

# 氨基酸混合溶剂体系中碳酸钙晶体的制备

王小锋<sup>1</sup>, 陈昌云<sup>1</sup>, 吴刚<sup>2</sup>, 芮品晶<sup>2</sup>, 陈豫<sup>1</sup>, 张正露<sup>1</sup>

(1 南京晓庄学院化学系, 江苏 南京 211171)  
(2 滁州学院化学生命科学系, 安徽 滁州 239012)

[摘要] 以  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  为原料在不同反应条件下制备碳酸钙, 首先在  $65^\circ\text{C}$  恒温下用 DMF 和超纯水为混合溶剂 (1:1), 用不同浓度 L-精氨酸作为碳酸钙结晶的调控剂, 显示当 L-精氨酸的浓度为  $0.04\text{mol/L}$  时得到的碳酸钙是方解石型, 浓度为  $0.02\text{mol/L}$  是方解石、球霏石及文石的混合体系, 当浓度为  $0.08\text{mol/L}$  时是方解石和文石的混合体系. 另外用 DMF 和超纯水为混合溶剂,  $0.04\text{mol/L}$  L-精氨酸作为调控剂, 结果显示温度为  $65^\circ\text{C}$  时所得碳酸钙是方解石型, 温度为  $85^\circ\text{C}$  时得到的是方解石和球霏石的混合体系. 研究结果表明 L-精氨酸浓度和反应温度的改变对碳酸钙的晶体生长过程有十分重要的影响.

[关键词] L-精氨酸, 碳酸钙, 方解石, 文石, 球霏石, 形貌

[中图分类号] O646 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2010)02-0054-04

## Preparation of Calcium Carbonate in Mixture Solvent System Using L-Arginine as Template

Wang Xiaofeng<sup>1</sup>, Chen Changyun<sup>1</sup>, Wu Gang<sup>2</sup>, Rui Pinjing<sup>2</sup>, Chen Yu<sup>1</sup>, Zhang Zhenglu<sup>1</sup>

(1 Department of Chemistry, Nanjing Xiaozhuang University, Nanjing 211171, China)  
(2 Department of Chemistry and Life Science, Chuzhou University, Chuzhou 239012, China)

**Abstract** We used  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  as raw materials for the preparation of calcium carbonate. Firstly the reaction conditions were at  $65^\circ\text{C}$ , in mixed solvents of ultra-pure water and DMF (V/V: 1/1), in the presence of different concentrations of L-Arg. We found that when  $C_{\text{L-Arg}}$  is  $0.04\text{mol/L}$ , the product of calcium carbonate is a main calcite-type, but when  $C_{\text{L-Arg}}$  is  $0.02\text{mol/L}$ , the product is a calcite, vaterite and aragonite hybrid system, when  $C_{\text{L-Arg}}$  is  $0.08\text{mol/L}$ , the product is a mixture of calcite and aragonite system. Secondly, we altered the reaction temperature to  $65^\circ\text{C}$  and  $85^\circ\text{C}$  with  $C_{\text{L-Arg}}$   $0.04\text{mol/L}$ . The results showed that at  $65^\circ\text{C}$ , the product of calcium carbonate is calcite-type, but at  $85^\circ\text{C}$ , the product is a main calcite and vaterite hybrid system. It was shown that temperature and concentration of L-Arg have significant effects in the crystal growth of calcium carbonate.

**Key words** L-Arg, calcium carbonate, calcite, aragonite, vaterite morphology

生物矿化是以少量生物有机分子如氨基酸、蛋白质、糖蛋白、多糖等为模板, 在分子层次上, 高度有序地将无机物组合成矿化材料的过程<sup>[1]</sup>. 碳酸钙是主要的生物矿物材料之一, 在无脊椎动物的钙化组织以及各类结石 (如胆结石、尿结石) 中均有不等量的存在. 同时碳酸钙还是重要的无机矿物, 有着广泛的用途, 在工业上用作填料, 如作为涂料、塑料、纸张和橡胶中的填充剂. 碳酸钙有 3 种常见结晶形态: 方解石、文石、球霏石<sup>[2-5]</sup>. 氨基酸是生命体生存、生长所必须的物质, 研究表明其对生物碳酸钙的形成产生很大的影响. Xie Anjian 等利用硝酸钙和碳酸钠, 在 L-酪氨酸溶液中得到的是方解石和文石混合物, 在 DL-天冬氨酸溶液和 L-赖氨酸  $\text{Mg}^{2+}$  溶液中得到的是文石, 而 L-半胱氨酸不影响碳酸钙的形貌<sup>[6]</sup>. Tong 等人用左旋天冬氨酸得到了单一多孔的文石晶体, 研究认为天冬氨酸与碳酸钙表面有着强烈的吸附作用, 抑制了方解石的形成而稳定了多孔结构的文石晶相<sup>[7]</sup>. 张娟依据仿生合成的原理, 以甘氨酸和酪氨酸作为有机基

收稿日期: 2009-09-05

基金项目: 南京晓庄学院人才启动项目 (2007NXY49).

通讯联系人: 王小锋, 博士, 讲师, 研究方向: 材料化学、配位化学. E-mail: wangxf0215@163.com

质, 以尿素和氯化钙为原料, 通过简单的水热合成法制备了碳酸钙晶体, 表征结果发现在不添加有机基质的溶液中得到了树枝状的文石相碳酸钙晶体, 在添加甘氨酸溶液中得到了方解石相碳酸钙; 在添加酪氨酸溶液中得到的是方解石相和文石相碳酸钙混合晶体<sup>[8]</sup>。

目前已经报道的用氨基酸作为模板诱导碳酸钙矿化的研究均在水溶剂中进行的, 在非水溶剂和混合溶剂中氨基酸对碳酸钙的形成的研究还不是很多. 本文利用 L-精氨酸作为模板, 在水和 DMF 混合溶剂中研究氨基酸浓度和温度对碳酸钙晶型和形貌的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂和仪器

#### 1.1.1 试剂

氯化钙 ( $\text{CaCl}_2$ ), 碳酸钠 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), L-精氨酸 (L-Arg), N, N-二甲基甲酰胺 (DMF), 试剂都是购自市场的分析纯或者生化试剂, 使用前均未做处理。

#### 1.1.2 仪器

红外光谱在 Nicolet 6700 型傅立叶红外光谱议上采集, KBr 压片, 分辨率  $4\text{ cm}^{-1}$ . 利用 JEOL JSM 5600LV 型发射电子扫描电镜观测样品微观形貌. X-射线粉末衍射测试是 Bruker D8 ADVANCE X-射线衍射仪 (Cu 靶,  $\text{K}\alpha$ ,  $\lambda = 0.15418\text{ nm}$ ), 在  $40\text{ kV}$  and  $40\text{ mA}$ , 扫描范围为  $20\sim 70^\circ$ 。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品制备

##### (1) 相同温度下不同氨基酸浓度对碳酸钙晶体生成的影响

分别在 3 个含有  $10.0\text{ mL}$  混合溶剂 (DMF:超纯水 =  $1:1$  体积比) 的烧杯中, 加入  $0.1058\text{ g Na}_2\text{CO}_3$ , 再分别加入  $41.5\text{ mg}$   $81.6\text{ mg}$  和  $151.2\text{ mg}$  L-Arg 完全溶解后, 分别滴加以 DMF 为溶剂的  $5.0\text{ mL } 0.1\text{ mol/L}$   $\text{CaCl}_2$ ,  $65^\circ\text{C}$  恒温, 磁力搅拌  $4\text{ h}$  后离心, 先用超纯水洗涤除去可溶物, 然后用无水乙醇洗涤  $3$  次,  $45^\circ\text{C}$  下干燥  $48\text{ h}$ 。

##### (2) 相同氨基酸浓度下不同温度对碳酸钙晶体生成的影响

称量  $2$  份  $0.1058\text{ g Na}_2\text{CO}_3$  分别溶解于  $10.0\text{ mL}$  混合溶剂 (DMF:超纯水 =  $1:1$  体积比) 中, 分别加入  $81.6\text{ mg}$  L-Arg 待完全溶解后, 滴加以 DMF 为溶剂的  $5\text{ mL } 0.1\text{ mol/L}$   $\text{CaCl}_2$ , 分别在  $65^\circ\text{C}$ 、 $85^\circ\text{C}$  下磁力搅拌下反应  $4\text{ h}$  后, 离心, 先用超纯水洗涤除去可溶物, 然后用无水乙醇洗涤  $3$  次,  $45^\circ\text{C}$  下干燥  $48\text{ h}$ 。

#### 1.2.2 样品表征

用红外光谱, X-射线衍射仪分析成分和晶型, 用扫描电镜观察其形貌。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 为不同 L-Arg 浓度下得到的  $\text{CaCO}_3$  晶体的 X-射线粉末图谱, 发现在不同浓度的 L-Arg 溶液中所得  $\text{CaCO}_3$  晶体的衍射图谱存在很大差异, 将所得图谱与标准图谱对照后发现在 L-Arg 的浓度为  $0.04\text{ mol/L}$  时, 得到的  $\text{CaCO}_3$  只有方解石,  $65^\circ\text{C}$  时, 当 L-Arg 的浓度为  $0.02\text{ mol/L}$  时, 得到的晶体是方解石、文石及球霏石的混合体系 (图 1a), 而当浓度  $0.08\text{ mol/L}$  时, 所得的产物是方解石和球霏石的混合体系。

图 2 为相同 L-arg 浓度不同温度下  $\text{CaCO}_3$  晶体的 XRD 图谱, 将所得图谱与标准图谱对照后发现在 L-Arg 的浓度都为  $0.04\text{ mol/L}$  时,  $65^\circ\text{C}$  只是方解石,  $85^\circ\text{C}$  是方解石和球霏石的混合体系. 这表明在 L-Arg 存在下, 温度越高越有利于球霏石晶型的生成。

### 2.2 红外光谱

图 3 为样品的红外光谱图, 样品 a 在  $877\text{ cm}^{-1}$  和  $713\text{ cm}^{-1}$  有很强的吸收峰, 表明有方解石结构的碳酸钙晶型, 在  $853\text{ cm}^{-1}$  有强的吸收峰, 表明有文石结构的碳酸钙晶型, 在  $745\text{ cm}^{-1}$  附近处有较弱的吸收峰, 表明 a 是方解石、文石及球霏石的混合体系, 和 XRD 结果一致; b 中只有方解石的吸收峰; c 中在  $745\text{ cm}^{-1}$  附近处有吸收峰, 表明有球霏石生成, 是方解石和球霏石的混合物; d 为纯的方解石; 而 e 在该条件下得到的是方解石和球霏石混合物, 结果和 XRD 一致。

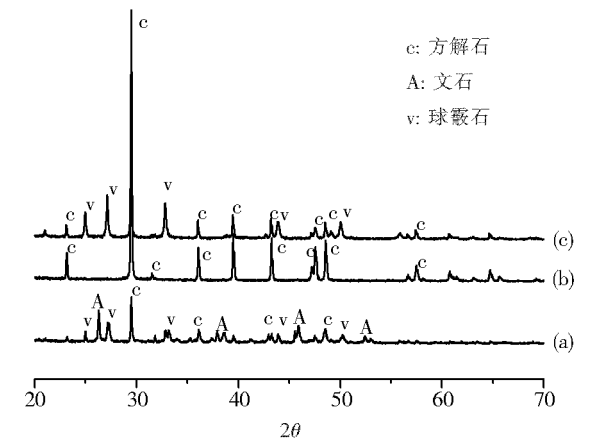


图 1 不同浓度 L-Arg 溶液中形成  $\text{CaCO}_3$  晶体的 X 射线粉末衍射图, a: 0.02 mol/L, b: 0.04 mol/L, c: 0.08 mol/L

Fig.1 The x-ray powder diffraction pattern of  $\text{CaCO}_3$  in different concentration of L-arg

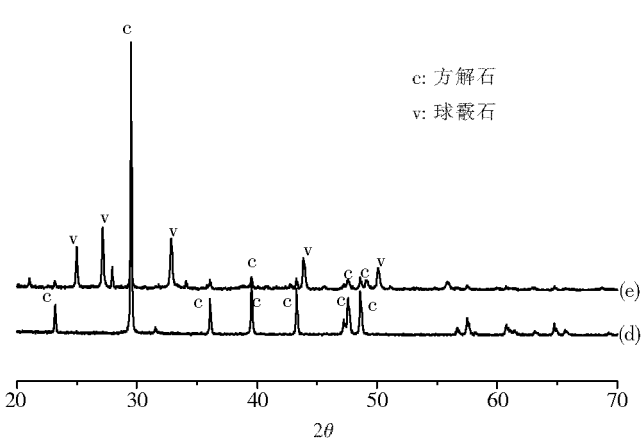


图 2 相同浓度 L-arg 中不同温度  $\text{CaCO}_3$  晶体的 X 射线粉末衍射图, d: 65°C, e: 85°C

Fig.2 The x-ray powder diffraction pattern of  $\text{CaCO}_3$  at different temperature in the same concentration of L-arg

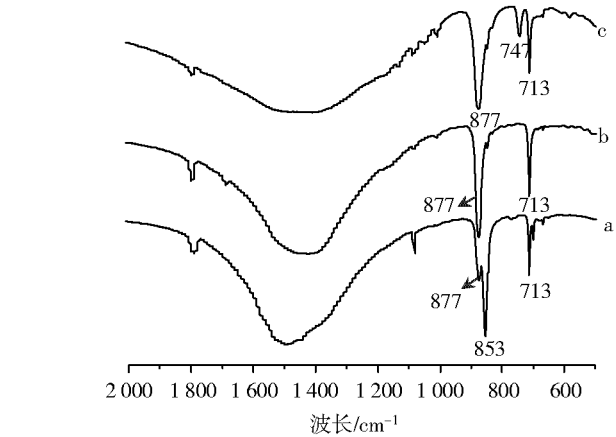


图 3  $\text{CaCO}_3$  的红外光谱图, a: 0.02 mol/L, b: 0.04 mol/L, c: 0.08 mol/L, d: 65°C, e: 85°C

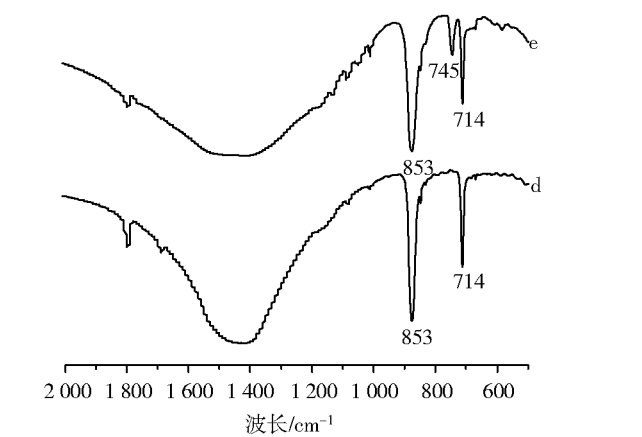


图 3  $\text{CaCO}_3$  的红外光谱图, a: 0.02 mol/L, b: 0.04 mol/L, c: 0.08 mol/L, d: 65°C, e: 85°C

2.3 扫描电镜

图 4 为不同浓度 L-Arg 溶液中形成的  $\text{CaCO}_3$  晶体扫描电镜图. 可以看出 L-Arg 的浓度对晶体的微观形貌有着十分明显的影响. 当 L-Arg 的浓度为 0.02 mol/L 时, 所得  $\text{CaCO}_3$  的形貌是球形粒子和块状混合体; 当 L-Arg 的浓度为 0.04 mol/L 时, 所得  $\text{CaCO}_3$  的形貌为块状, 但当 L-Arg 的浓度增大到 0.08 mol/L 时, 形成的晶体形状为棒状和块状的混合物. 图 5 为同浓度 L-Arg 中不同温度形成的  $\text{CaCO}_3$  晶体扫描电镜图, 当 L-Arg 的浓度为 0.04 mol/L 时, 温度为 65°C 时, 所得  $\text{CaCO}_3$  晶体的形状为块状, 但当 85°C 时, 得到的晶体颗粒表面光滑. 可见扫描电镜的结果也与 XRD 和红外光谱分析结果一致.

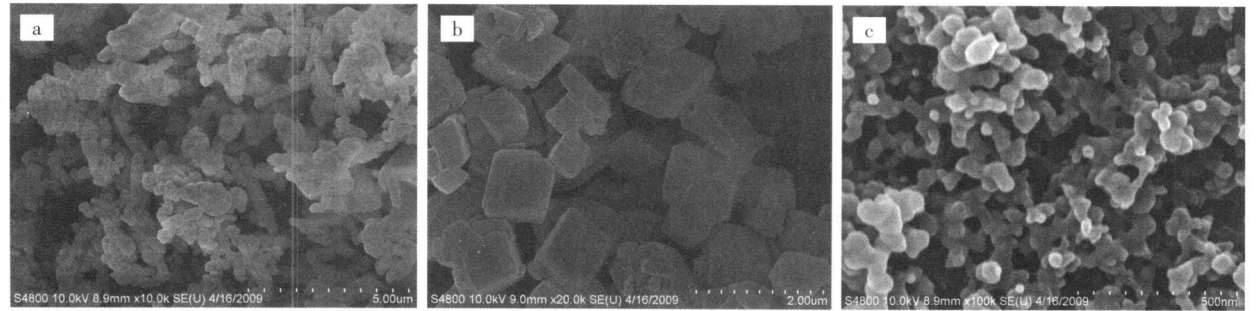


图 4 不同浓度 L-Arg 基质中形成的晶体形态, a: 0.02 mol/L, b: 0.04 mol/L, c: 0.08 mol/L

Fig.4 SEM of  $\text{CaCO}_3$  in different concentration of L-arg

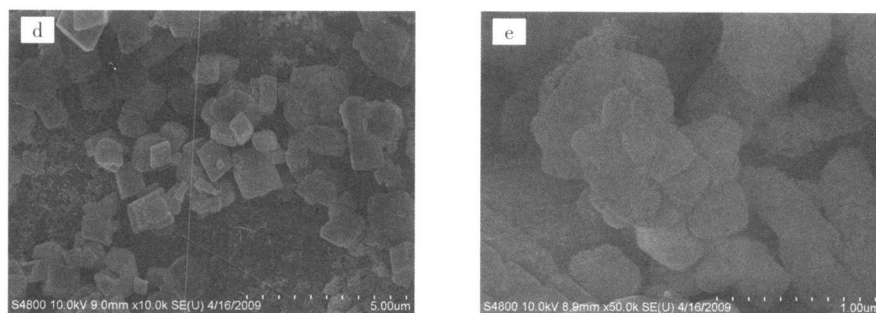


图 5 不同温度相同浓度 L-Arg 基质中形成的晶体形态, d: 65°C, e: 85°C

Fig.5 SEM of  $\text{CaCO}_3$  at different temperature in the same concentration of L-arg

### 3 讨论

通过不同浓度氨基酸条件下  $\text{CaCO}_3$  合成的晶体表征, 可以发现在不同浓度 L-Arg 溶液的诱导下,  $\text{CaCO}_3$  的结晶情况发生了明显的改变. 在低浓度下得到了方解石和文石, 其表面形态发生了较大的变化, 这是 L-Arg 的羧基与  $\text{Ca}^{2+}$  之间静电相互作用的结果<sup>[8]</sup>, 当 L-Arg 的浓度为  $0.08\text{mol/L}$  时, 我们不仅得到了方解石, 还得到了球形的球霏石, 这可能是由于 L-Arg 的羧基与  $\text{Ca}^{2+}$  之间静电相互吸引, 使局部  $\text{Ca}^{2+}$  离子浓度过高, 提供了成核位点, 为  $\text{CaCO}_3$  的结晶提供了晶核, 然而这些小结晶核的出现却大大增加了结晶的表面能, 所以就趋向于以生成球  $\text{CaCO}_3$  的方式结晶成核, 能有效降低晶体的表面能. 并且随着 L-Arg 浓度的增加, 提供的成核位点增加, 生成的晶体颗粒也愈来愈小<sup>[9]</sup>.

#### [参考文献]

- [1] 肖品东. 纳米沉淀碳酸钙工业化技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [2] 李玲, 向航. 功能材料与纳米技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [3] Donners J J J M, Nolte R J M, Sommerdijk N A J M. A shape-persistent polymeric crystallization template for  $\text{CaCO}_3$  [J]. J Am Chem Soc 2002, 124(33): 9700-9701.
- [4] Champ S, Dickinson J A, Fallon P S et al. Hydrogen-bonded molecular ribbons as templates for the synthesis of modified mineral phases [J]. Angew Chem Int Ed 2000, 39(15): 2716-2719.
- [5] Loste E, Mehlum F C. Control of calcium carbonate morphology by transformation of an amorphous precursor in a constrained volume [J]. Chem Commun 2001, 10: 901-902.
- [6] Xie A, Shen Y, Zhang C. Crystal growth of calcium carbonate with various morphologies in different amino acid systems [J]. J Crystal Growth 2005, 285(3): 436-443.
- [7] Tong H, Ma W, Wang L. Control over the crystal phase, shape, size and aggregation of calcium carbonate via a L-aspartic acid inducing process [J]. Biomaterials 2004, 25(17): 3923-3929.
- [8] 张娟, 曹志峰, 等. 氨基酸基质下碳酸钙的仿生合成 [J]. 无机盐工业, 2008, 40(5): 54-56.
- [9] Colfen H, Mann S. Higher order organization by mesoscale self-assembly and transformation of hybrid nanostructures [J]. Angew Chem Int Ed 2003, 42(21): 2350-2365.

[责任编辑: 顾晓天]