

均匀沉淀法制备多孔羟基磷灰石球晶

王 萍, 李国昌

(山东理工大学 材料科学与工程学院, 淄博 255091)

摘 要: 以生物碳酸钙作为钙源, 采用均匀沉淀法, 制备多孔羟基磷灰石(HA)球晶。利用 SEM、XRD、FT-IR 和光学显微镜研究球晶的形貌、尺寸、成分和相组成。结果表明, 球晶由片状含碳酸 HA 纳米晶体组成, 平均直径为 5~15 μm , 大小均匀、分散性好、结构精致、对称性好。在正交偏光镜间球晶呈现黑十字消光, 用补色法则测得为正光性球晶。

关键词: 生物碳酸钙; 羟基磷灰石球晶; 均匀沉淀法; 十字消光

中图分类号: TB321

文献标志码: A

Preparation of porous hydroxyapatite spherulites by homogeneous precipitation method

WANG Ping, LI Guo-chang

(School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255091, China)

Abstract: Hydroxyapatite (HA) spherulites were prepared by homogeneous precipitation method using biological calcium carbonate as a raw material. The morphology, size, structure and phase of the HA spherulites were characterized by SEM, XRD, FT-IR and polarized light microscopy. The result show that the HA spherulites with delicate structure and supreme symmetry are formed by self-assembly of plate-shaped HA nanocrystals. The average diameter of HA spherulites with even sizes and better dispersibility is 5–15 μm . The HA spherulites present a black cross extinction between the crossed polarizers microscopes, and they are optically positive spherulites by compensation principle.

Key words: biological calcium carbonate; hydroxyapatite spherulites; homogeneous precipitation method; cross extinction

与其他粉末材料相比, 多孔微球粉末具有体积密度低、流动性好、不易团聚、注射性能优良、作为填充材料不易引起应力集中等优点, 近年来已经引起研究者越来越多的关注^[1-3]。

羟基磷灰石($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HA)是一种无机化合物, 是人体和动物骨骼的主要无机矿物成分。近年来, HA 因其特殊的表面和结构性质^[4]、良好的生物活性和生物相容性, 被广泛应用于生物医学^[5-9]、有害离子的离子交换^[10-12]、色谱柱吸附剂^[12]和催化剂载体^[13]等领域。

HA 微球集合了成分与结构的诸多优良性能, 是一种具有良好应用前景的材料。目前, 制备羟基磷灰石微球的方法主要有模板法^[14-15]、喷雾干燥法^[12]、锂钙硼(LCB)玻璃微球原位转化法^[16]、微乳液法^[17]、水热法^[18]和均匀沉淀法^[19]等。在这些方法中, 玻璃微球转化法、微乳液法等工艺比较复杂; 硬模板法可制备直径较大的 HA 微球, 同时可能将杂质引入产物; 喷雾干燥法形成的微球粒径小于 2 μm 的颗粒较多, 大小不均匀。

与上述方法比较, 均匀沉淀法是在含钙磷的均匀

透明溶液中,借助于溶液 pH 值的改变自发形成晶核,直接沉淀出 HA 微球,整个反应是在开放系统和较低温度(85~95 °C)下进行^[9,19]。

在鸡蛋壳的成分中,无机物约占 94%~97%,有机物 3%~6%(质量分数)。无机物中主要为碳酸钙(约 97%),少量碳酸镁(1%~2%),此外还含有微量钾、钠和铁等。鸡蛋壳资源丰富,质地纯净、无毒,可直接应用于食品、饲料等行业;在材料、医药、化工等领域,可作为良好钙源,用于原料的合成。

本文作者以鸡蛋壳为钙源,采用均匀沉淀法,制备出大小均匀、分散性好、结构精致、高度对称的 HA 球晶,对球晶的形貌、尺寸、物相、成分和结构特征进行研究,并对球晶的光学特征进行测定。本方法原料廉价易得、安全、纯净;实验过程操作简单、反应时间短、能耗低;反应条件易于控制,结果可重复性好。

1 实验

1.1 实验方法

鸡蛋壳的预处理和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 原料的制备,采用与文献[19]中相同的方法进行。微球制备的基本实验过程如下:向 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中加去离子水搅拌形成 0.2 mol/L 的悬浮液。向 H_3PO_4 中加去离子水配制成 0.12 mol/L 的溶液。搅拌下将 H_3PO_4 溶液滴入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浮液中($n(\text{Ca})/n(\text{P})=1.67$);向混合液中加入硝酸至沉淀溶解,溶液澄清。再加入 0.5~1.0 mmol/L 的 EDTANa_2 和 6 g 尿素。将烧杯置于 90 °C 的水浴中,恒温、常压下反应 10 min。将沉淀过滤,用蒸馏水和乙醇反复洗涤,120 °C 干燥。

1.2 表征

产物的形貌分析使用荷兰 Sirion200 型场发射扫描电子显微镜(SEM),加速电压为 5~10 kV,分辨率为 1.5 nm,铂金镀膜。物相分析使用德国 D8-ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪(XRD),测量范围为 $2\theta=2^\circ\sim60^\circ$;测试条件:Cu K_α 辐射($\lambda=0.154$ nm),电压 40 kV,电流 35 mA,扫描速度 $2^\circ/\text{min}$ 。红外光谱(FT-IR)测试使用美国 Thermo Electron 公司生产的 Nicolet 5700 傅立叶变换红外光谱仪,KBr 压片,波数范围为 $400\sim4\,000\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} 。晶体光学特征观察采用麦克奥迪 MOTIC POL-BA300 型偏光显微镜。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

不同 EDTANa_2 浓度下所制备样品的形貌如图 1 所示。由图 1 可知,当 EDTANa_2 浓度为 0.3~1.0 mmol/L 时,所有样品均为球形,直径为 5~15 μm ,大小均匀,分散性好。微球由片状纳米晶构成,片晶垂直于球面排列,微晶之间存在大量孔隙。 EDTANa_2 浓度、反应温度、反应时间、搅拌速度和搅拌时间等都会影响片状 HA 纳米晶的晶面发育、结晶度、微球直径和微孔尺寸^[19]。

EDTA 是一种氨基和羧基络合剂,分子中有两个氨基氮和 4 个羧基氧,能与金属离子形成配位键。当 EDTA 加入到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液后, Ca^{2+} 迅速与 EDTA 络合形成 Ca^{2+} -EDTA 配合物。 Ca^{2+} -EDTA 遇到 PO_4^{3-} 后,再生成 HA 沉淀。反应式如下:



由于 Ca-EDTA 配合物比较稳定,能抑制 Ca^{2+} 的释放速度。 EDTANa_2 浓度增加,从均匀溶液中析出的 Ca^{2+} 减少,使成核和晶体的生长速度变慢。因此,在生长时间相同时,随 EDTANa_2 浓度的增加,片状微晶的尺寸和球晶的直径减小。另一方面,HA 中的 Ca^{2+} 暴露在 HA 片状微晶的(300)晶面,使(300)晶面带正电荷。 EDTA^{2-} 在(300)晶面吸附,抑制此面的生长,微晶发育成平行(002)晶面的片状。而不同片晶通过(300)晶面相互连接,形成结构精致、高度对称的球晶。

2.2 物相分析

样品的 XRD 分析结果见图 2。由图 2 可知,主要结晶相为 HA。随 EDTANa_2 浓度的增加,晶面的衍射峰宽化更加明显,HA 的结晶度降低。但是,随着 EDTANa_2 浓度的增加,(300)晶面衍射峰强度降低并趋于消失,(002)晶面衍射峰强度的变化较小, $I_{(002)}/I_{(300)}$ 逐渐增大(见表 1)。可见, EDTANa_2 具有抑制 HA(300)晶面生长的趋向,对(002)晶面的影响较小。除 HA 外,还存在少量磷酸八钙(OCP, $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)和磷酸氢钙(DCPA, CaHPO_4)晶相。杂相的存在与结晶早期溶液的 pH 值较低有关。

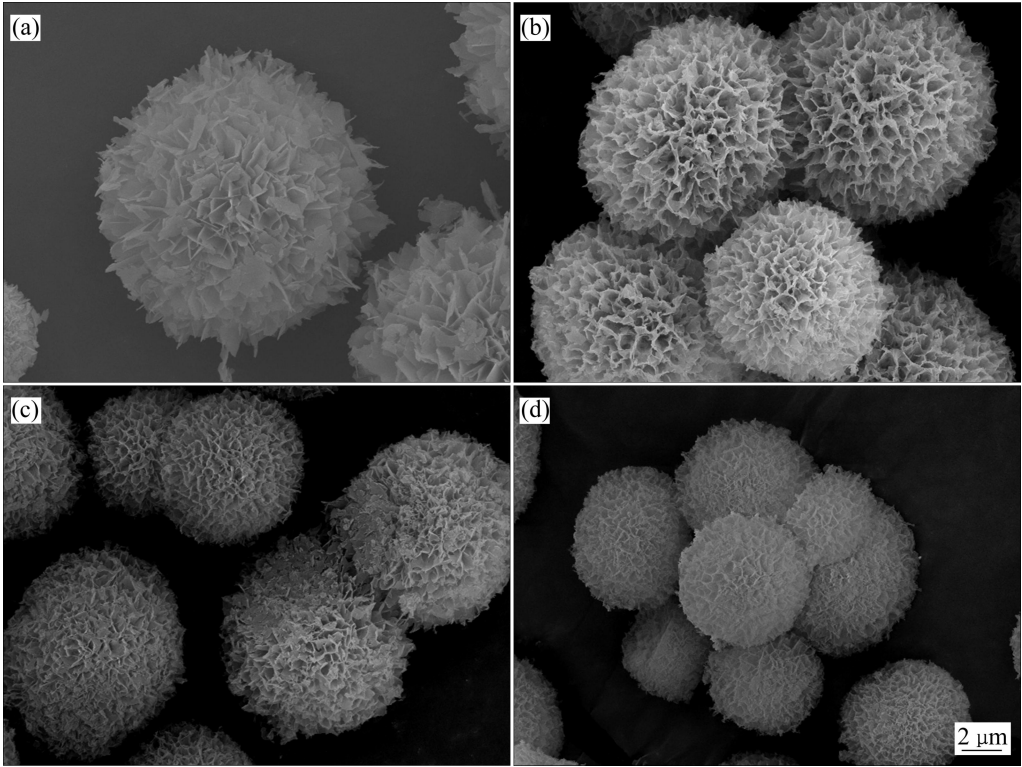


图 1 不同 EDTANa₂ 浓度下 HA 微球样品的 SEM 像

Fig. 1 SEM images of HA spherulite samples at different EDTANa₂ concentrations: (a) 0.3 mmol/L; (b) 0.5 mmol/L; (c) 0.7 mmol/L; (d) 1.0 mmol/L

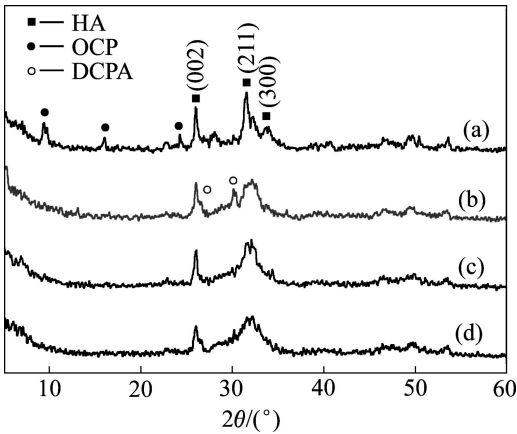


图 2 不同 EDTANa₂ 浓度下 HA 微球样品的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of HA spherulite samples at different EDTANa₂ concentrations: (a) 0.3 mmol/L; (b) 0.5 mmol/L; (c) 0.7 mmol/L; (d) 1.0 mmol/L

表 1 EDTANa₂ 浓度与样品 $I_{(002)}/I_{(300)}$ 的关系

Table 1 Relationship between EDTANa₂ concentration and $I_{(002)}/I_{(300)}$ of samples

$c(\text{EDTANa}_2)/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.3	0.5	0.7	1.0
$I_{(002)}/I_{(300)}$	1.58	1.63	1.66	1.68

2.3 红外光谱分析

图 3 所示为 EDTANa₂ 浓度为 0.5 mmol/L 时制备样品的红外光谱。与 HA 标准样品(Standard Reference Material[®] 2910)进行对比,所制微球的光谱是含碳酸羟基磷灰石的典型光谱。在 445、1 039 cm⁻¹ 处的单峰以及 565~603 cm⁻¹ 处的双峰属于磷酸盐。1 650 和 3 450 cm⁻¹ 附近的宽吸收属于吸附水,羟基峰被吸附水的宽峰掩盖。碳酸盐组吸收峰的位置取决于替代 CO₃²⁻ 所处的位置。CO₃²⁻ 有 4 种振动模式, ν_1 、 ν_2 、 ν_{3a} 和 ν_{3b} 。 ν_1 因与 PO₄³⁻ 的强带重叠,在样品的红外光谱中没有观察到。已知在磷灰石晶格中, CO₃²⁻ 有两种替代位置: A 型取代(CO₃²⁻ 替代 OH⁻)为通道离子替换,其中 ν_2 、 ν_{3a} 和 ν_{3b} 分别在 880、1 458 和 1 546 cm⁻¹ 处出现。对于 B 型替代 (CO₃²⁻ 替代 PO₄³⁻), ν_2 、 ν_{3a} 和 ν_{3b} 下移至 871、1 420 和 1 475 cm⁻¹ 位置^[20-21]。对于本研究制备的微球粉末,碳酸盐 ν_2 、 ν_{3a} 和 ν_{3b} 谱段依次在 883、1 454 和 1 465 cm⁻¹ 处出现,因此所制备的粉末主要是 A 型替换含碳酸 HA。

根据样品的 XRD 分析计算晶胞参数,结果如表 2 所列。由表 2 可知,与纯 HA 相比,所制备样品的 a_0 稍有增加, c_0 稍有减小。表现出典型的通道离子替换

(A 型替换)特征^[21], 与红外光谱分析结果一致。据资料, 在 HA 的结构中, OH⁻位于平行 *c* 轴的较大通道中, OH⁻的位置可以被 F⁻、Cl⁻和 CO₃²⁻等离子替换, 形成复杂且具有磷灰石结构的固溶体。这些固溶体的晶胞参数随着替代离子的半径变化而变化: 替代离子半径增加, *a*₀ 增加, *c*₀ 反而减小^[21]。

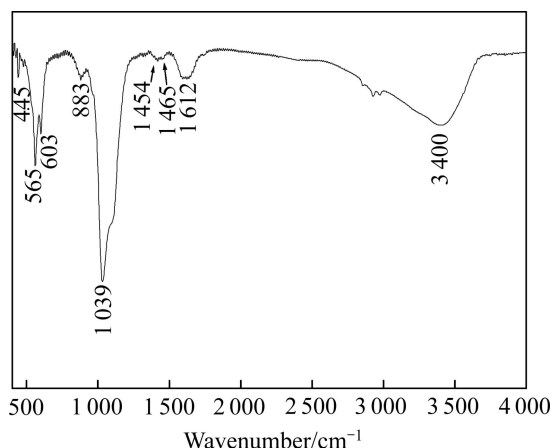


图 3 HA 微球样品的红外光谱

Fig. 3 FT-IR spectrum of HA spherulite sample

表 2 微球样品的晶胞参数

Table 2 Cell parameters of HA spherulite samples

<i>c</i> (EDTANa ₂)/(mmol·L ⁻¹)	<i>a</i> ₀ /nm	<i>c</i> ₀ /nm	<i>a</i> ₀ / <i>c</i> ₀
3	0.945 9	0.686 2	1.378 5
5	0.950 7	0.684 5	1.388 9
7	0.946 5	0.687 7	1.376 3
10	0.952 3	0.684 3	1.391 6
JCPDS—09—0432	0.941 8	0.688 4	1.368 1

形成 A 型替换碳酸羟基磷灰石的原因可以从以下 3 个方面分析: 1) 反应是在开放系统中进行, 反应溶液的初始 pH 值比较低, 因此环境中的 CO₂ 得以进入溶液形成 CO₃²⁻; 同时, 尿素分解也产生 CO₃²⁻。2) 反应溶液的初始 *n*(Ca)/*n*(P)=1.67, 为化学计量配比。随着尿素的逐渐分解, 溶液 pH 值逐渐升高, HA 结晶。反应初始阶段, 由于 Ca²⁺受到 EDTANa₂ 的约束缓慢释放, 使溶液中的 PO₄³⁻ 过量, OH⁻反而不足。因此, 在反应早期, 体系中没有足够的 OH⁻与 CO₃²⁻形成 [CO₃OH]四面体, CO₃²⁻以 [CO₃]三角形配位体替换通道中的 OH⁻, 形成 A 型替代。3) [CO₃]三角形配位体与 OH⁻的匹配性较低, 替代能较大, 因此进入通道的 CO₃²⁻的量有限。从其红外光谱也可以看出, 属于碳酸盐的吸收峰较弱。

2.4 显微结构及光性特征

图 4 所示为 EDTANa₂ 浓度为 0.5 mmol/L 时 HA 球晶样品的单偏光显微照片。由图 4 可知, 透射光下, 大多数球形粒子具有中空同心层状构造。

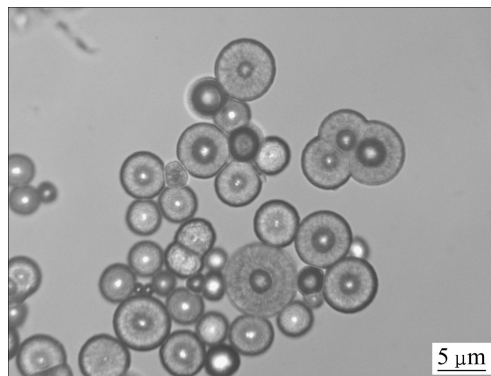


图 4 HA 球晶的显微照片

Fig. 4 Micrograph of HA spheres

图 5 所示为 HA 球晶样品的正交偏光显微照片。由图 5 可知, 正交偏光下, 微球出现黑十字消光(见图 5(a)); 黑十字的两臂分别平行于上、下偏振片的振动方向, 黑十字的 4 个象限呈现一级灰白干涉色。黑十字消光图像(Maltase cross, 马尔塔斯黑十字)是球晶双折射性质和高对称性的反映^[22]。与聚合物球晶类似, 实验获得的微球是由放射状分布的羟基磷灰石片状微晶缔结组成的球晶。片状微晶从中心向外对称生长, 在生长过程中不受阻碍时即形成球晶。球晶具有光学各向异性, 对光线有双折射作用, 因此在正交偏光显微镜下观察, 结晶态球晶会呈现出特有的黑十字消光现象。

插入石膏试版后, 黑十字的第 1、3 象限干涉色升高变为蓝色, 第 2、4 象限干涉色降低变为黄色, 为正光性球晶(见图 5(b))。

羟基磷灰石为六方晶系, 空间群 $C_{6h}^2-P6_3/m$, 属于一轴晶晶体。由于垂直光轴方向的折射率 N_o 大于光轴方向的折射率 N_e , 即 $N_o > N_e$, 为一轴晶负光性晶体。但是, 由微小羟基磷灰石片晶组成的球晶却是正光性的球晶, 这与片晶的排布方式有关。

片状 HA 是 *c* 面((002)晶面)发育的微晶^[19](见图 6(a))。微晶中光率体(光率体是指晶体中折射率随光波振动的方向变化的光性指示体, 光率体的椭圆半径表示相应方向的折射率)椭圆半径 N_o 和 N_e 的分布如图 6(b)所示。平行(002)晶面(此面垂直光轴)的光率体切面是半径为 N_o 的圆; 平行 *a* 面(此面平行光轴)的光率体切面是半径为 N_o 和 N_e 的椭圆。当片状微晶以 *a* 面相互缔结构成球晶时, 微晶的 *c* 面与球面垂直(见图 6(c))。

此时, N_o 主要沿着球晶的半径方向分布, N_e 主要沿着球晶同心圆的切线方向分布。当球晶置于正交偏光镜之间(见图 7(a)), 平行 PP 的下偏光进入球晶后, 有两种情况: 在黑十字范围内, 球晶的光率体椭圆半径分别与 PP 和 AA 平行, 使得这一区域消光呈现黑十字。球晶被黑十字分割的 4 个象限, 光率体椭圆半径与 PP 和 AA 斜交, 振动方向平行 PP 的偏光进入球晶后会产生分解, 形成在 AA 方向上振动的分量, 产生干涉, 因此, 这 4 个区域是明亮的。由于球晶半径方向的折射率(N_o)较大, 同心圆切线方向的折射率(N_e)较小, 从正交偏光镜间插入石膏试板(见图 7(b)), 被黑十字分割的 4 个象限中, 第 1、3 象限与石膏试板同名半径平行, 干涉色升高变为蓝色; 第 2、4 象限与石膏试板异名半径平行, 干涉色降低变为黄色, 球晶为正光性球晶。

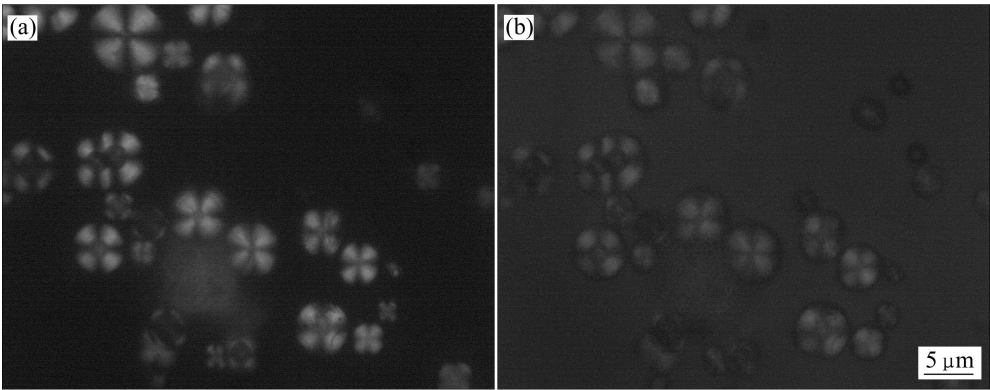


图 5 HA 球晶在正交偏光镜间的黑十字消光
Fig. 5 Black cross of HA spherulites between crossed polarizers: (a) Without inserting gypsum plate; (b) Inserting gypsum plate

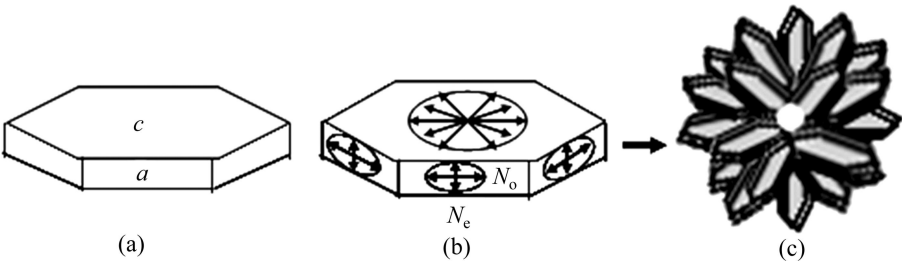


图 6 HA 片状微晶与球晶示意图
Fig. 6 Schematic diagrams of lamellar microcrystalline and spherulites of HA: (a) a and c planes in microcrystalline; (b) Optical indicatrix radius in microcrystalline; (c) Microcrystalline assembly of spherulites

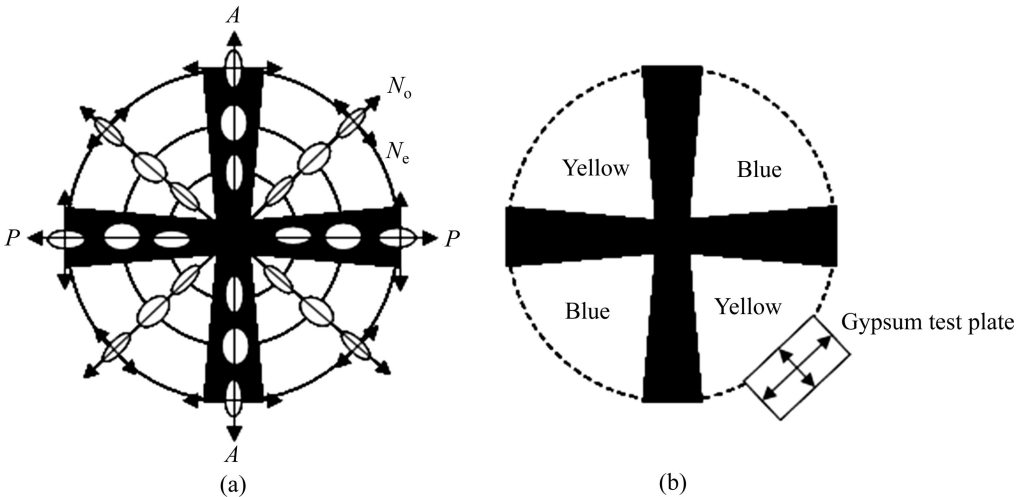


图 7 正交偏光镜间 HA 球晶黑十字成因与光性测定示意图
Fig. 7 Schematic diagrams of black cross origin and optical sign determination of HA spherulites between crossed polarizers: (a) Optical indicatrix radius and black cross origin; (b) Interference colors change inserting gypsum plate

因此, 在本研究中所制备的微球是由片状 HA 纳米晶体组成的结构精致、高度对称的正光性球晶。

3 结论

1) 以生物碳酸钙作为钙源, 在开放系统含钙、磷离子的均匀溶液中通过均匀沉淀法, 制备了羟基磷灰石(HA)球晶。

2) 球晶是由 HA 纳米片晶组成的多孔、结构精致、高度对称的正光性球晶。球晶直径为 5~15 μm 、大小均匀、分散性好。

3) EDTA Na_2 浓度影响片状 HA 纳米晶的结晶度、晶面发育和球晶直径。

4) 由于反应是在开放系统中进行, CO_3^{2-} 得以进入 HA 晶格, 形成 A 型替代含碳酸羟基磷灰石。

REFERENCES

- [1] NING Zhang-lei, LI Wen-jun, SUN Chang-yan, CHE Ping, CHANG Zhi-dong. Synthesis and optical properties of zinc phosphate microspheres[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(3): 718–724.
- [2] 袁秋华, 罗雄标, 张培新, 陆正武, 任祥忠, 张冬云. 自组装膜诱导制备 3D 球状氢氧化镁[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(3): 735–741.
YUAN Qiu-hua, LUO Xiong-biao, ZHANG Pei-xin, LU Zheng-wu, REN Xiang-zhong, ZHANG Dong-yun. Preparation of 3D spherical $\text{Mg}(\text{OH})_2$ by self-assembled monolayers method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(3): 735–741.
- [3] LIU Chun, YIN Heng-bo, WANG Ai-li, WU Zhan-ao, WU Gang, JIANG Tao, SHEN Yu-tang, JIANG Ting-shun. Size-controlled preparation of hollow silica spheres and glyphosate release[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(5): 1161–1168.
- [4] TANAKA H, YASUKAWA A, KANDORI K, ISHIKAWA T. Surface structure and properties of fluoridated calcium hydroxyapatite[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2002, 204(1/3): 251–259.
- [5] SHEN Yu-hui, LIU Jin-hao, LIN Kai-li, ZHANG Wei-bin. Synthesis of strontium substituted hydroxyapatite whiskers used as bioactive and mechanical reinforcement material[J]. Materials Letters, 2012, 70(1): 76–79.
- [6] HONG M H, SON J S, KIM K M, HAN M, OH D S, LEE Y K. Drug-loaded porous spherical hydroxyapatite granules for bone regeneration[J]. Mater Sci: Mater Med, 2011, 22(2): 349–355.
- [7] ZHANG H Q, DARVELL B W. Synthesis and characterization of hydroxyapatite whiskers by hydrothermal homogeneous precipitation using acetamide[J]. Acta Biomaterialia, 2010, 6(8): 3216–3222.
- [8] 赵颜忠, 朱晒红, 谭 娟, 黄艳艳, 李志友, 周科朝. 纳米羟基磷灰石的精氨酸表面修饰及其与基因的结合性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(6): 1203–1208.
ZHAO Yan-zhong, ZHU Shai-hong, TAN Juan, HUANG Yan-yan, LI Zhi-you, ZHOU Ke-chao. Arginine modification and gene binding property of hydroxyapatite nanoparticles[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(6): 1203–1208.
- [9] TOMODA K, ARIIZUMI H, NAKAJI T, MAKINO K. Hydroxyapatite particles as drug carriers for proteins[J]. Colloids and Surfaces B, 2010, 76(1): 226–235.
- [10] AIZAWA M, TREADO T, HOWELL FS, ITATANI K. Preparation of spherical apatite particles by the homogeneous precipitation method in the presence of magnesium ions and their ion-exchange properties[J]. Materials Research Bulletin, 1999, 34(8): 1215–1225.
- [11] 王 萍, 李国昌. 羟基磷灰石的制备及除氟性能研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(3): 564–568.
WANG Ping, LI Guo-chang. Study on preparation and fluoride removal performance of hydroxyapatite[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2009, 3(3): 564–568.
- [12] 王爱娟, 马小龙, 吕宇鹏, 蒋百灵, 朱瑞富. 羟基磷灰石微球的制备及表征与色谱性能[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(3): 468–471.
WANG Ai-juan, MA Xiao-long, LÜ Yu-peng, JIANG Bai-ling, ZHU Rui-fu. Preparation and characterization and chromatographic property of hydroxyapatite microspheres[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2010, 38(3): 468–471.
- [13] 张定林, 赵华文, 赵先英, 刘毅敏, 陈 华, 李贤均. 羟基磷灰石作催化剂和催化剂载体的应用[J]. 化学进展, 2011, 23(4): 687–694.
ZHANG Ding-lin, ZHAO Hua-wen, ZHAO Xian-ying, LIU Yi-min, CHEN Hua, LI Xian-jun. Application of hydroxyapatite as catalyst and catalyst carrier[J]. Progress in Chemistry, 2011, 23(4): 687–694.
- [14] 杨小红, 刘 畅, 刘金库, 朱子春. HA 自组装球的简易合成及其光催化增效作用[J]. 物理化学学报, 2011, 27(12): 2939–2945.
YANG Xiao-hong, LIU Chang, LIU Jin-ku, ZHU Zi-chun. Facile synthesis of assembly HA nanoribbon spheres and the synergized action of its photocatalytic properties[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2011, 27(12): 2939–2945.
- [15] 罗德福, 赵 康, 汤 玉, 马楚凡. 羟基磷灰石空心微球的制备及其释药性能[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29(3): 651–656.
LUO De-fu, ZHAO Kang, TANG Yu, MA Chu-fan. Fabrication and drug releasing property of hydroxyapatite hollow micro-spheres[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2010,

- 29(3): 651–656.
- [16] 徐 为, 姚爱华, 艾凡荣, 王德平, 黄文岳. 多孔羟基磷灰石微球的药物缓释性能[J]. 材料研究学报, 2011, 25(4): 439–443.
XU Wei, YAO Ai-hua, AI Fan-rong, WANG De-ping, HUANG Wen-hai. Drug release behavior of porous hydroxyapatite microspheres[J]. Journal of Materials Research, 2011, 25(4): 439–443.
- [17] 薛 辉, 蔡玉荣, 姚菊明. 微乳液法制备多孔中空羟基磷灰石微球的研究[J]. 浙江理工大学学报, 2011, 28(3): 338–342.
XUE Hui, CAI Yu-rong, YAO Ju-ming. Study on porous hydroxyapatite microsphere with an internal cavity by emulsion method[J]. Journal of Zhejiang Institute of Science and Technology, 2011, 28(3): 338–342.
- [18] 宋江凤, 刘 咏, 张 莹. 水热法合成不同形貌羟基磷灰石[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2010, 15(5): 505–510.
SONG Jiang-feng, LIU Yong, ZHANG Ying. Hydroxyapatite particles with different morphologies synthesized by hydrothermal method[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2010, 15(5): 505–510.
- [19] 王 萍, 李国昌. 羟基磷灰石微球制备及离子吸附/交换性能研究[J]. 人工晶体学报, 2012, 41(3): 821–827.
WANG Ping, LI Guo-chang. Preparation and ion adsorption/exchange properties of hydroxyapatite (HA) microspheres[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2012, 41(3): 821–827.
- [20] YUSUFOGLU Y, AKINCW M. Effect of pH on the carbonate incorporation into the hydroxyapatite prepared by an oxidative decomposition of calcium–EDTA chelate[J]. Am Ceram Soc, 2008, 91(1): 77–82.
- [21] 黄志良, 刘 羽, 胥焕岩, 石和彬, 罗惠华. 磷灰石矿物材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 103–109.
HUANG Zhi-liang, LIU Yu, XU Huan-yan, SHI He-bin, LUO Hui-hua. Hydroxyapatite mineral materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 103–109.
- [22] 李允明. 高分子物理实验[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1996: 85–90.
LI Yun-ming. Polymer physics experiment[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 1996: 85–90.
- (编辑 陈卫萍)