

偏磷酸钙玻璃制备过程结构变化的拉曼光谱分析

梁晓峰^{1,2,3} 杨世源³ 尹光福^{*,1}

(¹ 四川大学材料科学与工程学院, 成都 610065)

(² 西南科技大学分析测试中心, 绵阳 621010)

(³ 西南科技大学材料科学与工程学院, 绵阳 621010)

摘要: 为了探究偏磷酸钙玻璃制备过程的结构变化, 采集了 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 经 300~1 050 °C 热处理后样品的拉曼光谱。对拉曼谱带的振动模式进行了指认, 并利用拉曼谱峰波数计算了主链上的 P-O 键长。结果表明, 随热处理温度升高, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 依次发生失去结晶水、失去结构水、生成焦磷酸钙、生成偏磷酸钙、偏磷酸钙同质异构转变、融化等物理化学变化。高温处理的样品易观察到磷酸盐骨架的变角转动光谱。整个过程中, 主链上 P-O 键键长增大, 焦磷酸钙的 P-O 键长为 0.162 2 nm, 偏磷酸钙玻璃的 P-O 键长为 0.164 3 nm。 $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 向 $\gamma\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ 和 $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ 相变过程中, 侧链上 P-O 键键长减小。 $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ 同质异构相变过程中, 侧链上 P-O 键长几乎不变。

关键词: 偏磷酸钙; 玻璃结构; Raman 光谱

中图分类号: O433.4; O657.37

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)08-1404-05

Raman Spectra Analysis for Calcium Metaphosphate Structure Transformation in Glass Preparation Process

LIANG Xiao-Feng^{1,2,3} YANG Shi-Yuan³ YIN Guang-Fu¹

(¹ School of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

(² Analytical and Testing Center, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010)

(³ School of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010)

Abstract: In order to study the structure transformation for the preparation process of calcium metaphosphate glass, the Raman spectra of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ samples heated from 300 to 1 050 °C were collected. The vibration mode was assigned and the length of P-O bonds was calculated by using Raman wavenumber. The results show that the physical chemistry transformation of the $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ occurs as crystal-water and structural water loss, calcium acid pyrophosphate and calcium metaphosphate formation, isomeric change and melting with the increase in temperature. The bend deformation vibrations of P-O could be observed sensitively for the sample heated at high temperature. The P-O bond length in framework increases during the whole polymeric process. The P-O bond length is 0.162 2 nm in the framework for Calcium acid pyrophosphate and 0.164 3 nm for Calcium metaphosphate glass. The P-O bond length decreases in terminal P-O bond during the transformation process from $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ to $\gamma\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ and $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$, but keeps unchanged during the $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ isomeric transformation process.

Key words: calcium metaphosphate; glass structure; Raman spectrum

收稿日期: 2010-03-29。收修改稿日期: 2010-05-26。

国家自然科学基金项目(No.50873066)资助。

*通讯联系人。E-mail: Nic0700@scu.edu.cn

第一作者: 梁晓峰, 男, 35 岁, 博士研究生, 副教授; 研究方向: 生物陶瓷, 非晶材料的光谱分析。

0 引言

偏磷酸钙玻璃及陶瓷因为具有良好的降解和骨诱导特性,与人体骨组织具有相似的弹性模量,而被认为是一种新型的骨修复和齿科修复材料^[1-3]。偏磷酸钙玻璃一般主要由酸式磷酸钙盐如 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 经高温熔融淬冷获得^[4-5],在加热时会发生脱水、聚合、无定形态化等物理化学反应,了解偏磷酸钙玻璃形成的过程及其结构变化是确定制备工艺并对其进行进一步开发和改性的基础。

磷酸盐玻璃是由 PO_4 四面体单元排列形成的聚合物,结构一般用 Q^n 表示, n 是四面体中桥氧(P-O-P)的数量。玻璃组成的 n_0/n_P 不同,形成不同的网络结构, Q^n 会发生变化^[6]。

本工作采集了偏磷酸钙玻璃原料煅烧过程中样品的拉曼光谱,通过对拉曼光谱的振动模式归属进行指认和比较,分析了偏磷酸钙玻璃制备过程中的结构变化。

1 实验部分

1.1 样品的制备

取 20 g 分析纯的 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,装入刚玉坩埚,置于高温炉中,按照 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温,分别升温到 300、400、500、600、700、800、900、950 和 1 050 $^\circ\text{C}$,在相应温度下保温 3 h,除了 1 050 $^\circ\text{C}$ 熔融的样品在空气中急冷外,其他样品随炉冷却。

1.2 分析测试

利用 SDT Q600 型热分析仪(美国 TA 公司)在静态空气条件下对初始样品进行热分析,以观察化学反应过程的质量变化及热效应;样品质量为 13 mg,升温速度为 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,升温范围为室温~1 000 $^\circ\text{C}$ 。用 Invia 型激光拉曼光谱仪(英国 Renishaw 公司)测量样品的拉曼光谱,激光波长为 514.5 nm,激光束的输出功率为 2 mW,光谱范围为 200~1 800 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 TG-DTA 分析

图 1 是 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 TG-DTA 分析曲线。从其中的 TG 曲线可看出,升温过程中, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 共发生 3 次明显的失重。在 DTA 曲线上,出现了 3 个明显的吸热峰 T_1 (153.9 $^\circ\text{C}$)、 T_2 (264.8 $^\circ\text{C}$)、 T_4 (963.2 $^\circ\text{C}$) 和 1 个弱的放热峰 T_3 (470.2

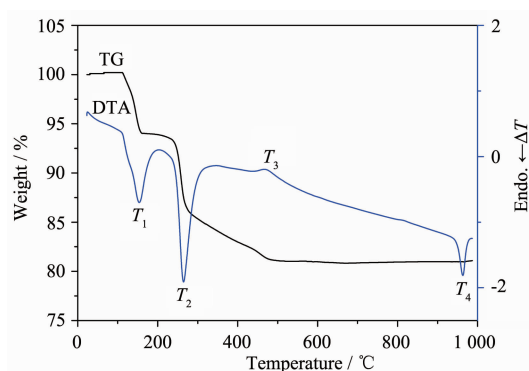


图 1 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 TG-DTA 曲线

Fig.1 TG-DTA curves of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sample

$^\circ\text{C}$)。图中的 T_1 和 T_2 分别对应着约 7.0%和 7.1%的失重, $T_2 \sim T_3$ 之间,共失重约 5.6%, $T_3 \sim T_4$ 之间质量未发生变化。由此分析, T_1 吸热时 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 样品失去结晶水变成 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 。 T_2 吸热时 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 失去部分结构水,开始聚合,从重量变化看这时失去一个结构水分子变成 $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。McIntosh 等^[7]认为此时生成了 $\beta\text{-Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7$; $T_2 \sim T_3$ 之间, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 继续失去结构水变成 $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$; T_3 放热峰没有重量变化,这是由于样品发生 $\delta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2 \sim \gamma\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ 相变引起; T_4 吸热峰由 $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ 的熔化引起。

2.2 拉曼光谱分析

图 2 为 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分别经过 300、400 和 500 $^\circ\text{C}$ 煅烧后样品的 Raman 光谱图。从中可以看出,3 种样品的光谱图差别很大,表明 300~500 $^\circ\text{C}$ 之间, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 经历了一个明显的相变过程。300 $^\circ\text{C}$ 煅烧后样品的拉曼谱峰明显且尖锐,其中 738 cm^{-1} 为 Q^1 桥氧(POP)的对称伸缩振动频率,1 091 cm^{-1} 为 Q^1 中非桥氧(PO_3)的对称伸缩振动频率,这是焦磷酸盐的

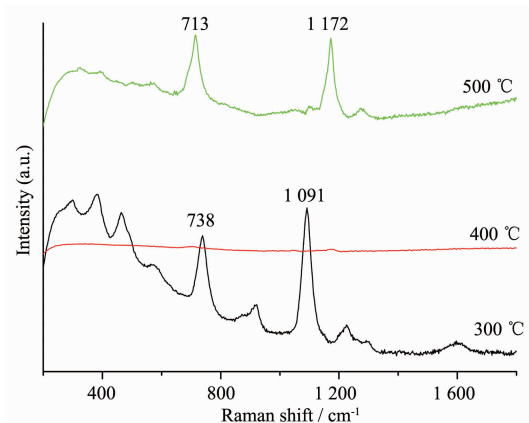


图 2 经 300、400 和 500 $^\circ\text{C}$ 煅烧过样品的 Raman 光谱
Fig.2 Raman spectra of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sample after heating at 300, 400 and 500 $^\circ\text{C}$ for 3 h

特征光谱,说明此时样品为焦磷酸钙。

在图 2 中,与其他光谱相比,经 400 °C 煅烧样品的拉曼谱峰很弱。图 3 为经过 400 °C 煅烧样品的 Raman 光谱图,从中可看出,虽然绝对强度比较小,但 715 和 1 170 cm^{-1} 左右 2 个谱带仍很明显。715 cm^{-1} 是 Q^2 桥氧的对称伸缩振动频率,1 170 cm^{-1} 是 Q^2 端氧(PO_2)的对称伸缩振动频率,这是链状聚合基团偏磷酸盐的特征光谱。说明此时样品中已出现偏磷酸盐的结构。此时样品处于一种介稳定状态,结构对称性较差,其主要物相是 $\gamma\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ [7]。

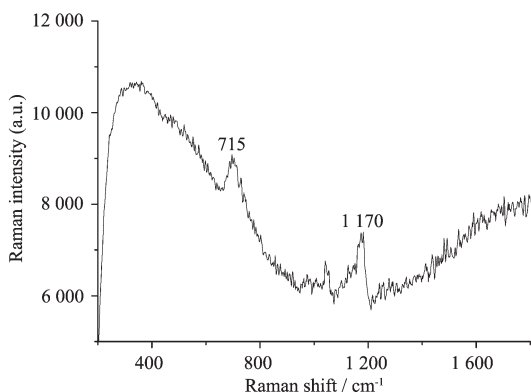


图 3 经 400 °C 煅烧样品的 Raman 光谱

Fig.3 Raman spectra of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sample after heating at 400 °C for 3 h

偏磷酸钙的 $n_0/n_p=3$, 其晶体具有一维无限链状骨架, Q^2 磷氧四面体通过 Ca 原子沿着 {001} 晶向排列, 形成以 $-(\text{PO}_2)\text{-O-}$ 为基本单元的链状结构聚合物 [8]。根据 Prokupkova 的研究 [9], 该体系的拉曼光谱主要有 4 个特征谱带, 其中 1 180~1 350 cm^{-1} 谱带归属于 $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$, 1 080~1 180 cm^{-1} 谱带归属于 $\nu_s(\text{PO}_2)$, 850~1 080 cm^{-1} 谱带归属于 $\nu_{\text{as}}(\text{POP})$, 660~820 cm^{-1} 谱带归属于 $\nu_s(\text{POP})$, 另外在指纹区 100~600 cm^{-1} 之间常出现一组链状骨架的转角振动谱带。偏磷酸钙结构不同, 拉曼光谱的特征频率、强度、半高宽等会发生相应的改变。

500 °C 煅烧后样品的拉曼光谱主要有 713 和 1 172 cm^{-1} 2 个尖锐强谱带, 说明此时样品在微观结构方面比 $\gamma\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ 更对称, 此时样品的物相应为 $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ 。与 $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 拉曼谱峰相比, $\nu_s(\text{POP})$ 的振动频率减小, $\nu_s(\text{PO}_2)$ 振动频率增大, 由磷酸盐拉曼位移与 P-O 键长的关系 [10] 可知, $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 向 $\gamma\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ 和 $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ 相变过程中, 桥氧键(POP)键长增大, 端氧(PO_2)键长减小。

图 4 为 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分别经过 600、700 和

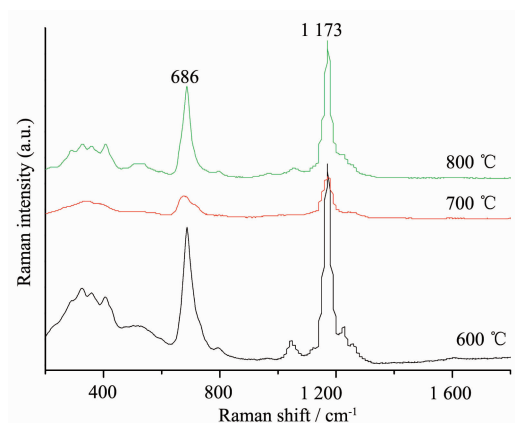


图 4 经 600、700 和 800 °C 煅烧过样品的 Raman 光谱

Fig.4 Raman spectra of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sample after heating at 600、700 and 800 °C for 3 h

800 °C 煅烧后样品的 Raman 光谱图。从中可见, 600 和 800 °C 煅烧样品的谱峰数量较多, 谱峰较强。其中在 800 °C 煅烧后样品的光谱中, 在 1 041 和 1 258 cm^{-1} 处明显的出现了端氧(PO_2)键反对称伸缩振动的谱带, 说明此时样品处于一种良好的结晶状态, 微观结构对称性很好。686 cm^{-1} 为 Q^2 桥氧键的振动频率, 与 500 °C 煅烧样品比较, 频率发生了红移, 说明 500~600 °C 之间, 桥氧键的键长增大。700 °C 煅烧样品的拉曼光谱中除 686 和 1 174 cm^{-1} 左右有 2 个宽化的强谱带外, 其他谱峰强度很弱, 说明此时样品的结构对称性较差, 应该是一种无定形结构。

样品在 963 °C 融化, 经过 1 050 °C 熔融并在空气中急冷, 获得了透明均匀的玻璃状固体, 经 XRD 分析为非晶态物质。图 5 为 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分别经

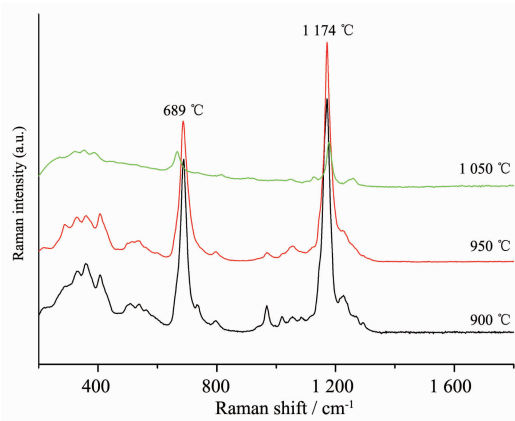


图 5 经 900、950 和 1 050 °C (急冷) 煅烧过样品的 Raman 光谱

Fig.5 Raman spectra of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sample after heating at 900、950 and 1 050 °C (rapidly quenched) for 3 h

过 900、950 和 1 050 ℃(急冷) 煅烧后样品的 Raman 光谱图。从中可以看出,900、950 ℃煅烧后样品的拉曼光谱形状相似,但随着煅烧温度提高,在 200~400 cm^{-1} 指纹区,拉曼谱带的数量和强度存在差别,谱峰变的容易分辨,强度逐渐变大,说明骨架的转动更加剧烈,键角发生明显的变化。从玻璃样品的拉曼

光谱可以看出,谱带中仅在 665 和 1 178 cm^{-1} 左右出现了 2 个宽化的拉曼谱带,与融化前 950 ℃样品的拉曼光谱相比,强度大幅度减弱,频率发生了移动。说明偏磷酸钙玻璃保持了 $-(\text{PO}_2)_2\text{-O}-$ 的结构骨架,但结构的无序度变大,键长和键角也不相同。拉曼光谱的谱带的位置及由文献查得其归属见表 1。

表 1 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 热处理后样品的拉曼振动谱带位置及其归属

Table 1 Raman bands and the corresponding assignment of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ samples after heat treatment

Raman shift ν / cm^{-1}									Assignment
300 ℃	400 ℃	500 ℃	600 ℃	700 ℃	800 ℃	900 ℃	950 ℃	1 050 ℃	
						284	287	283	
300		321	323	344	329	329	331	357	Deformation
385		393	359	389	356	359	364	388	vibrations
464			405		408	408	409		
738	715	713	688	687	686	688	689	665	$\text{V}_s(\text{POP})$
			796		793	733	796		
922						968	970		
						1016			$\text{V}_{as}(\text{POP})$
1091	1038		1041		1050	1058	1060	1125	
	1174	1171	1170	1170	1170	1170	1174	1178	$\text{V}_s(\text{PO}_2)$
1226		1271	1258	1242	1221	1218	1217	1260	$\text{V}_{as}(\text{PO}_2)$

2.3 偏磷酸钙聚合过程中 P-O 键的键长变化

拉曼光谱对结构的敏感性可用来作为观察玻璃结构和相变的探针,通过分析拉曼光谱的差别可以研究材料的微观结构和键态特征。PoPovic 等^[11]研究了磷酸盐无机物中拉曼频移和 P-O 化学键键长的关系,拟合出拉曼振动频率与 P-O 化学键键长的线性关系如式 1。

$$\nu = a + bR \quad (1)$$

ν : Raman wavenumber (cm^{-1}); $a=6\,300$ (cm^{-1}); $b=-34.3$; R : P-O bond length(pm)。

伴随着热处理的进行,桥氧键对称伸缩振动频率 $\nu_s(\text{POP})$ 逐渐减小,端氧键的对称伸缩振动频率 $\nu_s(\text{PO}_2)$ 基本不变。这说明,磷酸盐的聚合过程主要是主链骨架上 P-O 键长发生变化,侧链上 P-O 键长变化不大。主链的变化还反映在指纹区弯曲振动频率的区别。将桥氧键对称伸缩振动的频率分别代入(1)式,计算得本实验中 P-O 键长变化趋势如图 6。从图上可看出,磷酸盐聚合时,除融化前键长出现小幅度减小外,链骨架上 P-O 键长呈逐渐增大的趋势。300 到 600 ℃之间,键长增大幅度较大,600 到 900 ℃之间键长变化不大。焦磷酸钙的 P-O 键长为 0.1622 nm,偏磷酸钙玻璃的 P-O 键长最大,为 0.1643 nm。

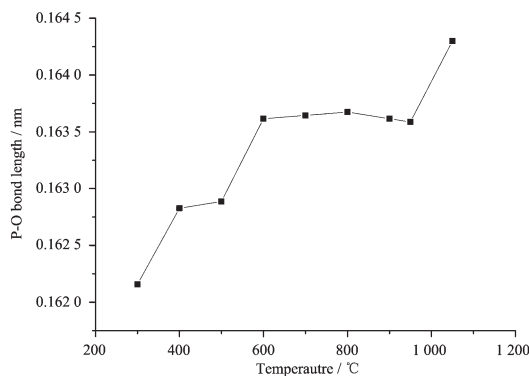


图 6 P-O-P 键键长随煅烧温度的变化

Fig.6 Change of P-O-P bond length with calcination temperature

3 结 论

通过对 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 经热处理后样品的拉曼光谱分析,可推测偏磷酸钙玻璃制备过程中的结构演变规律。在 154 ℃左右失去结晶水,在 265 ℃左右失去结构水,形成焦磷酸钙。在 265~460 ℃之间,形成偏磷酸钙。在 460~960 ℃之间,偏磷酸钙发生系列同质异构变化。焦磷酸钙向偏磷酸钙转变过程中,主链 P-O 键长增大,侧链 P-O 键长减小。偏磷酸钙同质异构相变过程中,主链上 P-O 键长增大,侧链 P-O

键长变化很小。形成玻璃后,骨架上桥氧的 P-O 键长达最大。

参考文献:

- [1] Park E K, Lee Y E, Kim S, et al. *Biomaterials*, **2004**,**25**: 3403-3411
- [2] Ota Y, Iwashia T, Kasuga T, et al. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **2002**,**13**:895-900
- [3] Kasuga T, Ota Y, Tsuji K, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1996**, **79**:1821-1824
- [4] ZHANG Shu-Xia(张淑霞), LI Jian-Bao(李建保), LI Wei (李 惟), et al. *J. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **1999**,**25**:569-574
- [5] Wang K, Russel C, Liu C. *Mater. Chem. Phys.*, **2008**,**111**: 106-113
- [6] Brow R K. *J. Non-Cryst. Solids*, **2000**,**263&264**:1-28
- [7] McIntosh A O, Jablonski W L. *Anal. Chem.*, **1956**,**28**:1424-1427
- [8] Rothammel W, Burzlaff H, Specht R. *Acta Cryst. C*, **1989**, **45**:551-553
- [9] Prokupkova P, Mosner P, Koudelka L, et al. *J. Mater. Sci.*, **1998**,**33**:743-748
- [10] Popovic L, Waal D, Boeyens J C A. *J. Raman Spectrosc.*, **2005**,**36**:2-11