DOI: 10.17117/na.2016.05.03.396

<http://ucom.ru/doc/na.2016.05.03.396.pdf>

Поступила (Received): 01.05.2016

Строчков А.И., Арсеньев П.А., Францышин М.С.
Технология синтеза и физико-химических
свойств трикальцийфосфата

Strochkov A.I., Arsenyev P.A., Frantsyshin M.S.
The technology of synthesis and physico-chemical
properties of tricalcium phosphate

Данная статья посвящена технологии синтеза и физико-химическим свойствам трикальцийфосфата. Были сняты рентгенограммы исследуемых образцов, а также приведены расшифровки графиков

Ключевые слова: трикальцийфосфат, синтез, гидрофосфат аммония

This article focuses on technology of synthesis and physico-chemical properties of tricalcium phosphate. Radiographs were taken of the investigated samples, as well as give transcripts schedules

Key words: tricalcium phosphate, synthesis, ammonium hydrogen phosphate

Строчков Артем Игоревич

Бакалавр

Московский энергетический институт
г. Москва, ул. Красноказарменная, 14

Strochkov Artem Igorevich

Bachelor

Moscow power engineering institute
Moscow, Krasnokazarmennaya st., 14

Арсеньев Павел Александрович

Профессор

Московский энергетический институт
г. Москва, ул. Красноказарменная, 14

Arsenyev Pavel Aleksandrovich

Professor

Moscow power engineering institute
Moscow, Krasnokazarmennaya st., 14

Францышин Михаил Святославович

Магистр, аспирант

Московский энергетический институт
г. Москва, ул. Красноказарменная, 14

Frantsyshin Mikhail Svyatoslavovich

Master, graduate

Moscow power engineering institute
Moscow, Krasnokazarmennaya st., 14

Ортофосфат кальция синтезируется двумя способами: методом осаждения и методом твердофазного синтеза. Осаждение проводят из раствора двузамещенного гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и углекислого кальция CaCO_3 , pH поддерживает с помощью водного раствора аммиака (к концу реакции pH должен быть равен 9). В этих условиях получают трикальцийфосфат с отношением $\text{Ca}/\text{P}=3/2$. Предпочтительней использовать нитрат кальция. В этом случае менее вероятно получить апатитную фазу, которая стабилизируется галогенанионами. При незначительном отклонении от условий синтеза в осадок выпадает и гидроксилapatит. В таких условиях получаю аморфный α -или β -модификаций. Такие осадки трудно идентифицировать из-за значительного уширения линий. Однозначно провести идентификацию образующихся модификаций можно

только после нагрева осадка выше 1023К. Образованию модификаций трикальцийфосфата в растворе способствует присутствие катионов с малыми радиусами (Mg^{2+} , Mn^{2+}) [1].

Авторы работы синтезировали β -модификацию из монокальцийфосфата и окиси кальция. Отжиг стехиометрических смесей проводили при 1173К. Синтез проходит с образованием пирофосфата, который в дальнейшем взаимодействует с оксидом кальция с образованием ортофосфата. Вследствие локального пересыщения оксидом кальция в гетерогенной системе процесс может не останавливаться на $Ca_3(PO_4)_2$, а идти до образования тетракальцийфосфата $Ca_4P_2O_3$. По мере увеличения времени реакции образующийся продукт становится все более однородным, превращается в чистый трикальцийфосфат. После 12-часового отжига продукт становится чистым.

Был проведен синтез β - $Ca_3(PO_4)_2$ из $CaHPO_4$ и $CaCO_3$. Прокаливание вели при 1143К до получения постоянного фазового состава. Особое внимание было уделено: 1) селективности удаления элементов из смеси и нарушению стехиометрии; 2) включению пирофосфат-иона $P_2O_7^{2-}$ в структуру β - $Ca_3(PO_4)_2$; 3) образованию апатита. Методами химического анализа было показано, что в процессе отжига мольное отношение Ca/P не меняется. Из этого авторы делают вывод, что селективное удаление кальция или фосфора не реализуется. Синтезировав образцы с разным отношением P/Ca ($0.62 < P/Ca < 0.75$), методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа установлено, что чистый ортофосфат кальция образуется при отношениях P/Ca, изменяющихся от 0.664 0.03 до 0.675 0.01. Водяной пар и сухой CO_2 в указанных пределах не оказывают влияния на фазовый состав. При отношении P/Ca < 0.65 в образцах в качестве примесной обнаружена апатитная фаза (гидроксил или карбонат апатит в зависимости от газовой среды - H_2O или CO_2).

При отношении P/Ca > 0.67 в качестве второй фазы обнаружен пирофосфат $Ca_2P_2O_7$ независимо от газовой среды.

Таким образом β - $Ca_3(PO_4)_2$ можно синтезировать двумя методами. Более простым и надежным является метод твердофазного синтеза [2], [3].

ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА

Для синтеза β - $Ca_3(PO_4)_2$ используется $Ca_2P_2O_7$ и $CaCO_3$. Реакция протекает по следующему уравнению:

Фазовый состав исходных компонентов и продуктов контролируется рентгенографически (дифрактометр ДРОН-4.0 CuK-излучения, скорость съемки 1 град/мин, интервал съемки 10-70).

$Ca_2P_2O_7$ получают прокаливанием в муфельной печи при $T=1173K$ в течение 6 ч. при этом наблюдается следующая химическая реакция: $2CaHPO_4 \times 2H_2O \rightarrow Ca_2P_2O_7 + 5H_2O \uparrow$

Рентгенограмма полученного фосфата кальция $Ca_2P_2O_7$ приведена на рис.1, ее расшифровка - в табл.1. Рентгенограмма $CaCO_3$ и ее расшифровка показаны соответственно на рис.2 и табл.2.

Для синтеза готовятся стехиометрические смеси из $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и CaCO_3 общим весом 8-10г. После взвешивания необходимых количеств исходных реагентов смесь тщательно перетирается в агатовой ступке с ацетоном для лучшей гомогенизации (30 мл ацетона на 8-10 г. исходной смеси).

Рис. 1 Рентгенограмма соединения $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Таблица 1. Данные рентгенофазового анализа для чистого $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$

	2θ	I/I_0	d_{hkl}
1	12,81	4	6,9103
2	13,41	5	6,6022
3	14,61	8	6,0621
4	18,82	10	4,7162
5	26,57	38	3,3545
6	26,82	38	3,3238
7	27,62	57	3,2292
8	28,82	47	3,0974
9	29,53	100	3,0254
10	29,92	29	2,9859
11	30,83	28	2,9006
12	31,93	26	2,8031
13	32,43	37	2,7609
14	33,33	14	2,6884
15	34,73	7	2,583
16	35,23	15	2,5475
17	37,33	10	2,4087
18	38,43	13	2,3422
19	39,73	8	2,2685
20	40,43	15	2,2308
21	40,94	5	2,2046
22	41,99	11	2,1519
23	42,54	8	2,1253
24	42,84	8	2,1111
25	43,24	15	2,0924
26	44,24	6	2,0474
27	44,84	6	2,0214
28	45,44	16	1,996
29	46,44	11	1,9553
30	48,39	6	1,8809
31	49,04	10	1,8575
32	49,64	10	1,8364
33	50,59	2	1,8041
34	51,55	10	1,773
35	52,85	4	1,7324
36	53,35	30	1,7173
37	54,30	6	1,6895
38	55,25	4	1,6626
39	56,25	5	1,6354
40	56,75	8	1,6221
41	57,15	6	1,6117
42	57,85	7	1,5939
43	58,35	6	1,5814
44	59,05	5	1,5643
45	60,05	6	1,5406

При взвешивании и перетирании особое внимание необходимо обратить на стехиометрию $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и CaCO_3 в смеси, т.к. нарушение стехиометрии и недостаточная гомогенизация исходных продуктов приводит к образованию примесной фазы, чаще всего апатитной [4].

Рис. 2. Рентгенограмма соединения CaCO_3

Таблица 2. Данные рентгенофазового анализа для чистого CaCO_3

	2θ	I/I_0	d_{hkl}
1	22,87	19	3,8886
2	24,82	2	3,5871
3	26,32	2	3,3858
4	28,52	2	3,1293
5	29,02	100	3,0764
6	31,28	6	2,8599
7	35,83	28	2,5061
8	39,23	39	2,2962
9	43,04	32	2,1017
10	44,34	2	2,043
11	45,74	2	1,9836
12	46,99	14	1,9337
13	47,34	38	1,9202
14	48,32	37	1,8835
15	56,50	6	1,6287
16	57,25	16	1,6091
17	58,05	2	1,5888
18	60,56	9	1,529
19	60,66	8	1,5267
20	61,26	4	1,5132
21	62,86	2	1,4784
22	62,96	4	1,4763
23	64,56	10	1,4435
24	65,56	7	1,4239
25	69,07	2	1,3599
26	70,16	4	1,3413

Список используемых источников:

1. Attali S., Lenzi J., Lenzi M. // *Bull. Chem. Soc. France*. 1999. N.2-3. P.135-139.
2. Shaeken H.G., Driessens F.C.M. // *Z. anorg.allg.Chem.* 2001, B.505. S.48-52.
3. Вольфкович С.И., Илларионов В.В., Ремен Р.Е., Соклаков А.И. // *Журн. прикл. химии*. 1999. Т. 35. С. 1165-1167.
4. Friedli C., Delay A., Lerch P. // *Bull. Soc. Chem. France*. 2002. N.11-12.P.1066-1076.

© 2016, Строчков А.И., Арсеньев П.А.,
Францышин М.С.

Технология синтеза и физико-химических
свойств трикальцийфосфата

© 2016, Storchkov A.I., Arsenyev P.A.,
Frantsyshin M.S.

The technology of synthesis and physico-
chemical properties of tricalcium phosphate