



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105347322 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 24

(21) 申请号 201510900375. 8

(22) 申请日 2015. 12. 08

(71) 申请人 浙江理工大学

地址 310018 浙江省杭州市下沙白杨街道 2
号大街 5 号

(72) 发明人 孔祥东 韩义忠 江国华 姚菊明
陈岑 陈侃

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公
司 33200

代理人 郑海峰

(51) Int. Cl.

C01B 25/32(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种利用贝壳制备的球状纳米多孔性羟基磷灰石及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种利用贝壳制备的球状纳米多孔性羟基磷灰石及其制备方法。属于材料制备技术领域。该方法制备的羟基磷灰石为球状,直径为 4 ~ 5 μm,分散性好,比表面积为 270cm²/g,平均孔直径为 18nm,为含碳酸根羟基磷灰石,与骨中羟基磷灰石的成分相似,生物相容性好。制备方法如下:将贝壳清洗干燥后粉磨,然后加入浓度为 0. 1g/mL 的醋酸,充分反应,将 H₃PO₄ 溶液滴加到所制得的醋酸钙溶液中,再加入柠檬酸三钠,搅拌反应后加入尿素,将制得的溶液在 80 ~ 90℃ 的水浴中搅拌反应 5min 后静置至出现沉淀,将得到的沉淀过滤,洗涤,干燥后收集。该方法无需煅烧贝壳粉,反应时间短,无需调节 pH,操作简单,重复性好,原料易得,既实现废物利用,又有利于节能减排。

1. 一种利用贝壳为原料制备的球状纳米多孔性羟基磷灰石材料,其特征在于:材料颗粒表面呈蜂窝状纳米多孔结构,颗粒粒径为 $4 \sim 5 \mu\text{m}$,比面积为 $270\text{cm}^2/\text{g}$,颗粒表面具有孔直径平均为 18nm 的多孔结构。

2. 根据权利要求1所述的一种利用贝壳制备的球状纳米多孔性羟基磷灰石材料,其特征在于所述的羟基磷灰石为含碳酸根的羟基磷灰石。

3. 根据权利要求1所述的一种利用贝壳制备的球状纳米多孔性羟基磷灰石材料,其特征在于制备所述材料所用的原料为贝壳,所述贝壳为贻贝壳,牡蛎壳,珍珠贝壳,珠母贝壳,河蚌壳中的一种或多种。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的一种利用贝壳制备的球状纳米多孔性羟基磷灰石材料,其特征在于其制备方法包括如下步骤:

1) 将贝壳清洗干净后在 $50 \sim 70^\circ\text{C}$ 条件下烘干,粉磨成粒度为 $100 \sim 400$ 目的粉末;

2) 取 $0.5 \sim 1.0\text{g}$ 贝壳粉,加入 $20 \sim 40\text{mL}$ 浓度为 0.1g/mL 的稀醋酸,反应 $1 \sim 2\text{h}$,离心后取上清液,去离子水稀释至 $50 \sim 100\text{mL}$;

3) 以 $10 \sim 20$ 滴/min的滴加速度将 $50 \sim 100\text{mL}$ 的 H_3PO_4 溶液加入到步骤2)的溶液中,滴加过程中需要不断搅拌;所述 H_3PO_4 溶液的浓度为 $0.06 \sim 0.12\text{mol/L}$;

4) 向步骤3)中的溶液中加入 $0.4 \sim 1.0\text{mmol}$ 的柠檬酸三钠,加入后继续反应 $10 \sim 30\text{min}$;

5) 向步骤4)中的溶液中加入 $4 \sim 8\text{g}$ 尿素,边加边搅拌;

6) 将步骤5)中的溶液在 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 的水浴条件下搅拌 $5 \sim 10\text{min}$,静置至出现沉淀;

7) 将得到的沉淀过滤,用去离子水洗涤 $2 \sim 3$ 次,再用乙醇洗涤 $2 \sim 3$ 次;

8) 将得到的颗粒在 $70 \sim 100^\circ\text{C}$ 下干燥 24h 。

一种利用贝壳制备的球状纳米多孔性羟基磷灰石及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于羟基磷灰石的制备方法技术领域,具体涉及一种利用贝壳制备的球状纳米多孔性羟基磷灰石及其制备方法。

技术背景

[0002] 羟基磷灰石是一种重要的医学材料,与人体的硬组织,如骨骼、牙齿的成分和结构上一致,它具有良好的生物相容性与化学稳定性,在骨组织药物缓释、骨骼替代物、硬组织修复、载体材料等方面具有重要的应用。研究发现羟基磷灰石还可以吸附水中的重金属离子及某些有机物。

[0003] 随着我国海洋养殖业的发展,在沿海地区产生了大量的废弃的贝壳,大量的贝壳堆积既造成了环境污染,又使资源得不到有效的利用。使用贝壳制备羟基磷灰石既缓解了环境问题,又可以充分利用废弃资源,变废为宝。

[0004] 贻贝壳的主要无机成分为碳酸钙(95%),还有一些有机物质(蛋白质和多糖)和其他金属离子。利用废弃贝壳制备出的球形羟基磷灰石是非化学计量的,因为有微量的其他离子(如 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Si^{2+} 、F)进入到晶体结构,使最终合成的羟基磷灰石的 $\text{Ca}/\text{P} < 1.67$ 。中国专利(申请号201410074680.1)公开了一种羟基磷灰石制备方法,该方法利用废弃的海洋贝壳为原料制备羟基磷灰石,得到了粒径为 $10\text{nm} \sim 80\text{nm}$,反应需在 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 条件下进行,制备过程中需要调节pH,粒径分布不均匀,方法较为复杂。Amin Shavandi等以贻贝壳为原料通过微波法制备了纳米羟基磷灰石(*Materials Chemistry and Physics* 149-150(2015)607-616),制得的颗粒为棒状,宽度为 $15 \sim 20\text{nm}$,长度为 $30 \sim 70\text{nm}$,但文章中提到的方法需要在 900°C 煅烧贻贝壳使其中的 CaCO_3 转变为 CaO ,这样就在制备过程中浪费了能源。

[0005] 本发明以废弃的贝壳资源为原料,制备过程中不需煅烧贝壳,不需调节pH,反应条件温和,方法简单,制备时间短,既实现废物利用,又有利于节能减排,制备的羟基磷灰石颗粒生物相容性良好,可用于骨骼替代物、硬组织修复等,还可以用于催化剂、水中重金属离子的吸附剂。

发明内容

[0006] 针对贝壳的资源浪费及利用问题,本发明的目的在于提供一种利用贝壳制备的球状纳米多孔性羟基磷灰石及其制备方法。

[0007] 本发明利用贝壳为原料制备的球状纳米多孔性羟基磷灰石材料,该材料颗粒表面呈蜂窝状纳米多孔结构,颗粒粒径为 $4 \sim 5\mu\text{m}$,比面积为 $270\text{cm}^2/\text{g}$,颗粒表面具有孔直径平均为 18nm 的多孔结构。

[0008] 优选的,所述的羟基磷灰石为含碳酸根的羟基磷灰石。制备所述材料所用的原料为贝壳,所述贝壳为贻贝壳,牡蛎壳,珍珠贝壳,珠母贝壳,河蚌壳中的一种或多种。

[0009] 本发明还提供了一种利用贝壳制备的球状纳米多孔性羟基磷灰石材料的制备方法,包括如下步骤:

[0010] 1) 将贝壳清洗干净后在 50 ~ 70℃条件下烘干,粉磨成粒度为 100 ~ 400 目的粉末;

[0011] 2) 取 0.5 ~ 1.0g 贝壳粉,加入 20 ~ 40mL 浓度为 0.1g/mL 的稀醋酸,反应 1 ~ 2h,离心后取上清液,去离子水稀释至 50 ~ 100mL;

[0012] 3) 以 10 ~ 20 滴/min 的滴加速度将 50 ~ 100mL 的 H_3PO_4 溶液加入到步骤 2) 的溶液中,滴加过程中需要不断搅拌;所述 H_3PO_4 溶液的浓度为 0.06 ~ 0.12mol/L;

[0013] 4) 向步骤 3) 中的溶液中加入 0.4 ~ 1.0mmol 的柠檬酸三钠,加入后继续反应 10 ~ 30min;

[0014] 5) 向步骤 4) 中的溶液中加入 4 ~ 8g 尿素,边加边搅拌;

[0015] 6) 将步骤 5) 中的溶液在 80 ~ 90℃的水浴条件下搅拌 5 ~ 10min,静置至出现沉淀;

[0016] 7) 将得到的沉淀过滤,用去离子水洗涤 2 ~ 3 次,再用乙醇洗涤 2 ~ 3 次;

[0017] 8) 将得到的颗粒在 70 ~ 100℃下干燥 24h。

[0018] 本发明以贝壳为原料制备出了球状纳米多孔性羟基磷灰石。

[0019] 本发明具有以下优点:

[0020] (1) 本发明以贝壳为原料制备出了球状纳米多孔性羟基磷灰石,实现了贝壳的资源化利用,所用原料廉价易得,制备条件温和。

[0021] (2) 本发明制备的球形羟基磷灰石 $Ca/P < 1.67$, 并且有碳酸根替代磷酸根,与骨中羟基磷灰石的成分相似。

[0022] (3) 本发明无需煅烧贝壳,无需调节 pH,对实验仪器的要求低,方法简单易于操作,得到的颗粒为球形,粒度均匀,分散性好,比表面积大。

附图说明

[0023] 图 1 为实施例产物的扫描电镜图片。

[0024] 图 2 为实施例产物的 XRD 图谱。

[0025] 图 3 为实施例产物的 FTIR 图谱。

[0026] 图 4 为实施例产物的 TG 图谱。

[0027] 图 5 为实施例产物的氮气吸附脱附等温线图片。

[0028] 图 6 为实施例产物的对成骨细胞 MTT 的细胞毒性试验。

具体实施方式

[0029] 为了使本发明易于理解,将通过下面的实施例进一步阐述本发明,应理解,下面实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围,下面实施例中未提及的具体实验方法,通常按照常规实验方法进行。

[0030] 实施例 1

[0031] 将贝壳清洗、干燥后,粉磨成粒度为 100 目的粉末,取 0.5g 贝壳粉加入到烧杯中;加入 20mL 浓度为 0.1g/mL 的醋酸溶液,反应 1h,离心后取上清液,用去离子水稀释至

50mL ;取 50mL 的 0.06mol/L H_3PO_4 溶液,边搅拌边以 10 滴 /min 的速度将 H_3PO_4 溶液滴加到溶液中 ;然后向混合溶液中加入 0.4mmol 柠檬酸三钠,搅拌反应 30min,再加入 6g 尿素 ;将制得的混合液放入 90℃ 的水浴中,搅拌反应 5min,静置至出现沉淀 ;最后将得到的沉淀过滤,用去离子水洗涤 2 次,乙醇洗涤 2 次,在 70℃ 条件下干燥 24h 得到球形羟基磷灰石颗粒。

[0032] 该球状纳米多孔性羟基磷灰石特征为 :颗粒粒径为 4 ~ 5 μm ,比面积为 270 cm^2/g ,颗粒表面具有孔直径平均为 18nm 的多孔结构。

[0033] 该球状纳米多孔性羟基磷灰石的扫描电镜图片见图 1 ;XRD 图谱见图 2 ;FTIR 图谱见图 3 ;TG 图谱见图 4 ;氮气吸附脱附等温线图片见图 5 ;对成骨细胞 MTT 的细胞毒性试验见图 6。

[0034] 实施例 2

[0035] 将贻贝壳清洗、干燥后,粉磨成粒度为 100 目的粉末,取 0.5g 贝壳粉加入到烧杯中 ;加入 20mL 浓度为 0.1g/mL 的醋酸溶液,反应 1h,离心后取上清液,用去离子水稀释至 50mL ;取 50mL 的 0.12mol/L H_3PO_4 溶液,边搅拌边以 10 滴 /min 的速度将 H_3PO_4 溶液滴加到溶液中 ;然后向混合溶液中加入 0.4mmol 柠檬酸三钠,搅拌反应 30min,再加入 6g 尿素 ;将制得的混合液放入 90℃ 的水浴中,搅拌反应 5min,静置至出现沉淀 ;最后将得到的沉淀过滤,用去离子水洗涤 2 次,乙醇洗涤 2 次,在 70℃ 条件下干燥 24h 得到球形羟基磷灰石颗粒。

[0036] 实施例 3

[0037] 将牡蛎壳清洗、干燥后,粉磨成粒度为 200 目的粉末,取 0.5g 贝壳粉加入到烧杯中 ;加入 20ml 浓度为 0.1g/mL 的醋酸溶液,反应 1h,离心后取上清液,用去离子水稀释至 50mL ;取 50mL 的 0.06mol/L H_3PO_4 溶液,边搅拌边以 20 滴 /min 的速度将 H_3PO_4 溶液滴加到溶液中 ;然后向混合溶液中加入 0.6mmol 柠檬酸三钠,搅拌反应 30min,再加入 6g 尿素 ;将制得的混合液放入 80℃ 的水浴中,搅拌反应 5min,静置至出现沉淀 ;最后将得到的沉淀过滤,用去离子水洗涤 2 次,乙醇洗涤 2 次,在 70℃ 条件下干燥 24h 得到球形羟基磷灰石颗粒。

[0038] 实施例 4

[0039] 将珍珠贝壳清洗、干燥后,粉磨成粒度为 100 目的粉末,取 0.5g 贝壳粉加入到烧杯中 ;加入 20mL 浓度为 0.1g/mL 的醋酸溶液,反应 1h,离心后取上清液,用去离子水稀释至 50mL ;取 50mL 的 0.06mol/L H_3PO_4 溶液,边搅拌边以 20 滴 /min 的速度将 H_3PO_4 溶液滴加到溶液中 ;然后向混合溶液中加入 0.6mmol 柠檬酸三钠,搅拌反应 30min,再加入 8g 尿素 ;将制得的混合液放入 80℃ 的水浴中,搅拌反应 5min,静置至出现沉淀 ;最后将得到的沉淀过滤,用去离子水洗涤 2 次,乙醇洗涤 2 次,在 70℃ 条件下干燥 24h 得到球形羟基磷灰石颗粒。

[0040] 实施例 5

[0041] 将河蚌壳清洗、干燥后,粉磨成粒度为 400 目的粉末,取 1.0g 贝壳粉加入到烧杯中 ;加入 40mL 浓度为 0.1g/mL 的醋酸溶液,反应 2h,离心后取上清液,用去离子水稀释至 100mL ;取 100mL 的 0.12mol/L H_3PO_4 溶液,边搅拌边以 20 滴 /min 的速度将 H_3PO_4 溶液滴加到溶液中 ;然后向混合溶液中加入 1.0mmol 柠檬酸三钠,搅拌反应 30min,再加入 8g 尿素 ;将制得的混合液放入 80℃ 的水浴中,搅拌反应 5min,静置至出现沉淀 ;最后将得到的沉淀过滤,用去离子水洗涤 2 次,乙醇洗涤 2 次,在 70℃ 条件下干燥 24h 得到球形羟基磷灰石颗粒。

[0042] 实施例 2、3、4 和 5 得到的球状纳米多孔性羟基磷灰石均具有与实施例 1 得到的球

状纳米多孔性羟基磷灰石相同的特征参数。

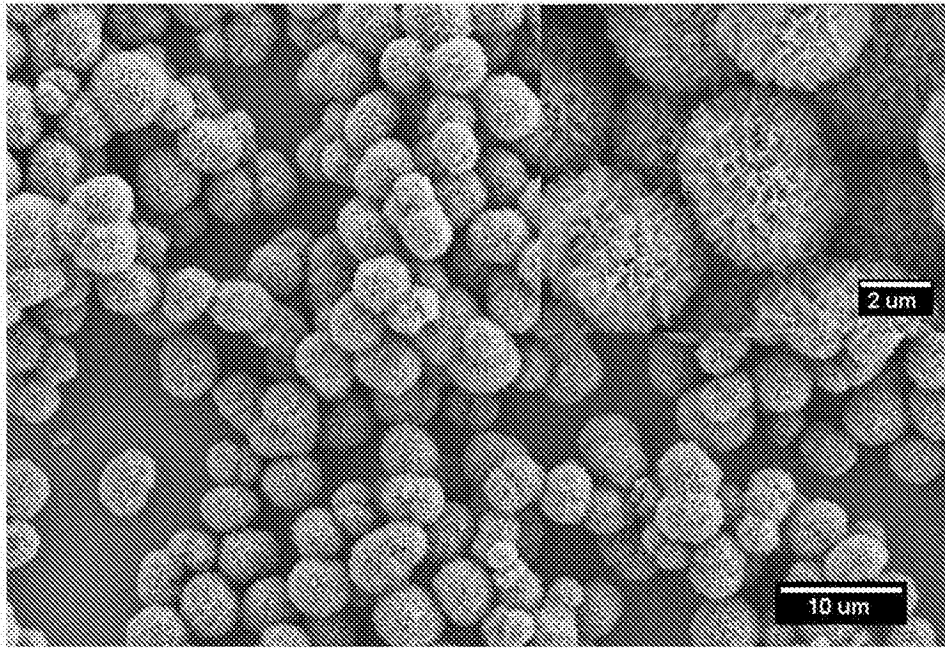


图 1

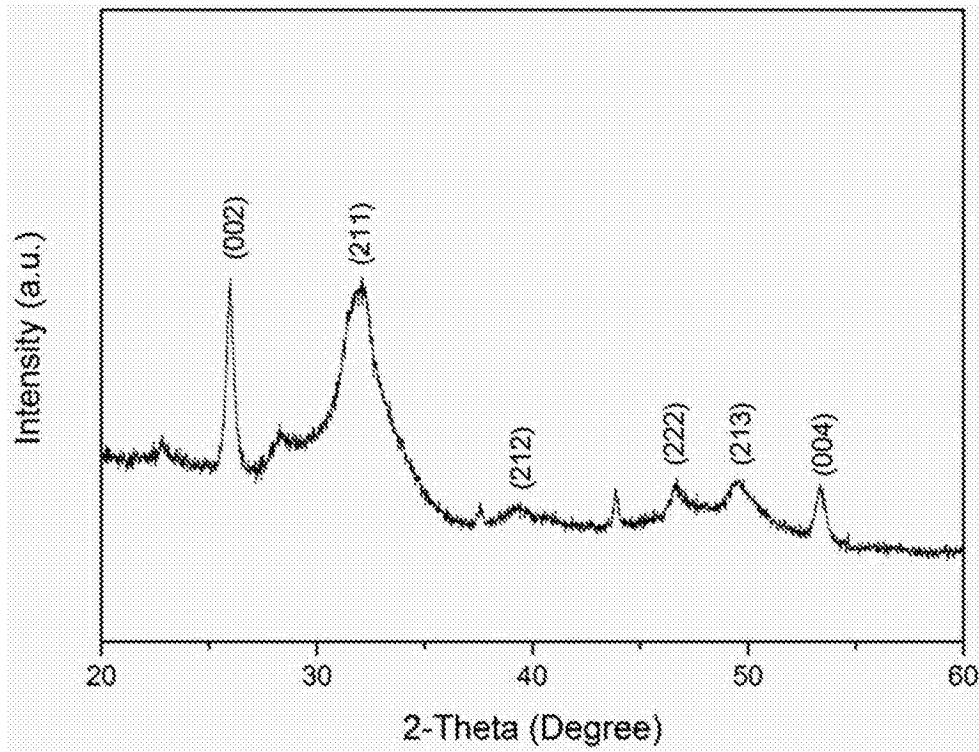


图 2

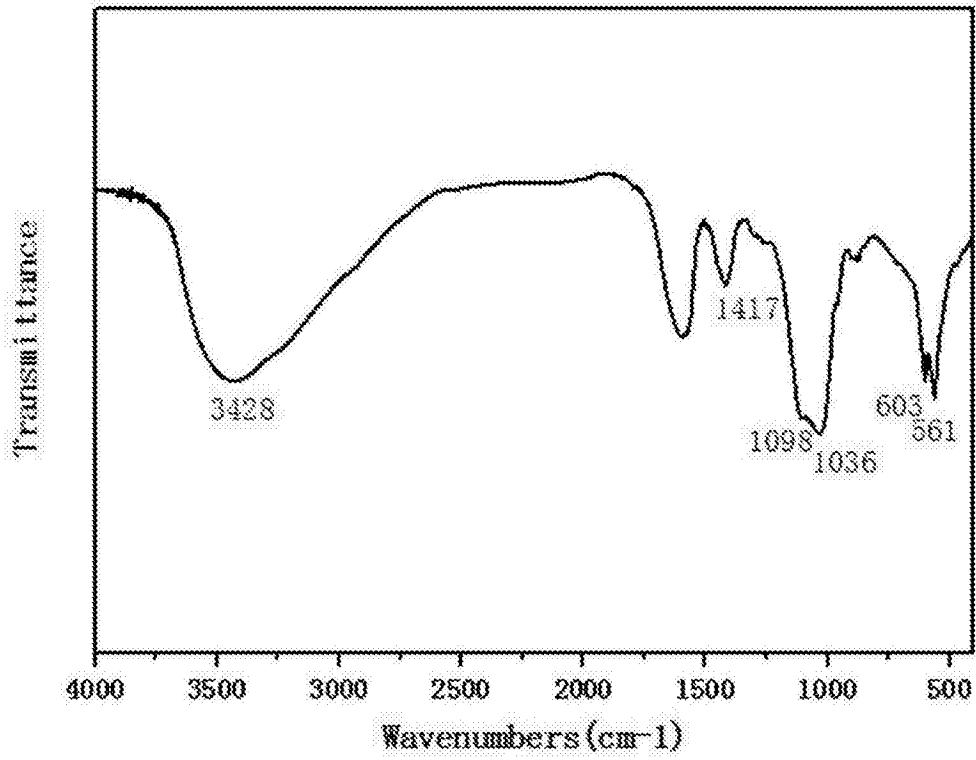


图 3

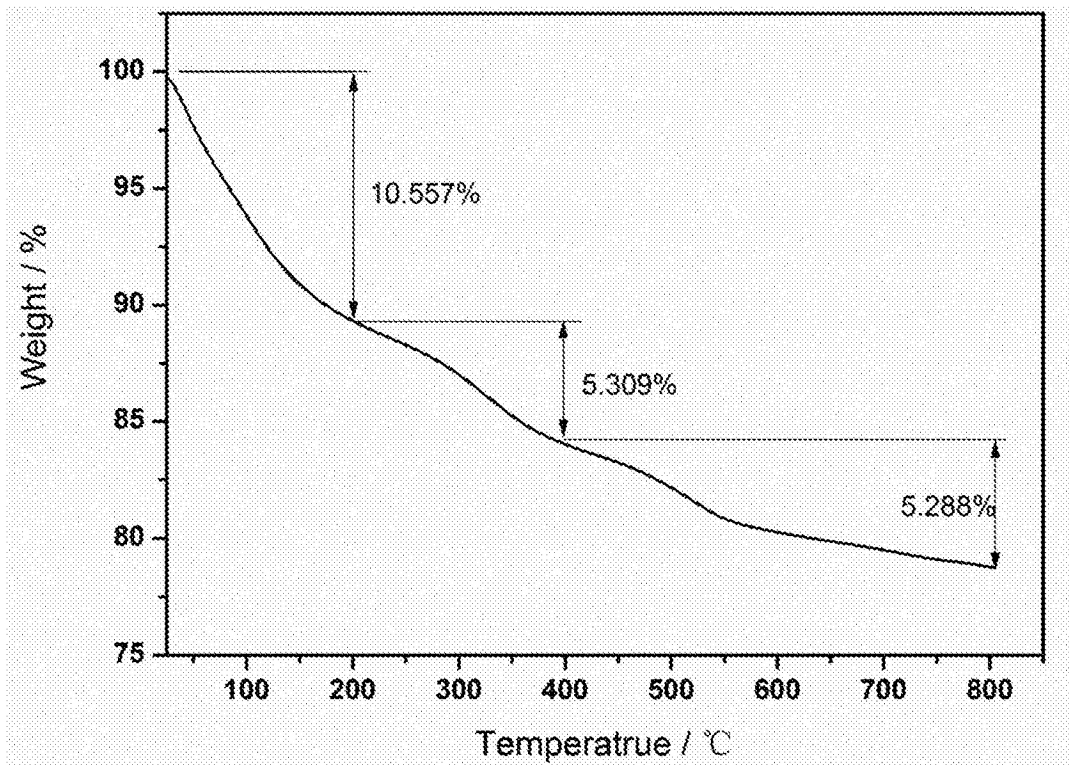


图 4

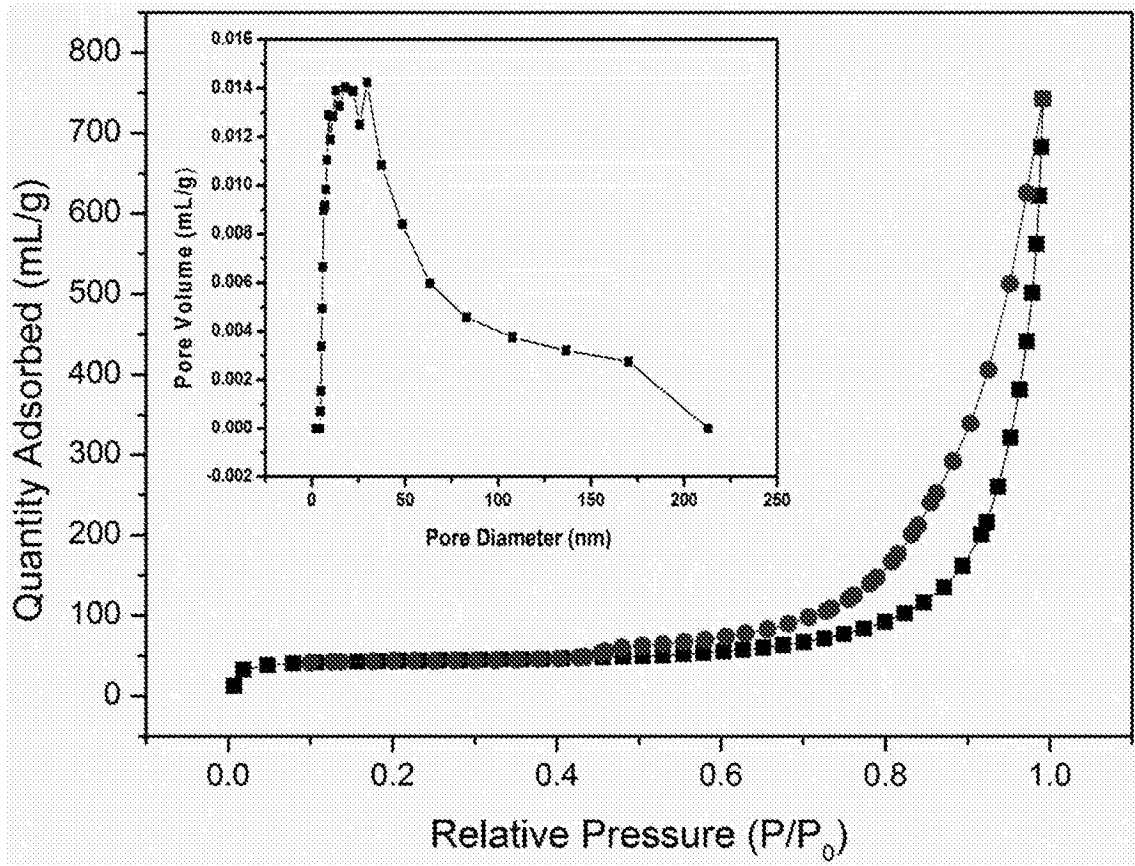


图 5

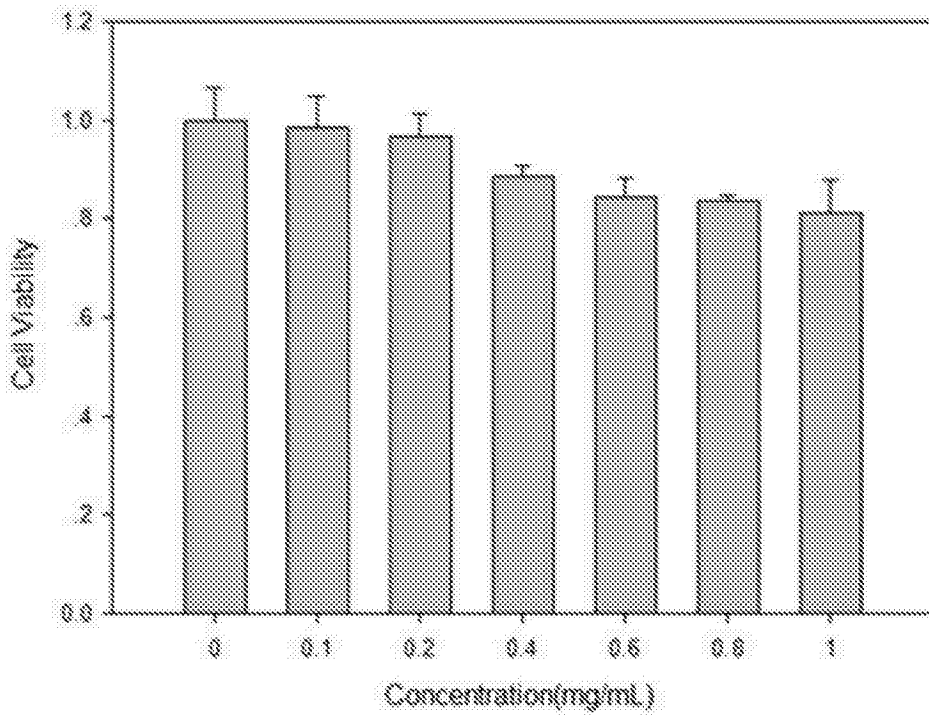


图 6