

微纳分级结构碳酸钙中空微球的可控制备

邹俭鹏¹, 杨洪志¹, 肖平², 潘一峰²

(1. 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083; 2. 中南大学湘雅医院, 长沙 410008)

摘要: 以 CaCl_2 和 Na_2CO_3 为反应原料, 以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和十二烷基磺酸钠(SDSN)为模板剂, 在 50°C 采用化学沉淀反应, 干燥、煅烧后成功制备了具有微纳分级结构的 CaCO_3 中空微球。采用扫描电子显微镜、透射电子显微镜和 X 射线衍射等检测手段对所制备的样品形貌、结构进行了表征, 结果显示: 所制备的微纳分级结构 CaCO_3 中空微球直径为 $4\sim 6\ \mu\text{m}$, 壳壁由直径约 $60\ \text{nm}$ 的 CaCO_3 颗粒组成, 壳层厚度约为 $200\ \text{nm}$, CaCO_3 中空微球晶相组成为方解石和球霏石的共混体。同时, 在反应温度为 50°C 、PVP 添加量为 $0.4\ \text{g}$, SDSN 浓度为 $0.1\ \text{mol/L}$ 的条件下, 所制备的微纳分级结构 CaCO_3 中空微球分散性好, 且形貌比较完整。

关键词: 微纳分级结构; 碳酸钙中空微球; 作用机理; 模板法

中图分类号: R318 文献标识码: A

Controllable Fabrication of Calcium Carbonate Hollow Microspheres with Micro-nano Hierarchical Structure

ZOU Jian-Peng¹, YANG Hong-Zhi¹, XIAO Ping², PAN Yi-Feng²

(1. State Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Xiangya Hospital, Central South University, Changsha 410008, China)

Abstract: With polyvinyl pyrrolidone (PVP) and sodium dodecyl sulfonate (SDSN) as the template, calcium carbonate hollow microspheres with micro-nano hierarchical structure were successfully synthesized using sodium carbonate and calcium chloride as starting materials through a precipitation reaction method at reaction temperature of 50°C . The products were characterized by scanning electronic microscopy (SEM), transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction (XRD) and other detection methods. The results show that the hollow calcium carbonate microspheres with micro-nano hierarchical structure are about $4\sim 6\ \mu\text{m}$ in diameter. The shell thickness of calcium carbonate hollow microspheres is about $200\ \text{nm}$, which consists of calcium carbonate particles with size about $60\ \text{nm}$. The phase of calcium carbonate hollow microspheres is composed of calcite and vaterite. Excellent dispersibility and spherical morphology of calcium carbonate hollow microspheres can be achieved with addition of $0.1\ \text{mol/L}$ SDSN and $0.4\ \text{g}$ PVP consequently.

Key words: micro-nano hierarchical structure; calcium carbonate hollow microspheres; mechanism; template

微纳分级结构作为一种核壳结构, 是由纳米尺度的基本结构单元相互堆叠在一起作为壳构成的微

米尺度的中空微球。微纳分级结构拥有优异的结构特点(密度低、比表面积大、稳定性好、表面可渗透

收稿日期: 2015-12-29; 收到修改稿日期: 2016-03-24

基金项目: 国家自然科学基金(51274248); 国际科技合作专项项目(2013DFA31440)

National Natural Science Foundation of China (51274248); International S&T Cooperation Program of China (2013DFA31440)

作者简介: 邹俭鹏(1976-), 男, 博士, 教授. E-mail: zoujp@csu.edu.cn

通讯作者: 肖平, 教授, 主任医师. E-mail: xiaoping.x@163.com

性好), 一直是材料科学的前沿研究领域之一^[1]。 CaCO_3 作为一种用途广泛的化工产品, 因原料低廉易得、生产工艺简单、性能稳定等特点, 已成为国内外研究的热点, 使其在橡胶、塑料、造纸、涂料、纺织、食品、牙膏等领域得到广泛应用^[2-10]。而具有微纳分级结构的 CaCO_3 中空微球由于其独特的结构、光学性能和表面性质, 使得 CaCO_3 的应用范围进一步扩大^[11-13], 在制药学、生物学及化妆品工业等方面具有潜在的应用前景^[14-15]。

目前, 多孔 CaCO_3 微球的制备主要是利用溶液合成方法, 借助球形模板剂及各种添加剂的调控作用, 制备出形貌和结构有效可控的碳酸钙粒子^[16-18]。但添加剂与模板剂多为表面活性剂与高聚物, 在实验中存在一些不足, 如表面活性剂对实验条件要求比较苛刻, 使得材料制备工艺复杂^[19]; 模板剂与无机材料壳层间作用力弱, 在包覆过程中需要对材料表面进行改性^[20]。因此, 选择合适的模板剂是实现碳酸钙简易制备及形貌可控的必要前提。

本研究采用一种简单的方法, 用生物相容性较好的表面活性剂 PVP、SDSN 作为模板, 采用自组装方式, 在 50°C 反应条件并经干燥煅烧后制备出具有微纳分级结构的 CaCO_3 中空微球。此方法对制备条件要求较低, 且制备简单、成本低, 实现了 CaCO_3 形貌的可控化, 有望实现 CaCO_3 大规模生产。

1 实验方法

1.1 原料

无水碳酸钠(Na_2CO_3), AR, 西陇化工股份有限

公司; 无水氯化钙(CaCl_2), AR, 西陇化工股份有限公司; 无水乙醇, AR, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司; 十二烷基磺酸钠(SDSN), CP, 西陇化工股份有限公司; 聚乙烯吡咯烷酮(PVP), CP, 湖南汇虹试剂有限公司; 蒸馏水为实验室自制。

1.2 微纳分级结构 CaCO_3 中空微球的制备

准确配制浓度为 0.1 mol/L 的 CaCl_2 溶液、 Na_2CO_3 溶液和 SDSN 溶液, 在磁力搅拌条件下, 称取 0.4 g PVP 分别与 100 mL CaCl_2 溶液、 200 mL Na_2CO_3 溶液混合。然后在磁力搅拌的条件下将 100 mL 的 CaCl_2 /PVP 混合溶液逐滴滴入到 100 mL SDSN 溶液中, 并持续搅拌 30 min , 然后将混合液置于低温恒温槽中并调节反应温度, 将 200 mL Na_2CO_3 /PVP 溶液, 逐滴滴加到上述混合溶液中, 控制滴加速度, 使滴加时间在 $0.5\sim 1 \text{ h}$ 范围内, 反应流程如图 1 所示; 反应结束后, 再持续搅拌 4 h , 然后将反应产物静置 12 h 过滤; 将沉淀用蒸馏水和无水乙醇分别洗涤 3 次, 然后将沉淀放入电热鼓风干燥箱中, 在 80°C 的条件下干燥 12 h , 然后放入马弗炉中 350°C 煅烧 4 h , 收集样品备用。

1.3 样品表征

使用扫描电子显微镜(SEM, 美国 FEI, Nova Nano SEM 230)观察 CaCO_3 的表观形貌和颗粒大小; 使用日本电子公司的透射电子显微镜(TEM, JEM-2100F)观察样品的结构及形貌; 利用 DX-2000 X 射线单色衍射仪(XRD)对样品的晶相组成进行测定。测试条件为 $\text{Cu K}\alpha(\lambda=0.15406 \text{ nm})$, 管电压 35 kV , 管电流 25 mA ; 采用 KBr 压片技术在在 NICOLET-500 红外光谱仪对 CaCO_3 粉末样品进行红外光谱测定。

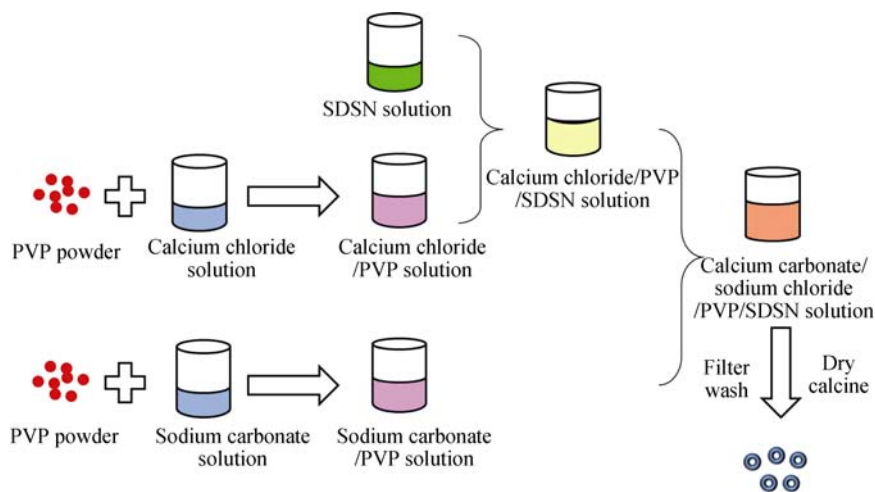


图 1 反应流程图

Fig. 1 The flow chart of reaction

2 结果与讨论

2.1 CaCO_3 中空微球的形貌

图 2 为在反应温度为 50°C , PVP 添加量为 0.4 g , SDSN 浓度为 0.1 mol/L 的条件下制备的微纳分级结构 CaCO_3 中空微球的 SEM 照片, 可以看到 CaCO_3 微球的表面形貌。从图 2(a)可以看出, 所制备的 CaCO_3 微球大小比较均一, 分散性较好, 直径在 $4\sim 6\text{ }\mu\text{m}$; 从破损的球形粒子(图 2(b))及放大图(图 2(c))可以看出, 所制备的微球具有中空核壳结构, 壳壁是由颗粒粒径约 60 nm 的 CaCO_3 颗粒组成, 壳的厚度约为 200 nm 。

2.2 CaCO_3 中空微球的微纳分级结构分析

由 TEM 照片可以看出, 所制备的微纳分级结构 CaCO_3 微球为中空结构(如图 3(a)所示), 组成壳壁的 CaCO_3 粒径大小在 58 nm 左右(如图 3(b))。通过电子衍射图像(图 3(c))可以表明所制备的微纳分级结构 CaCO_3 微球具有多晶结构, 由于通过沉淀化学反应所制备的微纳分级结构 CaCO_3 微球粒径较大, 使得视野区域范围内晶粒较少, 从而使得多晶环不是特别清晰。结合 XRD 分析, 这种多晶结构为球霏石和方解石的共混体。通过 HRTEM 照片中晶面间距的测量, 从而对晶面进行了标定(图 3(d))。其中,

(110)为方解石晶面, (102)、(006)为球霏石晶面。

2.3 CaCO_3 中空微球的晶型结构

图 4 为微纳分级结构 CaCO_3 中空微球的 XRD 图谱。由图 4 中可知, 所制备的 CaCO_3 中空微球为球霏石与方解石两种晶型结构。其中, 方解石属于菱方晶系, 与 PDF 卡片 83-1762 比较, 其出峰位置和峰相对强度比较一致, 在方解石型 CaCO_3 的主要特征衍射峰位置($2\theta=29.40^\circ, 35.90^\circ, 39.50^\circ, 43.1^\circ$ 等左右)均出峰; 但同时依据 PDF 卡片 72-0506, 在球霏石的特征衍射峰位置($2\theta=20.90^\circ, 24.82^\circ, 27.00^\circ, 32.65^\circ$ 等左右)也出现峰, 但峰强度较方解石峰弱, 表明样品中含有少量的球霏石晶型碳酸钙。

图 5 为不同添加剂下, 微纳分级结构 CaCO_3 中空微球的 XRD 图谱。由 XRD 图可知, 在仅有 SDSN 存在的情况下, 所制备的 CaCO_3 中空微球均为方解石晶型, 并未出现球霏石晶型, 原因可能在于 PVP 有机质通过与 Ca^{2+} 在界面上静电匹配、几何匹配和立体化学匹配等作用, 控制着 CaCO_3 的成核与生长, 同时, PVP 的浓度影响着 PVP 分子在溶液中的聚集状态, 使其呈现线形、类圆形、网形等不同的立体化学构象^[21], 当 PVP 高分子链为类圆形时, 由于 PVP 中基团 $\text{C}=\text{O}$ 中的氧原子可以从各个方向吸引溶液中的 Ca^{2+} , 因而形成形貌为球形的球霏石 CaCO_3 晶体并使其稳定存在。

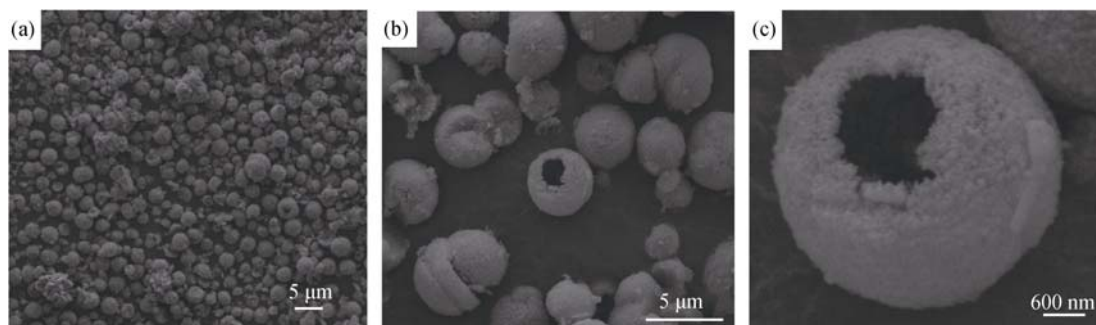


图 2 微纳分级结构 CaCO_3 中空微球的 SEM 照片

Fig. 2 SEM micrographs of calcium carbonate hollow microspheres with micro-nano hierarchical structure

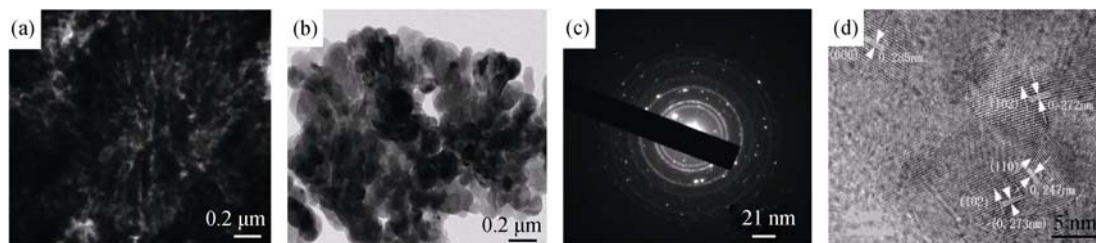


图 3 微纳分级结构 CaCO_3 中空微球的 TEM 照片

Fig. 3 TEM micrographs of calcium carbonate hollow microspheres with micro-nano hierarchical structure

a: Morphology of calcium carbonate hollow microspheres; b: Morphology of nano-calcium carbonate on the micro-spherical shell wall; c: Electron diffraction pattern of calcium carbonate hollow microspheres; d: Crystal calibration in HRTEM

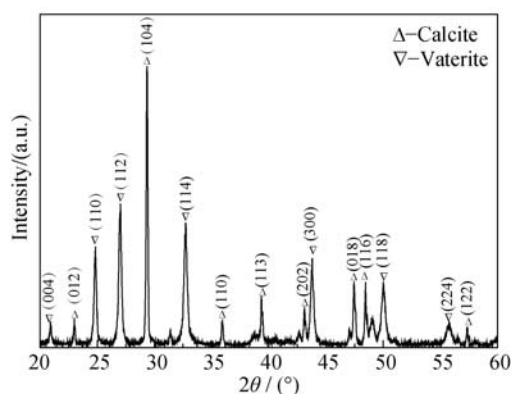


图 4 微纳分级结构 CaCO_3 中空微球 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of calcium carbonate hollow microspheres with micro-nano hierarchical structure

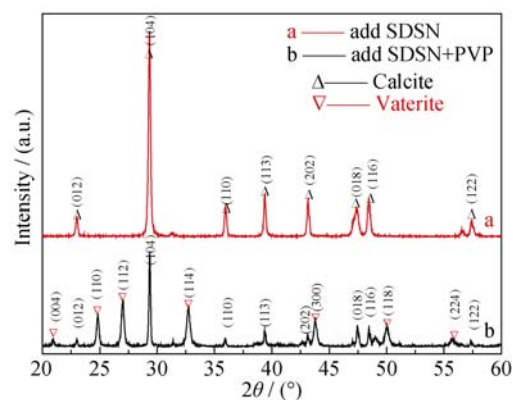


图 5 不同添加剂下, 微纳分级结构 CaCO_3 中空微球的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD patterns of calcium carbonate hollow microspheres with micro-nano hierarchical structure at different additives

2.4 微纳分级结构 CaCO_3 中空微球的 IR 分析

图 6 为微纳分级结构 CaCO_3 中空微球的 IR 图。876 cm^{-1} 、711 cm^{-1} 分别为方解石面外弯曲振动(ν_2)、剪式弯曲振动(ν_4)的特征峰^[22], 且 ν_2 峰强而尖锐, 说明所制备的 CaCO_3 中空微球以方解石晶型为主; 同时, 1080 cm^{-1} 、746 cm^{-1} 分别为球霏石对称伸缩振

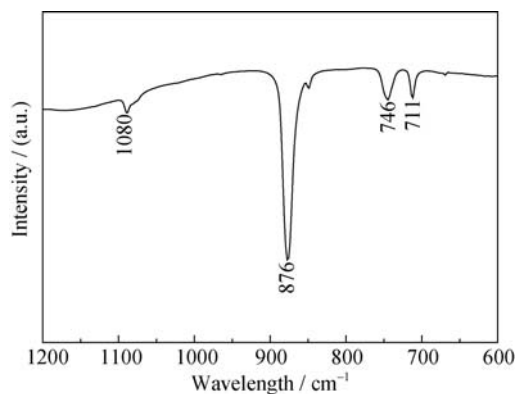


图 6 微纳分级结构 CaCO_3 中空微球的 IR 图谱
Fig. 6 IR spectrum of calcium carbonate hollow microspheres with micro-nano hierarchical structure

动(ν_1)、剪式弯曲振动(ν_4)的特征峰^[23], 但球霏石晶型 CaCO_3 的特征峰强度比较小, 说明有少量球霏石晶型的存在。

2.5 不同反应温度对微纳分级结构 CaCO_3 中空微球形貌的影响

为了研究温度对微纳分级结构 CaCO_3 中空微球形貌的影响, 实验中控制 CaCl_2 、 Na_2CO_3 、SDSN 的浓度为 0.1 mol/L, PVP 添加量为 0.4 g, 反应温度依次为 20 $^\circ\text{C}$ 、40 $^\circ\text{C}$ 、60 $^\circ\text{C}$ 、80 $^\circ\text{C}$ 时, 所制备的样品经 SEM 观察到的形貌如图 7 所示。在 20 $^\circ\text{C}$ 反应条件下所制备的 CaCO_3 除球形实心结构外, 还存在六面体结构(图 7(a)); 随着温度的升高, 在 40 $^\circ\text{C}$ 反应条件下制备的 CaCO_3 球形度提高, 从破损的微球可以看出所制备的 CaCO_3 呈中空结构(图 7(b)); 但继续升高反应温度, 在 60 $^\circ\text{C}$ 时反应所制备的 CaCO_3 虽具有中空结构, 但微球破损严重, 并出现异常长大的颗粒(图 7(c)); 而在 80 $^\circ\text{C}$ 条件下反应制备的 CaCO_3 呈米粒状, 不具有中空结构(图 7(d))。方解石是热力学稳定相, 在较低温度下, 反应倾向于形成具有菱形结构的方解石碳酸钙^[24], 虽然 SDSN 球形类胶束簇形成的核和由 PVP 长链包绕在类胶束簇的表面所形成的“核-壳”式复合物^[25], 在 CaCO_3 沉淀过程中起

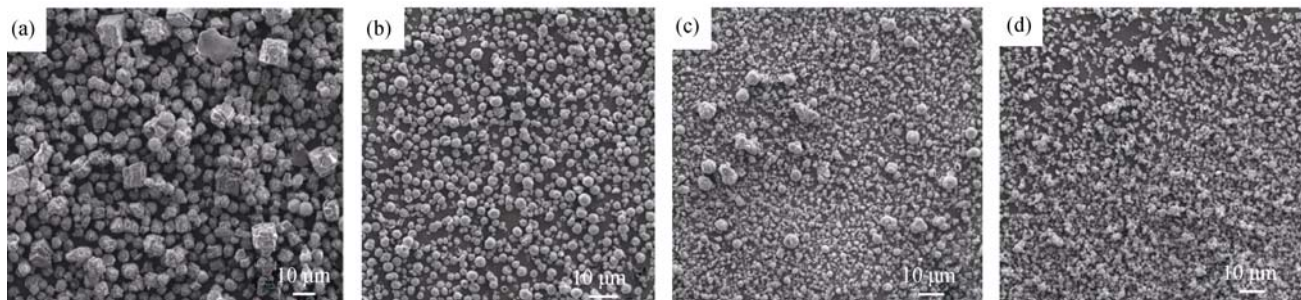


图 7 不同反应温度对微纳分级结构 CaCO_3 中空微球的影响
Fig. 7 Influence of the reaction temperature on calcium carbonate hollow microspheres with micro-nano hierarchical structure
(a) 20 $^\circ\text{C}$; (b) 40 $^\circ\text{C}$; (c) 60 $^\circ\text{C}$; (d) 80 $^\circ\text{C}$

到了模板作用,但在较低温度下,离子的生长速率及扩散速率较慢,反应所生成的无定形碳酸钙(ACC)来不及扩散就通过静电作用吸附在PVP长链上,使其形成实心结构;随着温度的升高,离子的生长速率及扩散速率提高,SDNS、PVP对 CaCO_3 调控作用加强;但温度为 80°C 时得到米粒状 CaCO_3 ,原因可能在于较高温度下,晶体的配体关系发生改变,使其形成米粒状 CaCO_3 ^[26]。根据不同反应温度下制得的样品SEM照片,在 $40\sim 60^\circ\text{C}$ 范围可制得具有微纳分级结构的 CaCO_3 中空微球,对实验温度进一步调节,在 50°C 条件下,制得球形度及均一性较好的具有微纳分级结构的 CaCO_3 中空微球。因此实验的最佳反应温度定为 50°C 。

2.6 不同SDSN浓度对微纳分级结构 CaCO_3 中空微球形貌的影响

为了研究不同浓度的SDSN溶液对微纳分级结构 CaCO_3 中空微球形貌的影响,实验中控制 CaCl_2 、 Na_2CO_3 的浓度为 0.1 mol/L ,且PVP添加量为 0.4 g ,控制SDSN的浓度依次为 0.08 、 0.1 、 0.12 、 0.14 mol/L 。所制备的样品经SEM观察到的形貌如图8所示。实验中,所加入的SDSN浓度远大于其临界胶束浓度 0.011 mol/L ^[27],因此所加入的SDSN在溶液中以胶束形式存在,但在较低浓度 0.08 mol/L 时,虽然SDSN的极性磺酸基($-\text{HSO}_3^-$)与 Ca^{2+} 间强烈静电作用,使 Ca^{2+} 在胶束的周围富集,同时 Ca^{2+} 又会吸引大量长链的PVP分子;但SDSN胶束间相互簇化作用较弱,使这种由SDSN胶束形成的核和由PVP长链包绕在类胶束表面所形成的“核-壳”模板比较脆弱,在机械搅拌作用下容易破裂,从图8(a)中可以看出有少量的中空微球存在,但微球破损率很大;增大SDSN溶液浓度,胶束间簇化作用加剧,形成球形的胶束簇化束。同时大量的长链PVP分子相互交织在球形胶束簇化束表面,在 CaCO_3 生成过程中起到模板作用,同时还具有疏水分散的作用,从图8(b)可以看出,所制备的 CaCO_3 微球大小比较均一,分散性较好;但继续增大SDSN浓度,中空微球数

量减少,出现实心微球,原因可能是SDSN浓度增大后,吸附在胶束簇表面的 Ca^{2+} 浓度增加,同时,SDSN分子间、 Ca^{2+} 间的排斥力也增大,使球形胶束簇化束失稳并随着反应的继续进行,使后续生成的 CaCO_3 脱附占据中心区域,从而形成实心结构。

2.7 不同PVP添加量对微纳分级结构 CaCO_3 中空微球形貌的影响

为了研究不同质量的PVP对微纳分级结构 CaCO_3 中空微球形貌的影响,实验中控制 CaCl_2 、 Na_2CO_3 、SDSN的浓度为 0.1 mol/L ,控制PVP的添加量依次为 0.32 、 0.4 、 0.8 、 1.2 g ,所制备的样品经SEM观察到的形貌如图9所示。当PVP添加量较低时,由图9(a)可以看出,生成的微球表面比较粗糙,PVP分子彼此间相互缠绕交织作用较弱;当PVP添加量为 0.4 g 时,生成的微球表面比较光滑,从照片来看,二者均产生中空结构;但继续增大PVP添加量,反应生成了实心结构和空心破损中空微球。PVP浓度增大,长链PVP分子缠绕交织加剧,SDSN球形胶束簇的表面缠绕的聚合物链增多,排斥力增大,同时引起 CaCO_3 粒子成核密度增大,使反应生成的沉淀颗粒增多,颗粒间团聚造成重量增加,使后续生成的 CaCO_3 脱附占据中心区域;同时部分缠绕交织的长链PVP分子也起到模板作用,但其作用较弱,在机械搅拌及后续热处理过程中,PVP被去除,得到如图9(d)所示虽具有中空结构但破损严重的 CaCO_3 微球。

2.8 微纳分级结构 CaCO_3 中空微球的形成机理探讨

2.8.1 反应的热力学分析

实验中将 Na_2CO_3 、 CaCl_2 溶液混合,反应过程中方程式为:



同时,各反应物标准热力学数据如表1所示。根据热力学定律,化学反应的标准摩尔焓变、标准摩尔熵变随温度的变化很小,可以忽略不计。所以式(1)所示反应焓由式(2)、式(3)所示公式进行计算,反应

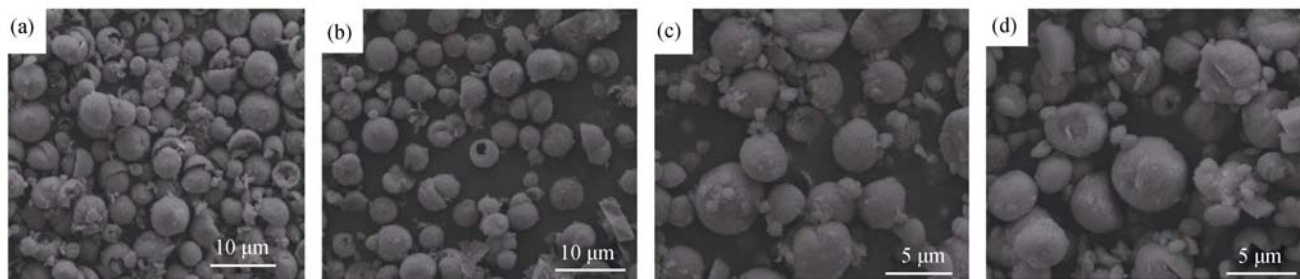


图8 不同浓度SDSN对微纳分级结构 CaCO_3 中空微球的影响

Fig. 8 Influence of the concentration of SDSN on calcium carbonate hollow microspheres with micro-nano hierarchical structure
(a) 0.08 mol/L ; (b) 0.1 mol/L ; (c) 0.12 mol/L ; (d) 0.14 mol/L

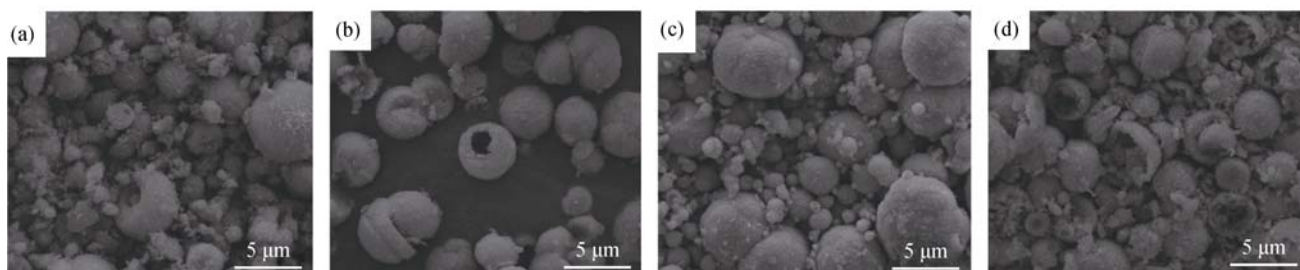
图 9 不同 PVP 添加量对微纳分级结构 CaCO_3 中空微球的影响Fig. 9 Influence of the additive of PVP on calcium carbonate hollow microspheres with micro-nano hierarchical structure
(a) 0.32 g; (b) 0.4 g; (c) 0.8 g; (d) 1.2 g

表 1 相关化合物的标准热力学数据

Table 1 Standard thermodynamic data of related compounds

	$\Delta_f H_m^\ominus /$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta_f G_m^\ominus /$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$S_m^\ominus /$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Na_2CO_3	-1130.7	-1044.4	135.0
CaCl_2	-795.4	-748.8	108.4
NaCl	-411.2	-384.1	72.1
CaCO_3 (calcite)	-1207.6	-1129.1	91.7
CaCO_3 (vaterite)	-1207.8	-1128.2	88.0

的 Gibbs 自由能变化由式(4)或式(2)、(4)、(5)所示公式计算。

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_b \Delta_f H_m^\ominus \quad (2)$$

$$\Delta_r H_m(T) \approx \Delta_r H_m^\ominus \quad (3)$$

$$\Delta_r G_m(T) \approx \Delta_r H_m(T) - T \Delta_r S_m(T) \approx \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus \quad (4)$$

$$\Delta_r S_m^\ominus \approx \sum \nu_b S_m^\ominus \quad (5)$$

在 50°C 的反应条件下, 由公式及表中所列数据, 计算得到反应摩尔焓变 $\Delta_r H_m = -103.9 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_r G_m = -100.28 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_r G_m < 0$, 反应可以自发发生; 并且, 式(1)反应属于复分解反应, 反应的离子方程式为



对于复分解反应, 产物中生成沉淀或生成水或生成挥发性气体, 反应就可以发生, 本实验所生成的 CaCO_3 为沉淀, 因此反应可以进行。

2.8.2 反应过程机理分析

图 10 为反应过程机理分析示意图。PVP 在水溶液中以长链、类圆形、网等形式存在, 实验中 PVP 与 CaCl_2 溶液混合时, 因其特殊的单体结构, 使其作为螯合剂与 Ca^{2+} 结合在一起; 实验中 SDSN 的浓度为 0.1 mol/L , 远高于 SDSN 在水溶液中的临界胶束浓度, 因此 SDSN 在溶液中以胶束形式存在, 并

通过簇化作用, 胶束间形成球形的胶束簇化束。SDSN 的极性磺酸基($-\text{HSO}_3^-$)与 Ca^{2+} 间的强烈静电作用, 使 Ca^{2+} 在簇化胶束的周围富集, 并且降低晶体的成核能, 使其成为成核的活性点^[28]; 同时 Ca^{2+} 又会吸引大量长链的 PVP 分子, 使 PVP 分子包绕在球形 SDSN 类胶束的簇的表面并与其部分发生疏水作用, 球形胶束簇被 PVP 分子包围或被嵌入, 形成了由 SDSN 球形类胶束簇形成的核和由 PVP 长链包绕在类胶束簇的表面所形成的“核-壳”式复合物, 在 CaCO_3 沉淀过程中起到了模板作用, 同时 PVP 长链分子的位阻效应又在碳酸钙生成过程中起到了稳定分散的作用; 当 Na_2CO_3 溶液滴加到 $\text{CaCl}_2/\text{SDSN}/\text{PVP}$ 的混合溶液中时, CO_3^{2-} 与富集在簇化束周围的 Ca^{2+} 结合生成非晶态的无定形 $\text{CaCO}_3(\text{ACC})$, HSO_3^- 平行于 CO_3^{2-} 所在的平面, 通过立体化学互补作用可诱导方解石沿(001)面成核^[29], 促进方解石晶体的形成, 同时 PVP 分子的桥连作用使分散的 CaCO_3 颗粒彼此靠近, 为有序组装提供了可能, 使球形结构更加圆整^[30]。既促进了 CaCO_3 的原位生成, 同时长链分子间空间位阻效应又抑制了 CaCO_3 的生长, 在 SDSN 与 PVP 协同作用下, 得到分散性良好且尺寸在 $4\sim 6 \mu\text{m}$ 的方解石晶型碳酸钙; 同时, 类圆形的 PVP 立体化学构象能量较高, 基团 $\text{C}=\text{O}$ 中的氧原子可以从各个方向吸引溶液中的 Ca^{2+} , 进而形成形貌为球形的球霏石 CaCO_3 晶体。然后产物经过滤、洗涤、干燥、煅烧后, SDSN 与 PVP 被彻底除去, 形成中空的具有微纳分级结构的 CaCO_3 微球。

3 结论

1) 通过 CaCl_2 、 Na_2CO_3 间的化学沉淀反应, 以 SDSN、PVP 为表面活性剂, 在 50°C 反应温度并经干燥煅烧的条件下制备了具有微纳分级结构的

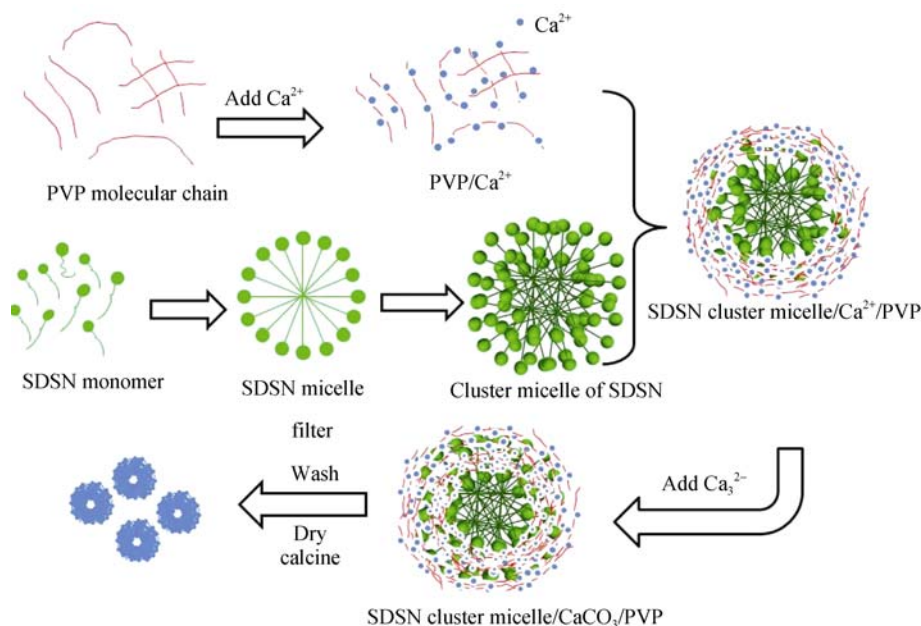
图 10 SDSN 与 PVP 调控生成 CaCO_3 中空微球机理图

Fig. 10 The mechanism diagram of being modulated by SDSN and PVP for preparation of calcium carbonate hollow microspheres with micro-nano hierarchical structure

CaCO_3 中空微球。当 SDSN 浓度 0.1 mol/L、PVP 添加量为 0.4 g 时, 所制备的碳酸钙中空微球大小均一, 分散性好。

2) PVP 在水溶液中的立体化学构象影响了球霰石晶型碳酸钙晶体的成核与生长, 并进而影响了碳酸钙的形貌; 有助于亚稳态球霰石晶型碳酸钙的稳定, 从而获得共混的方解石和球霰石碳酸钙。

3) SDSN 与 PVP 分子间的协同作用, 实现了对碳酸钙形貌的可控性。

参考文献:

- [1] LOU X W D, ARCHER L A, YANG Z. Hollow micro/ nanostructure: synthesis and applications. *Advanced Materials*, 2008, **20**(21): 3987–4019.
- [2] QI L, COLFEN H, ANTONIETTI M. Crystal design of barium sulfate using double-hydrophilic block copolymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000, **39**(3): 604–607.
- [3] KRYSZTAFKIEWICZ A, JESIONOWSKI T, BINKOWSKI S. Precipitated silicas modified with 3-aminopropyltriethoxy silane. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000, **173**(1/2/3): 73–84.
- [4] NAKA K, CHUJO Y. Control of crystal nucleation and growth of calcium carbonate by synthetic substrates. *Chemistry of Materials*, 2001, **13**(10): 3245–3259.
- [5] KATO T, SUGAWARA A, HOSODA N. Calcium carbonate- organic hybrid materials. *Advanced Materials*, 2002, **14**(12): 869–877.
- [6] DONG L H, CHU Y, LIU Y, *et al.* Surfactant-assisted fabrication PbS nanorods, nanobelts, nanovelvet-flowers and dendritic nanostructures at lower temperature in aqueous solution. *Colloid and Interface Science*, 2006, **301**(2): 503–510.
- [7] LI S Z, ZHANG H, WU J B, *et al.* Shape-control fabrication and characterization of the sirplane-like $\text{FeO}(\text{OH})$ and Fe_2O_3 nanostructures. *Crystal Growth&Design*, 2006, **6**(2): 351–353.
- [8] GONG J Y, YU S H, QIAN H S, *et al.* Acetic acid-assisted solution process for growth of complex copper sulfide micrombs constructed by hexagonal nanoflakes. *Chem. Mater.*, 2006, **18**(8): 2012–2015.
- [9] ZHENG D S, SUN S X, FAN W L, *et al.* One-step preparation of single-crystalline $\beta\text{-MnO}_2$ nanotubes. *Phys. Chem. B*, 2005, **109**(34): 16439–16443.
- [10] ZHANG M, WANG Z H, MO M S, *et al.* A simple approach to synthesize KNiF_3 hollow spheres by solvothermal method. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, **89**(2/3): 373–378.
- [11] SHEN Q, WEI H, ZHAO Y, *et al.* Morphological control of calcium carbonate crystals by polyvinylpyrrolidone and sodium dodecylbenzene sulfonate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, **251**(1/2/3): 87–91.
- [12] WEN Y., XIANG L, JIN Y. Tribological investigation of PTFE composite filled with lead and rare earths-modified glass fiber. *Materials Letters*, 2003, **57** (16/17): 2553–2557.
- [13] QI LM, LI J, MA J M. Biomimetic morphogenesis of calcium carbonate in mixed solutions of surfactants and double-hydrophilic block copolymers. *Advanced Materials*, 2002, **14**(4): 300–303.

- [14] PENG C Y, ZHAO Q H, GAO C Y. Sustained delivery of doxorubicin by porous CaCO_3 and chitosan/alginate multilayers-coated CaCO_3 microparticles. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, **353**(2/3): 132–139.
- [15] WON Y H, JANG H S, CHUNG D W, *et al.* Multifunctional calcium carbonate microparticles: synthesis and biological applications. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**(36): 7728–7733.
- [16] HAN GUO-HUA, LI MEI-QIN, ZHU CHENG-YUN. Research progress of drug-loaded hollow microspheres. *Journal of Shenyang Pharmaceutical University*, 2011, **28**(7): 575–580.
- [17] ZHAO I N, WANG J K. Biomimetic synthesis of hollow microspheres of calcium carbonate crystals in the presence of polymer and surfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, **393**(5): 139–143.
- [18] YUE I H, ZHENG Y F, JIN D I. Spherical porous framework of calcium carbonate prepared in the presence of precursor PS-PAA as template. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, **113**(1/2/3): 538–541.
- [19] LI LIANG, ZHU YING-JIE, CAO SHAO-WEN, *et al.* Preparation and drug release properties of nanostructured CaCO_3 porous hollow microspheres. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(1): 166–170.
- [20] WANG XIN, CHEN RI-XIN, YANG HUI. Study on wet surface modification of nanometer calcium carbonate. *Non-metallic Mines*, 2005, **28**(6): 8–10.
- [21] NIE QIU-LIN, ZHEN YI-FEN, YUE LIN-HAI, *et al.* Template induced synthesis of spherical CaCO_3 by polyvinylpyrrolidone. *Chinese Journal Of Inorganic Chemistry*, 2003, **19**(4): 445–448.
- [22] TANG YANG-JUN, LI YOU-MING, SONG JING, *et al.* Structural characterization and thermal decomposition behavior of micro-sized and nano-sized CaCO_3 . *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2007, **23**(5): 717–722.
- [23] WANG Y, MOO YX, CHEN C, *et al.* Fast precipitation of uniform CaCO_3 nanospheres and their transformation to hollow hydroxyapatite nanospheres. *J. Colloid Interface Science*, 2010, **352**(2): 393–400.
- [24] ZENG LENG, HE QUAN-GUO, WU ZHAO-HUI. Preparation, surface modification and application of nano-calcium carbonate. *Fine Chemical Intermediates*, 2009, **39**(4): 1–6.
- [25] ZHAO LINA, KONG ZHI-GUO, WANG JI-KU. Preparation and mechanism of CaCO_3 hollow microspheres. *CIESC Journal*, 2012, **63**(6): 1976–1980.
- [26] YU J G, GUO H, DAVIS SA, *et al.* Fabrication of hollow inorganic microspheres by chemically induced self-transformation. *Advanced Functional Materials*, 2006, **16**(15): 2035–2041.
- [27] HE GUO-XU, ZHANG LI, LI GUANG. Influence of inorganic salt on critical micelle concentration of sodium dodecyl sulfonate solution determined by conductivity method. *Chemical Research*, 2011, **22**(2): 68–71.
- [28] YANG XIAO-DENG, SHEN QIANG, XU GUI-YING. Crystallization of calcium carbonate using water-soluble macromolecules. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2010, **26**(8): 2087–2095.
- [29] ZHAO DONG-NAN, ZUO YI-SHI, MEI QIN, *et al.* Formation process and thermodynamic properties of calcite. *Chinese Journal of Chemistry*, 2007, **25**(5): 592–595.
- [30] YANU HUI, LI HUAN. The preparation of porous superfine calcium carbonate microspheres. *Journal of Shanxi University of Science & Technology*, 2013, **31**(5): 111–115.