

在模拟体液中沉淀法制备碳酸根羟基磷灰石

蔡 银, 李 平, 朱沛志

(扬州大学, 江苏 扬州 225000)

摘 要: 以 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-(NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-NH}_4\text{HCO}_3$ 模拟体液(SBF)为反应体系, 采用沉淀法制备出不同掺杂量碳酸根羟基磷灰石(CHA)。利用 X 射线衍射、Fourier 变换红外光谱、航向电子显微镜、热重以及 X 射线光电子谱等多种表征手段研究了 CHA 的组成、粒径以及 CO_3^{2-} 替代的类型及含量。结果表明: 在 $\text{pH} = 10$, 反应温度为 95°C 时, 合成的粉末为 B 型取代为主的混合型取代 CHA; 随着 CO_3^{2-} 掺杂量的增加, CHA 结晶度降低, 颗粒尺寸减小至粒径为 $10\sim 20\text{ nm}$, 长度约 35 nm 。

关键词: 羟基磷灰石; 碳酸根羟基磷灰石; 沉淀法; 模拟体液

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)01-0050-06

网络出版时间: 2015-12-23 17:19:59

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2310.TQ.20151223.1719.008.html>

Synthesis of Carbonated Hydroxyapatite in Simulated Body Fluid SBF by Precipitation Method

CAI Yin, LI Ping, ZHU Peizhi

(Yangzhou University, Yangzhou 225000, Jiangsu, China)

Abstract: Carbonated hydroxyapatite (CHA) with different carbonate contents was synthesized by a simple precipitation method in $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-(NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-NH}_4\text{HCO}_3$ simulated body fluid (SBF) reaction system. The composition, particle size and carbonate contents were analyzed by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), transmission electron microscopy (TEM), thermo-gravimetry and differential thermal analysis (TG-DTA) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), respectively. The CHAs synthesized at pH value of 10 and 95°C show the following characteristics, *i.e.*, (1) the substitution of carbonate in CHA lattice is mainly B type, and (2) the crystallinity of CHAs decreases and the average particle size with the length of $\sim 35\text{ nm}$ reduces to $10\sim 20\text{ nm}$ when the carbonate content increases.

Keywords: hydroxyapatite; carbonated hydroxyapatite; precipitation method; simulated body fluid

羟基磷灰石(HA)是自然骨中无机成分的重要组成部分, 具有良好的生物相容性和骨传导性^[1]。由于目前合成出来的 HA 不包含 CO_3^{2-} , 与自然骨相比, HA 在性能上与自然骨还存在很大的差异。为了进一步提高生物活性, 与自然骨更加接近, 从仿生学角度来讲, 人工合成的碳酸根羟基磷灰石(CHA)在组成、结构、颗粒尺寸上愈接近于自然骨, 其生物活性愈好^[2]。

CO_3^{2-} 是骨磷灰石(HA)中掺杂量最多的离子, 质

量分数约为 $4\%\sim 8\%$, 对骨矿力学性能具有重要影响。骨磷灰石中 CO_3^{2-} 存在三类替换, 替代 HA 中的 OH^- 形成 A 型取代, 替代 PO_4^{3-} 形成 B 型取代, 或者同时替代 OH^- 和 PO_4^{3-} 形成 AB 型混合取代^[3]。自然骨中的 CHA 是以 B 型取代为主的混合型取代, 掺杂 CO_3^{2-} 的 HA 更接近于自然骨, 具有比 HA 更好的生物相容性。

研究表明, 含 CO_3^{2-} 的 CHA, 粒径较小, 溶解度高, 表面能大, 可以改善骨矿的生物活性和力学

收稿日期: 2015-06-29. 修订日期: 2015-07-31.

基金项目: 江苏省六大人才高峰资助(137060029)

第一作者: 蔡 银(1992—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 朱沛志(1971—), 男, 教授。

Received date: 2015-06-29. Revised date: 2015-07-31.

First author: CAI Yin (1992-), female, Master candidate

Email: caiyin525@163.com

Correspondent author: ZHU Peizhi (1971-), male, Professor

E-mail: pzzhu@yzu.edu.cn

性能, 更接近于人体硬组织的化学组成^[4-6]。模拟体液法是仿生法的一种, 通过模拟磷灰石的矿化机制, 在类似于人体组织液中自然沉积出磷灰石层。董晶等^[7]研究了反应温度以及模拟体液(SBF)浓度对 HA 结晶的影响。为了使羟基磷灰石更接近于自然骨中的无机成分, 仿生合成思路在制备上已经有了较多的体现。刘敬肖等^[8]研究发现, 模拟体液中合成的短棒状 HA 更接近于人体骨磷灰石。一般, 制备 CHA 的方法有: 自蔓延燃烧法、水热法、溶胶凝胶法和化学沉淀法。张爱娟^[9]发现, 利用模拟体液合成的 HA 含有 Na⁺基团, 更接近于天然生物体磷灰石, 并且具有一定的诱导钙、磷沉积的能力。目前已有在模拟体液中合成纳米羟基磷灰石的相关文献, 但尚无在模拟体液中仿生合成碳酸根掺杂羟基磷灰石的研究工作。

本实验采用化学沉淀法制备 CHA, 工艺简单, 过程方便。相比传统的以 H₂O 为反应介质, 本文使用一倍的模拟体液(SBF)更接近生物体系内的浓度, 采用 95 °C 条件合成 CHA, 温度的提高一定程度上有利于提高 CHA 的结晶性能, 合成出不同 CO₃²⁻掺杂量的短棒状 CHA, 同时兼备几种优势性能, 并采用 XRD、IR、TEM 等分析手段对产物进行表征, 研究了不同 CO₃²⁻掺杂量对 CHA 的结构、组成、晶型及粒径的影响。

1 实验

1.1 原料

所用原料, Ca(NO₃)₂·4H₂O(≥99.0%, 质量分数, 下同)、(NH₄)₂HPO₄(≥99.0%)、NH₄HCO₃(21.0%~22.0%)、NH₃·H₂O(25.0%~28.0%)、NaCl(≥99.5%)、NaHCO₃(≥99.5%)、KCl(≥99.5%)、K₂HPO₄·3H₂O(≥99.0%)、CaCl₂(≥96.0%)、Na₂SO₄(≥99.0%), 均购自中药集团化学试剂公司。另外, MgCl₂(≥99.0%)购自北京康普汇维科技有限公司, 三羟甲基氨基甲烷((HOCH₂)₃CNH₂, THAM)(≥99.0%)购自德国 VETEC Ventiltechnik GmbH。

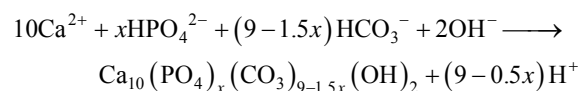
1.2 制备过程

1.2.1 模拟体液(SBF)的制备 依次将 4.017 5 g NaCl、0.177 5 g NaHCO₃、0.112 5 g KCl、0.115 5 g K₂HPO₄·3H₂O、0.147 5 g MgCl₂、0.146 g CaCl₂、0.036 g Na₂SO₄ 以及 3.059 g THAM, 加入到 37 °C, 500 mL 的去离子水中, 配制出模拟体液。配制过程中使用 1 mol/L HCl 恒定溶液的 pH 值为 7.4^[10]。

1.2.2 CHA 的合成 将 11.807 5 g Ca(NO₃)₂·4H₂O

和 3.961 7 g (NH₄)₂HPO₄ 分别溶于 50 mL 模拟体液中, 恒定摩尔比 $m(\text{Ca})/[m(\text{P})+m(\text{C})]$ 为 1.67, 将不同质量的 NH₄HCO₃(碳酸根与总含量质量比分别为 2:100, 6:100, 8:100)溶于 (NH₄)₂HPO₄, 加入到 Ca(NO₃)₂·4H₂O 溶液中, 用氨水迅速调节 pH 值至 10 左右, 反应温度 95 °C, 反应时间 4 h。反应结束后室温陈化 24 h, 去离子水洗涤至 pH = 7, 经抽滤并在 60 °C 干燥。干燥后研磨粉碎, 继续用超纯水洗涤, 120 °C 干燥, 得到不同 CO₃²⁻含量的 CHA 粉末。按碳酸根质量比不同, 所得的产物分别命名为 CHA1(质量比 2:100)、CHA2(质量比 6:100)和 CHA3(质量比 8:100)。

在碱性条件, 温度为 95 °C 时, 上述原料的离子反应式如下:



1.3 表征

采用 D8 Super Speed 型多晶 X 射线衍射仪进行物相分析; 采用 Cary 610/670 型显微红外光谱仪进行 FT-IR 分析; 采用 Tecnai 12 透射电镜观察样品的形貌; 并采用 Tecnai G2 F30 型场发射透射电镜进行选区电子衍射(selected area electron diffraction, SAED); 采用 ESCALAB 250Xi 型 X 光电子能谱仪分析样品的化学组成; 采用 Pyris 1 型 TGA 热重分析仪进行失重分析。

2 结果和讨论

2.1 XPS 分析

XPS 是生物材料领域一个重要的分析工具^[11]。图 1 是 CHA1、CHA2 和 CHA3 的 XPS 谱。由图 1 可见, 样品中存在 Ca、P、O、C 以及少量的 N。在制备过程中, Ca 源为 Ca(NO₃)₂·4H₂O, 采用氨水调节 pH, 两者反应所生成的 NH₄NO₃, 在后期洗涤处理过程中可以除净。由于空气中氮气含量约为 78%, 图 1 中出现的 N 元素初步确定是由于空气中氮气影响。计算可得 CHA1、CHA2 和 CHA3 中, CO₃²⁻的实际掺杂量分别为 1.57%、4.44% 和 5.18%。

图 2 为碳酸根理论掺杂量与实际掺杂量柱状对比图。由图 2 可以看出, 随着理论掺杂量的增加, 实际掺杂量也逐渐增加, 导致 OH⁻或者 PO₄³⁻取代增加。利用这种自然沉积法制备的 CHA 操作简单, 且与自然骨中的无机组分类似。

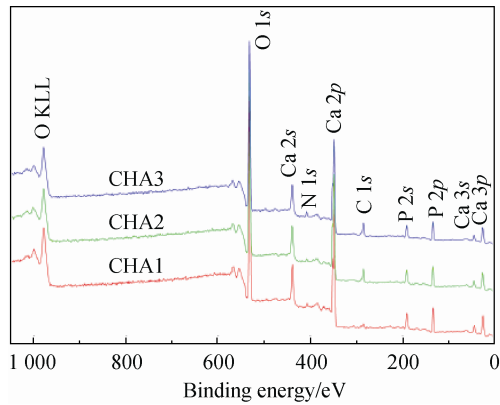


图 1 CHA 样品的 XPS 谱
Fig. 1 XPS spectra of CHA samples

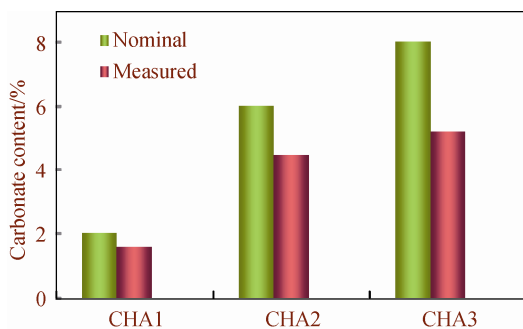


图 2 不同样品的碳酸根掺杂量对比图
Fig. 2 Comparison chart of nominal and measured carbonate contents in CHA samples

2.2 FTIR 分析

FTIR 谱图是分析 CO_3^{2-} 在 HA 结构中所处位置的有效方式。图 3 为样品 CHA1、CHA2 和 CHA3 的 FTIR 谱图。图 3 中， $1\ 090\sim 1\ 044\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是 PO_4^{3-} 的非对称伸缩振动 $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$ ； $960\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰，属于 PO_4^{3-} 的对称伸缩振动 $\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$ ；而 $570\ \text{cm}^{-1}$ 与 $600\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰，属于 PO_4^{3-} 的弯曲振动 $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ ； $476\ \text{cm}^{-1}$ 附近为 PO_4^{3-} 的 $\nu_2(\text{PO}_4^{3-})$ 振动峰； $633\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 OH^- 摆动振动峰 $\nu_L(\text{OH}^-)$ ； $3\ 560\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 OH^- 伸缩振动峰 $\nu_s(\text{OH}^-)$ 。而在 $1\ 417$ 、 $1\ 455$ 和 $875\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰，属于 CO_3^{2-} 的振动峰，且 $1\ 400\sim 1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 处出现峰的分裂，是由于 CO_3^{2-} 反对称伸缩振动引起的。由于碳酸盐或自由基 CO_3^{2-} 在 $1\ 400\sim 1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 处是单峰，CHA 的 IR 谱中出现分裂峰，说明 CO_3^{2-} 已经掺杂进入到 HA 的晶格内部^[12]。

HA 中 CO_3^{2-} 存在两类替代， CO_3^{2-} 替代 OH^- 为 A 型替代，替代 PO_4^{3-} 为 B 型替代。在图 3 中样品 CHA1 在 $633\ \text{cm}^{-1}$ 处的 OH^- 摆动峰特别明显，没有明显的 CO_3^{2-} 反对称伸缩振动峰出现，而在样品 CHA2 和

CHA3 中在 875 、 $1\ 417$ 和 $1\ 455\ \text{cm}^{-1}$ 处均出现 CO_3^{2-} 反对称伸缩振动峰，表明化学沉淀法制备 CHA 时均含有 CO_3^{2-} 替代，并且 CO_3^{2-} 的两种替代均存在 (AB 型混合替代时， CO_3^{2-} 振动峰在 $875\ \text{cm}^{-1}$ 处；B 型替代时， CO_3^{2-} 振动峰在 $1\ 417\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 455\ \text{cm}^{-1}$ 处)。图 3 中， $875\ \text{cm}^{-1}$ 处 CO_3^{2-} 的振动峰，是由 $870\ \text{cm}^{-1}$ 的 A 型替代振动峰和 $880\ \text{cm}^{-1}$ 的 B 型替代振动峰重叠引起的，其中 870 和 $880\ \text{cm}^{-1}$ 的峰强之比可以看作 CO_3^{2-} 的 B 型替代和 A 型替代之比^[13]。通过 Gauss 函数拟合可得 CHA 的 B 型与 A 型之比，如表 1 所示。由表 1 可以看出，随着 CO_3^{2-} 掺杂比的增大，更易形成 B 型取代。在 SBF 溶液中合成 CHA，可以使一些离子如 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 代替 Ca^{2+} 位置的空缺，使得电荷间平衡，自然骨的无机成分中也含有 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 等微量元素，合成出来的 CHA 更接近于自然骨。

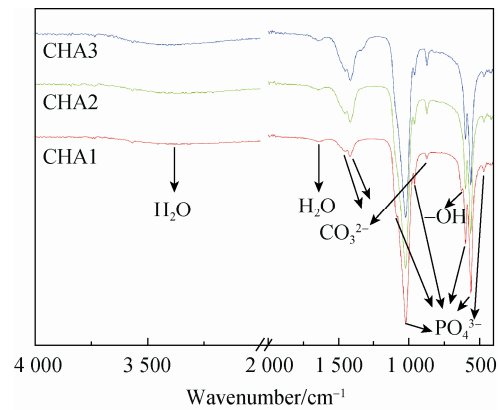


图 3 CHA 样品的 FTIR 光谱
Fig. 3 FTIR spectra of CHA samples

表 1 碳酸根掺杂量以及 E_{870}/E_{880} 比值
Table 1 Carbonate content and E_{870}/E_{880}

Sample	CO_3^{2-} content / % in mass	E_{870}/E_{880}
CHA1	1.57	1.1155
CHA2	4.44	1.3350
CHA3	5.18	1.4835

E_{870} and E_{880} represent the absorption at 870 and $880\ \text{cm}^{-1}$, respectively

图 3 中，随碳酸根掺杂量增加， 875 、 $1\ 417$ 和 $1\ 455\ \text{cm}^{-1}$ 处的 CO_3^{2-} 振动峰强度依次增强，而 $633\ \text{cm}^{-1}$ 处的 OH^- 摆动振动峰逐渐减弱至完全消失，同时， $1\ 090\ \text{cm}^{-1}$ 处的 PO_4^{3-} 非对称伸缩振动峰也逐渐减弱至几乎消失。实验表明，在反应温度 $95\ ^\circ\text{C}$ ， $\text{pH} = 10$ 时，只要 CO_3^{2-} 参与反应，合成产物中均会存在 CO_3^{2-} 的替代。但是实际含量与 CO_3^{2-} 的掺杂量有直接关系，由表 2 看出，随着 CO_3^{2-} 理论掺杂量

的增加,实际 CO_3^{2-} 含量提高;样品 CHA3 中的 CO_3^{2-} 含量为 5.18%。在样品 CHA1 的 IR 谱中, 633 cm^{-1} 处的 OH^- 吸收峰没有明显降低,表明占据 OH^- 位置的 CO_3^{2-} 含量比较低。而样品 CHA3 的 IR 谱中, 633 cm^{-1} 处的 OH^- 吸收峰消失,表明存在 $\text{CO}_3^{2-}-\text{OH}^-$ 取代,同时, $\text{CO}_3^{2-}-\text{PO}_4^{3-}$ 取代随着掺杂量的提高而增强。因此,所制备 CHA 是以 B 型替代为主的混合型替代的 CHA。

2.3 XRD 分析

图 4 为样品 CHA1、CHA2 和 CHA3 的 XRD 谱。由图 4 可见,特征峰(211)、(112)和(300)均有出现,并未完全分离,说明合成的 CHA 为弱结晶结构^[14]。所有样品主晶相均为磷灰石相,但是随着 CO_3^{2-} 掺杂量的增加,(211)峰位发生了偏移,均向高角区移动,反应了晶体结构的变化。同时,(112)肩状特征峰逐渐模糊至几乎消失,也说明合成的 CHA 为弱结晶结构,并且随着 CO_3^{2-} 掺杂量的增加合成的 CHA 结晶度变差。由图 4 可见,(211)特征峰峰高逐渐降低和变宽,说明合成的 CHA 结晶度差,与 IR 结果一致。本实验合成的 CHA 是 B 型取代为主的混合型取代,由于 CO_3^{2-} 的替代引起晶格畸变,阻碍 HA 进一步结晶,所以结晶程度变差,结晶度降低^[15]。

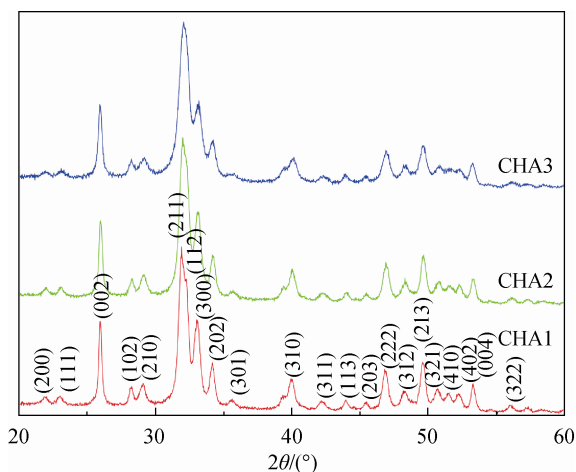


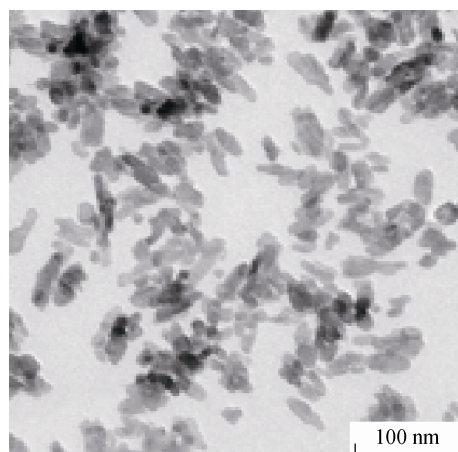
图 4 CHA 样品的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of CHA samples

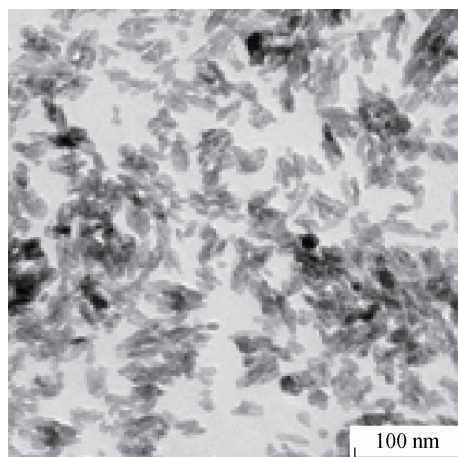
2.4 CHA 粒子的形貌和粒径分析

图 5 为样品 CHA1、CHA2 和 CHA3 的 TEM 照片。在图 5 可以看出,颗粒分散均匀,几乎无团聚现象,且随着 CO_3^{2-} 掺杂量的增加,CHA 粒径逐渐变小。在图 5a 中粒子接近短棒状,粒径为 30~40 nm,长度为 200 nm。从图 5b 和图 5c 可以看出,颗粒的长度粒径逐渐变小,样品 CHA3 中 CHA 粒径为 15~20 nm,长度为 30 nm。而自然骨中 HA 晶体粒径约 15~30 nm,

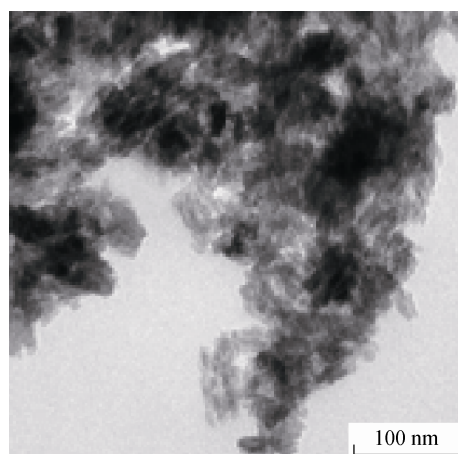
长度 30~50 nm^[16]。本实验合成出来的 CHA3 更接近于人体骨骼中羟基磷灰石晶体的结构和尺寸。



(a) CHA1



(b) CHA2

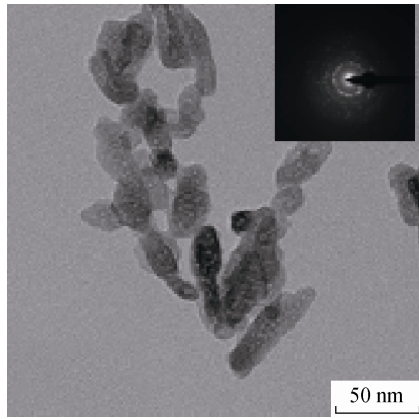


(c) CHA3

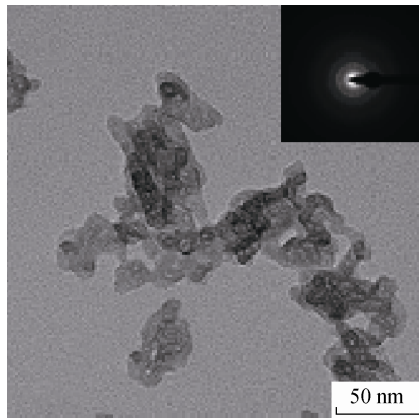
图 5 不同碳酸根掺杂 CHA 的 TEM 照片
Fig. 5 TEM photos graphs of CHA samples

图 6 为样品的 TEM 照片和 SEAD 花样。从图 6 可以看出,所制备的 CHA 颗粒尺寸均匀,并且随着 CO_3^{2-} 掺杂量的增加,颗粒尺寸明显减小。图 6

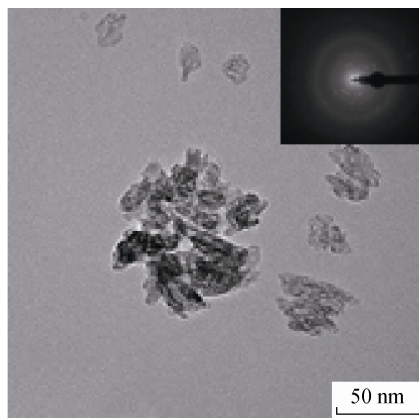
中 SAED 花样均为不同直径的圆环构成，并且含有衍射斑点，随着 CO_3^{2-} 掺杂量的增加，衍射斑点逐渐减少，说明 CHA 的结晶性能逐渐降低，与 XRD 和 IR 分析结果一致，表明 CO_3^{2-} 的掺杂，使得 CHA 的结晶性能变差，颗粒尺寸减小，有利于形成类似人体骨骼中羟基磷灰石的晶体结构。



(a) CHA1



(b) CHA2



(c) CHA3

图 6 CHA 样品的 TEM 形貌及 SAED 花样
Fig. 6 TEM images and SEAD patterns of CHA samples

2.5 热重分析

图 7 为样品 CHA1、CHA2 和 CHA3 的热重曲

线。从图 7 可见，450 °C 之前的质量损失主要是由于吸附的水和二氧化碳的排除^[17]。450~1 200 °C 可看作是 CO_3^{2-} 的分解，随着 CO_3^{2-} 掺杂量的增加，质量损失也逐步变大，说明进入晶体内的 CO_3^{2-} 含量也在增大，与 IR 和 XPS 分析一致。

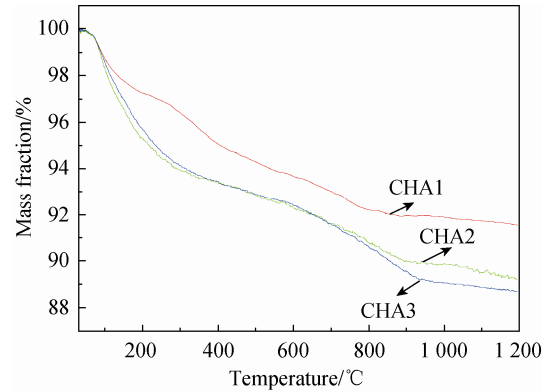


图 7 CHA 样品的热重曲线

Fig. 7 Thermogravimetric curves of CHA samples

3 结论

1) 用 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-(NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-NH}_4\text{HCO}_3$ 模拟体液(SBF)体系，采用化学沉淀法可以制备出不同掺杂量的纳米碳酸根羟基磷灰石(CHA)。

2) 在 pH=10，反应温度 95 °C 时合成的粉末，为 B 型取代为主的混合型取代 CHA，并且随着 CO_3^{2-} 掺杂量的增加 B 型取代 CHA 含量越多。

3) 随着 CO_3^{2-} 掺杂量的增加，CHA 结晶度降低。CHA3 样品中 CHA 的粒径 10~20 nm，长度 35 nm，接近于人体骨骼中羟基磷灰石晶体结构和尺寸。

4) CHA3 样品的 CO_3^{2-} 实际掺杂量为 5.18%，接近自然骨中的 CO_3^{2-} 含量。

参考文献:

[1] 侯广亚, 金志浩, 郑小惠, 等. 利用 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 乙醇溶液体系制备纳米羟基磷灰石[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(9): 1649–1652.
HOU Guangya, JIN Zhihao, ZHEMG Xiaohui, et al. Rare Met Mater Eng (in Chinese), 2007, 36(9): 1649–1652.

[2] 冉旭, 冉均国, 曾李, 等. 超声合成纳米含碳酸根羟基磷灰石粉体[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(1): 46–48.
RAN Xu, RAN Junguo, ZENG Li, et al. Rare Met Mater Eng (in Chinese), 2007, 36(1): 46–48.

[3] 朱庆霞, 吴建青. 初始碳酸根含量和热处理对碳酸羟基磷灰石制备和性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(7): 866–870.
ZHU Qingxia, WU Jianqing. J Chin Ceram Soc, 2007, 35(7): 866–870.

[4] 殷海荣, 杨明珍. 碳酸羟基磷灰石的吸附性能研究[J]. 材料导报, 2010, 24(8): 73–76.
YIN Hairong, YANG Mingzhen. Mater Rev (in Chinese), 2010, 24(8): 73–76.

- [5] 陈松, 季金苟, 周治国, 等. 微波法制备含碳酸根离子的纳米缺钙羟基磷灰石[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(S1): 94–97.
CHEN Song, JI Jingou, ZHOU Zhiguo, et al. Rare Met Mater Eng (in Chinese), 2008, 37(S1): 94–97.
- [6] 王友法, 闫玉华, 戴红莲, 等. 含部分碳酸根的针状羟基磷灰石晶体的均相合成[J]. 武汉理工大学学报, 2001, 23(11): 25–26.
WANG Youfa, YAN Yuhua, DAI Honglian, et al. J Wuhan Univ Technol (in Chinese), 2001, 23(11): 25–26.
- [7] 董晶, 王峰, 寇福明. 模拟体液法制备纳米级羟基磷灰石[J]. 江苏陶瓷, 2006, 39(4): 13–16.
DONG Jing, WANG Feng, KOU Fuming. Jiangsu Ceram (in Chinese), 2006, 39(4): 13–16.
- [8] 刘敬肖, 史非, 周靖, 等. 模拟体液中仿生羟基磷灰石超细粉的制备及表征[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(3): 334–339.
LIU Xiaojing, SHI Fei, ZHOU Jing, et al. J Chin Ceram Soc, 2006, 34(3): 334–339.
- [9] 张爱娟. 模拟体液法制备仿生纳米级羟基磷灰石[J]. 山东大学学报: 工学版, 2006, 38(5): 102–106.
ZHANG Aijuan. J Shandong Univ: Eng Sci, 2006, 38(5): 102–106.
- [10] CÜNEYT TAS A. Synthesis of biomimetic Ca-hydroxyapatite powders at 37°C in synthetic body fluids[J]. Biomaterials, 2000, 21(14): 1429–1438.
- [11] LI Q H, LI M, ZHU P Z, et al. In vitro synthesis of bioactive hydroxyapatite using sodium hyaluronate as a template[J]. J Mater Chem, 2012(22): 20257–20265.
- [12] 肖丽华, 吴建青. 在湿 CO₂ 气氛中热处理生成碳酸羟基磷灰石的探讨[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(9): 1110–1114.
XIAO Lihua, WU Jianqing. J Chin Ceram Soc, 2005, 33(9): 1110–1114.
- [13] REY C, RENGOPALAKRISHNAN V, COLLINS B, et al. Fourier transform infrared spectroscopic study of the carbonate ions in bone mineral during aging [J]. Calcif Tissue Int, 1991, 49(4): 251–258.
- [14] 张爱娟, 王卫伟, 李成峰. 不同条件下碳酸羟基磷灰石的合成及吸附性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(6): 1372–1376.
ZHANG Aijuan, WANG Weiwei, LI Chengfeng. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2012, 31(6): 1372–1376.
- [15] 朱庆霞, 徐琼琼, 刘欣. 羟基磷灰石和碳酸羟基磷灰石结构和细胞相容性的对比研究[J]. 陶瓷学报, 2010, 31(1): 59–64.
ZHU Qingxia, XU Qiongqiong, LIU Xin. J Ceram (in Chinese), 2010, 31(1): 59–64.
- [16] DEMIRTAŞ T T, GÖKÇE K, GÜMÜŞDERELİOĞLU M. Bone-like hydroxyapatite precipitated from 10×SBF-like solution by microwave irradiation[J]. Mater Sci Eng C, 2015, 49: 713–719.
- [17] TADIC D, PETERS F, EPPL M. Continuous synthesis of amorphous carbonated apatites[J]. Biomaterials, 2002, 23(13): 2553–2559.