



纳米科学与技术

纳米磷灰石的制备、 表征及改性

第二版

李世普 王友法 著



科学出版社



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

纳米科学与技术

纳米磷灰石的制备、表征及改性

(第二版)

李世普 王友法 著

科学出版社
北京

内 容 简 介

羟基磷灰石在生物医学领域应用广泛,其纳米化制备及改性是利用其纳米效应拓展新的医学应用的基础。本书主要介绍了羟基磷灰石纳米粒子的多种湿法合成制备方法,纳米羟基磷灰石的阳离子掺杂与阴离子替代及四环素、表面活性剂改性以及羟基磷灰石的理化性能的全面表征。

本书是作者及其研究组成员多年研究成果的总结,可供大专院校和科研机构相关研究领域的科研人员、教师、学生及从事钙磷生物材料行业生产的工作人员等参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

纳米磷灰石的制备、表征及改性 / 李世普,王友法著. —2 版. —北京:科学出版社,2014. 6

(纳米科学与技术 / 白春礼主编)

ISBN 978-7-03-041002-3

I. ①纳… II. ①李…②王… III. ①磷灰石-纳米材料-生物材料-研究
IV. ①R318. 08

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 123852 号

丛书策划: 杨 震 / 责任编辑: 张淑晓 杨新改 / 责任校对: 郑金红
责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010 年 3 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2014 年 6 月第 二 版 印张: 15

2014 年 6 月第二次印刷 字数: 320 000

定价: 88.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《纳米科学与技术》丛书编委会

顾 问 韩启德 师昌绪 严东生 张存浩

主 编 白春礼

常务副主编 侯建国

副主编 朱道本 解思深 范守善 林 鹏

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)

陈小明	封松林	傅小锋	顾 宁	汲培文	李述汤
李亚栋	梁 伟	梁文平	刘 明	卢秉恒	强伯勤
任咏华	万立骏	王 琛	王中林	薛其坤	薛增泉
姚建年	张先恩	张幼怡	赵宇亮	郑厚植	郑兰荪
周兆英	朱 星				

《纳米科学与技术》丛书序

在新兴前沿领域的快速发展过程中,及时整理、归纳、出版前沿科学的系统性专著,一直是发达国家在国家层面上推动科学与技术发展的重要手段,是一个国家保持科学技术的领先权和引领作用的重要策略之一。

科学技术的发展和应用,离不开知识的传播:我们从事科学研究,得到了“数据”(论文),这只是“信息”。将相关的大量信息进行整理、分析,使之形成体系并付诸实践,才变成“知识”。信息和知识如果不能交流,就没有用处,所以需要“传播”(出版),这样才能被更多的人“应用”,被更有效地应用,被更准确地应用,知识才能产生更大的社会效益,国家才能在越来越高的水平上发展。所以,数据→信息→知识→传播→应用→效益→发展,这是科学技术推动社会发展的基本流程。其中,知识的传播,无疑具有桥梁的作用。

整个 20 世纪,我国在及时地编辑、归纳、出版各个领域的科学技术前沿的系列专著方面,已经大大地落后于科技发达国家,其中的原因有许多,我认为更主要的是缘于科学文化的习惯不同:中国科学家不习惯去花时间整理和梳理自己所从事的研究领域的知识,将其变成具有系统性的知识结构。所以,很多学科领域的第一本原创性“教科书”,大都来自欧美国家。当然,真正优秀的著作不仅需要花费时间和精力,更重要的是要有自己的学术思想以及对这个学科领域充分把握和高度概括的学术能力。

纳米科技已经成为 21 世纪前沿科学技术的代表领域之一,其对经济和社会发展所产生的潜在影响,已经成为全球关注的焦点。国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)会刊在 2006 年 12 月评论:“现在的发达国家如果不发展纳米科技,今后必将沦为第三世界发展中国家。”因此,世界各国,尤其是科技强国,都将发展纳米科技作为国家战略。

兴起于 20 世纪后期的纳米科技,给我国提供了与科技发达国家同步发展的良好机遇。目前,各国政府都在加大力度出版纳米科技领域的教材、专著以及科普读物。在我国,纳米科技领域尚没有一套能够系统、科学地展现纳米科学技术各个方面前沿进展的系统性专著。因此,国家纳米科学中心与科学出版社共同发起并组织出版《纳米科学与技术》,力求体现本领域出版读物的科学性、准确性和系统性,全面科学地阐述纳米科学技术前沿、基础和应用。本套丛书的出版以高质量、科学性、准确性、系统性、实用性为目标,将涵盖纳米科学技术的所有领域,全面介绍国内外纳米科学技术发展的前沿知识;并长期组织专家撰写、编辑出版下去,为我国

纳米科技各个相关基础学科和技术领域的科技工作者和研究生、本科生等,提供一套重要的参考资料。

这是我们努力实践“科学发展观”思想的一次创新,也是一件利国利民、对国家科学技术发展具有重要意义的大事。感谢科学出版社给我们提供的这个平台,这不仅有助于我国在科研一线工作的高水平科学家逐渐增强归纳、整理和传播知识的主动性(这也是科学研究回馈和服务社会的重要内涵之一),而且有助于培养我国各个领域的人士对前沿科学技术发展的敏感性和兴趣爱好,从而为提高全民科学素养作出贡献。

我谨代表《纳米科学与技术》编委会,感谢为此付出辛勤劳动的作者、编委会委员和出版社的同仁们。

同时希望您,尊贵的读者,如获此书,开卷有益!



中国科学院院长

国家纳米科技指导协调委员会首席科学家

2011年3月于北京

前 言

随着材料科学、生命科学、生物技术、纳米科学与技术的发展,人类开始在分子水平上去认识材料和机体间的相互作用,构建生物结构和功能,使传统的无生命的材料通过参与生命组织的活动,成为生命组织的一部分。纳米粒子一般指粒径在 $1\sim 100\text{nm}$ 范围内的固体粒子,是介于原子、分子与宏观物体之间处于中间物态的固体粒子。它既不同于原子、分子团簇,又异于宏观体相材料,是介于团簇与体相之间的特殊状态。纳米粒子由于其表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应、量子隧穿及介电限域效应而表现出许多既不同于宏观物质也不同于单个孤立原子的特异性能,这些特异性能使得纳米粒子具有许多新的用途。

在生物医学材料领域,纳米材料及其结构的研究引起了各国学者的极大兴趣。这是因为生物体内存在大量的具有特殊功能的纳米结构,例如,骨骼、牙齿、肌腱等中均不同程度地存在规则分级的纳米组装结构,贝壳、甲虫壳、珊瑚等天然生物材料由一些有机质(如蛋白质、甲壳素)及碳酸钙纳米粒子等无机盐构成,从而显示出优异的力学性能和生理功能。20世纪90年代后期,利用纳米材料进行细胞分离、细胞内部染色及利用纳米粒子制成特殊药物或新型抗体进行局部定向治疗等方面的应用研究迅速开展起来。纳米生物材料、DNA纳米技术、纳米粒子靶向药物与基因治疗、分析检测技术的优化等方面研究得到了广泛关注。

磷灰石是钙的磷酸盐中的一类化合物,它是人体硬组织(骨骼和牙齿)的主要成分,牙釉质的97%、骨骼的65%是由磷灰石构成的,骨中的磷灰石是人体钙库。羟基磷灰石纳米材料以其良好的生物相容性和骨传导能力而在硬组织的替代和填充方面得到了广泛的应用。在药物载体和蛋白质分离方面亦有羟基磷灰石的应用研究报道。

《磷灰石纳米粒子的制备改性及其生物安全性》于2010年出版,由于研究的进一步深入和拓展,需要补充一部分研究内容;同时,考虑到材料研究学者和细胞生物学、分子生物学研究学者的不同需要,研究内容分别侧重于材料研究和生物学效应研究。本书从羟基磷灰石纳米粒子的基本特性出发,全面研究了羟基磷灰石纳米粒子的各种制备方法和掺杂改性、性能表征,深入评价了羟基磷灰石纳米材料的理化性能。

十余年来,作者的研究工作得到了国家“973”计划、“863”计划,国家自然科学基金,科学技术部、湖北省科技厅和武汉市科技局有关项目的持续支持,得到了材料学界、医学界和生物学界众多专家学者的指教和帮助。本书的出版得到了国家

出版基金的资助。参与本书研究工作的还有韩颖超、闫玉华、曹献英、袁琳、任卫、戴红莲、王欣宇、陈晓明以及他们指导的部分博士研究生和硕士研究生。在此一并表示感谢!

由于本书涉及多学科交叉,内容广泛,加之纳米科技和生物医学技术的飞速发展,新成果不断涌现,限于作者的学术水平,书中难免存在遗漏、偏颇甚至错误之处,希望广大读者不吝指正。

作 者

2014 年春于武汉

目 录

《纳米科学与技术》丛书序

前言

第 1 章 羟基磷灰石概述	1
1.1 本章内容简介	1
1.2 羟基磷灰石家族的化学组成	1
1.3 羟基磷灰石晶体结构和表面特性	1
1.3.1 羟基磷灰石的晶体结构	1
1.3.2 羟基磷灰石的表面特性	3
1.3.3 羟基磷灰石晶体各族晶面的显露规律	5
1.4 羟基磷灰石晶体的衍射图谱	6
1.5 人体及自然界中的磷灰石	7
1.6 相关钙磷系材料	9
1.6.1 磷酸钙骨水泥	9
1.6.2 可生物降解 β -TCP 多孔人工骨	11
1.7 人工合成的羟基磷灰石	19
1.8 羟基磷灰石的应用领域	20
参考文献	22
第 2 章 羟基磷灰石纳米粒子的合成制备	24
2.1 本章内容简介	24
2.2 羟基磷灰石纳米材料	25
2.3 羟基磷灰石纳米粒子的湿法制备	28
2.3.1 均相沉淀法制备羟基磷灰石纳米粒子	28
2.3.2 自燃烧法制备羟基磷灰石纳米粒子	33
2.3.3 水热反应法制备羟基磷灰石纳米粒子	40
2.3.4 酸碱中和法制备羟基磷灰石纳米粒子	44
2.3.5 微乳液法制备羟基磷灰石纳米粒子	45
2.4 羟基磷灰石纳米粒子形成热力学	60
2.5 羟基磷灰石纳米粒子形成动力学	66
参考文献	68

第3章 羟基磷灰石纳米粒子的掺杂与改性研究	72
3.1 本章内容简介	72
3.2 磷灰石纳米粒子的阳离子掺杂	73
3.2.1 锶离子掺杂	73
3.2.2 钨离子掺杂	79
3.2.3 铽离子掺杂	89
3.2.4 镧离子掺杂	100
3.3 磷灰石纳米粒子的阴离子替代	104
3.3.1 氯离子替代	104
3.3.2 氟离子替代	110
3.3.3 碳酸根离子替代	113
3.4 羟基磷灰石纳米粒子的改性研究	115
3.4.1 四环素改性羟基磷灰石纳米粒子的制备研究	115
3.4.2 表面活性剂改性羟基磷灰石纳米粒子溶胶的分散特性研究	126
3.5 介孔羟基磷灰石的制备与表面改性	135
3.5.1 介孔羟基磷灰石纳米粒子的制备	135
3.5.2 介孔羟基磷灰石陶瓷的制备	162
3.5.3 介孔羟基磷灰石纳米粒子的表面改性	167
参考文献	187
第4章 羟基磷灰石纳米粒子的理化性能表征	193
4.1 本章内容简介	193
4.2 羟基磷灰石纳米粒子物相晶体结构研究	194
4.2.1 羟基磷灰石纳米粒子晶体结构 XRD 研究	194
4.2.2 掺锶磷灰石及锶磷灰石纳米粒子晶体结构 XRD 研究	198
4.3 羟基磷灰石纳米粒子平均粒径及粒径分布表征	204
4.3.1 磷灰石系列纳米粒子粒径的光子相关光谱法表征	204
4.3.2 其他粒径表征方法	209
4.4 羟基磷灰石纳米粒子的表面特性表征	210
4.5 羟基磷灰石纳米粒子的表面元素表征	214
4.5.1 磷灰石纳米粒子俄歇电子能谱表征	214
4.5.2 磷灰石纳米粒子电子探针能谱表征	215
4.5.3 磷灰石纳米粒子的比表面积表征	217
4.6 羟基磷灰石纳米粒子在水中的溶解特性研究	221
参考文献	222
附录 缩略语(英汉对照)	223
索引	225

征可用 $\vec{a}$ 、 $\vec{b}$ 、 $\vec{c}$ 三个向量来表示, $\vec{a} \wedge \vec{b} = 120^\circ$, $\vec{a} \wedge \vec{c} = 90^\circ$, $\vec{b} \wedge \vec{c} = 90^\circ$; 晶胞参数 $a_0 = b_0 = 0.943 \sim 0.938 \text{nm}$, $c_0 = 0.688 \sim 0.686 \text{nm}$, $Z = 2$ 。其结构如图 1.1 所示, 一个晶胞中含 10 个 Ca^{2+} 、6 个 PO_4^{3-} 、2 个 OH^- 。10 个 Ca^{2+} 占据两种位置, 4 个 Ca^{2+} 占 $Z = 0$ 和 $Z = 1/2$ (或 0.5) 的位置, 6 个 Ca^{2+} 中 3 个位于 $Z = 1/4$ (或 0.25), 另外 3 个位于 $Z = 3/4$ (或 0.75) 的位置。 $[\text{OH}]$ 位于晶胞的 4 个角上, P 原子被 4 个 O 原子包围形成 $[\text{PO}_4]$ 四面体。6 个 $[\text{PO}_4]$ 四面体分别位于 $Z = 1/4$ (或 0.25) 和 $Z = 3/4$ (或 0.75) 的平面上, 这些 $[\text{PO}_4]$ 四面体的网络使得 HAP 的结构具有较好的稳定性。

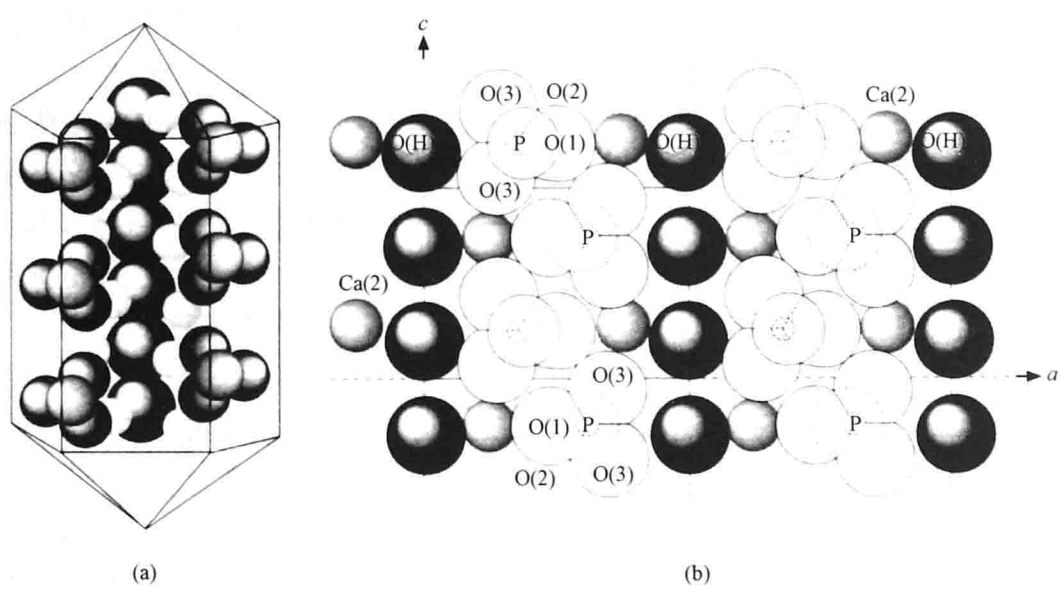


图 1.1 HAP 晶体立体结构

各族晶面的显露与 $[\text{PO}_4]$ 四面体的结晶方位密切相关, $[\text{PO}_4]$ 四面体在 c 轴方向成层分布, Ca^{2+} 位于上下两层 6 个四面体的中间, Ca^{2+} 与阴离子形成两种结构, 分别称为 Ca(1) 原子和 Ca(2) 原子。Ca(1) 原子配位数为 9, 位于上下两层 6 个 $[\text{PO}_4]$ 四面体之间, 与这 6 个 $[\text{PO}_4]$ 四面体中的 9 个顶角上的 O^{2-} 连接, 其中 3 个 O^{2-} 距离较远。这种连接使整个结构形成平行于 c 轴的通道, OH^- 基团填充在通道中, 与上下两层 6 个 Ca^{2+} 组成 $[\text{OH}-\text{Ca}_6]$ 八面体, 配位八面体上的 Ca 即为 Ca(2) 原子, 它与周围 4 个 $[\text{PO}_4]$ 四面体中的 6 个 O^{2-} 及 1 个 OH^- 基团连接, 这种阳离子配位八面体与上下两层 6 个络阴离子 ($\text{CaP}_6\text{O}_{24}$) 连接, 构成绕 c 轴呈六次对称分布的六边环。Ca(2) 原子沿 c 轴每隔 60° 重复出现, $[\text{OH}-\text{Ca}_6]$ 八面体的三次对称轴与晶轴 c 相重合, 八面体顶角平分线与 $m\{10\bar{1}0\}$ 面族相交 60° , 与 $a\{11\bar{2}0\}$ 面族垂直, 见图 1.2(a)。络阴离子 ($\text{CaP}_6\text{O}_{24}$) 同各族晶面上连接的稳定性与络阴离子顶角上 O^{2-} 与八面体 $[\text{OH}-\text{Ca}_6]$ 顶角上 Ca^{2+} 的连接数目有关, 连接数目多则该面族

的稳定性好,连接数目少则稳定性就相对较差。Ca(1)原子和 Ca(2)原子的摩尔比为 2 : 3,参见图 1. 2。

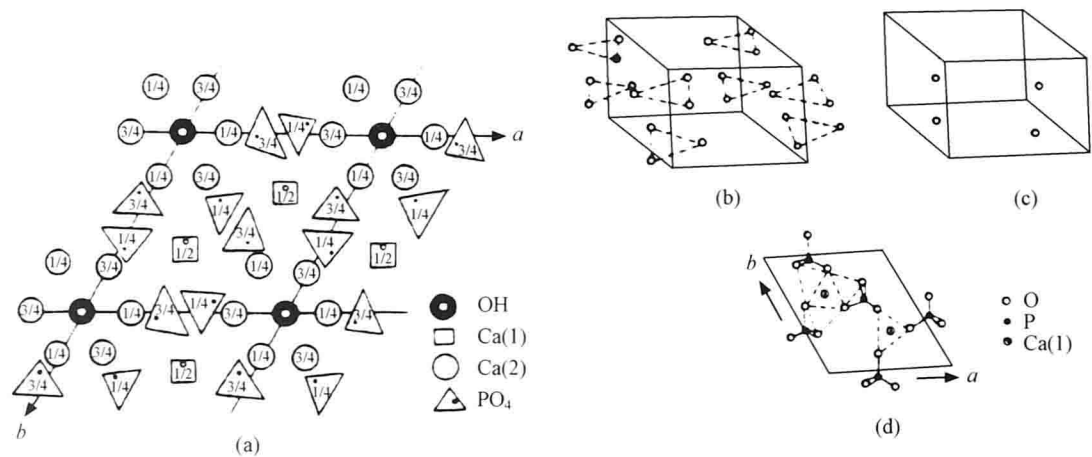


图 1. 2 HAP 的晶体结构图

(a) HAP 在 (a, b) 面上的投影, 菱形表示一个晶胞, $Z=0$ 表示晶胞的底部, $Z=1$ 表示晶胞的顶部, $Z=0$ 和 $Z=1/2$ 的 Ca 离子为 Ca(1) 离子, $Z=1/4$ 和 $Z=3/4$ 的离子为 Ca(2) 离子; (b) Ca(2) 离子, a 轴水平向右, b 轴向纸里面, c 轴垂直向上; (c) Ca(1) 离子; (d) HAP 的 c 表面

羟基磷灰石的原子间距为: Ca(1)—O(9) 0.242nm(3), 0.245nm(3), 0.280nm(3); Ca(2)—O(6)(OH) 0.237nm(2), 0.251nm(2), 0.236nm, 0.271nm, 0.235nm; P—O 0.152nm。

1. 3. 2 羟基磷灰石的表面特性^[1]

HAP 由六方柱状单晶构成, 这种柱状晶体的横截面为六边形, 平行于晶胞的 (a, b) 面, 称为 c 表面; 围绕柱体轴的 6 个侧面为矩形, 分别平行于晶胞的 (b, c) 面和 (a, c) 面, 称为 a 表面和 b 表面(a 表面等同于 b 表面)。Kawasaki^[2] 提出 HAP 表面主要存在两种吸附位置: 当 OH⁻ 位置位于晶体的 a (或 b) 表面时, 该位置连着两个 Ca(2) 离子, 在水溶液中, 这个表面的 OH⁻ 位置至少在某一瞬间空缺, 由于 Ca(2) 离子带两个正电荷, 形成一个吸附位置, 称为 C 位置, C 位置能吸附 PO₄³⁻、大分子的磷酸根基团或羧基。当 Ca(1) 离子位置位于晶体的 c 表面时, 这种位置一部分连着 6 个带负电荷的 O 原子, 另一部分连着 3 个带负电荷的 O 原子, 在水溶液中, 表面的 Ca(1) 位置至少在某一瞬间空缺, 连着 6 个 O 原子的 Ca(1) 位置就形成了一个较强的吸附位置, 称为 P 位置, P 位置能吸附 Sr²⁺、K⁺ 等阳离子以及蛋白质上的某些基团; 而连着 3 个 O 原子的 Ca(1) 位置则形成一个较弱的吸附位置。

HAP 的表面水化层通过氢键与水相有很好的相容性, 如图 1. 3 所示。第一层水的吸附热为 96kJ/mol, 吸附两层水后吸附热为 46kJ/mol^[3], 与水的汽化热相当。因此两层以外的吸附水分子与溶液中水分子的结合等同于它与内层吸附水分子的

结合。所以 HAP 在水中的表面能较低,能长时间保持粒径较小的分散状态。

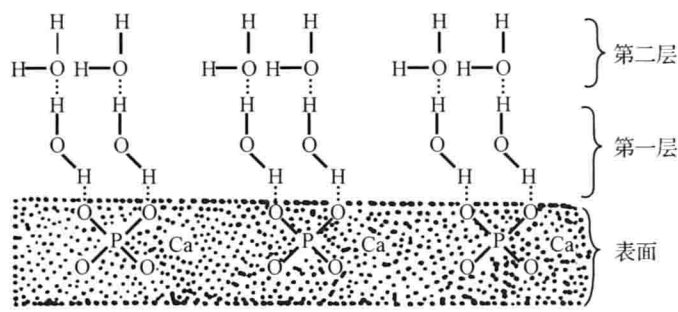


图 1.3 在 HAP 表面 H₂O 和 PO₄³⁻ 通过氢键结合

HAP 的表面电荷及其与构晶离子 Ca²⁺、OH⁻、PO₄³⁻ 的关系如下所述。

表面电荷是反映固体性质的重要参量,它能决定什么物质可以吸附和穿透,从而改变固体的界面行为。固体的表面电荷由溶液中定势离子的浓度决定。

对 HAP 的 ζ 电位的研究结果表明,溶液中 H⁺、OH⁻、Ca²⁺、PO₄³⁻ 等对 HAP 的表面电荷起决定作用,而 K⁺、Na⁺、Cl⁻ 等的作用很小。HAP 的构晶离子是 Ca²⁺、OH⁻、PO₄³⁻,它们与水的反应见表 1.1。因此,HAP 的定势离子是它们的构晶离子及其与水的反应产物,其他的无机物、表面活性剂和聚合物也能影响其界面电荷,但这种二次影响主要是通过定势离子来决定的。当阳离子决定表面电荷时,提高其浓度会使电位升高。因此 Ca²⁺ 浓度上升,可使 HAP 表面电位提高,带正电荷;PO₄³⁻ 浓度上升可使表面电位下降,带负电荷;pH 上升,不仅 OH⁻ 浓度的提高使表面电位下降,而且使表 1.1 中(1)~(6)的反应向右移动,水化产物中负离子活度上升,正离子活度下降,从而使表面电位下降。

表 1.1 HAP 构晶离子在水中的平衡

(1) $\text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2$	$K = 10^{1.1}$
(2) $\text{Ca}(\text{OH})^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2$	$K = 10^{1.37}$
(3) $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$	$K = 10^{2.45}$
(4) $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$K = 10^{-2.15}$
(5) $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$K = 10^{-7.2}$
(6) $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$K = 10^{-13.3}$
(7) $\text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CaHPO}_4(\text{aq})$	$K = 10^{2.7}$
(8) $\text{CaHPO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CaHPO}_4(\text{s})$	$K = 10^{4.5}$
(9) $\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{CaH}_2\text{PO}_4^+$	$K = 10^{1.08}$

HAP 的表面电荷主要是 Ca²⁺ 和 OH⁻,这是因为在所有的定势离子中,HAP

对这两种离子的吸附能力最强。

HAP 对 OH^- 的吸附与电解质的种类有关,在有 NaOH 存在的溶液中,HAP 对 OH^- 的吸附属于 Langmuir 型^[4],吸附量 X_{OH^-} 为

$$X_{\text{OH}^-} = \frac{X_{\infty} K C_{\text{OH}^-}}{1 + K C_{\text{OH}^-}}$$

式中,最大吸附量 X_{∞} 为常数;而在有 CaCl_2 存在的溶液中,HAP 对 OH^- 的吸附不属于 Langmuir 型,最大吸附量随溶液中 Ca^{2+} 浓度的增加而增加,这是因为 Ca^{2+} 吸附在 HAP 表面,形成带正电荷的能吸附 OH^- 的位置,而 Langmuir 型只适用于吸附位置恒定的情况。

Shimabayashi 等^[5] 提出 HAP 对 OH^- 和 Ca^{2+} 有协同吸附效果,HAP 从 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中吸附 OH^- 和 Ca^{2+} 的量比其分别从 NaOH 和 CaCl_2 溶液中吸附 OH^- 和 Ca^{2+} 的量。这可能是由于两种协同吸附机理所致,其一是 Na^+ 、 Cl^- 等与 HAP 的亲合力小,不与 HAP 表面接触,只分布于扩散双电层中;而 OH^- 和 Ca^{2+} 是 HAP 的构晶离子,与 HAP 亲合力大,吸附的 Ca^{2+} 与 HAP 表面接触,又形成 OH^- 的吸附点,反之亦然。其二是当 OH^- 和 Ca^{2+} 作为被吸附离子与 HAP 表面接触时,发生以下离子交换与中和反应:



因此,HAP 对 Ca^{2+} 的吸附除了由表面 Ca^{2+} 位置的空缺引起外,表面吸附的 OH^- 和表面的磷酸根离子(HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^-)也能吸附 Ca^{2+} ;同样,HAP 对 OH^- 的吸附除了由表面 OH^- 位置的空缺引起外,表面吸附的 Ca^{2+} 也能吸附 OH^- ,另外,质子化的表面磷酸根与 Ca^{2+} 反应时也消耗 OH^- 。这种 OH^- 和 Ca^{2+} 的协同吸附类似于 HAP 的晶体生长。

1.3.3 羟基磷灰石晶体各族晶面的显露规律^[6,7]

如图 1.4 所示,磷灰石的晶体形态为六方柱,通常显露的单形为六方柱 $m\{10\bar{1}0\}$ 、 $a\{11\bar{2}0\}$,六方双锥 $o\{10\bar{1}1\}$ 、 $s\{11\bar{2}1\}$ 、 $t\{20\bar{2}1\}$ 和平行双面 $c\{0001\}$ 。

根据晶体中负离子配位多面体生长基元模型,配位多面体在晶体中的结晶方位与晶体结晶形态密切相关,因此,对磷灰石晶体各族晶面的显露规律进行如下的讨论。

(1) $c\{0001\}$ 面族显露与 $[\text{PO}_4]$ 四面体结晶方位。在 c 轴方向上 $[\text{PO}_4]$ 四面体是成层状分布的,络阴离子 ($\text{CaP}_6\text{O}_{24}$) 往 $c(0001)$ 面上叠合,与 $[\text{OH}-\text{Ca}_6]$ 相连接, $[\text{OH}-\text{Ca}_6]$ 八面体的面与 $c(0001)$ 面平行,有 3 个 Ca^{2+} 与 6 个 ($\text{CaP}_6\text{O}_{24}$) 络阴离子中的 3 个 $[\text{PO}_4]$ 四面体的顶角上 O^{2-} 相连接。稳定性差,故 $c\{0001\}$ 面族生长速率慢,容易显露。

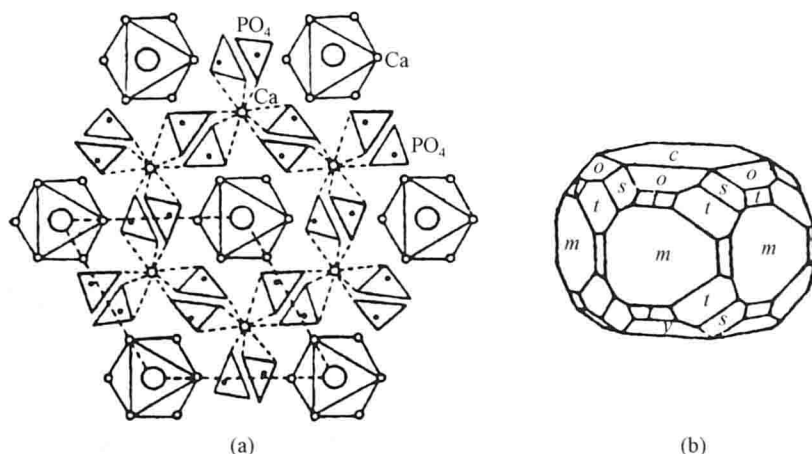


图 1.4 磷灰石结构在 $c(0001)$ 面投影(a)及其结晶形态(b)

(2) 六方柱 $m\{10\bar{1}0\}$ 、 $a\{11\bar{2}0\}$ 显露与 $[\text{PO}_4]$ 四面体结晶方位。 $[10\bar{1}0]$ 方向是 $[\text{OH}-\text{Ca}_6]$ 八面体的一个棱的法线方向, 有 2 个 Ca^{2+} 与 1 个络阴离子 ($\text{CaP}_6\text{O}_{24}$) 相连接。八面体的一个顶角指向 $a\{11\bar{2}0\}$ 面族, 有 3 个 Ca^{2+} 同时与 2 个络阴离子 ($\text{CaP}_6\text{O}_{24}$) 相连接, 所以 $a[11\bar{2}0]$ 方向比 $m[10\bar{1}0]$ 方向的 Ca^{2+} 与络阴离子相连接的数目多一倍, 见图 1.4(a)。而 Ca^{2+} 的连接数目也相应增加, 故该方向连接的稳定性比 $[10\bar{1}0]$ 方向高, 所以 $a\{11\bar{2}0\}$ 面族的生长速率快, 显露面积小, $m\{10\bar{1}0\}$ 面族的生长速率慢, 显露概率大, 面积也大。

(3) 六方双锥面族 $s\{11\bar{2}1\}$ 和 $o\{10\bar{1}1\}$ 显露与 $[\text{OH}-\text{Ca}_6]$ 八面体结晶方位。从 $[\text{OH}-\text{Ca}_6]$ 八面体在晶体中的结晶方位来分析, 在 $[\bar{1}101]$ 方向与 $[\text{OH}-\text{Ca}_6]$ 八面体的 1 个棱上的 2 个 Ca^{2+} 与 1 个络阴离子 ($\text{CaP}_6\text{O}_{24}$) 相连接, 而在 $[\bar{1}211]$ 方向与 $[\text{OH}-\text{Ca}_6]$ 八面体的 2 个棱上的 3 个 Ca^{2+} 与 2 个络阴离子 ($\text{CaP}_6\text{O}_{24}$) 相连接, 故 $s\{11\bar{2}1\}$ 面族的生长速率快, 显露面积小, 很容易消失。而 $o\{10\bar{1}1\}$ 面族因为只有 2 个 Ca^{2+} 与 1 个络阴离子相连接, 所以该面族生长速率慢, 显露面积大。

1.4 羟基磷灰石晶体的衍射图谱

根据粉末衍射标准联合委员会 [Joint Committee on Powder Diffraction Standard, JCPDS, 现为国际衍射数据中心 (International Centre for Diffraction Data, ICDD)] 管理的晶体材料粉末衍射卡片 (powder diffraction file, PDF) 74-566 或 9-432, 羟基磷灰石的 X 射线衍射图谱 (X-ray diffraction pattern, XRD) 如图 1.5 所示。主要衍射峰的相对强度及其对应的晶面间距 d 值如表 1.2 所示。

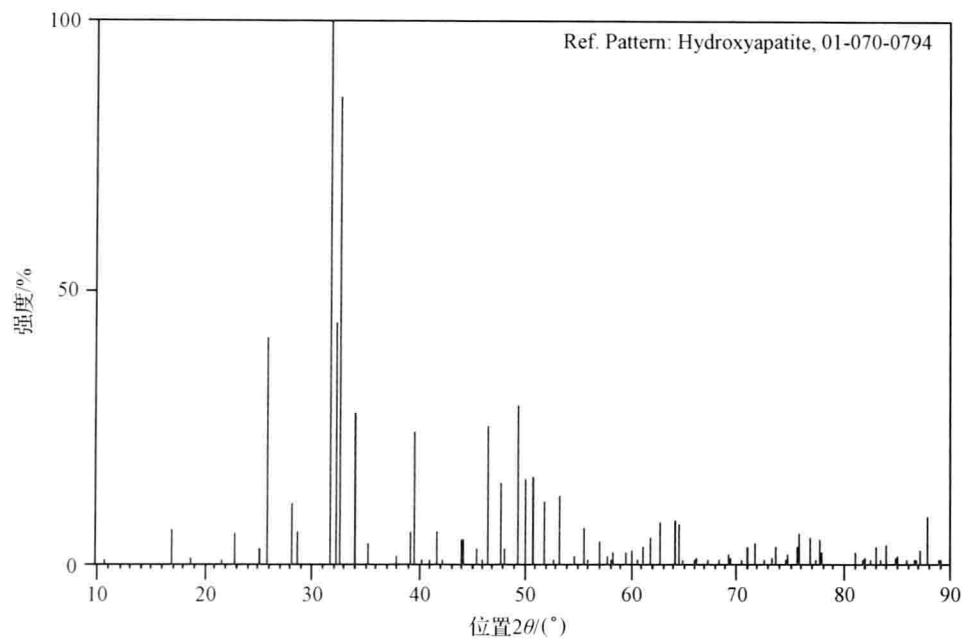


图 1.5 HAP 晶体的 XRD 图谱

表 1.2 主要衍射峰 PDF 74-566 的 d 值与相对衍射强度对应表

$d/\text{\AA}$	8.1614	4.0807	3.8874	3.4395	3.1695	3.0847	2.8146	2.7781
I/I_1	170	65	63	357	88	160	1000	514
(hkl)	(100)	(200)	(111)	(002)	(102)	(210)	(211)	(112)
$d/\text{\AA}$	2.7204	2.6299	2.2635	1.9437	1.8908	1.8402	1.8066	1.7809
I/I_1	612	210	205	281	122	313	161	116
(hkl)	(300)	(202)	(130)	(222)	(132)	(213)	(321)	(140)
$d/\text{\AA}$	1.7548	1.7197	1.6444	1.4746	1.4502	1.4336	1.2216	1.1042
I/I_1	117	140	59	79	93	69	56	58
(hkl)	(402) (303)	(004)	(322)	(502)	(323)	(511)	(252)	(352)

1.5 人体及自然界中的磷灰石

人体中的磷灰石主要存在于骨骼和牙齿中。在其他病理钙化组织,如涎石、脑石、扁桃体结石、结核石,甚至泌尿系统结石和胆结石中都含有磷灰石。人体磷灰石中大部分为羟基磷灰石,还有一些含有少量氟离子、碳酸根离子、草酸根离子以及钠镁等金属离子。牙釉质中 97%为羟基磷灰石,而牙本质的 70%、骨骼的 65%为羟基磷灰石,其余为有机质和水。

自然界矿物磷灰石几乎存在于所有的火成岩、沉积岩和变质岩中。我国盛产

磷灰石矿。除羟基磷灰石外,天然矿物还含有氟磷灰石 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ 、氯磷灰石 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ 、碳磷灰石 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$ 、磷碳酸钙 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_6(\text{OH})_2$ 、氟碳磷灰石 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_6(\text{F}, \text{OH})_2$, 其中最为常见的是氟磷灰石。天然的磷灰石矿呈六角柱状和板状,颜色为无色、白色或淡绿色、黄色、红色、紫色、青色等。天然矿物中少有标准化学计量的,通常都存在部分离子被替代的情况。其中阳离子替代有锶、锰、铅、钾、钠、镁等,阴离子置换以碳酸根置换较为普遍。表 1.3 为不同组成的磷灰石家族矿物的化学式及其英文名称^[8]。

表 1.3 不同组成的磷灰石家族矿物

中文名称	英文名称	化学式
钇硅磷灰石	abukumalite	$(\text{Ca}, \text{Y})_{10}(\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{OH})_2$
钡氯磷灰石	alforsite	$\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$
锶铈磷灰石	belovite	$(\text{Sr}, \text{Ce})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
铈磷灰石	britholite	$(\text{Ca}, \text{Ce})_{10}(\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{OH})_2$
氯磷灰石	chlorapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$
氟氯硅钙石	chlorellestadite	$\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4, \text{PO}_4, \text{SO}_4)_6(\text{Cl}, \text{F})_2$
碳酸磷灰石	dahllite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3, \text{OH})_6(\text{OH})_2$
硅磷灰石	ellestadite	$\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_6(\text{O}, \text{OH}, \text{Cl}, \text{F})_2$
锶磷灰石	fermorite	$(\text{Ca}, \text{Sr})_{10}(\text{AsO}_4, \text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{OH})_2$
氟磷灰石	fluorapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
氟硅磷灰石	fluorellestadite	$\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4, \text{PO}_4, \text{SO}_4)_6(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})_2$
细晶磷灰石	francolite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{CO}_3)_2$
钙砷铅矿	hedyphane	$\text{Pb}_6\text{Ca}_4(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}_2$
羟基磷灰石	hydroxyapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
羟基硅磷灰石	hydroxyl ellestadite	$\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4, \text{PO}_4, \text{SO}_4)_6(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$
羟砷钙石	johnbaumite	$\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6(\text{OH})_2$
锰氟磷灰石	manganianapatite	$(\text{Ca}, \text{Mn})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
砷铅石	mimetite	$\text{Pb}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}_2$
碳磷灰石	podolite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$
磷氯铅矿	pyromorphite	$\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$
锶磷灰石	strontianapatite	$(\text{Ca}, \text{Sr})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{OH})_2$
砷灰石	svabite	$\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{F}_2$
氯砷磷灰石	turneaurite	$\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4, \text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$
钒铅矿	vanadinite	$\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$
氧磷灰石	voelckerite(oxyapatite)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$
硅硫磷灰石	wilkeite	$\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4, \text{SO}_4, \text{PO}_4)_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_2$