

DOI:10.3969/j.issn.1005-202X.2022.11.016

生物力学与材料

典型医用生物陶瓷 HAP 制备和性能研究

青薇¹, 雷康丽², 钟小峰², 张婷²

1. 成都医学院第三附属医院/成都市郫都区人民医院口腔科, 四川 成都 611730; 2. 成都医学院大健康与智能工程学院生物医学工程教研室, 四川 成都 610500

【摘要】羟基磷灰石(HAP)作为骨修复材料被广泛应用于临床口腔和骨科。本研究采用化学沉淀法中的氢氧化钙-磷酸体系进行HAP制备,同时使用Materials Studio 2017中的CASTEP模块对HAP的能带结构、态密度、力学性能、光学性质进行计算。结果发现温度越高,HAP的结晶度越好;pH值为10时所制得的HAP纯度最高;反应体系的陈化时间越长,得到的HAP规整度越高。本研究同时分析了杂质元素Zn对其力学性能、光学性质的作用机制,证明了掺杂元素Zn的HAP更适用于临床医学。研究结果为HAP复相陶瓷的制备与改性提供理论基础和参考依据。

【关键词】羟基磷灰石;化学沉淀法;密度泛函理论;电子结构;光学性质

【中图分类号】R318.08;TB484.5

【文献标志码】A

【文章编号】1005-202X(2022)11-1417-08

Preparation of typical bio-ceramics HAP and its properties

QING Wei¹, LEI Kangli², ZHONG Xiaofeng², ZHANG Ting²

1. Department of Stomatology, the Third Affiliated Hospital of Chengdu Medical College/Pidu District People's Hospital, Chengdu 611730, China; 2. Department of Biomedical Engineering, School of Big Health and Intelligent Engineering, Chengdu Medical College, Chengdu 610500, China

Abstract: Hydroxyapatite (HAP) has been widely used in clinical stomatology and orthopedics as bone repair material. Herein the calcium hydroxide-phosphoric acid system in chemical precipitation is used for the preparation of HAP. Through the CASTEP module in Materials Studio 2017, the energy band structure, density of states, mechanical properties and optical properties of HAP are calculated. The results showed that the higher the temperature is, the better the HAP crystallinity is, and that the HAP prepared at pH value of 10 has the highest purity, and that the longer the aging time of the reaction system is, the higher the HAP regularity is. In addition, the mechanisms of action of the element Zn on the mechanical properties and optical properties of HAP are analyzed, and the results proved that the Zn-dopant HAP is more suitable for clinical medicine. The study provides theoretical basis as well as reference basis for the preparation and modification of HAP multiphase ceramics.

Keywords: hydroxyapatite; chemical precipitation; density functional theory; electronic structure; optical property

前言

随着世界人口老龄化的加剧,骨科疾病的发病率越来越高,据统计,全世界每年有超过890万人骨折^[1-2]。近年来,骨组织工程的迅速发展为骨缺损修

复提供了新的策略和思路^[3-4]。羟基磷灰石(Hydroxyapatite, HAP)作为一种生物活性陶瓷,是一种微量溶于水中磷酸的钙盐,其钙磷比为1.67。HAP是脊椎动物骨骼和牙齿的主要组成,具有良好的生物活性和生物相容性,应用于骨科、口腔科的骨缺损修复及骨组织工程支架^[5-6]。

人工合成的HAP其成分和晶体的结构和人骨几乎相同,能微溶于人体体内,植入人体后可与人体组织实现一定的化学性结合,同时在化学性结合的过程中还能释放某种特殊因子进入人体循环,参与机体的生理代谢活动,促进缺损骨的修复并逐渐被新生骨替代。HAP作为骨骼材料能通过简单的操作注射入缺损处,然后适应创口进行塑型,省略了传统骨

【收稿日期】2022-07-03

【基金项目】国家自然科学基金(U1833118);国家级大学生创新创业项目(S202013705004);省级大学生创新创业项目(202113705002);成都医学院—成都郫都区人民医院联合科研基金(2021LHPJ-03)

【作者简介】青薇,硕士研究生,医师,研究方向:口腔生物材料, E-mail: 513866210@qq.com

【通信作者】张婷,副教授,研究方向:生物材料, E-mail: flyrain68@126.com

髂材料前期制作的时间和成本,减少患者治疗时间,加快创口愈合,减轻患者的痛苦,同时还不存在排斥反应等副作用。HAP 现已发展到纳米 HAP 与其他材料进行复合产生适用性更强材料的阶段,而最基础的 HAP 合成可追溯到上世纪 30 年代。自上世纪 70 年代中期,美国和日本的学者成功研制人造多晶 HAP 以来,已发展了多种制备方法,主要包括水热合成法、微波固相法、凝胶-溶胶法、自燃烧法、机械化学球磨法、化学沉淀法等。水热合成法是在外加高温高压的条件下,钙盐和磷盐在水溶液或水蒸气中合成 HAP 的方法。优点是反应直接得到 HAP 的晶体,不需要煅烧,节省时间和精力,合成的 HAP 颗粒分散均匀,颗粒的直径小,不容易聚在一起;但对设备的要求非常高,易发生副反应,产生杂质,不适合工业化生产^[7-9]。固相反应法是用含有钙磷的两种或多种的固体原材料混合在一起使它们发生化学反应生成 HAP 的方法^[10]。优点是不会产生晶格缺陷,结晶度高,对设备的要求不高,成本低廉,制备方法非常简单,操作难度不高;但生成 HAP 颗粒大,制备过程中消耗的能量高,HAP 的纯度不高等^[11]。凝胶-溶胶法是近代发展出的一种制备 HAP 的新型方法。是将原料四水硝酸钙和磷酸三甲酯放于水与有机溶剂按照一定比例配置的溶液中,同时适当调节反应体系的 pH 值。将反应后形成的干凝胶焙烧即可得到 HAP。自燃烧法是凝胶-溶胶法发展后的一种新的制备 HAP 的方法。与凝胶-溶胶法不同,自燃烧法是使反应体系发生氧化还原反应,生成干凝胶。随后在外加高温的条件下,干凝胶自燃烧生成 HAP 粉末^[11]。机械化学球磨法是将含有钙、磷的两种或多种原材料在球磨机中进行充分混合和研磨,使钙磷发生化学反应生成 HAP^[12]。化学沉淀法是实验中最常用的 HAP 制备方法,因为原材料价格便宜,反应过程容易控制^[13-15]。化学沉淀法中的氢氧化钙-磷酸 $[\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{H}_3\text{PO}_4]$ 体系只需要加入磷酸调节反应的 pH 值,不需要加入不参加反应的物质调节溶液的 pH 值,不会生成其他杂质,反应结束后不需要沉淀洗涤、抽滤等步骤,安全环保^[16]。近年来,随着骨组织工程的发展,HAP 作为骨组织工程中最主要的组成成份,与各类高分子材料进行复合改性以改变单一 HAP 脆性这一缺点^[17-20]。改性后的聚合物基 HAP 复合材料不仅力学性能好,而且韧性优,是将来骨组织工程的发展方向之一。

本研究使用化学沉淀法中的氢氧化钙-磷酸 $[\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{H}_3\text{PO}_4]$ 体系对 HAP 进行制备,制备出的 HAP 为白色无味粉末状固体;同时使用 Materials

Studio 2017 软件包中的 CASTEP 模块对 HAP 的能带结构、态密度(Density of States, DOS)、力学性能、光学性质进行计算,并分析掺杂元素 Zn 对 HAP 力学性能、光学性质的影响。研究结果可为 HAP 复相陶瓷的制备与改性提供理论基础和参考依据。

1 实验

1.1 实验方法

将若干质量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粉末倒入去离子水中,缓慢搅拌后补加去离子水使溶液中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度达到 1 mol/L,并继续搅拌至其形成稳定的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浊液。配比浓度为 0.6 mol/L 的磷酸溶液。按摩尔比 $n(\text{Ca})/n(\text{P})=1.67$ 为标准,配备 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浊液和磷酸溶液。

第一组采用恒温水浴磁力搅拌器控制反应温度分别为 22 °C、70 °C、90 °C,在 400 r/min 的搅拌条件下,使用分液漏斗将浓度为 0.6 mol/L 磷酸溶液缓慢滴加到强力搅拌的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浊液中,同时控制滴加速度,控制反应体系的 pH 值为 10。待磷酸溶液滴加完毕后继续搅拌 3 h,将反应结束后的溶液放置陈化 24 h,陈化后于 80 °C 干燥箱中干燥,干燥后于 750 °C 煅烧 2 h。

第二组采用恒温 40 °C,控制磷酸溶液滴加速度,使反应体系 pH 值分别为 8、9、10、12。陈化 24 h,干燥后于 750 °C 煅烧 2 h。

第三组采用恒温 40 °C,反应体系 pH 值为 10,分别陈化 16 h、24 h。干燥后于 750 °C 煅烧 2 h。

1.2 实验结果

氢氧化钙-磷酸体系反应结束后所制得的 HAP 溶液如图 1 所示。将其陈化干燥后的 HAP 为无色无味的白色粉末(图 2)。通过 3 组实验发现,反应温度越高,HAP 的结晶度越好;pH 值为 10 时所制得的 HAP 纯度最高;反应体系的陈化时间越长,得到的 HAP 的规整度越高。



图1 反应后的 HAP 溶液

Figure 1 HAP solution after reaction



图2 陈化干燥后的HAP
Figure 2 HAP after aging and drying

将实验所制得HAP样品进行X射线衍射分析(X-ray Diffraction Analysis, XRD)可得到图3,与HAP标准谱图对比可发现,样品在 28° 时出现了一个高峰,经分析,这是 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的相,峰值较大代表 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的晶相含量高,同时还可发现存在少量CaO和 CaHPO_4 的相,这主要是由于实验过程中pH值采用的是pH试纸测量,存在一定的时效性和误差,导致反应体系的pH值不能精确控制,从而产生副产物杂质。

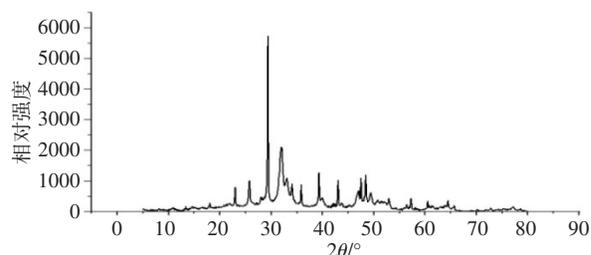


图3 HAP样品XRD图
Figure 3 X-ray diffraction of HAP sample

2 理论计算

本研究采用Materials Studio 2017软件中的CASTEP(Cambridge Serial Total Energy Package)模块完成理论计算。其原理是基于密度泛函理论框架下的第一性原理。本次计算设置参数为:自洽精度SCF tolerance为 2.0×10^{-5} eV/atom、布里渊区K点选取为 $2 \times 2 \times 2$ 、 E_{cut} 为400 eV,分别计算材料的电子结构和力学性能。

初始模型的建立参照表1中的HAP的XRD实验数据^[21],经优化后的单胞参数与于峰等^[22]的HAP单胞优化后单胞参数基本吻合,HAP晶体属于P63/m空间群,六方晶系,晶格常数为: $a=b=9.424 \text{ \AA}$ 、 $c=6.879 \text{ \AA}$ 、 $\alpha=90^\circ$ 、 $\beta=90^\circ$ 、 $\gamma=120^\circ$ 。使用Materials Studio 2017软件输入HAP单胞数据进行构建。构建出的HAP单胞模型见图4。

人体组织中含有许多种类的微量元素。元素Zn是人体最重要的微量元素之一,被称为“生命的元素”,能维持人体正常生理代谢,促进发育,主要位于肌肉、骨骼、血浆中。经研究表明,元素Zn能刺激骨组织快速生长,加快伤口恢复。而HAP生物材料具有的生物亲和性、生物相容性、生物活性和骨传导作用性质决定了HAP可被用于骨修复手术中,但这会加大人体中元素Zn的消耗,所以一般在骨修复手术前和手术后都需要对人体组织内的元素Zn进行补充,使骨组织快速生长修复。因此掺杂元素Zn的HAP材料在骨修复方面具有很大的发展空间^[23]。

在CASTEP模块中建立 $2 \times 2 \times 1$ 的HAP超晶胞,并使用Zn原子对HAP进行替位掺杂,替代HAP晶胞中一个Ca原子,掺杂浓度2.2%。所得Zn-HAP晶胞

表1 HAP单胞的初始参数和优化后计算参数

Table 1 Initial parameters and optimized parameters of HAP cell

项目	单胞初始参数	优化后单胞初始参数	于峰等 ^[22] 优化后单胞参数
分子式	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
空间群	P63/m	P63	P63
Ca ₁	0.333 3, 0.666 7, 0.000 1	0.333 3, 0.666 7, 0.001 2	0.333 3, 0.666 8, 0.001 2
Ca ₂	0.246 6, 0.990 4, 0.250 0	0.247 8, 0.995 1, 0.252 5	0.248 9, 0.996 9, 0.250 2
P	0.395 8, 0.367 0, 0.250 0	0.399 2, 0.367 8, 0.251 9	0.399 8, 0.368 3, 0.251 3
O ₁	0.330 5, 0.487 2, 0.250 0	0.327 8, 0.485 4, 0.253 5	0.330 8, 0.488 5, 0.252 7
O ₂	0.594 6, 0.477 2, 0.250 0	0.591 2, 0.465 9, 0.246 7	0.585 9, 0.464 7, 0.246 4
O ₃	0.324 1, 0.242 3, 0.069 6	0.338 3, 0.252 3, 0.070 9	0.338 9, 0.254 8, 0.071 9
OH	0.000 0, 0.000 0, 0.298 0	0.000 0, 0.000 0, 0.287 4	0.000 1, 0.000 0, 0.286 9
H	0.000 0, 0.000 0, 0.442 0	0.000 0, 0.000 0, 0.431 5	0.000 1, 0.000 0, 0.432 9

结构如图5所示,并通过CASTEP模块对加入后的结构进行优化,计算其光学性能和力学性能,并将其与

HAP的光学性能和力学性能进行比较分析,为HAP复相陶瓷的制备与改性提供理论基础和参考依据。

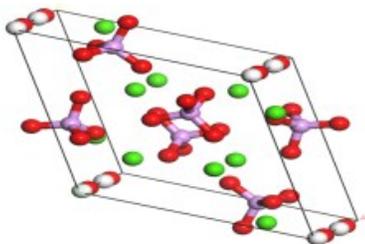


图4 HAP单胞结构
Figure 4 Cell structure of HAP

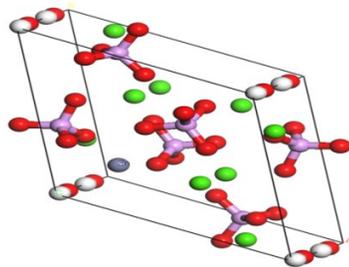


图5 Zn-HAP晶胞结构
Figure 5 Cell structure of Zn-HAP

3 结果与讨论

3.1 电子结构分析

DOS是固体物理中的重要概念,表示单位能量范围内所允许的电子数。因此DOS图能反映出电子在各个轨道的分布情况和原子与原子之间的相互作用情况,可以用来分析材料中的电子结构。同时还可以清晰地看出带隙、价带、导带的位置。其中DOS中的分波DOS(PDOS)可以判断出DOS峰中s、p、d电子的贡献。根据CASTEP模块计算的DOS以及PDOS如图6所示。费米能级是指绝对零度下的最高能级,一般对应DOS为0的位置。DOS图表明价带与导带之间存在较大能隙,且价带右侧正好对应费米能级。由此可知HAP是绝缘体,符合能带图分析结果。

由HAP的晶体结构可知,HAP晶胞中的O原子存在两种形态,分别为 PO_4^{3-} 中的O原子和羟基中的O原子,将其分别命名为 O_1 和 O_2 。根据图6可知,HAP的DOS主要分布在-40~15 eV,主要分为4个能量范围组成。其中价带由3部分组成,第一个部分是位于能量较低的价带,主要位于能量为-38~-33 eV的范围内,是由Ca原子的3s轨道组成的孤立能带。第二个部分是中部价带,分布在-21~-16 eV。其中,-21~-19 eV主要由 O_1 的2s轨道和P原子的2s轨道组合而成;-19.0~-17.7 eV主要由Ca原子的3p轨道和 O_1 、 O_2 的2s轨道以及H原子的1s轨道组合而成,其中Ca原子的3p轨道贡献最大;-17.7~-16.0 eV是由P原子的2p轨道、H原子的1s轨道、Ca原子的3p轨道、 O_1 的2s轨

道以及 O_2 的2s轨道组合而成。第三个部分是费米能级附近的价带,分布在-7~0 eV。其中,-7~-6 eV主要是由 O_1 的2s、2p轨道以及P原子的2s轨道组合而成,P原子的2s轨道贡献最大;-6~-3 eV主要是由 O_1 的2p轨道、 O_2 的2p轨道、H原子的1s轨道、P原子的2p轨道组合而成,其中P原子的2p轨道贡献最大;靠近0 eV附近的-3~0 eV价带主要是由 O_1 的2p轨道和 O_2 的2p轨道组合而成,因此 O_1 、 O_2 的2p轨道电子最活跃。所以HAP中的O原子均存在较强的活性。导带部分分布在5~15 eV,前半部分主要由Ca原子的3d轨道和H原子的1s轨道组合而成,后半部分由P原子的2s、2p轨道、H原子的1s轨道以及 O_1 的2s轨道组合而成。

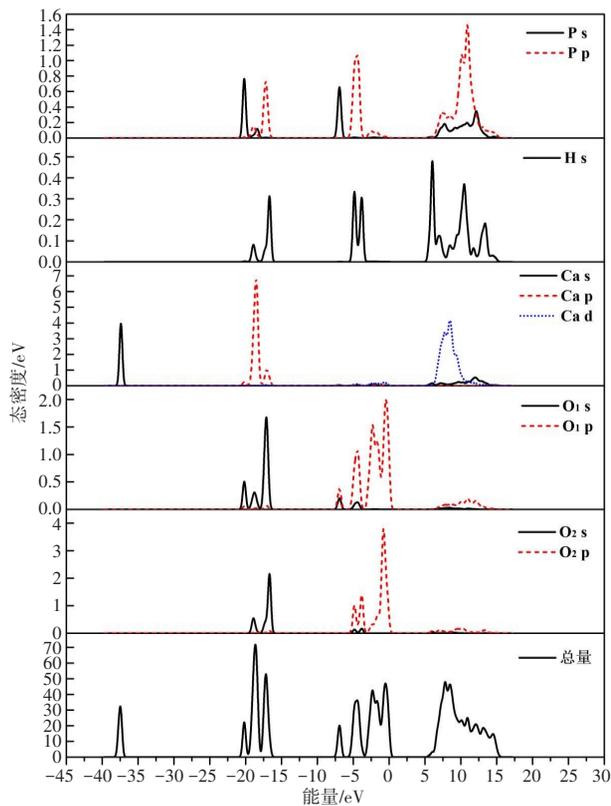


图6 DOS与PDOS图

Figure 6 Density of states and partial wave density of states

3.2 力学性能分析

弹性常数是表征材料弹性的物理量,联系各向异性介质中应力和应变关系的广义弹性张量最多有21个独立的常数。不同类型的晶体结构存在不同数量的弹性常数,在六方晶系HAP中,只有5个独立弹性常数 C_{11} 、 C_{33} 、 C_{44} 、 C_{12} 、 C_{13} 。根据基于密度泛函平面波赝势方法的CASTEP模块计算HAP晶胞可得到理想情况下HAP单晶弹性常数汇总表,如表2所示。

根据周国香等^[24]提出的采用晶体的弹性劲度系数矩阵的各阶雅克比顺序主子式大于零的方法来判断HAP是否具有力学稳定性。满足具有力学稳定性

表2 HAP弹性常数
Table 2 HAP elastic constants

<i>i</i>	<i>j</i>	<i>Cij</i> /Gpa
1	1	107.864 45±11.903
3	3	211.093 35±3.493
4	4	51.544 55±2.341
1	2	27.073 95±15.906
1	3	37.168 53±7.956

*Cij*代表二阶弹性常数,是6×6弹性常数矩阵元。因HAP属于六方晶系,只有5个独立的弹性常数 C_{11} 、 C_{33} 、 C_{44} 、 C_{12} 、 C_{13}

的六方晶系的晶体公式可以表达为:

$$(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0 \quad (1)$$

$$C_{11} - C_{12} > 0 \quad (2)$$

$$C_{44} > 0 \quad (3)$$

将表2中的数据代入公式(1)~(3)中可发现HAP弹性常数满足具有力学稳定性的条件,由此可得出HAP晶体具有力学稳定性的结论。

因为大多数材料都以多晶形式存在,所以表2中的HAP单晶弹性参数具有局限性,将表2中的HAP单晶弹性常数分别代入Voigt方程^[25]和Reuss方程^[26],并采用CASTEP模块进行计算即可得到HAP多晶弹性模量,而Hill^[27]建议对Voigt方程和Reuss方程所得到的结果取平均值做参考。将所得数据整理可得表3。

表3 HAP弹性模量
Table 3 Elastic modulus of HAP

参数	Voigt ^[25]	Reuss ^[26]	Hill ^[27]
体积模量	69.960 48	62.973 53	66.467 00
剪切模量	50.390 95	47.786 70	49.088 83
杨氏模量	121.904 50	114.418 42	118.174 19

根据Pugh^[28]提出的利用体积模量与剪切模量来判断材料延展性和脆性的经验准则,即采用体积模量与剪切模量之比是否大于1.75来判断材料脆性和延展性,根据表3数据可得HAP体积模量比剪切模量为1.34。由此可得出典型生物陶瓷HAP材料属于脆性材料,不适用于临床承载场合使用。

3.3 光学性质分析

介电函数能反映固体能带结构及其他各种光谱信息。HAP材料的光学介电函数由图7给出,其中Re代表光学介电函数的实部,Im表示光学介电函数的虚部。在0~8 eV范围内,介电函数的实部曲线随着能量的增大而逐渐升高,在能量为8 eV时出现了

峰值;在8.0~15.7 eV范围内,随着能量的增大呈下降趋势;在15.7~25.3 eV范围内,随着能量的增大而呈上升趋势,随后降低至能量为27.9 eV处后上升直至趋近于平缓。介电函数的虚部曲线走势和介电函数实部大体趋于一致,但不同的是介电函数的虚部最后趋近于0。根据图7可发现,Re在Im的上升和下降的最大斜率处取得极大值和极小值。

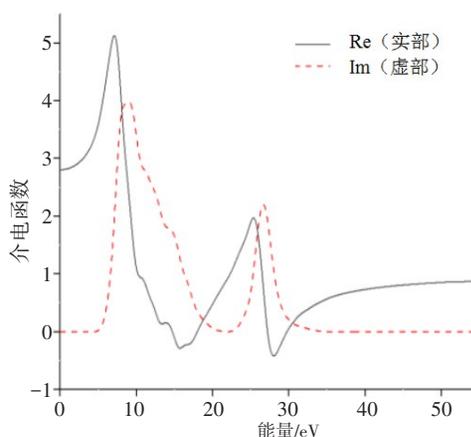


图7 HAP介电函数
Figure 7 HAP dielectric function

图8与图9为HAP材料的复折射率和反射率谱图, n 代表折射率, k 代表消光系数。折射率在能量为7.18 eV时达到第一个峰,再呈下降趋势,在17.9~25.7 eV范围内呈上升趋势,后下降至能量为29.4 eV处,随后逐渐上升,最后趋于平缓。消光系数0~5 eV范围内为0,再上升至能量为9.63 eV处,随后逐渐下降,降至能量为21.7 eV处后又呈上升趋势,上升至能量为27.3 eV处后逐渐下降至0。由图8可以看出折射率与消光系数在14.7、18.1、27.2、29.7 eV处有相交。同时折射率在消光系数的上升沿和下降沿出现峰和谷,符合微分中的克喇末-克朗尼格变换,且消光系数在带边表现出强烈的吸光性质。图9给出了HAP材料反射率的计算结果。由图可以看出,反射率在0~17.5 eV范围内呈上升趋势,于能量为9.5 eV时出现了第一个反射率峰,后于能量为17.5 eV时出现第二个反射率峰。再下降至能量为22.5 eV处,在能量为28.9 eV时出现第三个反射率峰,随后逐渐降低趋于0。可以看出能量在7.8~17.5 eV之间存在着部分反射。能量在28.9 eV时反射率达到最高的32.8%。反射率在折射率与消光系数相交的两个范围内出现极大值,这对应了反射率与复折射率在理想条件下的关系。

图10为HAP的吸收系数谱,可以看出,吸收系数在小于5.18 eV范围内为0,代表此时对光的吸收为0。从5.18 eV后开始逐渐增大,与能带图中的能

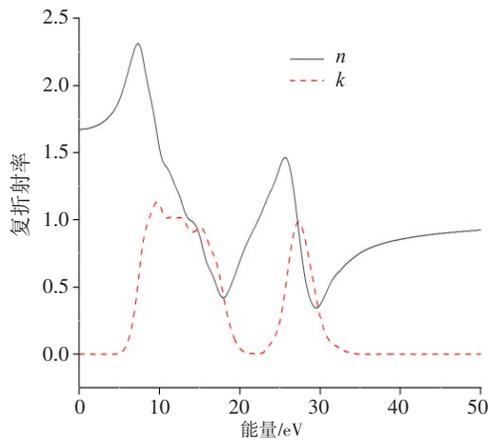


图8 HAP复折射率
Figure 8 HAP complex refractive index

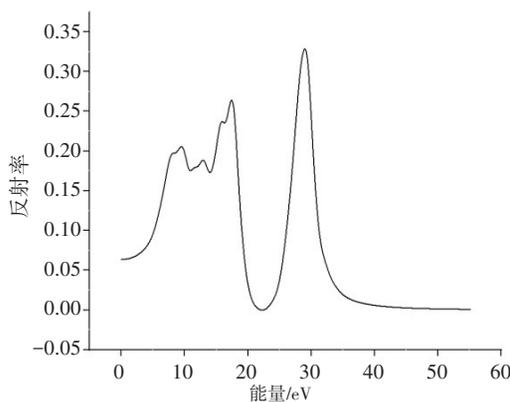


图9 HAP反射率
Figure 9 HAP reflectivity

隙 5.181 eV 相对应。在增大至能量为 15.3 eV 后下降,吸光系数在能量为 22.1 eV 处下降至 831 cm^{-1} 后开始逐渐增大,至能量为 27.6 eV 处达到最大值为 $4.33 \times 10^5\text{ cm}^{-1}$,随后迅速减小逐渐趋于 0,直到能量范围为 55 eV 后下降至 0。

3.4 掺杂元素 Zn 分析

本研究主要从弹性模量方面对 HAP 和掺杂元素 Zn 后(掺杂浓度为 2.2%)的 HAP 力学性能进行比较。

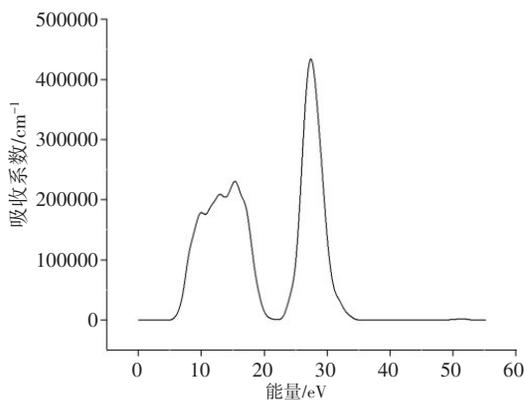


图10 HAP吸收系数
Figure 10 HAP absorption coefficient

经 CASTEP 计算所得 Zn-HAP 的弹性常数为 $C_{11}=111.5$, $C_{12}=5.1$, $C_{13}=23.7$, $C_{33}=145.6$, $C_{44}=45.4$ 。将弹性常数代入式(1)~(3)中,据此可得到 Zn-HAP 的弹性常数满足六方晶系的力学稳定性判断根据,因此 HAP 在掺杂元素 Zn 后仍然具有力学稳定性。经 CASTEP 计算后的 Zn-HAP 弹性模量如表 4 所示。Zn-HAP 的体积模量和剪切模量相对未掺杂前(表 3)均呈现下降趋势,这是由于 Zn 不能与 O 形成较强的离子键导致,同时也使得 Zn-HAP 的结构没有 HAP 稳定。根据 Pugh^[28]提出的利用体积模量与剪切模量来判断材料延展性和脆性的经验准则,可发现 Zn-HAP 仍属于脆性材料,且脆性增加。综上可发现,Zn-HAP 的弹性性能虽有所下降,但仍然具有力学稳定性。因此,HAP 掺杂元素 Zn 能改善 HAP 性能,使得 HAP 材料更适用于临床医学。

表4 Zn-HAP弹性模量
Table 4 Elastic modulus of Zn-HAP

参数	Voigt ^[25]	Reuss ^[26]	Hill ^[27]
体积模量	40.923 23	26.519 58	33.721 41
剪切模量	48.792 06	42.895 96	45.844 01
杨氏模量	104.746 88	83.608 44	94.643 14

图 11 为 CASTEP 计算所得 Zn-HAP 的介电函数、复折射率、反射率、吸收系数图。对于介电函数,Zn-HAP 的介电函数较 HAP 的介电函数而言,总体变化趋势变化不大,但向高能方向有一定微小的偏移且峰值有所降低。这主要是因为 Zn 的掺杂引起了能带的偏移。对于复折射率,Zn-HAP 的复折射率和消光系数变化趋势和本征 HAP 变化趋势大致相同,但通介电函数一致,Zn-HAP 的复折射率和消光系数向高能方向有一定微小的偏移且峰值降低,同时消光系数在带边同样表现出强烈的吸光性质。对于反射率,Zn-HAP 的反射率变化趋势与本征 HAP 反射率变化趋势大致相同,但在 14.4~18.1 eV 之间,Zn-HAP 出现了一个较大的反射率峰,峰值为 0.29,而本征 HAP 在此范围内的反射率峰的峰值为 0.26。这种差异是由于掺杂 Zn 后的 3d 态轨道电子对本征 HAP 产生了影响。对于吸收系数,Zn-HAP 的吸收系数范围比本征 HAP 的吸收范围扩大。在小于 4.31 eV 和大于 55.7 eV 的范围内吸收系数为 0。但吸收系数的最大值却只有 $4.15 \times 10^5\text{ cm}^{-1}$,小于本征 HAP 的吸收系数最大值。

4 结论

本研究基于化学沉淀法,采用氢氧化钙-磷酸体

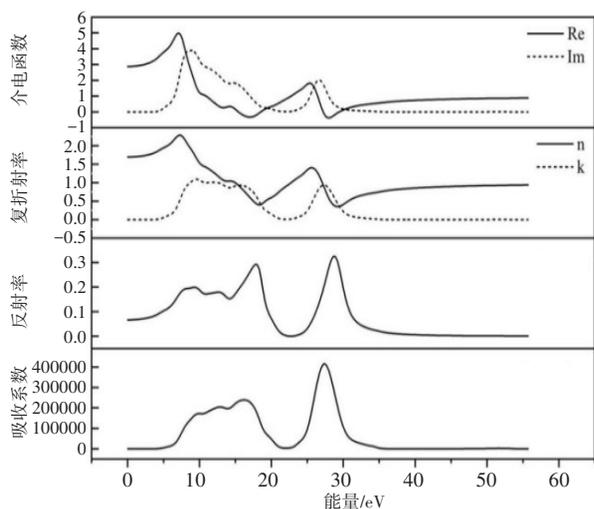


图11 Zn-HAP的介电函数、复折射率、反射率、吸收系数图

Figure 11 Dielectric function, complex refractive index, reflectivity and absorption coefficient of Zn-HAP

系方法对HAP进行了制备。实验发现,反应温度越高,HAP的结晶度越好;pH值为10时所制得的HAP纯度最高;反应体系的陈化时间越长,得到的HAP规整度越高。

采用基于第一性原理的CASTEP模块获取了本征HAP的DOS、PDOS、能带结构、光学性质和力学性能。结果发现其能隙为5.18 eV,属于绝缘体。价带主要由Ca的3s、3p轨道, O_1 的2s、2p轨道, O_2 的2s、2p轨道,P的2s、2p轨道以及H的1s轨道构成,导带主要是由P的2s、2p轨道,H的1s,Ca的3d轨道构成。HAP具有力学稳定性,属于脆性材料,不适用于临床承载场合使用。

通过对HAP晶胞进行Zn原子替位掺杂(掺杂浓度为2.2%),探究其在掺杂条件下的力学性能和光学性能的区别。通过计算可知替位掺杂后,材料的弹性性能下降,脆性增加,但仍然具有力学稳定性,这证明了掺杂元素Zn能使HAP更适用于临床医学。Zn-HAP相比于本征HAP的光学性质,其介电函数和复反射率向高能级方向有一定微小的偏移,且峰值有所降低,但其反射率在14.4~18.1 eV的能量范围出现了一个较大的反射率峰,这是本征HAP没有的。同时Zn-HAP的吸收系数范围扩大,但峰值出现微小的降低。而且通过掺杂后的HAP弹性性能计算结果发现,Zn-HAP的弹性性能有所下降,但仍然具有力学稳定性。因此,元素Zn掺杂HAP改善HAP的脆性方法可行。

未来可考虑研究不同金属元素掺杂和不同掺杂含量对HAP的力学性能影响。本研究有望为临床上HAP生物陶瓷增韧和复相陶瓷的应用提供一定的参考依据。

【参考文献】

- [1] Iaquinta MR, Mazzoni E, Manfrini M, et al. Innovative biomaterials for bone regrowth[J]. *Int J Mol Sci*, 2019, 20(3): 618.
- [2] Gomez-Lizarraga KK, Flores-Morales C, Del Prado-Audelo ML, et al. Polycaprolactone- and polycaprolactone/ceramic-based 3D-bioploted porous scaffolds for bone regeneration: a comparative study[J]. *Mat Sci Eng C*, 2017, 79: 326-335.
- [3] 韩倩倩,薛彬,王涵,等. 骨组织工程材料的研究进展[J]. *组织工程与重建外科杂志*, 2017, 13(6): 343-345.
Han QQ, Xue B, Wang H, et al. Research progress of material for bone tissue engineering [J]. *Journal of Tissue Engineering and Reconstructive Surgery*, 2017, 13(6): 343-345.
- [4] 刘洋,王欢,朱晔,等. 骨组织工程支架材料研究进展[J]. *临床口腔医学杂志*, 2019, 35(10): 637-639.
Liu Y, Wang H, Zhu Y, et al. Research progress of scaffold materials in bone tissue engineering[J]. *Journal of Clinical Stomatology*, 2019, 35(10): 637-639.
- [5] 申欣,庞宇,孟昭旭,等. 纳米羟基磷灰石复合材料在癌症治疗中的应用进展[J]. *材料导报*, 2020, 34(72): 1088-1090.
Shen X, Pang Y, Meng ZX, et al. Application progress of nano hydroxyapatite composites in cancer treatment[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(72): 1088-1090.
- [6] Banglmaier RF, Sander EA, Vandevord PJ. Induction and quantification of collagen fiber alignment in a three-dimensional hydroxyapatite-collagen composite scaffold [J]. *Acta Biomater*, 2015, 17: 26-35.
- [7] 汪港,张伟钢,唐建,等. 天然多孔材料水热合成羟基磷灰石[J]. *功能材料*, 2008, 39(12): 2038-2040.
Wang G, Zhang WG, Tang J, et al. Hydroxyapatite transformed hydrothermally from natural porous material[J]. *Journal of Functional Materials*, 2008, 39(12): 2038-2040.
- [8] 王硕硕,何星. 羟基磷灰石的合成及其应用的研究进展[J]. *有色金属材料与工程*, 2020, 41(6): 48-54.
Wang SS, He X. Research progress on synthesis and application of hydroxyapatite [J]. *Nonferrous Metal Materials and Engineering*, 2020, 41(6): 48-54.
- [9] 安良. 磁性羟基磷灰石微球的可控制备及其负载Ag₃PO₄后光催化性能的研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2016.
An L. Controllable preparation of magnetic hydroxyapatite microspheres and their photocatalytic performance after loading with Ag₃PO₄ [D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2016.
- [10] 朱婷婷. 不同类型羟基磷灰石的制备及其对重金属离子吸附行为的研究[D]. 济南: 济南大学, 2011.
Zhu TT. Study on synthesis, characterization of different types of hydroxyapatite and their adsorption of heavy metal ions [D]. Jinan: University of Jinan, 2011.
- [11] 黄嘉琪,郑炜山,颜聪颖,等. 纳米羟基磷灰石制备方法研究进展[J]. *石化技术*, 2019, 26(9): 352-354.
Huang JQ, Zheng WS, Yan CY, et al. Research progress in the preparation method of nanohydroxyapatite [J]. *Petrochemical Industry Technology*, 2019, 26(9): 352-354.
- [12] Karampour H, Ahmadi Parsa M, Moghadam AH, et al. Facile solution-based synthesis of impurity-free hydroxyapatite nanocrystals at ambient conditions [J]. *J Mater Res Tech*, 2022, 16: 656-674.
- [13] 郭广生,王颖,王志华,等. 化学沉淀法制备羟基磷灰石纳米粒子[J]. *化学通报*, 2004, 11: 830-834.
Guo GS, Wang Y, Wang ZH, et al. Study on the synthesis of hydroxyapatite nanoparticles by the chemical precipitation method [J]. *Chemistry Bulletin*, 2004, 11: 830-834.
- [14] 朱再盛,涂伟萍. 氢氧化钙-磷酸钠体系沉淀法合成纳米羟基磷灰石[J]. *精细化工*, 2011, 28(3): 213-216.
Zhu ZS, Tu WP. Synthesis of nano-hydroxyapatite by method of precipitation based on Ca(OH)₂-Na₃PO₄ system [J]. *Fine Chemicals*, 2011, 28(3): 213-216.
- [15] 袁世丹,李星逸,马野. 化学沉淀法快速制备纳米羟基磷灰石粉体工艺研究[J]. *佳木斯大学学报(自然科学版)*, 2017, 35(4): 625-627.
Yuan SD, Li XY, Ma Y. Research on the rapid preparation process of nano hydroxyapatite powder by chemical precipitation [J]. *Journal of Jiamusi University (Natural Science Edition)*, 2017, 35(4): 625-627.
- [16] Kakiage M, Oda S. Nanofibrous hydroxyapatite composed of nanoparticles fabricated by electrospinning [J]. *Mater Lett*, 2019, 248:

- 114-118.
- [17] 范纯泉, 叶晓健. 丝素蛋白纳米羟基磷灰石复合材料的生物安全性[J]. 中国组织工程研究, 2016, 20(35): 5650-5656.
Fan CQ, Ye XJ. Biological safety of silk fibroin/nano-hydroxyapatite composites[J]. Chinese Journal of Tissue Engineering Research, 2016, 20(35): 5650-5656.
- [18] El-Habashy SE, Eltahir HM, Gaballah A, et al. Hybrid bioactive hydroxyapatite/polycaprolactone nanoparticles for enhanced osteogenesis[J]. Mater Sci Eng C, 2021, 119: 111599.
- [19] Xie C, Lu X, Han L, et al. Biomimetic mineralized hierarchical graphene oxide/chitosan scaffolds with adsorbability for immobilization of nanoparticles for biomedical applications[J]. ACS Appl Mater Inter, 2016, 8(3): 1707-1717.
- [20] Hu YM, Chen JD, Fan TT, et al. Biomimetic mineralized hierarchical hybrid scaffolds based on *in situ* synthesis of nano-hydroxyapatite/chitosan/chondroitin sulfate/hyaluronic acid for bone tissue engineering[J]. Colloid Surface B, 2017, 157: 93-100.
- [21] Rulis P, Ouyang L, Ching WY. Electronic structure and bonding in calcium apatite crystals: hydroxyapatite, fluorapatite, chlorapatite, and bromapatite[J]. Phys Rev B, 2004, 70(15): 155104.
- [22] 于峰, 秦湘阁, 袁福龙. 羟基磷灰石生物材料的第一原理计算[J]. 佳木斯大学学报(自然科学版), 2009, 27(4): 559-562.
- Yu F, Qin XG, Yuan FL. Density functional theory calculations of hydroxyapatite biological materials[J]. Journal of Jiamusi University (Natural Science Edition), 2009, 27(4): 559-562.
- [23] 巫剑波. 锌掺杂的羟基磷灰石复合物(聚乳酸或石墨烯)制备与模拟研究[D]. 深圳: 深圳大学, 2017.
Wu JB. Preparation and simulation of Zn-doped hydroxyapatite composite (polylactic acid or graphene)[D]. Shenzhen: Shenzhen University, 2017.
- [24] 周国香, 赵华萍, 徐小静. 晶体稳定性条件的两种计算方法[J]. 河北工业大学学报, 2011, 40(6): 69-72.
Zhou GX, Zhao HP, Xu XJ. Two methods of calculating conditions for crystal stability[J]. Journal of Hebei University of Technology, 2011, 40(6): 69-72.
- [25] Voigt W. Lehrbuch der Kristallphysik[M]. Leipzig: Teubner, 1928.
- [26] Reuss A. Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of monocrystals[J]. Math Mech, 1929, 9: 49-58.
- [27] Hill R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate[J]. Proc Phys Soc, 1952, 65(5): 349-354.
- [28] Pugh SF. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals[J]. Philos Mag, 1954, 45: 823-843.

(编辑: 谭斯允)