

氨基酸-表面活性剂体系合成 CaCO_3 晶体

吴刚^{a*} 王小锋^b 陈昌云^b 张敏敏^a 章守权^a 陈豫^b

(^a滁州学院化学和生命科学系 滁州 239012; ^b晓庄学院化学系 南京)

摘要 以 *L*-组氨酸和十二烷基苯磺酸钠(SDBS)作为 CaCO_3 生长调节剂,用粉末 X 射线衍射、红外光谱测试技术对生成的 CaCO_3 晶体进行了表征,扫描电子显微镜对生成的 CaCO_3 晶体形貌进行了分析,研究了表面活性剂浓度、温度和溶剂的组成对 CaCO_3 晶型和形状的影响。结果表明,在实验条件下表面活性剂的浓度对 CaCO_3 晶型没有影响,但影响晶体的形状,温度和溶剂的组成对 CaCO_3 晶型和晶体形状有很大的影响。

关键词 *L*-组氨酸,十二烷基苯磺酸钠, CaCO_3 , 方解石,球霏石

中图分类号:O611.4

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2010)05-0567-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2010.90410

自然界存在许多生物矿物,它们高度有序,具有迷人的形状和结构^[1]。 CaCO_3 是丰富无机矿物的一种,在工业生产中可作为涂料、塑料、橡胶和纸张中的填充剂,同时 CaCO_3 也是最丰富的存在于生物体组织中的矿化材料之一,它主要以文石、方解石和球霏石 3 种无水晶体存在^[2-6]。方解石和文石是最常见和稳定的晶体结构,在自然界广泛存在,在生物体内具有重要的性质和功能。例如,存在于软体动物珍珠层中的由文石晶体组成的贝壳比合成的文石硬度要高 3000 倍;方解石是存在于骨头、牙齿和壳中的无机相,和有机基质结合在一起,并具有在神经束中的光聚焦功能。从热力学观点看,球霏石是最不稳定的结构,因此在生物体内不常发现,但是在生命和健康中也起着重要的作用^[7,8]。在自然界中,生物体内的矿化是在各种生物分子如蛋白质、多糖等参与调控下完成的^[9-13]。研究者通过在生物体外模拟矿化过程,组装具有不同晶型和性质的 CaCO_3 , 研究 CaCO_3 的形成机理和影响其矿化的因素。虽然许多生物矿化的过程已被详细地进行了表征,但是生物矿化的原理和控制生物矿化机理仍不清楚^[14,15],有许多因素如 pH 值、溶剂、温度等均会影响晶体的成核、晶型、形状和性质^[4,16]。氨基酸常被用来作为生长调节剂,研究其控制 CaCO_3 晶体的形状、晶型和生长行为^[7,8]。已经报道^[17,18] 甘氨酸、丙氨酸和赖氨酸在 CaCO_3 溶液中可以稳定球霏石晶相。另外,由于表面活性剂的表面活性作用,在 CaCO_3 的合成中也被广泛的使用^[19-21]。本文使用组氨酸在混合溶剂中,研究表面活性剂浓度、温度和溶剂的组成对生成 CaCO_3 晶型和形状的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

无水 Na_2CO_3 、无水 CaCl_2 和 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)均为分析纯试剂,*L*-组氨酸为生化试剂,十二烷基苯磺酸钠(SDBS)为化学纯试剂,实验用水为超纯水。

D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司),在 40 kV 和 40 mA 条件下进行, 2θ 为 $20^\circ \sim 70^\circ$;JSM 5600LV 型扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司);Nicolet 6700 型 FT-IR 红外光谱仪(美国 Thermo 公司),KBr 压片,分辨率 2 cm^{-1} 。

1.2 CaCO_3 晶体的合成

1.2.1 改变 SDBS 浓度合成 CaCO_3 晶体 在 5 个烧杯内分别加入 5.00 mL *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、

5.00 mL 超纯水和 56.0 mg 无水 Na_2CO_3 。加入 40.0 mg *L*-组氨酸,搅拌溶解后,分别在每个烧杯内加入 15.3、30.7、46.0、61.3 和 76.7 mg SDBS,搅拌 2 h,加入 5.00 mL CaCl_2/DMF 溶液 (CaCl_2 :44.4 mg),在 (40 ± 2) °C 恒温槽内反应 21 h,产物用超纯水洗涤 3 次,40 °C 下真空干燥 24 h,用 XRD、IR 测试技术对样品进行表征,用 SEM 分析观察样品的形貌。

1.2.2 改变溶剂比例和温度合成 CaCO_3 晶体 分别在 2 个烧杯内加入 5.00 mL DMF,分别加入 1.00、2.00 mL 超纯水,各加 56.0 mg 无水 Na_2CO_3 ,搅拌下加入 40.0 mg *L*-组氨酸,分别加入 5.00 mL CaCl_2/DMF 溶液 (CaCl_2 :44.4 mg)。搅拌均匀,在 (60 ± 2) °C 恒温下反应 21 h。产物用超纯水洗涤 3 次,40 °C 真空干燥 24 h,用 XRD、IR 测试技术对样品进行表征,用 SEM 分析观察样品的形貌。

在另外 2 个烧杯内加入 5.00 mL DMF,分别加入 1.00、2.00 mL 超纯水,各加入 56.0 mg 无水 Na_2CO_3 、40.0 mg *L*-组氨酸和 5.00 mL CaCl_2/DMF 溶液 (CaCl_2 :44.4 mg),搅拌均匀,在 (80 ± 2) °C 恒温下反应 21 h。产物用超纯水洗涤 3 次,40 °C 真空干燥 24 h,用 XRD、IR 测试技术对样品进行表征,用 SEM 分析观察样品的形貌。

2 结果与讨论

图 1 为固定 *L*-组氨酸的质量而改变 SDBS 用量合成的 CaCO_3 晶体的 XRD 衍射图。图中结果与标准图谱对比可知,其晶型均为方解石。

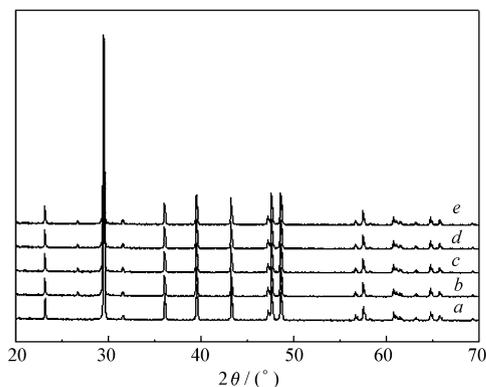


图 1 CaCO_3 晶体的 XRD 图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of CaCO_3 crystals synthesized at 40 °C

the mass of *L*-histidine was fixed at 40.0 mg,

$m(\text{SDBS})/\text{mg}$: a. 15.3; b. 30.7; c. 46.0; d. 61.3; e. 76.7

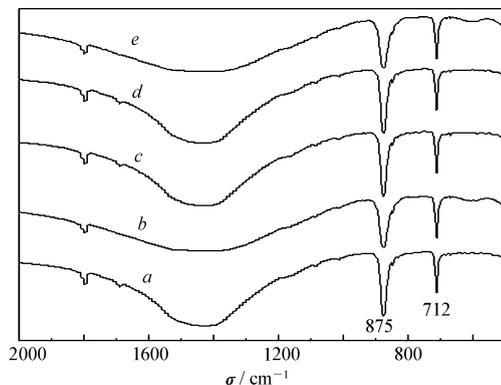


图 2 CaCO_3 晶体的 FT-IR 图

Fig. 2 FT-IR spectra of CaCO_3 crystals

For experimental conditions, refer to Fig. 1

图 2 为样品的红外光谱图。图中可见,在 875、712 cm^{-1} 处均有方解石的指纹区特征吸收峰,说明产物的晶型均为方解石型,并和 XRD 的结果一致。结果表明,改变 SDBS 的浓度对生成的 CaCO_3 晶型没有影响。

图 3 为不同浓度 SDBS 条件下合成的 CaCO_3 晶体的扫描电子显微镜图。从图中可以看出,图 3a 主要是片状的方解石晶体,但随着 SDBS 用量的增加,形状愈来愈不规则;图 3c 中在片状晶体的表面上还有少量的球状晶体;而图 3e 则没有看到片状的晶体,基本上没有棱角,为椭球形和少量球形的混合体。

图 4 为在不同条件下合成碳酸钙晶体的 XRD 衍射图。与标准图谱对比,样品 4a 为方解石与文石的混合体;样品 4b 为方解石;样品 4c、4d 均为球霏石与方解石的混合体。结果表明,溶剂配比的改变会引起 CaCO_3 晶体晶型的改变,混合溶剂中 DMF 体积增加有利于稳定性较差的 CaCO_3 晶型的生成。由图 4 结果比较可知,在本文实验条件下,温度升高有利于稳定性较差的球霏石晶型的生成,温度低时有利于方解石晶体生成,反应温度和溶剂对 CaCO_3 晶体的晶型有很大的影响。

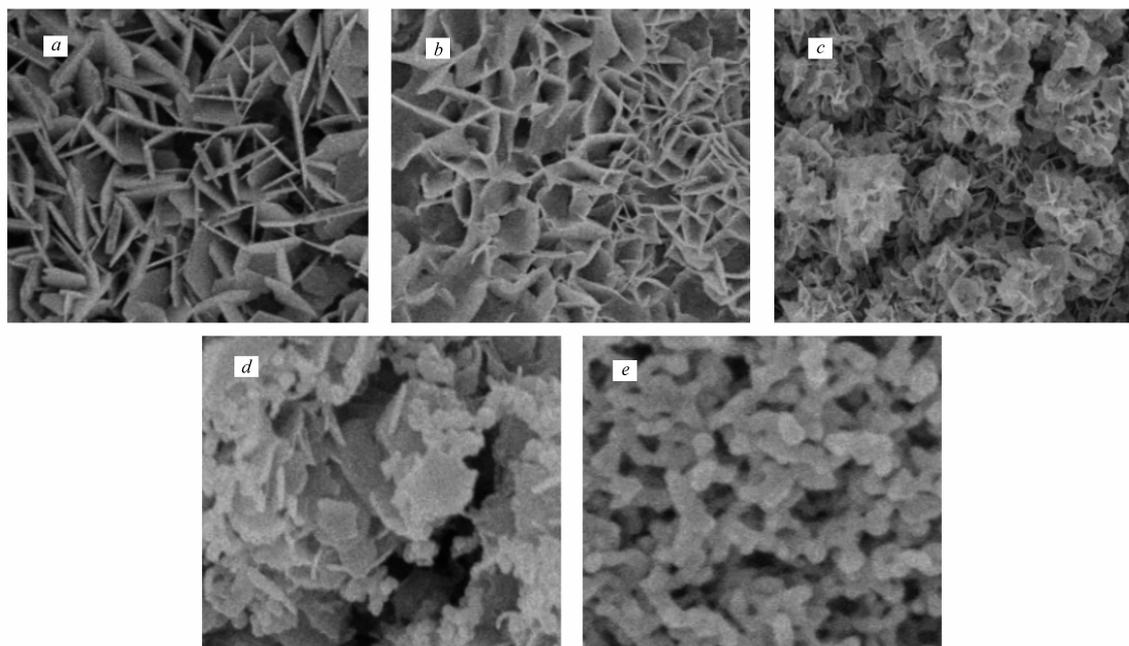


图3 CaCO₃晶体的 SEM 图

Fig.3 SEM images of CaCO₃ crystals
experimental conditions see Fig. 1

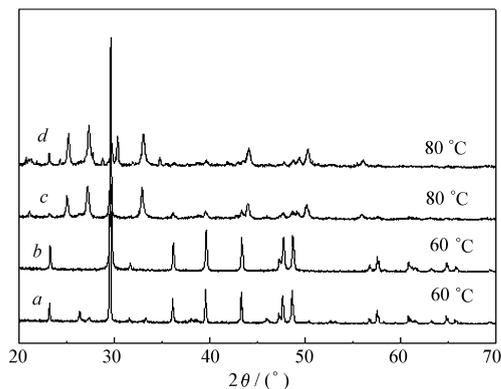


图4 CaCO₃晶体 XRD 图

Fig.4 X-ray diffraction patterns of CaCO₃ crystals
synthesized under different conditions
the mass of L-histidine was fixed at 40.0 mg
 $V(\text{H}_2\text{O}):V(\text{DMF})$; a. 1:10; b. 1:5; c. 1:10; d. 1:5

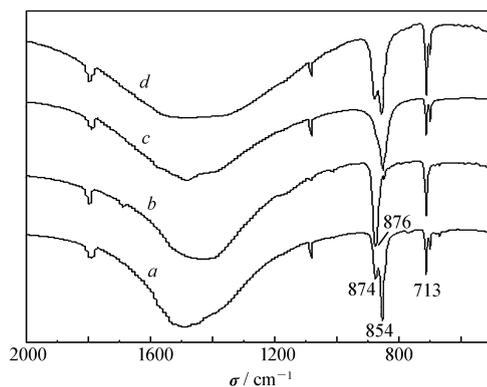
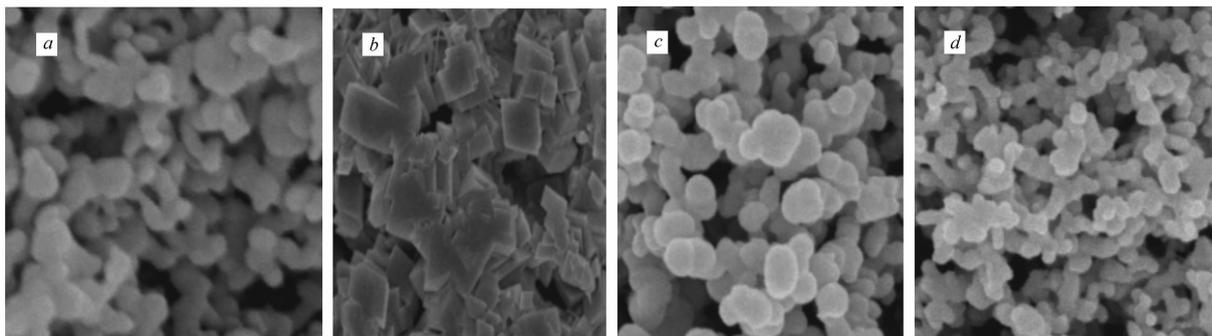


图5 CaCO₃晶体 FT-IR 图

Fig.5 FT-IR spectra of CaCO₃ crystals
For experimental conditions, refer to Fig. 4

图5为样品的红外光谱图谱。从图中可以看出,在876、713 cm⁻¹处的吸收峰为方解石的特征吸收峰,854、743 cm⁻¹处为球霰石的特征吸收峰,而874 cm⁻¹处为文石的特征吸收峰。因此样品4a为文石和方解石的混合物,样品4b为方解石,样品4c和4d为球霰石和方解石的混合物。上述结果与XRD表征结果一致。

图6为合成CaCO₃晶体的扫描电子显微镜图。图中可见,样品6a晶体是表面为弧形的棒状和少量球形混合体,XRD和红外表征结果表明,为文石和方解石的混合物;样品6b为菱形,是典型的方解石晶体形状;样品6c晶体形状以球形为主,但混有少量椭球形晶体;样品6d以球形为主。结果说明,混合溶剂中DMF体积增加和温度的升高,对CaCO₃的晶型和形状均有很大的影响。

图 6 CaCO_3 晶体 SEM 图Fig. 6 SEM images of CaCO_3 crystals

experimental conditions see Fig. 4

DMF 浓度对 CaCO_3 的晶型和形状影响的可能原因是: 当 DMF 浓度愈大, Ca^{2+} 周围的水分子被 DMF 分子取代的愈多, *L*-组氨酸和 SDBS 更容易接近 Ca^{2+} ; 温度的影响可能是当温度升高时, 分子热运动加剧, *L*-组氨酸阴离子与 Ca^{2+} 之间的静电引力使 *L*-组氨酸阴离子较水分子与 Ca^{2+} 的作用更稳定, 这给 CaCO_3 的结晶提供了较多的成核点, 这些小晶核的出现大大增加了结晶的表面能而趋向于以球霏石的方式结晶成核, 同时由于 SDBS 的表面活性作用有效地降低了球霏石的表面能, 对生成的球霏石则起到了稳定作用。

参 考 文 献

- 1 Yu S H, Cölfen H. *J Mater Chem*[J], 2004, **14**:2124
- 2 Kato T, Sugawara A, Hosoda N. *Adv Mater*[J], 2002, **14**:869
- 3 Dalas E, Klepetsanis P, Koutsoukos P G. *Langmuir*[J], 1999, **15**:8322
- 4 Falini G, Albeck S, Addadi L. *Science*[J], 1996, **271**:67
- 5 Deoliveira D B, Laursen R A. *J Am Chem Soc*[J], 1997, **119**:10627
- 6 Young J R, Davis S A, Brown P R, Mann S. *J Struct Biol*[J], 1999, **126**:195
- 7 Kitamura M. *J Cryst Growth*[J], 2002, **237-239**:2205
- 8 Orme C A, Noy A, Wierzbicki A, McBride M T, Grantham M, Teng H H, Dove P M, DeYoreo J J. *Nature*[J], 2001, **411**:775
- 9 Belcher A M, Wu X H, Christensen R J, Hansma P K, Stucky G D, Morse D E. *Nature*[J], 1996, **381**:56
- 10 DeOliveira D B, Laursen R A. *J Am Chem Soc*[J], 1997, **119**:10627
- 11 Li C M, Botsaris G D, Kaplan D L. *Cryst Growth Des*[J], 2002, **2**:387
- 12 Falini G, Albeck S, Weiner S, Addadi L. *Science*[J], 1996, **271**:67
- 13 Hardikar V V, Matijevic E. *Colloids Surf A*[J], 2001, **186**:23
- 14 Magdans U, Torrelles X, Angermund K, Gies H, Rius J. *Langmuir*[J], 2007, **23**:4999
- 15 Yang M J, Stipp S L S, Harding J. *Cryst Growth Des*[J], 2008, **8**:4066
- 16 Addadi L, Weiner S, Angew. *Chem Int Ed Engl*[J], 1992, **31**:153
- 17 Manolia F, Kanakisa J, Malkajb P, Dalas E. *J Cryst Growth*[J], 2002, **236**:363
- 18 Malkaj P, Dalas E. *Cryst Growth Des*[J], 2004, **4**:721
- 19 Qi L, Li K, Ma J. *Adv Mater*[J], 2002, **14**:300
- 20 LI Li-Ying (李丽颖), ZHANG Gan (张甘), SUN Ping (孙平), CHEN Tie-Hong (陈铁红). *Chem J Chinese Univ* (高等学校化学学报)[J], 2008, **29**:235
- 21 YAO Ke-Min (姚克敏), WU Jing (吴静), CHEN De-Yu (陈德余). *Acta Chim Sin* (化学学报)[J], 1998, **56**:900

CaCO_3 Growth in *L*-Histidine-Surfactant System

WU Gang^{a*}, WANG Xiao-Feng^b, CHEN Chang-Yun^b, ZHANG Min-Min^a,
ZHANG Shou-Quan^a, CHEN Yu^b

(^a*Department of Chemistry and Life and Science, Chuzhou University, Chuzhou 239012;*

^b*Department of Chemistry, Xiaozhuang College, Nanjing*)

Abstract The crystal growth of CaCO_3 with dodecylbenzenesulfonate sodium (SDBS) and *L*-histidine as growth regulators were studied were characterized with powder X-ray diffraction and infrared spectrometry. We also used scanning electron microscopy to analyze the crystal shapes of generated CaCO_3 in order to study the effect of surfactant concentration, temperature and solvent composition on the crystal morphology and shape of CaCO_3 . The results show that under experimental conditions, the concentration of surfactant SDBS has no effect on the crystal morphology of CaCO_3 , but affect the shapes of the crystals, in the mean time, the temperature and solvent composition greatly affect the crystal morphology and crystal shape of CaCO_3 .

Keywords *L*-histidine, dodecylbenzenesulfonate sodium, calcite, vaterite

中国化学会第27届学术年会 第一轮通知

中国化学会第27届学术年会定于2010年6月20~23日在福建省厦门市举行。会期4天,6月19日报到。会议由中国化学会主办,厦门大学承办,中国科学院福建物质结构研究所协办。

本次学术年会设立学术分会18个、专题论坛3个及专场展览展示。报告形式包括大会特邀报告、分会邀请报告、口头报告和墙报。会议期间,英国皇家化学会《Chem. Soc. Rev.》杂志编委会会议将同期举行。

欢迎广大化学工作者积极参加,踊跃投稿;同时欢迎相关企业、高校、科研院所积极参与会展。

会议第一轮通知详见:<http://www.ccs.ac.cn>

中国化学会联系人:唐惠

通讯地址:北京2709信箱转中国化学会(邮编:100190)

电话:010-62625584; 传真:010-62568157; 电子信箱:maria@iccas.ac.cn