



Мариам Погосова
Павел Казин

Новые материалы со структурой апатита: неорганические пигменты

Синтез и исследование медьсодержащих
гидроксиапатитов, легированных оксидами
лития и иттрия



LAMBERT
Academic Publishing

**Мариам Погосова
Павел Казин**

**Новые материалы со структурой апатита: неорганические
пигменты**

**Мариам Погосова
Павел Казин**

Новые материалы со структурой апатита: неорганические пигменты

**Синтез и исследование медьсодержащих
гидроксипапатитов, легированных оксидами лития
и иттрия**

LAP LAMBERT Academic Publishing

Impressum / Выходные данные

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek: Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Alle in diesem Buch genannten Marken und Produktnamen unterliegen warenzeichen-, marken- oder patentrechtlichem Schutz bzw. sind Warenzeichen oder eingetragene Warenzeichen der jeweiligen Inhaber. Die Wiedergabe von Marken, Produktnamen, Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen u.s.w. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Библиографическая информация, изданная Немецкой Национальной Библиотекой. Немецкая Национальная Библиотека включает данную публикацию в Немецкий Книжный Каталог; с подробными библиографическими данными можно ознакомиться в Интернете по адресу <http://dnb.d-nb.de>.

Любые названия марок и брендов, упомянутые в этой книге, принадлежат торговой марке, бренду или запатентованы и являются брендами соответствующих правообладателей. Использование названий брендов, названий товаров, торговых марок, описаний товаров, общих имён, и т.д. даже без точного упоминания в этой работе не является основанием того, что данные названия можно считать незарегистрированными под каким-либо брендом и не защищены законом о брендах и их можно использовать всем без ограничений.

Coverbild / Изображение на обложке предоставлено: www.ingimage.com

Verlag / Издатель:

LAP LAMBERT Academic Publishing

ist ein Imprint der / является торговой маркой

OmniScriptum GmbH & Co. KG

Heinrich-Böcking-Str. 6-8, 66121 Saarbrücken, Deutschland / Германия

Email / электронная почта: info@lap-publishing.com

Herstellung: siehe letzte Seite /

Напечатано: см. последнюю страницу

ISBN: 978-3-659-52564-3

Copyright / АВТОРСКОЕ ПРАВО © 2014 OmniScriptum GmbH & Co. KG

Alle Rechte vorbehalten. / Все права защищены. Saarbrücken 2014

Автор: Мариам Погосова, Павел Казин

ISBN: 978-3-659-52564-3

Год издания: 2014

Формат книги: 60×90/16 (145×215 мм)

Количество страниц: 102

Издательство: LAP LAMBERT Academic Publishing

Апатиты – твердые природные или искусственно синтезированные материалы, обладающие гексагональной кристаллической структурой и гибким элементным составом. Апатиты используются в качестве катализаторов, сорбентов, материалов для имплантов, переносчиков лекарств и даже ионопроводящих мембран. Однако недавно была открыта новая сфера применения материалов со структурой апатита (МСА) - неорганические пигменты. В данной книге рассмотрено влияние катионного замещения на спектр окраски медьсодержащих МСА. В основе данной работы - “проблема желтого пигмента”. Большая доля современных неорганических желтых пигментов основаны на весьма токсичных соединениях свинца и кадмия. Пигменты не поддаются вторичной переработке и утилизируются на т.н. могильниках, отравляя почву и грунтовые воды. Подобные пигменты неприменимы в пищевой, медицинской, косметической и пр. областях. На основании проделанной работы можно с уверенностью заявить - модификация химического состава медьсодержащих МСА позволяет расширить спектр достигаемых окрасок и приближает возможное решение “проблемы желтого пигмента”

Оглавление

1. Введение	2
2. Литературный обзор	5
2.1. Апатиты	5
2.1.1. Структура апатита	6
2.1.2. Практическое применение апатитов	10
2.1.3. Методы получения апатитов	18
2.2. Медьсодержащие апатиты	23
2.3. Физико-химические методы анализа	30
2.3.1. Рентгеновские методы исследования	30
2.3.2. Спектроскопические методы анализа	36
2.3.3. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой	44
2.3.4. Методы электронной микроскопии	47
3. Экспериментальная часть	54
3.1. Подготовка реагентов	54
3.2. Термическая обработка – проведение твердофазной реакции	54
3.3. Методы исследования полученных материалов	56
4. Обсуждение результатов.	58
4.1. Предварительные исследования	58
4.2. Состав и окраска полученных образцов	60
4.3. Рентгенофазовый анализ	63
4.4. Уточнение структуры методом Ритвельда	65
4.5. Спектроскопия диффузного отражения	71
4.6. Инфракрасная спектроскопия	73
4.7. Растровая электронная микроскопия	75
4.8. Рентгеноспектральный микроанализ	76
4.9. Просвечивающая электронная микроскопия	76
4.10. Спектроскопия характеристических потерь электронов	77
4.11. Масс-спектроскопия с индуктивно связанной плазмой	78
5. Выводы	80
6. Приложение	81
7. Список литературы	88

1. Введение.

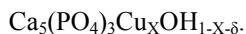
Апатиты – природные или искусственно синтезированные материалы состава $[M_{10}(XO_4)_6Z_2]$, где М – металл; X – P, As, Si или S; Z – OH или галоген, имеют гексагональную структуру и являются твердыми телами с гибким элементарным составом. Одна из наиболее распространенных форм – кальциевый гидроксиапатит состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ является основным неорганическим компонентом биологических твердых тканей (костей, зубов). Апатиты могут быть использованы в качестве катализаторов, сорбентов, материалов для имплантов, переносчиков лекарств и даже ионпроводящих мембран. Однако недавно была открыта новая сфера применения материалов на основе апатита. [1].

Ранее в лаборатории неорганического материаловедения были получены медьсодержащие окрашенные апатиты состава $Ba_5(PO_4)_3Cu_{0,1}OH_x$ (синий), $Sr_5(PO_4)_3Cu_{0,1}OH_x$ (фиолетовый) и $Ca_5(PO_4)_3Cu_{0,1}OH_x$ (малиновый). Данные материалы нашли свое применение в качестве пигментов. Как видно, с уменьшением ионного радиуса металла исходного апатита цвет смещается в красную область. На сегодняшний день существует проблема, связанная с составом распространенных желтых пигментов. Большинство из них основаны на соединениях свинца и кадмия, токсичность которых сильно сужает сферу использования подобных пигментов, и пагубно влияет на окружающую среду при разложении. В связи с этим становится интересным, можно ли получить желтый пигмент на основе апатита? Гипотетически это возможно в том случае, если удастся уменьшить параметры решетки и, тем самым, сместить спектр окрашивания в оранжево-желтую область.

В данной работе были получены две серии образцов на основе кальциевого гидроксиапатита состава $Ca_5(PO_4)_3OH$. В первой серии проводился ввод ионов лития, а во второй – ионов иттрия. Образцы обеих серий были

получены в двух видах: медьсодержащие и безмедные. В процессе работы были проведены отжиги полученного материала при различных температурах, в т.ч. проводились отжиги с закалкой. Полученные образцы (в форме порошка) были проанализированы при помощи метода РФА. На основе результатов РФА были определены параметры элементарной ячейки (программа WinXPow, метод МНК). Уточнение параметров проводилось методом Ритвельда (с использованием программы Japa). Были сняты спектры диффузного отражения (в диапазоне 250-2000 нм), а также ИК спектры. Проведен элементный анализ методом рентгеновского микроанализа, спектроскопии характеристических потерь энергии электронов, масс-спектропии с индуктивно связанной плазмой. Также были сняты микрофотографии при помощи растрового и просвечивающего электронного микроскопа. Также была проанализирована магнитная восприимчивость иттрийсодержащих образцов.

Целью данной дипломной работы является определение влияния катионного замещения на окраску медьсодержащего кальциевого гидроксиапатита



В задачи дипломной работы входит:

1. Синтез соединений на основе кальциевого гидроксиапатита с катионным замещением, содержащих ионы меди. Твердофазный синтез.
2. Идентификация и физико-химическая характеристика полученных соединений методами:
 - ✓ Рентгенофазовый анализ;
 - ✓ Уточнение структуры методом Ритвельда;
 - ✓ Масс-спектро스코пия с индуктивно связанной плазмой;
 - ✓ Спектроскопия диффузного отражения;
 - ✓ ИК спектроскопия;
 - ✓ Растровая электронная микроскопия;
 - ✓ Рентгеноспектральный микроанализ;
 - ✓ Просвечивающая электронная спектроскопия;
 - ✓ Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов;
3. Определение взаимосвязей: состав, условия термообработки ↔ спектр поглощения в видимой области

2. Литературный обзор.

2.1 Апатиты.

В современном мире одной из острейших проблем является загрязнение окружающей среды. К сожалению, человечество не может защитить себя от природных и техногенных катастроф, часто влекущих за собой не только человеческие жертвы, но и сильное и долгосрочное ухудшение экологической обстановки. Однако вполне возможным является контроль за систематическими загрязнениями. Так, например, очень важным является химический состав материалов, которыми мы окружены. Они должны быть нетоксичными как для человека, так и для окружающей среды, т.к. все материалы рано или поздно попадают на свалку и далеко не всегда подвергаются вторичной переработке. Более того, она не всегда возможна. Одним из ярких примеров материалов, не подлежащих вторичной переработке, являются пигменты. А многотоннажное производство и повсеместное использование обуславливают жесткие требования. Однако пигменты на основе апатитов способны им удовлетворить.

2.1.1. Структура апатита

Впервые попытка описать структуру фторапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ была предпринята Нарай-Сцабо (Naray-Szabo) в 1930 году. Структура была определена как $\text{P6}_3/\text{m}$ [2]. После чего, в 1946 году была издана работа Биверса и МакИнтайра (Beevers and McIntyre), в которой было проделано очень аккуратное исследование кристаллической структуры, а также впервые высказано предположение об общей формуле кальциевого фторапатита: $[\text{Ca}_4][\text{Ca}_6][(\text{PO}_4)_6][\text{F}]_2$. В работе было указано, что апатит состоит из колонн CaO_6 , связанных друг с другом тетраэдрами PO_4 в гексагональные каналы, расположенные вдоль оси c . Таким образом, были описана одномерная туннельная структура. Туннели образованы ионами кальция и содержат ионы фтора. При сравнении фторапатита и гидроксиapatита было показано, что OH^- группа немного больше, чем ион фтора, и, возможно, ее положение внутри канала невыгодно. Таким же образом объяснялось, на тот момент, возможное положительное действие фтора на защиту зубной эмали от кариеса [3]. Исследования методом ^1H MAS ЯМР высокого разрешения показали, что протоны в структуре фторгидроксиapatита (наличие F^- и OH группы в гексагональных каналах) распределены равномерно. Но при более детальном рассмотрении было установлено, что длина связи $\text{O} - \text{H}$ увеличена, из-за водородных связей $\text{H} \cdots \text{F}$. В случае чистого гидроксиapatита такого растяжения нет [4]. Также известны апатиты с включениями кислорода в различных степенях окисления (-2, -1, 0), которые могут быть получены из водного раствора пероксида водорода. В этих апатитах могут присутствовать кислород в различных видах: молекулярный кислород, пероксид, супероксид ионы. Все эти частицы локализованы в каналах кристаллической решетки апатита. При нагревании, пероксид-ионы диспропорционируют, и в результате выделяется молекулярный кислород [5,6].

Первый обзор по апатитам был проведен Викковым (Wychoff 1965 год) [2], после чего обзоры, посвященные апатитам, издавались регулярно: McConnell 1973, Nriagu and Moore 1984, Brown and Constantz 1994, Elliott 1994. [3]. По итогам всех обзоров можно сделать вывод, что апатиты и апатитоподобные структуры могут быть описаны общими формулами $[A(1)_2][A(2)_3](BO_4)_3X$, $[A(1)_2][A(2)_3](BO_5)_3X$ и $[A(1)_2][A(2)_3](BO_3)_3X$. Апатиты также могут быть формально описаны как анион насыщенные подклассы группы $D8_8$. Также, можно построить иерархическую структурную схему, в которую войдут все представители семьи апатитов (рисунок №1) [2]. Средняя ветка иерархического дерева, отвечающая группе $P6_3/m$, является наиболее распространенной. Существует лишь редкие примеры структур отвечающих симметрии $Cmcm$ и $P6_3cm$ [2]. На рисунке №2 приведены различные типы апатитоподобных структур.

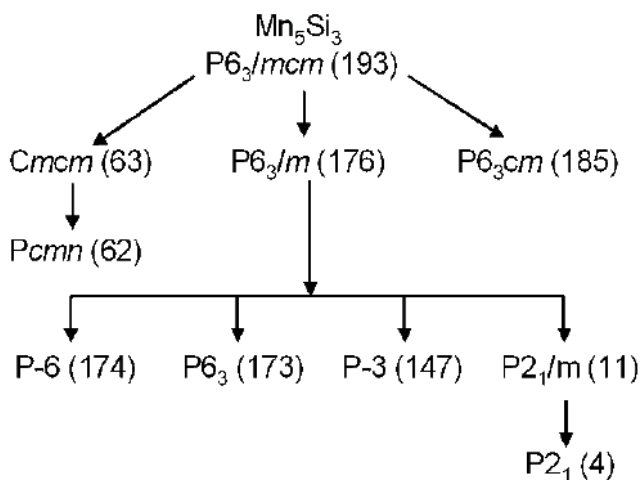


Рисунок №1. Все виды симметрии, встречающиеся у апатитов и апатитоподобный материалов.

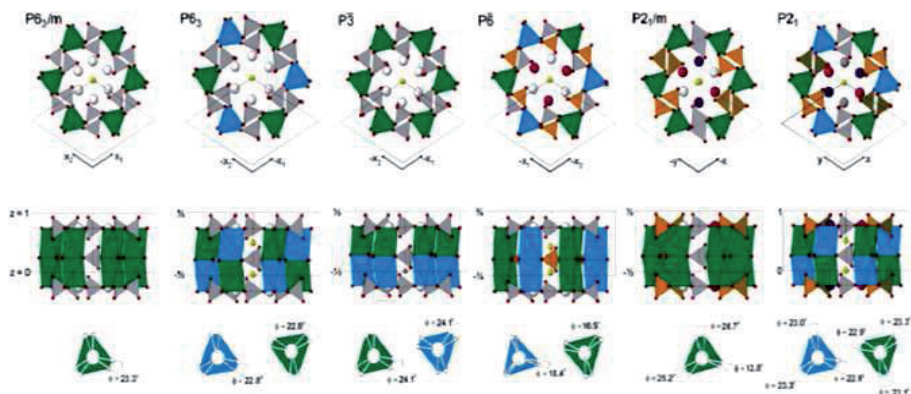


Рисунок №2. Различные типы симметрии апатитов и апатитоподобных материалов.

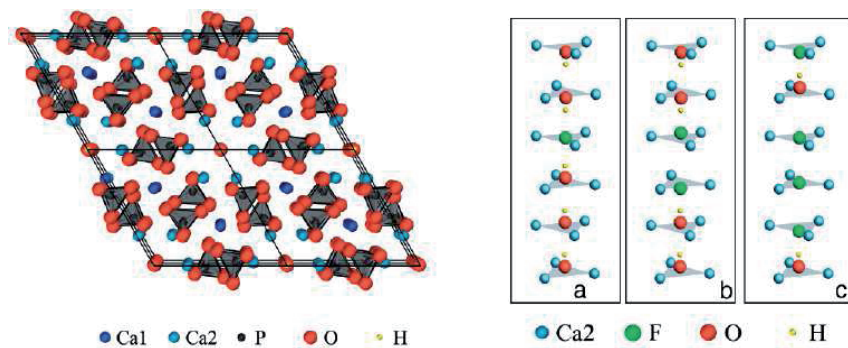


Рисунок №3. Слева – идеальная структура апатита. Справа схематически представлен гексагональный канал апатита при различном содержании ионов фтора и OH группы во фторгидроксиапатитах.

Структура апатита является достаточно эластичной – она сохраняется даже при достаточно радикальных изменениях. Эта особенность лежит в основе создания большого количества материалов с различными функциональными свойствами. Так, на рисунке №2 приведена идеальная структура апатита, на рисунке №4 – схема катализаторов на основе гидроксиапатита, полученных путем замещения катионов и/или анионов [7].

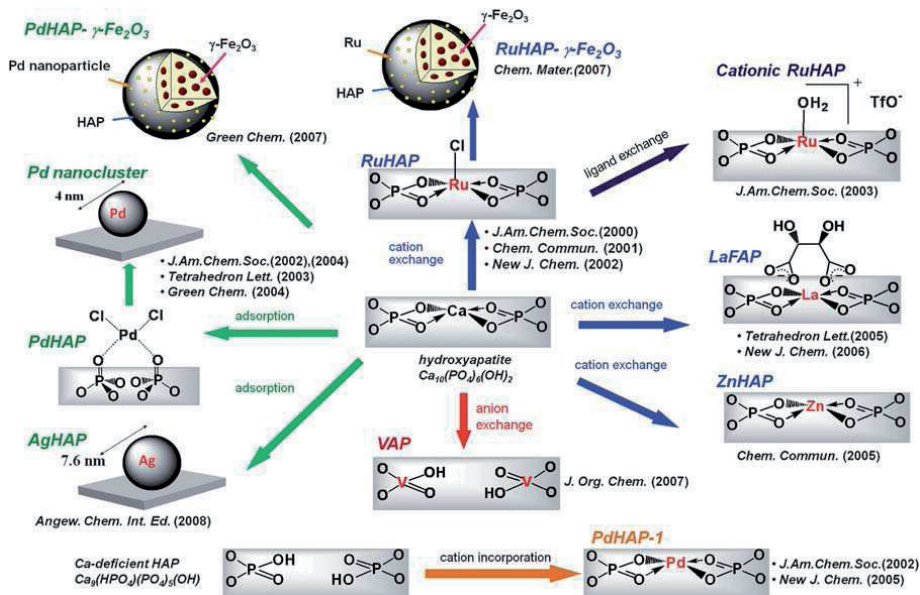


Рисунок №4. Схема катализаторов на основе гидроксиапатита, полученных путем замещения катионов и/или анионов [7].

2.1.2. Практическое применение апатитов.

Апатиты нашли свое применение в самых разнообразных областях науки и химической промышленности. Известны удобрения, сорбенты, катализаторы, имплантанты и медицинские препараты на основе апатита. С недавнего времени материалы со структурой апатита могут использоваться в качестве красителей.

Удобрения на основе апатита

Апатиты давно известны агрохимикам, как источник фосфора для фосфатных удобрений [8, 9]. Впервые промышленная разработка апатитов в СССР была осуществлена в 1935 году на крупнейшем в мире Хибинском месторождении. Почвы, содержащие апатит, легче поддаются удобрению медьсодержащими составами, т.к. медь не связывается с апатитом в неусвояемую растениями форму [10], чего нельзя сказать о суперфосфатах, также используемых в удобрениях. Апатиты в почвах являются также источником биодоступного (для растений) хлора и фтора [11].

Сорбенты на основе апатита

Одно из первых упоминаний о подобных свойствах апатита относится к 1939 году. В работе [12] описывается откладывание радиоактивного фосфора в твердых тканях организма – костях и зубах. Об использовании апатита в качестве промышленного сорбента было впервые опубликовано в 1951 году [13]. В данной работе описано сопоставление характеристик синтетических (на основе кальциевого гидроксиапатита) и природных (на основе костного материала – костной золы) сорбентов для производства сахара. Были показаны преимущества синтетических сорбентов перед природными. Однако сопоставление адсорбционных характеристик кальциевого гидроксиапатита, полученного синтетически и из костного материала, не показало значительных

различий [14, 15]. На данный момент апатиты используются в качестве сорбентов для ионов кадмия [16, 17], цинка [16, 18], свинца [17, 18, 19], меди [18], урана [20, 21], ванадия [22], хлора, фтора, селена, мышьяка [23], железа (II) [24]. Являясь хорошим сорбентом для катионов тяжелых металлов, апатиты не отличаются высокими характеристиками в случае металл содержащих анионов, таких как арсенаты. Введение ионов меди изменяет морфологию гидроксиапатита и увеличивает его удельную поверхность (рисунок №5). Такой гидроксиапатит способен адсорбировать в 1,6-9,1 раз больше арсената, чем чистый при pH 7,7-8,0 [25].

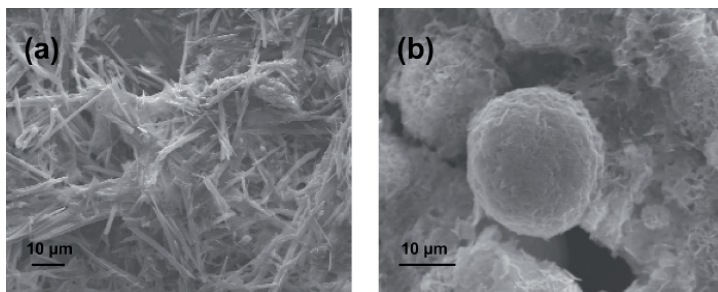


Рисунок №5. Изменение морфологии кальцевого гидроксиапатита при введении ионов меди и замещении ими ионов кальция.

Сорбция реализуется различными способами: методом соосаждения [16], путем фильтрования или выдерживания [13, 20], и основана на механизмах механической фильтрации [13, 19], комплексообразования с поверхностными группами [16, 19, 25], встраивание в структуру [16, 18, 21, 25], перекристаллизации [19]. Особое внимание стоит уделить сорбции радионуклидов [20], в связи с актуальностью проблемы заражения вод и почвы. Более того, в качестве сорбента можно успешно использовать отходы от производства фосфатных удобрений.

Кальцевый гидроксиапатит также способен сорбировать вещества из газовой фазы (алифатические и ароматические углеводороды, аммиак, оксиды

углерода, патогенные микробы, вирусы и т.д.), и использоваться в хроматографии (сепарация белков и нуклеиновых кислот, очистка белков человека) [23, 26].

Биосовместимые материалы на основе апатита

Зубы и кости человека – это композитный материал, состоящий из минералов и белков. Биоактивные стекла и стеклокерамики начали изучаться и использоваться с 1971 года. В большинстве своем, исследовались возможности костного имплантирования и нанесения покрытий на металлические импланты [27]. В последние годы разработки биосовместимых материалов на основе кальциевого гидроксиапатита являются наиболее распространенными. Известны работы по созданию костных имплантов в форме керамик [28], стеклокерамик [29], клеев [30] и наночастиц [31]. Было обнаружено, что для достижения наилучших характеристик необходимо не только подобрать определенный химический состав, но и морфологию материала. Так, в последние годы ведется налаживание производства мезопористых материалов [32], позволяющих тканям и кровеносным сосудам заполнять пространство импланта, а также возможных заменителей зубной эмали. Зубная эмаль – это уникальный прочный материал, состоящий преимущественно из минеральных волокон длиной несколько десятков мкм и шириной несколько десятков нм. Они представляют собой иглообразные кристаллы высокой степени ориентации [33]. Также, особый интерес вызывают биорезорбируемые материалы, способные со временем заменяться собственной костной тканью [34] и/или стимулирующие рост клеток соединительной ткани вокруг пораженного участка [28, 35]. Процессы образования и минерализации костей, сопровождаются переходом таких минералов как аморфный кальциевый фосфат, брушит, трикальциевый фосфат и октокальциевый фосфат в гидроксиапатит. Интересно, что зачастую процесс фазового перехода неорганического вещества в живом организме регулируется органическими

молекулами. Было показано стимулирующее и ключевое действие аминокислот Asp и Glu на образование кальциевого гидроксиапатита из брушита [36, 37]. Многие исследования направлены на создание искусственной зубной эмали [33, 38], и средств, способных защитить зубы от кариеса [28]. Из-за того, что OH-группа немного больше, чем ион фтора, ранее предполагали, что ее положение внутри канала невыгодно. Таким образом объяснялось, на тот момент, возможное положительное действие фтора на защиту зубной эмали от кариеса [3]. Известно, что кальциевый фторапатит растворяется в более кислой среде, чем гидроксиапатит. Однако до сих пор неясно, какие точно механизмы происходят в эмали при введении фтора, и по последним исследованиям положительное влияние фтора на зубную эмаль не является столь однозначным [39, 40].

Помимо костных имплантов, рассматривается возможное использование апатита в качестве направленного транспортировщика лекарств, например в форме биорезорбируемых полых сфер и оболочек [41, 42]. А наличие у подобных материалов фотолюминесценции позволяет проводить эффективную диагностику и терапию заболеваний [27, 43]. На способность подобных материалов поглощать и выпускать белки можно повлиять допированием катионами Zn и Mg [44]. Известны также нанокомпозиты-транспортировщики, содержащие фазу апатита [32]. В среднем размеры подобных частиц лежат в пределах от 30 до 100 нм.

Катализаторы на основе апатита

В последние годы проводилось множество исследований направленных на получение катализаторов различного назначения на основе апатитов. Некоторые виды катализаторов, полученных путем катионного и анионного замещения, приведены на рисунке № [7]. Кальциевые гидроксиапатиты состава $[\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}]$, $[0 \leq x \leq 1]$ являются бифункциональными

катализаторами с кислотными и основными свойствами, которые зависят от их состава. Стехиометрические апатиты (случай $x=0$) обладают основными свойствами, тогда как нестехиометрические – кислотными [45]. Свинцовый гидроксипатит PbHAp [1, 45] может быть использован в качестве катализатора реакции окисления метана с образованием C_2 компонентов (димеризация метана). При этом достигаются высокие выходы и селективность.

В качестве эффективных и недорогих катализаторов также используют нанокompозиты на основе кальциевого гидроксипатита. Так например тонкий слой фосфата лантана на поверхности пористого апатита (реакция Михаэля) [46].

Катализаторы состава RuHAp со структурой апатита, позволяют проводить реакцию окисления спиртов кислородом воздуха до кетонов и альдегидов [7, 47]. Побочным продуктом в этом случае является вода. Было интересно, как изменение магнитных свойств повлияет на каталитические характеристики. При введении $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (монодисперсные нанокристаллиты), каталитическая активность очень сильно возросла [48].

Авторы работы [a] предложили очень простой и дешевый метод получения никель содержащего катализатора на основе кальциевого гидроксипатита или фторapatита для одного из важнейших промышленных процессов – сухого реформинга метана. Тонкий порошок апатита пропитывали раствором ацетата никеля и прокачивали 12 часов при 500°C . Полученный материал обладает рядом преимуществ по сравнению с классическими катализаторами: он не отравляется углеродом, является высокоэффективным (конверсия CO_2 до 99%) и легкодоступным.

Ионные проводники на основе апатита

Современные твердые топлива не позволяют достаточно эффективно переводить энергию сгорания в механическую энергию, но только затем в электрическую. Современные разработки направлены на создание твердотельной окислительной топливной ячейки, трансформирующей энергию химической реакции сразу в электрическую.

Подобные ячейки состоят из пористого анода, катода и электролитной мембраны. На данный момент средняя температура работы подобной ячейки – 600-800°C [50]. Топливо (кислород) поступает в ячейку со стороны анода с воздухом. Повышение рабочей температуры приводит как к положительным, так и к отрицательным последствиям. К положительным относиться, например, возможность использовать широкий спектр топлив (от водорода до углеводородов) с более дешевыми материалами для электродов (недорогими металлами). Однако ключевым недостатком высоких температур (особенно превосходящих 700°C) является термическая нестабильность материалов [51].

Апатиты могут служить материалом твердого электролита подобной ячейки, а определенные добавки способствуют улучшению ион проводящих свойств и понизить рабочую температуру. Апатиты на основе РЗЭ обладают относительно высокой проводимостью по кислороду, даже при пониженном кислородном давлении. Общая формула: $M_{10}(XO_4)_5O_{2+y}$, где М – РЗЭ или ЩЗМ, Х – Р, Si или Ge. *Лантан-силикатные* апатиты демонстрируют максимальную проводимость по кислороду среди апатитов в достаточно широком интервале давления кислорода. Проводимость – анизотропная, что следует из структуры [50]. Вдоль оси *c* она гораздо выше, чем в других направлениях. Однако были получены материалы, обладающие кислородной проводимостью как вдоль оси *c* (гексагональные каналы, передвижение по вакансиям), так и перпендикулярно ей [52]. Высокая проводимость по кислороду наблюдается при замещении

части катионов апатита заменена на ЦЗМ (Ca, Sr, Ba). Это приводит к избытку кислорода, близкую к 0,5 на формульную единицу. Иной путь повышения проводимости – замещение части Si на металл, с меньшей степенью окисления, например Mg, Ga, Al, Zn. Случай с Mg соответствует колоссальной проводимости: $\text{La}_{9,8}(\text{SiO}_4)_{5,7}(\text{MgO}_4)_{0,3}\text{O}_{2,4}$, равной 0,074 См/см при 800°C. Проводимость сильно зависит от отношения количества катионов и анионов (см. табл.). В отличие от перовскита и фтор-содержащих материалов, в которых проводимость обусловлена кислородными вакансиями, проводимость апатита обусловлена именно подвижным кислородом [50]. Некоторые материалы со структурой апатита демонстрируют неплохую протонную проводимость при температурах, превышающих 1000°C [53].

Табл.№. Лантан-силикатные апатиты различного состава и их характеристики

Состав	$\sigma(\text{С см}^{-1} \text{ при } 500^\circ\text{C})$	$E_a(\text{eV})$
$\text{La}_8\text{Sr}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	$5,6 \cdot 10^{-7} (800^\circ\text{C})$	1,14
$\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,74
$\text{La}_{9,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,5}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	0,62
$\text{La}_9\text{Sr}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,5}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,56

Однако стоит отметить, что получить керамику высокого качества очень сложно, и достичь высокой плотности возможно лишь при достаточно высоких температурах (более 1600°C). Обычные методы синтеза не предполагают температуру более 1300°C, поэтому в данный момент необходима модернизация методов синтеза [50].

Пигменты на основе апатита

Недавно была открыта еще одна сфера применения апатитов – неорганические пигменты. Было обнаружено, что медьсодержащие кальциевые, стронциевые и бариевые апатиты обладают интенсивной окраской. Отработанная методика твердофазного синтеза позволяет производить их в крупных масштабах. Полученные таким образом пигменты устойчивы к воздействию солнечного света и влаги. Более того, подобные пигменты обладают антимикробным действием и могут быть использованы во влажных помещениях для профилактики образования плесени [54]. Более подробно структура и характеристики окрашенных медьсодержащих апатитов описаны в главе 2.2.

2.1.3. Методы получения апатитов

В зависимости от требуемых характеристик, материал со структурой апатита может быть получен различными способами. Среди них есть и классические («мокрые» методы и твердофазный синтез), так и специфические (из биологического сырья, на различных матрицах и т.д.).

«Мокрые» методы синтеза

«Мокрый» синтез – достаточно распространенный метод получения высокодисперсных порошков [28, 44, 48, 55, 56, 57]. Возможно даже получение наноразмерных порошков при осаждении в безводном этаноле [58]. Также на размер получаемых частиц можно повлиять, используя темплат – мицеллы [59]. Также может быть использована 2-аминоэтилфосфорная кислота – натуральный фосфолипидный компонент, демонстрирующий сильное сродство к кальцию, которое приводит к отталкивающему эффекту, лимитирующему рост кристаллов апатита. Полученные таким образом частицы обладают размером от 30 до 100 нм, а коллоидный раствор остается стабильным на протяжении как минимум 6 месяцев [43]. Данная характеристика этого метода особенно важна для получения катализаторов, биосовместимых материалов или прекурсоров для дальнейшего спекания и получения высококачественной керамики. Его также применяют в случае, когда материал не является термически стабильным и не может быть получен твердофазным путем [25]. Основным недостатком данного метода является трудоемкость и необходимость постоянного мониторинга условий осаждения: pH раствора, температуры, атмосферы и атмосферного давления. Однако существуют некоторые модификации метода, позволяющие значительно упростить процесс соосаждения. Так, например, пропускание аммиака через раствор, содержащий необходимые исходные компоненты (например $\text{CaCl}_2\text{-NaH}_2\text{PO}_4$) может спровоцировать кристаллизацию апатита. При этом нет необходимости следить

за pH, реакция проходит при комнатной температуре и не приводит к образованию побочных продуктов [31, 34]. К сожалению, наличие в растворе посторонних ионов может привести к смещению фазового состава образующегося порошка даже в отсутствие их внедрения в структуру апатита [60].

Иногда образование апатита происходит самопроизвольно, например, на мембранах обратного осмоса систем очистки промышленных вод. Это – сильный фактор, влияющий на срок службы подобных мембран. При этом некоторые функциональные группы материала, из которого сделана мембрана, провоцируют кристаллизацию апатита: $\text{PO}_4 > \text{COOH} \sim \text{NH}_2 > \text{COOH:NH}_2$ (1:1) $> \text{OH} > \text{этилен гликоль}$ [61].

Твердофазный синтез

Твердофазный синтез является достаточно простым методом получения порошков или керамик. Он не требует постоянного контроля и мониторинга процесса. Однако для проведения твердофазной реакции требуется больше времени, чем в случае мокрого синтеза. Данный метод применим в том случае, когда образующийся материал обладает хорошей термической стойкостью [23, 62, 63]. Твердофазные реакции требуют постоянного перетирания и перемешивания порошков. При этом поверхность полученных порошков не обладает высокой спецификой [64].

Для синтеза поликристаллических порошковых материалов чаще всего используют прямое взаимодействие смесей исходных реагентов. Термодинамическая теория твердофазной реакции была предложена Вагнером и в дальнейшем развита Шмальцридом. Твердые тела, как правило, не взаимодействуют друг с другом при комнатной температуре. Причиной тому являются значительные структурные различия исходных веществ и продукта (зародыша нового соединения) затрудняют зародышеобразование.

Совершающаяся при этом перестройка требует разрыва имеющихся связей, образование новых, а также миграцию атомов на расстояния, возможно весьма большие [65]. Для реакции, протекающей между ними с заметной скоростью, необходимо нагревание часто до 1000-1500°C. Этот факт говорит о том, что протекание твердофазных реакций в равной степени определяется и термодинамическим, и кинетическим факторами.

Следующий этап взаимодействия – рост образовавшегося слоя продукта реакции – может протекать еще труднее, чем зародышеобразование. Для дальнейшего развития реакции и расширения слоя продукта, необходима встречная диффузия ионов реагентов через слой продукта к реакционным поверхностям, которых стало уже две – со стороны каждого реагента. Если принять диффузию ионов лимитирующей стадией, то становится понятным, почему взаимодействие исходных веществ даже при высоких температурах протекает медленно. Более того, следует отметить, что скорость реакции по мере ее развития должна убывать (т.к. толщина слоя продукта увеличивается). В связи с этим сильное влияние на скорость реакции оказывает площадь поверхности реагирующих веществ, обратно пропорциональная их размерам. Поэтому необходимо тщательно перетирать реагенты перед проведением реакции [66].

Энтропии кристаллических твердых тел малы по своей абсолютной величине. По этой причине, в первом приближении, можно считать для указанного класса реакций $\Delta_r S^\circ \approx 0$ (*правило Келли-Кубашевского*). Отсюда следует пренебрежимо малая роль энтропийного фактора в чисто твердофазной реакции, и напротив – значимость энтальпии: $\Delta_r G^\circ_{298} \approx \Delta_r H^\circ_{298}$. Подобные реакции подчиняются *принципу Берто*: необратимо протекают лишь экзотермические реакции. Реакции протекают в направлении образования более прочной решетки [65].

Площадь контакта можно несколько увеличить путем прессования реагирующих порошков в таблетки. Однако даже при давлении порядка 10^9 Па, образцы, полученные в обычных условиях, характеризуются объемом пор (*пористостью*) 20-40% от общего объема образца. Дальнейшего уменьшения пористости можно достигнуть путем прессования при высокой температуре (*«горячее прессование»*). Одновременное воздействие температуры и давления заставляет частицы лучше прилегать друг к другу, но сам процесс достаточно медленный и может занять несколько часов [66]. На спекаемость порошка также влияют различные добавки, например солей различных металлов. Подобное влияние объясняется плавлением добавок и улучшением диффузии ионов через образовавшуюся жидкую фазу [62, 63]. Однако при имплантировании пониженное содержание пор может привести к блокировке постепенного растворения материала в физиологической жидкости [64].

Специфические методы синтеза

Пиролиз аэрозолей

Сочетание мокрого и твердофазного методов синтеза воплотилось в методе пиролиза аэрозолей. Он позволяет получать тонкие порошки, размер зерен которых можно лимитировать размером капли аэрозоля, вплоть до наноуровня [64]. Данный метод позволяет получать порошки с определенной характеристикой поверхности зерен и достигать высоких уровней биосовместимости полученных материалов [32, 64].

Получение апатитов с использованием биологических объектов

Для исследования биологических свойств апатита часто используют материал, извлеченный непосредственно из биологического сырья – костей крупного рогатого скота и яичной скорлупы [14, 19]. Известно использование различных аминокислот для образования кальциевого гидроксиапатита из родственного минерала – брушита. Данный процесс – полная имитация

остеогенеза в организме человека [36, 37]. Возможно использование различных матриц – бактериофага [67], амелогенина [38], волокна бактериальной целлюлозы [35], биосовместимой системы шелк-кремний [68]. Обнаружено также самопроизвольное образование слоев апатита на поверхности некоторых биоактивных стекол при их длительном вымачивании в физиологической жидкости [69, 70].

Получение из расплавов

Специфический метод, позволяющий получать интересные материалы со структурой апатита. Так, например, в работе [71] предложен способ получения $\text{Ba}_5(\text{MnO}_4)_3\text{Cl}$ с нетипичной степенью окисления марганца (V). Подобный метод позволяет также получать наноразмерные частицы металлов и неорганических веществ при использовании микроэмульсий. Однако это возможно только для низкоплавких солей и сплавов.

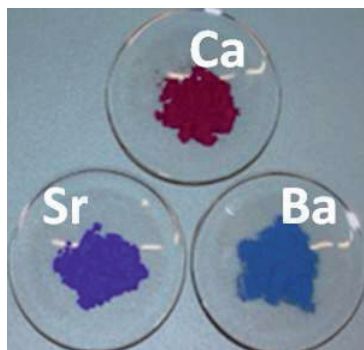
Использование темплатов

Различные виды темплатов позволяют получать как мезопористые материалы, для использования в качестве сорбентов или имплантов [17], так и порошки, состоящие из полых сфер, для переноса лекарственных средств [41]. На данный момент известно большое количество подобных мезопористых материалов: гидроксиапатит, биоразлагаемые полимеры, кальциевофосфатные цементы, ксерогели, гидрогели и мезопористый кремний. А наличие фотолюминесценции позволяет проводить эффективную диагностику и терапию заболеваний [27].

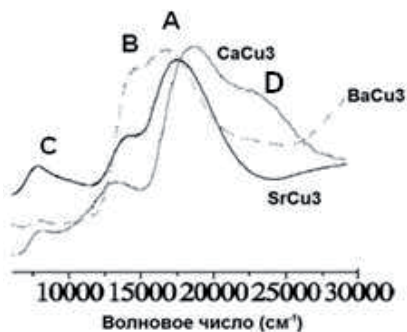
2.2. Медьсодержащие апатиты

Впервые окрашенный в фиолетовый цвет стронциевый гидроксипатит был получен в нашей лаборатории в 2001 году. Окраска появилась после проведения твердофазной реакции с оксидом меди CuO [72]. После чего аналогичным способом были получены окрашенные в малиновый и голубой цвета материалы на основе кальциевого и бариевого гидроксипатита соответственно (рисунок №6) [73]. Видно, что при уменьшении ионного радиуса металла матрицы апатита, уменьшаются параметры кристаллической решетки и окраска смещается в красную область (таблица №1).

Была предложена модель, описывающая природу возникновения окраски апатита при его легировании ионами меди [72, 73]. При помощи РФА было проведено уточнение структуры методами МНК и Ритвельда [74]. В результате было выявлено, что ионы меди внедряются в гексагональные каналы структуры апатита (рисунок №7). На основании данных, полученных после уточнения структуры методом Ритвельда, можно предположить, что медь образует агломераты $\text{O}-\text{Cu}-\text{O}$. Таким образом ионы меди находятся в линейной координации между двумя атомами кислорода. Данные магнитных измерений говорят о том, что медь присутствует в гексагональных каналах преимущественно в степени окисления $+1$ [74]. При этом, электронная конфигурация меди – d^{10} . Однако при окислении меди до степени окисления $+2$ ее электронная конфигурация изменится до d^9 . Такая конфигурация позволяет d электронам меди переходить с одного подуровня на другой ($d-d$ переходы). Возможны также переходы с переносом заряда между атомами кислорода и меди. В обоих случаях это может приводить к возникновению окраски.



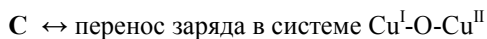
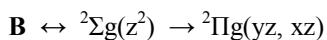
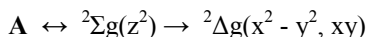
а.



б.

Рисунок №6. Окраска апатита, легированного ионами меди. $M = Ca, Sr, Ba$. (а.); и соответствующие им спектры диффузного отражения кальциевого ($CaCu_3$), стронциевого ($SrCu_3$) и бариевого ($BaCu_3$) гидроксипатита, с содержанием меди $X=0,3$ (б.).

На рисунке №6, б. приведены спектры диффузного отражения кальциевых, стронциевых и бариевых гидроксипатитов, легированных одинаковым количеством меди. Можно сделать следующее соотнесение полос поглощения и электронных переходов:



(при больших количествах меди)

D (плечо) \leftrightarrow данное плечо характерно только для кальциевых апатитов и определяет желтый оттенок. Была установлена нелинейная зависимость интенсивности данного пика от содержания меди. Таким образом, этот пик описывает появление хромофорных ионов меди в иных позициях элементарной ячейки [74].

Таблица №1. Параметры решетки кальциевого, стронциевого и бариевого гидроксиапатита, с содержанием меди $X=0,3$.

	a, Å	c, Å	V, Å³
Ca₅(PO₄)₃Cu₃OH_{0,7-δ}	9,4303(1)	6,9069(1)	531,95(1)
Sr₅(PO₄)₃Cu₃OH_{0,7-δ}	9,7792(1)	7,2943(1)	604,12(1)
Ba₅(PO₄)₃Cu₃OH_{0,7-δ}	10,2073(1)	7,7401(1)	698,39(1)

Измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости медьсодержащего кальциевого гидроксиапатита, скорректированной на диамагнетизм образцов, описывается законом Кюри-Вейсса:

$$\chi_{mol} = C/(T-\theta) + \chi_0$$

При этом константа Кюри-Вейсса θ близка к нулю. Стоит отметить, что величина константы Кюри характеризует содержание в образцах ионов меди в степени окисления +2 и качественно коррелирует с интенсивностью основных полос поглощения в видимом спектре образцов (полосы А и В, рисунок №6 б.). Таким образом, подтверждается обусловленность окраски наличием двухвалентной меди в составе образца (аналогично – в стронциевом гидроксиапатите [72])[74].

Величина температурно-независимого парамагнетизма χ_0 не является характеристикой исследуемого образца. Это связано с тем, что ввиду инструментальных особенностей измерения, в нее вносит большой вклад диамагнетизм капсулы, несущей образец. Величина C может характеризовать парамагнетизм ионов Cu^{2+} , тогда как ионы Cu^{+} диамагнитны. Учитывая параметр C , а также предполагая, что ионы Cu^{2+} вносят единственный вклад в парамагнитную восприимчивость, можно рассчитать примерное количество ионов Cu^{+2} в образце по формуле:

$$C = p(N/3k)g^2\mu_B^2S(S+1)$$

Где p – количество парамагнитных атомов в расчете на формульную единицу; N – число Авогадро; k – константа Больцмана; g – g-фактор (для ионов Cu^{2+} чаще всего $g=2,1$); μ_B – магнетон Бора; S – спиновое число (для ионов Cu^{2+} $S=1/2$) [75].

Таким образом:

$$p = 2,419C$$

Результаты подобных расчетов и сопоставление полученных значений p с номинальным количеством меди показали, что медь в степени окисления +2 составляет лишь небольшую долю от общего содержания меди в образцах. С уменьшением общей концентрации меди, количество меди в степени окисления +2 также уменьшается, однако ее доля относительно общего содержания меди изменяется мало. Однако низкотемпературный отжиг при 900°C приводит к значительному повышению содержания Cu^{2+} и превышению его над содержанием Cu^+ [7, 73, 75].

Аналогичные исследования медьсодержащих фтор- и хлорапатитов показало, что при одинаковом общем содержании меди, доля Cu^{2+} больше всего во фторапатитах. В гидроксиапатите ее в полтора раза меньше, и еще в несколько раз меньше в хлорапатите. Вероятно, замещение ОН группы на галогены влияет на окислительно-восстановительный потенциал меди в соединении. При этом положение основных полос А и В спектров поглощения в видимой области практически не зависит от введения в гидроксиапатит фторид- или хлорид- ионов. Это может быть связано с тем, что ионы Cu^{2+} в галогензамещенных апатитах остаются в бидентантной координации атомами кислорода (рисунок №7). Так, в кальциевом гидроксиапатите медь занимает позицию 000, и линейно координирована атомами кислорода (позиции близкие к 001/4 и 00-1/4). В хлорапатите большой по размеру ион хлора занимает позицию, близкую к 000, т.е. близкую к позиции меди. А значит, что при

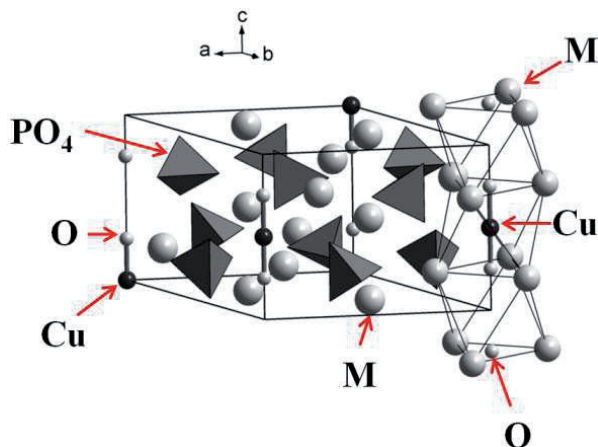


Рисунок №7. Структура апатита, легированного ионами меди. $M = Ca, Sr, Ba$.

совместном присутствии, ион хлора не может координироваться непосредственно к иону меди. Однако меньший по размеру ион фтора во фторапатите занимает позицию, близкую к $001/4$, и, вероятно, может замещать кислород в координационном окружении иона Cu^{2+} . Подобное замещение привело бы к заметному изменению силы кристаллического поля и сдвигу линий в спектре. Но этого не наблюдается. По-видимому, более низкий заряд ионов фтора по сравнению с ионом кислорода менее эффективно компенсирует заряд на ионе двухвалентной меди, что приводит к низкой устойчивости подобного комплекса. Таким образом, можно предположить, что координации фтора к расположенной в каналах меди в степени окисления $+2$ в заметной степени не происходит [74, 75].

ИК спектроскопия кальциевых, стронциевых и бариевых гидроксиапатитов, содержащих одинаковое количество меди, показала, что интенсивность пиков, отвечающих ОН группе, падает при переходе от кальция к барию [73]. Вместе с тем, при введении ионов меди пики, характерные для ОН групп в чистых апатитах, постепенно теряют интенсивность. Одновременно с этим появляется новый пик на более низких частотах. Это может быть связано

с появлением оксокупратных группировок O-Cu-O в гексагональных каналах. Их появление приводит к укорачиванию водородной связи $-O-H \cdots O-Cu-$ и, соответственно, к удлинению связи O-H. Таким образом, частота валентных колебаний OH группы будет уменьшаться, что и приводит к возникновению соответствующего новой частоте пика (рисунок №6 б) [75].

Был предложен способ использования стронциевых и кальциевых апатитов, легированных ионами меди, в качестве пигмента (производство пигментов – компания FERRO [54]). Для синтеза подобных материалов может быть использован как «мокрый», так и твердофазный метод. «Мокрый» метод синтеза позволяет оперативно получать тонкие порошки, однако для получения стехиометричного состава необходимо проводить тщательную пробоподготовку. Однако даже выполнение всех условий синтеза не может гарантировать, что полученный продукт будет обладать необходимой стехиометрией. «Мокрые» методы синтеза часто требуют постоянного мониторинга условий синтеза (pH, температура и т.д.), что также усложняет проведение работы. Помимо этого, «мокрый» метод неудобен для использования в промышленных условиях – он не позволяет получать большие количества вещества за один полный цикл.

Твердофазный метод синтеза не является столь оперативным, однако он позволяет получать большие количества вещества заданной стехиометрии. Этот метод применим в промышленном производстве и достаточно прост в исполнении. Учитывая также, что спецификации поверхности частиц не требуется, и получаемые материалы являются термически стабильными, был выбран твердофазный метод синтеза. Синтез и термообработка в различных условиях (варьировалась температура конечного отжига, а также атмосфера: аргон, воздух, кислород) показали, что интенсивность окраски усиливается при дополнительном окислении меди до +2. Различной интенсивности окраски можно добиться также в зависимости от содержания ионов меди в апатите.

Таким образом, в промышленных масштабах можно синтезировать медьсодержащие пигменты со структурой апатита малинового, фиолетового и голубого цветов. Становится интересным, возможно ли смещение окраски в оранжево-желтую область при дальнейшем уменьшении параметров элементарной ячейки?

Актуальность проблемы получения альтернативных оранжево-желтых пигментов связана с тем, что большая часть современных пигментов желто-оранжевой гаммы основаны на соединениях свинца и кадмия [76, 77]. Использование любого материала рано или поздно завершается утилизацией. То же касается и пигментов. Таким образом, многотоннажные производства подобных пигментов могут привести к сильным загрязнениям окружающей среды при их разложении. Более того, подобные пигменты могут представлять опасность для здоровья человека непосредственно во время использования. Это приводит к сужению спектра применения красок на их основе. В то же время ПДК меди в 1000 раз больше, чем ПДК кадмия и более чем в 33 раза больше, чем ПДК свинца [78]. Стоит также отметить, что для достижения насыщенного цвета достаточно небольших количеств меди (до 0,5 на формульную единицу), что также выгодно отличает данный материал от традиционных свинцовых и кадмиевых пигментов.

В данной работе рассматривается введение ионов лития и иттрия в структуру кальциевого гидроксиапатита, их влияние на параметры элементарной ячейки, а также их воздействие на окраску материала при дополнительном введении ионов меди.

2.3. Физико-химические методы анализа

Методы анализа и изучения твердых тел, а также методики экспериментов, применяемых для этих целей, как правило, отличаются от традиционных, используемых в «нетвердотельной химии». При этом главенствующая роль отводится различным дифракционным методам (в первую очередь рентгеновской дифракции) и электронной спектроскопии [66].

Использование физических методов позволяет исследовать основные вопросы теории химического строения, такие как структурная, оптическая изомерия, КЧ атомов, взаимное влияние атомов и групп атомов в молекуле, внутренние вращения молекул и иные движения с большими амплитудами, и многое другое. В целях идентификации вещества и установления его химического строения, необходимо комплексное использование нескольких методов [81].

2.3.1. Рентгеновские методы анализа

Рентгеноструктурный анализ

Датой рождения рентгеноструктурного анализа можно считать 1912 год, когда Лауэ и его сотрудники открыли эффект дифракции рентгеновских лучей при их прохождении через кристалл. Это явление аналогично дифракции обычных световых лучей – в некотором произвольном направлении волны не совпадают по фазе, и в совокупности гасят друг друга. Но если разность фаз лучей составляет целое число периодов, то они не погасят, а взаимно усилят друг друга. Если использовать такие лучи, которые рассеиваются атомами и имеют длину волны, близкую к межатомным расстояниям, то должен наблюдаться аналогичный эффект. Периоды повторяемости решетки лежат обычно в интервале 5-10Å. Поэтому на дифракции в кристалле требуется

излучение с длиной волны, лежащей примерно в той же области – 10^{-10} - 10^{-8} см [8, 9].

В 1914 году, Бреггом была предложена наглядная трактовка дифракции рентгеновских лучей в кристалле.

Если выделить в трехмерной решетке одинаковых атомов плоские сетки (слои), то на них можно рассмотреть дифракцию лучей (рисунок №8). Лучи, отраженные последовательными сетками не совпадают по фазе из-за различия в расстояниях между источником М и точкой наблюдения N. Отраженные лучи не будут гасить друг друга лишь в том случае, когда их разность хода при отражении от соседних плоскостей составит целое число длин волн.

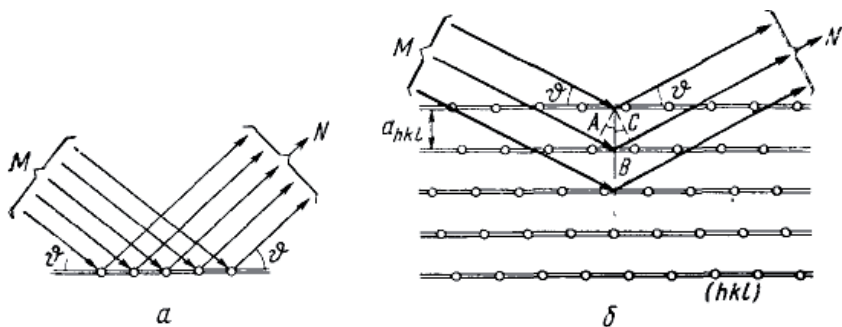


Рисунок №8. Вывод уравнения Брегга. а. рассеяние рентгеновских лучей двумерной сеткой атомов. б. дифракция от серии атомных (узловых) сеток.

Это условие можно записать так:

$$\left. \begin{aligned} AB + BC &= n\lambda \\ AB + BC &= d_{hkl}\sin\theta \end{aligned} \right\} \quad 2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad \text{Уравнение Брегга.}$$

Уравнение Брегга определяет те углы θ , под которыми может происходить отражение от заданной серии сеток (hkl) , а целое число $n=1, 2, 3, \dots$ называется порядком отражения [79].

Существует три классических метода получения дифракционного эффекта [79]:

- ✓ Полихроматический метод (метод Лауэ);
- ✓ Метод порошка (метод Дебая-Шерера);
- ✓ Метод вращения монокристалла;

Т.к. продуктом твердофазной реакции в нашем случае является порошок, следует остановиться на более подробном описании метода порошка.

Метод порошка.

Основные достоинства этого метода это простота аппаратного оформления и возможность получить сразу полный дифракционный спектр исследуемого вещества [79].

Дифракционные картины фиксируются одним из двух методов [80]:

Метод 1. Небольшое количество образца помещается в тонкий капилляр, находящийся в центре цилиндрической камеры. Отверстие боковой части цилиндра предназначено для входа пучка рентгеновского излучения. Как только излучение попадает на капилляр, он начинает вращаться вокруг своей оси, и на пленке, которой обложена внутренняя поверхность цилиндра, регистрируется картина рассеянных лучей (рисунок №9).

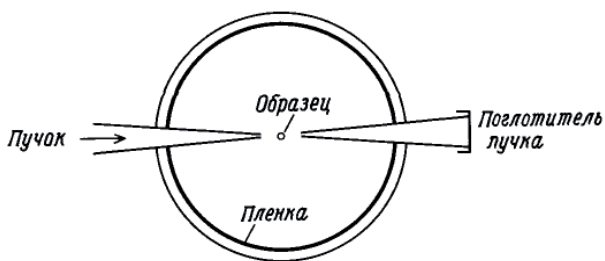


Рисунок №9. Конструкция камеры, предназначенной для исследования порошкообразных образцов, находящихся в капилляре, с помощью регистрации на пленке.

Метод 2. Используется счетчик, чувствительный к рентгеновскому излучению (рисунок №10).

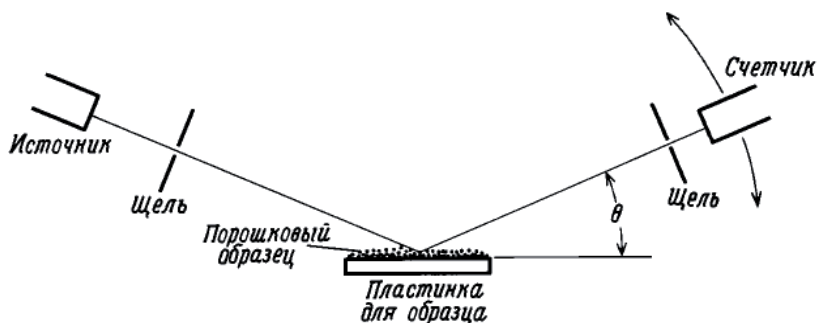


Рисунок №10. Схема дифрактометра, предназначенного для исследования порошкообразных образцов. Образец нанесен на стеклянную пластину. В качестве детектора используется счетчик.

Счетчик движется по дуге, регистрируя изменения интенсивности рассеянных рентгеновских лучей. Этот метод проще и быстрее, а также отличается более хорошим разрешением, чем можно достичь с помощью пленки.

Области применения рентгеновского анализа порошков.

Фазовый анализ.

Каждое вещество имеет индивидуальную порошкограмму, которую можно использовать для его идентификации. Рентгенограммы химических соединений в картотеке порошкограмм. При наличии порошкограмм компонентов смеси, можно провести качественный анализ [66].

Количественный фазовый анализ.

Можно определить количество некоторой кристаллической фазы в смеси с помощью количественного рентгенофазового анализа. Для этого используют такой параметр, как корундовое число [66].

Корундовое число – отношение высоты пика с максимальной интенсивностью на рентгенограмме исследуемого образца к высоте пика с максимальной интенсивностью образца корунда [66].

Прецизионное определение параметров элементарной ячейки.

Достаточно достоверные данные о параметрах решетки (точность 0,1-0,01%) можно получить, анализируя порошкограммы, при условии, что каждой линии приписан правильный индекс Миллера (hkl). Эти данные необходимы, при:

- ✓ Расшифровке порошкограмм сложных смесей;
- ✓ Изучение влияния состава на параметры элементарной ячейки;
- ✓ Измерении коэффициентов термического расширения;
- ✓ Параметрах решетки твердого раствора.

Параметры решетки в ряду твердых растворов часто незначительно, но вполне закономерно меняются с составом. Это составляет характерную особенность твердых растворов, что принципиально можно использовать для определения состава [66].

Определение кристаллической структуры.

Кристаллическую структуру устанавливают на основании анализа интенсивностей рассеянных рентгеновских лучей. Для этого обычно используют монокристаллические образцы, однако в ряде случаев ограничиваются анализом порошкограмм. К этому варианту прибегают тогда, когда не удастся вырастить монокристаллы соединений, или его структура настолько проста, что достаточно определить лишь несколько координат атомов [66].

Измерение размеров частиц.

Это возможно при условии, что средний размер кристаллов меньше 2000 Å. При очень маленьких размерах частиц наблюдается уширение линий (ширина линий увеличивается с уменьшением размера частиц). Предельное уширение достигается при размерах частиц порядка 20-100 Å. После этого линии становятся настолько широкими, что исчезают на общем фоне рентгеновского излучения. Можно приблизительно определить форму несферической частицы, основываясь на том, что разные линии порошкограмм уширяются по-разному [66].

Ближний порядок в некристаллических твердых телах.

Некристаллические твердые тела (стекла, гели) дают дифракционные картины с небольшим количеством очень широких размытых максимумов. Из положения этих максимумов можно извлечь информацию о структуре ближнего порядка в таких материалах [66].

Дефекты кристаллической структуры и разупорядочение.

Ранее упоминалось, что возможно уширение рентгеновских линий в связи с уменьшением размера частиц. Другая возможная причина уширения линий связана с напряжениями в кристаллических кристаллах (например, при пластической деформации металлов). Тепловое движение атомов также влияет на вид рентгенограммы. Оно приводит к уменьшению пиков и повышению уровня фона. Это становится особенно заметно при высоких температурах и при достижении температуры плавления образца [66].

Метод РФА является, пожалуй, самым распространенным методом анализа порошкообразных поликристаллических веществ, к которым относятся материалы со структурой апатита. Данный метод был применен в работах [14,17,18,19,20,23,25,27,28,29,34,37,43,44,48,55,56,58,60,71] для определения

фазового состава и установления параметров кристаллической решетки, а также для мониторинга изменений фазового состава в процессе работы [29].

2.3.2. Спектроскопические методы анализа

В спектроскопических методах анализа исследуют зависимость интенсивности поглощения или испускания излучения от частоты или длины волны. Эти методы позволяют изучать энергетические состояния атомов и молекул, определять разность энергетических уровней по определяемой частоте перехода и оценивать вероятность перехода по интенсивности полосы. Благодаря этому, можно определять такие характеристики молекул, как симметрию, геометрию, электрические свойства и т.д. Этот метод охватывает самые разнообразные типы переходов – электронные, колебательные, вращательные, связанные с изменением направления магнитного момента и т.п. [81].

Спектры диффузного отражения

Диффузное отражение, в отличие от направленного, характеризуется увеличением телесного угла, в котором распространяется световой поток. Подобное явление можно наблюдать при падении луча видимого света на шероховатую поверхность. При этом одновременно происходит большое количество направленных отражений, которые вместе составляют диффузное отражение [82].

В спектроскопии диффузного отражения измеряют количество света, отраженного твердым образцом [83]:

$$R = I/I_0$$

Где: R – диффузное отражение; I – интенсивность отраженного от образца света; I_0 – интенсивность света, падающего на образец.

Наиболее общая теория спектроскопии диффузного отражения была развита Кубелкой и Мунком. Для бесконечно толстого слоя частиц окрашенных порошкообразных материалов диаметром несколько микрон было выведено уравнение, связывающее R с оптическими характеристиками образца [83]:

$$F \equiv (1-R)^2/2R = \beta/s$$

Где: F – функция Кубелки-Мунка; R – диффузное отражение; β – коэффициент поглощения; s – коэффициент рассеяния света.

Стоит отметить, что на диффузное отражение влияет ряд факторов, основными из которых являются нормальное (направленное, зеркальное) отражение, размер частиц образца и его влажность [83].

Направленное отражение накладывается на диффузное, что приводит к искажению спектров. Для устранения зеркальной составляющей, отражение снимают между двумя скрещенными поляризационными пластинками (или призмами) или перемешивая образец с непоглощающим свет стандартным веществом (MgO , $BaSO_4$ и т.д.) [83].

Спектральные полосы диффузного отражения обычно уширяются при увеличении размера частиц. С их уменьшением увеличивается величина F , что связано с уменьшением коэффициента рассеяния света s . По этой же причине

увеличивается диффузное отражение сухих образцов по сравнению с влажными [83].

Диффузное отражение измеряют, используя приставки для твердых образцов, которыми комплектуют все современные спектрофотометры, специализированные спектрофотометры и колориметры [83].

Области применения спектров диффузного отражения

Спектры диффузного отражения могут быть применены для описания и характеристики окраски материала. Он позволяет точно определить – сложным или простым является тот или иной цвет. В данной работе этот метод был использован для исследования окраски образцов в зависимости от химического состава и режимов термообработки.

ИК-спектры и спектры КР

Тепловое инфракрасное (ИК) излучение было открыто У. Гершелем еще в конце XVIII в., а первые ИК спектры были получены только в начале XX в. Эффект комбинационного рассеяния (КР) света веществом был сначала предсказан теоретически А. Смекалем, а экспериментально открыт независимо двумя группами ученых в 1928 году: Л.И. Мандельштамом с Г.С. Ландсбергом в СССР и Ч.В. Раманом и К.С. Кришнаном в Индии [81].

Полную энергию молекулы, в первом приближении, можно разделить на три составляющие, связанные с *вращением* молекулы, как целого; с *колебаниями* образующих ее атомов; с *электронным движением* в молекуле; При этом часто энергией поступательного движения молекулы можно пренебречь. Основанием такого разделения является тот факт, что скорость движения электронов много выше скорости движения ядерных колебаний, которая, в свою очередь, гораздо выше скорости вращения молекулы [84].

- ✓ *Вращательные уровни* энергии расположены сравнительно близко друг к другу. Переходы между ними наблюдаются в низкочастотной (длинноволновой) области. Чисто вращательные спектры лежат между 1 см^{-1} (10^2 мкм) и 10^2 см^{-1} (10^2 мкм).
- ✓ *Колебательные уровни* отстоят друг от друга дальше, и переходы наблюдаются при более высоких частотах (более коротких длин волн), чем вращательные колебания. Колебательные спектры лежат между 10^2 см^{-1} (10^2 мкм) и 10^4 см^{-1} (1 мкм).
- ✓ *Электронные уровни* энергии обычно очень далеки друг от друга. Электронные спектры лежат между 10^4 см^{-1} (1 мкм) и 10^6 см^{-1} (10^{-2} мкм) [84].

Если молекула находится в электромагнитном поле, то возможен обмен энергией между полем и веществом, но только в том случае, когда выполняется *соотношение Бора* [84]:

$$\Delta E = h\nu \quad \text{Где } \Delta E \text{ – разность энергий двух квантовых состояний; } h$$

– постоянная Планка; ν – частота излучения; связана с волновым числом $\tilde{\nu}$ (2):

$$\nu = c\tilde{\nu} : \quad \text{Где } \lambda_{\omega} \text{ – длина волны; } c \text{ – скорость света;}$$

При рассмотрении теоретических вопросов удобнее использовать ν и $\tilde{\nu}$, т.к. они, в отличие от λ_{ω} , пропорциональны энергии излучения [84].

Следует отметить, что переходы между существующими уровнями возможны. Для того, чтобы узнать *разрешен* или *запрещен* переход, нужно исследовать соответствующие правила отбора, определяемые симметрией молекулы. Подобные задачи можно решать с использованием теории групп [84].

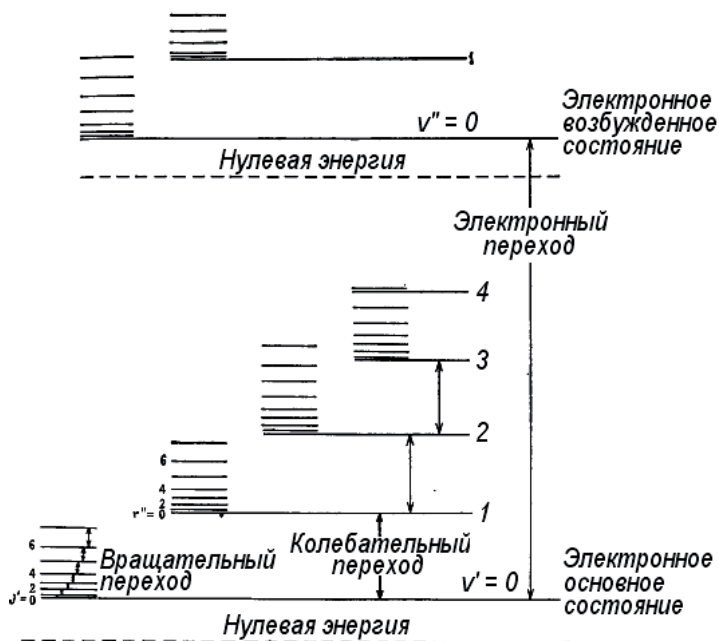


Рисунок №11. Энергетические уровни двухатомной молекулы (электронные уровни расположены гораздо дальше друг от друга, а вращательные уровни – гораздо ближе друг к другу, чем показано на рисунке).

Из рисунка №11 видно, что электронные спектры должны быть очень сложными, т.к. имеют колебательную и тонкую вращательную структуры. Последняя может наблюдаться в электронных спектрах простых молекул в газовой фазе и при высоком разрешении. Колебательную структуру электронного спектра наблюдать легче, чем тонкую вращательную, причем из нее можно получить информацию о строении и характере связей в молекулах, находящихся в возбужденных электронных состояниях. Колебательные переходы сопровождаются вращательными, но у большинства многоатомных молекул тонкая вращательная структура не наблюдается, т.к. из-за сравнительно больших моментов инерции, вращательные уровни энергии расположены сравнительно близко друг к другу [84].

Колебательные спектры являются чрезвычайно специфическими и чувствительными характеристиками молекул и изучаются экспериментально как ИК- и КР-спектры. Происхождение этих двух видов спектров с физической точки зрения различно [84, 81].

ИК-спектры связаны с переходами между колебательными уровнями молекулы в основном электронном состоянии, и наблюдаются как спектры поглощения в ИК-области [84].

Спектры КР связаны с электронной поляризацией под действием УФ и видимого излучения. Когда молекула облучается монохроматическим облучением с частотой ν , в результате индуцируемой этим падающим светом электронной поляризации, она рассеивает излучение как с частотой ν (*релеевское рассеяние*), так и с частотами $\nu \pm \nu_i$ (*комбинационное рассеяние*), где ν_i – *колебательная частота*. Таким образом, в спектрах КР колебательные частоты представляют собой разности частот падающего и рассеянного излучения в УФ или видимой области. Хотя интенсивность КР много ниже релеевского рассеяния (примерно от 10^{-3} до 10^{-4}), при использовании сильного источника излучения его можно наблюдать. Схема возникновения линий релеевского и комбинационного рассеяния представлена на рисунке №12 [84, 81].

Исследования ИК-спектров ряда соединений, содержащих одну и ту же структурную группу атомов, позволили обнаружить, что независимо от строения остальной части молекулы, для данной группы характерно поглощение в некотором узком интервале частот. Такой интервал называется *групповой частотой*. Групповые частоты найдены для большого числа органических и неорганических соединений различных классов (*корреляционные диаграммы групповых частот*).

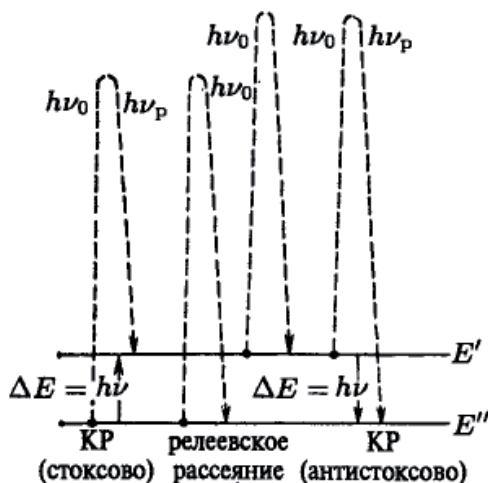


Рисунок №12. Схема возникновения линий релеевского и комбинационного рассеяния

Концепция групповых частот основана на предположении, что колебания какой-либо конкретной группы атомов не зависят от остальной части молекулы. Если в молекуле имеются группы, содержащие такие относительно легкие атомы, как водород (CH_3 , NH_2 , OH и т.д.) или такие относительно тяжелые атомы, как галогены (Cl , CBr и т.д.), сильно отличающиеся по массе от других атомов, то можно предположить наличие каких-либо изолированных колебаний [84].

В кристаллических телах, в результате межмолекулярного взаимодействия симметрия молекулы обычно ниже, чем в газе (изолированной молекулы). Это может привести к расщеплению частот вырожденных колебаний и появлению полос переходов, запрещенных в ИК- и КР-спектрах. Кроме того, в спектрах кристаллов присутствуют колебания решетки, обусловленные поступательными и вращательными движениями молекул в кристаллической решетке. Частоты этих колебаний лежат обычно ниже 300 см^{-1} . (Однако иногда они могут присутствовать в высокочастотных

областях в виде составных полос с внутримолекулярными колебаниями). Таким образом, спектры кристаллов, особенно в низкочастотной области, следует интерпретировать с большой осторожностью. Для изучения спектров кристаллов требуется проводить позиционно-групповой и фактор-групповой анализ [84].

Области применения методов ИК и КР спектроскопии.

Методы ИК и КР спектроскопии чрезвычайно удобны. Они позволяют исследовать твердые тела, жидкости и газы. Однако их высокая чувствительность приводит к тому, что необходимо по возможности избегать попадания в образец посторонних веществ и пыли. В случае, если формула соединения известна (или предполагается), то наиболее простым способом анализа является сравнение полученных спектров с эталонными. В случае кристаллического вещества по ИК и КР спектрам можно провести групповой анализ, определить их окружение, оценить их относительное количество [19,23,25,28,31,37,40,43,44,55,56,57,58,60,64,81,84,85].

2.3.3. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

В Масс-спектрометрии изучают распределение по массам ионов, образованных при ионизации молекул различными методами. Таким образом изучается вторичный эффект взаимодействия с полем или излучением, а не изменение последних при взаимодействии с веществом [85, 81].

Теоретические и экспериментальные основы масс-спектрометрии были заложены Д.Д. Томсоном. Впервые он создал прибор для получения спектра масс положительных ионов в 1912 году. Однако первый прибор характеризовался низким разрешением. В 1918 году ученик Томсона Ф. Астон существенно повысил разрешение за счет лучшей фокусировки ионного пучка и впервые открыл изотопы элементов. Практически одновременно с Астоном А. Демпстер сконструировал первый масс-спектрометр, в котором анализатором служило поперечное магнитное поле. Ионные токи измерялись электрическими методами. Именно этот тип масс-спектрометров нашел широкое применение в химии, т.к. он сочетает достаточно точное определение масс ионов и их количества, т.е. ионного тока [81].

Схема масс-спектрометров и включает в себя три главных элемента: ионный источник, анализатор и детектор. При использовании различных методов ионизации веществ, в ионном источнике создаются пучки ионов как положительных, так и отрицательных, в зависимости от поставленной задачи. Иногда оба вида ионов присутствует одновременно. К ионизации вещества в масс-спектрометрии прибегают потому, что существуют эффективные методы управления пучками заряженных частиц с помощью магнитных и электрических полей. Ионизация может проводится различными методами [81]:

- ✓ *Электронным ударом.* Наиболее распространенный метод ионизации. Это связано с простотой, доступностью и высокой эффективностью источников электронов.
- ✓ *Фотоионизация.* Метод обладает большей, по сравнению с электронным ударом, монохроматичностью излучения. Однако необходимость преодолевать технические трудности привела к не столь широкому распространению этого метода.
- ✓ *Ионизация электрическим полем.* Не происходит значительной фрагментации молекулярного иона. Недостатками являются низкое значение ионного тока и плохая воспроизводимость масс-спектра.
- ✓ *Химическая ионизация.* Не происходит значительной фрагментации молекулярного иона. Недостатками являются технические трудности.
- ✓ *Поверхностная ионизация.* Температурная зависимость ионных токов в этом методе позволяет определять потенциалы ионизации атомов, молекул, радикалов.
- ✓ *Комбинированные методы ионизации.*

Полученные пучки ионов, содержащие ионы разных масс, направляются далее в анализатор, где под влиянием полей различной природы формируются пучки ионов определенной массы.

Регистрация пучка ионов в коллекторе ионов позволяет получать спектр их масс. Использование для регистрации фотопластинок отличает *масс-спектрограф* от *масс-спектрометра*, в котором ионные токи измеряются электрическими методами. Масс-спектрографы применяются для точного определения относительных атомных масс (Астон 1919). Широкое применение нашли масс-спектрометры, т.к. они позволяют с большей точностью определять отношение ионных токов. По способу фокусировки ионов различают два класса масс-спектрометров [81]:

- ✓ С использованием статического магнитного или электрического поля
- ✓ С использованием переменного электрического поля (*динамические* масс-спектрометры)

Схему прибора с ионизацией электронным ударом и фокусировкой магнитным полем представлена на рисунке №13 [85].

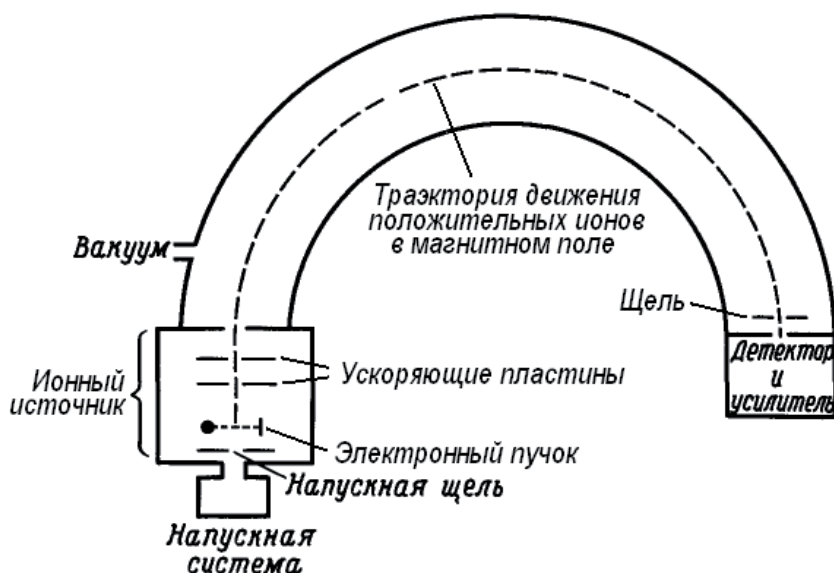


Рисунок №13. Схема масс-спектрометра с ионизацией электронным ударом и фокусировкой магнитным полем и 180° отклонением

Области применения методов масс-спектрометрии.

Методы масс-спектрометрии используются для идентификации веществ, определения брутто-формулы веществ и их химического строения (оптические антиподы и рацематы дают идентичные спектры). Важными являются также такие физические характеристики, как потенциал ионизации и энергия разрыва химических связей [85, 81].

2.3.4. Методы электронной микроскопии.

Существует два основных метода электронной микроскопии: растровая (сканирующая) и трансмиссионная (просвечивающая) электронная микроскопия. Оба этих метода основаны на облучении образца сфокусированным пучком электронов. При этом происходит отражение и пропускание исходного пучка, а также частичное поглощение его энергии. В случае, когда анализу подвергается отраженная часть электронов, можно говорить о растровой электронной микроскопии, а когда пропущенная – о трансмиссионной.

Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализатор

Растровый электронный микроскоп (РЭМ) и рентгеноспектральный микроанализатор (РМА) – два прибора, позволяющие наблюдать и изучать неоднородные органические и неорганические вещества на микронном, субмикронном и нано уровнях. Несмотря на то, что РЭМ и РМА исторически разрабатывались как два разных прибора, они являются совершенно одинаковыми и различаются, главным образом, по способу их использования. На данный момент многие фирмы конструируют приборы совмещающих в себе обе функции. В обоих приборах исследуемая область или анализируемый микрообъем облучаются тонко сфокусированным электронным пучком, неподвижным или разворачиваемым в растр по поверхности образца. При взаимодействии электронного пучка с поверхностью образца возникают различные типы сигналов: вторичные электроны, отраженные электроны, оже-электроны, характеристическое рентгеновское излучение и фотоны различных энергий. Эти сигналы исходят из специфических эмиссионных областей внутри образца, и могут быть использованы для изучения многих характеристик

объекта (состав, топография поверхности, кристаллографическая ориентация и т.д.) [86].

В РЭМ наибольший интерес представляют сигналы, создаваемые вторичными и отраженными электронами, поскольку они меняются при изменении топографии поверхности по мере того, как электронный луч сканирует по образцу. Вторичная электронная эмиссия возникает в объеме вблизи области падения пучка, что позволяет получать изображения с относительно высоким разрешением. Объемность изображения возникает за счет большой глубины фокуса РЭМ, а также эффекта оттенения рельефа контраста во вторичных электронах [86].

В РМА прежде всего интересует характеристическое рентгеновское излучение, возникающие под действием электронной бомбардировки. Анализ характеристического рентгеновского излучения может дать как качественную, так и количественную информацию об областях образца диаметром в несколько микрон [86].

Блок схема прибора, совмещающего функции РЭМ и РМА представлена на рисунке №14 [86].

Области применения метода РЭМ-РМА.

Метод РЭМ позволяет определять морфологию поверхности сплошного образца с высоким разрешением. А функция РМА дает возможность провести качественный и количественный анализ различных областей исследуемой поверхности. Однако этот метод обладает высокой точностью только для элементов с достаточно большой атомной массой (желательно превышающей 11).

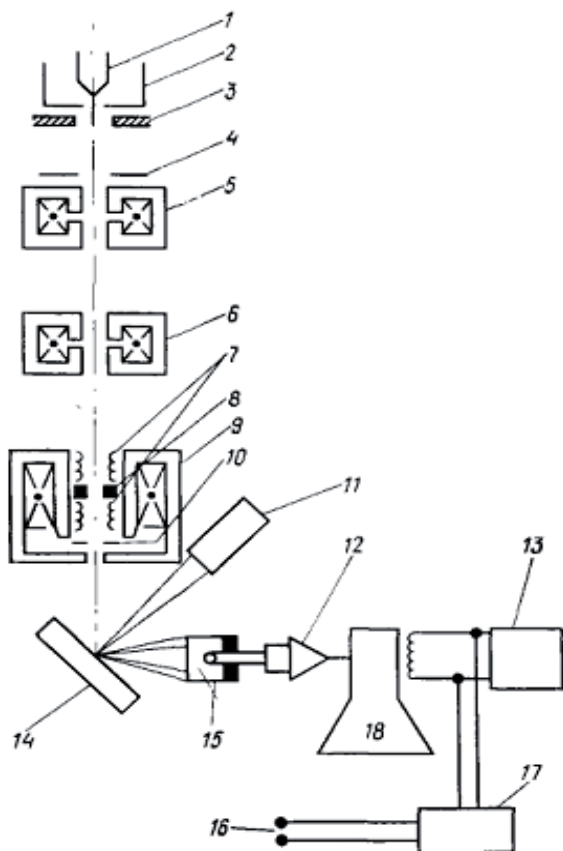


Рисунок №14. Схема электронной и рентгеновской оптики комбинированного РЭМ-РМА [86]. 1 – катод; 2 – модулятор; 3 – анод; 4 – ограничивающая диафрагма; 5, 6 – первая и вторая конденсорная линзы; 7 – катушка двойного отклонения; 8 – стигматор; 9 – конечная (объективная) линза; 10 – диафрагма, ограничивающая размер пучка; детектор рентгеновского излучения (кристалл-дифракционный или с дисперсией по энергии); 12 – усилитель фотоумножителя; 13 – генераторы развертки; 14 – образец; 15 – детектор вторичных электронов; 16 – к катушке двойного отклонения; 17 – управление увеличением; 18 – электронно-лучевая трубка.

Трансмиссионная электронная спектроскопия и спектроскопия характеристических потерь энергии электронов.

Трансмиссионная электронная спектроскопия (ТЭМ) основана на анализе электронов, прошедших сквозь образец (рисунок №15). При этом часть исходной энергии сфокусированного электронного луча тратится на перевод атомов из основного состояния в возбужденное. Таким образом, пройдя сквозь образец, электронный пучок будет содержать в себе информацию об электронной плотности материала и ее распределении. Для пучка с энергией порядка 100 кэВ размер частиц не должен превышать 1мкм. При сопоставлении энергии электронов после прохождения сквозь образец с исходной, можно формировать спектры характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ). Часто функции ТЭМ и ХПЭЭ можно встретить в одном приборе.

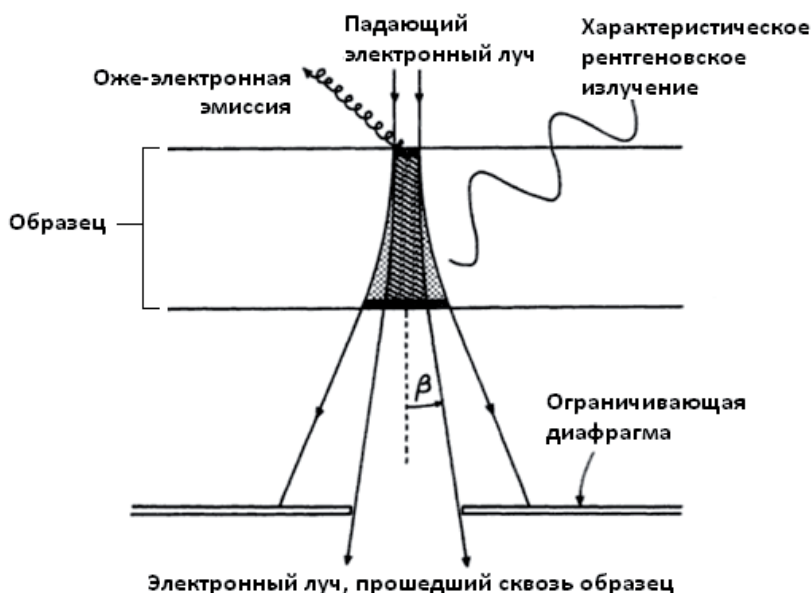


Рисунок №15. Схема прохождения сфокусированного электронного луча сквозь образец.

Данный метод включает в себя анализ распределения энергии моноэнергетических электронов после взаимодействия с веществом. Взаимодействия электронов с веществом (перевод атомов вещества в возбужденное состояние) происходит внутри образца. Для ионизации атомов различной массы требуется различная энергия. Так, информацию о структуре внутри частиц образца можно получить, направляя прошедший сквозь образец пучок электронов в спектрометр. А распределение электронов по энергиям позволит определить, из каких элементов состоит образец и каково их соотношение [87].

ХПЭЭ спектрометр может быть установлен в ТЭМ микроскопах после проеционной магнитной линзы. При этом основной деталью ХПЭЭ спектрометра является дугообразная зона с равномерным магнитным полем, позволяющим разделить электроны с различной энергией. Принцип разделения электронов заключается в том, что в однородном магнитном поле электроны с более высокой энергией проходят по кривой траектории большего радиуса, чем электроны с меньшей энергией (рисунок №16).

До 1980-х большинство РМА детекторов были снабжены бериллиевым окном для защиты вакуума от влаги и углекислого газа. Однако подобное окно сильно поглощает фотоны с энергией менее 1000 кэВ, что не позволяло проводить идентификацию элементов с молярной массой менее 11. Современные разработки делают метод РМА сопоставимым с ХПЭЭ по качеству обнаружения легких элементов (безоконное РМА совмещенное с ТЭМ) [87].

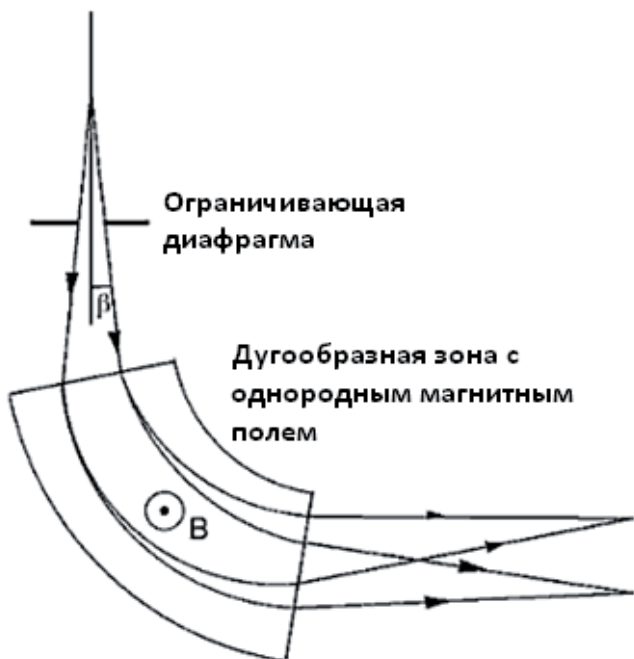


Рисунок №16. Принцип разделения прошедших электронов по энергиям, при помощи однородного магнитного поля. Электроны с большей энергией проходят зону по кривой траектории большего радиуса.

Однако существует два параметра, по которым ХПЭЭ превосходит РМА. Во-первых, основной уровень сигнала, при облучении низкоэнергетическим электронным пучком, мал, из-за низких выходов рентгеновской флуоресценции, которые падают до 2% для элементов с молярной массой меньше 11. Во-вторых, эффективность детектирования прошедших сквозь материал электронов у электронного спектрометра составляет обычно от 20 до 50%, а у РМА детектора – около 1%. Однако, к сожалению, фон спектров ХПЭЭ, возникающий из-за неупругого соударения электронов пучка со всеми атомными электронами, превышает фон РМА, возникающий из-за возникновения тормозного излучения. Более того, стоит отметить, что, в

отличие от РМА, в спектрах ХПЭЭ сигналами являются не пики, а их плечи, исследовать форму которых значительно сложнее, чем пики спектров РМА. Энергетический диапазон спектров ХПЭЭ обычно лежит в пределах от 0 до 3 кэВ, а спектров РМА – от 1 до 40 кэВ [87, 88].

Области применения методов ТЭМ-ХПЭЭ

Метод ХПЭЭ лучше всего использовать для детектирования легких элементов, обладающих низкой энергией рентгеновского излучения и низкими выходами рентгеновской флуоресценции. Также, спектры ХПЭЭ обладают более высоким разрешением по энергии, чем РМА спектры. Возможность проводить исследования с разрешением 0,1 эВ позволяют изучать химические связи и локальные атомные конфигурации [88].

3. Экспериментальная часть

В данной работе рассматривается внедрение ионов лития и иттрия в структуру апатита, а также дополнительное введение ионов меди. Таким образом, было сформировано четыре основные серии образцов, каждая из которых соответствует иону металла и содержит как медьсодержащие, так и безмедные образцы. Медь вводилась из расчета 0,1 и 0,3 на формульную единицу (предварительная серия образцов включала только количество меди 0,3). Исследовалось влияние ионов на структуру и параметры решетки апатита, а также изменение цвета полученного материала.

3.1. Подготовка реагентов

В качестве реагентов были использованы реактивы: CaCO_3 ; $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; CuO ; Li_2CO_3 ; Y_2O_3 , все не ниже уровня х.ч.

Все необходимые реактивы были взяты в стехиометрическом соотношении из расчета на 2 грамма конечного материала. Это количество обусловлено удобством дальнейшей обработки материала и его достаточно для проведения последующих исследований. Реагенты были тщательно перетерты в агатовой ступке и помещены в алундовые тигли.

3.2. Термическая обработка – проведение твердофазной реакции

Термическая обработка включала в себя 3 основные стадии:

1. *Предварительный отжиг.* Проводился без закалки при относительно низких температурах (двухступенчатый: 600°C (нагрев 1 час, выдержка 1,5 часа) и 800°C (нагрев 1 час выдержка 3 часа)) для разложения карбонатов и фосфатов. Образец – в форме порошка.

2. *Основной отжиг.* Состоит из двух этапов:

2.1. *Первый этап.* Проводился несколько раз при 1100 или 1150°C (нагрев 1,5 часа, выдержка 3 часа) без закалки. После каждого отжига образцы тщательно перетирали в агатовой ступке.

2.2. *Второй этап.* Образец предварительно спрессовывали в таблетку и проводили отжиг *с закалкой* при той же температуре и режиме, что и на предыдущих стадиях. В некоторых случаях отжиг с закалкой проводили несколько раз. Закалка позволяет лучше сохранить достигнутую в процессе отжига структуру, а форма таблетки значительно ускоряет протекание твердофазной реакции.

3. *Модифицирующий отжиг.* Проводился при 900°C с закалкой (с использованием фрагмента таблетки, полученной в предыдущем пункте). Опыт нашей лаборатории показал, что дополнительное прокаливание при данной температуре увеличивает интенсивность окраски полученного материала.

После каждой стадии образцы тщательно перетирались в агатовой ступке.

3.3. Методы исследования полученных материалов

Полученные образцы были проанализированы следующими методами:

1. *Рентгенофазовый анализ (РФА).* В данной работе РФА был использован для определения фазового состава как промежуточных, так и конечных материалов. Для мониторинга фазового состава в процессе работы использовался метод Гинье (с использованием фотопленки). Для перевода в цифровой формат .рго была использована программа PXD 2.0. и сканнер hr; сканирование проводилось с разрешением 1200 dpi. Для анализа конечных продуктов был использован дифрактометр Rigaku (съемка проводилась в диапазоне 2θ от 5 до 80°), результаты которого представляют собой цифровые файлы с расширением .рго. Рентгенограммы конечных образцов были использованы для оценки параметров кристаллической решетки методом МНК (при помощи программы WinXPow) и их дальнейшего уточнения методом Ритвельда (при помощи программы Jana2006).
2. *Спектроскопия диффузного отражения.* В данной работе этот метод был использован для исследования окраски образцов в зависимости от химического состава и режимов термообработки. Исследования проводились на приборе Perkin Elmer Lambda 950 с диапазоном съемки от 150 до 1170 нм и шагом 1 нм.
3. *Инфракрасная спектроскопия.* В данной работе спектры ИК были использованы для определения поведения ОН группы в зависимости от химического состава образцов. Был использован прибор Perkin Elmer Spectrum One с диапазоном съемки от 4000 до 450 см^{-1} с шагом 1 нм.
4. *Масс-спектроскопия с индуктивно связанной плазмой.* В данной работе метод масс-спектрометрии был использован для уточнения брутто-формулы полученных веществ. В частности для уточнения наличия и количества ионов лития, слишком легкого для идентификации рентгеновскими методами

(методом рентгеновского микроанализа). Анализ проводился на приборе Perkin Elmer ELAN DRC II.

5. *Растровая электронная микроскопия (РЭМ).* Анализ позволил определить степень однородности полученных материалов. Образцы анализировались в форме полированной керамики. Был использован прибор ... в режиме анализа вторичных электронов (500 кратное увеличение).

6. *Рентгеноспектральный микроанализ.* Был проведен в качестве дополнительного качественного анализа.

7. *Трансмиссионная электронная микроскопия.* При помощи данного метода был проанализирован литийсодержащий безмедный образец L2 (таблица №.) для характеристики кристаллической структуры и уточнения фазового состава образца. Был использован прибор JEM 2100F (ускоряющее напряжение 200 кВ). Разрешение микрофотографий – 1 нм.





8. *Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов.* Был также проанализирован образец L2 (таблица №). Это – прямой метод, позволяющий определить наличие ионов лития в кристаллической решетке и оценить его количество. Исследования проводились на приборе JEM 2100F Cs corrector (ускоряющее напряжение 200кВ) в диапазоне от 5 до 650 эВ.

4. Обсуждение результатов

4.1. Предварительные исследования

Полученные образцы были проанализированы методом РФА. Фазовый состав образцов был оценен методом корундового числа.

Таблица №2. Номинальный состав, фазовый состав и окраска образцов, полученных в предварительных экспериментах

Образец (номинальный состав)	Фазовый состав	Цвет (1100°C)
ПМ1 $\text{Ca}_{4,5}\text{Li}_{0,5}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_{0,5}$	$\approx 100\%$ фаза смешанного фосфата кальция $\text{Ca}_5\text{Li}_{0,5}(\text{PO}_4)_{3,5}$	Белый
ПМ1Cu $\text{Ca}_{4,5}\text{Li}_{0,5}(\text{PO}_4)_3\text{O}_{0,5}\text{H}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}$		 Светло-коричневый
ПМ3 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Li}_{0,5}\text{OH}_{0,5}$	$\approx 70\%$ фазы апатита и $\approx 30\%$ фазы смешанного фосфата кальция $\text{Ca}_5\text{Li}_{0,5}(\text{PO}_4)_{3,5}$	Белый
ПМ3Cu $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Li}_{0,5}\text{OH}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}$		 Красно-коричневый
ПМ4 $\text{Ca}_4\text{Li}(\text{PO}_4)_2(\text{SO}_4)\text{OH}$	$\approx 60\%$ фазы апатита, $\approx 20\%$ фазы смешанного фосфата кальция $\text{Ca}_5\text{Li}_{0,5}(\text{PO}_4)_{3,5}$, $\approx 20\%$ CaSO_4	Белый
ПМ5 $\text{Ca}_4\text{Li}(\text{PO}_4)_2(\text{SO}_4)\text{OH}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}$		 Розово-коричневый, светлый
ПМ6 $\text{Ca}_3\text{YLi}(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	$\approx 40\%$ фазы апатита, $\approx 50\%$ фазы смешанного фосфата кальция $\text{Ca}_5\text{Li}_{0,5}(\text{PO}_4)_{3,5}$, $\approx 10\%$ YPO_4	Белый
ПМ7 $\text{Ca}_3\text{YLi}(\text{PO}_4)_3\text{OH}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}$		 Серый









Из данных таблицы №2 видно, что недостаток кальция приводит к образованию фазы смешанного Ca-Li-го фосфата. Вероятно, фаза смешанного кальций-литиевого фосфата также приобретает окраску при введении ионов меди. Сульфогруппа полностью не входит в структуру апатита. Иттрий и литий не вводятся в структуру апатита совместно.









4.2. Состав и окраска полученных образцов

Проведение фазового анализа предварительных образцов позволило скорректировать составы последующих серий, что привело к получению чистой фазы. Предварительные исследования также показали, что введение небольших количеств магния и свинца в данных условиях синтеза не приводит к образованию значительных количеств фазы апатита.

В таблице №3, описывается номинальный состав, взятое соотношение элементов, соответствующее каждому номинальному составу, условное обозначение каждого состава и его цвет, приобретенный после основного и модифицирующего стадий отжига. Учитывая опыт предыдущих работ, для достижения рентгенографически чистых фаз был взят небольшой избыток кальция. Подобная проблема является спецификой работы с гидрофосфатом аммония. Вероятно, в процессе хранения, небольшая доля гидрофосфата аммония переходит в дигидрофосфат, содержащий большее количество фосфора. Таким образом, при использовании стехиометричного количества кальция, избыток фосфора приводит к образованию фазы трикальциевого фосфата.

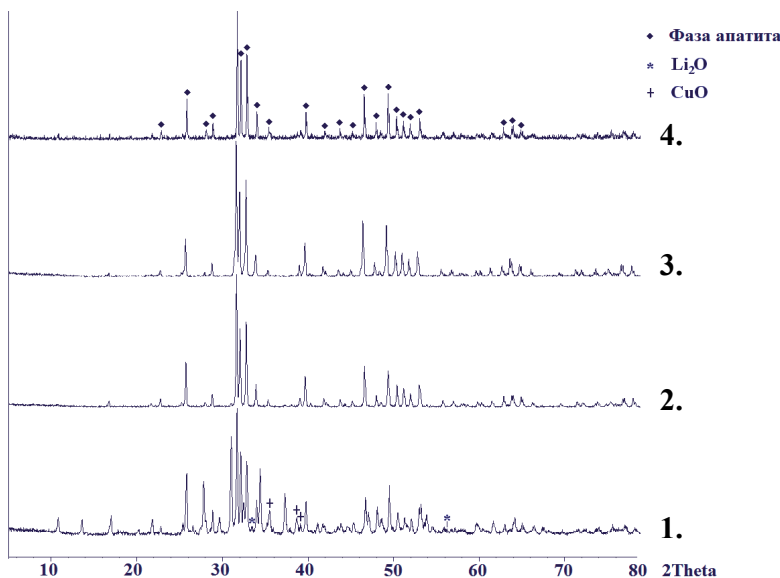
Таблица №3. Номинальный состав, условное обозначение и цвет образцов, синтез которых привел к получению чистой фазы со структурой апатита.

Взятое соотношение элементов	Номинальный состав	Условное обозначение	Цвет основной отжиг 1150°C	Цвет, модиф-ий отжиг 900°C
5,2Ca:3(PO ₄)	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH _{1-δ}	Срав	Белый	Белый
5,2Ca:3(PO ₄):0,1Cu	Ca ₅ (PO ₄) ₃ Cu _{0,1} OH _{0,9-δ}	СравCu1	 Фуксия	 Светло-лиловый
5,2Ca:3(PO ₄):0,3Cu	Ca ₅ (PO ₄) ₃ Cu _{0,3} OH _{0,7-δ}	СравCu3	 Фуксия, насыщенный	 Темно-лиловый
5,2Ca:0,3Li:3(PO ₄)	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH _{1-δ} ·0,15Li ₂ O	L	Белый	Белый
5,2Ca:0,3Li:3(PO ₄):0,1Cu	Ca ₅ (PO ₄) ₃ Cu _{0,1} OH _{0,9-δ} ·0,15Li ₂ O	LCu1	 Очень светлый розовый	 Фуксия, светлый
5,2Ca:0,3Li:3(PO ₄):0,3Cu	Ca ₅ (PO ₄) ₃ Cu _{0,3} OH _{0,7-δ} ·0,15Li ₂ O	LCu3	 Розово-коричневый	 Сливовый

$5,2\text{Ca}:1\text{Li}:3(\text{PO}_4)$	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}_{1-\delta}\cdot 0,5\text{Li}_2\text{O}$	L2	Белый	Белый
$5,2\text{Ca}:1\text{Li}:3(\text{PO}_4):0,1\text{Cu}$	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cu}_{0,1}\text{OH}_{0,9-\delta}\cdot 0,5\text{Li}_2\text{O}$	L2Cu1	 Фуксия, очень светлый	 Розовый
$5,2\text{Ca}:1\text{Li}:3(\text{PO}_4):0,3\text{Cu}$	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cu}_{0,3}\text{OH}_{0,7-\delta}\cdot 0,5\text{Li}_2\text{O}$	L2Cu3	 Коричневый	 Красно- коричневый
$9,09\text{Ca}:1,01\text{Y}:6(\text{PO}_4)$	$(\text{Ca}_{0,9}\text{Y}_{0,1})_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}_{0,5-\delta}$	Y	Белый	Белый
$9,09\text{Ca}:1,01\text{Y}:6(\text{PO}_4):0,1\text{Cu}$	$(\text{Ca}_{0,9}\text{Y}_{0,1})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cu}_{0,1}\text{OH}_{0,4-\delta}$	YCu1	 Близкий к белому	 Бежевый, светлый
$9,09\text{Ca}:1,01\text{Y}:6(\text{PO}_4):0,3\text{Cu}$	$(\text{Ca}_{0,9}\text{Y}_{0,1})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cu}_{0,3}\text{OH}_{0,2-\delta}$	YCu3	 Оттенки розового и хаки	 Хаки, светлый

4.3. Рентгенофазовый анализ

В процессе синтеза отбирались пробы образцов, и проводился мониторинг фазового состава. Ниже приведены рентгенограммы, полученные после предварительного, основного и модифицирующего отжигов (рисунок №17). Видно, что фаза апатита образуется уже после предварительного отжига и становится доминирующей после основного. При этом заметна коррекция положения пиков с каждым последующим отжигом, которая демонстрирует постепенное увеличение параметров решетки. Фазообразующий отжиг практически не приводит к коррекции положения пиков. Однако он способствует повышению кристалличности материала. Подобное поведение может говорить о постепенном введении ионов меди в структуру апатита и приближении к термодинамическому равновесию. Рентгенограммы образцов после конечного отжига при 900°C также показывают абсолютное доминирование фазы апатита.



а.

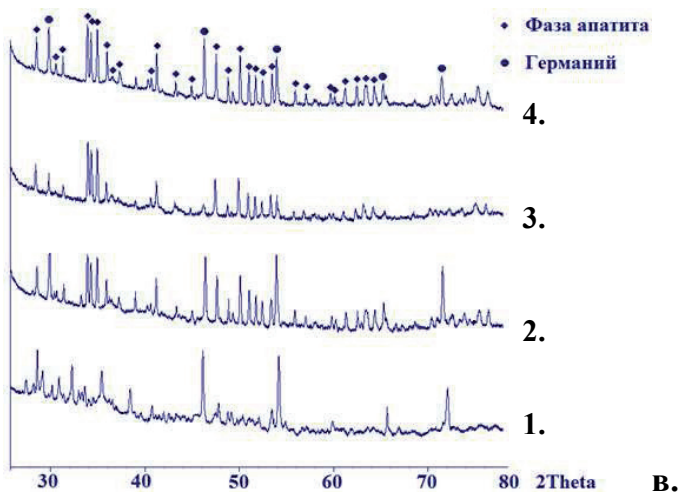
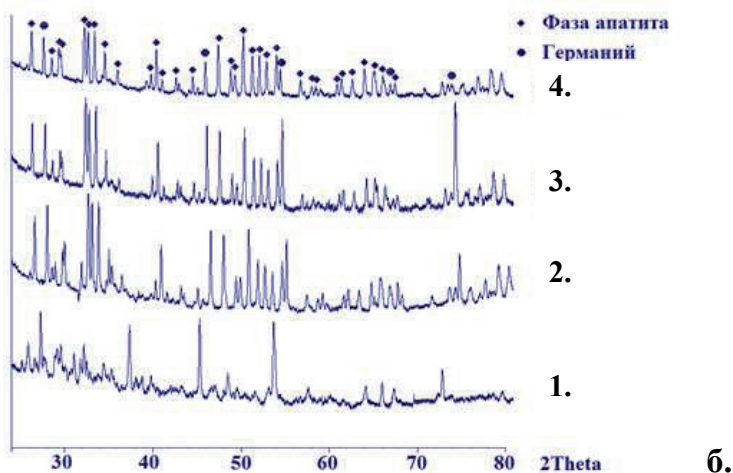


Рисунок №17. Примеры некоторых рентгенограмм конечных образцов состава
а. LSi_3 (Rigaku); б. YSi_3 (камера Гинье); в. $SrвSi_3$ (камера Гинье);
1. – после предварительного отжига; **2.** – после основного отжига (стадия 1);
3. – после основного отжига (стадия 2 – с закалкой); **4.** – после
 модифицирующего отжига.

4.4. Уточнение структуры методом Ритвельда

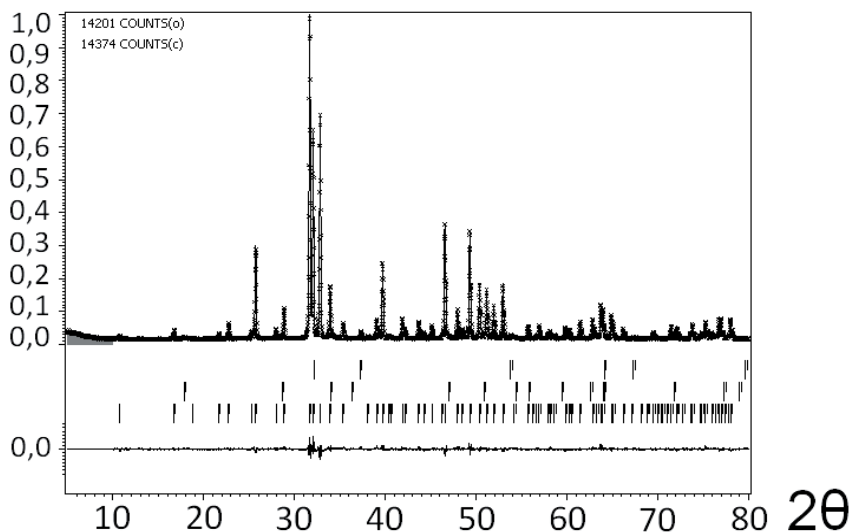
Утверждение, что полученные материалы являются чистыми, т.е. состоят из одной фазы, было основано на сопоставлении полученных рентгенограмм с базой данных неорганических соединений. Однако уточнение методом Ритвельда позволило определить следовые количества примесных фаз (таблица №4). Результаты теоретического описания рентгенограмм представлены на рисунке №18.

Таблица №4. Параметры решетки фазовый состав конечных образцов и ошибки уточнения методом Ритвельда (R_{wp} и R_{Fall}).

Образец	a/Å	c/Å	V/Å ³	R_{wp}	R_{Fall}	Фаза апатита	Иные фазы, масс. %
Ca₅(PO₄)₃OH [74]	9.418	6.884	528.8				
Срав	9.4154(1)	6.8792(1)	528.13(1)	7,64	2,38	100%	-
СравCu1	9.4206(1)	6.8871(1)	529.32(1)	7,16	2,33	100%	-
СравCu3	9.4304(2)	6.9060(1)	531.88(2)	5,86	2,68	98,8%	0,7% Ca(OH) ₂ ; 0,5% CaO
L	9.4146(2)	6.8795(2)	528.07(3)	15,34	3,77	100%	-
LCu1	9.4234(2)	6.8872(2)	529.66(2)	12,23	2,77	100%	-
LCu3	9.4329(4)	6.9031(3)	531.94(3)	13,03	2,65	100%	-
Y	9.3892(2)	6,8603(2)	523,76(2)	9,01	1,88	98,3%	1,7% Y ₂ O ₃
YCu1	9.3968(2)	6.8681(2)	525.21(2)	6,77	1,66	98,07%	1,93% Y ₂ O ₃
YCu3	9.4094(2)	6.8844(1)	527.86(2)	4,99	1,42	98,05%	1,95% Y ₂ O ₃

Из таблицы №4 видно, что полученные материалы содержат в среднем менее 2% примесных фаз. Введение ионов лития приводит к небольшому изменению параметров кристаллической решетки, тогда как введение иттрия приводит к сильному уменьшению всех параметров. Видно также, что параметры решетки образца сравнения (Срав) несколько занижены по сравнению с литературными данными (жирный шрифт). Опыт нашей лаборатории показывает, что это может быть связано с наличием небольшого количества пероксидных групп (вместо ОН групп). При закалке на воздухе в пероксидные группы остаются гексагональных каналов.

Более подробное описание параметров кристаллической решетки полученных материалов, включающую все координаты атомов, заселенность позиций и коэффициенты термического колебания приведено в приложении (таблица №5).



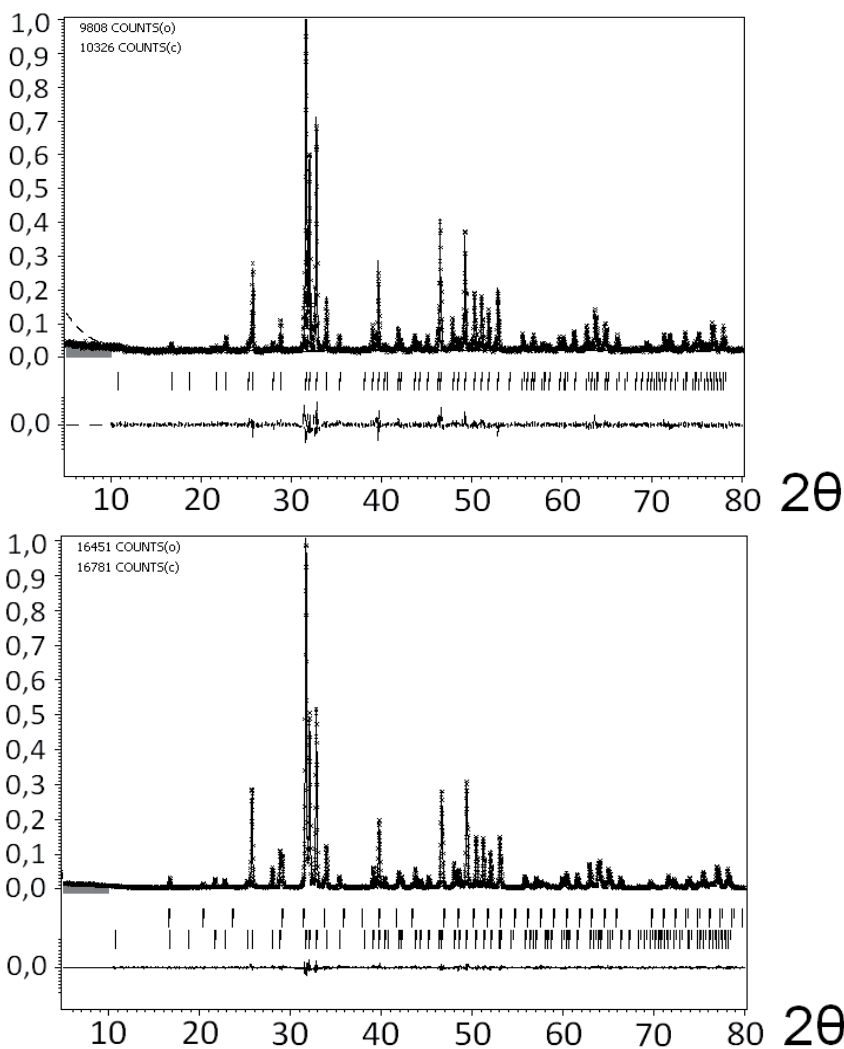
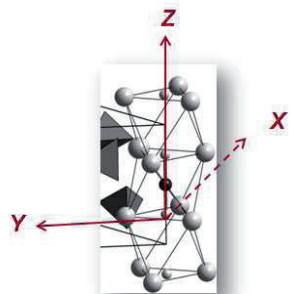
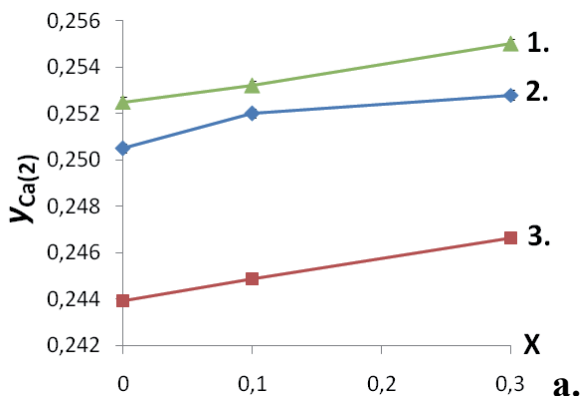


Рисунок №18. Измеренные, рассчитанные и разностные дифрактограммы образцов $\text{SrCuSi}_2\text{F}_6$ (а); LCuSi_2F_6 (б); YCuSi_2F_6 (в), уточненные методом Ритвельда.

В качестве иных параметров, характеризующих изменение кристаллической решетки, следует отметить координату по оси Y позиции $\text{Ca}(2)$ и заселенность позиции меди и содержание иттрия в позиции $\text{Ca}(2)$. Уточнение по методу Ритвельда показало, что ионы иттрия занимают только позиции $\text{Ca}(2)$. Литий, к сожалению, является слишком легким элементом для того, чтобы можно было точно установить его положение. Однако используя изменения этих параметров, можно косвенно оценить поведение лития в структуре апатита.

Позиция $\text{Ca}(2)$ представляет собой положение ионов кальция, формирующих гексагональные каналы в структуре апатита (рисунок №19, б)). Координата Y позиции $\text{Ca}(2)$ является величиной, пропорциональной диаметру гексагонального канала. Ее уменьшение свидетельствует о замещении ионов кальция, находящегося в позиции $\text{Ca}(2)$, на ионы лития или иттрия меньшего радиуса (рисунок №19, а)).

Незначительные изменения при введении лития могут быть связаны с действием двух компенсирующих эффектов: уменьшения диаметра гексагонального канала при замещении ионов кальция на литий, и увеличения диаметра при замещении атомов водорода ОН групп. Вместе с тем, гетеровалентное замещение ионов кальция на литий может привести к стабилизации меди в более высокой степени окисления +2, что, согласно модели, должно приводить к увеличению интенсивности окраски. Однако если часть лития занимает позиции водорода, то это может привести к уменьшению количества введенной меди и к осложнению ее дополнительного окисления. Подобное сочетание факторов, сопровождающееся небольшим сужением канала, может привести к более красной и бледной окраске, что и наблюдается на практике.



б.

Рисунок №19. а) Координата Ca(2) по оси Y ($y_{Ca(2)}$) в зависимости от количества меди X и номинального состава образца (ошибка примерно соответствует размерам маркера):

1. Срав. ($X=0$), СравCu ($X=0,1$), СравCu3 ($X=0,3$);
2. L ($X=0$), LCu ($X=0,1$), LCu3 ($X=0,3$);
3. Y ($X=0$), YCu ($X=0,1$), YCu3 ($X=0,3$).

б) Фрагмент структуры апатита, демонстрирующий гексагональный канал, составленный из ионов кальция (позиция Ca(2)).

Введение ионов иттрия, напротив, приводит к сильному уменьшению диаметра гексагонального канала. Изменение заселенности позиций меди и содержания иттрия в позиции Ca(2) говорит о том, что практически вся номинально введенная медь и иттрий встроились в структуру апатита (рисунок №20). При этом заметно, что при введении большого количества меди ($X=0,3$) в иттрийсодержащий образец (YCu3), заселенность как меди так и иттрия немного меньше номинальной. При гетеровалентном замещении ионов Ca^{2+} в позициях Ca(2) на Y^3 сужение гексагонального канала и уменьшение количества ОН групп. Оба этих фактора могут привести к затрудненному введению ионов меди. Кроме того, наличие иттрия в степени окисления +3 в

1. $C_{\text{прав.}}(X=0)$, $C_{\text{правCu}}(X=0,1)$, $C_{\text{правCu3}}(X=0,3)$;
2. $L(X=0)$, $LCu(X=0,1)$, $LCu3(X=0,3)$;
3. $Y(X=0)$, $YCu(X=0,1)$, $YCu3(X=0,3)$.

Литийсодержащие образцы практически совпадают с образцами сравнения по заселенности меди, однако заметно незначительное завышение. Это может быть связано как с точностью измерений, так и с попаданием ионов лития в позиции меди.

4.5. Спектроскопия диффузного отражения

С окрашенных медьсодержащих образцов были сняты спектры диффузного отражения (рисунок №21). Они позволили охарактеризовать электронные спектры поглощения полученных образцов.

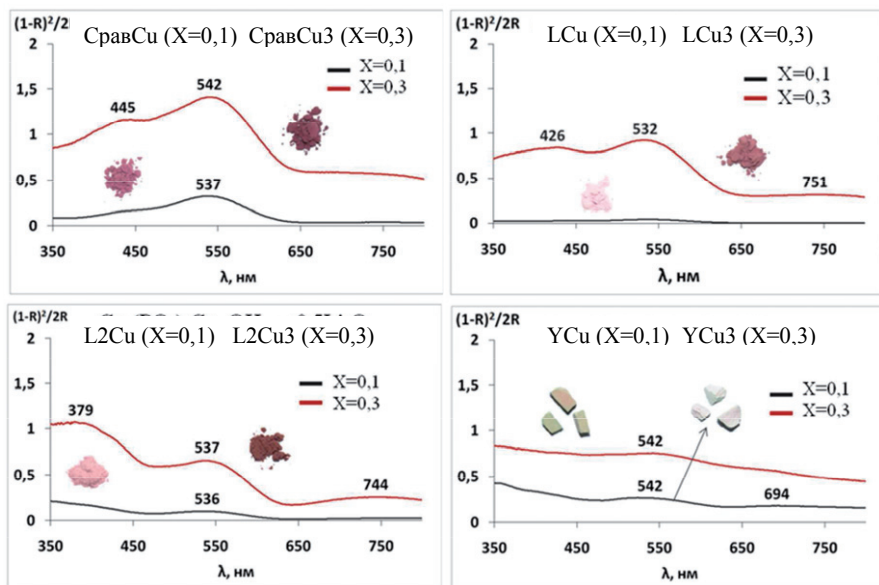


Рисунок №21. Спектры диффузного отражения медьсодержащих образцов (Функция Кубелки-Мунка).

Видно, что спектры диффузного отражения образцов сравнения содержат 3 полосы поглощения: основной пик, расположенный в диапазоне от 530 до 545 нм, отвечает за лиловый оттенок, пик в диапазоне от 375 до 445 нм – за желтый оттенок, а пик в диапазоне от 690 до 755 нм – за голубой. Эти пики хорошо соотносятся с литературными данными [74]. Видно также, что интенсивность окраски усиливается пропорционально увеличению количества меди.

При добавлении ионов лития общая интенсивность спектров понижается. Заметно небольшое смещение основного пика в красную область. Однако более существенным является усиление пика, отвечающего за желтый оттенок (360-385 нм). Эти изменения описывают более бледный и красный оттенок литийсодержащих образцов. Добавление иттрия приводит к практически полному погашению основного пика и сильному понижению общей интенсивности. Пики, отвечающие за желтый и голубой оттенок, сильно сглажены и по интенсивности сопоставимы с основным пиком. Зеленый и красный оттенок гасят друг друга. Подобные изменения хорошо описывают очень бледный желто-зеленоватый оттенок иттрийсодержащих образцов.

4.6. Инфракрасная спектроскопия

Особый интерес вызывает область, отвечающая колебаниям ОН группы (рисунок №22). Исследуя данную область можно оценить, в какой степени окисления присутствует медь, и как влияют на -ОН группу ионы лития и иттрия.

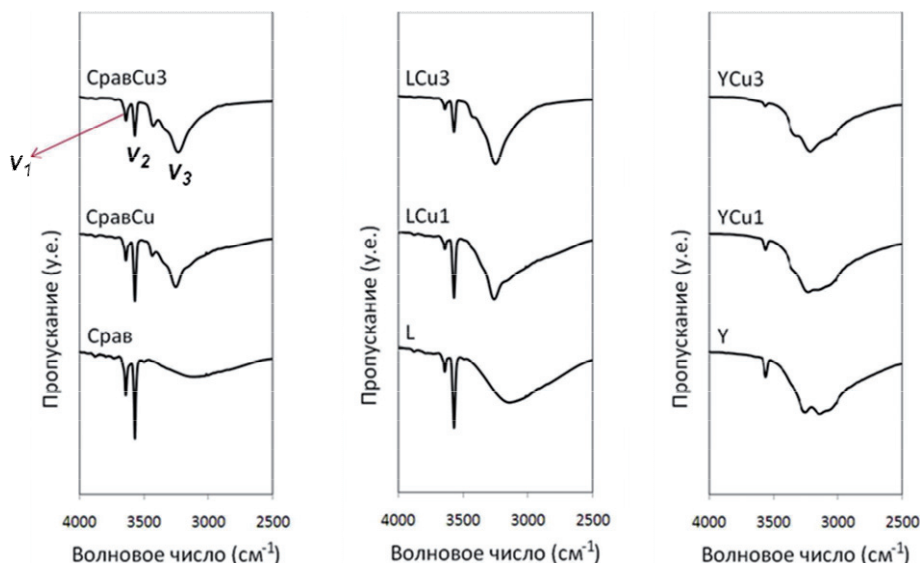


Рисунок №22. Фрагменты ИК спектров образцов различного состава, отвечающие колебаниям ОН группы (ν_1, ν_2, ν_3):

$\nu_1 \leftrightarrow$ вероятно связана с колебаниями ОН групп, расположенных рядом с пероксидной группой или вакансией в позиции ОН группы.

$\nu_2 \leftrightarrow$ колебания невозмущенных ОН групп

$\nu_3 \leftrightarrow$ предположительно относится к колебаниям ОН групп, расположенных рядом с оксокупратными группировками или с ионами O^{2-} .

Видно, что при введении ионов лития, интенсивность ν_1 значительно уменьшается. Однако дополнительное введение меди не приводит к дальнейшему заметному уменьшению ν_1 . При введении меди интенсивность ν_2 понижается так же, как и в образцах сравнения, но при этом значительно увеличивается интенсивность ν_3 . Подобные изменения могут говорить о частичном замещении атомов водорода на литий. Введение ионов иттрия приводит к практически полному погашению ν_1 и очень сильному подавлению ν_2 . Подобные изменения могут быть связаны с гетеровалентным замещением кальция +2 на иттрий +3, которое сопровождается заменой определенной части ОН групп и появлению ионов O^{2-} . При введении ионов меди интенсивность ν_2 падает практически до нуля, а интенсивность ν_3 остается на прежнем высоком уровне.

4.7. Растровая электронная микроскопия.

Растровая электронная микроскопия образцов в форме полированной керамики показала однородность всех полученных материалов, за исключением серии L2, L2Cu и L2Cu3 (рисунок №23).

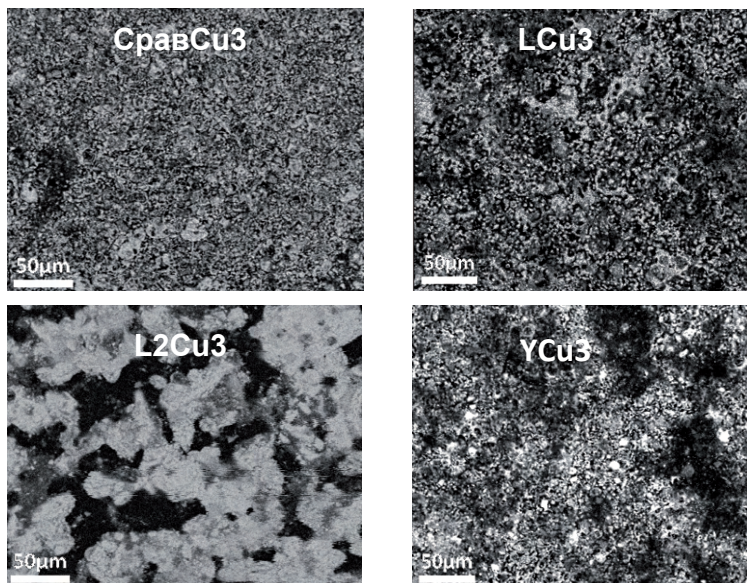


Рисунок №23. Микрофотографии образцов содержащих максимальное количество меди. Заметно наличие темных зон в образце L2Cu3.

Наличие темных зон в образцах серии L2, L2Cu и L2Cu3 может быть объяснено наличием аморфной фазы или наличием субмикро и нанокристаллических фаз. Дальнейшее уточнение однородности материала проводилось при помощи просвечивающей электронной микроскопии.

4.8. Рентгеноспектральный микроанализ

Рентгеноспектральный микроанализ показал равномерное распределение всех элементов (кроме лития) в пределах каждого образца. Однако в некоторых темных областях серии образцов L2, L2Cu и L2Cu₃ было показано отсутствие фосфора. Это может быть связано с наличием небольшого количества фазы оксида кальция. Подробное описание распределения элементов в образцах Sr₂Cu₃, LCu₃, L2Cu₃ и YCu₃ представлено в приложении (пункт 6.2.).

4.9. Просвечивающая электронная микроскопия

Методом просвечивающей электронной микроскопии был проанализирован образец L2 (рисунок №24). Тщательный анализ пробы показал отсутствие аморфных фаз. Анализ кристаллических фрагментов показал преобладание кристаллов с гексагональной решеткой, а также наличие небольшого количества кристаллов с кубической решеткой. Это может быть связано с наличием небольшого количества оксида кальция, обладающего кубической кристаллической решеткой.

4.10. Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов

Спектры характеристических потерь электронов были сняты с различных точек образца L2. Анализ показал наличие лития в кристаллической решетке в количестве

Ca:Li \approx 1:0,05

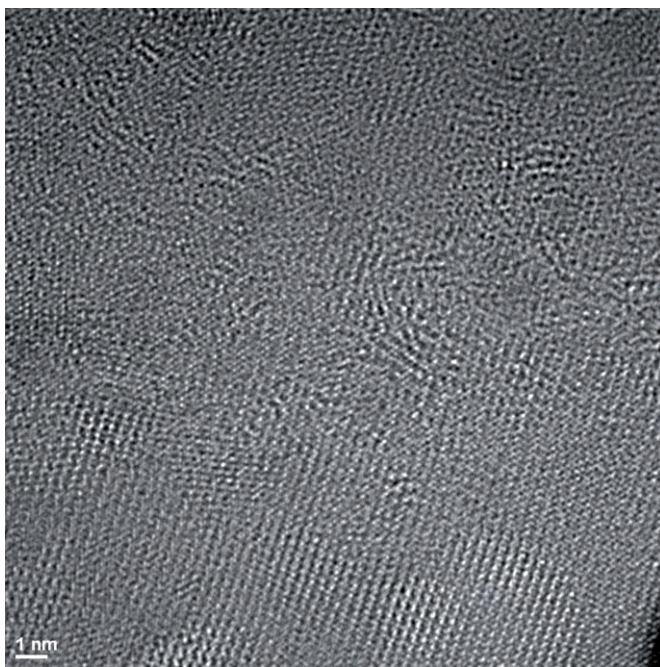


Рисунок №24. Микрофотография образца L2.

4.11. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

Были проанализированы литийсодержащие образцы с содержанием меди $X=0$ и $0,3$. Результаты проведенного анализа приведены в таблице №.

Таблица №. Определение брутто формул полученных соединений методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Номинальный состав	Условное обозначение	Установленный состав
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}_{0,7-0,15}\text{Li}_2\text{O}$	L	$5\text{Ca}:0,22\text{Li}:2,91(\text{PO}_4):0,91-\delta\text{OH}$
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cu}_{0,3}\text{OH}_{0,7-0,15}\text{Li}_2\text{O}$	LCu3	$5\text{Ca}:0,23\text{Li}:2,9(\text{PO}_4):0,31\text{Cu}:0,62-\delta\text{OH}$
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}_{0,7-0,5}\text{Li}_2\text{O}$	L2	$5\text{Ca}:0,25\text{Li}:2,93(\text{PO}_4):1,03-\delta\text{OH}$
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cu}_{0,3}\text{OH}_{0,7-0,5}\text{Li}_2\text{O}$	L2Cu3	$5\text{Ca}:0,23\text{Li}:2,96(\text{PO}_4):0,31\text{Cu}:0,78-\delta\text{OH}$

Заметно близкое сходство состава L2 с составом, установленным методом спектроскопии характеристических потерь электронов. Однако, несмотря на то, что количество ионов лития сопоставимо с количеством ионов иттрия, было отмечено небольшое изменение параметров элементарной ячейки. Это может быть связано с двумя взаимно компенсирующими эффектами.

1. Замещение ионов кальция в позициях Ca(2) (ионный радиус $\text{Ca}^{2+}=0,114$ нм ($KЧ=6$)) на ионы лития (ионный радиус $\text{Li}^{+}=0,090$ нм ($KЧ=6$)) приводит к уменьшению диаметра гексагонального канала. Причем, возможно, к более сильному, чем при замещении ионами иттрия (ионный радиус $\text{Y}^{3+}=0,104$ нм ($KЧ=6$)).
2. Близость ионных радиусов лития и меди (ионный радиус $\text{Cu}^{+}=0,091$ нм; $\text{Cu}^{2+}=0,087$ нм ($KЧ=6$)) позволяет определенной доле лития замещать ионы водорода OH групп. Подобное замещение приведет к увеличению диаметра

гексагонального канала, вероятно более значительному, чем при введении аналогичного количества ионов меди. частичным замещением ионов водорода ОН групп на ионы лития.

Иттрий, в отличие от лития, обладает относительно крупным ионным радиусом – сопоставимым с радиусом иона Ca^{2+} . Таким образом иттрий скорее всего не может занимать позиции внутри гексагонального канала, но может занять положение иона кальция. Уточнению структуры методом Ритвельда показало, что иттрий занимает только позиции Ca(2) причем в количестве близком к номинальному. Было также показано, что при увеличении номинального количества меди, было обнаружено заниженное количество как иттрия, так и меди. Это может быть связано с одновременным действием нескольких факторов:

1. При замещении ионов кальция на иттрий в позиции Ca(2) происходит сужение гексагонального канала, что может привести к затруднению вхождения ионов меди.
2. Гетеровалентное замещение ионов Ca^{2+} на ионы Y^{3+} приведет к замене части ОН групп на O^{2-} . Таким образом уменьшается количество позиций водорода, на которые могли бы претендовать ионы меди. Проведение ИК спектроскопии показало, что при введении ионов иттрия количество свободных ОН групп резко падает, и практически исчезает при дополнительном введении ионов меди.
3. Наличие Y^{3+} в стенках гексагонального канала может затруднить дополнительное окисление меди до степени окисления +2.

Более того, все эти факторы могут привести к подавлению окраски подобных материалов. Спектры диффузного отражения, не говоря о визуальной оценке, подтверждают данную гипотезу.

5. Выводы

1. Были синтезированы и исследованы медьсодержащие фосфаты кальция со структурой гидроксиапатита с частичным катионным замещением на ионы лития и иттрия.
2. Установлено, что введение ионов иттрия приводит к замещению ионов Ca^{2+} только в позиции Ca(2), что приводит к значительному уменьшению диаметра гексагонального канала и параметров элементарной ячейки.
3. Установлено, что введение ионов лития не приводит к значительным изменениям параметров решетки и диаметру гексагонального канала. В качестве возможного объяснения была предложена модель, учитывающая одновременное замещение ионами лития катионов H^+ и Ca^{2+} .
4. Показано, что добавление ионов иттрия и лития не приводит к смещению основной полосы в спектрах поглощения в видимой области (530-545 нм). Однако введение ионов лития вызывает понижение интенсивности основного пика и усиление пика, отвечающего за желтый цвет (375-445 нм). При этом образцы приобретают более бледный и более красный цвет. Установлено, что введение ионов иттрия приводит к практически полному подавлению основного пика и к понижению общей интенсивности других полос поглощения. При этом образцы приобретают очень светлый оттенок хаки.

6. Приложение

6.1. Уточнение структуры методом Ритвельда

Таблица №5. Характеристики атомов кристаллической решетки образцов, полученные при помощи уточнения структуры методом Ритвельда.

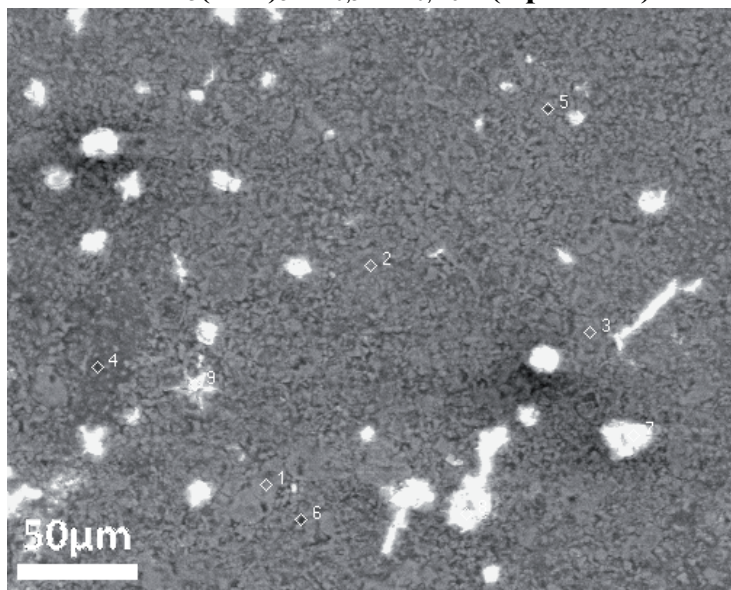
ПМ8					
	ai	x	y	z	Uiso
Ca1	1	0.333333	0.666667	0.0034(6)	0.0116(11)
Ca2	1	0.0055(4)	0.2508(3)	0.250000	0.0114(9)
P1	1	0.3974(4)	0.3684(4)	0.250000	0.0121(12)
O1	1	0.3287(7)	0.4867(7)	0.250000	- 0.0020(23)
O2	1	0.5833(8)	0.4623(8)	0.250000	0.0138(28)
O3	1	0.3395(6)	0.2539(6)	0.064432	0.0191(19)
O4	1	0.000000	0.000000	0.188967	0.020000
Li1	1	0.000000	0.000000	0.000000	0.011443
Cu1	1	0.000000	0.000000	0.000000	0.011443
ПМ9					
	ai	x	y	z	Uiso
Ca1	1	0,3333	0,6667	0,0018(5)	0,0173(10)
Ca2	1	0,0068(3)	0,2520(3)	0,25	0,0165(8)
P1	1	0,3991(4)	0,3692(4)	0,25	0,0192(12)
O1	1	0,3282(7)	0,4825(7)	0,25	0,009(2)
O2	1	0,5853(7)	0,4629(7)	0,25	0,011(2)
O3	1	0,3404(5)	0,2553(5)	0,0720(6)	0,0194(17)
O4	0,543(9)	0	0	0,194(2)	0,02
Li1	0	0	0	0	0,0165(8)
Cu1	0,101(4)	0	0	0	0,0165(8)
ПМ10					
	ai	x	y	z	Uiso
Ca1	1	0,3333	0,6667	0,0037(8)	0,0038(14)
Ca2	1	0,0052(5)	0,2528(4)	0,25	0,0042(12)
P1	1	0,4000(6)	0,3711(6)	0,25	0,0017(17)
O1	1	0,3285(10)	0,4873(10)	0,25	-0,006(3)
O2	1	0,5866(11)	0,4632(12)	0,25	0,000(4)
O3	1	0,3436(8)	0,2575(8)	0,0660(8)	0,009(2)
O4	0,521(15)	0	0	0,208(5)	0,0042(12)
Li1	0	0	0	0	0,0042(12)
Cu1	0,295(7)	0	0	0	0,0042(12)

ИМ17					
	ai	x	y	z	Uiso
Ca1	1	0,3333	0,6667	0,0016(3)	0,0177(6)
Ca2	1	0,00721(18)	0,25251(14)	0,25	0,0158(4)
P1	1	0,3976(2)	0,3680(2)	0,25	0,0164(6)
O1	1	0,3267(4)	0,4828(3)	0,25	0,0071(12)
O2	1	0,5847(4)	0,4639(4)	0,25	0,0161(13)
O3	1	0,3385(3)	0,2545(3)	0,0708(3)	0,0216(9)
O4	0,552(4)	0	0	0,1855(9)	0,02
Cu1	0	0	0	0	0,016255
ИМ18					
	ai	x	y	z	Uiso
Ca1	1	0,3333	0,6667	0,0017(3)	0,0213(6)
Ca2	1	0,00729(19)	0,25321(15)	0,25	0,0184(5)
P1	1	0,3983(2)	0,3681(2)	0,25	0,0197(7)
O1	1	0,3284(4)	0,4847(4)	0,25	0,0104(13)
O2	1	0,5850(4)	0,4634(4)	0,25	0,0153(14)
O3	1	0,3399(3)	0,2546(3)	0,0721(3)	0,0255(10)
O4	0,514(5)	0	0	0,1969(16)	0,02
Cu1	0,108(3)	0	0	0	0,0184(5)
ИМ19					
	ai	x	y	z	Uiso
Ca1	1	0,3333	0,6667	0,0031(3)	0,0202(7)
Ca2	1	0,0069(2)	0,25500(17)	0,25	0,0162(6)
P1	1	0,4003(3)	0,3699(3)	0,25	0,0174(8)
O1	1	0,3284(5)	0,4835(5)	0,25	0,0117(16)
O2	1	0,5853(5)	0,4638(5)	0,25	0,0104(16)
O3	1	0,3420(4)	0,2566(3)	0,0696(4)	0,0232(11)
O4	0,494(6)	0	0	0,209(2)	0,02
Cu1	0,283(3)	0	0	0	0,0162(6)

ИМ23					
	ai	x	y	z	Uiso
Ca1	1	0,3333	0,6667	0,0010(4)	0,0179(8)
Ca2	0,858(4)	0,0057(2)	0,24392(16)	0,25	0,0160(6)
P1	1	0,4005(3)	0,3705(3)	0,25	0,0169(9)
O1	1	0,3286(5)	0,4846(5)	0,25	0,0119(17)
O2	1	0,5882(5)	0,4652(5)	0,25	0,0097(18)
O3	1	0,3417(4)	0,2565(4)	0,0697(4)	0,0112(12)
O4	0,541(5)	0	0	0,2009(15)	0,02
Cu1	0	0	0	0	0,016255
Y1	0,142(4)	0,0057(2)	0,24392(16)	0,25	0,0160(6)
ИМ24					
	ai	x	y	z	Uiso
Ca1	1	0,3333	0,6667	0,0018(3)	0,0164(8)
Ca2	0,860(4)	0,00586(19)	0,24488(14)	0,25	0,0166(6)
P1	1	0,4008(3)	0,3713(2)	0,25	0,0141(8)
O1	1	0,3274(4)	0,4844(4)	0,25	0,0052(15)
O2	1	0,5885(5)	0,4666(5)	0,25	0,0086(16)
O3	1	0,3432(3)	0,2572(3)	0,0710(4)	0,0145(11)
O4	0,516(6)	0	0	0,213(2)	0,02
Cu1	0,098(3)	0	0	0	0,0164(8)
Y1	0,140(4)	0,00586(19)	0,24488(14)	0,25	0,0166(6)
ИМ25					
	ai	x	y	z	Uiso
Ca1	1	0,3333	0,6667	0,0018(3)	0,0172(7)
Ca2	0,873(4)	0,00614(17)	0,24664(13)	0,25	0,0157(6)
P1	1	0,4010(2)	0,3716(2)	0,25	0,0155(7)
O1	1	0,3290(4)	0,4853(4)	0,25	0,0065(14)
O2	1	0,5893(5)	0,4684(4)	0,25	0,0091(14)
O3	1	0,3450(3)	0,2591(3)	0,0702(3)	0,0150(10)
O4	0,485(6)	0	0	0,224(3)	0,02
Cu1	0,253(3)	0	0	0	0,0172(7)
Y1	0,127(4)	0,00614(17)	0,24664(13)	0,25	0,0157(6)

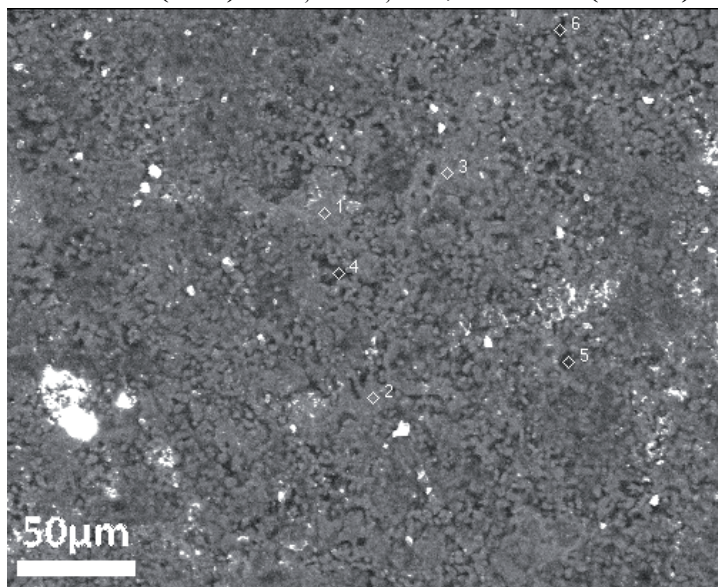
6.2. Рентгеноспектральный микроанализ

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cu}_{0,3}\text{OH}_{0,7-\delta}$ (СравCu3)



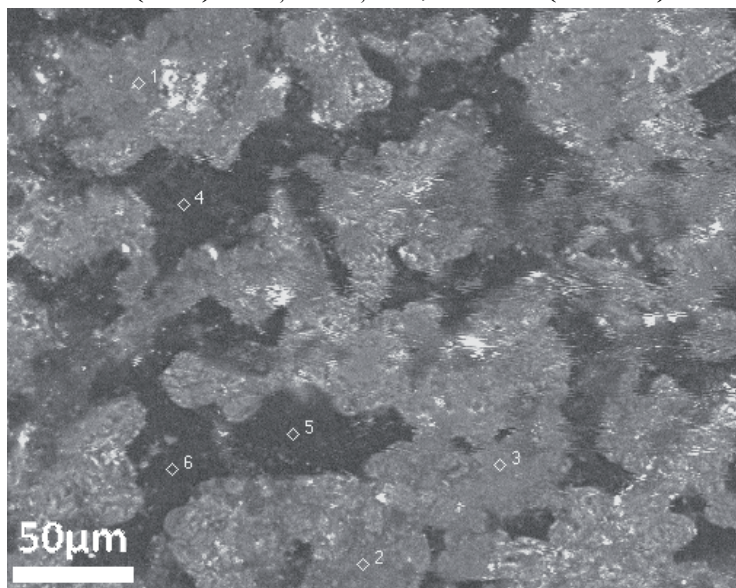
Точка №	Ca	P	Cu
1	+	+	+
2	+	+	+
3	+	+	+
4	+	+	+
5	+	+	+
6	+	+	+

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cu}_{0,3}\text{OH}_{0,7-8}\cdot 0,15\text{Li}_2\text{O}$ (LCu3)

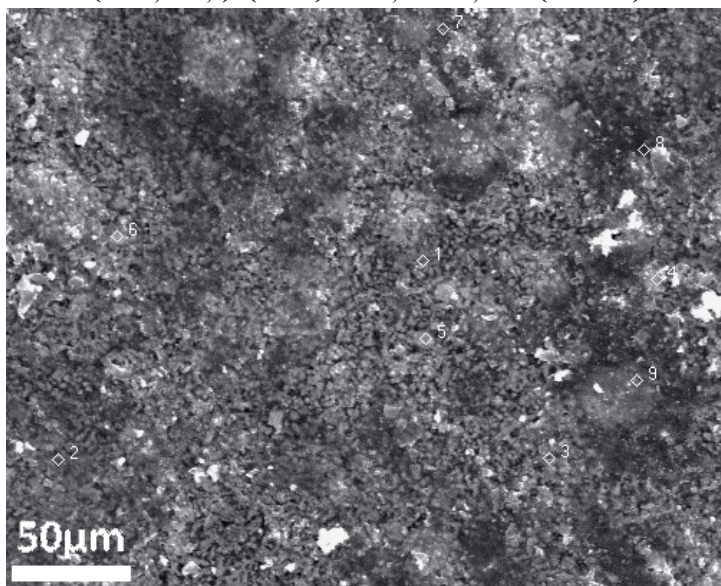


Точка №	Ca	P	Cu
1	+	+	+
2	+	+	+
3	+	+	+
4	+	+	+
5	+	+	+
6	+	+	+

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cu}_{0,3}\text{OH}_{0,7-8}\cdot 0,5\text{Li}_2\text{O}$ (L2Cu3)



Точка №	Ca	P	Cu
1	+	+	+
2	+	+	+
3	+	+	+
4	+	+	+
5	+	+	+
6	+	+	+



Точка №	Ca	P	Cu
1	+	+	+
2	+	+	+
3	+	+	+
4	+	+	+
5	+	+	+
6	+	—	+

7. Список литературы

1. S. Sugiyama, T. Nakanishi, T. Ishimura, T. Moriga, H. Hayashi, N. Shigemoto, J. B. Moffat. Preparation, Characterization, and Thermal Stability of Lead Hydroxyapatite. // J. of Solid State Chemistry. 1999. V.143. P.296-302.
2. T. J. White, D. ZhiLi. Structural derivation and crystal chemistry of apatites//Acta Cryst. 2003. B59, P1-16.
3. T. White, C. Ferraris, J. Kim, S. Madhavi. Apatite – An Adaptive Framework Structure // Reviews in Mineralogy & Geochemistry. 2005. V.57, P.307-401
4. J.P. Yesinowski, H. Eckert. Hydrogen Environments in Calcium Phosphates: ^1H MAS NMR at High Spinning Speeds // J. Am. Chem. SOC. 1987. V.109, P.6274-6282.
5. C. Rey, J. C. Trombe, G. Montel. Some Features of The Incorporation of Oxygen in Different Oxidation States in The Apatitic Lattice-III. Synthesis and Properties of Some Oxygenated Apatites. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1978. Vol.40. P.27-30.
6. J. C. Trombe, G. Montel. Some Features of The Incorporation of Oxygen in Different Oxidation States in The Apatitic Lattice-II On The Synthesis and Properties Of Calcium and Strontium Peroxiapatites. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1978. V.40. P.23-26.
7. K. Kaneda, T. Mizugaki. Development of concerto metal catalysts using apatite compounds for green organic syntheses // Energy Environ. Sci. 2009. V.2. P.655–673.
8. Н.В. Эвенчик, А.А. Бродский. Технология фосфорных и комплексных удобрений. М.: Химия. 1987. гл 3.
9. А.В. Кононов, В.Н. Стерлин, Л.И. Евдокимова. Основы технологии комплексных удобрений. М.: Химия. 1988. гл 1.

- 10.** R.J. Gilkes. An Insoluble Copper Phosphate in Copper Superphosphate // J. Agric. Food Chem. 1977. V.25. N3. P172-178.
- 11.** L. L. Jackson, P. A. Baedecker, T. L. Fries, P. J. Lamothe. Geological and Inorganic Materials. // Anal. Chem. 1995. V.67. P71-85.
- 12.** M. LeFevre Manly, S.R. Levy. Adsorption Studies on Enamel, Dentine and Bone. // Biochemistry. 1939. V.61. P.2588-2590.
- 13.** E.P. Barrett, J. M. Brown, S. M. Oleck. Some Granular Carbonaceous Adsorbents for Sugar Refining. A Study of Bone Char Replacements Based on Hydroxyapatite. // Industrial and Engineering Chemistry. 1951. V.43. No.3. P639-654.
- 14.** M.E. Dry, R.A. Beebe. Adsorption Studies on Bone Mineral and Synthetic Hydroxy Apatite. // Biochemistry. 1960. V64. P1300-1305.
- 15.** J. M. Holmes, D.H. Davies, W.J. Meath, R. A. Beebe. Gas Adsorption and Surface Structure of Bone Mineral. // Biochemistry. 1964. V.3. N.12. P2019-2024.
- 16.** Yuping Xu, Franklin W. Schwarz. Sorption of Zn^{2+} and Cd^{2+} on Hydroxyapatite Surfaces. // Environ. Sci. Technol. 1994. V.28. P.1472-1480.
- 17.** M. Srinivasan, C. Oferraris, T. White. Cadmium and Lead Ion Capture with Three Dimensionally Ordered Macroporous Hydroxyapatite. // Environ. Sci. Technol. 2006. V.40. P.7054-7059.
- 18.** Murari Prasad, Sona Saxena. Sorption Mechanism of Some Divalent Metal Ions Onto Low-Cost Mineral Adsorbent. // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. V.43. P.1512-1522.
- 19.** S. Meski, S. Ziani, H. Khireddine. Removal of Lead Ions by Hydroxyapatite Prepared from the Egg Shell. // J. Chem. Eng. 2010. V.55. P.3923–3928.
- 20.** S. Saxena, M. Prasad, S.F. D'Souza. Radionuclide Sorption onto Low-Cost Mineral Adsorbent. // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V.45. P.9122-9128.

21. J.S. Arey, J.C. Seaman, P.M. Bertsch. Immobilization of Uranium in Contaminated Sediments by Hydroxyapatite Addition. // *Environ. Sci. Technol.* 1999. V.33. P.337-342.
22. D. M. Manohar, B. F. Noeline, T. S. Anirudhan. Removal of Vanadium(IV) from Aqueous Solutions by Adsorption Process with Aluminum-Pillared Bentonite. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. V.44. P.6676-6684.
23. L.I. Ardanova, E.I. Get'man, S.N. Loboda, V.V. Prisedsky, T.V. Tkachenko, V.I. Marchenko, V.P. Antonovich, N.A. Chivireva, K.A. Chebishev, A.S. Lyashenko. Isomorphous Substitutions of Rare Earth Elements for Calcium in Synthetic Hydroxyapatites. // *Inorg. Chem.* 2010. V.49. P.10687–10693.
24. D.E. Sandstrom, M. Jarlbring, O.N. Antzutkin, W. Forsling. A Spectroscopic Study of Calcium Surface Sites and Adsorbed Iron Species at Aqueous Fluorapatite by Means of ^1H and ^{31}P MAS NMR. // *Langmuir* 2006. V.22. P.11060-11064.
25. G. Liu, J.W. Talley, C. Na, S.L. Larson, L.G. Wolfe. Copper Doping Improves Hydroxyapatite Sorption for Arsenate in Simulated Groundwaters. // *Environ. Sci. Technol.* 2010. V.44. P.1366–1372.
26. H.F. Walton. Ion Exchange and Liquid Column Chromatography. // *Analytical Chemistry*, 1976. V. 48. N.5. P.982-986.
27. Y. Fan, P. Yang, S. Huang, J. Jiang, H. Lian, J. Lin. Luminescent and Mesoporous Europium-Doped Bioactive Glasses (MBG) as a Drug Carrier. // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V.113. P.7826–7830.
28. H. R. Low, N. Phonthammachai, A. Maignan, G. A. Stewart, T. J. Bastow, L. L. Ma, T. J. White. The Crystal Chemistry of Ferric Oxyhydroxyapatite. // *Inorg. Chem.* 2008. V.47. P.11774-11782.
29. J.C. Chan, R. Ohnsorge, K. Meise-Gresch, H. Eckert. Apatite Crystallization in an Aluminosilicate Glass Matrix: Mechanistic Studies by X-ray Powder

Diffraction, Thermal Analysis, and Multinuclear Solid-State NMR Spectroscopy. // Chem. Mater. 2001. V.13. P.4198-4206.

30. B. Hoffmann, E. Volkmer, A. Kokott, M. Weber, S. Hamisch, M. Schieker, W. Mutschler, G. Ziegler. A new biodegradable bone wax substitute with the potential to be use as a bone filling material. // J. Mater. Chem. 2007. V.17. P.4028–4033.
31. N. Nassif, F. Martineau, O. Syzgantseva, F. Gobeaux, M. Willinger, T. Coradin, S. Cassaignon, T. Azais, M. M. Giraud-Guille. In Vivo Inspired Conditions to Synthesize Biomimetic Hydroxyapatite. // Chem. Mater. 2010. V.22. P.3653–3663.
32. D. Arcos, A. Lopez-Noriega, E. Ruiz-Hernandez, O. Terasaki, M. Vallet-Regi. Ordered Mesoporous Microspheres for Bone Grafting and Drug Delivery. // Chem. Mater. 2009. V.21. P.1000–1009.
33. S. Busch, U. Schwarz, R. Kniep. Morphogenesis and Structure of Human Teeth in Relation to Biomimetically Grown Fluorapatite-Gelatine Composites. // Chem. Mater. 2001. V.13. P.3260-3271.
34. N. Nassif, F. Gobeaux, J. Seto, E. Belamie, P. Davidson, P. Panine, G. Mosser, P. Fratzl, M. Giraud Guille. Self-Assembled Collagen-Apatite Matrix with Bone-like Hierarchy. // Chem. Mater. 2010. V.22. P.3307–3309.
35. B.I. Kharisov, O.V. Kharissova, M. Jose-Yacaman. Nanostructures with Animal-like Shapes. // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V.49. P.8289–8309.
36. X. Chu, W. Jiang, Z. Zhang, Y. Yan, H. Pan, X. Xu, R. Tang. Unique Roles of Acidic Amino Acids in Phase Transformation of Calcium Phosphates. // J. Phys. Chem. B. 2011. V.115. P.1151–1157.
37. N. Ikawa, T. Kimura, Y. Oumia, T. Sano. Amino acid containing amorphous calcium phosphates and the rapid transformation into apatite. // J. Mater. Chem. 2009. V.19. P.4906–4913.

38. M. Iijima, J. Moradian-Oldak. Control of octacalcium phosphate and apatite crystal growth by amelogenin matrices. // *J. Mater. Chem.* 2004. V.14. P.2189 – 2199.
39. F. Muller, C. Zeitz, H. Mantz, K-H. Ehses, F. Soldera, J. Schmauch, M. Hannig, S. Hufner, K. Jacobs. Elemental Depth Profiling of Fluoridated Hydroxyapatite: Saving Your Dentition by the Skin of Your Teeth? // *Langmuir* 2010. V.26 (24). P.18750–18759.
40. Å. Bengtsson, A. Shchukarev, P. Persson, S. Sjöber. Phase Transformations, Ion-Exchange, Adsorption, and Dissolution Processes in Aquatic Fluorapatite Systems. // *Langmuir* 2009. V.25. P.2355-2362.
41. D.G. Shchukin, G.B. Sukhorukov, H. Mohwald. Biomimetic Fabrication of Nanoengineered Hydroxyapatite/Polyelectrolyte Composite Shell. // *Chem. Mater.* 2003. V.15. P.3947-3950.
42. J.H. Adair, M.P. Parette, E.I. Altmoglu, M. Kester. Nanoparticulate Alternatives for Drug Delivery. // *Acsnano.* 2010. V.4. N.9. P.4967–4970.
43. A. Al-Kattan, P. Dufour, J. Dexpert-Ghys, C. Drouet. Preparation and Physicochemical Characteristics of Luminescent Apatite-Based Colloids. // *J. Phys. Chem. C.* 2010. V.114. P.2918–2924.
44. S. Dasgupta, S.S. Banerjee, A. Bandyopadhyay, S. Bose. Zn- and Mg-Doped Hydroxyapatite Nanoparticles for Controlled Release of Protein. // *Langmuir* 2010. V.26 (7). P.4958–4964.
45. S. Sugiyama, T. Minami, T. Moriga, H. Hayashi, J.B. Moffat. Calcium–Lead Hydroxyapatites: Thermal and Structural Properties and the Oxidation of Methane. // *J. of Solid State Chem.* 1998. V.135. P.86-95.
46. K. Mori, M. Oshiba, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda. Creation of monomeric La complexes on apatite surfaces and their application as heterogeneous catalysts for Michael reactions. // *New J. Chem.* 2006. V.30. P.44–52.

47. K. Kaneda, T. Mizugaki. Development of concerto metal catalysts using apatite compounds for green organic syntheses. // J. Energy Environ. Sci. 2009. V.2. P.655–673.
48. K. Mori, S. Kanai, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Jitsukawa, K. Kaneda. Development of Ruthenium-Hydroxyapatite-Encapsulated Superparamagnetic γ -Fe₂O₃ Nanocrystallites as an Efficient Oxidation Catalyst by Molecular Oxygen. // Chem. Mater. 2007. V.19. P.1249-1256.
49. Z. Boukha, M. Kacimi, M. Fernando, R. Pereira, Joaquim L. Faria, Jose L. Figueiredo, M. Ziyad. Methane dry reforming on Ni loaded hydroxyapatite and fluoroapatite. // Applied Catalysis. A. 2007. V.317. P.299-309.
50. A.J. Jacobson. Materials for Solid Oxide Fuel Cells. // Chem. Mater. 2010. V.22. P.660–674.
51. A. Orera, P.R. Slater. New Chemical Systems for Solid Oxide Fuel Cells. // Chem. Mater. 2010. V.22. P.675–690.
52. R. Ali, M. Yashima, Y. Matsushita, H. Yoshioka, K. Ohoyama, F. Izumi. Diffusion Path of Oxide Ions in an Apatite-Type Ionic Conductor La_{9.69}(Si_{5.70}Mg_{0.30})O_{26.24}. // Chem. Mater. 2008. V.20. P.5203–5208.
53. Klaus-Dieter Kreuer. Proton Conductivity: Materials and Applications. // Chem. Mater. 1996. V.8. P.610-641.
54. www.ferro.com.
55. A.S. Milev, G. S. Kamali Kannangara, B. Ben-Nissan, M.A. Wilson. Temperature Effects on a Hydroxyapatite Precursor Solution. // J. Phys. Chem. B. 2004. V.108. P.5516-5521.
56. H. Pan, B.W. Darvell. Effect of Carbonate on Hydroxyapatite Solubility. // Crystal Growth & Design. 2010. V.10. N.2. P.845-850.
57. Y. Sakhno, L. Bertinetti, M. Iafisco, A. Tampieri, N. Roveri, G. Martra. Surface Hydration and Cationic Sites of Nanohydroxyapatites with Amorphous

- or Crystalline Surfaces: A Comparative Study. // J. Phys. Chem. C. 2010. V.114. P.16640–16648.
- 58.** P. Layrolle, A. Lebugle. Synthesis in Pure Ethanol and Characterization of Nanosized Calcium Phosphate Fluoroapatite. // Chem. Mater. 1996. V.8. P.134-144.
- 59.** M. Llusar, C. Sanchez. Inorganic and Hybrid Nanofibrous Materials Templated with Organogelators. // Chem. Mater. 2008. V.20. P.782–820.
- 60.** S. Kannan, J. M. F. Ferreira. Synthesis and Thermal Stability of Hydroxyapatite- β -Tricalcium Phosphate Composites with Cosubstituted Sodium, Magnesium, and Fluorine. // Chem. Mater. 2006. V.18. P.198-203.
- 61.** Z. Steiner, H. Rapaport, Y. Oren, R. Kasher. Effect of Surface-Exposed Chemical Groups on Calcium-Phosphate Mineralization in Water-Treatment Systems. // Environ. Sci. Technol. 2010. V.44. P.7937–7943.
- 62.** A. Nzihou, B. Adhikari, R. Pfeffer. Effect of Metal Chlorides on the Sintering and Densification of Hydroxyapatite Adsorbent. // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V.44. P.1787-1794.
- 63.** A. Nzihou, B. Adhikari. Effect of Oxides and Nitrates of Lead on the Sintering and Densification of Hydroxyapatite Adsorbents. // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. V.43. P.3325-3335.
- 64.** S. Loher, W.J. Stark, M. Maciejewski, A. Baiker, S.E. Pratsinis, D. Reichardt, F. Maspero, F. Krumeich, D. Gunther. Fluoro-apatite and Calcium Phosphate Nanoparticles by Flame Synthesis. // Chem. Mater. 2005. V.17. P.36-42.
- 65.** Ю.Д.Третьяков, В.И.Путляев. Введение в химию твердофазных материалов. М.: Наука. 2006. С. 8-73.
- 66.** А. Вест. Химия твердого тела. М.: Мир. 1988. С. 9-10, 13-15, 18, 23-27, 29, 37, 64-69

67. F. Wang, B. Cao, C. Mao. Bacteriophage Bundles with Prealigned Ca^{2+} Initiate the Oriented Nucleation and Growth of Hydroxylapatite. // Chem. Mater. 2010. V.22. P.3630–3636.
68. A.J. Mieszawska, L.D. Nadkarni, C.C. Perry, D.L. Kaplan. Nanoscale Control of Silica Particle Formation via Silk-Silica Fusion Proteins for Bone Regeneration. // Chem. Mater. 2010. V.22. P.5780–5785.
69. H. Takadama, H. Kim, T. Kokubo, T. Nakamura. Mechanism of Biomineralization of Apatite on a Sodium Silicate Glass: TEM-EDX Study In Vitro. // Chem. Mater. 2001. V.13. P.1108-1113.
70. J. Perez-Pariente, F. Balas, M. Vallet-Regi. Surface and Chemical Study of $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-(MgO)}$ Bioactive Glasses. // Chem. Mater. 2000. V.12. P.750-755.
71. L. H. Brixner, J. F. Weihe. A Magnetic Study of a Chlorapatite of Manganese, $\text{Ba}_5(\text{MnO}_4)_3\text{Cl}$. // Inorg. Chem. 1968. V12. P1474-1475
72. Pavel E. Kazin, Andrey S. Karpovb, Martin Jansenc, Jürgen Nussc, Yury D. Tretyakov. Crystal Structure and Properties of Strontium Phosphate Apatite with Oxocuprate Ions in Hexagonal Channels. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2003. V.629. P.344-352.
73. Andrey S. Karpov, Jürgen Nuss, Martin Jansen, Pavel E. Kazin, Yury D. Tretyakov. Synthesis, crystal structure and properties of calcium and barium hydroxyapatites containing copper ions in hexagonal channels. // Solid State Sciences. 2003. V.5. P.1277–1283.
74. П.Е. Казин, М.А. Зыкин, Ю.Д. Третьяков, М. Янзен. Синтез и свойства окрашенных медьсодержащих апатитов состава $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cu}_y\text{O}_{y+\delta}(\text{OH})_{0,5-y-\delta}\text{X}_{0,5}$ (X = OH, Cl, F). // Журнал Неорганической Химии. 2008. Т53. №3. С.409-414.
75. Pavel E. Kazin, Andrey S. Karpov, Martin Jansenc, Jürgen Nussc, Yury D. Tretyakov. Crystal Structure and Properties of Strontium Phosphate Apatite

- with Oxocuprate Ions in Hexagonal Channels. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2003. V.629. P.344-352.
- 76.** В.В. Филатов. Реставрация настенной масляной живописи. М.: Изобразительное искусство. 1995. Гл.3.
- 77.** Информация с интернет портала группы компаний Единая Торговая Система www.utsrus.com
- 78.** гигиенические нормативы ГН 2.1.5.689-98
- 79.** М.А. Порай-Кошиц. Основы структурного анализа неорганических соединений. М.: Высш. Школа. 1989. С. 47-48, 57-59
- 80.** Р. Драго. Физические методы в химии. М.: Мир. 1981. С. 360-361, 386-387, 388-390, 396-405
- 81.** Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков. Физические Методы Исследования в Химии. М.:Мир. 2003. С. 5-16, 19-42.
- 82.** Г.С. Лансберг. Элементарный учебник физики. Т3. Москва. Физматлит.2003. С199-203
- 83.** Ю.А. Золотов. Основы аналитической химии. Т2. Москва. Высшая школа. 2002. С.318-323.
- 84.** К. Накамото. ИК спектры и спектры КР неорганических неорганических и координационных соединений. Изд. «МИР». Москва 1991.
- 85.** Р. Драго. Физические методы в химии. 1981. Москва. Изд. «Мир».
- 86.** Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин, Д. Джой, Ч. Фиори, Э. Лившин. Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ. Т1. Москва. Мир. 1984. Гл.1.
- 87.** R.F. Egerton. Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope. 1996. Plenum Press. New York. Chapter 1.
- 88.** C.C. Ahn. Transmission electron energy loss spectroscopy in material science and the eels atlas. WILEY-VCH GmbH&CoKGaA.2004. Chapter 1.

Апатиты – твердые природные или искусственно синтезированные материалы, обладающие гексагональной кристаллической структурой и гибким элементным составом. Апатиты используются в качестве катализаторов, сорбентов, материалов для имплантов, переносчиков лекарств и даже ионопроводящих мембран. Однако недавно была открыта новая сфера применения материалов со структурой апатита (МСА) - неорганические пигменты. В данной книге рассмотрено влияние катионного замещения на спектр окраски медьсодержащих МСА. В основе данной работы - "проблема желтого пигмента". Большая доля современных неорганических желтых пигментов основаны на весьма токсичных соединениях свинца и кадмия. Пигменты не поддаются вторичной переработке и утилизируются на т.н. могильниках, отравляя почву и грунтовые воды. Подобные пигменты неприменимы в пищевой, медицинской, косметической и пр. областях. На основании проделанной работы можно с уверенностью заявить - модификация химического состава медьсодержащих МСА позволяет расширить спектр достигаемых окрасок и приближает возможное решение "проблемы желтого пигмента"



Мариам Погосова

Погосова Мариам Александровна 1989 г.р., окончила с отличием Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова в 2011 году. Ныне – аспирант третьего года обучения Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Является автором двух научных статей и 12-ти тезисов. Под ее руководством было успешно выполнено и защищено 4 курсовых работы.



978-3-659-52564-3