

МГУ им. М. В. Ломоносова
Факультет наук о материалах.

**Керамический синтез гидроксоапатита
стронция легированного медью:**



Отчет по десятинедельному практикуму

Студент 1 курса ФНМ МГУ
Гроховский Вячеслав

Научный руководитель
Жиров А.И.



МОСКВА
2005

Содержание

СОДЕРЖАНИЕ	2
ВВЕДЕНИЕ	3
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.	4
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И РАСЧЁТЫ.....	8
I Приготовление соответствующих гомогенных комбинаций веществ.....	9
II Предварительный отжиг на газовой и воздуходувной горелках.....	9
III Отжиг в печи.....	9
ГРАФИКИ.	11
ЛИТЕРАТУРА.....	13

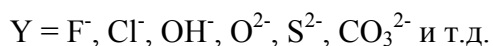
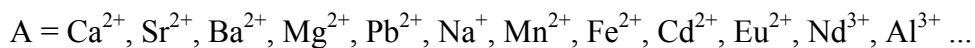
Введение

Целью данной работы является получение 0,008 моль стронциевого гидроксиапатита легированного медью $\text{Sr}_{5,1}(\text{PO}_4)_3(\text{CuO})_x(\text{OH})_{2-x}$, где $x = 0,3$. Синтез данного соединения производится 4 способами из соединений: SrCO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ (малахит), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Данные вещества навешивались в соответствии со стехиометрическими коэффициентами и смешивались в комбинациях: №1 - SrCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ (малахит); №2 - $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; №3 - SrCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; №4 - $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ (малахит).

Данный апатит может быть использован в промышленности в качестве термостойкой экологически чистой керамической краски для придания сиреневого цвета и его оттенков полимерным соединениям.

Литературный обзор

Известно большое число неорганических соединений, относящихся к структурному типу апатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ с общей формулой $\text{A}_{10}\text{X}_6\text{Y}_2$:



Кристаллическая структура ГАП принадлежит к пространственной группе $\text{P6}_3/\text{m}$ гексагональной системы ($a = b = 9.432 \text{ \AA}$ и $c = 6.881 \text{ \AA}$) (рис.1).

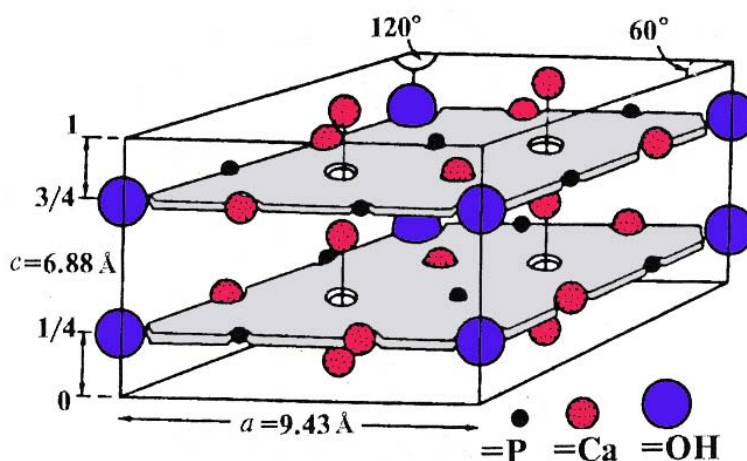


Рис.1 Упрощенный вид элементарной ячейки гидроксилapatита.

В структуре апатита различают две позиции кальция в зависимости от координации и симметрии (рис.2 а, б). Одна из них CaI представляет собой девятивершинники CaO_9 , где среднее межатомное расстояние Ca-O составляет $2.55 \text{ \AA}$, а объем полиэдра равен $30.2 \text{ \AA}^3$ (колонки этих координационных полиэдров при $z = 0, \frac{1}{2}$ (Ca^{2+}) расположены вдоль тройной оси). Второй тип катионных позиции - CaII (при $z = \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$) представляет собой семивершинники CaO_6F (CaO_7) со средним межатомным расстоянием 2.45 и объемом $22.0 \text{ \AA}^3$ (рис.2 а). Три винтовые оси из CaII образуют треугольники на зеркальной плоскости, формируя каналы вдоль оси c . Ионы OH^- гидроксилapatита находятся в каналах на расстоянии $\sim 0.3 \text{ \AA}$ вне плоскости Ca^{2+} треугольника, менее крупные ионы F^- лежат в плоскости (рис.2 б).

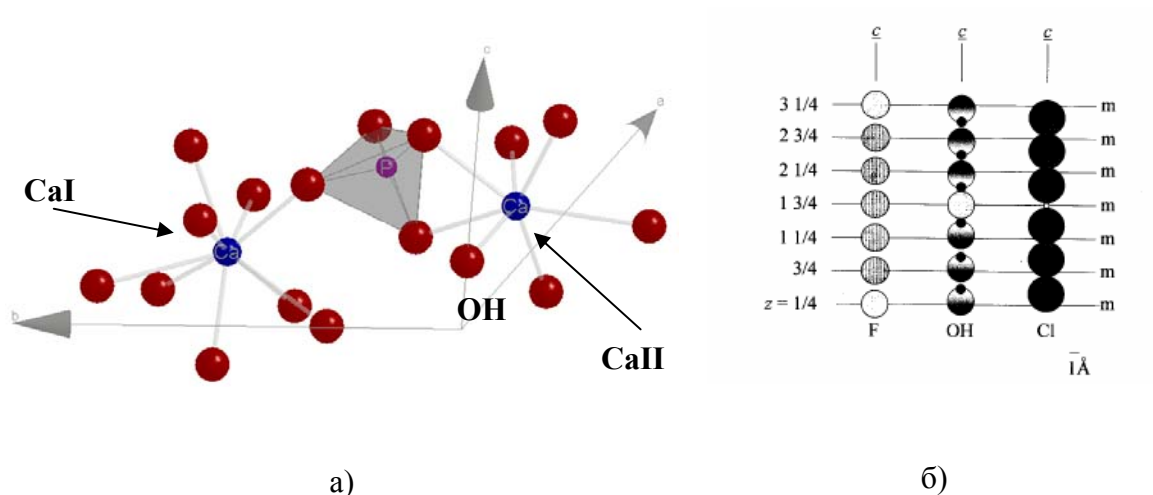


Рис.2 Фрагмент структуры гидроксилапатита: а) координационные полиэдры кальция; б) анионные колонки ионов F^- , OH^- , Cl^- .

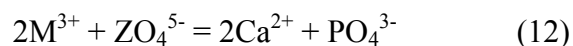
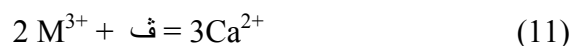
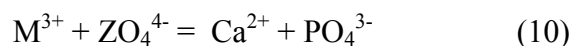
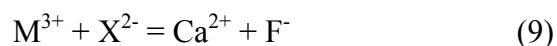
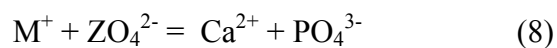
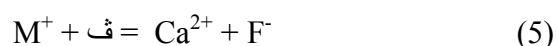
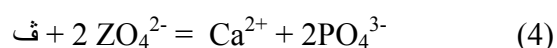
Важной характеристикой ГАП является стехиометрия его состава, которую принято выражать отношением Ca/P . Для объяснения нестехиометричности используют формулу: $Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x} \cdot nH_2O$ ($1.5 < Ca/P < 1.67$, т.е. $0 < x < 1$, $n = 0-2.5$). Нужно учитывать, что при растворном синтезе ГАП участвуют ионы H_3O^+ и HPO_4^{2-} , которые могут замещать соответственно Ca^{2+} и PO_4^{3-} в кристаллической структуре гидроксилапатита. Наличие молекул H_2O на месте гидроксильных групп в нестехиометричном ГАП, так же, как и замещение гидрофосфат ионами фосфатных PO_4^{3-} групп, можно объяснять присутствием протона в положении CaII (рис.2).

Позиция CaI существенно крупнее по размерам, чем CaII (на 38% по объему). Поэтому следовало бы ожидать, что катионы более крупные, чем Ca^{2+} , будут преимущественно заселять позиции CaI при образовании соответствующих твердых растворов. Полученные экспериментальные данные часто противоречат этому предположению (табл. 1).

Таблица.1 Распределение двухвалентных ионов по позициям кальция при образовании изоморфных твердых растворов $\text{Ca}_{10-n}\text{M}_n(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$.

Катион, М	$n_{\max}$	X	Преимущественное заполнение позиции	Радиус иона, Å (по Шеннону - Прюиту)
Ca^{2+}	10		CaI, CaII	1.21 (к.ч.=7), 1.32 (к.ч.=9)
Be^{2+}	-		CaI	0.41 (к.ч.=4)
Mg^{2+}	10	OH^-	CaI	0.86 (к.ч.=6), 1.03 (к.ч.=8)
Sr^{2+}	10	OH^-	CaII	1.35 (к.ч.=7), 1.39 (к.ч.=8)
Ba^{2+}	0.6	F^-	CaII	1.53 (к.ч.=7), 1.61 (к.ч.=9)
Fe^{2+}	1.5	F^-	CaI, CaII	0.75, 0.92 (к.ч.=6)
Mn^{2+}	1.37	F^-	CaI	1.07 (к.ч.=8)
Pb^{2+}	10	OH^-	CaII	1.47 (к.ч.=9)

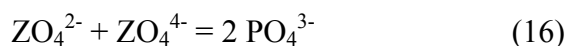
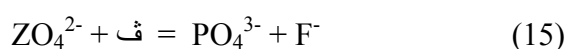
Доминирующим фактором, определяющим заполнение катионных позиций, является характер химической связи, образуемой двухвалентным катионом в определенном положении кристаллической структуры, а фактор размерного подобия ионов заместителя с ионами кальция менее значим. Предложены различные механизмы катионных замещений в структуре апатита (ف - вакансия):



Для одно- и трехзарядных катионов более характерно заполнение

позиций CaII, поскольку в этом случае больше возможностей для зарядовой компенсации при соответствующем гетеровалентном замещении в анионных подрешетках.

Предложенные механизмы замещения фосфатных PO_4^{3-} групп помимо (4),(8),(10) и (12) включают:



Кристаллическая структура и состав гидроксоапатита стронция с добавкой меди

Кристаллическая структура и состав

Образец $\text{Sr}_{5,1}(\text{PO}_4)_3(\text{CuO})_x(\text{OH})_{2-x}$ представляет собой апатитную фазу с небольшим количеством примесей Cu_2O и $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ (1% каждой). Поэтому можно предположить конгруэнтное плавление соединения. Температура плавления образца примерно равна 1650°C . Эта величина очень близка к температуре плавления оксоапатита $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ ($T_{\text{пл}}=1600^\circ\text{C}$). Соединение имеет структуру апатита. В туннелях расположены атомы Cu и O. Их координаты аналогичны координатам атомов бесконечных цепей CuO в соединении $\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{CuO}$. Частичная заселенность позиций Cu и O предполагает идеализированный состав $\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3(\text{CuO})_{1/3}$ длина связи Cu-O равна $1.825\text{\AA}$, что немного меньше, чем в Cu_2O ($1.848\text{\AA}$) и $\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{CuO}$ ($1.854\text{\AA}$). Другие атомы меди удалены от меди на расстояние, больше чем $3\text{\AA}$. Таким образом, можно говорить о существовании в туннелях линейных фрагментов CuO, отделенных друг от друга вакансиями.

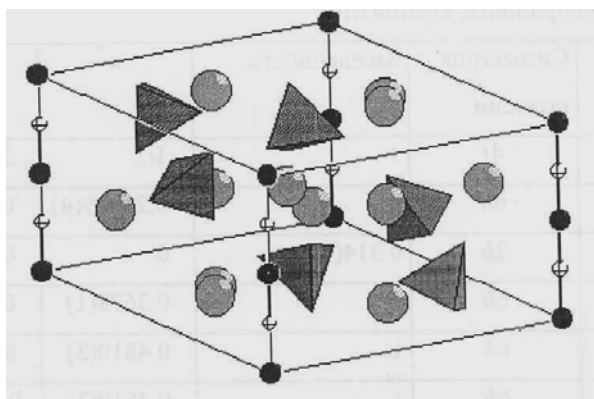


Рис. 3 Структура стронцийфосфатного апатита с оксокупратными ионами в каналах. Светло-серые сферы- Sr^{2+} , темно серые тетраэдры $-\text{PO}_4^{3-}$, черные кружки $-\text{Cu}^+$, белые кружки- O^{2-} .

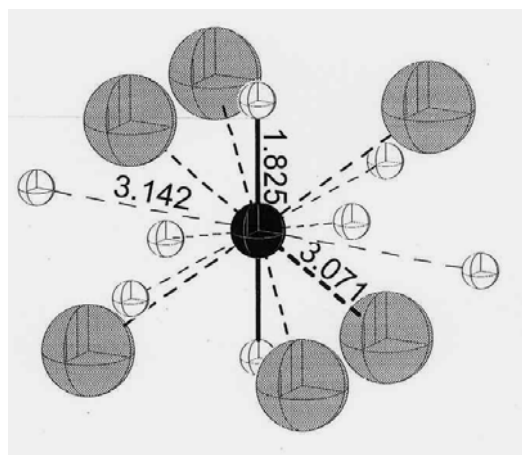


Рис. 4 Ближайшее окружение атом меди. Черная сфера- Cu^+ . Серые сферы- Sr^{2+} , белые сферы- O^{2-} .

Экспериментальная работа

Синтез $\text{Sr}_{5,1}(\text{PO})_4\text{Cu}_{0,3}(\text{OH})_y$ был произведён в несколько стадий:

- 1) Приготовление соответствующих гомогенных комбинаций веществ (гомогенизация производилась в фарфоровой ступке).
- 2) Обработка на газовой и воздуходувной горелке.
- 3) а) Отжиг в печи при 900°C .
 б) Отжиг в печи при 1200°C .
 в) Отжиг в печи при 1200°C с закалкой.

Фазовый состав синтезированных образцов определялся методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М (излучение Co K_α).

I. Приготовление образцов.

□ 1. Все вещества (SrCO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ (малахит), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) были навешаны в соответствии со стехиометрическими коэффициентами и после чего были смешаны в определенных пропорциях. Далее произведена их гомогенизация механическим путем, причем все смеси приобрели следующие цвета:

№1-светлозелены порошок с белой основой.

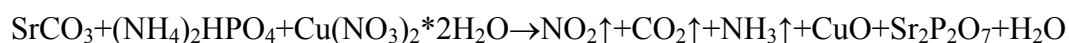
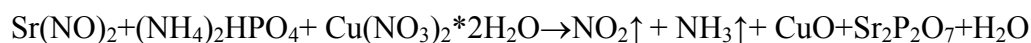
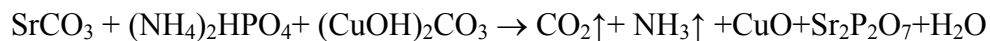
№2-порошок голубого цвета.

№3-белый порошок, отдающий голубизной.

№4-порошок зеленоватого цвета.

II Предварительный отжиг на газовой и воздушной горелках

□ Приготовленные смеси веществ подверглись термообработке на газовой (30 минут) воздушной горелке (45 минут), в процессе нагрева произошли реакции, повлекшие за собой изменение цвета:

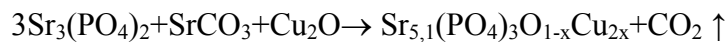
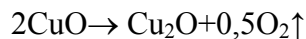
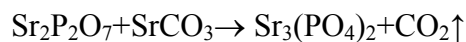


III Отжиг в печи.

□ Образцы были поставлены сначала в печь на 900°C на 2 часа, чего, как показал, рентгенофазовый анализ, оказалось недостаточно для образования гидроксоапатитов (присутствовала аморфная составляющая фосфатов стронция и смесь оксидов меди). Поэтому все образцы были отожжены при 1200°C в течение 2 часов. Однако, по данным РФА выход конечного продукта оказался очень малым, и образцы были дополнительно отожжены при температуре

1200°C в течение 24 часов, с последующей закалкой на воздух. После всех стадий термообработок были получены образцы с выходом 85-90%.

Суммарный процесс можно описать уравнениями:



В итоге получено 4 порошка общего состава $\text{Sr}_{5,1}(\text{PO}_4)_3\text{Cu}_{0,3}(\text{OH})_y$ с примесями $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$. Цвета веществ получились следующие:

№1-темно сиреневый.

№2-фиолетовый

№3-светло сиреневый

№4-сиреневый

Выход продукта от теоретического составил от 65% и 75% (образцы №2 и №3) до 95% (образцы №1 и №4).

Графики.

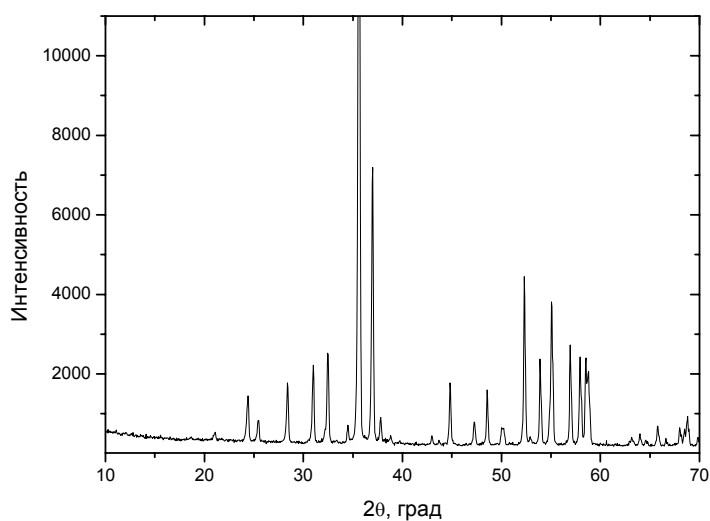


Рис.5 Рентгенофазовый анализ образца $\text{Sr}_{5,1}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_{2-x}(\text{CuO})_x$ полученного из SrCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$.

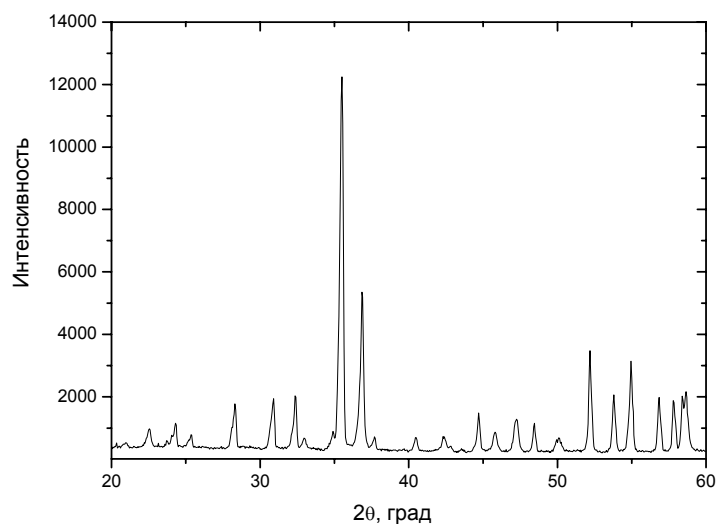


Рис.6 Рентгенофазовый анализ образца $\text{Sr}_{5,1}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_{2-x}(\text{CuO})_x$ полученного из $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

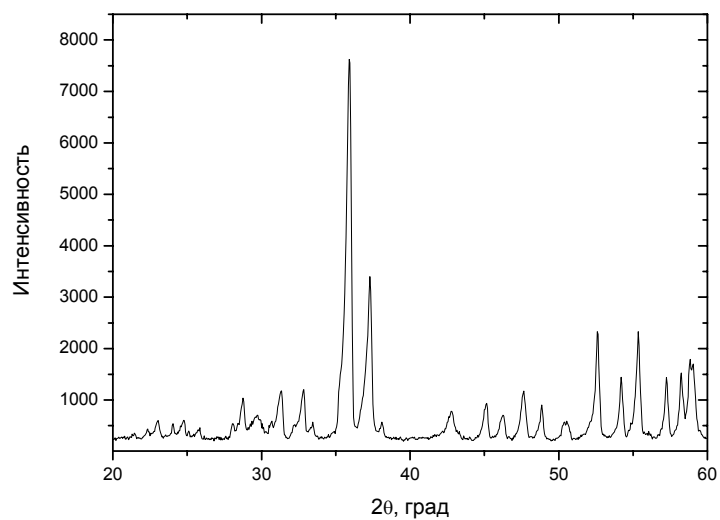


Рис.7 Рентгенофазовый анализ образца $\text{Sr}_{5,1}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_{2-x}(\text{CuO})_x$ полученного из SrCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

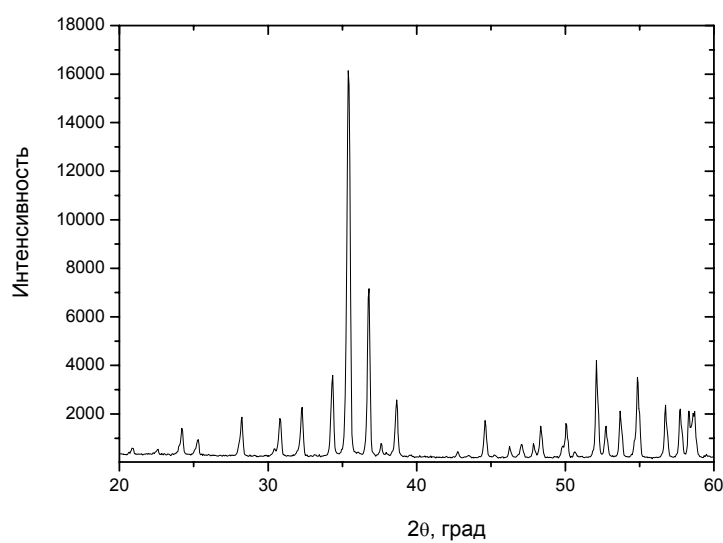


Рис.8 Рентгенофазовый анализ образца $\text{Sr}_{5,1}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_{2-x}(\text{CuO})_x$ полученного из $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$.

Литература

1. Дипломная работа студента ФНМ МГУ Карпова Алексея, 2001 год.
2. «Химия неорганических материалов на основе фосфатов кальция»
Вересов А.Г., Третьяков Ю.Д., Путляев В. И.

Хотелось бы выразить благодарность за неоценимую помощь в выполнении работы: Жирову А. И., Вересову А. Г., Кореневу Ю. М., Зайцеву Д.Д., Путляеву В. И., работникам лаборатории, где делался этот практикум и всем остальным, кто помогал мне в осуществлении данной работы.