

羟基磷灰石生物陶瓷材料的制备及其新进展

赵 冰, 杜荣归, 林昌健

(厦门大学 化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 羟基磷灰石常用作医用生物陶瓷材料。本文对羟基磷灰石及其复合生物陶瓷材料的各种制备方法进行了概述和评论, 重点介绍了羟基磷灰石制备方法的新进展, 并对未来的发展前景进行了分析。

关键词: 羟基磷灰石; 生物陶瓷材料; 复合材料; 制备

中图分类号: O611.4; TQ31.2 **文献标识码:** A

文章编号: 1001-9731(2003)02-0126-04

1 引言

近 20 年来无机生物医用材料的研究及其应用十分活跃, 其中备受注目的是羟基磷灰石 (hydroxyapatite) 活性陶瓷材料的研究和临床应用。羟基磷灰石 $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$, 简称 HA 或 HAP, 因与生物硬骨组织中的磷酸钙盐有相似的化学成分和结构, 而具有良好的生物相容性和生物活性, 是一种临床应用价值很高的生物活性陶瓷材料, 引起了广泛的关注。

虽然羟基磷灰石生物陶瓷材料的生物活性好, 但力学性能尚有不足, 限制了它在人体承力部位的应用。单一的羟基磷灰石往往难以满足医学要求, 为此, 人们采用不同工艺方法, 开发了多种羟基磷灰石复合材料^[1~4]。例如: 在金属基体表面涂覆上羟基磷灰石生物陶瓷, 制备成生物陶瓷/医用金属复合材料, 既保持了基底金属的强度和韧性, 又具有涂层的生物活性及生物相容性, 成为理想的人造植骨材料。因此, 研制功能性羟基磷灰石复合材料的应用前景广阔。

羟基磷灰石陶瓷材料的制备大体上分为 HA 粉体的制备、HA 陶瓷的制备、HA 涂层的制备以及 HA 复合材料的制备。目前 HA 的合成方法主要有干式法(固相反应)、湿式法(化学沉淀法和水解法)和水热法, 其它的还有溶胶-凝胶法、电化学沉积法、激光熔覆法、超声波合成法和微波合成法等。这些方法中有的较成熟的典型合成方法, 有的是尚未推广应用或在尝试的新制备技术。实用上可根据制备 HA 的种类选择合适的方法。本文对羟基磷灰石及其复合材料的制备方法进行了评述, 尤其侧重于新方法及其前景的展望。

2 羟基磷灰石粉体的制备

2.1 湿式法

湿式法包括化学沉淀法和水解法, 是最为广泛使用的方法, 其中化学沉淀法是比较典型的合成方法, 可用于大量制造 HA 粉体。这种水溶液反应方法的优点主要是容易获得微粒羟基磷灰石。这种方法通过控制在一定的 pH 值和温度条件下, 使溶液中发生化学反应生成 HA 沉淀, 沉淀物在 400~600℃甚至更

高的温度下煅烧, 可获得符合计量比的 HA。要得到结晶完好的 HA, 烧结温度应达到 900~1200℃。为了得到符合化学计量比、单一相的 HA, 常采用稀溶液慢慢滴加。在湿式法中, 溶液的 pH 值和温度对沉淀物的组成、结构及晶粒大小等均有较大影响, 控制实验条件尤为重要, 为避免湿式法中的煅烧和研磨, 也有人通过改进实验条件直接合成 HA 粉体。

湿式法一般采用硝酸钙或醋酸钙溶液与磷酸盐溶液等作原料, 通过改变实验条件制备出不同特性的 HA 粉体。以下是几个典型的例子。

张德正等人^[5]把主要原料 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 按 $\text{Ca}/\text{P}=1.67$ 的配比, 在室温及一定的 pH 值条件下进行反应, 反应后产物经分离并干燥后, 在 1200℃下煅烧, 细磨后得 HA 粉料。这种液相反应, 接触均匀和反应条件容易控制, 但是反应的副产品多, 所得沉淀要经过加热煮沸、洗涤、脱水、煅烧和研磨等工艺, 比较费事。

Bernard 等人^[6]采用的是让熟石灰 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 的悬浮液和 H_3PO_4 在低温下起中和反应合成 HA 的方法。实验表明初始石灰颗粒的物理和化学性质对生成的 HA 的质量有很大影响。

Monma 报道了用磷酸氢钙水解并用氯化钙熟化的方法制备 HA 粉末^[7]。陈明源等人^[8]也采用磷酸氢钙, 在最佳的 pH 值、温度和水解时间等条件下水解, 并用 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作为熟化剂, 得到 HA 粉末。这种方法制备 HA 方便可靠, 且不用高温煅烧。

湿式法合成 HA 除上述一些常用基本原料外, 我国的吴健等人^[9]还尝试用脱脂米糠为原料合成羟基磷灰石。这种方法采用的原料价廉易得, 经提取后的原料还可返回作为饲料, 但是工艺过程过于复杂, 如能进一步改进, 则有较大应用价值。

湿式法除直接合成 HA 粉体外, 还可制备出不同形状及大小的 HA^[10], 如纤维状、球形 HA 材料及纳米级 HA 粉末。

2.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是近些年才发展起来的新方法, 已引起了广泛的关注^[11~21]。同传统的固相合成法及固相烧结法等方法相比: 溶胶-凝胶法的合成及烧结温度较低; 可以在分子水平上混合钙磷的前驱体, 使溶胶具有高度的化学均匀性, 在显著的范围改进了 HA 的化学均一性。溶胶-凝胶法可得到无定形、纳米尺寸和 Ca/P 比接近 1.67 的 HA 粉体, 这些粉体具有粒度小、粒径分布范围窄和烧结活性高的特点。溶胶-凝胶法又可以通过蒸发及再结晶等方法纯化原料, 从而可保证产品的高化学纯度及结晶度。这种方法的缺点是化学过程复杂、需采取措施避免团聚以及液体溶剂对环境的污染。

• 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29873039)

收稿日期: 2002-04-26 通讯作者: 林昌健

作者简介: 赵 冰 (1979-), 男, 河南南阳人, 在读硕士研究生, 2001 年于河南师范大学获理学学士学位, 现在厦门大学化学化工学院, 师承杜荣归副教授和林昌健教授, 从事材料制备、材料的腐蚀与防护研究。

溶胶-凝胶法制备 HA 是以适当的前驱体配成溶胶,再转变为凝胶,得到干胶后在高温下烧结得粉体。例如:邹鸿彦等人^[11]把硝酸钙 $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 和磷酸三甲酯 $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}]$ 以适当的配比配成溶胶液,用氨水调 pH 值,放入加温炉中,干燥,得凝胶,逐渐升温生成干胶,在高温下烧结得样品。张大海等人^[15]采用钙乙二醇化合物和具有一定活性、由 P_2O_5 和 n-丁醇反应生成的 $\text{PO}(\text{OH})_2(\text{OR})_{3-x}$ 产物为前驱体,以 $\text{Ca}/\text{P}=1.67$ 的比例混合,加入醋酸从而得稳定混合溶液,制备羟基磷灰石。Liu 等人发展了一种新的合成 HA 的方法^[17,18],在较低的温度(300~400℃)合成了纯的结晶 HA。主要步骤是把三乙烷亚磷酸盐用无水乙醇稀释,加少量的蒸馏水进行水解,随后逐滴加入计量比($\text{Ca}/\text{P}=1.67$)的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的无水乙醇溶液,陈化 16h 后在 60℃ 下烘干直到得白色凝胶,研磨成细粉后煅烧。也可用纯蒸馏水做唯一的稀释剂,其余步骤相同。

Liu 等人^[21]系统研究了在水体系中以溶胶-凝胶法合成钙的磷酸盐时陈化时间和温度的影响,表明陈化效应在形成磷灰石相时非常关键。溶胶-凝胶法中使用前驱体,不仅要考虑前驱体的化学活性、水解作用和缩聚作用等,前驱体的化学性质也似乎影响 HA 形成的温度,因而前驱体的选择就显得很重要^[17]。选用不同的前驱体,煅烧温度也相差较大。磷的醇盐是近年来常被用到的磷的前驱体,其中三乙烷亚磷酸盐和三乙烷亚磷酸盐是主要使用的两种。三乙烷亚磷酸盐的水解活性相对较差,要形成 HA 相需要较高的温度和较长的时间。此外,一些加入的酸也有影响,比如柠檬酸^[19]。

2.3 水热法^[22,23]

水热法是在高温条件下在水溶液中制备 HA 结晶沉淀的方法。这种方法通常以磷酸氢钙等为原料,在水溶液体系,温度为 200~400℃ 的高压釜中制备 HA。这种方法得到的晶体颗粒大且纯度高, Ca/P 比接近化学计量值。例如,在最近的报道中,李洁莹等人^[23]用水热均相沉淀法制备纳米针状羟基磷灰石,即以硝酸钙和磷酸氢铵为基本原料,由氨水提供 OH^- , $\text{pH}>8.0$,在高压釜中 150℃ 下陈化 20h,能得到结晶良好的羟基磷灰石。

水热合成法是在特别的密闭反应容器(高压釜)中,以水溶液作为反应介质,通过加热反应容器,在高温高压环境下使难溶解或不溶解的物质溶解、发生反应并且重结晶。与溶胶-凝胶法和化学沉淀法相比,水热法的优点主要体现在:条件较易控制,反应时间较短,省略了煅烧步骤和研磨步骤,粉末纯度高,晶体缺陷密度低;合成温度相对较低;反应条件适中,设备较简单,耗电低。但水热法对设备的耐蚀性要求较高,废液需要处理,而且反应原料和添加剂、介质的 pH 值、温度和压力、反应时间和陈化时间等对产物的生成和性质有较大的影响。

2.4 超声波合成法

超声波在水介质中引起气穴现象,使微泡在水中形成、生长和破裂。这能激活化学物种的反应活性,从而有效地加速液体和固体反应物之间非均相化学反应的速度^[24,25]。因而可用超声波来合成羟基磷灰石,但是反应机理还不十分清楚。Kim 等人^[26]采用把 H_3PO_4 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 按 $\text{Ca}/\text{P}=1.67$ 的比例混合,把混合物加入到蒸馏水中配成悬浮液,用钛制集音器浸入悬浮液中传导超声波,选择合适的放射时间及温度,可以在常压下合

成单相的 HA,监测悬浮液的 pH 值,把平衡值做为反应结束的标志。超声波法合成的 HA 粉末非常细、粒径分布范围窄,而且这种合成方法在某些方面比其它加热的方法更为有效。

2.5 干式法

把固态磷酸钙及其它化合物均匀混合在一起,在有水蒸气存在的条件下,反应温度高于 1000℃,可以得到结晶较好的羟基磷灰石^[27]。干式法往往给出符合化学计量、结晶完整的产品,但是要求较高的温度和热处理时间,粉末的可烧结性差,其应用受到了一定的限制。

3 羟基磷灰石陶瓷的制备

虽然羟基磷灰石早就被人工合成,但直至上世纪的 70 年代才有羟基磷灰石生物陶瓷的成功报道。羟基磷灰石陶瓷因其良好的生物相容性和生物活性在临床上获得迅速扩大应用,但因本身脆性高和抗折强度低使 HA 生物陶瓷的应用受到一定的限制。

这里的 HA 陶瓷主要指的是除粉体外的其它成型的 HA 陶瓷,它通常利用烧结技术制备,可制成多孔和致密颗粒及各种形状的块状修复体。

羟基磷灰石陶瓷可采用模压成型、等静压成型等技术成型。无压烧结和热(等静)压烧结是制备 HA 致密陶瓷的主要方法,但 HA 的物理化学特性、烧结温度、烧结时间以及烧结气氛和压力等都会对 HA 的烧结过程产生影响^[28]。

多孔 HA 陶瓷可采用气体分解法、浸渍法、水热热压法、有机物添加法和微波工艺法等制备^[29]。这些方法主要是利用一些可分解产生气体的物质和 HA 粉体混合,在一定条件下,产生气体,在陶瓷中形成气孔,从而制备多孔 HA 陶瓷。

4 羟基磷灰石涂层的制备

制备医用材料时,在植人体金属表面涂覆上一层生物活性陶瓷涂层,使新生骨与涂层直接形成化学键结合而达到固定目的。在医用金属(如钛)表面制作 HA 涂层形成复合材料是目前公认最理想的人造植骨材料之一。HA 涂层的制备是关键技术。

4.1 等离子喷涂法

等离子喷涂法^[30]是制备 HA 涂层最成功,也是最广泛使用的方法,并且被投入了商业应用。等离子喷涂的基本过程是喷涂粉料以气体为载体被送到等离子区,经高温熔融或半熔融后喷涂到金属基体上。喷涂后的涂层要经过水蒸气处理或热处理。等离子体喷涂方法的高温过程对于材料和界面有不良作用,易引起相变和脆裂,使涂层与基体的结合强度不高。另外,这种技术设备昂贵,不适于喷涂多孔金属表面。

4.2 电化学沉积法

电化学沉积 HA 涂层是在 90 年代发展起来的新方法^[31,33],包括电化学结晶法、电泳沉积和阳极氧化法。羟基磷灰石或其它磷酸钙陶瓷的电沉积机理是复杂的,涉及到电化学反应和沉淀反应等过程。例如:以 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为基本原料配制电解液,采用恒电位模式在金属基体表面上电沉积制备 HA,同时生成其它形式的磷酸钙盐沉淀,在低温碱液后处理中这些磷酸钙盐可转化为 $\text{HA}^{[1]}$ 。

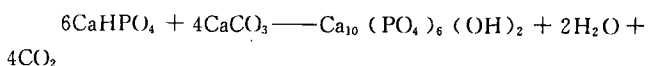
电化学方法制备生物陶瓷涂层是在低温的条件下进行,基底和涂层界面不存在热应力问题,避免了高温喷涂引起的相变和脆裂,有利于增强基底与涂层之间的结合强度。且电化学过程是非直线过程,可以在形状复杂和表面多孔的基底上制备均匀的生物陶瓷涂层,通过改变电化学沉积工艺条件控制电沉积层的厚度和表面形貌。这种方法所需设备简单、原料便宜易得且操作方便。在电化学沉积过程中,电解液温度、基底材料和电解液组成等多种实验条件都会对电沉积钙磷产物的组成、结构及表面形貌等特性产生影响,影响因素较复杂^[1,34~37]。此方法有时也存在 HA 涂层与金属表面结合强度低的缺点。

电泳沉积是由电泳和沉积两个过程联合而成。几乎所有的固体颗粒都可以用电泳的方法在电极表面沉积。电泳沉积磷酸钙类生物活性陶瓷是一个相当活跃的研究领域。例如,将羟基磷灰石微粉加入载体介质(无水乙醇或异丙醇),滴加微量的酸,制成不同浓度的悬浮液。将表面粗糙化处理后的钛片清洗后进行电泳沉积,沉积完毕后,涂层进行热处理后就得到 HA 涂层^[38]。

HA 微粒在水溶液中不容易制得稳定的胶体液,因此一般要在非水溶剂中电泳沉积 HA 涂层^[39]。在电泳沉积中,分散介质的介电常数、沉积时间、沉积电压和悬浮液的浓度等都会影响 HA 涂层的制备。电泳沉积法具有简单易行,设备价格低廉等优点,还可通过改变外加电位、溶液组分等因素控制涂层的组成和形貌,是一种极有可能实现工业化的制备方法。

4.3 激光熔覆法^[16]

激光熔覆法是在基底材料表面上预先涂覆一定配比的 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 CaCO_3 混合粉末,然后用激光器进行多道搭接熔覆处理,使合成与涂覆 HA 涂层一步完成。合成 HA 涂层的原理为:



此方法制得的涂层与基底结合良好、硬度高、强度较高、韧性良好,且改善了植入材料弹性模量与生物硬组织的匹配性,但涂层的均匀性和稳定性较差、难控制且设备昂贵。激光熔覆法在制造生物涂层材料方面刚刚起步,但已显示出了巨大的优越性,很有希望成为生产临床生物医用材料的途径之一。

4.4 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法除了制备 HA 粉体以外,还可以制备 HA 涂层,这一方面近些年来研究较多。溶胶-凝胶法是一个相当简单而且温和的过程,可以避免高温喷涂中温度高、过程剧烈、结构不完整、产生多相[如 CaO 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$]等问题以及等离子喷涂中涂层薄易破裂等缺点,可以被广泛的应用。

例如,将 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 P_2O_5 和乙醇配成溶胶,把此溶胶均匀涂覆到钛合金或氧化铝基底上,溶剂迅速挥发,配料发生缩聚反应而胶化,经干燥和 500°C 热处理,可获得羟基磷灰石涂层。这种方法工艺简单、易控制和成本低,但涂层结合强度不高^[16]。Hsieh^[20] 等人则发展了一种使用溶胶-凝胶法在 Ti6Al4V 基底上制备 HA 涂层的简单快速的方法。

4.5 其它方法

为了获得具有理想生物和力学性能的 HA 涂层,人们发展了各种技术,至今仍有新技术被研究和开发出来^[1,40]。例如爆

炸喷涂、同步蒸发、离子束增强沉积法、热化学反应、烤瓷和涂覆-烧结法等。其中热化学反应法、涂覆-烧结法和烤瓷法是非线性过程,可以在形状不规则或多孔的表面获得均匀的涂层。

5 羟基磷灰石复合材料的制备

单一的羟基磷灰石往往不能满足实际要求,近年来人们特别重视研究和开发了各种 HA 复合材料,以改善 HA 生物陶瓷材料的力学性能和生物学性能。HA 的复合材料有羟基磷灰石-无机复合材料、羟基磷灰石-医用高分子复合材料等。与羟基磷灰石复合的无机增强体主要是一些陶瓷材料和金属,如 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 和生物玻璃等。与 HA 复合的有机高分子有硅橡胶、聚乳酸、聚甲基丙烯酸甲酯、胶原、聚己内酯和壳聚糖等。制备 HA 复合材料的方法多种多样,通常与单一 HA 的制备方法大致相同,也有经改进后发展的新制备技术。以下是几个最近报道制备 HA 复合材料的例子。

一般的有机高分子-羟基磷灰石复合材料的制备过程比较简单,如羟基磷灰石-硅橡胶的复合是将 HA 粉末和硅橡胶按一定的工艺混炼,在适当条件下模压而成^[41]。

溶胶-凝胶法也可用来制备复合材料。如复合羟基磷灰石- TiO_2 涂层的制备,将基体材料浸泡在由异丙基钛酸、乙酰丙酮和 HA 粉末的溶胶液液中,再缓慢提出,待溶胶凝固为凝胶后,在一定温度下烧结,可得 HA 复合涂层^[42]。

采用合适实验条件,湿式法也可制备出多种新型的 HA 复合材料,如碳酸羟基磷灰石^[43]、HA/胶原复合材料^[3] 和具有纳米结构的壳聚糖/HA 复合材料^[4] 等。例如,Slivka 等人^[3] 采用沉淀法制备了羟基磷灰石/胶原复合材料,这种方法在含 CaCl_2 -(NH_4)₂ HPO_4 - NH_4OH - H_2O -胶原的体系中通过 HA 和胶原相互作用制备复合材料。

利用聚合反应可制备 HA-高分子复合材料。将 HA 粉末和有机高分子单体混合,进行聚合反应可制备聚甲基丙烯酸甲酯-羟基磷灰石复合物^[44] 和羟基磷灰石-聚己内酯复合物^[45]。

电化学方法可以在金属基体上进行共沉积,制备 HA 复合材料,如羟基磷灰石-壳聚糖复合膜层^[32] 以及 HA-有机高聚物复合陶瓷涂层^[2] 等。

6 其它相关制备技术

近年来许多人采用在模拟体液(SBF)中合成 HA(这实际上是种仿生合成法)。如用基底材料在模拟体液中直接合成 HA 晶体或在材料表面生成性能良好的涂层。采用 SBF 模拟人的生理环境,即 $\text{pH}=7.4$ 和温度 37°C 含有 (Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 PO_4^{3-} 等)无机离子的溶液,与人的体液很接近。这种方法有可能使植骨材料在人体内直接转化为更接近自然骨的磷灰石。

Bayraktar 等人^[46] 采用在 $\text{pH}=7.4$ 、温度为 37°C 生理条件下,溶解一定量的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 并且含有尿素的合成体液中,用化学沉淀法成功合成了单相的 HA 和碳酸 HA 陶瓷粉末。

离子束敏化的钛表面可用于 HA 合成^[47]。其方法是把 Ca 和 $\text{P}(\text{Ca}/\text{P}=1.7)$ 用离子注入法注入 Ti 的表面,随后在 500°C 的温度下在氧气中氧化 40min。样品被放入 37°C 的模拟体液 SBF 中,实验表明 CaO 和 P_2O_5 增强的 Ti 表面有利于诱导产生

有生物活性的 HA,有可能被用于骨的生物愈合过程。

用 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 做反应剂,在室温下用凝胶技术生长 DCPD($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)的单晶。生长好的单晶用作 HA 沉积的晶种,在 SBF 溶液中,在电化学-水热条件下,在 DCPD 单晶上得到了 HA 的沉积薄层。这种方法是电化学沉积法和水热合成法相结合的方法^[48]。

Spanos 等人^[49]采用在合成的磺化聚砷 (SPSPH) 的悬浮水溶液中,加入 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 H_3PO_4 ,在一定的 pH 值和温度下,在聚合物上形成了 HA,就制成了含有 SPSPH 和 HA 的新型复合物。这种物质在过饱和盐溶液(含 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 NaH_2PO_4)中可以诱导 HA 的生长。这种方法可控制复合物中矿物-聚合物比,而且这种物质容易被制成各种形状。因而在修复病变的或损坏的硬骨组织方面具有潜在的应用。

利用微波技术可以辅助制备纯的 HA^[50,51],它可使反应物整体加热,并提供了有效的能量转化以及形成细的微晶。目前 HA 生物陶瓷材料仍是研究的热点,其制备方法仍在不断地创新和发展。

7 结 语

羟基磷灰石用途是多方面的^[52,53],但作为医用生物陶瓷材料是其重要的应用。因此,羟基磷灰石生物陶瓷材料的制备及其应用在近年来引起了广泛的关注,相关课题的研究十分活跃。

在制备羟基磷灰石及其复合材料的方法中,湿式法、固相反应法、水热法属于较传统的方法。其中湿式法最为常用。值得重视的是通过改进实验条件,湿式法可制备多种新型 HA 及其复合材料。近年来发展的溶胶-凝胶法和电化学方法沉积 HA 涂层,有望推广成为制备 HA 生物陶瓷的重要方法。在其它制备方法中,激光熔覆法和超声波合成法也是值得关注的新方法,它们有可能在一定范围内成为具有特殊作用的制备 HA 生物陶瓷材料的高新技术。在模拟体液中直接合成 HA 晶体或在基体材料表面制备性能良好的涂层,可能使 HA 陶瓷材料有更好的生物学性能。

制备 HA 及其复合生物陶瓷材料的方法多种多样,成熟程度不同,各有其特点和用途。具有优良性能或特殊功能的 HA 复合生物陶瓷材料是今后医学复合材料的研究热点,HA 及其复合材料的制备方法也将朝着上述方向发展和完善起来,其中应用纳米技术制备 HA 生物陶瓷材料将是一个重要发展方向。

参考文献:

- [1] 张建民. 金属表面生物陶瓷材料的电化学研究[D]. 厦门, 厦门大学博士学位论文, 1998. 7.
- [2] 胡皓冰, 林昌健. [J]. 功能材料, 2001, 32(增刊): 1297-1299.
- [3] Slivka O I, Orlovskii V P. [J]. Bioceramics, 1997, 10: 401-402.
- [4] Yamaguchi I, Tokuchi K, Fukuzaki H, et al. [J]. Bioceramics, 2000, 19(1): 673-676.
- [5] 张德正, 王保锋, 纪元玉, 等. [J]. 中国陶瓷, 1998, 34(6): 24-26.
- [6] Bernard L, Freche M, Lacout J L, et al. [J]. Powder Technology, 1999, 103(1): 19-25.
- [7] Monma H. [J]. Journal of Materials Science, 1987, 22: 4247-4250.
- [8] 陈明源, 邱 莉. [J]. 广西大学学报(自然科学版), 1999, 24(4): 280-283.
- [9] 吴 健, 朱兴华. [J]. 云南工业大学学报, 1999, 15(1): 23-26.
- [10] 傅希贤, 吕忠良, 杨宏秀, 等. [J]. 硅酸盐通报, 1996, (4): 26-28.

- [11] 邬鸿彦, 朱明刚, 孔令宜, 等. [J]. 河北师范大学学报(自然科学版), 1997, 21(3): 266-269.
- [12] Hwang K, Lim Y. [J]. Surf Coat Tech, 1999, 115(2-3): 172-175.
- [13] Hsieh M F, Perng L H, Chin T S, et al. [J]. Biomaterials, 2001, 22(19): 2601-2607.
- [14] Liu D M, Yang Q Z, Troczynski T. [J]. Biomaterials, 2002, 23(3): 691-698.
- [15] 张大海, 阙红华, 翁文剑, 等. [J]. 硅酸盐通报, 1998, 6: 9-12.
- [16] 龚迎祥, 王建军. [J]. 材料开发与应用, 1996, 14(6): 41-44.
- [17] Liu D M, Troczynski T, Tseng W J. [J]. Biomaterials, 2001, 22(13): 1721-1730.
- [18] Liu D M, Yang Q Z, Troczynski T, et al. [J]. Biomaterials, 2002, 23(7): 1679-1687.
- [19] Weng W J, Han G R, Du P Y, et al. [J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 74(1): 92-97.
- [20] Hsieh M F, Perng L H, Chin T S. [J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 74(3): 245-250.
- [21] Liu D M, Troczynski T, Tseng W J T. [J]. Biomaterials, 2002, 23(4): 1227-1236.
- [22] Young R A, Sudarsanan K. [J]. Acta Crystallogr, 1972, 28: 3668.
- [23] 李洁莹, 陈运法, 臧丽坤, 等. [J]. 功能材料, 2001, 32(增刊): 1370-1372.
- [24] Worsley D, Mills A. [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 1996, 3(2): 119.
- [25] Cioffi E A, Wills W S, Suib S L. [J]. Langmuir, 1990, 6: 404.
- [26] Kim W, Saito F. [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2001, 8(2): 85-88.
- [27] Narasaraju T S B, Lahiri P, Yadav R, et al. [J]. Curr Sci, 1982, 51: 772.
- [28] 储成林, 朱景川, 尹仲大, 等. [J]. 功能材料, 1999, 30(6): 606-609.
- [29] 郑岳华, 侯小妹, 杨兆雄. [J]. 硅酸盐通报, 1995, 3: 20-24.
- [30] Keller L, Dollase W A J. [J]. Biomed Mater Res, 2000, 49(2): 244-249.
- [31] Rdedpenning J, McIsaac J P. [J]. Chem Materials, 1990, 2: 625.
- [32] 胡 仁, 胡皓冰, 林昌健, 等. [J]. 功能材料, 2001, 32(增刊): 1339-1341.
- [33] 黄立业, 徐可为. [J]. 硅酸盐学报, 1999, 27(3): 351-356.
- [34] Tas A C, Korkusuz F, Timucin M, et al. [J]. J Mater Sci-Mater Med, 1997, 8(2): 91-92.
- [35] Manso M, Jimenez C, Morant C, et al. [J]. Biomaterials, 2000, 21(17): 1755-1761.
- [36] Chen J S, Juang H Y, Hon M H. [J]. J Mater Sci-Mater Med, 1998, 9(5): 297-300.
- [37] Kuo M C, Yen S K. [J]. Materials Science and Engineering, 2002, 20(C): 153-160.
- [38] 冯祖德, 苏奇深, 李左臣. [J]. 功能材料, 2001, 32(增刊): 1288-1290.
- [39] 张建民, 冯祖德, 林昌健, 等. [J]. 中国陶瓷, 1998, 34(5): 698-703.
- [40] 胡皓冰. 高性能有机/无机复合生物材料的电化学研究[D]. 厦门; 厦门大学博士学位论文, 2002. 7.
- [41] Kasuga T, Ota Y, Nogami M, et al. [J]. Biomaterials, 2001, 22(1): 19-21.
- [42] Georgiou G, Knowles J C. [J]. Biomaterials, 2001, 22(20): 2811-2815.
- [43] Patel N, Best S M, Gibson I R, et al. [J]. Bioceramics, 2000, 19(1): 7-10.
- [44] Mehlich D R, Taylor T D, Leibold D G, et al. [J]. J Oral Maxillofac Surg, 1988, 45(8): 839.
- [45] Pariente J L, Bordenave L, Bareille R, et al. [J]. Biomaterials, 2000, 21(8): 835-839.

(下转第 132 页)

最近,日本科学家^[20]用溶胶-凝胶法合成的 NASICON 结构的 $Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ 中可以电化学插入 Mg^{2+} 。为寻找 Mg 离子二次电池正极材料又开辟了一个领域。

3 结 语

Mo 的硫化物是最早用于 Mg^{2+} “嵌入”材料研究的^[7],且用于 Li^+ 的“嵌入物”也有一些研究工作^[11~13]。结果最近一例报道组装的完整 Mg 二次电池的正极材料用的就是 Mo_3S_4 ,且效果较好^[1]。其它关于过渡金属硫化物作为 Mg 二次电池的正极材料的研究也有一些^[3,8,9]。大部分可嵌入 Mg^{2+} ,也可以说过渡金属硫化物是迄今为止所发现的能用于 Mg 二次电池的正极的最好材料。但硫化物本身存在一些缺点:氧化稳定性不太好以及材料的制备要求在无氧条件下进行等。

钒的氧化物 V_2O_5 可“嵌入” Mg^{2+} ,但需有 H_2O 存在,用于 Mg 二次电池的正极不理想。V 的其它青铜有望用于 Mg 二次电池的正极材料。 Co_3O_4 是首次所组装 Mg 二次电池所用的正极材料氧化物也有类似问题^[17]。若能找到能溶剂化 Mg^{2+} 的小有机极性分子,则 V_2O_5 及 V 氧青铜有望用于 Mg 二次电池的正极材料^[3]。但尚未遂人愿^[16]。今后可对其进行全面研究。虽然 MoO_3 中易“嵌入” Mg^{2+} ,但尚无关于其用于 Mg 二次电池的正极材料的研究报道。

综上所述,一是注重对 Mo_3S_4 的改进研究(如掺杂);二是对 Co_3O_4 、 V_2O_5 、 Mo_3O_3 及 Mn 的氧化物用于 Mg 二次电池的正极材料进行系统、深入的结构和电化学研究,尽可能找出适于 Mg 二次电池的正极较理想的过渡金属的氧化物。

参考文献:

[1] Aurbach D, Lu Z, Schechter A, et al. [J]. Nature, 2000, 407,

- 724-727.
 [2] Blomgren G E. [J]. Nature, 2000, 407; 681-682.
 [3] Gregory T D, Hoffman R J, Winterton R C. [J]. J Electrochem Soc, 1990, 137; 775-780.
 [4] Aurbach D, Gofer Y, Schechter A, et al. [P]. WO 0129,919(Cl, H01M6/04), 2001-04-26; US Appl, 419,940,1999-10-18.
 [5] Noto V Di, Fauri M. [P]. WO 0109,972(Cl, H01M10/40), 2001-02-8; IT Appl, 1999/PD179,1999-07-29.
 [6] Hoffman R J, Winterton R C, Gregory T D. [P]. US Patent; No. 4 894 302,1990.
 [7] Chevrel R, Sergent M, Prigent J. [J]. J Solid State Chem, 1971, 3; 515-519.
 [8] Lerf A, Schollhorn R. [J]. Inorg Chem, 1977, 16; 2950-2956.
 [9] Godshall N A, Raistrick I D, Huggins R A. [J]. Mat Res Bull, 1980, 15; 561-570.
 [10] Pereira-Ramos J P, Messina R, Perichon J. [J]. J Electroanal Chem, 1987, 218; 241-249.
 [11] Maeda Y, Touzain P H. [J]. Electrochimica Acta, 1988, 33; 1493-1497.
 [12] Uchida T, Tanjo Y, Wakihara M, et al. [J]. J Electrochem Soc, 1990, 137; 7-11.
 [13] Ritter C, Gocke E, Fischer C, et al. [J]. Mat Res Bull, 1992, 27; 1217-1225.
 [14] Lightfoot P, Krok F, Nowinski J L, et al. [J]. J Mater Chem, 1992, 2(1); 139-140.
 [15] Bruce P G, Krok F, Lightfoot P, et al. [J]. Solid State Ionics, 1992, 53-56; 351-355.
 [16] Novak P, Desilvestra J. [J]. J Electrochem Soc, 1993, 140; 140-144.
 [17] Novak P, Scheifele W, Joho F, et al. [J]. J Electrochem Soc, 1995, 142; 2544-2550.
 [18] Sanchez L, Pereira-Ramos J P. [J]. J Mater Chem, 1997, 7(3); 471-473.
 [19] Novak P, Imhof R, Haas O. [J]. Electrochimica Acta 1999, 45; 351-367.
 [20] Makino K, Katayama Y, Miura T, et al. [J]. J Power Sources, 2001, 99; 66-69.

Review on the studies of intercalation positive electrode materials for rechargeable magnesium ion battery

ZHANG Hai-lang, WANG Wen-ji

(Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Up to now almost all studies on the cathode materials for a magnesium ion secondary battery have been reviewed. One magnesium ion rechargeable battery was a hopeful green storage battery for application in an electric vehicle. It is same as a lithium ion secondary battery in principle, but has more advantages than a lithium ion rechargeable battery has. Suggestions were given for developing good cathode materials and what should be studied in this field.

Key words: magnesium ion rechargeable battery; cathode; intercalation; review

(上接第 129 页)

- [46] Bayraktar D, Tas A C. [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1999, 19(13-14); 2573-2579.
 [47] Pham M T, Matz W, Reuther H, et al. [J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 128; 313-319.
 [48] Kumar R R, Wang M. [J]. Materials Letters, 2001, 49(1); 15-19.
 [49] Spanos N, Deimede V, Koutsoukos P G. [J]. Biomaterials, 2002, 23(3); 947-953.
 [50] Manjubala I, Sivakumar M. [J]. Materials Chemistry and Physics, 2001, 71(3); 272-278.
 [51] Sampath T S S, Manjubala K, Gunasekaran J. [J]. Biomaterials, 2000, 21(16); 1623-1629.
 [52] Liptakova B, Hronec M, Cvengrosova Z. [J]. Catalysis Today, 2000, 61(1-4); 143-148.
 [53] Nishikawa H, Omamiuda K. [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2002, 179(1-2); 193-200.

New developments in the preparation of hydroxyapatite bioceramic materials

ZHAO Bing, DU Rong-gui, LIN Chang-jian

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface,

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Hydroxyapatite (HA) was commonly used as medical bioceramic materials. In this paper, various preparation methods of HA have been summarized, especially some novel methods. Moreover, the prospect to the preparation of HA composites was also given.

Key words: hydroxyapatite HA; bioceramic materials; composite; preparation