



УДК 546.185

Н. Ю. Струтинська, І. В. Затовський,
член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник, А. І. Малишенко,
Б. Г. Місчанчук, О. А. Беда

Синтез та термічні перетворення складнозаміщених карбонатвмісних гідроксоапатитів

Синтезовано ряд складнозаміщених (Na^+ , CO_3^{2-})-вмісних гідроксоапатитів у розчинах системи $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{PO}_4^{3-}$ при різних концентраціях вихідних компонентів та досліджено особливості їх термічних перетворень при нагріванні до 700°C . Інтерпретацію отриманих результатів проведено із залученням методів порошкової рентгенографії, ІЧ спектроскопії та температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії.

Синтетичні апатити та їх заміщені аналоги широко застосовуються як сорбенти [1, 2], каталізатори в реакціях окиснення [3–6], гідратації нітрילів [7] та як оптичні матеріали [8]. Також вони слугують основою біоматеріалів-імплантантів у стоматології та ортопедії [9, 10]. У цьому аспекті залишаються актуальними питання впливу термообробки (часу і температури) на характеристики та структурні перетворення у карбонатзаміщених гідроксоапатитах, які за складом є найбільш наближеними до біологічних об'єктів.

У даному повідомленні представлено результати дослідження особливостей формування та термічних перетворень для складнозаміщених гідроксоапатитів (ГАП) кальцію, отриманих за різних умов синтезу з водних розчинів системи $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{PO}_4^{3-}$ при фіксованому мольному співвідношенні Ca/P , що дорівнює 1,67, та $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 1,0; 2,0; 3,0$.

Як вихідні компоненти були використані $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 та $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, з яких готували 1 моль/л водні розчини. З метою з'ясування впливу умов проведення синтезу на склад продуктів заміщених ГАП застосовано два підходи: повільне (серія І) або швидке (серія ІІ) змішування комбінованого розчину фосфату і карбонату натрію з розчином нітрату кальцію. Отриманий в обох випадках аморфний осад відстоювали, фільтрували та промивали на фільтрі 2 л дистильованої води (до відсутності якісної реакції на нітрат-іон). Далі зразки висушували на повітрі при 80°C (24 год) та піддавали термообробці при різних температурах (400, 550, 700°C) 1 год.

© Н. Ю. Струтинська, І. В. Затовський, М. С. Слободяник, А. І. Малишенко, Б. Г. Місчанчук,
О. А. Беда, 2014

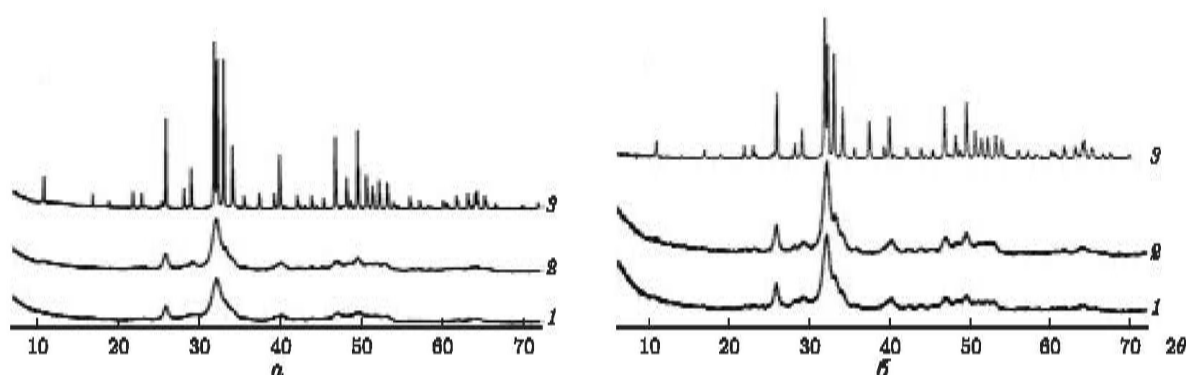


Рис. 1. Приклади рентгенограм зразків серії I ($\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ дорівнює 1) (а) та серії II ($\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ дорівнює 3) (б), висушених при 80 °С (1) й термооброблених при 400 °С (2) або 700 °С (3)

Синтезовані карбонатвмісні ГАП було схарактеризовано з використанням методів: порошкової рентгенографії (дифрактометр “Shimadzu XRD-6000” з графітовим монохроматором, метод 2θ безперервного сканування зі швидкостями 1 або 2 град/хв; $2\theta = 5,0\text{--}80,0^\circ$), ІЧ спектроскопії (спектрометр “Nicolet Nexus FTIR” для запресованих зразків у таблетках KBr діапазон зйомки $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$), температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії (мас-спектрометр MX 7304A). Елементний склад синтезованих зразків встановлено за результатами енергодисперсійного рентгеноспектрального аналізу.

За результатами порошкової рентгенографії отримані продукти взаємодії є рентгеноаморфними (рис. 1), за винятком зразків серії I (у випадку вихідних співвідношень $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ дорівнює 2 й 3), що містили карбонат кальцію як домішку. Утворення CaCO_3 призвело до зменшення виходу ГАП, порівняно з іншими зразками. У рентгенограмах, термічнооброблених при 400 °С ГАП, спостерігаються два широкі гало у діапазоні $2\theta = 25\text{--}28^\circ$ і $2\theta = 30\text{--}35^\circ$, з яких відбувається поступове виділення окремих, характерних ГАП, рефлексів у випадку зразків, нагрітих понад 550 °С (див. рис. 1). Це свідчить про початок агломерації кристалітів та виникнення упорядкованості дальнього порядку. Рентгенограми зразків термооброблених при 700 °С містять повний набір характерних ГАП рефлексів, а розраховані параметри елементарних комірок отриманих сполук наведено у табл. 1.

Згідно з літературними даними [11–13], карбонатні групи у матриці ГАП можуть знаходитися у двох позиціях: замінні гідроксильні групи (А-тип) або фосфатні (В-тип). При реалізації заміщення за А-типом в ІЧ-спектрах карбонатна група характеризується дублетом при 1545 й 1450 см^{-1} (асиметричні коливання) та синглетом при 880 см^{-1} , а для В-типу відповідні коливальні моди знаходяться при 1455 , 1410 та 875 см^{-1} . В ІЧ-спектрах усіх вихідних зразків спостерігаються смуги, які відповідають коливальним модам: PO_4 -тетраєдрів у частотних областях $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ (ν_1 і ν_3) і $560\text{--}600\text{ см}^{-1}$ (ν_4), CO_3 -груп — діапазони

Таблиця 1. Параметри елементарних комірок для синтезованих карбонатвмісних ГАП (пр. гр. $P6_3/m$)

Серія зразка	Вихідне співвідношення $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$	Параметри комірки, нм	
		a	c
I	1	0,94119	0,68919
II	1	0,94180	0,68881
II	2	0,94038	0,68938
II	2	0,94066	0,68896

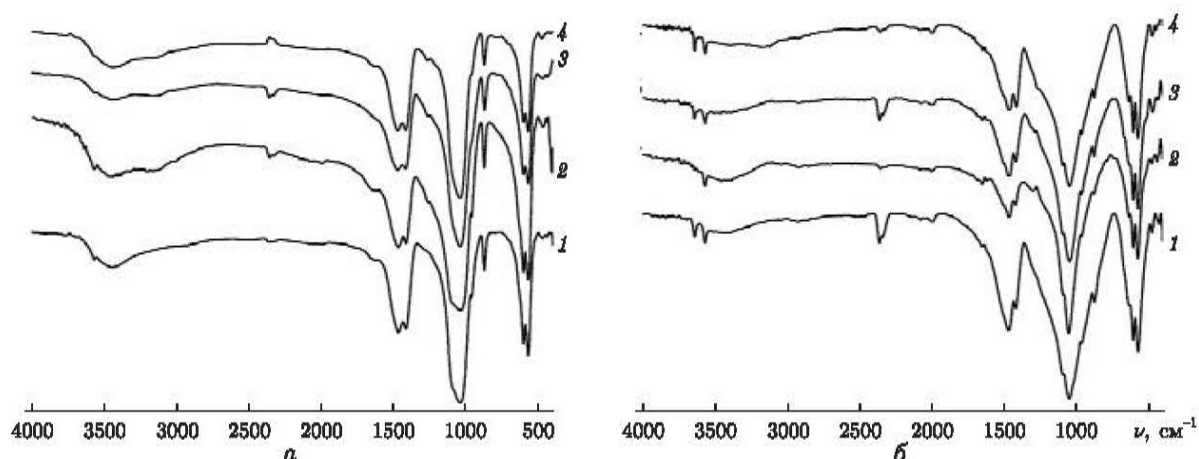


Рис. 2. ІЧ-спектри висушених при 80 °С (а) та термооброблених при 700 °С (б) зразків серії І ($\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ дорівнює 1 (1)) та серії ІІ ($\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ дорівнює: 1 (2); 2 (3); 3 (4))

1500–1400 cm^{-1} (ν_3) і 880–870 cm^{-1} (ν_2) та OH^- -груп — близько 3480 й 600 cm^{-1} (рис. 2). За частотним положенням смуг, які відповідають коливанням карбонатних груп, у нашому випадку отримано карбонатвмісні ГАП з пріоритетним заміщенням фосфатних груп (В-тип), ступінь якого зростає зі збільшенням вмісту карбонату у вихідному розчині (інтенсивність смуг CO_3 -груп зростає відносно відповідних для PO_4 -тетраедрів). В ІЧ-спектрах зразків, які нагрівали до 550 °С, істотно зменшується інтенсивність коливальних мод OH -груп, а при термообробці 700 °С також зменшуються інтенсивності смуг, які належать CO_3 -групам (див. рис. 2).

За результатами елементного аналізу встановлено, що синтезовані зразки містять кальцій, фосфор, карбон та натрій. Вміст натрію й карбону в отриманих сполуках обох серій зростає у міру збільшення концентрацій іонів Na^+ й CO_3^{2-} у вихідних розчинах (вміст натрію в межах 0,6–2,1% за масою, карбонат-іона від 5,0 до 6,6% за масою). Таким чином, результати елементного аналізу та ІЧ спектроскопії свідчать на користь реалізації схеми гетеровалентного заміщення за принципом $\text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$, а склад отриманих зразків відображає формула $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_{6-y}(\text{CO}_3)_y(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Зміну маси зразків при їх термообробці на повітрі при різних температурах демонструє табл. 2. З метою виявлення особливостей термічних перетворень та ідентифікації продуктів, які при цьому утворюються, було проведено температурно-програмований десорбційний мас-спектрометричний аналіз. Згідно з даними, основна втрата води відбувається в температурному інтервалі від 70 до 200 °С (в умовах вакууму, положення максимуму піка, що відповідає масі 18, знаходиться близько 80 °С, рис. 3, а). Такий температурний інтервал треба відносити до втрати сорбованої води. Вище температури 500 °С спостерігається по-

Таблиця 2. Зміна маси синтезованих карбонатзаміщених ГАП при нагріванні при різних температурах

Серія зразка	Вихідне співвідношення $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$	$\Delta m, \%$		
		400 °С	550 °С	700 °С
I	1	9,2	11,8	12,1
II	1	12,2	13,5	15,1
II	2	9,4	10,8	15,5
II	3	7,2	9,0	16,3

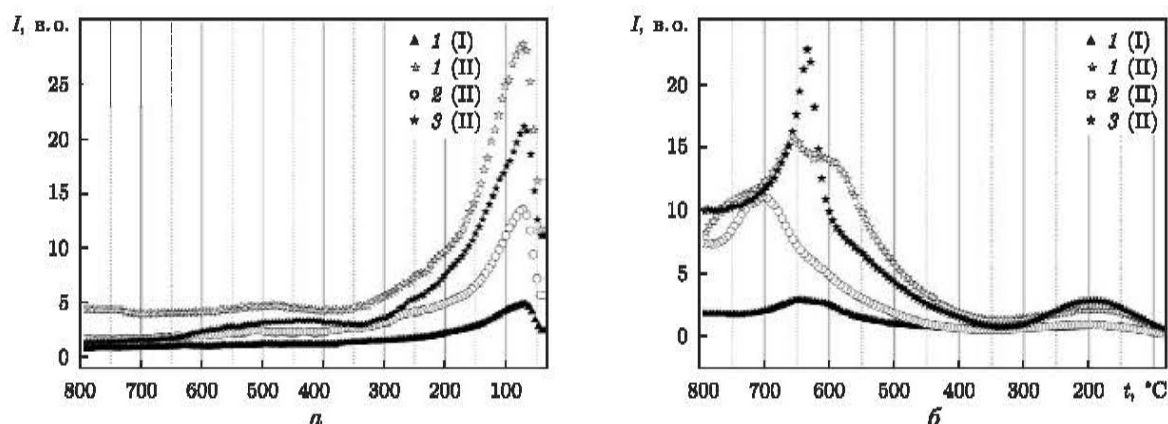


Рис. 3. Результати температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії для H_2O ММ 18 (а) та CO_2 ММ 44 (б).

I або II — серія зразка; 1–3 — $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ у вихідному розчині

чаток виділення CO_2 , що відбувається в досить широкому інтервалі температур (див. б на рис. 3) з максимумами в області 600–720 °С, залежно від складу зразка. Отже, при термообробці зразків на повітрі при 400–550 °С втрата маси зумовлена видаленням води (7–12% за масою залежно від умов синтезу), що не призводить до переходу від аморфного стану до кристалічного. Формування полікристалічних ГАП відбувається після часткового видалення CO_2 при нагріванні до 700 °С. При цьому втрата маси при нагріванні в інтервалі від 550 до 700 °С зростає зі збільшенням карбонат-іонів у синтезованому зразку.

Таким чином, застосований підхід до синтезу складнозаміщених ГАП, який включає отримання аморфного прекурсору та подальшу стадію його термічної обробки, розширює можливості варіювання вмісту замісників (Na^+ й CO_3^{2-}) у кристалічній матриці. Висока стабільність синтезованих аморфних продуктів передбачає перспективи їх використання у технологіях нанесення апатиту на поверхню металевих імплантатів для стоматології та ортопедії.

1. Aklil A., Moufikh M., Sebti S. Removal of heavy metal ions from water by using calcined phosphate as a new adsorbent // *J. Hazard. Mater.* – 2004. – **112**. – P. 183–190.
2. Takeuchi Y., Arai H. Removal of coexisting Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} ions from water by addition of hydroxyapatite powder // *J. Chem. Eng. Jpn.* – 1990. – **22**. – P. 75–80.
3. Matsumura Y., Moffat J. B. Partial Oxidation of Methane to Carbon-Monoxide and Hydrogen with Molecular-Oxygen and Nitrous-Oxide over Hydroxyapatite Catalysts // *J. Catal.* – 1994. – **148**. – P. 323–333.
4. Hyuk Jun J., Lee T.-J., Hoon L. T., Nam S.-W. et al. Nickel-calcium phosphate/hydroxyapatite catalysts for partial oxidation of methane to syngas: characterization and activation // *Ibid.* – 2004. – **221**. – P. 178–190.
5. Opre Z., Grunwaldt J.-D., Maciejewski M. et al. Promoted Ru-hydroxyapatite: designed structure for the fast and highly selective oxidation of alcohols with oxygen // *Ibid.* – 2005. – **230**. – P. 406–419.
6. Matsumura Y., Moffat J. B. Methanol adsorption and dehydrogenation over stoichiometric and non-stoichiometric hydroxyapatite catalysts // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1996. – **92**. – P. 1981–1984.
7. Bazi F., Badaoui H. El, Tamani S. et al. A facile synthesis of amides by selective hydration of nitriles using modified natural phosphate and hydroxyapatite as new catalysts // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2006. – **301**. – P. 211–214.
8. Pappalardo R. G., Walsh J., Hunt R. B. Cerium-Activated Halophosphate Phosphors: I. Strontium Fluoroapatites // *J. Electrochem. Soc.* – 1983. – **130**. – P. 2087–2096.
9. Wopenka B., Pasteris J. D. A mineralogical perspective on the apatite in bone // *Mater. Sc. Eng.* – 2005. – **25**. – P. 131–143.

10. *LeGeros R.Z.* Calcium phosphates in oral biology and medicine // Monograph. Oral Sci. – 1991. – 15. – P. 37–58.
11. *Fleet M. E., Liu X.* Type A-B carbonate chlorapatite synthesized at high pressure // J. Solid State Chem. – 2008. – 181. – P. 2494–2500.
12. *Fleet M. E., Liu X.* Location of type B-carbonate ion in type A-B carbonate apatite synthesized at high pressure // Ibid. – 2004. – 177. – P. 3174–3182.
13. *Lee Y., Hahn Y. M., Matsuya S. et al.* Characterisation of macroporous carbonate-substituted hydroxyapatite bodies prepared in different phosphate solutions // J. Mater. Sci. – 2007. – 42. – P. 7843–7849.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 22.07.2019

Н. Ю. Струтинская, И. В. Затовский,
член-корреспондент НАН Украины **Н. С. Слободяник, А. И. Малишенко,**
Б. Г. Мисчанчук А. А. Беда

Синтез и термические превращения сложнозамещенных карбонатсодержащих гидроксиапатитов

Синтезирован ряд сложнозамещенных $(\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-})$ -содержащих гидроксиапатитов в растворах системы $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{PO}_4^{3-}$ при различных концентрациях исходных компонентов и исследованы особенности их термических превращений при нагревании до 700°C . Интерпретация полученных результатов проведена с использованием методов порошковой рентгенографии, ИК спектроскопии и температурно-программированной десорбционной масс-спектрометрии.

N. Yu. Strutynska, I. V. Zatovsky,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **M. S. Slobodyanik, A. I. Malysenko**
B. G. Mischanchuk, O. O. Byeda

Synthesis and thermal transformation of complexly substituted carbonated hydroxyapatites

The complexly substituted $(\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-})$ -containing hydroxyapatites are prepared from aqueous solutions of the system $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{PO}_4^{3-}$ ($\text{Ca/P} = 1.67$ and different molar ratios $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$). The thermal transformation of the samples heated to 700°C is investigated. The obtained compounds have been characterized by powder X-ray diffraction, FTIR-spectroscopy, and temperature-programmed desorption mass spectrometry.