

不同 Ca/P 纳米缺钙羟基磷灰石的微波合成和表征*

何立志¹, 冯祖德²

(1 湘潭市环境保护监测站, 湖南 湘潭 411104,

2 厦门大学材料科学与工程学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要 通过微波辐射硝酸钙和磷酸的共沉淀物可以快速合成不同 Ca/P 比的缺钙羟基磷灰石, 利用 FT-IR、FT-Raman 和 XRD 对产物进行了表征, EDS 测定 Ca/P 比, TEM 观察其形貌。结果表明, 通过控制反应条件能得到不同 Ca/P 比的纳米缺钙羟基磷灰石。

关键词 缺钙羟基磷灰石; Ca/P 比; 非化学计量比

Microwave Synthesis and Characterization of Nano-sized Calcium Deficient Hydroxyapatite with Different Ca/P Ratio*

HE Li-zhi¹, FENG Zu-de²

(1 Xiangtan Environmental Protection Monitoring Station, Hunan Xiangtan 411104; 2 Department of Materials Science and Engineering, State Key Laboratory of Physical Chemistry at the Solid Surface, Xiamen University, Fujian Xiamen 361005, China)

Abstract: Rapid synthesis of calcium deficient hydroxyapatite with different Ca/P ratio was done by precipitation using calcium nitrate and phosphoric acid and subsequently subjecting to microwave irradiation. The synthesized CDHA was characterized by FT-IR, FT-Raman, and XRD. Ca/P ratio was determined by EDS. Transmission electron microscopy analysis showed needle like or stick like morphology of CDHA. In all, nano-sized CDHA with different Ca/P ratio can be synthesized by controlling reaction condition.

Key words: calcium deficient hydroxyapatite; Ca/P ratio; non-stoichiometry

羟基磷灰石 (HAP $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) 由于其独特的生物活性和生物相容性被广泛地应用作为一种生物陶瓷材料, 用来代替人体硬组织, 并且已经在临床上得到应用^[1]。然而骨的无机物本质上是 Ca/P 比为 1.50 的缺钙羟基磷灰石 (CDHA), 严格来说成分上与 TCP 相似而结构上与 HAP (Ca/P=1.67) 相似。由于钙离子的损失而形成不同 Ca/P 比的缺钙羟基磷灰石, 因此 CDHA 的化学式为 $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ ^[2]。这类化合物没有 HAP 稳定, 但在骨骼的形成与成型等过程中起到非常重要的作用。与 HAP 相比 CDHA 更有利于矿物质的沉积, 在水中或者体液中的溶解度大, 具有更大的比表面积。因此 CDHA 可用来作为骨的代替品, 植入物涂层, 药剂释放载体, 修复破损的硬组织等^[2]。除此之外, CDHA 在较高温度的环境下对电非常敏感, 可用做气相传感器^[3]和质子导体^[4]。

合成 CDHA 的方法如: 共沉淀^[2,5-9], 水解法^[10], 电沉积-水热法^[11]等, 大多涉及较长的反应时间或干燥时间, 影响因素较多, 如 pH 值、温度、陈化时间等^[5], 较难控制。近期国外文献报道, 利用微波可以简化和加速 CDHA 合成^[2]。由于 CDHA 的化学性质如: 催

化性能^[12]、离子交换能力^[13]、降解能力^[14]等强烈依赖 Ca/P 比, 因此有必要探讨不同 Ca/P 比的合成方法, 湿化学法已经有相关报道^[9]。文章就硝酸钙与磷酸反应, 用微波辐射^[2]来快速制备不同 Ca/P 比的纳米 CDHA 展开讨论。

1 实验

1.1 纳米缺钙羟基磷灰石的合成

将 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 溶于蒸馏水中, 配成 0.5 mol/L 的溶液, 按照 Ca/P 比加入 H_3PO_4 (分析纯), 搅拌混合均匀, 加入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (分析纯), 调整 pH 值到 10 左右, 强力搅拌 30 min, 过滤洗涤, 用微波 (格兰仕 2450 MHz 700 W) 辐射沉淀物得到白色固体。

1.2 主要表征方法

用美国 Nicolet 公司生产的 AVATAR 360 型红外光谱仪 (FTIR) 进行红外透射谱分析, 用法国 Dilor 公司的 LabRaman 型共聚焦显微拉曼谱仪进行拉曼光谱分析, 用荷兰 Panalytical 公司生产的 X-Pert X-射线衍射仪 (XRD) 对粉末产物进行物相分

*基金项目: 福建省科技重大专项资助 (2005HZ01-3)。

析;用 LEO-1530 扫描电镜上附带的英国牛津仪器公司生产的 INCA300 能谱仪(EDS)对未经喷镀的片状平整样品进行 Ca/P 比测定;用日本日立公司生产的 H600 透射电镜(TEM)对丙酮溶液中经过超声分散后的粉末进行形貌观察。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图(1)是用 KBr 对产物进稀释、压片进行的红外透射分析图。从图可以看出与 HAP 相比^[15]峰型基本上是相似的,但还是有一些细微的区别,而且有一定的规律性,如 3570、633cm⁻¹ 是 OH⁻ 伸缩振动和弯曲振动的特征峰,但随 Ca/P 比的减小透射峰的强度有所减弱,说明 OH⁻ 量随 Ca/P 比的减小有所减少;与 HAP 相比 a、b、c、d 在 872 cm⁻¹ 左右出现一个峰,这是 HPO₄²⁻ 特征峰,有力地说明了 CDHA 的存在,并且峰的强度随 Ca/P 比的减小有所增强。

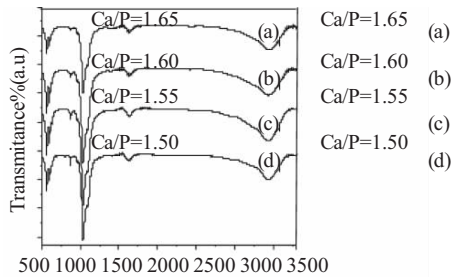


图 1 不同 Ca/P 的 CDHA 红外透射图

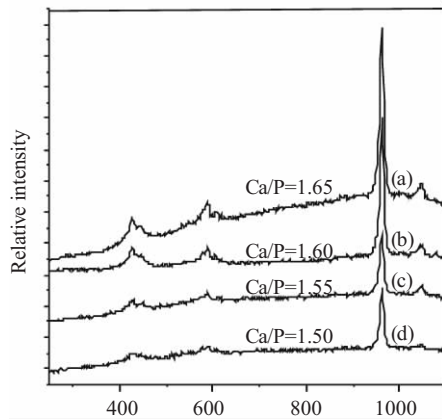


图 2 不同 Ca/P 的 CDHA 拉曼光谱

2.2 拉曼光谱分析

图(2)是 FT-Raman 图,从图我们可以看出, a、b、c、d 在 964 和 1044cm⁻¹ 是 P-O 键的伸缩振动峰,在 594 和 433cm⁻¹ 处是 PO₄³⁻ 中的 O-P-O 弯曲振动峰,峰的强度随 Ca/P 比的增加而增强,与 HAP 相比有所偏移,它来源于 HPO₄²⁻ 的影响,并且发现在 770~690cm⁻¹ 处没有发现荧光宽峰,它来源于 HAP 六方结构^[16],进一步证实了产物是 CDHA。

2.3 XRD 分析

图(3) 粉末衍射峰的位置与六方相 HAP(PDF#09-0432) 的标准峰完全吻合,观察到两个主要的特征衍射峰,一个是 2-θ 在 26° 左右,另一个是 2-θ 在 32° 左右,都没有明显的向高波数或低波数移动。排除一些可能造成强度减小的因素后,可以看

出特征峰的强度有所变化,粉末衍射线强度 a>d>c>d。a 是 Ca/P 比为 1.50 的 CDHA a 的峰最强可能与其独特的非化学计量比即 Ca/P 比为 1.50 有关,此 Ca/P 比值与 TCP 中的 Ca/P 比相等。b<c<d 可能是因为 Ca²⁺ 离子的损失而使晶体的结构发生细微的变化,出现晶体缺陷,破坏了晶体的完整性,因此 CDHA 随 Ca/P 比增大衍射峰有所增强,而且 Ca/P 比在一定程度上能反映出 Ca²⁺ 离子损失的程度。以(002) 面的 2-θ 角为基准,代入谢乐公式 $L=0.89\lambda / B\cos\theta$ 计算,晶体颗粒大小约为 40 nm 左右,在一定程度上说明合成的 CDHA 是纳米级晶粒。

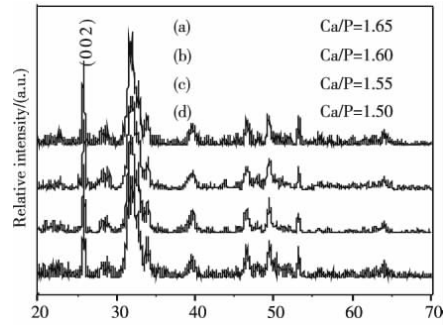


图 3 不同 Ca/P 的 CDHA XRD 衍射峰

2.4 EDS 分析

能谱仪的探测效率高,重复性好,是进行微区化学成分分析的有力手段,但对于原子序数小于 6 的元素以及含量小于 0.2% 的元素的测定目前有它的局限性。由于产物中的 Ca、P、O 的含量高而且图(4)中 Ca、P、O 的 Kα 谱线分别为 3.6905、2.0134、0.5249 没有重叠在一起,所以可以认为 EDS 的定量分析结果有一定的可信度。从图(5)来看溶液中的 Ca/P 比与对应产物中的 Ca/P 比相差不大,偏差在 0.01 内,对其数据线性回归分析可以看出, $r=0.0108$, $P<0.05$, $R^2=0.9892$ 线性显著。因此在一定的程度上可以认为通过控制加入 Ca(NO₃)₂ 和 H₃PO₄ 的量来获得所要的 Ca/P 比的 CDHA。

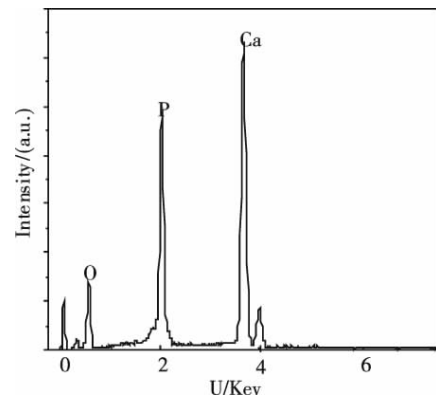


图 4 Ca/P 回归曲线

2.5 TEM 微观形貌分析

图(6) 是 CDHA 粉末的 TEM 明场像,可以看出颗粒成棒状或者是针形粒子。TEM 像进一步证实了,CDHA 晶粒尺寸是纳米级,直径大约在 5~10nm,长度大约在 50nm 左右。据相关文献报道,CDHA 晶体在[0001] 方向生长速度比其它方向要快,从而使其晶体呈现出针状形态^[9]。但比较不同的 Ca/P 比的 CDHA 的 TEM 明场像,没有发现其明显变化规律,晶体颗粒尺寸变化不

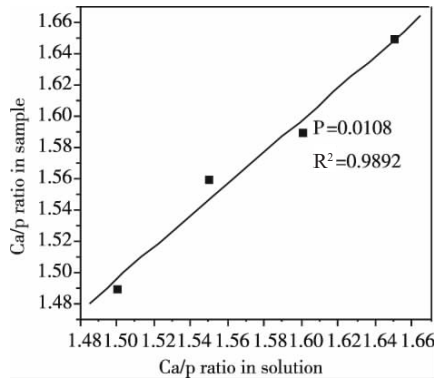


图 5 CDHA 能谱图

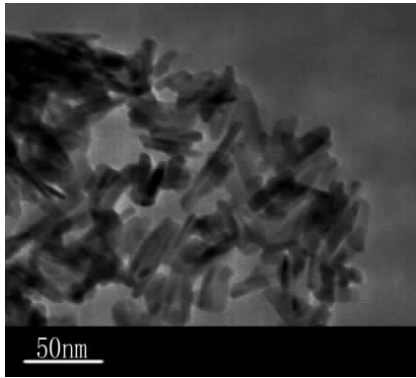


图 6 CDHA 粉末的 TEM 明场像

大,同时也证实了 XRD 的结果。

3 结 论

与其它方法相比,利用微波辐射明显加速和简化了 CDHA 的合成过程。通过控制反应条件,可以制得不同 Ca/P 比的 CDHA。借助 XRD FT-IR 和 FT-Raman 进行了表征 XRD 峰的强度 1.50>1.65>1.60>1.55 可能与非化学计量比和 Ca²⁺ 的损失有关。TEM 的明场像证实了合成的粉末是直径为 5~10nm,长约 50nm 针形或棒状的纳米颗粒。

参考文献

[1] S.Koutsopoulos. Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystal: A review study on the analytical methods[J]. J Biomed Mater Res , 2002 62: 600- 612.

[2] N.A. Siddhartha, S.K. Seshadri, T.S.S. KUMAR. Microwave accelerated synthesis of nanosized calcium deficient hydroxyapatite[J]. J Mater Sci: Mater Med, 2004, 15:1279- 1284.

[3] M. Nagai, T. Nishino, T. Saeki. A new type of carbon dioxide gas sensor comprising porous hydroxyapatite ceramics[J]. Sens Actuators , 1988, 15 (1): 145- 151.

[4] K.Yamashita, K.Kitagaki, T. Umegaki, et al. Thermal instability and proton conductivity of ceramic hydroxyapatite at high temperatures[J]. J Am Ceram Soc , 1995, 78(5): 1191- 1197.

[5] M.A. Vergs, C.F. Gonzalez, M.M. Gallego. Hydrothermal synthesis of calcium deficient hydroxyapatites with controlled size and homogeneous morphology[J]. J Eur Ceram Soc , 1998, 18:1245- 1250.

[6] M.V. Regi, L.M.R. Lorenzo, A.J. Salians. Synthesis and characterization of calcium deficient apatite [J]. Solid State Ionics , 1997, 101: 1279- 1285.

[7] S.C. Liou, S.Y. Chen. Transformation mechanism of different chemically precipitated apatitic precursors into β - tricalcium phosphate upon calcinations[J]. Biomaterials, 2002, 23(23): 4541- 4547.

[8] S.T.H. Kevor, W.B. Paul. Fromation of calcium deficient hydroxyapatite from α - tricalcium phosphate[J]. Biomaterials, 1998, 19: 2209- 2217.

[9] S.C. Liou, S.Y. Chen, H.Y. Lee,et al. Structural characterization of nano- sized calcium deficient apatite powders[J]. Biomaterials, 2004, 25: 189- 196.

[10] S.T.H. Kevor, W.B. Paul. Fromation of calcium deficient hydroxyapatite from α - tricalcium phosphate[J]. Biomaterials, 1998, 19: 2209- 2217.

[11] 周朝科,刘芳,黄伯云,等. 纳米缺钙羟基磷灰石生物陶瓷涂层中相组成和显微结构的控制[J]. 稀有金属材料工程, 2003, 32(7)486- 489.

[12] S. Sugiyama, T. Minami, T. Moriga, et al. Surface and bulk properties, catalytic activities and selectivities in methane oxidation on near- stoichiometric calcium hydroxyapatites [J]. J Mater Chem , 1996 , 6 (3): 459- 464.

[13] T. Suzuki, T. Hatsushika, M. Miyake. Synthetic hydroxyapatites as inorganic cation exchangers [J]. J Chem Soc Faraday Trans ,1982, 78: 3605- 3611.

[14] J.L. Meyer, B.O. Fowler. Lattice defects in nonstoichiometric calcium hydroxyapatites: A chemical approach [J]. Inorg. Chem, 1982, 21: 3029- 3035.

[15] 胡仁 时海燕,林昌健,等.电化学沉积羟基磷灰石过程晶体生长行为[J]. 物理化学学报, 2001, 21(2): 197- 201.

[16] A. Hadrich, A. Lavtie, T. Mhiri. Vibrational study and fluorescence bands in the FT-Raman spectra of Ca_{10-x}Pb_x(PO₄)₆(OH)₂ compounds [J]. Spectrochimia Acta, 2001, 57(A): 1673- 1681.

欢迎订阅 欢迎投稿