

文章编号:1000-582X(2006)08-0040-04

硅凝胶体系中碳酸钙晶体生长实验*

陈沉¹,李明伟^{1,2},陈淑仙¹,喻江涛¹

(重庆大学1.动力工程学院;2.“985工程”二期建设“生物功能信息分析与仪器研究中心”,重庆 400030)

摘要:为了得到不同晶型的碳酸钙晶体,采用凝胶法生长出了碳酸钙的三种同质异象体:方解石、文石、球霏石.讨论了反应物浓度和杂质离子(Na^+)对碳酸钙晶体生长的影响.结果表明:通过改变反应物浓度和利用不同的反应物可以生长出不同晶型的碳酸钙晶体.同时,利用原子力显微镜对生长的方解石晶体表面的形貌观察发现:晶体生长是以台阶簇(大台阶)的方式推进,不同高度的堆垛层错呈现在表面上.

关键词:碳酸钙;凝胶法;原子力显微镜

中图分类号:Q613.71

文献标识码:A

凝胶法又称为扩散法,它是以凝胶作为扩散和支持介质,使一些在溶液中进行的反应通过凝胶网络扩散,最终形成一种难溶性的结晶反应物在凝胶中析出.在这种方法中胶状结构提供了离子扩散的理想介质,并且可以用来使离子彼此隔离直至发生所需要的反应.众所周知,凝胶法作为晶体生长方法中的一种,它的优势在于凝胶具有的微孔结构,有利于均匀成核和掺杂的晶体生长的研究;还可以控制溶液的扩散速率和成核速率,有利于晶体生长基本理论的研究^[1].

碳酸钙作为世界上最广泛的矿物,无论是在自然界中还是在工业上,都是钙的矿物中最重要的一种.它有3种同质异象体:方解石(斜方六面体型),文石(针状),球霏石(球形).它们分别隶属于三方晶系、斜方晶系和六方晶系^[2],具有明显不同的物化性质.碳酸钙是一种重要的无机填料,当它填充改性树脂时,与基体树脂界面缺乏亲和性,导致冲击强度、拉伸强度等力学性能下降,限制了其应用.但是随着塑料、橡胶、造纸和涂料工业的发展,对碳酸钙晶型等方面的品质要求越来越高.为充分发挥其优点,拓展应用领域,广大科技工作者对碳酸钙晶型的控制进行了大量的研究工作^[3].另一方面,近年来由于人们渴望对生物矿化机理的了解,开展了对复杂体系下碳酸钙晶体的研究,如:袁宗伟对琼脂凝胶法体系下碳酸钙晶体生长的研究^[2].笔者基于凝胶法中晶体生长的特点,开展了硅凝胶法介质中碳酸钙晶体生长的实验研究,得到了一些有意义的结论.

1 实验

1.1 试剂

碳酸铵($\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_2\text{COONH}_4$)分析纯(成都化学试剂厂),无水氯化钙(CaCl_2)分析纯(成都市金山化工试剂厂),硅酸钠($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)分析纯(天津市河北区海晶精细化工厂),盐酸(HCl)分析纯(重庆川东化工有限公司),碳酸钠(Na_2CO_3)分析纯(成都市科龙化工试剂厂),蒸馏水(H_2O)用双重蒸馏水发生器自制.

1.2 实验测试仪器及测试方法

仪器:韩国生产的三星 Digimax A5 数码相机,德国生产的 Startorius BP211D 电子天平,日本精工生产的 SPA-400 原子力显微镜,上海精密生产的精度为 0.02 mm 的四用游标卡尺.

文中所有的晶体形貌图的放大倍数均是 2 倍;不同浓度的各晶型含量利用电子天平通过称重法测量其重量后计算得到;晶体大小由游标卡尺测得;晶体成核数是通过随机测定不同浓度中 200 颗晶体大小,并取其平均值,然后利用此浓度下的所有晶体的重量换算得来.

1.3 碳酸钙的制备

采用双扩散法制备碳酸钙晶体,如图 1 所示. U 型管的底部是空白的硅凝胶,反应物由凝胶隔开直至扩散后反应.

* 收稿日期:2006-03-04

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50376078);教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-05-0761)

作者简介:陈沉(1977-),女,福建泉州人,重庆大学硕士研究生,主要从事晶体生长方面的研究.

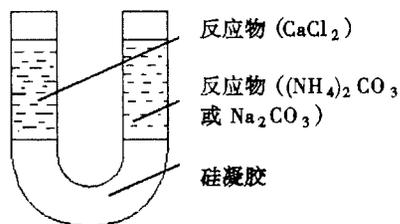


图1 凝胶法生长晶体示意图

凝胶是介于固体和液体之间的含有微孔结构的一种特殊状态,其内部是由固-液或固-气两相构成的分散体系,其中的分散介质和分散相都是连续的.溶胶凝胶后,凝胶的性质并没有完全固定下来,在放置过程中凝胶的性质将继续变化,即凝胶的老化,其表现形式为脱水收缩现象.在实验中,希望凝胶能够在晶体生长需要的时间内较为稳定,所以,凝胶的稳定性是实验中最为基础的要求.通过比较,发现作为扩散介质的硅凝胶由0.5 mol/L的硅酸钠及1.5 mol/L的盐酸反应制得的最为理想,被确定为晶体生长的凝胶介质,实验中采用的晶体生长装置为U型管(D25 mm × 100 mm).硅凝胶制备时,为防止局部中和,须一边搅拌一边往硅酸钠溶液中滴加盐酸溶液,待溶液的pH值达到10时利用玻棒缓慢地引流至U型管中,胶凝后加入各反应物.实验均在室温中进行,每隔七天往各个实验中加入相同浓度的反应物,晶体在生长一个月后洗出.表1给出了各实验中反应物的浓度.

表1 反应物及其浓度

编号	氯化钙浓度/ (mol · L ⁻¹)	碳酸氢浓度/ (mol · L ⁻¹)	碳酸钠浓度/ (mol · L ⁻¹)
1	0.25	0.25	
2	0.5	0.5	
3	0.75	0.75	
4	1.0	1.0	
5	1.5	1.5	
6	0.5		0.5
7	1		1
8	1.5		1.5

2 实验结果及分析

2.1 反应物浓度对碳酸钙晶型的影响及分析

2.1.1 晶型特征

反应物浓度不同,生长的碳酸钙晶型就不同,图2给出了不同反应物浓度下生成的各种类型的碳酸钙晶体形貌.实验1中仅仅生成了针状的文石,实验2中仅生成了方解石,而实验3-5中的反应物浓度从0.75~1.5 mol/L时生成物的90%左右都为方解石,并伴随着少量的球霰石生成.有关晶型及球霰石的含量随着反应物浓度的变化显示在图3中.

图4反映了实验2-4中反应物浓度与此浓度下

生成的最大方解石晶体的大小和晶体成核数的关系.图中显示出晶体的大小随着反应物浓度的增大而减小,其成核率的变化恰好相反,而且在图2中可以看到当反应物浓度达到了1.5 mol/L时晶体的形状不规则,有很多是几个或是几十个晶体的聚集体.因为晶体生长时,体系中反应物浓度越大,临界晶核半径越小,于是在结晶器中形成了较多的晶核,而且结晶作用是在短时间内完成的,所以,生长出的晶体数量较多而且个体较小,常常形成不规则的晶体集合体.根据后续重复实验结果来看,与上述实验结果基本相符.

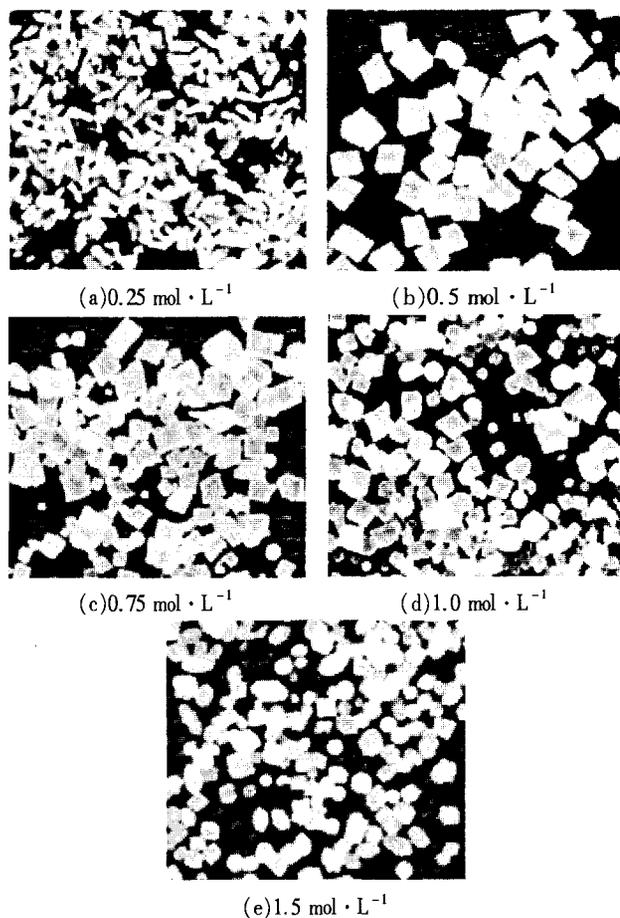


图2 实验1至5生成不同晶型的碳酸钙晶体 2 × 1.8 cm²

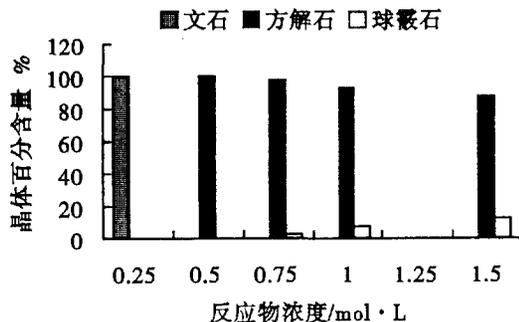


图3 反应物浓度与碳酸钙各晶型含量的关系

2.1.2 成因分析

晶体的形貌由于反应物浓度的不同而各异.导致产生同质异象的一个重要原因是晶格中分子的极化以

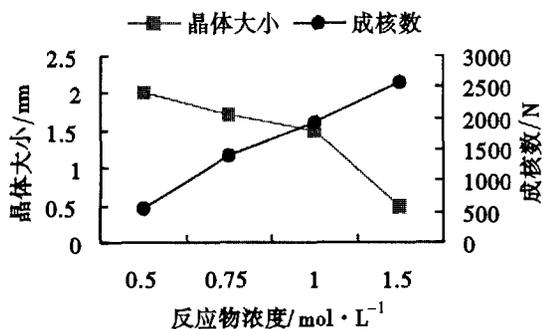


图4 反应物浓度与最大晶体大小及晶体成核数的关系

及外界条件的变化而引起的极化程度的改变.因此,一种物质的各同质异象变体均有自己特定的形成条件和稳定范围.当外界条件改变到一定程度时,原来稳定的变体就变得不再稳定,从而引起晶体结构的改组,形成在新的条件下稳定的变体.反应物浓度不同表现出不同的晶型,有如下的原因:

其一是反应物浓度低时生成了文石.因为方解石属于三方晶系,文石属于斜方晶系,前者的对称性高于后者,从晶体结构方面考虑,方解石胚团的生成难于文石.从配位数看虽然方解石和文石中 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 都是6配位的,但由于 CO_3^{2-} 结晶方位不同,方解石中 Ca^{2+} 与 O^{2-} 是6配位,文石中 Ca^{2+} 与 O^{2-} 是9配位,根据配位数越多越稳定的原则,体系又更趋向于形成文石相生长基元(生长基元指 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 形成的负离子配位多面体).当溶液中的 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 浓度很低时,方解石相生长基元所占比例很小,故虽然文石相生长基元往胚团上叠合的稳定性较方解石相生长基元低,但由于方解石相生长基元的竞争性很小,文石相晶核得以形成,一旦文石相晶核形成后,由于晶核尺寸较大,使晶核消失的驱动力小于晶核生长的最低驱动力,晶核得以生长^[4-6].

其二是随着反应物浓度的增大,生成物中不仅有球霰石存在,而且它的含量也随着反应物浓度的增大而增大.根据相变的 Ostwald 法则:相变时,热力学上某一稳定相应该出现的条件下,实际上往往首先出现的并不是稳定相,而是不稳定相作为亚稳定相出现和发展,到一定条件下再转变为稳定相^[7].所以在实验中,首先是碳酸钙相从过饱和溶液中沉淀出来,然后转化成作为亚稳态出现的球霰石,继而通过球霰石的溶解以及方解石的生长,形成稳定的同质异象晶体.但是当反应体系的浓度较大时,球霰石向方解石的转化速率随着体系中反应物浓度的增大而降低^[8].于是初始相的球霰石部分被稳定住,并随着反应物浓度的增大,向方解石转化的量也相对减少.因而在这种情况下得到的就是球霰石与方解石的混合物,并且生成的晶体中球霰石的含量随反应物浓度的增大而增大.

2.2 杂质离子对碳酸钙晶型的影响及分析

实验6-8中反应物由碳酸钠取代了1-5实验中的碳酸氢,通过扩散反应得到的碳酸钙晶体全是针状

的文石,其晶体大小及成核率均随着反应物浓度的增大而减小,如图5所示.

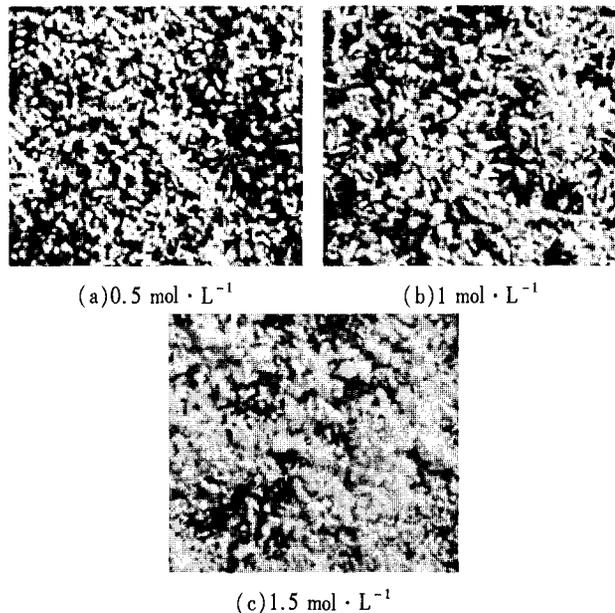


图5 实验6至8生成碳酸钙晶体的图像 $2 \times 1.8 \text{ cm}^2$

该结果表明: Na^+ 的存在阻碍了方解石晶体的生长.其原因在于溶液中 Na^+ 吸附在碳酸钙晶体的表面,阻碍了晶体各晶面的生长,减弱了其相对生长速度.这时对碳酸钙的生长有两个作用:其一是 Na^+ 吸附在碳酸钙结晶初期形成的晶核晶格中促进了文石相晶核的形成,且文石相晶核一旦形成,随之的晶体生长都趋向于形成同样的晶格;其二是使得初级微小文石晶核表面吸附有 Na^+ , 而根据 Cabrera Vermilyea 提出的杂质浓度与二维临界核半径的关系的模型(简称 C-V 模型):当杂质空间(即杂质颗粒平均间距的一半)小于临界二维核半径(所对应的过饱和度为临界过饱和度)时,台阶不能生长进入“死带”;当提高过饱和度,使其大于临界过饱和度,使得临界二维核半径变小,生长又会恢复^[8]. 这样使该晶核生成至形成二次方解石相临界半径的可能性减少,为文石相稳定的生长创造了良好的物理条件,使得结晶产物为文石相晶体.

2.3 方解石晶体表面的 AFM 观察

利用原子力显微镜^[9],采用接触模式,对反应物浓度为 0.75 mol/L 时生长的两颗方解石晶体的表面形貌进行了观察,图6和图7给出了表面形貌.从图中可明显看出堆垛层错,在堆垛层错的上面形成的二维核在向四周生长推进的过程中,在堆垛层错边缘被阻止.堆垛层错的高度不一,从几十纳米到几百纳米不等.二维核是以台阶簇(大台阶)的方式推进,台阶簇的高度也不等,图6(b)中箭头所指台阶簇的高度为 6 nm ;图7(b)中箭头所指台阶簇的高度为 21 nm .堆垛层错产生的原因可能是取向不同的微晶沉积在上一层生长面上而形成的,也不排除杂质和网络状的凝胶介质在其中所起的作用.目前还未见有关在凝胶介质中生长的碳酸钙晶体的表面的原子力显微镜的形貌

图,该结果表明欲得到较理想(无位错等)的晶体,即使在低温无对流的晶体生长环境下,也必须很好地控制晶体生长的条件:如过饱和度,反应物纯度等;同时也表明,利用原子力显微镜开展晶体生长机理的研究,有很好的前景.精确的控制生长条件,乃至实时的原位的 AFM 观察的实验正在计划中.

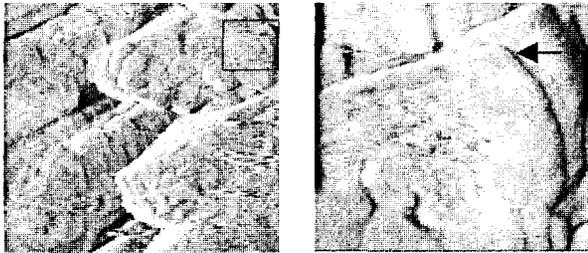
(a) $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (b) $1 \times 1 \mu\text{m}^2$

图6 方解石晶体(1#)表面 AFM 形貌

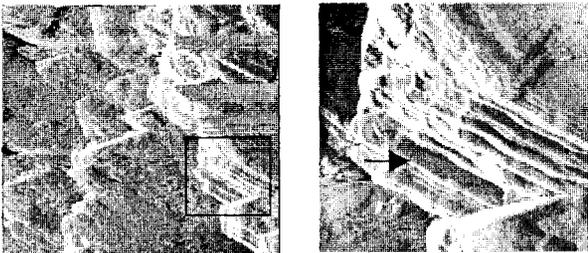
(a) $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (b) $1.58 \times 1.58 \mu\text{m}^2$

图7 方解石晶体(2#)表面 AFM 形貌

3 结 论

在硅凝胶中的扩散反应,由于反应物浓度不同,使得生成的晶体晶型不同.浓度大时生成的是方解石晶体,浓度小生长出的晶体是文石晶体;并且,随着反应物浓度的增大,反应生成的方解石晶体中往往伴随少

量球霏石的生长,它的含量也随着反应物浓度增大而增大;反应生成的方解石晶体的大小随反应物浓度增大而减小;金属阳离子 Na^+ 的存在阻碍了方解石晶体的生长,反应容易生成文石.方解石晶体表面的原子力显微镜观察表明,欲得到较理想的晶体,必须很好地控制晶体生长条件.

参考文献:

- [1] 姚连增. 晶体生长基础[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社,1995.
- [2] 袁宗伟. 软模板调控碳酸钙晶体生长研究[D]. 安徽:安徽大学,2004.
- [3] 钱军民,金志浩. 填料碳酸钙的制备及其形状与晶型控制研究进展[J]. IM&P 化工矿物与加工,2002,(4):1-4.
- [4] 陆柱. 碳酸钙结晶过程的动力学研究[J]. 精细化工,2000,17(8):643-646.
- [5] 魏钟晴,马培华. 溶液系统中的晶须生长机理[J]. 盐湖研究,1995,3(4):57-64.
- [6] WANG LAIFENG. Preparation of Uniform Needle-like Aragonite Particles by homogeneous precipitation[J]. Journal of Colloid and Interface Science,1999,218:545-553.
- [7] NIKOS SPANOS,PETROS G,KOUTSOUKOS. The Transformation of Vaterite to Calcite: Effect of Conditions of the Solutions in Contact with the Mineral Phase[J]. Crystal Growth,1998,191:783-790.
- [8] HAO WEI,QIANG SHEN,YING ZHAO, et. Crystallization Habit of Calcium Carbonate in the Presence of Sodium Dodecyl Sulfate and/or Polypyrrolidone[J]. 2004,260:511-516.
- [9] 赵珊茸,王继扬,孙大亮,等. 原子力显微镜在晶体生长机理研究中的应用[J]. 硅酸盐通报,2001,2:40-44.

Growth of Calcium Carbonate Crystal in Gels

CHEN Chen¹, LI Ming-wei^{1,2}, CHEN Shu-xian¹, YU Jiang-tao¹

(1. Institute of Power Engineering, 2. Research Center of Biological Function Information and Instruments of Chongqing University by Second-Term National 985 Project, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: Three polymorphs of calcium carbonate (calcite, aragonite and vaterite) were grown by gel method in the present paper. The effects of reactant concentration and inorganic impurity (Na^+) on calcium carbonate crystals were studied. The results show that the different polymorphs can be obtained by altering growth conditions (such as reactant and reactant concentration). Meanwhile, it is found that the crystal growth operates by the advance of step bouches (macrosteps) and the stacking faults are observed by using the Atomic Force Microscope.

Key words: calcium carbonate; gel method; atomic force microscopy