

无定形磷酸钙为先驱体低温制备 α -磷酸三钙超细粉末

李延报^{*,1,2} 李东旭¹ 张熙之² 许仲梓¹

(¹南京工业大学材料科学与工程学院,材料化学工程国家重点实验室,南京 210009)

(²东南大学生物科学与医学工程学院江苏省生物材料和器件重点实验室,南京 210096)

关键词: 无定形磷酸钙; α -磷酸三钙; 热处理

中图分类号: O611.6; TP174.1; R318.08

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)06-0986-04

Preparation of α -tricalcium Phosphate Ultrafine Powders Using Amorphous Calcium Phosphate as Precursor at Low Temperature

LI Yan-Bao^{*,1,2} LI Dong-Xu¹ ZHANG Xi-Zhi² XU Zhong-Zi¹

(¹State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

(²Jiangsu Provincial Key Laboratory of Biomaterials and Biodevices, School of Biological Science and Medical Engineering Southeast University, Nanjing 210096)

Abstract: α -tricalcium phosphate (α -TCP) ultrafine powders were prepared by heating amorphous calcium phosphate as precursor at 800 °C for 3 h. The α -TCP powders were characterized by XRD, ICP, SEM and TEM. The results show that pure α -TCP powders with n_{Ca}/n_P ratio of 1.51 ± 0.02 , particle size of 100~200 nm and smooth surface were obtained. The possible formation mechanism of α -TCP phase obtained at 800 °C was also discussed.

Key words: α -tricalcium phosphates; amorphous calcium phosphates; heat-treatment

0 引 言

应用于生物材料领域的磷酸钙主要有羟基磷灰石(hydroxyapatite,简称 HA)、 α -磷酸三钙(α -tricalcium phosphate, 简称 α -TCP)、 β -磷酸三钙 (β -tricalcium phosphate, 简称 β -TCP)等 3 种晶相^[1]。 α -TCP 因具有良好的综合性能,其生物活性好于 HA^[2]、生物相容性好于 β -TCP^[3]、生物降解速率快于 β -TCP^[1],故引起愈来愈多的重视,成为当前磷酸钙材料的研究热点之一^[1-5]。

α -TCP 是高温相,在 1 120~1 470 °C 范围内稳定存在,在室温无水环境中亚稳定存在,一旦遇水则

易水解生成磷灰石相^[1],即 α -TCP 具有很高的水化反应活性,常用作骨水泥的粉末原料^[6-8]。目前主要采用高温固相反应法制备 α -TCP,以磷酸氢钙和磷酸钙为原料在 1 350~1 400 °C 发生固相反应后急冷获得^[9,10]。

Brunner 等人报道 TCP 超细粉末具有很高的反应活性,可在数分钟内发生固化反应而转化成磷灰石相,获得性能较佳的骨水泥^[7,8]。而高温固相反应法制备的 α -TCP 粉末粒径通常较大,且含有杂相,这不利于 α -TCP 的水化反应,进而影响骨水泥的强度等性能。如何在低温条件下制备单一相的 α -TCP 超细粉末仍是一个急需解决的问题。最近有研究者

收稿日期:2007-12-24。收修改稿日期:2008-02-27。

江苏省生物材料和器件重点实验室开放基金,南京市医学科技发展重点项目(No.ZKX07016)资助。

*通讯联系人。E-mail: ybli@njut.edu.cn; lyanbao@163.com

第一作者:李延报,男,33岁,博士;研究方向:生物材料。

利用无定形磷酸钙 (Amorphous Calcium Phosphate, 简称 ACP) 热处理晶化的方法可以在较低温度(800 $^{\circ}\text{C}$)下获得含有 α -TCP 晶相的晶态磷酸钙^[5,11], 这为制备纯相 α -TCP 粉末提供了一个新的思路。本工作针对这一问题, 采用化学沉淀法制备 ACP 先驱体, 然后在 800 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理 ACP 先驱体获得粒径为 100~200 nm 的单一相 α -TCP 超细粉末, 并对低温下获得亚稳定 α -TCP 相的形成机理作了初步探讨。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

磷酸氢铵、四水合硝酸钙、氨水、 β -环糊精(β -cyclodextrin, 简称 β -CD)、无水乙醇均为分析纯试剂, 上述试剂除氨水和无水乙醇购自南京化学试剂有限公司外, 其他均购自中国医药(集团)上海化学试剂公司; 使用去离子水配制溶液。

JEM-2010 型透射电子显微镜 (加速电压 200 kV, 将分散于乙醇中的磷酸钙粉末滴于涂有碳膜的铜网上制 TEM 样品), VECTORTM 22 型傅立叶转换红外光谱仪(Bruker 公司, KBr 压片法, 扫描次数为 20, 分辨率为 2 cm^{-1} , 扫描范围 400~4 000 cm^{-1}), ARL X'TRA 型 X 射线衍射仪(美国热电公司, 铜靶 $K\alpha$, 波长为 0.154 2 nm, 固体探测器, 步进 0.01 $^{\circ}$, 电压 45 kV, 电流 35 mA, 扫描速度 10 $^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$), JSM-5900 型扫描电子显微镜 (电压为 10 kV), STA449C 型综合热分析仪 (德国耐驰公司, 升温速率 10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$, 通氮气), 诱导耦合等离子发射光谱仪 (OPTIMA 2000 DV, 硝酸溶解制样)。

1.2 磷酸钙的制备

磷酸钙沉积物的详细制备方法参见文献^[12], 简述如下: 分别配制 0.133 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸氢铵溶液和 0.2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸钙溶液, 并在钙源溶液中添加 20 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 β -CD 形成 $\text{Ca}\beta$ -CD 溶液。室温下将磷酸氢铵溶液逐滴滴加到 $\text{Ca}\beta$ -CD 溶液中, 滴加氨水使反应体系的 pH 值保持在 10 左右, 初始 Ca、P 物质的量比($n_{\text{Ca}}/n_{\text{P}}$)为 1.50, 磷酸氢铵溶液滴加完后悬浊液继续反应 30 min, 将磷酸钙沉积物用去离子水和乙醇反复过滤、洗涤 3 次, 室温下干燥 48 h 后获得磷酸钙沉积物先驱体。将磷酸钙沉积物先驱体放入马弗炉内在不同温度(800, 840, 880, 900 $^{\circ}\text{C}$)下热处理 3 h 后随炉冷却, 获得磷酸钙粉末样品, 粉末样品进行 XRD、FTIR、ICP、TEM 和 SEM 测试。

2 结果与讨论

2.1 ACP 先驱体的制备

图 1 给出了磷酸钙沉积物的 XRD 图。由图可以看出磷酸钙沉积物没有晶体衍射峰, 显示为无定形物质, 只在 $2\theta=30^{\circ}$ 处存在 1 个宽化的馒头峰, 该峰位为无定形磷酸钙的特征峰位^[12]。在红外光谱中 (图 2b), 560 cm^{-1} 附近处存在 1 个未发生分裂的 ν_4 , PO_4^{3-} 弯曲振动的特征峰, 根据 Termine 等人的报道, 在该处的振动峰未发生分裂表明磷酸钙沉积物为无定形相^[13], 这与 XRD 结果一致; 1 050 cm^{-1} 附近处为 ν_3 , PO_4^{3-} 的非对称伸缩振动; 1 425 cm^{-1} 附近处为 β -CD 中 C-OH 基团的特征振动, 表明磷酸钙沉积物中含有一定量的 β -CD。若钙源溶液中不添加 β -CD 则磷酸钙沉积物为磷灰石相^[12]。由此可见, 添加 β -CD 可以制备出 ACP 粉末。

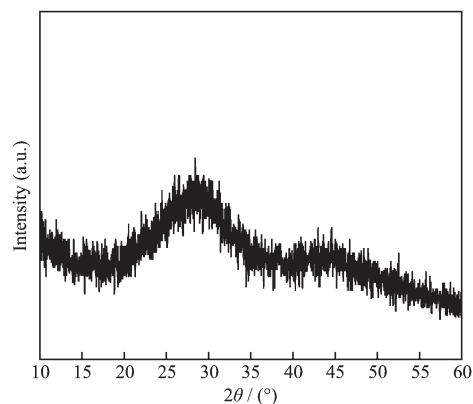


图 1 磷酸钙沉积物的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of calcium phosphate precipitates

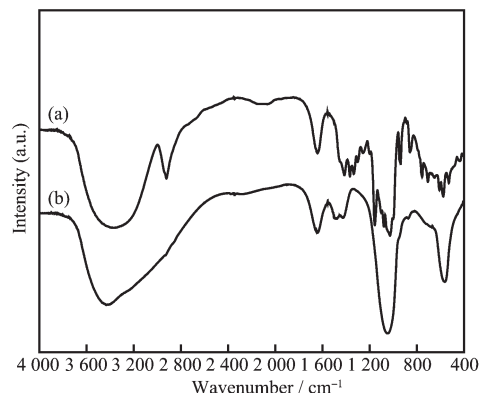


图 2 β -环糊精和磷酸钙沉积物的 FTIR 图谱

Fig.2 FTIR spectra of β -CD (a) and calcium phosphate precipitates (b)

2.2 α -TCP 粉末的制备

为获得晶态磷酸钙, 先对 ACP 先驱体进行了热分析, 结果示于图 3。在 300~500 $^{\circ}\text{C}$ 范围内为 β -CD

的燃烧,在此范围内存在 6% 的失重,表明 ACP 含有 6% 的 β -CD; 在 653 $^{\circ}\text{C}$ 附近有 1 个析晶峰。将 ACP 先驱体分别置于 800、840、880、900 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理 3 h,其 XRD 结果示于图 4。800 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理获得了单一相的 α -TCP 相(图 4a),随着热处理温度的升高 α -TCP 相含量减少,并出现了 β -TCP 相(图 4b、c 和 d),当热处理温度达到 900 $^{\circ}\text{C}$ 时 α -TCP 相完全消失了,转变为纯的 β -TCP 相。由此可见通过控制适当热处理制度可以获得纯的 α -TCP 相。本实验在 800 $^{\circ}\text{C}$ 下获得纯的 α -TCP 相,可能的原因是由于 ACP 的近程结构与文献报道的 ACP 存在某种差异^[4]。一般来说,ACP 的析晶温度在 600 $^{\circ}\text{C}$ 左右,而图 3 所示的析晶温度高于这个温度,达到 653 $^{\circ}\text{C}$,这可能是由于 β -CD 存在于 ACP 粉末中造成的。

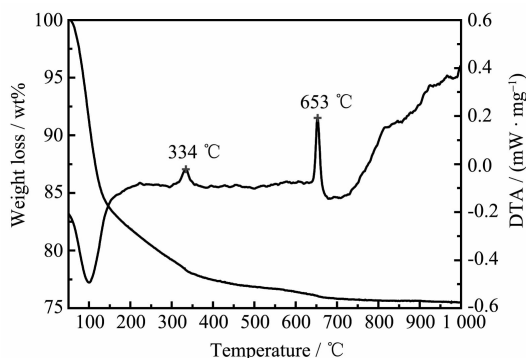
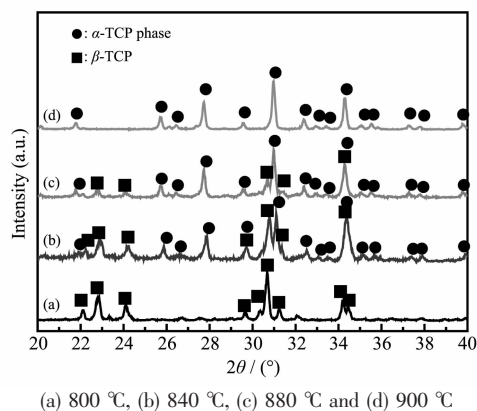


图 3 ACP 先驱体的 DTA/TGA 曲线

Fig.3 DTA/TGA curves of ACP precursor



(a) 800 $^{\circ}\text{C}$, (b) 840 $^{\circ}\text{C}$, (c) 880 $^{\circ}\text{C}$ and (d) 900 $^{\circ}\text{C}$

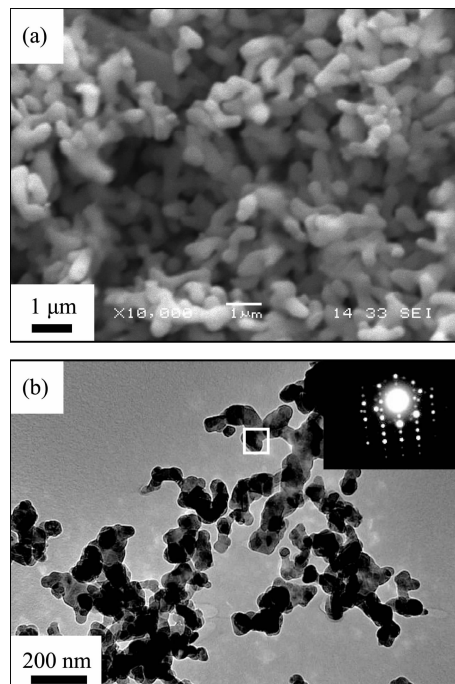
图 4 ACP 在不同温度下热处理 3 h 后的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of ACP precursor after heating at different temperatures for 3 h

2.3 α -TCP 粉末的表征

我们对获得的 α -TCP 粉末进行了组成分析和形貌观察。ICP 分析表明 α -TCP 粉末的 $n_{\text{Ca}}/n_{\text{P}}$ 比为 1.51 ± 0.02 。观察图 5 所示 α -TCP 粉末的 SEM 和 TEM 照片可知, α -TCP 粉末是表面光滑的尺寸为

100~200 nm 的不规则颗粒。选区电子衍射(图 5b 中的插图)进一步验证磷酸钙颗粒为 α -TCP 相。



Inset in TEM image is SAED of α -TCP powders

图 5 典型的 α -TCP 粉末的 SEM 和 TEM 照片

Fig.5 SEM (a) and TEM (b) images of typical α -TCP powders

2.4 α -TCP 形成机理的探讨

采用 $n_{\text{Ca}}/n_{\text{P}}$ 比为 1.50 的 ACP 作为先驱体制备晶态磷酸钙时存在如下几种情况:(1) 首先出现 α -TCP 相,随着温度的升高而向 β -TCP 相转变^[11];(2) 首先出现 β -TCP 相,随着热处理温度升高出现少量的 α -TCP 相,最后在 900 $^{\circ}\text{C}$ 下 α -TCP 相完全消失,只剩下 β -TCP 相^[14];(3) 首先出现大量的 α -TCP 相和极少量的 β -TCP 相,随热处理温度升高 β -TCP 相增加,最后在 900 $^{\circ}\text{C}$ 下 α -TCP 相完全消失、只有 β -TCP 相^[5]。上述 3 种情况中,在 <900 $^{\circ}\text{C}$ 下出现了 α -TCP 相。这应该是由 ACP 的结构差异而造成的。在反应溶液中沉积 ACP 时, Ca^{2+} 、 PO_4^{3-} 的排列关系以及结构团簇($\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$ 或是 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)的组合关系的不同会导致具有不同近程结构的 ACP。因而,通过控制 ACP 的近程结构就可以获得含有不同磷酸钙晶相的磷酸钙材料^[4]。

Bow 等人通过电子能量损失谱 (electron energy loss spectroscopy, EELS) 结果分析认为 ACP 具有两种近程结构:一种近似于 HA 相的结构(称之为 ACP1 相),热处理后转变为 α -TCP 相;另一种类似

于 β -TCP相的结构(称之为ACP2相),热处理后转变为 β -TCP相^[4,15]。在低温下出现 α -TCP高温相是由于 α -TCP的晶体结构比 β -TCP相松散^[11],早期形成的ACP1相的结构更接近于 α -TCP相,随着陈化时间延长,ACP1相向近程结构接近于 β -TCP相的ACP2相转变。所以, α -TCP亚稳相的出现是由溶液反应的反应条件(如反应时间、添加有机物等)决定的^[11,16]。在本工作中,采用添加 β -CD可以有效地阻碍ACP向晶态相转变的进程,也就是阻碍了ACP1向ACP2相的转变。因此,在800℃下热处理时,具有ACP1结构的ACP首先晶化形成在高温下才能获得的纯相 α -TCP粉末。需要指出的是,这个转变过程仍需进一步深入研究。

综上所述,采用无定形磷酸钙作为先驱体,在800℃下热处理3h可以获得高温才能获得的纯相 α -TCP粉末,该 α -TCP粉末的 n_{Ca}/n_P 比为 1.51 ± 0.02 ,形貌为表面光滑的尺寸为100~200nm的不规则颗粒。区别于传统的高温烧结(高于1200℃)和急冷的方法,本文采用随炉冷却方法,操作简单方便、危险性小。

参考文献:

- [1] Dorozhkin S V, Epple M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**,**41**: 3130~3146
- [2] Hirakata L M, Kon M, Asaoka K. *Bio-Med. Mater. Eng.*, **2003**,**13**:247~259
- [3] Oonishi H, Hench L L, Wilson J, et al. *J. Biomed. Mater. Res.*, **1999**,**44**:31~43
- [4] Li Y B, Weng W J, Tam K C. *Acta Biomater.*, **2007**,**3**:251~254
- [5] Somrani S, Rey C, Jemal M. *J. Mater. Chem.*, **2003**,**13**:888~892
- [6] Bohner M. *J. Mater. Chem.*, **2007**,**17**:3980~3986
- [7] Brunner T J, Bohner M, Dora C, et al. *J. Biomed. Mater. Res. Part B*, **2007**,**83B**:400~407
- [8] Brunner T J, Grass R N, Bohner M, et al. *J. Mater. Chem.*, **2007**,**17**:4072~4078
- [9] Yashima M, Kawaike Y, Tanaka M. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2007**, **90**:272~274
- [10] Camire C L, Gbureck U, Hirsiger W, et al. *Biomaterials*, **2005**,**26**:2787~2794
- [11] Kanazawa T, Umegaki T, Uchiyama N. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **1982**,**32**:399~406
- [12] Li Y B, Wiliana T, Tam K C. *Mater. Res. Bull.*, **2007**,**42**: 820~827
- [13] Termine J D, Posner A S. *Science*, **1966**,**153**:1523~1525
- [14] Layrolle P, Lebugle A. *Chem. Mater.*, **1994**,**6**:1996~2004
- [15] Bow J S, Liou S C, Chen S Y. *Biomaterials*, **2004**,**25**:3155~3161
- [16] LI Yan-Bao(李延报), LI Dong-Xu(李东旭), WENG Wen-Jian(翁文剑). *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2007**, **22**:783~790