

通道离子替换磷灰石固溶体比较晶体化学 XRD 研究

黄志良^{*,1,2} 刘 羽¹ 王大伟² 张 昱¹ 胥焕岩¹⁽¹⁾ 武汉化工学院材料工程系, 武汉 430073)⁽²⁾ 中南大学资源与环境学院, 长沙 410083)

采用单相共沉淀法和隋性气体保护下的固相反应法制备了不同通道离子替换固溶体磷灰石 [$X_1 - X_2AP$]。利用 XRD 对通道离子替换磷灰石固溶体进行了比较晶体化学研究, 结果表明: 晶胞参数随通道离子半径的增大, a_0 增大, c_0 反而减小, 且 OH-ClAP 和 F-OHAP 变化呈线性关系, 符合 Vegard 定律, 而 F-ClAP 在富 F⁻ 端的变化不呈线性关系; 由于 $[PO_4]$ 四面体沿 $[101]$ 方向的滑移, c_0 随 a_0 的变化而变化, 且 c_0^{-2} 与 a_0^{-2} 呈线性关系 [$c_0^{-2} = -a_0^{-2} + 3.2348$]。

关键词: 磷灰石 通道离子替换 固溶体结构 比较晶体化学
分类号: O611.6 TQ174

磷灰石 (简称: AP) 是人与动物硬体 (牙、骨、结石) 部分的主要无机物。Shannon (1958) 报道了骨磷灰石中存在的通道离子 Cl^- 含量对唾液中 Cl^- 含量的影响; Esposito (1971) 报道了 Cl^- 离子含量对骨和牙珐琅生长的影响; 近几年, 大量资料还报道了通道离子 F^- 含量对龋齿、病理性骨折、骨痛、骨癌、人体结石的形成机理和影响因素的研究成果; 有关人工骨及硬件植入材料的生物相容性及其合成工艺也与 AP 固溶体结构有关; AP 通道中不同阴离子替换对荧光、激光、催化、离子交换、温敏、湿敏等性能均有较大的影响。因此, 对通道离子替换磷灰石固溶体晶体化学的研究具有重大意义。

文献^[1-3]对端元 AP 的精细结构研究较为深入, 但对不同通道离子替换后的系列固溶体 AP 特征缺乏系统的研究, 且这一研究在工业应用领域日趋重要。本文利用 XRD 手段对同价 OH-ClAP、F-ClAP、F-OHAP 系列固溶体进行比较晶体化学研究, 但对异价 CO_3^{2-} 、 O^{2-} 替换的 AP 固溶体, 其研究结果已在论文^[4]中报道。

1 实验方法

1.1 样品制备

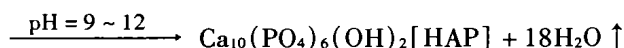
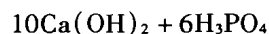
利用单相共沉淀法^[5]制备端元 HAP, 其反应式:

收稿日期: 2002-06-12。收修改稿日期: 2002-07-30。

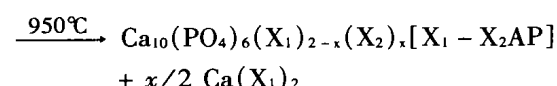
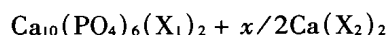
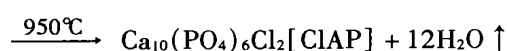
湖北省教育厅重点资助项目 (No. 2002A20009)。

* 通讯联系人。E-mail: hzl@mail.whict.edu.cn

第一作者: 黄志良, 男, 37 岁, 博士生, 副教授; 研究方向: 硅酸盐、磷酸盐材料制备与性能。



利用固相反应法^[5], 在隋性气体保护下, 制备端元 FAP 和 ClAP 及各替换固溶体 ($X_1 - X_2AP$: 其中 X_1, X_2 为 F^- , Cl^- , OH^- 离子, 可相互替换; 在分子式中用 X_2 表示大半径离子、 X_1 表示小半径离子), 其反应式如下:



制备产物经 XRD 测定 (图 1, 固溶体 $X_1 - X_2AP$ 全谱未列出, 其特征谱列于图 6 中), 通过指标化后, 与标准羟基磷灰石 (资料来源于 JCPDS 卡片, 卡号 9-432) 对比, 证明所有制备产物均具有典型的磷灰石结构: 六方晶系, 空间群 $P6_3/m$ 。

由于单相共沉淀法和固相反应法均按化学计量、反应物间的原子比恰好为最终产物, 化学均匀性

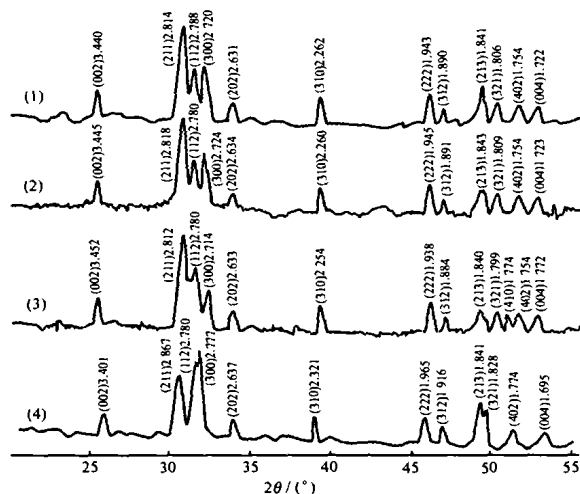


图 1 合成磷灰石 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of synthesized apatites

- (1) Standard hydroxyapatite (HAP)
 (2) Synthesized hydroxyapatite (HAP)
 (3) Synthesized fluorapatite (FAP)
 (4) Synthesized chlorapatite (ClAP)

可达原子尺寸, 因此, 产物单一。制备后的 15 个样品经化学分析得到其分子式(列于表 1)。

表 1 合成磷灰石的分子式

Table 1 Molecular Formula of Synthesized Apatites

molecular formula	synthesized method	apatite series
$\text{Ca}_{10.00}(\text{PO}_4)_6.00\text{Cl}_{2.00}$	B	CLAP
$\text{Ca}_{10.00}(\text{PO}_4)_6.00(\text{OH})_{0.40}\text{Cl}_{1.60}$	B	
$\text{Ca}_{10.00}(\text{PO}_4)_6.00(\text{OH})_{0.80}\text{Cl}_{1.20}$	B	
$\text{Ca}_{10.00}(\text{PO}_4)_6.00(\text{OH})_{1.20}\text{Cl}_{0.80}$	B	OH-CLAP
$\text{Ca}_{10.00}(\text{PO}_4)_6.00(\text{OH})_{1.60}\text{Cl}_{0.40}$	B	
$\text{Ca}_{10.00}(\text{PO}_4)_6.00(\text{OH})_{2.00}$	A	HAP
$\text{Ca}_{10.00}(\text{PO}_4)_6.00\text{F}_{0.40}(\text{OH})_{1.60}$	B	
$\text{Ca}_{10.00}(\text{PO}_4)_6.00\text{F}_{0.80}(\text{OH})_{1.20}$	B	
$\text{Ca}_{10.00}(\text{PO}_4)_6.00\text{F}_{1.20}(\text{OH})_{0.80}$	B	F-OHAP
$\text{Ca}_{10.00}(\text{PO}_4)_6.00\text{F}_{1.60}(\text{OH})_{0.40}$	B	
$\text{Ca}_{10.00}(\text{PO}_4)_6.00\text{F}_{2.00}$	B	FAP
$\text{Ca}_{10.00}(\text{PO}_4)_6.00\text{F}_{1.75}\text{Cl}_{0.25}$	B	
$\text{Ca}_{10.00}(\text{PO}_4)_6.00\text{F}_{1.50}\text{Cl}_{0.50}$	B	
$\text{Ca}_{10.00}(\text{PO}_4)_6.00\text{F}_{1.00}\text{Cl}_{1.00}$	B	F-ClAP
$\text{Ca}_{10.00}(\text{PO}_4)_6.00\text{F}_{0.50}\text{Cl}_{1.50}$	B	

A: one-phase coprecipitating method

B: solid-phase reaction method in inert gas

1.2 结构表征方法

XRD: 使用日本产 XD-5 型衍射仪, 铜靶 ($\lambda = 0.15418\text{nm}$), Ni 滤色, 量程为 2θ , 扫描速度为 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 每个样品的晶胞参数 (a_0 , c_0) 选用指标化的 (002), (211), (112), (300), (202), (310), (222),

(312), (213), (321), (402), (004) 等面网, 用 Smith-Lehr^[6]公式(1)和最小二乘法编程计算(简称: W. P. L. S. F. M 法)。

$$d_{(hkl)} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a_0^2} + \frac{l^2}{c_0^2}}} \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 通道离子替换固溶体磷灰石的结构

Hughes 等 (1990)^[7]最早对端员一价 X 离子替换磷灰石进行了系统的结构测定, 提出: 端员氟磷灰石 (FAP) 中 F^- 离子充填于沿 6_3 轴生长的 $\text{Ca}(2)$ 三角形面 (m 面) 组成的结构通道中, 且位于 m 面中心位置 (如图 2); 而端员羟基磷灰石 (HAP) 中 OH^- 离子无序地位于 m 面上方或下方位置, 距 m 面 $0.035 \sim 0.040\text{nm}$, 各有 $1/2$ 被占据; 而端元氯磷灰石 (ClAP) 中 Cl^- 离子距 m 面更大, 为 0.120nm , 且在一个通道中全部位于 m 面的上方, 而在相邻通道中全部位于 m 面的下方, 形成有序超结构。Stormer 等 (1993)^[8]对 Hughes 的结构测定进行了修正, 提出: 任何 X 离子都偏离 $\text{Ca}(2)$ 三角形对称面 (m), 其中 F^- 处于 $(0, 0, 1/4)$ 位置, OH^- 处在 $(0, 0, 0.30)$ 位置, Cl^- 处在 $(0, 0, 0.43)$ 位置, 因此, 偏离 m 面的 X 离子与上下两层六个 $\text{Ca}(2)$ 组成 $[\text{F-Ca}(2)_6]$ 八面配位体, 配位数 CN 为 6。

X 位置可被 Cl^- 、 OH^- 、 Br^- 、 I^- 、 CO_3^{2-} 、 O^{2-} 等离子替换形成复杂的具磷灰石结构的固溶体。到目前为止, 不同固溶体中的离子占位的精细结构还不十

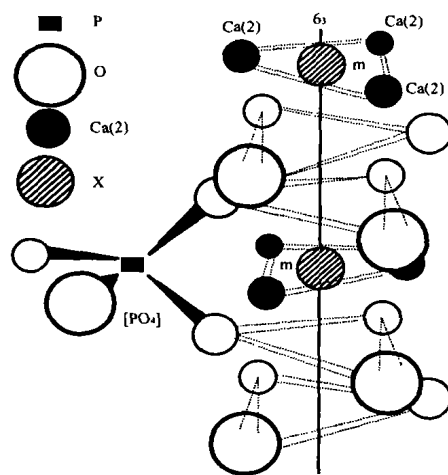


图 2 磷灰石通道结构示意图

Fig. 2 Abridged general view of channel structure of apatite

分清楚。

2.2 OH-ClAP、F-OHAP、F-ClAP 三系列固溶体的晶胞参数的变化

用 W. P. L. S. F. M 法, 三个系列的 AP 固溶体晶胞参数 (a_0 , c_0) 测定结果列于表 2, 数据表明三者有相近的变化规律 (图 4, 图 5): 随通道大半径离子 (X_2) 数的增加, a_0 增大, c_0 反而减小。产生这些变化的原因, 笔者推测: 在固溶体 AP 中, 随 X_2 离子半径的增大 [F^- (0.133nm), OH^- (0.137nm), Cl^- (0.181nm)] (据 Shannon, 1976, 按 CN = 6 计), X 离子距 m 面位置产生规律的位移^[8], 即逐渐偏离 $Ca(2)$ 三角形的对称面 (m), 其中 F^- 处于 (0, 0, 1/4) 位置, OH^- 处在 (0, 0, 0.30) 位置, Cl^- 处在 (0, 0, 0.43) 位置, 随位置偏离距离的增大, $Ca(2)$ 三角形中 $Ca(2)$ - $Ca(2)$ 键排斥力增大, 即 $Ca(2)$ - $Ca(2)$ 键键距在 // (110) 方向上或 (010) 投影面上增大 (图 3), 导致绕 6_3 轴的 3 次螺旋对称的某一层 $Ca(2)$ 离子向左偏向 c 轴, 而

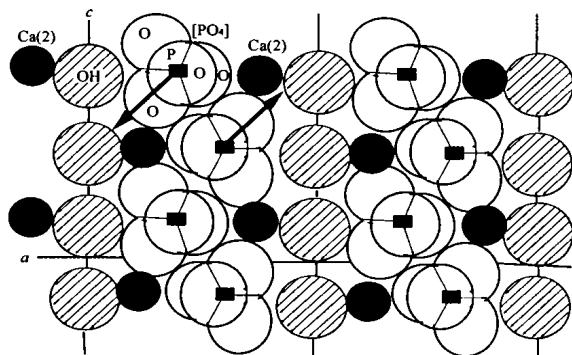


图 3 投影于 (010) 面上的羟基磷灰石的通道结构示意图

Fig. 3 Abridged general view of projection of hydroxyapatite channel structure on (010) plane

相邻的另一层 $Ca(2)$ 离子向右偏向 c 轴, 致使两层 $[PO_4]$ 四面体沿 a 轴方向相向偏离, 因此 a_0 增大; 为了保持较紧密堆积, 两层 $[PO_4]$ 四面体在 (010) 或 (100) 面上、沿 $[101]$ 方向旋转 (见图 3 中的箭头方向), 结果使得 c_0 相应地减小, 因此, 我们认为: 随通道离子半径的变化, c_0 是随 a_0 的变化而变化的。

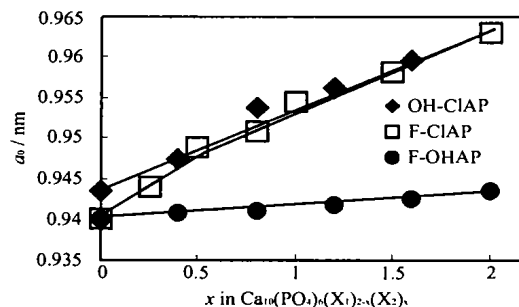


图 4 OH-ClAP, F-OHAP, F-ClAP 固溶体晶胞参数 a_0 变化曲线图

Fig. 4 Variation curves of the unit-cell parameters, a_0 , of OH-ClAP, F-OHAP, F-ClAP solid-solutions

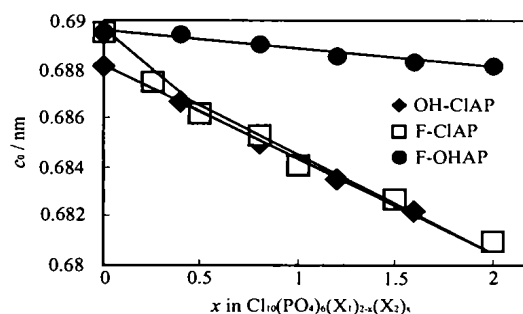


图 5 OH-ClAP, F-OHAP, F-ClAP 固溶体晶胞参数 c_0 变化曲线图

Fig. 5 Variation curves of the unit-cell parameters, c_0 , of OH-ClAP, F-OHAP, F-ClAP solid-solutions

表 2 OH-ClAP, F-OHAP, F-ClAP 固溶体晶胞参数 a_0 , c_0 XRD 测定结果

Table 2 Results of the Unit-Cell Parameters (a_0 , c_0) of OH-ClAP, F-OHAP, F-ClAP Solid-Solutions by XRD Measurement

X	OH-ClAP		F-ClAP		F-OHAP	
	a_0 /nm	c_0 /nm	a_0 /nm	c_0 /nm	a_0 /nm	c_0 /nm
0.00	0.9436	0.6881	0.9401	0.6895	0.9401	0.6895
0.25			0.9440	0.6875		
0.40	0.9474	0.6867			0.9409	0.6894
0.50			0.9488	0.6862		
0.80	0.9538	0.6850	0.9509	0.6853	0.9411	0.6890
1.00			0.9544	0.6841		
1.20	0.9561	0.6835			0.9419	0.6885
1.50			0.9582	0.6827		
1.60	0.9596	0.6822			0.9425	0.6883
2.00	0.9630	0.6810	0.9630	0.6810	0.9436	0.6881

Note: x refers to molar contents of X_2 (ion with large-radius) in $Ca_{10}(PO_4)_6(X_1)_{2-x}(X_2)_x$, measurement error of unit-cell parameters is 0.0001nm

OH-ClAP 和 F-OHAP 固溶体晶胞参数 (a_0 , c_0) 随大半径离子数 (x) 的变化呈线性关系 (图 4, 图 5), 符合 Vegard 定律^[9]。但 F-ClAP 的变化不呈线性关系: (1) 当 $x > 0.5$ 时, OH-ClAP 与 F-ClAP 固溶体的晶胞参数 (a_0 , c_0) 变化曲线几乎重合, 说明当 $x > 0.5$ 时晶胞参数不受小半径离子 (F^- , OH^-) 的影响, 仅受 Cl^- 半径的影响; (2) 当 $x \leq 0.5$ 时, 通道中以 F^- 为主, 图中曲线 a_0 随 x 的减少而急剧减小, 而 c_0 急剧增大, 这可能是与 F 相对于 Cl 电负性较大引起 Ca(2) 三角形收缩开始显示出来有关。

2.3 OH-ClAP、F-OHAP、F-ClAP 三系列固溶体

XRD 特征峰研究

AP 的特征峰是 (211), (112), (300), 图 6 表明: 对于 OH-ClAP 系列固溶体, 随较大半径 Cl^- 含量的减少, (211) 面网和 (300) 面网的 2θ 值均有规律增大, 根据 Bragg 方程, 其对应面网间距 $d(211)$ 和 $d(300)$ 的值相应减小; 对于 F-OHAP 系列, 随较大半径 OH^- 含量的减少, (211) 面网和 (300) 面网的 2θ 值也有规律增大, 但增大程度极小, 其原因是 OH^- 和 F^- 离子半径相差不大; 对于 F-ClAP 系列, 随较大

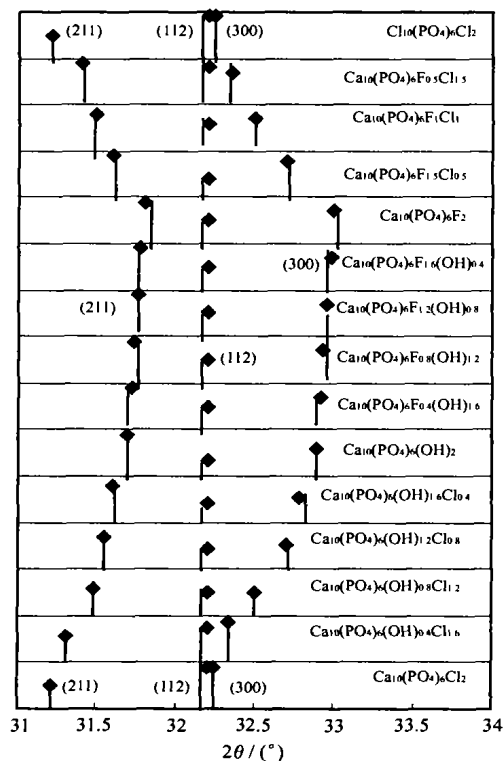


图 6 OH-ClAP, F-OHAP, F-ClAP 固溶体的 XRD 特征峰图谱

Fig. 6 XRD characteristic peaks patterns of OH-ClAP, F-OHAP, F-ClAP solid-solutions

半径 Cl^- 含量的减少, (211) 面网和 (300) 面网的 2θ 值均有规律增大, 其对应面网间距 $d(211)$ 和 $d(300)$ 的值则相应减小, 这与 OH-ClAP 的特征峰变化也是一致的。根据 Smith-Lehrt 公式, 2θ 的规律变化是 a_0 , c_0 的变化规律的反映。

有意义的是对于阳离子为 Ca^{2+} 的 AP, (112) 面网 2θ 值不随通道离子的变化而变化 (图 6), 保持 $2\theta = 32.2^\circ$, 对应 $d(112) = 0.2780nm$, 根据 Smith-Lehrt 公式应该有以下式成立:

$$\frac{1}{a_0^2} + \frac{1}{c_0^2} = \frac{1}{4d_{(112)}^2} \quad \text{即: } \frac{1}{a_0^2} + \frac{1}{c_0^2} = \frac{1}{0.556^2}$$

$$\text{或: } c_0^{-2} = -a_0^{-2} + 3.2348 \quad (2)$$

也就是说 c_0^{-2} 与 a_0^{-2} 呈线性关系。为了论证这一关系式, 我们采用表 2 中的三系列固溶体的所有实测晶胞参数 (a_0 , c_0) 数据, 按式 (2) 进行线性回归, 所得回归方程式 (见图 7) 为:

$$c_0^{-2} = -a_0^{-2} + 3.2893 \quad R^2 = 0.9914 \quad (3)$$

式 (3) 中的相关系数很大 ($R^2 = 0.9914$), 且直线截距为 3.2893, 与式 (2) 中的截距相对误差仅为 1.68%, 表明 c_0 是随 a_0 的变化而变化的, 这也佐证了上一节里笔者对产生 a_0 增大、 c_0 减小的原因的推测。

3 结 论

(1) 采用单相共沉淀法制备端员 HAP, 惰性气体保护下的固相反应法制备较纯的端员 FAP 和 ClAP 及各替换固溶体 [$X_1 - X_2AP$]。

(2) 用 W. P. L. S. F. M 法, 测定了 OH-ClAP, F-OHAP, F-ClAP 三个 AP 固溶体系列的晶胞参数 (a_0 , c_0), OH-ClAP 和 F-OHAP 固溶体晶胞参数随离子半径的变化呈线性关系, 符合 Vegard 定律。但

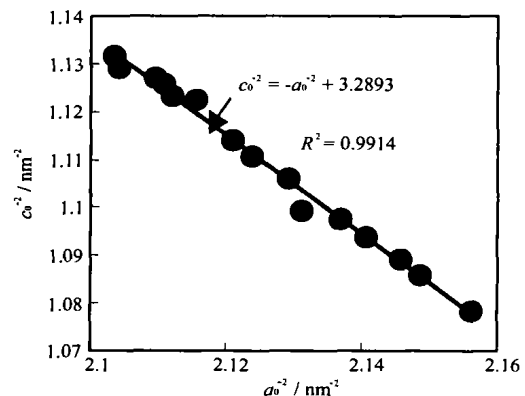


图 7 c_0^{-2} 与 a_0^{-2} 的关系图

Fig. 7 Relationships diagram between c_0^{-2} and a_0^{-2}

F-ClAP 的变化不呈线性关系

(3) 随通道大半径离子(X_2)数的增大, a_0 增大, c_0 减小, 产生原因是随离子半径增大, 两层 $[PO_4]$ 四面体在 (010) 或 (100) 面上、沿 $[101]$ 方向旋转的结果。

(4) 通过对 AP 特征 XRD 峰 $[(211), (112), (300)]$ 的分析, 用实测晶胞参数进行线性回归, 证实 c_0 是随 a_0 的变化而变化的, 其关系式为: $c_0^{-2} = -a_0^{-2} + 3.2893$ 。

参 考 文 献

- [1] Sudarsana K., Young R. *Acta Cryst.*, **1978**, B34, 1401.
- [2] Suda H., Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. *Phys. Chem.*, **1995**, 99, 6752.
- [3] Wilson R. M., Elliott J. C., Dowker S. E. P. *Amer. Miner.*, **1999**, 84, 1406.
- [4] HUANG Zhi-Liang (黄志良), WANG Da-Wei (王大伟), LIU Yu (刘 羽) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2002**, 18(5), 469.
- [5] LIU Guang-Hua (刘光华) *Modern Material Chemistry (现代材料化学)*, Shanghai: Shanghai Science Press, **2000**, p364.
- [6] Smith J. P., Leht J. R. *Agri. and Food Chem.*, **1966**, 14, 342.
- [7] Hughes J. M., Cameron M., Crowley K. D. *Amer. Miner.*, **1990**, 75, 300.
- [8] Stormer J. C., Pierson M. L., Tacker R. C. *Amer. Miner.*, **1993**, 78, 641.
- [9] Vegard L., Dale H. *Zeits. Kristallogr.*, **1928**, 67, 148.

XRD Investigation on Comparative Crystal Chemistry of Channel-ions Substituted Apatite Solid Solutions

HUANG Zhi-Liang^{*1,2} LIU Yu¹ WANG Da-Wei² ZHANG Yu¹ XU Huan-Yan¹

(¹ Department of Material Engineering, Wuhan Institute of Chemical Technology, Wuhan 430073)

(² Institute of Resource and Environment, Central South University, Changsha 410083)

The channel-ions substituted apatite solid solutions $[X_1 - X_2AP]$ were synthesized through one-phase coprecipitating method and solid-phase reaction method in inert gas. Comparative crystal chemistry of the $[X_1 - X_2AP]$ have been investigated by X-ray diffraction. The results indicated that a_0 increases linearly, but c_0 decreases linearly with channel-ions radii increasing in the crystal lattice of the OH-ClAP and F-OHAP, and consisted with the Vegard rule. In the high- F^- terminals of the F-ClAP, the a_0 increases nonlinearly, and c_0 decreases nonlinearly with Cl^- contents increasing. The c_0 changes in the relationship of $c_0^{-2} = -a_0^{-2} + 3.2348$ with the a_0 as the result of the sliding of $[PO_4]$ tetrahedral along $[101]$ orientation.

Keywords: apatite (AP) channel-ions substitution solid solution structure
comparative crystal chemistry