

无定形碳酸钙的稳定性和结晶转化过程研究进展

解晶晶, 邹朝勇, 傅正义

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘 要: 无定形碳酸钙在具有多级结构和优异力学性能的碳酸钙矿物的形成过程中起着至关重要的作用。生物体可以非常精确地调控无定形碳酸钙的结晶转化过程, 而化学合成的无定形碳酸钙通常很不稳定。因此, 从化学的角度研究无定形碳酸钙的稳定机理以及无定形碳酸钙结晶转化过程, 对于理解以无定形物相为前驱体的生物矿物形成过程具有非常重要的意义。综述了无定形碳酸钙的本征特性, 以及环境因素和添加剂对其稳定性和结晶转化的影响, 阐述了无定形碳酸钙在晶体生长过程中的作用, 讨论了该领域对材料结构和特性调控方面的启示。

关键词: 无定形碳酸钙; 生物矿化; 晶体生长; 稳定性

中图分类号: TQ132.3⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2020)04-0261-08

Research Progress on the Stability and Crystallization Pathway of Amorphous Calcium Carbonate

XIE Jingjing, ZOU Zhaoyong, FU Zhengyi

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Amorphous calcium carbonate (ACC) plays a very important role in the formation of calcium carbonate minerals with a multi-level hierarchical structure and excellent mechanical properties. Organisms can accurately regulate the crystallization process of ACC, while synthetic ACC is usually very unstable. Therefore, studying the stabilization mechanism of ACC and the crystallization process of ACC from a chemical perspective is of great significance for understanding the formation process of biominerals via an amorphous precursor. This article summarizes the intrinsic properties of ACC, and the influence of environmental conditions and additives on crystallization process, explains the role of ACC during the crystallization process, and discusses the implications of this field on the regulation of material structure and properties.

Key words: amorphous calcium carbonate; biomineralization; crystallization; stability

1 前 言

生物矿化是由生物体通过生物大分子的调控形成生物矿物的过程, 主要用于支撑和保护生物软组织。生物矿物通常是由无机矿物和少量有机质组成的复合物, 具有特殊形貌、结构、组成和性能。常见的生物矿物包括脊椎动物骨骼和牙齿中的磷酸钙、非脊椎动物外壳中的

碳酸钙以及海绵和硅藻等的细胞壁中的二氧化硅等^[1, 2]。通过与少部分有机大分子复合形成复杂的多级结构, 这些天然生物矿物往往能兼具质量轻、强度高和韧性好等特性, 而人工合成的矿物晶体一般很难具有如此复杂的多级结构和优异的力学性能^[3]。学习这些生物矿物结构与性能之间的关系, 制备具有类似结构和性能的材料, 是近 20 年来“仿生材料”研究方向的主要思想和方法。然而, 人工制备的仿生材料在微结构和性能的精细调控方面仍无法与自然生物矿物相媲美。武汉理工大学傅正义教授课题组最近提出“材料的过程仿生制备技术 (bioprocess-inspired fabrication)”这一研究方向^[4, 5], 即通过学习自然物质的结构形成过程, 启发和创新材料合成与加工技术。

通过研究生物矿物的形成过程发现, 生物矿物并非都是由矿物晶体组成, 约 25% 的生物矿物为无定形, 即

收稿日期: 2020-01-13 修回日期: 2020-03-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (201905217, 51832003);
中央高校基本科研业务费专项资金资助 (2019IVA067)

第一作者: 解晶晶, 女, 1985 年生, 副研究员

通讯作者: 邹朝勇, 男, 1989 年生, 研究员, 博士生导师,

Email: zzou@whut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202001011

其原子排布并没有长程有序的周期性结构^[2], 主要表现为在 X 射线的作用下无明显衍射峰。常见的无定形生物矿物包括无定形二氧化硅、无定形碳酸钙(amorphous calcium carbonate, ACC)、无定形磷酸钙(amorphous calcium phosphate, ACP)和无定形氧化铁等^[6, 7]。越来越多的研究表明, 生物体内稳定的矿物晶体并非都是由溶液中的离子直接成核结晶形成, 而是首先形成无定形矿物并以此作为前驱体转化而来^[8-10]。例如, 海胆刺矿物的无机组成为含镁的方解石单晶, 其生长过程是首先生成尺寸大约为 50 nm、含有约 15% 水的无定形碳酸钙, 其随后逐渐失水变成无水无定形碳酸钙, 进而结晶转化为方解石晶体^[8]。在斑马鱼尾鳍骨的形成过程中也发现了大量的无定形磷酸钙纳米颗粒, 它们随着骨骼的成熟逐渐结晶转化生成稳定的磷酸钙矿物晶体^[9]。2015 年, 来自不同领域的科学家综述了晶体生长过程中的各种可能机理, 认为在结晶过程中组装的基本单元可以是除离子、原子和分子等单体以外的多种形式, 包括寡聚体、复合物、液滴、无定形纳米颗粒和纳米晶体等(图 1)^[11], 这些基本单元通过聚合或者有序组装等方式转化为晶体。因此, 重新审视不同体系下的晶体生长过程可以更深入地理解晶体的生长机理。2019 年, 浙江大学唐睿康教授团队提出通过“无机离子寡聚体及其聚合反应”将无定形碳酸钙转变为碳酸钙单晶^[12], 即通过将易挥发、毒性小的三乙

胺分子加入到碳酸钙乙醇溶液中, 三乙胺分子以快于其他碳酸根离子的速度移动至高浓度碳酸钙离子聚集体, 抢先占领它们继续聚集或长大的有利位置, 阻断其与外界其他碳酸钙的联系, 从而形成无机离子寡聚体, 再通过挥发去除乙醇和三乙胺分子, 实现寡聚体的聚合交联形成碳酸钙单晶。这一方法将传统有机聚合的方法运用在传统无机材料制备上, 可以像做塑料一样制备不同形状的无机晶体, 在 3D 打印和物质修复等领域具有广泛的应用前景。

碳酸钙是地球上含量最多的生物矿物之一, 其由于在大气碳循环、古气候重建、海水酸化和生物矿化过程中的重要性而被广泛研究。目前已知的碳酸钙晶体包括 3 种无水晶型(CaCO_3): 方解石、文石和球霏石, 以及 3 种含水晶相: 六水碳酸钙($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、一水碳酸钙($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和半水碳酸钙($\text{CaCO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$)^[13]。无定形碳酸钙具有很高的溶解度, 在水溶液中很容易结晶转化生成热力学更稳定的碳酸钙晶体, 而生物体可以非常精确地调控其结晶转化过程。小龙虾的胃石中, 无定形碳酸钙甚至能稳定存在很多年^[14]。然而, 无定形碳酸钙在溶液中的稳定性以及其结晶过程并不清楚, 到底是其结构本身还是其所处的环境决定其转化过程, 也还需要进一步研究^[15-17], 无定形碳酸钙结晶转化过程所得到的晶体的物相、形貌和结构也很难调控。因此, 研究无定形矿物的稳定性及其结晶转化过程, 对于理解具有多级结构和优异性能的生物矿物的形成机制具有十分重要的意义。

本文将从以下 3 个方面来介绍近几年关于无定形碳酸钙的稳定性和结晶转化过程调控方面的研究进展和代表性成果: (1) 无定形碳酸钙的本征特性; (2) 外部环境因素的影响; (3) 添加剂的影响。同时将阐述以无定形物相为前驱体的结晶过程的优势, 并展望该领域未来的发展方向。

2 无定形碳酸钙的本征特性

无定形碳酸钙通常分为无水无定形碳酸钙和含水无定形碳酸钙, 后者的含水量(H_2O 和 CaCO_3 的摩尔比)介于 0.4~6 之间^[18-21]。无定形材料与晶体材料最大的区别在于无定形材料不具有长程有序的周期性结构, 但是它可以拥有短程有序的微结构。X 射线对函数分布分析显示无定形碳酸钙的短程有序结构尺度在 1.5 nm 以内^[22]。有趣的是, 一些生物体内或特定化学条件下形成的无定形碳酸钙其短程有序结构与方解石、球霏石和文石晶体的短程有序结构有一定的相似性^[23, 24]。然而, 从高过饱和度和溶液得到的无定形碳酸钙的短程有序结构与任何

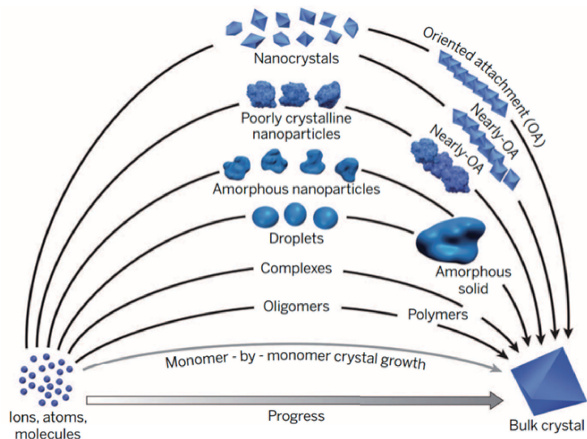


图 1 颗粒聚集结晶的途径: 经典晶体生长模型中基本组装单元为离子、原子和分子等单体, 而颗粒聚集结晶过程中的基本组装单元包括寡聚体、复合物、液滴、无定形纳米颗粒以及弱结晶和完整结晶的纳米颗粒等更大尺度的种类^[11]

Fig. 1 Pathways to crystallization by particle attachment: in classical models of crystal growth, the basic assembly unit is the monomer including ions, atoms and molecules, however crystallization by particle attachment occurs by the addition of higher-order species ranging from oligomers to complexes, droplets, amorphous nanoparticles, poorly crystalline nanoparticles and nanocrystals^[11]

碳酸钙晶体都没有相似性^[25]。因此,从结构和组成上看,无定形碳酸钙并不是一种物相,而是一系列具有不同结构和组成的物相家族^[7]。

生物体内的无定形碳酸钙通常为数十纳米至数百纳米的球形颗粒(图 2a~2c)^[14, 26, 27],溶液沉淀法得到的无定形碳酸钙粒径尺度也在这个范围(图 2d 和 2e)^[28-30],其尺寸取决于溶液的过饱和度、温度以及添加剂的种类与浓度等因素。例如,室温下当碳酸钙溶液的浓度为

5 mmol/L 时得到的无定形碳酸钙尺寸在 200 nm 左右(图 2d),而浓度为 40 mmol/L 时其尺寸仅为 70 nm 左右(图 2e)^[30]。此外,少量的添加剂如磷酸根离子能显著降低无定形碳酸钙的尺寸至 30 nm 以下^[29]。最近,Zou 等^[21]以室温下不稳定的六水碳酸钙晶体为前驱体,通过抽滤快速脱水抑制结晶的方法成功制备了具有高比表面积和内部贯通孔道结构的无定形碳酸钙,但它同时保留了六水碳酸钙的晶体外形(图 2f)。

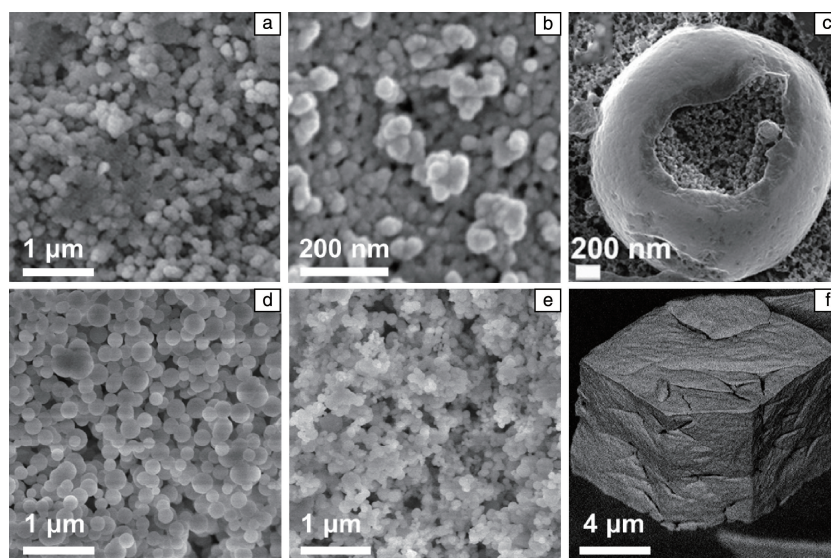


图2 生物以及合成无定形碳酸钙的形貌:(a)小龙虾胃石横截面 SEM 照片显示直径约 100~200 nm 的无定形碳酸钙小球^[14];(b)从榕树叶片提取的囊藻的表面 SEM 照片显示直径约 20 nm 的无定形碳酸钙小球^[26];(c)海胆幼体刺冷冻扫描电镜照片显示其内部囊泡中的纳米球尺寸约 20~30 nm^[27];(d)在浓度为 5 mmol/L 碳酸钙溶液中合成的无定形碳酸钙小球直径约 200 nm^[30];(e)在浓度为 40 mmol/L 碳酸钙溶液中合成的无定形碳酸钙小球直径约 70 nm^[30];(f)六水碳酸钙晶体快速脱水转化得到的无定形碳酸钙块体^[21]

Fig. 2 Morphology of biogenic and synthetic ACC: (a) the crayfish gastrolith cross-section SEM image showing ACC nanospheres with a diameter of 100~200 nm^[14]; (b) the surface SEM image of a cystolith extracted from *Ficus microcarpa* leaves showing ACC nanospheres with a diameter of about 20 nm^[26]; (c) Cryo-SEM image of the forming spicule in sea urchin embryos showing nanospheres with a diameter of 20~30 nm^[27]; (d) ACC nanospheres with diameter of about 200 nm synthesized from 5 mmol/L calcium carbonate solution^[30]; (e) ACC nanosphere with diameter of about 70 nm synthesized from 40 mmol/L calcium carbonate solution^[30]; (f) ACC bulk transformed from fast dehydration of calcium carbonate hexahydrate^[21]

水作为无定形碳酸钙的重要组成部分,在其结晶转化过程中起着非常重要的作用。例如,Politi 等^[31]发现生物体如海胆幼体针刺内的含水无定形碳酸钙在转化成方解石单晶的过程中,会首先失水变成无水无定形碳酸钙,再通过二次成核机理转化为方解石晶体。Radha 等^[19]通过等温酸溶液量热法和差示扫描量热法研究无定形碳酸钙在结晶过程中的能量变化发现,生物体内的无定形碳酸钙和化学合成的无水无定形碳酸钙具有相近的能量值,其比化学合成的含水无定形碳酸钙的低,但是比结晶态碳酸钙物相高(图 3a)。这表明含水无定形碳酸钙在失水过程中的结构转变是一个放热且不可逆的转变。然而,

Albéric 等^[32]最近研究发现,含水无定形碳酸钙在结晶转化成方解石的过程中伴随短程有序结构的变化,进一步分析发现其结晶焓变与其含水量呈线性关系,且无水无定形碳酸钙比含水无定形碳酸钙的焓变更大(图 3b)。这与 Radha 等得到的结果相反,原因可能是 Radha 等使用的含水碳酸钙是在高 pH 值的溶液中合成的。研究表明 pH 值对无定形碳酸钙的结构有很大的影响^[20]。Albéric 等^[32]进一步发现,无定形碳酸钙的结晶转化过程并非主要取决于其热力学稳定性,而更多取决于动力学稳定因素。

无定形碳酸钙的尺寸对其稳定性有很大的影响。Nudelman 等^[16]采用微流控装置调节反应时间并以聚天冬

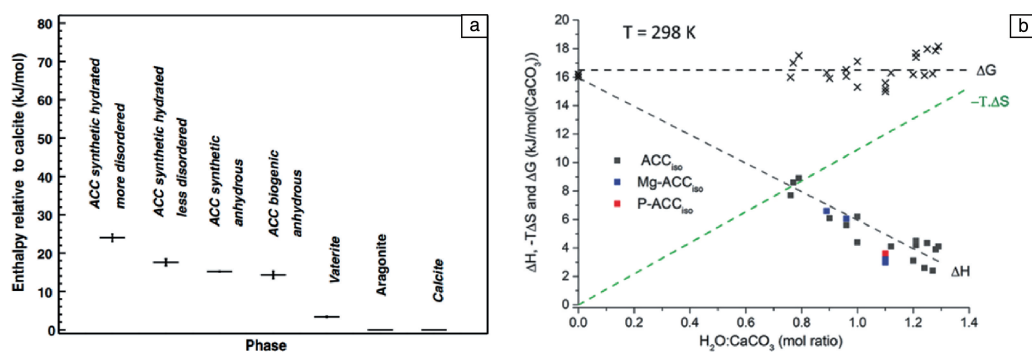


图 3 不同类型的无定形碳酸钙、球霏石和文石相对于方解石的能量学稳定性(a)^[19]；不同含水量的无定形碳酸钙相对于方解石的焓变 ΔH (无定形碳酸钙、含镁无定形碳酸钙以及含磷无定形碳酸钙分别用灰色、蓝色和红色正方形表示)、熵变 ($-T\Delta S$) 和吉布斯自由能变化 (ΔG) (b)^[32]

Fig. 3 Relative energetic stabilities of different calcium carbonate phases with respect to calcite (a)^[19]； ΔH (ACC, magnesium-containing ACC and phosphate-containing ACC are represented by grey, blue and red squares, respectively), $-T\Delta S$ and ΔG of ACC with different hydration levels with respect to calcite (b)^[32]

氨酸包覆抑制无定形碳酸钙的生长，成功控制了无定形碳酸钙的尺寸。研究发现，当无定形碳酸钙的尺寸小于 100 nm 时，聚天冬氨酸的包覆可以使其在水溶液中稳定存在 48 h 以上，而更大尺寸的无定形碳酸钙则容易结晶生成球霏石。随后，Zou 等^[30]使用自动电位滴定仪通过调节碳酸钙溶液的浓度成功制备了结构和组成相同但尺寸不同的无定形碳酸钙，并研究了其在水溶液和空气中加热条件下的稳定性和结晶转化过程。研究发现，颗粒尺寸在这两种条件下对无定形碳酸钙的稳定性起着相反的作用：在水溶液中，尺寸越小的无定形碳酸钙溶解

度越高，因而更加不稳定(图 4a)；而在空气中加热情况下，尺寸越小的无定形碳酸钙反而越稳定(图 4b)。最近，Du 等^[33]使用微流体喷雾干燥的方法合成无定形碳酸钙，通过控制形成时间调控其水含量/尺寸，并研究了其在电子束辐射和加热条件下的稳定性。实验结果显示，两种条件下小尺寸的无定形碳酸钙都比大尺寸的无定形碳酸钙更加稳定。同时，实验结果表明该方法制备的无定形碳酸钙的含水量与其尺寸呈正相关，表明水在碳酸钙结晶转化过程中也起着较为重要的作用。

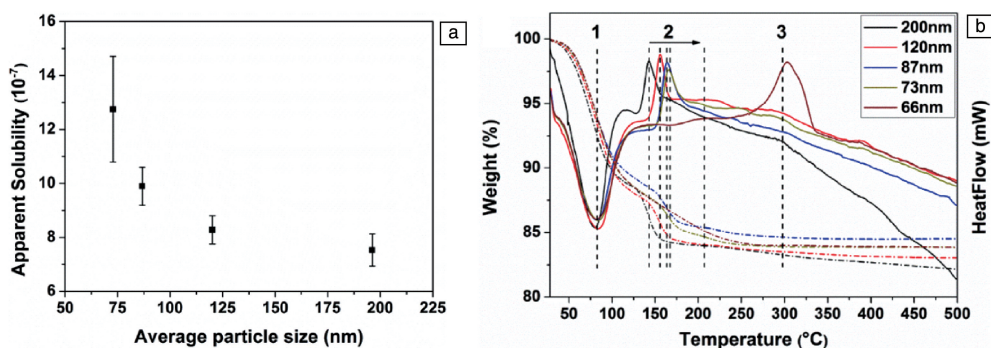


图 4 无定形碳酸钙在水溶液和空气中加热条件下的稳定性^[30]：(a) 不同尺寸的无定形碳酸钙在水中的溶解度；(b) 不同尺寸的无定形碳酸钙的热重/差示扫描量热(TG/DSC)曲线，图中虚线代表吸热峰(1)以及第一(2)和第二(3)个放热峰的位置

Fig. 4 Stability of ACC in water and during heating in air^[30]：(a) Average apparent solubility of ACC with different particle sizes；(b) TG/DSC curves of ACC with different particle sizes, dashed lines indicate the positions of the first endothermic peak (1) and the first (2) and second (3) exothermic peak

3 外部环境因素的影响

3.1 湿度对无定形碳酸钙稳定性的影响

无定形碳酸钙在水溶液中的结晶转化过程非常迅速，

室温下几分钟内则可转变为方解石和球霏石晶体，而当无定形碳酸钙从水溶液中迅速分离出来且保存在干燥无水环境下时，其能稳定存在较长时间^[30, 34]。最近，Konrad 等^[17]详细研究了无定形碳酸钙在不同湿度条件下

的转化过程,发现无定形碳酸钙如果放置在湿度为25%的空气中时,会在几天内结晶生成球霏石和方解石;当置于半密闭容器中时,其稳定性可提升至几周到数月;而在密闭容器或者干燥器中可以稳定保存5个月以上。研究表明,无定形碳酸钙与空气接触时会吸附一定的水在其表面,当环境湿度较高时,表面吸附的水分子能促进无定形碳酸钙的溶解和再结晶,这与溶液中的转化过程相似。

3.2 限域条件下的结晶转化过程

研究发现,在海胆胚芽骨骼以及斑马鱼幼体骨形成过程中,无定形矿物首先出现在细胞中的囊泡内,然后转移到矿化位点结晶^[35]。在其他生物矿物如哺乳动物骨骼和钙藻等形成过程中,也发现了含有矿物的囊泡结构^[36, 37]。这些囊泡状的结构尺寸小且能有效避免内部矿物与外部环境接触,从而能抑制矿物的溶解和结晶。早在2004年,Meldrum等^[38]就开始使用蚀刻膜研究碳酸钙在限域条件下的矿化,他们发现当无定形碳酸钙完全填充孔径为3, 0.8和0.2 μm 的膜的孔道时,其生成的棒状方解石单晶能完美模拟孔道的外形(图5a~5c)。在聚电解质的作用下,无定形碳酸钙更容易渗透到孔径为200和50 nm多孔膜里面且结晶转化成具有高长径比的方解石单晶(图5d和5e)^[39]。在此基础上,该课题组进一步发现,当纳米孔道的尺寸减小至50和25 nm时,在一定的镁离子和硫酸根离子浓度下,形成了体相溶液中原来无法形成的文石相单晶^[40]。此外,还研究了微量碳酸钙溶液液滴中碳酸钙的结晶过程,发现在这种限域条件下无定形碳酸钙转化的速率显著低于体相溶液中的转化过程^[41]。Joester课题组^[42, 43]则从另一个角度研究了无定形碳酸钙在限域条件下的转化过程。他们以磷脂双分子层组装形成的直径约0.1~1 μm 的隔间作为反应器,将氯化钙溶液包裹在其中。碳酸根离子从反应器外部逐渐扩散进去,与钙离子结合生成无定形碳酸钙。该研究发现,与直接在混合溶液中生成的无定形碳酸钙相比,在脂质体中得到的无定形碳酸钙更加稳定,其原因可能是限域条件下晶体的成核速率显著降低。因此,限域条件对无定形碳酸钙的稳定性以及结晶转化过程具有非常好的调控能力。

4 添加剂的影响

生物体所采取的调控矿物的策略中,最受关注的是可溶性添加剂的调控,包括无机离子和有机大分子。添加剂一方面能调控矿物晶体的形貌和结构,另一方面能通过嵌入矿物晶体的内部来增强矿物的力学性能^[44, 45]。研究表明,无定形相由于在过饱和溶液中快速形成,可

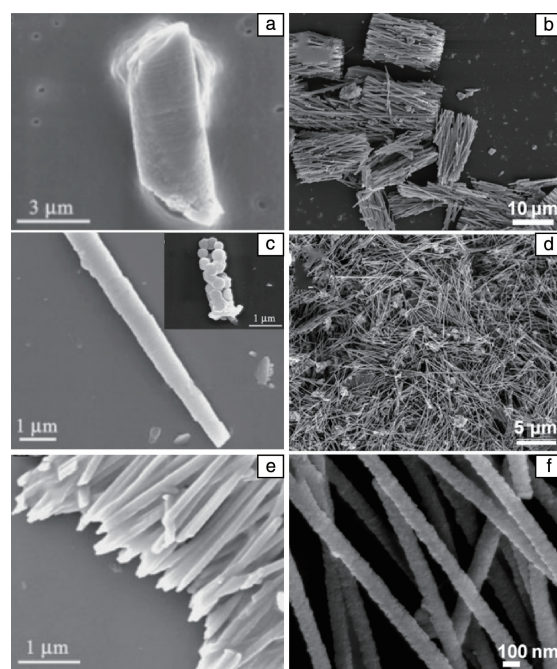


图5 刻蚀膜限域条件下得到的碳酸钙晶体的扫描电镜照片:(a~c)将孔径分别为3, 0.8和0.2 μm 的膜在0.1 mol/L $\text{CaCl}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液矿化处理24 h得到的碳酸钙晶体^[38];将孔径为200(d)和50 nm(e, f)的膜在含聚丙烯酸浓度为10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的碳酸钙前驱体溶液中矿化处理得到的碳酸钙晶体^[39]

Fig. 5 SEM images of calcium carbonate crystals obtained under confinement in track-etched membrane: (a~c) calcium carbonate formed in membrane pores of diameter 3, 0.8 and 0.2 μm from 0.1 mol/L $\text{CaCl}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ solutions after incubation for 24 h^[38]; calcium carbonate formed in membrane pores of diameter 200 (d) and 50 nm (e, f) from calcium carbonate precursor solutions with 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ polyacrylic acid (PAA)^[39]

以嵌入更多的无机离子和有机分子,且在特定的结晶转化过程中得以保留^[46, 47]。生物体内以无定形碳酸钙为前驱体形成的方解石中,镁离子含量甚至可高达40%(摩尔分数)^[46]。关于添加剂对碳酸钙晶体形貌的调控和晶型的选择等已有大量的研究。然而,对它们在以无定形矿物为前驱体的结晶过程中的作用则研究得较少。常见的能稳定无定形碳酸钙的添加剂包括镁离子^[48-51]、硅酸根离子^[52, 53]、磷酸根离子^[14, 54, 55]等无机离子以及聚天冬氨酸^[56, 57]、富含羧基的蛋白^[1, 58]和磷酸化的蛋白^[50, 59]等有机大分子。

在水溶液中添加剂能稳定无定形碳酸钙,通常是基于抑制碳酸钙晶体的成核和生长。Gower等^[60]此前发现大分子量的聚天冬氨酸能促进液滴状无定形矿物前驱体的形成,随后逐渐固化形成碳酸钙晶体。Zou等^[61]进一步发现无定形碳酸钙纳米颗粒内部的聚天冬氨酸对其在

水溶液中的稳定性没有明显影响,而颗粒表面以及溶液中聚天冬氨酸的含量对无定形碳酸钙的稳定性起着决定性作用,即随着聚天冬氨酸的浓度升高,无定形碳酸钙的稳定性显著提升(图 6a 和 6b)。更有趣的是,当聚天冬氨酸的浓度较低时,无定形碳酸钙通过“溶解再结晶”的方式转化为方解石以及球霏石,且球霏石的含量显著低于纯碳酸钙溶液的结晶产物。而当聚天冬氨酸浓度较高时,方解石从溶液中的成核和结晶被完全抑制,此时,无定形碳酸钙只能以“假相转变”机理转化为球霏石(图 6c 和 6d)。另一个显著的例子是镁离子,它能抑制方解石的成核和结晶,从而促进亚稳态的文石相的形

成^[62]。此外,镁离子能显著提高无定形碳酸钙的稳定性并促进一水碳酸钙和六水碳酸钙的形成^[48, 63]。最近,Zou 等^[13]在研究镁离子对无定形碳酸钙结晶过程的影响时发现了一种全新的含水碳酸钙物相,半水碳酸钙。其中,无定形碳酸钙作为前驱体以及合适的镁离子浓度对半水碳酸钙物相的形成有着至关重要的作用。研究结果表明,影响无定形碳酸钙稳定性以及结晶转化的关键是溶液中的镁离子,其与聚天冬氨酸的作用机理是一致的。此外,中国科学院上海硅酸盐研究所的朱英杰研究员课题组发现,腺嘌呤核苷三磷酸(ATP)能显著提升无定形碳酸钙在水溶液和磷酸盐缓冲溶液中的稳定性^[59]。

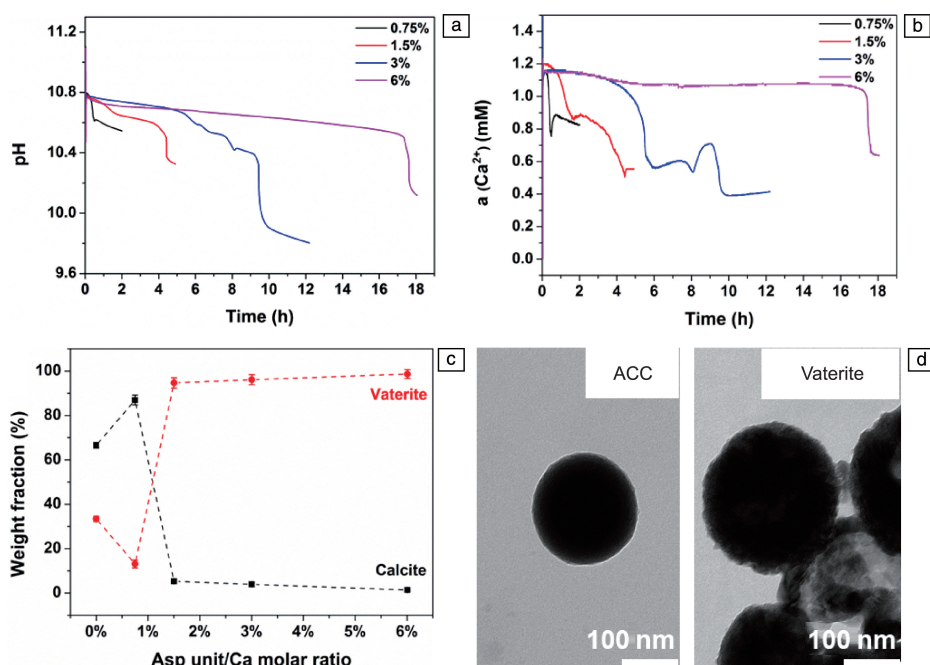


图 6 聚天冬氨酸对无定形碳酸钙的稳定性及结晶转化过程的影响: 在无定形碳酸钙形成后迅速加入不同浓度的聚天冬氨酸, pH 值(a)和钙离子浓度(b)随时间变化情况; 结晶产物中球霏石物相和方解石物相的比例(c); 无定形碳酸钙以及结晶后球霏石的透射电镜照片(d)^[61]

Fig. 6 Influence of poly(Aspartic acid) (pAsp) on the stability and crystallization of ACC; different amounts of pAsp were added immediately after the precipitation of ACC and the corresponding pH value (a) and Ca^{2+} concentration activity (b) evolution with time; weight fraction of vaterite and calcite in the crystallization products (c); TEM images of ACC and the vaterite after crystallization (d)^[61]

在空气中加热转化时,不同类型的添加剂表现出不同的效果。首先,纯相无定形碳酸钙在加热过程中会逐渐失去表面吸附水以及内部结合较强的结构水,其短程有序结构在失水的过程中会逐渐发生变化^[20, 32]。Ihli 等^[64]研究无定形碳酸钙在结晶过程中的能量变化与含水量的关系,发现无定形碳酸钙在加热条件下的结晶过程起始于纳米颗粒的表面,即:当温度升高到一定程度时,纳米颗粒表面的残留水会首先诱发表面结构的部分溶解和再结晶,随后颗粒内部进一步迅速通过固相转化机理结晶。此外,镁离子、硫酸根离子和天冬氨酸单体等小

分子能提高无定形碳酸钙的结晶温度,而聚天冬氨酸和聚苯乙烯磺酸钠等有机大分子则能降低无定形碳酸钙的结晶温度^[65]。例如,含有大分子添加剂的无定形碳酸钙在 70 °C 下保温 12 h 结晶转化为方解石,而纯的以及含有小分子添加剂的无定形碳酸钙则不结晶。最近,Zou 等^[66]发现添加剂对无定形碳酸钙的稳定效果不仅取决于添加剂的种类,也取决于它们在无定形碳酸钙纳米颗粒中的分布。其原因是不同的添加剂稳定无定形碳酸钙的机理不一样,如聚天冬氨酸通过吸附在纳米颗粒表面来抑制方解石在表面的成核,而磷酸根离子和氢氧根离子

则通过嵌入到无定形碳酸钙内部来抑制离子的可动性,进而抑制晶体的生长。

5 结 语

生物矿物是在环境温度下由细胞控制合成的具有复杂多级结构和优异性能的有机-无机复合材料。理解生物矿化的机理有助于发展室温或者低温下高性能材料的合成与加工新技术,对高性能陶瓷及复合材料的制备以及生物医学工程等领域具有非常重大的意义。相比经典成核和结晶过程,以无定形物相为前驱体的晶体生长过程有更多的优势,包括:① 无定形相由于较高的溶解度和较好的可塑性,更容易形成具有特定形貌和结构的晶体;② 无定形相由于能在过饱和溶液中快速形成,可以嵌入更多的无机离子和有机分子,且在特定的结晶转化过程中得以保留,从而能极大增强晶体的力学性能;③ 通过调控无定形相的结晶转化过程可以制备经典成核和结晶过程难以或者无法得到的新材料。因此,该领域未来发展方向主要包括:① 进一步研究限域条件和添加剂等对无定形物相的形成和结晶转化过程的调控机理,实现具有复杂多级结构的晶体的可控制备;② 将无定形碳酸钙的稳定性和结晶转化机理拓展到其它功能性无定形材料,不断提升无定形材料在实际应用中的稳定性;③ 进一步探索以其他无定形材料为前驱体制备新材料的可能性。

参考文献 References

- [1] GOWER L B. Chemical Reviews[J], 2008, 108(11): 4551-4627.
- [2] WEINER S, DOVE P M. Reviews in Mineralogy and Geochemistry[J], 2003, 54(1): 1-29.
- [3] WEGST U G K, BAI H, SAIZ E, *et al.* Nature Materials[J], 2014, 14: 23.
- [4] XIE J, PING H, TAN T, *et al.* Progress in Materials Science[J], 2019, 105: 100571.
- [5] XIE J, XIE H, SU B L, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2016, 55(9): 3031-3035.
- [6] PERRY C C. Reviews in Mineralogy and Geochemistry[J], 2003, 54(1): 291-327.
- [7] ADDADI L, RAZ S, WEINER S. Advanced Materials[J], 2003, 15(12): 959-970.
- [8] POLITI Y, ARAD T, KLEIN E, *et al.* Science[J], 2004, 306(5699): 1161-1164.
- [9] MAHAMID J, SHARIR A, ADDADI L, *et al.* Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America[J], 2008, 105(35): 12748-12753.
- [10] POLISHCHUK I, BRACHA A A, BLOCH L, *et al.* Science[J], 2017, 358(6368): 1294-1298.
- [11] DE YOREO J J, GILBERT P U P A, SOMMERDIJK N A J M, *et al.* Science[J], 2015, 349(6247): aaa6760.
- [12] LIU Z, SHAO C, JIN B, *et al.* Nature[J], 2019, 574(7778): 394-398.
- [13] ZOU Z, HABRAKEN W J E M, MATVEEVA G, *et al.* Science[J], 2019, 363(6425): 396-400.
- [14] HABRAKEN W J E M, MASIC A, BERTINETTI L, *et al.* Journal of Structural Biology[J], 2015, 189(1): 28-36.
- [15] NIELSEN M H, ALONI S, DE YOREO J J. Science[J], 2014, 345(6201): 1158-1162.
- [16] NUDELMAN F, SONMEZLER E, BOMANS P H H, *et al.* Nanoscale[J], 2010, 2(11): 2436-2439.
- [17] KONRAD F, GALLIEN F, GERARD D E, *et al.* Crystal Growth & Design[J], 2016, 16(11): 6310-6317.
- [18] NEBEL H, NEUMANN M, MAYER C, *et al.* Inorganic Chemistry[J], 2008, 47(17): 7874-7879.
- [19] RADHA A V, FORBES T Z, KILLIAN C E, *et al.* Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America[J], 2010, 107(38): 16438-16443.
- [20] SCHMIDT M P, ILOTT A J, PHILLIPS B L, *et al.* Crystal Growth & Design[J], 2014, 14(3): 938-951.
- [21] ZOU Z, BERTINETTI L, HABRAKEN W J E M, *et al.* CrystEngComm[J], 2018, 20(21): 2902-2906.
- [22] MICHEL F M, MACDONALD J, FENG J, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2008, 20(14): 4720-4728.
- [23] CARTWRIGHT J H E, CHECA A G, GALE J D, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2012, 51(48): 11960-11970.
- [24] GEBAUER D, GUNAWIDJAJA P N, KO J Y P, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2010, 49(47): 8889-8891.
- [25] KHOUZANI M F, CHEVRIER D M, GUTTLEIN P, *et al.* CrystEngComm[J], 2015, 17(26): 4842-4849.
- [26] GAL A, KAHIL K, VIDAUSKY N, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2014, 24(34): 5420-5426.
- [27] VIDAUSKY N, ADDADI S, MAHAMID J, *et al.* Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America[J], 2014, 111(1): 39-44.
- [28] ZOU Z, HABRAKEN W J E M, BERTINETTI L, *et al.* Advanced Materials Interfaces[J], 2017, 4(1): 1600076.
- [29] ZOU Z, POLISHCHUK I, BERTINETTI L, *et al.* Journal of Materials Chemistry B[J], 2018, 6(3): 449-457.
- [30] ZOU Z, BERTINETTI L, POLITI Y, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2015, 27(12): 4237-4246.
- [31] POLITI Y, METZLER R A, ABRECHT M, *et al.* Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America[J], 2008, 105(45): 17362-17366.
- [32] ALBÉRIC M, BERTINETTI L, ZOU Z, *et al.* Advanced Science[J], 2018, 5(5): 1701000.
- [33] DU H, STEINACHER M, BORCA C, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2018, 140(43): 14289-14299.
- [34] RODRIGUEZ-BLANCO J D, SHAW S, BENNING L G. Mineralogical Magazine[J], 2008, 72(1): 283-286.

- [35] VIDAUSKY N, AKIVA A, KAPLAN-ASHIRI I, *et al.* Journal of Structural Biology[J], 2016, 196(3): 487–495.
- [36] SVIBEN S, GAL A, HOOD M A, *et al.* Nature Communications[J], 2016, 7: 11228.
- [37] LANDIS W J, ARSENAULT A L. Connective Tissue Research[J], 1989, 22(1–4): 661–668.
- [38] LOSTE E, PARK R J, WARREN J, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2004, 14(12): 1211–1220.
- [39] KIM Y Y, HETHERINGTON N B J, NOEL E H, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2011, 50(52): 12572–12577.
- [40] ZENG M, KIM Y Y, ANDUIX-CANTO C, *et al.* Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America[J], 2018, 115(30): 7670–7675.
- [41] STEPHENS C J, KIM Y Y, EVANS S D, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2011, 133(14): 5210–5213.
- [42] TESTER C C, WU C H, WEIGAND S, *et al.* Faraday Discussions[J], 2012, 159: 345–356.
- [43] TESTER C C, WHITTAKER M L, JOESTER D. Chemical Communications[J], 2014, 50(42): 5169–5172.
- [44] KIM Y Y, GANESAN K, YANG P, *et al.* Nature Materials[J], 2011, 10(11): 890–896.
- [45] KIM Y Y, CARLONI J D, DEMARCHI B, *et al.* Nature Materials[J], 2016, 15(8): 903–910.
- [46] PAO-TAO Y, CHIEH T, CHUN-CHIEH W, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2017, 56(51): 16202–16206.
- [47] LITTLEWOOD J L, SHAW S, PEACOCK C L, *et al.* Crystal Growth & Design[J], 2017, 17(3): 1214–1223.
- [48] LOSTE E, WILSON R M, SESHADRI R, *et al.* Journal of Crystal Growth[J], 2003, 254(1/2): 206–218.
- [49] POLITI Y, BATCHELOR D R, ZASLANSKY P, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2010, 22(1): 161–166.
- [50] RODRIGUEZ-BLANCO J D, SHAW S, BOTS P, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2012, 536(S1): S477–S479.
- [51] MAGNABOSCO G, CONDORELLI A M M, ROSENBERG R, *et al.* Chemical Communications[J], 2019, 55(86): 12944–12947.
- [52] GAL A, WEINER S, ADDADI L. Journal of the American Chemical Society[J], 2010, 132(38): 13208–13211.
- [53] KELLERMEIER M, MELERO-GARCÍA E, GLAAB F, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2010, 132(50): 17859–17866.
- [54] BENTOV S, WEIL S, GLAZER L, *et al.* Journal of Structural Biology[J], 2010, 171(2): 207–215.
- [55] KABABYA S, GAL A, KAHIL K, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2015, 137(2): 990–998.
- [56] LUO J, KONG F, MA X. Crystal Growth & Design[J], 2016, 16(2): 728–736.
- [57] TOBLER D J, RODRIGUEZ BLANCO J D, DIDERIKSEN K, *et al.* Procedia Earth and Planetary Science[J], 2014, 10: 143–148.
- [58] POLITI Y, MAHAMID J, GOLDBERG H, *et al.* CrystEngComm[J], 2007, 9(12): 1171–1177.
- [59] QI C, ZHU Y J, LU B Q, *et al.* Small[J], 2014, 10(10): 2047–2056.
- [60] GOWER L B, ODOM D J. Journal of Crystal Growth[J], 2000, 210(4): 719–734.
- [61] ZOU Z, BERTINETTI L, POLITI Y, *et al.* Small[J], 2017, 13(21): 11.
- [62] SUN W, JAYARAMAN S, CHEN W, *et al.* Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America[J], 2015, 112(11): 3199–3204.
- [63] RODRIGUEZ-BLANCO J D, SHAW S, BOTS P, *et al.* Geochimica et Cosmochimica Acta[J], 2014, 127: 204–220.
- [64] IHLLI J, WONG W C, NOEL E H, *et al.* Nature Communications[J], 2014, 5: 3169.
- [65] IHLLI J, KIM Y Y, NOEL E H, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2013, 23(12): 1575–1585.
- [66] ZOU Z, YANG X, ALBÉRIC M, *et al.* Advanced Functional Materials[J/OL], 2020. (2020–04–09) [2020–04–19]. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adfm.202000003>.

(编辑 惠 琼)