ВИЗНАЧЕННЯ ЕНЕРГІЙ АКТИВАЦІЇ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ ОРТОФОСФАТІВ КАЛЬЦІЮ НА ОСНОВІ ДАНИХ РФА

Ніколенко М.В., Василенко К.В.
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, Україна
n_nikolenko@ukr.net

Серед неорганічних сполук кальцію і фосфору ортофосфати кальцію представляють особливий інтерес. Насамперед вони є мінеральною основою кісткових тканин і тому розглядаються як перспективні біоматеріали. Вони активно використовуються в сучасній пластичній хірургії і медичній косметології. Наприклад, однією з найбільш поширених процедур в косметології на сьогоднішній день є контурна пластика. Для естетичної корекції різних зон обличчя застосовують філери, до складу котрих входить гідроксиапатит кальцію. Також слід відмітити, що фосфати кальцію ввійшли до списку сертифікованих харчових добавок. На них покладена роль регулятора кислотності, емульгатора, розрихлювача, антигрудкуючого і вологоутримуючого агента, ущільнювача рослинних тканин тощо.

Вважається, що основні питання фізичних і хімічних властивостей, іонного заміщення, кристалографії, термодинаміки та фазових перетворень фосфатів кальцію були досліджені у XX столітті [1]. Однак до тепер немає пояснень чому осаджуються ті чи інші форми фосфатів кальцію в залежності від таких умов осадження, як кислотність розчинів, молярне відношення Ca/P або спосіб осадження. Не визначені також умови та закономірності фазових переходів метастабільних станів фосфатів кальцію. Це питання тісно пов'язане із сучасними завданнями біомедицини – дослідження фосфатів кальцію біологічного походження та їх взаємодії з різними біоорганічними сполуками. Очевидно, що без розуміння закономірностей осадження і розчинення таких матеріалів неможливо прогнозувати їх поведінку і в біологічних середовищах [2].

Достовірно доведено, що в системі $Ca(OH)_2$–H_3PO_4–H_2O можливе утворення восьми індивідуальних ортофосфатів кальцію з молярним співвідношенням Ca/P в діапазоні від 0,5 до 1,67: $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, $Ca(H_2PO_4)_2$, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, $CaHPO_4$, α-$Ca_3(PO_4)_2$, β-$Ca_3(PO_4)_2$, $Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$ та $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Також додатково в якості індивідуальних сполук розглядають фосфати змінного складу: аморфний фосфат кальцію $Ca_xH_y(PO_4)_z \cdot nH_2O$ (Ca/P = 1,2-2,2) і Ca-дефіцитний гідроксиапатит $Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x}$ (Ca/P = 1,50-1,67) [3,4].

Окремий клас ортофосфатів кальцію складають іонозаміщені фосфати, наприклад: фторапатити $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ та $Ca_{10}(PO_4)_6F(OH)$, карбонатвмісні апатити, апатити з добавками катіонів різних металів. Також відомі двофазні, трифазні і навіть мультифазні ортофосфати кальцію, в яких індивідуальні компоненти не можуть бути відокремлені один від одного [1].

В мінералогії додатково розглядають такі сполуки, як тетракальцієвий фосфат $Ca_4(PO_4)_2O$ і оксіапатит $Ca_{10}(PO_4)_6O$, котрі з водних розчинів не осаджуються. З водних розчинів неможливо також осадити і трикальцієвий фосфат $Ca_3(PO_4)_2$, який одержують термічною обробкою сумішей прекурсорів кальцію і фосфору із співвідношенням Ca/P = 1,5 за температур вищих 800°C. Цей фосфат стабільний за кімнатних температур, але у водних розчинах піддається гідролізу, що свідчить про його метастабільний характер.

Можливість утворення метастабільних фаз і додаткових фазових трансформацій значно ускладнює вибір оптимальних умов синтезу ортофосфатів кальцію. Складність процесів осадження ортофосфатів кальцію добре ілюструють дані авторів [5], які встановили, наприклад, що синтез $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ шляхом обробки суспензії $Ca(OH)_2$ фосфорною кислотою при еквімолярному співвідношенні Ca/P протікає в п'ять стадій з проміжним утворенням на першій стадії фази гідроксиапатиту $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.

За даними авторів [6] осадження гідроксиапатиту при змішуванні солей кальцію і фосфат-іонів навіть при строгому стехіометричному співвідношенні Ca/P = 1,67 протікає через утворення аморфного або Ca-дефіцітного фосфату кальцію. Також слід відмітити, що хімічний склад поверхні гідроксиапатиту не обов'язково збігається з його об'ємним складом [7]. Очевидно, що таку розбіжність слід пояснювати процесами гідролізу і метастабільним характером матеріалу.

Таким чином, дослідження процесів хімічного осадження ортофосфатів кальцію являє собою аж ніяк не тривіальне завдання. В даній роботі вивчаються фазові трансформації метастабільних станів ортофосфатів кальцію. Вперше поставлено завдання дослідити кінетику таких процесів та охарактеризувати їх величинами енергій активації, що і склало мету даної роботи.

В роботі були одержані осади ортофосфатів кальцію при різних умовах синтезу (pH, температура та молярне співвідношення Ca/P) та досліджено методом РФА їх фазовий склад і ступінь кристалічності Встановлено, що в кислих розчинах осади $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ і $CaHPO_4$ утворюються не в аморфному, а в кристалічному стані з самого початку осадження навіть без додаткової термообробки. Ступінь їх кристалічності варіюється в інтервалі 17-35%. Показано, що при 30°C осаджується $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, а при 50°C – безводний $CaHPO_4$. В лужних розчинах (pH = 8-10) ортофосфати кальцію осаджуються лише у ренгеноаморфному стані, що пояснюється високим ступенем пересичення розчинів і, відповідно, високою швидкістю осадження порівняно з швидкістю осадження в кислих середовищах.

Рентгенографічні дослідження одержаних осадів показали цікавий ефект зміщення рефлексів $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ і $CaHPO_4$ щодо їх довідкових даних в сторону зменшення 2θ на 0,3-0,45 градусів. Показано, що величина такого зміщення рефлексів не постійна, а зменшується в міру збільшення часу «дозрівання» осадів в маткових розчинах. Подібне явище відоме в хімії твердого тіла і пояснюється стисканням кристалічної решітки при її формуванні в об’ємі раніше сформованого осаду.

Зроблено висновок, що на відміну від кислотності реакційного середовища вихідне мольне співвідношення Ca/P не визначає базовий склад осадів фосфатів кальцію. Відмінності слід очікувати лише на рівні домішок, оскільки величина співосадження тих чи інших іонів залежить від їх концентрації у розчині і порядку змішування розчинів прекурсорів синтезу. Вплив кислотності на склад осадів проілюстровано ізотермами розчинності відомих ортофосфатів кальцію. Відповідно до проведених розрахунків, у всьому діапазоні значень pH = 0-14 найменш розчинним фосфатом є гідроксиапатит. Розраховані ізотерми розчинності дозволили встановити які фазові переходи між метастабільними станами фосфатів кальцію є енергетично вигідними. Такі переходи мають характеризуватися енергетичними бар'єрами, які кількісно можна описати відповідними значеннями енергій активації. Очевидно, що для

подолання цього активаційного бар'єру необхідно підвищення температури. Цей висновок добре підтверджується вище наведеними експериментальними, а також і літературними даними.

Вперше запропоновано визначити величини енергій активації фазових трансформацій по даним рентгенівських дифрактограм, оскільки інтенсивність рефлексів може бути пропорційною кількості тієї чи іншої фази матеріалу. Отримана формула, яка дозволяє розрахувати енергії активації при будь-якому заданому значенні 2θ дифрактограм осадів, які зазнають фазових змін після їх осадження. Встановлено, що зміна кожної міжплощинної відстані в кристалічній решітці характеризується своєю енергією активацією. Як поява, так і зникнення того чи іншого рефлексу на дифрактограмі, вимагає подолання енергетичного бар'єру, який кількісно характеризується значенням енергії активації. Це пояснюється тим, що кристалізація (зростання часток осаду за рахунок дифузії іонів з розчину), рекристалізація (зростання кристалітів (кристалічних зерен) за рахунок дифузії іонів всередині твердої фази), або фазове перетворення – це сукупність як паралельних, так і послідовних стадій, що пов'язані між собою і не можуть в більшості випадків реалізовуватись одна без одної. На шляху перетворення кристалічної решітки саме найбільші активаційні бар'єри визначають загальну швидкість процесу.

За результатами проведених досліджень знайдено, що для процесів рекристалізації $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ максимальні значення енергій активації складають 10,2 кДж/моль, для рекристалізації безводного $CaHPO_4$ – 13,1 кДж/моль, а для рекристалізації гідроксиапатиту $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ – 5.2 кДж/моль. Для процесу фазового переходу $CaHPO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow CaHPO_4$ енергія активації складає 36,7 кДж/моль, Ці результати відповідають фізичній моделі процесу – перебудова кристалічної решітки потребує більших затрат енергії, ніж нарощування або розчинення тих чи інших граней кристалу чи кристаліту.

Література:

1. *Dorozhkin S.V.* Calcium orthophosphates (CaPO4): occurrence and properties // Progress in Biomatersals. – 2016. – Vol. 5(1). – P. 90-70.

2. *Wang L., Nancollas G.H.* Calcium orthophosphates: crystallization and dissolution // Chemical Reviews. – 2008. – Vol. 108. – P. 4628–4669.

3. *Brown P.W.* Phase Relationships in the Ternary System $CaO\text{-}P_2O_5\text{-}H_2O$ at 25°C // Journal of the American Ceramic Society. – 1992. Vol. 75(1). – P. 17-22.

4. *Martin R.I., Brown P.W.* Phase Equilibria Among Acid Calcium Phosphates // Journal of the American Ceramic Society. – 1997. Vol. 80(5). – P. 1263–1266.

5. *Ferreira A., Oliveira C., Rocha F.* The different phases in the precipitation of dicalcium phosphate dehydrate // Journal Crystal Growth. – 2003. – Vol. 252(4). – P. 599–611.

6. *Wet* or dry mechanochemical synthesis of calcium phosphates? Influence of the water content on DCPD–CaO reaction kinetics / E. Briak-Ben, H. Abdeslam, M.P. Ginebra, M. Vert, P. Boudeville // Acta Biomaterialia. – 2008. – Vol. 4(2). – P. 378–386.

7. *Nikolenko N.V., Esajenko E.E.* Surface properties of synthetic calcium hydroxyapatite // Adsorption Science and Technology. – 2005. – Vol. 23(7). – P. 543-553.