

以环糊精为模板水热合成羟基磷灰石

朱丹琛, 肖秀峰, 刘榕芳, 傅涵萍, 徐 佳, 王梅芳

(福建师范大学化学与材料学院, 福建省高分子材料重点实验室, 福州 350007)

摘要:以 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 Na_3PO_4 为反应物, 以 β -环糊精(β -CD)为模板剂, 采用水热法合成分散性较好的棒状羟基磷灰石(HA), 讨论了 β -CD 浓度、溶液 pH 值、煅烧温度对 HA 形貌的影响。用 X 射线粉末衍射分析(XRD)、傅里叶变换红外吸收光谱(FT-IR)、透射电子显微镜(TEM)和电导率测定等分析方法对所制得的样品进行了表征。结果表明, β -CD 质量分数在 0.4% ~ 2.0% 的范围内, 随着 β -CD 浓度的增大, HA 的晶体变长且分散性有所改善。随着 pH 值的升高, 长径比明显减小。以 β -CD 为模板制备的 HA 的煅烧团聚作用明显小于无 β -CD 模板制备的 HA。本文还分析了 β -CD 作用的可能机理。

关键词: 纳米羟基磷灰石; β -环糊精; 水热

中图分类号: O611

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2010)01-0214-07

Hydrothermal Synthesis of Hydroxyapatite with Cyclodextrin as Template

ZHU Dan-chen, XIAO Xiu-feng, LIU Rong-fang, FU Han-ping, XU Jia, WANG Mei-fang

(Fujian Key Laboratory for Polymer Materials, College of Chemistry and Material Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

(Received 26 June 2009, accepted 24 August 2009)

Abstract: Well-dispersed rod-like nanosized hydroxyapatite (HA) was synthesized by hydrothermal method using $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and Na_3PO_4 as raw materials and β -cyclodextrin (β -CD) as template. The effect of the concentration of β -CD, pH value and calcination temperature on the morphology of HA were investigated. X-ray powder diffraction (XRD), Fourier transform infrared absorption spectroscopy (FT-IR), transmission electron microscope (TEM) and conductivity measurements were used to characterize the samples. The results showed that at the present of 0.4% - 2.0% β -CD, the length of the rod-like particles gradually increased and the dispersion become better with the increase of β -CD concentration. The aspect ratio of the rod-like particles decreased with the increase of pH. The aggregation of HA powder prepared at present of β -CD was significantly less than that prepared without addition of β -CD during calcination. Then the possible mechanism was discussed.

Key words: nano-hydroxyapatite; β -cyclodextrin; hydrothermal

1 引 言

羟基磷灰石(Hydroxyapatite, 简称 HA, 化学式: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) 是人体和动物骨骼的主要无机成份^[1], 使用 HA 材料植入骨组织不仅无毒、安全、还能诱导骨生长, 具有良好的生物相容性, 是一种性能优异

收稿日期: 2009-06-26; 修订日期: 2009-08-24

基金项目: 国家自然科学基金(No. 30600149); 福建省发改委资助项目(No. 2004[477])

作者简介: 朱丹琛(1987-), 女, 福建省人, 硕士。E-mail: danchen870323@163.com

通讯作者: 刘榕芳, 教授。E-mail: rliu@vip.sina.com

的生物活性材料^[2]。在齿科方面,HA 可用于生产人工齿根和牙膏^[3]。纳米 HA 具有抑癌作用^[1,4]可用做药物载体^[5]等。由于在骨和牙齿的矿化过程中,无机晶体的成核和生长是在生物分子的存在下进行的,生物分子通过静电作用和氢键与无机晶体作用来调节无机晶体的形貌和晶体大小^[6]。大量文献报道添加不同的有机物可以控制 HA 呈现不同的形貌,如:纤维状^[7]、片状^[8]、须状^[9]、棒状^[10,11]。由于棒状 HA 与骨骼中 HA 相的形貌十分接近,具有良好的生物学性能^[12]。因此,合成棒状 HA 纳米晶成为磷酸钙研究的热点之一。

合成纳米棒状 HA 的方法有水热法^[10,13]、沉淀法^[11]、水解法^[14]等。水热法的特点是在密闭反应器内,以水溶液为反应介质,在高压环境中,不受沸点限制,可使介质温度上升到 200~400 °C,使得在通常条件下难溶或不溶的物质溶解并重结晶。由于水热法制得的产物具有晶体形状可控,缺陷密度低等显著优点,因此成为合成纳米材料的一种重要方法。在水热条件下添加有机物以调控 HA 的形貌引起人们研究的兴趣。一些水热合成棒状 HA 所需要时间较长^[10]、模板剂合成较复杂^[13]、不能得到 HA 纯相^[15]或团聚严重^[16],而鲜有文献报道在较低水热温度下,采用廉价、无毒的模板剂,在短时间合成结晶度较高的 HA 纳米棒。

环糊精(Cyclodextrin,简称 CD)是直链淀粉在由芽孢杆菌产生的环糊精葡萄糖基转移酶作用下生成的一系列环状低聚糖的总称。环糊精具有腔内疏水,腔外亲水的特殊结构,以范德华力、疏水作用力和氢键等与客体分子发生作用,使得环糊精能与多种客体分子形成主-客体超分子配合物。因此在化学分离、有机合成与催化、药物控制释放、食品加工、环境保护和纳米材料等领域得到了广泛应用^[17-19]。Yang 等^[20]采用环糊精为模板,采用生物矿化法合成具有独特形貌的文石型碳酸钙。作者前期曾以一定浓度的 β -环糊精(简称 β -CD)为模板剂,采用生物矿化法合成出具有类球状和直径大约为 2.0~3.0 μm 的 HA 晶体^[21]。本文以一定浓度的 β -CD 为模板,在水热条件下合成羟基磷灰石,并讨论 β -CD 的用量、pH 值及煅烧温度对产物形貌的影响。

2 实 验

2.1 实验原料及仪器

β -环糊精(分析纯); $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (分析纯); $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯);浓 HNO_3 (分析纯),无水乙醇(分析纯)。以上试剂均由中国医药(集团)上海化学试剂公司提供。

78-1 型磁力加热搅拌器(金坛市华峰仪器有限公司);Sartorius BS 124S 电子天平(北京 Sartorius 仪器有限公司);DHG-9036A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);KQ-100DB 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);PHS-3C 精密 pH 计(上海雷磁仪器厂);SHZ-IIIID 型循环水真空泵(上海亚荣生化仪器厂);DDS-307A 型电导率仪(上海雷磁仪器厂);CHOY 箱式电阻炉(上海实验电炉厂)。

2.2 样品的制备

分别配制 0.5 mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 0.3 mol/L Na_3PO_4 溶液备用。取 25 mL 0.5 mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液分别加入 0 g、0.2 g、0.4 g、1.0 g β -CD,搅拌 0.5 h,使 Ca^{2+} 和 β -CD 充分作用。用恒压漏斗将 25 mL Na_3PO_4 溶液滴入 β -CD 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 混合溶液,滴定 0.5 h,滴完后用稀 HNO_3 (1:10) 和稀 NaOH 溶液调节 pH = 7,继续搅拌 0.5 h 后,其中一组样品进行水热反应,将沉淀和溶液转入内衬有聚四氟乙烯(100 mL)的不锈钢高压釜中,在 150 °C 下水热反应 5 h。自然冷却后抽滤,分别用蒸馏水和无水乙醇洗涤 3~4 次,然后置于 50 °C 烘箱中烘干 24 h,玛瑙研钵研磨;另一组样品不经水热反应,直接按上述方法抽滤、洗涤和烘干,作为对照。

2.3 样品的表征

采用 Philips X'Pert MPD X 射线粉末衍射仪对粉末进行结构测试,测试条件为:铜靶($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$),管压 40 kV,管流 40 mA,扫描速率 $3^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,步长 0.02° ;采用 Nicolet Avatar 360 傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)对粉末的化学组成进行分析,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数 64;在 JEOL 1010 透射电子显微镜(TEM)上观察产物形貌;采用 Mettler TGA/SDTA 851 热分析仪对样品进行热分析,升温速率为 $10^\circ \text{C}/\text{min}$,空气气氛;采用 DDS-307A 型电导率仪进行溶液电导率测定。

3 结果与讨论

3.1 样品的结构和组分

图1是以不同浓度的 β -CD为模板制备的样品水热前和水热后的XRD图谱。图1a和图1b分别是纯水和含2% β -CD中合成样品水热前的XRD图,在 $2\theta = 25.96^\circ$ 和 32.16° 处都显示HA的特征峰(JCPDS 09-432)且没有其他杂相峰,说明所合成的样品是HA,但峰明显宽化,说明HA结晶度低,晶粒细小。150 $^\circ\text{C}$ 水热后(图1c-f),衍射峰明显增强且变尖锐,说明HA结晶度提高,晶粒长大。

图2是以不同浓度的 β -CD为模板制备的样品水热前和水热后的FT-IR图谱。所有谱图都在 472 cm^{-1} (ν_2)、 566 cm^{-1} (ν_4)、 609 cm^{-1} (ν_4)、 1037 cm^{-1} (ν_3)和 1100 cm^{-1} (ν_3)处出现 PO_4^{3-} 振动吸收峰,在 1628 cm^{-1} 和 3431 cm^{-1} 出现水的宽吸收峰。在 878 cm^{-1} 和 1457 cm^{-1} 处出现 CO_3^{2-} 的吸收峰,这是由于在形成HA过程中空气中的 CO_2 进入HA的晶格引起的^[22]。水热后峰变窄,变尖锐,并在 963 cm^{-1} (ν_1)处新增 PO_4^{3-} 的振动吸收峰; 3572 cm^{-1} 、 637 cm^{-1} 处新增晶格OH-伸缩振动和弯曲振动吸收峰,说明水热后HA的结晶度大大提高,这与XRD的结果相符。而 β -CD的主要吸收峰(O-H吸收峰及C-O吸收峰)与HA的O-H吸收峰及 PO_4^{3-} 吸收峰重叠,因此,无法判断样品是否含有 β -CD。

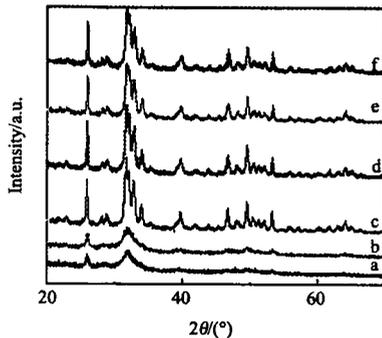


图1 不同浓度的 β -CD为模板制备样品的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of the as-prepared samples with the existence of β -CD at different concentration before hydrothermal (a)0%;(b)2%; after hydrothermal;(c)0%;(d)0.4%;(e)1%;(f)2%

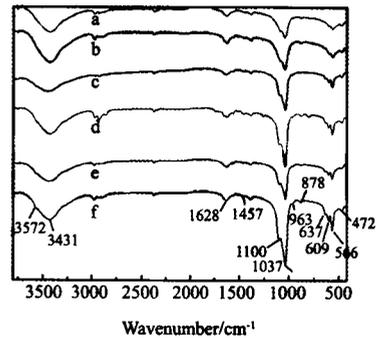


图2 不同浓度的 β -CD为模板制备样品的FT-IR图谱

Fig. 2 FT-IR spectra of the as-prepared samples with the existence of β -CD at different concentration before hydrothermal: (a)0%;(b)2%; after hydrothermal (c)0%;(d)0.4%;(e)1%;(f)2%

3.2 β -CD浓度对样品形貌的影响

样品的形貌如图3所示。图3a和3b为纯水和含2% β -CD中合成样品水热前的形貌,样品均呈絮状团聚,但2% β -CD中合成样品的聚集程度有所减缓。水热后样品的形貌都呈现棒状,未添加 β -CD时,HA为短棒状,团聚明显(图3c)。添加0.4% β -CD后,短棒中夹杂长棒,团聚有所改善,且其棒的长度较未添加 β -CD时棒的长度明显增加(图3d)。当 β -CD浓度增加到1%时,所合成的HA大部分为长棒状,夹杂一些短棒状,且分散性较好,棒的长度稍有增加(图3e)。当 β -CD浓度进一步提高到2%时,样品呈长粗棒状且分散性更好(图3f),说明 β -CD浓度对HA的形貌和分散性有一定的影响。

3.3 pH值的影响

pH值对样品形貌的影响如图4和图3f所示,pH值对HA的形貌有很大影响。pH=6时合成的样品为很长的棒状(图4a),当pH值的增大到7和8时,样品的形貌变化成长棒状(图3f)和短棒状(图4b),而当pH=9时合成的样品则为粒状(图4c)。即随着pH值的增大,样品的长径比明显减小。

仲维卓等^[23]经过计算表明,在羟基磷灰石晶体的c面的主要生长基元是 $\text{Ca-P}_6\text{O}_{24}$,而在其a、b面的生长基元主要是 OH-Ca_6 。由于晶体表面的生长属于吸附-转移-反应,在pH=6的弱酸性条件下,羟基磷灰石表

面带正电荷,带有负电荷的 $\text{Ca-P}_6\text{O}_{24}$ 很容易被吸附到羟基磷灰石的 c 面,进而参与生长反应,而对于 a, b 面来说,由于带正电荷的 Ca^{2+} 吸附受到抑制,使生长基元 OH-Ca_6 的形成变慢,使 c 面的生长速率大于 a, b 面,因此得到长棒状 HA 晶体;在 $\text{pH}=9$ 的碱性溶液中,羟基磷灰石表面带负电,带负电荷的 $\text{Ca-P}_6\text{O}_{24}$ 在 c 面的吸附受到抑制,对于 a, b 面来说,由于带正电荷的 Ca^{2+} 相对容易吸附,生长基元 OH-Ca_6 的形成变快,使 a, b 面的生长速率相对增大,因此得到短棒状和粒状的 HA 晶体。

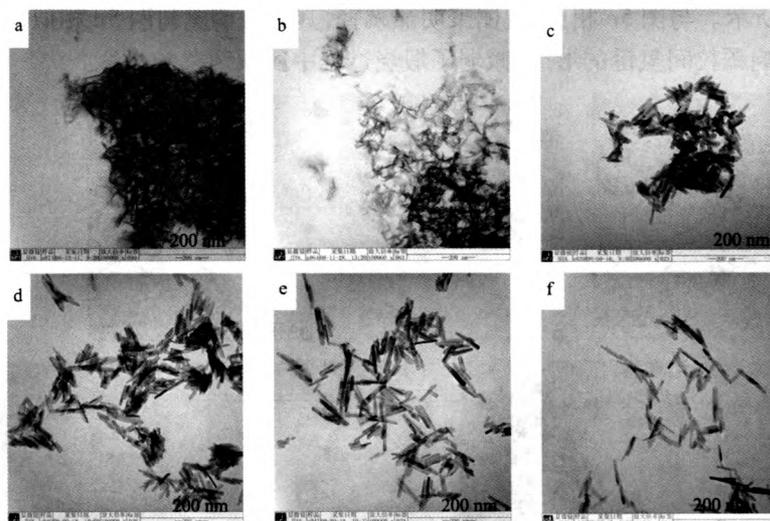


图3 不同浓度的 β -CD为模板制备样品的TEM照片

Fig.3 TEM images of as-prepared samples with the existence of β -CD at different concentration before hydrothermal: (a)0% ;(b)2% ; after hydrothermal;(c)0% ;(d)0.4% ;(e)1% ;(f)2%

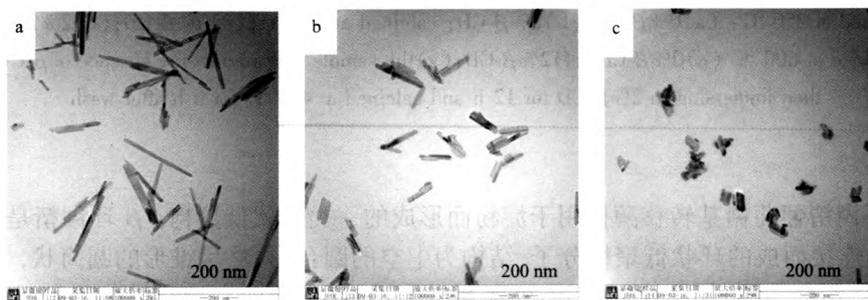


图4 不同pH值下以2% β -CD为模板制备的样品的TEM照片

Fig.4 TEM images of as-prepared samples prepared under various pH at the present of 2% β -CD

(a) $\text{pH}=6$; (b) $\text{pH}=8$; (c) $\text{pH}=9$

3.4 煅烧温度的影响

纯水中中和以2% β -CD为模板制备的样品分别在250℃、450℃和600℃下煅烧6h后的形貌如图5所示。250℃煅烧后,样品的形貌基本不变(图5a,b)。而450℃煅烧后,纯水中制备的样品其棒的长度略有变小,HA互相连接团聚严重(图5c);以2% β -CD为模板制备的样品仍保持原来的形貌(图5d)。当煅烧温度提高到600℃时,纯水中制备的样品团聚加剧,其棒状的形貌被破坏(图5e);以2% β -CD为模板制备的样品的棒状变短,颗粒间开始互相连接(图5f)。当煅烧温度进一步提高到800℃时,纯水和以2% β -CD为模板制备的样品的形貌均被破坏,团聚严重(图略)。

羟基磷灰石的团聚是由于湿的粉体在干燥过程中随着吸附水的蒸发,使颗粒被压在一起,相邻颗粒的羟

基形成氢键,氢键进一步转化成强度高的桥氧键,导致团聚的产生^[24]。有无 β -CD为模板制备的HA在不同煅烧温度下的团聚程度不同,说明以 β -CD为模板制备的HA表面吸附有微量的 β -CD,但这微量的 β -CD在湿的粉体中影响颗粒间氢键的形成,阻隔纳米粒子间的接触,从而减少团聚作用,并阻碍纳米粒子在煅烧过程中进一步产生团聚。

为了证实这一点,将纯水中制备的样品加入到2% β -CD溶液中搅拌12h,然后经洗涤干燥后在450℃煅烧6h,其形貌如图5g所示。与图5c相比,其团聚明显减轻,其分散情况与图5d相似,这进一步说明HA表面吸附的微量 β -CD影响颗粒间氢键的形成,减弱了煅烧过程中团聚现象的产生。

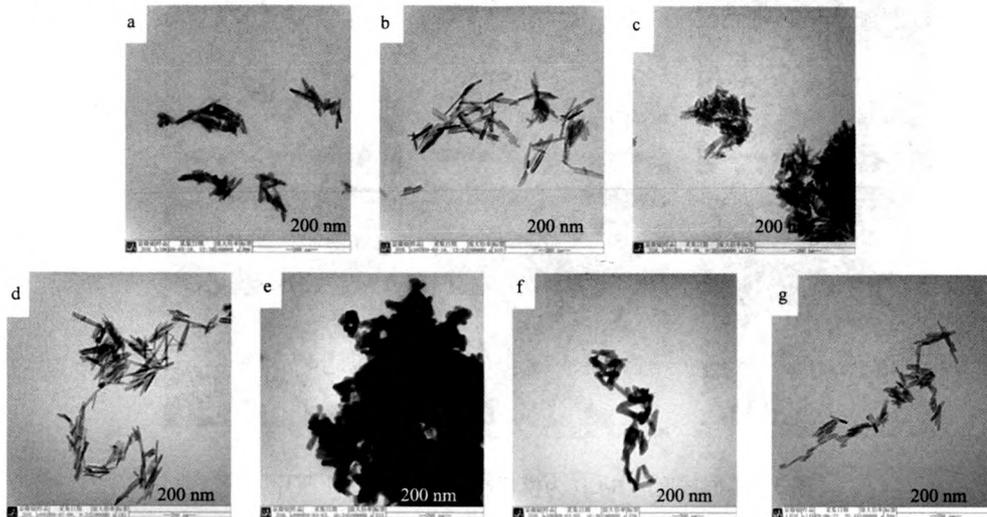


图5 不同煅烧温度下纯水和以2% β -CD为模板制备样品的TEM照片

Fig. 5 TEM images of the as-prepared samples calcined at different temperature calcined at 250 °C: (a)0% β -CD; (b)2% β -CD; calcined at 450 °C: (c)0% β -CD; (d)2% β -CD; calcined at 600 °C (e)0% β -CD; (f)2% β -CD; (g) the sample prepared in the absence of β -CD, then immersing in 2% β -CD for 12 h and calcined at 450 °C for 6 h after wash

3.5 形成机理

环糊精是由环糊精葡萄糖基转移酶作用于淀粉而形成的一类环状低聚糖。 β -环糊精是以7个葡萄糖分子以 α -1,4糖苷键连接而成的环状低聚糖分子,结构为中空圆筒形,略呈锥形的圆筒状,如图6a所示。其内腔和上端(直径较小的一端)为疏水部分,而外壁和下端(直径较大的一端)为亲水部分,形成“外亲水,内疏水”结构。其疏水部分是由吡喃葡萄糖环C-3、C-5上的氢原子位于空腔内并覆盖了配糖氧原子而形成,其亲水部分是由分子中的吡喃型葡萄糖单元上的2-C、3-C和6-C上的OH组成^[25],使其分子以范德华力、疏水作用力和氢键等与客体分子发生作用,是有机-无机相互作用的主要动力。在这些力的作用下,在有机-无机界面之间进行分子识别。

为了研究 β -CD分子中的极性基团与HA晶体的离子之间是否存在相互作用以及相互作用的强弱程度,对一定浓度的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液添加不同浓度的 β -CD前后的电导率进行了测定,结果如表1所示。

表1 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - β -CD溶液的电导率测定结果(25℃)
Table 1 Electrical conductivity of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ solution and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - β -CD solution

S_1 (0.5 mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) / ($\text{ms} \cdot \text{cm}^{-1}$)		46.2	
c (β -CD) / (wt%)	0.4%	1.0%	2.0%
S_2 (0.5 mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - β -CD) / ($\text{ms} \cdot \text{cm}^{-1}$)	45.7	45.5	44.7
$S_1 - S_2$	0.5	0.7	1.5

由表1可以看出,与 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的电导率相比, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - β -CD溶液的电导率有明显的下降,下降值随 β -CD浓度的增加而增大,这表明 Ca^{2+} 与 β -CD之间有相互作用,以致于降低了 Ca^{2+} 的迁移速度,从而降低了电导率。Yang等^[20]通过红外谱图的分析也证明 β -CD与 Ca^{2+} 间存在相互作用,且作用点在活性最高的C-6上的羟基。这种相互作用,可能是 β -CD对HA晶体成核和生长造成影响的原因之一。

C-6上的羟基和 Ca^{2+} 相互作用后, Ca^{2+} 通过静电作用力吸引 PO_4^{3-} 和 OH^- ,从而形成羟基磷灰石的晶核(如图6b)。 β -CD在水溶液中通过分子间相互作用可在纵向上自组装成长链^[26],羟基磷灰石沿着长链成核生长(图6c),因此,随着 β -CD浓度提高,HA颗粒增长(图3d~f)。另一方面, β -CD通过羟基和HA颗粒表面的 Ca^{2+} 相互作用吸附在HA表面,由于 β -CD的空间位阻效应,使得HA颗粒间的吸引力大大降低,从而改善HA纳米粒子间的团聚(图3d~f)。而且吸附在HA表面的 β -CD阻碍了颗粒间氢键的形成(氢键进一步脱水转化成强度高的桥氧键,导致颗粒团聚的产生),因此, β -CD可以有效抑制煅烧过程中HA颗粒的长大,抑制粒子的团聚。

4 结 论

以 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 Na_3PO_4 为反应物,以质量分数为0.4%~2.0%的 β -CD为模板,水热合成了棒状羟基磷灰石。研究表明:随着 β -CD浓度提高,羟基磷灰石晶体变长,分散性有所改善。溶液pH值对羟基磷灰石的形貌有很大影响,随着pH提高,羟基磷灰石长径比明显减小。以 β -CD为模板制备的羟基磷灰石粉末的煅烧团聚情况有明显改善。

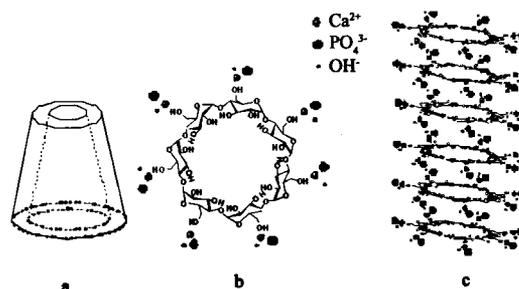


图6 β -环糊精结构图与HA的形成机理示意图

Fig. 6 The structure of β -CD and schematic diagram for the possible mechanism for formation of HA

参 考 文 献

- [1] 李世普. 生物医用材料导论[M]. 武汉:武汉工业大学出版社,2000.
Li S P. Introduction of Biomedical Materials[M]. Wuhan: Press of Wuhan University of Technology, 2000: 88-123 (in Chinese).
- [2] Den F C, Wippermann B W, Blokhuis T J, et al. Healing of Segmental Bone Defects with Granular Porous Hydroxyapatite Augmented with Recombinant Human Osteogenic Protein-1 or Autologous Bone Marrow[J]. *J. Orthop. Res.*, 2003, 21(10): 521-528.
- [3] 肖秀峰, 何丹, 刘芳, 等. 硫酸软骨素模板诱导片状纳米羟基磷灰石的仿生合成[J]. 人工晶体学报, 2008, 37(2): 388-393.
Xiao X F, He D, Liu F, et al. Template Induced Biomimetic Synthesis of Nano Flake-like Hydroxyapatite by Chondroitin Sulfate[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2008, 37(2): 388-393 (in Chinese).
- [4] 卢志华, 孙康宁. 制备工艺对羟基磷灰石包覆碳纳米管的影响[J]. 人工晶体学报, 2009, 38(4): 978-982.
Lu Z H, Sun K N. Influence of Synthesis Process on Hydroxyapatite Coated Multi-walled Carbon Nanotube[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2009, 38(4): 978-982 (in Chinese).
- [5] Xu Q G, Tanaka Y, Czemuszka J. Encapsulation and Release of a Hydrophobic Drug from Hydroxyapatite Coated Liposomes[J]. *Biomaterials*, 2007, 28(16): 2687-2694.
- [6] Zhang Y J, Lu J J. A Mild and Efficient Biomimetic Synthesis of Rodlike Hydroxyapatite Particles with a High Aspect Ratio Using Polyvinylpyrrolidone As Capping Agent[J]. *Cryst. Growth Des.*, 2008, 8(7): 2101-2107.
- [7] Zhai Y, Cui F Z. Recombinant Human-like Collagen Directed Growth of Hydroxyapatite Nanocrystals[J]. *J. Cryst. Growth.*, 2006, 291(1): 202-206.
- [8] He D, Xiao X F, Liu F, et al. Chondroitin Sulfate Template-mediated Biomimetic Synthesis of Nano-flake Hydroxyapatite[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2008, 255(2): 361-364.
- [9] Seo D S, Lee J K. Synthesis of Hydroxyapatite Whiskers Through Dissolution-precipitation Process Using EDTA[J]. *J. Cryst. Growth.*, 2008, 310(7-9): 2162-2167.
- [10] Jiang D L, Zhang J X. Calcium Phosphate with Well Controlled Nanostructure for Tissue Engineering[J]. *Current Applied Physics*, 2009, 9(3):

S252-S256.

- [11] Liu Y K, Hou D D, Wang G H. A Simple Wet Chemical Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Nanorods[J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2004, **86**(1):69-73.
- [12] Min W. Developing bioactive Composite Materials for Tissue Replacement[J]. *Biomaterials*, 2003, **24**(13):2133-2151.
- [13] Zhou Z H, Zhou P L, Yang S P, et al. Controllable Synthesis of Hydroxyapatite Nanocrystals via a Dendrimer-assisted Hydrothermal Process[J]. *Mater. Res. Bull.*, 2007, **42**(9):1611-1618.
- [14] 李东旭, 耿燕丽, 李延报. 磷酸氢钙水解法合成羟基磷灰石纳米晶[J]. 无机化学学报, 2008, **1**(24):267-284.
Li D X, Geng Y L, Li Y B. Synthesis of Hydroxyapatite Nanocrystals Using Hydrolysis of Dicalcium Phosphate[J]. *Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, **1**(24):267-284(in Chinese).
- [15] Zhang X, Vecchio K S. Hydrothermal Synthesis of Hydroxyapatite Rods[J]. *J. Cryst. Growth.*, 2007, **308**(1):133-140.
- [16] Chen J D, Wang Y J, Wei K, et al. Self-organization of Hydroxyapatite Nanorods Through Oriented Attachment[J]. *Biomaterials*, 2007, **28**(14):2275-2280.
- [17] Szente L, Szejtli J. Proceedings of the Eighth International Symposium on Cyclodextrins[J]. *Adv. Drug Delivery Rev.*, 1999, **36**(1):41-57.
- [18] Scheiderman E, Stalcup A, Chromatogr M J. B-Analytical Tech[J]. *Biomedical and Life Sciences*, 2000, **745**(1):83-102.
- [19] Singh M, Sharma R, Banerjee U C. Biotechnological Applications of Cyclodextrins[J]. *Biotechnol. Adv.*, 2002, **20**(5):341-359.
- [20] Yang L, Zhang X Y, Liao Z J, et al. Interfacial Molecular Recognition Between Polysaccharides and Calcium carbonate during Crystallization[J]. *J. Inorganic Biochem.*, 2003, **97**(4):377-383.
- [21] 邱超凡, 肖秀峰, 刘芳, 等. β -环糊精为模板控制合成球状羟基磷灰石[J]. 人工晶体学报, 2007, **36**(6):1390-1394.
Qiu C F, Xiao X F, Liu F, et al. Biomimetic Synthesis of Spherical Hydroxyapatite with β -cyclodextrin as Template[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2007, **36**(6):1390-1394(in Chinese).
- [22] Landi E, Celotti G, Logrosino G, et al. Carbonated Hydroxyapatite as Bone Substitute[J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003, **23**(15):2931-2937.
- [23] 仲维卓, 罗豪苏, 黄宣威, 等. 磷酸盐晶体中络阴离子结晶方位与晶体形态[J]. 无机材料学报, 1999, **14**(2):223-228.
Zhong W Z, Luo H S, Huang X W, et al. Crystallographic Orientation and Morphology of Anionic Coordination Phosphate Crystals[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 1999, **14**(2):223-228(in Chinese).
- [24] 孟祥才, 孙青竹, 吕奎龙, 等. 聚乙二醇对羟基磷灰石作用的研究[J]. 佳木斯大学学报, 2006, **24**(1):1-3.
Meng X C, Sun Q Z, Lu K L, et al. Effect of Polyethylene Glycol(PEG) on the Preparation of Hydroxyapatite[J]. *Journal of Jiamusi University*, 2006, **24**(1):1-3(in Chinese).
- [25] Szejtli J. Cyclodextrin Technology[J]. *Chem. Rev.*, 1998, **98**:1743-1753.
- [26] 孙晓红, 郑春明, 章福祥, 等. β -环糊精作为超分子壳制备 BaTiO₃ 纳米晶体[J]. 无机化学学报, 2008, **24**(1):93-97.
Sun X H, Zheng C M, Zhang F X, et al. Synthesis of BaTiO₃ Nanocrystals with β -Cyclodextrin as a Supramolecular Shell[J]. *Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, **24**(1):93-97(in Chinese).