

学校编码: 10384

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_

学号: 200325073

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

电泳沉积纳米羟基磷灰石/碳纳米管  
复合涂层及其表征

Electrophoretic Deposition of Nano Hydroxyapatite/Carbon  
Nanotubes Composite Coating and Its Characterizations

韩会娟

指导教师姓名: 林 昌 健 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2006 年 6 月

论文答辩时间:

学位授予日期:

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2006 年 6 月

**Electrophoretic Deposition of Nano Hydroxyapatite/ Carbon  
Nanotubes Composite Coating and Its Characterizations**



A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial  
Fulfillment of the Requirements for the Degree of  
**Master of Science**

By

**Hui-juan Han**

Directed by **Prof. Chang-Jian Lin**

Department of Chemistry, Xiamen University

June, 2006



## 厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师的指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

中文摘要.....	I
英文摘要.....	IV
第一章 绪 论.....	1
§1-1 生物材料简介.....	1
§1-1-1 生物材料的分类.....	2
§ 1-1-1-1 高分子生物材料.....	2
§ 1-1-1-2 生物医用金属.....	3
§ 1-1-1-3 生物陶瓷材料.....	3
§ 1-1-2 羟基磷灰石复合材料.....	5
§ 1-1-2-1 羟基磷灰石/无机复合材料.....	5
§ 1-1-2-2 羟基磷灰石/医用高分子复料.....	5
§ 1-1-2-2 羟基磷灰石涂层/医用金属复合材料.....	6
§ 1-1-2-3-1 等离子喷涂.....	6
§ 1-1-2-3-2 爆炸喷涂.....	6
§ 1-1-2-3-3 激光熔覆.....	7
§ 1-1-2-3-4 溶胶-凝胶法.....	7
§ 1-1-2-3-5 仿生合成法.....	7
§ 1-1-2-3-6 电化学沉积.....	8
§ 1-1-2-3-7 电泳沉积.....	8
§ 1-2 碳纳米管及其生物相容性.....	9
§ 1-2-1 碳纳米管的结构.....	9
§ 1-2-2 碳纳米管的制备及纯化.....	10

§ 1-2-3 碳纳米管的物理、化学性质.....	11
§ 1-2-4 碳纳米管的生物相容性以及 与生物材料的复合.....	12
§ 1-2-4-1 碳纳米管与生物材料的复合.....	12
§ 1-2-4-2 碳纳米管的生物相容性.....	13
§1-3 本论文的研究目的和设想.....	16
参考文献.....	17
<b>第二章 实验仪器和方法.....</b>	<b>22</b>
§ 2-1 电泳沉积体系的建立.....	22
§ 2-2 表征和仪器.....	23
§ 2-2-1 X 射线衍射(XRD).....	23
§ 2-2-2 红外吸收光谱(IR).....	24
§ 2-2-3 激光拉曼光谱(Raman).....	24
§ 2-2-4 扫描电子显微镜(SEM).....	24
§ 2-2-5 透射电子显微镜 (TEM).....	25
§ 2-2-6 原子力显微镜(AFM).....	25
§ 2-2-7 热重分析.....	25
§ 2-2-8 其他仪器.....	26
§ 2-3 纳米复合涂层的体外细胞培养.....	26
§ 2-3-1 细胞培养.....	26
§ 2-3-2 细胞接种与观测.....	27
§ 2-3-3 MTT 比色实验.....	27
§ 2-4 纳米复合涂层的力学性能表征.....	28
参考文献.....	29
<b>第三章 纳米羟基磷灰石粉末的共沉淀法制备.....</b>	<b>30</b>
§ 3-1 纳米羟基磷灰石粉末的共沉淀法制备.....	32

§ 3-1-1 制备工艺和流程.....	32
<b>§ 3-2 纳米羟基磷灰石粉末的表征.....</b>	<b>33</b>
§ 3-2-1 粉末的成分表征.....	33
§ 3-2-2 粉末的形貌表征.....	35
<b>§ 3-3 本章小结.....</b>	<b>36</b>
<b>参考文献.....</b>	<b>37</b>
<b>第四章 HA/MWCNTs 复合涂层的制备及其表征.....</b>	<b>39</b>
<b>§ 4-1 电泳沉积的原理.....</b>	<b>39</b>
§ 4-1-1 电化学沉积机理.....	39
§ 4-1-2 基于DLVO理论的沉积机理.....	39
<b>§ 4-2 电泳沉积复合涂层条件的确定.....</b>	<b>42</b>
§ 4-2-1 悬浮液的 pH 值.....	42
§ 4-2-2 悬浮液的浓度以及分散剂.....	43
§ 4-2-3 陈化时间.....	43
§ 4-2-4 悬浮液的分散.....	44
§ 4-2-5 电压以及时间的选择.....	44
§ 4-2-6 基体预处理.....	44
§ 4-2-6-1 酸刻蚀.....	45
§ 4-2-6-2 电化学刻蚀.....	45
§ 4-2-6-3 碱刻蚀.....	45
§ 4-2-7 烧结.....	46
§ 4-2-8 碳纳米管的纯化.....	46
<b>§ 4-3 HA/MWCNTs 复合涂层的表征.....</b>	<b>47</b>
§ 4-3-1 形貌表征.....	48
§ 4-3-2 组分表征.....	53
§ 4-3-3 生物学性能的表征.....	56
§ 4-3-4 力学性能表征.....	59
<b>§ 4-4 本章小结.....</b>	<b>61</b>



---

参考文献	62
第五章 电泳沉积HA/ZrO <sub>2</sub> 复合涂层	67
§ 5-1 电泳沉积HA/ZrO <sub>2</sub> 复合涂层的制备及表征	68
§ 5-1-1 复合涂层的制备	68
§ 5-1-2 复合涂层的表征	68
§ 5-1-2-1 形貌分析	69
§ 5-1-2-2 成分分析	70
§ 5-1-2-3 生物学性能分析	73
§ 5-1-2-4 机械性能表征	75
§ 5-2 本章小结	76
参考文献	77
第六章 结论与展望	78
作者攻读硕士学位期间发表与交流的论文	80
致谢	82

## Contents

<b>Abstract in Chinese</b> .....	<b>I</b>
<b>Abstract in English</b> .....	<b>IV</b>
<b>Chapter1 Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>§1-1 Brief Introduction of Biomaterials</b> .....	<b>1</b>
§1-1-1 Sort of Biomaterials.....	2
§ 1-1-1-1 Biomaterials of Macromolecule.....	2
§ 1-1-1-2 Biomedical Metal.....	3
§ 1-1-1-3 Bioceramics Materials.....	3
§ 1-1-2 Hydroxyapatite Composite.....	5
§ 1-1-2-1 Hydroxyapatite/mineral Compisite.....	5
§ 1-1-2-2 Hydroxyapatite /Biomedical Macromolecule.....	5
§ 1-1-2-2 Hydroxyapatite / Biomedical Metal Composite.....	6
§ 1-1-2-3-1 Plasma Spray.....	6
§ 1-1-2-3-2 Blast Spray.....	6
§ 1-1-2-3-3 Laser Cladding.....	7
§ 1-1-2-3-4 Sol-Gel.....	7
§ 1-1-2-3-5 Biomimic Coating.....	7
§ 1-1-2-3-6 Electrochemical Deposition.....	8
§ 1-1-2-3-7 Electrophoretic Deposition .....	8
<b>§ 1-2 Carbon Nanotube and It's Biocompatibility</b> .....	<b>9</b>
§ 1-2-1 Structure of Carbon nanotube.....	9
§ 1-2-2 Preparation and purification of Carbon Nanotube.....	10

§ 1-2-3 Physical and Chemical Properties of Carbon Nanotube.....	11
§ 1-2-4 Biocompatibility and Compound with Biomaterials of Carbon Nanotubes.....	12
§ 1-2-4-1 Compound with Biomaterials of Carbon Nanotube.....	12
§ 1-2-4-2 The Biocompatibility of Carbon Nanotube.....	13
<b>§1-3 Objective and Plan of this Dissertation.....</b>	<b>16</b>
<b>Reference.....</b>	<b>17</b>
<b>Chapter 2 Instrument and Method Used in Experiment.....</b>	<b>22</b>
<b>§ 2-1 Setup of Electrophoretic Deposition .....</b>	<b>22</b>
<b>§ 2-2 Instrument and Test.....</b>	<b>23</b>
§ 2-2-1 X-ray Diffraction (XRD).....	23
§ 2-2-2 Infrared Spectroscopy (IR).....	24
§ 2-2-3 Raman Spectroscopy(Raman).....	24
§ 2-2-4 Scanning Electron Microscopy (SEM).....	24
§ 2-2-5 Transmission Electron Microscope (TEM).....	25
§ 2-2-6 Atom Force Microscopy (AFM).....	25
§ 2-2-7 Thermal Gravity Analysis(TGA).....	26
§ 2-2-8 Others.....	26
<b>§ 2-3 Cell Culture in Vivo on Nano-Composite Coating.....</b>	<b>26</b>
§ 2-3-1 Cell culture.....	26
§ 2-3-2 Cell Culture and Observation.....	27
§ 2-3-3 MTT.....	27
<b>§ 2-4 Mechanical Test of Nano-Composite Coating.....</b>	<b>28</b>
<b>Reference.....</b>	<b>29</b>
<b>Chapter 3 Co-deposition preparation of Nano Hydroxyapatite.....</b>	<b>30</b>

<b>§ 3-1 Co-deposition Preparation of Nano Hydroxyapatite</b> .....	<b>32</b>
§ 3-1-1 Preparation Method and Flow of Hydroxyapatite.....	32
<b>§ 3-2 Characterization of Nano Hydroxyapatite</b> .....	<b>33</b>
§ 3-2-1 Characterization the Composition of the Powder.....	33
§ 3-2-2 Characterization the Shape of the Powder.....	35
<b>§ 3-3 Summary</b> .....	<b>36</b>
<b>Referece</b> .....	<b>37</b>
<b>Chapter4 Characterization and Preparation of HA/MWCNTs Composite Coating</b> .....	<b>39</b>
<b>§ 4-1 Mechanism of EPD</b> .....	<b>39</b>
§ 4-1-1 Electrochemical Deposition.....	39
§ 4-1-2 Mechanism based on DLVO Theory.....	39
<b>§ 4-2 Ascertaining the Condition For EPD</b> .....	<b>42</b>
§ 4-2-1 pH Value of the Suspension.....	42
§ 4-2-2 The Concentration and the Dispersant.....	43
§ 4-2-3 Aged time.....	43
§ 4-2-4 Dispersion of the Suspension.....	43
§ 4-2-5 Selecting of Potential and Time.....	44
§ 4-2-6 Pre-treatment of Substrate.....	44
§ 4-2-6-1 Acid Treatment.....	45
§ 4-2-6-2 Electrochemical Treatment.....	45
§ 4-2-6-3 Alkali Treatment.....	45
§ 4-2-7 Sintering.....	46
§ 4-2-8 Purification of Carbon Nanotube.....	46
<b>§ 4-3 Characterization of HA/MWCNTs Composite Coating</b> .....	<b>47</b>
§ 4-3-1 Characterization of Morphology.....	48
§ 4-3-2 Characterization of Composition.....	53
§ 4-3-3 Characterization of Biocompatibility.....	56

§ 4-3-4 Characterization of Mechanical Properties.....	59
§ 4-4 Summary.....	61
Reference.....	62
<b>Chapter 5 EPD HA/ZrO<sub>2</sub> Composite Coating.....</b>	<b>67</b>
<b>§ 5-1 Preparation and Characterization of Composite Coating.....</b>	<b>68</b>
§ 5-1-1 Preparation of the Composite Coating.....	68
§ 5-1-2 Characterization of Composite Coating.....	68
§ 5-1-2-1 Characterization of Morphology.....	69
§ 5-1-2-2 Characterization of Composition.....	70
§ 5-1-2-3 Characterization of Biocompatibility.....	73
§ 5-1-2-4 Characterization of Mechanical Properties.....	75
§ 5-2 Summary.....	76
Reference.....	77
<b>Chapter 7 Conclusion and Outlook.....</b>	<b>78</b>
<b>Selected Publications and Conference Presentations.....</b>	<b>80</b>
<b>Acknowledgements.....</b>	<b>82</b>

## 摘 要

羟基磷灰石 (HA) 是人体骨骼和牙齿的主要无机成分, 人工合成的 HA 具有良好的生物相容性和生物活性, 但是 HA 脆性大、强度低, 抗折强度和断裂韧性指标均低于人工致密骨的特性, 从而限制了它在生物医学领域的应用。为此人们发展了各种 HA 的复合材料, 期望 HA 保持生物活性的同时具有良好的力学性能。其中在医用金属钛表面涂覆 HA 活性涂层是目前复合生物材料领域的研究热点之一。

目前发展了多种在医用金属钛表面涂覆HA活性涂层的方法, 但是有各自的缺点。电泳沉积结合后续处理(烧结)因其操作方便、形貌厚度可控、不受基体形貌的限制而倍受欢迎。但是由于HA和金属Ti热膨胀系数的差异, 在烧结降温的过程中, HA涂层与基体之间产生拉伸的残余应力导致二者的结合力下降, 限制了其在实际中的应用。为了解决该问题同时保持复合材料良好的生物相容性, 考虑到多壁碳纳米管 (Multi-walled Carbon Nanotube, 简称MWCNTs) 具有优异的力学性能, 能起到增韧补强的作用。ZrO<sub>2</sub>是生物惰性材料, 具有介于HA和Ti的热膨胀系数, 可用作梯度材料或复合材料, 提高涂层与基体的结合力。本文采用电泳沉积的方法在医用金属钛表面制备HA的复合涂层, 并对复合涂层的性质进行表征。

主要研究内容包括: 1) 制备纳米级HA晶体; 2) 电泳沉积法制备HA/MWCNTs复合涂层, 探索条件以得到均匀无龟裂的HA和MWCNTs复合涂层; 3) 对复合涂层的性质进行表征, 包括: 形貌、成分、生物学能、机械性能等的表征; 4) 电泳沉积法制备HA/ZrO<sub>2</sub>复合涂层以及对复合涂层的表征。主要研究结果如下:

1. 采用共沉淀法结合水热处理, 以NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>为原料, 合成了纳米级HA晶体。控制Ca/P比为 1.67, 搅拌条件下向Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>中逐渐滴加NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 并控制二者的pH值为 10~11 之间, 水热处理 12h后, 得到的HA为棒状晶体, 成分与人体骨类似(部分CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>取代了PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) 晶粒尺寸为 20-30nm, 且纳米HA粉末分散良好, 无团聚现象。
2. 首次采用电泳沉积的方法在钛基体表面获得HA/MWCNTs复合涂层。电泳沉积的分散剂为乙醇, 向悬浮液中加入少量的酸(浓HNO<sub>3</sub>) 调节

pH值为 4-5, 30V恒电压条件下阴极电泳沉积 50s, 得到均匀无龟裂的厚度约为 10 $\mu\text{m}$ 的复合涂层。Ti基体在电泳沉积之前进行碱刻蚀。以外径为 50mm的不锈钢圆环作为对电极。首次采用相对较低的烧结温度 (700 $^{\circ}\text{C}$ ), 在高纯氩气的气氛下得到了均匀致密的涂层。该复合涂层的主要表征结果如下: (1) SEM结果显示, HA/MWCNTs复合涂层中HA和MWCNTs分散均匀, 无团聚现象。烧结之后碳纳米管保持良好的管状结构, HA仍然保持良好的棒状晶体结构; (2) XRD结果指出高温没有导致HA的分解或MWCNTs的氧化; (3) TGA结果表明, 随着悬浮液中MWCNTs含量由 20%上升到 30%, 涂层中MWCNTs的含量也相应有所增加。高温烧结导致了涂层中MWCNTs的少量的氧化, 总体上涂层中MWCNTs的含量为 0-8%之间。(4) 体外细胞培养实验表明, 细胞与HA/MWCNTs复合材料的表面接触良好, 复合材料具有良好的生物相容性。MWCNTs的掺杂增加了涂层的生物相容性; (5) MTT结果表明, MWCNTs含量为 20%的悬浮液得到的复合涂层, 在烧结之后生物相容性最好。(6) 粘结拉伸实验表明, MWCNTs的掺杂使烧结之后的涂层与基体的结合力大幅度提高: 20%MWCNTs含量涂层的结合力为 34.94MPa, 30%MWCNTs含量的涂层结合力为 35.44MPa, 而纯HA涂层的结合力为 20.62MPa。表明该复合涂层可望成为一种综合性能良好的硬组织生物材料。

3. 采用电泳沉积的方法在钛基体上得到HA/ZrO<sub>2</sub>复合涂层。电泳沉积的分散剂为乙醇, 向悬浮液中加入少量的酸 (浓HNO<sub>3</sub>) 调节pH值为 4-5, 30V恒电压条件下阴极电泳沉积条件下得到均匀无龟裂的厚度为 15 $\mu\text{m}$ 的复合涂层, Ti基体在电泳沉积之前进行碱刻蚀。采用的烧结温度为 800 $^{\circ}\text{C}$ , 同时保持高纯氩气的气氛, 得到较为致密、均匀的涂层。XRD、EDS结果表明该复合涂层中的主要成分为HA和ZrO<sub>2</sub>; SEM结果显示复合涂层中ZrO<sub>2</sub>和HA分布均匀, HA保持在烧结前后均保持其良好的棒状晶体结构, 而ZrO<sub>2</sub>则同样保持其片状晶体结构;体外细胞培养实验表明该复合材料具有良好的生物相容性;HA/ZrO<sub>2</sub>复合涂层与基体的结合力 22.56MPa (ZrO<sub>2</sub>含量为 20%烧结之后)。

**关键词：**羟基磷灰石；二氧化锆；电泳沉积；碳纳米管；细胞培养

厦门大学博硕士论文摘要库



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.

厦门大学博硕士学位论文摘要库