

水热合成微孔纳米羟基磷灰石

徐 惠* 张斯凡 刘小育 苟国俊

(兰州理工大学石油化工学院 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-乙醇为溶剂, 在碱性介质中, 采用水热法合成微孔纳米羟基磷灰石晶体 (HAP), 研究了水-乙醇的体积比对产物组成、晶体结构的影响。利用 X 射线衍射 (XRD)、红外光谱 (FTIR)、热分析 (TG/DTA)、透射电镜 (TEM) 等检测技术对 HAP 的晶相、化学组成和形貌进行了表征和分析。结果表明, 当 $V(\text{水}) : V(\text{乙醇}) = 1 : 1$ 时, 可得到晶体发育完整、晶体表面孔洞分布均匀 (孔密度约为 3×10^9 个 / cm^2) 和孔径约为 $1 \sim 2$ nm 的六方柱状纳米羟基磷灰石晶体 ($60 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$)。

关键词 微孔, 羟基磷灰石, 水热合成, 晶体

中图分类号: O6; TB321

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2008)11-1255-04

羟基磷灰石 [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$] 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, 是理想的硬骨组织替代材料^[1]。多孔羟基磷灰石除具有一般陶瓷的优异性能外, 还具有微孔结构和较大的比表面积, 有利于生物组织的附着, 适当孔径更有利于生物组织器官的长入, 适合修补骨缺损部位。因此, 人们对其进行了广泛的研究, 发展了一系列的制备多孔羟基磷灰石的方法^[2]。目前, 较常用的是造孔剂法合成大孔羟基磷灰石^[3], 即将无机或有机造孔剂加入无机材料中烧结成型。但由于造孔剂 (萘、石蜡、碳黑等) 本身形状很不规则, 得到的宏观孔状材料结构规整性较差, 机械强度较低。而利用含有机基团的原料直接合成微孔羟基磷灰石的研究则未见报道。

水热合成法是在一个密闭的压力容器内, 用水溶液作反应介质, 通过对反应容器加热, 使得在通常条件下难溶或不溶的物质溶解并重结晶。由于水热合成法制得的产物具有晶体形状可控, 缺陷密度低等显著优点, 使之成为合成纳米材料的一种重要方法^[4~7]。Hattori^[6]报道了用氧化钙和焦磷酸钙作反应前驱物, 通过水热法合成了直径小于 200 nm 的球形颗粒 HAP 粉末。Zhou 等^[7]利用具有羧基和多羟基结构的助剂 PMMA, 在 150°C 、 $\text{pH} = 9$ 条件下合成了针状或棒状纳米羟基磷灰石。本文以 P_2O_5 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 水和无水乙醇为溶剂, 不需加入任何造孔剂或模板剂, 在碱性介质中通过水热合成制备了 HAP 晶体。研究了 $V(\text{水}) : V(\text{乙醇})$ 的溶剂比对晶体结构和形貌的影响及晶体孔洞结构形成的原因。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 P_2O_5 和无水乙醇均为分析纯试剂。Nicole²10 型傅立叶红外光谱仪 (美国), KBr 压片; DMAX 2000 型 X 射线衍射仪 (Rigaku Corp), 采用铜靶, 步长 0.02° ; JSM 21002 CX II 型透射电子显微镜 (日本 JEOL 电子株式会社); WCT-2C 型差热-热重分析仪。

1.2 HAP 的制备

采用 $n(\text{Ca}) / n(\text{P}) = 1.67$ 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, 按 $V(\text{水}) : V(\text{乙醇})$ 为 $1:0$ 、 $3:1$ 、 $1:1$ 、 $0:1$ 量取, 总量保持不变, 分别在超声波中震荡溶解, 混合、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, 160°C 下反应 8 h, 室温冷却, 用去离子水反复清洗沉淀, 抽滤, 一定温度下干燥。

2007-10-26 收稿, 2008-02-11 修回

国家自然科学基金 (50602020) 和甘肃省自然科学基金 (2007GS05348) 资助项目

通讯联系人: 徐惠, 女, 博士, 教授; E-mail: xuhu@lut.cn; 研究方向: 纳米功能复合材料

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为不同的 $V(\text{水}) : V(\text{乙醇})$ 的条件下制得的 HAP, 在 200°C 干燥后样品的 XRD 谱图。图中可见, 溶剂为水时 (图 1 谱线 a), 产物多为 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; 随着溶液中乙醇比例的增大 (图 1 谱线 b 和谱线 c), 可得到结晶良好、较高纯度的 HAP 晶体 (JCPDS 09-0432); $V(\text{水}) : V(\text{乙醇}) = 1:1$ 时 (图 1 谱线 c), 衍射峰尖而强, 此时的产物 HAP 在 (211)、(112)、(300) 晶面的相对强度分别为 100、61、66; 当乙醇作为溶剂时 (图 1 谱线 d), 与图 1 谱线 c 曲线相比, (002) 晶面的衍射强度略有减弱, 而 (210) 晶面的衍射强度却显著增强, 晶体的取向生长发生明显改变; 根据公式 $R_0 = I_{(211)} / I_{(210)}$, 式中, I 为无择优取向时的晶面取向相对强度, $p = R / R_0$, p 为晶面取向指数, R 为择优取向时晶面强度比, 由此计算溶剂为乙醇时的取向指数 $p = 3.11$, 表明沿 (210) 晶面取向生长晶粒密集, 说明随着乙醇含量的增加, 更有利于 (210) 晶面的生长发育。

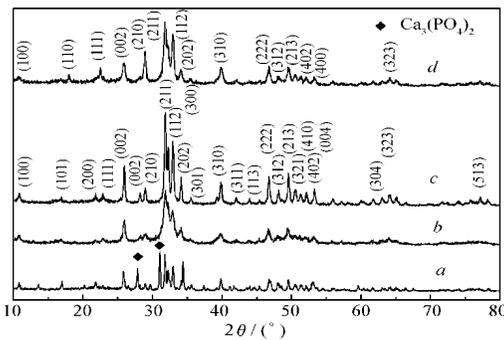


图 1 不同 $V(\text{水}) : V(\text{乙醇})$ 条件下合成的 HAP 在 200°C 干燥后样品的 XRD 谱图

Fig 1 XRD patterns of HAP synthesized at different water:ethanol ratios and dried at 200°C

$V(\text{H}_2\text{O}) : V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$: a 1:0; b 3:1; c 1:1; d 0:1

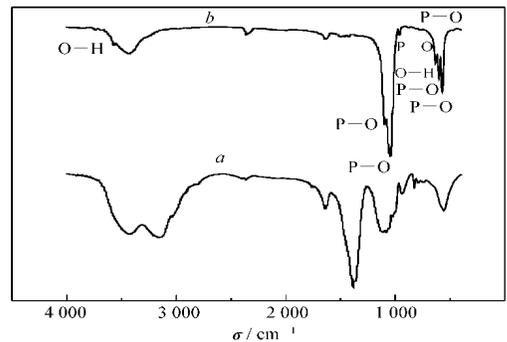


图 2 $V(\text{水}) : V(\text{乙醇}) = 1:1$ 中制备的 HAP 在不同温度下干燥的 FTIR 谱图

Fig 2 FTIR spectra of HAP synthesized in $V(\text{H}_2\text{O}) : V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1:1$ dried

at (a) 60°C and (b) 200°C

2.2 FTIR 分析

为了考察干燥温度对 HAP 晶体结构变化的影响, 本文将水热样品在不同温度下干燥。图 2 为 $V(\text{水}) : V(\text{乙醇}) = 1:1$ 时, 产物分别在 60°C (图 2 谱线 a)、 200°C (图 2 谱线 b) 干燥后的 FTIR 谱图。图 2 谱线 a 中 $2500 \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ 的宽而散的峰为 C-H 伸缩振动, 出现在 1383 cm^{-1} 处的强峰则与乙醇中的 CH_3 弯曲振动相关^[8]; 1641 和 3429 cm^{-1} 分别为水和乙醇的吸收峰^[9,10], 而在 3580 cm^{-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减弱, 分别在 3580 和 632 cm^{-1} 处出现了 O-H 的伸缩振动和弯曲振动, 其中 O-H 在 3580 cm^{-1} 处的伸缩振动则被认为是 HAP 的特征吸收峰^[11]; P-O 的伸缩振动出现在 1092 、 1047 和 963 cm^{-1} 处, 而 603 、 571 和 473 cm^{-1} 则是 P-O 弯曲振动的吸收峰^[4,12]。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。

2.3 TEM 分析

图 3 分别考察了不同比例的水/乙醇体系对 HAP 晶体生长结构的影响。图中可见, 图 3a 中大部分为结晶良好的六方柱状晶体同时夹杂着少量无定型的 HAP; 随着水含量的减少, 图 3b 中 HAP 的结晶度明显增强, 基本为晶面发育良好, 平均直径 60 nm , 长度 100 nm 的六方柱状晶体。上述现象产生的原因可能是由于当溶剂中水的相对含量较低时, 溶液中游离的 Ca^{2+} 浓度较高, 增加了 Ca-P 碰撞的几率, 使之更容易与磷脂结合, 促进了 HAP 晶体的形成, 使晶面发育完全。从图 3b 中还可观察到, HAP 晶体表面存在许多微孔, 且孔洞清晰, 孔密度约为 3×10^9 个/ cm^2 , 孔径为 $1 \sim 2 \text{ nm}$ 。 P_2O_5 溶于 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 形成

的磷脂 $\text{PO}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, 在碱性条件下, 水解生成磷酸单脂和磷酸双脂 $(\text{PO}(\text{OH})_x(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_{3-x}, x=1, 2)$, 磷脂上的羟基与混合溶液中的 Ca^{2+} 在水热反应中形成具有 P-O-Ca 结构的链状低聚物, 并最终形成具有微孔结构的羟基磷灰石纳米晶体^[12], 这种孔状结构可促进组织液的微循环、能与骨之间形成很强的化学作用^[13]。

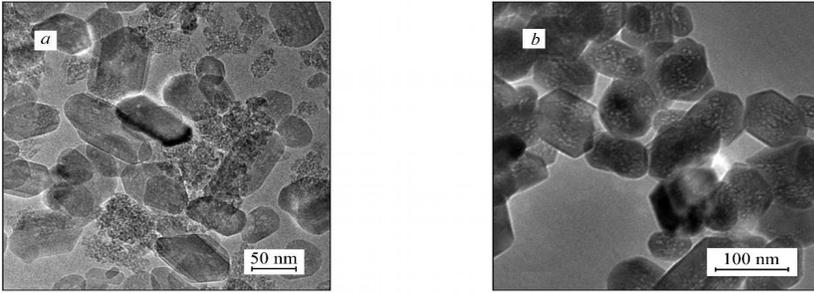


图 3 不同 V(水):V(乙醇)下的 HAP 的电子显微镜照片

Fig 3 TEM images of HAP synthesized in $\text{V}(\text{H}_2\text{O}):\text{V}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$: (a) 3:1 and (b) 1:1

从图 4 中可看出, 当溶剂为纯乙醇时, 晶体表现为取向生长, 晶体的形貌由短柱状晶体 (100 nm) 向长柱状晶体 (1 600 nm 左右) 转变, 这与前面的 X 衍射的分析结果相符。究其原因, 可能是由于 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 在乙醇中溶解时, 主要是以烷氧基硝酸钙的形式存在^[8], 并非以游离的 Ca^{2+} 形式存在; 在水热过程中, 烷氧基硝酸钙与磷脂反应, 首先形成体积较小的 HAP 晶核, 在磷脂的作用下, 最终通过自组装形成柱状 HAP 晶体^[14, 15]。

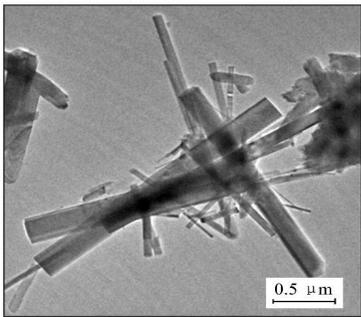


图 4 乙醇作溶剂合成的 HAP 的 TEM 照片

Fig 4 TEM image of HAP synthesized in ethanol

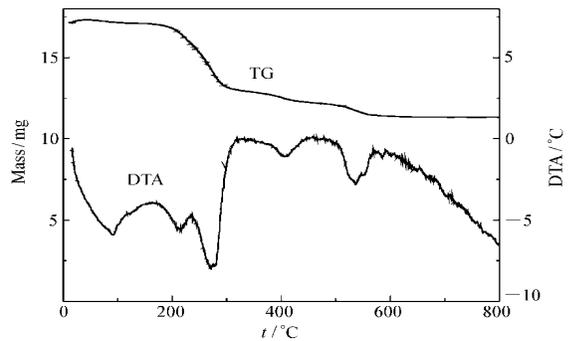
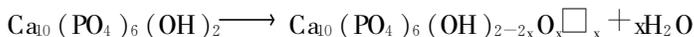


图 5 60 °C 下干燥 HAP 的 TG /DTA 曲线

Fig 5 TG /DTA curves of HAP dried at 60 °C

2.4 TG /DTA 分析

为了进一步说明 FTIR 结果及考察 HAP 的热稳定性, 将 $\text{V}(\text{水}):\text{V}(\text{乙醇})=1:1$ 条件下所制得的 HAP 经 60 °C 干燥后, 对样品进行了 TG-DTA 分析, 结果见图 5。从图 5 中 TG 曲线上看, 质量损失主要分 4 部分: (1) 36~157 °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; (2) 157~329 °C 阶段, DTA 曲线表现为复杂的吸热过程, 质量损失高达 39.67%, 这主要是由于产物吸附的中间产物进一步反应或分解所致; (3) 329~500 °C 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%; (4) 500~736 °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^[16]:



式中, □_x 表示晶格中失去结晶水的位置。

参 考 文 献

- 1 LIU Jing-Bing(刘晶冰), YE Xiao-Yue(叶晓月), WANG Hao(汪浩), ZHU Man-Kang(朱满康), WANG Bo(王波), YAN Hui(严辉). Chinese J Appl Chem(应用化学) [J], 2003, **20**(3): 299
- 2 NIU Jin-Long(牛金龙), ZHANG Zhen-Xi(张镇西), JIANG Da-Zong(蒋大宗). Chinese J Biomedical Eng(生物医学工程学杂志) [J], 2002, **19**(2): 302
- 3 Engin N O, Tas A C. J Am Ceram Soc [J], 2000, **83**: 1 581
- 4 Liu J Ye X Y, Wang H, Zhu M K, Wang B, Yan H. Ceramics International [J], 2003, **29**: 629
- 5 Yoshimura M, Sujaridworakun P, Koh F, Fujiwara T, Pongkao D, Ahniyaz A. Mater Sci Eng C [J], 2004, **24**: 521
- 6 Hattori T. J Am Ceram Soc [J], 1990, **73**(6): 1 803
- 7 Zhou Z H, Zhou P L, Yang S P, Yu X B, Yang L Z. Mater Res Bull [J], 2007, **42**(9): 1 611
- 8 Kim Il-Seok, Kum ta P N. Mater Sci Eng B [J], 2004, **111**: 232
- 9 Madhavi S, Ferraris C, White T J. J Solid State Chem [J], 2005, **178**: 2 838
- 10 Hanmaria L E I, Laghzizil A, Saoiabi A, Barboux P, Meyer M. Coll Surf A: Physicochem Eng Aspects [J], 2006, **289**: 84
- 11 Ashok M, Meenakshi N, Sundaram, et al. Mater Lett [J], 2003, **57**: 2 066
- 12 Zhao Y F, Ma J. Microporous and Mesoporous Mater [J], 2005, **87**: 110
- 13 Bogdanovicene I, Beganskiene A, Tonsuaadu K, Glaser J, Meyer H, J Kareiva A. Mater Res Bull [J], 2006, **41**(9): 1 754
- 14 HUANG Su-Ping(黄苏萍), HUANG Bai-Yun(黄伯云), ZHOU Ke-Chao(周科朝), LI Zhi-You(李志友). Chinese J Nonferrous Metals(中国有色金属学报) [J], 2004, **9**: 1 604
- 15 Chen J D, Wang Y J, Wei K, Zhang S H, Shi X T. Biomaterials [J], 2007, **28**: 2 275
- 16 Mobasherpour I, Soulati Heshajin M, Kazemzadeh A, Zakeri I M. J Alloys Compd [J], 2007, **430**: 330

Synthesis of Microporous Hydroxyapatite via a Hydrothermal Process

XU Hui*, ZHANG Si-Fan, LIU Xiao-Yu, GOU Guo-Jun

(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract Microporous hydroxyapatite crystals were synthesized from calcium nitrate and phosphorus oxide in water/ethanol solution by hydrothermal method and the influence of water-ethanol ratio on the crystal morphology and microstructure was explored. The composition and microstructure of the grown crystals were analyzed by XRD, FTIR, DTA/TGA, and TEM. The results show that perfect hydroxyapatite crystals with hexagonal dipyramidal phase (60×100 nm) and micropores were obtained in $V(\text{water}) : V(\text{ethanol}) = 1 : 1$, and the hole density was about $3 \times 10^9 / \text{cm}^2$. The presence of micropores (1~2 nm) in the crystal planes might be important for biomedical applications as they could enhance the adhesion between the natural and synthesized bone apatite.

Keywords microporous HAP, hydrothermal synthesis, crystal