

纳米碳酸钙制备、表面改性及建材中的应用



张哲轩¹, 周洋^{1,*}, 李润丰^{2,3,4}, 罗华明⁴, 占华生⁴

¹北京交通大学机械与电子控制工程学院, 北京 100044

²固废资源化利用与节能建材国家重点实验室, 北京 100041

³北京建筑材料科学研究总院, 北京 100041

⁴北京金隅集团股份有限公司, 北京 100013

摘要: 本文旨在对纳米碳酸钙的制备工艺、表面改性工艺及其建材领域中的应用情况进行综述, 为拓展纳米碳酸钙在相关领域中的应用提供参考和借鉴。首先, 对纳米碳酸钙的制备工艺进行概述, 对沉淀法、乳液法、聚合物介导法、膜过滤法、生物法等工艺特性进行详细阐述; 其次, 论述纳米碳酸钙表面改性的重要性, 对比干法改性和湿法改性, 着重对各种改性剂如表面活性剂、不饱和有机酸、偶联剂、有机低聚物、水溶性聚合物等的改性效果进行分析, 结果表明, 适当的改性剂通过增加纳米碳酸钙与聚合物间界面结合力, 阻碍聚合物发生应力集中与断裂, 从而提高聚合物的力学性能; 最后, 对纳米碳酸钙在建材领域中的应用现状进行阐述, 尤其对纳米碳酸钙在沥青混合料改性、水泥替代与强化、钢结构防护涂层、阻燃剂等方面取得的进展进行总结。纳米颗粒的高填充性与润湿性提升建材抗压强度与耐侵蚀性, 纳米碳酸钙的低成本促进其在建材中的应用。

关键词: 纳米碳酸钙; 制备; 表面改性; 建材应用

DOI: 10.57237/j.mater.2024.02.002

Preparation, Surface Modification, and Building Materials Applications of Calcium Carbonate Nanoparticles

Zhang Zhexuan¹, Zhou Yang^{1,*}, Li Runfen^{2,3,4}, Luo Huaming⁴, Zhan Huasheng⁴

¹School of Mechanical, Electronic and Control Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China

²State Key Laboratory of Solid Waste Resource Utilization and Energy-saving Building Materials, Beijing 100041, China

³Beijing Building Materials Academy of Sciences Research, Beijing 100041, China

⁴BBMG Corporation, Beijing 100013, China

Abstract: This paper aims to systematically evaluate the fabrication process, surface modification process, and application in the field of construction materials, providing guidance and direction for expanding the application of CCNPs in related

基金项目: 国家自然科学基金 (基金号: 52371129).

*通信作者: 周洋, yzhou@bjtu.edu.cn

收稿日期: 2024-03-25; 接受日期: 2024-05-20; 在线出版日期: 2024-05-23

<http://www.materialsrd.com>

industries. First, the preparation procedure of CCNPs is carefully summarized, and the process properties of precipitation, emulsion, polymer mediated, membrane filtration, biological methods, etc., are delineated in detail. Secondly, the mechanism and impact of surface modifiers are discussed, and dry modification and wet modification are contrasted. Emphasis is placed on examining the modification effects of various modifiers such as surfactants, unsaturated organic acids, coupling agents, organic oligomers, water soluble polymers, etc. The results show that suitable modifiers can increase the interfacial bonding force between CCNPs and polymers, hinder stress concentration and fracture of polymers, thereby enhancing the mechanical properties of polymers. Finally, the current application status of CCNPs in the field of construction materials is expounded, especially the advances made by CCNPs in asphalt mixture modification, cement substitution and reinforcement, steel structure protective coatings, flame retardants, etc., are encapsulated. The superior filling and wetting properties of nanoparticles strengthen the compressive strength and corrosion resistance of construction materials, while the economical cost of CCNPs propels its application in construction materials.

Keywords: Calcium Carbonate Nanoparticles; Preparation; Surface Modification; Building Materials Applications

1 引言

纳米材料因其在医药、化工、建材等领域的广泛应用而备受关注，而这些应用主要基于纳米材料所具有的高比表面积、易表面改性、高催化效率等固有特性。纳米材料根据成分不同分为纳米金属、纳米化合物、纳米碳，而纳米化合物在催化、等离子体激元、燃料生产中应用广泛。Ca 在地壳元素中丰度为第五，在金属中为第三，其最常见化合物为 CaCO_3 ，占地壳质量 4 wt.%。相比其他纳米材料，纳米碳酸钙颗粒（Calcium Carbonate Nanoparticles, CCNPs）具备巨大应用潜力。在医药领域，CCNPs 因生物相容性与降解

性较好，而作为载体实现对靶向药物、基因、酶的递送[1, 2]; 在化工领域, CCNPs 除用于开发高性能硅酮、聚氨酯、聚丙烯、塑料溶胶、聚氯乙烯、粘合剂、密封剂外, 还用作制造滑石粉、遮瑕膏、粉底、眼影[3, 4]; 在建材领域, CCNPs 相比纳米二氧化硅、碳纳米纤维、碳纳米管等其他纳米材料, 除显著提升抗压强度与耐侵蚀性外, 制备工艺简单、成本低廉, 故在沥青、混凝土、防腐剂、阻燃剂中应用日益广泛。图 1 为 CCNPs 在生物医药、化工、环境等领域的应用示意图。

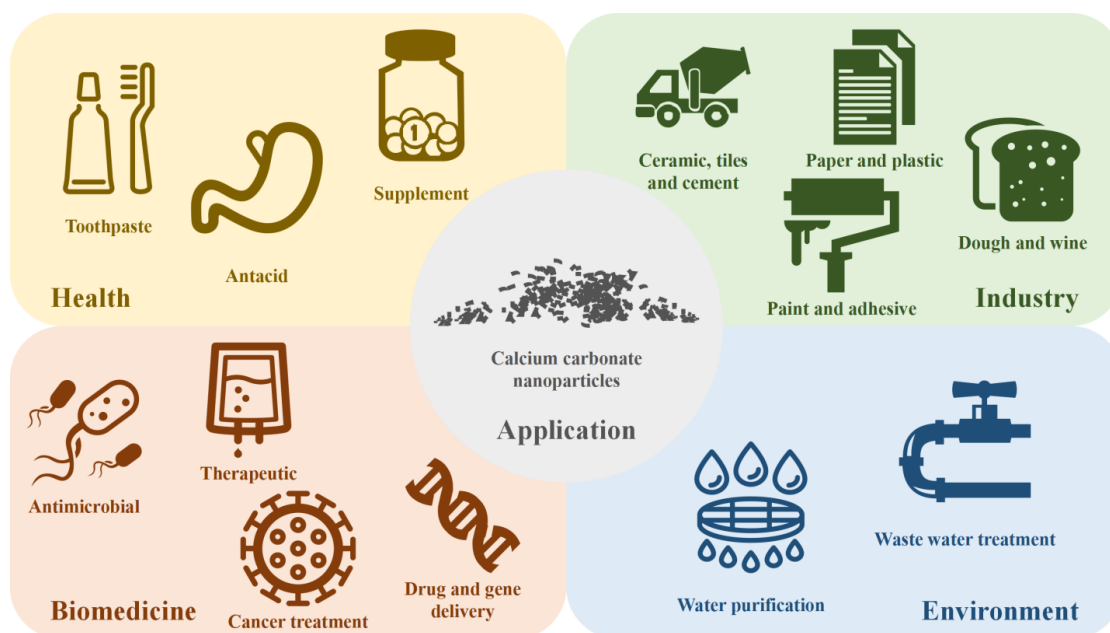


图 1 CCNPs 在不同领域中应用

2 制备工艺

2.1 沉淀法

沉淀法应用最广泛，合成过程中发生缓慢碳化与自发沉淀反应，即 CO_2 在水或碱性溶液中水解形成 CO_3^{2-} ，最终与 Ca^{2+} 形成 CaCO_3 [5, 6]。Babou-Kammoe 将 Na_2CO_3 与过饱和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液在 25~100 °C 下混合，300~30000 rpm 下搅拌，合成 CCNPs 粒径为 54 nm。CCNPs 粒径与环境温度成正比，与搅拌速度成反比。通过添加聚合物、表面活性剂、生物制剂能合成不同粒径与形状的 CCNPs [7]。随可溶性淀粉浓度增加，发生多晶型转变，CCNPs 依次呈球霏石与方解石形态。此外，乙二醇能与聚烷基胺盐酸盐、聚苯乙烯磺酸钠共同作用，抑制亚稳态球霏石重结晶为稳态方解石。提高 CO_3^{2-} 浓度促使 CCNPs 由球状向不规则形状转变[8]。

2.2 乳液法

乳液为油、水、表面活性剂组成的混合物。油与

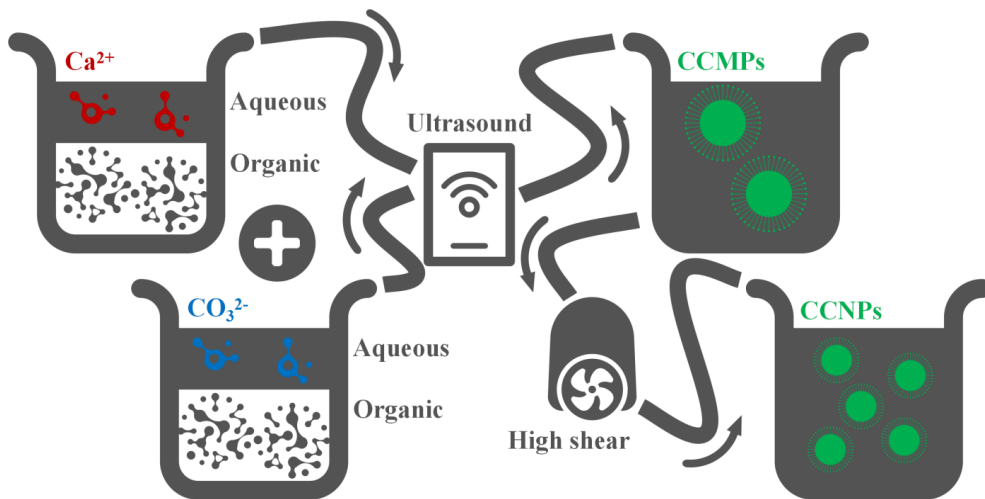


图2 基于 W/O/W 乳液法合成 CCNPs

2.3 聚合物介导法

聚合物作为表面保护剂，抑制纳米颗粒聚集。通过形成支架，促进纳米颗粒合成。基于聚合物合成纳米颗粒的方法分为原位聚合法与聚合物介导生长法。原位聚合法即向单体溶液直接加入纳米颗粒，引发聚合反应，溶剂挥发形成聚合物改性纳米颗粒。Wang 加入聚硅氧烷季铵盐，在 CCNPs 周围形成电晕，并与长

水相互排斥，加入表面活性剂后能产生不同类型微结构，通过强静电吸附作用形成胶束。纳米微乳液分为 W/O (油包水)、O/W (水包油)、O/W/O (油包水包油)、W/O/W (水包油包水)。CCNPs 通过 O/W 乳液合成，加入表面活性剂以稳定 O/W。 Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 被胶束包围，混合时包含两种离子的胶束发生碰撞，反应生成 CCNPs，其形状、粒径、温度、pH、油水比、表面活性剂浓度、反应离子摩尔比、添加剂有关[9, 10]。

Kang 混合十二烷基硫酸钠阴离子与磺基琥珀酸二乙基己酯钠，形成反相胶束，表面活性剂浓度小于 3.2 mM，反相胶束为球状，生成球霏石与方解石状 CCNPs；表面活性剂浓度大于 3.2 mM，反相胶束为不规则状，生成球霏石与方解石状 CCNPs [11]。Badnore 在超声波下，通过 W/O/W 合成球霏石状 CCNPs，粒径为 24 nm，相比 O/W 与 W/O/W，产率更高[12]。图2为采用 W/O/W 乳液法合成 CCNPs 示意图。

链聚合物阴离子通过离子交换反应制备聚硅氧烷季铵盐改性 CCNPs，粒径为 60~70 nm，表现出依赖温度的高电导率。图 3 为采用聚合法合成聚硅氧烷季铵盐改性 CCNPs 的示意图。

聚合物介导生长法即先将一种离子与聚合物基质混合，再加入外部溶液，使外部离子与前置离子结合以形成所需化合物。凝胶与聚合物基质的交联影响离子扩散与粒径，交联程度越高，扩散性越低，粒径越小[13, 14]。Ramasamy 选取聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯吡咯烷酮、聚

乙二醇为聚合物基质,合成CCNPs粒径为20~30 nm [15]。

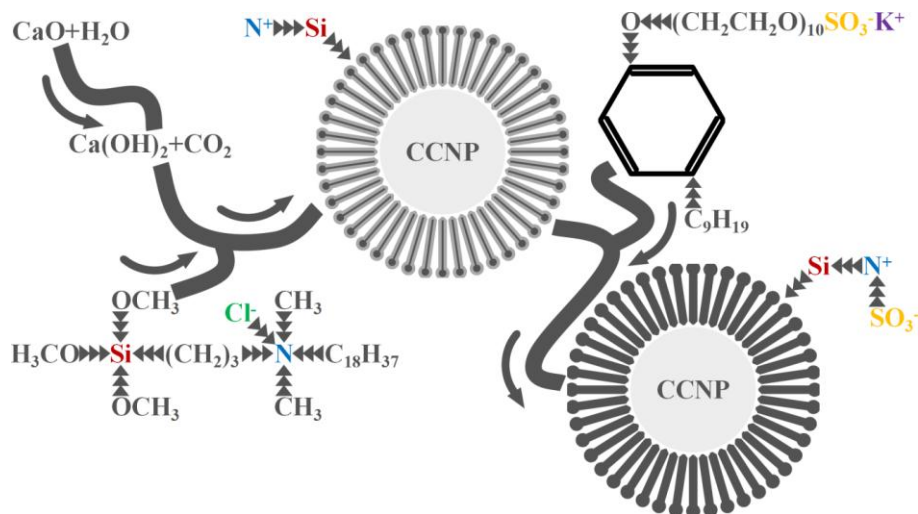


图3 聚合物介导法合成聚硅氧烷季铵盐改性 CCNPs

2.4 膜过滤法

通过施加压力分离颗粒。Wang 向膜分离微型反应器中加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浆料,吹入 CO_2 , 合成 CCNPs, 粒径为 34~110 nm。 CO_2 传质速率与 CCNPs 粒径成反比。加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浆料与硬脂酸钙, 吹入 30 vol.% CO_2 -70 vol.% N_2 混合气体, 合成粒径为 34 nm、表面积为 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 、接触角为 108° 的疏水性 CCNPs。图 4 为采用膜过滤法合成 CCNPs 的示意图。

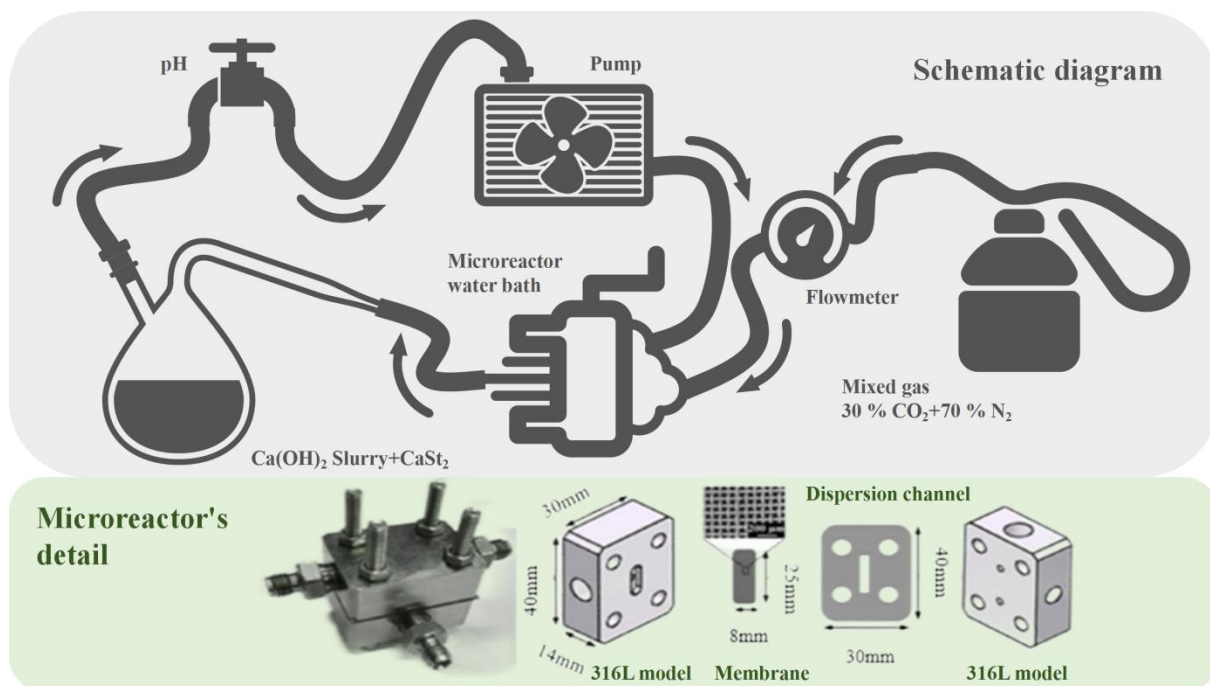


图4 基于膜过滤法合成 CCNPs

2.5 生物法

蛋壳富含 CaCO_3 , 成本较低, 为生物法主要原料。

其他原料有蛋白质、肽、酶、酵母、真菌、细菌等[16]。Khan 以琼脂煅烧蛋壳为原料, 700°C 下保温 5 h, 经研磨与超声粉碎, CCNPs 粒径为 10~60 nm [17]。因高孔

隙率而具备高效载药能力,生物相容性好,对革兰氏阳性菌有优良抗性。Ru 选取内置纳米支架的活细胞,通过红细胞去除细胞外铅离子后加入苯丙氨酸,原位反应合成 CCNPs,粒径为 4 nm [18]。图 5 为采用红细胞生物法合成 CCNPs 示意图。

碳化法为工业生产 CCNPs 主要方法,原料来源广泛,为碳酸钙含量较高的石灰石,原料经煅烧、消化、

碳化、改性、分散、干燥、包装后得最终产品。相比碳化法,沉淀法纯度高,但残留 Cl^- 吸附在产物中,需大量水清洗;乳液法反应过程易控制,粒径分布均匀,但需大量表面活性剂与油,后续分离回收困难;聚合物介导法反应过程易控制,粒径分布均匀,但生产周期较长;生物法具备优良生物相容性与环境友好性,但粒径与形状不易控制。

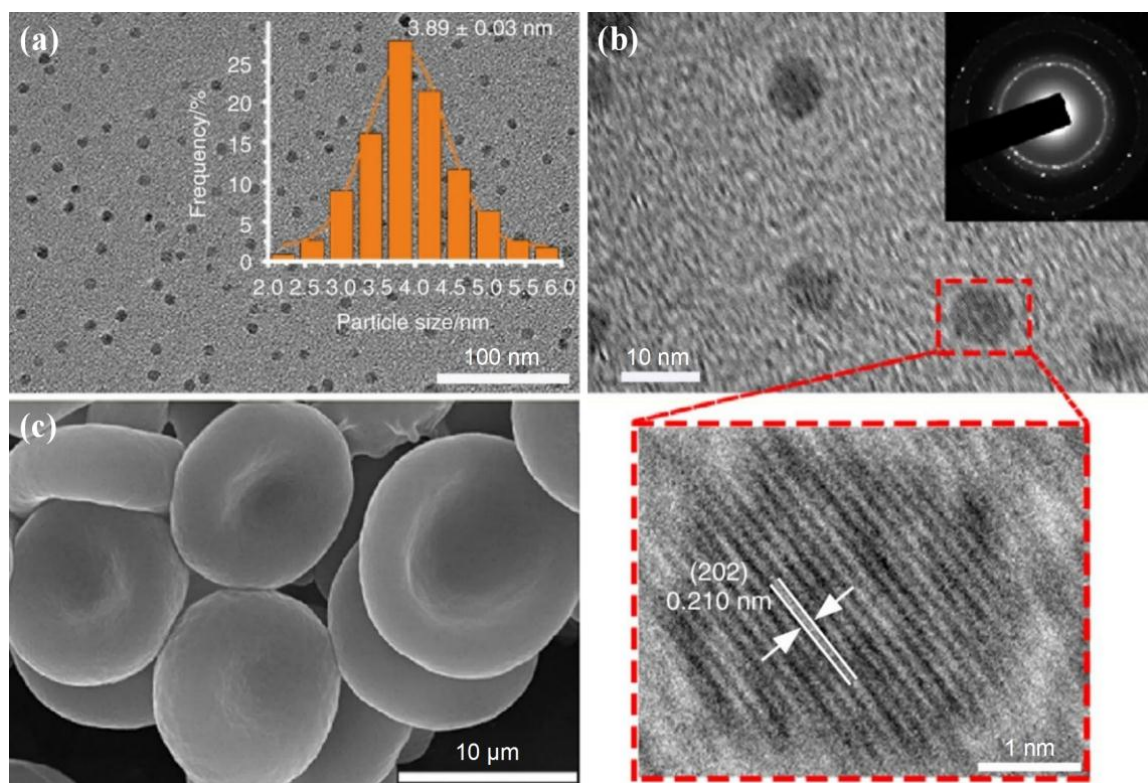


图 5 基于红细胞生物法合成 CCNPs [2]。(a)、(b)为 CCNPs, (c)为红细胞

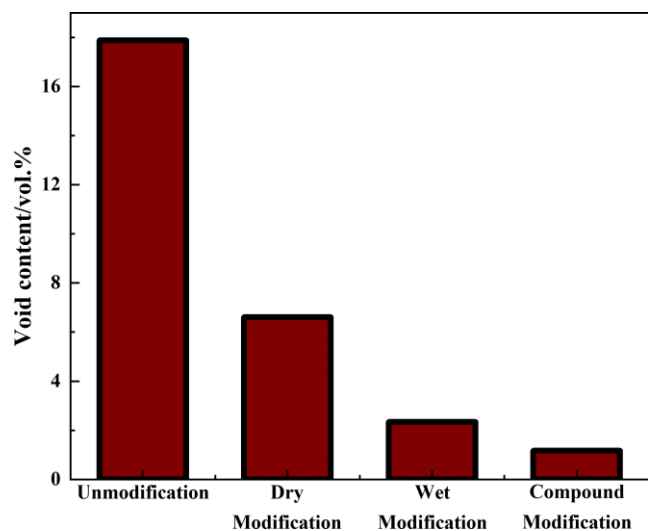


图 6 不同改性工艺下 CCNPs/高密度聚乙烯复合材料孔隙率

3 表面改性

CCNPs 粒径小、表面能大、易团聚[19, 20]。目前, CCNPs 主要应用于聚合物,其表面呈亲水性,而聚合物表面通常呈亲油性,直接添加导致填充率低、结合力小,添加前需进行表面改性。图 6 为不同改性工艺下 CCNPs/高密度聚乙烯复合材料孔隙率,改性工艺对改善 CCNPs 在聚合物中相容性与分散性至关重要。少数亲水性材料, CCNPs 分散后直接添加。

3.1 表面活性剂改性

表面活性剂分子一端为亲脂性非极性基团,而另一端为亲水性极性基团[21]。极性基团对 Ca^{2+} 有较强亲和力,通过吸附包覆在 CCNPs 表面,提高相容性与分散性。

Pechyen 采用硬脂酸钠原位合成 CCNPs, Ca^{2+} 与硬脂酸钠摩尔比为 2, 与水接触角由 18.9° 增至 108.6° [22]。图 7

为 CCNPs 表面与硬脂酸钠分子间相互作用示意图。

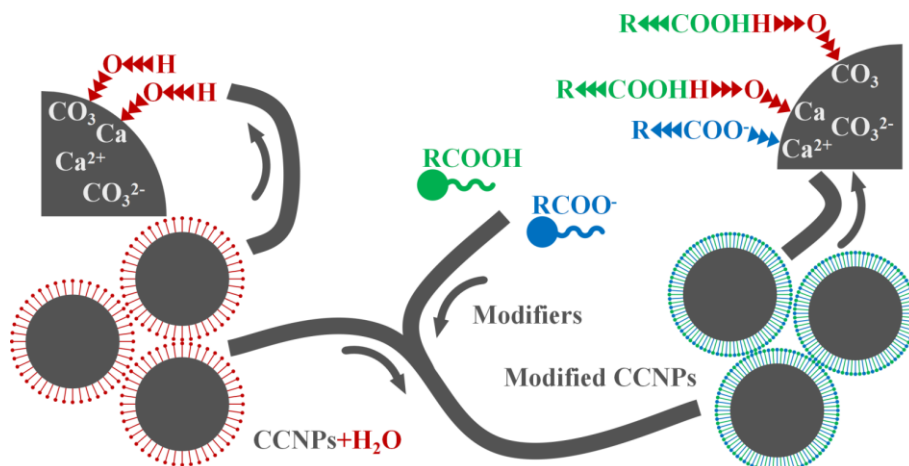


图 7 CCNPs 表面与硬脂酸钠分子间相互作用

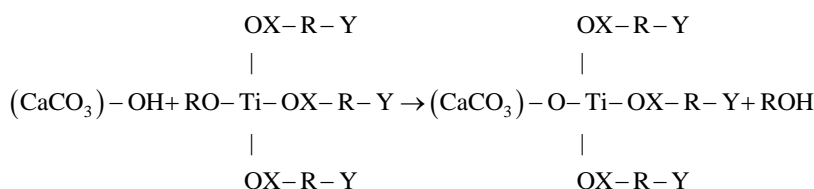
3.2 不饱和有机酸改性

不饱和有机酸分子含不饱和双键与羧基官能团, 羧基与 Ca^{2+} 反应形成离子键, 包覆在 CCNPs 表面。不饱和有机酸与 CCNPs 混合产生的自由基与不饱和双键反应形成稳定交联结构。Wang 发现 2.7 wt.% 油酸中羧基与 CCNPs 表面 Ca^{2+} 形成化学键, 包覆 CCNPs 表面形成油酸涂料, 活化指数为 100%, 与水间接角为 108.8°

[23]。

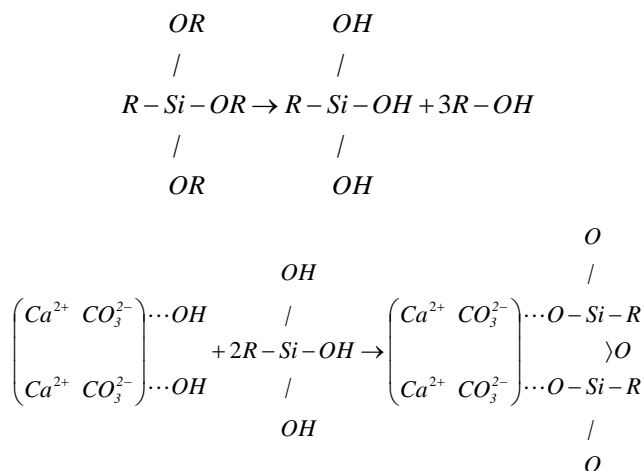
3.3 偶联剂改性

钛酸脂偶联剂。典型钛酸脂分子有 1 个烷氧基与 3 个长链结构单元, 钛酸脂偶联剂与 CCNPs 表面自由质子 (来源为表面结合水、结晶水、吸附水) 形成化学键 $\text{Ti}-\text{O}$, 使其表面覆盖有机聚合物分子膜, 表面性能改变。钛酸脂偶联剂表面改性机理如下所示:



钛酸脂偶联剂与有机聚合物发生化学反应或物理缠结, X 基团改善填充体系的水解稳定性、热稳性、阻燃性, R 基团作为直链烷烃改善相容性、降低粘度、提高抗冲击性能, Y 基团与有机聚合物交联, 提高粘结效果[24]。

多组分硅烷偶联剂。包覆在 CCNPs 表面吸附形成连续聚硅烷壳层, 硅烷偶联剂功能基团影响有机聚合物与 CCNPs 间结合程度, 大分子功能基团在其表面形成低分子量多环结构, 小分子功能基团在其表面形成阶梯状高分子聚硅烷链。硅烷偶联剂表面改性机理如下所示:



3.4 有机物改性

脂肪酸根离子从液相迁移至 CCNPs 表面, 与 Ca^{2+} 反应生成难溶盐粒子。难溶盐粒子吸附在 CCNPs 表面, 经形核、生长, 最终形成连续壳层, 使其表面由亲水性转变为亲油性, 改善与有机聚合物间相容性。中性环境下, CCNPs 表面带正电荷, 促进脂肪酸根离子向 CCNPs 迁移; 碱性环境下, CCNPs 表面带负电荷, 减缓脂肪酸根离子向 CCNPs 迁移。脂肪酸表面改性机理如下所示:

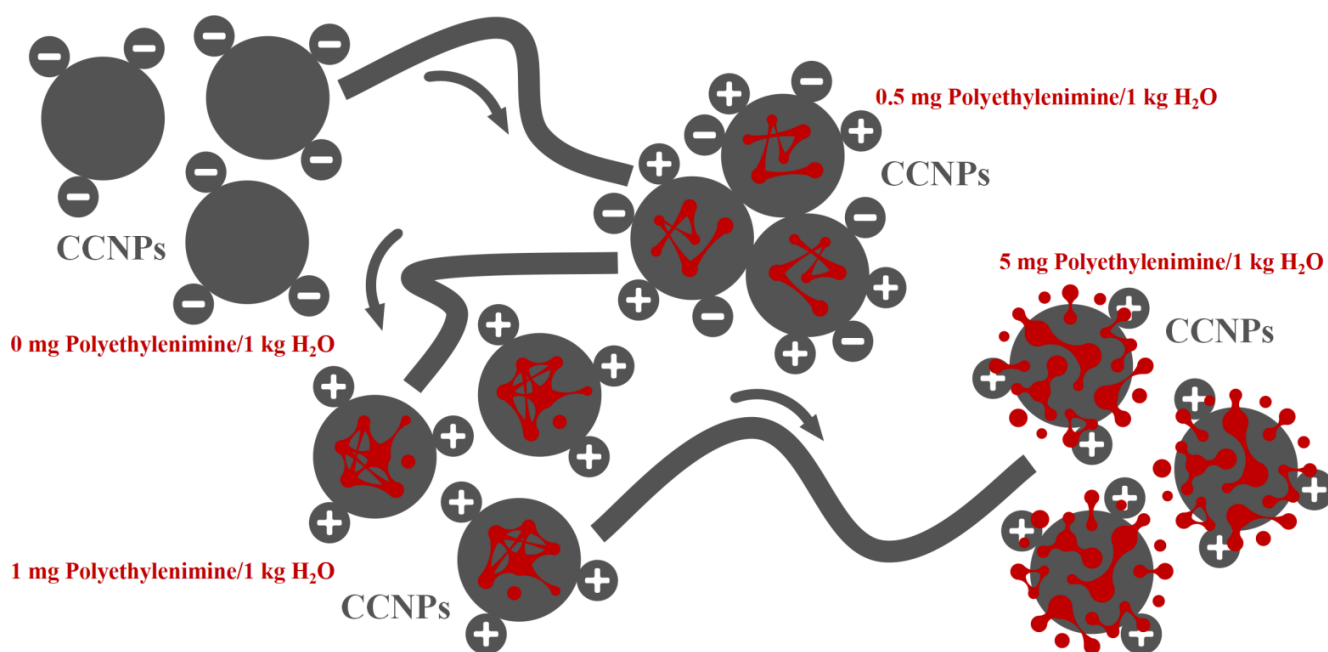
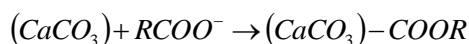


图 8 不同浓度聚乙炔亚胺下 CCNPs 分散与聚集

3.5 水溶性聚合物改性

水溶性聚合物分子结构含亲水性与疏水性基团, 亲水性基团与 CCNPs 优良结合, 疏水性基团使 CCNPs 间产生静电排斥与空间位阻, 改善 CCNPs 分散性与相容性。聚乙烯亚胺浓度小于 5 mg/kg 时, 静电排斥与空间位阻减弱, CCNPs 悬浮液稳定性降低, 浓度大于 5 mg/kg 时, 静电排斥与空间位阻增强, 悬浮液稳定性显著提高, 浓度大于 1000 mg/kg, 悬浮液稳定性无显著变化[25]。图 8 为不同浓度聚乙烯亚胺下 CCNPs 分散与聚集示意图。

4 纳米碳酸钙在建材领域的应用

4.1 沥青混合料改性

沥青为重要建材, 永久变形对沥青混合料使用寿命产生重要影响, 其通常由连续载荷累积变形引起。水侵蚀加剧永久变形影响, 导致沥青混合料性能降低与功能退化[26]。对沥青混合料改性以提高其抗永久变形与抗水侵蚀有重要意义。常见改性剂为微米尺度苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)沥青粘合剂, 考虑纳米材料的高比表面积与 CaCO_3 对流变特性的优良控性, CCNPs 作为沥青改性剂已引起广泛研究兴趣。

添加 CCNPs 后, SBS 与沥青混合料间润湿性与附着力增大, 沥青混合料流变性与力学性能改善, 动态剪切模量 ($|G^*|$) 增大, 相位角 (δ) 减小, $|G^*|/\sin(\delta)$ 增大, 对永久变形敏感性减小。相比添加 CCNPs 前, 5.5 wt.% CCNPs 添加量的沥青混合料发生永久变形概率降低 37%, 70 °C 下, 不可恢复蠕变降低 36%, 恢复率提高 38%, 水侵蚀程度降低 47%。图 9 为不同条件下沥青混合料蠕变与恢复曲线。

添加 CCNPs 与聚丙烯形成的复合颗粒 PPC 后, 沥青混合料渗透性降低, 软化点与粘度提高[27]。与添加 4 wt.% SBS 的沥青混合料相比, 添加 21 wt.% PPC 的沥青混合料抗永久变形性能提高 40%; 70 °C 下, 粘度提高 65%, 对永久变形敏感性显著减小[28]。

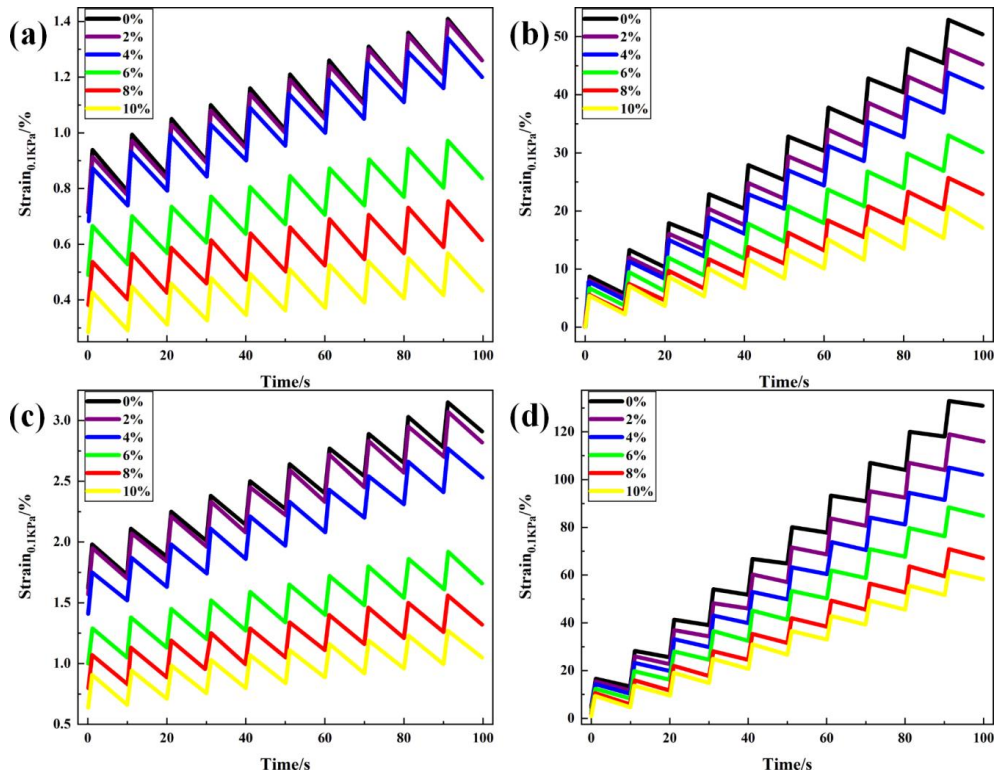


图9 不同条件下沥青混合料的蠕变与恢复。(a)为0.1 kPa 应力与70 °C 温度, (b)为3.2 kPa 应力与70 °C 温度, (c)为0.1 kPa 应力与76 °C 温度, (d)为3.2kPa 应力与76 °C 温度

4.2 混凝土强化

CCNPs 加速水泥水化, 致密化微观结构与界面过渡区, 降低水泥渗透性[29]。为满足建筑行业可持续发展需求, 普遍采用粉煤灰替代部分水泥, 而粉煤灰与CCNPs 间形成水化产物, 促进火山灰反应发生, 提高水泥初期强度。CCNPs 加速 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 水化, 使水化硅酸钙增多, 强度增大。相比未添加CCNPs 无替代水泥混凝土(无粉煤灰), 1 wt.% CCNPs 下, 早期抗压强

度提高147%, CI渗透率降低19%, 相比未添加CCNPs 部分替代水泥混凝土(粉煤灰含量为39 wt.%), 早期抗压强度提高47%, CI渗透率降低12%。经90天养护, 长期抗压强度分别提高40%与57%, CCNPs 显著降低混凝土内部孔隙尺寸与连通性[30]。CCNPs 诱导形成的水化硅酸钙凝胶(CSH)填充在水泥混凝土内部孔隙中, 进一步提高水泥混凝土强度。图10为不同试验条件下大体积粉煤灰混凝土浆体TGA/DTA 曲线。

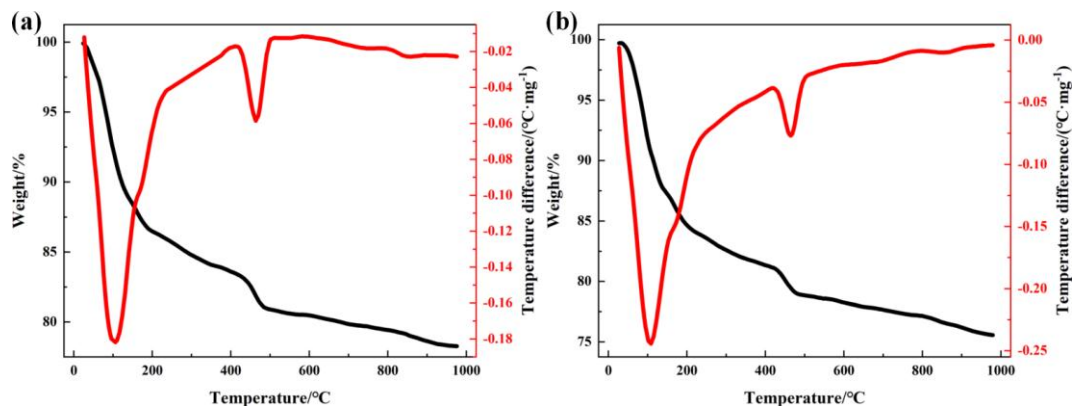


图10 经7天与28天养护1 wt.% CCNPs 大体积粉煤灰混凝土浆体TGA/DTA 曲线。(a)为7天养护, (b)为28天养护

4.3 钢构防腐

随钢构建筑的广泛使用，保护钢构免受腐蚀至关重要。水泥水化形成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 导致混凝土孔隙溶液为高碱性，使钢构表面钝化形成保护层，降低钢构腐蚀风险。然而，混凝土开裂、高渗透性等固有缺陷使水中 Cl^- 、 CO_3^{2-} 渗透至混凝土孔隙，引起钢构电化学腐蚀问题。

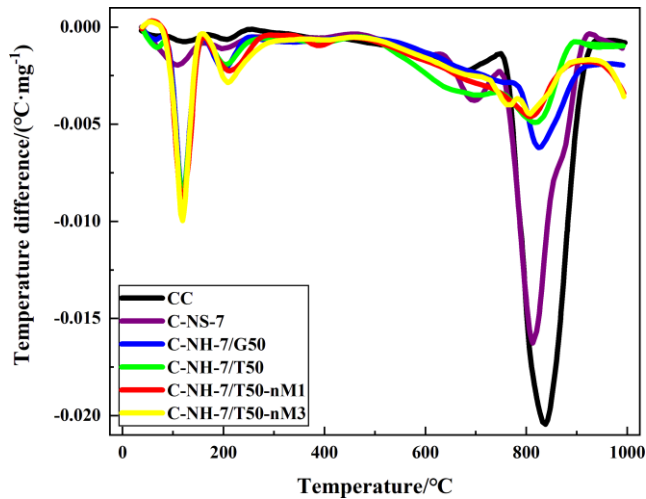


图 11 不同活化方法下 CCNPs 涂层或复合材料 DTG 曲线. CC 为 CCNPs 涂层、C-NS-7 为 Na_2SiO_3 活化（7 天）CCNPs 涂层、C-NH-7/G50 为 NaOH 活化（7 天）CCNPs/GW（50 wt.%）复合材料、C-NH-7/T50 为 NaOH 活化（7 天）CCNPs/TLGS（50 wt.%）复合材料、C-NH-7/T50-nM1 为 NaOH 活化（7 天、1 wt.% nM）CCNPs/TLGS（50 wt.%）复合材料、C-NH-7/T50-nM3 为 NaOH 活化（7 天、3 wt.% nM）CCNPs/TLGS（50 wt.%）复合材料

防护涂层为抑制钢构腐蚀最有效方法。聚氨酯、丙烯酸酯、环氧树脂被用作钢构防护涂层，但昂贵、

有毒、粘附力弱。纳米无机涂料因纳米特性而备受关注。CCNPs 性价比高，最具应用潜力[31, 32]。图 11 为不同活化方法下 CCNPs 涂层或复合材料 DTG 曲线。涂覆 Na_2SiO_3 活化 CCNPs，腐蚀电位向阴极移动，经 3 个月养护，极化电阻由 $39\text{ k}\Omega/\text{cm}^2$ 增至 $250\text{ k}\Omega/\text{cm}^2$ ，腐蚀速率由 0.10 mm/y 降至 0.07 mm/y ；涂覆 NaOH 活化 CCNPs 与 50 wt.% 玻璃废料，极化电阻增至 $465\text{ k}\Omega/\text{cm}^2$ ，腐蚀速率降至 0.05 mm/y ；涂覆 NaOH 活化 CCNPs 与 50 wt.% 铅玻璃污泥，极化电阻增至 $480\text{ k}\Omega/\text{cm}^2$ ，腐蚀速率降至 0.05 mm/y [33]。

4.4 建材阻燃

阻燃剂能抑制火灾发生或蔓延，分为磷、卤素、氮、无机阻燃剂，但常规阻燃剂在降低建材可燃性的同时，也一定程度地牺牲其力学性能。CCNPs 除具备纳米材料独有特性外，其来源广泛、成本低、无甲醛释放，在建材阻燃领域的应用日益广泛。CCNPs 受热分解释放 CO_2 ，进一步增强阻燃性[34]。

表 1 为油棕榈树干阻燃刨花板的力学性能、尺寸稳定性、阻燃性。Madihan Yusof 以油棕生物质废料为原料，添加 10 wt.% CCNPs，刨花板阻燃性显著提升，极限氧指数由 27.55% 增至 33.50% [35]。CA-NaCl 溶液除活化 CCNPs 改善其悬浮液流变与糊化特性外，溶液离子穿透油棕细胞壁，与细胞壁成分同时固化，提高细胞壁尺寸稳定性，刨花板变形量与吸水性由 132.0% 与 122.5% 降至 61.8% 与 70.0%。

表 1 不同类型油棕榈树干阻燃刨花板的力学性能、尺寸稳定性、阻燃性

Samples	MOR/MPa	IB/MPa	TS/%	WA/%	LOI/%
OPT	1.0	0.14	132.0	122.5	27.55
OPT+10 wt.% PVOH	1.6	0.25	61.8	75.8	29.39
OPT+10 wt.% PVOH+10 wt.% CA-NaCl	2.1	0.39	58.6	70.0	30.31
OPT+10 wt.% PVOH+10 wt.% CA-NaCl+10 wt.% CCNPs	2.9	0.48	44.7	59.9	33.50

Note: OPT 为油棕榈树干，PVOH 为聚乙烯醇，CA 为柠檬酸，MOR 为断裂模量，IB 为内部粘接强度，TS 为变形量，WA 为吸水性，LOI 为极限氧指数。

5 结论

首先，概述 CCNPs 制备工艺，对比沉淀法、乳液法、聚合物介导法、生物法的特点；其次，对比表面活性剂、不饱和有机酸、偶联剂、水溶性聚合物的改

性效果，改性剂通过调控 CCNPs 与聚合物间界面结合，使 CCNPs 在基料中呈现优良相容性与分散性；最后，综述 CCNPs 在建材中的研究与应用现况，CCNPs 因同时具备原料储量丰富、易合成、生物可降解与纳米颗粒高比表面积、易表面改性、高催化效率的特性，在沥青混合料改性、水泥混凝土强化、抑制钢构腐蚀、

降低建材可燃性等方面产生巨大效能,有效应对建材行业在可持续发展中面临的挑战。

参考文献

- [1] ACHOUR A, ARMAN A, ISLAM M, et al. Synthesis and characterization of porous CaCO_3 micro/nano-particles [J]. The European Physical Journal Plus, 2017, 132: 267.
- [2] PREKSHA F, SIMONA T, STUTI B, et al. Calcium carbonate nano- and microparticles: synthesis methods and biological applications [J]. 3 Biotech, 2021, 11: 457.
- [3] AHMED B, HUBERT R, RAGAB E A Z, et al. Effect of cationic and anionic surfactants on the application of calcium carbonate nanoparticles in paper coating [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(4): 2734-2744.
- [4] OLIVIER S, BERNARD P B, ALFONSO M, et al. Current CaCO_3 dissolution at the seafloor caused by anthropogenic CO_2 [J]. PNAS Proceedings of the National Academy of Sciences, 2018, 115(46): 11700.
- [5] ROMUALD B K, SAFIA H, FAİÇAL L, et al. Synthesis of CaCO_3 nanoparticles by controlled precipitation of saturated carbonate and calcium nitrate aqueous solutions [J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 2012, 90(1): 26-33.
- [6] VALERIYA L K, LI Z, SERGEI I T, et al. Fabrication of PLA/ CaCO_3 hybrid micro-particles as carriers for water-soluble bioactive molecules [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2017, 157: 481-489.
- [7] TOVANI C B, FARIA A N, CIANCAGLINI P, et al. Collagen-supported CaCO_3 cylindrical particles enhance Ti bioactivity [J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 358: 858-864.
- [8] SENEM D, ALEXEY Y, NAZIMUDDIN K, et al. Loading capacity versus enzyme activity in anisotropic and spherical calcium carbonate microparticles [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(22): 14284-14292.
- [9] HAN C L, HU Y P, WANG K, et al. Preparation and in-situ surface modification of CaCO_3 nanoparticles with calcium stearate in a microreaction system [J]. Powder Technology, 2019, 356: 414-422.
- [10] ANA M P R, OLVERA M L L. Synthesis of ZnO nanoparticles from water-in-oil (w/o) microemulsions [J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, 203: 141-147.
- [11] SUNG H K, IZUMI H, KIM W S, et al. Morphological control of calcium carbonate crystallized in reverse micelle system with anionic surfactants SDS and AOT [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 288(2): 496-502.
- [12] AMRUTA U B, ANIRUDDHA B P. Synthesis of nanosized calcium carbonate using reverse miniemulsion technique: comparison between sonochemical and conventional method [J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2015, 98: 13-21.
- [13] SOLMAZ M D, MOHAMMAD B J, MOHAMMAD H Z, et al. Calcium carbonate nanoparticles as cancer drug delivery system [J]. Expert Opinion on Drug Delivery. 2015, 12(10), 1649-1660.
- [14] DONG Z L, FENG L Z, HAO Y, et al. Synthesis of hollow biomimetic CaCO_3 -polydopamine nanoparticles for multimodal imaging-guided cancer photodynamic therapy with reduced skin photosensitivity [J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(6): 2165-2178.
- [15] RAMASAMY V, ANAND P, SURESH G. Synthesis and characterization of polymer-mediated CaCO_3 nanoparticles using limestone: a novel approach [J]. Advanced Powder Technology, 2018, 29(3): 818-834.
- [16] DENG J J, YOU Y, SAHAJWALLA V, et al. Transforming waste into carbon-based nanomaterials [J]. Carbon, 2016, 96: 105-115.
- [17] SHANZA R K, SABA J, RASHID H, et al. Agar and egg shell derived calcium carbonate and calcium hydroxide nanoparticles: synthesis, characterization and applications [J]. Chemical Physics Letters, 2019, 732: 136662.
- [18] RU X L, GUO Y M, BAI Z Y, et al. Synthesis of calcium carbonate nanoparticles in erythrocytes enables efficient removal of extracellular lead ions [J]. Communications Chemistry, 2019, 2(1): 105.
- [19] CAO Z, MICHAEL D, LOPEZ C, et al. Chemical surface modification of calcium carbonate particles with stearic acid using different treating methods [J]. Applied Surface Science, 2016, 378: 320-329.
- [20] LIANG Y, YU K Y, ZHENG Q Z, et al. Thermal treatment to improve the hydrophobicity of ground CaCO_3 particles modified with sodium stearate [J]. Applied Surface Science, 2018, 436: 832-838.
- [21] DEEPIKA, HAIT S K, CHEN Y. Optimization of milling parameters on the synthesis of stearic acid coated CaCO_3 nanoparticles [J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2014, 11: 273-282.
- [22] Pechyen C, Ummartyotin S. Development of isotactic polypropylene and stearic acid-modified calcium carbonate composite: a promising material for microwavable packaging [J]. Polymer Bulletin, 2016, 74: 431-444.
- [23] WANG C Y, SHENG Y, BALA H, et al. A novel aqueous-phase route to synthesize hydrophobic CaCO_3 particles in situ [J]. Materials Science and Engineering: C, 2007, 27: 42-45.

- [24] WANG Z H, CHEN J H, Yin W Z, et al. Study on the surface modification of nanometer calcium carbonate [J]. *Advanced Materials Research*, 2010, 92: 229-234.
- [25] HAN Y, KIM H. Surface modification of calcium carbonate with cationic polymer and their dispersibility [J]. *Materials Transactions*, 2012, 53(12): 2195-2199.
- [26] ALAA H A, HUSSAIN U B. Enhancement of permanent deformation resistance of modified asphalt concrete mixtures with nano-high density polyethylene [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 236: 117604.
- [27] ALEXANDRE L M, JOÃO V S M, JOE A V D C, et al. Permanent deformation performance under moisture effect of an asphalt mixture modified by calcium carbonate nanoparticles [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 342: 128087.
- [28] YUNUS E, BAHA V K. Comparison of physical and rheological properties of calcium carbonate-polypropylene composite and SBS modified bitumen [J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 366: 130196.
- [29] CAMILETTI J, SOLIMAN A M, NEHDI M. Effects of nano- and micro-limestone addition on early-age properties of ultra-high-performance concrete [J]. *Materials and Structures*, 2013, 46: 881-898.
- [30] FAIZ U A S, STEVE W M S. Mechanical and durability properties of high volume fly ash (HVFA) concrete containing calcium carbonate (CaCO_3) nanoparticles [J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 70: 309-321.
- [31] DAI J G, AKIRA Y, WITTMANN F H, et al. Water repellent surface impregnation for extension of service life of reinforced concrete structures in marine environments: the role of cracks [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2010, 32(2): 101-109.
- [32] CAO D Y, MALAKOOTI S, KULKARNI V N, et al. Nanoindentation measurement of core-skin interphase viscoelastic properties in a sandwich glass composite [J]. *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 2021, 25: 353-363.
- [33] HUSSEIN A K, MOHAMED A E, TAHER A T, et al. Transforming calcium carbonate-silicate wastes into steel protective coatings [J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 407: 133527.
- [34] MOHAMMED A K, CHEE B C, MAHYUDDIN R, et al. Engineering and gamma-ray attenuation properties of steel furnace slag heavyweight concrete with nano calcium carbonate and silica [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 267: 120878.
- [35] BHARANI S, RAMESHKUMAR G, MANIKANDAN J, et al. Experimental investigation on partial replacement of steel slag and E-waste as fine and coarse aggregate [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 37(2): 3534-3537.