

[文章编号] 1004-0609(2002)02-0358-05

纳米 CaCO_3 的生长和控制机理^①

林荣毅^{1, 2}, 张家芸¹, 张培新²

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

[摘要] 应用 SEM 分析测试技术, 研究了纳米 CaCO_3 的生长特征以及反应温度、添加剂及其加入量等因素对 CaCO_3 晶体形态和粒径的控制机理。结果表明: 纳米 CaCO_3 晶体的生长过程遵循 MLS 结晶生长模型, 随 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度的增加, CaCO_3 的结晶生长时间延长, 且由于碳化液粘度的增大而凝并长大; 反应温度的升高, 改变了 CaCO_3 的晶面生长速率, 使 CaCO_3 粒径增大, 而且纳米 CaCO_3 呈现出高面网密度的晶体形态; 添加剂的作用在于其电离产生的离子进入 CaCO_3 的晶格位置, 或选择性地吸附在 CaCO_3 的晶面上, 从而改变 CaCO_3 的表面能, 因此当添加剂足以包覆 CaCO_3 晶面的活性部位时, 增加添加剂量, 不能继续抑制 CaCO_3 的生长。

[关键词] 纳米 CaCO_3 ; 生长特征; 控制机理

[中图分类号] TQ 132.32; O 781

[文献标识码] A

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 碳化合成纳米 CaCO_3 是一个极其复杂的过程, 其中涉及气-液-固三相的质量传递、界面离子的吸附和化学反应、晶体的成核、生长与凝并等过程^[1]。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浮液碳化反应的物理化学环境, 决定着反应的过程特征和合成纳米 CaCO_3 的形态和粒径。由于观察和测定晶体中原子-分子层次的生长基元十分困难^[2], $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 碳化反应的物理化学因素, 如反应温度、添加剂及其加入量对纳米 CaCO_3 的形态和粒径的控制机理, 至今仍缺乏系统的研究。

本文作者应用 SEM 测试技术, 研究了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 碳化体系中, CaCO_3 的结晶生长特征, 探讨反应温度、添加剂及其加入量对纳米 CaCO_3 的形态和粒径的控制机理。

1 实验

1.1 纳米 CaCO_3 的合成

实验在恒温间歇反应器中进行。用低温浴槽 (KF-4 型, $\pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$) 维持恒温不变, 在充分消化、浓度为 0.5 mol/dm^3 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浮液中, 加入 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 使溶液中添加剂 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 含量为 160.2×10^{-6} 。在充分搅拌的条件下通入 CO_2 体积分数为 25% 的 N_2 和 CO_2 混合气体进行碳化反应。分别在 5, 10, 15, 20, 25, 30 min 时取样, 用 0.05 mol/

dm^3 的 EDTA 稀溶液洗去样品中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 用扫描电子显微镜 (S-670 型, 日本日立公司) 分析 CaCO_3 的形态及粒径^[3]。

1.2 纳米 CaCO_3 的形态控制

将 CaO (AR 级) 加入 $95\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 的蒸馏水中进行消化, 经 EDTA-2Na (AR 级) 定量分析配制成 0.5 mol/dm^3 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浮液。在充分搅拌条件下将 N_2 和 CO_2 混合气通入恒温间歇反应器进行碳化反应。在不同 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 浓度 (碳化温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$) 条件下, 反应至 5, 10, 20, 30 min 时刻分别取样, 用 0.05 mol/dm^3 的 EDTA 稀溶液除去样品中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒, 通过 SEM 分析合成的 CaCO_3 粒径。分别改变碳化温度 (以 Na_2SiO_3 为添加剂、 $w(\text{Na}_2\text{SiO}_3): w(\text{CaO}) = 1: 1\ 000$)、添加剂 (碳化温度 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $w(\text{additive}): w(\text{CaO}) = 2: 1\ 000$) 等控制条件, 在反应终点时取样进行 SEM 分析。反应的控制条件如表 1 所示。

2 结果与讨论

2.1 纳米 CaCO_3 的生长特征

$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 含量为 160.2×10^{-6} , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度为 0.5 mol/dm^3 的悬浮液中, CaCO_3 的特征粒径 R 随

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目 (59864001); 广西省自然科学基金匹配资助项目 (桂科配 9912006)

[收稿日期] 2001-04-16; [修订日期] 2001-06-30

[作者简介] 林荣毅 (1965-), 男, 讲师, 博士研究生。

表 1 纳米 CaCO₃ 合成过程的控制条件

Table 1 Controlling conditions in synthesizing nanometer CaCO₃

Temperature/ °C	$w(\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}) / 10^{-6}$	Additive species
10	0	Na ₂ SiO ₃
25	380.4	Na ₅ P ₃ O ₁₀
40	760.9	MgSO ₄
—	1 522.0	—

时间 t 的演化过程如图 1 所示。结果表明, 在 $t < 20 \text{ min}$ 时, CaCO_3 特征粒径 $R(t) = 21.282t^{0.494}$, $t > 20 \text{ min}$ 时, $R(t) = 47.478 \times 1.036^t$ (其中, R 的单位为 nm , t 的单位为 min)。因此, CaCO_3 遵循 MLS 结晶生长模型: 即在结晶前期, CaCO_3 结晶是根据 Zener-Ham 长程扩散生长模型^[4] $R = \lambda_z(Dt)^n$ (理论值 $n = 0.5$); 而在结晶末期, CaCO_3 产生凝聚而迅速长大。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 碳化液中, 同时存在着 CaCO_3 的成核、生长和凝并长大过程。由于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的碳化主要是由界面反应控制^[5], 因此, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度越大, 到达反应终点的时间 t 越长, CaCO_3 粒径 R 随着 t 的延长而增大。

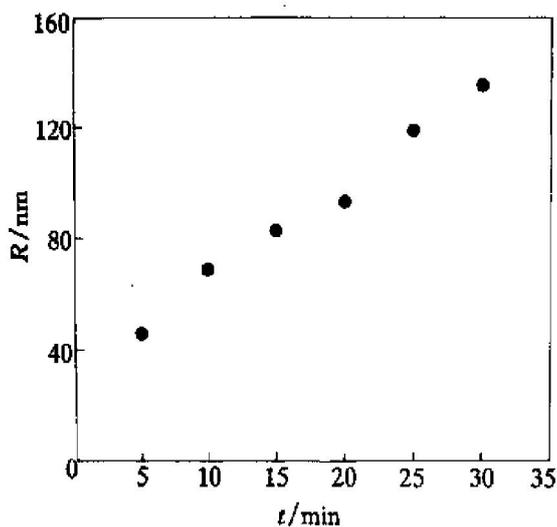


图 1 CaCO₃ 的晶体粒径 R 随时间 t 的演化

Fig. 1 Evolution of CaCO₃ particle size R with reaction time t

根据 Zener-Ham 模型, CaCO_3 晶体生长速率:

$$G = \frac{dr}{dt} = \frac{(C_0 - C_a)^{1/2}}{\sqrt{2}(C_\beta - C_a)^{1/2}} \cdot \left(\frac{D}{t}\right)^{1/2} \quad (1)$$

从式(1)可以看出, G 与碳化液的相对过饱和度 $\Omega = (C_0 - C_a)/(C_\beta - C_a)$ 、扩散系数 D 、结晶反应时间 t 有关。碳化反应中, 恒速阶段是主要过程^[6], $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度与 CaCO_3 的过饱和度无关。随着 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度的增大, 提高了碳化液的粘度 η , 扩

散系数 $D = k_B T / 6\pi\eta$ 随着粘度的提高而降低, CaCO_3 结晶的生长速率 G 也随着减小。但是, 在高浓度的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 碳化液中, 结晶末期纳米 CaCO_3 晶体极易凝聚而迅速生长。Kotaki 等^[7] 的研究表明, 随着 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度增大, CaCO_3 的晶体经历生长速率 G 降低、随后增大的过程。因此, 合成纳米 CaCO_3 的过程中, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的浓度选取必须避免反应时间 t 延续至 CaCO_3 的凝并生长阶段。

2.2 添加剂含量对 CaCO₃ 形态的控制作用

碳化反应时间 t 分别为 5, 10, 20, 30 min 时, 合成的 CaCO_3 粒径随 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 含量的变化过程如图 2 所示。从图 2 可以看出, 在 $t = 5 \text{ min}$ 时, R 随 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 含量的变化并不明显。结晶动力学研究表明, 这时 CaCO_3 在大量成核。但是在 $t = 10, 20, 30 \text{ min}$ 时, 随着 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 含量的增大, CaCO_3 结晶的粒径 R 表现出相同的变化趋势, 即在 $w(\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}) = 0 \sim 380.4 \times 10^{-6}$ 时, CaCO_3 晶体粒径 R 随着添加剂含量的增加而迅速减小; 当 $w(\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}) = (760.9 \sim 1522) \times 10^{-6}$ 时, 增加 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 含量, 虽然仍可抑制 CaCO_3 粒径的生长, 但这种作用已不十分明显。因此, CaCO_3 晶体粒径并不是随着添加剂含量的增加线性地减小。

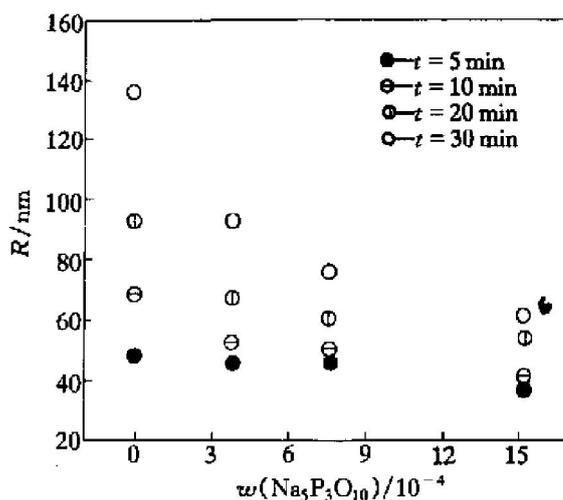


图 2 不同碳化反应时间 CaCO₃ 的晶体粒径 R 与添加剂 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 含量的关系

Fig. 2 Relation between CaCO₃ particle size R and additive $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ content in different reaction time

Giannimaras^[8] 利用红外光谱测定了正磷酸盐离子对 CaCO_3 结晶生长的抑制作用, 结果发现, 在 CaCO_3 晶面上存在 PO_4^{3-} 四面体络阴离子。由于 PO_4^{3-} 吸附在 CaCO_3 表面正离子的晶格位, 从而使

CaCO₃ 晶体生长的活性部位减小, 抑制 CaCO₃ 各个晶面的生长速度。因此, 添加剂的作用, 在于改变了 CaCO₃ 各晶面的线生长速率比, CaCO₃ 的形态从而发生变化。但是, 添加剂的加入量存在一个阈值, 当添加剂电离产生的络阴离子足以占据 CaCO₃ 晶面上的活性部位时, 继续增加添加剂浓度, 无助于进一步控制 CaCO₃ 生长, 反而容易造成 CaCO₃ 纳米晶的团聚。

2.3 添加剂种类对 CaCO₃ 形态的控制作用

图3所示为以 Na₂SiO₃, Na₅P₃O₁₀ 和 MgSO₄ 为添加剂时 Ca(OH)₂ 碳化合成的 CaCO₃ 的 SEM 形貌。当以 Na₂SiO₃ 为添加剂时(图3(a)), 合成的是粒径 53 nm 的类似球形的 CaCO₃; 当添加剂为 Na₅P₃O₁₀ 时, 合成的 CaCO₃ 呈链状形态, 粒径 63 nm、长径比为 15~20(图3(b)); 而当添加剂为 MgSO₄ 时, 合成的是存在一定的粒度分布, 特征粒径 83 nm 的纺锤形 CaCO₃(图3(c))。

添加剂对 CaCO₃ 形态的影响有 3 种方式^[8]:

1) 如 MgSO₄, 电解生成的 Mg²⁺ 离子直接进入 CaCO₃ 的晶格中; 2) 选择性吸附在一定的晶面上(如 Na₅P₃O₁₀); 3) 由于添加剂电解产生的络阴离子与晶体表面晶格位的 Ca²⁺ 配位自由能不同, 改变 CaCO₃ 晶面的表面能(如 Na₂SiO₃)。根据仲维卓^[2]的晶体负离子配位多面体生长模型, CaCO₃ 的生长过程中, 络阴离子 [CO₃]²⁻ 配位多面体与正离子 Ca²⁺ 相联结, 构成 CaCO₃ 晶体的基本结构单元。CaCO₃ 晶体中各个面族的显露导致 CaCO₃ 结晶形态的变化, 与晶体中负离子配位多面体 [CO₃]²⁻ 的结

晶方位密切相关。[CO₃]²⁻ 配位多面体顶角指向的晶面生长速率快, 容易消失; [CO₃]²⁻ 多面体面所对向的晶面生长速率慢, 顽强显露; [CO₃]²⁻ 配位多面体棱所对向的晶面生长速率居于两者之间。CaCO₃ 晶体各个面族的相对生长速率决定了晶体的形貌特征。

2.4 反应温度对 CaCO₃ 形态的控制作用

图4所示为碳化体系中加入 Na₂SiO₃ 作添加剂, 反应温度分别为 10, 25, 40 °C 时合成的 CaCO₃ 的 SEM 形貌。

实验表明: 在 10 °C 时, 碳化反应合成的是粒径 46 nm 近似于球形的 CaCO₃(图4(a)); 在 25 °C 时, 合成的是粒径为 58 nm 的短柱形 CaCO₃(图4(b)); 而在 40 °C 时, 合成的 CaCO₃ 为形貌不规则的菱面片状, 其中还含有少量纺锤形 CaCO₃, 晶体粒径为 118~406 nm。随着反应温度的升高, CaCO₃ 晶体形态由低面网密度的球形、短圆柱形向高面网密度的纺锤形、菱面片状转化。

CaCO₃ 晶体的生长包括界面反应和扩散过程。当稳定晶核形成后, CaCO₃ 结晶生长速率为^[10]

$$G = f \lambda \nu_0 \frac{V_s \Delta G_V}{kT} \cdot \exp\left(\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \quad (2)$$

式中 f 为附加因子, 指核界面能够吸附分子的位置的分数; λ 为原子间距; ν_0 为跃迁频率; ΔG_a 为激活能; ΔG_V 为单位体积的自由能变化, ΔG_V 与反应温度密切相关。在 CaCO₃ 晶体的生长过程中, 温度的变化改变了各个面族的生长激活能, 各个晶体面族的生长速率相应发生变化, 因此, 合成的 CaCO₃ 晶体形态和粒径也随着变化。

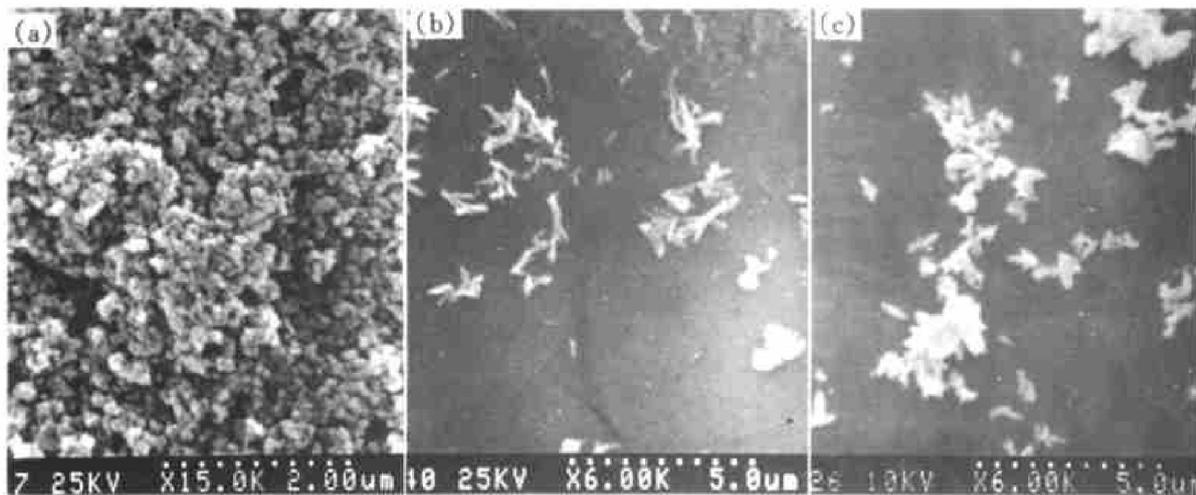


图3 不同添加剂合成的纳米 CaCO₃ 的 SEM 形貌

Fig. 3 SEM images of nanometer CaCO₃ synthesized with different additives

(a) —Na₂SiO₃; (b) —Na₅P₃O₁₀; (c) —MgSO₄

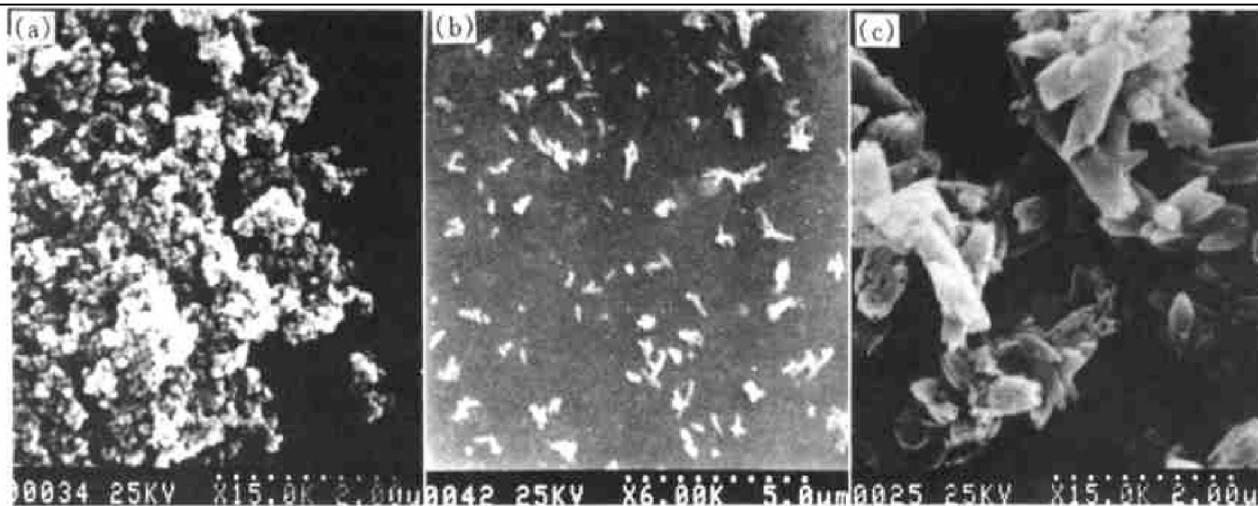


图 4 不同反应温度时合成的 CaCO_3 SEM 形貌

Fig. 4 SEM images of CaCO_3 synthesized at different temperatures

(a) $-10\text{ }^\circ\text{C}$; (b) $-25\text{ }^\circ\text{C}$; (c) $-40\text{ }^\circ\text{C}$

3 结论

纳米 CaCO_3 晶体的生长过程遵循 MLS 结晶生长模型。随着 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度的增加, CaCO_3 结晶的生长过程延长; 而且 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 碳化液粘度随着提高, CaCO_3 纳米晶容易凝并生长, 不利于纳米 CaCO_3 的形成。反应温度的提高, 改变了 CaCO_3 各个晶面的生长速率, 纳米 CaCO_3 的形态由低面网密度的球形、圆柱形变为高面网密度的纺锤形、菱面片状结晶, 粒径也相应增大。添加剂的作用在于添加剂电解产生的离子进入 CaCO_3 的晶格位, 或选择性地吸附在 CaCO_3 的晶面上, 改变 CaCO_3 晶面的表面能。因此, 随着碳化液中添加剂加入量的增大, CaCO_3 的粒径由于生长受到抑制而迅速减小。但当添加剂足以包覆 CaCO_3 晶面的活性部位时, 继续增加添加剂量对纳米 CaCO_3 的粒径和形态的影响并不明显。

[REFERENCES]

[1] Kato A, Jonosono K, Nagashima S. Gypsum & Lime, (in Japanese), 1993(245): 324- 338.
 [2] 仲维卓, 华素坤, 唐鼎元, 等. 晶体生长基元与晶体结晶习性 [J]. 结构化学, 1999, 14(5- 6): 463- 468.
 ZHONG Weizhuo, HUA Sukun, TANG Dingyuan, et al. Elements of crystal growth and characteristics of crystallization [J]. Chinese Journal Structure Chemistry, 1999, 14(5- 6): 463- 468.
 [3] 林荣毅, 张家芸, 张培新. 纳米 CaCO_3 合成条件的正

交实验 [J]. 过程工程学报, 2001, 22(3): 292- 297.

LIN Rongyi, ZHANG Jiayun, ZHANG Peixin. Orthogonal experiment on synthesizing conditions for nanometer CaCO_3 [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2001, 22(3): 292- 297.

[4] 冯端. 凝聚态物理丛书·金属物理学 (II) 相变 [M]. 北京: 科学出版社, 1998. 155.

FENG Duan. Condensed Matter Physics: Metal Physics II. Phase Transformation [M]. Beijing: Science Press, 1998. 155.

[5] 林荣毅, 张培新, 张家芸. 合成超微细 CaCO_3 的非稳态碳化反应过程 (II) —碳化速率与传质模型 [J]. 化工冶金, 2000, 21(3): 231- 235.

LIN Rongyi, ZHANG Peixin, ZHANG Jiayun. Unsteady state carbonation process in synthesizing CaCO_3 ultrafine particles (II) —Carbonation rate and transport model [J]. Engineering Chemistry & Metallurgy, 2000, 21(3): 231- 235.

[6] 林荣毅, 张培新, 张家芸. 合成超细 CaCO_3 的非稳态碳化反应特征和颗粒形态 [J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(3): 444- 447.

LIN Rongyi, ZHANG Peixin, ZHANG Jiayun. Unsteady state carbonation process and particle shape in synthesizing CaCO_3 ultrafine particles [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(3): 444- 447.

[7] Kotaki Y, Tsuge H. Reactive crystallization of calcium carbonate by gas-liquid and liquid-liquid reactions [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1990, 68(6): 435- 442.

[8] Efthimios K. Giannimaras. The crystallization of calcite in the presence of orthophosphate [J]. Journal of colloid interface Science, 1995, 116(2): 423- 430.

[9] 张克丛, 张乐惠. 凝聚态物理丛书·晶体生长科学与

- 技术(上册) [M]. 北京: 科学出版社, 1997. 223.
- ZHANG Ke-cong, ZHANG Le-hui. Condensed Matter Physics: Science and Technology of Crystal Growth [M]. Beijing: Science Press, 1997. 223.
- [10] 曹茂盛. 超微细颗粒制备科学与技术 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1996. 139.
- CAO Mao-sheng. The Science and Techniques of Ultra-fine Particle Processing [M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 1996. 139.

Growth characteristics and controlling mechanism of nanometer CaCO_3

LIN Rong-yi^{1, 2}, ZHANG Jiayun¹, ZHANG Peixin²

(1. Department of Physical Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

[Abstract] The growth characteristics of nanometer CaCO_3 , the controlling mechanism of temperature, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ concentration, additive species and adding amount acting on nanometer CaCO_3 morphology and particle size were investigated by means of SEM. The results show that the growth of nanometer CaCO_3 particles obeys MLS crystal growth model. With the increasing of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ concentration, the CaCO_3 crystal growth periods were found to be extended, and the aggregation growth of the nanometer CaCO_3 particles due to the viscosity increase of the carbonation suspension was observed. The rise in reaction temperature may increase the CaCO_3 crystal growth rate causing larger grain radii, also the CaCO_3 crystal can reveal a morphology with higher lattice networking density. The ions produced due to the electroionization of the additive species can occupy the CaCO_3 lattice sites, or be absorbed on CaCO_3 crystal faces, therefore changing the CaCO_3 crystal surface energy. Hence, when the additive amount is large enough to cover active sites on crystal faces, the increasing of additive concentration can not further inhibit crystal growth.

[Key words] nanometer CaCO_3 ; growth characteristics; controlling mechanism

(编辑 袁赛前)