCO_3 的表征

取陈化后的样品溶液数滴，点于铜网上，进行 TEM 分析。

3 结果与讨论

3.1 ω_0 对粒径大小的影响

控制反应物浓度、表面活性剂量及其它条件不变，只改变水溶液的体积，使溶液具有不同 ω_0 值，合成 CaCO_3 纳米颗粒。所得产物用透射电子显微镜(TEM)分析颗粒大小(见图 1)，结果显示，产物颗粒直径随 ω_0 增大而非线性增大。当 $\omega_0=5$ 和 10 时，产物颗粒直径大致相同，分别约为 10 和 12 nm，说明此时水核直径未发生明显变化。而当 $\omega_0>10$ 后，颗粒直径随 ω_0 增大明显增大， $\omega_0=20$ 时，颗粒直径达 35 nm，这说明在其它条件都相同时，微乳体系中所合成的纳米粒子的大小与其水核(water pool)直径紧密相关，而直径则由 ω_0 来决定^[8]。当 ω_0 较小即水核直径较小时，水核中所能容纳的反应物量较少，因此产物颗粒直径较小。而当 $\omega_0\geq 10$ 后，此微乳体系中的水核界面膜的强度明显下降^[9]，因而胶团易破裂而使不同水核间粒子发生结合，水核增大，所以产物颗粒显著增大。

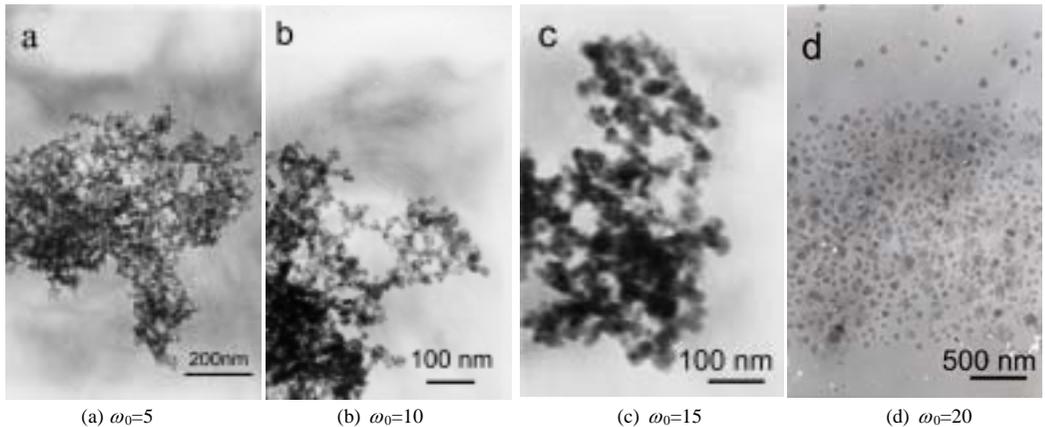


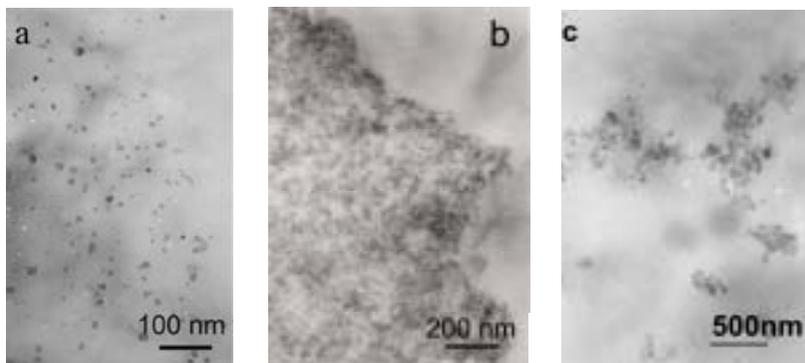
图 1 不同 ω_0 值时 CaCO_3 的 TEM 图

Fig.1 TEM micrographs and electron diffraction patterns of CaCO_3 nanoparticles
 ($[\text{Ca}^{2+}]=[\text{CO}_3^{2-}]=0.10 \text{ mol/L}$, aged for 24 h)

3.2 反应物浓度对粒径的影响

在 ω_0 及其它条件不变时，改变反应物浓度，得到的产物用 TEM 进行形貌分析，见图 2，(其中 $[\text{Ca}^{2+}]=[\text{CO}_3^{2-}]=0.10 \text{ mol/L}$ 时的 TEM 图见图 1(b))。结果显示，产物颗粒直径随反应物浓度增加而增大，但在较低浓度($[\text{Ca}^{2+}]=[\text{CO}_3^{2-}]\leq 0.10 \text{ mol/L}$)范围内这种变化不明显，而在较高浓度($[\text{Ca}^{2+}]=[\text{CO}_3^{2-}]>0.10 \text{ mol/L}$)时变化明显。这说明在水核直径不变，即“微反应器”体积不变时，低浓度条件下，“微反应器”有足够大的空间使成核的 CaCO_3 粒子在其中发生布朗运动而不聚集成较大的颗粒。当浓度达到一定程度时($>0.10 \text{ mol/L}$)，一定的空间则容纳了更多的反应离子，使 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 的扩散速度加快，碰撞几率增加，溶液过饱和而成核的过程比较低浓度时快，而物质的量的增加使更多的成核 CaCO_3 粒子相互碰撞聚集成较大颗粒。

此外，用 AOT 和 C_{12}E_9 代替 Triton X-100 作为表面活性剂，结果显示这两种表面活性剂也能制备出均一的 CaCO_3 颗粒，说明这些表面活性剂所形成的水核大小相近，形状相似。



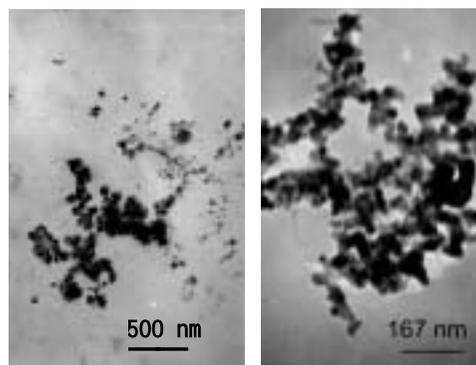
(a) $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 0.05 \text{ mol/L}$ (b) $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 0.15 \text{ mol/L}$ (c) $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 0.20 \text{ mol/L}$

图 2 不同离子浓度时 CaCO_3 的 TEM 图

Fig.2 TEM micrographs and electron diffraction patterns of CaCO_3 nanoparticles ($\omega_0=10$, aged for 24 h)

3.3 陈化时间对产物的影响

将合成出的 CaCO_3 颗粒分别陈化 1, 24, 72 h, 产物用 TEM 进行形貌分析(见图 3). 结果显示, 陈化 1 h 时, 产物颗粒大小不均匀, 平均粒径为 100 nm, 并有团聚现象; 而陈化 24 h [见图 1(b)]时, 产物均一, 粒径约 10 nm; 陈化 72 h 时, 产物颗粒有所增大, 约为 35 nm. 说明在刚结束混合搅拌后, 微乳液中有些水核破裂, 使不同水核间的粒子发生了聚结, 而经过适当的陈化时间, 由于微乳液中的水核有自修复功能^[10, 11], 使得粒子聚结情况得以改变. 此外, 陈化时间也不宜过长, 因为随着陈化时间的延长微乳液的稳定性将下降, 使得不同水核间粒子重新发生粒子聚结. 综上所述, 一定的陈化时间有利于形成粒径均匀的产物.



(a) Aged for 1 h

(b) Aged for 72 h

图 3 不同陈化时间的 CaCO_3 的 TEM 图

Fig.3 TEM micrographs and electron diffraction patterns of CaCO_3 ($[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 0.10 \text{ mol/L}$, $\omega_0=10$)

4 结论

在反相微乳液体系中, 合成纳米级 CaCO_3 超细颗粒的最佳反应条件为: $\omega_0 \leq 10$, 反应物浓度控制在 $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] \leq 0.10 \text{ mol/L}$ 范围内, 陈化时间 24 h.

参考文献:

- [1] Passaretti J D, Young T D, Herman M J, et al. Application of High-opacity Precipitated Calcium-Carbonate [J]. Tappi. J., 1993, 76 (12): 135-140.
- [2] Domka L. Use of Domestic Chalks and Precipitated Calcium-Carbonate for Varnish and Paint Production [J]. Przem. Chem., 1995, 74 (10): 378-384.
- [3] 崔爱莉, 孙晓明, 董亚杰, 等. 控制沉淀法制备不同形貌的碳酸钙超细粉 [J]. 无机化学学报, 2001, 17(4): 518-522.
- [4] 向兰, 向英, 袁红霞, 等. 碳化法制备超细球形碳酸钙初探 [J]. 过程工程学报, 2002, 2(1): 50-54.
- [5] Lisiecki I, Pileni M P. Synthesis of Copper Metallic Clusters Using Reverse Micro reactors [J]. J. Am. Chem. Soc., 1993, 115: 3887-3892.

- [6] 方小龙, 杨传芳, 陈家镛. 用 CTAB/正己醇/水/盐反胶团体系制备纳米 ZrO_2 超细粉 [J]. 化工冶金, 1997, 18(1): 67–71.
- [7] Barnickel P, Warkaun A, Sager W, et al. Size Tailoring of Silver Colloids by Reduction in W/O Microemulsions [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1992, 148(1): 80–90.
- [8] Pileni M P, Lisiecki I, Motte L, et al. Sythesis “In Situ ” of NANOParticles in Reverse Micelles [J]. Progr. Colloid Polym. Sci., 1993, 93: 1–4.
- [9] Manoj K M, Jayakumar R, Rakshit S K. Physicochemical Studies on Reverse Micelles of Sodium bis (2-ethylhexyl) Sulfosuccinate at Low Water Content [J]. Langmuir, 1996, 12(17): 4068–4072.
- [10] Li M, Schnablegger H, Mann S. Coupled Synthesis and Self-assembly of Nanoparticles to Give Structures with Controlled Organization [J]. Nature, 1999, 402: 393–395.
- [11] Li M, Mann S. Emergence of Morphological Complexity in $BaSO_4$ Fibers Synthesized in AOT Microemulsions [J]. Langmuir, 2000, 16: 7088–7094.

Preparation of $CaCO_3$ Nanoparticles by W/O Microemulsion

ZHOU Hai-cheng^{1,2}, ZHUANG Jing¹

(1. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. Dept. Chem. & Eng., Shandong University of Technology, Zibo, Shandong 255000, China)

Abstract: $CaCO_3$ uniform nanoparticles with particle size of 10~30 nm were synthesized in quaternary W/O microemulsion solution containing Triton X-100, cyclohexane and *n*-pentanol. The reaction conditions were optimized on the basis of investigation of the influence of the ratio of water to surfactant, the concentration of reactants and the ageing time on the products. Transmission electron microscopy (TEM) was utilized to characterize the shape and size of the obtained nanoparticle products.

Key words: W/O microemulsion; $CaCO_3$; nanoparticle