

贻贝壳在不同方法下合成羟基磷灰石多孔微球的性能研究

李超群¹, 顾忠旗², 黄继², 石娟¹, 周丽萍¹, 王晴¹, 姜永江^{1*}

(1. 宁波大学 食品与药学院, 浙江 宁波 315832; 2. 嵊泗县海洋科技研究所, 浙江 舟山 202450)

摘要: 选用舟山市贻贝壳为原料制备羟基磷灰石(HA)多孔微球, 球形HA较其他形状的HA有更多的药物和金属负载量, 可以合成特殊的功能性材料. 实验过程为: 采用贻贝壳提取 CaCO_3 , 以贻贝壳的 CaCO_3 为原料, 用水热法、沉淀法、十六烷基三甲基溴化铵模板剂法及反相微乳液法制备HA, 经比较确定可行方案, 并对制备出的样品进行银离子吸附实验. 研究表明: 通过扫描电子显微镜表征观察得出水热法制备的产物为球形; X射线粉末衍射仪和傅里叶红外光谱仪测得水热法制得的产物为HA, 其他产物为方解石型 CaCO_3/HA 复合材料; 比表面积及微孔孔隙分析表征得出水热法制备的产物介孔结构和比表面积最优; 电感耦合等离子体发射光谱仪检测产物的钙磷比及载银量, 确定水热法制备的样品为缺磷型HA, 该HA的银离子吸附率达75.10%. 表明贝壳制备HA多孔微球是可行的, 采用水热法可将贝壳 CaCO_3 合成球形多孔HA, 且在转化程度和载银效果方面较其他方法更有优势.

关键词: 贻贝壳; 碳酸钙; 羟基磷灰石多孔微球; 载银量

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2021) 05-0001-08

羟基磷灰石(Hydroxyapatite, HA)是自然界中天然存在的矿物质, 广泛存在于脊椎动物的牙齿和骨骼中^[1-2]. 作为一种典型的生物材料, 其具有良好的生物相容性、生物活性和离子交换性^[3]. 目前HA主要应用于药物控释^[4]、基因传递^[5-6]、组织工程^[7]、骨组织修复^[8]以及其他生物医学领域^[1]. 张月等^[9]阐述了纳米HA在口腔骨缺损中的临床应用. Tank等^[10]成功地用钴掺杂的纳米HA进行抗菌和溶血研究. 同时, HA具有很强的吸附作用, 可以用来吸附重金属和其他污染物, 也可以用来制备复合物、杀菌剂和催化剂等^[3, 11-16]. Singh等^[17]研究了钙磷盐在微波和水热及有无表面活性剂条件下合成HA纳米棒. Aggarwal等^[18]以钙磷盐为原料, 用水热法合成HA介孔颗粒. HA具有介孔特性, 使其具备较强的吸附和载体作用, 因此更具有合成HA类复合材料的优势. 传统制备HA采用硝酸钙和无机磷酸盐合成. 但是近年来无机钙盐和磷酸

盐的矿物原料受限, 而以贝壳为原料制备纳米带状HA、多孔HA具备低成本、低污染以及富含微量元素等优势^[19]. 且有研究表明^[20-21], 生物来源的HA相较于化学合成的HA具有更佳的空间网状结构和相互交通.

近几年来, 贝类加工的副产物产生的废弃贝壳每年多达数10万t^[3], 除以贝壳为原料制备成各种食药级钙剂外, 利用贝壳制备HA鲜有报道^[22]. 利用废弃贝壳开发生物材料可以解决资源缺乏问题, 提高副产物的附加值, 经济效益巨大^[20]. 此外, 球形多孔HA相比于其他形状, 具有比表面积大、更多的药物和金属负载量、良好的力学性能和流变性能, 更有利于合成具有特殊功能的材料^[23]. 但是对于植物来源或者蛋壳类, 因其主要成分为 CaCO_3 , 因而大多采用高温分解 CaCO_3 后与磷酸盐前驱体反应制备HA, 这种方法存在产物的形状和尺寸难以控制的问题^[21].

收稿日期: 2020-12-19.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 浙江省教育厅科研项目(2018C02025).

第一作者: 李超群(1995-), 女, 山东东营人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 水产的高值化利用. E-mail: 1731779125@qq.com

*通信作者: 姜永江(1965-), 男, 浙江嵊州人, 教授, 主要研究方向: 水产品加工与贮藏. E-mail: louyongjiang@nbu.edu.cn

本文选用舟山嵊泗的贻贝壳作为 CaCO_3 原料, 采用水热法、沉淀法、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)模板剂法以及反相微乳液法制备 HA, 并对合成的 HA 进行结构表征, 开展了贝壳合成球形、多孔 HA 的技术研究, 且选用银离子验证贻贝壳 HA 的吸附作用. 研究表明: 该方案可行, 并有助于解决废弃贝壳环境污染问题; 同时, 对实验室及工业生产 HA 上具有减少成本、提高 HA 药物和重金属吸附量以及合成功能性材料等作用.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

HNO_3 、 HCl 、 NaOH 、 Na_2CO_3 为分析纯, 购于阿拉丁试剂有限公司; 贻贝壳取自舟山市嵊泗枸杞贻贝养殖区; $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为分析纯, 购于上海麦克林生化科技有限公司; $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、无水乙醇、曲拉通 X-100 (Triton X-100)、吐温 80 (Tween 80) 为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司; 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为分析纯, 购于北京索莱宝科技有限公司.

JE-OLJSM6700 型 X 射线能谱(EDS)和扫描电子显微镜(SEM), 产自日本电子株式会社; D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪(XRD), 产自德国布鲁克公司; Nicolet 6700 智能型傅里叶红外光谱(FTIR), 产自美国赛默飞世尔; ASAP20202 HD88 全自动比表面积及微孔孔隙分析仪(BET), 产自美国麦克仪器公司; SPECTRO ARCOS 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES), 产自德国斯派克分析仪器公司.

1.2 方法

1.2.1 碳酸钙的制备

贝壳洗涤烘干后, 取 25 g 研磨过 30 目的贝壳粉, 加入 500 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液, 反应 48 h, 将得到的滤液用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液调节 pH 至 7, 定容至 1000 mL 容量瓶中; 取 100 mL 该溶液, 快速倒入 100 mL $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 溶液中, 搅拌 2 h, 分别用无水乙醇和纯水洗涤、过滤, 烘干制得贝壳 CaCO_3 . 然后用 EDS 进行元素分析.

1.2.2 多孔 HA 的制备

(1)水热法(样品 a): 取 2.50 g CaCO_3 、0.86 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和 0.99 g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (钙磷摩尔比 1.67),

放入聚四氟乙烯内衬中, 加 30 mL 纯水, 调 pH 至 10, 密封后置 140 °C 干燥箱控温 24 h, 反应结束可见上层液体澄清透明, 离心得沉淀物分别用乙醇和纯水各洗涤 3 次, 约 60 °C 干燥制得样品^[16].

(2)沉淀法(样品 b): 在 30 mL 纯水中加入 1 g CaCO_3 、2 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 磁力搅拌直到产生白色悬浊混合溶液, 调 pH 至 11, 超声 30 min, 密封后在 50 °C 下反应 80 h, 离心得沉淀物, 分别用乙醇和纯水各洗涤 3 次, 约 60 °C 干燥制得样品.

(3)CTAB 模板剂法(样品 c): 取 CTAB 0.25 g, 加入 20 mL 纯水搅拌至溶液澄清, 加入 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 0.79 g, 搅拌 30 min 至溶液澄清, 调 pH 至 10, 标记为溶液 1. 将 2.36 g CaCO_3 溶于 10 mL 水, 调 pH 至 11, 标记为溶液 2. 将溶液 2 滴加到溶液 1 中, 搅拌 24 h, 离心得沉淀物分别用乙醇和纯水各洗涤 3 次, 约 60 °C 干燥 6 h, 接着 550 °C 煅烧 6 h 制得样品.

(4)反相微乳液法(样品 d): 以钙磷质量比为 5:3 配置 CaCO_3 溶液和 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶液. 将 Triton X-100 和 Tween 80 溶于环己烷中, 加入体积比为 5:4 的正己醇和正丁醇, 然后滴加 CaCO_3 悬浊液, 搅拌中加入等体积数 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 调 pH 至 11, 搅拌 10 min, 密封沉淀 24 h, 无水乙醇破乳, 离心得沉淀物分别用乙醇和纯水各洗涤 3 次, 约 80 °C 干燥 6 h, 接着 550 °C 煅烧 6 h 制得样品.

1.3 吸附银离子实验

4 种样品分别取 4 g 加入 100 mL 水, 超声震散, 再加入 100 mL $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸银, 常温反应 7 h, 过滤, 去离子水洗涤, 60 °C 烘干, 研磨过 300 目筛, 得到纳米级载银羟基磷灰石(AgHAp). ICP-OES 表征测试 4 种产物中银离子的吸附含量.

1.4 表征方法

SEM 和 EDS: 粉末样品涂在样品台上, 喷金后分析.

XRD: 标识 X 射线、 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 波长 0.154 06 nm, 电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描范围 $5^\circ \sim 90^\circ$, 每步扫描时间 0.2 s, 温度 20 °C, 相对湿度 50%.

FTIR: KBr 压片, 扫描范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 扫描次数 $32 \text{ 次} \cdot \text{min}^{-1}$.

BET: 样品预热至 100 °C 后, 置入氮气气氛中 12 h, BET 比表面积在相对压力 0.05~0.20 之间计

算, 样品介孔分布由等温曲线脱附分支运用孔径分布测试(BJH)方法计算, 总孔容在相对压力为 0.974 时得到.

ICP-OES: 将制得的样品各取 0.5 g, 根据国标法溶解于 100 mL 硝酸($V_{\text{硝酸}}:V_{\text{水}}=5:95$)中, 溶解后取 1 mL 定容至 250 mL, 之后利用 ICP-OES 测试溶液中元素的浓度^[19].

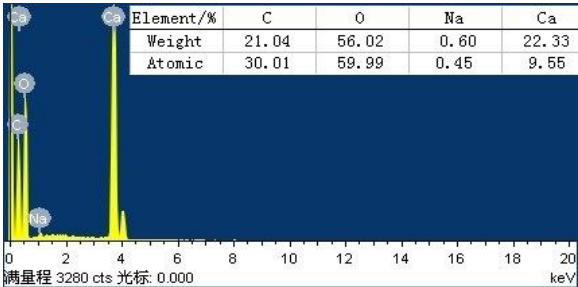
1.5 数据处理

采用 Origin 9.0 软件进行数据分析和处理.

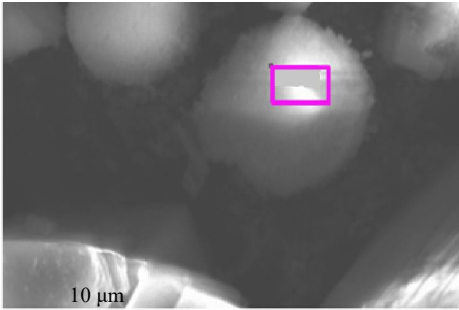
2 结果与讨论

2.1 碳酸钙的 EDS 表征

图 1 为贝壳碳酸钙的 EDS 图像, 从图 1 可知, 贻贝壳制备的 CaCO_3 为方解石型, 形状为球形和少量立方体型, 主要组成元素为 O、C 和 Ca, 含有微量的 Na. 采用舟山贻贝壳碳酸钙水热法制备 HA, 反应结束后上层溶液澄清透明. 王润南等^[16]选择连云港海滩的贝壳粉采用水热法制备 HA, 反应后上层溶液为浅黄色, 表明贻贝壳碳酸钙中含有微量或没有有机质, 纯度较好.



(a) 贝壳 CaCO_3 能谱分析结果



(b) 贝壳 CaCO_3 检测能谱选取点

图 1 贝壳 CaCO_3 的 EDS 图像

2.2 4 种方法制得产物的表征

2.2.1 SEM 表征观察形貌

图 2 为不同方法制得的 HA 样品的 SEM 图谱,

其中水热法制得 HA 为球状. 4 种样品表面富集针状纳米粒子, 详见表 1.

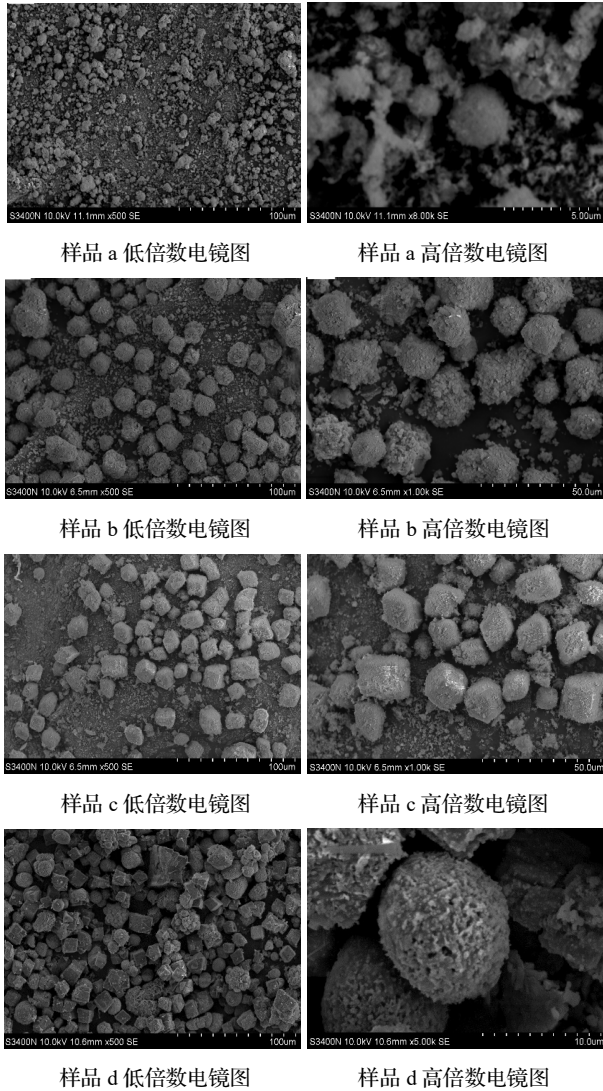


图 2 4 种方法制得样品的 SEM 图谱

表 1 4 种样品 SEM 表征结果

样品	形状	表面纳米粒子
样品 a	球形	针状
样品 b	立方形	片层状
样品 c	立方形	片层状
样品 d	球形、立方形	针状

2.2.2 XRD 表征分析产物结构

图 3 为 4 种方法制得的样品的 XRD 图谱. 从图 3 可知, 样品 a 有明显的 HA 特征峰且无杂峰, 表明贝壳 CaCO_3 已经转化为 HA; 此外, HA 特征峰强度大、峰线窄且非常尖锐, 说明产物具有良好的结晶

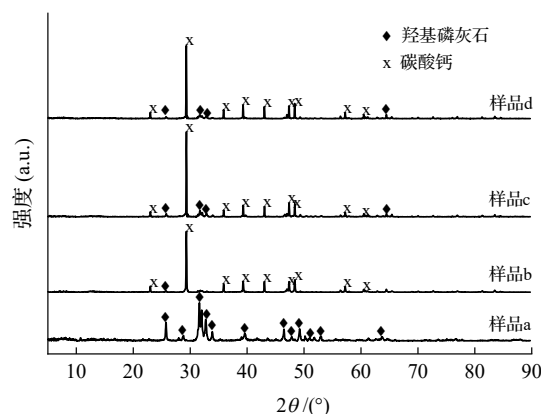
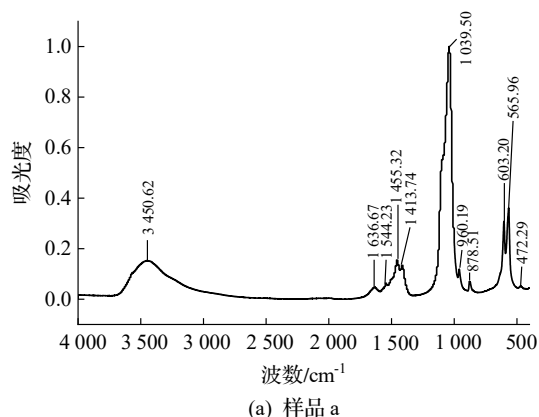


图3 4种方法制得样品的XRD图谱

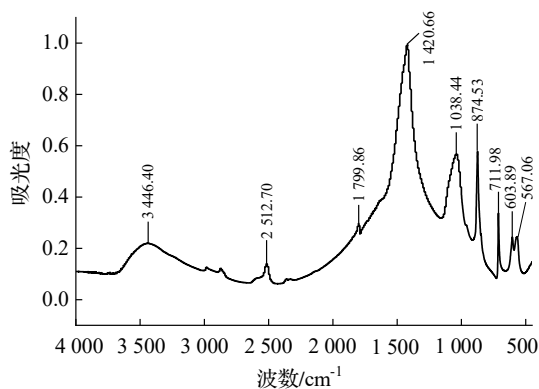
度^[3], 这与文献[24]得到的结果相似. 样品b同样含有HA的特征峰, 但有杂峰, 文献[25]中 CaCO_3 的XRD图谱可以佐证样品b含有 CaCO_3 杂峰. 样品c也有明显的HA特征峰和杂质峰, 参考文献[1]中 CaCO_3/HA 颗粒的XRD图谱, 可以推测样品c有未转化的 CaCO_3 , 且转化率低; 根据文献[26-27]中 CaCO_3 的XRD图谱, 可以判断样品c为方解石型 CaCO_3/HA 复合材料. 样品d与样品c基本一致, 均为 CaCO_3/HA 复合物. 对照文献[19]中 CaCO_3/HA 复合生物材料的XRD图谱可知, 用反相微乳液法制HA的转化度不高, CaCO_3 残留量大.

2.2.3 FTIR 表征进行定性分析

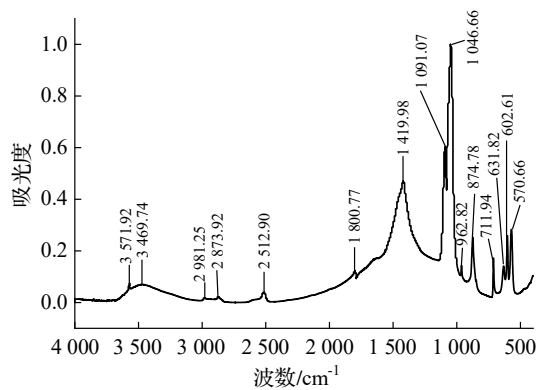
图4为4种方法制得样品的FTIR图谱. 从图4可知, 样品a在波数 3450.62 cm^{-1} 附近的宽吸收带对应为 H_2O ($3400\sim 3500\text{ cm}^{-1}$)中O-H的拉伸模式^[3,28-29]. 在波数为 1039.50 、 603.20 、 565.96 cm^{-1} 附近检测到 PO_4^{3-} 基团的伸缩振动峰, 表明样品中含有HA, 这与XRD分析结果一致^[3,19,28-29]. 样品b在波数 3446.40 cm^{-1} 处的吸收峰为 H_2O 的特征峰. 在 1038.44 、 603.89 、 567.06 cm^{-1} 处是 PO_4^{3-} 官能团的特征峰^[3,30]. 在 1420.66 、 874.53 、 711.98 cm^{-1} 处为 CaCO_3 中 CO_3^{2-} 的特征吸收峰^[22]. 出现这些峰的原因可能是实验过程中吸收了空气中的 CO_2 , 使磷酸盐被碳酸盐替换; 抑或 CaCO_3 未反应完全^[31]. 样品c在波数为 3571.92 cm^{-1} 处的吸收峰对应HA中-OH产生的伸缩振动峰^[32]. 在 3469.74 cm^{-1} 处的吸收峰为 H_2O 中O-H的特征峰. 而在 1046.66 、 602.61 、 570.66 cm^{-1} 处的吸收峰是HA中 PO_4^{3-} 的特征峰^[29,32-33]. 在 1419.98 、 1091.07 、 874.78 、 711.94 cm^{-1} 处为 CaCO_3 红外光谱吸收峰.



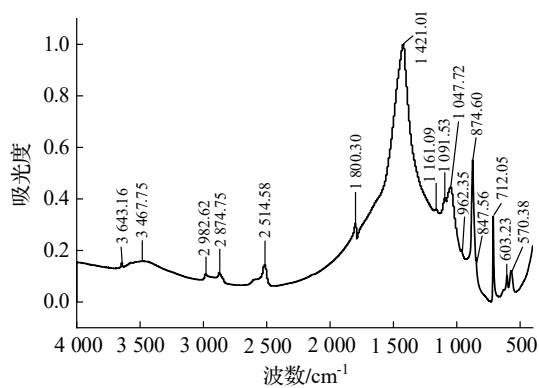
(a) 样品a



(b) 样品b



(c) 样品c



(d) 样品d

图4 4种方法制得样品的FTIR图谱

根据文献[22]的研究结果判断为方解石 CaCO_3 , 这与 XRD 判断一致. 样品 d 在波数 3467.75 cm^{-1} 处的吸收峰为 H_2O 的 O-H 特征峰. 1047.72 、 1091.53 、 962.35 cm^{-1} 处的吸收峰为 P-O 的伸缩振动峰^[31], 在 603.23 、 570.38 cm^{-1} 处为 O-P-O 的弯曲振动峰^[34]. 参考文献[22]研究结果, 在 1421.01 、 874.60 、 847.56 、 712.05 cm^{-1} 处出现明显的 CaCO_3 的 CO_3^{2-} 特征峰. CaCO_3 的振动吸收峰强度大, 即大部分 CaCO_3 未转化成 HA^[28], 这与 XRD 的分析结果一致.

2.2.4 BET 表征产物介孔结构

图 5 和图 6 为 4 种方法制得样品的 BET 图谱.

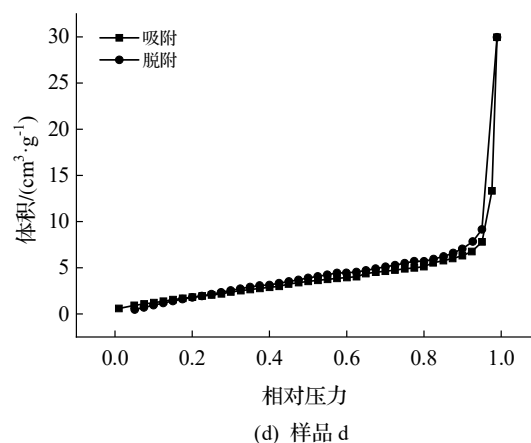
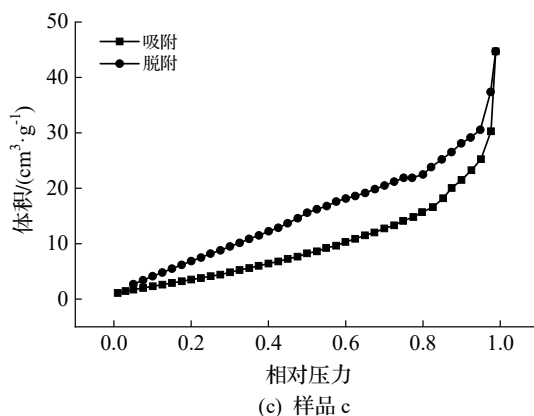
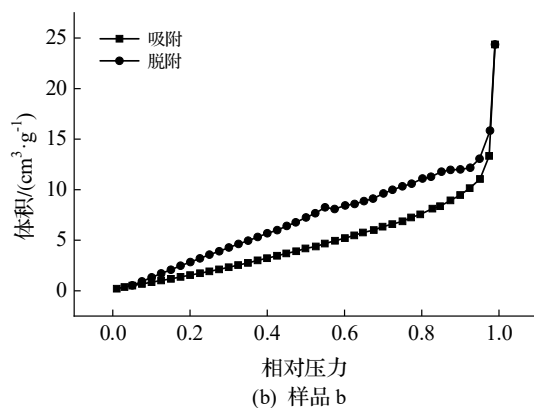
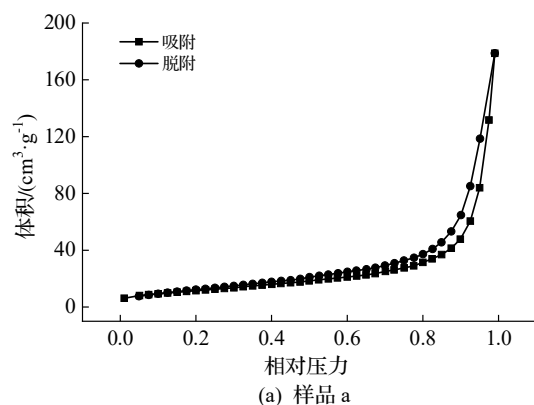
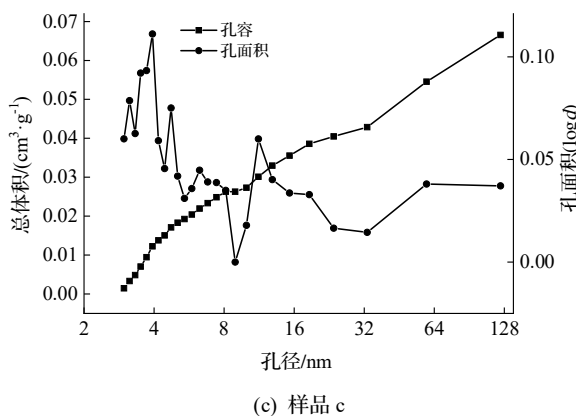
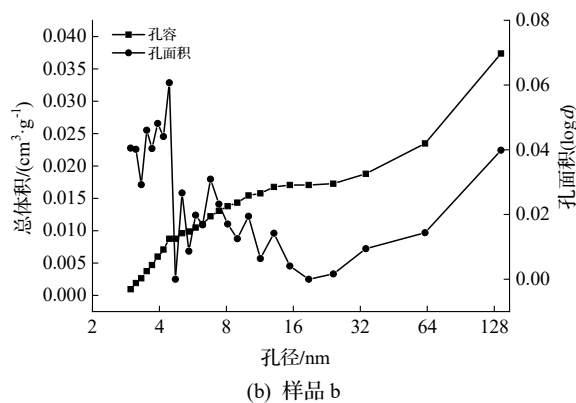
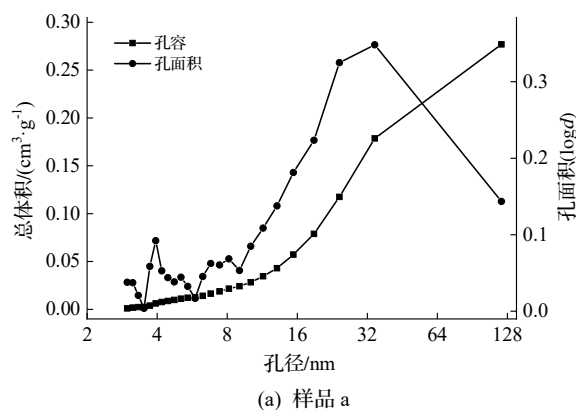


图 5 4 种方法制得样品的氮气吸附-脱附等温曲线



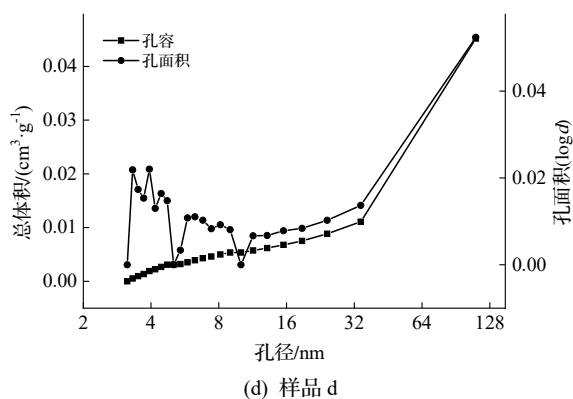


图6 4种方法制得样品的孔径分布

从图5和图6可知, 4种样品均出现明显的回滞环, 吸附-脱附等温曲线属于IV型等温线^[35]。在接近饱和蒸气压 P_0 时出现急剧上升, 这是介孔结构的特征^[1]。

4种样品的BET表征数据见表2。从表2可知, 4种样品的比表面积大小为: 样品a>样品c>样品b>样品d; 孔体积大小为: 样品a>样品c>样品d>样品b; 孔径大小为: 样品b>样品a>样品c>样品d; 平均孔径大小为: 样品a>样品c>样品d>样品b。综上表明: 样品a的介孔结构和比表面积较好, 更有利于吸附重金属、有机物以及药物等。

表2 4种方法制得样品的BET表征数据

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm	平均孔 径/nm
样品a	49.895	0.277	3.943	25.693
样品b	14.797	0.037	4.430	13.811
样品c	29.641	0.067	3.936	15.884
样品d	6.768	0.045	3.312	21.881

2.2.5 ICP表征测定元素含量

通过表3数据计算可知, 样品a中的钙磷比为1.84。XRD和FTIR表征结果表明: 样品a全部为HA, 推测样品a的HA为缺磷型羟基磷灰石^[36]。样品b的钙磷比为9.62, 样品c的钙磷比为5.81, 样品d的钙磷比为5.70, 假设这3种样品中的羟基磷灰石为普通型, 钙磷比为1.67, 3种样品中 CaCO_3 转化为HA的程度由大到小依次为: 样品d>样品c>样品b。

通过ICP-OES表征测得样品a、样品b、样品c和样品d在相同条件下吸附的银含量的质量分数

分别为3.62%、3.24%、1.00%和0.93%。计算可知: 样品a的吸附率为75.10%, 样品b的吸附率为66.95%, 样品c的吸附率为20.20%, 样品d的吸附率为18.75%。吸附力从大到小排序为: 样品a>样品b>样品c>样品d, 样品a的吸附率最大, 即羟基磷灰石比 CaCO_3/HA 复合材料的负载量多。在加入钙磷比1.67且采用水热法制备HA的条件下, 贻贝壳AgHAp粉体的银含量略优于陈华军等^[37]用钙磷盐制备的AgHAp粉体的银含量, 验证了有关生物来源的HA较化学合成HA具有相互交通的空间网状结构的结论^[20]。

表3 4种样品中钙磷元素含量 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

元素	样品a	样品b	样品c	样品d
磷	4.00	0.80	1.40	1.40
钙	9.50	10.00	10.50	10.30

3 结论

(1)舟山市贻贝壳中的 CaCO_3 为方解石型, EDS分析得出其安全性良好, 无有害金属, 确定贝壳制备HA方案安全可行。

(2)以贻贝壳为钙源时用水热法易合成出HA多孔微球, 反应完全; 用沉淀法、CTAB模板剂和反相微乳液法易合成出方解石型 CaCO_3/HA 复合材料。

(3)HA多孔微球比方解石型 CaCO_3/HA 复合材料的比表面积和孔径结构更优异, 有利于合成更多特殊功能的复合材料。

(4)水热法制备的贻贝壳HA载银的质量分数为3.62%, 吸附率达75.10%, 吸附作用略优于化学合成HA, 且成本低, 可实现贻贝壳的高值化利用。

参考文献:

- [1] 张静, 李泓, 高海明, 等. 水热法制备方糖状 CaCO_3/HA 颗粒药物控释载体[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(12): 1792-1800.
- [2] Klein C P A T, Driessen A A, de Groot K. Relationship between the degradation behaviour of calcium phosphate ceramics and their physical-chemical characteristics and ultrastructural geometry[J]. Biomaterials, 1984, 5(3): 157-160.

- [3] 赵宏, 陈瑶, 李正明, 等. 废弃贝壳制备纳米带状羟基磷灰石的研究[J]. 甘肃科技, 2016, 32(17):50-52.
- [4] Lin K L, Chen L Y, Liu P, et al. Hollow magnetic hydroxyapatite microspheres with hierarchically mesoporous microstructure for pH-responsive drug delivery[J]. Crystengcomm, 2013, 15(15):2999.
- [5] Ono I, Yamashita T, Jin H Y, et al. Combination of porous hydroxyapatite and cationic liposomes as a vector for BMP-2 gene therapy[J]. Biomaterials, 2004, 25(19):4709-4718.
- [6] Zhu S H, Huang B Y, Zhou K C, et al. Hydroxyapatite nanoparticles as a novel gene carrier[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2004, 6(2):307-311.
- [7] Deville S, Saiz E, Tomsia A P. Freeze casting of hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering[J]. Biomaterials, 2006, 27(32):5480-5489.
- [8] 马高, 朱伟, 史云松, 等. 羟基磷灰石及其复合材料增材制造研究现状[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(3):393-401.
- [9] 张月, 王瑾, 刘克达, 等. 纳米羟基磷灰石/胶原复合材料在口腔骨缺损中的应用及研究进展[J]. 中国实用口腔科杂志, 2020, 13(6):375-378.
- [10] Tank K P, Chudasama K S, Thaker V S, et al. Cobalt-doped nanohydroxyapatite: Synthesis, characterization, antimicrobial and hemolytic studies[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2013, 15(5):1-11.
- [11] Ozawa M, Kanahara S. Removal of aqueous lead by fish-bone waste hydroxyapatite powder[J]. Journal of Materials Science, 2005, 40(4):1037-1038.
- [12] 杨喆云, 梁敏, 张中, 等. 以贝壳为钙源的绿色综合化学实验研究探索[J]. 实验技术与管理, 2013, 30(8):43-45; 49.
- [13] Nagata F, Miyajima T, Yokogawa Y. A method to fabricate hydroxyapatite/poly(lactic acid) microspheres intended for biomedical application[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26(4/5):533-535.
- [14] Tomoda K, Ariizumi H, Nakaji T, et al. Hydroxyapatite particles as drug carriers for proteins[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2010, 76(1):226-235.
- [15] 邓超, 陈彰旭, 谢曙光, 等. 纳米羟基磷灰石应用研究进展[J]. 广东化工, 2009, 36(3):45-46; 132.
- [16] 王润南, 张丹丹, 王璇, 等. 贝壳粉制备球形羟基磷灰石[J]. 化工时刊, 2015, 29(4):7-9.
- [17] Singh G, Jolly S S, Singh R P. Investigation of surfactant role in synthesis of hydroxyapatite nanorods under microwave and hydrothermal conditions[J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 26:2701-2710.
- [18] Aggarwal A, Jolly S S, Singh R P. Synthesis and characterization of mesoporous microspherical particles for drug delivery applications[J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 28:1916-1919.
- [19] 刘子阳, 耿振, 李朝阳. 牡蛎壳为原料制备医用 CaCO_3/HA 复合生物材料[J]. 无机材料学报, 2020, 35(5):601-607.
- [20] 杨叶辉. 利用水产品加工副产物开发羟基磷灰石的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(1):263-268.
- [21] 赵科. 生物活性纳米羟基磷灰石的合成与自组装[D]. 扬州: 扬州大学, 2019.
- [22] 高平章, 艾杨城, 钟榕榕, 等. 牡蛎壳超细球霰石碳酸钙的制备与表征[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(17):151-157.
- [23] Lin K L, Wu C T, Chang J. Advances in synthesis of calcium phosphate crystals with controlled size and shape[J]. Acta Biomaterialia, 2014, 10(10):4071-4102.
- [24] Lei L, Zheng L, Xiao H, et al. Wear mechanism of human tooth enamel: The role of interfacial protein bonding between HA crystals[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2020, 110:103845.
- [25] 黎香惠, 韦刘晓, 梁小静, 等. 利用贝壳粉制备球形碳酸钙模板剂的工艺[J]. 大众科技, 2020, 22(1):32-35.
- [26] 陈银霞, 纪献兵, 晋利, 等. 扇形分级微纳米碳酸钙的可控合成与表征[J]. 无机盐工业, 2018, 50(4):30-32.
- [27] 关欣. 微纳米碳酸钙的制备及表征[D]. 南宁: 广西民族大学, 2017.
- [28] 孟德营. 羟基磷灰石粉体及多孔块体的制备技术[D]. 济南: 山东轻工业学院, 2010.
- [29] 陈文金, 彭希珑, 何宗健. 羟基磷灰石涂层石灰石对水溶液中 Cu(II) 的去除[J]. 南昌大学学报(工科版), 2019, 41(3):221-227.
- [30] 胡蓓蓓, 李雪微, 白海, 等. 新型纳米HAP复合改性材料制备及其防龋性能研究[J]. 实用口腔医学杂志, 2020, 36(1):86-90.
- [31] 袁秋华, 陈泽汇, 万磊, 等. 镨掺杂羟基磷灰石-石墨烯复合材料制备与表征[J]. 深圳大学学报(理工版), 2020, 37(3):298-304.
- [32] 宫珊珊, 钱鹏飞, 管孝梅, 等. 介孔结构的羟基磷灰石纳米微球的制备及对水中 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附研究[J]. 合肥师范学院学报, 2018, 36(3):23-26.
- [33] Hokkanen S, Repo E, Westholm L J, et al. Adsorption of Ni^{2+} , Cd^{2+} , PO_4^{3-} and NO_3^- from aqueous solutions by nanostructured microfibrillated cellulose modified with carbonated hydroxyapatite[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 252:64-74.
- [34] Zanin H, Saito E, Marciano F R, et al. Fast preparation of

- nano-hydroxyapatite/superhydrophilic reduced graphene oxide composites for bioactive applications[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2013, 1(38):4947-4955.
- [35] 宋萃, 戚明颖, 刘金芳, 等. Ag_3PO_4 /羟基磷灰石复合光催化剂的制备及对亚甲基蓝的高效降解[J]. 复合材料学报, 2020, 37(6):1418-1425.
- [36] 范海林. 不同钙磷比羟基磷灰石的制备及吸附性能研究[D]. 沈阳: 沈阳大学, 2015.
- [37] 陈华军, 徐伏秋, 薛冬, 等. 银掺杂纳米羟基磷灰石抗菌粉体的水热合成及结构表征[J]. 化学学报, 2012, 70(12):42-46.

Study on the synthesis and properties of porous hydroxyapatite microspheres from mussel shells with various methods

LI Chaoqun¹, GU Zhongqi², HUANG Ji², SHI Juan¹, ZHOU Liping¹, WANG Qing¹, LOU Yongjiang^{1*}

(1.College of Food and Pharmaceutical Sciences, Ningbo University, Ningbo 315832, China;

2.Shengsi County Institute of Marine Science and Technology, Zhoushan 202450, China)

Abstract: Mussel shells of Zhoushan City were selected as raw materials for preparing hydroxyapatite (HA) porous microspheres. Compared with HA in other shapes, spherical HA possesses more drug and metal loading capacities, and can be used to synthesize materials with special functions. The experimental process was as follows: CaCO_3 was extracted from mussel shells and used as raw material to prepare HA with hydrothermal method, precipitation method, sixteen alkyl three methyl ammonium bromide template method and inverse micro-emulsion method. The study was aimed to determine the feasible method and implement the silver loading experiment on prepared samples. Shown by scanning electron microscopy, HA prepared by hydrothermal method was spherical. Shown by X-ray powder diffractometer and fourier transform infrared spectrometer (FTIR), one product prepared by hydrothermal method was HA and the other products were calcite type CaCO_3 /HA composites. The micro pore analysis showed that the product prepared by hydrothermal method was provided with optimal mesoporous structure. Inductively coupled plasma emission spectrometer was used to detect the ratio of calcium to phosphorus and silver loading capacity of the product. The sample prepared by hydrothermal method was phosphorus deficient HA and the silver ion adsorption rate was 75.10%. The results show that it is feasible to prepare HA porous microspheres from shells. Using hydrothermal method, shell CaCO_3 can be fully utilized and synthesized into spherical porous HA with great silver loading effect.

Key words: mussel shells; calcium carbonate; hydroxyapatite porous microspheres; silver loading

(责任编辑 史小丽)