

# 水热条件下均相沉淀法合成 羟基磷灰石纳米棒的研究

郭广生 孙玉绣 王志华 郭洪猷

(北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029)

**摘要:** 对以  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  为前驱体, 在水热条件下采用均相沉淀法制备羟基磷灰石(HA)纳米棒进行了研究。研究发现水热温度和反应时间对 HA 微晶尺寸变化有较大影响, 相对而言升高温度有利于 HA 微晶在 a 轴方向的生长, 而延长反应时间则有利于 HA 微晶在 c 轴方向的生长; pH 值对物相组成和微晶尺寸均有显著的影响, pH 值升高将阻碍 HA 微晶在 c 轴方向的生长, 并且只有当  $\text{pH} \geq 8.7$  时, 所得产物为纯 HA, 没有  $\text{CaHPO}_4$  杂质出现。在适当优化条件下制备出了长 71 ~ 343 nm、直径 19 ~ 38 nm、长径比 2 ~ 18 的结晶度高、分散性好的 HA 纳米棒。

**关键词:** 羟基磷灰石; 纳米棒; 水热; 均相沉淀

中图分类号: TQ132.32

文献标识码: A

文章编号: 0253 - 4320(2004)10 - 0043 - 03

## Preparation of hydroxyapatite nanorods by homogeneous precipitation method under hydrothermal condition

GUO Guang-sheng, SUN Yu-xiu, WANG Zhi-hua, GUO Hong-you

(Key Laboratory of Ministry of Education for Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The synthesis of hydroxyapatite (HA) nanorods by homogeneous precipitation of  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  under hydrothermal conditions was studied. Different conditions relative to pH, temperature, hydrothermal time were studied in order to ascertain their influence on the crystal size and composition. The results show that pH value is a significant parameter variable in the c-axis size and composition, and the crystal size increases with the increase of temperature and extension of hydrothermal time. The c-axis size increases while hydrothermal time increases, a-axis size increases when temperature elevates. Good HA nanorods can be obtained in 8.7 of pH value, after reacting for 12 h at 130 °C. These HA nanorods were high crystallinity, with good dispersity and a typical diameter and length range of 19 - 38 nm and 17 - 343 nm, respectively.

**Key words:** hydroxyapatite; nanorods; hydrothermal condition; homogeneous precipitation method

羟基磷灰石 [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , HA] 是一种微溶于水的弱碱性磷酸钙盐<sup>[1]</sup>, 多用于人体硬组织(骨、牙)的修复替换<sup>[2]</sup>, 与人类骨骼相比, 致密羟基磷灰石表现出较低的力学性能<sup>[3]</sup>。由于针棒状的晶体具有较低的位错密度、较高的抗拉性能<sup>[4]</sup>, 近年来针状或棒状羟基磷灰石的合成引起广泛关注。人们已经开发了多种制备羟基磷灰石粉末的方法, 如干法<sup>[5]</sup>、机械化学法<sup>[6]</sup>、均相沉淀法<sup>[7]</sup>、固相反应法<sup>[8]</sup>、自燃烧法<sup>[9]</sup>、水热法<sup>[10]</sup>、溶胶凝胶法<sup>[11]</sup>、微乳液法<sup>[12]</sup>等, 其中均相沉淀法是在溶液中进行反应, 原料易得, 方法简便, 但反应速度较慢, 合成的 HA 含有较多缺陷, 直接影响了晶须的强度。水热合成法是在特制的密闭反应容器(高压釜)里, 采用水溶液作反应介质, 通过对反应容器加热, 创造一个高温、高压的反

应环境, 使得通常难溶或不溶的物质溶解或溶解度增大并重结晶。用水热法制备纳米晶体有许多优点<sup>[10]</sup>, 晶核生长速度也较其他水溶液体系更高, 有利于制备结晶度高、晶体结构不同的产物<sup>[13]</sup>。而把水热法与均相沉淀法相结合, 则可大大缩短时间, 得到结晶度更好的 HA 晶体<sup>[14]</sup>。笔者以硝酸钙和磷酸氢二铵为前驱体, 在水热条件下采用均相沉淀法制备 HA 纳米棒的影响因素进行了进一步研究, 探索出了制备 HA 纳米棒较为适宜的制备条件。

## 1 实验部分

用分析纯的四水硝酸钙和磷酸氢二铵溶于去离子水中, 分别配制含有 0.5 mol/L 的  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  和 0.3 mol/L  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  的溶液, 用 25% (含氮质量分数)

收稿日期: 2004 - 05 - 25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20271006)

作者简介: 郭广生(1963 - ), 男, 硕士, 教授, 主要从事纳米材料的制备及应用方面的研究, 010 - 64434808, guogs@mail.buct.edu.cn。

氨水调节溶液 pH 值,按钙磷摩尔比 1.67 的比例将两溶液混和,充分搅拌,然后将其置于密闭高压釜中,加热至不同温度,在指定温度下恒温不同时间进行水热反应,待高压釜冷却至室温后取出反应物,过滤洗涤,在 80℃ 下干燥,用 X 射线衍射(XRD)进行物相分析并计算平均晶粒大小,用透射电子显微镜(TEM)观测粒子形貌及尺寸。反应压力与温度及填充度有关,本实验中填充度在 75% ~ 80%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 温度的影响

图 1 为水热条件下均相沉淀合成 HA 粉末随温度变化的 XRD 图,表明在相同的反应时间 12 h,相同 pH 值 8.7 下,当温度为 100℃ 时,HA 的三强峰(211)、(112)、(300)很强,且 HA(200)晶面衍射峰( $2\theta = 21.8^\circ$ )、(111)晶面衍射峰( $2\theta = 22.9^\circ$ )和(210)晶面衍射峰( $2\theta = 28.9^\circ$ )都已出现,说明在 100℃ 时,粉末的晶相为 HA,无任何杂质,且晶型较完整。当温度为 130℃ 时,(212)晶面出现。随着反应温度升高,(200)、(111)、(210)晶面的衍射峰有所增强,且峰型更加尖锐清晰,说明 HA 结晶程度随水热温度的提高逐渐趋于完善。

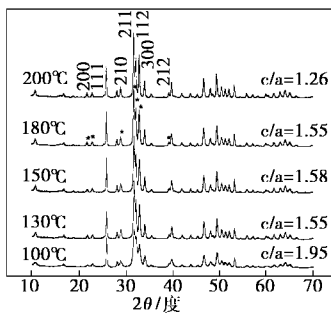


图 1 不同水热温度下所得样品的 XRD 谱图

HA 晶体是截面为正六边形的柱状或针状晶体,晶体的 c 轴为柱轴方向,a 轴则与正六边形的任一边平行。用 XRD 测试时所得衍射峰的半峰宽,根据 Scherrer 公式<sup>[15]</sup>可计算出微晶尺寸。通过(002)晶面衍射峰( $2\theta = 25.8^\circ$ )和(300)晶面衍射峰( $2\theta = 32.9^\circ$ )的半峰宽分别计算沿 c 轴方向和沿 a 轴方向的晶粒尺寸。计算结果见图 2,可见温度升高 HA 微晶的尺寸有增大的趋势。随着温度升高,HA 微晶在 c 轴方向的尺寸缓慢增大,变化不明显;在 a 轴方向的尺寸明显增大,由 c/a 比值总体变化趋势也可看出,升高温度更有利于 HA 微晶在 a 轴方向生长。

### 2.2 反应时间的影响

在相同水热温度 150℃,相同 pH 值 8.7 下,进

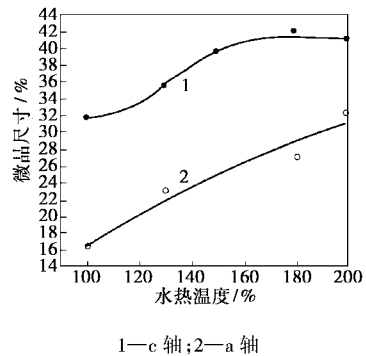


图 2 水热温度与微晶尺寸关系图

行不同水热时间处理后得到的粉末的 XRD 图,结果如图 3 所示,HA 结晶程度随水热时间的延长逐渐趋于完善。根据 Scherrer 公式计算出的微晶尺寸如图 4 所示,随着反应时间的延长,HA 微晶尺寸增大,HA 微晶在 c 轴方向的尺寸随时间延长变化明显,而在 a 轴方向的尺寸基本不变,但是也有缓慢增大的趋势,并且在 12 h 之前 HA 微晶尺寸的变化比较大,由 c/a 值可知,反应时间的延长更有利于 HA 微晶在 c 轴方向的生长。

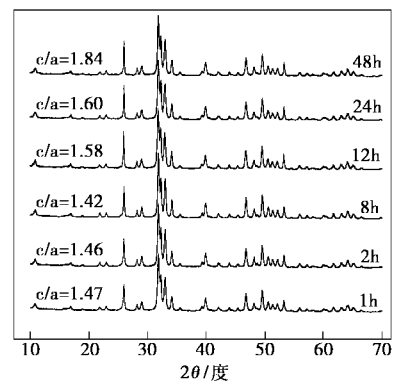


图 3 不同反应时间下得到样品的 XRD 图谱

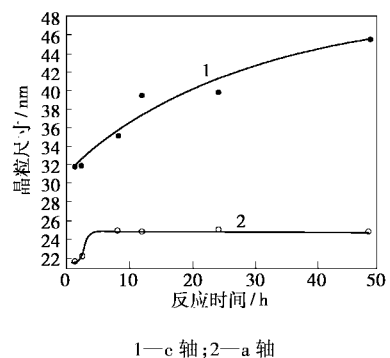


图 4 反应时间与晶粒尺寸关系图

### 2.3 pH 值的影响

研究表明 pH 值对产物的物相组成及微晶尺寸有较大影响,当 pH 值 5 ~ 6 时,产物为纯  $\text{CaHPO}_4$ ; pH

值 6.0~8.7 时,产物为  $\text{CaHPO}_4$  和 HA 混合物;当 pH 值大于 8.7 时,产物均为纯 HA。图 5 为 150℃、反应 12 h、不同 pH 值条件下样品的 XRD 谱图。如图所示,5.0 < pH < 8.7 的范围内,产物均有  $\text{CaHPO}_4$  出现,当 pH ≥ 8.7 时谱图中出现的峰均为 HA 特征峰。

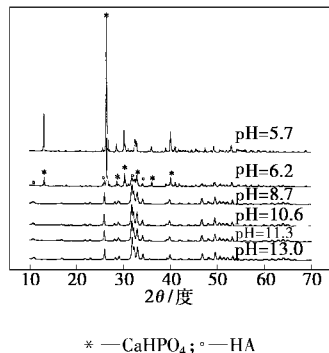


图 5 不同 pH 值条件下所得样品的 XRD 谱图

由 Scherrer 公式计算出的 HA 微晶在 c 轴及在 a 轴方向的尺寸,计算结果见图 6,在 pH 值为 8.7~13.0 范围内,pH 值对 HA 微晶在 a 轴方向的生长基本没有影响,而对微晶在 c 轴方向的生长影响明显。pH 值升高,HA 微晶在 c 轴方向的尺寸有减小的趋势,即 pH 值的升高将阻碍 HA 微晶在 c 轴方向的生长。

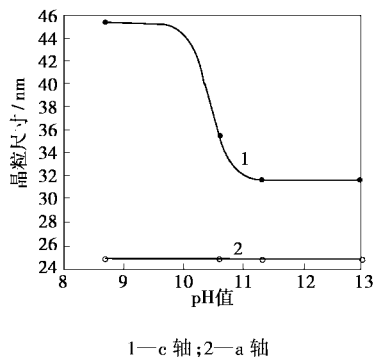


图 6 pH 值与晶粒尺寸的关系图

综上,反应温度 130℃、反应 12 h、pH 值 8.7 为制备 HA 纳米棒的最佳条件。图 7 为最佳条件下合成的 HA 的 TEM 照片,粒子均为棒状的,并且分散性良好,结晶度高,长度在 71~343 nm,直径在 19~38 nm,长径比为 2~18。



图 7 最佳条件下合成的 HA 的 TEM 照片

### 参考文献

- [1] Shirkhazadeh M. [J]. J Mater Sci Let, 1991, 10: 1415.
- [2] Suchanek W, Yoshimura M. [J]. J Mater Research, 1998, 13: 94.
- [3] Hench I. L. [J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74: 1487.
- [4] Laudise R A. The Growth of Single Crystals [M]. Englewood, N J: Prentice-Hall, Inc, 1970.
- [5] Arita I H, Castano V M. [J]. J Mater Sci: Mater Med, 1995, 6: 19.
- [6] Rhee Snag-Hoon. [J]. Biomaterials, 2002, 23: 1147.
- [7] Liu H S, Chin T S. [J]. Ceram Int, 1997, 23(1): 19.
- [8] Narasaraju T S B, Lahire P. [J]. Curr Sci, 1998, 51: 772.
- [9] 韩颖超, 王欣宇, 李世普, 等. [J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(3): 387-389.
- [10] Cheng H M, Ma J M, Zhao Z G. [J]. Chem Mater, 1995, 7(4): 663.
- [11] Montenero A, Gnappi G, Ferrari F. [J]. J Mater Sci, 2000, 35: 2791.
- [12] George C K, Alexandros P K, Athanasios K. [J]. J Colloid Int Sci, 2003, 259: 254.
- [13] Elloit J C, Young R A. [J]. Nature, 1967, 214: 904.
- [14] 王友法, 闫玉华, 梁飞, 等. [J]. 硅酸盐通报, 2001, 29(2): 30-34.
- [15] Bouyer E, Gitzhofer F, Boulos I. [J]. J Mater Sci: Mater Med, 2000, 11: 523. ■

## 《全国粉体加工设备购销指南》(第二版)征订

粉体工业是一个跨行业的领域,涉及化工、医药、冶金、矿山、建材、精细陶瓷、农业等多个行业,其加工过程涉及到的设备种类很多。为了给粉体加工企业购买设备和设备选型提供便利,中国化工信息中心《现代化工》编辑部和中国粉体工业信息网于 2001 年联合编辑出版了第一版《全国粉体加工设备购销指南》。

第二版《全国粉体加工设备购销指南》于 2003 年底出版,在第一版的基础上进行了核实更新,收录企业由原来的 1041 家增加到 1651 家,同时收录了 100 多家日本相关企业的产品信息,涉及的粉体加工设备包括粉碎、筛分、研磨、分级、固液分离、混合、选料、过滤、乳化、包覆、干

燥、成型、烧结、送料、输送、收尘、包装、环保及其他辅助设备。企业按照地区划分编排次序,并附有产品索引。每本定价 100 元。

户名:北京中化信深达信息技术有限责任公司

账号:230101040001610

开户行:农行亚运村支行营业室

联系人:杨瑞影

单位:中国化工信息中心《现代化工》编辑部

地址:北京安外小关街 53 号(100029)

电话:010-64444095, 64444090 转分机 842

传真:010-64437104