

## 醇钙法和醇-水二元溶剂法制备亚稳态球霏石相 $\text{CaCO}_3$

陈传杰<sup>1</sup>, 魏李庚<sup>1</sup>, 吴月<sup>1</sup>, 胡成沛<sup>1</sup>, 胡元聪<sup>1</sup>, 蒋久信<sup>1,2,3</sup>

(湖北工业大学 1. 绿色轻工材料湖北省重点实验室; 2. 绿色轻质材料与加工湖北工业大学协同创新中心; 3. 材料与化学工程学院, 武汉 430068)

**摘要:** 提出了醇钙法概念, 并采用该方法制备了亚稳态球霏石相  $\text{CaCO}_3$ , 即利用  $\text{CaCl}_2$  溶解于乙醇形成的络合物与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液之间的反应制备球霏石相  $\text{CaCO}_3$ 。主要研究了陈化时间和反应温度对产物晶相组成和颗粒形貌的影响, 并与相同条件下传统醇-水二元溶剂法制备  $\text{CaCO}_3$  进行了对比。X 射线衍射(XRD)表征结果表明, 两种制备方法得到的产物中球霏石相的含量均随反应时间的延长和反应温度的升高而降低, 但是醇钙法得到的球霏石的含量远大于醇-水二元溶剂法, 且醇钙法得到的球霏石的稳定性也远优于醇-水二元溶剂法。SEM 观察结果表明, 两种制备方法得到的产物中的球霏石和方解石颗粒均为其典型形貌, 即球状和菱方状。

**关键词:** 球霏石;  $\text{CaCO}_3$ ; 醇钙法; 陈化时间; 反应温度

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Synthesis of Metastable Vaterite Phase of $\text{CaCO}_3$ via Ethanol-calcium Method and Ethanol-water Binary Solvent Method

CHEN Chuan-Jie<sup>1</sup>, WEI Li-Geng<sup>1</sup>, WU Yue<sup>1</sup>, HU Cheng-Pei<sup>1</sup>, HU Yuan-Cong<sup>1</sup>, JIANG Jiu-Xin<sup>1,2,3</sup>

(1. Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China; 2. Collaborative Innovation Center of Green Light-weight Materials and Processing, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China; 3. School of Material and Chemistry Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

**Abstract:** Ethanol-calcium method was proposed, and the metastable vaterite phase of  $\text{CaCO}_3$  was synthesized by this method, *i.e.* the complex compound between  $\text{CaCl}_2$  and ethanol reacted with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  aqueous solution. Effects of aging time and reaction temperature on the polymorphs and morphologies of  $\text{CaCO}_3$  were investigated, and the comparative study on the synthesis of  $\text{CaCO}_3$  via ethanol-water binary solvent (EWBS) method at the same conditions was carried out. XRD results indicate that the fraction of vaterite in the product decreases with the aging time prolonging and reaction temperature increasing in both systems. However, the fraction of vaterite in the product prepared by ethanol-calcium method is much higher than that in the product prepared by EWBS method, and the stability of vaterite prepared by ethanol-calcium method is also much better. SEM observation shows that the morphologies of vaterite and calcite are their typical sphere and rhombohedra, respectively.

**Key words:** vaterite; calcium carbonate; ethanol-calcium; aging time; reaction temperature

收稿日期: 2018-10-10; 收到修改稿日期: 2018-12-03

基金项目: 国家自然科学基金(51402097); 绿色轻质材料与加工湖北工业大学协同创新中心开放基金(201806B06); 湖北省大学生创新创业训练计划项目(201810500098)

National Natural Science Foundation of China (51402097); Open Foundation of Collaborative Innovation Center of Green Light-weight Materials and Processing, Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry (201806B06); Training Program of Innovation and Entrepreneurship for Undergraduates (201810500098)

作者简介: 陈传杰(1994-), 男, 硕士研究生. E-mail: chenchuanjie0808@hotmail.com

通讯作者: 蒋久信, 副教授. E-mail: jiuxinjiang@hotmail.com

球霏石是  $\text{CaCO}_3$  三种无水晶型中热力学最不稳定的晶相,但其具有比方解石和文石更广泛和特殊的用途,如日用品、生物医学、制药和食品等<sup>[1-3]</sup>。

$\text{CaCO}_3$  的制备方法包括碳化法<sup>[4]</sup>、复分解法<sup>[5]</sup>、微乳液法<sup>[6]</sup>、水热法<sup>[7]</sup>、自组装单分子膜法<sup>[8]</sup>、生物矿化法<sup>[9]</sup>和热分解法<sup>[10-11]</sup>等,而球霏石相的制备需要苛刻的条件<sup>[1]</sup>。近年来的研究表明,在醇-水二元溶剂体系中可以得到球霏石相  $\text{CaCO}_3$ <sup>[12-20]</sup>。该方法是指将  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  分别溶于醇-水二元溶剂中制备  $\text{CaCO}_3$  的方法。醇-水二元溶剂法制备  $\text{CaCO}_3$  时,溶液组成<sup>[12]</sup>、醇/水比<sup>[13-19]</sup>、 $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{CO}_3^{2-}]$ <sup>[18]</sup>、反应时间<sup>[18-19]</sup>和温度<sup>[13,20]</sup>是影响产物品型的主要因素。但是利用醇钙法制备  $\text{CaCO}_3$  的研究尚未见公开报导。本研究采用醇钙法制备亚稳态球霏石相  $\text{CaCO}_3$ ,即利用  $\text{CaCl}_2$  溶解于乙醇形成的络合物与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液之间的反应制备球霏石相  $\text{CaCO}_3$ 。主要研究了反应时间和反应温度对产物品相组成和颗粒形貌的影响,并与相同条件下醇-水二元溶剂法制备的  $\text{CaCO}_3$  进行了对比。最后讨论了醇钙法制备  $\text{CaCO}_3$  的反应过程。

## 1 实验方法

### 1.1 原料

实验用原料包括  $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、无水乙醇和去离子水。其中  $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和无水乙醇购于中国国药集团化学试剂有限公司,为分析纯;去离子水为实验室自制。

### 1.2 实验过程

**醇钙法:**在一定温度下将 1.11 g  $\text{CaCl}_2$  (0.01 mol) 溶于 25 mL 无水乙醇中,搅拌 30 min 得到澄清透明的  $\text{CaCl}_2$  乙醇溶液;将 1.06 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.01 mol) 溶于 10 mL 去离子水中,搅拌得到澄清透明的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液;然后在相同温度下将  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液倒入  $\text{CaCl}_2$  乙醇溶液中并快速搅拌 1 min;将反应体系在相同温度下静置不同时间。

**醇-水二元溶剂法:**在一定温度下将 1.11 g  $\text{CaCl}_2$  和 1.06 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  分别溶于 5 mL 去离子水中,搅拌得到澄清透明的水溶液;然后在相同温度下将  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液和  $\text{CaCl}_2$  水溶液倒入 25 mL 无水乙醇中,并快速搅拌 1 min;将反应体系在相同温度下静置不同时间。

将两种方法不同反应时间和温度下得到的悬浊液以 10000 r/min 的转速离心 5 min,倒出上层清液,重新加入无水乙醇,超声波中分散,重复两次完成醇洗。将无水乙醇换成去离子水,重复上述步骤完

成两次水洗。最后将沉淀产物在 80 °C 下干燥 24 h。

### 1.3 样品表征

在 X 射线衍射仪(XRD, 锐影 Empyrean, 荷兰帕纳科公司)上对产物进行晶相分析。工作条件为:  $\text{Cu K}\alpha$  靶( $\lambda = 0.15406$  nm),电压是 40 kV,电流为 30 mA,在  $2\theta$  为 20~60° 内以 4 (°)/min 的速率进行扫描,步宽为 0.05°。基于 XRD 结果,根据球霏石(110)面的衍射强度( $I_{110V}$ )和方解石(104)面( $I_{104C}$ )的衍射强度,利用公式(1)<sup>[21]</sup>对相组成进行半定量分析。

$$X_V = \frac{7.691 \times I_{110V}}{I_{104C} + 7.691 \times I_{110V}}$$

$$X_C = 1 - X_V \quad (1)$$

在扫描电子显微镜(SEM, JSM-6390, 日本 JEOL 公司)上对经过超声分散和喷金处理的样品进行形貌观察,工作电压为 30 kV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 陈化时间对产物品相组成和颗粒形貌的影响

图 1 为醇钙法和醇-水二元溶剂法经不同陈化时间得到的产物的 XRD 图谱。可以看出,采用醇钙

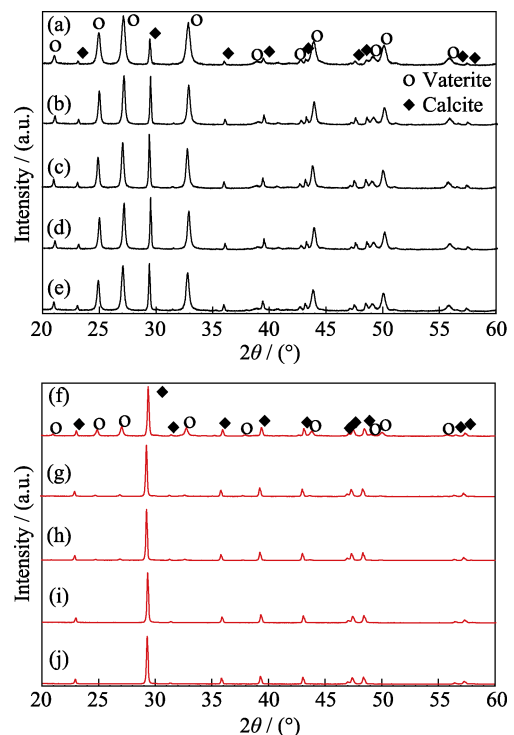


图 1 醇钙法(a)-(e)和醇-水二元溶剂法(f)-(j)经不同陈化时间得到产物的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{CaCO}_3$  prepared from ethanol-calcium method (a-e) and EWBS method (f-j) after aging for different time

(a, f) 0 min; (b, g) 20 min; (c, h) 90 min; (d, i) 22 h; (e, j) 42 h

法得到的产物的 XRD 图谱中出现了球霏石和方解石的衍射峰, 且球霏石相衍射峰的强度随着陈化时间的延长有所减弱, 如图 1(a)~(e)所示。而采用醇-水二元溶剂法得到的产物中球霏石的衍射峰很弱, 并在陈化时间延长至 22 h 时完全消失, 如图 1(f)~(j)。

由公式(1)计算的物相组成列于表 1 中。通过横向比较, 相同的陈化时间醇钙法得到的  $\text{CaCO}_3$  中球霏石的含量远高于醇-水二元溶剂法, 这说明醇钙法更有利于亚稳态球霏石的形成。通过纵向比较, 虽然两种方法中球霏石的含量随着陈化时间的延长均降低, 但是醇钙法中球霏石由最初的 90.4%降低到 42 h 的 81.4%, 仅有 9%的球霏石转变成方解石, 而醇-水二元溶剂法中最初 46.5%的球霏石在 22 h 时就完全转变成方解石, 说明醇钙体系中球霏石向方解石的转变程度远远小于醇-水二元溶剂体系。公开的研究表明<sup>[21]</sup>, 在水介质中, 最初形成的球霏石在很短的时间内会转变成热力学更稳定的文石或方解石。上述结果表明, 虽然乙醇的存在提高了球霏石相的稳定性, 但醇钙法更利于球霏石的形成和稳定。

图 2 为醇钙法和醇-水二元溶剂法在不同陈化时间产物的 SEM 微观形貌。醇钙法得到的  $\text{CaCO}_3$  的颗粒形貌受陈化时间影响较小, 以球形的球霏石颗粒为主, 菱方状方解石颗粒随着陈化时间的延长稍有增加, 如图 2(a)~(d), 这与 XRD 的分析结果一致。而陈化时间对醇-水二元溶剂法产物的颗粒形貌有显著的影响。未陈化时, 产物中由大小不同的菱方状颗粒和不规则小颗粒组成团聚体, 如图 2(e)及其插图所示。结合 XRD 分析结果, 菱方状颗粒和不

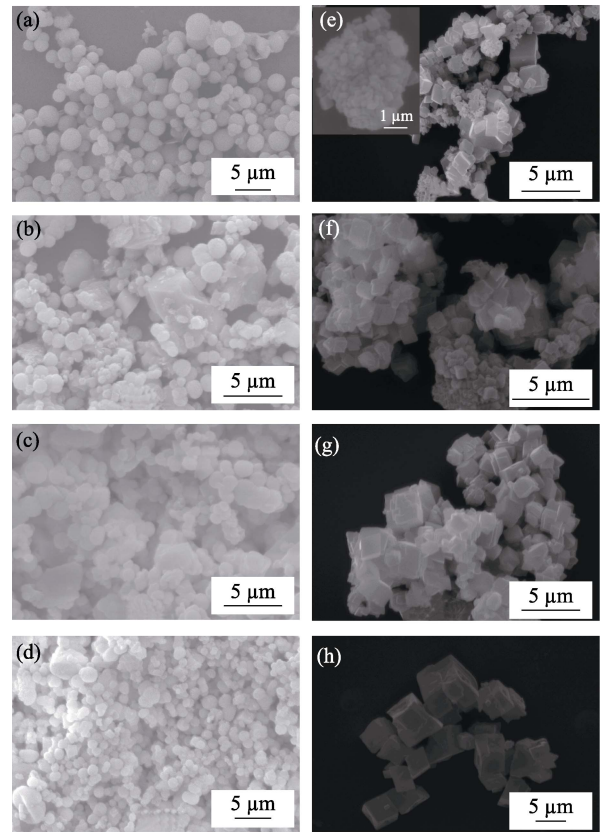


图 2 醇钙法(a)~(d)和醇-水二元溶剂法(e)~(h)经不同陈化时间得到产物的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of  $\text{CaCO}_3$  prepared from ethanol-calcium method (a-d) and EWBS method (e-h) after aging for different times

(a, e) 0 min; (b, f) 20 min; (c, g) 90 min; (d, h) 42 h

规则的小颗粒分别为方解石和球霏石。由于醇-水二元溶剂体系中的球霏石向方解石转变较快, 故其不再表现为类似于醇钙法中规则的球体。陈化时间延长至 20 min 时, 出现较多的菱方状小颗粒, 如图 2(f), 这说明这些小颗粒是由球霏石转变而来的。随着陈化时间的进一步延长, 菱方状颗粒的尺寸逐渐变得均匀, 说明方解石小颗粒逐渐长大, 如图 2(g)~(h)。

## 2.2 反应温度对产物晶相组成和颗粒形貌的影响

图 3 为醇钙法和醇-水二元溶剂法在不同反应温度下产物的 XRD 图谱, 由公式(1)计算的物相组成列于表 1。可以看出, 反应温度对两种方法中球霏石含量的影响均类似于陈化时间, 即随着反应温度的升高, 球霏石相的含量逐渐降低。对于醇钙法, 即使经过较长时间(60 min)的陈化, 球霏石依然为主晶相。而对于醇-水二元溶剂法, 即使较短时间(10 min)的陈化, 当反应温度超过 60 °C 时, 球霏石就完全转变成方解石。该结果同样说明醇钙法有利于亚稳态

表 1 不同条件下得到的产物的物相组成

Table 1 Phase compositions of  $\text{CaCO}_3$  prepared at different conditions

Aging time/min	Temperature/°C	*Polymorphs/%		**Polymorphs/%	
		Vaterite	Calcite	Vaterite	Calcite
0	20	90.4	9.6	46.5	53.5
20	20	84.4	15.6	12.3	87.7
90	20	83.5	15.9	10.5	89.5
1320	20	82.5	17.5	0	100
2520	20	81.4	18.6	0	100
60/10 <sup>#</sup>	0	85.8	14.2	57.1	42.9
60/10 <sup>#</sup>	20	84.1	15.9	44.3	55.7
60/10 <sup>#</sup>	40	73.3	26.7	22.6	77.4
60/10 <sup>#</sup>	60	70.2	29.8	0	100
60/10 <sup>#</sup>	80	64.8	35.2	0	100

\*  $\text{CaCO}_3$  prepared from ethanol-calcium method; \*\*  $\text{CaCO}_3$  obtained from ethanol-water binary solvent system. <sup>#</sup> The aging times are 1 h and 10 min for ethanol-calcium method and EWBS system.

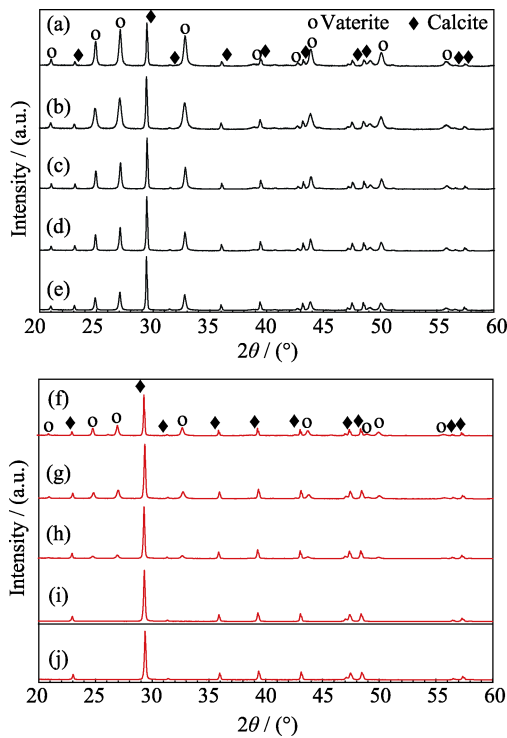


图 3 醇钙法(a)~(e)和醇-水二元溶剂法(f)~(j)经不同反应温度得到的产物的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of  $\text{CaCO}_3$  prepared from ethanol-calcium method (a-e) and EWBS method (f-j) at different reaction temperatures

(a, f) 0 °C; (b, g) 20 °C; (c, h) 40 °C; (d, i) 60 °C; (e, j) 80 °C

球霏石相的生成和稳定。

温度升高,粒子的运动加快,因此通过溶解-扩散-结晶机制的相转变<sup>[22]</sup>也会有所加快,这导致了较高温度下球霏石含量的降低。另外,由于文石在较高温度下比其他相具有更快的生长速率,因此在较高温度下容易生成文石相<sup>[23-24]</sup>。但是,本研究中两种方法在 80 °C 均未得到文石,这是由于体系的共溶剂特性(羟基数目、体系粘度和溶剂的不同极性)导致球霏石直接转变成方解石<sup>[20,25-26]</sup>。

两种方法在不同反应温度下产物的 SEM 微观形貌如图 4 所示。虽然醇钙法的产物中球霏石和方解石颗粒显示为球形和菱方状,但随着温度升高至 80 °C,球形颗粒变得不规则,菱方状颗粒表面变粗糙甚至出现台阶结构,如图 4(e)所示。对于醇-水二元溶剂法,反应温度为 0 °C 时,产物中的方解石颗粒或以单个菱方状颗粒存在、或以表面粗糙的不规则块状存在;而球霏石则以不规则的小颗粒团聚体存在,如图 4 (f)及其插图。当反应温度升高时,一方面菱方状方解石颗粒逐渐长大并且变得均匀,这是由于温度升高,粒子的扩散速度加快,有利于小颗粒的长大;另一方面,产物中依然存在一些形状不规则的小颗粒,类似于图 2(f),这些颗粒是由球霏

石小颗粒转变而来的。

### 2.3 反应过程

根据公开的报导,醇-水二元溶剂法制备  $\text{CaCO}_3$  时,乙醇在浓度低时起助表面活性剂作用,在浓度高时起共溶剂作用<sup>[27]</sup>。对于前者,由-OH 形成的电场对晶核中的离子产生作用,这会改变球霏石晶核的表面能,从而使其热力学稳定性优于文石和方解石<sup>[7]</sup>;而对于后者,大量的乙醇分子造成溶剂化  $\text{Ca}^{2+}$  的去溶剂化,从而有利于亚稳态球霏石相的结晶<sup>[12]</sup>。在醇-水二元溶剂法制备  $\text{CaCO}_3$  时,虽然本工作的醇/水比值(2.5 : 1.0,与醇钙法完全一致)与公开的文献有所差异,但产物中球霏石相含量随陈化时间和反应温度的变化趋势大致相同<sup>[13,18]</sup>。因此醇-水二元溶剂法的反应过程类似于复分解反应,即  $\text{CaCl}_2$  和

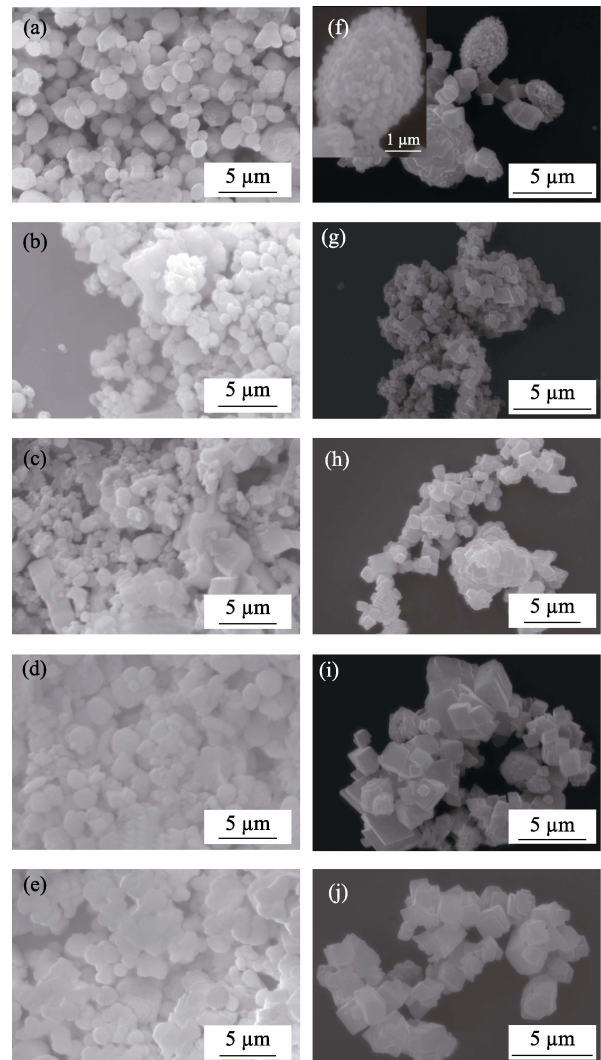


图 4 醇钙法(a)~(e)和醇-水二元溶剂法(f)~(j)经不同反应温度下得到产物的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of  $\text{CaCO}_3$  prepared from ethanol-calcium method (a-e) and EWBS method (f-j) at different reaction temperatures

(a, f) 0 °C; (b, g) 20 °C; (c, h) 40 °C; (d, i) 60 °C; (e, j) 80 °C

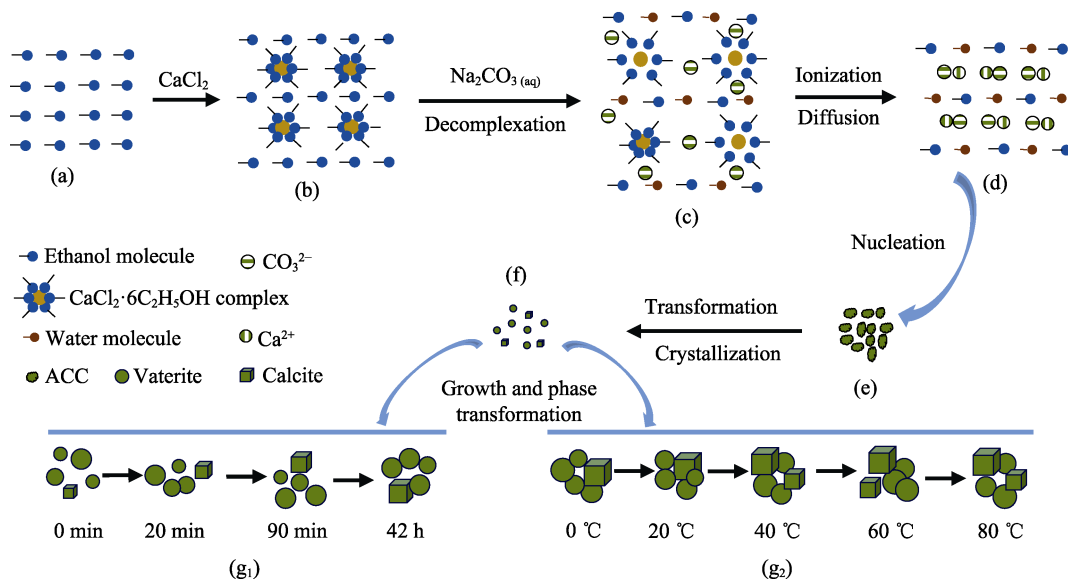


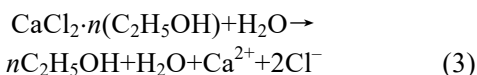
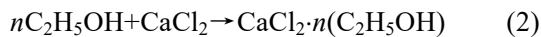
图 5 醇钙法反应过程示意图

Fig. 5 The reaction process of ethanol-calcium method

(a) Homogeneous anhydrous ethanol; (b) Formation of  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  complex and complex solution; (c) Decomplexation of  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  complex after the addition of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  aqueous solution; (d) Ionization of  $\text{CaCl}_2$  in ethanol-aqueous solution and combination of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{CO}_3^{2-}$ ; (e) Formation of ACC; (f) Transformation of ACC to vaterite and calcite; (g) Growth of vaterite and calcite and phase transformation of vaterite to calcite at different aging time (g<sub>1</sub>) and different temperatures (g<sub>2</sub>)

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  的醇水溶液混合, 无定形态  $\text{CaCO}_3$  (ACC)、球霏石和方解石首先成核和结晶, 然后 ACC 和亚稳态球霏石向稳定的方解石相转变。

与传统的醇-水二元溶剂法有所不同, 醇钙法采用了  $\text{CaCl}_2$  的乙醇溶液作为反应溶液, 而根据前述结果, 醇钙法对亚稳态球霏石相的合成具有特殊的优势, 因此其反应过程与醇-水二元溶剂法有很大区别。图 5 为醇钙法制备  $\text{CaCO}_3$  的反应过程示意图。当  $\text{CaCl}_2$  固体粉末加入到无水乙醇中时, 两者发生络合作用形成络合物 ( $\text{CaCl}_2 \cdot n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ ,  $n=4$  或 6), 如图 5(b) 所示。众所周知,  $\text{CaCO}_3$  形成是  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  离子结合的结果 (图 5(d))。根据实验中加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液立即有沉淀生成的现象可以推断,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液的加入造成了络合物的解络以及随后  $\text{CaCl}_2$  在水中的解离, 如图 5(c) 所示。因此, 可以认为醇钙法制备  $\text{CaCO}_3$  包括以下三个主要反应:



$\text{CaCl}_2$  固体粉末与无水乙醇的络合 (反应方程(2)) 发生于两种溶液的混合之前, 因此, 在  $\text{CaCl}_2$  完全溶解的前提下, 络合反应对后续的沉淀生成没有直接的影响。反应方程(4)是  $\text{CaCO}_3$  沉淀生成的关键步骤, 其中  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度是影响产物性质的主要因素。反应方程(3)不仅为反应方程(4)提供  $\text{Ca}^{2+}$ , 而

且还为反应提供介质, 因此该步骤是醇钙法与传统醇-水二元溶剂法最本质的区别。更确切地说, 当  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液加入到  $\text{CaCl}_2$  醇溶液时, 络合物的水解并不是瞬时完成的, 如图 5(c) 所示, 这造成了  $\text{CaCl}_2$  在水中溶解和解离的延迟, 导致反应体系中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度的降低 (相对于复分解反应或者传统醇-水二元溶剂体系)。另外,  $\text{Ca}^{2+}$  由于较小的半径和较大的电荷密度容易被乙醇和水溶剂化, 而半径较大的  $\text{CO}_3^{2-}$  不易被乙醇溶剂化<sup>[12,28]</sup>, 这些都造成了反应体系中  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度远高于  $\text{Ca}^{2+}$  浓度, 而这有利于亚稳相球霏石的形成<sup>[29]</sup>。根据 Wei 等<sup>[22]</sup> 的研究, 在  $\text{CaCO}_3$  沉淀形成过程中, ACC 首先成核, 随后以不同的结构结晶, 或者先结晶成稳定性最差的无水晶型 (球霏石), 然后再转变成更加稳定的文石或方解石。本工作中, 随着陈化时间的延长和反应温度的升高, 生成的球霏石在乙醇的存在下部分转变成方解石, 如图 5(g) 所示。

### 3 结论

采用醇钙法制备了亚稳态球霏石相  $\text{CaCO}_3$ , 并与相同条件下采用传统醇-水二元溶剂法制备的  $\text{CaCO}_3$  进行了对比。虽然两种方法制备的  $\text{CaCO}_3$  中球霏石相的含量均随陈化时间的延长和反应温度的升高而降低, 但是醇钙法产物中以球霏石为主晶相, 其含量可达 90% 以上, 而采用醇-水二元溶剂法制

备的产物中球霰石相的含量较醇钙法低得多,并于 20 °C 时陈化 22 h 以及 60 °C 时陈化 10 min 就完全转变成方解石。一方面,醇钙法中络合物的解络造成了反应体系中  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度比值的降低,从而有利于亚稳态球霰石的形成,这也是醇钙法与传统醇-水二元溶剂法最显著的区别;另一方面,羟基的存在降低了球霰石的表面能,增强了稳定性。

### 参考文献:

- [1] TRUSHINA D B, BUKREEVA T V, KOVALCHUK M V, *et al.*  $\text{CaCO}_3$  vaterite microparticles for biomedical and personal care applications. *Materials Science and Engineering C*, 2014, **45(1)**: 644–658.
- [2] NAKAMURA J, POOLOGASUNDARAMPILLAI G, JONES J R, *et al.* Tracking the formation of vaterite particles containing aminopropyl-functionalized silsesquioxane and their structure for bone regenerative medicine. *Journal of Materials Chemistry B*, 2013, **1(35)**: 4446–4454.
- [3] QIU N, YIN H, JI B, *et al.* Calcium carbonate microspheres as carriers for the anticancer drug camptothecin. *Materials Science and Engineering C*, 2012, **32(8)**: 2634–2640.
- [4] SHA F, ZHU N, BAI Y J, *et al.* Controllable synthesis of various  $\text{CaCO}_3$  morphologies based on a CCUS idea. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, **4(6)**: 3032–3044.
- [5] ZOU J P, YANG H Z, XIAO P, *et al.* Controllable fabrication of calcium carbonate hollow microspheres with micro-nano hierarchical structure. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31(7)**: 711–718.
- [6] JIANG J Z, MA YX, ZHANG T, *et al.* Morphology and size control of calcium carbonate crystallized in a reverse micelle system with switchable surfactants. *RSC Advances*, 2015, **5(98)**: 80216–80219.
- [7] LI Q, DING Y, LI F Q, *et al.* Solvothermal growth of vaterite in the presence of ethylene glycol, 1,2-propanediol and glycerin. *Journal of Crystal Growth*, 2002, **236(1/2/3)**: 357–362.
- [8] BEUVIER T, CALVIGNAC B, DELCROIX G J R, *et al.* Synthesis of hollow vaterite  $\text{CaCO}_3$  microspheres in supercritical carbon dioxide medium. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21(26)**: 9757–9761.
- [9] GUO Y M, WANG F F, ZHANG J, *et al.* Biomimetic synthesis of calcium carbonate with different morphologies under the direction of different amino acids. *Research on Chemical Intermediates*, 2013, **39(6)**: 2407–2415.
- [10] JIANG J X, CHEN C J, XIAO B W, *et al.* Hierarchical  $\text{CaCO}_3$  particles self-assembled from metastable vaterite and stable calcite during the decomposition of  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ . *CrystEngComm*, 2017, **19(48)**: 7332–7338.
- [11] LI Y S, LIU H R, XIA L L, *et al.* Fabrication and characterization of porous carbonate ceramic scaffolds. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2014, **42(7)**: 851–856.
- [12] ZHANG L, YUE L H, WANG F, *et al.* Divisive effect of alcohol-water mixed solvents on growth morphology of calcium carbonate crystals. *Journal of Materials Chemistry B*, 2008, **112(34)**: 10668–10674.
- [13] LIU L, JIANG J, YU S H. Polymorph selection and structure evolution of  $\text{CaCO}_3$  mesocrystals under control of poly (sodium 4-styrenesulfonate): synergetic effect of temperature and mixed solvent. *Crystal Growth & Design*, 2014, **14(11)**: 6048–6056.
- [14] HU Y, ZHOU Y, XU X, *et al.* Phase-controlled crystallization of amorphous calcium carbonate in ethanol-water binary solvents. *Crystal Research and Technology*, 2015, **50(4)**: 312–318.
- [15] WANG A X, CHU D Q, WANG L M, *et al.* Preparation and characterization of novel spica-like hierarchical vaterite calcium carbonate and a hydrophilic poly (vinylidene fluoride)/calcium carbonate composite membrane. *CrystEngComm*, 2014, **16(24)**: 5198–5205.
- [16] MAO B G, CHU D Q, WANG A X, *et al.* Fabrication of flowerlike vaterite calcium carbonate crystal aggregates by self-assembly in water/ethanol mixtures. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013(**35**): 5958–5963.
- [17] KOGA N, YAMANE Y, KIMURA T. Thermally induced transformations of calcium carbonate polymorphs precipitated selectively in ethanol/water solutions. *Thermochimica Acta*, 2011, **512(1)**: 13–21.
- [18] SAND K K, RODRIGUEZ-BLANCO J D, MAKOVICKY E, *et al.* Crystallization of  $\text{CaCO}_3$  in water-alcohol mixtures: spherulitic growth, polymorph stabilization, and morphology change. *Crystal Growth & Design*, 2011, **12(2)**: 842–853.
- [19] JIN D, WANG F, YUE L. Phase and morphology evolution of vaterite crystals in water/ethanol binary solvent. *Crystal Research and Technology*, 2011, **46(2)**: 140–144.
- [20] CHEN S F, YU S H, JIANG J, *et al.* Polymorph discrimination of  $\text{CaCO}_3$  mineral in an ethanol/water solution: formation of complex vaterite superstructures and aragonite rods. *Chemistry of Materials*, 2006, **18(1)**: 115–122.
- [21] KONTOYANNIS C G, VAGENAS N V. Calcium carbonate phase analysis using XRD and FT-Raman spectroscopy. *Analyst*, 2000, **125(2)**: 251–255.
- [22] WEI H, SHEN Q, ZHAO Y, *et al.* Influence of polyvinylpyrrolidone on the precipitation of calcium carbonate and on the transformation of vaterite to calcite. *Journal of Crystal Growth*, 2003, **250(3)**: 516–524.
- [23] FLATEN E M, SEIERSTEN M, ANDREASSEN J P, *et al.* Polymorphism and morphology of calcium carbonate precipitated in mixed solvents of ethylene glycol and water. *Journal of Crystal Growth*, 2009, **311(13)**: 3533–3538.
- [24] CHEN J, XIANG L. Controllable synthesis of calcium carbonate polymorphs at different temperatures. *Powder Technology*, 2009, **189(1)**: 64–69.
- [25] JIANG J, CHEN S F, LIU L, *et al.* Template-free polymorph discrimination and synthesis of calcium carbonate minerals. *Chemical Communications*, 2009(**39**): 5853–5855.
- [26] XIE A J, SHEN Y H, ZHANG C Y, *et al.* Crystal growth of calcium carbonate with various morphologies in different amino acid systems. *Journal of Crystal Growth*, 2005, **285(3)**: 436–443.
- [27] GENG X, LIU L, JIANG J, *et al.* Crystallization of  $\text{CaCO}_3$  mesocrystals and complex aggregates in a mixed solvent media using polystyrene sulfonate as a crystal growth modifier. *Crystal Growth & Design*, 2010, **10(8)**: 3448–3453.
- [28] HAWLICKA E, SWIATLA-WOJCIK D. MD simulation studies of selective solvation in methanol-water mixtures: an effect of the charge density of a solute. *Journal of Materials Chemistry A*, 2002, **106(7)**: 1336–1345.
- [29] HAN Y S, HADIKO G, FUJI M, *et al.* Factors affecting the phase and morphology of  $\text{CaCO}_3$  prepared by a bubbling method. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, **26(4)**: 843–847.