

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 20620131151484

UDC\_\_\_\_\_

廈門大學

硕士学位论文

加压固相法合成碳酸化羟基磷灰石及其对锰离子吸附研究

Pressurized Solid Reaction Route to Synthesizing  
Carbonated Hydroxyapatite and Its Adsorption to  $Mn^{2+}$

李湘云

指导教师姓名: 王宏涛 副教授

企业导师: 杨国武 博士

专业名称: 化学工程

论文提交日期: 2016年5月

论文答辩时间: 2016年5月

学位授予日期: 2016年5月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2016年5月

# 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

( ) 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

( ) 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

## 摘 要

羟基磷灰石因与骨骼、牙齿极其相似，在医学和材料学领域被广泛研究。人体骨骼并不完全等同羟基磷灰石，比如骨骼中碳酸根离子含量在 4~8 wt%。羟基磷灰石发生碳酸根离子取代，即形成碳酸化羟基磷灰石（CHAp）。CHAp 比羟基磷灰石有更高的骨骼再生率和骨传导性。其制备方法很多，最常用的液相法存在外来离子掺杂、有机溶剂残留等问题。本研究提出加压固相法，即采用加压 CO<sub>2</sub> 作为碳源，同钙、磷源的固体盐合成 CHAp；分析研究 CO<sub>2</sub> 嵌入反应机理；将合成的 CHAp 应用于 Mn<sup>2+</sup> 的吸附。

采用 CO<sub>2</sub> 介入的加压固相法，考察不同钙源和磷源在加压固相法中的反应效果，以 Ca(OH)<sub>2</sub>(蛋壳)为钙源，以 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O 为磷源时，反应温度、压力和时间等因素对产物组成、比表面积的影响，并采用 XRD、ICP、FT-IR、TG 和 SEM 表征 CHAp。结果表明：无论是 Ca(OH)<sub>2</sub>(蛋壳)或 Ca(OH)<sub>2</sub>(AR)，Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O 均是加压固相反应最佳磷源；在 40.0~90 °C、8.0~10.0 MPa 和 20~40 min 条件下进行实验，以 Ca(OH)<sub>2</sub>(蛋壳)和 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O 作为钙、磷源，可制得纯度较高的 CHAp；红外光谱表明制备的 CHAp 为 B-CHAp；SEM 图表明产品是絮状和花状结构。

以 Ca(OH)<sub>2</sub>(蛋壳)和商品 Ca(OH)<sub>2</sub>(AR)为钙源，以 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O、(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O 和 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O 为磷源，在 40.0 °C、10.0 MPa 和 30 min 的条件下，合成 CHAp。通过 XRF 和 FT-IR 检测合成 CHAp 中的碳酸根离子含量，进而推导出 CHAp 的分子式，最终得到加压固相法的反应方程式。结果表明，Ca(OH)<sub>2</sub>(蛋壳)同 Ca(OH)<sub>2</sub>(AR)相比，表现更高的转化率和碳酸根离子含量。所制备的 CHAp 的碳酸根离子含量在人造骨骼建议的 4~8 wt% 范围内。CO<sub>2</sub> 的嵌入机理研究表明：水分的存在对于 CO<sub>2</sub> 的嵌入和反应起到重要作用，加压固相法是一个由水激发的自催化反应，同时生成的水又继续催化反应进行。

考察加压固相法制备 CHAp 吸附溶液中  $Mn^{2+}$  的效果。考察 pH 值、吸附时间、吸附温度和吸附剂用量的影响。结果显示, 吸附过程更符合 Langmuir 吸附等温方程和准二级动力学模型的吸附传质速率方程。吸附时间 5 h, 吸附剂用量 100 mg/L 条件下, 75 °C 下的最大平衡吸附量  $q_m$  达到 113 mg/g, 高于文献报道最好值。研究表明, 吸附是固液界面之间的离子交换, CHAp 是一类能有效去除水溶液中二价锰的吸附剂。

**关键词:** 生物; 加压; 固相法; 锰离子; 吸附;

**Abstract**

Hydroxylapatite similar to bone and teeth, is widely used in medical and material areas. But biological apatite is not just hydroxylapatite, for example, the carbonate content in bone is about 4–8 wt%. If the replacement of carbonate ions happened, it forms carbonated hydroxyapatite (CHAp). CHAp has higher bone regeneration ratio and bone conductivity. Several techniques have been advanced to synthesize this material. However, the most popular routes appear to be the aqueous solution (liquid-liquid) based techniques. They offer products with external ion doping and organic solvent residue. In the current research we employed solid (calcium) –solid (phosphate) reaction with pressurized CO<sub>2</sub>, and analysed the carbonate incorporation mechanism and its application in Mn<sup>2+</sup> adsorption.

The carbonate incorporation into hydroxyapatite lattice via pressurized CO<sub>2</sub> was investigated. Various calcium and phosphate precursors were used in synthesizing CHAp. The synthesis parameters such as reaction temperature, pressure and time were investigated and the produced CHAp materials were characterized by XRD, FT-IR, TG and SEM. Analyses showed that for either commercial Ca(OH)<sub>2</sub> or biogenic Ca (OH)<sub>2</sub> (eggshell), Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> ·12H<sub>2</sub>O is the best phosphate precursor. The optimal synthesis conditions at 8.0–10.0 MPa, 40.0–90.0 °C and 20–40 min could produce relatively pure CHAp with Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> ·12H<sub>2</sub>O. FTIR analysis showed the produced CHAp is B-CHAp; SEM pictures showed the flower-like or cotton-like CHAp was produced.

Calcium precursor commercial Ca(OH)<sub>2</sub> or biogenic Ca (OH)<sub>2</sub> (eggshell) and phosphate precursor NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ·2H<sub>2</sub>O or (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ·3H<sub>2</sub>O or Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> ·12H<sub>2</sub>O were used to synthesize CHAp at 10.0 MPa, 40.0 °C and 30 min. FTIR and XRF were used to calculate the carbonate ions content and further the formula of each CHAp. Finally, the mechanism study showed that Ca (OH)<sub>2</sub> (eggshell) yielded better results (better conversion ratio and higher carbonated ions content) compared to the commercial one. Moreover, Ca (OH)<sub>2</sub> (eggshell) is abundant, inexpensive and yielded products with carbonate contents (4.1–5.7 wt %) within the recommended biological apatite

range (4 –10 wt%). The pressurized solid–solid reaction is a self-catalytic reaction triggered by water in the reactants and enhanced by produced water.

The adsorption performance of CHAp from the pressurized solid-solid reaction for  $Mn^{2+}$  was studied. The effect of pH, adsorption time, temperature and adsorbent dosage was investigated. Results showed the adsorption fit the Langmuir isotherms and the pseudo-second order kinetics. The maximum capacity of 113 mg/g was obtained under 75 °C with adsorption time of 5 h and adsorbent dosage of 100 mg/L, which is higher than those reported in literature. Results showed the adsorption was a solid-solid interfacial cation exchange process in CHAp crystal lattices, and CHAp is an effective removal adsorbent for  $Mn^{2+}$ .

**Keywords:** Biogenic; High-pressure; Solid-solid reaction; Manganese ion;

Adsorption

# 目录

<b>第一章 文献综述 .....</b>	<b>1</b>
1.1 磷酸钙盐简介 .....	1
1.2 羟基磷灰石(HA).....	1
1.3 碳酸化羟基磷灰石(CHAp).....	3
1.4 CHAp 原料来源 .....	3
1.4.1 碳酸根离子来源.....	4
1.4.2 钙源来源.....	5
1.5 碳酸化羟基磷灰石的制备 .....	7
1.5.1 湿法制备.....	7
1.5.2 干法制备.....	9
1.5.3 其它合成方法.....	10
1.6 碳酸化羟基磷灰石的应用 .....	10
1.6.1 药物负载.....	10
1.6.2 金属吸附.....	11
1.6.3 催化剂.....	12
1.6.4 生物医学应用.....	13
1.7 本文立意及研究内容 .....	13
<b>第二章 加压固相法制备碳酸化羟基磷灰石 .....</b>	<b>14</b>
2.1 引言 .....	14
2.2 实验部分 .....	14
2.2.1 实验仪器.....	14
2.2.2 实验试剂.....	15
2.2.3 实验装置及流程.....	16
2.2.4 样品的表征.....	17
2.3 实验结果 .....	19
2.3.1 原料选择.....	19
2.3.2 单因素实验.....	22
2.3.3 CHAp 的表征 .....	25
2.4 本章小结 .....	29



<b>第三章 CO<sub>2</sub> 嵌入形成 CHAp 的机理探究 .....</b>	<b>30</b>
<b>3.1 引言 .....</b>	<b>30</b>
<b>3.2 实验部分 .....</b>	<b>31</b>
3.2.1 实验试剂.....	31
3.2.2 实验装置及流程.....	31
3.2.3 重要参数及样品的表征.....	31
<b>3.3 实验结果与讨论 .....</b>	<b>33</b>
3.3.1 方程式的提出.....	33
3.3.2 红外测量碳酸根离子含量.....	34
3.3.3 XRF 测量碳酸根离子的含量.....	34
3.3.4 CO <sub>2</sub> 消耗和水分子产生.....	36
3.3.5 水分的影响.....	37
3.3.6 CO <sub>2</sub> 状态对碳酸根含量的影响.....	38
3.3.7 反应机理.....	40
<b>3.4 本章小结 .....</b>	<b>41</b>
<b>第四章 碳酸化羟基磷灰石对 Mn<sup>2+</sup> 的吸附性能研究 .....</b>	<b>42</b>
<b>4.1 引言 .....</b>	<b>42</b>
<b>4.2 实验部分 .....</b>	<b>43</b>
4.2.1 实验试剂.....	43
4.2.2 吸附方法.....	43
4.2.3 分析方法.....	44
4.2.4 模型的拟合.....	45
4.2.5 结构表征.....	47
4.2.6 数据处理与统计.....	47
<b>4.3 结果与讨论 .....</b>	<b>47</b>
4.3.1 吸附时间.....	48
4.3.2 吸附剂用量的影响.....	49
4.3.3 吸附温度的影响.....	49
4.3.4 pH 值的影响.....	50
4.3.5 吸附热力学.....	51
4.3.6 吸附动力学.....	54

4.3.7 吸附机理.....	57
4.4 本章小结 .....	59
<b>第五章 结论与建议 .....</b>	<b>61</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>63</b>
<b>攻读硕士学位期间发表论文情况 .....</b>	<b>70</b>
<b>致谢.....</b>	<b>71</b>

厦门大学博硕士论文摘要库

## Content

<b>Chapter 1 Literature Review .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Introduction of calcium phosphate.....</b>	<b>1</b>
1.2 Hydroxyapatite(HA).....	1
1.3 Carbonated hydroxyapatite (CHAp) .....	3
1.4 Preparation of CHAp .....	3
1.4.1 Source of carbonated ions.....	4
1.4.2 Source of calcium ions .....	5
1.5 Preparation of CHA.....	7
1.5.1 Wet preparation.....	7
1.5.2 Solid preparation .....	9
1.5.3 Others .....	10
1.6 Application of CHAp .....	10
1.6.1 Drug loading.....	10
1.6.2 Heavy metal adsorption .....	11
1.6.3 Catalyst.....	12
1.6.4 Bio-medical application .....	13
1.7 Purposes and research contents of this work .....	13
<b>Chapter 2 Pressurized solid reaction route to synthesizing CHAp .....</b>	<b>14</b>
<b>2.1 Preface.....</b>	<b>14</b>
<b>2.2 Experimental .....</b>	<b>14</b>
2.2.1 Experimental devices .....	14
2.2.2 Experimental reagents .....	15
2.2.3 Experimental facilities and procedure .....	16
2.2.4 Characterization of material .....	17
<b>2.3 Results and Discussion.....</b>	<b>19</b>
2.3.1 Choice of raw material .....	19
2.3.2 Single factor experiment .....	22
2.3.3 Characterization of CHAp.....	25
<b>2.4 Conclusions.....</b>	<b>29</b>
<b>Chapter 3 Mechanism of CO<sub>2</sub> incorporation to form CHAp .....</b>	<b>30</b>

<b>3.1 Preface</b> .....	<b>30</b>
<b>3.2 Experimental</b> .....	<b>31</b>
3.2.1 Experimental reagents .....	31
3.2.2 Experimental facilities and procedure .....	31
3.2.3 Important parameters and characterization of samples .....	31
<b>3.3 Results and Discussion</b> .....	<b>33</b>
3.3.1 Equation proposal .....	33
3.3.2 Estimation of carbonate content by FTIR .....	34
3.3.3 Estimation of carbonate content by XRF .....	34
3.3.4 CO <sub>2</sub> consumption and production of water.....	36
3.3.5 Influence of water .....	37
3.3.6 Effect of CO <sub>2</sub> state on carbonate content .....	38
3.3.7 Reaction mechanism .....	40
<b>3.4 Conclusions</b> .....	<b>40</b>
<b>Chapter 4 Research on CHAp adsorption to Mn<sup>2+</sup></b> .....	<b>41</b>
<b>4.1 Preface</b> .....	<b>42</b>
<b>4.2 Experimental</b> .....	<b>43</b>
4.2.1 Experimental reagents .....	43
4.2.2 Adsorption method .....	43
4.2.3 Analysis method.....	44
4.2.4 Model fitting.....	45
4.2.5 Structure characterisation.....	47
4.2.6 Data processing and statistics .....	47
<b>4.3 Results and Discussion</b> .....	<b>47</b>
4.3.1 Influence of time .....	48
4.3.2 Influence of adsorbent dosage.....	49
4.3.3 Influence of temperature .....	49
4.3.4 Influence of pH .....	50
4.3.5 Adsorption thermodynamic .....	51
4.3.6 Kinetics.....	54
4.3.7 Adsorption mechanism .....	57
<b>4.4 Conclusions</b> .....	<b>59</b>
<b>Chapter 5 Conclusions and Suggestions</b> .....	<b>61</b>
<b>References</b> .....	<b>63</b>

**List of publications..... 70**  
**Acknowledgement..... 71**

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 第一章 文献综述

综述了磷酸钙盐尤其是碳酸化羟基磷灰石(CHAp)的研究现状,并介绍了污水中金属离子处理的相关研究进展,提出本论文的立意和研究内容。

### 1.1 磷酸钙盐简介

磷酸钙盐是一类化学成分跟人体骨骼和牙齿相似的物质,是人工骨骼的重要来源。另外,磷酸钙盐也是动植物重要钙磷元素的来源。据资料记载,早在十八世纪七十年代,法国化学家 Joseph-Louis Proust (1754–1826)和德国化学家 Martin Klaproth (1743–1817)就提出磷酸钙盐是一类骨骼类似的无机物。在过去十几年里磷酸钙盐类生物陶瓷得到广泛的发展。磷酸钙盐最重要的性质是骨传导性,能够很好的同骨骼组织结合在一起,广泛应用于生物陶瓷的移植。另外,一些磷酸钙盐物质同时也扩展了其他应用方向,如:药物负载、神经管道构建、癌症治疗等。

表 1-1 列举的是各个科学领域研究中出现的磷酸钙盐化合物。其中研究最为广泛的是磷酸钙盐中 Ca/P 比在 1.5-1.67 的磷灰石(羟基磷灰石、氟磷灰石和氧基磷灰石)。作为一类矿物质,磷灰石最早被德国地理之父 Abraham Gottlob Werner (1750–1817)发现并命名。

### 1.2 羟基磷灰石(HA)

羟基磷灰石简称 HAp 或 HA,是钙磷灰石 ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) 的自然矿化物,常写成  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 。HAp 跟骨骼内矿物质类似,是重要的磷酸钙盐,近年来成为最受欢迎的生物骨骼替代材料之一,已成为临床应用的重要生物医学材料。

HA 微溶于纯水中,呈弱碱性  $\text{pH}=7-9$ ,易溶于酸,难溶于碱,可以与含羧基的有机酸等反应。临床上使用的 HA 多为高温烧结合成,为针状或棒状晶体,结晶度高、脆性强、塑形困难,几乎不能降解。室温下纯的 HAp 为单斜晶,但是作为生物材料通常是六方晶系,并且六方晶格体系相当稳定。空间群  $\text{P}63/\text{m}$ ,结构为六角柱体,晶胞参数:  $a=b=0.9436\text{ nm}$ ;  $c=0.6881\text{ nm}$ ;  $a^\wedge b=120^\circ$ ;  $a^\wedge c=b$

$\hat{c}=90^{[3]}$ 。HA 中钙磷比为 1.67，当 Ca/P 小于 1.67 称为钙亏 HA，大于 1.67 称为钙盐 HA，等于 1.67 则为正常 HA<sup>[4]</sup>。

表 1-1 主要磷酸钙盐化合物和主要性质

Table 1-1 Existing calcium orthophosphates and their major properties

钙磷比	化合物简写	分子式	溶解性	溶解性	在 25℃ 水中 pH 的稳定范围
			25 °C, -log(Ks)	25 °C, g/L	
0.5	MCPM	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	1.14	~18	0.0–2.0
0.5	MCPA/ MCP	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1.14	~17	a
1.0	DCPD	CaHPO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	6.59	~0.088	2.0–6.0
1.0	DCPA/ DCP	CaHPO <sub>4</sub>	6.90	~0.048	a
1.33	OCP	Ca <sub>8</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	96.6	~0.0081	5.5–7.0
1.5	α-TCP	α-Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	25.5	~0.0025	b
1.5	β-TCP	β-Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	28.9	~0.0005	b
1.2–2.2	ACP	Ca <sub>x</sub> H <sub>y</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>z</sub> · nH <sub>2</sub> O, n=3–5, 5–20% H <sub>2</sub> O	c	c	~5–12 <sup>d</sup>
1.5–1.67	CDHA	Ca <sub>10-x</sub> HPO <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6-x</sub> (OH) <sub>2-x</sub> (0 < x < 1)	~85	~0.0094	6.5–9.5
1.67	HA/ Ap/ OHAp	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	116.8	~0.0003	9.5–12
1.67	FA /Ap	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> F <sub>2</sub>	120.0	~0.0002	7–12
1.67	OA/ Ap/ OXA	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sup>e</sup>	~69	~0.087	b
2.0	TTCP/ TetCP	Ca <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	38–44	~0.000	b

<sup>a</sup> 稳定温度 <sup>b</sup> 不能在溶液里沉淀得到

<sup>c</sup> 不能精确衡量 <sup>d</sup> 经常处于亚稳态

<sup>e</sup> 存在值得质疑

HA 具有优良的离子交换性能，离子活性较大：晶体中的 Ca<sup>2+</sup>可被 Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Hg<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>等金属阳离子取代；PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>可被 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等阴离子取代；OH<sup>-</sup>可被 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、O<sup>2-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 取代，三个位点还能相互耦合取代，实际组成十分复杂。这些离子取代改变了 HAp 的表面

结构和电荷量，同时还会影响生物环境中的材料性质。比如少量的锶、锌或者硅对于骨骼再生起到重要作用<sup>[5]</sup>。在众多取代中碳酸根离子取代最为常见，并且碳酸根离子的存在会对 CHAp 的结构产生重要的影响，改变了晶体结构、稳定性、生物活性等。

### 1.3 碳酸化羟基磷灰石(CHAp)

在各类磷灰石中，HAp 因与骨骼、牙齿的化学、生物性质极其相似，在医学和材料学领域被广泛研究。但是，生物磷灰石并不完全等同 HAp，并且 HAp 经常被其他离子所取代。其中，碳酸化羟基磷灰石（简称 CHAp）是同矿物质钙化组织最接近的生物材料，它与跟 HAp 相比，生物降解度更高，骨骼移植更有效<sup>[2]</sup>。一方面磷灰石中的碳酸根离子的嵌入能够降低结晶度、改变晶型，并且碳酸根离子的弱键能增强化学活性<sup>[6, 7]</sup>，另一方面，碳酸根离子能够降低粉末中钙和磷元素的浓度，并能够增加其在弱酸中的溶解度，有利于骨骼再生，总之，碳酸化羟基磷灰石有望成为下一代具有开发潜力的生物材料。

由于开发人造骨骼和其他医疗领域的潜在应用，CHAp 的碳酸根离子取代成为广泛关注的热点研究领域。已有大量的研究致力于合成 CHAp，解释碳酸根离子取代对 CHAp 结构的影响。可以确定的是，碳酸根离子可取代 HAp 中的 OH<sup>-</sup>和 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>形成 CHAp，分子式为 Ca{(PO<sub>4</sub>)<sub>6-y</sub>(CO<sub>3</sub> OH)<sub>y</sub>}{(OH)<sub>2-2x</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>}。CHAp 是模仿骨骼的骨骼替代生物陶瓷，人的骨骼中碳酸根离子的含量在 4–8 wt%，同时其含量根据年龄段不同有所变化<sup>[8]</sup>。CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>对 OH<sup>-</sup>进行的取代称为 A 型取代，形成 A-CHAp；CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>对 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>进行的取代称为 B 型取代，形成 B-CHAp；A、B 型取代同时发生称为 AB 混合型取代，形成 A/B-CHAp。在各类生物骨骼中，A/B-CHAp 的比例在 0.7-0.9<sup>[9]</sup>范围内，骨龄长的骨骼 A/B 型取代比例略高于骨龄短的。B-CHAp 中碳酸根离子的存在会降低结晶度，增加溶解度。另外，同 HAp 相比，A-CHAp 对人的成骨细胞表现出更低的亲和性。

### 1.4 CHAp 原料来源

磷灰石是一类具有良好生物相容性、生物活性和骨传导性的生物活性材料。因为磷灰石脆性大，单独使用时往往受到限制，常将纳米羟基磷灰石和高分子材



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库