

# 前驱体转化法制备复相磷酸钙

黄雅钦 孙陆军 王琴琴

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘要:** 对化学沉淀法制备复相磷酸钙过程中无定型磷酸钙(TCP)前驱体(钙磷物质的量比为 1.500)和羟基磷灰石(HA)前驱体(钙磷物质的量比为 1.667)的相互转化进行了系统研究。结果发现,体系 pH=11.0 时,TCP 前驱体可以继续同一定量的  $\text{Ca}^{2+}$  反应,在 24 h 内完全转化为 HA 前驱体;相反,HA 前驱体与  $\text{PO}_4^{3-}$  反应向 TCP 前驱体转化很慢。应用前驱体转化法制备了钙磷物质的量比分别为 1.600 和 1.636 的复相磷酸钙,发现 900 °C 灼烧 2 h 后得到  $\alpha$ -TCP/HA 复合物,与相同条件下传统化学沉淀法制得的产物  $\alpha$ -TCP/ $\beta$ -TCP/HA 有一定差别。

**关键词:** 复相磷酸钙;  $\alpha$ -磷酸钙; 羟基磷灰石; 化学沉淀法; 前驱体转化法

**中图分类号:** O611.4

## 引言

磷酸钙基陶瓷的生物活性已经被证明<sup>[1-2]</sup>,并得到了广泛的应用<sup>[3]</sup>。其中倍受科研工作者关注的是羟基磷灰石[ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , HA]、 $\beta$ -磷酸钙[ $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\beta$ -TCP]和  $\alpha$ -磷酸钙[ $\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\alpha$ -TCP]。羟基磷灰石同自然骨中的无机成分相似,具有优良的生物学性能。但是羟基磷灰石在体内降解缓慢,因而很多人将羟基磷灰石同磷酸钙复合使用,以改善体内降解性能。 $\alpha$ -TCP 和  $\beta$ -TCP 都具有良好的体内降解特性<sup>[4]</sup>,所以羟基磷灰石及其复合物业已成为研究热点。关于这类复合物如  $\alpha$ -TCP/ $\beta$ -TCP、 $\alpha$ -TCP/HA<sup>[4]</sup>和  $\beta$ -TCP/HA<sup>[5]</sup>的制备工艺研究已有报导,近年来并取得了很大的进展。

磷酸钙类化合物的合成方法很多,包括水热法<sup>[6]</sup>、固态烧结法<sup>[7]</sup>、溶胶凝胶法<sup>[8]</sup>和化学沉淀法<sup>[4-5]</sup>等。其中化学沉淀法研究报道较多,主要的原因是其简单的制备过程和低廉的成本。但在大量研究报告中,多关注投料比、体系的 pH 值和灼烧过程等对产物的影响情况,而未见对反应过程中间产物(沉淀)的性质和变化规律的研究。针对于此,本文以体系中一定钙磷比的无定型磷酸钙可以继续与  $\text{Ca}^{2+}$  或  $\text{PO}_4^{3-}$  反应为基础,研究了在运用化学沉淀法制备复相磷酸钙过程中,TCP 前驱体与 HA 前驱

体的相互转化关系,以期能为磷钙盐理论的研究做出贡献,并为可控制备复相磷酸钙提供依据。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料与仪器

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , 分析纯,北京化学试剂公司;氨水,分析纯,北京北化精细化学品有限责任公司。

PHS-3C 型酸度计,上海理达仪器厂;KSW-4-16 型箱式电阻炉,天津市中环实验电炉有限公司。D/Max 2500VB2 + /PC 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD),日本理学公司生产。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 TCP 前驱体向 HA 前驱体转化

将  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  溶液置于反应器中,在快速搅拌的条件下,加入一定量的  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  溶液,使体系中钙磷物质的量比为 1.500。用氨水维持体系 pH 值为 11.0,搅拌 24 h,陈化 24 h,得到混合液。取上层清液进行定性分析,过滤干燥得到 TCP 前驱体样品 a。通过相同的方法制备了钙磷物质的量比分别为 1.600 和 1.636 的样品 e' 和样品 f'。

将上述方法制备的钙磷物质的量比为 1.500 的混合液,分别滴加一定量的  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  溶液,使体系钙磷物质的量比分别变为 1.600、1.636 和 1.667,搅拌均匀,再陈化 24 h,并对上层清液进行定性分析,过滤干燥,得样品为 e、f 和 b。

#### 1.2.2 HA 前驱体向 TCP 前驱体转化

将  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  溶液置于反应器中,在快速搅拌

收稿日期: 2008-03-10

第一作者: 女,1964 年生,副教授,博士

E-mail: huangyq@mail.buct.edu.cn

的条件下,向反应器中加入一定量的 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液,使体系中钙磷物质的量比为 1.667。维持体系 pH 值为 11.0,搅拌 24 h,陈化 24 h,得到混合液。对上层清液进行定性分析,然后过滤干燥得到 HA 前驱体样品 c。

将上述方法制备的钙磷物质的量比为 1.667 的混合液,加入一定量的 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液,使体系钙磷物质的量比达到 1.500,搅拌均匀后,继续陈化 24 h,对上清液进行定性分析,过滤干燥,得样品 d。

### 1.3 上层清液的定性分析方法

取上层清液两份,分别加入数滴  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  或  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  溶液,观察产生沉淀情况。如果体系中产生沉淀说明含有  $\text{PO}_4^{3-}$  或  $\text{Ca}^{2+}$  离子剩余,否则发生了完全反应。

### 1.4 产物的 XRD 分析

将样品在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧 2 h,得到结晶产物。使用 X 射线衍射仪对其晶体结构进行分析,所得谱图与标准 PDF 卡片对照。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TCP 前驱体与 HA 前驱体的相互转化

样品 a 和 b 的定性分析实验结果中均未发现沉淀生成,表明上清液中无  $\text{PO}_4^{3-}$  或  $\text{Ca}^{2+}$  剩余,即样品 a 和样品 b 的钙磷物质的量比与初始的钙磷比一致,分别为 1.500 和 1.667。由此可以推断,TCP 前驱体可与  $\text{Ca}^{2+}$  继续反应,且在 24 h 内反应完全,产物为 HA 前驱体。

图 1 为样品 a 和 b 煅烧后的 XRD 衍射图。谱图分别与标准 PDF 卡片中  $\beta$ -TCP 和 HA 谱图对比,结果表明两者分别完全吻合。这进一步证明样品 a

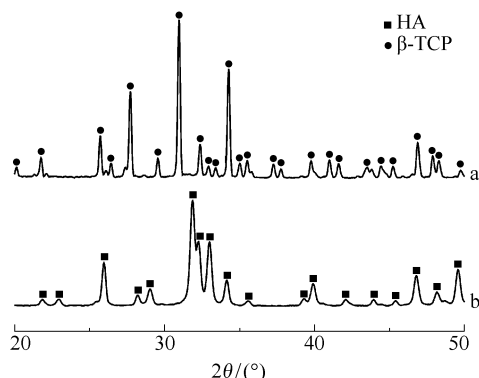


图 1 样品 a 和 b 在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  灼烧 2 h 后产物的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of samples a and b after calcination at  $900\text{ }^\circ\text{C}$  for 2 h

为 TCP 前驱体,样品 b 为 HA 前驱体。

样品 c 的定性分析实验结果中均未发现沉淀生成,表明上清液中无  $\text{PO}_4^{3-}$  或  $\text{Ca}^{2+}$  剩余,即样品 c 的钙磷物质的量比与初始的钙磷比一致,为 1.667。样品 d 对应的上清液中加入  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  溶液无沉淀产生,而加入  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  溶液后产生了大量白色沉淀。说明上清液中有大量  $\text{PO}_4^{3-}$  剩余,即投入的原料  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  没有完全反应。由此可推断,在本实验范围内,HA 前驱体在 24 h 内与  $\text{PO}_4^{3-}$  不能完全反应。

样品 c 和 d 灼烧后产物的 XRD 谱图分析如图 2。样品 c 的结晶产物为 HA,样品 d 的结晶产物为  $\alpha$ -TCP/ $\beta$ -TCP/HA 复合物,后者的钙磷比介于 1.500 和 1.667 之间,与定性分析结果一致。

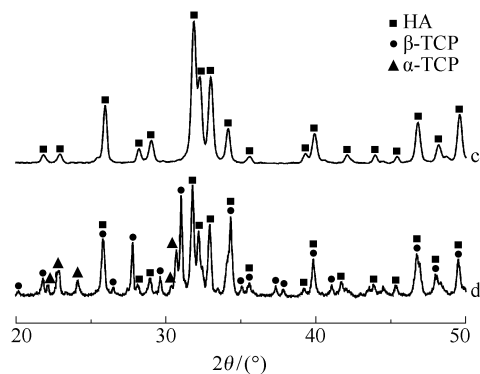


图 2 样品 c 和 d 在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  灼烧 2 h 后的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of samples c and d after calcination at  $900\text{ }^\circ\text{C}$  for 2 h

### 2.2 前驱体转化法制备复相磷酸钙

由 2.1 节可知,TCP 前驱体可以与  $\text{Ca}^{2+}$  继续反应,转化为 HA 前驱体。故采用前驱体转化法制备 TCP/HA 复相磷酸钙(样品 e 和 f),并将这种方法与传统化学沉淀法(一次性加入原料达到设定 Ca/P)制备的复相磷酸钙(样品 e' 和 f')进行对比研究。

样品 e、f、e' 和 f' 的定性分析实验结果中均未发现沉淀生成,表明上清液中无  $\text{PO}_4^{3-}$  或  $\text{Ca}^{2+}$  剩余,即四种样品的钙磷物质的量比与初始比一致,e 和 e' 为 1.600,f 和 f' 为 1.636。

样品 e 和 f 在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  灼烧后的 XRD 谱图如图 3,结果表明二者均结晶为  $\alpha$ -TCP/HA 复合物,但两种产物中  $\alpha$ -TCP 与 HA 的比例不同。随着钙摩尔分数的增加 HA 相的吸收峰强度相对于  $\alpha$ -TCP 增大,即产物中 HA 的含量增大,当钙磷物质的量比到 1.667 时,产物为 HA(图 1b)。

传统方法制备的样品 e' 和 f' 分别与前驱体转化法制备的样品 e 和 f 的组成虽然相同,但从图 3 中可以看出,e' 和 f' 结晶产物均为  $\alpha$ -TCP/ $\beta$ -TCP/HA 三相磷酸钙化合物,与前驱体转化法有一定的差别。原因可能为不同的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度引起化学反应动力学差异,进而导致前驱体的结构不同,最终表现在 XRD 图谱上的结晶差异。

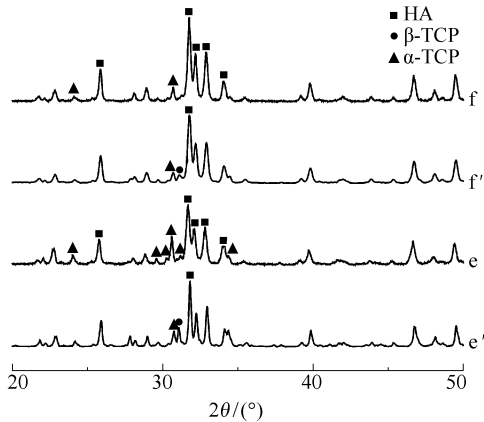


图 3 样品 e、f、e' 和 f' 在 900 °C 灼烧 2 h 后的产物 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of samples e, f, e' and f' after calcination at 900 °C for 2 h

#### 参考文献:

[1] Gauthier O, Bouler J M. Macroporous biphasic calcium

phosphates ceramics: influence of macropore diameter and macroporosity percentage on bone ingrowth[J]. *Biomaterials*, 1998, 19(1-3): 133-139.

[2] Sivakumar M, Rao K P. Preparation, characterization and in vitro release of gentamicin from coralline hydroxyapatite-gelatin composite microspheres[J]. *Biomaterials*, 2002, 23(15): 3175-3181.

[3] Vallet-Regí M, González-Calbet J M. Calcium phosphates as substitution of bone tissues[J]. *Prog. Sol. State Chem*, 2004, 32(1-2): 1-31.

[4] 李延报. 可生物降解复合材料的制备及其性能表征[D]. 浙江:浙江大学材料与化工学院, 2004.

[5] Kwon S H, Jun Y K, Hong S H, et al. Synthesis and dissolution behavior of  $\beta$ -TCP and HA/ $\beta$ -TCP composite powders[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, 23(7): 1039-1045.

[6] Zhou Zhuohua, Zhou Pingle, Yang Shiping, et al. Controllable synthesis of hydroxyapatite nanocrystals via a dendrimer-assisted hydrothermal process[J]. *Mater Res Bull*, 2007, 42(9): 1611-1618.

[7] Ryu H S, Hong K S, Lee J K, et al. Magnesia-doped HA/ $\beta$ -TCP ceramics and evaluation of their biocompatibility[J]. *Biomaterials*, 2004, 25(3): 393-401.

[8] Fathi M H, Hanifi A. Evaluation and characterization of nanostructure hydroxyapatite powder prepared by simple sol-gel method[J]. *Mater Lett*, 2007, 61(18): 3978-3983.

## Effect of precursor conversion on the synthesis of biphasic calcium phosphates

HUANG YaQin SUN LuJun WANG QinQin

(Department of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The conversion of a TCP precursor (amorphous calcium phosphate with  $n(\text{Ca})/n(\text{P}) = 1.500$ ) and of an HA precursor (amorphous calcium phosphate with  $n(\text{Ca})/n(\text{P}) = 1.667$ ) were investigated in the synthesis of biphasic calcium phosphate ceramics. The results showed that after reaction for 24 h at pH 11.0, the TCP precursor reacted completely with the required quantity of  $\text{Ca}^{2+}$ , whilst the HA precursor only partly reacted with  $\text{PO}_4^{3-}$ . Biphasic  $\alpha$ -TCP/HA composites were synthesized by the reaction of TCP precursors and  $\text{Ca}^{2+}$  after calcination at 900 °C for 2 h, whereas triphasic  $\alpha$ -TCP/ $\beta$ -TCP/HA composites ( $n(\text{Ca})/n(\text{P}) = 1.600$  and  $n(\text{Ca})/n(\text{P}) = 1.636$ ) were synthesized by conventional chemical precipitation methods under the same conditions.

**Key words:** biphasic calcium phosphate;  $\alpha$ -tricalcium phosphate; hydroxyapatite; chemical precipitation; precursor conversion