

乙醇/水混合溶剂体系中碳酸钙晶体晶型和取向的控制

潘晓芳 王海水*

(华南理工大学化学与化工学院, 广州 510640)

摘要: 采用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 分解法, 制备得到了晶型和形貌可控的 CaCO_3 晶体。研究表明, 乙醇/水混合溶剂、陈化时间和 *L*-半胱氨酸自组装单层模板对 CaCO_3 晶体的晶型、取向和形貌都具有重要影响。无单层模板情况下, 溶液中主要得到了球霏石, 球霏石的形貌随陈化时间从花朵外形变为树叶形。同样的醇/水体系中, 在自组装单层上却得到了取向为(104)晶面的方解石。这与水溶液中同一自组装单层上主要获得(001)结晶面的方解石有明显不同。方解石的形貌也随陈化时间变化而改变。陈化时间为 3 h 时, 得到具有孔洞结构的方解石; 陈化时间为 12 h 时, 得到表面光滑的菱面体方解石。

关键词: 碳酸钙; 乙醇/水混合溶剂; 自组装单层; 球霏石; 方解石

中图分类号: O614.23 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2014)06-1312-05

DOI: 10.11862/CJIC.2014.162

Control of Crystalline Polymorphs and Orientations for Calcium Carbonate in Mixed Solvents of Ethanol and Water

PAN Xiao-Fang WANG Hai-Shui*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: In the present study, the crystals of calcium carbonate were obtained by the diffusion of NH_3 and CO_2 into the CaCl_2 solution. CaCl_2 solution was prepared by dissolving CaCl_2 into the mixed solvents of ethanol and water. Experimental results showed that the mixed solvents, the aging time and self-assembled monolayers (SAMs) of *L*-cysteine had significant influence on crystalline forms, orientations and even morphologies. Only calcite crystals were obtained on SAMs but in solution the main products were vaterite. In solution, flower-like and leaf-like vaterite were obtained depends on the aging time being 3 h and 12 h, respectively. However on the templates of SAMs, calcites with quite different morphologies (from porous to smooth surfaces) were obtained when the aging time changed.

Key words: calcium carbonate; ethanol-water mixed solvents; self-assembled monolayer; vaterite; calcite

0 引 言

碳酸钙是自然界中存在广泛的生物矿化物质之一, 已经被广泛地应用于涂料、塑料、建筑、橡胶和造纸等行业中^[1-3]。碳酸钙的重要应用导致了其研究热潮, 已经吸引了材料化学、结构化学、地质学、晶体学和生物矿化等各个领域科学家的关注。

碳酸钙有 3 种无水晶型: 方解石、文石、球霏石。方解石是热力学最稳定的碳酸钙晶型, 而球霏石是热力学最不稳定的晶型。水溶液或潮湿环境中球霏石容易转变为其它晶型^[4]。不同的碳酸钙晶型往往具有不同的形貌, 同晶型的 CaCO_3 晶体也可呈现各种不同的形貌^[5-9]。碳酸钙的晶型和形貌决定了碳酸钙的性质和最终用途, 因此有效地控制 CaCO_3 晶体的晶

收稿日期: 2013-11-06。收修改稿日期: 2013-12-30。

国家自然科学基金(No.20873136)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wangshh@scut.edu.cn

型和形貌对生物矿化和碳酸钙的工业生产都有重要的意义。目前调控碳酸钙晶型和形貌的主要方法有添加剂法,包括生物大分子^[7-9]、聚合物^[10-12]、双亲水嵌段聚合物^[13-15]等,以及 Langmuir 膜^[16-18]和自组装单层(SAMs)^[19-22]等模板方法。

自组装单层(SAMs)的末端基团可以有效调控晶体的成核和生长^[19,22-23]。*L*-半胱氨酸自组装单层中外露的 NH_3^+ 或 COO^- 因静电引力、氢键以及晶格匹配等效效应诱导晶体生长。*L*-半胱氨酸自组装膜分子在 Au(111)面上具有六方($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ 结构,*L*-半胱氨酸分子间的间距为 0.50 nm^[24],与方解石(001)晶面上 Ca^{2+} 离子间排列的距离(0.496 nm)具有很好的匹配,从而可以诱导(001)面方解石的形成^[25]。但是由于方解石的(104)晶面是热力学最稳定的晶面,因此在自组装单层上往往都可以得到一定量(104)取向的方解石晶体^[19,23,25]。

目前 CaCO_3 晶体的生物矿化研究主要集中在水溶液中进行。对溶液中的结晶过程来说,溶剂往往起着重要的作用。不同的溶剂对无机晶体的晶型、形貌、尺寸等有重要影响。钙离子与乙醇或水均可形成溶剂化离子,但碳酸根阴离子却只能与水分子形成溶剂化分子。这种阴阳离子的溶剂化差别将导致醇水混合溶剂对 CaCO_3 晶体成核和生长具有特殊调节能力。因此利用乙醇/水混合溶剂调节晶体生长具有重要意义和潜在价值^[26-32]。

本研究工作中,采用 *L*-半胱氨酸自组装单层为模板在乙醇/水混合溶剂中诱导 CaCO_3 晶体的生长。利用 XRD,SEM 以及显微拉曼(Micro-Raman)对得到的 CaCO_3 晶体进行了表征。无自组装单层模板条件下,混合溶剂中主要得到了球霏石。通常情况下,球霏石为亚稳晶型,在水溶液中很容易转变为方解石,但球霏石可以在乙醇/水混合溶剂中稳定存在。而同样溶剂条件下,在 *L*-半胱氨酸自组装单层模板上得到了(104)晶面的方解石晶体,方解石晶体的形貌随陈化时间改变而变化。获得晶型可控(包括方解石,球霏石和文石)和同晶型但不同形貌的碳酸钙一直是基础和应用研究追求的目标,因为晶体的性质与晶型和形貌密切相关。本文的研究为控制碳酸钙晶体的晶型和形貌提供了可借鉴的方法。

1 实验部分

1.1 试剂和样品的制备

L-半胱氨酸($\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$)(99%)购于阿

拉丁试剂;二水合氯化钙($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),无水乙醇和碳酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)为分析纯试剂,购于北京化工厂;实验用水为 Milli-Q 超纯水,电阻率不低于 $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

基片的处理:镀金片(玻璃基片)定制于济南奥波光电科技有限公司,经 XRD 检测为金(111)面;镀金片置入新配置的 Piranha(体积比为 7:3 的浓硫酸和双氧水(30%)的混合液)溶液中,90 $^\circ\text{C}$ 水浴 20 min;取出用水冲洗干净, N_2 吹干待用。显微载玻片依次在 Piranha 溶液,无水乙醇,超纯水中超声处理 10 min, N_2 吹干后备用。

L-半胱氨酸自组装膜(SAMs)的制备:处理好的镀金片置于配置好的 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 *L*-半胱氨酸 50 mL 溶液中,浸泡 4 h,然后取出,超纯水冲洗干净, N_2 吹干。

SAMs 诱导晶体的生长:将生长有 *L*-半胱氨酸 SAMs 的金片倾斜放入装有 20 mL $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 溶液烧杯(25 mL 烧杯)中(CaCl_2 溶液由体积比 1:1 的乙醇和水配置,溶液初始 $\text{pH}=7.86$),金片保持斜靠在烧杯壁上并保持自组装单层膜面朝向斜下方。干净的显微载玻片放置到烧杯底部,用以保持金片不滑落。用干净的保鲜膜将盛 CaCl_2 溶液的小烧杯口密封并且在保鲜膜上扎 8 个小针孔,再将小烧杯放入装有 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (0.5 g)的 100 mL 的烧杯中,最后用保鲜膜密封大烧杯口,整个反应装置置于恒温干燥箱中,30 $^\circ\text{C}$ 扩散 1 h 后,分别陈化 3 h 和 12 h。

1.2 仪器及样品的表征

仪器:X 射线粉末衍射仪(Bruker D8 Advance, Germany); 扫描电子显微镜(HITACHI S-3700N, Japan); 显微拉曼光谱仪(Horiba Jobin Yvon, LabRAM Aramis)。

样品的表征:用 XRD 对晶体进行物相分析,测试条件为 Cu 的 $K\alpha$ $\lambda=0.15418 \text{ nm}$ 辐射,扫描速度 $17.7^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,电压为 40 kV,电流为 40 mA。样品经喷金处理后,在 10 kV 扫描电压下用 SEM 进行形貌观察。利用显微拉曼技术对晶体样品进行微区分析,激发波长为 532.8 nm,激光功率 50 mW,扫描累加 2 次。

2 结果与讨论

2.1 乙醇/水溶液中碳酸钙晶体的生长

常温下,碳酸铵分解产生的氨气和二氧化碳通过保鲜膜上的小孔扩散并溶解到 CaCl_2 溶液中,使

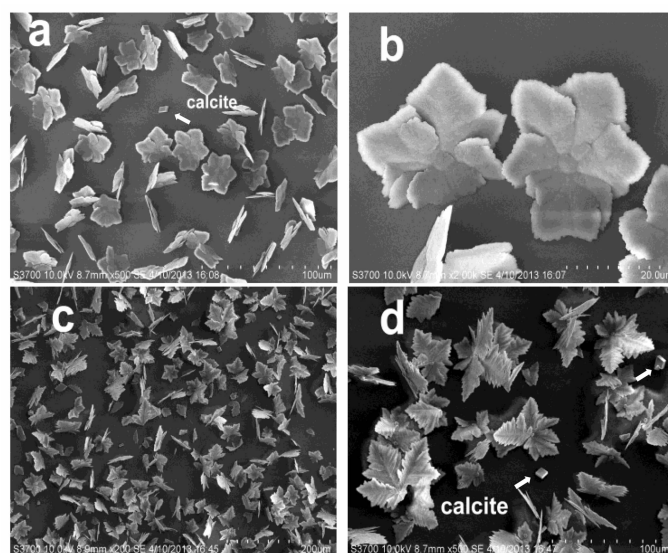


图 1 晶体的 SEM 图:溶液中陈化 3 h 的花朵形球霰石(a, b);陈化 12 h 的树叶形球霰石(c, d)

Fig.1 SEM images of flower-like and leaf-like vaterites obtained from ethanaol/water (1:1, V:V) mixture solvents when the aging time was 3 h (a, b) and 12 h (c, d), respectively

溶液中碳酸根离子浓度增加。当 CO_3^{2-} 的浓度超过一定数值时, 溶液中就会产生碳酸钙沉淀。图 1a, 1b 和图 1c, 1d 分别对应陈化时间为 3 h 和 12 h 时, 溶液中得到的 CaCO_3 晶体的 SEM 图及其对应的放大图。陈化时间 3 h 时, 得到的 CaCO_3 晶体主要为花朵形(图 1a, 1b), 而陈化时间 12 h 时, 得到的 CaCO_3 晶体则主要为树叶形(图 1c, 1d)。对比图 1b 和 1d, 可以清晰地观测到两者形貌的区别, 也就是说, 陈化时间对晶体的形貌有重要影响。下面采用 XRD 和显微拉曼光谱对溶液中获得晶体进行进一步表征。

图 2a 和 2b 分别为陈化时间 3h 和 12h 得到的 CaCO_3 晶体的 XRD 图。对比球霰石和方解石标准 PDF 卡片(PDF#33-0268 和 PDF#47-1743), 从图 2 中

可以看出, 获得的沉淀物存在球霰石和方解石两种晶型。仔细检查图 1, 除了花朵形(图 1a, 1b)和树叶形(图 1c, 1d)结晶外, 还有少量菱面体结晶(图 1a, 1d 中箭头指向处)。用显微拉曼光谱分别对菱面体形, 花朵形和树叶形结晶进行了微区分析, 结果表明, 花朵形和树叶形结晶为球霰石, 菱面体形结晶为方解石^[33]。显微拉曼和 SEM 结果表明在混合溶剂中得到的晶体主要是球霰石, 方解石数量很少。

一般情形下, 球霰石不能稳定地存在于潮湿环境中。但本文制备的球霰石可以稳定地存在于醇水溶剂中。带正电荷的 NH_4^+ 和乙醇的存在可能是使球霰石稳定的主要原因。带正电的 NH_4^+ 在晶面的吸附会导致表面能降低, 进而稳定该晶面^[34-35]。

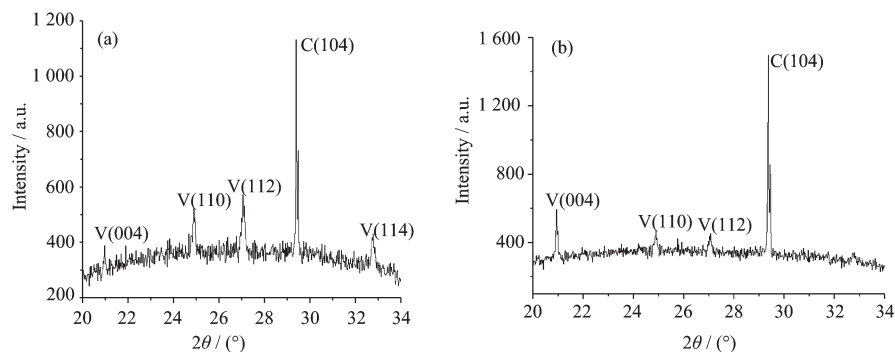


图 2 乙醇/水体积比为 1:1 时, 溶液中得到的碳酸钙晶体的 XRD: 陈化时间 3 h(a) 和陈化时间 12 h(b)

Fig.2 XRD patterns of CaCO_3 crystals obtained from ethanaol/water (1:1, V:V) mixtures when the aging time was 3h (a) and 12 h (b)

2.2 自组装单层上碳酸钙晶体的生长

同样的实验条件下,我们发现沉积在 *L*-半胱氨酸自组装单层上的晶体只有方解石。图 3a 和 3b 为自组装单层上诱导生长得到的 CaCO_3 晶体的 SEM 图,整个实验过程温度控制在 $30\text{ }^\circ\text{C}$,陈化时间分别为 3 和 12 h。从图 3a 中可以看出,方解石晶体具有孔洞结构,图 3b 的方解石则表面光滑,外形规整。已知晶体生长是动力学和热力学控制平衡过程。目前有关晶体孔洞结构的解释主要有两种:一种观点认为

为晶体螺旋位错生长导致了晶体的孔洞结构(热力学控制)^[36];而另一种观点则认为构晶离子扩散到不断生长的晶面上受到一定限制(动力学控制)导致了晶体的孔洞结构^[37]。

根据动力学控制原理,当生长时间足够时,孔洞会逐渐地被填充,直到变成无缺陷的菱面体结构为止。本实验所得的孔洞结构的方解石符合动力学的理论解释^[27],即陈化时间为 3 h 时方解石为空洞结构,当陈化时间达到 12 h 时,方解石表面变得光滑。

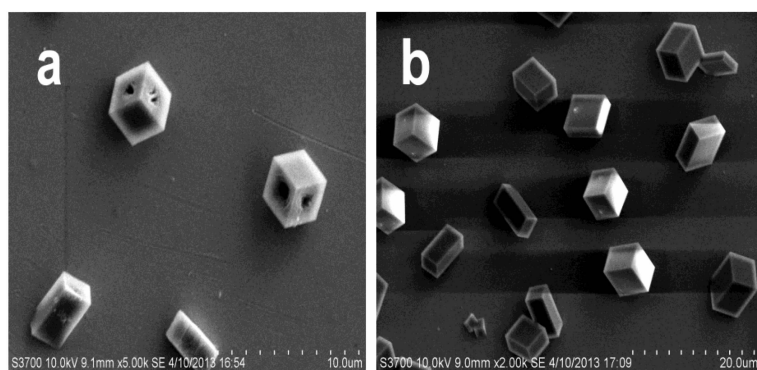


图3 乙醇/水体积比为 1:1 时,陈化时间 3 h(a)和 12 h(b)自组装膜诱导生成的 CaCO_3 晶体的 SEM 图

Fig.3 SEM images of CaCO_3 crystals obtained from ethanaol/water mixtures (1:1, V:V) on SAMs when the aging time was 3 h (a) and 12 h (b), respectively

图 4a、4b 分别给出了陈化时间为 3 和 12 h 时自组装膜上得到的 CaCO_3 晶体的 XRD 图。从 XRD 图中可以看到方解石(104)衍射峰的出现。图中没有出现球霏石和文石的衍射峰,这表明 *L*-半胱氨酸自组装膜上只沉积了方解石晶体,这与图 3 的观察是一致的。

需要强调的是,醇水溶液中自组装单层上得到的 CaCO_3 晶体为(104)结晶面的方解石。我们先前的研究表明,在水溶液中,*L*-半胱氨酸自组装膜上沉积

的方解石晶体主要为(001)面,同时含少量(104)面和(018)面的晶体^[25]。但在醇水溶液中,(001)面的方解石没有出现。*L*-半胱氨酸自组装单层的外露基团的取向与溶剂有很大关系。可以预期,水溶剂或醇水混合溶剂中,*L*-半胱氨酸自组装单层的外端基团结构一定存在某些差别,而晶体结晶过程又对体系环境很敏感^[21],因此得到取向不同的方解石((001)择优取向或(104)择优取向)比较容易理解。目前,醇水混合溶剂体系中自组装单层的外端基团结构还不清楚,因

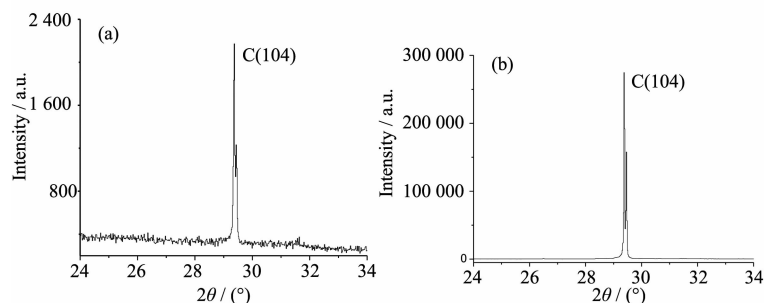


图4 乙醇/水体积比为 1:1 时,陈化时间 3 h(a)和 12 h(b)条件下自组装膜诱导得到的 CaCO_3 晶体的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of CaCO_3 crystals obtained from ethanaol/water mixtures (1:1, V:V) on SAMs when the aging time was 3 h (a) and 12 h (b), respectively

此形成(104)面方解石的原因也还有待进一步的深入研究。但从材料科学的角度出发,能够得到择优取向的方解石就达到了一定的预期目标。

3 结 论

在乙醇和水的混合溶剂中,首次采用 *L*-半胱氨酸自组装单层模板诱导了 CaCO_3 晶体的生长。在自组装单分子膜的诱导下,陈化时间 3 h 时得到了具有孔洞结构的方解石,而陈化时间为 12 h 时得到了表面光滑外形规整的方解石晶体。表面光滑的菱面体方解石和孔洞结构的方解石都以(104)面为结晶面取向生长。没有自组装单层存在时,乙醇/水混合溶液中得到的是球霏石。溶液中乙醇的存在可以使球霏石稳定,溶剂的微观不均匀性是有效调控 CaCO_3 晶体的晶型和形貌的直接原因。本研究为混合溶剂条件下制备晶型和形貌可控且具有不同用途的 CaCO_3 晶体材料及模拟生物矿化提供一条可行的途径。

参考文献:

- [1] Mishra S, Shimpi N G, Patil U D. *J. Polym. Res.*, **2007**,**14**(6): 449-459
- [2] Hu Z S, Zen X Y, Gong J, et al. *Colloids Surf., A*, **2009**,**351**(1):65-70
- [3] Won Y H, Jang H S, Chung D W, et al. *J. Mater. Chem.*, **2010**,**20**(36):7728-7733
- [4] Chen S F, Yu S H, Jiang J, et al. *Chem. Mater.*, **2006**,**18**(1): 115-122
- [5] Vučak M, Pons M N, Perić J, et al. *Powder Technol.*, **1998**, **97**(1):1-5
- [6] Dana J D, Hurlbut C S. *Dana's Manual of Mineralogy*. New York: John Wiley and Sons, **1971**:316-330
- [7] Belcher A M, Wu X H, Christensen R J, et al. *Nature*, **1996**,**381**(6577):56-58
- [8] Falini G, Albeck S, Weiner S, et al. *Science*, **1996**,**271**(5245): 67-69
- [9] Ma Y F, Feng Q L, Bourrat X. *Mater. Sci. Eng., C*, **2013**,**33**(4):2413-2420
- [10] Jack J J M, Roeland J M, Albertus P H J, et al. *Chem. Commun.*, **2000**,**19**:1937-1938
- [11] Naka K, Tanaka Y, Chujo Y. *Langmuir*, **2002**,**18**(9):3655-3658
- [12] Naka K. *Topics in Current Chemistry: Dendrimers* V. Berlin: Springer, **2003**:141-158
- [13] Cölfen H, Qi L. *Chem. Eur. J.*, **2001**,**7**(1):106-116
- [14] Zhu W J, Lin J P, Cai C H. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**(9): 3939-3947
- [15] Gao Y X, Yu S H, Guo X H. *Langmuir*, **2006**,**22**(14):6125-6129
- [16] Mann S, Heywood B R, Rajam S, et al. *Adv. Mater.*, **1990**,**2**(5):257-261
- [17] Xue Z H, Hu B B, Dai S X, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2011**,**129**(1/2):315-321
- [18] Kim K, Uysal A, Kewalramani S, et al. *CrystEngComm*, **2009**,**11**(1):130-134
- [19] Aizenberg J, Black A J, Whitesides G M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**,**11**:4500-4509
- [20] Han Y J, Aizenberg J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**(14): 4032-4033
- [21] Freeman C L, Hu Q, Nielsen M H, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2013**,**117**(10):5154-5163
- [22] Travaille A M, Kaptijn L, Verwer P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**(38):11571-11577
- [23] ZHANG Su(张素), WANG Hai-Shui(王海水). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(1):31-35
- [24] Doderio G, De Micheli L, Cavalleri O, et al. *Colloids Surf., A*, **2000**,**175**(1):121-128
- [25] LIU Qiu(柳青), WANG Hai-Shui(王海水). *Chem. J. Chinese Universities* (高等学校化学学报), **2013**,**34**(12):2681-2685
- [26] Seo K S, Han C, Wee J H, et al. *J. Cryst. Growth*, **2005**,**276**(3):680-687
- [27] Dickinson S R, McGrath K M. *J. Mater. Chem.*, **2003**,**13**(4): 928-933
- [28] Falini G, Gazzano M, Ripamonti A. *Chem. Commun.*, **1996**, (9):1037-1038
- [29] Sand K K, Rodriguez-Blanco J D, Makovicky E, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2011**,**12**(2):842-853
- [30] Manoli F, Dalas E. *J. Cryst. Growth*, **2000**,**218**(2):359-364
- [31] Yan G W, Wang L N, Huang J H. *Powder Technol.*, **2009**, **192**(1):58-64
- [32] Zhang L, Yue L H, Wang F, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2008**, **112**(34):10668-10674
- [33] Carteret C, Dandeu A, Moussaoui S, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**,**9**(2):807-812
- [34] Gehrke N, Cölfen H, Pinna N, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2005**,**5**(4):1317-1319
- [35] Xu A W, Antonietti M, Cölfen H, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2006**,**16**(7):903-908
- [36] Amelinckx S. *Philos. Mag.*, **1953**,**44**(350):337-339
- [37] Langer J S. *Rev. Mod. Phys.*, **1980**,**52**(1):1-28