

水热法合成白磷钙石

李国昌, 王 萍, 刘长波

(山东理工大学 材料科学与工程学院, 淄博 255049)

摘 要: 以 CaO 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 H_3PO_4 为原料, 通过水热法合成白磷钙石。采用 X 射线衍射(XRD)、场发射扫描电子显微镜(SEM)、热分析(TG-DTA)和 X 射线荧光光谱(XRF)进行了分析表征。结果表明, 随着初始溶液中 $\text{Mg}/(\text{Ca}+\text{Mg})$ 摩尔比的增加, 白磷钙石的结晶行为有显著不同: 形貌由六方板状晶体(直径 30~50 μm)向球形聚集体(直径 3~5 μm)转变, 晶胞参数 a 和 c 值则逐渐减小。初始溶液中 $\text{Mg}/(\text{Ca}+\text{Mg})$ 增加, 产物中的 $\text{Mg}/(\text{Ca}+\text{Mg})$ 含量也逐渐增加, $\text{Mg}/(\text{Ca}+\text{Mg})$ 的最高值为 13.6%。在实验条件下, 白磷钙石的成核与结晶过程在 2 h 之内基本完成。白磷钙石 $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ 在 680~950 $^\circ\text{C}$ 之间脱去结构水, 转变为 $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_{12}\text{P}_2\text{O}_7$ 。

关 键 词: 水热法; 合成白磷钙石; 六方板状晶体; 球形聚集体

中图分类号: TB321 文献标识码: A

Hydrothermal Synthesis of Whitlockite

LI Guo-Chang, WANG Ping, LIU Chang-Bo

(Department of Material Science and Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract: Whitlockite was firstly synthesized by a hydrothermal method using CaO , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ and H_3PO_4 as starting materials and then characterized by X-ray diffraction, scanning electron morphology, thermal analysis, and X-ray fluorescence. The variation of molar ratio of $\text{Mg}/(\text{Ca}+\text{Mg})$ in the precursor solution resulted in different crystallization behaviors of whitlockite during hydrothermal treatment. With the increase of the molar ratio of $\text{Mg}/(\text{Ca}+\text{Mg})$, crystal morphologies of products varied from hexagonal plate (about 30–50 μm) to spheres (about 3–5 μm) and cell parameters of a and c values decreased gradually. Meanwhile, the content of $\text{Mg}/(\text{Ca}+\text{Mg})$ in the products increased gradually and reached a high value of 13.6%. It was found that the nucleation and growth of whitlockite were almost completed within 2 h. $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ was transformed to $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_{12}\text{P}_2\text{O}_7$ after calcination at temperature ranging from 680 $^\circ\text{C}$ to 950 $^\circ\text{C}$ due to the dehydration reaction.

Key words: hydrothermal method; synthetic whitlockite; hexagonal plate-like crystal; microsphere

磷酸钙(CaPs)作为有吸引力的生物相容性材料, 一直受到研究者的关注^[1-6]。白磷钙石(Whitlockite, WH, $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$)是一种罕见的磷酸盐矿物, 存在于生物系统^[7]、月岩和陨石样品中^[8]。最新研究表明, WH是人类骨骼中含量居第二位的重要矿物, 在骨骼中的含量约为20wt%, 特别是在承重骨骼中存在^[9]。与羟基磷灰石(HA)不同, WH在酸性条件下相对稳定。此外, 在青少年的骨骼中WH的含量

较高, 表明其可能积极参与骨的重塑过程^[10]。

WH($\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$)与 β -TCP($\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_{14}$, β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)是一个固溶体系列的两个端元组分, 两者具有相同的空间群 R3c。但是 β -TCP 是一种高温相, 它不能从水溶液中直接沉淀出来, 它的最常见制备方法是: 先采用化学沉淀或固态反应法获得钙缺乏羟基磷灰石(CDHA)或者 $\text{Ca}/\text{P} \leq 1.5$ 的无定形磷酸钙粉末, 在粉末制备过程中加入掺杂离子, 再通过焙烧(低于 1120 $^\circ\text{C}$)粉末, 最终获得多晶 β -TCP。

在上述方法中, 高温焙烧是获得纯相以及离子替代 β -TCP 不可缺少的途径^[11-15]。

β -TCP 必须在高温下制备, WH 却可以从水溶液中直接沉淀出来, 而目前关于沉淀 WH 的制备方法和应用性能的研究文献很少^[9, 16-17]。本文报道一种合成 WH 的方法, 并研究了反应溶液中 Mg/(Mg+Ca) 摩尔比、反应时间对 WH 的结构、成分和形貌的影响以及高温条件下的成分与结构变化等。

1 实验方法

按照(Ca+Mg)摩尔浓度为0.1 mol/L, Mg/(Ca+Mg)摩尔比为0~0.5, 将CaO和Mg(NO₃)₂加去离子水, 搅拌形成悬浮液①。将H₃PO₄配成所需浓度的溶液②。按(Ca+Mg)/P(摩尔比)=1.67, 搅拌下将溶液②加入到悬浮液①中。向混合液中滴入硝酸, 待沉淀溶解, 溶液澄清后, 加入乙酰胺作为沉淀剂。将溶液转入高压釜中, 在180℃下水热反应2~6 h。自然冷却后, 将所得沉淀洗涤、过滤, 120℃干燥。将初始溶液中 Mg/(Ca+Mg)摩尔比为0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 的样品, 分别用Mg₀、Mg_{0.1}、Mg_{0.2}、Mg_{0.3}、Mg_{0.4}、Mg_{0.5}表示。

2 样品表征

采用德国布鲁克 D8-ADVANCE 型多晶 X 射线衍射仪进行结构分析, 扫描范围 $2\theta=5^{\circ}\sim60^{\circ}$, 步长 0.02° , 扫描速度 $2^{\circ}/\text{min}$, 电压 40 kV, 电流 35 mA。用 MDI Jade6.1 软件对衍射数据进行物相检索和晶胞参数计算。采用日本理学 ZSX-100e 型 X 射线荧光光谱仪分析产物的化学组成。采用德国 NETZSCH STA 449 C 型同步热分析质谱仪进行差热分析, 温度范围 $27\sim1200^{\circ}\text{C}$, 升温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。采用荷兰 FEI 公司 Sirion 200 型场发射扫描电子显微镜观察产物的形貌和尺寸。

3 结果与讨论

3.1 初始溶液中 Mg/(Ca+Mg)摩尔比

3.1.1 Mg/(Ca+Mg)对产物的物相组成的影响

Mg₀ 是结晶良好的羟基磷灰石(图谱没有示出)。Mg_{0.1}~Mg_{0.5} 的 5 个样品的 XRD 图谱(图 1)的主要衍射峰均与标准 WH(JCPDS[#] 70-2064)吻合, 表明 5 个样品均由纯 WH 相组成。可见当溶液中存在合适浓

度的 Mg²⁺且初始 pH 较低(2.5~3)时, 更有利于 WH 的成核与生长。随着初始溶液中 Mg 含量增大, 样品的主要衍射峰向高角度偏移, 其中 Mg_{0.3} 与标准图谱((0210)面的衍射峰对应于 $2\theta=31.280^{\circ}$)最为接近。从 MDI jade6.1 软件精修的晶胞参数可以看出(表 1), 随着溶液中 Mg 含量的增加, WH 的晶胞参数 a 和 c 值都逐渐减小, 这是由于 Mg²⁺离子的半径(0.072 nm)值小于 Ca²⁺离子(0.10 nm)半径, 所以随着 WH 结构中 Mg²⁺离子含量的增加, 晶胞参数的逐渐减小。

3.1.2 Mg/(Ca+Mg)对产物的化学成分的影响

根据 XRF 分析结果计算的晶体化学组成列于表 2, 从表中可以看出, 随着反应溶液中 Mg/(Ca+Mg) (Mg_L)的增加, 固体样品中的镁含量 Mg/(Ca+Mg) (Mg_S)也逐渐增加, 但 Mg_S/Mg_L 却不断降低。WH 的理论 Mg/(Ca+Mg)为 0.1, (Ca+Mg)/P=1.5。根据目前的实验结果, 只有 Mg_L 达到 0.3 的较高浓度时才能形成接近化学计量的 WH。反应溶液中 Mg/(Ca+Mg) 为 0.5 时, 白磷钙石中 Mg/(Ca+Mg)达到 0.136。

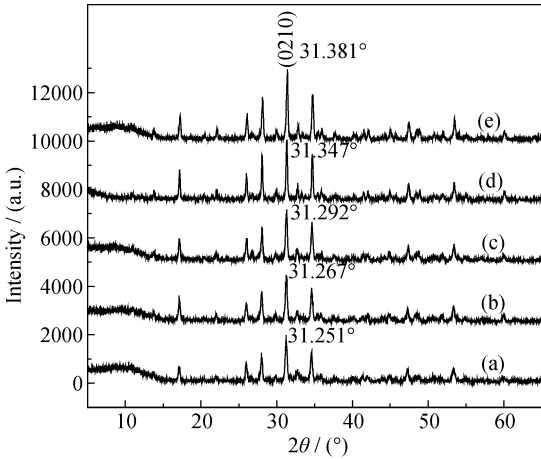


图 1 不同 Mg/(Ca+Mg)样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of different Mg/(Ca+Mg) samples (180℃, 6 h)
(a) Mg_{0.1}; (b) Mg_{0.2}; (c) Mg_{0.3}; (d) Mg_{0.4}; (e) Mg_{0.5}

表 1 根据 XRD 数据精修的晶胞参数
Table 1 Unit cell parameters of samples

Sample	Unit cell parameters	
	a/nm	c/nm
Mg _{0.1}	1.03705	3.71939
Mg _{0.2}	1.03707	3.71234
Mg _{0.3}	1.03542	3.71068
Mg _{0.4}	1.03431	3.70353
Mg _{0.5}	1.03412	3.70203
PDF# 70-2064	1.03500	3.70850

表 2 不同 Mg/(Ca+Mg)样品的化学成分
Table 2 Chemical constituents of different Mg/(Ca+Mg) samples

Mg _L	Chemical constituents/wt%			Molar ratio		
	CaO	P ₂ O ₅	MgO	Mg _S	Mg _L /Mg _S	(Ca+Mg)/P
Mg _{0.1}	53.95	43.85	1.85	0.041	0.41	1.62
Mg _{0.2}	50.95	45.64	3.16	0.076	0.38	1.59
Mg _{0.3}	49.34	46.04	4.21	0.102	0.34	1.51
Mg _{0.4}	48.54	46.34	4.89	0.119	0.30	1.51
Mg _{0.5}	46.74	46.8	6.03	0.136	0.27	1.49

对于 Mg_{0.1} 和 Mg_{0.2}, 产物的(Ca+Mg)/P(摩尔比)高于 1.5, 可能与其含有微量的 HA 有关。HA 是在水热反应后期溶液 pH 升高时形成的。

3.1.3 Mg/(Ca+Mg)对产物形貌的影响

样品 Mg₀~Mg_{0.5} 的 SEM 形貌示于图 2, Mg₀ 为结晶良好的 HA 纤维(图 2(a)); Mg_{0.1} 和 Mg_{0.2} 主要为六方板状 WH 晶体; Mg_{0.3} 中除了六方板状晶体之外, 出现了较多球形聚集体; Mg_{0.4} 和 Mg_{0.5} 全部由球形聚集体组成。此外, 随着 Mg²⁺浓度的增加, WH 单晶体和球形聚集体的尺寸都在逐渐减小。文献研究显示, 镁离子替代可使沉淀 HAP 的结晶度降低^[18]。本研究显示, 镁离子替代对沉淀 WH 也有同样的影响, 导致六方板状晶体和球形聚集体的尺寸随 Mg/(Ca+Mg)的增加而减小, 其机制尚需进一步研究。

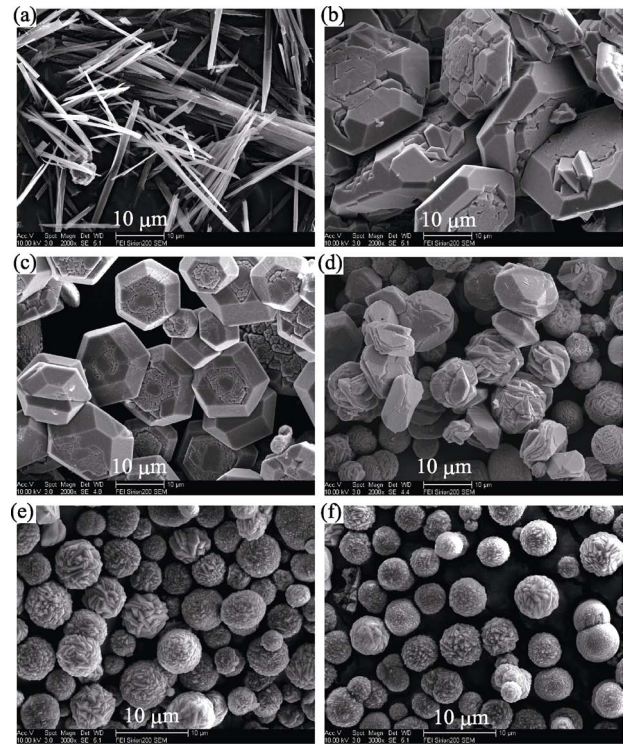


图 2 不同 Mg/(Ca+Mg)样品的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of different Mg/(Ca+Mg) samples (180℃, 6 h)
(a) Mg₀(HA); (b) Mg_{0.1}; (c) Mg_{0.2}; (d) Mg_{0.3}; (e) Mg_{0.4}; (f) Mg_{0.5}

3.2 水热反应时间

3.2.1 水热时间对物相组成的影响

水热时间为 90 和 100 min 时, 反应溶液中没有沉淀生成。反应时间增加到 2 h 时, 溶液中出现 WH 沉淀(图 3(a)), 继续延长反应时间至 3、4、6 h(图 3(b), (c), (d)), 产物的相组成基本没有变化。

3.2.2 水热时间对 WH 形貌的影响

不同反应时间得到的 Mg_{0.3} 样品的 SEM 形貌示于图 4。对于 Mg_{0.3}, WH 呈单晶体与球形聚集体。从图 4 可以看出, 反应 2~6 h 得到的样品, 随着反应时间的增加, 单晶体与球形聚集体的尺寸都在增加, 且尺寸趋于一致。反应 10 h 样品的尺寸与反应 6 h 样品相比变化不大。

由于在反应最初 90 和 100 min 时无沉淀生成, 可以认为, 反应 100 min 后 WH 才开始成核, 结晶与熟化过程在反应 6 h 之内基本结束。按照奥斯特瓦尔德熟化机理, 随着反应时间的延长, 溶液浓度降低, 小晶体会溶解, 并重新沉积在热力学稳定的大晶体表面, 使晶体不断长大。

3.3 高温下 WH 的成分与结构变化

为了确认合成样品中结构水的存在, 从室温~1200℃对产物进行热分析。样品 Mg_{0.1}~Mg_{0.5} 的热分析结果基本相同, 图 5 仅示出了 Mg_{0.3} 样品的 TG 和 DTA 曲线。从 TG 曲线可以看出, 从室温升至 680℃的质量损失约为 1.26%, 这与 WH 中的吸附水脱附有关; 从 680℃升至 950℃, 质量损失为 0.85%, 与 WH 结构水脱附有关, 这是存在结构水的直接证据。WH 的晶体化学式为 Ca₁₈Mg₂H₂(PO₄)₁₄(或写成 (Ca₁₈Mg₂)(PO₄)₁₂(PO₃OH)₂), 当失去结构中水转变为 Ca₁₈Mg₂(PO₄)₁₂P₂O₇ 时, 理论质量损失为 0.86%, 热分析结果与理论计算一致。此外, DTA 曲线为一宽的吸热峰, 峰值位于 874℃, 与上述脱水反应对应。DTA 曲线在 1158℃的放热峰, 代表新相的形成。

根据热分析结果, 将沉淀 WH 分别在 950℃和 1200℃焙烧 2 h, 升温速度 2℃/min。焙烧后样品的 XRD 分析结果示于图 6, 可以看出, 焙烧样品与沉

淀 WH 的 XRD 图谱基本相同, 只是衍射峰的强度有所增强, 位置略向高角度偏移, 晶胞参数 a 和 c 值有所减小(表 3)。此外, 焙烧样品中均观察到 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (JCPDS 20-24)的衍射峰。

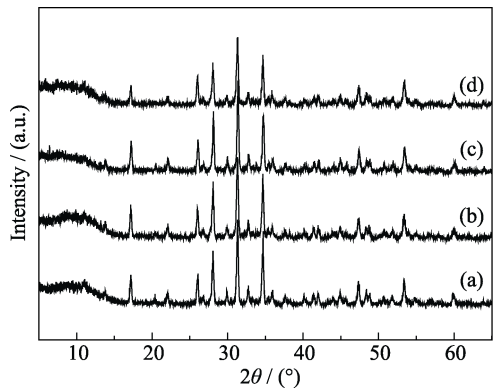


图 3 不同反应时间得到的样品的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of samples reacted for different time ($\text{Mg}_{0.3}$, 180°C)
(a) 2 h; (b) 3 h; (c) 6 h; (d) 10 h

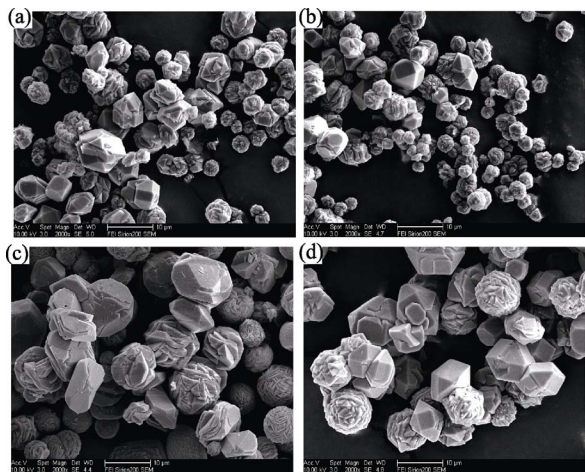


图 4 不同反应时间得到的 $\text{Mg}_{0.3}$ 样品的 SEM 照片
Fig. 4 SEM images of samples reacted for different time ($\text{Mg}_{0.3}$, 180°C)
(a) 2 h; (b) 3 h; (c) 6 h; (d) 10 h

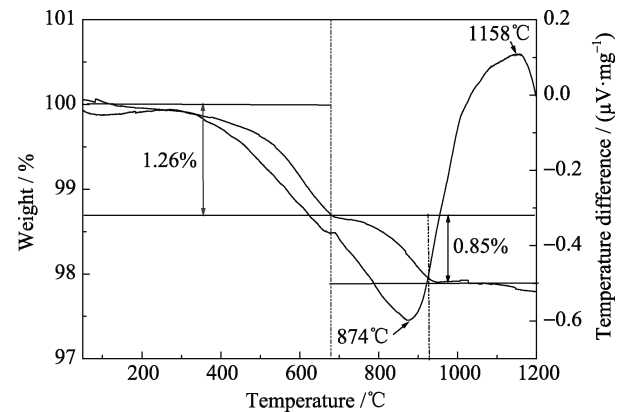


图 5 $\text{Mg}_{0.3}$ 样品的 TG-DTA 曲线
Fig. 5 TG and DTA curves of sample $\text{Mg}_{0.3}$

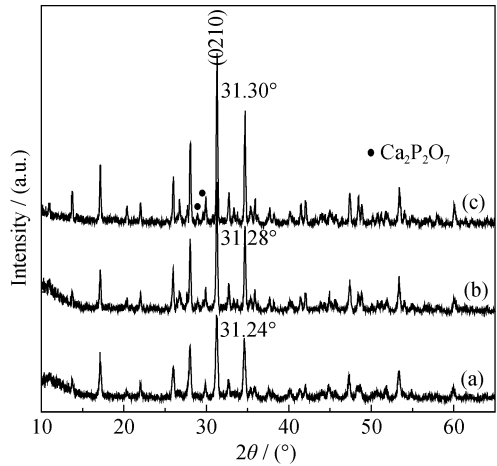


图 6 焙烧样品的 XRD 图谱
Fig. 6 XRD patterns of the calcined samples
(a) As-prepared sample ($\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$); (b) Calcined at 950°C ($\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_{12}\text{P}_2\text{O}_7$), 2 h; (c) Calcined at 1200°C , 2 h ($\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_{12}\text{P}_2\text{O}_7$)

结合 DTA 和 TG 分析, 可以看出, 焙烧使 WH 结构脱水, 由 $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ 转变为 $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_{12}\text{P}_2\text{O}_7$, 这种转变导致 WH 的质量损失(0.85%, 图 5)和晶胞参数的减小, 而晶体结构型式没有发生根本改变。此外, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 的出现, 也与上述转变有关。

表 3 焙烧样品的晶胞参数			
Table 3 Unit cell parameters of calcined samples			
Calcination temperature	Chemical formula	Unit cell parameters	
		a/nm	c/nm
As-prepared sample	$\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$	1.03707	3.71234
950°C	$\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_{12}\text{P}_2\text{O}_7$	1.03472	3.71176
1200°C	$\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_{12}\text{P}_2\text{O}_7$	1.03412	3.71094

4 结论

采用水热法 180°C 成功合成了白磷钙石(WH)。初始溶液中的 $\text{Mg}/(\text{Ca}+\text{Mg})$ 摩尔比对 WH 晶体形貌和晶胞参数影响较大, 即随着 $\text{Mg}/(\text{Ca}+\text{Mg})$ 摩尔比的增加, WH 形貌由六方板状晶体变为球形聚集体, 晶胞参数 a 和 c 值都逐渐减小; 随着水热反应时间的延长, WH 晶体尺寸增加; 热处理表明, 950°C 开始, 白磷钙石($\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$)脱去结构水, 转变为 $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_{12}\text{P}_2\text{O}_7$ 。

参考文献:

[1] YASHIMA M, SAKAI A, KAMIYAMA T, *et al.* Crystal structure analysis of β -tricalcium phosphate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ by neutron powder diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*, 2003, **175**(2): 272–277.

- [2] ARAÚJO J C, SADER M S, MOREIRA E L, *et al.* Maximum substitution of magnesium for calcium sites in Mg-TCP structure determined by X-ray powder diffraction with the Rietveld refinement. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, **118**(2): 337–340.
- [3] MATSUNAGA K, KUBOTA T, TOYOURA K, *et al.* First-principles calculations of divalent substitution of Ca^{2+} in tricalcium phosphates. *Acta Biomaterialia*, 2015, **23**(1): 329–337.
- [4] GRIGG A T, MEE M, MALLINSON P M, *et al.* Cation substitution in β -tricalcium phosphate investigated using multi-nuclear, solid-state NMR. *Journal of Solid State Chemistry*, 2014, **212**: 227–236.
- [5] NABIYOUNI M, REN Y, BHADURI S B. Magnesium substitution in the structure of orthopedic nanoparticles: a comparison between amorphous magnesium phosphates, calcium magnesium phosphates, and hydroxyapatites. *Materials Science and Engineering C*, 2015, **52**: 11–17.
- [6] HABRAKEN W, HABIBOVIC P, EPPL M, *et al.* Calcium phosphates in biomedical applications: materials for the future? *Materials Today*, 2016, **19**(2): 70–87.
- [7] QIN S, LU A H, WANG C Q. The minerals in the human body. *Earth Science Frontiers*, 2008, **15**(6): 32–39.
- [8] XIE X D, CHEN M. Formation conditions of tuite. *Geochimica*, 2008, **37**(4): 297–303.
- [9] JANG H L, JIN K, LEE J, *et al.* Revisiting whitlockite, the second most abundant biomineral in bone: nanocrystal synthesis in physiologically relevant conditions and biocompatibility evaluation. *Acs Nano*, 2014, **8**(1): 634–641.
- [10] KIM H D, JANG H L, AHN H Y, *et al.* Biomimetic whitlockite inorganic nanoparticles-mediated *in situ* remodeling and rapid bone regeneration. *Biomaterials*, 2017, **112**: 31–43.
- [11] ZHANG J T, LIU W Z, SCHNITZLER V, *et al.* Calcium phosphate cements for bone substitution: chemistry, handling and mechanical properties. *Acta Biomaterialia*, 2013, **10**(3): 1035–1049.
- [12] FURUZONO T, WALSH D, YASUDA S, *et al.* Preparation of plated β -tricalcium phosphate containing hydroxyapatite for use in bonded inorganic-organic composites. *Journal of Materials Science*, 2005, **40**(9): 2595–2597.
- [13] SWAIN S K, GOTMAN I, UNGER R, *et al.* Microstructure, mechanical characteristics and cell compatibility of β -tricalcium phosphate reinforced with biodegradable Fe-Mg metal phase. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2016, **53**: 434–444.
- [14] SHAVANDI A, BEKHIT E D A, ALI A, *et al.* Microwave-assisted synthesis of high purity β -tricalcium phosphate crystalline powder from the waste of green mussel shells. *Powder Technology*, 2015, **273**: 33–39.
- [15] TORRES P M, GOUVEIA S, OLHERO S, *et al.* Injectability of calcium phosphate pastes: effects of particle size and state of aggregation of β -tricalcium phosphate powders. *Acta Biomaterialia*, 2015, **21**: 204–216.
- [16] HASHIMOTO K, KOBAYASHI T, TODA Y. Chemical composition of synthetic whitlockite prepared by hydrothermal method. *Inorganic Materials*, 1999, **6**(279): 110–116.
- [17] GOPAL R, CALVO C, ITO J, *et al.* Crystal structure of synthetic Mg-whitlockite, $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$. *Canadian Journal of Chemistry*, 2011, **52**(7): 1155–1164.
- [18] BOANINI E, GAZZANO M, BIGI A. Ionic substitutions in calcium phosphates synthesized at low temperature. *Acta Biomaterialia*, 2010, **6**: 1882–1894.