

文章编号:1674-2869(2014)011-0043-05

压力对均相共沉淀法制备羟基磷灰石晶体形貌的影响

黄志良,罗 晶,陈常连,夏浩孚,孟 鹏,夏俊杰,罗马亚,李 波

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

摘 要:以硝酸钙、磷酸氢二铵混合水溶液为原料、以尿素为缓冲剂,采用均相共沉淀法制备羟基磷灰石晶体,并通过 X 射线衍射、扫描式电子显微镜、透射电子显微镜等 3 种分析方法对样品分别进行了物相组成、晶体形貌、晶体取向的表征,研究了不同压力对羟基磷灰石晶体形貌的影响.结果表明:当反应压力从 0.11 MPa 增加至 1.1 MPa 时,所得羟基磷灰石晶体的物相组成由含有羟基磷灰石和磷酸八钙两种物相向只含有羟基磷灰石一种物相过渡;所得羟基磷灰石晶体的形貌从针状晶须(经由长板状和六方柱状)向薄片状晶体进行过渡;所得羟基磷灰石晶体的生长取向由沿一个方向(c 轴)生长向沿另外两个方向(a 轴和 b 轴)生长转变.

关键词:羟基磷灰石;均相沉淀法;压力;物相;形貌;生长方向

中图分类号: TB321

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2014.011.008

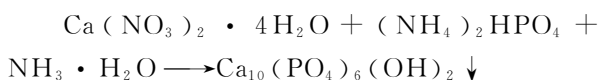
0 引 言

羟基磷灰石(Hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 简称 HAP 或 HA),其化学组分和结晶结构的无机部分与人体的骨骼和牙齿基本相似^[1-2],因其具有稳定的结构,耐腐蚀性强,故在人体内极其稳定,且对其他的生物组织有良好的相容性与亲和性,故其在植入生物体后对生物体组织没有刺激和排斥等毒副作用^[3],且其能与骨组织在界面上形成很强的化学键性结合,其具有良好的骨传导性,可用作骨缺损的充填材料,为新骨的形成提供支架,是理想的硬组织替代材料.作为生物陶瓷材料的 HAP 因其优异的物理化学性能而广受各方关注,且在近年来不断地被发展、完善,是目前热门的生物材料之一^[4-5].沉淀法是当前制备 HAP 最主要的方法,具有工艺流程简单,成本较低,粉体的结晶程度与粒径可控等优点^[6].

自 M. Yoshimura 等^[7]在 1992 年采用均相沉淀法制备出长径比大于 10 的 HAP 晶须后,均相沉淀法便成为制备 HAP 晶须最重要的方法之一.所用均相沉淀法的基本原理是将含磷酸根离子的盐溶液缓慢加入含钙离子的盐溶液中,混合均匀产生沉淀后加酸溶解,将所得溶液置于反应釜中,并加入缓冲剂(在反应过程中控制溶液的 pH 值),在一定的温度下进行反应.控制 pH 是为了

使成核离子(OH^-)均匀而缓慢的释放,以此来保证晶体的结晶速度和成核离子的释放速度基本保持同步,由此来保持反应溶液在均相体系(母液体系饱和度几乎不变)下沉淀.

本实验采用的合成 HAP 晶须的反应式为^[7]:



故本实验所选用的药品为 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (提供可溶性的 PO_4^{3-} 离子)和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (提供可溶性的 Ca^{2+} 离子).由反应原理可知,反应要发生还必须得有 OH^- ,又因为要控制反应在均相体系下进行,则要控制反应溶液的 pH 值,故选用尿素作为缓冲剂,既给反应提供了 OH^- 离子,使反应得以进行,同时还使成核离子(OH^-)均匀而缓慢的释放,使得晶须处于低饱和度的生长环境下,在稳定持续的生长环境下成核生长,以期得到结晶度良好且形貌完好的 HAP 晶须.

均相沉淀法利用了含胺类的添加剂的特性来控制反应体系的过饱和度(通过缓慢放出 OH^- 离子调节反应体系的 pH 值),更加有效的控制了 HAP 晶须的成核和生长,得到性状良好的 HAP.此外,均相沉淀法还可以制备含有碳酸根离子的晶须(更接近人体的骨骼成分),且这种方法常温常压下就可以进行反应,故所需要的设备简单,生

收稿日期:2014-06-19

基金项目:国家自然科学基金项目(51374155);湖北省科技支撑计划项目(2014BCB034);湖北省自然科学基金项目(2014CFB796)

作者简介:黄志良(1964-),男,安徽望江人,教授,博士.研究方向:无机非金属材料的功能与应用.

产成本较低,可以在工业生产中应用^[8].经研究发现,压力可能会对晶粒结构和形貌产生影响^[9],但还未发现有人利用均相沉淀法研究压力对 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 的晶粒结构和形貌的影响.因此,作者在此对均相共沉淀法制备羟基磷灰石时压力的影响进行了探究.

1 实验

1.1 样品的制备

实验按 $\text{Ca}^{2+} : \text{PO}_4^{3-}$ 摩尔比为 1.67 : 1 称取 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 并分别溶解在定量蒸馏水中,然后将 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液匀速缓慢加入 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液中,再将配置好的稀硝酸溶液缓慢加入所产生的沉淀中,搅拌至沉淀刚好溶解.加入适量尿素(含胺类添加剂)做缓冲剂^[7],调节反应溶液的起始 pH 值为 3(稀 HNO_3),定容至 250 mL.再按照相同的方法配置 4 份同样的溶液,将其编号为 A~D,再将反应液倒入高压釜中,在不同的压力条件[A(0.11 MPa)、B(0.5 MPa)、C(0.9 MPa)、D(1.1 MPa)]和 95 °C 的温度条件下加热 24 h.加热结束即待其反应完全后,将所得产物在反应釜中自然冷却,待冷却后常温下静置 12 h,取出所得产物进行抽滤,并用蒸馏水多次洗涤,再用 95% 乙醇进行淋洗,最后将所得固体样品放入真空干燥箱中进行干燥,干燥温度为 60 °C,干燥时间为 24 h,最终制得 1~4 号 HAP 样品(其对应压力分别为 A~D).

1.2 样品的表征

X 射线衍射分析(XRD):采用 XD-5A 型粉晶 X 射线衍射仪进行测试,铜靶 $\text{K}\alpha$ (Cu $\text{K}\alpha$ 射线, $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$),Ni 滤色,量程为 2 kcps,扫描速度为 $4(^{\circ})/\text{min}$.在 30 kV 20 mA, $4(^{\circ})/\text{min}$, 0.01° 的条件下,检测样品所属晶相,其晶体结构、晶体取向等.

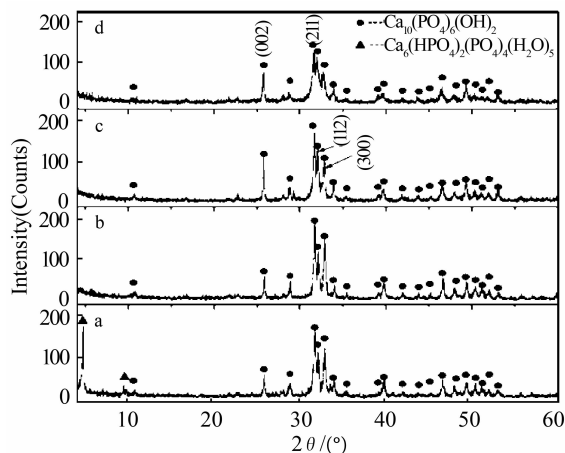
扫描电镜形貌分析(SEM):采用 JSM-5510LV 型扫描电镜分析仪进行测试,观察样品的微观形貌、晶须长度等,并由此来计算其晶须的长径比.

透射电镜分析(TEM):采用 JEM-2010 型透射电镜(日本),所选用的测试条件为曝光时间:0.5 s、测试电压:200 kV.观察所合成 HAP 样品的晶须形貌、是否为单晶,并对晶须的生长方向进行研究.

2 结果与讨论

样品 A~D 的 XRD 谱图如图 1.从图 1 中可以看出仅样品 A 中含有 HAP(羟基磷灰石)和 OCP(磷酸八钙)两种物相,而剩余的样品中均只

含有 HAP 一种物相.由于在合成 A~D 的 HAP 晶体的实验中控制了其他变量,而唯一的变量是压力的变化,即从 A~D 反应压力逐渐增加[压力分别为 A(0.11 MPa)、B(0.5 MPa)、C(0.9 MPa)、D(1.1 MPa)],由此可看出样品中 HAP 相的纯度与反应条件中压力的大小有关,即增大压力有助于提高 HAP 相的纯度,抑制第二相的产生.此外,从图 1 中还可以看出反应压力对样品中晶面的衍射峰的强度也有影响,观察样品 B、C、D 中的 (211)、(112)、(300) 晶面,可以明显地看出其衍射峰的强度随反应压力的增加而减弱.仔细观察并计算后可知,相对于 (211) 晶面, B、C、D 样品中的 (002) 晶面的衍射峰强度的减少量分别为 31.4%、65.5% 和 66.9%,也可以看出反应压力对衍射峰强度的影响.而观察到样品 D 中的 (300) 晶面衍射峰的峰型很宽,则可以得知样品 D 中相对于其他的晶面,晶体沿 a 轴方向生长状况较差^[10].综上可得,高压反应釜内气压的变化(即反应压力的变化)对用均相沉淀法合成 HAP 晶体中,晶体在不同表面的生长状况及生成相均有很大影响.



a. 样品 A; b. 样品 B; c. 样品 C; d. 样品 D

图 1 不同压力下 HAP 的 XRD 谱图

Fig. 1 The XRD spectra of the HAP samples in different pressures

样品 A~D 的 SEM 图片如图 2.从图 2a 中可以看出,当反应压力为 0.11 MPa 时,所制得的 HAP 晶须的长径比约为 30~50.如图 2b 所示,当反应压力为 0.5 MPa 时,所得样品也是晶须状的,仔细观察后发现晶须开始出现向侧面生长的趋势,部分晶须侧向生长连在一起成长板状,从图中可以明显地看出晶须的宽度有一定幅度的增长.如图 2c 所示,当反应压力为 0.9 MPa 时,所制得的 HAP 晶体生长成了完美的六边形柱状晶体.从图 2d 中可以看出,当压力为 1.1 MPa 时, HAP 晶体生长成了薄片状.综上可得,高压反应釜内气压

的变化(即反应压力的变化)对用均相沉淀法合成 HAP 晶体中所制得晶体的晶须形貌有很大影响.

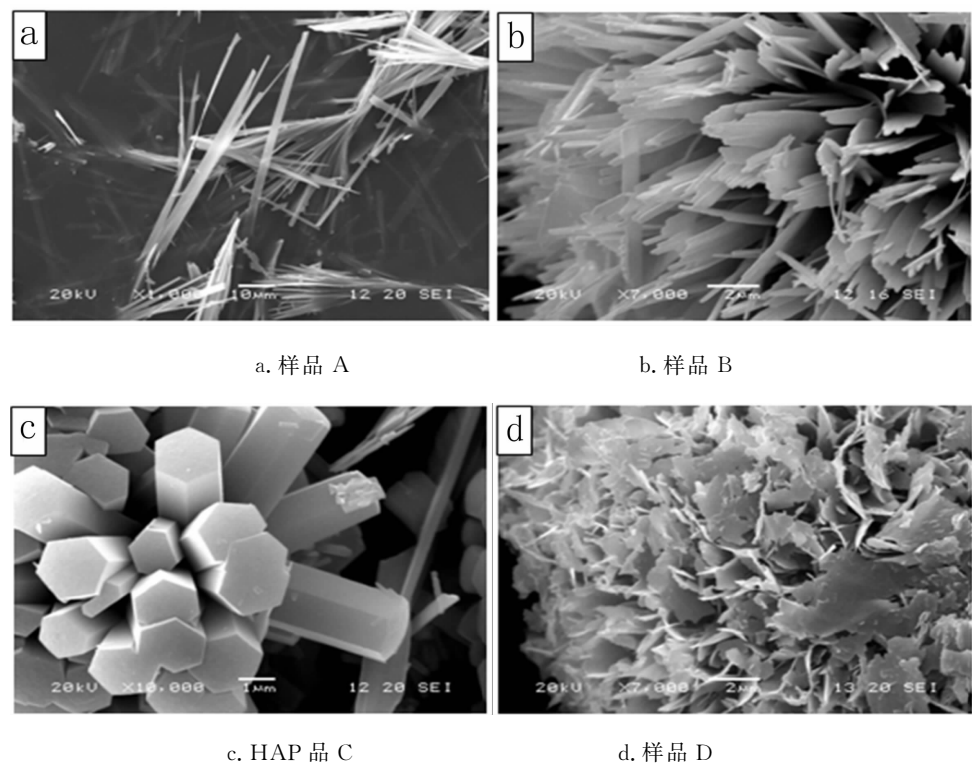
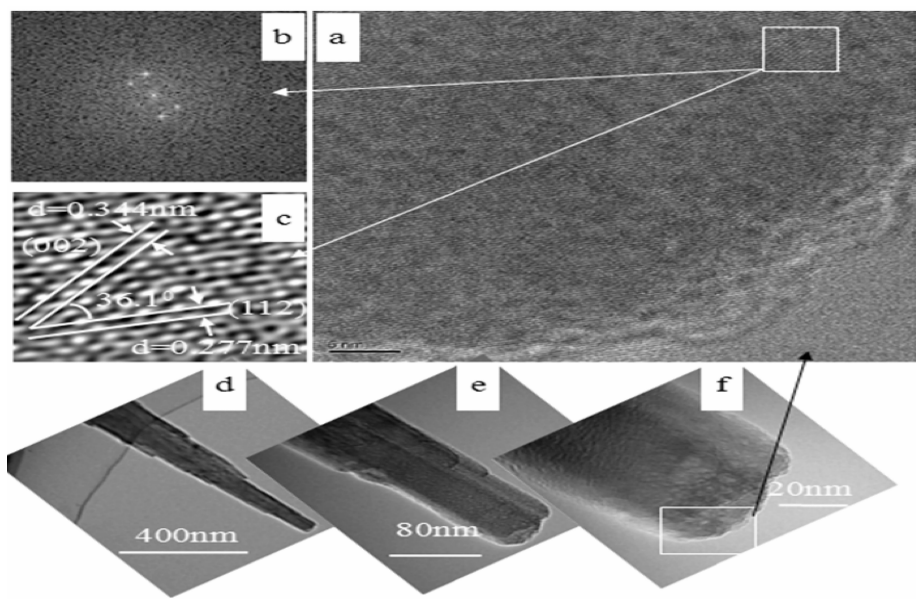


图 2 不同压力下 HAP 样品的 SEM 图片

Fig. 2 The SEM photographs of the HAP samples in different pressures

图 3、图 4 分别为 HAP 样品 A 和 D 的高分辨透射电镜图,从图中可以看出实验所制得的晶须状和片状 HAP 晶体均为单晶,且其结晶度较高.由图 3 所示的样品 A 晶须(002)面和(112)面的 TEM 图片可看出晶须的生长方向垂直于(002)面.由此可知 HAP 晶

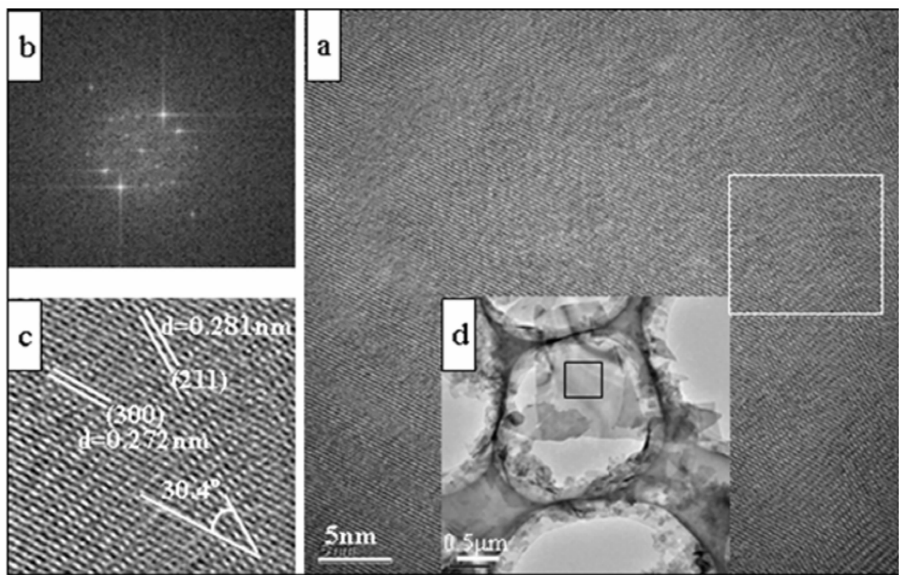
须是沿 c 轴取向生长的,这与许多相关方面文献中的研究结果一致^[11-13]. 综上可得,HAP 晶须是沿 c 轴取向生长的,并可推断出晶体形貌为板状和六边形柱状 HAP 晶体有着和晶须状 HAP 样品 A 相同的生长方向取向.



注： 图中 b 为 a 选区内的傅立叶变换，c 为 a 选区内的逆傅立叶变换，d~f 为不同放大倍数下晶须尖端图片

图 3 样品 A 中 HAP 晶体(002)晶面和(112)晶面的 HRTEM 图片

Fig. 3 The HRTEM photographs of the sample A of HAP crystals (002) crystal plane and (112) crystal plane



注：图中 a 为 d 选区内的 HRTEM 图片，b 为 a 选区内的傅立叶变换，c 为 a 选区内的逆傅立叶变换

图 4 样品 D 中 HAP 晶体(300)晶面和(211)晶面的 HRTEM 图片

Fig. 4 The HRTEM photographs of the sample D of HAP crystals (300) crystal plane and (211) crystal plane

如图 4d 所示,可知,HAP 样品 D 是由很多薄片交错而成,而图 4b 中所选中区域的 FFT 图则为有六边形结构的单晶.由图 4c 中可知,在选中区域的反 FFT 图中可以清楚的观察到(211)和(300)两个面的晶面距离和晶面夹角与其他面有些不同.因为(211)和(300)两个晶面共存,故可知该结晶薄片的结晶面有可能为(001)晶面,由此可推断,所得结晶薄片的晶须沿 c 轴生长.从图 1 可以看出,相对于(211)面,(002)面的衍射峰的相对强度是随着反应压力的增加而增加的,而从图 2 可以看出,压力对 HAP 形貌的影响也可对上述结论进行补充证明.综上可得,高压反应釜内气压的变化(即反应压力的变化)对用均相沉淀法合成 HAP 中晶体的定向生长取向有很大影响,增加高压反应釜内的压力(即增高反应压力)可以使 HAP 晶体的生长取向由沿 c 轴定向生长向沿 a 轴或 b 轴定向生长进行过渡.

3 结 语

以硝酸钙、磷酸氢二铵混合水溶液为原料、以尿素为缓冲剂,采用均相沉淀法制备羟基磷灰石.结果表明:当反应的压力为 0.11 MPa 时,产物是针状晶须;当反应压力为 0.5 MPa 时,产物是长板状;当反应的压力为 0.9 MPa 时,产物是六方柱状;当反应的压力为 1.1 MPa 时,产物是薄片状.压力的增加有助于提高产品的纯度,且对羟基磷灰石的形貌有很大影响,随着压力的增加,羟基磷灰石晶体的形貌从针状向片状过渡,但所得 HAP 晶体的生长取向由沿 c 轴定向生长向沿 a 轴或 b

轴定向生长进行过渡.

致 谢

论文的研究工作得到了国家自然科学基金委员会、湖北省科技厅和武汉工程大学无机非实验室研究组提供的大力支持,在此表示衷心的感谢!

参考文献:

- [1] WOPENKA B, PASTERIS J D. A mineralogical perspective on the apatite in bone [J]. Materials Science and Engineering C, 2005, 25: 131-143.
- [2] DOI Y, KODA T, WAKAMATSU N, et al. Influence of carbonate on sintering of apatites [J]. Journal of Dental Research, 1993, 72: 1279-1284.
- [3] DOI Y, SHIBUTANI T, MORIWAKI Y, et al. Sintered carbonate apatites as bioresorbable bone substitutes [J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1998, 39: 603-610.
- [4] GOMI K, LOWENBERG B, SHAPIRO G, et al. Resorption of sintered synthetic hydroxyapatite by osteoclasts in vitro [J]. Biomaterials, 1993, 2: 91-96.
- [5] TAMPIERI A, CELOTTI G, SPRIO S, et al. Porosity-graded hydroxyapatite ceramics to replace natural bone [J]. Biomaterials, 2001, 22: 1365-1370.
- [6] DOROZHUKIN S V. Nanodimensional and nanocrystalline apatites and other calcium orthophosphates in biomedical engineering, biology and medicine [J]. Materials, 2009, 2(4): 1975-2045.
- [7] KONG L B, MA J, BOEY F. Nanosized hydroxyapatite powders derived from coprecipitation process

- [J]. Journal of Materials Science, 2002, 37(6): 1131-1134.
- [8] KANDORI K, HORIGAMI N, YASUKAWA A, et al. Texture and formation mechanism of fibrous calcium hydroxyapatite particles prepared by decomposition of calcium-EDTA chelates [J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80(5): 1157-1164.
- [9] 闵乃本. 晶体生长的物理基础[M]. 上海: 上海科技出版社, 1982: 339-372.
- [10] NEIRA Inés S, KOLENKO Yury V, LEBEDEV Oleg I, et al. An effective morphology control of hydroxyapatite crystals via hydrothermal synthesis [J]. Crystal Growth and Design, 2009, 9: 466-474.
- [11] ZHANG Hong-quan, YAN Yu-hua, WANG You-fa, et al. Morphology and formation mechanism of hydroxyapatite whiskers from moderately acid solution [J]. Materials Research, 2002, 6: 111-115.
- [12] PARK Y M, RYU S C, YOON S Y, et al. Preparation of whisker-shaped hydroxyapatite/ β -tricalcium phosphate composite [J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 109: 440-447.
- [13] NEIRA Inés S, GUITIAN Francisco, TANIGUCHI Takaaki, et al. Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite whiskers with sharp faceted hexagonal morphology [J]. J Mater Sci, 2008, 43: 2171-2178.

Effect of pressure on morphology of hydroxyapatite prepared by homogeneous co-precipitation method

HUANG Zhi-liang, LUO Jing, CHEN Chang-lian, XIA Hao-fu, MENG Peng, XIA Jun-jie, LUO Ma-ya, LI Bo

School of Material and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: Hydroxyapatite crystal was prepared by homogeneous co-precipitation method using a mixture of Calcium nitrate and diammonium phosphate as raw materials and carbamide as buffering agent. To analyze the influence of pressure on hydroxyapatite crystal morphology, the phase composition, crystal morphology and growth orientation were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope and transmission electron microscope respectively. The results show that when the reaction pressure increases from 0.11 MPa to 1.1 MPa, the phase composition of the hydroxyapatite crystals transforms from the two phases of hydroxyapatite and eight calcium phosphate to hydroxyapatite single crystal; the morphology of the hydroxyapatite crystals transforms from acicular crystal whisker (via long plate shape and hexagonal prism shape) to lamelliform crystal; the growth orientation of the hydroxyapatite crystals changes from growing along one dimension (c axis) to growing along the others two dimensions (a axis and b axis).

Keywords: hydroxyapatite; homogeneous co-precipitation method; pressure; phase; morphology; growth orientation

本文编辑: 龚晓宁