

# 微乳模板控制合成磷酸钙盐材料

王鹏飞<sup>1</sup>, 卢文庆<sup>1</sup>, 焦程敏<sup>1</sup>, 曹剑瑜<sup>2</sup>, 程青<sup>2</sup>

(1. 南京师范大学江苏省生物医药功能材料工程研究中心 210097, 江苏, 南京)

(2. 南京大学固体微结构物理国家重点实验室 210093, 江苏, 南京)

[摘要] 以可以调控和诱导矿化的 CTAB/正己醇/十六烷/水和 TX100/正己醇/环己烷/水的两个拟三元微乳液体体系作为磷酸钙盐矿化的“模板”。利用 SEM、TEM、XRD 和 FT-IR 等手段研究了产物的微观结构和组成。结果表明:不同的微乳及微乳中不同的相可以调控产物的形状、结构和大小,而且即使在相同的微乳体系中,由于成核作用的不同也可以导致最终产物的结构的不同。

[关键词] 微乳液, 调控, 矿化, 成核作用

[中图分类号] O614.23<sup>+</sup>1, [文献标识码] A, [文章编号] 1001-4616(2004)03-0057-04

## 0 引言

仿生合成<sup>[1]</sup>是模仿生物矿化中无机物在有机物调制下的形成机理,合成过程中先形成有机物的自组装体,使无机物先驱物于自组装聚集体和溶液相界面发生化学反应,在自组装体的模板作用下,形成无机/有机复合体,再将有机物模板去除后即可得到具有一定形状的有组织的无机材料,所以仿生合成也称作模板合成。目前用作模板的物质主要是表面活性剂,因为他们在溶液中可以形成胶束、微乳、液晶和囊泡等自组装体<sup>[2]</sup>。在适当的条件下,表面活性剂能够构造出各种形状、结构的聚集体,可以作为生物矿化、生物模拟材料、生物陶瓷的模板。在无机材料的合成中,这种“模板”效应非常广泛和重要。

本文采用 CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)/正己醇/十六烷/水的油包水、双连续微乳体系<sup>[3]</sup>制备了棒状纳米羟基磷灰石,并与利用 TX-100(辛烷基苯酚聚氧乙烯醚)/正己醇/环己烷/水的油包水微乳体系<sup>[4]</sup>制备的纳米级羟基磷灰石进行了结构和性质上的比较,进一步探讨了表面活性剂在无机合成中的模板作用。

## 1 实验部分

### 1.1 矿化液的制备

精确称量 2.780 g 无水  $\text{CaCl}_2$ , 5.662 g  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , 1.432 g KOH, 7.350 g 二水合柠檬酸钠和 8.950 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , 将它们分别用二次蒸馏水定容在 50 mL 容量瓶中,得  $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  贮备液。

按 Ca/P 的摩尔比略大于 1.67 量取  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  的贮备液,并用 KOH 调节 pH 值为 7.4 左右,可得到亚稳态的羟基磷灰石过饱和矿化液 I。按 Ca/P 的摩尔比略大于 1.67 量取  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  的贮备液并用柠檬酸钠调节 pH 值为 7.0 左右,可得到亚稳态磷酸钙盐过饱和矿化液 II。

### 1.2 微乳液调控矿化液矿化

将矿化液 I 或 II、油相、表面活性剂和助表面活性剂按照比例混合(表 1),在 25℃ 恒温下搅拌一段时间形成微乳,再把微乳 1、2、3 迅速放入液氮中深度冷冻 0.5 h 左右,然后放入温度为 5 ~ 8℃ 的冰箱里静置反应 15 d,反应结束后自然缓慢升温至 25℃,1、2、3、4 微乳体系经 12 000 r/min 高速离心 25 min,分离出固相,再经 750℃ 煅烧可得到不含表面活性剂较纯的磷酸钙盐。

表 1 调控磷酸钙盐形状的微乳的组分

样品序号	微乳组成	质量比例
1	CTAB + 正己醇 比例 1:1): 十六烷:矿化液 II	1.0:1.1:1.1
2	CTAB + 正己醇 比例 1:1): 十六烷:矿化液 I	1.0:1.1:1.1
3	CTAB + 正己醇 比例 1:1): 十六烷:矿化液 I	3.8:4.0:1.0
4	TX100 + 正己醇 比例 3:2): 环己烷:矿化液 I	2.9:7.0:1.0

收稿日期: 2004-05-13.

基金项目: 南京大学固体微结构国家重点实验室资助项目( M030810 ).

作者简介: 王鹏飞,女,1977 - ,南京师范大学化学与环境科学学院硕士研究生,主要从事无机材料的学习与研究.

E-mail: wpfonline@sina.com.cn

通讯联系人: 卢文庆,1953 - ,南京师范大学化学与环境科学学院教授,主要从事物理化学的教学与研究, E-mail: luwenqing@njnu.edu.cn

万方数据

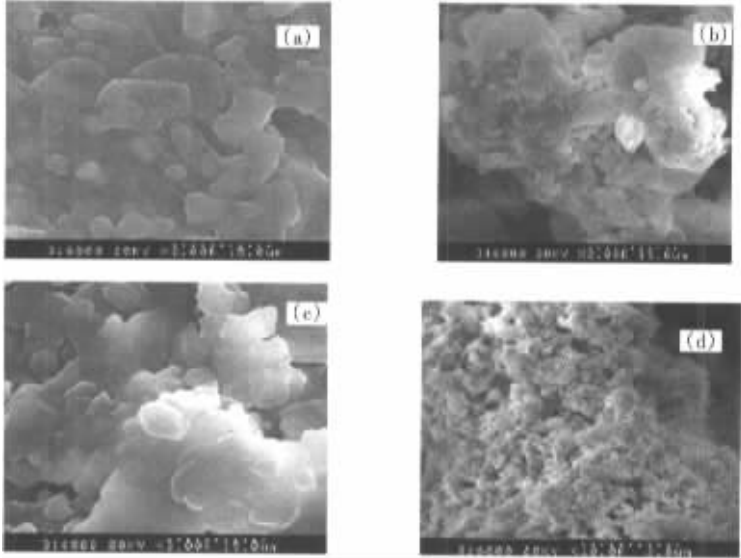
1.3 矿化产物的表征

利用日本 JEOL JEM-200CX 透射电子显微镜测试样品的透射电镜(TEM),在日本理学 D/MAX-RC 型 X-射线粉末衍射仪(Cu 靶  $K\alpha$  线)上进行样品的 X 射线衍射分析,美国 Nicolet 公司的 Nexus670 型 FT-IR 分光光度计测定样品的红外吸收光谱,Hitachi-S-450 型扫描电子显微镜进行 SEM 观察。

2 结果与讨论

2.1 微乳液调控固相产物生成 样品的 SEM 形貌分析

图 1 给出了微乳液调控的磷酸钙盐矿化产物的 SEM 形貌。图中 a、b、c 均是利用 CTAB/正己醇/十六烷/水的拟三元体系中微乳液作为模板合成的磷酸钙盐反应结束后分离干燥所得产物的 SEM 照片。其中 a、b 选取的是体系中同一点(微乳区的双连续相<sup>[5]</sup>)作为反应的模板,不同的是水相中反应物的比例和调节体系 pH 所用的试剂,而 c 则是选取的体系中的另外一点(微乳区的油包水相<sup>[6]</sup>)。水相中反应物与 b 相同。从图中可以看出这三个产物的 SEM 形貌均为堆积的片状结构,并且是相互联系在一起的,构成通道。这是因为产物粒子之间存在着粘连和团聚现象,所以从形貌上看是堆积的,另一方面他们都是利用十六烷作为油相,在反应的初期,将体系温度保持在 25℃使其形成微乳,而后快速将样品放入液氮中深度冷冻 0.5 h 后将其置于 5~8℃的冰箱中反应 15~20 d。这样体系在保持微乳结构的同时,油相为固态,而水相为液态,磷酸钙盐在水相中成核、生长。a、b 是利用微乳区的双连续相作为模板,所以所得到的产品是相互连通的,c 是利用微乳区中油包水相为模板,由图中可以看出,样品结构仍为片状,并且也是相互有连通的,这与油包水通常控制的球状固体有差别,这是因为体系的油相在反应期间是固体,但随着微粒在水相中生长过程的继续,也会延伸到水和表面活性剂的界面,这便会引起体系微结构的二级变化<sup>[7]</sup>。这种二级变化可能是与表面活性剂尾部相联系的油分子保持着某种移动性有关,因此,晶体的生长不只是局限于水核中,这种二级变化也可以解释 a、b 中样品的尺寸为什么比微乳通常控制的尺寸大。d 是样品经 750℃煅烧后的 SEM 照片,可以很明显的看到,样品的表面有很多的孔,是一种多孔结构的固体,这是因为样品经过煅烧后,掺杂在其中的表面活性剂,油相均被去除,而只剩下所需要的无机材料。

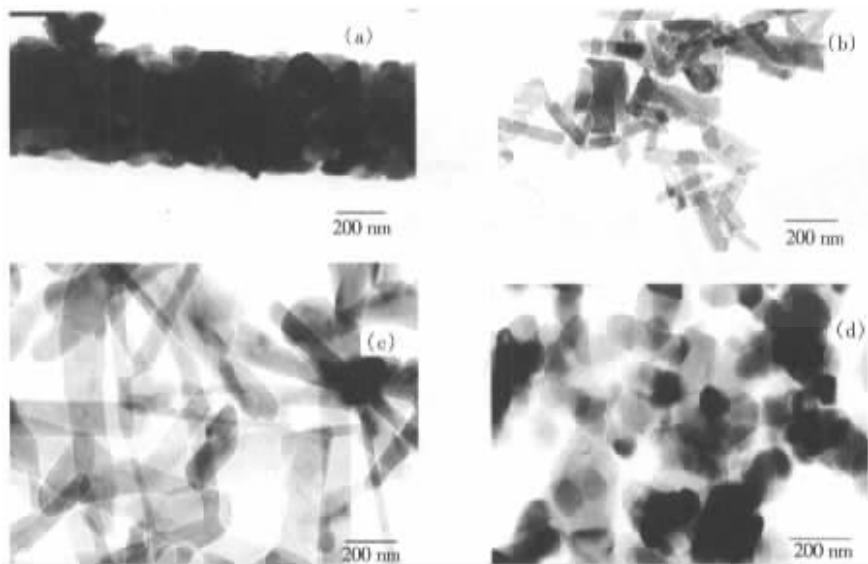


a. 样品 1 的矿化产物 b. 样品 2 的矿化产物 c. 样品 3 的矿化产物 d. 样品煅烧后  
图 1 微乳调控的磷酸钙盐材料的 SEM 形貌

2.2 样品的 TEM 形貌分析

图 2 是样品经过 750℃煅烧后的 TEM 照片,其中 a 是样品 1 的产物,从图中可以看出,它是直径明显大于 200 nm 的长棒,而棒又是由一些细小的球状晶体构成,其结构与样品 2 的产物(图 b)不同,二者利用的是 CTAB/正己醇/十六烷/水的拟三元体系中微乳区的同一个点(即双连续相)作为模板,而产物在脱去表面活性剂后的结构却完全不一致,从 b 图可以看出产物是一些直径为 20~30 nm 的棒状晶体,并且长度并没有样品 1 的长,这可能与加入产物中调节 pH 的柠檬酸钠和氢氧化钾有关,样品 1 加入的柠檬酸钠与  $Ca^{2+}$  先形成配合物,而后  $Ca^{2+}$  从配合物中缓慢的释放出来,因此样品 1 的磷酸钙盐成核较慢,而氢氧化物

没有这个影响,体系中反应物成核较快,所以在形貌上存在差异.图 c 是利用上述体系微乳区的油包水相作为微反应器合成的产物,从图上可以看出,产物并不是油包水型微乳液通常控制的球状微粒<sup>[8]</sup>(如图 d),而是与 b 相似的棒状晶体,但其尺寸明显比 b 中的晶体大,这可能是油包水型微乳液中的水核比双连续微乳液中的水导管的尺寸大,由于二级结构的变化,使晶体的生长不局限于水核中,而是在经过重新定义的区域中生长,所以其在结构上与双连续微乳液控制的产物相似,而尺寸明显大于后者.d 则是利用非离子表面活性剂、正己醇、环己烷和水形成的油包水型微乳液作为微反应器,其粒子是尺寸为 30 ~ 40 nm 的球状晶体.



a. 样品 1 的矿化产物 b. 样品 2 的矿化产物 c. 样品 3 的矿化产物 d. 样品 4 的产物  
图 2 微乳调控的磷酸钙盐材料的 TEM 形貌(经 750℃煅烧)

2.3 产物的 XRD 分析

图 3 是产物的 XRD 图谱,其中 A 是样品 1 的 XRD, a 为煅烧以前的图谱, b 为煅烧后的图谱,从图上可以看出,经过煅烧去除了晶体中的有机成分,使样品成为较纯的无机产物,从 b 的 XRD 图谱可以看出它在 2θ 数值为 31.8, 32.9, 25.8 和 40.08 处有 HA 的特征峰,可以判定其主要成份是 HA,在 2θ 数值为 34.9, 46.8 等位置有磷酸三钙(TCP)的特征峰,根据强度可以判定产物中还含有少量的 TCP,是一种磷酸钙盐的混合物,图 3-B 是样品 2 的 XRD,同样 a 为煅烧以前的图谱, b 为煅烧后的图谱,从图上可以看出,煅烧后的产物衍射峰较煅烧前窄而强,说明结晶程度提高,其相对较强峰的 2θ 数值为 31.7, 32.1, 33.4, 40.05, 28.4, 49.8 和 25.6,这与 HA 的特征峰一致,可以判定样品 2 的无机成分主要是羟基磷灰石,图 3-C 中 a, b 分别是样品 4, 3 经过 750℃煅烧后的 XRD 图谱,从图上可以看出,他们峰的位置和强度均与羟基磷灰石一致,但峰的尖锐程度不一样,并且与图 3-B 中 b 也只是峰的宽窄和强度不一致,这说明这三者因为反应的模板不同而使它们的形貌和粒子的大小均有不同,与上面 TEM 的结论一致.

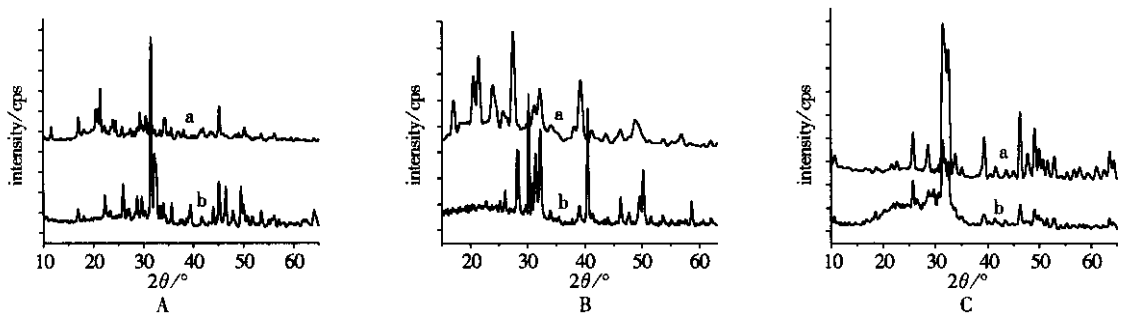


图 3 微乳调控的磷酸钙盐材料的 XRD 图谱

2.4 产物的 FT-IR 分析

图 4 是产物的 FT-IR 图谱,其中 A 是样品 1 的 IR, a 为煅烧以后的图谱, b 为煅烧前的图谱,图 4-B 是样品 2 的 IR,同样 a 为煅烧以后的图谱, b 为煅烧前的图谱,图 4-C 是样品 3、4 的 XRD, a 为样品 3 煅烧  
万方数据

后的图谱 ,b 为样品 4 煅烧后的图谱 ,从图上可以看出 样品 1 在煅烧后的 IR 吸收峰在  $560\text{ cm}^{-1}$  , $600\text{ cm}^{-1}$  , $1\,030\text{ cm}^{-1}$  , $1\,090\text{ cm}^{-1}$  , $1\,420\text{ cm}^{-1}$  左右 ,具有与羟基磷灰石和磷酸三钙相似的特征吸收峰 ,而样品 2、3、4 在煅烧后其 IR 吸收峰的位置在  $560\text{ cm}^{-1}$  , $600\text{ cm}^{-1}$  , $1\,030\text{ cm}^{-1}$  ,而这些均是  $\text{HA}[\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6]$  的特征吸收峰 ,所以可以证明 2、3、4 产物是羟基磷灰石 .

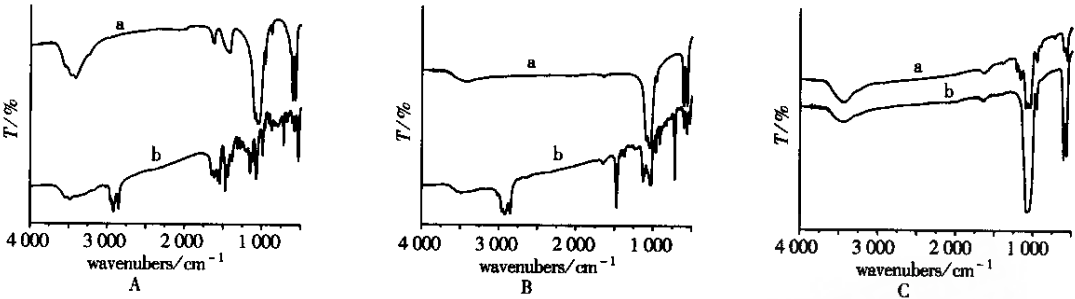


图 4 微乳调控的磷酸钙盐材料的 FT-IR 图谱

3 结论

利用表面活性剂在溶液中自组装形成微乳液<sup>[9]</sup>作为模板 ,通过调节构成微乳的组分 :各组分的比例或形成微乳的组分 ,控制磷酸钙盐材料的形貌 ,在油相成固体而水相成液态的微乳体系中 ,利用柠檬酸钠作为调节体系 pH 值的试剂 ,不仅可以调控成核作用 ,使成核速率变慢 ,而且能起到改变晶体形貌的作用 ;并且不论在该体系的油包水相 ,还是在双连续相都可以得到棒状晶体 ,但二者的尺寸并不相同 ,这个结果与通常微乳调控得到的产物在形貌上是不同的 .

[ 参考文献 ]

[ 1 ] Heuer A H , Fink D J . Innvation Materials Processing Strategies a Biomimetic Approach[ J ] . Science ,1992 ,255( 5 ) :1098—1105 .  
[ 2 ] 毛传斌 ,李恒德 ,崔福斋等 . 无机材料的仿生合成[ J ] . 化学进展 ,1998 ,10( 3 ) :246—253 .  
[ 3 ] Heywood B , Mann S . Template-directed nucleation and growth of inorganic materia[ J ] . Adv Mater ,1994 ,6 :9—19 .  
[ 4 ] 曹剑瑜 ,卢文庆 ,焦程敏 ,等 . 纳米  $\text{TiO}_2$  的合成、表征及紫外吸收性能[ J ] . 南京师大学报( 自然科学版 ) ,2004 ,27( 1 ) :51—54 .  
[ 5 ] Stepen Mann & Geoffrey A .Ozin . Synthesis of inorganic materials with complex form[ J ] . Nature ,1996 ,382 :313—317 .  
[ 6 ] 崔正刚 ,殷福珊 . 微乳化技术及应用[ M ] . 北京 :中国轻工业出版社 ,1999 ,117—139 .  
[ 7 ] Mann S . Molecular tectonics in biomineralization and biomimetics material chemistry[ J ] . Nature ,1993 ,365 :499—505 .  
[ 8 ] Qi LiMin , Ma JiMing , Cheng HuMin , *et al* . Microemulsion-mediated synthesis of calcium hydroxyapatite fine powder[ J ] . Material Science Letter ,1997 ,16 :1779—1782 .  
[ 9 ] 刘景洲 ,苟宝迪 ,等 . 微乳调控的磷酸钙盐矿化材料的研究[ J ] . 自然科学进展 ,2002 ,12( 12 ) :1306—1308 .

Controllable Synthesis of Calcium Phosphate Using Microemulsions as Template

Wang Pengfei<sup>1</sup> , Lu Wenqing<sup>1</sup> , Jiao Chengmin<sup>1</sup> , Cao Jianyu<sup>2</sup> , Cheng Qing<sup>2</sup>

( 1 .School of Chemistry and Environmental Science , Nanjing Normal University , 210097 , Nanjing , China )  
( 2 .National Laboratory of Solid State Microstructure , Nanjing University , 210093 , Nanjing , China )

**Abstract** :Microemulsions formed by two systems made by CTAB/hexanol/hexadecane/water and TX100/hexanol//cyclohexane/water have been used as templates to synthesis Calcium Phosphate materials . This template can adjust , control and abducte the mineralization . The framework and structure were characterized by means of SEM , TEM , XRD and FT-IR measurements . The results shows : different microemulsions can control the products ' framework and granularirty , the same time different nucleation can result in different structures .

**Key words** :microemulsions , control , mineralization , nucleation

[ 责任编辑 :孙德泉 ]