维普资讯 http://www.cqvip.com

第5期 2002年5月 | 无机化学学报 CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY | Vol. 18, No. 5 May, 2002

不同类型的 CO_3^{2-} 替换羟基磷灰石固溶体晶体化学 FT-IR 研究

黄志良*,[1,2] 王大伟[2] 刘 羽[1] 张 昱[1] 胥焕岩[1]

([1]武汉化工学院材料系,武汉 430073)

([2]中南大学资源与环境学院,长沙 410083)

利用 FT-IR 结合 XRD 对不同类型的 CO_3^{2-} 替换磷灰石固溶体进行了晶体化学研究,结果表明:B 型替换碳羟磷灰石(CHAP)的替换方式是[$CO_3 \cdot OH$]四面体替换[PO_4]四面体;A 型替换 CHAP 的替换方式是[CO_3]三角形配位体替换通道位置的 OH^-;AB 混合型替换 CHAP 的 FT-IR 谱中非对称伸缩振动 ν_3 分裂为 ν_{3-1}、ν_{3f}、ν_{3-4},高斯函数法拟合表明 ν_{3f} 峰是 A 型替换的 ν_{3-2} 与 B 型替换的 ν_{3-3} 的叠合。当 $W_{CO_3^{2-}} \leq 3.34\%$ 时,随 CO_3^{2-} 含量增加,A 型替换量增大、替换指数(SI)增大,且当 $W_{CO_3^{2-}} = 3.34\%$ 时,SI 达最大值、当 $3.34\% < W_{CO_3^{2-}} \leq 7.52\%$ 时,随 CO_3^{2-} 含量增加,SI 减小,B 型替换量增大,且当 $W_{CO_3^{2-}} = 7.52\%$ 时总固溶量饱和。

关键词: 碳羟磷灰石(CHAP) CO_3^{2-} 离子替换 固溶体 晶体化学 FT-IR

分类号: O611.6 TQ174

人们很早就在天然磷灰石 [$Ca_{10}(PO_4)_6X_2$(X^-: F^-、Cl^-、OH^-)](磷灰石:以下简称 AP)或人与动物骨骼磷灰石的分析数据中发现了碳酸根(CO_3^{2-}),由于 CO_3^{2-} 为平面三次配位不同于 [PO_4] 四面体配位也不等价于 X^-,因此早期的研究把 CO_3^{2-} 的引入简单地归因于杂质碳酸盐的机械混入,或 CO_2 气体的表面吸附。直到 1969 年 Roy 和 Elliot[1] 对磷灰石的研究发现 CO_3^{2-} 替换有两种类型:A 型替换—CO_3^{2-} 替换 X^- 位;B 型替换—CO_3^{2-} 替换[PO_4]四面体。AP 是人与动物硬体(牙、骨、结石)部分的主要无机物,近几年,大量资料报道了 AP 中 CO_3^{2-} 含量对龋齿、病理性骨折、骨癌,人体结石的形成机理和影响因素的研究成果;有关人工骨及硬件植入材料的生物相容性及其合成工艺也与 AP 中 CO_3^{2-} 的替换晶体化学类型有关;AP 中 CO_3^{2-} 不同方式替换固溶体产物还具有特殊的萤光,激光、催化、离子交换、温敏、湿敏等特征。因此,AP 在生物医学、现代光工业、催化、离子交换及智能材料方面正得到广泛的应用。综合上述,人们对同配位体或等价替换的 AP 精细结构研究较为深入,但对既不同配位又不等价替换固溶体 AP 的研究仅限于天然产出的 AP,且缺乏对不同类型的 CO_3^{2-} 替换 AP 晶体化学的系统研究,而这一研究在工业应用领域日趋重要。本文利用 FT-IR 手段对不同类型的 CO_3^{2-} 替换 AP 固溶体进行了系统的晶体化学研究。

1 实验方法

1.1 样品制备

Sample **1**(碳羟磷灰石 CHAP) 采用通入 CO_2 气体下的均相沉淀法制备 [反应物:$Ca(OH)_2$ 和 H_3PO_4],此时 CO_3^{2-} 替换量饱和;

Sample **2** 是 Sample **1** 经 850℃ 煅烧 → 洗涤 → 干燥后制得;

Sample **3**(碳羟磷灰石 CHAP) 是用羟基磷灰石 [$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$(HAP)]在通入 CO_2 气条件下采用高温固相离子交换法制备,此时 CO_3^{2-} 替换量饱和;

Sample **5** ~ Sample **10**(碳羟磷灰石 CHAP) 的制备采用 sol-gel 法,利用 Ca^{2+}-sol 缓慢滴入 PO_4^{3-}-sol 中,体系中分别加入不同量的 NH_4HCO_3,用氨水调节 pH 值在 10 ~ 12 之间,生成的 AP-gel 经 24h 老化 → 洗涤 → 干燥制得,干燥后的 Sample **5** ~ Sample **9** 经化学分析测得含 CO_3^{2-} 重量百分比($W_{CO_3^{2-}}$)分别

收稿日期:2001-11-21。收修改稿日期:2002-01-22。

湖北省教委重大科技项目(No. 2001P0125)。

* 通讯联系人。E-mail: hzl@mail.whict.edu.cn

第一作者:黄志良,男,37 岁,博士生,副教授;研究方向:硅酸盐、磷酸盐材料制备与性能。

维普资讯 http://www.cqvip.com

为：0.66%、1.82%、3.34%、4.83%、6.22%、7.52%，但再加大 NH_4HCO_3 的量，$W_{CO_3^{2-}}$ 在 7.52% 左右波动，变化不大、说明 CO_3^{2-} 量饱和。

1.2 表征方法

FT-IR：使用美国 Nicolet Impact 420 型付立叶变换红外光谱仪，KBr 压片，FT-IR 谱的拟合采用高斯函数法、结果用最小二乘法编程计算。高斯函数表达式为：

$$y = A \cdot \exp\left\{-\frac{1}{2}\left[\frac{(c - x_j)}{s}\right]^2\right\}$$

式中：y 为自变量 x 的第 j 个取值处的高斯函数计算值；A 为峰强；s 为半高宽；c 为峰高

XRD：使用日本产 XD-5 型衍射仪，铜靶（λ = 0.15418nm），Ni 滤色，扫描速度为 4° · min^{-1}、每个样品的晶胞参数（a_0、c_0）选用指标化的全谱特征面网，用 Smith-Lehrt[2]公式和最小二乘法编程计算。

2 结果与讨论

2.1 磷灰石结构及其结构碳酸根(CO_3^{2-})FT-IR 谱特征分析

磷灰石 [$Ca_{10}(PO_4)_6X_2$] (AP) 结构[3]：六方晶系，空间群 $P6_3/m$，配位数为 9 的 Ca(1) 位于上下两层的六个 [PO_4] 四面体之间并与其九个角顶 O 接连，这种连接使整个结构形成平行 c 轴通道（如图 1）、附加阴离子 X^- 充填于通道中的 63 轴与配位数为 7 的 Ca(2) 三角形面（m 面）中心交汇处（如图 2）、[PO_4] 四面体位置常被同配位数的 [SiO_4]，[SO_4]、[AsO_4]，[VO_4] 替换[4, 5]；通道 X^- 位置可被 Cl^-、OH^-、Br^-、I^- 同价离子替换[6, 7]形成复杂的具磷灰石结构的固溶体。

未受微扰的自由碳酸根离子 (CO_3^{2-}) 属于 C 原子 sp^2 杂化且点对称群为 D_{3h} 的平面三角形配位，有红外活性的简正振动模式有三种[8]：面外弯曲振动 ν_2(879cm^{-1})；非对称伸缩振动 ν_3(1415cm^{-1})；面内弯曲振动 ν_4(680cm^{-1})。在常见的 Calcite(方解石) 晶体 FT-IR 谱中（图 3）ν_3 与 ν_4 的振动频率增大，且为尖锐单峰[9]、其形成原因是受对称晶体场（由环境邻近的静电场产生）的影响，造成了 ν_3、ν_4 频率相对增大，单峰未分裂说明受到晶体相关场（引起碳酸离子等效点系之间的长距离耦合产生达维多夫能级分裂而成）和晶格畸变场（由于掺碳酸离子后导致的晶格畸变）的影响很小而不能显示。然而不同

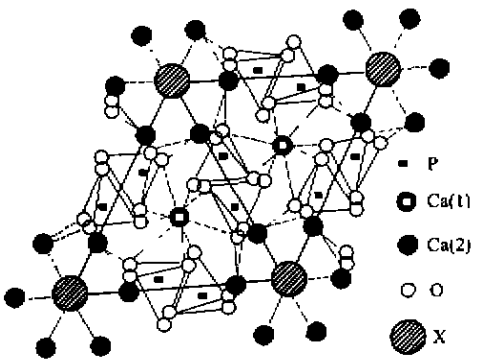

图 1 磷灰石(0001)面的结构示意图

Fig. 1 Projection of apatite structure on (0001) plane

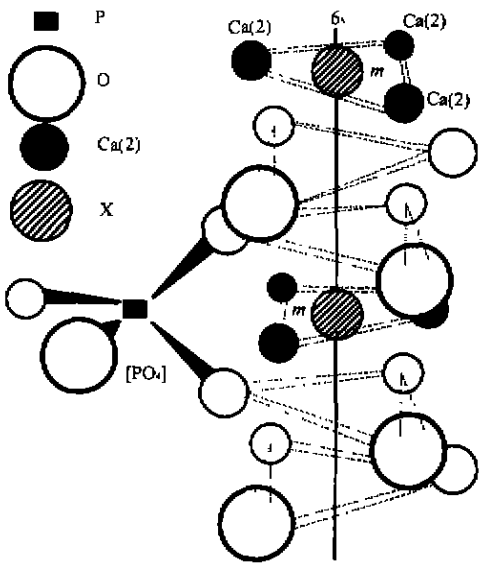

图 2 磷灰石通道结构示意图

Fig. 2 Abridged general view of channel structure of apatite

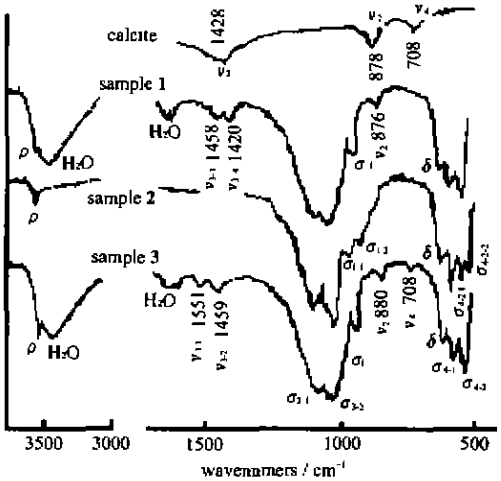

图 3 Sample 1 ~ Sample 3 的红外振动谱

Fig. 3 FT-IR spectra of the Sample 1 ~ Sample 3

维普资讯 http://www.cqvip.com

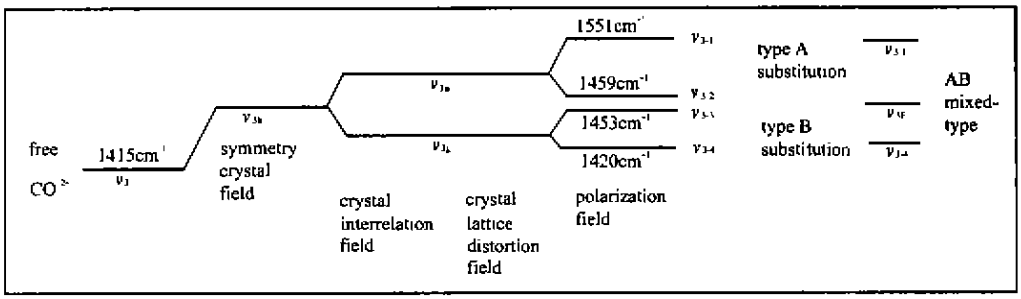

图 4　AP 中 CO_3^{2-} 的 ν_3 红外振动峰形成模式

Fig. 4　Forming patterns of FT-IR vibrational band ν_3 of CO_3^{2-} in the AP

类型的合成磷灰石 FT-IR 谱中 (图 3、图 5, 图 6) ν_3 峰却发生了分裂, 原因分析见图 4: 自由离子 CO_3^{2-} 在 AP 晶格中受到对称晶体场的影响、使 ν_3 增大到 ν_{3h}, 受到由于 CO_3^{2-} 在 AP 中位置替换产生的晶体相关场和晶格畸变场的影响, ν_{3h} 分裂为 ν_{3u} 和 ν_{3g}, 进一步受到极化场 (偶极子派生相关动力场产生的长距离极化)的影响, ν_{3u} 分裂为 ν_{3-1} 和 ν_{3-2}, ν_{3g} 分裂为 ν_{3-3} 和 ν_{3-4}、分裂出的四峰能同时存在的可在 $BaCa(CO_3)_2$ 晶体中见到[9], 但在 AP 中由于 CO_3^{2-} 的替代位置和方式不同、造成不同的振动峰强度大小的变化, 根据 Roy 和 Elliot[1]资料, 可以认为 ν_{3-1}、ν_{3-2} 峰为 A 型替换模式、ν_{3-3}、ν_{3-4} 峰为 B 型替换模式。

2.2　B 型替换 CHAP 的晶体化学 FT-IR 谱特征分析

采用均相沉淀法制备的 CHAP(Sample 1) 显然属 B 型替换, 其明显的特征是 (图 3): (1) 分裂的 ν_3 峰主要以 ν_{3-3}(1458cm^{-1}) 和 ν_{3-4}(1420cm^{-1}) 显示, 而 ν_{3-1} 和 ν_{3-2} 强度小未显示。(2) 由于 ν_{3-3} 接近 ν_{3h}, 因此 ν_{3-3} 峰强度大于 ν_{3-4} 峰强度; (3) ν_4 峰被掩盖而未见; (4) ν_{3-3} 与 ν_{3-4} 的分裂值为 38cm^{-1}。(5)XRD 测定结果表明, Sample 1 的晶格常数 a_0 和 c_0 分别为 0.9406nm 和 0.6865nm, 比人工合成的羟基磷灰石[10](a_0 为 0.9436nm, c_0 为 0.6881nm)小。

B 型替换的方式可能有以下二种:

(1)[$CO_3 \cdot OH$]组成四面配位体替换[PO_4]四面体, C 原子属 sp^3 杂化、由于等量替换后电价平衡, 因此, 晶格中不产生空位和填隙的结构缺陷。反应式如下:

$$Ca(OH)_2 + H_3PO_4 + xH_2CO_3 \xrightarrow{pH = 9 \sim 12} Ca_{10}\{(PO_4)_{6-x}(CO_3 \cdot OH)_x\}(OH)_2 + H_2O$$

(2)[CO_3]三角形配位体替换[PO_4]四面体, C 原子属 sp^2 杂化, 由于等量替换后电价不平衡、因此, 晶格中必然产生阳离子空位结构缺陷。反应式如下:

$$Ca(OH)_2 + H_3PO_4 + xH_2CO_3 \xrightarrow{pH = 9 \sim 12} Ca_{10-x}\boxed{Ca_x}\{(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x\}(OH)_2 + H_2O$$

(□表示缺陷位置及缺陷数, 以下同)

从制备条件看, 沉淀体系为碱性, 有足够 OH^- 与 CO_3^{2-} 形成[$CO_3 \cdot OH$]四面体; 从替换匹配性看, 以[$CO_3 \cdot OH$]四面体替换[PO_4]四面体后, 其替换能小, 晶格稳定; 从场的角度看, 第一种方式替换后晶体对称性比第二种方式程度高, 且晶格畸变程度小, 因此受晶体相关场和晶格畸变场影响, 频率相对较小的 ν_{3g} 峰强度大而 ν_{3u} 峰不显; 从碳的成键型式看, 一方面, sp^3 杂化的键长比 sp^2 杂化要大[11], 键力常数要小、红外振动频率较小, 另一方面, sp^3 杂化的碳原子电负性为 2.5, sp^2 为 2.7[11], 与氧的电负性差值是 sp^3 杂化大于 sp^2 杂化、因此晶体中产生的极化小、ν_{3-3} 与 ν_{3-4} 的分裂值小, 与实验结果相符。图 3 中的 Sample 2 的 FT-IR 谱表明: 经 850℃ 煅烧后, B 型 CO_3^{2-} 从晶格中分解脱除, (1) 脱除 CO_3^{2-} 后的羟基磷灰石 [PO_4] 基团的 σ_{3-1} 与 σ_{3-2} 的峰强差增大, σ_1 峰分裂为 σ_{1-1} 和 σ_{1-2}, σ_{4-2} 分裂为 σ_{4-2-1} 和 σ_{4-2-2}, 这些现象均说明原先 CO_3^{2-} 的替换对 [PO_4] 基团产生了影响; (2) 脱除 CO_3^{2-} 后羟基的 ρ 和 δ 的峰强显著增大, 这是由于煅烧前, OH^- 同时存在于两种不同位置 ([$CO_3 \cdot OH$] 四面体位和通道位), 二者有序化过程不同, 造成了简并振动干扰、而使 ρ 和 δ 峰被掩盖, 而煅烧后 OH^- 仅存在于一种位置 (通道位), 没被掩盖, 而使峰强较大。以上证据均表明, B 型替换应该是[$CO_3 \cdot OH$] 四面体替换[PO_4]四面体方式。

2.3　A 型替换 CHAP 的晶体化学 FT-IR 谱特征分析

图 3 表明: 采用固相离子交换法制备的 CHAP (Sample 3) 属 A 型替换, 其明显特证是: (1) 分裂的

维普资讯 http://www.cqvip.com

ν_3 峰主要以 $\nu_{3\text{-}1}$(1551cm^{-1})和 $\nu_{3\text{-}2}$(1459cm^{-1})显示，而 $\nu_{3\text{-}3}$ 和 $\nu_{3\text{-}4}$ 未显示；(2)由于 $\nu_{3\text{-}2}$ 峰接近 ν_{3h}，因此 $\nu_{3\text{-}2}$ 峰强大于 $\nu_{3\text{-}1}$ 峰强；(3) ν_4 峰未被掩盖而显示；(4) $\nu_{3\text{-}1}$ 与 $\nu_{3\text{-}2}$ 的分裂值可达92cm^{-1}，远比B型替换要大；(5)XRD测定结果表明，Sample **3** 的晶格常数 a_0 和 c_0 分别为0.9735nm，0.6623nm，表现出明显的 a_0 增加而 c_0 减小的典型通道替换特征[10]。A型替换可以认为按以下方式进行：

$[CO_3]$ 三角形配位体替换通道位置的 OH^-，C原子属 sp^2 杂化、替换后电价不平衡，因此，晶格中产生了通道位的 OH^- 空位缺陷。反应式如下：

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + xCO_2 \xrightarrow{pH=9\sim12} Ca_{10}(PO_4)_6\{(OH)_{2-2x}\boxed{OH_x}(CO_3)_x\} + H_2O\uparrow \quad (x \leqslant 1)$$

从制备条件看，体系为高温离子交换，没有足够 OH^- 与 CO_3^{2-} 形成$[CO_3\cdot OH]$四面体；从替换匹配性看，以$[CO_3]$三角形配位体替换通道位 OH^- 后，其替换能较大，晶格稳定性较差，这也证明了为什么天然产出的A型替换AP较少的原因；从场的角度看，该种方式替换后晶体对称性比B型替换程度低，且晶格畸变程度大，受晶体相关场和晶格畸变场影响，频率相对较大的 ν_{3u} 峰强度大，而 ν_{3g} 峰不显；从碳的成键型式看，一方面，sp^2 杂化键力常数要大，红外振动频率较大、另一方面，由于产生的极化大，因此 $\nu_{3\text{-}1}$ 与 $\nu_{3\text{-}2}$ 的分裂值大，这与实验结果相符；图3中的Sample **3** 的FT-IR谱表明：由于 OH^- 仅存在于一种位置(通道位)没被掩盖，因此峰强较大。以上证据均表明，A型替换方式应该是$[CO_3]$三角形配位体替换通道位置的 OH^-。

2.4 AB混合型CHAP的晶体化学FT-IR谱特征分析

图5表明：采用sol-gel法制备的CHAP(Sample **5**～Sample **10**)属AB混合型替换，其明显特征是：(1)分裂的 ν_3 峰主要有三个：$\nu_{3\text{-}1}$(1547～1550cm^{-1})、ν_{3F}(1457～1465cm^{-1})、$\nu_{3\text{-}4}$ 峰(1517～1527cm^{-1})；(2) ν_{3F} 峰强大于 $\nu_{3\text{-}1}$ 和 $\nu_{3\text{-}4}$ 峰强；(3) ν_4 峰被掩盖而不显示；(4)随 CO_3^{2-} 含量的增加，ν_3 峰面积和 ν_2 峰强均增大，说明随制备体系中 CO_3^{2-} 含量的增加，CO_3^{2-} 不断进入磷灰石晶格中；(5)在 CO_3^{2-} 低含量时，随 CO_3^{2-} 含量的增加，属A型替换的 $\nu_{3\text{-}1}$ 峰强增大，ν_{3F} 峰强与属B型替换的 $\nu_{3\text{-}4}$ 峰强之比也增大，且当 CO_3^{2-} 含量为3.34%时达最大值，说明进入A型替换的相对速度快于B型替换，且在3.34%含量处达到最大值；当 CO_3^{2-} 含量大于3.34%时，ν_{3F} 峰强与 $\nu_{3\text{-}4}$ 峰强之比相对减小，说明在 CO_3^{2-} 高含量时进入B型替换的相对速度快，直到 CO_3^{2-} 含量增加到7.52%时饱和；(6)XRD测定结果表明，Sample **5**～Sample **10** 的晶格常数 a_0 的变化没有明显规律，但 c_0 与纯羟基磷灰石[10]相比，随 CO_3^{2-} 含量的增加而明显减小，这是由于A型替换和B型替换晶胞几何叠合的结果。

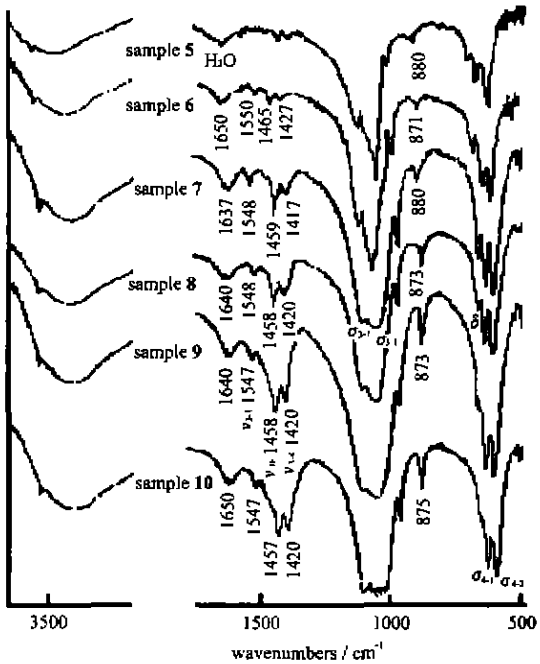

图5 Sample **5**～Sample **10** 的红外振动谱

Fig. 5 FT-IR spectra of the Sample **5**～Sample **10**

图6是Sample **9** 采用高斯函数法拟合，结果表明：从实测的 ν_3 的包络线中分解出了四个高斯型吸收峰，且这四个峰的峰位和峰强与 $\nu_{3\text{-}1}$、$\nu_{3\text{-}2}$、$\nu_{3\text{-}3}$、$\nu_{3\text{-}4}$ 相符合，其中 $\nu_{3\text{-}1}$、$\nu_{3\text{-}2}$ 对应为A型替换，而 $\nu_{3\text{-}3}$、$\nu_{3\text{-}4}$ 对应为B型替换；ν_{3F} 为A型替换的 $\nu_{3\text{-}2}$ 与B型替换的 $\nu_{3\text{-}3}$ 的叠合峰，因此 ν_{3F} 峰强最大；由于A型替换较难、替换量小，因此 $\nu_{3\text{-}1}$ 峰强最小，且 ν_4 峰被掩盖而不显示。

用替换指数 SI{$SI = \frac{I_{\nu_{3F}} - I_{\nu_{3\text{-}4}}}{I_{\nu_{3F}}} \times \%$，$I$ 为各峰的峰强}可表示AB混合型替换中A型所占的相对掺量大小。图7表明：当 $W_{CO_3^{2-}} \leqslant 3.34\%$ 时，随 CO_3^{2-} 含量增加，A型替换量增大，SI增大，且当 $W_{CO_3^{2-}} = 3.34\%$ 时，SI达最大值；当 $3.34\% < W_{CO_3^{2-}} \leqslant 7.52\%$ 时，随 CO_3^{2-} 含量增加，SI减小，B型替换量增大，且当

维普资讯 http://www.cqvip.com

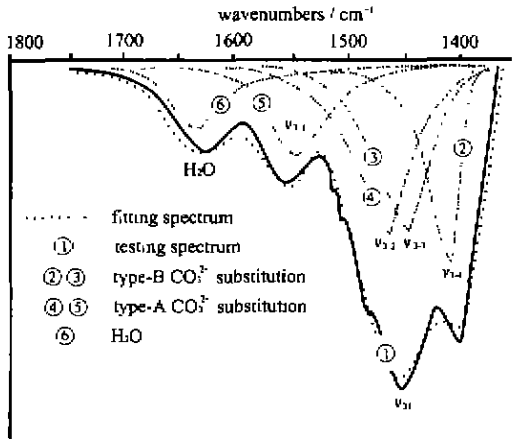

图 6　Sample 9 中 CO_3^{2-} 的 ν_3 峰高斯函数拟合

Fig. 6　Gaussian function fitting of ν_3 modes of CO_3^{2-} in the Sample 9

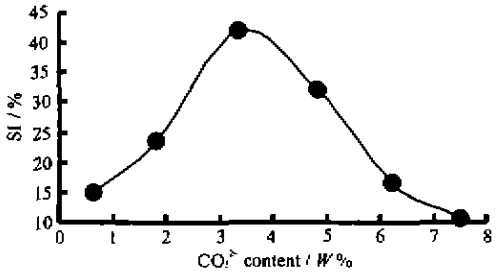

图 7　CHAP 中 CO_3^{2-} 掺量与 SI 的关系

Fig. 7　Relationship between the CO_3^{2-} content and SI in the CHAP

$W_{CO_3^{2-}}$ = 7.52% 时固溶量饱和。

3　结　论

(1) B 型替换的替换方式是 [CO_3 · OH] 四面体替换 [PO_4] 四面体。FT-IR 谱中 ν_3 分裂为 ν_{3-3} 和 ν_{3-4}, 且 ν_{3-3} 峰强大于 ν_{3-4} 峰强, ν_{3-3} 与 ν_{3-4} 的分裂值为 38cm^{-1}; XRD 测定结果表明晶格常数 a_0 和 c_0 变小。

(2) A 型替换的替换方式是 [CO_3] 三角形配位体替换通道位置的 OH^-。FT-IR 谱中 ν_3 分裂为 ν_{3-1} 和 ν_{3-2}, 且 ν_{3-2} 峰强大于 ν_{3-1} 峰强, ν_{3-1} 与 ν_{3-2} 的分裂值大到 92cm^{-1}、XRD 测定结果表现出晶格常数 a_0 增加而 c_0 减小的典型通道替换特征。

(3) 对于 AB 混合型替换, FT-IR 谱中 ν_3 分裂为 ν_{3-1}、ν_{3F}、ν_{3-4}, 高斯函数法拟合证明 ν_{3F} 为 A 型替换的 ν_{3-2} 与 B 型替换的 ν_{3-3} 的叠合峰, 因此 ν_{3F} 峰强大于 ν_{3-4} 峰强。当 $W_{CO_3^{2-}} \leqslant 3.34\%$ 时, 随 CO_3^{2-} 含量增加, A 型替换量增大, 替换指数 SI 增大, 且当 $W_{CO_3^{2-}} = 3.34\%$ 时, SI 达最大值; 当 $3.34\% < W_{CO_3^{2-}} \leqslant 7.52\%$ 时, 随 CO_3^{2-} 含量增加, SI 减小, B 型替换量增大, 且当 $W_{CO_3^{2-}} = 7.52\%$ 时固溶量饱和。

参 考 文 献

[1] Roy D. M., Elliot J. C. *Tiss. Res.*, **1969**, 3, 293.

[2] Smith J. P., Lehrt J. R. *Agri. and Food Chem.*, **1966**, 14, 342.

[3] Trueman N. A. *Nature*, **1966**, 1210, 937.

[4] Michael E. F., Yuanming P. *Ameri. Miner.*, **1997**, 82, 870.

[5] Miyaki M., Matanabe K., Agayama Y. et al *Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1990**, 86, 2303.

[6] Suda H., Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. *Phy. Chem.*, **1995**, 99, 6752.

[7] Hughes J. M., Cameron M., Crowley K. D. *Am. Miner.*, **1990**, 75, 300.

[8] White W. B. *Ameri. Miner.*, **1971**, 56, 46.

[9] PENG Wen-Shi (彭文世), LIU Gao-Kui (刘高魁) *A Collection of Infrared Spectra of Minerals* (矿物红外光谱图集), Beijing: Science Press, **1982**, p151.

[10] HUANG Zhi-Liang (黄志良), LIU Yu (刘　羽), WANG Da-Wei (王大伟) et al *Huaxue Xuebao* (*Chinese Acta Chimica Sinica*), **2001**, 11(56), 1970.

[11] HAO Run-Rong (郝润蓉), FANG Xi-Yi (方锡义), NIU Shao-Chong (钮少冲) *A Series of Inorganic Chemistry, Vol. 3* (无机化学丛书 (第三卷)), Beijing: Science Press, **1998**, p7.

维普资讯 http://www.cqvip.com

FT-IR Investigation on Crystal Chemistry of Various CO_3^{2-} -Substituted Hydroxyapatite Solid Solutions

HUANG Zhi-Liang*[1,2] WANG Da-Wei[2] LIU Yu[1] ZHANG Yu[1] XU Huan-Yan[1]

([1] *Department of Material Engineering, Wuhan Institute of Chemical Technology, Wuhan* 430073)

([2] *Institute of Resource and Environment, Central South University, Changsha* 410083)

FT-IR and XRD measurements were applied to investigate crystal chemistry properties of the various CO_3^{2-} -Substituted hydroxyapatite solid solutions. The results indicated that $[CO_3 \cdot OH]$ tetrahedral-coordination is substituted for $[PO_4]$ tetrahedral-coordination in the type-B carbonate hydroxyapatite(CHAP); In the type-A CHAP, $[CO_3]$ triangle-coordination is substituted for [OH] in channel site; In the AB mixed-type CHAP , The ν_3 (non-symmetry flexible vibration band) is split into $\nu_{3\text{-}1}$, ν_{3F} and $\nu_{3\text{-}4}$. The ν_{3F} is combined by $\nu_{3\text{-}2}$(type-A) and $\nu_{3\text{-}3}$(type-B) in Gauss function fitting. When $W_{CO_3^{2-}} \leqq 3.34\%$, substitution value of type-A and substitution index (SI) increase with the increasing of CO_3^{2-} content. When $W_{CO_3^{2-}} = 3.34\%$, substitution value of type-A has the maximum. When $3.34\% < W_{CO_3^{2-}} \leqq 7.52\%$, substitution value of type-B increases with the increasing of CO_3^{2-} content, but SI decreases. When $W_{CO_3^{2-}} = 7.52\%$, total substitution value of CO_3^{2-} in the AB mixed-type CHAP is saturated.

Keywords: **hydroxyapatite (CHAP)** **CO_3^{2-}-substituted** **solid solution** **crystal chemistry** ***FT-IR***