

Н.Ю.Струтинська, І.В.Затовський, М.С.Слободяник, Я.Ю.Ковба

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ФОСФАТОБОРАТІВ КАЛЬЦІЮ З АПАТИТОВИМ ТИПОМ СТРУКТУРИ

Встановлено закономірності формування фосфатоборатів кальцію апатитового типу в умовах твердофазного синтезу чи розплавної взаємодії. Синтезовано ряд твердих розчинів $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{VO}_2$. Присутність VO_3^- - та VO_2^- -груп у складі одержаних зразків встановлено за даними ІЧ-спектроскопії.

ВСТУП. До широковідомого сімейства апатитів $\text{M}_{10}(\text{AO}_4)_6\text{X}_2$ (М — лужно-земельний йон, AO_4 — PO_4 , AsO_4 , VO_4 , SiO_4 чи GeO_4 , а X — гідроксид, оксид, карбонат, галогенід-йони) відноситься значна кількість природних мінералів різного складу та синтетичних сполук, що кристалізуються у гексагональній чи псевдогексагональній сингонії. Існування різноманіття сполук-аналогів обумовлено гнучкістю апатитового каркасу до заміщення в катіонній та аніонній підґратках, що є визначальним при одержанні сполук з комплексом практично важливих властивостей. Це зумовлює постійний інтерес до дослідження апатитів і створення на їх основі матеріалів для медицини [1–3] та каталізу [4–6]. Слід також відмітити, що апатитові каркаси являються ефективними матрицями для люмінофорів [7, 8] та лазерних матеріалів [9]. Зокрема, апатити, що доповані РЗЕ, вважають перспективною основою для нових оптичних матеріалів [8, 10]. У цьому аспекті актуальним є створення змішано-аніонних фосфато-боратних матриць апатитового типу, що передбачає зниження ефектів гасіння люмінесценції з одночасним покращенням механічної і хімічної стійкості матриці.

У даній роботі представлені результати дослідження закономірностей формування фосфато-борату кальцію з апатитовим типом структури в умовах твердофазної або розплавної взаємодії. Одержані зразки охарактеризовано з використанням методів рентгенографії порошку та ІЧ-спектроскопії.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Синтез фосфато-боратів кальцію було здійснено з використанням двох підходів — твердофазної та розплавної взаємодії. У першому випадку співвідношення вихідних компонентів задавали у моль-

них частках: $\text{Ca:P:V} = 5:2.75:1.25$ та $\text{Ca:P:V} = 5:2.6:1.4$. Для цього ретельно перетерали розраховані кількості вихідних компонентів (карбонату кальцію, борної кислоти та гідрофосфату амонію) та одержані шихти піддавали ступінчастій термообробці в інтервалі температур $500\text{—}1000\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 40 год. Після кожної стадії нагрівання проміжні продукти взаємодії перешихтовували та аналізували з використанням методів порошкової рентгенографії та ІЧ-спектроскопії.

Дослідження взаємодії у сольовому розплаві проводили наступним чином. Спочатку готували сольовий розплав (флюс) шляхом плавлення еквімолярної суміші хлоридів натрію та калію при температурі $700\text{ }^\circ\text{C}$. В отриманий розплав вносили суміш ретельно перетертих вихідних компонентів (метафосфат кальцію та борна кислота) у мольних співвідношеннях $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 : \text{H}_3\text{BO}_3$ 3:1 чи 5:1. Суміш витримували протягом 3 год в ізотермічних умовах, після чого розплав охолоджували до кімнатної температури, а одержані кристалічні продукти взаємодії відмивали від флюсу дистильованою водою.

Фазовий склад синтезованих зразків встановлювали за допомогою методу рентгенографії порошку (дифрактометр Shimadzu XRD-6000, графітовий монохроматор перед лічильником; метод 2θ безперервного сканування зі швидкостями від 1 або $2^\circ/\text{хв}$; діапазон $2\theta = 5.0\text{—}90.0^\circ$), а типи аніонів у їх складі — з використанням ІЧ-спектроскопії (спектри записано на спектрометрі Nicolet Nexus FTIR в таблетках KBr у діапазоні $400\text{—}4000\text{ cm}^{-1}$).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Аналіз результатів порошкової рентгенографії для зразків, які було синтезовано твердофазним мето-

дом, засвідчив формування монофазних продуктів апатитового типу, що належать до пр.гр. $R6_3/m$. Розраховані параметри їх елементарних комірок, що наведені у таблиці, виявили зменшення обох параметрів елементарної комірки по мірі зростання кількості бору у складі сполуки.

Параметри елементарних комірок для фосфатоборатів апатитового типу (пр.гр. $R6_3/m$)

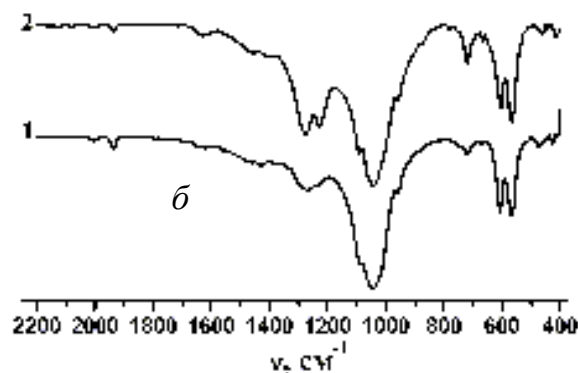
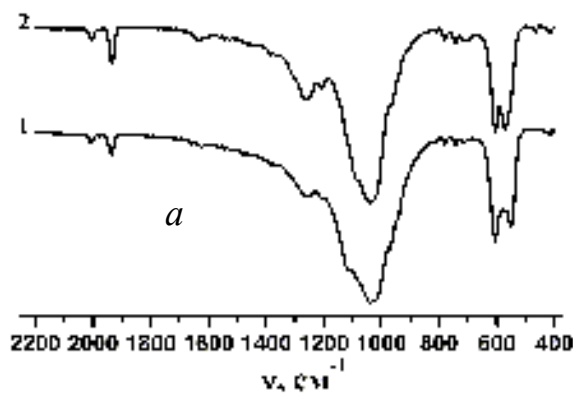
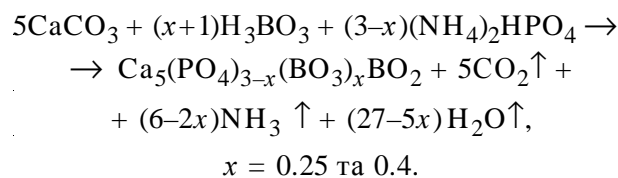
Фосфато-борат	<i>a</i>	<i>c</i>
	Å	
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{2.75}(\text{BO}_3)_{0.25}\text{BO}_2$	9.364(7)	6.926(4)
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{2.6}(\text{BO}_3)_{0.4}\text{BO}_2$	9.342(5)	6.913(4)

Положення та інтенсивність коливальних мод в ІЧ-спектрах обох синтезованих сполук (рисунок, *a*) є подібним і свідчить про присутність у їх складі ортофосфатного типу аніона (смуги в частотній області 1120—950 cm^{-1} , які належать асиметричним та симетричним коливанням PO_4 -тетраєдрів) та двох типів боратних груп (BO_3^{3-} та лінійної BO_2^-). Коливальні моди при 1302, 1253, 1210 та 780, 772, 755 cm^{-1} належать, відповідно, асиметричним і симетричним коливанням BO_3^{3-} -групи, відносна інтенсивність яких зростає при збільшенні кількості бору у складі сполуки. Дублет при 2002 та 1932 cm^{-1} відноситься до асиметричних коливань $^{10}\text{B}-\text{O}$ та $^{11}\text{B}-\text{O}$ лінійної групи BO_2^- , інтенсивність яких корелює з ізотопним розподілом бору: 19.9 % ^{10}B та 80.1 % ^{11}B . Подібні смуги вперше були зафіксовані для метаборатвмісних галогенідів лужних металів (NaCl : 2067 та 1997 cm^{-1}) [11, 12], а згодом також були знайдені для апатитів, які містили BO_2^- -групу (2007 та 1939 cm^{-1}) [13, 14], та у метаборатвмісному содаліті [15].

Слід відмітити, що відносна інтенсивність зазначених коливальних мод для двох синтезованих зразків відрізняється меншою мірою, порівняно з інтенсивністю смуг групи BO_3^{3-} . Це в першому наближенні є свідченням зростання ступеня заміщення фосфату метаборатними групами при збільшенні кількості борату у вихідній шихті.

Однозначне встановлення локалізації BO_3^{3-} -груп у матриці можливе лише у випадку прове-

дення структурних досліджень. Однак на основі літературних даних та результатів ІЧ-спектроскопії для синтезованих зразків можна прогнозувати існування бороксидних груп, як в позиції PO_4 (у формі BO_3 — В-тип заміщення), так і у позиції OH -груп (у формі лінійної BO_2 — А-тип заміщення) відносно матриці гідроксиапатиту $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. Таким чином, враховуючи результати порошкової рентгенографії (відсутність сторонніх кристалічних фаз), склад синтезованих зразків можна відобразити формулами $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{2.75}(\text{BO}_3)_{0.25}\text{BO}_2$ і $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{2.6}(\text{BO}_3)_{0.4}\text{BO}_2$, а взаємодія у системі відбувається у відповідності до схеми:



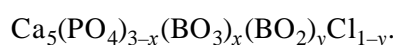
ІЧ-спектри фосфатоборатів кальцію $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{2.75}(\text{BO}_3)_{0.25}\text{BO}_2$ (1) і $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{2.6}(\text{BO}_3)_{0.4}\text{BO}_2$ (2), синтезованих методами твердофазної (*a*) та розплавної (*б*) (вихідні співвідношення $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 : \text{H}_3\text{BO}_3 = 3:1$ (1) і $5:1$ (2)) взаємодії.

Іншим підходом до синтезу фосфато-борату кальцію була взаємодія фосфату кальцію з борною кислотою у сольовому розплаві (евтектична суміш NaCl—KCl). Відомо, що використання сольових розплавів при одержанні неорганічних сполук має ряд переваг, а саме надає змогу контролювати розмір кристалітів, проводити синтез при порівняно невисоких температурах та досягати перетворення вихідних речовин у кінцевий продукт за коротший час.

Контроль за взаємодією метафосфату кальцію та борної кислоти в сольовому розплаві здійснювали шляхом періодичного відбору проб розплаву. Проби відмивали водою та аналізували з використанням оптичної мікроскопії та ІЧ-спектроскопії. Початок формування апатитової фази було зафіксовано вже через 30 хв в умовах ізотермічного нагрівання розплаву, кількість якої з часом збільшувалась. На користь гетерофазної взаємодії між $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ та B_2O_3 свідчать результати порошкової рентгенографії та ІЧ-спектроскопії відмитих проб, які було відібрано в різні проміжки часу взаємодії. В ІЧ-спектрах виявлені коливальні моди, що властиві як поліфосфат-аніона, так і ізольованим PO_4 -тетраедрам. При чому відносна інтенсивність смуг останніх зростала з часом ізотермічного нагрівання.

Рентгенофазовий аналіз кінцевих продуктів свідчить про утворення апатитових фаз (пр.гр. $P6_3/m$), а їх ІЧ-спектри наведено на рисунку, б. Положення та інтенсивність смуг у спектрах близькі до відповідних смуг, які спостерігалися для зразків, що одержано методом твердофазної взаємодії. Це засвідчує наявність ортофосфатного типу аніона, BO_3^- та BO_2^- груп у складі продуктів синтезу (частотна область $980\text{—}1100\text{ см}^{-1}$ відповідає симетричним та асиметричним коливанням тетраедрів PO_4 , а смуги при $1253, 1210\text{ см}^{-1}$ і в області $780\text{—}755\text{ см}^{-1}$ — асиметричним і симетричним коливанням BO_3^- груп). Слід відмітити, що відносна інтенсивність смуг при 2000 і 1932 см^{-1} (належать асиметричним коливанням лінійної BO_2^- -групи), практично не залежить від співвідношення компонентів у вихідному розплаві. Однак у випадку коливальних мод BO_3^- груп спостерігається зростання інтенсивності смуг в області $1200\text{—}1300\text{ см}^{-1}$ для зразку, одержаного з розплаву зі значенням $P/B=6$ (співвідношення вихідних компонентів $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 : \text{H}_3\text{BO}_3=3:1$). Та-

ким чином, взаємодія борної кислоти (борного ангідриду) з поліфосфатом кальцію у хлоридному розплаві відбувається у гетерогенній фазі і супроводжується деполімеризацією фосфатного ланцюга, що є наслідком заміщення фосфатної групи боратною і приводить до формування апатитової фази. При цьому зростання кількості борату у вихідному розплаві по відношенню до фосфатної складової зумовлює збільшення ступеня заміщення фосфату боратом, однак не впливає на кількість BO_2^- -груп, а склад отриманих сполук описує формула



Отже, з використанням методу твердофазного синтезу та взаємодії у сольовому розплаві одержано ряд фосфато-боратів кальцію апатитового типу. Встановлено присутність BO_3^- та BO_2^- груп у структурі синтезованих зразків, що свідчить про реалізацію одночасного А,В-типу заміщення в апатитовій матриці. Таке подвійне заміщення повинно безпосередньо впливати на симетрію оксигенового оточення кальцію, а відповідно, і РЗЕ доптанту при легуванні матриці апатиту, що слід використати при одержанні нових люмінесцентних матеріалів.

РЕЗЮМЕ. Установлены закономерности формирования фосфатоборатов кальция апатитового типа в условиях твердофазного синтеза или расплавного взаимодействия. Синтезирован ряд твердых растворов $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{BO}_2$. Наличие BO_3^- и BO_2^- групп в составе полученных соединений установлено по данным ИК-спектроскопии.

SUMMARY. The peculiarities of formation of phosphatoborates calcium with apatite-type structure have been studied using both synthetic methods solid state reaction and interaction in flux. The solid solutions with general formula $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{BO}_2$ have been prepared. The existence of BO_3^- and BO_2^- units in composition obtained compounds were defined using the data of IR-spectroscopy.

ЛІТЕРАТУРА

1. Hench L.L., Wilson J. An Introduction to Bioceramics. -Singapore: Word Scientific, 1993.
2. Wopenka B., Pasteris J.D. // Mater. Sc. Eng. -2005. -25, № 2. -P. 131—143.
3. LeGeros R.Z. // Monographs in Oral Science. H.M. My-

- ers / Ed. Basel Karger. -1991. -**15**. -P. 37—58.
4. *Matsumura Y., Moffat J.B.* // J. Catal. -1994. -**148**, № 1. -P. 323—333.
5. *Hyuk Jun J., Lee T.-J., Hoon L.T. et al.* // Ibid. -2004. -**221**, № 1. -P. 178—190.
6. *Matsumura Y., Moffat J.B.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. -1996. -**92**, №11. -P. 1981—1984.
7. *Pappalardo R.G., Walsh J., Hunt R.B.* // J. Electrochem. Soc. -1983. -**130**, № 10. -P. 2087—2096.
8. *Deloach L.D., Payne S.A., Kway W.L. et al.* // J. Lumin. -1994. -**62**, № 2. -P. 85—94.
9. *Budin J.P., Michel J.C., Auzel F.* // J. Appl. Phys. -1979. -**50**. -P. 641—647.
10. *Ternane R., Panczer G., Cohen-Adad M.Th. et al.* // Opt. Mater. -2001. -**16**, № 1–2. -P. 291—300.
11. *McDonald R.S.* // Spectrochim. Acta. -1959. -**15**, № 1. -P. 773—773.
12. *Morgan H.W., Staats P.A.* // J. Appl. Phys. -1962. -**33**, № 1. -P. 364—366.
13. *Ito A., Aoki H., Akao M. et al.* // J. Ceram. Soc. Jpn. -1988. -**96**, № 1114. -P. 707—709.
14. *Chen S., Hoffmann S., Carrillo-Cabrera W. et al.* // J. Solid State Chem. -2010. -**183**, № 3. -P. 658—661.
15. *Pietsch H.-H.E., Fechtelkord M., Buhl J.-C.* // J. Alloys Compd. -1997. -**257**, № 1–2. -P. 168—174.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 23.07.2013