

研究论文

微通道反应-水热晶化法制备羟基磷灰石纳米粉体

杨 庆^{1,2}, 王洁欣¹, 郭 奋², 邵 磊², 陈建峰^{1,2}

¹ 北京化工大学纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室, 北京 100029;

² 北京化工大学教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

摘要: 采用微通道反应与水热晶化相结合的工艺路线, 制备 HAP 纳米粉体。结果表明, 增大反应物流量比或减小微通道高度会导致 HAP 粉体的颗粒粒径变小, 增加水热温度或时间会提高 HAP 的结晶性和热稳定性, 反应物流量比和水热温度是影响 HAP 纳米粉体制备的主要因素。当反应物流量比为 5 : 1, 微通道高度为 250 μm , 220 $^{\circ}\text{C}$ 下水热 4 h 时, 实验可以制得平均粒径约为 80 nm、粒度分布均匀、结晶度高的短棒状 HAP 纳米粉体。

关键词: 微通道反应; 水热晶化; 羟基磷灰石; 纳米粉体; 套管式微通道反应器

中图分类号: TQ 126.3

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2010) 01-0235-08

Preparation of hydroxyapatite nanopowders by using microchannel-reaction and hydrothermal crystallization method

YANG Qing^{1,2}, WANG Jiexin¹, GUO Fen², SHAO Lei², CHEN Jianfeng^{1,2}

¹ Key Laboratory for Nanomaterials, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; ² Research Center of Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Hydroxyapatite (HAP) nanopowders were prepared by the combination of chemical reaction in a tube-in-tube microchannel reactor and hydrothermal crystallization process. The influences of reactant flow rate ratio, microchannel height, hydrothermal temperature and time on the preparation of HAP nanopowders were systematically investigated. The results showed that increasing reactant flow rate ratio or decreasing microchannel height led to the decrease of the particle size of HAP nanopowders. The crystallinity and thermal stability of HAP were enhanced with the increase of hydrothermal temperature and time. The reactant flow rate ratio and hydrothermal temperature were the main factors that influenced the preparation of HAP nanopowders. The uniform, well-crystallized and rod-like HAP nanopowders with a mean particle size of about 80 nm could be prepared under the experimental conditions of reactant flow rate ratio of 5 : 1, microchannel height of 250 μm , hydrothermal temperature and time of 220 $^{\circ}\text{C}$ and 4 h, respectively.

Key words: microchannel-reaction; hydrothermal crystallization; hydroxyapatite; nanopowder; tube-in-tube microchannel reactor

2009-06-29 收到初稿, 2009-09-10 收到修改稿。

联系人: 陈建峰。第一作者: 杨庆 (1979-), 男, 博士研究生。

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目 (2007AA030207); 国家自然科学基金项目 (20806004, 20821004)。

Received date: 2009-06-29.

Corresponding author: Prof. CHEN Jianfeng, chenjf @ mail.buct.edu.cn

Foundation item: supported by the National High-tech Research and Development Program of China (2007AA030207) and the National Natural Science Foundation of China (20806004, 20821004).

引 言

羟基磷灰石 $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$, hydroxyapatite, HAP] 因其独特的分子结构和化学组成特点, 表现出良好的生物活性、生物亲和性与离子交换性, 可广泛作为人体硬组织的替代修复材料、蛋白质生物大分子的分离提纯吸附剂、催化剂的载体以及污水中重金属的脱除净化剂, 因此, 其在生物医学和化工环保等领域有着极大的应用价值^[1-4]。近年来, 随着纳米科学的蓬勃发展, 人们对于 HAP 纳米材料的特性认识与用途开发有了更为深入的研究, 例如, HAP 纳米粉体具有抑制肿瘤细胞繁殖的能力^[5], 并可作为药物的缓释载体^[6]。

HAP 纳米粉体的制备方法主要有溶胶-凝胶法^[7]、微乳液法^[8]、化学沉淀法^[9]、水热法^[10]等。溶胶-凝胶法合成过程简单, 但所用的原料有机醇盐成本高, 且高温脱碳过程易引入杂相并导致颗粒长大; 微乳液法通过调节水核大小可控制颗粒生长, 但产率低, 使用的有机溶剂难分离; 化学沉淀法易于操作, 可实现原料较为均匀的液相混合, 但较低的反应温度致使产物结晶性较差, 组成难以控制; 水热法可制得团聚小、结晶性好、组成可控的颗粒, 但产物的形貌及粒度分布受原料的初始混合均匀程度的影响很大。比较上述制备方法发现, 将化学沉淀法与水热法相结合的工艺路线可实现制备粒径小、粒度均匀、结晶性良好的 HAP 纳米颗粒的目的。该工艺路线的实施关键是, 在化学沉淀反应发生前应实现良好的微观混合, 以提供一个一致的过饱和度环境, 使得产物颗粒能够均匀成核生长。考虑到常规的间歇式搅拌反应器存在液液微观混合效果差的缺点, 本研究使用可连续操作的微通道反应器为实验平台, 利用微通道结构具有的仅依靠分子扩散就可进行强化传质的特点^[11-12]来实现微观混合与化学反应的快速均一进行。

实验所用的微通道反应器为本课题组自行设计并研制的金属套管式微通道反应器^[13-14], 该新型微反应器具有高通量、高微观混合的特点, 有望满足工业化生产的需求。本文采用微通道反应结合水热晶化处理的工艺路线制备 HAP 纳米粉体, 探讨了反应物流量比、微通道高度、水热温度和时间等操作参数对 HAP 纳米粉体制备的影响。

1 实验

1.1 实验原料及设备

硝酸钙: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 分析纯; 磷酸氢二铵: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 分析纯; 氨水: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 25% (mass); 无水乙醇: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 分析纯, 99.7% (mass)。以上原料均购自国药集团化学试剂北京有限公司。去离子水由实验室自制。

实验设备如图 1 所示, 由储液瓶、进料泵、流量计和微反应器等部分组成。实验设备的核心部分是金属套管式微通道反应器, 该微反应器外观尺寸为 $\phi 25 \text{ mm} \times 320 \text{ mm}$, 由内、外管组装构成, 内管外径为 15 mm, 外管内径为 15.5、16 或 16.5 mm, 故由管间环隙形成的微通道高度为 250、500 或 750 μm 。内管邻近其锥形闭合端的管壁上有一段微孔环带区域, 该区域长度为 1 cm, 开孔率为 46%, 微孔孔径为 40 μm 。外管壁上设有 outlets。

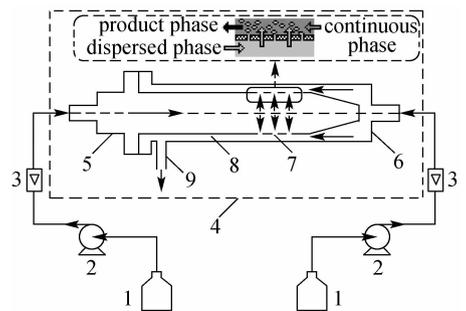


图 1 实验设备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental set-up
1—reservoir; 2—pump; 3—flowmeter; 4—microreactor;
5—inner tube; 6—outer tube; 7—micropore;
8—microchannel; 9—outlet

1.2 HAP 纳米粉体的制备工艺

制备工艺流程如图 2 所示, 按照 $n(\text{Ca}) : n(\text{P}) = 1.67$, 将原料 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 分别溶于去离子水中, 配制反应溶液, 两溶液在配制过程中均用氨水调节 pH 值为 9~10。实验采用两台离心泵, 分别将连续相 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和分散相 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液输送到套管式微通道反应器的外管和内管中, 两相流量通过调节泵的转速, 根据流量计显示值加以控制, 反应物流量比是指连续相与分散相流量之比, 两相总流量为 $3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。当流量比依次为 1 : 1、1.67 : 1、3.33 : 1 和 5 : 1 时, 对应的连续相浓度

为 0.111 、 0.089 、 0.072 、 $0.067 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，分散相浓度为 0.067 、 0.089 、 0.144 、 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。分散相流到内管的微孔环带区域时，在微孔两侧压力差驱动下通过微孔分散到外管中，并与连续相在微通道内以错流方式混合反应。从出料口移出的浆料产物立即转入内衬聚四氟乙烯的水热釜内，进行水热晶化处理。水热产物随后用去离子水、无水乙醇反复多次抽滤洗涤，所得沉淀产物在 80°C 下烘干 12 h 后再经研磨即得到 HAP 纳米粉体。

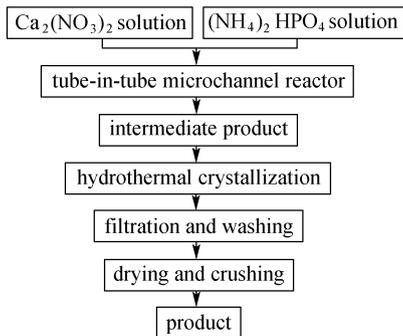


图 2 HAP 纳米粉体的制备工艺流程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of technological process of preparation of HAP nanopowders

1.3 分析测试方法

透射电子显微镜 (TEM): 采用日本 Hitachi H-800 型透射电子显微镜观察样品颗粒的形貌。并用专业图像分析软件 Image-Pro Plus (Version 5.1) 对电镜照片中至少 300 个颗粒的轴向长度进行测量，并将该轴向长度设定为颗粒的特征粒径。

X 射线衍射分析 (XRD): 采用日本 Shimadzu XRD-6000 型 X 射线衍射仪测定样品的晶体结构， $\text{CuK}\alpha$ 辐射， $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$ ，管电压为 40 kV ，电流为 30 mA 。

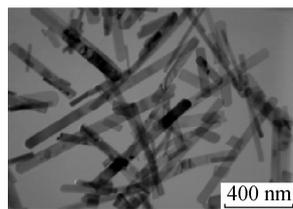
傅里叶红外光谱分析 (FTIR): 采用美国 Nicolet 8700 型傅里叶红外光谱仪分析样品的分子组成。

热行为分析 (TG-DSC): 采用德国 Netzsch STA 449C 型同步热分析仪检测样品的热行为，升温速率为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ，空气气氛。

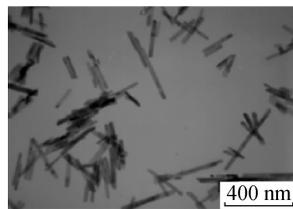
2 结果与讨论

2.1 微反应器操作参数对样品制备的影响

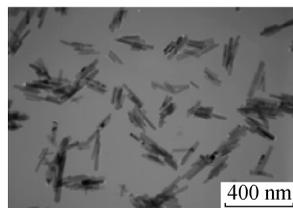
2.1.1 反应物流量比对样品形貌和粒度的影响 当微通道高度为 $250 \mu\text{m}$ ，水热温度和时间分别为 220°C 和 4 h 时，考察反应物流量比对 HAP



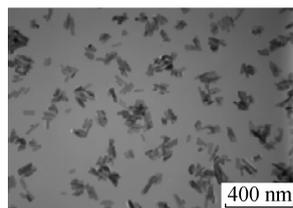
(a) $R_{cd} = 1:1$



(b) $R_{cd} = 1.67:1$



(c) $R_{cd} = 3.33:1$



(d) $R_{cd} = 5:1$

图 3 反应物流量比对 HAP 样品形貌的影响

Fig. 3 Influence of reactant flow rate ratio on morphology of HAP samples

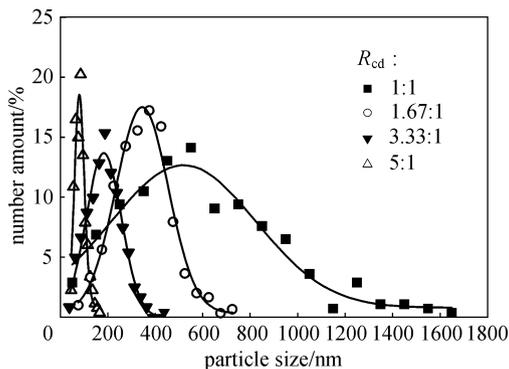


图 4 反应物流量比对 HAP 样品粒度分布的影响

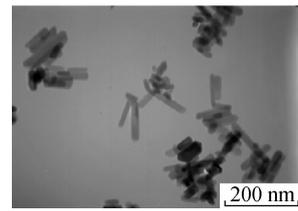
Fig. 4 Influence of reactant flow rate ratio on particle size distribution of HAP samples

粉体颗粒形貌及粒度分布的影响。图 3、图 4 分别是不同反应物流量比 R_{cd} 下所得 HAP 样品的 TEM 照片及粒度分布图。由图 3 可见，随着流量比从

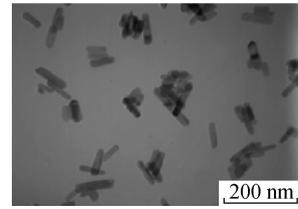
1 : 1 增大到 5 : 1, HAP 粉体颗粒的形貌从不规则的针状或长棒状逐渐转变为较均匀的短棒状。图 4 的粒度分布结果表明, 当流量比较低时, 制得的 HAP 颗粒的粒度分布范围宽, 粒径较大的颗粒数量较多; 随着流量比的增大, HAP 颗粒的粒度分布变窄, 粒径总体减小; 当流量比增至 5 : 1 时, HAP 颗粒的粒度主要集中在 50 ~ 110 nm 的狭小范围之内。

产生这样结果是因为液相沉淀法制备 HAP 是一个快速化学反应, 反应物料的混合传质是整个反应过程的控制步骤, 因此, 反应物料微观混合的均匀程度会极大地影响产物颗粒的尺寸及粒度分布。在微通道反应器内, 增大流量比意味着传质效率的提高, 这是因为连续相与分散相的流量比反映了两相间的相对速度差, 即速度梯度的大小。速度梯度会随流量比的增大而变大, 速度梯度越大, 相应的错流剪切力也会越大。故此, 流量比的增大会直接导致两相间的错流剪切力的增强, 以及更为微小的分散相液滴的形成, 进而增大了两相间的接触面积, 加快了传质速率。显然, 传质效率的提高会促进反应体系内微观混合的均匀化以及过饱和度的均匀分布, 从而为 HAP 纳米粉体颗粒的生成创造有利条件。因此, 产物颗粒的粒度会伴随流量比的增大而变得均匀, 粒径也会随之减小。

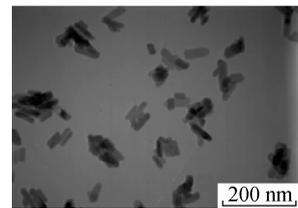
2.1.2 微通道高度对样品形貌和粒度的影响 当反应物流量比为 5 : 1, 水热温度和时间分别为 220 °C 和 4 h 时, 考察微通道高度对 HAP 粉体颗粒形貌及平均粒径的影响。图 5 是不同微通道高度 H_m 下所得 HAP 样品的 TEM 照片。由图可见, 粉体颗粒的形貌虽然都是短棒状, 但是微通道高度为 250 μm 时所得的颗粒较 750 μm 时的颗粒更为均匀。图 6 是 HAP 粉体颗粒平均粒径 D_p 与微通道高度 H_m 的关系。随着微通道高度从 750 μm 降至 250 μm , 粉体颗粒的平均粒径从约为 95 nm 减小到 80 nm 左右。这可归因于微通道高度对反应体系传质效率与微观混合程度的影响^[14]: 由套管式微通道反应器的结构可知, 一方面, 降低微通道高度相当于减小微通道体积, 这必将在空间尺度上缩短反应物间的扩散距离, 促进相间传质; 另一方面, 在反应物流量比以及总流量一定的情况下, 微通道内流体流速会随着微通道高度的下降而加快, 流体快速流动既能加剧微通道内流场的湍动, 又会增大连续相对分散相的剪切力, 从而提高传质效



(a) $H_m = 750 \mu\text{m}$



(b) $H_m = 500 \mu\text{m}$



(c) $H_m = 250 \mu\text{m}$

图 5 微通道高度对 HAP 样品形貌的影响
Fig. 5 Influence of microchannel height on morphology of HAP samples

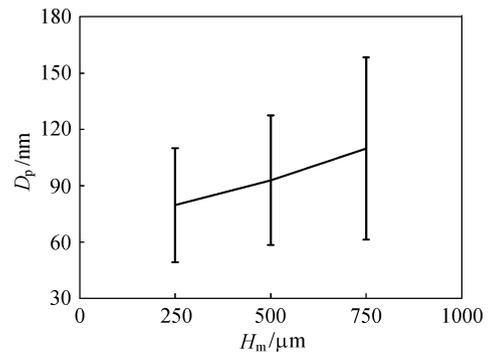


图 6 HAP 粉体颗粒平均粒径与微通道高度的关系
Fig. 6 Relationship of average particle size of HAP nanopowders and microchannel height

率。因此, 降低微通道高度有利于改善微观混合, 促进反应体系更快地达到均匀的过饱和度, 致使产物颗粒变得更为细小均匀。

此外, 通过比较可以发现, 无论是颗粒形貌的差异程度还是粒度分布的变化范围, 反应物流量比不同时所制得的 HAP 粉体的变化幅度明显大于微通道高度不同时所制产物的变化幅度, 这说明, 反应物流量比是影响微反应器内微观混合的主要因素。大流量比与低微通道高度的操作参数组合会最

大程度地强化套管式微通道反应器内的微观混合效果, 使得在微反应器内生成的 HAP 前驱体能够以更加微小的胶状颗粒形式存在 (如图 7 所示, 此时反应物流量比为 5 : 1、微通道高度为 250 μm), 相应地, 通过微通道反应制得的浆料产物宏观上表现为均匀分散的类凝胶体, 这就为 HAP 胶状颗粒在水热处理阶段的晶化生长提供了更为均匀的浓度环境, 并最终促进了 HAP 纳米颗粒的形成。

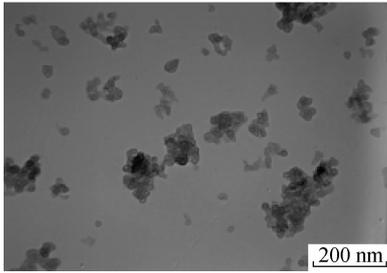


图 7 HAP 前驱体的 TEM 照片

Fig. 7 TEM photograph of HAP precursor

2.2 水热晶化处理对样品制备的影响

2.2.1 水热晶化处理对样品晶型结构的影响

当反应物流量比为 5 : 1, 微通道高度为 250 μm 时 (下同), 考察水热晶化处理对 HAP 粉体晶型结构的影响。图 8 是不同水热温度和时间下所得 HAP 样品的 XRD 图谱。与 HAP 标准图谱比较发现, 若将通过微通道反应制得的浆料产物只是在室温 (20 $^{\circ}\text{C}$) 下陈化放置 4 h, 所得样品的 XRD 图谱在 $2\theta=26^{\circ}$ 和 32° 左右出现两个较明显的范围宽且强度弱的宽化衍射峰, 其中, 前者对应于 HAP 的 (002) 晶面特征峰, 后者由 HAP 的 (211)、(112)、(300)、(202) 等晶面特征峰叠加而成, 这说明未经水热处理的产物属于结晶性差的 HAP。当浆料产物经过水热晶化处理时, 随着水热温度从 120 $^{\circ}\text{C}$ 升高到 220 $^{\circ}\text{C}$, 样品的 HAP 晶面特征峰逐渐清晰, 集中在 $2\theta = 30^{\circ} \sim 35^{\circ}$ 的 XRD 主衍射峰得以分开显现, 各个 XRD 衍射峰窄化尖锐、强度增大, 这表明水热温度的提高有助于改善产物的结晶性。当水热温度为 220 $^{\circ}\text{C}$ 时, 随着水热时间从 1 h 延长至 8 h, XRD 衍射峰的强度有所增加, (211)、(112) 两衍射峰进一步分离。在各个样品 XRD 测试条件完全相同的前提下, 经比较发现, 220 $^{\circ}\text{C}$ 水热 1 h 样品的衍射峰比 120 $^{\circ}\text{C}$ 水热 4 h 样品的衍射峰强度还大, 这说明当高温水热晶化处理时, 产物在较短的水热时间内就可获得较好的结晶性。

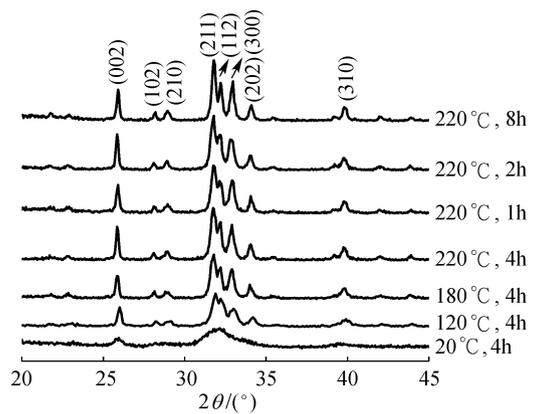


图 8 水热晶化处理对 HAP 样品晶型结构的影响

Fig. 8 Influence of hydrothermal crystallization on crystal form of HAP samples

HAP 晶体属于六方晶系晶体, 其晶粒 a 轴与任一水平结晶轴重合, 而 c 轴与晶体的柱轴方向一致^[15]。根据 Scherrer 公式, 由 XRD 图谱中 (300)、(002) 两晶面特征峰 (对应的 2θ 分别为 32.9° 和 25.8°) 的半峰宽, 可计算得出 a 轴和 c 轴方向上 HAP 晶粒尺寸 l_a 、 l_c 以及晶粒长轴比 l_c/l_a , 结果汇总于表 1。由表可知, 随着水热温度的升高或水热时间的延长, 晶粒尺寸 l_a 、 l_c 以及晶粒长轴比 l_c/l_a 均呈现增大趋势。但是当水热温度为 220 $^{\circ}\text{C}$ 时, 随着水热时间的延长, 晶粒尺寸和长轴比的变化幅度却较水热温度升高时的小。以上结果表明, 水热处理会使 HAP 晶体的晶胞发育和粒子长大, 晶粒沿 c 轴即 (002) 晶面方向的择优生长速度加快, 而且水热温度越高, 水热处理的晶化效应越明显, 即高温水热更利于 HAP 晶粒长大的晶化过程在较短的时间内完成。

2.2.2 水热晶化处理对样品分子组成的影响

图 9 是不同水热晶化处理条件下所得 HAP 粉体的

表 1 不同水热条件下制得 HAP 样品晶粒尺寸及裂化因数

Table 1 Crystallite sizes and splitting factors of HAP samples prepared at different hydrothermal conditions

Sample	Crystallite size/nm			Splitting factor
	l_a	l_c	l_c/l_a	
20 $^{\circ}\text{C}$, 4 h	—	7.96	—	3.62
120 $^{\circ}\text{C}$, 4 h	12.62	16.47	1.31	6.28
180 $^{\circ}\text{C}$, 4 h	20.26	30.35	1.50	7.96
220 $^{\circ}\text{C}$, 4 h	20.39	31.01	1.52	8.47
220 $^{\circ}\text{C}$, 1 h	19.98	29.24	1.46	7.75
220 $^{\circ}\text{C}$, 2 h	20.20	30.48	1.51	8.01
220 $^{\circ}\text{C}$, 8 h	20.51	31.79	1.55	8.67

FTIR 光谱。由图可知，在 3435 cm^{-1} 和 1635 cm^{-1} 附近出现的两个弥散峰属于游离水的吸收峰； 2925 cm^{-1} 处强度很弱的吸收峰由 C—H 振动产生，可能与无水乙醇洗涤有关； 3570 cm^{-1} 和 633 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于羟基（—OH）的伸缩、摆动振动峰； 1092 、 1037 、 962 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 PO_4^{3-} 的伸缩振动峰， 603 、 565 、 472 cm^{-1} 处的吸收峰与 PO_4^{3-} 的弯曲振动峰对应^[16-17]。对于 20°C 陈化 4 h 的样品而言，其 —OH 特征振动峰不明显， 1092 cm^{-1} 和 1037 cm^{-1} 处的 PO_4^{3-} 特征振动峰趋于融合，且前者以后者的肩峰形式出现。在 1457 、 1421 、 873 cm^{-1} 处出现强度较弱的 CO_3^{2-} 特征振动峰，尤其是 $1400\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 间的双峰是 CO_3^{2-} 取代 PO_4^{3-} （即所谓 B 型取代）进入磷灰石结构的重要标志，说明该样品是含 CO_3^{2-} 的弱结晶羟基磷灰石^[18]。究其原因可能是因为空气中 CO_2 被碱性反应溶液吸收并与 OH^- 反应生成 CO_3^{2-} ，当微通道反应发生时， CO_3^{2-} 也参与反应继而进入磷灰石的晶格结构中。微通道反应所得的浆料产物进行水热晶化处理时，随着水热温度的升高，先前近乎融合的 PO_4^{3-} 特征振动峰渐渐分离显现，—OH 和 PO_4^{3-} 的特征振动峰变强而尖锐， CO_3^{2-} 特征振动峰强度递减直至消失，这些变化表明， CO_3^{2-} 已从晶格中被置换出来，晶格中 —OH 和 PO_4^{3-} 含量增大，HAP 结晶趋于完善。然而，无论从吸收峰数量还是强度上来看， 220°C 水热不同时间所制样品的 FTIR 光谱均无明显差异，即高温水热易于促进纯相 HAP 的快速形成。

为了评估不同制备条件下所得样品的结晶性，

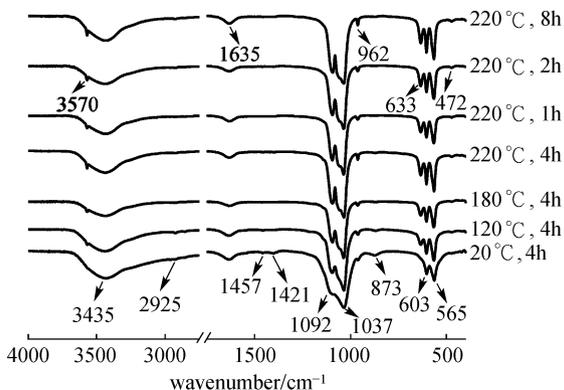


图 9 水热晶化处理对 HAP 样品分子组成的影响
Fig. 9 Influence of hydrothermal crystallization on molecular composition of HAP samples

引入了裂化因数（splitting factor, SF）这一参考变量^[19]，图 10 是裂化因数的计算示意图。如图所示，基于 FTIR 吸收光谱，根据 603 cm^{-1} 和 565 cm^{-1} 处 PO_4^{3-} 弯曲振动峰强度 A_1 、 A_2 及两峰间的峰谷强度 A_3 ，由关系式 $\text{SF} = (A_1 + A_2) / A_3$ 可半定量地估算结晶度，其中强度 A 是红外相对吸收率，即以红外吸收光谱上横坐标为 750 cm^{-1} 和 495 cm^{-1} 两点间的连线为基线，截取两 PO_4^{3-} 弯曲振动峰及两峰间峰谷的红外吸收率所得的数值，SF 与 HAP 的结晶度呈正相关性，SF 的计算结果列于表 1 中。可见，裂化因数随着水热温度的升高而增大。当 220°C 水热时，裂化因数虽然也随着水热时间的延长而增大，但是其变化范围较之水热温度升高时的变化值小，且 220°C 水热 1 h 样品的裂化因数已大于 120°C 水热 4 h 样品的数值。FTIR 光谱反映的样品结晶性变化与 XRD 图谱的分析结果一致。

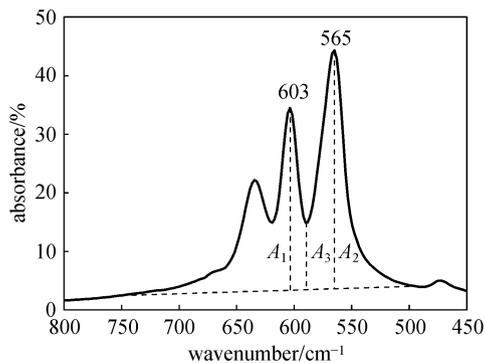


图 10 裂化因数计算示意图
Fig. 10 Schematic diagram of FTIR spectrum for calculating splitting factor

2.2.3 水热晶化处理对样品热行为的影响 图 11 是不同水热晶化处理条件下所制 HAP 样品的热分析结果。如图所示， 20°C 陈化 4 h 样品的 TG 曲线呈现出了明显的失重现象，且尤以 $30\sim 570^\circ\text{C}$ 和 $650\sim 830^\circ\text{C}$ 两个温度区间的失重为甚。伴随 $30\sim 570^\circ\text{C}$ 间的失重，样品的 DSC 曲线在 100°C 附近出现较强的吸热峰，其归因于样品表面所吸附游离水的脱除，出现在 300°C 附近较弱的放热峰与残余有机物分解燃烧有关。 $650\sim 830^\circ\text{C}$ 间的失重及与之对应的 720°C 附近很强而宽的吸热峰可能是 HAP 的结构水和晶格内渗入的 CO_3^{2-} 脱除以及 HAP 晶化所致，即 HAP 发生了结构变化。较之未经水热晶化处理的样品， 120°C 水热 4 h 制得的样品失重减

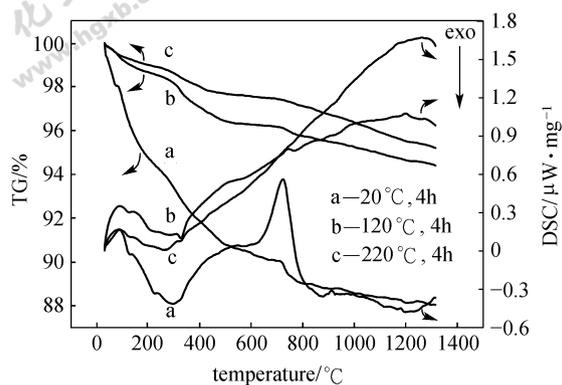


图 11 水热晶化处理对 HAP 样品热行为的影响

Fig. 11 Influence of hydrothermal crystallization on thermal behavior of HAP samples

小, 各个吸放热峰的强度均明显减弱, 特别是 720°C 附近的吸热峰变得很微弱, 这可能与水热晶化处理在使 HAP 结晶性提高的同时促进了 CO_3^{2-} 的脱除相关。此外, 与 120°C 水热 4 h 所得样品相比, 220°C 水热 4 h 制得的样品失重更小, 720°C 附近的吸热峰近乎消失, 说明高温水热利于稳定的纯相 HAP 结构的形成。综合热分析结果可知, 水热晶化处理可增强 HAP 的热稳定性, 而且水热温度越高, HAP 的结构越稳定。

3 结 论

(1) 以 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液分别作为连续相和分散相, 采用套管式微通道反应器制出 HAP 前驱体, 再进行水热晶化处理, 制得了 HAP 纳米粉体。通过调控微通道反应及水热晶化过程中的工艺参数, 可达到控制产物的形貌、尺寸、粒度分布、结晶性及热稳定性的目的。

(2) 随着反应物流量比的增大, HAP 粉体颗粒的形貌从不规则的针状或长棒状变化为均匀的短棒状, 粒度分布变窄, 粒径减小; 随着微通道高度的下降, 产物颗粒变得更为均匀, 平均粒径从 95 nm 左右降至大约 80 nm; 反应物流量比对 HAP 粉体颗粒的形貌及粒度分布的影响更大。

(3) 随着水热温度的升高和水热时间的延长, HAP 结晶性得以改善, 其中, 水热温度的改变对 HAP 结晶性的影响更显著; 水热晶化处理会提升 HAP 的热稳定性, 且水热温度越高, 效果越明显。

(4) 在反应物流量比为 5 : 1, 微通道高度为 250 μm , 220°C 下水热 4 h 的工艺条件下, 可以制得平均粒径约为 80 nm, 粒度分布窄、结晶性良好

的短棒状 HAP 纳米粉体。

References

- [1] Dorozhkin S V, Epple M. Biological and medical significance of calcium phosphates. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41** (17): 3130-3146
- [2] Kandori K, Tsuyama S, Tanaka H, Ishikawa T. Protein adsorption characteristics of calcium hydroxyapatites modified with pyrophosphoric acids. *Colloids Surf. B*, 2007, **58** (2): 98-104
- [3] Cheikhi N, Kacini M, Rouimi M, Ziyad M. Direct synthesis of methyl isobutyl ketone in gas-phase reaction over palladium-loaded hydroxyapatite. *J. Catal.*, 2005, **232** (2): 257-267
- [4] Corami A, Mignardi S, Ferrini V. Cadmium removal from single-and multi-metal (Cd + Pb + Zn + Cu) solutions by sorption on hydroxyapatite. *J. Colloid Interface Sci.*, 2008, **317** (2): 402-408
- [5] Yuan Yuan (袁媛), Tang Shengli (唐胜利), Hong Hua (洪华), Liu Changsheng (刘昌胜). Synthesis of nano-scaled hydroxyapatite and its anti-tumor activity. *Chinese Journal of Biomedical Engineering* (中国生物医学工程学报), 2005, **24** (1): 26-30
- [6] Wang Xudong (王旭东), Wang Yingjun (王迎军), Wei Kun (魏坤), Zhao Naru (赵娜如), Zhang Shuhua (张淑花). Drug distribution within poly (ϵ -caprolactone)/hydroxyapatite nanoparticle composite microspheres and *in vitro* release. *Journal of the Chinese Ceramic Society* (硅酸盐学报), 2008, **36** (9): 1225-1230
- [7] Kim I S, Kumta P N. Sol-gel synthesis and characterization of nanostructured hydroxyapatite powder. *Mater. Sci. Eng. B*, 2004, **111** (2/3): 232-236
- [8] Jarudilokkul S, Tanthapanichakoon W, Boonamnuyavittaya V. Synthesis of hydroxyapatite nanoparticles using an emulsion liquid membrane system. *Colloids Surf. A*, 2007, **296** (1/2/3): 149-153
- [9] Liu Y K, Hou D D, Wang G H. A simple wet chemical synthesis and characterization of hydroxyapatite nanorods. *Mater. Chem. Phys.*, 2004, **86** (1): 69-73
- [10] Zhou Z H, Zhou P L, Yang S P, Yu X B, Yang L Z. Controllable synthesis of hydroxyapatite nanocrystals *via* a dendrimer-assisted hydrothermal process. *Mater. Res. Bull.*, 2007, **42** (9): 1611-1618
- [11] Le Jun (乐军), Chen Guangwen (陈光文), Yuan Quan (袁权), Luo Ling' ai (罗灵爱), Le Gall Hervé. Mass transfer in gas-liquid flow in microchannels. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2006, **57** (6): 1296-1303
- [12] Zhao Yuchao (赵玉潮), Ying Ying (应盈), Chen Guangwen (陈光文), Yuan Quan (袁权). Characterization of micro-mixing in T-shaped micro-mixer. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*

- (化工学报), 2006, **57** (8): 1884-1890
- [13] Wang Q A, Wang J X, Li M, Shao L, Chen J F. Large-scale preparation of barium sulphate nanoparticles in a high throughput tube-in-tube microchannel reactor. *Chem. Eng. J.*, 2009, **149** (1/2/3): 473-478
- [14] Wang Q A, Wang J X, Yu W, Shao L, Chen G Z, Chen J F. Investigation of micromixing efficiency in a novel high throughput microporous tube-in-tube microchannel reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, **48** (10): 5004-5009
- [15] Bouyer E, Gitzhofer F, Boulos M I. Morphological study of hydroxyapatite nanocrystal suspension. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 2000, **11** (8): 523-531
- [16] Chen F, Wang Z C, Lin C J. Preparation and characterization of nano-sized hydroxyapatite particles and hydroxyapatite/chitosan nano-composite for use in biomedical materials. *Mater. Lett.*, 2002, **57** (4): 858-861
- [17] Antonakos A, Liarokapis E, Leventouri T. Micro-Raman and FTIR studies of synthetic and natural apatites. *Biomaterials*, 2007, **28** (19): 3043-3054
- [18] Landi E, Celloti G, Logroscino G, Tampieri A. Carbonated hydroxyapatite as bone substitute. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003, **23** (15): 2931-2937
- [19] Weiner S, Bar-Yosef O. State of preservation of bone from prehistoric sites in the Near East: a survey. *J. Archaeol. Sci.*, 1990, **17** (2): 187-196