

离子热合成形貌可控的羟基磷灰石超细粉体

殷 馨¹ 刘慧慧¹ 孔爱国² 王海文^{*,1}

(¹ 华东理工大学化学与分子工程学院, 上海 200237)

(² 华东师范大学化学系, 上海 200241)

摘要: 室温离子液体作为溶剂, 以离子热合成法合成了羟基磷灰石超细粉体。当改变不同的离子液体作为溶剂时, 可以相应调整羟基磷灰石的形貌。对羟基磷灰石分别采用 X-射线粉末衍射(XRD), 扫描电子显微镜(SEM), 傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)等进行表征。实验结果表明: 所得到的羟基磷灰石为部分 CO_3^{2-} 取代的羟基磷灰石, 在选用 EmimBF_4 为溶剂时所合成样品颗粒的尺寸、形貌更加规则、均一。与水作为溶剂相比, 以离子液体 BmimBr 作为溶剂所合成的羟基磷灰石材料对有机染料碱性品红的饱和吸附量为 $43.78 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 具有较好的吸附性能。

关键词: 离子热; 羟基磷灰石; 离子液体; 吸附

中图分类号: R318.08

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)06-1287-06

DOI: 10.11862/CJIC.2014.156

Ionothermal Synthesis of Ultra-Fine Hydroxyapatite with Tunable Morphology

YIN Xin¹ LIU Hui-Hui¹ KONG Ai-Guo² WANG Hai-Wen^{*,1}

(¹ School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

(² East China Normal University Department of Chemistry, Shanghai 200241, China)

Abstract: The ultra-fine hydroxyapatite was ionothermally synthesized using room temperature ionic liquid as the solvent. The morphology of the hydroxyapatite can be adjusted by changing the different ionic liquid as solvent. The physicochemical properties of the products were characterized by using XRD, SEM, and FTIR. The experimental results show that: some part of the hydroxyapatite was substituted by CO_3^{2-} . The particle size, morphology of the sample was more uniform when using EmimBF_4 as solvent. Compared with water as the solvent, the adsorption capacity of hydroxyapatite synthesized in BmimBr of organic dyes rosaniline is $43.78 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. The results show that the hydroxyapatite synthesized in BmimBr has good adsorption performance.

Key words: ionothermal; hydroxyapatite; ionic liquids; absorption

0 引 言

羟基磷灰石(Hydroxyapatite, 简称 HAP 或 HA), 分子式为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 是人体和动物骨骼的主要无机成分^[1], 其在骨质中含量约为 60%, 是一种长度为 200~400 nm, 厚度 15~30 nm 的针状结晶, 周围规则地排列着骨胶原纤维。医学领域长期以来广泛使

用的是金属有机高分子等生物医学材料, 其生物兼容性和人体适应性并不令人满意。因此, 近二十年来, 研究接近或类似于自然骨成分的无机生物医学材料极其活跃, 其中特别值得重视的是对羟基磷灰石材料的研究。因为羟基磷灰石是一种典型的生物材料, 具有优良的生物相容性和生物活性, 是理想的骨组织替代材料^[2]。所以近来纳米羟基磷灰石的制

收稿日期: 2013-09-18。收修改稿日期: 2013-12-23。

上海市科委重点基金项目(No.11JC1403400)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wanghaiwen@ecust.edu.cn

备方法及医学应用的研究已越来越受到科研工作者的广泛关注。

室温离子液体给化学研究开辟了一个全新的领域,它不仅在电化学^[3]、有机合成^[4-6]、催化^[7-9]、分离^[10-13]等方面具有独特的作用,而且伴随着绿色化学概念的提出,室温离子液体有望为面临全球环境安全问题的现代工业带来突破性的发展。2004 年,Cooper 等首次在咪唑类离子液体中合成了一系列微孔磷酸铝分子筛,并提出了离子热合成法这个概念^[14]。由于离子液体几乎没有蒸汽压,与传统的水热和溶剂热合成方法相比,这种新的方法可以减少大量挥发性有机溶剂,将纳米材料的合成带到了一个完全崭新的领域,因而受到人们的高度重视。最近几年离子热合成法在纳米材料制备方面展现出广阔的应用前景。Hideaki 等^[15]在咪唑类离子液体中合成出了纳米级的金微粒。Ki-Sub 等^[16]用巯基取代的新型离子液体为稳定剂,制备了纳米级的金和铂微粒。

本文中我们利用离子液体蒸汽压低且可重复利用的优点,提出了一种新的无需高温焙烧制备羟基磷灰石超细粉体的方法,其中,离子液体既起到溶剂的作用又起到修饰剂的作用,通过调整离子液体的阳离子和阴离子,可以调整所合成的羟基磷灰石的形貌。本文中使用的离子液体为烷基咪唑类的离子液体,具体为 BmimBr, BmimBF₄, EmimBr, EmimBF₄。与普通沉淀法所得到的羟基磷灰石相比,本文制备合成的羟基磷灰石对有机染料碱性品红具有较好的吸附性能。

1 实验部分

在制备合成羟基磷灰石超细粉体时所用到的化学药品均为分析纯,并由中国医药集团上海化学试剂公司提供。

1.1 室温离子液体的制备

本实验所用 4 种室温离子液体溴化 1-甲基-3-丁基咪唑 (BmimBr), 1-甲基-3-丁基咪唑四氟硼酸盐 (BmimBF₄) 及 1-甲基-3-乙基咪唑 (EmimBr), 1-甲基-3-乙基咪唑四氟硼酸盐 (EmimBF₄) 的制备方法如下^[17-18]:

(1) BmimBr

在一配有滴液漏斗、回流冷凝器、氮气通入管、磁力搅拌器的 250 mL 四口圆底烧瓶中,加入 20 mL (约 0.25 mol) 1-甲基咪唑和 80 mL 甲苯溶液,在 N₂ 保护下,通过滴液漏斗向其中滴入(约 20 min) 30 mL (约 0.28 mol) 的溴代正丁烷,混合物在搅拌下加热回

流(约 70 ℃),维持此温度回流 48 h。然后将反应混合物冷却。分出上层的甲苯层,剩余液体用 50 mL 的乙酸乙酯洗涤 2 次,在洗涤过程中就有大量的白色晶体析出,倾出反应容器中的液体,将固体转移到真空干燥箱中抽真空,将其中的溶剂全部抽去后白色固体用 20 mL 乙腈和 40 mL 乙酸乙酯重结晶,得纯白色固体,即为 BmimBr。

(2) BmimBF₄

在一配有干燥管、N₂ 通入管、磁力搅拌器的 250 mL 圆底烧瓶中加入 50 mL 丙酮,在 N₂ 保护下,加入 19.1 g (0.1 mol) 溴化 1-甲基-3-丁基咪唑和 10.48 g (0.1 mol) NaBF₄ 固体,常温电磁搅拌 24 h,然后将反应混合物过滤,滤液旋转蒸发除去丙酮,然后放于真空干燥箱中干燥 24 h。得约 12 mL 无色液体即 BmimBF₄。

(3) EmimBr

在一配有滴液漏斗、回流冷凝器、N₂ 通入管、磁力搅拌器的 250 mL 四口圆底烧瓶中,加入 20 mL (约 0.25 mol) 1-甲基咪唑和 80 mL 甲苯溶液,在 N₂ 保护下,通过滴液漏斗向其中滴入(约 30 min) 56 mL (约 0.75 mol) 的溴乙烷,在剧烈搅拌下,回流 48 h。然后冷却至室温,可以看到液体分层,分出上层的甲苯,用 50 mL 的甲苯和 50 mL 的乙酸乙酯依次对下层淡黄色液体进行洗涤,洗涤 3 次,将得到的淡黄色液体密封,放入冰箱中冷却过夜,即可得到黄白色结晶。将此晶体溶于 20 mL 沸腾的乙腈中,加入乙酸乙酯 30 mL 进行重结晶,此重结晶过程进行 2 次以上,直到晶体为纯白色为止。将此晶体置于真空干燥箱中抽真空 3 h,除去其中的挥发性成分,得到白色固体,即为 EmimBr。

(4) EmimBF₄

在一配有干燥管、N₂ 通入管、磁力搅拌器的 250 mL 圆底烧瓶中加入 50 mL 丙酮,在 N₂ 保护下,将 19.1 g (0.1 mol) 溴化 1-甲基-3-乙基咪唑和 10.48 g (0.1 mol) NaBF₄ 固体加入,常温电磁搅拌 24 h,然后将反应混合物过滤,滤液旋转蒸发除去丙酮,然后放于真空干燥箱中干燥 24 h。得 12 mL 无色液体即 EmimBF₄。

1.2 羟基磷灰石超细粉体的制备

首先将 0.200 g (2.699 mmol) 氢氧化钙和 0.186 g (1.613 mmol) 磷酸,溶于 2 g 离子液体并置于反应釜中,室温搅拌使之充分混匀后,将反应釜置于 120 ℃ 的烘箱中反应 72 h。反应完毕室温冷却后过滤所得

到的白色固体沉淀,经洗涤,烘干,即可得到羟基磷灰石超细粉体。合成方法中离子液体指 BmimBr, BmimBF₄, EmimBr, EmimBF₄。

1.3 羟基磷灰石对低浓度碱性品红水溶液的吸附实验

实验在中性条件(pH=7)下进行。将有机染料碱性品红溶于水,配成 200 mg·L⁻¹ 的溶液。分别取 10 mg BmimBr 为溶剂所合成的羟基磷灰石和水为溶剂所合成的羟基磷灰石置于 10 ml 200 mg·L⁻¹ 的碱性品红溶液中,以相同的搅拌速率进行搅拌。搅拌一定时间后,将固体粉末离心分离,取上层清液以 721 型分光光度计在 544 nm 处测定碱性品红的吸光度值,计算吸附量。

1.4 测试表征

采用 Rigaku 公司 D/MAX 2200PC X-射线粉末衍射进行样品的物相分析,使用 Cu K α 为射线源($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),石墨单色器。高角度物相分析的管电压和电流为 40 kV 和 40 mA,扫描速率为 6°·min⁻¹。采用日本 JEOL 公司生产的 JSM 6460 电子扫描电镜测试样品的形貌。采用美国 NICOLET 公司生产的 NEXUS 670 傅立叶变换红外光谱仪进行测试。利用固体 KBr 压片法制样。分辨率:4 cm⁻¹;扫描次数:32 次;测试范围 4 000~400 cm⁻¹。

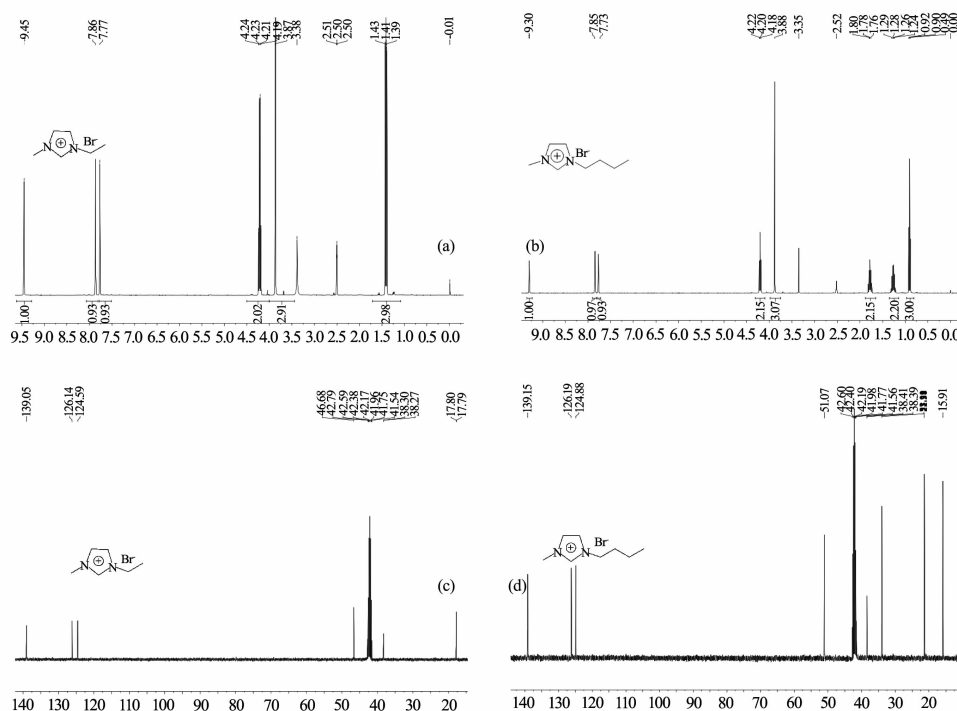
2 结果与讨论

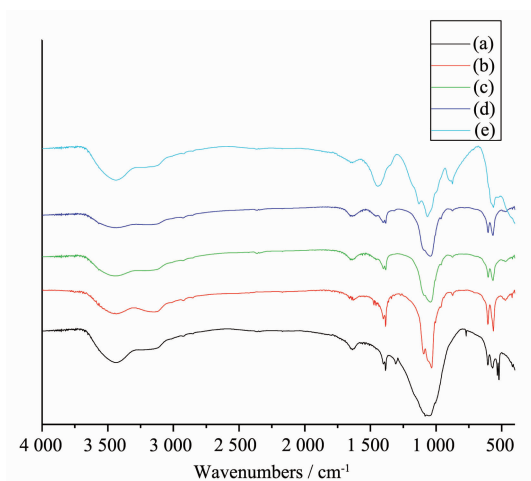
2.1 离子液体的核磁共振光谱

用 DMSO 作为溶剂对合成的离子液体进行了核磁共振分析,离子液体的结构得到了进一步证实^[19]。主要数据见图 1。

2.2 羟基磷灰石的傅立叶红外光谱

图 2 是以不同的离子液体为溶剂所制备的羟基磷灰石的红外谱图。可以看出,图 2 中 4 个样品的红外谱图基本一致,与已报道的羟基磷灰石的红外谱图基本相符。这具体表现在以下几个吸收峰上。首先,960~1 100 cm⁻¹ 为 P-O 的伸缩振动吸收峰,540~620 cm⁻¹ 为 O-P-O 的弯曲振动吸收峰。在 1 450, 1 400 和 870 cm⁻¹ 处分别为 CO₃²⁻ 的伸缩振动和弯曲振动吸收峰。这说明有少量的 CO₃²⁻ 取代了 PO₄³⁻。可能是由于所使用的原料氢氧化钙长期暴露在空气中,部分变质为碳酸钙,从而引入了少量的 CO₃²⁻。630 cm⁻¹ 处为羟基的弯曲振动吸收峰,3 570 cm⁻¹ 处为羟基的伸缩振动。另外,在 1 650 和 3 500 cm⁻¹ 处是表面吸附水分子的羟基振动峰。处于 3 150 cm⁻¹ 处的吸收峰可归属为表面水分子与 HAP 中的羟基相互作用产生分子间氢键后而引起的羟基振动峰。另外,在 2 900 cm⁻¹ 附近出现弱的 C-H 弯曲振动峰,





(a) EmimBF₄; (b) EmimBr; (c) BmimBF₄; (d) BmimBr; (e) H₂O

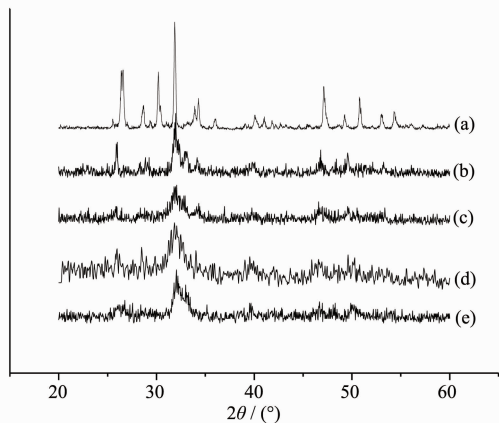
图 2 以不同的离子液体为溶剂制备得到的羟基磷灰石的红外谱图

Fig.2 FTIR spectra of the as-synthesized hydroxyapatite with different ionic liquids as solvent

也就意味着由于洗涤不够充分,合成的羟基磷灰石内部或者表面有残留的少量离子液体。

2.3 羟基磷灰石的 X-射线粉末衍射图

图 3 为离子液体中制备的羟基磷灰石的 X-射线粉末衍射图。从所得到的衍射图谱中可以看出,其与已报道的羟基磷灰石的衍射峰位置基本一致。与水热法制备的羟基磷灰石不同,离子热合成的羟基磷灰石 XRD 衍射峰明显不够尖锐,这是由于颗粒较小以及羟基磷灰石晶格中有少量的 CO₃²⁻取代 PO₄³⁻,从而导致结晶度降低,但也说明了我们所合成



(a) H₂O; (b) BmimBr; (c) BmimBF₄; (d) EmimBr; (e) EmimBF₄

图 3 以不同的离子液体为溶剂制备得到的羟基磷灰石的 X-射线粉末衍射图

Fig.3 XRD patterns of the as-synthesized hydroxyapatite with different ionic liquids as solvent

的羟基磷灰石的活性是比较高的。因为,在人体骨组织中,羟基磷灰石晶体是属于弱晶范畴的^[20],本文中合成的羟基磷灰石在结晶度上与人体骨中的羟基磷灰石晶体相类似,这有力的拓宽了其作为生物仿生材料的应用范畴。除此之外,我们可以发现图 3 给出的四个样品的粉末衍射图基本一致,这说明离子液体在羟基磷灰石合成过程中对其晶体结构的形成基本没有影响。

2.4 羟基磷灰石的扫描电子显微镜

图 4 为分别以水和 4 种不同的离子液体为溶剂,所合成的羟基磷灰石的扫描电子显微镜照片。从图中可以看出,制备过程中所使用的介质不同,所得到的羟基磷灰石的形貌不同。以水为溶剂所制备的样品(图 4a),其颗粒的均一性不好,团聚现象较为明显,颗粒尺寸从纳米级到 2~30 μm 不等,而以室温离子液体为溶剂所制备得到的样品(图 4b, c, d, e),其颗粒尺寸及颗粒的形貌均较为规则。这充分说明,离子液体在羟基磷灰石的合成过程中起到了修饰的作用,可以调变其颗粒的尺寸,形貌等。图 4b 是以离子液体 BmimBr 为溶剂所合成的羟基磷灰石的 SEM 照片,从照片中可以观察到珊瑚状的纳米结构。当把离子液体换成 BmimBF₄ 时(图 4c),出现很多微米球,这些微米球的尺寸基本相同,并且在这些微米球的周围,缠绕着许多的纳米纤维。比较图 4b 和图 4c,便可以发现所使用的离子液体的阳离子(Bmim⁺)不变,阴离子由 Br⁻变为 BF₄⁻时,所合成样品颗粒的尺寸,形貌更加规则,均一。当溶剂使用 EmimBr 时(图 4d),从图中可以看到一些球状的聚集,尺寸约为 0.5~4 μm。从图 4e 中可以观察到一些小的球状的颗粒上长出一些宽约 150 nm,长约 1 μm 的纳米棒。比较图 4c 和图 4e,可以发现,当所使用的离子液体的阴离子(BF₄⁻)不变,阳离子由 Bmim⁺变为 Emim⁺时,所制备的颗粒的尺寸及形貌更加规则。通过 5 个样品的 SEM 照片可以得出结论,在所使用的离子液体中,EmimBF₄ 更有利于合成尺寸较小,形貌规则的羟基磷灰石粒子。由于离子液体的阴阳离子的极化率不同,将会影响它自身聚合的趋势,从而起到表面活性剂的作用^[21]。我们都知道,通过调变离子液体的阴阳离子的结构,可以调变它的极化率,粘度等溶剂性质。而在材料合成过程中,包括溶剂性质在内的这些物理化学性质起到非常重要的作用。因此,我们通过改变阴离子和阳离子碳链的长度来改变离子液体的极化率,从而实现了羟基磷灰石超细粉体形貌的

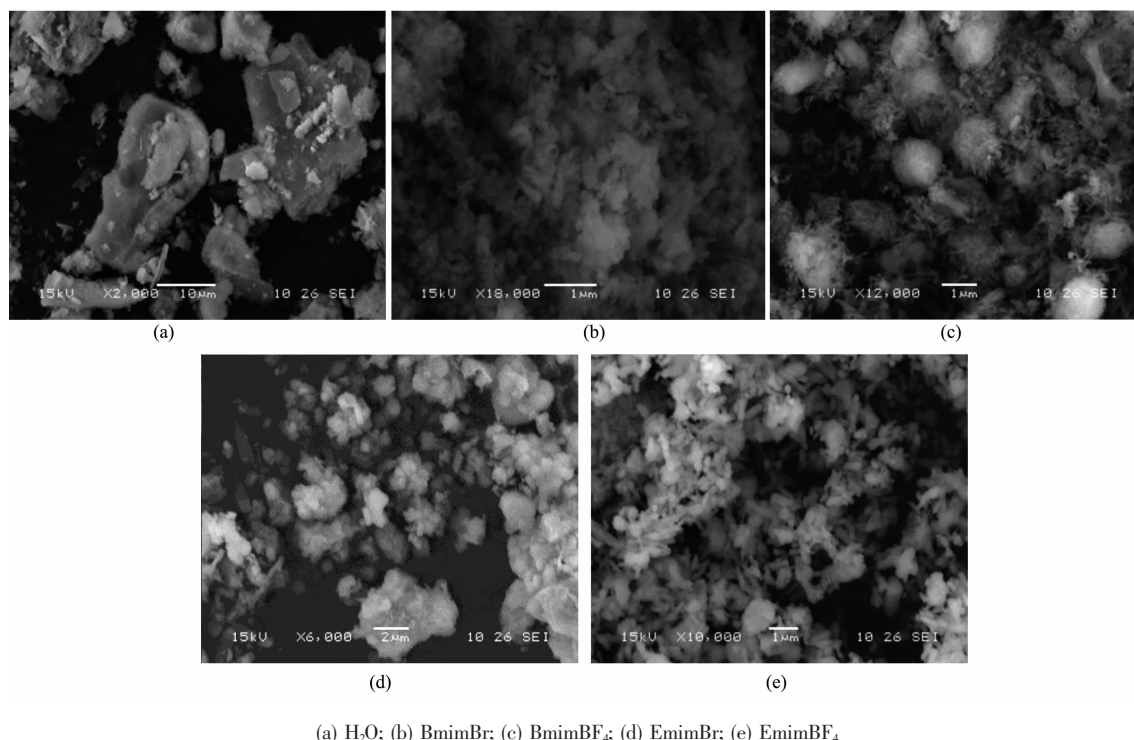


图4 不同溶剂制备得到的羟基磷灰石的扫描电子显微镜照片

Fig.4 SEM micrographs of the as-synthesized hydroxyapatite with different ionic liquids as solvent

调变。另外,本文所采用的离子液体亲水性较强而容易导致吸水,因此在离子热合成过程中离子液体的吸水量多少对形貌的影响也值得我们做进一步深入的研究。

3 羟基磷灰石超细粉体在染料吸附中的应用

由于羟基磷灰石对生物大分子具有良好的吸附性,这些年来,人们对其吸附性能也做了大量的研究。人们已经研究了羟基磷灰石对短链有机物、高分子聚合物^[22]、唾液蛋白^[23]、接触霉素^[24]、溶解霉素^[25]、蛋白质^[26-27]的吸附。另外,羟基磷灰石(HAP)由于其特殊的晶体化学特征,使得它对多种金属阳离子具有广泛的容纳性和吸附固定作用,从而成为一种新型的环境功能矿物材料。例如,羟基磷灰石对水溶液中的 F^- 和 Pb^{2+} 有很好的交换性能和去除作用,因而成为专用无机吸附材料。本文中,我们分别以在 H_2O 和BmimBr中合成的羟基磷灰石为例,考察了其在水体系中对有机染料碱性品红的吸附性能。

以 H_2O 和BmimBr为溶剂所合成的羟基磷灰石材料在水溶液中对碱性品红的吸附量随时间的变化曲线在图5中给出,在初始浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的碱

性品红溶液中(10 mL)分别加入10 mg的羟基磷灰石材料。可以看出,在吸附300 min,吸附达到平衡时,它们在此条件下的饱和吸附量分别为 43.78 和 $30.15\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在达平衡后,以离子液体为溶剂所合成的羟基磷灰石材料对碱性品红的吸附量更大。但由于离子热合成的羟基磷灰石表面或内部有残留的

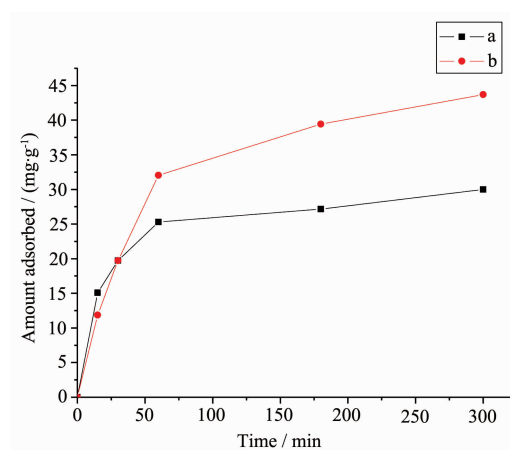


图5 以 H_2O (a)和BmimBr(b)为溶剂所合成的羟基磷灰石材料对碱性品红的吸附动力学曲线对照图

Fig.5 Adsorption kinetics of organic dyes rosaniline on as-synthesized hydroxyapatite with (a) H_2O and (b) BmimBr as solvent

少量离子液体,对碱性品红的吸附产生了负面影响,导致吸附效果并没有明显增大。总之,吸附实验显示了以离子液体为溶剂所合成的羟基磷灰石材料较为优良的吸附性能。这与离子液体在合成过程的修饰作用有关,使得离子液体中所合成的羟基磷灰石材料的颗粒规则,尺寸较小,比表面积较大,从而使其能更加有效的吸附碱性品红染料分子。

4 结 论

我们以室温离子液体作为溶剂,以氢氧化钙为钙源,磷酸为磷源,提出了一种新的无需高温焙烧制备羟基磷灰石超细粉体的方法。所得到的羟基磷灰石为部分 CO_3^{2-} 取代的羟基磷灰石(原料中氢氧化钙部分变质为碳酸钙,引入了少量的 CO_3^{2-}),其组成接近人体骨组织中的羟基磷灰石组成。离子液体在合成过程中起到了修饰剂,分散剂的作用。我们通过调变离子液体的阴阳离子,实现了对羟基磷灰石超细粉体形貌的调变,为进一步实现对其形貌的调控奠定了基础。另外,此合成方法利用离子液体蒸汽压低,不易挥发,可重复利用等优点降低了合成成本。以离子液体 BmimBr 作为溶剂所合成的羟基磷灰石材料对有机染料碱性品红具有较好的吸附性能。

参考文献:

- [1] Hideki A. *Medical Application of Hydroxyapatite*. Tokyo: Ishiyaku Euroamerica Inc, **1994**:90
- [2] Kano S, Yamazaki A, Otsuka R, et al. *Bio-Med. Mater. Eng.*, **1994**,**4**(4):238-290
- [3] Brennecke J G, Maginn E J. *J. AICHE*, **2001**,**47**(11):2384-2389
- [4] Seddon K R. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **1997**,**68**(4):351-356
- [5] Wasserscheid P, Keim W. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**,**39**(21):3772-3789
- [6] Fujii S, Akiba U, Fujihira M. *Chem. Commun.*, **2001**,**17**:1688-1689
- [7] Shelton R. *Chem. Commun.*, **2001**,**23**:2399-2407
- [8] Wheeler C, West K N, Liotta C L, et al. *Chem. Commun.*, **2001**,**10**:887-888
- [9] Olivier-Bourbigou H, Magna L. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, **182**-**183**:419-437
- [10] Huddleston J G, Willauer H D, Swatoski R P, et al. *Chem. Commun.*, **1998**,**16**:1765-1766
- [11] Fadeev A G, Meagher M M. *Chem. Commun.*, **2001**,**3**:295-296
- [12] Lo W H, Yang H Y, Wei G T. *Green Chem.*, **2003**,**5**:639-642
- [13] Zhang S G, Zhang Q L, Zhang Z C. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**,**43**(2):614-622
- [14] Cooper E R, Andrews C D, Wheatley P S, et al. *Nature*, **2004**,**430**(7003):1012-1016
- [15] Hideaki I, Kensuke N, Yoshiki C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**(10):3026-3027
- [16] Kim K S, DembereInyamba D, Lee H. *Langmuir*, **2004**,**20**(3):556-560
- [17] Suarez P A Z, Dullius J E L, Einloft S, et al. *Polyhedron*, **1996**,**15**(7):1217-1219
- [18] Holbrey J D, Seddon K R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**,**13**:2133-2140
- [19] (a) ZHANG Wen-Xiu(张文秀), CHEN Yong-Jie(陈永杰), LI Xing(李行), HUANG Zhi(黄志). *Journal of Shengyang University of Chemical Technology*(沈阳化工大学学报), **2012**,**26**(1): 9-12
(b) Huang P, Zhai M L, Peng J, et al. *Carbohydr. Polym.*, **2008**,**71**:690-693
- [20] Suchanek W L, Shuk P, Byrappa K, et al. *Biomaterials*, **2002**, **23**(3):699-710
- [21] Antonietti M, Kuang D, Smarsly B, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**,**43**(38):4988-4992
- [22] Tsortos A, Nancollas G H. *J. Colloid Interface Sci.*, **1999**, **209**(1):109-115
- [23] Kawasaki K, Kambara M, Matsumura H, et al. *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, **2003**,**32**(4):321-334
- [24] Barroug A, Lemoux E, Lemaitre J, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **1998**,**208**(1):147-152
- [25] Aizawa T, Ogasawara N, Kamakura A, et al. *FEBS Lett.*, **1998**,**422**(2):175-178
- [26] Luo Q, Andrade J D. *J. Colloid Interface Sci.*, **1998**,**200**(1):104-113
- [27] Wassell D T H, Hall R C, Embery G, et al. *Biomaterials*, **1995**,**16**(9):697-702