

# 纳米 $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ 核—壳结构复合粒子的制备

刘国军 曾汉民

(中山大学材料科学研究所聚合物复合材料和功能材料教育部重点实验室, 广州 510275)

**文 摘** 采用含有纳米碳酸钙的硅酸钠水性悬浮液在酸性物质作用下, 硅酸盐发生水解—缩合反应生成溶胶从而沉积在纳米碳酸钙粒子表面的溶胶沉淀法, 制备出具有核—壳结构的纳米碳酸钙/ 二氧化硅复合粒子。用 TEM、IR、XPS、TGA、XRD 等方法对复合粒子的大小、形貌、化学组成、结构、热性能及晶型等作了分析和表征。

**关键词** 纳米碳酸钙, 二氧化硅, 纳米粒子, 核—壳结构, 水解—缩合

## Preparation of Nanometer $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ Composite Particles with Core-shell Structure

Liu Guojun Zeng Hanmin

(Laboratory of Polymeric Composite & Functional Materials, Materials Science Institute of Zhongshan University, Guangzhou 510275)

**Abstract** Nanometer sized  $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$  composite particles with core-shell structure are prepared by means of sol-precipitation process of silicate in aqueous suspension of nanosized  $\text{CaCO}_3$ . The characteristic methods of TEM, IR, XPS, TGA and XRD are used to study the size, morphology, chemical composition, thermoproperty and crystal structure of the particles.

**Key words** Nanosized  $\text{CaCO}_3$ , Silica, Nanoparticle, Core-shell structure, Hydrolysis-condensation

### 1 引言

纳米科技的发展使得纳米级  $\text{CaCO}_3$  大量出现, 而纳米复合技术的不断进步又使纳米  $\text{CaCO}_3$  用于塑料、橡胶等传统工业成为可能, 其作用除降低成本外, 纳米  $\text{CaCO}_3$  还可起到增强增韧的作用<sup>[1~3]</sup>。纳米  $\text{CaCO}_3$  作为颜料填充剂用于涂料工业, 具有细腻、均匀、白度高、光学性能好, 对体系中密度较大的立德粉有空间位阻效应而起防沉降作用等优点<sup>[4]</sup>。如在  $\text{CaCO}_3$  纳米尺度优势的基础上, 降低成本的同时还具有某些功能, 则不仅可拓宽纳米  $\text{CaCO}_3$  的应用空间, 且作为颜料在替代价格较高的二氧化钛、二氧化硅等助剂时可使材料性能不降低。目前  $\text{CaCO}_3$  的

表面改性大都为有机化改性, 由于  $\text{CaCO}_3$  粒子表面所含官能团活性较低, 有机改性剂主要以物理作用力(范德华力、氢键、静电力)形式包覆在粒子表面。而白炭黑的粒子表面具有高反应活性的硅醇基官能团, 易于与有机改性剂(尤其是硅烷类偶联剂)发生脱水缩合反应而生成较牢固的化学键。本文采用含有纳米  $\text{CaCO}_3$  的硅酸钠水性悬浮液在酸性物质作用下, 硅酸盐发生水解—缩合反应生成溶胶从而沉积在纳米  $\text{CaCO}_3$  粒子表面的溶胶沉淀法, 制备具有核—壳结构的纳米  $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$  复合粒子, 探索改善纳米  $\text{CaCO}_3$  本身的性能(如热性能)及增加纳米  $\text{CaCO}_3$  表面有机化改性活性反应点的新方法。

收稿日期: 2002 - 03 - 15; 修回日期: 2002 - 06 - 13

刘国军, 1972 年出生, 博士研究生, 主要从事聚合物多相复合体系的研究工作  
宇航材料工艺 2003 年 第 3 期

— 57 —

## 2 实验

### 2.1 $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ 复合粒子的制备

将尺寸为 40 nm ~ 60 nm 的纳米  $\text{CaCO}_3$  悬浮液经多次过滤、洗涤处理后,在强力搅拌作用下,加入到浓度为 5% ~ 45% (质量分数) 的硅酸钠水溶液中,经超声波分散处理后继续搅拌 2 h 以上;将反应体系放入 80 ~ 85 的水浴中,以 0.5 mL/min ~ 25 mL/min 速率滴加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的稀溶液,控制搅拌速率为 2 000 r/min ~ 6 000 r/min,并调节体系的 pH 值为 5 ~ 9,陈化 4 h;反应产物经冷却、过滤、洗涤和 120 干燥处理后,即得到具有核-壳结构的纳米  $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$  复合粒子。

### 2.2 表征方法

用 JEM-1010 型透射电子显微镜 (TEM) 观测粒子的表面形貌及尺寸;用美国 Nicolet 205 型红外光谱仪 (IR) 测试复合粒子的化学组成;用 Vacuum Generator Escalab MK II 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 微区扫描作表面成分及相对含量分析 (Mg 靶,高压 12 kV,输出功率 240 W,扫描次数 10 次,仪器分辨率 0.8 eV,分析深度小于 10 nm);用日本 TGA-50 型热重分析仪 (TGA) 测定粒子的热性能 ( $\text{N}_2$ ,升温速率 10 /min);用日本 Rigaku D/A 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对粒子进行物相分析 (Cu 靶,工作电压 35 kV)。

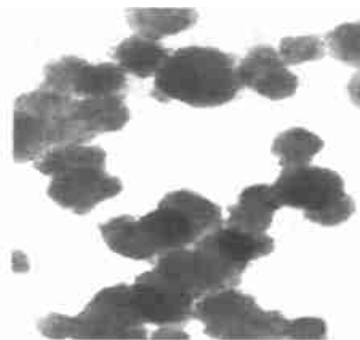
## 3 结果与讨论

### 3.1 改性前后纳米粒子的大小和形貌

图 1 为纳米  $\text{CaCO}_3$  粒子表面包覆  $\text{SiO}_2$  前后的电镜照片,从照片可以看出,包覆改性前纳米  $\text{CaCO}_3$  粒子呈立方形,排列成链状,大小为 40 nm ~ 60 nm,且粒子表面光滑[图 1(a)];表面包覆  $\text{SiO}_2$  后的纳米  $\text{CaCO}_3$  粒子大小无明显变化,形状开始变得不规则,以立方体为主,少量粒子近似球形,表面有  $\text{SiO}_2$  絮凝状物存在[图 1(b)]。



(a) 纯纳米  $\text{CaCO}_3$  100 000 ×



(b)  $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$  复合粒子 80 000 ×  
图 1 纳米  $\text{CaCO}_3$  包覆前后的电镜照片

Fig. 1 TEM photos of nanometer sized  $\text{CaCO}_3$  before and after coated by  $\text{SiO}_2$

### 3.2 纳米粒子的化学组成

图 2 给出了纯纳米  $\text{CaCO}_3$  和纳米  $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$  复合粒子的 IR 光谱。纯纳米  $\text{CaCO}_3$  的主要吸收峰分别位于 1 469.4  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ), 875.3  $\text{cm}^{-1}$  和 712.3  $\text{cm}^{-1}$  波数带;而纳米  $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$  复合粒子的谱图中既有  $\text{CaCO}_3$  的吸收振动峰,也有  $\text{SiO}_2$  的特征吸收峰,其中 1 097.9  $\text{cm}^{-1}$  为 Si—O—Si 键反对称伸缩振动引起的强吸收带,955.5  $\text{cm}^{-1}$ 、794.1  $\text{cm}^{-1}$  和 469.9  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰则与 Si—O 键的弯曲振动或摇摆振动有关。与纯纳米  $\text{CaCO}_3$  的  $\nu_3$  吸收峰相比,复合粒子的  $\nu_3$  吸收峰的峰形明显宽化,说明纳米  $\text{CaCO}_3$  与  $\text{SiO}_2$  之间不是以简单的物理方式共混,而是存在化学作用。

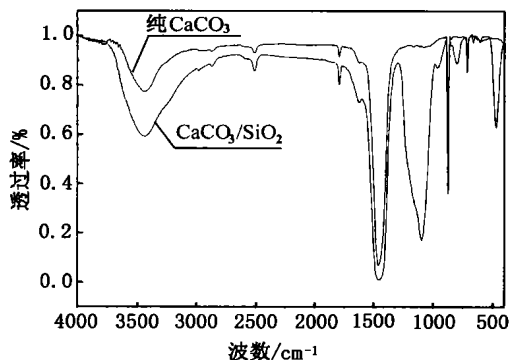


图 2 纳米  $\text{CaCO}_3$  包覆前后的 IR 光谱

Fig. 2 IR spectra of nanometer sized  $\text{CaCO}_3$  before and after coated by  $\text{SiO}_2$

### 3.3 纳米粒子的表面组成和结构

对纳米  $\text{CaCO}_3$  和纳米  $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$  复合粒子做 XPS 表面成分分析,结果见图 3。从图中可以看出,

纳米  $\text{CaCO}_3$  只有 C 峰、O 峰和 Ca 峰,而纳米  $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$  复合粒子除了有 C 峰、O 峰和 Ca 峰外,在 103 eV 附近还出现了 Si 峰。XPS 表面原子成分定量分析结果见表 1。表 1 表明,纳米  $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$  复合体中元素 Si/Ca 的摩尔比为 3.25,而理论计算和 TG 分析的 Si/Ca 摩尔比为 0.13,比 XPS 分析的值小得多,说明纳米  $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$  复合体中溶胶沉淀生成的  $\text{SiO}_2$  并不是简单的以物理共混方式与纳米  $\text{CaCO}_3$  共存,而是包覆在纳米  $\text{CaCO}_3$  粒子表面形成具有核—壳结构的复合粒子。由于 XPS 表面元素相对含量分析时电子束需穿透  $\text{SiO}_2$  包覆层才能打到  $\text{CaCO}_3$ ,纳米  $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$  复合体中 C 和 Ca 元素的相对含量与纯纳米  $\text{CaCO}_3$  比要小许多,这也间接证明本研究所制备的纳米  $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$  复合粒子具有核—壳结构。

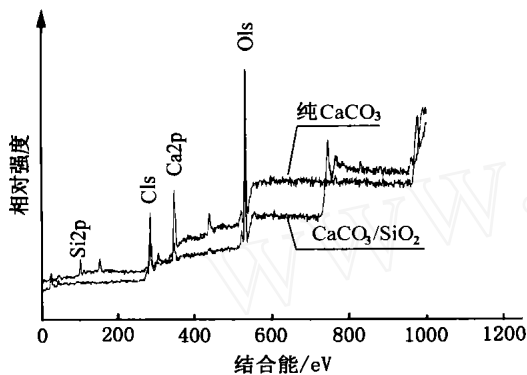


图 3  $\text{CaCO}_3$  包覆前后的 XPS 谱图

Fig. 3 XPS spectra of pure  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$

表 1 纳米  $\text{CaCO}_3$  包覆前后表面原子成分的相对含量

Tab.1 Surface composition of pure  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$

%(摩尔分数)

材料	C	O	Ca	Si	Si/Ca (摩尔比)
$\text{CaCO}_3$	53.12	38.83	8.05	0	0
$\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$	34.75	47.13	4.26	13.84	3.25

图 4 中纳米  $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$  复合粒子中  $\text{Ca}2p_{1/2}$  和  $\text{Ca}2p_{3/2}$  轨道电子的结合能分别为 350.7 eV 和 347.2 eV。纯  $\text{CaCO}_3$  中  $\text{Ca}2p_{1/2}$  和  $\text{Ca}2p_{3/2}$  轨道电子的结合能其理论值分别为 350.3 eV 和 346.8 eV<sup>[5]</sup>,比复合粒子的电子结合能低 0.4 eV,表明复合粒子中的 Si 元素是以化学键形式结合于  $\text{CaCO}_3$  粒子表面,形成了 Si—O—Ca 键。这一结论也可在纳米  $\text{CaCO}_3$  表面包覆  $\text{SiO}_2$  前后的 Si 2p、O 1s 的 XPS 谱中得到证明。

宇航材料工艺 2003 年 第 3 期

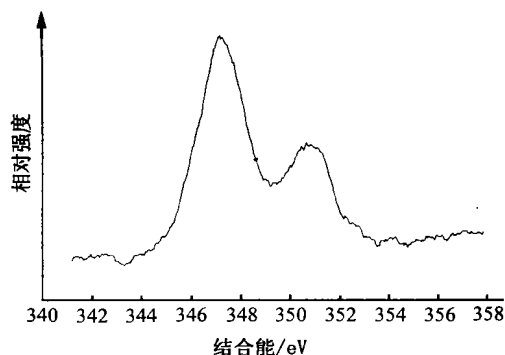


图 4  $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$  中 Ca 2p 的 XPS 谱图

Fig. 4 Ca 2p peak of  $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$

纯  $\text{SiO}_2$  中 Si 2p 轨道电子的结合能位于 103 eV ~ 103.6 eV 范围<sup>[6,7]</sup>。图 5 中纳米  $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$  复合体在此范围内亦出现 Si 2p 轨道电子结合能峰;且峰形宽化,在低结合能方向有明显的拖尾现象并伴随有肩峰,说明复合体系中 Si 元素的化学组态形式多于纯  $\text{SiO}_2$ ,除了含有 Si—O—Si 键结合形式外,102 eV 位置附近出现的肩峰其电子结合能值与硅酸盐中 Si 2p 轨道电子的结合能相近<sup>[5]</sup>,证明复合体系中的 Si 元素存在 Si—O—Ca 键结合形式。

图 6 中纯纳米  $\text{CaCO}_3$  的 O 1s 电子的结合能为 531.55 eV。纯  $\text{SiO}_2$  在 Si—O—Si 键中的 O 1s 轨道电子和体系中结构水的 O 1s 轨道电子的结合能分别为 532.9 eV 和 532.4 eV ~ 532.7 eV<sup>[7]</sup>。而图 6 中纳米  $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$  复合体中 O 1s 轨道电子的结合能峰比纯  $\text{CaCO}_3$  的 O 1s 峰宽,而在较高结合能方向的明显宽化间接证实了体系中确有 Si—O—Ca 键。

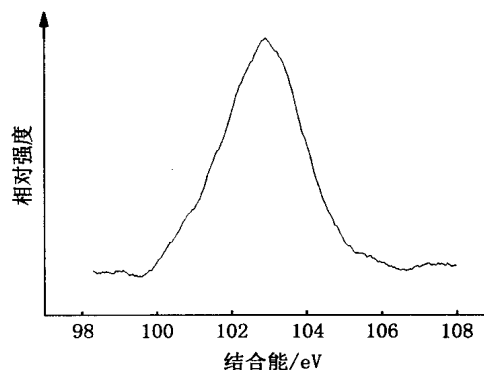


图 5  $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$  中 Si 2p 的 XPS 谱图

Fig. 5 Si 2p peak of  $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$

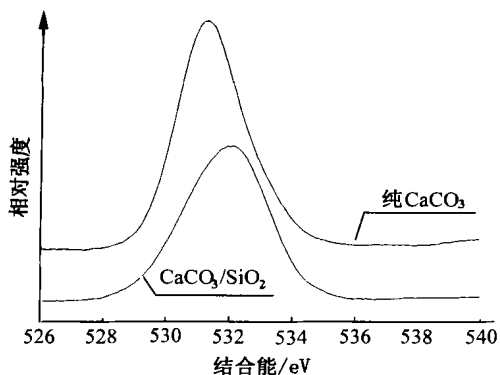


图6 CaCO<sub>3</sub> 包覆前后 O1s 的 XPS 谱图

Fig. 6 O1s peaks of pure-CaCO<sub>3</sub> and CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>

### 3.4 纳米粒子的热性能

图7是纯纳米CaCO<sub>3</sub>和纳米CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>复合粒子的TGA曲线。从图中可以看出纯纳米CaCO<sub>3</sub>在600之前略有失重,这是粉体脱去表面的吸附水造成的;随温度的升高,CaCO<sub>3</sub>热分解释放出CO<sub>2</sub>气体,曲线在620~720间有一个明显的失重台阶,失重率为42.95%。而纳米CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>复合粉体中,其表面包覆层的SiO<sub>2</sub>处于水合状态,受热过程中TGA曲线在480~600和640~725之间有两个明显的失重台阶,其中480~600范围内及480以前的失重是由于水合SiO<sub>2</sub>脱水缩合所致。对TGA曲线的数据采用Freeman-Carroll法进行动力学分析<sup>[8]</sup>,求得纳米CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>复合粒子的热分解活化能为209.9 kJ/mol·K,而纯纳米CaCO<sub>3</sub>的热分解活化能为166.3 kJ/mol·K,表明复合粒子的耐热性能得到明显提高。

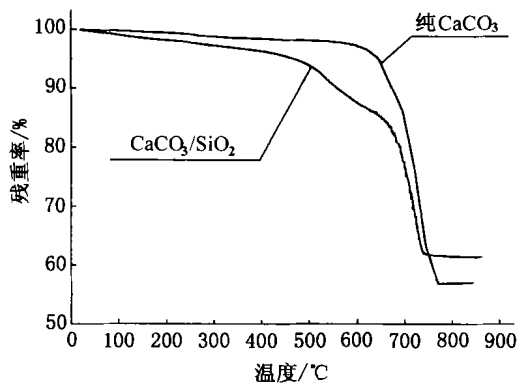


图7 CaCO<sub>3</sub> 包覆前后的 TGA 分析

Fig. 7 TGA curves of pure-CaCO<sub>3</sub> and CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>

### 3.5 纳米粒子的物相分析

图8为纯纳米CaCO<sub>3</sub>的XRD谱,谱图中各衍射峰的晶面间距 $d$ 、强度 $I$ 与CaCO<sub>3</sub>方解石标准图谱Mineral Powder Diffraction File Data Book ICDD NO.5—586一致,因此纯纳米CaCO<sub>3</sub>为方解石结构,属于立方晶系。图9是纳米CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>复合粒子经浓盐酸蚀刻后的XRD谱,与白炭黑的XRD衍射图基本一致,在2~20°处的宽吸收峰表明沉淀所生成的SiO<sub>2</sub>为无定型态。

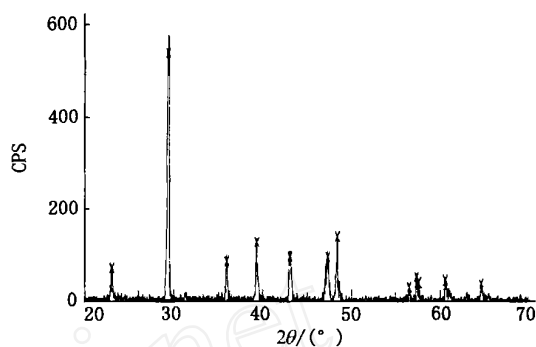


图8 纳米CaCO<sub>3</sub>的XRD谱图

Fig. 8 XRD pattern of pure-CaCO<sub>3</sub>

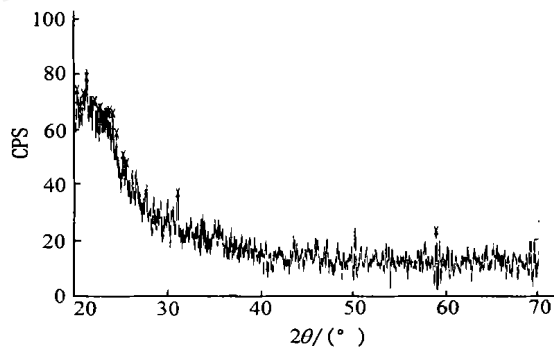


图9 SiO<sub>2</sub> 包覆层的 XRD 谱图

Fig. 9 XRD pattern of shell-SiO<sub>2</sub>

## 4 结论

(1)在纳米CaCO<sub>3</sub>的水性悬浮体系中采用溶胶沉淀法制备出具有核-壳结构的纳米CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>复合粒子,粒子形态以立方体为主,少量近似球形,尺寸大小为40 nm~60 nm。

(2)复合粒子壳层中的SiO<sub>2</sub>为无定型态,且XPS分析表明,Si元素是以化学键形式结合于CaCO<sub>3</sub>粒子表面,形成了Si-O-Ca键。

(3)纯纳米CaCO<sub>3</sub>的热分解活化能为166.3 kJ/mol·K,而表面包覆SiO<sub>2</sub>之后的纳米CaCO<sub>3</sub>的热分解活化能为209.9 kJ/mol·K,耐热性能得到明显提

高。

### 参考文献

- 1 胡圣飞,严海标,王海燕等. 纳米级  $\text{CaCO}_3$  填充 PVC/CPE 复合材料的研究. 塑料工业,2000;28(1):14
- 2 胡圣飞. 纳米级  $\text{CaCO}_3$  粒子对 PVC 增韧增强的研究. 中国塑料,1999;13(6):25
- 3 吴立波,华幼卿,黄玉强. 纳米级  $\text{CaCO}_3$  对聚氯乙烯/丙烯酸酯橡胶的增韧改性. 见:2001 年碳酸钙行业技术交流会论文集,都江堰,2001:200
- 4 Werner R,Staufner O P. Effects of extenders with narrow and broad particle size distributions on the properties of coatings. J. Coatings Technology,2000;72(903):71
- 5 刘世宏,王当愨,潘承璜. X 射线光电子能谱分析. 北京:科学出版社,1988:312
- 6 Lanutchev A S,Song K J,Huang J Y,Yang P K,Chuang T J. Self-assembly of alkylsiloxane monolayers on fused silica studied by XPS and sum frequency generation spectroscopy. Chemical Physics,1998;226(3):337~349
- 7 Horr T J,Arora P S. Determination of the acid-base properties for 3-amino, 3-chloro and 3-mercaptopropyltrimethoxysilane coatings on silica surfaces by XPS. Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects,1997;126(2):113
- 8 杨南如主编. 无机非金属材料测试方法. 修订版. 武汉工业大学出版社,1993:214~216

(编辑 马晓艳)

## 铝合金液态模锻

挤压铸造是一种铸锻相结合的少切削生产工艺。使液态金属在较高压力作用下充型、凝固和产生少量塑性变形,是一种优质、高效、经济的先进工艺方法。适用于高质量、高致密性的零件,以铝代钢、以铸代锻和铝基复合材料制造等场合,应用前景极为广阔。

挤压铸造铝合金活塞,包括普通汽车铝活塞和有特殊要求的,如奥氏体耐磨铸铁镶环铝活塞、带内冷油腔铝活塞等,目前均已批量生产。达到国外同类产品先进水平,并部分打入国际市场。

各种车辆的负重轮,要求高强度、刚度和高冲击韧性,原为钢质,采用液态模锻完全可以用铝合金取而代之,其结构形式、强度、刚度和冲击韧性满足各类车辆负重轮的使用要求。变形铝合金采用本工艺,其力学性能接近或达到锻件水平,而铸造铝合金采用挤压铸造,强度有很大程度提高,伸长率提高 100% 以上。

采用本工艺可简化工艺、精化原坯,大大提高材料利用率,降低成本、减轻质量,经济和社会效益十分显著。

(兵器工业 52 所,0472 - 33864)

## 水玻璃砂再生技术

水玻璃砂干法再生是一直未能解决的难题。本成果研制的水玻璃砂再生技术和设备填补了国内空白。其工作原理:两段相对运动的砂流使砂粒间产生强烈的撞击、摩擦与搓研作用,因而对具有塑性、难处理的水玻璃砂有较好的再生效果。震动破碎机将较大的砂块破碎成砂粒,然后输入再生机进行加工再生。还有砂块输送机、提升机、定量储砂斗、再生砂输出皮带机及两级除尘装置,形成独立再生单元。

本成果用于树脂砂和粘土砂再生效果更好。再生能力 3 t/h; $\text{Na}_2\text{O}$  去除率 30%~50%;再生时间 10 min~15 min;再生回收率 >80%。新砂 70 元/t,而再生砂成本 6 元/t,可节约大量资金,经济效益与社会效益可观。

(兵器工业 447 厂,0472 - 33071 - 135)

·李连清·

— 61 —