

以溶膠-凝膠法製備介孔 CaO-B₂O₃-SiO₂ 複合材及其特性研究

張莉毓¹ 鍾益政¹ 江文鈞¹ 沈雅琦² 陳珀璋³

¹ 國立屏東科技大學機械工程系

91201 屏東縣內埔鄉老埤村學府路 1 號

² 南榮科技大學美容造型設計系

³ 南榮科技大學電子工程系

73746 台南縣鹽水鎮朝琴路 178 號

摘要

介孔材料由於具有較高的比表面積和孔體積之特性，因而具有遠高於普通生醫玻璃材料的體外生物活性。本研究以非離子型界面活性劑為天然有機模板，四乙矽酸鹽、硝酸鈣和硼酸三丁酯為反應物，再添加硝酸鋁複合，利用溶膠-凝膠法製備高比表面積之介孔 CaO-B₂O₃-SiO₂ 生醫玻璃複合 Al₂O₃。以 XRD、SEM、TEM 及氮氣吸附/脫附等溫曲線分析該材料之微結構及比表面積。介孔 CaO-B₂O₃-SiO₂ 生醫玻璃複合 Al₂O₃，在 Ca/B：Al 比例 1：1.5，經 500~700°C 煨燒 3 小時後，由 XRD 分析結果顯示出 20~30° 之間有一較寬的繞射峰，此為典型之玻璃特徵。SEM 實驗結果表示介孔 CaO-B₂O₃-SiO₂ 生醫玻璃於模擬體液中浸泡 8 小時後，已開始生成氫氧基磷灰石相。從 TEM 分析結果得知，生成的氫氧基磷灰石相為非晶相，電子繞射圖亦證實其為非晶質。

關鍵詞：氫氧基磷灰石、生醫玻璃、溶膠-凝膠法、介孔材料

Preparation and characterization of mesoporous CaO-B₂O₃-SiO₂ composite by sol-gel method

LAY GAIK TEOH¹, YI-CHENG CHUNG¹, WUN-JYUN JIANG¹, YA CHI SHEN² and PO CHANG CHEN³

¹Department of Mechanical Engineering, National Pingtung University of Science and Technology,
NO. 1, Shuefu Road, Neipu, Pingtung 912, Taiwan.

²Department of Styling & Fashion Design, Nan Jeon University of Technology,

³Department of Electronic Engineering, Nan Jeon University of Technology,
No. 178, Chau-Chin Road, Yen-Shui, Tainan Hsien 73746, Taiwan.

ABSTRACT

Mesoporous bioglasses materials have received much interest because of their high specific surface area and pore volume, and exhibit better in vitro bone forming bioactivity compared to conventional bioglasses. In this study, mesoporous CaO-B₂O₃-SiO₂ composite with high specific surface area was prepared by sol-gel process and the synthesis was accomplished by using nonionic surfactant as the template, tetraethyl orthosilicate, calcium nitrate tetrahydrate, tributyl borate and aluminum nitrate as

the inorganic precursors. XRD, SEM, TEM and N_2 adsorption-desorption isotherms were used to characterize the microstructure and specific surface area of the samples. A broad band between $20\sim 30^\circ$ can be clearly noted in XRD pattern of mesoporous $CaO-B_2O_3-SiO_2$ composite for Ca/B:Al ratio of 1:1.5. It can be seen that after being calcined at $500\sim 700^\circ C$ for 3 h the sample almost has an amorphous state, which is indicative of the internal disorder and glassy nature of this material. SEM results reveal that a hydroxyapatite layer started to form on the surface in 8 hr after mesoporous $CaO-B_2O_3-SiO_2$ composite was immersing in simulated body fluid. TEM images reveal that the growth of apatite nanocrystals on the surface of the mesoporous bioglass can be observed as amorphous, as evidenced by selected area electron diffraction patterns.

Key words: hydroxyapatite, bioglass, sol-gel method, mesoporous material

一、前言

介孔材料因其高比表面積和孔體積，可應用在骨修復和藥物傳遞[1, 2]的生物活性材料，而受到非常多的關注。因此，若是我們使用整齊排列的多孔性質，加上孔徑均一的特性，勢必可以增加介孔生醫玻璃與骨骼組織之鍵結能力，使其增加鍵合效應，進一步實現人體骨骼替代材料之開發[3]。介孔生醫玻璃是一種類似骨組織的生醫材料，其結構性質擁有良好的骨組織修補及重建等特性。醫用的生物活性玻璃與生理體液接觸後，表面能形成與人體骨骼相似的氫氧基磷灰石(HA)層，它與骨頭和軟組織皆有良好的親和性。故在創傷外科、齒科、骨科等醫療領域有重要的應用與研究價值。

$CaO-B_2O_3-SiO_2$ 介孔生醫玻璃是一種類似骨組織的生醫材料，其結構性質擁有良好的骨組織修補及重建等特性。生醫材料必須有高生物活性且易與人體結合、無毒性、無過敏、不會引起發炎或異物反應等特性。骨組織替補材料最理想是自體移植，相較於其他以植入同種或異種材料等可能會在體內產生感染或排斥之方式，自體移植較不會產生感染或排斥等問題；因此具有高生物活性、與人體結合性良好、孔洞大小均勻、高比表面積與孔體積等特性之 $CaO-B_2O_3-SiO_2$ 介孔生醫玻璃是一種極佳的骨組織替補材。

氧化鋁較其他生醫材料具有更高的機械強度和極低的磨擦係數與磨耗率，可充分使用於荷重關節；生物穩定性極佳，不會發生體內溶解，且可在組織與植入物之間形成一層薄膜，不需再使用骨水泥；且與一般金屬製品不同，治癒後不需再手術拔

除，可減輕患者之負擔，廣泛應用於關節固定術、移植骨之固定用。

本研究重點主要以溶膠-凝膠法合成介孔 $CaO-B_2O_3-SiO_2$ 生醫玻璃複合 Al_2O_3 ，並以三嵌段兩性共聚物(PEO-PPO-PEO triblock copolymer 非離子型界面活性劑)為模板，並用不同煅燒溫度去合成介孔 $CaO-B_2O_3-SiO_2$ 生醫玻璃複合 Al_2O_3 ，藉此了解煅燒溫度對於介孔 $CaO-B_2O_3-SiO_2$ 生醫玻璃複合 Al_2O_3 的合成之影響。最後，試樣進行模擬體液的浸泡以觀察氫氧基磷灰石生長的情形，藉此探討複合材對生物活性之影響。

二、實驗方法

本實驗所使用的界面活性劑種類為非離子型界面活性劑，即三嵌段兩性共聚物 triblock copolymer (F127)作為有機模板，將其溶入乙醇中，攪拌 15 分鐘，接著再加入所使用之無機前驅物 $Si(OC_2H_5)_4$ 並攪拌至溶解，之後再加入 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 及 $(C_4H_9)_3BO_3$ 緩慢攪拌均勻，再滴入 0.01 mol HCl，最後添加溶膠-凝膠 Al_2O_3 於室溫下攪拌一小時，並置於烘箱中以 $70^\circ C$ 持溫 48 小時使其乾燥。將乾燥後之產物以 $5^\circ C/min$ 進行升溫煅燒，持溫時間 3 小時後，爐冷至室溫，即得到 $CaO-B_2O_3-SiO_2$ 介孔生醫玻璃複合 Al_2O_3 。本研究之生物活性測試，主要以 $CaO-B_2O_3-SiO_2$ 介孔生醫玻璃複合 Al_2O_3 粉末於模擬體液中浸泡不同時間後之性質差異為分析目的。首先將煅燒後 $CaO-B_2O_3-SiO_2$ 介孔生醫玻璃複合 Al_2O_3 粉末，取 0.12 g 浸泡於 5 ml 之模擬體液中，模擬體液 pH 值為

7.4, 浸泡溫度為37 °C, 浸泡時間分別為8 hr、3 days、6 days, 之後以去離子水清洗表面殘留之模擬體液, 並於室溫下乾燥後待測。

三、結果與討論

3.1 XRD 分析

Fig. 1分別顯示為Ca/B:Al比例1:1.5, 經過500 °C、550 °C及700 °C煅燒後所合成之介孔CaO-B₂O₃-SiO₂生醫玻璃複合Al₂O₃浸泡(a)3天及(b)6天於SBF中之X-ray繞射分析結果。

觀察圖(a)、(b)的XRD分析圖中, 發現大約在20°~30°左右出現明顯寬峰, 此寬峰為二氧化矽形成無固定晶相的非結晶狀態所造成, 與典型的生醫玻璃特徵完全符合。且隨著煅燒溫度的增加, 峰值皆無明顯的變化, 表示此一參數條件下所合成之介孔CaO-B₂O₃-SiO₂生醫玻璃複合Al₂O₃並無結晶相產生。

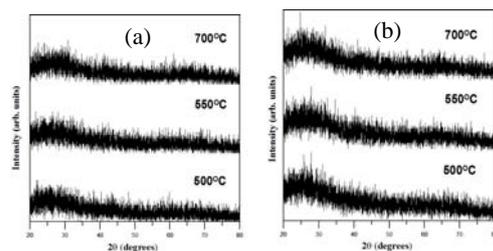


Fig. 1 XRD patterns of mesoporous CaO-B₂O₃-SiO₂ composite (Ca/B:Al = 1:1.5) calcined at 500~700 °C after being soaking in SBF for (a) 3 and (b) 6 days.

3.2 氮氣吸附/脫附等溫曲線分析

Fig. 2所示為Ca/B:Al合成比例為1:1.5經500 °C、550 °C、700 °C煅燒後所得之介孔CaO-B₂O₃-SiO₂生醫玻璃複合Al₂O₃之氮氣吸附/脫附等溫曲線圖與孔徑分佈圖, 此試片經由分析結果得之其試片之三嵌段兩性共聚物已達臨界微胞濃度, 故已可使材料形成孔洞結構。

Fig. 2(a)為介孔CaO-B₂O₃-SiO₂生醫玻璃複合Al₂O₃煅燒溫度500 °C, 圖中可以觀察到曲線型態為type IV-H1 型態, 表示孔洞具有孔徑大小均一之特

性, 已證明此參數條件下即可形成介孔CaO-B₂O₃-SiO₂生醫玻璃複合Al₂O₃。由圖中我們可以觀察到當相對壓力值約0.7~0.95時吸/脫附曲線呈現陡峭狀, 表示在此相對壓力值下有明顯的毛細管吸/脫附現象產生。圖中顯示當煅燒溫度為500 °C時, 其平均孔徑為331 Å, 比表面積為42.03 m²/g, 而氮氣吸附量約可達0.349 cm³/g。

Fig. 2(b)為介孔CaO-B₂O₃-SiO₂生醫玻璃複合Al₂O₃煅燒溫度550 °C, 圖中可以觀察到曲線型態為type IV-H1 型態, 表示孔洞具有孔徑大小均一之特性, 已證明此參數條件下即可形成介孔CaO-B₂O₃-SiO₂生醫玻璃複合Al₂O₃。由圖中我們可以觀察到當相對壓力值約0.75~1時吸/脫附曲線呈現陡峭狀, 表示在此相對壓力值下有明顯的毛細管吸/脫附現象產生。圖中顯示當煅燒溫度為550 °C時, 其平均孔徑為171 Å, 比表面積為94.69 m²/g, 而氮氣吸附量約可達0.406 cm³/g。

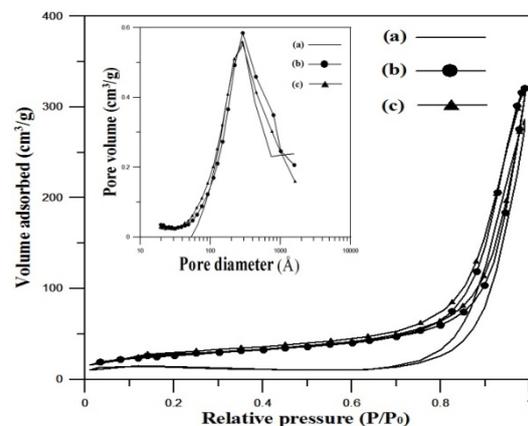


Fig. 2 N₂ adsorption-desorption isotherm and BJH pore size distribution curves for mesoporous CaO-B₂O₃-SiO₂ composite (Ca/B:Al = 1:1.5) calcined at (a) 500 °C, (b) 550 °C, and (c) 700 °C.

Fig. 2 (c) 為介孔CaO-B₂O₃-SiO₂生醫玻璃複合Al₂O₃煅燒溫度700 °C, 圖中可以觀察到曲線型態為type IV-H1 型態, 表示孔洞具有孔徑大小均一之特性, 已證明此參數條件下即可形成介孔CaO-B₂O₃-SiO₂生醫玻璃複合Al₂O₃。由圖中我們可以觀察到當相對壓力值約0.7~1時吸/脫附曲線呈現

陡峭狀，表示在此相對壓力值下有明顯的毛細管吸/脫附現象產生。當煨燒溫度為 700 °C 時，其平均孔徑為 164 Å，比表面積為 96.86 m²/g，而氮氣吸附量約可達 0.398 cm³/g。

3.3 SEM 表面型態分析

Fig. 3 為掃描式電子顯微鏡SEM 之表面形態圖，其Ca/B:Al比為1:1.5，經由500 °C 煨燒後之介孔CaO-B₂O₃-SiO₂生醫玻璃複合Al₂O₃。由圖中(a) 為未浸泡SBF時，可以看出煨燒完後形成的大孔洞；(b)則為浸泡SBF 8 hr 後，在大孔洞上逐漸析出粒子；(c)則為浸泡SBF 3天 後，大孔洞上的粒子開始堆積成團狀；(d)則為浸泡SBF 6天後，在大孔洞上出現非常多的團狀粒子。

Fig. 4 為掃描式電子顯微鏡SEM之表面形態圖，其Ca/B:Al比為1:1.5，經由550 °C 煨燒後之介孔CaO-B₂O₃-SiO₂生醫玻璃複合Al₂O₃。由圖中(a) 為未浸泡SBF時，也可以看出煨燒完後形成的大孔洞；(b)則為浸泡SBF 8 hr後，在大孔洞上逐漸析出粒子；(c)則為浸泡SBF 3天後，大孔洞上的粒子開始堆積成團狀；(d)則為浸泡SBF 6天後，在大孔洞上出現大量的團狀粒子。

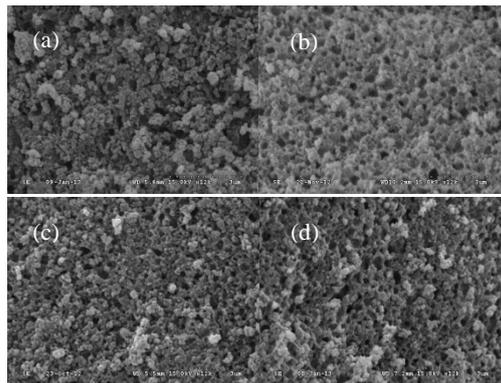


Fig. 3 SEM images of mesoporous CaO-B₂O₃-SiO₂ composite (Ca/B:Al = 1:1.5) calcined at 500 °C after soaking in SBF for (a) 0, (b) 8 hr, (c) 3 days, (d) 6 days.

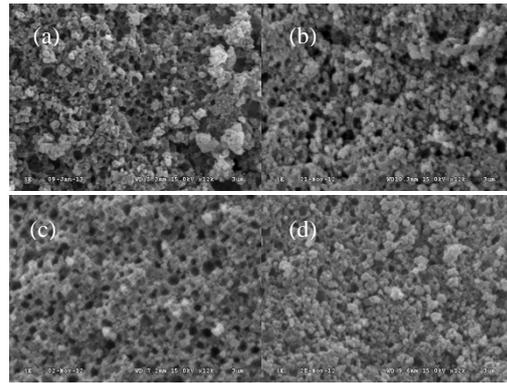


Fig. 4 SEM images of mesoporous CaO-B₂O₃-SiO₂ composite (Ca/B:Al = 1:1.5) calcined at 550 °C after soaking in SBF for (a) 0, (b) 8 hr, (c) 3 days, (d) 6 days.

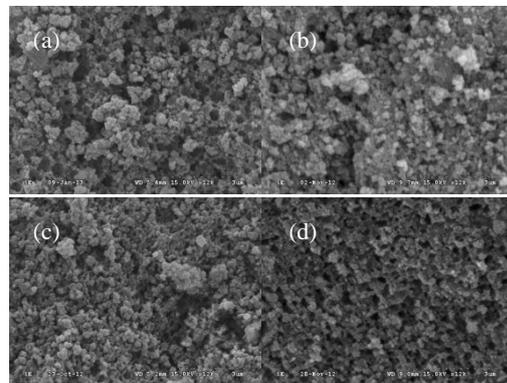


Fig. 5 SEM images of mesoporous CaO-B₂O₃-SiO₂ composite (Ca/B:Al = 1:1.5) calcined at 700 °C after soaking in SBF for (a) 0, (b) 8 hr, (c) 3 days, (d) 6 days.

Fig. 5 為掃描式電子顯微鏡SEM 之表面形態圖，其Ca/B:Al比為1:1.5，經由700 °C 煨燒後之介孔CaO-B₂O₃-SiO₂生醫玻璃複合Al₂O₃。由圖中(a) 為未浸泡SBF時，同樣的可以看出煨燒完後形成的大孔洞；(b)則為浸泡SBF 8 hr後，在大孔洞上逐漸析出粒子；(c)則為浸泡SBF 3天後，大孔洞上的粒子開始堆積成團狀；(d)則為浸泡SBF 6天後，在大孔洞上出現更多的團狀粒子。

3.4 TEM 分析

Fig. 6 為介孔 CaO-B₂O₃-SiO₂ 生醫玻璃複合 Al₂O₃，Ca/B:Al 比例為 1:1.5，溫度 550 °C 煨燒 3 hr

後，並浸泡模擬體液(SBF)3天後之TEM微結構圖。由明(a)、暗(b)視野圖中觀察不到有氫氧基磷灰石結晶相存在，繞射圖中無明顯繞射環出現，與XRD繞射分析結果比對後，證明其為非晶質。

Fig. 7 為介孔 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 生醫玻璃複合 Al_2O_3 ，Ca/B:Al 比例為 1:1.5，溫度 550 °C 煅燒 3 hr 後，並浸泡模擬體液(SBF)6天後之TEM 微結構圖。由明(a)、暗(b)視野圖中無法發現明顯之結晶，且繞射圖中無明顯繞射環出現，與XRD繞射分析結果相對應，證明其為非晶質。

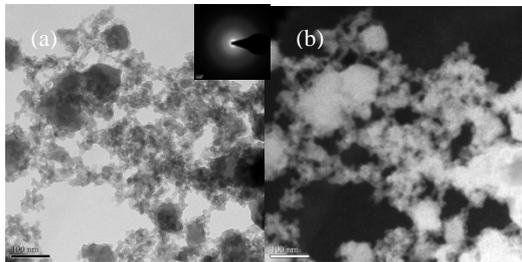


Fig. 6 TEM images of mesoporous $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ composite (Ca/B:Al = 1:1.5) calcined at 550 °C after soaking in SBF for 3 days (a) bright field ,(b) dark field.

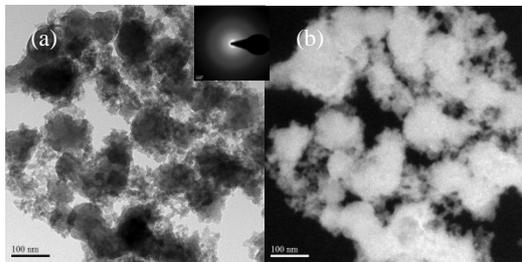


Fig. 7 TEM images of mesoporous $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ composite (Ca/B:Al = 1:1.5) calcined at 550 °C after soaking in SBF for 6 days (a) bright field ,(b) dark field.

Fig. 8 為介孔 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 生醫玻璃複合 Al_2O_3 ，Ca/B:Al 比例為 1:1.5，溫度 700 °C 煅燒 3 hr 後，並浸泡模擬體液(SBF) 3天後之TEM 微結構圖。由明(a)、暗(b)視野圖中觀察不到任何結晶顆粒的存在，繞射圖中亦無明顯繞射環出現，與XRD繞射分析結果比對後，證明其為非晶質。

Fig. 9 為介孔 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 生醫玻璃複合 Al_2O_3 ，Ca/B:Al 比例為 1: 1.5，溫度 700 °C 煅燒 3 hr 後，並浸泡模擬體液(SBF)6 days 後之 TEM 微結構圖。由明(a)、暗(b)視野圖中無法觀察到有結晶顆粒的存在，繞射圖中也沒有明顯繞射環出現，與 XRD 繞射分析結果比對後，亦證明其為非晶質。

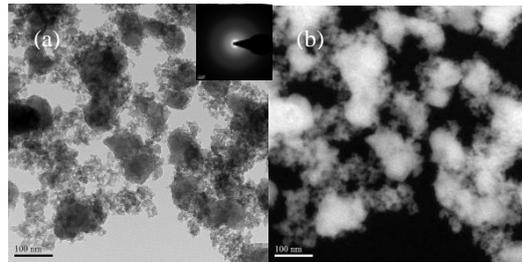


Fig. 8 TEM images of mesoporous $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ composite (Ca/B:Al = 1:1.5) calcined at 700 °C after soaking in SBF for 3 days (a) bright field ,(b) dark field.

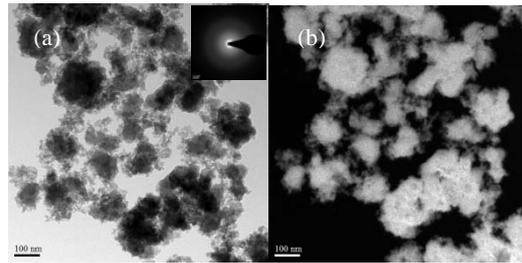


Fig. 9 TEM images of mesoporous $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ composite (Ca/B:Al =1:1.5) calcined at 700 °C after soaking in SBF for 6 days (a) bright field ,(b) dark field.

四、結論

在 Ca/B:Al 比例 1:1.5 所合成的介孔 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 生醫玻璃複合 Al_2O_3 ，於XRD分析圖中有二氧化矽形成的無固定晶相，但隨煅燒溫度及 SBF 浸泡時間的增加無明顯變化，說明並無結晶相存在。由SEM圖中發現此比例下經煅燒後會有明顯大孔洞產生，浸泡後會在孔洞上析出粒子；在穿透式電子顯微鏡的繞射圖中無明顯繞射環出現，與 XRD 繞射分析結果相對應，證明其為非晶質。

參考文獻

1. Falter, L. M., D. A. Pane, T. A. Friedmann, W. H. Wright, D. M. Ginsberg (1988) Preparation of Ceramic Superconductors by the Pechini Method, *Bri. Ceram. Proc.*, **41**, 261.
2. 施威任 (民 96), 奈米級氫氧基磷灰石之合成及燒結, 國立成功大學材料科學與工程學系博士論文, 頁28-29, 。
3. 葉晨聖 (民 96), 生醫奈米技術, 頁132, 生醫奈米科技教學資源中心, <http://conf.ncku.edu.tw/~bnec/index.htm/>。
4. Ryu, H. S., J. H. Seo, H. Kim, K. S. Hong, H. J. Park, D. J. Kim, J. H. Lee, D. H. Lee, B. S. Chang, C. K. Lee, (2003) *Bioceramics* 15, 261 Trans. Tech. Publications Ltd., Zurich-Uetikon.
5. 胡閔傑 (民 89), 電漿熔射氫氧基磷灰石披覆於氧化鋁基材性質研究—瓷介層的影響, 國立成功大學材料科學及工程系碩士論文, 頁1-108。