

铁掺杂纳米羟基磷灰石的制备及紫外吸收性能研究

安然¹, 林锬¹, 郭世刚², 张冲², 祝顺², 韩颖超¹

(1. 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070; 2. 山东朱氏药业集团有限公司, 菏泽 274300)

摘要: 纳米羟基磷灰石(nHAP)兼具生物相容性及环境友好性, 经铁掺杂改性后, 有望作为一种新型紫外(UV)吸收材料。本研究采用共沉淀法和水热法制备了铁掺杂纳米羟基磷灰石(Fe-nHAP), 通过调节反应时间、温度和铁掺杂比探究了制备工艺对 UV 吸收性能的影响。结果表明, 随着温度从 37 °C 升高至 150 °C, 或将反应时间从 0.5 h 延长至 3 h, 材料结晶度及 UV 吸收峰值均有一定程度的提升, 表明 Fe-nHAP 的 UV 吸收性能与结晶度具有正关联。此外, Fe-nHAP 的 UV 吸收性能还与铁掺杂比密切相关。随着铁掺杂摩尔比从 0 增至 10%, Fe-nHAP 的 UV 吸收性能逐渐增强, 最大吸收值从 0.03 增至 1.35, 这归因于铁掺杂引起材料能带结构变化, 进而使其光学带隙缩小。然而, 高掺杂比导致材料结晶度过低, 使得 UV 吸收性能提升效果减弱。安全性评价表明铁掺杂摩尔比为 7% 的 Fe-nHAP 未表现出细胞毒性、光毒性及皮肤刺激性。综上, Fe-nHAP 具备较强的 UV 吸收性能, 加之良好的生物安全性, 有望成为一种新型 UV 吸收材料。

关键词: 纳米羟基磷灰石; 铁掺杂; 紫外吸收

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)05-0457-09

Iron-doped Nano-hydroxyapatite: Preparation and Ultraviolet Absorption Performance

AN Ran¹, LIN Si¹, GUO Shigang², ZHANG Chong², ZHU Shun², HAN Yingchao¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. Shandong Zhushi Pharmaceutical Group Co., Ltd., Heze 274300, China)

Abstract: Nano-hydroxyapatite (nHAP) possesses both biocompatibility and environmental friendliness, and holds the potential to become a novel ultraviolet (UV) absorbent material following iron doping modification. This study employed co-precipitation and hydrothermal methods to prepare iron-doped nano-hydroxyapatite (Fe-nHAP). Influence of the preparation process on UV absorption performance was investigated by adjusting reaction time, temperature, and iron doping ratio. The results indicate that with the increase of temperature from 37 °C to 150 °C or the extension of reaction time from 0.5 h to 3 h, both the crystallinity and the peak of UV absorption improve. It can be inferred that there is a certain positive correlation between the UV absorption performance and crystallinity of Fe-nHAP. Additionally, the UV absorption capacity is closely correlated to the iron doping ratio. As the iron doping molar ratio increases from 0 to 10%, the UV absorption capacity is gradually enhanced, with the maximum absorption value rising from 0.03 to 1.35. This phenomenon is attributed to the reduction in optical bandgap caused by iron

收稿日期: 2024-09-18; 收到修改稿日期: 2024-12-08; 网络出版日期: 2024-12-27

基金项目: 山东省发展和改革委员会人才项目

Shandong Provincial Development and Reform Commission Talent Program

作者简介: 安然(2000-), 男, 硕士研究生. E-mail: ar17864218908@163.com

AN Ran (2000-), male, Master candidate. E-mail: ar17864218908@163.com

通信作者: 韩颖超, 研究员. E-mail: hanyingchao@whut.edu.cn

HAN Yingchao, professor. E-mail: hanyingchao@whut.edu.cn

doping. However, a high iron doping ratio leads to excessive reduction in material crystallinity, resulting in weakened enhancement of UV absorption performance. The safety assessment indicates that Fe-nHAP with an iron doping molar ratio of 7% does not demonstrate cytotoxicity, phototoxicity and skin irritation. In summary, Fe-nHAP has a suitable UV absorption performance. With its favorable biosecurity, it is anticipated to emerge as a new type of UV absorption material.

Key words: nano-hydroxyapatite; iron doping; ultraviolet absorption

随着臭氧层的耗损,地表接受的 UV 辐射相应增加,这对人类健康和生活造成了严重威胁^[1]。具备 UV 吸收性能的材料目前已应用于纺织品、涂料、食品和药品包装、建筑材料及农业薄膜等多个领域。此外,其还被用于防晒护理产品中,以避免因 UV 导致的皮肤水分流失及老化^[2]、黑色素过度合成、恶性黑色素瘤等^[3]。市面上现有防晒剂原料分为有机和无机两大类,有机防晒剂存在皮肤刺激^[4]、过敏等风险^[5],且不易降解,会对海洋生态系统构成潜在危害^[6]。常用的无机防晒剂如二氧化钛和氧化锌,在光照下会产生活性氧自由基,给人体带来潜在危害^[7],且其成分对海洋生物具有毒性^[8]。因此,有必要进一步探索安全、环保的新型 UV 吸收材料,以更好地满足人们日常生活需求,同时不对人体健康和自然生态造成威胁。

羟基磷灰石(Hydroxyapatite, HAP)是哺乳动物骨组织的主要无机成分,具有良好的生物相容性、生物活性和组织亲和性,在骨修复领域具有广泛的医学应用^[9-11]。进一步研究发现,通过离子掺杂,可以赋予 HAP 抗菌^[12]、荧光^[13]、磁性^[14]以及光热转化^[15]等性能,进而使其在抗感染^[16]、生物成像^[17]、肿瘤治疗^[18]等领域展现出更高的应用潜力。此外,有些元素还可以赋予 HAP UV 吸收性能。Yasukawa 等^[19]发现,掺入 Ti^{4+} 和 Ce^{3+} 离子能使 HAP 具备一定 UV 吸收能力。其中, Ti^{4+} 离子可以提升 HAP 在 260~300 nm 波段内的 UV 吸收能力,而 Ce^{3+} 离子则在 300~400 nm 波段发挥作用。de Araujo 等^[20]发现,掺杂 Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 离子同样能明显改变 HAP 样品的 UV 吸收性。 Zn-HAP 在 213~420 nm 范围内呈特征吸收, Mn-HAP 则在 UV(200~388 nm)和可见光范围内均有吸收,其中 UV 吸收性更强。近期研究显示,铁离子掺杂同样能赋予 HAP UV 吸收性能。Wang 等^[21]通过模拟骨骼和牙齿的形成过程制备了含有微量铁元素的 HAP,并发现材料 UV 吸收能力随着 Fe 掺杂比的增加而增强。Hadagalli 等^[22]发现通过掺杂 Fe 可以使 HAP 的光学带隙从 5.95 eV 降低到 1.84 eV,从而在长波 UV 和中波 UV 范围内改善其 UV 吸收性能,其最大吸收波长在 240 nm 处。Piccirillo 等^[23]以鳕鱼骨为原料制备的 Fe-nHAP 在整

个 UV 范围内具有良好的吸收性能,且其光照后产生的自由基远少于传统无机防晒剂 TiO_2 和 ZnO 。Predoi 等^[24]通过浸渍涂层法制备了 Fe-nHAP 复合涂层,通过成骨细胞实验证明 Fe-nHAP 悬浮液和涂层均表现出良好的生物相容性。但是,这些研究并未针对 Fe-nHAP 的成分结构对其 UV 吸收性能的影响规律作深入探讨,同时,Fe-nHAP 的光毒性和皮肤刺激性等亦未有具体研究。

基于此,本研究通过共沉淀法和水热法制备了 Fe-nHAP,探究了反应温度、时间和铁掺杂比对 Fe-nHAP 成分结构的影响,进一步探讨了其成分结构对 UV 吸收性能的影响规律,并初步评价其安全性。

1 实验方法

1.1 材料制备

采用水热法和共沉淀法制备 Fe-nHAP。以 $\text{Fe}/(\text{Ca}+\text{Fe})$ 摩尔比为 0.3%、1%、3%、7%、10% 表示 Fe 掺杂比,所制备的 Fe-nHAP 粉体分别记为 0.3%Fe-nHAP、1%Fe-nHAP、3%Fe-nHAP、7%Fe-nHAP 和 10%Fe-nHAP。实验所用试剂均为分析纯,去离子水均为实验室自制。

以制备 7%Fe-nHAP 为例:(1)首先将 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (国药试剂)溶于去离子水配成 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 储存液;(2)按照 $\text{Fe}/(\text{Ca}+\text{Fe})$ 摩尔比为 7%、 $\text{Ca}+\text{Fe}$ 浓度为 0.0334 mol/L,称取适量的 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (国药试剂)溶于去离子水并加入适量 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 储存液;(3)按照磷酸根离子浓度为 0.02 mol/L,称取一定质量的 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (麦克林试剂)溶于去离子水;(4)将 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶液迅速倒入等体积的 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 混合溶液中,控制 $(\text{Ca}+\text{Fe})/\text{P}$ 摩尔比为 1.67,滴加 3 mol/L 的 NaOH (国药试剂)溶液调整混合溶液 pH 为 9~10,磁力搅拌反应 3 h 后静置 24 h;(5)去除上清液,将沉淀倒入离心管中,加入去离子水,使用离心机(转速 3000 r/min, 5 min)洗涤 4 次;(6)将所得沉淀转移至反应釜中,在 37~150 °C 反应 0.5~5 h,反应完毕后将

样品冷冻干燥 2 h, 得到 7%Fe-nHAP 粉末。

1.2 材料表征与分析

采用 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD, D8advance, 德国)分析样品的晶体结构。采用傅里叶红外光谱仪 (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR, Thermo Nicolet IS5, 美国)分析样品的组成。通过透射电子显微镜(Transmission electron microscope, TEM, Talos F200X, 美国)观察所得纳米材料的形貌。采用等离子体发射光谱仪(Inductively coupled plasma, ICP, Prodigy 7, 美国)测定材料中各元素含量。采用 X 射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectrometer, XPS, Thermo Scientific, 美国)表征样品中元素的化学价态。采用动态接触角检测仪(Dynamic contact angle analyzer, DCA, JY-82BKrus, 中国)进行接触角测试。采用紫外-可见-近红外分光光度计(Ultraviolet visible near infrared spectrophotometer, UV-2550, 日本)及积分球测试样品的 UV 吸收能力。

1.3 安全性测试

安全性测试包含重金属、微生物九项。使用冷原子吸收法检测汞含量, 采用不同分析方法检测样品中铅、砷、镉含量, 并对霉菌、酵母菌、耐热大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、铜绿假单胞菌等微生物进行检测, 以评估 Fe-nHAP 样品是否符合化妆品卫

生技术规范。同时, 利用小鼠成纤维细胞(L929 细胞)进行细胞毒性和增殖实验。使用 CCK8 试剂盒测定 Fe-nHAP 细胞毒性, 并通过活/死细胞双染料试剂盒 (Calcein-AM/PI)进行细胞活死染色, 观察 Fe-nHAP 对细胞增殖过程的影响。最后, 参照 2015 年《化妆品安全技术规范》(GGTG-2015-13053), 使用豚鼠和新西兰兔进行皮肤光毒性测试和多次皮肤刺激性试验, 以评估 Fe-nHAP 对皮肤的安全性。

1.4 统计分析

数据以平均数±标准差(SD)表示, 采用单因素方差分析(ANOVA)评估对照组和实验组之间的显著性差异和统计学意义, $p<0.05$ 代表有显著性差异。

2 结果与讨论

2.1 材料的相组成

图 1 为不同温度、时间、铁掺杂比条件下合成的 Fe-nHAP 的 XRD 图谱。表 1~表 3 分别对应图 1(a~c)中的产物。由图 1 可知, 不同时间、温度和铁掺杂比条件下合成的 HAP 样品均呈现出与标准卡片(PDF #09-0432)一致的衍射峰。 $2\theta=25.8^\circ$ 、 31.7° 的峰分别对应 HAP 的(002)、(211)晶面, 证实已成功制备 HAP 纳米颗粒。同时, 由表 1~表 3 可知, 反

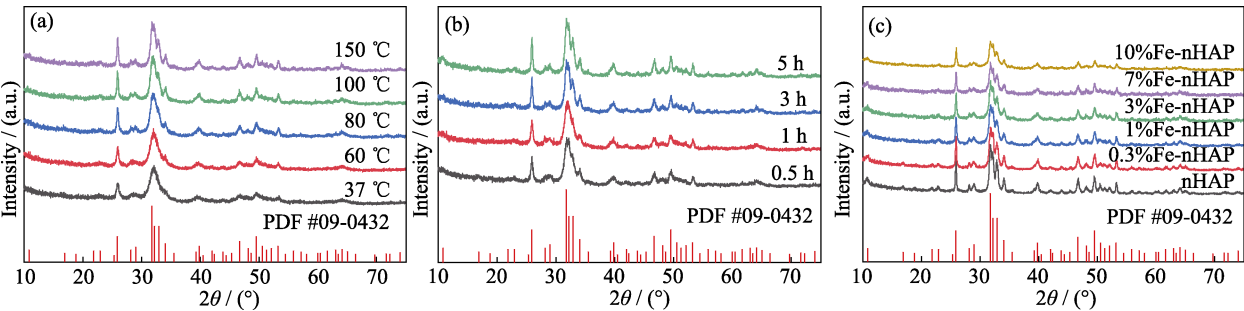


图 1 Fe-nHAP 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of as-prepared Fe-nHAP
(a) 37–150 °C, 3 h, 1%Fe-nHAP; (b) 150 °C, 0.5–3 h, 1%Fe-nHAP; (c) 150 °C, 3 h, 0–10%Fe

表 1 不同反应温度(T)制备的 Fe-nHAP 的晶格参数、晶胞体积、结晶度和晶粒尺寸
Table 1 Lattice parameters, volumes, crystallinities, and grain sizes of Fe-nHAP prepared under different temperatures (T)

$T/^\circ\text{C}$	$a\text{-axis}/\text{\AA}$	$c\text{-axis}/\text{\AA}$	Volume/ $\text{\AA}^3$	Crystallinity/%	$D_{(002)}/\text{nm}$	$D_{(310)}/\text{nm}$
37	9.39411	6.80010	525.23	19.56	43.50	20.11
60	9.39522	6.80268	525.54	21.25	49.66	20.30
80	9.39580	6.82520	525.46	25.56	54.33	20.33
100	9.39954	6.84554	526.65	30.77	57.28	21.05
150	9.40185	6.86230	526.90	32.00	61.50	25.49

The reaction condition: 3 h, 1%Fe. 1 $\text{\AA}$ =0.1 nm

表 2 不同反应时间制备的 Fe-nHAP 的晶格参数、晶胞体积、结晶度和晶粒尺寸

Table 2 Lattice parameters, volumes, crystallinities, and grain sizes of Fe-nHAP prepared for different time

Time/h	<i>a</i> -axis/Å	<i>c</i> -axis/Å	Volume/Å ³	Crystallinity/%	<i>D</i> ₍₀₀₂₎ /nm	<i>D</i> ₍₃₁₀₎ /nm
0.5	9.32063	6.77150	525.11	16.77	46.72	23.05
1	9.32145	6.79534	525.45	20.70	49.52	23.21
3	9.32498	6.82841	526.55	32.13	61.08	25.44
5	9.32705	6.83254	526.73	33.06	62.01	25.54

The reaction condition: 150 °C, 1%Fe. 1 Å=0.1 nm

表 3 不同 Fe 掺杂比的 Fe-nHAP 的晶格参数、晶胞体积、结晶度和晶粒尺寸

Table 3 Lattice parameters, volumes, crystallinities, and grain sizes of Fe-nHAP with Fe doped at different molar ratios

Sample	<i>a</i> -axis/Å	<i>c</i> -axis/Å	Volume/Å ³	Crystallinity/%	<i>D</i> ₍₀₀₂₎ /nm	<i>D</i> ₍₃₁₀₎ /nm
nHAP	9.33129	6.70756	527.13	43.92	70.79	31.45
0.3%Fe-nHAP	9.33089	6.70422	526.85	38.71	65.22	26.68
1%Fe-nHAP	9.32652	6.70033	526.21	32.04	61.12	25.44
3%Fe-nHAP	9.32421	6.69054	526.06	32.10	60.46	25.29
7%Fe-nHAP	9.32056	6.68135	525.98	30.36	56.23	25.10
10%Fe-nHAP	9.32001	6.68045	525.73	27.77	55.28	25.12

The reaction condition: 150 °C, 3 h. 1 Å=0.1 nm

应温度升高, Fe-nHAP 的结晶度与晶粒尺寸(*D*)皆呈递增趋势; 延长反应时间, 材料结晶度与晶粒尺寸也随之增加; 与纯 nHAP 样品相比, Fe-nHAP 样品的晶粒尺寸和晶胞体积均较小。当铁掺杂比增加时, Fe-nHAP 在 $2\theta=25.8^{\circ}$ 、 31.7° 的峰位向右偏移, 这是由于铁离子部分取代钙离子。铁离子的半径小于钙离子, 掺杂量增加会导致晶格收缩, 晶格参数减小, 晶粒尺寸和结晶度也随之减小, 这些变化证实铁离子成功掺入 HAP 晶格^[25]。

图 2 为 nHAP 和 150 °C 下反应 3 h 得到的不同铁掺杂比 Fe-nHAP 的 FT-IR 光谱图。3571 和 633 cm^{-1} 处的峰是由 -OH 基团的拉伸(ν_s)和弯曲(ν_l)振动引起的。进一步观察 3571 cm^{-1} 处的峰发现, 随着铁掺杂比的增加, -OH 拉伸振动强度逐渐减弱, 峰趋于平缓。此现象也被 Pon-on 等^[26]观察到, 证实了铁成功掺杂。3429 和 1637 cm^{-1} 处的宽峰是因为 HAP 晶格中存在吸附的水分子。604 和 564 cm^{-1} 处的峰对应于磷酸盐 O-P-O 键的三重简并(ν_4)弯曲振动。 963 cm^{-1} 附近的峰与磷酸基团 P-O 键非简并对称伸缩振动有关。类似地, 1104 和 1028 cm^{-1} 附近的宽峰是由 P-O 键的三重简并不对称伸缩振动引起的。 1481 cm^{-1} 处的峰表明样品存在碳酸盐, 这是合成样品暴露于 CO_2 导致的。FT-IR 光谱图证实样品存在功能性 HAP 基团^[27]。

图 3 为不同铁掺杂比的 Fe-nHAP 的 TEM 照片。纯 nHAP 为规整棒状结构; 随着铁掺杂比增加, 样品微观结构有显著变化, 晶粒尺寸逐渐减小、晶格

条纹间距逐渐缩短。这一趋势在铁掺杂比增至 7% 时进一步显现, 与 XRD 结果一致。当铁掺杂比达到 10% 时, 样品中出现异常延长的棒状结构, 进一步分析得知晶格条纹间距为 0.291 nm, 对应 HAP 的 (210) 晶面, 未发现其他物相干扰。推测棒状结构是由于过量铁在反应过程形成絮状物质, 促使钙磷聚集形成较大晶核。

表 4 为由 ICP 得出的不同铁掺杂比的 Fe-nHAP(150 °C、3 h) 中磷、铁、钙元素的质量分数。Fe/Ca 元素的理论质量比分别为 0、0.0042126、0.014141、0.043299、0.10538 和 0.15555, 实际质量比分别为 0.00015871、0.0057778、0.018076、0.054677、0.13406 和 0.19367, 基本与预期的掺杂变化趋势一致。在掺杂过程中, 铁离子取代了钙离子, 占据了其位置。经过计算, (Ca+Fe)/P 摩尔比

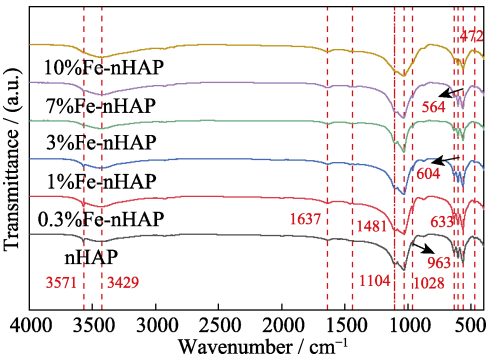


图 2 Fe-nHAP(150 °C、3 h、0~10%Fe) 的 FT-IR 光谱图
Fig. 2 FT-IR spectra of Fe-nHAP (150 °C, 3 h, 0~10%Fe)

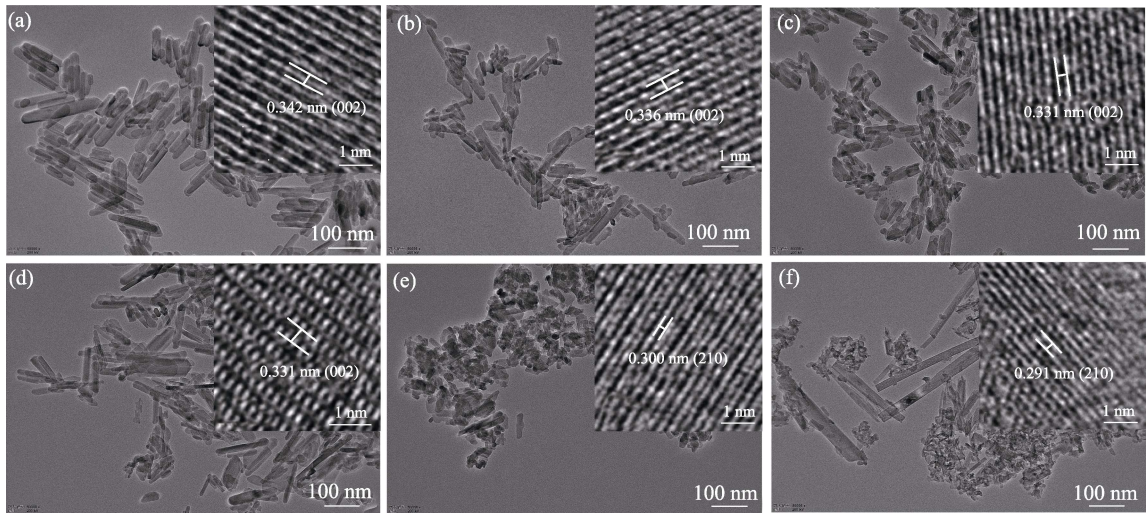


图 3 Fe-nHAP(150 °C、3 h、0~10%Fe)的 TEM 照片(插图为高分辨 TEM(HRTEM)照片)
Fig. 3 TEM images of Fe-nHAP (150 °C, 3 h, 0~10%Fe) with insets showing corresponding HRTEM images
(a) nHAP; (b) 0.3%Fe-nHAP; (c) 1%Fe-nHAP; (d) 3%Fe-nHAP; (e) 7%Fe-nHAP; (f) 10%Fe-nHAP

表 4 Fe-nHAP(150 °C、3 h、0~10%Fe)元素占比(%，质量分数)
Table 4 Elemental composition (%，mass fraction) of Fe-nHAP (150 °C, 3 h, 0~10%Fe)

Element	nHAP	0.3%Fe-nHAP	1%Fe-nHAP	3%Fe-nHAP	7%Fe-nHAP	10%Fe-nHAP
Ca	37.11176	38.84537	38.44196	37.46884	34.68688	32.83218
P	17.12133	18.47263	18.33874	18.44668	18.06182	17.50755
Fe	0.00589	0.22444	0.69487	2.04870	4.65011	6.35854

与 HAP 中理想的 Ca/P 摩尔比 1.67 相吻合, 进一步验证了掺杂过程的理论准确性。

2.2 材料的紫外吸收性能

图 4(a)为在 37、60、80、100 和 150 °C 下反应 3 h 所得的 1%Fe-nHAP 的 UV 吸收光谱, 发现 1%Fe-nHAP 的 UV 吸收主要集中在 250~350 nm 范围内, 最大吸收峰在 285 nm 处, 覆盖长波 UV 和中波 UV 的主要波段。UV 吸收强度随温度升高而增强, 最大吸收值从 0.64 增加至 0.80。图 4(b)展示了在 150 °C 下反应不同时间(0.5~5 h)对 1%Fe-nHAP UV 吸收性能的影响。随着反应时间从 0.5 h 延长至 3 h, 1%Fe-nHAP 的 UV 吸收最大值从 0.65 增至 0.80。

进一步延长反应时间至 5 h, 1%Fe-nHAP 的 UV 吸收性能未受影响。由前述 XRD 检测结果可知, 随着温度升高或时间延长, 材料的结晶度均有一定程度提升, 推测该材料的结晶度与 UV 吸收性能存在一定关联。

图 4(c)为前述不同时间、不同温度下合成的 1%Fe-nHAP 的结晶度与 UV 吸收性能关联图, 可见结晶度与 UV 吸收存在正相关趋势。材料的结晶度越高, 结晶区域越多, 光线在材料中的散射越强, 这有利于 UV 吸收。同时, 结晶度提高会提升对晶格的保护作用, 缩小晶格缺陷, 提升材料的 UV 吸收性能。

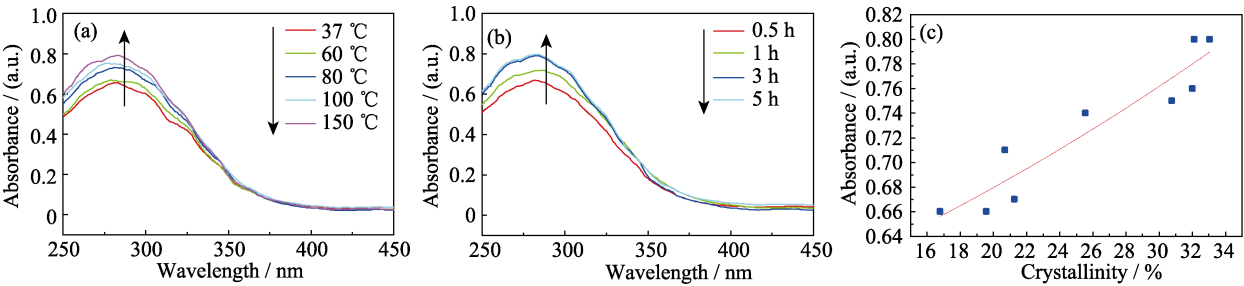


图 4 (a)不同反应温度制备的 1%Fe-nHAP 的 UV 吸收性能; (b)不同反应时间制备的 1%Fe-nHAP 的 UV 吸收性能;
(c) 1%Fe-nHAP 结晶度与 UV 吸收性能的关系

Fig. 4 (a) UV absorption performance of 1%Fe-nHAP prepared under different temperatures; (b) UV absorption performance of 1%Fe-nHAP prepared for different time; (c) Relationship between crystallinity and UV absorption performance of 1%Fe-nHAP

图 5(a, b)展示了不同材料的 UV 吸收性能以及不同铁掺杂比对 Fe-nHAP 结晶度、UV 吸收性能的影响。未改性的 nHAP 无 UV 吸收性能(最大吸收为 0.03), 但掺入 Fe 离子后, Fe-nHAP 的 UV 吸收显著增强, 最大吸收值可达 1.35。随着铁掺杂比增至 7%, 材料的 UV 吸收性能明显得到提升。铁掺杂会改变 HAP 的电子结构, 导致其能带结构变化^[28], 光学带隙缩小, 从而增强 UV 吸收。但随着铁掺杂比从 7% 增至 10% 时, 吸收强度仅微弱增加。整体看, UV 吸收强度增长变缓。这是由于掺杂铁后材料结晶度降低, 同时由 TEM 照片观察到 10%Fe-nHAP 产生的絮状物质也会破坏材料结晶形态, 从而引起吸收性能增长变缓。因此, 7%铁掺杂比是在保证 UV 吸收性能的前提下, 最节约的铁用量。7%Fe-nHAP 和 10%Fe-nHAP 在 <300 nm 波段具备与 ZnO 相近的性能。在 375~400 nm 波段内两者吸收强度明显高于纳米 TiO₂, Fe-nHAP 与纳米 TiO₂ 相比表现出广谱吸收

性。图 5(c)为不同材料的 Tauc 曲线, 通过线性外推截取得到 Fe-nHAP 的光学带隙。ZnO 的光学带隙为 3.08 eV, 纯 nHAP 的光学带隙为 5.00 eV, 铁掺杂比为 0.3%、1%、3%、7%和 10%的 Fe-nHAP 的光学带隙分别下降至 3.66、3.58、3.48、3.35 和 3.26 eV。随着铁掺杂比的增加, Fe-nHAP 的光学带隙逐渐减小, UV 吸收能力增强^[29]。

图 6 展示了不同铁掺杂比的 Fe-nHAP 的 XPS 谱图及 Fe 不同价态的 7%Fe-nHAP 的 UV 吸收对比图。从图 6(a~c)中可以看到 nHAP、7%Fe-nHAP 和 10%Fe-nHAP 样品的 O1s、Ca2p、C1s、P2p 信号呈 HAP 特征, 此外 7%Fe-nHAP 和 10%Fe-nHAP 样品还检测到了 Fe2p 信号。对检测到的 Fe2p 信号分峰拟合, 由于 Fe(II)易被氧化, 且 Fe 元素具有较多的价态, Fe2p 轨道较为复杂。如图 6(d)所示, 7%Fe-nHAP Fe2p 轨道精细图谱中, 位于 710.0 和 723.1 eV(蓝色实线)的两处峰分别对应于 Fe(II)的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 轨道, 占比

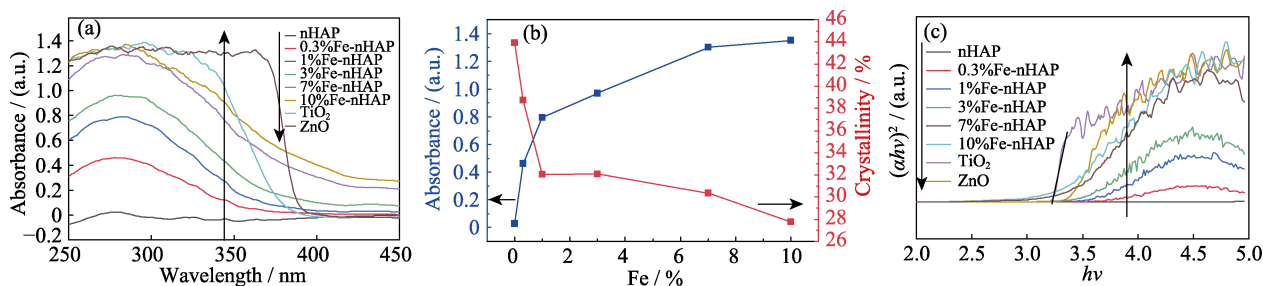


图 5 (a)不同材料的 UV 吸收性能; (b)不同铁掺杂比对 Fe-nHAP 结晶度及 UV 吸收性能的影响; (c)不同材料的 Tauc 曲线
Fig. 5 (a) UV absorption performance of different materials; (b) Effect of iron doping ratio on crystallinity and UV absorption performance of Fe-nHAP; (c) Tauc curves of different materials

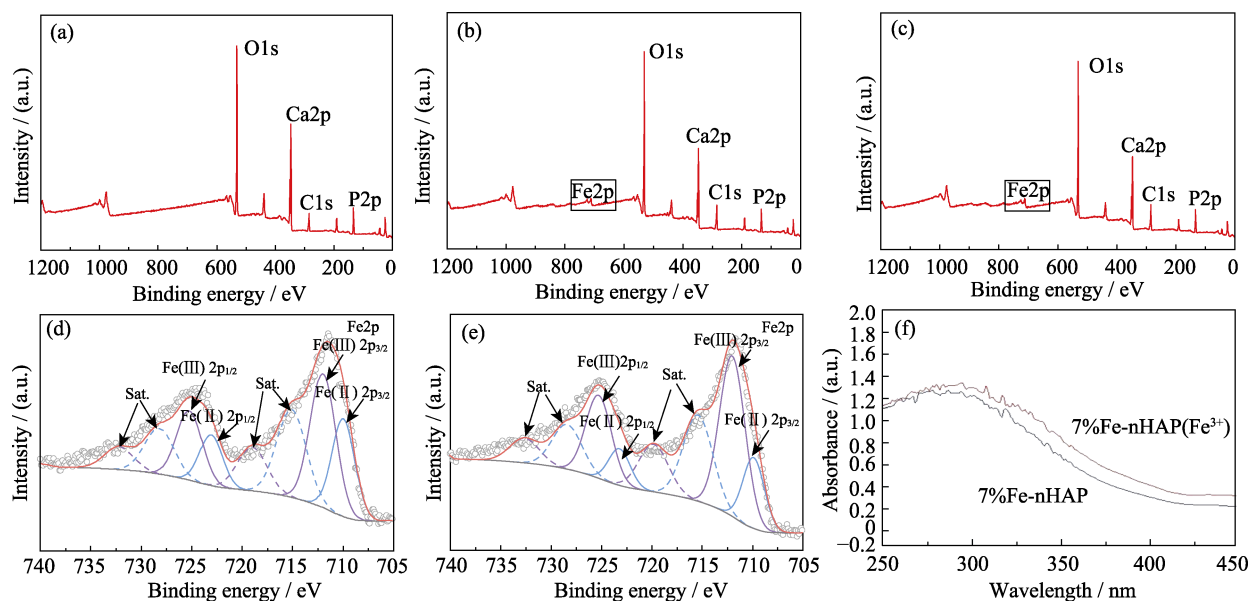


图 6 不同材料的 XPS 谱图以及 UV 吸收谱图

Fig. 6 XPS spectra and UV absorption spectra of different materials

(a) nHAP; (b) 7%Fe-nHAP; (c) 10%Fe-nHAP; (d) Fine Fe2p orbital spectrum of 7%Fe-nHAP;
(e) Fine Fe2p orbital spectrum of 10%Fe-nHAP; (f) UV absorption performance of two valence states of Fe in 7%Fe-nHAP

为 39.5%; 而位于 712.0 和 725.2 eV(紫色实线)的两处峰分别对应于 Fe(III)的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 轨道, 占比为 60.5%。因此, Fe(II)/Fe(III)比值约为 2/3。此外, 在 715.1 和 728.2 eV 处、719.0 和 732.2 eV 处出现双峰, 分别对应 Fe(II)和 Fe(III)的卫星峰。如图 6(e)所示, 在 10%Fe-nHAP Fe2p 轨道精细图谱中, 位于 709.9 和 723.2 eV 的峰分别对应于 Fe(II)的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 轨道, 占比为 26.7%, 715.4 和 728.4 eV 处为 Fe(II)的卫星峰; 712.0 和 725.3 eV 处的峰分别对应于 Fe(III)的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 轨道, 719.8 和 732.6 eV 处为 Fe(III)的卫星峰, 占比为 73.3%, Fe(II)/Fe(III)比值约为 9/25。由此可知, 随着铁掺杂比从 7%上升到 10%, Fe(II)占比显著降低, Fe(III)占比升高。由图 6(f)可知, 铁的价态对材料 UV 吸收性能影响不大。

2.3 亲水性和安全性评价

如图 7 所示, 纯 nHAP 和不同铁掺杂比(0.3%、1%、3%、7%、10%)的 Fe-nHAP 接触角均值分别为 20.25°、20.75°、26.35°、23.75°、23.75°和 23.40°, 均属于亲水材料。掺入铁离子后, Fe-nHAP 的接触角略微增大, 其亲水特性未改变。

按照国家化妆品安全技术规范, 对 7%Fe-nHAP 的汞、砷、铅、镉等重金属含量, 耐热大肠杆菌、金黄色葡萄球菌等微生物指标, 以及菌落总数、霉菌和酵母菌等进行严格检测。如表 5 所示, 7%Fe-nHAP 中的重金属含量远低于国家标准, 微生物均未检出, 符合化妆品原料安全要求。

图 8(a, b)为不同材料在不同浓度梯度下的 L929 细胞增殖结果。三个浓度梯度下纯 nHAP 以及不同铁掺杂比 Fe-nHAP 的成纤维细胞存活率均高于 90%, 且与对照组相比无显著性差异, 证明 Fe-nHAP 无细胞毒性。图 8(c)为不同材料在质量浓度为 200 μg/mL

表 5 Fe-nHAP 的 4 项重金属和 5 项菌落数九项测试
Table 5 Test results of Fe-nHAP on 4 heavy metals and 5 microorganisms

Test item	Concentration/ (mg·kg ⁻¹)	Limit/ (mg·kg ⁻¹)
Hg	0.002	1
Pb	0.05	10
As	0.01	2
Cd	0.18	5
Total colony count	—	500
Yeasts and molds count	—	100
<i>T-E. coli</i>	—	0
<i>Staphylococcus aureus</i>	—	0
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	—	0

时的细胞活死染色结果。随着培养天数增加, 活细胞数量明显增多, 细胞生长正常且持续增殖。尽管培养 4 d 后每组都有部分红色死细胞, 但与空白对照组相比影响不明显, 证明 Fe-nHAP 对成纤维细胞正常生长代谢无负面影响。

对 7%Fe-nHAP 样品进行毒理检测(即皮肤光毒性测试和多次皮肤刺激性测试)发现, 豚鼠皮肤在与材料接触 1、24、48 和 72 h 后均未表现出刺激性反应, 表明该样品对豚鼠无皮肤光毒性。图 9 为涂抹 7%Fe-nHAP 样品 14 d 前后新西兰兔皮肤刺激性对比, 涂抹后的皮肤形态与对照组相比无显著性差异, 皮肤光滑完整, 无任何不良反应, 证实 7%Fe-nHAP 对皮肤无刺激性。

3 结论

本研究揭示了反应温度、时间和铁掺杂比对 Fe-nHAP UV 吸收性能的影响规律。

(1) 反应温度由 37 ℃升至 150 ℃时, 1%Fe-nHAP 结晶度由 19.56%增至 32.00%, UV 吸收峰值从 0.64 增至 0.80; 反应时间延长至 3 h 后, 1%Fe-nHAP 的结晶度提升至 32.13%, UV 吸收峰值达到 0.80。这说明材料的 UV 吸收性能与结晶度呈正相关趋势。

(2) 当铁掺杂比从 0 增至 10%时, 材料光学带隙由 5.00 eV 缩小至 3.26 eV, 最大吸收值从 0.03 升至 1.35, UV 吸收性能显著增强。但铁掺杂比增加会使结晶度减小, 导致 UV 吸收性能的改善幅度变缓。

(3) 7%Fe-nHAP(150 ℃、3 h)安全性评价显示其没有细胞毒性, 符合重金属及菌落九项安全标准, 稳定性良好且未表现出光毒性和皮肤刺激性。

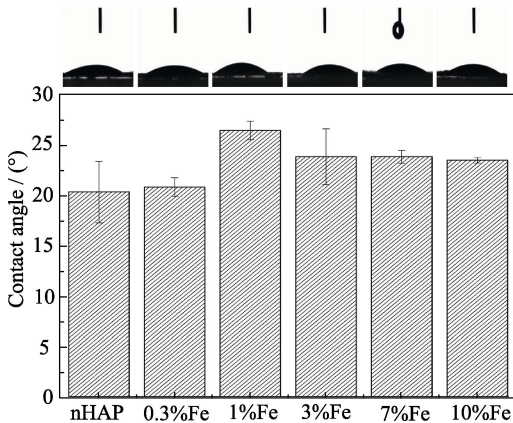


图 7 Fe-nHAP(0~10%Fe)的亲疏水性
Fig. 7 Hydrophobicity of Fe-nHAP (0~10%Fe)

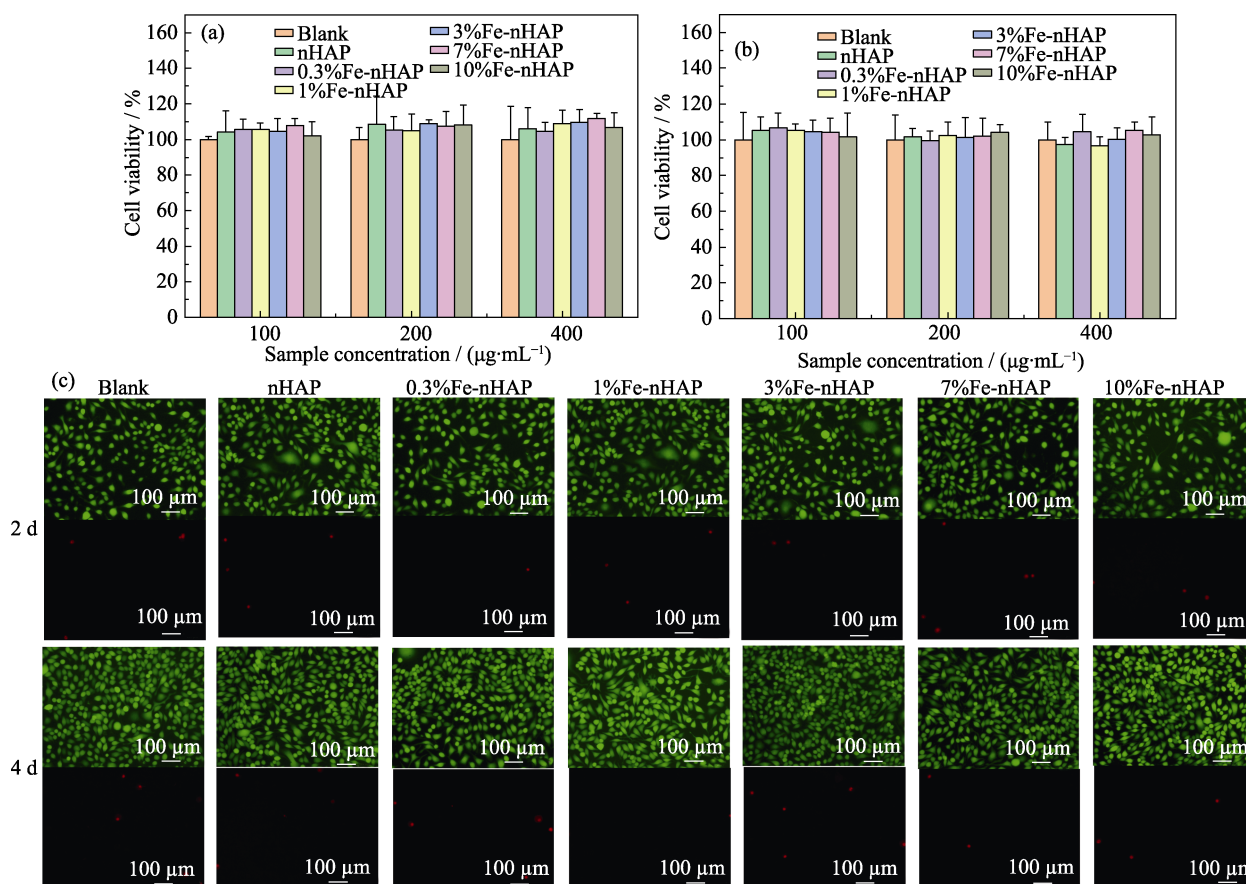


图 8 Fe-nHAP(0~10%Fe)的细胞相容性

Fig. 8 Cell compatibilities of Fe-nHAP (0–10%Fe)

(a, b) Cell viability after being cultured for (a) 2 and (b) 4 d at different concentrations;
 (c) Cell dead/live staining after being cultured at a concentration of 200 µg/mL. Colorful figures are available on website

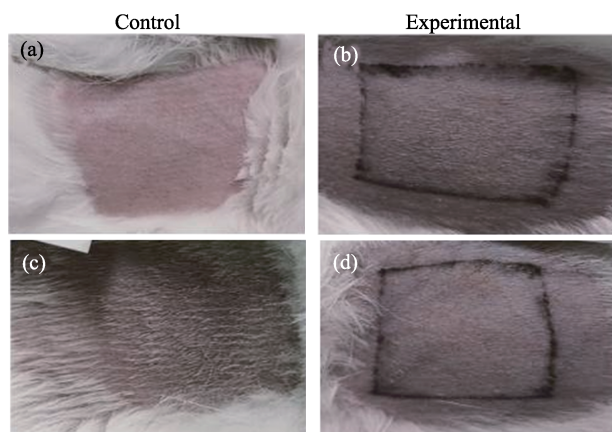


图 9 7% Fe-nHAP 样品的皮肤刺激性对比试验

Fig. 9 Skin irritation comparison test of 7%Fe-nHAP

(a, b) Before application; (c, d) After 14 d

参考文献:

- [1] MATSUMURA Y, ANANTHASWAMY H N. Toxic effects of ultraviolet radiation on the skin. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2004, **195**(3): 298.
- [2] ANTONIK D, DENYS B, GÓRA K, *et al.* Impact of ultraviolet radiation on the skin and the role of photoprotection – the review of the literature. *Journal of Education, Health and Sport*, 2023, **37**(1): 80.
- [3] BOSSHARDT O P, GRICHNIK J M. Citrus and melanoma risk: better to consume with dinner? *Dermatologic Therapy*, 2016, **29**(3): 211.
- [4] MATTÀ M K, ZUSTERZEEL R, PILLI N R, *et al.* Effect of sunscreen application under maximal use conditions on plasma concentration of sunscreen active ingredients: a randomized clinical trial. *Journal of the American Medical Association*, 2019, **321**(21): 2082.
- [5] ABID A R, MARCINIAK B, PEŹZIŃSKI T, *et al.* Photo-stability and photo-sensitizing characterization of selected sunscreens' ingredients. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017, **332**: 241.
- [6] VUCKOVIC D, TINOCO A I, LING L, *et al.* Conversion of oxybenzone sunscreen to phototoxic glucoside conjugates by sea anemones and corals. *Science*, 2022, **376**(6593): 644.
- [7] TRAN D T, SALMON R. Potential photocarcinogenic effects of nanoparticle sunscreens: photocarcinogenic and NP sunscreens. *Australasian Journal of Dermatology*, 2011, **52**(1): 1.
- [8] CORINALDESI C, MARCELLINI F, NEPOTE E, *et al.* Impact of inorganic UV filters contained in sunscreen products on tropical stony corals (*Acropora spp.*). *Science of the Total Environment*, 2018, **637/638**: 1279.
- [9] DU X, YUAN X, LIN S, *et al.* An injectable bone paste of poly (lactic acid)/zinc-doped nano hydroxyapatite composite microspheres for skull repair. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2024, **239**: 113969.
- [10] RAVAL J P, JOSHI P, CHEJARA D R, *et al.* 3-Fabrication and

- applications of hydroxyapatite-based nanocomposites coating for bone tissue engineering//INAMUDDIN, ASIRI A M, MOHAMMAD A. Applications of Nanocomposite Materials in Orthopedics. Duxford: Elsevier, 2019: 71–82.
- [11] IBRAHIM M, LABAKI M, GIRAUDON J M, *et al.* Hydroxyapatite, a multifunctional material for air, water and soil pollution control: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **383**: 121139.
- [12] LI C Y, DING Z Y, HAN Y C. *In vitro* antibacterial and osteogenic properties of manganese doped nano hydroxyapatite. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39(3)**: 313.
- [13] YIN H R, LIU J, QIAO Y P, *et al.* Effect of strontium on luminescence properties and substitution site of Eu doped Sr-Ca-hydroxyapatite. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31(10)**: 1103.
- [14] TAMPIERI A, D'ALESSANDRO T, SANDRI M, *et al.* Intrinsic magnetism and hyperthermia in bioactive Fe-doped hydroxyapatite. *Acta Biomaterialia*, 2012, **8(2)**: 843.
- [15] WANG C, YUAN X, KANG H, *et al.* Structural characterization, photothermal effect and biological properties of La/Ga ion co-doped hydroxyapatite coated with polydopamine. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2024, **139**: 573.
- [16] TAO B, LIN C, GUO A, *et al.* Fabrication of copper ions-substituted hydroxyapatite/polydopamine nanocomposites with high antibacterial and angiogenesis effects for promoting infected wound healing. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, **104**: 345.
- [17] HE W, XIE Y, XING Q, *et al.* Sol-Gel synthesis of biocompatible Eu³⁺/Gd³⁺ co-doped calcium phosphate nanocrystals for cell bioimaging. *Journal of Luminescence*, 2017, **192**: 902.
- [18] WANG Y H, HAO H, LI Y, *et al.* Selenium-substituted hydroxyapatite nanoparticles and their *in vivo* antitumor effect on hepatocellular carcinoma. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2016, **140**: 297.
- [19] YASUKAWA A, TAMURA J. Preparation and structure of titanium-cerium-calcium hydroxyapatite particles and their ultraviolet protecting ability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, **609**: 125705.
- [20] DE ARAUJO T S, DE SOUZA S O, MIYAKAWA W, *et al.* Phosphates nanoparticles doped with zinc and manganese for sunscreens. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, **124(2/3)**: 1071.
- [21] WANG J, NONAMI T, YUBATA K. Syntheses, structures and photophysical properties of iron containing hydroxyapatite prepared by a modified pseudo-body solution. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2008, **19(7)**: 2663.
- [22] HADAGALLI K, SHENOY S, SHAKYA K R, *et al.* Effect of Fe³⁺ substitution on the structural modification and band structure modulated UV absorption of hydroxyapatite. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2021, **18(2)**: 332.
- [23] PICCIRILLO C, FERNÁNDEZ-ARIAS M, BOUTINGUIZA M, *et al.* Increased UV absorption properties of natural hydroxyapatite-based sunscreen through laser ablation modification in liquid. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102(6)**: 3163.
- [24] PREDOI D, ICONARU S L, CIOBANU S C, *et al.* Development of iron-doped hydroxyapatite coatings. *Coatings*, 2021, **11(2)**: 186.
- [25] BALAKRISHNAN S, PADMANABHAN V P, KULANDAIVELU R, *et al.* Influence of iron doping towards the physicochemical and biological characteristics of hydroxyapatite. *Ceramics International*, 2021, **47(4)**: 5061.
- [26] PON-ON W, MEEJOO S, TANG I M. Incorporation of iron into nano hydroxyapatite particles synthesized by the microwave process. *International Journal of Nanoscience*, 2007, **6(1)**: 9.
- [27] KRAMER E R, MOREY A M, STARUCH M, *et al.* Synthesis and characterization of iron-substituted hydroxyapatite via a simple ion-exchange procedure. *Journal of Materials Science*, 2013, **48(2)**: 665.
- [28] TEIXEIRA M A C, PICCIRILLO C, TOBALDI D M, *et al.* Effect of preparation and processing conditions on UV absorbing properties of hydroxyapatite-Fe₂O₃ sunscreen. *Materials Science and Engineering: C*, 2017, **71**: 141.
- [29] 侯清玉, 董红英, 马文, 等. Ga 高掺杂对 ZnO 的最小光学带隙和吸收带边影响的第一性原理研究. *物理学报*, 2013, **62(15)**: 157101.