

## **Раздел 5. «Химические и фармацевтические технологии. Безопасность жизнедеятельности»**

МРНТИ: 29.19.29  
УДК: 546.56+546.18

DOI: [10.53002/086](https://doi.org/10.53002/086)

А.Н. Умбетбаева, А.С. Утегул

*Карагандинский индустриальный университет, г. Темиртау, Казахстан  
(E-mail: [a.umbetbayeva@tttu.edu.kz](mailto:a.umbetbayeva@tttu.edu.kz))*

### **Гидротермиялық ыстық престоу әдісімен мыс ортофосфатының және циклотетрафосфаттың массаларының синтезіне механикалық химиялық әсерлер**

Мыс ортофосфаты  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  және цикло-тетрафосфаттар  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  фосфор қышқылы мен негіздік мыс карбонатын пайдаланып синтезделді, содан кейін планетарлық диірменмен 360 минутқа дейін өңделді. Ұнтақталған және ұнтақталған үлгілер рентгендік дифракция (XRD) және Фурье түрлендіру инфрақызыл (FT-IR) спектроскопиясымен сипатталды. Сондай-ақ материалдарды бағалау үшін SEM кескіндері, бөлшектердің мөлшерінің таралуы, беттің нақты ауданы, UV-Vis шағылыстыру спектрлері пайдаланылды. Фрезерленбеген және ұнтақталған материалдар гидротермиялық ыстық престоу әдісімен мыс фосфатты массаларды дайындау үшін пайдаланылды. Мыс фосфаттарының агрегациялану қасиетіне ұнтақ күйінің әсері зерттелді

*Ключевые слова:* Механохимиялық әсерлер, Мыс фосфаттары, Гидротермиялық ыстық престоу.

#### *Кіріспе*

Фосфаттар керамикалық материалдар, катализаторлар, адсорбент, флуоресцентті материалдар, диэлектрлік заттар, металдың бетін өңдеу, тыңайтқыш, жуғыш зат, тағамдық қоспалар, отын элементтері, пигменттер және т.б. ретінде кеңінен қолданылады. Фосфаттардың фазалық түрленуі жоғары температурада гидролиз және дегидратация реакцияларында болуы мүмкін, [1,2]. Типтік фосфаттарға полифосфат, циклофосфат және ультрафосфат жатады. Полифосфаттың тізбекті құрылымы бар, онда  $\text{PO}_4$  бірлігі екі оттегі атомын бөліседі; циклофосфат циклдік құрылымға ие болса; ал ультрафосфаттың желілік құрылымы бар.

Әртүрлі қолдану үшін фосфаттар ұнтақтар, массалар немесе жұқа қабаттар түрінде болуы мүмкін. Фосфаттар  $\text{P}_2\text{O}_5$  жоғалту арқылы жоғары температурада оксидке дейін ыдырайды, стандартты агрегация әдістерімен фосфат массасын алу қиын. Жаңа синтетикалық процесс ретінде гидротермиялық ыстық престоу әдісі зерттелді [5,6,7,8,9,10,11]. Бұл әдісте бастапқы ұнтақ пен судың аз мөлшерінің қоспалары салыстырмалы түрде төмен температурада агрегацияланады, бұл әдетте кеуекті фосфатты материалдарға әкеледі. Бұл әдістің артықшылығы агрегация температурасының төмендігі және кеуекті массасы болып табылады. Сондықтан кеуекті материалдарды катализатор, адсорбент және т.б. ретінде пайдалануға болады [12,13]. Дегенмен, гидротермиялық ыстық престоу кезінде түзілетін кеуекті фосфат массалары көбінесе физикалық тұрғыдан тым әлсіз. Сондықтан гидротермиялық ыстық престоу процесін қолданғанда толтыру коэффициентін, нақты және теориялық тығыздық арақатынасын арттыру қажет.

Ұнтақты материалдардың қатты бетін реформалау жоғары функционалдық қасиеттерді тудырады. Риформинг, қаптау, топохимиялық әдіс, механикалық өңдеу, ультракүлгін сәулелену және т.б. мақсатында әртүрлі әдістерді қолдануға болады. Қатты материалдардың физикалық және химиялық қасиеттерін ұсақтау, престоу, фрезерлеу және басқа механикалық өңдеулер арқылы өзгертуге болады. Бұл механохимиялық әсерлер беттің меншікті ауданы, ақаулар мен

## **Раздел 5. «Химические и фармацевтические технологии. Безопасность жизнедеятельности»**

деформациялар, химиялық байланыстардың үзілуі және т.б. ұлғаюына әкелетіні белгілі. Бұл әсерлер үшін механикалық өңделген материалдар белсенді күйде болып саналады [14,15]. Ұнтақталған ұнтақтардың ұсақ бөлшектері болғандықтан, төмен температурада оңай агломерациялануы керек. P2O5-тің ұшпалануына байланысты фосфатты материалдарды агломерациялау қиын. Сол сияқты, гидротермиялық ыстық престоу процесін қолдану арқылы фосфат массалары да алынған, бірақ олардың механикалық беріктігі нашар [16]. Бұл жұмыста біз фосфатты материалдардың агломерациялық қасиеттерін жақсарту үшін механикалық өңдеуді қолдануға тырысамыз.

Мыс ортофосфаты және цикло-тетрафосфат фосфор қышқылы мен негіздік мыс карбонатын қолдану арқылы синтезделді. Алынған фосфаттарды планетарлық диірменмен ұнтақтады. Ұнтақталған және өңделмеген материалдар рентгендік дифракция (XRD) және Фурье түрлендіру инфрақызыл (FT-IR) спектроскопиясы арқылы зерттелді. Сонымен қатар, үлгілер арнайы беттік аумақты талдау, сканерлеуші электронды микроскоп (SEM) және бөлшектер өлшемін бөлу, UV-Vis шағылыстыру спектрлері арқылы сипатталды. Мыс фосфатты массалары ұнтақтарды пайдалана отырып, гидротермиялық ыстық престоу әдісімен дайындалды. Ұнтақ жағдайларының фосфаттың фаза түзілуіне және көлемдік қасиеттеріне әсері зерттелді.

**Методология.** Негізгі мыс карбонаты ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) P/Cu = 4:5 мольдік қатынасында массасының 85% фосфор қышқылымен ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) араластырылды. Мыс ортофосфаты  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  қоспаны 700 °C температурада 1 сағат бойы келесі реакция арқылы қыздыру арқылы алынды:



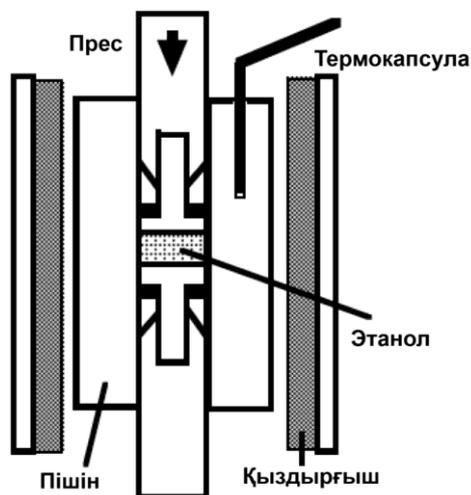
Фосфор оксидінің ұшып кетуіне байланысты шикізаттың араласу коэффициенті мыс ортофосфатының P/Cu қатынасынан жоғары тұндырылды. Бұл ретте негізгі мыс карбонаты P/Cu = 2:1 мольдік қатынасында 85 масса% фосфор қышқылымен араластырылды. Мыс цикло-тетрафосфаты  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  қоспаны 420 °C температурада 1 сағат бойы келесі реакция арқылы қыздыру арқылы алынды:



Мыс ортофосфаты немесе цикло-тетрафосфат (6 г) бес ZrO2 шары (диаметрі 15 мм, орташа салмағы 8,88 г) және диаметрі ZrO2 мм тереңдігі (диаметрі ZrO2, мм) бар Fritsch P7 типті планетарлық диірменді пайдаланып, планетарлық диірменмен 300 айн/мин жылдамдықпен 360 минутқа дейін ұнтақталды.

1-суретте гидротермиялық ыстық престоу аппаратының принципіалды сұлбасы көрсетілген. Ұнтақ пен 10 массалық % этанол қоспалары қалыпқа салынып, бір осьті қысыммен 40 МПа механикалық түрде престелді, содан кейін 10 °C/мин жылдамдықпен 150 °C температурада 2 сағат бойы қыздырылды. Жалпы суды гидротермиялық ыстық престоу процесінде пайдаланады. Дегенмен, бұл жұмыста цикло-тетрафосфаттың сулы жағдайда ыдырайтындығына байланысты этанол таңдалды. Пішінде аз орын болғандықтан, этанол агломерация процесінде ұшпалануы мүмкін. Гидротермиялық ыстық престоу процесінде агломерация қысымы жалпы қысым ретінде анықталды.

## **Раздел 5. «Химические и фармацевтические технологии. Безопасность жизнедеятельности»**



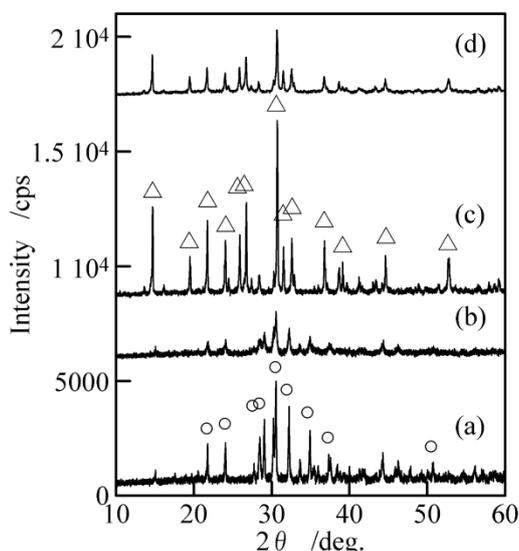
Сурет 1. Гидротермиялық ыстық пресеу аппаратының схемасы.

Өңделмеген, ұнтақталған және агломерленген материалдар рентгендік дифракция (XRD) және Фурье түрлендіру инфрақызыл спектроскопиясы (FT-IR) арқылы талданды. XRD үлгілері монохроматталған  $\text{CuK}\alpha$  сәулеленуін пайдаланып Rigaku Denki RINT 2000M рентгендік дифрактометр көмегімен жазылды. FT-IR спектрлері Shimadzu FT-IR спектрометрімен FT-IR8600 KBr дискі әдісімен жазылды. Материалдардың SEM кескіндері Keyence компаниясының VE8800 көмегімен байқалды. Бөлшек өлшемдерінің таралуы HORIBA LA-910 лазерлік дифракция / шашырау бөлшектердің өлшемдерінің таралуы арқылы өлшенді. Фосфаттардың меншікті беттік аудандары BEL JAPAN компаниясының Belsorp mini компаниясымен BET әдісімен сұйық азот температурасында адсорбцияланған азот газының мөлшерінен есептелді. Фосфат материалдарының түсі Shimadzu UV365 көмегімен ультрақұлгін-көрінетін (UV-Vis) шағылысу спектрлерімен бағаланды.

### *Зерттеу нәтижелері*

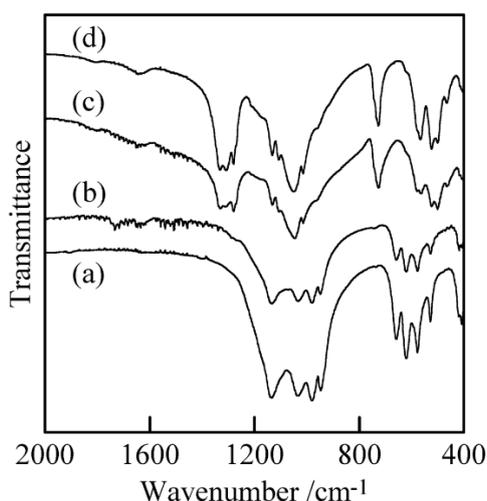
2-суретте фрезерлік және фрезерсіз үлгілердің XRD үлгілері көрсетілген. Ұнтақтаусыз үлгілер [2(a) және (b) суреттері] басқа қосылыстардың шындары жоқ  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  және  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  шындарын ғана көрсетті.  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  және  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  шындары ұнтақтаудан кейін әлсіз болды [2(c) және (d) суреттері]. 3-суретте фрезерлік және фрезерсіз үлгілердің ИҚ спектрлері көрсетілген. P/Cu = 4:5 және 2:1 пішімінде дайындалған үлгілердің адсорбциялық спектрлерін сәйкесінше мыс ортофосфатына және цикло-тетрафосфатына оңай жатқызуға болады [3(a) және (c)] [2,14,17]. Бұл спектрлер фрезерлеу нәтижесінде пайда болатын жаңа сіңіру шындарын көрсетті. Мыс фосфаттарының кристалдылығы ұнтақтау кезінде әлсіреген (2-сурет), ал кристалдық фазаның химиялық құрылымы өзгерген жоқ. Фрезерлеуден кейінгі үлгілерде ұнтақтау алдындағы үлгілерге қарағанда аморфты фаза көбірек болды, өйткені мыс фосфаттарының кристалдық фазасы ұнтақтау процесінде жойылды.

## Раздел 5. «Химические и фармацевтические технологии. Безопасность жизнедеятельности»



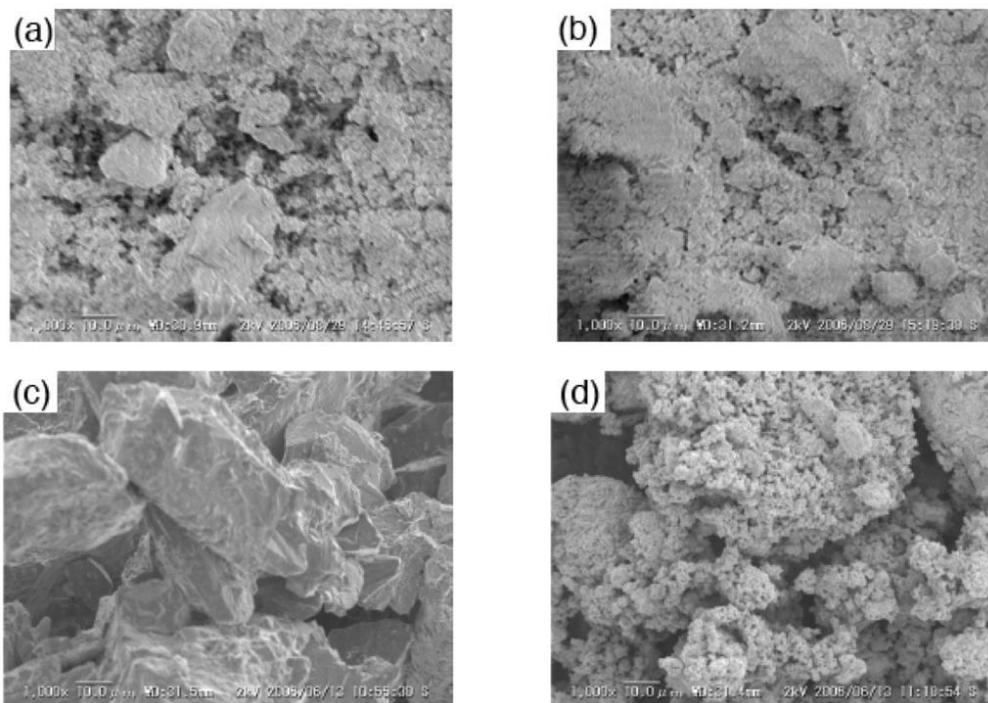
Сурет 2. Фрезерлеумен және ұнтақтаусыз үлгілердің XRD үлгілері, (a) ұнтақтаусыз  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ , (b)  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  120 мин ұнтақталған, (c)  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  ұнтақтаусыз және (d)  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  120 мин ұнтақталған,  $\circ$ ;  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  және  $\Delta$ ;  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ .

4-суретте фрезерлік және фрезерсіз үлгілердің SEM кескіндері көрсетілген. Барлық үлгілерде нақты пішін көрсетілмеген. Үлкен бөлшектер  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  үлгісінде фрезерсіз байқалды [4-сурет (c)]. Ұнтақталған үлгілер ұнтақталған рудаларға қарағанда кішірек бөлшектерден тұрды. 5-суретте ұнтақталған және ұнтақсыз үлгілердің бөлшектердің өлшемдерінің таралуы көрсетілген. Ұнтақтаусыз үлгілерде 100 мкм-ден үлкен бөлшектер болды [5(a) және (c) суреттері]. Мыс ортофосфатында бөлшектердің мөлшері ұнтақтаудан кейін 100 мкм-ден әлдеқайда аз болды [5(b)-сурет]. Көптеген бөлшектердің өлшемдері мыс цикло-тетрафосфаты жағдайында 10 мкм-ден аз болды. Мыс цикло-тетрафосфаты ортофосфатқа қарағанда оңай тазартылды, бұл цикло-тетрафосфаттың құрамында жұмсақ фосфаттың жоғары болуымен байланысты болуы мүмкін.



Сурет 3. Фрезерленген және ұнтақсыз үлгілердің ИК спектрлері, (a)  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  фрезерсіз, (b)  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  120 мин ұнтақталған, (c)  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  ұнтақтаусыз және (d)  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  120 мин ұнтақталған.

## Раздел 5. «Химические и фармацевтические технологии. Безопасность жизнедеятельности»



4-сурет. Фрезерленген және фрезерсіз үлгілердің SEM кескіндері, (a)  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  фрезерсіз, (b)  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  120 мин ұнтақталған, (c)  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  фрезерсіз және (d)  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  120 мин ұнтақталған.

### Қорытынды

Механохимиялық өңдеу арқылы мыс ортофосфатты және цикло-тетрафосфатты ұнтақтардың химиялық құрылымын өзгертпей кристалдылығын төмендету арқылы тазартуға болатыны анықталды. Бірдей ұнтақтау жағдайында мыс цикло-тетрафосфаты ортофосфатқа қарағанда оңай тазартылды. Механикалық өңдеумен бірге гидротермиялық ыстық престоу процесін қолдану арқылы жоғары тығыз фосфат массалары алынды. Мыс цикло-тетрафосфаты мыс ортофосфатына қарағанда жоғары тығыздыққа ие болды.

### Әдебиеттер тізімі

21. Averbuch-Pouchot, M.T.; Durif, A. Фосфат химиясындағы тақырыптар; World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.: Сингапур, 1996.
22. Onoda, H.; Nariai, H.; Maki, H.; Motooka, I. Сирек жер элементтерін қамтитын мыс және магний циклотетрафосфаттарының синтезі және беткі қасиеттері. Phosphorus Res. Bull. 2001, 12, 139–148.
23. Onoda, H.; Nariai, H.; Moriwaki, A.; Maki, H.; Motooka, I. Өртүрлі сирек жер фосфаттарының түзілуі және каталитикалық сипаттамалары. J. Mater. Chem. 2002, 12, 1754–1760.
24. Onoda, H.; Nariai, H.; Maki, H.; Motooka, I. Кейбір сирек жер ультрафосфаттарының механохимиялық әсерлері және олардың каталитикалық қасиеттерін өзгерту. Phosphorus Res. Bull. 1999, 9, 69–74.
25. Takimura, M.; Nagata, H.; Yamasaki, Y.; Suzuki, T.; Ikuhara, Y.; Nakahira, A. ННР әдісін қолдана отырып, өзара байланысқан мезопоралы торлары бар ірі көлемді FSM синтезі және сипаттамасы. J. Ceram. Soc. Jpn. 2006, 114, 554–557.
26. Yanagisawa, K. Гидротермиялық ыстық престоу арқылы бейорганикалық материалдарды дайындау. J. Soc. Inorg. Mater. Jpn. 2004, 11, 78–84.

## **Раздел 5. «Химические и фармацевтические технологии. Безопасность жизнедеятельности»**

27. Nakahira, A.; Takimura, M.; Yamasaki, Y. Гидротермиялық ыстық престоу әдісі арқылы ірі көлемді мезопоралы кремний диоксидін (FSM) синтездеу. *J. Non-Cryst. Solid* 2007, 353, 4203–4207.
28. Matamoros-Veloza, Z.; Yanagisawa, K.; Rendon-Angeles, J.C.; Oishi, S.; Cisneros-Guerrero, M.A. Әртүрлі гидротермиялық ыстық престоу жағдайларында кеуекті шыны-керамиканың түзілуі. *Solid State Ionics* 2004, 172, 597–600.
29. Onoki, T.; Hosoi, K.; Hashida, T. Гидротермиялық ыстық престоу әдісі арқылы гидроксипатит керамикасы мен титанның жаңа байланыс технологиясы. *Scrip. Mater.* 2005, 52, 767–770.
30. Katsuyama, S.; Kishida, A.; Ito, M. Гидротермиялық ыстық престоу арқылы  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  синтезі және оның термоэлектрлік қасиеттері. *J. All. Comp.* 2006, 414, 215–220.
31. Onoki, T.; Hosoi, K.; Hashida, T.; Tanabe, Y.; Watanabe, T.; Yasuda, E.; Yoshimura, M. Титан бетінің модификацияларының гидротермиялық ыстық престоу арқылы гидроксипатит керамикасы мен титан байланысына әсері. *Mater. Sci. Eng. C* 2008, 28, 207–212.
32. Onoda, H.; Ohta, T.; Tamaki, J.; Kojima, K.; Nariai, H. Никель фосфаттарының неодим оксидімен түзілуі және каталитикалық қасиеттері. *Mater. Chem. Phys.* 2006, 96, 163–169.
33. Onoda, H.; Taniguchi, K.; Tanaka, I. Уреяның лантан ортофосфатын дайындауға және оның қышқылдық қасиеттеріне қосымша әсері. *Microp. Mesop. Mater.* 2008, 109, 193–198.
34. Onoda, H.; Kojima, K.; Nariai, H. Әртүрлі мыс фосфаттарының түзілуі мен қасиеттеріне механохимиялық әсерлер. *Phosphorus Res. Bull.* 2005, 18, 37–46.
35. Onoda, H.; Ohta, T.; Kojima, K. Никель пирофосфатының механохимиялық қайта өңделуі. *Mater. Chem. Phys.* 2006, 98, 363–367.
36. Sakai, R.; Onoda, H.; Nakahira, A.; Takenaka, A.; Tanaka, I. Гидротермиялық ыстық престоу процесін пайдалана отырып, кеуекті алюминий фосфаты блоктарын синтездеу. *J. Ecotech. Res.* 2006, 12, 273.
37. Carbridge, D.E.C.; Lowe, E.J. Кейбір бейорганикалық фосфор қосылыстарының инфрақызыл спектрлері. *J. Chem. Soc.* 1954, 493, 4555–4564.

А.Н. Умбетбаева, А.С. Утегул

### **Механические химические эффекты на синтез масс ортофосфата меди и циклотетрафосфата методом гидротермального горячего прессования**

Ортофосфат меди  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  и цикло-тетрафосфаты  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  были синтезированы с использованием фосфорной кислоты и основного карбоната меди, а затем обработаны планетарной мельницей в течение 360 минут. Измельченные и неизмельченные образцы характеризовались дифракцией рентгеновских лучей (XRD) и инфракрасной (FT-IR) спектроскопией с преобразованием Фурье. Для оценки материалов также использовались изображения SEM, распределение размеров частиц, фактическая площадь поверхности, спектры отражения UV-Vis. Для изготовления медно-фосфатных масс методом гидротермального горячего прессования использовались немолочные и неизмельченные материалы. Изучено влияние порошкового состояния на свойства агломерации фосфатов меди.

*Ключевые слова:* механохимические эффекты, фосфаты меди, гидротермальное горячее прессование.

A.N. Umbetbayeva, A.S. Utegul

### **Mechanical chemical effects on the synthesis of copper orthophosphate and cyclotetraphosphate masses by hydrothermal hot pressing**

## **Раздел 5. «Химические и фармацевтические технологии. Безопасность жизнедеятельности»**

Copper orthophosphate  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  and cyclo-tetraphosphates  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  were synthesized using phosphoric acid and basic copper carbonate, and then processed by a planetary mill for 360 minutes. Crushed and shredded samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy. SEM images, particle size distribution, actual surface area, UV-Vis reflection spectra were also used to evaluate the materials. Non-dairy and crushed materials were used to create copper-phosphate masses by the hydrothermal hot pressing method. The influence of the powder State on the properties of the sintering of copper phosphates was studied

*Keywords:* mechanochemical effects, copper phosphates, hydrothermal hot pressing.

### References

1. Averbuch-Pouchot, M.T.; Durif, A. Topics in phosphate chemistry; World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.: Singapore, 1996.
2. Onoda, H.; Nariai, H.; Maki, H.; Motooka, I. synthesis and surface properties of copper and magnesium cyclotetraphosphates containing rare earth elements. Phosphorus Res. Bull. 2001, 12, 139–148.
3. Onoda, H.; Nariai, H.; Moriwaki, A.; Maki, H.; Motooka, I. formation and catalytic characteristics of various rare earth phosphates. J. Mater. Chem. 2002, 12, 1754–1760.
4. Onoda, H.; Nariai, H.; Maki, H.; Motooka, I. mechanochemical effects of some rare earth ultraphosphates and alteration of their catalytic properties. Phosphorus Res. Bull. 1999, 9, 69–74.
5. Takimura, M.; Nagata, H.; Yamasaki, Y.; Suzuki, T.; Ikuhara, Y.; Nakahira, A. Synthesis and description of large-scale FSM with interconnected mesoporous lattices using the HHP method. J. Ceram. Soc. Jpn. 2006, 114, 554–557.
6. Yanagisawa, K. Preparation of inorganic materials by hydrothermal hot pressing. J. Soc. Inorg. Mater. Jpn. 2004, 11, 78–84.
7. Nakahira, A.; Takimura, M.; Yamasaki, Y. Synthesis of large-volume mesoporous silicon dioxide (FSM) by hydrothermal hot pressing method. J. Non-Cryst. Solid 2007, 353, 4203–4207.
8. Matamoros-Veloza, Z.; Yanagisawa, K.; Rendon-Angeles, J.C.; Oishi, S.; Cisneros-Guerrero, M.A. Formation of porous glass-ceramics under various hydrothermal hot pressing conditions. Solid State Ionics 2004, 172, 597–600.
9. Onoki, T.; Hosoi, K.; Hashida, T. New contact technology of hydroxyapatite ceramics and Titanium by hydrothermal hot pressing method. Scrip. Mater. 2005, 52, 767–770.
10. Katsuyama, S.; Kishida, A.; Ito, M. Synthesis of  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  by hydrothermal hot pressing and its thermoelectric properties. J. All. Comp. 2006, 414, 215–220.
11. Onoki, T.; Hosoi, K.; Hashida, T.; Tanabe, Y.; Watanabe, T.; Yasuda, E.; Yoshimura, M. The effect of titanium surface modifications on hydroxyapatite ceramics and titanium bonding by hydrothermal hot pressing. Mater. Sci. Eng. C 2008, 28, 207–212.
12. Onoda, H.; Ohta, T.; Tamaki, J.; Kojima, K.; Nariai, H. Formation and catalytic properties of nickel phosphates with neodymium oxide. Mater. Chem. Phys. 2006, 96, 163–169.
13. Onoda, H.; Taniguchi, K.; Tanaka, I. additional influence of urea on the preparation of lanthanum orthophosphate and its acidic properties. Microp. Mesop. Mater. 2008, 109, 193–198.
14. Onoda, H.; Kojima, K.; Nariai, H. Mechanochemical effects on the formation and properties of various copper phosphates. Phosphorus Res. Bull. 2005, 18, 37–46.
15. Onoda, H.; Ohta, T.; Kojima, K. Mechanochemical processing of nickel pyrophosphate. Mater. Chem. Phys. 2006, 98, 363–367.
16. Sakai, R.; Onoda, H.; Nakahira, A.; Takenaka, A.; Tanaka, I. synthesis of porous aluminum phosphate blocks using hydrothermal hot pressing process. J. Ecotech. Res. 2006, 12, 273.

**Раздел 5. «Химические и фармацевтические технологии.  
Безопасность жизнедеятельности»**

17. Carbridge, D.E.C.; Lowe, E.J. Infrared spectra of some inorganic phosphorus compounds. J. Chem. Soc. 1954, 493, 4555–4564.