

文章编号: 1004-1656(2008)11-1405-05

微孔纳米羟基磷灰石的水热合成与结构表征

徐 惠*, 李春雷, 张斯凡, 苟国俊
(兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要:以 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 P_2O_5 为原料, 水-乙醇体系为溶剂, 在碱性介质中, 采用水热法合成微孔羟基磷灰石, 并考察了水热温度、时间对晶体结构的影响。通过 X 射线衍射 (XRD)、红外光谱 (FTIR)、热分析 (TG/DTA)、透射电镜 (TEM) 等检测手段对 HAP 的晶相、化学组成和形貌进行了表征和分析, 结果表明: 160°C 下水热 8 小时, 可得到粒径为 $70 \times 167 \text{ nm}$ 的六方柱状微孔纳米 HAP 晶体, 晶体表面孔径大约为 $1 \sim 2 \text{ nm}$, 孔密度大约为 $3 \times 10^9 \text{ 个}/\text{cm}^2$ 。

关键词: 微孔, 羟基磷灰石, 水热合成, 晶体

中图分类号: TB321 **文献标识码:** A

羟基磷灰石 [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$], 简称 HAP; 它的组成接近于生物骨组织的无机成分, 具有很好的生物相容性。植入人体后, 在体液的作用下, 钙和磷会游离出材料表面, 被机体组织所吸收, 与人体骨骼组织形成化学键合, 生长出新的组织, 是理想的硬骨组织替代材料^[1]。高致密度的 HAP 尽管具有较高的强度, 但植入人体内后仅能与组织在界面上形成化学键结合。而多孔 HAP 植入人体后, 能使界面的软硬组织不仅沉积于表面, 而且可以沉积于孔隙内, 增加了接触面积。因此, 多孔 HA 具有良好的机械性能。相互贯通的孔隙结构还可以形成纤维组织和新生骨组织交叉结合, 因此多孔羟基磷灰石对材料的生物学应用非常有益, 可促进组织液的微循环、增强人造骨和合成的 HAP 之间的结合力^[2]。

孔结构物质的合成一般采用两种方法^[3]: ①后修饰法, 即将造孔剂加入无机材料中烧结成型; ②直接合成法, 利用含有机基团的原料直接合成, 这种方法提供了有目的设计合成具有高规整度和特定性能的多孔材料的可能性, 利用该方法可以制得组分分布均匀、结构高度规整有序的一维、二维和三维微孔材料。目前合成多孔羟基磷灰石主要是利用第一种途径, 将无机或有机造孔剂加入无机材料中烧结成型, 合成具有宏观孔径的羟基磷灰石^[4]。由于宏观孔的形状不太规则, 得到的材料结构规整性较差, 机械强度较低, 制约了其应

用。对于利用第二种途径合成微孔羟基磷灰石的研究则未见报道。

鉴于水热合成法制备纳米晶体具有缺陷密度低、晶体形状可控等优点, 同时改变水热反应条件可得到具有不同晶体结构和结晶形态的产物。本文在碱性条件下, 以 P_2O_5 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 水-无水乙醇体系为溶剂, 在没有加入任何造孔剂或模板剂的条件下, 通过水热合成制备了晶体发育完整, 晶体表面孔洞分布均匀的六方柱状纳米羟基磷灰石晶体。考察了水热温度、时间对晶体结构的影响, 并分析了孔状结构形成的原因。

1 实验

1.1 HAP 的制备

原料采用 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A.R.), P_2O_5 (A.R.), 无水乙醇 (A.R.)。按 $\text{Ca}/\text{P}=1.67$ 的化学计量比称取, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 P_2O_5 分别溶于蒸馏水和无水乙醇中, $V_{\text{水}}:V_{\text{无水乙醇}}=1:1$, 在超声波中振荡溶解, 之后将 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液倒入 P_2O_5 的乙醇溶液中, 搅拌并用氨水调节 pH 值至 $9 \sim 10$, 再将上述溶液倒入聚四氟乙烯反应釜中, 分别在不同的温度下进行水热反应, 用去离子水反复清洗沉淀, 抽滤, 在一定温度下干燥。

1.2 表征手段

Nicolet 210 型傅立叶红外光谱仪 (美国), 溴化

收稿日期: 2007-10-16; 修回日期: 2008-07-11

基金项目: 国家自然科学基金 (50602020) 资助; 甘肃省自然科学基金 (2007GS05348) 资助

联系人简介: 徐惠 (1966-), 女, 教授, 主要从事纳米复合材料的制备和性能研究。Email: xuhui@lut.cn

钾压片; X 射线衍射仪 (DMAX 2000, Rigaku Comp), 采用铜靶, $\lambda=1.5405\text{\AA}$, 步长 0.02° ; 透射电镜 (JSM 21002 CX II, 日本 JEOL 电子株式会社); WCT-2C 型差热/热重分析仪。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

Fig. 1 是在不同水热温度下制得的 HAP 产物在 200°C 下干燥的 XRD 谱图。从图中可以看出, 当反应温度为 12°C 时, HAP 的含量较低, 特征衍射峰强度较弱, 主晶相为在磷酸分子聚合过程中产生的焦磷酸钙和其它磷酸钙盐: $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($2\theta = 12.620^\circ, 35.820^\circ$); $\text{Ca}_4\text{P}_4\text{O}_{13}$ ($2\theta = 31.920^\circ$); $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2\text{H}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($2\theta = 17.680^\circ, 18.960^\circ, 22.660^\circ$)。在 16°C 、 18°C 、 20°C 水热反应时, 各衍射峰位置与 HAP 标准谱图 (JCPDS 09-0432) 对照, 几乎完全一致, 没有明显的杂质相存在, 说明在这三种温度下均可得到纯度较高的 HAP 晶体; 其中 (b) 和 (c) 的衍射峰尖锐清晰, 表明在 16°C 和 18°C 的水热条件下, 产物的结晶度较高。而 20°C 下产物的衍射峰不是很尖锐, 可能产物的晶体端面尚未发育完善, 结晶度较低。

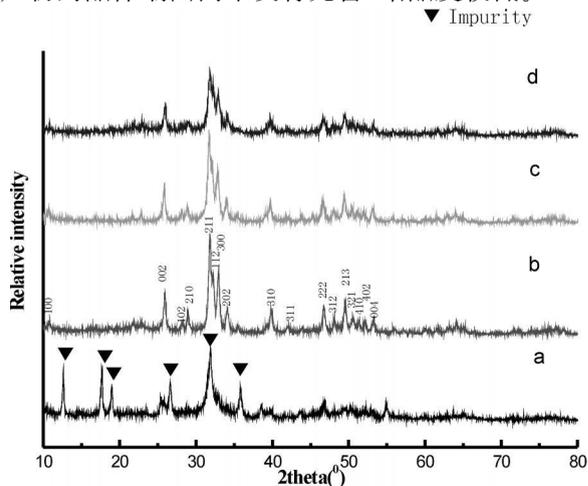


图 1 不同水热温度下的 HAP 在 200°C 下干燥的 XRD 谱图 (a) 12°C , (b) 16°C , (c) 18°C , (d) 20°C {杂质: $\text{Ca}_4\text{P}_4\text{O}_{13}$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2\text{H}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ }

2.2 FTIR 分析

为了考察干燥温度对 HAP 晶体结构变化的影响, 将水热样品在不同温度下干燥, Fig. 2 是产物分别在 60°C (a), 200°C (b) 干燥后的 FTIR 谱

图。曲线 (a) 中, $2500\text{cm}^{-1} \sim 3200\text{cm}^{-1}$ 的宽而散的峰为 C-H 伸缩振动, 1383cm^{-1} 处的强峰则与乙醇中的 CH_3 弯曲振动相关^[5]; 1641cm^{-1} 和 3429cm^{-1} 分别为水和乙醇的吸收峰^[6,7], 而在 3580cm^{-1} HAP 的特征吸收峰则可能被水和乙醇的羟基吸收峰掩盖。样品在 200°C 下干燥后, 水和乙醇的羟基吸收峰明显减弱, 分别在 3580cm^{-1} 、 632cm^{-1} 出现了 O-H 的伸缩振动和弯曲振动, 其中 O-H 在 3580cm^{-1} 处的伸缩振动则被认为是 HAP 的特征吸收峰^[8]。P-O 的伸缩振动出现在 1092cm^{-1} 、 1047cm^{-1} 、 963cm^{-1} , 而 603cm^{-1} 、 571cm^{-1} 、 473cm^{-1} 则是 P-O 弯曲振动的吸收峰^[9,10,11]。以上分析结果表明, 水热法制备的 HAP 具有较强的吸附性能, 可吸附大量的水、醇及中间产物, 只有在较高温度下才有可能将其脱附。

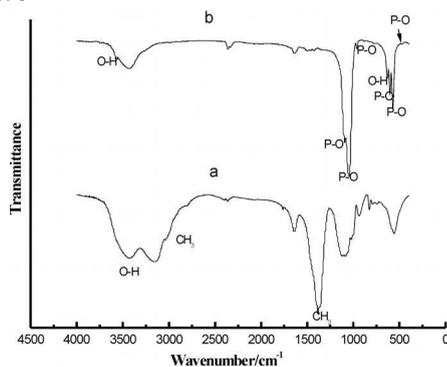


图 2 不同温度干燥 HAP 的 FTIR 谱图 (a) 60°C , (b) 200°C

Fig. 2 FTIR spectra of the HAP at different dry temperature (a) 60°C , (b) 200°C

2.3 TEM 分析

Fig. 3 考察了水热温度对晶体结构的影响。(a)、(b)、(c) 分别是在 16°C 、 18°C 、 20°C 水热处理 8h, 200°C 干燥后所得样品的透射电镜照片, 从 Fig. 3 (a)、(b) 中可见, HAP 是平均直径为 $70 \sim 80\text{nm}$, 长度约为 160nm 的六方柱状晶体, 晶体表面孔洞清晰; (c) 图中 HAP 晶粒粒度较小, 结晶发育尚未完全, 可见水热温度对产物结晶影响较大。根据晶体生长动力学理论^[12]: 温度越高, 形成临界晶核的体积越大, 由于纳米粒子有很大的表面能, 在较高温度下, 这些粒子会进一步溶解, 不易形成临界晶核, 进而不能生长发育为晶体, 这也印证了上面的 XRD 的分析结果。Fig. 4 为在 16°C 下, 水热 24h 所得产物的高分辨透射电镜照片, 可清楚地观察到生成的晶体为多孔状, 且孔洞

更为清晰,孔密度增大,约为 3×10^9 个 / cm^2 ,孔径 约为 $1 \sim 2 \text{nm}$ 。

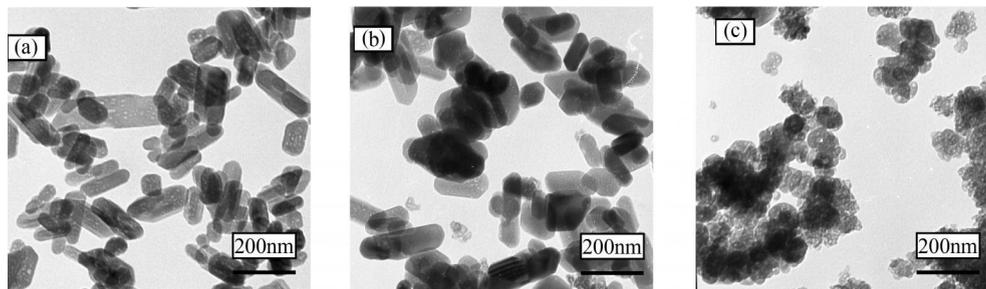


图 3 不同水热温度下的 HAP 的电镜照片 (a) 160°C , (b) 180°C , (c) 200°C
Fig.3 TEM images of HAP at different hydrothermal temperature (a) 160°C , (b) 180°C , (c) 200°C

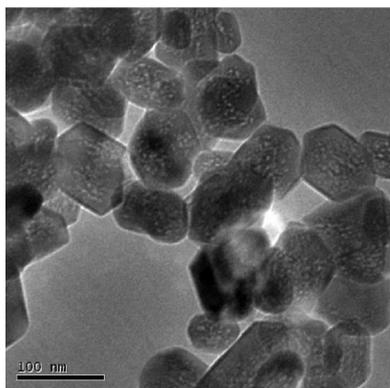


图 4 微孔 HAP 的高分辨透射电镜图片
Fig.4 HIEM images of porous HAP by hydrothermal process

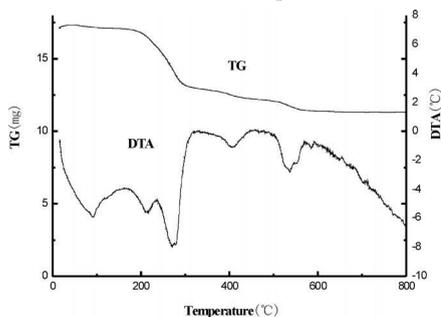
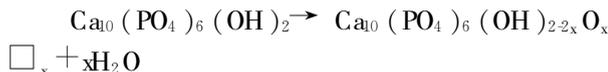


图 5 60°C 下干燥的 HAP 的 TG /DTA 曲线
Fig.5 TG /DTA curve of HAP synthesized at dry 60°C

2.4 TG /DTA 分析

为了进一步说明上面的 FTIR 结果及考察 HAP 的热稳定性,对 60°C 的干燥样品进行了 TG-DTA 分析。从 TG 曲线上看,质量损失主要分四部

分: $36^\circ\text{C} \sim 157^\circ\text{C}$ 主要是 HAP 晶体表面吸附的水分的蒸发,质量损失约为 2.35% ,与其相对应的是 DTA 曲线上 92°C 的吸热峰; $157^\circ\text{C} \sim 329^\circ\text{C}$ 这一阶段,DTA 曲线表现为复杂的吸热、放热过程,质量损失高达 39.67% ,这主要是由于吸附的中间产物进一步反应或分解所致,引起产物晶体结构出现缺陷,最终形成多孔结构; $329^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 这一区间的吸热峰出现在 404°C ,主要为晶格水的脱除,质量损失为 8.31% ; $500^\circ\text{C} \sim 736^\circ\text{C}$,质量损失为 7.13% ,与之相符的吸热峰在 536°C ,可能发生的反应为^[13]:



2.5 微孔结构的形成机理

P_2O_5 溶于 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 形成磷脂 $[\text{PO}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$ 磷脂在常温并不与 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的反应,但在 $\text{pH} = 9 \sim 10$ 条件下,这两种物质迅速反应,生成白色溶胶。这主要是由于在碱性条件下, $\text{PO}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ 水解生成磷酸单脂和磷酸双脂 $[\text{PO}(\text{OH})_x(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_{3-x}, 1 \leq x \leq 2]$,这种磷脂上的羟基与混合溶液中的 Ca^{2+} 形成如图^[14] 6(A)所示的化合物;随着水热反应地进行,形成具有 P-O-Ca 结构的链状低聚物,如图 6(B)所示,并最终形成具有孔洞结构的羟基磷灰石纳米晶体,同时在孔洞当中吸附有大量的水和小分子有机物,如图 6(C)所示。经一定的温度干燥后,脱去水分及有机小分子,生成微孔羟基磷灰石。

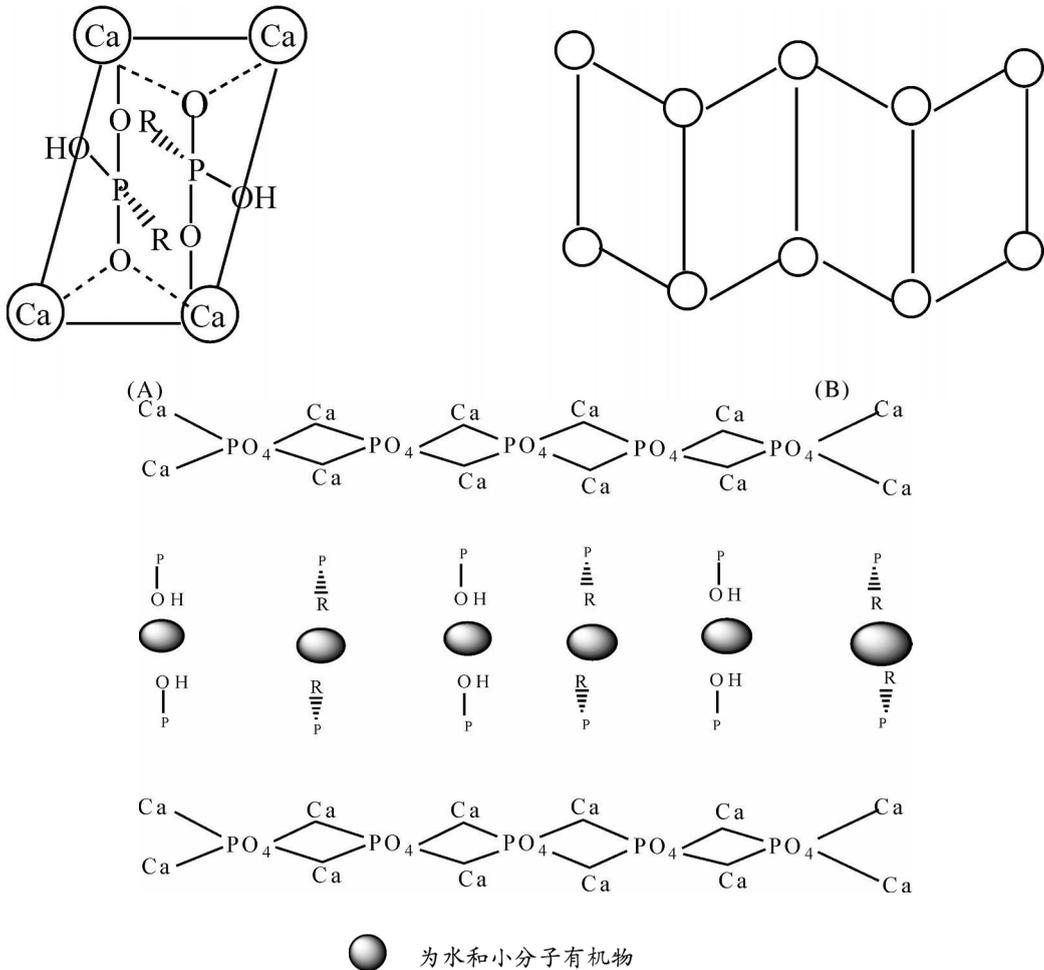


图 6 多孔羟基磷灰石形成过程的结构示意图

Fig. 6 Idealized structures of compounds in forming HAP

3 结论

以 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 P_2O_5 为原料,水乙醇为溶剂,通过水热合成制备了高纯度的微孔羟基磷灰石。研究表明:合成的适宜温度为 160°C ,反应时间 8h,样品在 200°C 下干燥后,可得到粒径

参考文献:

- [1] 贺定勇,孙旭峰,赵力东.微束等离子喷涂羟基磷灰石涂层[J].无机材料学报,2007 22(4):754-758.
- [2] T Anee Kuriakose S Narayana Kalkura M. Palanichamy et al Synthesis of stoichiometric nano crystalline hydroxyapatite by ethanol-based sol-gel technique at low temperature [J]. Journal of Crystal Growth 2004, 263, 517-523
- [3] 吴宗斌,田鹏,刘中民,等.多孔磷酸盐的研究进展[J].化学进展,2006,18(9):1092-2000.
- [4] 牛金龙,张镇西,蒋大宗.多孔羟基磷灰石生物陶瓷的合成和特性研究进展[J].生物医学工程学杂志,2002,19(2):302-305.
- [5] Il-Seok Kim, Prashant N. Kunta Sol-gel synthesis and characterization of nanostructured hydroxyapatite powder Materials[J]. Science and Engineering B, 2004, 111, 232-236
- [6] T.K.Anee M.Ashok M.Palanichamy, et al.A novel technique to synthesize hydroxyapatite at low temperature [J]. Materials Chemistry and Physics 2003, 80, 725-730.
- [7] YingJun Wang, JingDi Chen, Kun et al, Surfactant-assisted

- synthesis of hydroxyapatite particles [J] . Materials Letters 2006, 60 (27); 3227-3231.
- [8] M·Ashok N·Meenakshi Sundaram, et al·Crystallization of hydroxyapatite at physiological temperature [J] . Materials Letters 2003, 57; 2066.
- [9] Zhouhua Zhou, Pingle Zhou, Shiping Yang et al·Controllable synthesis of hydroxyapatite nanocrystals via a dendrimer-assisted hydrothermal process [J] . Materials Research Bulletin, 2007, 42(9); 1611-1618.
- [10] Irma Bogdanovicene, A Idona Beganskiene, Kaia Tonsuaadu et al·Calcium hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HA) ceramics prepared through aqueous sol-gel processing [J] . Materials Research Bulletin, 2006, 41(9); 1754-1762.
- [11] Aili Wang, Hengbo Yin, Dong Liu, et al·Size-controlled synthesis of hydroapatite nanorods in the presences of organic modifiers [J] . Materials Letters 2007, 61; 2084-2088.
- [12] J·W·Mullin, Crystallization [M] . Butterworth-Heinemann, 1997, 286-287.
- [13] I·M·obashepour, M·Soulati Heshajin, A·Kazemzadeh et al·Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by using precipitation method [J] . Journal of Alloys and Compounds 2007, 430, 330-333.
- [14] Abraham Clearfield·Coordination chemistry of phosphonic acids with special relevance to rare earths [J] . Journal of Alloys and Compounds 2006, 418; 128-138.

Synthesize and characterization of microporous hydroxyapatite crystal by hydrothermal method

XU Hui, LI Chun-lei, ZHANG Si-fan, GOU Guo-jun

(College of Petrochemical Technology, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China)

Abstract: In this investigation, microporous hydroxyapatite crystal has been synthesized using calcium nitrate and phosphorus oxide in water/ethanol solution by hydrothermal method. In order to obtain microporous materials with surface areas and pore density as high as possible, the influence of several synthetic parameters has been analyzed. The characterization results of XRD, FTIR, TG-DTA and TEM indicates that the powder after hydrothermal treatment at 160°C for 8h exhibits single phase of HAP, and show that hydroxyapatite crystal is the hexagonal dipyramidal phase ($70 \times 167 \text{ nm}$), and there are micropores ($1 \sim 2 \text{ nm}$) in the crystal planes with hole density about $3 \times 10^9 / \text{cm}^2$. These pores might be important for biomedical applications as they could enhance the adhesion between the natural and synthesized bone apatite.

Key words: microporous HAP; hydrothermal synthesis; crystal

(责任编辑 刘科伟)