

文章编号: 1000-324X(2003)02-0475-05

锌掺杂对 β -磷酸三钙晶体结构和分子结构的影响

冯祖德, 金 浦, 宓锦校, 邱星屏

(厦门大学材料科学与工程系, 厦门 361005)

摘 要: 采用液相方法合成系列比例掺杂锌的磷酸三钙微粉, 并利用多晶转靶 X 射线衍射仪和傅立叶变换红外光谱仪研究所得产物的相组成、晶体结构和分子结构的变化规律。研究结果表明, 掺杂锌比例在 20 atom% 以下的产物为锌在磷酸三钙中的置换固溶体。当掺杂锌的比例继续增高, 出现 α - $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$ 相。晶格常数测定表明, 掺杂锌含量 < 10 atom% 时, β -TCP 的 $a(b)$ 轴和 c 轴随掺杂锌含量的增大均呈现线性减小。然而当掺杂锌含量超过 10% 以后, c 轴随掺杂锌的继续增加反而变大。红外光谱研究表明, β -TCP 的 P-O 键的伸缩振动峰和 O-P-O 键的弯曲振动峰的位置也随掺杂锌含量的增加而呈线性变化。

关 键 词: 磷酸三钙; 锌; 掺杂

中图分类号: O 614; Q 819 **文献标识码:** A

1 引言

β -磷酸三钙 (β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, β -TCP) 是重要的生物医用材料, 在人工骨植入体的制备中有着广泛的应用。然而, 也存在不足之处。虽然其有较满意的生物相容性和生物活性, 但不具备诱导刺激骨再生和生长, 或抑制骨吸收的功能, 较大地限制了它的进一步应用。体外实验表明, 锌对于成骨细胞的增殖有特殊的直接刺激作用, 而对于破骨细胞有一定的抑制作用。动物实验和临床实验也表明, 锌可以刺激骨的生长^[1,2]。因此, 掺杂锌的 β -TCP 有望成为新一代的骨组织工程材料^[3]。然而, 锌的掺杂对于 β -TCP 晶体结构和分子结构的影响, 在国内外尚较少报道。本文采用液相方法合成各种比例掺杂锌的 β -TCP 微粉, 探讨所得产物的相组成、晶体结构、分子结构的变化规律。

2 实验

2.1 掺杂锌磷酸三钙微粉的合成

实验所用试剂 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, H_3PO_4 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 均为分析纯。液相制备原理为:



控制 $\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{Ca})$ 不同的摩尔比例, 在室温下搅拌反应 40~48h, 自动补加 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 维持体系 pH 值在 6.5。搅拌结束后静置沉淀, 充分过滤洗涤, 所得产物在 80°C 恒温干燥后研磨,

收稿日期: 2002-03-04, 收到修改稿日期: 2002-05-13

基金项目: 国家计委科研项目; 福建省自然科学基金 (E0010003)

作者简介: 冯祖德 (1952-), 男, 博士, 教授。E-mail: zdfeng@xmu.edu.cn

并经 850°C 煅烧 3h 后随炉冷却.

2.2 测试仪器

利用多晶转靶 X 射线衍射仪 (Rigaku Rotaflex D/max-C) 分析产物的相组成和晶体结构. Cu K α 射线, 物相分析时的扫描速度为 4°/min, 当进行晶格常数测定时扫描速度为 1°/min. 依据最小二乘法, 采用计算机程序模拟计算产物的晶胞常数. 利用傅立叶变换红外光谱仪 (Nicolet AVATAR 360) 对产物的分子基团进行表征, 协助判断产物的相组成及分析其微观结构的变化. 并利用统计分析软件对实验结果进行统计分析.

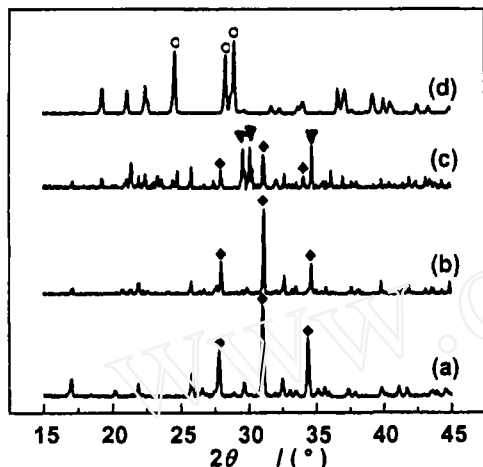


图 1 不同掺锌量 β -Ca₃(PO₄)₂ 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of β -TCP doped with different zinc concentrations

(a) 0 atom% (pure β -TCP); (b) 20 atom%; (c) 40 atom%; (d) 100 atom% (pure α -Zn₃(PO₄)₂, α -TZP)
◆: β -TCP; ▼: α -CaZn₂(PO₄)₂; ○: α -Zn₃(PO₄)₂

3 结果和讨论

3.1 锌掺杂对磷酸三钙晶体结构的影响

β -TCP 是磷酸三钙的低温相, 稳定存在于 1120°C 以下. β -TCP 为六方晶体结构, 其晶格常数为: $a = b = 10.43 \text{ \AA}$, $c = 37.38 \text{ \AA}$ ^[4]. 实验结果表明, 随着锌的掺杂比例的不同, 所得的产物由不同的相组成. 当锌的掺杂比例 < 20 atom% 时, 所得的相基本为 β -TCP 的相结构. 而当锌的掺杂比例 > 20 atom% 时, 出现新相 α -CaZn₂(PO₄)₂, 如图 1 所示. 当锌的掺杂比例进一步增大时 (> 60 atom%), 会同时出现 α -CaZn₂(PO₄)₂、 β -TCP、 α -Zn₃(PO₄)₂ 三相并存的现象. 锌在 β -TCP 中只能有限固溶这一现象可能跟锌离子与钙离子半径相差较大有关. 锌离子的半径为 0.75 Å, 钙离子的半径为 0.99 Å, 两者错配度 $\Delta = \left| \frac{0.75 - 0.99}{0.99} \right| \times 100\% \approx 24\%$, > 15%. 由此根据休谟-饶塞里提出的经验规律, 锌在 β -TCP 中只能有限固溶.

对锌掺杂比例 < 20 atom% 的 β -TCP 进行了 XRD 的精确扫描测试分析. 从程序分析得到的 XRD 谱图及其衍射峰数据, 发现随着掺杂锌含量的增高, 绝大多数衍射峰的 2θ 衍射角都向高角度移动, 其最强衍射峰发生明显的位移. 根据布拉格衍射公式 $2d\sin\theta = n\lambda$, 可知当衍射角向高角度移动时, 晶面间距减小. 由于锌的离子半径小于钙的离子半径, 因此, 锌离子部分置换晶格中的钙离子将导致 β -TCP 的 $a(b)$ 轴和 c 轴发生变化. 由精确扫描得到的 XRD 数据, 依据最小二乘法的方法, 采用计算机程序模拟计算得到粉末的晶胞常数等基本数据, 见表 1.

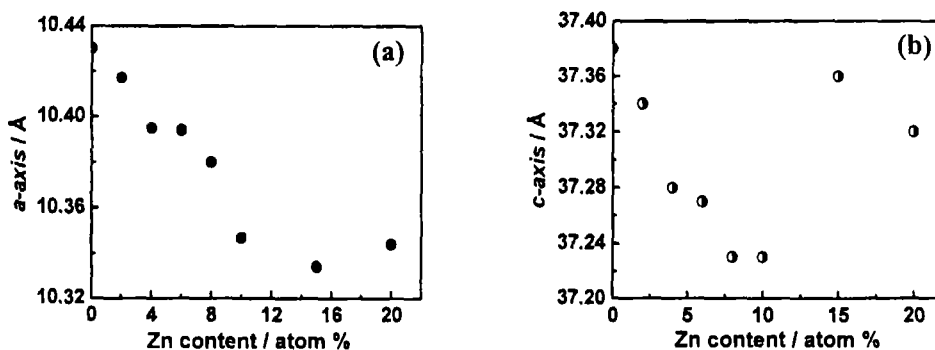
图 2 为 β -TCP 的 $a(b)$ 和 c 轴随掺杂锌含量的提高而变化的趋势. 当掺杂锌含量 < 10 atom% 时, β -TCP 的 $a(b)$ 轴和 c 轴随掺杂锌含量的增大均呈现线性减小 (p 分别等于 0.00148 和 0.00197, 为高度显著). 直至锌含量达到 10 atom% 时, c 轴出现最小值. 之后, c 轴随掺杂锌含量的继续增加反而变大. 另外, 由图 2(a) 可见, 当掺杂锌含量 > 10 atom% 时, $a(b)$ 轴的变化趋势随掺杂锌含量的增加也发生了较显著的改变, 变化率明显减小.

实验中出现的 $a(b)$ 轴和 c 轴初期的线性减小是由于离子半径较小的 Zn^{2+} 替代 Ca^{2+} 生成置换固溶体所致, 而后来的变化趋势的改变可能与掺杂比例增大后, 置换位置发生了某些变化有关. Dickens 等人指出, β -TCP 有五个独立的阳离子位置, M (1), M (2), M (3), M (4), M (5)^[4]. 根据 Bigi 等人对同样离子半径小于钙离子的镁离子在 β -TCP 中部分置换的晶体结构研究结果表明, $a(b)$ 轴和 c 轴的变化与镁离子在晶格的五个独立的阳离子位置的分布有关^[5]. 镁离子首先占据 M(5) 位置, 当镁含量接近 10 atom% 时, 镁占据了几乎所有空的 M(5) 位置. 镁离子含量超过 10 atom% 时, 镁离子开始占据空的 M(4) 位置, 引起 M(4)-O 和 M(5)-O 距离的增大, 导致 $a(b)$ 轴和 c 轴随掺杂镁含量增大变化趋势发生改变. 由于锌与镁一样, 其离子半径均小于钙离子, 因此对于晶格 $a(b)$ 轴和 c 轴有实验所示相似的影响.

表 1 掺锌 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的晶格常数Table 1 Lattice constant of β -TCP doped with zinc

Zinc content/atom%	a -axis/ \AA	c -axis/ \AA
0	10.430 (1)	37.38 (1)
2	10.417 (1)	37.34 (1)
4	10.395 (1)	37.28 (1)
6	10.394 (3)	37.27 (2)
8	10.380 (1)	37.23 (1)
10	10.347 (1)	37.23 (1)
15	10.334 (3)	37.36 (1)
20	10.344 (1)	37.32 (1)

Note: Standard deviations are reported in parentheses

图 2 掺锌 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的晶格常数 (a) a 轴与 (b) c 轴随含锌量的变化Fig. 2 Variation of (a) the a -axis and (b) the c -axis of beta-TCP as a function of zinc substitution for calcium

3.2 锌掺杂对磷酸三钙分子结构的影响

图 3 为掺杂锌为 2、6、10、20 atom% 的产物的红外图谱, 其中在波数为 $1120\sim 940\text{cm}^{-1}$ 处为 P-O 键的伸缩振动峰. 在波数为 $500\sim 650\text{cm}^{-1}$ 处为 O-P-O 键的弯曲振动峰. 当基团周围环境发生变化时, 由于基团和周围环境会发生力学和电学的耦合, 使得基团的特征频率发生变化, 谱带产生位移. 锌进入 β -TCP 的晶格, 可能使原结构的对称性降低, 于是原

来一些简并的振动发生了分裂. 波数在 1045cm^{-1} 左右原来较大的两个峰逐渐消失掉一个, 且吸收峰强度有所降低. 而原来较为尖锐的峰在合并为一个较大的宽峰后发生分裂产生许多细小的振动峰. 单从 600cm^{-1} 处的 O-P-O 的弯曲振动谱并没有发现其峰形发生较为明显的变化. 通过仔细分析较强的伸缩振动峰, 发现振动峰位置随 β -TCP 中锌含量的增加向高波数方向移动. 这可能是由于 Zn 的电负性为 1.65, 而 Ca 的电负性只有 1.00, 当电负性较大的 Zn^{2+} 离子置换 Ca^{2+} 后, 对阴离子 PO_4^{3-} 产生诱导作用, 引起分子中电荷分布的变化, 从而改变了键的力常数, 使振动频率发生变化. 此外, 在波数为 600cm^{-1} 处的弯曲振动向低波数移动, 可能是由于掺杂半径较小的离子, 使分子的振动模式发生微小变化, 导致所需振动能量降低, 从而红外吸收峰向低波数移动. 以上阐述的几处较强红外吸收峰 (1118 、 1045 、 600cm^{-1}) 的峰位移随着 Zn 含量的增大具有较明显的线性关系. 经过线性拟合, 所得的 P 值分别为 0.048、0.00043、0.00085, 表明该线性关系是显著的 ($P < 0.05$) 或高度显著 ($P < 0.001$) 的 (图 4).

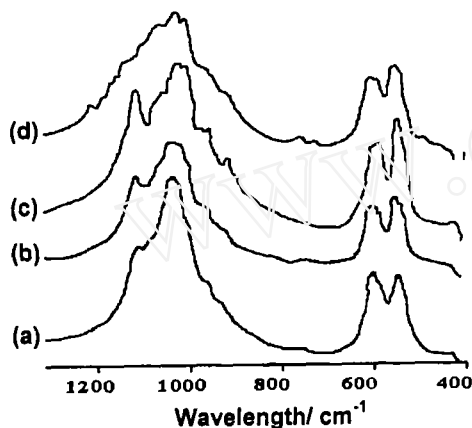


图 3 掺锌含量为 (a) 2, (b) 6, (c) 10, (d) 20 atom% 的 β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的红外谱图

Fig. 3 Infrared absorption spectra of β -TCP containing (a) 2, (b) 6, (c) 10, (d) 20 atom% of zinc

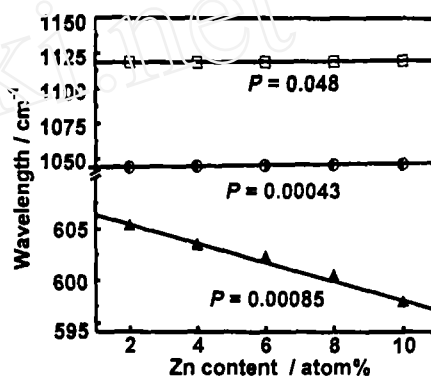


图 4 β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 红外吸收峰的峰位移随着掺锌量的变化

Fig. 4 IR spectra shift of β -TCP as a function of the amount of doped zinc

4 结论

1. 掺杂锌含量在 20 atom% 以下的产物为锌在 β -磷酸三钙中的置换固溶体. 当掺杂锌含量继续增高, 出现 α - $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$ 相.
2. 晶格常数测定表明, 掺杂锌含量 < 10 atom% 时, β -磷酸三钙的 $a(b)$ 轴和 c 轴均随掺杂锌含量的增大呈现线性减小. 而当掺杂锌含量超过 10 atom% 以后, c 轴随掺杂锌含量的继续增加反而增大.
3. 红外光谱研究表明, 当掺杂锌含量 < 10 atom% 时, β -磷酸三钙的 P-O 键的伸缩振动峰和 O-P-O 键的弯曲振动峰的位置随掺杂锌含量的增加而呈线性变化.

参考文献

- [1] Yamaguchi M, Oishi H, Suketa Y. *Biochem Pharmacol.*, 1987, **36**: 4007-4012.
- [2] Yamaguchi M, Oishi H, Suketa Y. *Biochem Pharmacol.*, 1988, **37**: 4075-4080.
- [3] Ito A, Ojima K, Naito H, *et al.* *Journal of Biomedical Materials Research*, 2000, **50** (2): 178-183.
- [4] Dickens B, Schroeder L W, Brown W E. *J Solid State Chem.*, 1974, **10**: 232-248.
- [5] Bigi A, Falini E, Foresti A, *et al.* *Zeitschrift für Kristallographie*, 1996, **211**: 13-20.

Effect of the Substitution of Zinc on the Microstructure of β -Tricalcium Phosphate

FENG Zu-De, JIN Pu, MI Jin-Xiao, QIU Xing-Ping

(Department of Materials Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen: 361005, China)

Abstract: X-ray diffraction and infrared absorption analysis were carried out on zinc-doped beta-tricalcium phosphate prepared by a liquid-phase reaction technique. Quantitative methods and regression analysis were used to calculate the variation of lattice constants of TCP, and the shift or degeneracy of the PO_4^{3-} infrared absorption bands. X-ray diffraction analysis indicates that zinc can substitute calcium up to 20 atom %, inducing a statistically significant decrease of the lattice constants a and b . As the zinc content in TCP increases beyond 20 atom %, X-ray diffraction analysis shows the appearance of a new phase $\alpha\text{-CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$. However, the effect of substitution of zinc on the lattice constant c is abnormal. The substitution of Zn up to 10 atom % results in a general decrease of the lattice constants c , while it increases as the content of zinc in TCP increases beyond 10%. FTIR spectra reveal that the substitution of Zn up to 10 atom% results in a statistically significant increase of the asymmetric P-O stretching vibration absorption band at 1045 and 1120 cm^{-1} ($P < 0.05$) and a statistically significant decrease of O-P-O bending vibration absorption band at 605 cm^{-1} ($P = 0.00085$), respectively.

Key words tricalcium phosphate; zinc; substitution