

PVA 控制合成球形碳酸钙

邹孔标, 王 伟, 卢文庆, 聂素云

(南京师范大学 化学与环境科学学院, 江苏 南京, 210097)

[摘要] 利用聚乙烯醇(PVA)作为有机基质, 控制适当的反应条件, 模拟碳酸钙的生物矿化, 进行仿生合成, 制备出了球霏石型的碳酸钙球形晶体. 研究了 PVA 浓度、 CaCl_2 浓度及温度对碳酸钙结晶的影响, 表明在给定条件下通过调节 PVA 的浓度可成功地诱导碳酸钙晶体取向生长形成球形, 降低 CaCl_2 的浓度可使形成的球形晶体颗粒增大, 改变温度会使球形晶体的表面结构发生变化, 可为合成新型材料提供一定的参考意义.

[关键词] PVA, 球形, CaCO_3 , 球霏石

[中图分类号] Q 811.7 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1672-1292(2008)01-0064-05

Synthesis of Spherical CaCO_3 by Polyvinyl Alcohol as Additive

Zou Kongbiao, Wang Wei, Lu Wenqing, Nie Suyun

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract Vaterite type of CaCO_3 spherical crystal is biologically synthesized with polyvinyl alcohol as organic basic substance by controlling the appropriate reaction conditions, simulating the biological mineralization of CaCO_3 . The effects of PVA, CaCl_2 and temperature on the morphology of CaCO_3 are investigated. It is found that in the given conditions CaCO_3 crystal can be successfully induced to grow into a spherical crystal by adjusting the PVA concentration, the size of vaterite becomes larger when the CaCl_2 concentration is decreased, surface structure of vaterite can be changed when temperature is changed. This may be referenced to synthesis novel materials.

Key words PVA, spherical crystal, CaCO_3 , vaterite

生物矿物除具有基本的结构和支持功能外, 还有许多特殊的生物功能, 因而近年来有关生物矿化的研究非常活跃. 它通过有机大分子和无机离子在界面处的静电匹配、几何匹配和立体化学匹配等作用来控制矿物的成核和生长, 使形成的生物矿物具有特殊的形貌和优异的物理、化学性质^[1]. 在研究有机和无机复合物质的形成过程中, 有机基质如何对无机矿物晶体形状、粒度进行控制一直是研究生物矿化课题的学者们非常感兴趣的内容之一^[2]. 在有机/无机界面的相互作用过程中, 有机模板对无机晶体在各方面细微的控制是一个异常复杂的过程, 这将最终决定无机矿物的晶型、形状和大小等特性.

碳酸钙在生物体系中广泛存在, 由于其晶型易于表征及在工业技术上的广泛应用, 使得人们更多地去关注和研究它^[3-5]. 已知的 60 多种生物矿物中, 碳酸钙的两种晶型方解石和文石是最常见的, 然而不稳定的球霏石型碳酸钙在有机体中不易形成^[6]. 据报道, 二价金属离子、表面活性剂(二(2-乙基己基)磺酸钠)、双亲水基嵌段共聚物、阳离子树枝状化合物等均可作为添加剂调控诱导获得稳定的球形球霏石^[7]. 但是, 用高分子化合物尤其是单独使用非离子型的聚合物作模板或添加剂, 调控无机化合物合成的研究尚少^[8-9]. 本文采用非离子型的有机高分子 PVA 作为添加剂, 在模拟矿化环境的体系中制备了稳定的球形球霏石材料; 对球霏石晶体的生长机制进行了初步探讨, 并对晶体颗粒大小进行了讨论. 该研究有助于进一步理解生物矿化的机理, 为研究具有优异物理、化学性能的仿生材料提供有益的启示.

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

材料: CaCl_2 (AR), 广东汕头市西陇化工厂; $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (AR), 上海试剂四厂; PVA ($M_w = 1750$), 国药

收稿日期: 2007-06-15

作者简介: 邹孔标(1982-), 硕士, 研究方向: 无机材料. E-mail: kongbiaozou@126.com

集团化学试剂有限公司; 二次蒸馏水.

仪器: SEM、XRD 分别采用日本 Hitachi-S-450 型扫描电子显微镜和 D/MAX-RC 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶 K α 线).

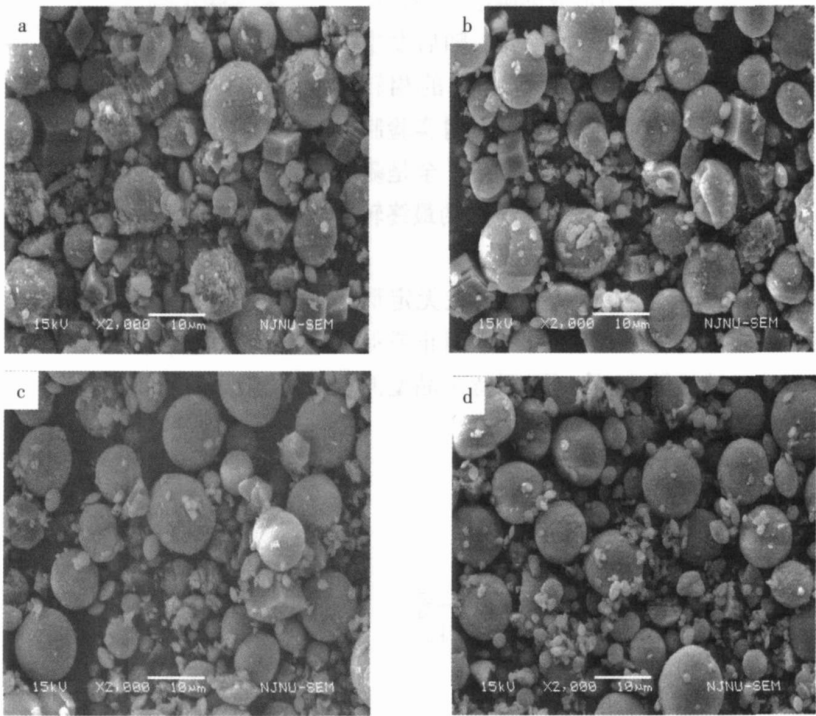
1.2 实验方法

采用 Falini^[10] 等方法, 使碳酸铵分解出的气体慢慢进入 CaCl₂ 溶液中进行碳酸钙的结晶. 称取一定量的 PVA 在 90℃ 的热水中溶解, 将 CaCl₂ 溶液加到冷却后的 PVA 溶液中, 控制 PVA 的浓度分别为 0.125、0.250、0.500、1.000 mg/mL, CaCl₂ 的浓度分别为 0.020、0.050、0.100 mol/L. 将其放入底部放有 (NH₄)₂CO₃ 固体的干燥器中, 恒温放置 60h 后取出, 先用二次蒸馏水洗再用无水乙醇洗, 干燥后用于表征. 用扫描电子显微镜 (SEM) 观察形貌, X 射线粉末衍射仪 (XRD) 分析样品结构.

2 结果与讨论

2.1 PVA 浓度的影响

当恒定温度为 15 ± 1℃, CaCl₂ 的浓度为 0.100 mol/L 时, 改变 PVA 的浓度, 得到的 CaCO₃ 样品如图 1 所示. 样品中有球形和菱形两种形貌的晶体, 粒径分布不均匀. 随着 PVA 浓度的增加, 菱形晶体逐渐减少, 当 PVA 的浓度达到 1.000 mg/mL 时, 所得的 CaCO₃ 几乎全为球形晶体.



CaCl₂:0.100 mol/L PVA: (a) 0.125 mg/mL; (b) 0.250 mg/mL; (c) 0.500 mg/mL; (d) 1.000 mg/mL

图 1 t=15±1℃, 不同 PVA 浓度时的 CaCO₃ 晶体的扫描电镜图

Fig.1 t=15±1℃, SEM micrographs of CaCO₃ crystal in presence of PVA

2.2 CaCl₂ 溶液浓度的影响

当恒定温度为 15 ± 1℃, PVA 的浓度为 0.250 mg/mL 时, 得到的 CaCO₃ 样品如图 2 所示. 当 CaCl₂ 的浓度为 0.050 mol/L 时, 得到的 CaCO₃ 样品如图 2(a) 所示, 此时球形和菱形晶体并存. 当 CaCl₂ 的浓度为 0.020 mol/L 时, 得到的 CaCO₃ 样品如图 2(b) 所示, 球形晶体中带有较少的菱形晶体. 通过比较可知, 降低 CaCl₂ 的浓度可使结晶的球形小颗粒长大, 形成颗粒大小均匀的球形碳酸钙晶体.

2.3 温度的影响

当恒定温度在 30 ± 1℃, PVA 的浓度为 0.125 mg/mL, CaCl₂ 的浓度为 0.020 mol/L 时, 得到的 CaCO₃ 样品如图 3 所示, 得到的球形颗粒表面凹凸不平.

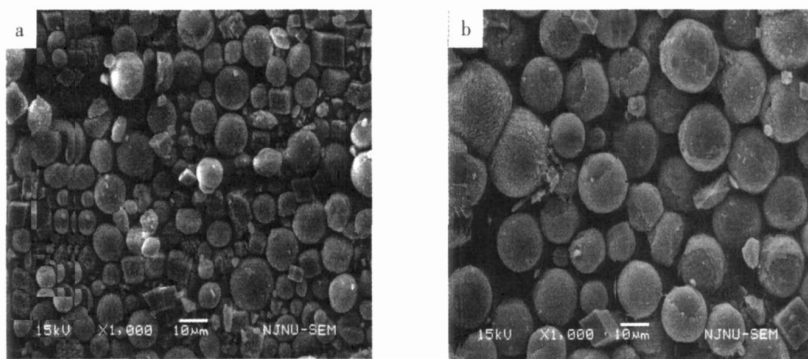
PVA: 0.250 mg/mL CaCl_2 : (a) 0.050 mol/L; (b) 0.020 mol/L

图 2 $t=15\pm 1^{\circ}\text{C}$. 不同 CaCl_2 浓度时的 CaCO_3 晶体的扫描电镜图

Fig.2 $t=15\pm1^{\circ}\text{C}$, SEM micrographs of CaCO_3 crystal in the different concentration of CaCl_2 .

2.4 讨论

一般认为 CaCO_3 在水溶液中的生长有如下过程: 在反应的开始阶段, CO_3^{2-} 与 Ca^{2+} 结合生成最不稳定的无定形碳酸钙。14~30℃ 时, 这种最初形成的碳酸钙颗粒在几分钟之内转变成球霏石和方解石两种晶相, 随后发生球形的球霏石型晶体向菱形的方解石型晶体的相转变^[11 12], 此过程如图 4 所示^[13]。在没有加 PVA 时实验制得的碳酸钙样品如图 5 所示, 可以看出样品几乎全是菱形的晶体, 具有方解石的外貌特征, 与图 4 所示的最终转化样品一致。

如果在反应体系中加入添加剂使其吸附在无定形碳酸钙颗粒上或改变溶液的化学环境等,可以阻止或促进这些颗粒向某种晶型的相转变,从而得到特定晶型的

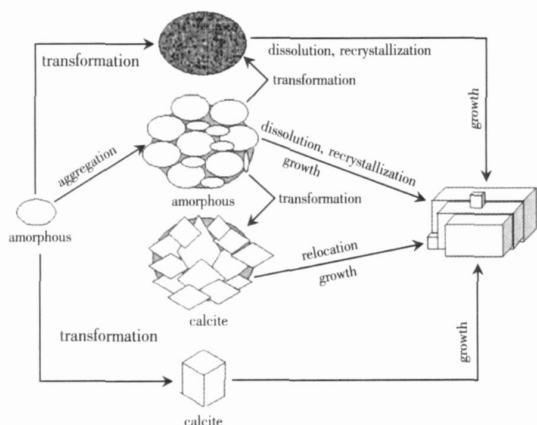


图4 碳酸钙的形成及转化示意图

Fig.4 Schematic diagram of formation and transformation of CaCO_3 crystal

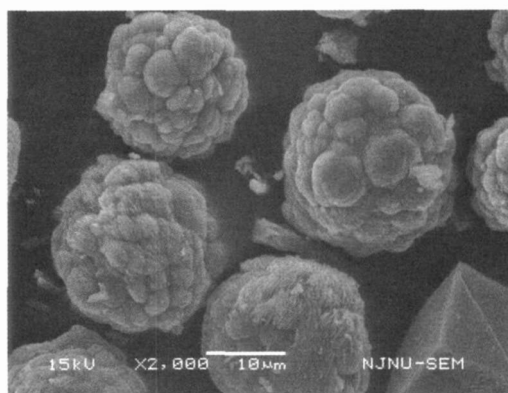
PVA:0.125 mg/mL CaCl_2 :0.020 mol/L

图 3 $t=30\pm 1^{\circ}\text{C}$, CaCO_3 的扫描电镜图

Fig.3 $t=30\pm 1^{\circ}\text{C}$, SEM micrograph of CaCO_3 crystal

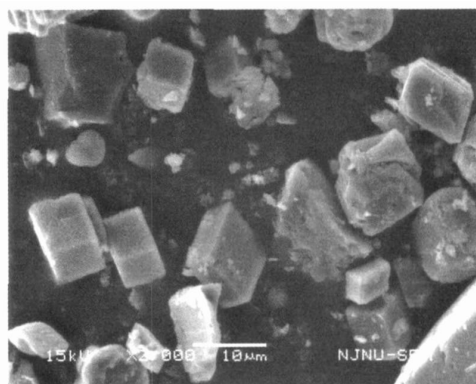


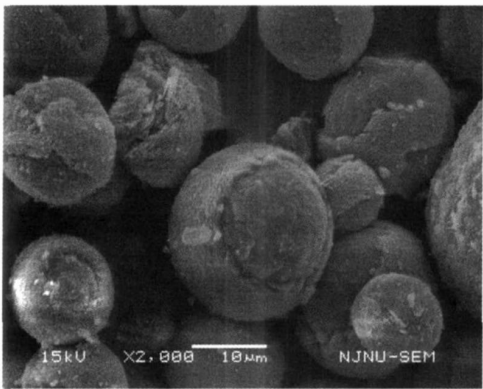
图 5 无 PVA 时生成的碳酸钙样品

Fig.5 SEM micrograph of CaCO_3 crystal in absence of PVA

晶体. 在成核阶段阻止较稳定的方解石相的形成可以得到亚稳态的球霏石相, 这要求改性剂与最初形成的核要有强烈的相互作用, 一般认为这种作用是改性剂分子与晶面之间的静电作用^[14]. 对图 1(b) 的样品进行 XRD 分析表明, 球形和菱形晶体分别为球霏石型和方解石型, 采用 Christos G^[15] 方程进行定量分析得到球霏石型晶体占 78.30%. 球霏石型 CaCO_3 晶体是碳酸钙的 3 种结晶相中最不稳定的一种, 它一般形成球形或片状的晶体^[16], 比方解石晶体的溶解度大, 在有水的介质中会向热力学稳定的方解石晶体转变, 是热力学不稳定动力学稳定晶体^[17]. PVA 是一种含有多羟基的聚合物, 这种中性的羟基官能团在碳酸钙的

成核和生长中,不会与结晶面产生静电作用,但多羟基的分子可以改变结晶过程的动力学过程^[14]. CaCO_3 由无定形向球霏石的转变是动力学控制过程,随后向方解石的转变发生的是热力学控制过程, PVA 的加入改变了溶液的环境,促使动力学控制占据优势,减缓了其向方解石的转变,因此球霏石晶体被稳定下来得到了球形的碳酸钙产品. 这可能是通过增加最初成核界面上阳离子的脱水速率来达到控制结晶动力学过程的目的^[14]. 由图 1 还可以看出随 PVA 用量的增加,碳酸钙球形颗粒也逐渐增多,这可能是由于 PVA 的浓度加大,改变了更多的阳离子的水合 脱水速率.

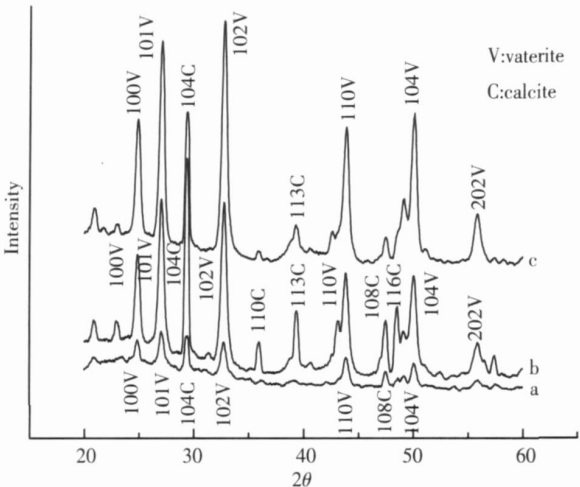
由图 1 图 4 可以看出,在给定的范围内 CaCl_2 的浓度越小,得到的球形 CaCO_3 颗粒大小越均匀,且大球表面上存在一些片状结构. 球霏石的等电荷钙平面是 (001)、(100) 结晶面,方解石和文石的分别是 (012)、(001) 和 (001) 面^[18]. 当动力学控制占据优势时, CaCO_3 结晶的 (001) 面会被抑制将产生三方晶体,它们相互结合形成六方晶体,这些六方晶体结合就会生成片状晶体^[19]. Sohnle 和 Mullin^[20] 研究指出,在 CaCO_3 的结晶实验中,过饱和度较低时异相成核占据优势,较高时均相成核占据优势;高浓度 CaCl_2 溶液中 CaCO_3 的过饱和度比低浓度 CaCl_2 溶液中的大,因此均相成核更占优势. CaCl_2 浓度为 0.100 mol/L 时 CaCO_3 过饱和度较大,均相成核占据优势,新核不能在已有的核上长大,只能再形成新的核,就形成了图 1 中的小球和大球共存的现象. 当 CaCl_2 浓度为 0.020 mol/L 时,相比 0.100 mol/L CaCO_3 过饱和度小,异相成核占据优势,新核在已有核上长大使形成颗粒较大的晶体. 由图 6 可以看到球的表面上存在一些片状结构,可能是形成的六方晶体在原核上聚集逐渐长大成球,或原核在长大成球的过程中表面上的三方晶体结合形成片状结构. 对图 2(b) 的样品进行 XRD 分析,如图 7 所示,采用 Christos G 方程进行定量分析得到球霏石型晶体占 83.26%,表明降低 CaCl_2 浓度使 CaCO_3 过饱和度减小,同时调节 PVA 的浓度可以得到颗粒较大且粒径均匀的球形碳酸钙晶体.



PVA:0.250 mg/mL CaCl_2 :0.020 mol/L

图 6 $t=15\pm1^\circ\text{C}$, CaCO_3 的扫描电镜图

Fig.6 $t=15\pm1^\circ\text{C}$, SEM micrograph of CaCO_3 crystal



(a) CaCl_2 :0.020 mol/L, PVA:0.250 mg/mL; (b) CaCl_2 :0.050 mol/L, PVA:0.250 mg/mL; (c) CaCl_2 :0.100 mol/L, PVA 1.000 mg/mL

图 7 CaCO_3 晶体的 X 射线衍射图

Fig.7 XRD spectra of CaCO_3 crystal

由图 3 可知,升高温度后所得到的球形颗粒表面凹凸不平,比低温时得到的颗粒更粗糙. 这可能是由于升高温度后 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 的分解速率加快,碳酸根离子在溶液中的浓度增速较快,使生长的条件发生改变所致.

3 结论

- (1) PVA 对 CaCO_3 晶体的形成有重要影响, PVA 通过改变溶液环境促使动力学过程占据优势,减缓了其向方解石的转变,球霏石晶体被稳定下来得到了球形的碳酸钙样品.
- (2) 使 CaCO_3 处于过饱和状态下, CaCl_2 浓度对球霏石型 CaCO_3 晶体颗粒大小有重要影响,降低 CaCl_2 浓度形成的球形颗粒较大,可以制得颗粒大小均匀的球形碳酸钙晶体.
- (3) 升高温度可以改变球形碳酸钙的表面使之形成凹凸不平的表面结构.

[参考文献] (References)

- [1] Mann S. Molecular recognition in biomimetalization [J]. Nature, 1988, 332: 119–124.
- [2] 沈新宇, 童华, 胡继明. 水凝胶功能模板对碳酸钙结晶的多级调控 [C] // 第五届中国功能材料及其应用学术会议. 北京: [出版者不详], 2004: 2431–2432.
Shen Xinyu, Tong Hua, Hu Jiming. Growth of hierarchical CaCO_3 crystals mediated by hydrogel function template [C] // The Conference of Chinese Functional Material and Application V. Beijing [s. n.], 2004: 2431–2432 (in Chinese).
- [3] Yu S H, Colfen H, Hartmann J, et al. Biomimetic crystallization of calcium carbonate spherules with controlled surface structures and size by double-hydrophilic block copolymers [J]. Adv Func Mater, 2002, 12: 541–544.
- [4] Qi L M, Li J M a J M. Biomimetic morphogenesis of calcium carbonate in mixed solutions of surfactants and double-hydrophilic block copolymers [J]. Adv Mater, 2002, 14: 300–303.
- [5] 杨庆峰, 顾安忠, 刘阳桥, 等. PAA 与 PBTCA 对 CaCO_3 显微结构的影响 [J]. 无机材料学报, 2002, 17(3): 559–564.
Yang Qingfeng, Gu Anzhong, Liu Yangqiao, et al. Effects of PAA and PBTCA on CaCO_3 micro-structure [J]. J Inorg Mater, 2002, 17(3): 559–564 (in Chinese).
- [6] Yu J G, Lei M, Cheng B, et al. Effects of PAA additive and temperature on morphology of calcium carbonate particles [J]. J Solid State Chem, 2004, 177: 681–689.
- [7] 叶桂生. 生物高分子模板调控球形碳酸钙的仿生合成 [J]. 应用化学, 2006, 23(12): 1413–1415.
Ye Guisheng. Biomimetic synthesis of spherical CaCO_3 induced by biomolecules [J]. Chinese J App Chem, 2006, 23(12): 1413–1415 (in Chinese).
- [8] 聂秋林, 郑遗凡, 岳林海, 等. PVP 为模板控制合成球形碳酸钙 [J]. 无机化学学报, 2003, 19(4): 445–448.
Nie Qiulin, Zheng Yifan, Yue Linhai, et al. Template induced synthesis of spherical CaCO_3 by polyvinylpyrrolidone [J]. Chinese J Inorg Chem, 2003, 19(4): 445–448 (in Chinese).
- [9] Won K, Richard E R, Robert Z. Effects of some nonionic polymeric additives on the crystallization of calcium carbonate [J]. Crystal Growth & Design, 2005, 5: 513–522.
- [10] Falini G, Femali S, Massim G, et al. Structure and morphology of synthetic magnesium calcite [J]. J Mater Chem, 1998, 8: 1061–1065.
- [11] Elfil H, Roques H. Role of hydrate phases of calcium carbonate on the scaling phenomenon [J]. Desalination, 2001, 137: 177–186.
- [12] Kavano J, Shimabayashi N, Kitamura M, et al. Formation process of calcium carbonate from highly supersaturated solution [J]. J Crystal Growth, 2002, 237–239: 419–423.
- [13] Wei H, Shen Q, Zhao Y, et al. Influence of polyvinylpyrrolidone on the precipitation of calcium carbonate and on the transformation of vaterite to calcite [J]. J Crystal Growth, 2003, 250: 516–524.
- [14] Dilymus J M, Oliver P, Mann S, et al. Influence of low-molecular-weight and macromolecular organic additive on the morphology of calcium carbonate [J]. J Chem Soc Faraday Trans, 1993, 89: 2891–2900.
- [15] Christos G, Kontoyannis N, Kos V V. Calcium carbonate phase analysis using XRD and FT-Raman spectroscopy [J]. Analyst, 2000, 125: 251–255.
- [16] Davies P, Dollimore D, Heal G R. Polymorph transition kinetics by DTA [J]. J Thermal Anal, 1978, 13: 473–487.
- [17] Kensuke N, Yoshiki C. Control of crystal nucleation and growth of calcium carbonate by synthetic substrates [J]. Chem Mater, 2001, 13: 3245–3259.
- [18] Falini G, Femali S, Gazzano M, et al. Oriented crystallization of vaterite in collagenous matrices [J]. Chem Eur J, 1998, 4: 1048–1052.
- [19] Wei H, Shen Q, Zhao Y, et al. Crystallization habit of calcium carbonate in presence of sodium dodecyl sulfate and/or poly-pyrrolidone [J]. J Crystal Growth, 2004, 260: 545–550.
- [20] Sohnel O, Mullin J W. Interpretation of crystallization induction periods [J]. J Colloid Interface Sci, 1988, 123: 43–50.

[责任编辑: 严海琳]