

УДК 546.185

*Н.Ю. Струтинська, О.В. Лівіцька, М.С. Слободяник***СИНТЕЗ І ДОСЛІДЖЕННЯ ЦЕЗІЄВМІСНИХ КАЛЬЦІЙ ФОСФАТІВ АПАТИТОВОГО ТИПУ****Київський національний університет імені Тараса Шевченка**

Досліджено особливості формування цезієвмісних кальцій фосфатів в умовах осадження з водних розчинів у присутності катіонів натрію чи калію з подальшим нагрівом одержаних зразків при 700°C для переведення їх у форму керамічних матеріалів. За даними енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, СНN аналізу та порошкової рентгенографії встановлено формування $\text{Cs}^+, \text{M}^+, \text{CO}_3^{2-}$ -вмісних кальцій фосфатів апатитового типу ($\text{M}^+ - \text{Na}, \text{K}$), вміст цезію в складі яких зростає при збільшенні кількості карбонат-іонів і присутності катіонів калію у вихідному розчині. Результати термоаналізу підтвердили стійкість $\text{Cs}^+, \text{K}^+, \text{CO}_3^{2-}$ -вмісних кальцій фосфатів щодо видалення карбонату при нагріванні до 900°C. Знайдені умови формування цезієвмісних апатитових фаз можуть бути покладені в основу розробки технологій з вилучення радіоактивного цезію з водних розчинів та його захороненню в стійкі фосфатні матриці.

Ключові слова: цезій, кальцій фосфати, апатит, СЕМ, ТГ/ДТА.

Вступ

Фосфати кальцію апатитового ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) та вітлокітового ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) структурних типів посідають важливе місце серед великої кількості складнооксидних сполук при розробці ефективних матеріалів для медицини [1–3], каталізу [4–5], а також пошуку матриць для люмінофорів [6–7] тощо. Не менш важливим напрямом є застосування апатитів для вилучення іонів з радіоактивних відходів та їх іммобілізації в стійкі кристалічні матриці [8–11]. В даному напрямі актуальним залишається розробка методик з зв'язування катіонів цезію у стійкі фосфатні матриці апатитового типу, що є важливим для розвитку методів очищення рідких відходів відпрацьованого ядерного палива та їх подальшого безпечного зберігання. Перевагами застосування кальцій фосфатних матриць є гнучкість каркаса щодо реалізації ізо- та гетеро-валентних заміщень атомів в катіонній та аніонній підґратках атомами суттєво відмінної природи, висока хімічна стабільність та механічна стійкість.

В роботі надано результати дослідження особливостей включення катіонів цезію до складу кальцій фосфатів апатитового типу в умовах співосадження з водних розчинів системи $\text{Ca}^{2+}-$

$\text{Cs}^+-\text{M}^+-\text{PO}_4^{3-}-\text{CO}_3^{2-}$, $\text{M}^+ - \text{Na}, \text{K}$ (мольні співвідношення $\text{Ca}/\text{P}=1,67$, $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}=1,0$ і $2,0$) з подальшою трансформацією синтезованих низькокристалічних складнозаміщених кальцій фосфатів у форму стійких керамічних матеріалів. Синтезовані зразки досліджено методами порошкової рентгенографії, ІЧ-спектроскопії, сканувальної електронної мікроскопії з енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією та термогравіметричного і диференціально-термічного аналізу.

Експериментальна частина

Синтез складнозаміщених кальцій фосфатів здійснено методом співосадження з водних розчинів системи $\text{Ca}^{2+}-\text{Cs}^+-\text{M}^+-\text{PO}_4^{3-}-\text{CO}_3^{2-}$ ($\text{M}^+ - \text{Na}, \text{K}$) за значень мольних співвідношень $\text{Ca}/\text{P}=1,67$, $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}=1,0$ і $2,0$ при температурі 25°C. Коди синтезованих зразків в залежності від умов їх одержання наведено у табл. 1. Методика експерименту передбачала змішування водних розчинів, що містили іони кальцію та суміш фосфату цезію з карбонатом лужного металу при рН 12. Одержані осадки відфільтровували, висушували при 100°C та нагрівали до 700°C протягом години. Після чого фосфати ретельно перетирали та аналізували фізико-хімічними методами.

Таблиця 1
Коди зразків одержаних у водних розчинах системи $\text{Cs}^+-\text{M}^+-\text{PO}_4^{3-}-\text{CO}_3^{2-}$ ($\text{M}^+ - \text{Na, K}$) (мольне співвідношення $\text{Ca/P}=1,67$) при температурі 25°C та розраховані параметри їх комірок для відповідних нагрітих до 700°C (гексагональна сингонія)

Код зразку	$\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$, мол.	M^+	Параметри комірок, Å	
			a	c
1	1	Na	9,446(2)	6,896(5)
2		K	9,443(4)	6,893(3)
3	2	Na	9,424(5)	6,887(5)
4		K	9,438(1)	6,904(9)

Фазовий склад синтезованих зразків досліджували за допомогою методу рентгенографії порошку. Дифрактограми записано за допомогою дифрактометра Shimadzu XRD-6000 з графітовим монохроматором перед лічильником (метод 2θ безперервного сканування зі швидкістю $1^\circ/\text{хв}$) у діапазоні $2\theta=5,0-70,0^\circ$. Присутність різних типів аніонів у складі зразків встановлено за даними ІЧ-спектроскопії: спектри записано за допомогою спектрометра Perkin Elmer «FTIR Spectrum ВХ-ІІ» для зразків в таблетках з КВг у діапазоні $400-4000 \text{ см}^{-1}$. Морфологію частинок досліджено методом сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) (мікроскоп Zeiss Gemini 1540ХВ з вбудованим енергодисперсійним рентгенівським аналізатором). Елементний склад зразків встановлювали методом атомно-адсорбційної спектроскопії ААС (Thermo Electron M-Series instrument), а кількість карбону – методом СНN-аналізу (Elementar-Analysensysteme GmbH та Donaustraße 7.D-63452).

Результати і їх обговорення

Раніше було встановлено, що для кальцій фосфатів апатитового структурного типу гетеровалентному заміщенню кальцію в катіонній підґратці катіонами натрію чи калію сприяє одночасне заміщення фосфату карбонатом в ані-

онній підґратці [12–14]. Враховуючи це, особливості включення більших за розмірами катіонів цезію до складу кальцій фосфатів в умовах співосадження з водних розчинів досліджували за різних співвідношень $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}=1,0$ і $2,0$ у присутності катіонів лужних металів різних іонних радіусів (натрію та калію). Висушені при 100°C зразки нагрівали до 700°C протягом години та аналізували.

За даними порошкової рентгенографії для усіх синтезованих зразків встановлено формування монофазних кальцій фосфатів апатитового типу (гексагональна сингонія) незалежно від вмісту карбонату у вихідному розчині, а також типу лужного металу (рис. 1, табл. 1).

Аналіз розрахованих параметрів елементарних комірок для одержаних фаз (гексагональна сингонія) показав тенденцію до зменшення обох параметрів у випадку фосфатів (зразки 3 та 4) синтезованих при мольному співвідношенні $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}=2,0$ у вихідному розчині, що вказує на збільшення для них ступеня заміщення фосфату карбонатом. При порівнянні параметрів комірок для зразків 3 та 4 виявлено їх більші значення у випадку фосфату синтезованого у присутності катіонів калію (зразок 4), що свідчить про реалізацію заміщення $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{K}^+$ та вплив розмірів катіонного допantu на параметри ґратки. Про присутність пар катіонів лужних металів в складі синтезованих кальцій фосфатів свідчать і дані енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (табл. 2). Встановлено, що вміст катіонів цезію варіює в межах значень $0,2-1,5 \text{ мас.}\%$. Відмічено, що збільшенню співосадження катіонів цезію з водних розчинів сприяють зростання кількості карбонату у вихідному розчині та присутність катіонів калію.

ІЧ-спектри усіх синтезованих зразків по положенню та відносній інтенсивності спостережуваних смуг є подібними: коливальні моди PO_4 -тетраєдрів знаходяться у частотних діапа-

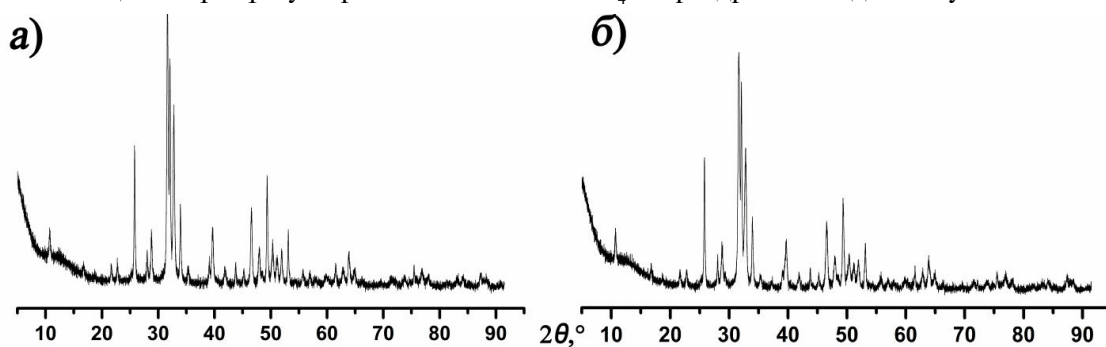


Рис. 1. Порошкові рентгенограми кальцій фосфатів синтезованих у водних розчинах системи $\text{Ca}^{2+}-\text{Cs}^+-\text{M}^+-\text{PO}_4^{3-}-\text{CO}_3^{2-}$, де $\text{M}^+ - \text{Na}$ (а), K (б) при мольних співвідношеннях $\text{Ca/P}=1,67$ та $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}=1,0$

зонах 1000–1100 cm^{-1} (ν_1 і ν_3) та 560–600 cm^{-1} (ν_4), а CO_3 -груп в діапазонах 1500–1400 cm^{-1} (ν_3) і 880–870 cm^{-1} (ν_2) (рис. 2). Частотне положення коливальних смуг карбонатних груп підтверджує реалізацію Б-типу заміщення $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$, ступінь якого є вищим у випадку зразків синтезованих при мольному співвідношенні $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}=2,0$ (рис. 2, криві 3 та 4). Останнє додатково підтверджують дані СНН аналізу, які також свідчать про вищий вміст карбонату в зразках синтезованих у присутності катіонів калію (табл. 2).

Таблиця 2

Елементний склад синтезованих фосфатів у водних розчинах системи $\text{Cs}^+-\text{M}^+-\text{PO}_4^{3-}-\text{CO}_3^{2-}$ ($\text{M}^+ - \text{Na, K}$) (мольне співвідношення $\text{Ca/P}=1,67$)

Код зразку	$\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ (мольне співвідношення)	M^+	Мас, %				
			Ca	P	Cs	C	M^+
1	1	Na	38,84	19,08	0,26	0,29	0,22
2		K	40,19	20,10	0,51	0,36	0,20
3	2	Na	41,44	20,63	1,49	0,38	1,43
4		K	41,75	19,21	1,23	0,45	1,58

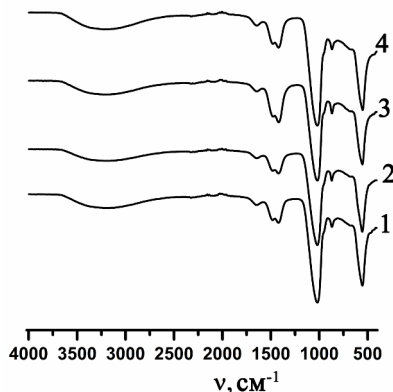


Рис. 2. ІЧ-спектри кальцій фосфатів синтезованих у водних розчинах системи $\text{Ca}^{2+}-\text{Cs}^+-\text{M}^+-\text{PO}_4^{3-}-\text{CO}_3^{2-}$, $\text{M}^+ - \text{Na}$ (криві 1 та 3), K (криві 2 та 4) при мольних співвідношеннях $\text{Ca/P}=1,67$ та $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}=1,0$ (криві 1 та 2) і 2,0 (криві 3 та 4)

За даними сканувальної електронної мікроскопії відпалені складнозаміщені кальцій фосфати формуються у вигляді керамічних матеріалів з розмірами частинок від 100 до 200 нм (рис. 3).

Дослідження термічної поведінки синтезованих складнозаміщених апатитів виявило вплив природи катіона лужного металу на їх стійкість

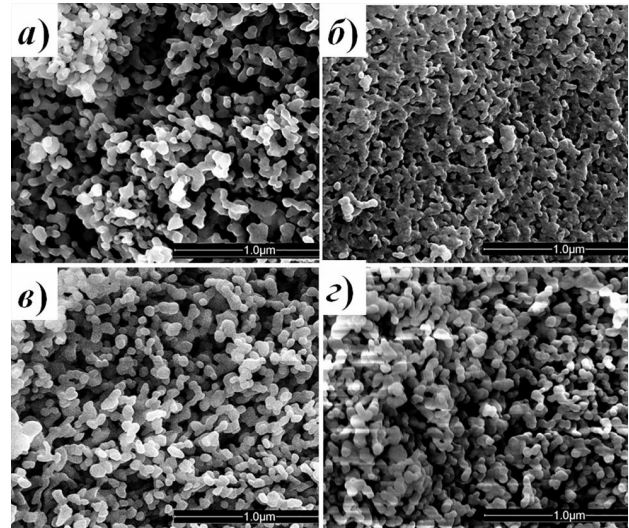


Рис. 3. Мікрофотографії сканувальної електронної мікроскопії частинок складнозаміщених кальцій фосфатів синтезованих у водних розчинах системи $\text{Ca}^{2+}-\text{Cs}^+-\text{M}^+-\text{PO}_4^{3-}-\text{CO}_3^{2-}$, $\text{M}^+ - \text{Na}$ (а, б), K (в, г) при мольних співвідношеннях $\text{Ca/P}=1,67$ та $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}=1,0$ (а, в) і 2,0 (б, г) та відпалених при 700°C

щодо втрати маси при нагріванні до 900°C. Для зразків синтезованих за значень мольних співвідношень $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}=2,0$ в присутності катіонів натрію та калію встановлено, що різка зміна маси для натрійвмісного зразка відбувається в інтервалі температур 600–700°C з подальшою втратою маси при нагріванні до 900°C, що становить 2,4% (рис. 4,а). У випадку калійвмісного кальцій фосфату різке видалення летких продуктів відбувається вище 700°C до 850°C, а зміна маси становить лише 1,5% (рис. 4,б). Одержані результати можуть вказувати на підвищення стійкості карбонатвмісних кальцій фосфатів щодо видалення карбонату в присутності катіонів калію та цезію.

Висновки

Синтезовано складнозаміщені кальцій фосфати в умовах співосадження з водних розчинів у системах $\text{Ca}^{2+}-\text{Cs}^+-\text{M}^+-\text{PO}_4^{3-}-\text{CO}_3^{2-}$ ($\text{M}^+ - \text{Na, K}$) за значень мольних співвідношень $\text{Ca/P}=1,67$ та $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}=1,0$ і 2,0. Встановлено підвищення ступеня гетеровалентного заміщення катіонів кальцію катіонами цезію та калію (чи натрію) при збільшенні кількості карбонату у вихідному розчині. З'ясовано, що присутність катіонів калію у вихідному розчині сприяє співосадженню катіонів цезію. Таким чином, знайдені умови вилучення катіонів цезію з водних розчинів в умовах формування кальцій фосфатів та подальшою їх іммобілізацією в стійкі матриці апатито-

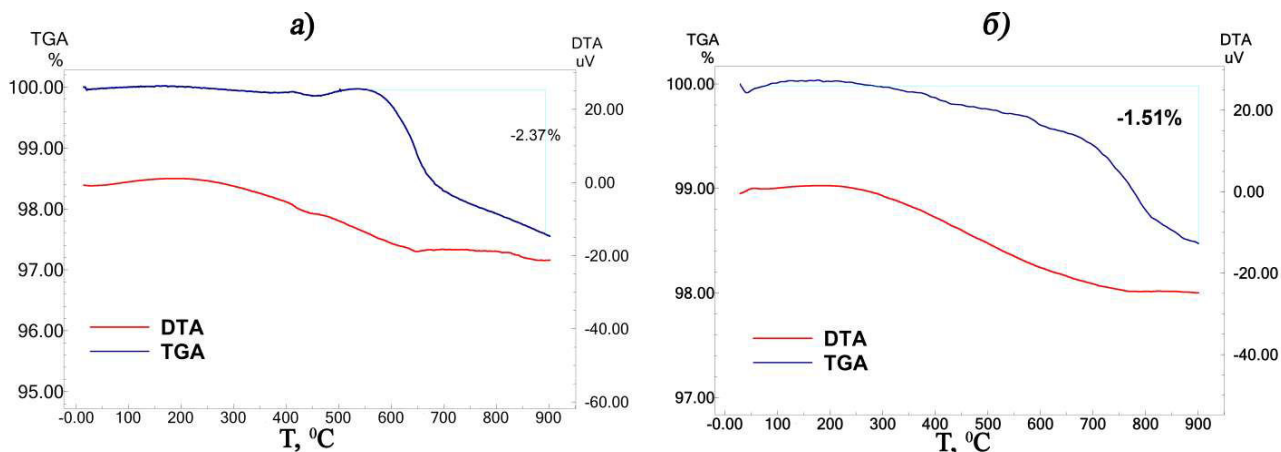


Рис. 4. Дериватограми складнозаміщених кальци фосфатів синтезованих у водних розчинах системи $\text{Ca}^{2+}-\text{Cs}^{+}-\text{M}^{+}-\text{PO}_4^{3-}-\text{CO}_3^{2-}$, $\text{M}^{+} - \text{Na}$ (а), K (б) при мольних співвідношеннях $\text{Ca}/\text{P}=1,67$ та $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}=2,0$ та відпалених при 700°C

вого типу можуть бути використані для розробки технологій щодо утилізації радіоактивного цезію у стійкі кераміки фосфатної природи.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Bose S., Tarafder S. Calcium phosphate ceramic systems in growth factor and drug delivery for bone tissue engineering: a review // *Acta Biomaterialia*. – 2012. – Vol.8. – No. 4. – P.1401-1421.
2. Rare earth doped apatite nanomaterials for biological application / Shalika T., Perera H., Han Y., Lu X., Wang X., Dai H., Li S. // *Journal of Nanomaterials*. – 2015. – Vol.2015. – article No. 705390.
3. Recent advances in the synthesis, functionalization and biomedical applications of hydroxyapatite: a review / Haider A., Haider S., Han S. S., Kang I.-K. // *RSC Advances*. 2017. – Vol.7. – P.7442-7458.
4. Specific tuning of acid/base sites in apatite materials to enhance their methanol thiolation catalytic performances / Lamonier C., Lamonier J.-F., Aellach B., Ezzamarty A., Leglise J. // *Catalysis Today*. – 2011. – Vol.164. – No. 1. – P.124-130.
5. Direct synthesis of methyl isobutyl ketone in gas-phase reaction over palladium-loaded hydroxyapatite / Cheikhi N., Kacimi M., Rouimi M., Ziyad M., Liotta L.F., Pantaleo G., Deganello G. // *Journal of Catalysis*. – 2005. – Vol.232. – No. 2. – P.257-267.
6. Synthesis and luminescence of Eu^{2+} -doped alkaline-earth apatites for application in white LED / Zhang X., Zhang J., Huang J., Tang X., Gong M. // *Journal of Luminescence*. – 2010. – Vol.130. – No. 4. – P.554-559.
7. Luminescence variations in hydroxyapatites doped with Eu^{2+} and Eu^{3+} ions / Graeve O.A., Kanakala R., Madadi A., Williams B.C., Glass K.C. // *Biomaterials*. – 2010. – Vol.31. – No. 15. – P.4259-4267.
8. Rigali M.J., Brady P.V., Moore R.C. Radionuclide removal by apatite // *American Mineralogist*. – 2016. – Vol.101. – P.2611-2619.
9. Chartier A., Meis C., Gale J.D. Computational study of Cs immobilization in the apatites $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, $\text{Ca}_4\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2$ and $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ // *Physical Review B*. – 2001. – Vol.64. – No. 8. – Article No. 085110.
10. Ulusoy U., Akkaya R. Adsorptive features of polyacrylamide-apatite composite for Pb^{2+} , UO_2^{2+} and Th^{4+} // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – Vol.163. – No. 1. – P.98-108.
11. Removal of cadmium, copper, nickel, cobalt and mercury from water by Apatite IITM: column experiments / Oliva J., De Pablo J., Cortina J.-L., Cama J., Ayora C. // *Journal of Hazardous Materials*. – 2011. – Vol.194. – P.312-323.
12. Synthesis of $\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-}$ -containing calcium phosphate nanoparticles and their thermal transformations / Malysenko A.I., Strutynska N.Yu., Zatovsky I.V., Slobodyanik N.S., Epple M., Prymak O. // *Functional Materials*. – 2014. – Vol.21. – No. 3. – P.333-337.
13. Preparation, characterization, and thermal transformation of poorly crystalline sodium- and carbonate-substituted calcium phosphate / Strutynska N., Zatovsky I., Slobodyanik N., Malysenko A., Prylutsky Y., Prymak O., Vorona I., Ishchenko S., Baran N., Byeda A., Mischanchuk A. // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2015. – Vol.2015. – P.622-629.
14. Synthesis, characterization and EPR investigation of g-induced defects of nanoparticles of $(\text{M}^1, \text{CO}_3)$ -containing apatites ($\text{M}^1 - \text{Na}, \text{K}$) / Strutynska N., Slobodyanik N., Malysenko A., Zatovsky I., Vorona I., Prylutsky Y., Prymak O., Baran N., Ishchenko S., Nosenko V. // *Solid State Phenomena*. – 2015. – Vol.230. – P.133-139.

Надійшла до редакції 20.03.18

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF APATITE-RELATED CESIUM-CONTAINING CALCIUM PHOSPHATES*N.Yu. Strutynska, O.V. Livitska, N.S. Slobodyanik***Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine**

The features of the formation of cesium-containing calcium phosphates were investigated in the course of their precipitation from aqueous solutions in the presence of sodium or potassium cations with the subsequent heating of the obtained samples at 700°C to convert them to the form of ceramic materials. According to the results of energy dispersion X-ray spectroscopy, CHN analysis and powder X-ray diffraction, the formation of apatite-related Cs⁺, M^I, CO₃²⁻-containing calcium phosphates (M^I – Na, K) was observed. It was determined that the content of Cs⁺ cations in prepared samples increased with increasing the amount of carbonate ions and in the presence of potassium cations in the initial solutions. The results of the thermal analysis confirmed the stability of Cs⁺, K⁺, CO₃²⁻-containing calcium phosphates as regards the losing of carbonate at their heating to 900°C. The established conditions of the preparation of cesium-containing apatite-type phases can be assumed as a basis of the development of the processes of the removal of radioactive cesium from aqueous solutions and its immobilization into stable phosphate matrices.

Keywords: cesium; calcium phosphates; apatite; SEM; TG/DTA.

REFERENCES

1. Bose S., Tarafder S. Calcium phosphate ceramic systems in growth factor and drug delivery for bone tissue engineering: a review. *Acta Biomaterialia*, 2012, vol. 8, pp. 1401-1421.
2. Shalika T., Perera H., Han Y., Lu X., Wang X., Dai H., Li S. Rare earth doped apatite nanomaterials for biological application. *Journal of Nanomaterials*, 2015, vol. 2015, article no. 705390.
3. Haider A., Haider S., Han S.S., Kang I.-K. Recent advances in the synthesis, functionalization and biomedical applications of hydroxyapatite: a review. *RSC Advances*, 2017, vol. 7, pp. 7442-7458.
4. Lamonier C., Lamonier J.-F., Aellach B., Ezzamarty A., Leglise J. Specific tuning of acid/base sites in apatite materials to enhance their methanol thiolation catalytic performances. *Catalysis Today*, 2011, vol. 164, pp. 124-130.
5. Cheikhi N., Kacimi M., Rouimi M., Ziyad M., Liotta L.F., Pantaleo G., Deganello G. Direct synthesis of methyl isobutyl ketone in gas-phase reaction over palladium-loaded hydroxyapatite. *Journal of Catalysis*, 2005, vol. 232, pp. 257-267.
6. Zhang X., Zhang J., Huang J., Tang X., Gong M. Synthesis and luminescence of Eu²⁺-doped alkaline-earth apatites for application in white LED. *Journal of Luminescence*, 2010, vol. 130, pp. 554-559.
7. Graeve O.A., Kanakala R., Madadi A., Williams B.C., Glass K.C. Luminescence variations in hydroxyapatites doped with Eu²⁺ and Eu³⁺ ions. *Biomaterials*, 2010, vol. 31, pp. 4259-4267.
8. Rigali M.J., Brady P.V., Moore R.C. Radionuclide removal by apatite. *American Mineralogist*, 2016, vol. 101, pp. 2611-2619.
9. Chartier A., Meis C., Gale J.D. Computational study of Cs immobilization in the apatites Ca₁₀(PO₄)₆F₂, Ca₄La₆(SiO₄)₆F₂ and Ca₂La₈(SiO₄)₆O₂. *Physical Review B*, 2001, vol. 64, article no. 085110.
10. Ulusoy U., Akkaya R. Adsorptive features of polyacrylamide-apatite composite for Pb²⁺, UO₂²⁺ and Th⁴⁺. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 163, pp. 98-108.
11. Oliva J., De Pablo J., Cortina J.-L., Cama J., Ayora C. Removal of cadmium, copper, nickel, cobalt and mercury from water by Apatite II™ column experiments. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, vol. 194, pp. 312-323.
12. Malysenko A.I., Strutynska N.Yu., Zatovsky I.V., Slobodyanik N.S., Epple M., Prymak O. Synthesis of Na⁺, CO₃²⁻-containing calcium phosphate nanoparticles and their thermal transformations. *Functional Materials*, 2014, vol. 21, P.333-337.
13. Strutynska N., Zatovsky I., Slobodyanik N., Malysenko A., Prylutsky Y., Prymak O., Vorona I., Ishchenko S., Baran N., Byeda A., Mischanchuk A. Preparation, characterization, and thermal transformation of poorly crystalline sodium- and carbonate-substituted calcium phosphate. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, vol. 2015, no. 4, pp. 622-629.
14. Strutynska N., Slobodyanik N., Malysenko A., Zatovsky I., Vorona I., Prylutsky Y., Prymak O., Baran N., Ishchenko S., Nosenko V. Synthesis, characterization and EPR investigation of g-induced defects of nanoparticles of (M^I, CO₃)-containing apatites (M^I – Na, K). *Solid State Phenomena*, 2015, vol. 230, pp. 133-139.