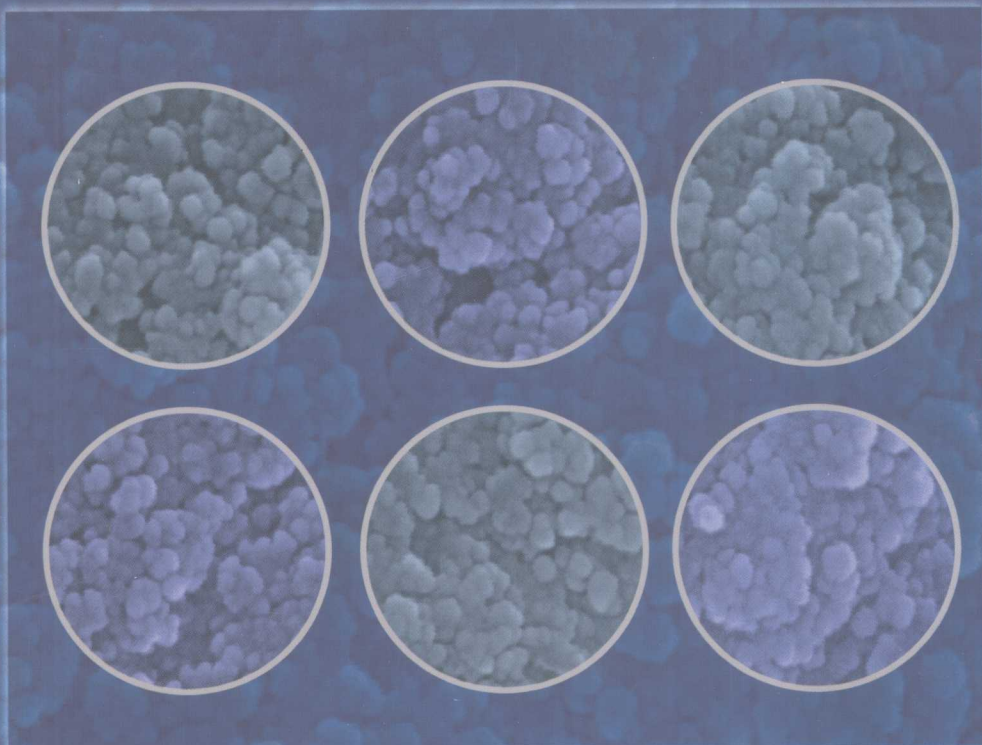


王成毓 著



# 功能性纳米碳酸钙的 仿生合成技术



科学出版社  
www.sciencep.com

# 功能性纳米碳酸钙的 仿生合成技术

王成毓 著

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

纳米碳酸钙是一种新型材料,有着广泛的应用,而纳米碳酸钙的仿生合成是近几年国际上的研究前沿和热点,是一种先进的材料合成技术。本书在总结近年来有关纳米碳酸钙仿生合成最新研究成果的基础上,从反应机理、制备方法、产品表征、性能测试等方面对功能性纳米碳酸钙的仿生合成进行了全面系统的介绍和分析,其中重点论述了适应生产需求的具有不同性能的纳米碳酸钙的仿生合成技术。

本书可供高等院校材料学、材料物理与化学等专业的研究生使用,对从事材料合成和研究的科技工作者也具有一定的应用和参考价值。

### 图书在版编目(CIP)数据

功能性纳米碳酸钙的仿生合成技术/王成毓著. —北京:科学出版社, 2009

ISBN 978-7-03-025103-9

I. 功… II. 王… III. 纳米技术-应用-碳酸钙-生产工艺 IV. TQ132.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 130343 号

责任编辑:沈晓晶 周巧龙/责任校对:陈丽珠

责任印制:钱玉芬/封面设计:王浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

骏杰印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2009年8月第一版 开本: B5(720×1000)

2009年8月第一次印刷 印张: 10 1/4

印数: 1—1 500 字数: 204 000

定价: 38.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

## 前 言

随着科学技术的迅猛发展,信息、生命科学、能源和材料构成当代科技四大支柱。纳米技术和纳米材料异军突起,成为当今新材料研究领域最富活力的新兴学科,对未来经济和社会的发展有着十分重要的影响。目前,纳米技术的研究领域正在不断地扩大,已经从对纳米晶体、纳米非晶体、纳米颗粒材料的研究扩展到了对纳米复合材料的研究,使材料研究正逐步从经验和摸索阶段转向按预定性能设计新材料的方向发展。将不同结构和不同类型的材料通过一定的方法和工艺制成复合材料,使它保留原有组分的优点,克服缺点,并显示出一些新的性能,这种“复合技术”的出现和发展是材料设计方面的一个突破。

近几年无机材料的仿生合成已成为材料化学的研究前沿和热点,模拟生物矿化合成有机-无机复合材料得到了越来越多的关注。经研究发现,生物矿物如牙齿、骨骼、贝壳、甲壳等都是由富含碳酸钙的无机矿物有序地嵌在有机基质上形成的,它们的大小规整,结构、形态及结晶取向一致等特点使其具有优良的性能,因此模仿生物体内这些材料的矿化过程,制备具有特殊形貌及功能的材料具有重要的意义和广阔的应用前景。

在国家自然科学基金重点项目(项目编号:30630052)和高等学校学科创新引智计划项目(项目编号:B08016)的支持下,本书所涉及的研究模拟生物矿化过程,以有机质控制碳酸钙的成核和生长,原位制备具有独特显微结构特点的功能性纳米碳酸钙,并使碳酸钙具有优异的物理和化学性能。提出了在仿生合成碳酸钙的过程中,有机基质不仅能控制晶体的晶型和形貌,同时能对碳酸钙的表面进行原位修饰,在碳酸钙的合成和表面修饰中引入新的思路,具有一定的工业应用前景,同时对仿生矿化的实际应用具有指导意义。

本书从纳米功能材料的仿生矿化的角度出发,进一步拓宽了仿生合成的思路和应用,期望能够对从事这一相关研究领域的同仁们有所参考和帮助,对新型纳米功能材料的研究和发展有所裨益。

本书的研究工作和编写工作得到了吉林大学王子忱教授的指导和支持,得到东北林业大学李坚教授的关心和帮助,在此特别表示感谢!

由于作者水平有限,不妥之处在所难免,敬请读者批评指正。

作 者

2009年7月

# 目 录

## 前言

<b>第 0 章 绪论</b> .....	1
0.1 概述 .....	1
0.2 纳米材料的定义和特性 .....	5
0.2.1 纳米材料的定义 .....	5
0.2.2 纳米材料的特性 .....	5
0.3 纳米碳酸钙的性质以及制备方法 .....	6
0.3.1 纳米碳酸钙的性质 .....	6
0.3.2 纳米碳酸钙的制备方法 .....	6
0.4 碳酸钙表面修饰.....	10
0.4.1 碳酸钙表面修饰的分类.....	10
0.4.2 碳酸钙表面修饰的方法.....	13
0.5 碳酸钙的仿生合成.....	14
0.5.1 生物矿化.....	14
0.5.2 仿生合成.....	22
0.5.3 功能性纳米碳酸钙的仿生合成.....	32
0.6 表征方式及测试手段.....	37
<b>第 1 章 以磷酸酯为有机质原位合成疏水性纳米碳酸钙</b> .....	40
1.1 引言.....	40
1.2 碳化法原位合成碳酸钙.....	41
1.2.1 实验.....	41
1.2.2 结果与讨论.....	42
1.2.3 结论.....	47
1.3 复分解法原位合成碳酸钙.....	48
1.3.1 实验.....	48
1.3.2 结果与讨论.....	48
1.3.3 结论.....	52
1.4 本章小结.....	52
<b>第 2 章 以油酸为有机质原位合成疏水性纳米碳酸钙</b> .....	53
2.1 引言.....	53

2.2	碳化法原位合成碳酸钙	54
2.2.1	实验	54
2.2.2	结果与讨论	54
2.2.3	结论	58
2.3	复分解法原位合成碳酸钙	58
2.3.1	实验	58
2.3.2	结果与讨论	59
2.3.3	结论	63
2.4	尿素水解法原位合成碳酸钙	64
2.4.1	实验	64
2.4.2	结果与讨论	64
2.4.3	结论	68
2.5	本章小结	68
<b>第3章</b>	<b>以硬脂酸钠为有机质原位合成疏水性纳米碳酸钙</b>	<b>70</b>
3.1	引言	70
3.2	碳化法原位合成碳酸钙	71
3.2.1	实验	71
3.2.2	结果与讨论	72
3.2.3	结论	76
3.3	复分解法原位合成碳酸钙	77
3.3.1	实验	77
3.3.2	结果与讨论	77
3.3.3	结论	80
3.4	本章小结	80
<b>第4章</b>	<b>以月桂酸为有机质原位合成疏水性纳米碳酸钙</b>	<b>82</b>
4.1	引言	82
4.2	碳化法原位合成碳酸钙	84
4.2.1	实验	84
4.2.2	结果与讨论	84
4.2.3	结论	90
4.3	复分解法原位合成碳酸钙	91
4.3.1	实验	91
4.3.2	结果与讨论	92
4.3.3	结论	97
4.4	本章小结	98

---

<b>第 5 章 以甜菜碱为有机质原位合成自分散性纳米碳酸钙</b> .....	99
5.1 引言 .....	99
5.2 实验 .....	100
5.3 结果与讨论 .....	101
5.4 本章小结 .....	107
<b>第 6 章 以全氟烷基甜菜碱为有机质原位合成双疏性纳米碳酸钙</b> .....	108
6.1 引言 .....	108
6.2 碳化法原位合成碳酸钙 .....	109
6.2.1 实验 .....	109
6.2.2 结果与讨论 .....	110
6.2.3 结论 .....	118
6.3 复分解法原位合成碳酸钙 .....	118
6.3.1 实验 .....	118
6.3.2 结果与讨论 .....	119
6.3.3 结论 .....	124
6.4 本章小结 .....	124
<b>第 7 章 原位合成超疏水性纳米碳酸钙</b> .....	126
7.1 引言 .....	126
7.2 实验 .....	129
7.3 结果与讨论 .....	130
7.4 本章小结 .....	135
<b>第 8 章 以聚丙烯酰胺为有机质原位合成碳酸钙</b> .....	136
8.1 引言 .....	136
8.2 实验 .....	137
8.3 结果与讨论 .....	138
8.4 本章小结 .....	144
<b>第 9 章 总结</b> .....	145
<b>参考文献</b> .....	149

# 第 0 章 绪 论

## 0.1 概 述

纳米技术和纳米材料异军突起，是当今新材料研究领域最富活力的新兴学科。它涉及凝聚态物理、化学、材料、生物等许多领域的知识，该学科的诞生和发展开辟了人们认识自然、改造自然的新途径，势必对凝聚态物理学和材料学产生深远的影响。

纳米科技是研究由尺寸为 0.1~100 nm 的物质组成的体系的运动规律和相互作用以及可能的实际应用中的技术问题的科学技术。当小粒子尺寸进入纳米级时，其本身具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应，因而展现出许多特有的性质，如比表面积大、化学反应性能提高、熔点降低、力学性能变化、磁性变化和光学性质变化。因此，纳米材料在催化、滤光、光吸收、医药、磁介质及新材料等方面有广阔的应用前景，同时也将推动基础研究的发展。

早在 1861 年随着胶体化学的建立，科学家就开始对直径为 1~100 nm 的粒子体系进行了研究，但受到了实验水平和条件的限制。1959 年美国著名物理学家，诺贝尔奖获得者 R. P. Feynman 曾预言：“如果人们在更小尺度上制备并控制材料的性质，那么将会打开一个崭新的世界。”这一预言被科学界视为纳米材料萌芽的标志。到 20 世纪 60 年代随着电子显微镜性能的不不断提高，人们对纳米粒子的研究也在不断地发展和深入。1984 年在柏林召开的国际超细粒子和等离子簇会议使纳米粒子技术研究成为世界性的热点之一。1990 年 7 月在美国巴尔的摩召开的第一届国际纳米科技会议 (NST)，会议标志着纳米科技的正式诞生。十年以后，当人类刚刚进入 21 世纪，一个研究纳米材料和技术的热潮已在全世界范围内迅速兴起，成为各国展开角逐的新战场和意欲抢占的科技制高点。

纳米技术的研究领域正在不断地扩大，纳米复合材料的研究得到越来越多的重视，材料研究正逐步从经验和摸索的办法转向按预定性能设计新材料的方向发展。材料工作者力图将不同结构和不同类型的材料通过一定的方法和工艺制成复合材料，使它在保留原有组分优点的基础上克服缺点，并显示出一些新的性能。

生物矿化是指在生物体内形成矿物质的过程。它通过有机大分子和无机物离



子在界面处的相互作用,从分子水平控制无机矿物相的析出,从而使生物矿物具有特殊的多级结构和组装方式。模仿生物矿化中无机物在有机物调制下形成过程的无机材料合成,称为仿生合成。近几年无机材料的仿生合成已成为材料化学的研究前沿和热点,在此基础上已形成一门新的分支学科——仿生材料化学。模拟生物矿化合成有机-无机复合材料吸引了越来越多的关注。生物矿物如牙齿、骨骼、贝壳、甲壳等都是由富含碳酸钙的无机矿物有序地嵌在有机基质上形成的,它们具有优良的性能,因此,模仿生物体内这些材料的矿化过程制备具有特殊形貌及功能的材料为广大科研人员提供了一个很好的思路。

碳酸钙是一种重要的无机填料,它的使用已有一百余年的历史,由于具有价格低廉、无毒、无刺激性、无味、色泽好、白度高等优点,因此已广泛用于橡胶、造纸、涂料、油漆、油墨、印刷、电缆、食品、医药、化妆品、牙膏、饲料、润滑油等各个行业和部门。近年来,随着纳米材料研究的不断深入,纳米碳酸钙的研究已成为碳酸钙行业的研究热点,而且纳米碳酸钙已逐渐成为一种重要的功能性填料。但是,与普通碳酸钙相比,纳米碳酸钙直接应用于有机基质时存在着明显的问题:一是颗粒表面能高,处于热力学非稳定状态,极易聚集成团,从而影响了纳米碳酸钙的实际应用效果;二是碳酸钙表面亲水疏油,在有机基质中难于均匀分散,与高聚物之间没有结合力,易造成界面缺陷及高聚物的某些性能降低,特别是过量填充可使高聚物性能急剧下降,以致制品无法使用。为此,必须对纳米碳酸钙进行表面改性,通过对碳酸钙进行活化改性,降低碳酸钙颗粒间的附聚力,改进它在基体中的分散性和分散稳定性,降低两相界面张力,增强聚合物-填料间的黏结力,从而改善复合材料的力学性能,使其在高填充量下也具有较好的流动性,进而拓宽了碳酸钙的应用领域。仿生合成就是将生物矿化的机理引入无机材料合成,以有机物的组装体为模板,控制无机物的形成,制备具有独特显微结构特点的无机材料,使材料具有优异的物理和化学性能。仿生合成成为制备实用新型的无机材料提供了一种新的化学方法,巧妙选择合适的有机质和溶剂,使其组装后作为无机物沉积的模板,是仿生合成的关键。本书所介绍的研究将制备纳米材料的技术与原位表面修饰相结合,制备或采用一系列有机质,仿生矿化原位合成功能性纳米碳酸钙。在反应过程中,有机质不仅改变碳酸钙的表面性质,并且对碳酸钙成核生长起到控制作用,这一技术具有很好的工业应用前景。

以自制磷酸酯为有机质,分别采用碳化法和复分解法仿生矿化原位合成疏水性纳米碳酸钙。在碳化法中把氢氧化钙浆液加入到有机质体系中,机械搅拌后通入二氧化碳和氮气的混合气体,得到纺锤状活性纳米碳酸钙。磷酸酯与氢氧化钙反应生成磷酸酯钙,碳化后磷酸酯钙处于碳酸钙的表面,从而改变了碳酸钙的表面性质。红外光谱(IR)和热重分析(TGA)结果证明产品中存在

有机质。复分解法中在氮气的保护下同时把氯化钙和碳酸钠加入到有机质的体系中，反应结束后得到形状规则的椭球形活性纳米碳酸钙。从 X 射线衍射测试结果可以看出用这种方法得到的碳酸钙中包含方解石与文石两种晶型，有机质的加入没有改变晶型，但是在混晶当中，文石的比例大大降低，说明有机质抑制了文石的生长，进一步证明有机质在碳酸钙的成核和生长过程中起到了控制作用，同时改变了碳酸钙的表面性质，有机质与碳酸钙发生化学反应生成磷酸酯钙，在碳酸钙的表面形成一层致密的有机层，使碳酸钙的表面性质由亲水性变成疏水性。

以油酸为有机质，分别采用碳化法、复分解法和尿素水解法仿生矿化原位合成疏水性纳米碳酸钙。在碳化法中得到椭圆形活性碳酸钙，合成过程中油酸对产品起颗粒尺寸控制和表面改性的双重作用。与水的相对接触角的测试结果显示产物具有较强的疏水性。在有机质体系中制得的碳酸钙在有机溶剂中的沉降时间增长，分散性大大增强，证明改性后的碳酸钙的实际应用效果很好。油酸与碳酸钙的质量比对产品的疏水性有很大的影响，随着质量比的增加，产品的活化度增大。复分解法在甲醇体系中进行，得到花状活性碳酸钙，产品为球霰石型，表明有机质影响碳酸钙的成核和生长，控制产品的晶型，同时改变了碳酸钙的表面性质。由于碳酸钙表面碳-碳双键的存在，不仅产品本身可以在一定条件下发生聚合，而且可以与有机物单体发生共聚，这一性质大大拓宽了碳酸钙的应用范围。在尿素水解法中，控制反应条件，得到了棒状的文石型碳酸钙产品。加入油酸有机质，得到椭圆形的球霰石型疏水性纳米碳酸钙，产品大小均匀，形状规则，表现出很好的疏水性质，在同一个反应体系中可以分别制备出文石和球霰石两种碳酸钙中较不稳定的晶态结构，这具有广泛的工业应用价值。

以硬脂酸钠为有机质，分别采用碳化法和复分解法仿生矿化原位合成疏水性纳米碳酸钙。在碳化法中，硬脂酸和氢氧化钠反应得到硬脂酸钠，在制得的硬脂酸钠参与下得到纺锤形活性碳酸钙。反应温度对产品有很大的影响，较高的反应温度有利于提高产品的活化度，但不利于控制产品的粒径。有机质的浓度对产品的活化度有很大的影响，随着硬脂酸钠与碳酸钙的质量比的增大，得到的碳酸钙产品的活化度也增大。复分解法在甲醇体系中进行，以硬脂酸钠为有机质，得到片状活性碳酸钙。产品为文石型，表明有机质影响碳酸钙的成核和生长，控制产品的晶型，同时改变了碳酸钙的表面性质。

以月桂酸为有机质，分别采用碳化法和复分解法仿生矿化原位合成疏水性纳米碳酸钙。在碳化法中得到椭圆形碳酸钙微粒，有机质碳酸钙的表面形成一层致密的有机层，产品呈现很好的疏水性质。有机质的浓度对产品的疏水性有很大的影响，随着有机质与碳酸钙的质量比增加，产品的活化度增大。反应温度对产品

的活化度和疏水性有很大影响,随着温度上升,产品的活化度和疏水性增强。复分解法得到棒状和少量不规则的椭圆状产品,制得的纳米碳酸钙主要为文石晶型,含有少量的方解石晶型。本实验采用月桂酸成功地对碳酸钙进行表面改性,使其由亲水性变为疏水性。随着添加剂月桂酸用量的增加,产品的活化度逐渐升高,在月桂酸用量一定的情况下,温度的变化对活化度影响不大。这一技术具有广泛的工业应用价值。

普通的碳酸钙是亲水性的,但碳酸钙在水中的溶解度很低,以沉淀形式存在于水中,而在实际应用中,往往需要碳酸钙能均匀地分散在水中。所以,我们选取十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12)作为有机质,采用碳化法仿生矿化原位合成了自分散性纳米碳酸钙,最终得到立方状碳酸钙产品。BS-12在反应中控制了产品的形貌和粒径,同时对产品进行原位表面修饰,改变了碳酸钙的表面性质,降低了产品的 $\zeta$ 电位,从而降低了表面能。碳酸钙粉体可以在不搅拌、不振动的条件下自动扩散到水中,并且能够稳定、均匀地分散在水中很长时间。IR和TGA测试结果表明产品中存在有机质。由于甜菜碱具有发泡性,可以加速反应进程,缩短了反应时间,从而可以降低能耗,减少成本。

碳酸钙的亲水疏油性质限制了其应用的范围,利用含氟表面活性剂全氟烷基甜菜碱来改性纳米碳酸钙,由于氟是所有元素中电负性最高的,且原子的极化率又是最低的,氟原子与碳原子形成的单键的键能较高,而且键长较短,因此氟原子和碳原子能够形成非常牢固的共价键,具有良好的热稳定性和化学稳定性。碳氟链不但疏水而且疏油,因此全氟表面活性剂在固体表面上的单分子层不能被烷烃液体所润湿,不但能大大降低水的表面张力,而且也能降低碳氢化合物液体(或其他有机溶剂)的表面张力。因此,全氟烷基甜菜碱能使碳酸钙由亲水性变为疏水性,且增强其疏油性,获得双疏性纳米碳酸钙。采用碳化法和复分解法均可得到双疏性纳米碳酸钙产品。

以油酸为有机质,采用复分解法仿生矿化原位合成疏水性纳米碳酸钙,然后用十七氟癸基三甲氧基硅烷(FAS-17)的乙醇溶液将上一步骤中合成的疏水性纳米碳酸钙湿法表面修饰为超疏水性纳米碳酸钙。复分解法原位合成在甲醇体系中进行,得到花状活性碳酸钙。产品为球霰石型,表明有机质影响碳酸钙的成核和生长,控制产品的晶型,同时改变了碳酸钙的表面性质。湿法表面修饰过程中,在FAS-17的乙醇液体体系中滴入微量水,利用FAS-17水解得到的羟基与碳酸钙表面的羟基进行脱水缩合,形成稳定化合物以形成超疏水界面,为超疏水纳米粉体材料进一步研究奠定研究基础。

以聚丙烯酰胺(PAM)为有机质,仿生矿化原位合成了纳米碳酸钙,得到方解石和球霰石的混合晶型。有机质的浓度和反应温度对产品的晶型和晶粒度都有很大的影响。结果证明PAM能有效地控制碳酸钙的成核和生长,对产品的晶

型、晶粒度和形貌都能起到很好的控制作用，抑制了晶体从不稳定状态向稳定状态转化，是一种很好的有机基质，可广泛应用于仿生矿化的研究中。

## 0.2 纳米材料的定义和特性

### 0.2.1 纳米材料的定义

纳米是一个长度单位， $1 \text{ 纳米 (nm)} = 10^{-3} \text{ 微米 } (\mu\text{m}) = 10^{-6} \text{ 毫米 (mm)} = 10^{-9} \text{ 米 (m)} = 10 \text{ 埃 } (\text{Å})$ 。纳米材料广义的定义是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度或以它们作为基本单元构成的材料，纳米材料的基本单元可分为三类：零维、一维和二维。①零维纳米材料。该材料在空间三个维度上均为纳米尺度，即纳米颗粒、原子团簇等。②一维纳米材料。该材料在空间两个维度上均为纳米尺度，即纳米丝、纳米棒、纳米管等，或统称为纳米纤维。③二维纳米材料。该材料只在空间一个维度上为纳米尺度，即超薄膜、多层膜、超晶格等。由于这些单元具有量子性质，因此对零维、一维和二维基本单元又分别称为量子点、量子线和量子阱。其中纳米粒子的研究开发时间最长、技术最为成熟，是制备其他纳米材料的基础。

### 0.2.2 纳米材料的特性

当粒子的尺寸缩小到纳米级时，因为晶粒小、表面曲率大和比表面积大，所以存在于晶粒表面无序排列的原子百分数远大于晶体材料中表面原子所占的百分数，并且同一晶粒内常发现存在各种缺陷（如孪晶界、层错、位错等），甚至还有不同的亚稳相存在。纳米粒子区别于本体结构的特点为：纳米粒子具有壳层结构。纳米粒子的这种特殊结构类型导致了它具有下列效应，并由此派生出传统固体所不具有的许多特性。

(1) 体积效应。当纳米粒子的尺寸与传统电子的 de Broglie 波长相当或更小时，周期性的边界条件将被破坏，磁性、内压、光吸收、热阻、化学活性、催化性及熔点都较普通粒子发生了很大的变化，这就是纳米粒子的体积效应。这种体积效应为实际应用开拓了广阔的新领域。

(2) 表面与界面效应。表面效应是指纳米粒子表面原子与总原子数的比值随粒径的变小而急剧增大后所引起的性质的变化。随着粒径减小，表面原子迅速增加。例如，当粒径为 20 nm 时，表面原子数为总原子数的 10%。而当粒径为 1 nm 时，其表面原子所占的百分数增大到 99%，此时组成该粒子的各原子几乎全部集中在其表面。由于表面原子所处的环境与内部原子不同，它周围缺少相邻的原子，因此表面原子具有不饱和性，易与其他原子相互作用而稳定下来，这就

是纳米粒子具有强烈的气敏性和化学活性的根源。晶体微粒化的结果使表面原子的比例增加,其表面能也随之增加。

(3) 量子尺寸效应。粒子尺寸下降到一定值时,费米能级附近的电子能级由准连续能级变为分立能级的现象称为量子尺寸效应。在纳米粒子中处于分立的量子化能级中的电子波动性带来了纳米粒子的一系列特殊性质,如高的光学非线性、特异的催化和光催化性能。例如,随着粒径的减小,分立能级增大,其光生电子和孔穴分别比宏观晶体材料具有更负和更正的电位,相应地表现出更强的还原性和氧化性。

(4) 宏观量子隧道效应。微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。近年来,人们发现一些宏观量,如微颗粒的磁化强度、量子在相干器中的磁通量以及电荷等亦具有隧道效应,它们可以穿越宏观系统的势垒而产生变化,故称为宏观量子隧道效应。简而言之,微观量子效应可以在宏观物理量中表现出来。这一效应与量子尺寸效应共同确定了微电子器件进一步微型化的极限,也限制了采用磁带、磁盘进行储存的最短时间。

由于以上4个效应的存在,纳米材料呈现如下的宏观物理性能:①高强度、高韧性;②高热膨胀系数、高比热和低熔点;③异常的电导率和磁化率;④极强的吸波性;⑤高扩散性等。

纳米科学技术自诞生以来所取得的成就以及对各个领域的影响和渗透一直引人注目。纳米材料被誉为“21世纪最有前途的材料”,具有优异的特性和广阔的应用前景,人类已在各个学科层面上开展了深入细致的研究并逐渐成为高科技生长点。

## 0.3 纳米碳酸钙的性质以及制备方法

### 0.3.1 纳米碳酸钙的性质

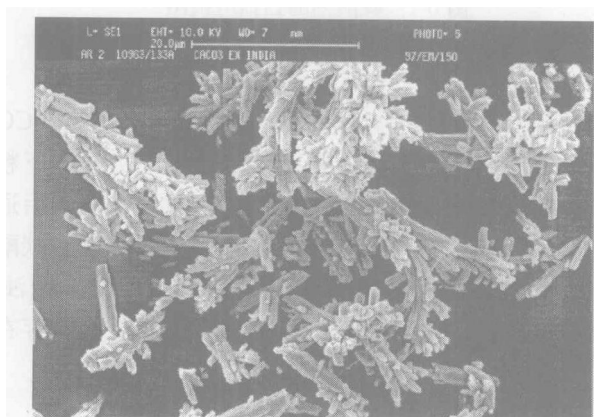
碳酸钙的分子式为 $\text{CaCO}_3$ ,相对分子质量为100.09,是一种化学性质较为稳定的微碱性物质。常温下,微溶于水( $K_{sp}=2.9\times 10^{-9}$ ),与盐酸发生剧烈反应,生成氯化钙、水和二氧化碳。纳米碳酸钙是20世纪80年代发展起来的一种新型纳米材料,有多种晶体形貌,不同的形貌在不同领域有着不同的应用。纳米碳酸钙在磁性、光热阻和熔点等方面与常规碳酸钙相比显示出优越性能。

### 0.3.2 纳米碳酸钙的制备方法

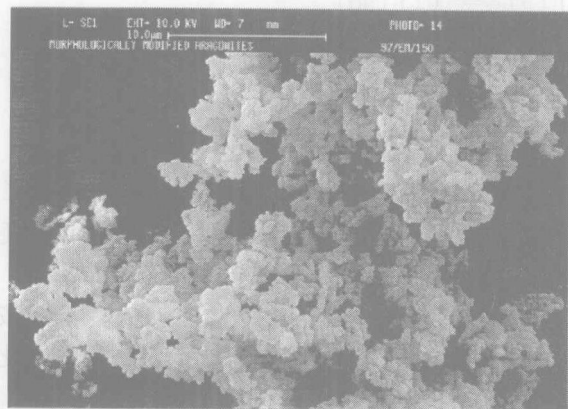
碳酸钙的制备方法分为物理方法和化学方法。物理法制备的碳酸钙因其密度较大,故称为重质碳酸钙,而化学法制备的碳酸钙称为轻质碳酸钙或沉淀碳酸钙。当碳酸钙粒子的尺寸达到100 nm以下时则称为纳米碳酸钙。

物理法是指从原材料到粒子的整个制备过程没有化学反应发生的制备方法。即对碳酸钙含量高的天然石灰石、白垩石进行机械粉碎而得到碳酸钙产品的方法。但是用粉碎机粉碎到  $1\ \mu\text{m}$  以下是相当困难的，只有采用特殊的方法和机械才有可能达到  $0.1\ \mu\text{m}$  以下。日本细川粉体工学研究所的纳米工业制造系统可以得到平均粒径为  $0.5\sim 0.7\ \mu\text{m}$  的微细碳酸钙。哈尔滨康特超细粉体工程有限公司已研制出最细可达  $0.5\ \mu\text{m}$  的 WXQF 型超细气流分级机。

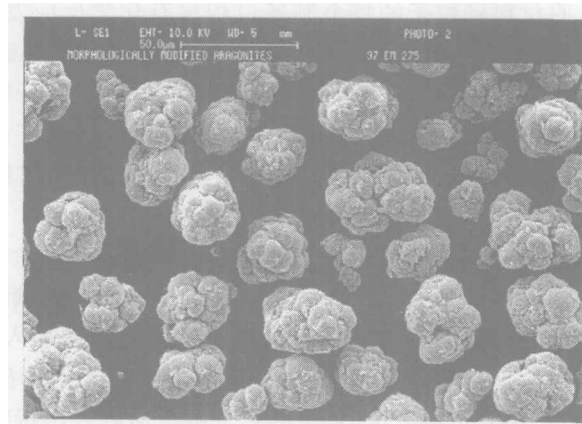
化学法包括复分解法和碳化法。复分解法是指将水溶性钙盐（如氯化钙）与水溶性碳酸盐（如碳酸铵或碳酸钠）在适宜条件下反应而制得碳酸钙的方法。这种方法可通过控制反应物浓度及生成碳酸钙的过饱和度，并加入适当的添加剂，得到球形的、粒径极小、比表面积很大、溶解性很好的无定形碳酸钙。Debojit Chakrabarty 研究组利用  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的复分解反应制备出特殊形貌的碳酸钙产品，如图 0-1 所示。



(a)



(b)

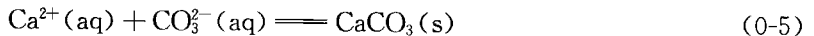
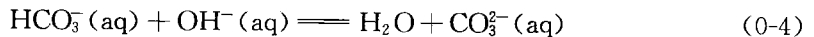
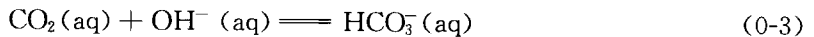


(c)

图 0-1 碳酸钙的扫描电镜图

(a) 针状；(b) 薄片状；(c) 花状

碳化法是将精选的石灰石矿石煅烧，得到氧化钙和窑气（ $\text{CO}_2$ ）。加入去离子水使氧化钙消化，并将生成的悬浮氢氧化钙在高剪切力作用下粉碎，用多级旋液分离除去颗粒及杂质，得到一定浓度的氢氧化钙悬浮液。然后通入二氧化碳气体，加入适当的晶型控制剂，碳化至终点，可得到要求晶型的碳酸钙浆液。再进行脱水、干燥、表面处理，得到纳米碳酸钙产品。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浊液吸收  $\text{CO}_2$  的碳化反应过程，结果表明反应主要在气液膜中进行。在液相中存在的化学反应主要有：



(0-3)、(0-4)、(0-5)步是瞬间反应，反应速率的控制步骤应该是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解过程或者  $\text{CO}_2$  吸收反应。1993 年，M. Vučak 研究小组在氨基乙醇体系中用碳化法制备了球霏石型碳酸钙，如图 0-2 所示。

在碳化法中，碳化过程决定了轻质碳酸钙的粒度和晶型。按照二氧化碳气体与氢氧化钙悬浮液的接触方式，可将碳化法分为间歇鼓泡式碳化法、间歇搅拌式碳化法、连续喷雾式碳化法及超重力式碳化法。

间歇鼓泡式碳化法是目前国内外大多数厂家采用的一种方法。此法设备简

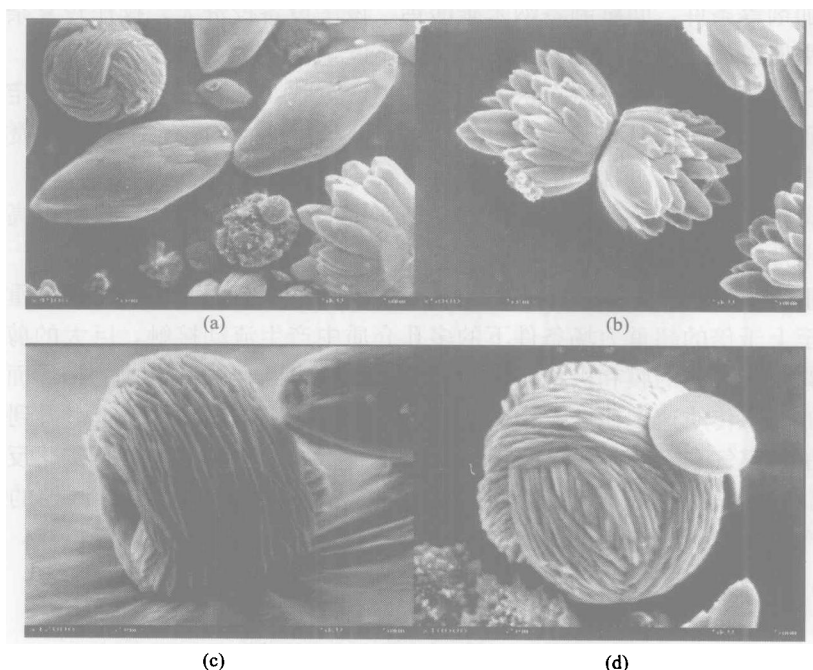


图 0-2 在氨基乙醇体系中用碳化法制备了球霰石型碳酸钙的 SEM 图  
(a) 纺锤状；(b) 蝴蝶状；(c) 松球状；(d) 毛团状

单、技术成分较低，其工艺流程如图 0-3 所示。这种方法生产效率低、气液接触差、碳化时间长、粒径粗且不均匀，通过碳化前加晶型控制剂，从而控制碳化时形成的碳酸钙晶型和粒径大小，制得不同形状的纳米碳酸钙。此法投资少，易操作，因而被广为采用。

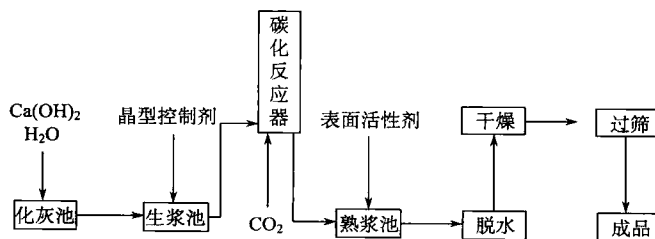


图 0-3 碳化法的工艺流程图

间歇搅拌式碳化法，也称釜式碳化法。该法是将石灰乳放入碳化反应釜中，通入  $\text{CO}_2$  混合气，在搅拌下进行碳化反应。通过控制反应温度、浓度、搅拌速



度、添加剂等条件，间歇制备纳米碳酸钙。该法设备投资大，操作较复杂，但因搅拌作用使得气-液接触面积大，反应较均匀，产品粒径分布较窄。

连续喷雾式碳化法是将石灰乳用喷头喷成雾状，从塔顶喷下，将一定浓度的二氧化碳以某一速度从塔底上升，与雾状石灰乳发生反应。对于多段喷雾式碳化，则重复进行以上过程，最后可获得粒径小于  $0.1\ \mu\text{m}$  的纳米碳酸钙。该法生产纳米碳酸钙效率高，经济效益可观，易实现连续大规模生产，具有很高的科学性和技术性，但设备投资较大。

超重力式碳化法是利用离心力使气-液、液-液、液-固两相在比地球重力场大数百倍至上千倍的超重力场条件下的多孔介质中产生流动接触，巨大的剪切力使液体被撕裂成极薄的膜和极细小的丝和滴，产生出巨大的和快速的相界面，使相间传质的体积传质速率比塔器中大  $1\sim 3$  个数量级，使微观混合速率得到极大强化。该法以窑气和石灰乳为原料，在独特的超重力反应装置中进行碳化反应，无需加入晶体生长抑制剂，反应沉淀出平均粒径为  $45\sim 80\ \text{nm}$  的可调控的纳米级碳酸钙产品。此法具有生产成本较低、粒径分布窄、碳化时间短等特点，但设备投资大。

## 0.4 碳酸钙表面修饰

### 0.4.1 碳酸钙表面修饰的分类

表面修饰是指用物理、化学、机械等方法对颗粒表面进行处理，根据应用的需要有目的地改变颗粒表面的物理化学性质，如表面晶体结构和官能团、表面能、表面润湿性、电性、表面吸附和反应特性等，以满足现代新材料、新工艺和新技术发展的需要。碳酸钙作为橡胶及塑料制品的填料，可以提高制品的耐热性、耐磨性、尺寸稳定性、刚度及可加工性，并降低制品的成本。但是由于碳酸钙粉体为亲水性无机化合物，其表面有亲水性较强的羟基，呈现较强的碱性，因此直接应用效果不好。并且随着填充量的增加，缺点更加明显，如过量填充甚至使制品无法使用。因此，为了提高碳酸钙的补强作用以及在复合材料中的分散性能和改进碳酸钙填充复合材料的物理性能，有必要采用不同的表面改性剂和改性方法对碳酸钙进行表面改性，进而拓宽碳酸钙的应用领域。表面化学修饰所用的表面修饰剂种类选择范围较大，具体选用时要综合考虑颗粒的表面性质、修饰产品的用途、质量要求、处理工艺以及表面修饰剂的成本等因素。

#### 1. 偶联剂表面修饰

偶联剂表面修饰是利用偶联剂分子一端的基团与纳米粒子表面发生反应，形成化学键，另外一端与高分子基体发生化学反应或者物理缠绕，从而把差异很大