

制备条件影响碳酸羟基磷灰石晶格的计算分析

杨维虎^{1,2} 左 奕^{1,2} 张 利^{1,2} 李峻峰^{1,2,3} 王 江^{1,2} 李玉宝^{*,1,2}

(¹ 四川大学分析测试中心, 成都 610064)

(² 四川大学纳米生物材料研究中心, 成都 610064)

(³ 成都理工大学材料科学技术研究所, 成都 610059)

摘要: 在碳酸羟基磷灰石(CHA)结构分析中, 对 A 型取代(CO_3^{2-} 取代 OH^-)和 B 型取代(CO_3^{2-} 取代 PO_4^{3-})2 种取代的稳定性仍存有争议。为了研究碳酸取代的可能位置和 2 种取代稳定性, 本文利用计算机辅助手段详细研究了不同反应顺序和不同反应试剂对碳酸羟基磷灰石晶体结构的影响。本实验分别采用含 Na 和不含 Na 2 种不同的反应试剂, 分别在 HA 生成过程中和 HA 生成以后加入 CO_3^{2-} , 通过离子共沉淀法制备了 4 种碳酸羟基磷灰石。通过 X 射线衍射(XRD)、红外光谱(IR)对他们的结构和基团进行了表征, 并用 Jade 6.5, Materials Studio 4.0 以及 Origin 7.0 进行了精修、计算和拟合。结果表明, 无论工艺过程如何变化, 均主要生成晶体能量较低、晶格结构稳定的 B 型取代碳酸羟基磷灰石; 与普通磷灰石相比, 由于存在晶格畸变, 因此碳酸取代磷灰石的结晶度下降; 碳酸根在反应溶液中的浓度影响 CHA 的晶格畸变程度, 较高游离碳酸浓度引起的晶格畸变大; Na^+ 的引入, 可以降低碳酸羟基磷灰石中的晶格畸变, 从而提高结晶度; 含 Na 的 B 型取代主要是取代 Ca(II)位置的 Ca 离子。IR 分析结果表明四种碳酸羟基磷灰石中的 CO_3^{2-} 均以 B 型取代为主, 通过对 870 cm^{-1} 附近峰的拟合, 计算出材料中 A 型取代和 B 型取代的比值。

关键词: 羟基磷灰石; 碳酸根取代; XRD 精修; 红外拟合

中图分类号: TB321

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)02-0223-08

Calculating and Analyzing the Influence of Fabrication Conditions on the Structure of Carbonated Hydroxyapatite

YANG Wei-Hu^{1,2} ZUO Yi^{1,2} ZHANG Li^{1,2} LI Jun-Feng^{1,2,3} WANG Jiang^{1,2} LI Yu-Bao^{*,1,2}

(¹ Analytical and Testing Center, Sichuan University, Chengdu 610064)

(² Research Center for Nano-biomaterial, Sichuan University, Chengdu 610064)

(³ Institute of Materials Science and Technology, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059)

Abstract: There are two types of carbonate substitution in carbonated hydroxyapatite(CHA), including Type-A(OH^- was substituted by CO_3^{2-}) and Type-B(PO_4^{3-} was substituted by CO_3^{2-}). But there is an uncertainty about the stability between Type-A and Type-B substitution. Four kinds of carbonated hydroxyapatites were prepared with different reagents(with and without Na salt) and methods(CO_3^{2-} was added into the solution during or after the process), in order to research the possible site of carbonate substitution in CHA and the stability of both carbonate substitution. The data were refined, fitted and calculated with Jade 6.5, Materials Studio 4.0 and Origin 7.0. The results showed that lattice distortion in the structure of the carbonated hydroxyapatite has occurred, resulting in lower crystallinity. Type-B carbonate substitution had less crystal energy but better stability than Type-A. Among the type-B substituent CO_3^{2-} in the crystal structure, CO_3/Na processed the most stable structure, and the substituent Na took the place of Ca(II). It was also found that the incorporation of Na^+ would decrease the lattice distortion of carbonate hydroxyapatite and improve its crystallinity. Fitting spectrum of the characteristic peak of CO_3^{2-} at 870 cm^{-1} showed that more

收稿日期: 2008-07-26。收修稿日期: 2008-09-16。

国家重点基础研究发展计划(973 计划)资助项目(No.2007CB936102); 中荷战略联盟资助项目(No.2008AA000241)。

*通讯联系人。E-mail: nic7504@scu.edu.cn; Tel: 028-85417273

第一作者: 杨维虎, 男, 29 岁, 博士研究生; 研究方向: 生物材料。

type-B CO_3^{2-} substitution was present in the carbonate hydroxyapatite than Type-A CO_3^{2-} substitution. The type-B substitution/Type-A substitution ratios have also been calculated according to the IR fitting spectrum.

Key words: hydroxyapatite; CO_3^{2-} substitution; XRD refinement; IR fitting

长期以来,羟基磷灰石(hydroxyapatite, HA)晶体结构的研究存在两大热点^[1]: (1)生物和合成羟基磷灰石的晶体结构中,羟基的占位情况; (2)碳酸取代羟基磷灰石(carbonated hydroxyapatite, CHA)的晶体结构分析。对于前者,目前 Pasteris 等人采用 NMR 和 IR 等手段,对骨磷灰石中的羟基占位进行了系统的分析。而对于碳酸羟基磷灰石(CHA)结构分析中,对碳酸取代的可能位置以及 A 型取代和 B 型取代两种取代的稳定性仍存有争议,而广泛应用于晶体结构研究的计算机辅助分析却极少用于考察碳酸羟基磷灰石的精细结构^[2-5]。

因此,本文应用 Jade 6.5, Materials Studio 4.0 以及 Origin 7.0 软件程序计算分析碳酸羟基磷灰石的晶体结构,还利用计算机辅助手段详细研究了不同反应顺序和不同反应试剂对磷灰石晶体结构的影响。由于 Na^+ 取代 Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 取代 PO_4^{3-} 常同时发生而产生协同替代,故本文对比考察了含 Na^+ 和不含 Na^+ 两种不同反应试剂对 CHA 晶体结构的影响。并且通过改变 CO_3^{2-} 在离子沉淀反应中的添加顺序,分别在 HA 生成过程中和 HA 生成以后加入 CO_3^{2-} ,以考察 CO_3^{2-} 对羟基磷灰石晶体的不同介入过程引起的结构变化。通过 XRD 和 FTIR 表征手段,对表征结果分别利用程序软件进行了精修、计算和拟合,拟合运算出碳酸的两种取代的比例,并从晶体能量角度讨论了碳酸磷灰石中碳酸取代的可能位置。

1 材料和方法

1.1 材料

Na_3PO_4 (98%)(分析纯,成都科龙化工试剂厂), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (99.5%)(化学纯,成都科龙化工试剂厂), NaOH (96%)(分析纯,成都科龙化工试剂厂), Na_2CO_3 (99%)(分析纯,成都科龙化工试剂厂), NH_4HCO_3 (NH_3 含量 21%~22%)(分析纯,天津南开化工厂), $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ (98%)(分析纯,北京精求化工厂), $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (NH_3 含量 21%~22%)(成都长联化工试剂有限公司)。

1.2 碳酸羟基磷灰石的制备

所有样品均采用离子共沉淀法制备,制备工艺过程如下。其中 Ca^{2+} 和 PO_4^{3-} 的物质的量配比均为

1.67。 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 Na_3PO_4 、 NaOH 、 NH_4HCO_3 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 分别溶解于去离子水中,配成 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液。

(1) 有 Na 离子介入的碳酸羟基磷灰石合成,样品 1 和样品 2 的碳酸根介入反应时间不同

样品 1(Sample 1): 300 mL Na_3PO_4 溶液中添加 0.132 mol Na_2CO_3 , 搅拌均匀后逐滴滴入 500 mL $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,保持搅拌,并用 NaOH 溶液调节 pH 值到 10,陈化 48 h。

样品 2(Sample 2): 300 mL Na_3PO_4 溶液以每小时 150 mL 的速率缓慢滴入 500 mL $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,保持搅拌,用 NaOH 溶液调节 pH 值为 10,陈化 4 h 后,加入 0.132 mol Na_2CO_3 , 搅拌 4 h,用 NaOH 溶液调节 pH 值到 10,再陈化 48 h。

(2) 无 Na 离子介入的碳酸羟基磷灰石合成,样品 3 和样品 4 的碳酸根介入反应时间不同

样品 3(Sample 3): 300 mL $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 溶液中加入 0.132 mol NH_4HCO_3 溶液,搅拌均匀后缓慢滴入 500 mL $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,保持搅拌,用 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 调节 pH 值到 10,陈化 48 h。

样品 4(Sample 4): 300 mL $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 溶液缓慢滴入 500 mL $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,用 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 调节 pH 值为 10,陈化 4 h 后,加入 0.132 mol NH_4HCO_3 溶液,搅拌 4 h,用 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 调节 pH 值到 10,再陈化 48 h。

所有反应均在 80 °C 恒温水浴中进行。陈化后的沉淀物用去离子水反复清洗至中性。最后在真空烘箱中于 100 °C 干燥 24 h,干燥后的粉末经碾磨、过筛,制得粒径小于 0.5 mm 的粉末。

1.3 性能测试

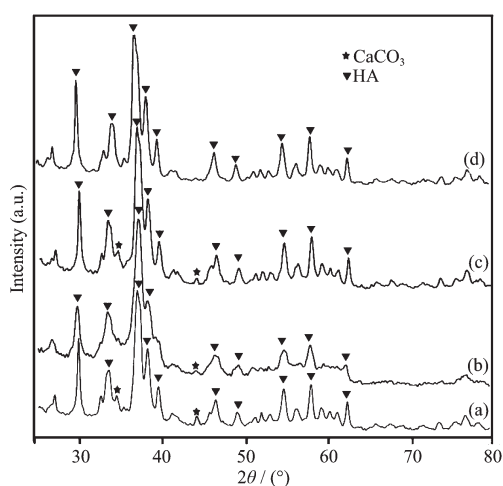
XRD: 采用 Philips 公司的 X'Pert pro-MPD 型 X 射线衍射仪,钴靶($\lambda_a=1.78897\text{ nm}$),步长为 0.03° ,设置时间为 5 s,扫描角度为 $25^\circ\sim 80^\circ$ 。

FTIR: 采用美国 PE 公司红外光谱仪(FTIR)在波长范围 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 内对样品所含基团进行分析。

2 结果与讨论

2.1 CO_3^{2-} 对磷灰石晶体结构的影响

图 1 是不同样品的 XRD 图谱。从图中可知,虽



(a) Sample 1; (b) Sample 2; (c) Sample 3; (d) Sample 4

图 1 不同样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of different samples

然制备工艺不同,4 种样品都具有 HA 的典型结构(参考 JCPDS 09-0432)。利用软件 Jade 6.5 对 XRD 测试数据进行多次 Rietveld 精修,得到不同样品的晶格常数和晶胞体积(表 1)。文献报道,标准 HA (ICDD 09-0432) 的晶格常数为: $a=b=0.9448\text{ nm}$, $c=0.6884\text{ nm}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ 。化学计量比 HA 晶体的化学结构式为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 六方晶系,属 L_6PC 对称型和 $P6_3/m$ 空间群,其晶胞参数为 $a=b=0.936\sim$

0.964 nm , $c=0.678\sim 0.690\text{ nm}$, $n_{\text{Ca}}/n_{\text{P}}$ 为 1.67。通常认为,HA 晶体中的钙离子存在两种位置,一种是钙离子 $\text{Ca}(\text{I})$ 位于上下两层的 6 个 PO_4 四面体之间,与这 6 个 PO_4 四面体中的 9 个角顶上的氧离子相连,它的配位数为 9,连接的结果是在整个晶体结构中形成了平行于 c 轴的较大通道, OH^- 则与其上下两层的 6 个钙离子组成配位八面体;第二种是角顶的钙离子 $\text{Ca}(\text{II})$ 与邻近的 4 个 PO_4 四面体中的 6 个氧离子相连,它的配位数是 7,这种结构使得 HA 晶体一般以六方柱晶型出现^[6-9]。

表 1 中,不同样品的晶格常数与标准 HA 相比均发生了变化,且变化趋势都是 a, b 轴减小, c 轴增大。但不同样品的晶格常数变化大小不一致,样品 4 的晶格常数变化最小,最接近标准 HA 晶体结构,样品 1 和样品 3 的变化次之,样品 2 的晶格常数变化最大。与标准 HA 的晶胞体积(0.5288 nm^3)比较,不同样品的晶胞体积都在增大,但是样品 4 增加最少(0.52948 nm^3),样品 1 和样品 3 增加较多(0.53011 nm^3 和 0.53026 nm^3),样品 2 的晶胞体积增加最多(0.5322 nm^3)。晶格常数和晶胞体积的变化意味着磷灰石的晶体结构发生畸变^[9]。本文的合成条件下,样品磷灰石的晶体结构畸变主要是由晶体发生 CO_3^{2-} 取代引起的。

表 1 不同样品的晶格常数

Table 1 Lattice parameters and cell volumes of different samples with Standard Deviation

Lattice parameters	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Standard HA
$a=b/\text{nm}$	0.944168	0.941093	0.943685	0.944620	0.9448
(S.D.)	(0.0083296)	(0.0027129)	(0.0026213)	(0.0021223)	
c/nm	0.692220	0.700741	0.692137	0.691098	0.6884
(S.D.)	(0.0066981)	(0.0020178)	(0.0016363)	(0.0013082)	
$\alpha=\beta$	90°	90°	90°	90°	90°
γ	120°	120°	120°	120°	120°
Cell volume/ nm^3	0.530110	0.532235	0.530263	0.529489	0.5288

根据 CO_3^{2-} 在磷灰石结构中的取代位置不同可分为 A 型取代和 B 型取代。利用 Materials Studio 4.0 软件构建晶体投影至 (001) 晶面的结构示意图,其中图 2 为纯 A 型 CO_3^{2-} 取代 OH^- 的磷灰石结构,而图 3 为纯 B 型 CO_3^{2-} 取代 PO_4^{3-} 的磷灰石结构。对于 A 型取代,磷灰石结构中每出现 1 个 CO_3^{2-} 取代,将伴随失去 2 个 OH^- 以达到电荷平衡,其反应方程式如下:

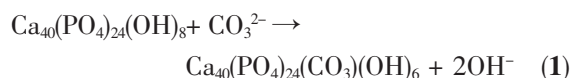


图 2 中看到,由于 CO_3^{2-} 取代 OH^- 引起磷灰石的晶格畸变,打破了晶体结构最初的平衡状态,因此角顶的 Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 在沿 c 轴方向上存在斥力,这种斥力使磷灰石的晶格常数沿 c 轴方向增大。Fleet ME 认为^[4],A 型取代也会造成在 ab 轴方向上晶格常数的增大,但是增大的比例要小于 c 轴方向的增大^[410-13]。B 型取代是 CO_3^{2-} 取代磷灰石结构中的 PO_4^{3-} ,由于 CO_3^{2-} 三角形配位体的尺寸远小于 PO_4^{3-} 四面体(图 3),为满足晶格稳定的要求,B 型取代在 ab 和 c 轴方向上晶格常数都有减小的趋势。若同时存在 Ca^{2+}

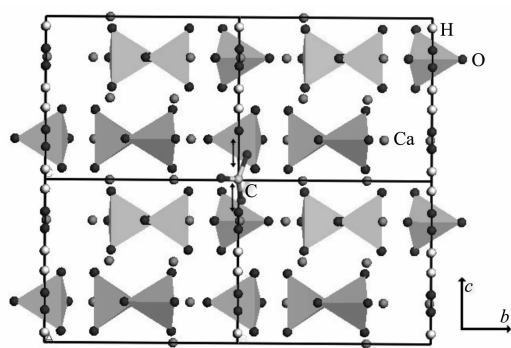


图 2 A 型取代的碳酸羟基磷灰石的结构示意图

Fig.2 Structure of carbonated hydroxyapatite with Type-A carbonate substitution

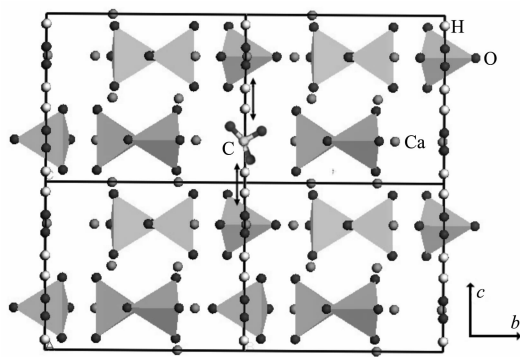


图 3 B 型取代的碳酸羟基磷灰石的结构示意图

Fig.3 Structure of carbonated hydroxyapatite with Type-B carbonate substitution

与 CO_3^{2-} 在 c 轴方向上的斥力,即 A、B 取代均发生,则取代后磷灰石的晶格常数综合表现为沿 a/b 轴上减小, c 轴方向上略有增大。对比表 1 中的晶格参数变化,所有样品的晶格常数变化趋势都是 a, b 轴减小, c 轴增大,由此可以推测,4 种样品的晶体结构都存在 CO_3^{2-} 取代,并且都包含 A 型取代和 B 型取代。

晶体的稳定性与晶体的能量有关,晶体的能量

越低,晶体越稳定。用 Materials Studio 4.0 计算 A 型取代和 B 型取代的碳酸羟基磷灰石和标准羟基磷灰石的理论晶体能量,结果列于表 2。从表 2 中可以看出,标准羟基磷灰石的理论晶体能量最低,构型最稳定;B 型取代的碳酸羟基磷灰石和标准羟基磷灰石相比,晶体能量的增加并不明显,因此也比较稳定;而 A 型取代的碳酸羟基磷灰石的晶体能量远远高于标准羟基磷灰石和 B 型取代的碳酸羟基磷灰石,因此晶体结构最不稳定。所以,从晶体的能量稳定性可以看出,碳酸羟基磷灰石晶体中 CO_3^{2-} 取代多以稳定低能态的 B 型取代为主,即 CO_3^{2-} 取代 PO_4^{3-} 位置,而高能态的 A 型取代因结构不稳易在晶体生长过程中发生转化。

表 2 不同样品的晶体能量

Table 2 Crystal energy of different samples

Energy / ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Type-A defect	Type-B defect	Standard HA
Total energy	4 060 933.013	63 353.112	63 280.878
Valence energy	53 610.414	56 580.162	56 454.833
Van der Waals	4 007 322.599	6 772.950	6 826.045

为了研究不同合成工艺制得碳酸羟基磷灰石中 CO_3^{2-} 取代的具体位置,用 Materials Studio 4.0 分别对标准羟基磷灰石和碳酸羟基磷灰石中可能出现的每个原子的位置进行计算。表 3 是计算所得的 HA 和样品 2 CHA 中所有原子的分数坐标。与标准的羟基磷灰石相比,表中 CO_3^{2-} 取代可能出现的位置在相对分数坐标(0.237820,0.134309,0.126730)附近,这个坐标与 P(1)的坐标(0.398300,0.368300,0.250000)比较接近,这证实了碳酸羟基磷灰石中 CO_3^{2-} 的取代主要是取代 PO_4^{3-} 的 B 型取代。 CO_3^{2-} 对 PO_4^{3-} 的取代会造成晶格畸变,从而引起周围的 H(4),O(3),O(5),O(11),P(5),Ca(4)的坐标发生变化。

表 3 HA 和 CHA(样品 2)中所有原子的分数坐标

Table 3 Fractional coordinates of all atoms in HA and CHA

HA					CHA				
Element	Atom Number	Fractional coordinates of atoms			Element	Atom Number	Fractional coordinates of atoms		
		<i>u</i>	<i>v</i>	<i>w</i>			<i>u</i>	<i>v</i>	<i>w</i>
H	1	0.000 000	0.000 000	0.060 800	H	1	0.000 000	0.000 000	0.060 800
H	2	0.000 000	0.000 000	0.560 800	H	2	0.000 000	0.000 000	0.560 800
H	3	0.000 000	0.000 000	−0.060 800	H	3	0.000 000	0.000 000	−0.060 800
H	4	0.000 000	0.000 000	0.439 200	H	4	0.003 468	0.007 563	0.450 986
O	1	0.343 301	0.257 900	0.070 400	C	1	0.237 820	0.134 309	0.126 730
O	2	−0.257 900	0.085 400	0.070 400	O	1	0.343 301	0.257 900	0.070 400
O	3	−0.085 400	−0.343 301	0.070 400	O	2	−0.257 900	0.085 400	0.070 400

续表 3									
O	4	-0.343 301	-0.257 900	0.570 400	O	3	-0.032 314	-0.234 343 2	0.068 443
O	5	0.257 900	-0.085 400	0.570 400	O	4	-0.343 301	-0.257 900	0.570 400
O	6	0.085 400	0.343 301	0.570 400	O	5	0.243 131	-0.083 213	0.583 245
O	7	-0.343 301	-0.257 900	-0.070 400	O	6	0.085 400	0.343 301	0.570 400
O	8	0.257 900	-0.085 400	-0.070 400	O	7	-0.343 301	-0.257 900	-0.070 400
O	9	0.085 400	0.343 301	-0.070 400	O	8	0.257 900	-0.085 400	-0.070 400
O	10	0.343 301	0.257 900	0.429 600	O	9	0.085 400	0.343 301	-0.070 400
O	11	-0.257 900	0.085 400	0.429 600	O	10	0.343 301	0.257 900	0.429 600
O	12	-0.085 400	-0.343 301	0.429 600	O	11	-0.273 212	0.083 131	0.410 432
O	13	0.328 200	0.484 600	0.250 000	O	12	-0.085 400	-0.343 301	0.429 600
O	14	0.587 600	0.465 200	0.250 000	O	13	0.328 200	0.484 600	0.250 000
O	15	-0.484 600	-0.156 400	0.250 000	O	14	0.587 600	0.465 200	0.250 000
O	16	-0.465 200	0.122 400	0.250 000	O	15	-0.484 600	-0.156 400	0.250 000
O	17	0.156 400	-0.328 200	0.250 000	O	16	-0.465 200	0.122 400	0.250 000
O	18	-0.122 400	-0.587 600	0.250 000	O	17	0.156 400	-0.328 200	0.250 000
O	19	-0.328 200	-0.484 600	0.750 000	O	18	-0.122 400	-0.587 600	0.250 000
O	20	-0.587 600	-0.465 200	0.750 000	O	19	-0.328 200	-0.484 600	0.750 000
O	21	0.484 600	0.156 400	0.750 000	O	20	-0.587 600	-0.465 200	0.750 000
O	22	0.465 200	-0.122 400	0.750 000	O	21	0.484 600	0.156 400	0.750 000
O	23	-0.156 400	0.328 200	0.750 000	O	22	0.465 200	-0.122 400	0.750 000
O	24	0.122 400	0.587 600	0.750 000	O	23	-0.156 400	0.328 200	0.750 000
O	25	0.000 000	0.000 000	0.197 801	O	24	0.122 400	0.587 600	0.750 000
O	26	0.000 000	0.000 000	0.697 801	O	25	0.000 000	0.000 000	0.197 801
O	27	0.000 000	0.000 000	-0.197 801	O	26	0.000 000	0.000 000	0.697 801
O	28	0.000 000	0.000 000	0.302 199	O	27	0.000 000	0.000 000	-0.197 801
P	1	0.398 300	0.368 300	0.250 000	O	28	0.000 000	0.000 000	0.302 199
P	2	-0.368 300	0.030 000	0.250 000	P	1	0.398 300	0.368 300	0.250 000
P	3	-0.030 000	-0.398 300	0.250 000	P	2	-0.368 300	0.030 000	0.250 000
P	4	-0.398 300	-0.368 300	0.750 000	P	3	-0.030 000	-0.398 300	0.250 000
P	5	0.368 300	-0.030 000	0.750 000	P	4	-0.398 300	-0.368 300	0.750 000
P	6	0.030 000	0.398 300	0.750 000	P	5	0.353 111	-0.032 131	0.731 231
Ca	1	0.246 500	0.993 101	0.250 000	P	6	0.030 000	0.398 300	0.750 000
Ca	2	-0.993 101	-0.746 601	0.250 000	Ca	1	0.246 500	0.993 101	0.250 000
Ca	3	0.746 601	-0.246 500	0.250 000	Ca	2	-0.993 101	-0.746 601	0.250 000
Ca	4	-0.246 500	-0.99 310 1	0.750 000	Ca	3	0.746 601	-0.246 500	0.250 000
Ca	5	0.993 101	0.746 601	0.750 000	Ca	4	-0.245 322	-0.933 25	0.734 543
Ca	6	-0.746 601	0.246 500	0.750 000	Ca	5	0.993 101	0.746 601	0.750 000
Ca	7	0.333 333	0.666 667	0.001 300	Ca	6	-0.746 601	0.246 500	0.750 000
Ca	8	-0.333 333	-0.666 667	0.501 300	Ca	7	0.333 333	0.666 667	0.001 300
Ca	9	-0.333 333	-0.666 667	-0.001 300	Ca	8	-0.333 333	-0.666 667	0.501 300
Ca	10	0.333 333	0.666 667	0.498 700	Ca	9	-0.333 333	-0.666 667	-0.001 300
—	—	—	—	—	Ca	10	0.333 333	0.666 667	0.498 700

表 4 是用 Materials Studio 4.0 计算出的不同样品中原子分数坐标的变化,与表 3 中标准羟基磷灰石中对应原子的分数坐标比较,样品 2 中原子分数坐标的变化最大,样品 1 和样品 3 次之,样品 4 的变化最小,这也进一步说明样品 2 的晶格畸变最大,样品 4 最小。

表 4 不同样品中原子分数坐标的变化

Table 4 Changes of fractional coordinates of some atoms in all samples

	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4
H(4)	(0.002 128,0.007 214,0.567 121)	(0.003 468,0.007 563,0.450 986)	(0.001 621,0.002 639,0.452 101)	(0.001 470,0.003 245,0.573 002)
C	(0.134 520,0.190 605,0.130 642)	(0.237 820,0.134 309,0.126 730)	(0.145 236,0.205 645,0.092 315)	(0.145 738,0.264 157,0.103 564)
O(3)	(-0.043 564,-0.293 575,0.079 320)	(-0.032 314,-0.234 343,0.068 443)	(-0.044 706,-0.304 581,0.164 510)	(-0.053 610,-0.290 540,0.076 2152)
O(5)	(0.248 539,-0.081 576,0.601 394)	(0.243 131,-0.083 213,0.583 245)	(0.297 547,-0.072 315,0.591 154)	(0.234 875,-0.076 294,0.572 152)
O(11)	(-0.250 249,0.083 054,0.426 170)	(-0.273 212,0.083 131,0.410 432)	(-0.262 591,0.084 154,0.425 162)	(-0.253 160,0.083 487,0.435 450)
P(5)	(0.359 734,-0.032 154,0.760 510)	(0.353 111,-0.032 131,0.731 231)	(0.360 218,-0.031 540,0.753 164)	(0.361 384,-0.031 506,0.751 281)
Ca(4)	(-0.250 911,-0.931 457,0.761 048)	(-0.245 322,-0.933 25,0.734 543)	(-0.243 187,-0.978 140,0.750 106)	(-0.243 770,-0.973 187,0.743 105)

2.2 反应顺序对碳酸羟基磷灰石结构的影响

虽然图 1 的 XRD 图谱中可见各样品具有典型的 HA 结构(参考 JCPDS 09-0432)。但制备工艺的不同导致了生成晶体的结晶程度不同(以最高结晶特征峰(211)的峰强作为相对量化值),其中样品 4 的结晶度最高(设值为 1),样品 3(0.96)和样品 1 的结晶度次之(0.94),样品 2 的结晶度最差(0.86)。由于结晶度的高低与样品的晶格畸变程度相关^[7],晶格畸变程度低,对应样品的结晶度高,而晶格畸变程度高,则对应样品的结晶度低。样品 1 的结晶度较样品 2 高的原因在于,样品 1 的制备过程先引入了 CO_3^{2-} ,当 CO_3^{2-} 接触溶液中大量的 Ca^{2+} ,立即部分反应生成了 CaCO_3 沉淀,在此后的磷灰石晶体生成过程中 CO_3^{2-} 的浓度相对样品 2 较小,故 HA 中 CO_3^{2-} 取代量降低,相应晶体结构的畸变程度也减小。图 1(a)中,样品 1 在 $2\theta=34^\circ$ 和 46° 附近均出现了 CaCO_3 的衍射峰,进一步证明样品 1 制备过程中有 CaCO_3 生成。样品 2 中, CO_3^{2-} 是在 Ca^{2+} 与 PO_4^{3-} 离子已形成 HA 沉淀之后引入,此时, CO_3^{2-} 和 Ca^{2+} 生成 CaCO_3 沉淀的可能性和生成量都大大降低。由于 B 型替代 HA 具有与标准 HA 相当的低能态稳定性, CO_3^{2-} 与 PO_4^{3-} 进入晶格的机率相差不大。因此,样品 2 制备过程中,溶液中较大的 CO_3^{2-} 浓度生成较多的 B 型替代碳酸羟基磷灰石,进入 HA 晶格中的取代 CO_3^{2-} 数量多于样品 1,进而由 CO_3^{2-} 取代引起的 HA 晶格畸变也比样品 1 大,故样品 2 的结晶度低于样品 1。对比样品 3 和样品 4 的结晶度可见,样品 4 的结晶度高于样品 3。样品 3 制备过程也先引入了 CO_3^{2-} ,溶液中游离 CO_3^{2-} 因 CaCO_3 沉淀的生成而降低(图 1(c)),这是样品 3 晶格畸变小,结晶度与样品 1 相似的原因。样品 4 的制备过程中,当 NH_4HCO_3 在磷灰石的沉淀后期加入时,溶液中的游离 Ca^{2+} 浓度已大大减小,而 NH_4HCO_3 的分解温度却在 $35\sim 60^\circ\text{C}$ 之间, 80°C 下快

速搅拌的实验条件促进了 NH_4HCO_3 的分解,由于分解挥发,溶液中的 CO_3^{2-} 浓度相对样品 3 小了很多,因此进入 HA 晶格中的 CO_3^{2-} 取代量显著下降,引起的晶体结构畸变程度也随之大大降低,所以,样品 4 的结晶度反而高于样品 3。

2.3 Na^+ 对碳酸羟基磷灰石结构的影响

与标准 HA 相比,表 1 中样品 1 的晶格常数和晶胞体积变化均小于样品 3。样品 1 和样品 3 相比,制备工艺过程相同,只是反应试剂不同,样品 1 的制备原液提供大量的 Na^+ ,两类样品的晶体结构不同与这些 Na^+ 显著相关。因为羟基磷灰石中 CO_3^{2-} 实现 B 型取代有 2 种方式:1 种是当 CO_3^{2-} 取代磷灰石结构中的 PO_4^{3-} 时,为保持电荷平衡,需要额外捕获 1 个 OH^- (Eq.(2));或者是 1 个 CO_3^{2-} 与 1 个一价金属阳离子 $\text{M}^+(\text{Na}^+, \text{K}^+)$ 协同作用一起取代磷灰石中的 1 个 PO_4^{3-} 和 1 个 Ca^{2+} (Eq.(3)),从而满足电荷平衡。2 种取代的反应方程式如下:

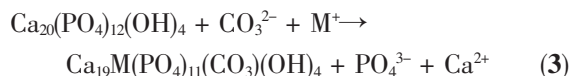
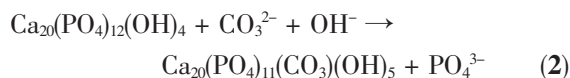


表 5 是用 Materials Studio 4.0 分别对 CO_3/OH 和 CO_3/Na 2 种形式的 B 型 CO_3^{2-} 取代羟基磷灰石的理想晶体能量的计算结果,其中 CO_3/Na 形式的 B 型 CO_3^{2-} 取代又分为 2 种,1 种是 Na 取代 Ca(I)位置的 Ca 离子,1 种是 Na 取代 Ca(II)位置的 Ca 离子。从表 4 中可以看出, CO_3/OH 形式的 B 型 CO_3^{2-} 取代的羟基磷灰石的晶体能量远大于 CO_3/Na 形式的 B 型 CO_3^{2-} 取代的羟基磷灰石的晶体能量。晶体的能量越低,晶体结构越稳定。因此, CO_3/Na 形式的 B 型 CO_3^{2-} 取代比 CO_3/OH 形式的 B 型 CO_3^{2-} 取代更易实现。所以在大量 Na 与 CO_3^{2-} 共存条件下,样品 1 中的 B 型 CO_3^{2-} 取代以 CO_3/Na 协同取代为主。对于

表 6 不同样品中 CO_3^{2-} 的 A 型取代和 B 型取代比例

Table 6 Type-B substitution/Type-A substitution ratios of carbonate for different samples

Sample	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4*
Type-B substitution/Type-A substitution ratio	3.478 5	3.609 4	3.522 7	N/A

*The calculated ratio for sample 4 is naught due to the absence of character peak at 870 cm^{-1} .

解后的 A 型取代和 B 型取代 CO_3^{2-} 吸收峰的峰强, 可得到样品中 A 型取代和 B 型取代 CO_3^{2-} 所占的比例, 计算结果列于表 6。表 6 数据显示, 虽然制备工艺不同, 样品 1、2 和 3 的碳酸取代均为 A/B 混合型, 并且都以 B 型 CO_3^{2-} 取代为主。

图 4 中除样品 2 之外的其他 3 个样品在 3570 cm^{-1} 附近均出现 OH 的伸缩振动峰, 这是因为样品 2 结构中 CO_3^{2-} 取代量最多, 相应磷灰石中的 OH 被 CO_3^{2-} 取代量也多, 从而造成磷灰石结构中 OH 数量的减少; 此外样品 2 中的弱结晶状态也是 OH 峰不明显的影响因素之一。

3 结 论

本文首次采用 Jade 6.5, Materials Studio 4.0 以及 Origin 7.0 软件程序分析了碳酸羟基磷灰石的晶体结构, 通过计算分析和拟合手段深入研究了不同反应顺序和不同反应试剂对磷灰石晶体结构的影响。(1)理论晶体能量的计算结果表明, B 型碳酸替代 HA 与标准 HA 具有相同的稳定低能态, 而 A 型碳酸替代 HA 结构高能不稳;(2)取代 CO_3^{2-} 的存在造成碳酸 HA 发生晶格畸变, 从而降低其结晶度;(3)碳酸试剂的不同添加步骤影响了反应溶液中游离 CO_3^{2-} 的浓度, 从而影响碳酸 HA 的晶格畸变程度, 高游离碳酸浓度引起的晶格畸变大;(4) CO_3/Na 形式的 B 型取代的晶体能量远远小于 CO_3/OH 形式的晶体能量, 因此引入了大量 Na 离子制备的碳酸羟基磷灰石主要为 Ca(II)位的 CO_3/Na 形式 B 型取代, 而无一价金属阳离子引入的工艺过程主要合成 CO_3/OH 形式的 B 型取代碳酸羟基磷灰石;(5)红外拟合分析可知, 制得的碳酸取代羟基磷灰石多为 A/B 混合型, 且以 B 型 CO_3^{2-} 取代为主。

参考文献:

- [1] Yasushi Suetsugu, Yasuhiko Takahashi, Fujio P. Okamura. *J. Solid State Chem.*, **2000**, **55**:292~297
- [2] HUANG Zhi-Liang(黄志良), LIU Yu(刘 羽), WANG Da-Wei(王大伟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**, **10**(18):976~980
- [3] Jonas K, Vassanyi I, Ungvari I. *Phys. Chem. Miner.*, **1980**, **6**:55~60
- [4] Fleet ME, Liu X. *Biomaterials*, **2007**, **28**:916~926
- [5] ZHU Qing-Xia(朱庆霞), WU Jian-Qing(吴建青). *J. Funct. Mater. (Gongneng Cailiao)*, **2007**, **12**(38):2055~2063
- [6] ZHU Qing-Xia(朱庆霞), WU Jian-Qing(吴建青). *J. Chinese Ceram. Soci(Guisuanyan Xuebao)*, **2007**, **35**(7):866~870
- [7] Donncha H, Syed A M, Kenneth T S. *Phy. Rev. B*, **2005**, **71**(9):094103
- [8] Ivanova T I, Frank-Kamenetskaya O V, Kol'tsov A B. *J. Solid State Chem.*, **2001**, **160**:340~349
- [9] SHEN Wei(沈 卫), GU Yan-Fang(顾燕芳), LIU Chang-Sheng(刘昌胜). *J. Chinese Ceram. Soci(Guisuanyan Xuebao)*, **1996**, **1**:45~52
- [10] LÜ Li(吕 莉), GUO Ling-Hong(郭灵虹), ZHANG Yong-Xiang(张允湘). *J. Chinese Ceram. Soci(Guisuanyan Xuebao)*, **2004**, **2**(32):177~181
- [11] Mostafa N Y, Brown P W. *J. Phys. and Chem. of Solids*, **2007**, **68**:431~437
- [12] Xu H Y, Yang L, Wang P. *J. Envi. Mana.*, **2008**, **86**:319~328
- [13] He Q J, Huang Z L, Cheng X K. *Materials Letters*, **2008**, **62**:539~542
- [14] Wilson R M, Elliott J C, Dowker S E P, et al. *Biomaterials*, **2004**, **25**:2205~13
- [15] HUANG Zhi-Liang(黄志良), WANG Da-Wei(王大伟), LIU Yu(刘 羽). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**, **5**(18):469~474
- [16] Regnier P, Lasaga A C, Berner R A, et al. *Am. Miner.*, **1994**, **79**:809~18
- [17] Roy D M, Elliot J C. *J. Calc. Tiss. Res.*, **1969**, **3**:293~298