

**МАТЕРИАЛЫ СО СТРУКТУРОЙ
АПАТИТА:
ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ, ОСНОВНЫЕ
МЕТОДЫ СИНТЕЗА И АНАЛИЗА.**

Погосова Мариам Александровна

*Рецензент
к.х.н. Путляев В.И.*

Москва 2012

План

Материал со структурой апатита (МСА) – что это?

МСА в природе

Области применения материалов со структурой апатита

Основные методы синтеза МСА

Основные методы анализа МСА

Материал со структурой апатита (МСА) – что это?



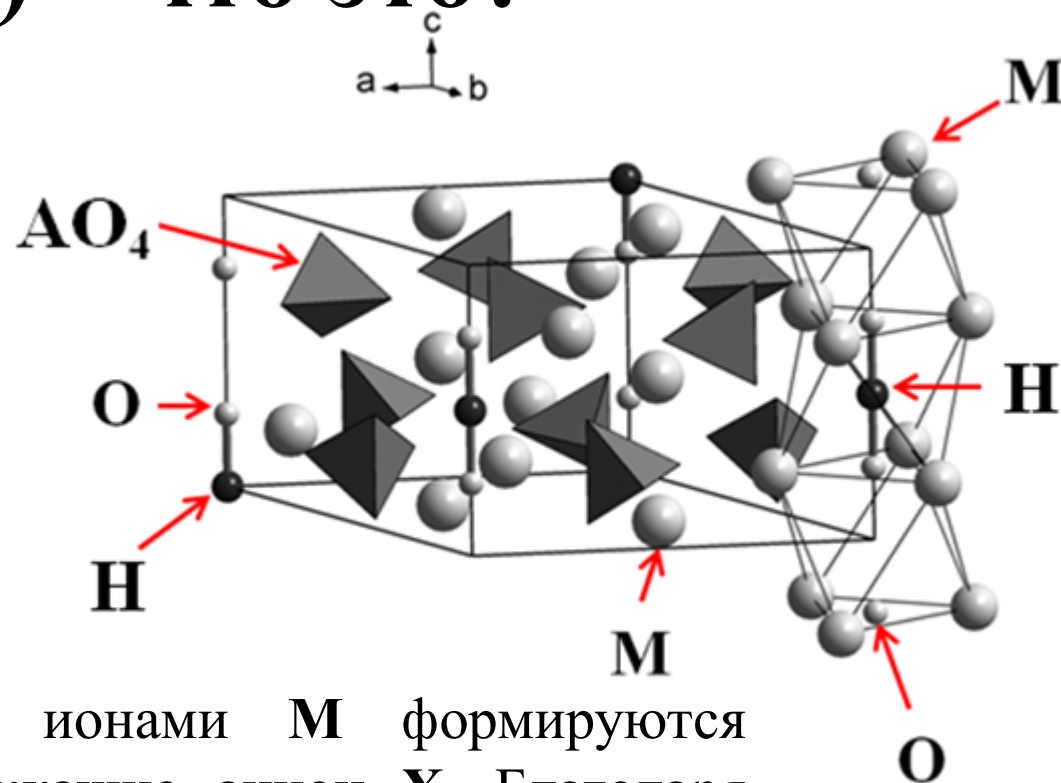
Двухвалентный ион
металла
(Ca, Sr, Ba, Cd, Pb...)
или же смесь трех- и
моновалентного
ионов

Чаще всего
 PO_4^{3-} , SiO_4^{4-} ,
 VO_4^{2-} а также
 CO_3^{2-} и SO_4^{2-}

Обычно
галогены,
ОН группа,
 O^{2-} , O_2^{2-}

Материал со структурой апатита (МСА) – что это?

Практически все материалы со структурой апатита относятся к пространственной группе $R6_3/m$.
Структура была впервые установлена в **1926** году [0]



В кристаллической решетке ионами **M** формируются *гексагональные каналы*, содержащие анион **X**. Благодаря относительно высокой эластичности структуры возможно частичное гетеровалентное катионное и анионное замещение с возникновением вакансий и сохранением принадлежности к группе $R6_3/m$.

[0] de Jong WF. La substance minérale dans les os. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas 1926; 45:445-8;
<http://dx.doi.org/10.1002/recl.19260450613>.

МСА в природе

Их название происходит от греческого «*апатао*» – *обманываю*, поскольку красиво окрашенные природные разновидности апатита часто путали с бериллами и турмалином.



К сожалению, низкая твёрдость минерала (5 из 10 баллов по шкале Мооса) не позволяет рассматривать его в качестве полудрагоценного поделочного камня...

МСА в природе

Кальциевый гидроксипатит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) также широко известен, как основной неорганический компонент костей и зубов животных и человека.

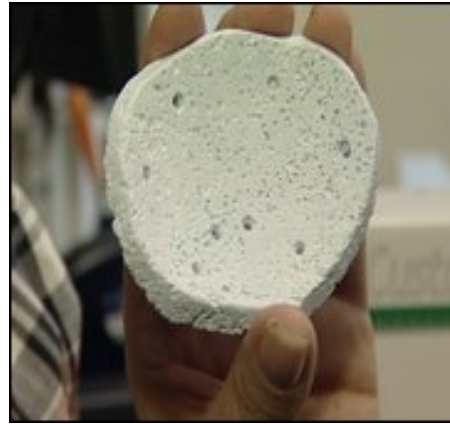
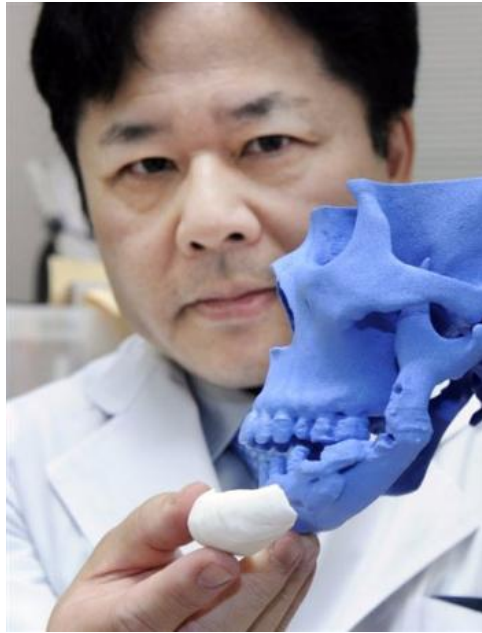


Области применения материалов со структурой апатита

- Медицина
- Энергетика
- Нефтепереработка
- Охрана окружающей среды
- Неорганические пигменты



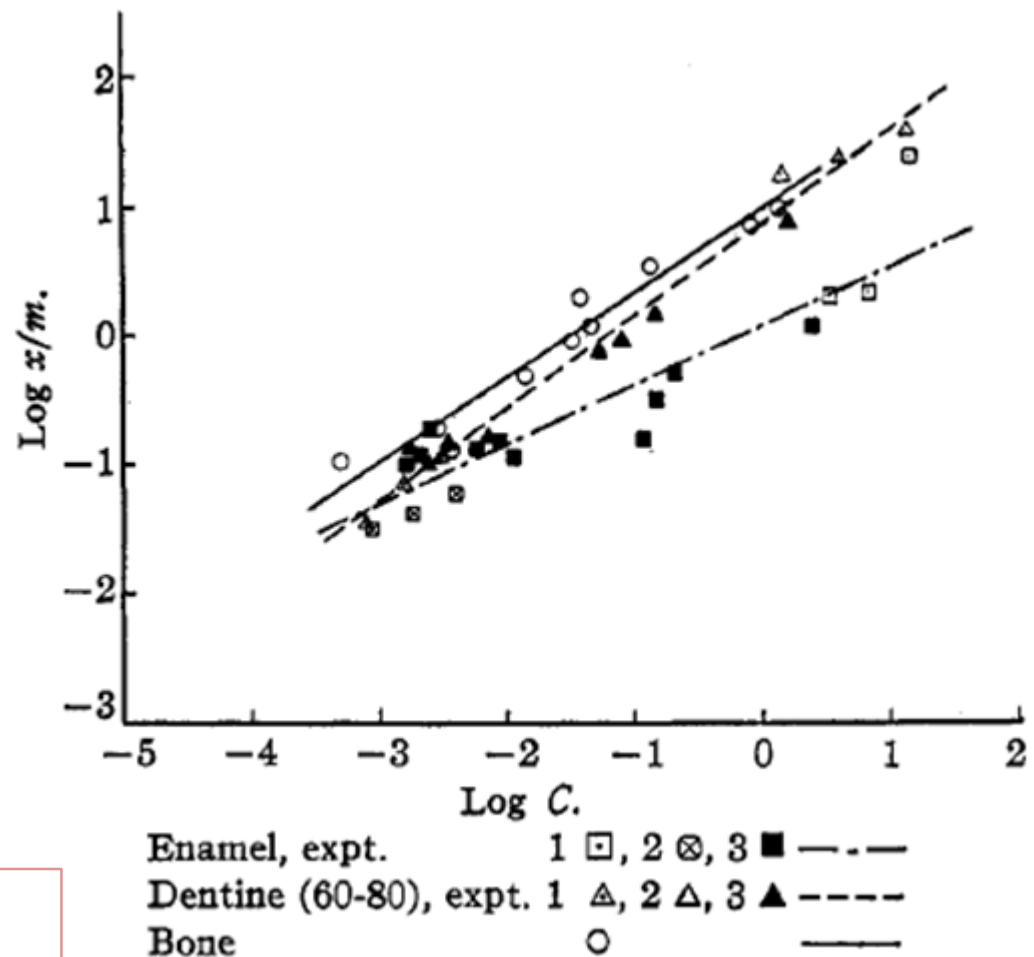
Медицина



Медицина

Одно из первых исследований кальциевого гидроксиапатита как основного компонента костей и зубов относится к **1939** году: исследуется откладывание радиоактивного фосфора в костных тканях организма [1]. В этой работе уточняется, что этот процесс аналогичен сорбции на минеральном кальциевом гидроксиапатите.

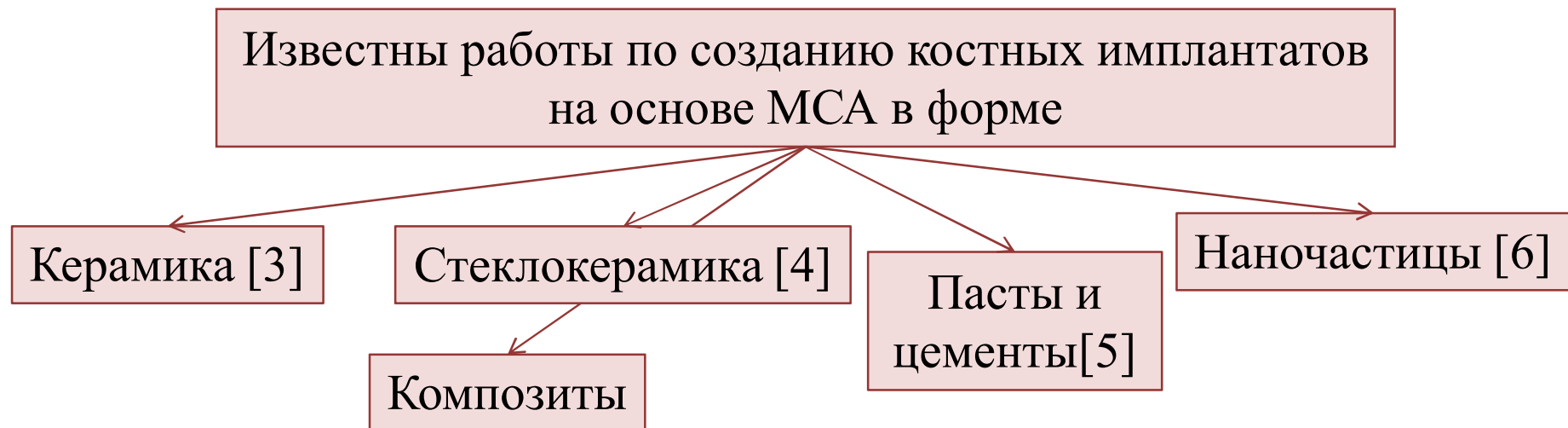
Интересно, что эффект дифракции рентгеновского излучения на кристаллах был открыт незадолго до написания этой статьи – в **1912** году В.Л. Бреггом.



[1] M. Le Fevre Manly, S.R. Levy. Adsorption Studies on Enamel, Dentine and Bone. // Biochemistry. 1939. V.61. P.2588-2590.

Медицина

Биоактивные стекла и стеклокерамики начали изучаться и использоваться с **1971** года. В большинстве своем, исследовались возможности костного имплантирования и нанесения покрытий на металлические имплантаты [2].



[2] 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.

[3] 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.

[4] 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.

[5] 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.

[6] 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.

Медицина

✓ *Наноразмерный гидроксиапатит* *кальций-дефицитный* *анион-замещенный* больше всего соответствует химическому составу костного минерала.

✓ Нанесение *наноструктурированных покрытий* сильно ускоряет регенерацию костной ткани.

✓ *Пасты и цементы* позволяют вести *малоинвазивное* восстановление дефектов кости.

✓ *Мезопористая керамика* или керамика с *комбинированной пористостью* позволяет кровеносным сосудам и новым тканям прорасти внутрь имплантата

✓ Использование *композитов МСА-полимер* позволяют варьировать такие характеристики, как прочность и упругость.

✓ Использование *нескольких химических компонентов* (чаще всего комбинация МСА и трикальциевого фосфата) позволяют менять время резорбируемости имплантата

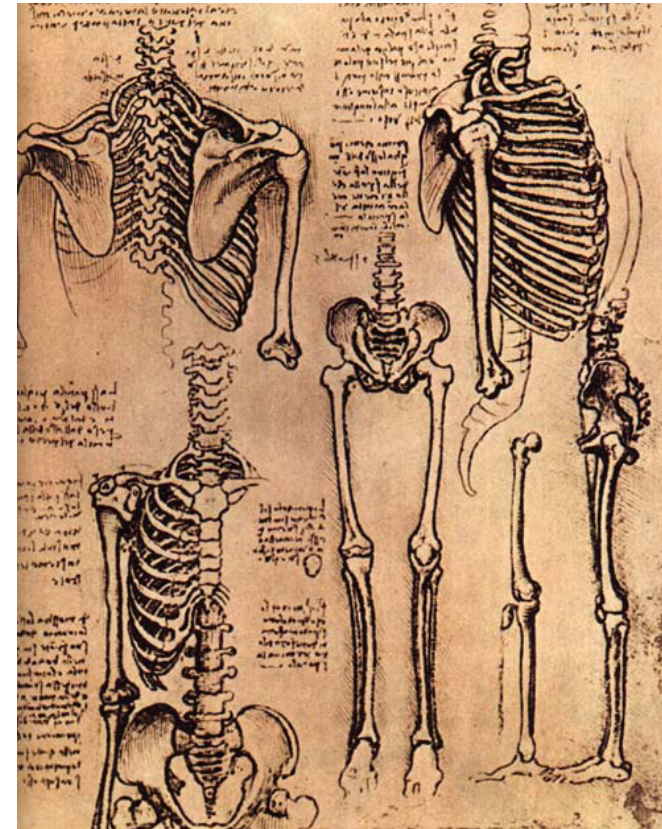
Современная концепция – *регенерирующая медицина*: имплантат помогает регенерировать родную костную ткань. После резорбции имплантата новая костная ткань функционирует самостоятельно и полноценно.

Медицина

Было обнаружено, что для достижения наилучших характеристик необходимо не только подобрать определенный химический состав, но и морфологию материала.

Проблемы:
необходимо установить баланс прочности, пористости, биосовместимости и биорезорбируемости.

Факторы:
химический состав, методы получения, форма материала, композиционные материалы.



В настоящее время существует широкий спектр материалов на основе МСА, обладающие самыми разнообразными характеристиками.

Медицина

Дефекты костной ткани могут сильно различаться. В зависимости от ситуации, требуется использование имплантатов, сделанных из различных материалов. Несколько современных примеров:

Эндопротезы тазобедренного сустава

Головки и чашечки

Большая динамическая нагрузка. Должны обладать пониженной стираемостью. Сплав (Co-Cr-Mo) или керамика (Al_2O_3)

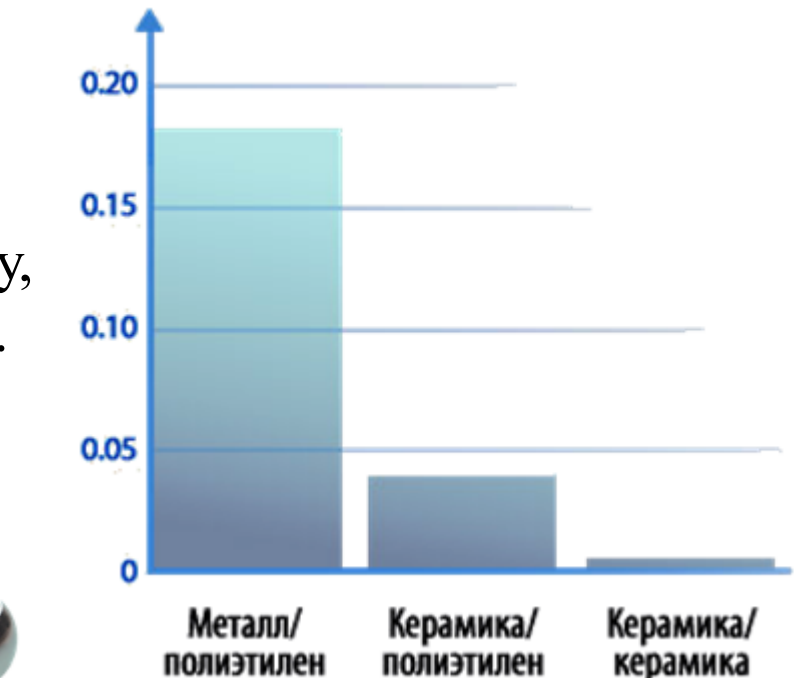
Бедренные ножки

Должны выдерживать постоянную нагрузку, прочно крепится к кости (врасти или клей). Сплав (Co-Cr-Mo) покрытие TiO_2



[8] <http://www.altimed.by>

Износоустойчивость головок для имплантата тазобедренного сустава [8]



Медицина

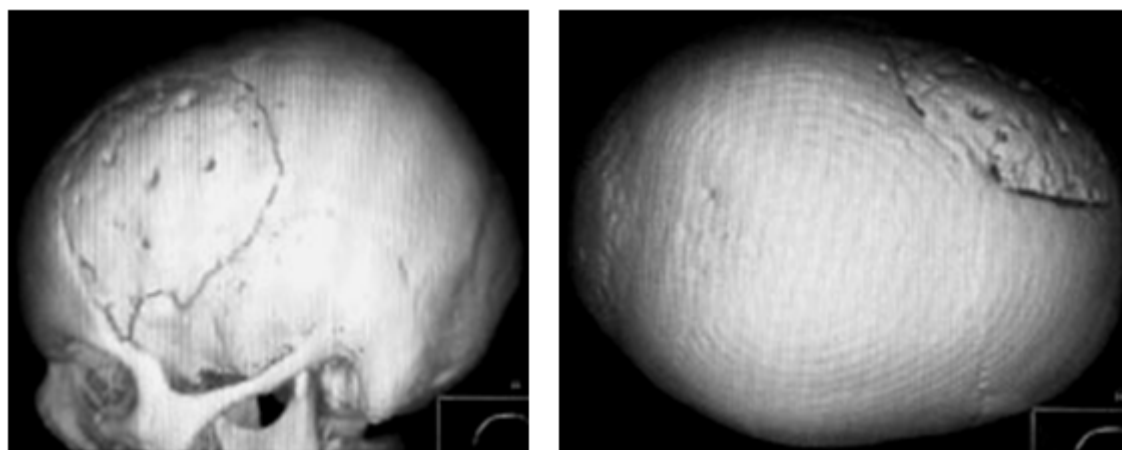
Существует два основных типа имплантатов [9]:

Аутогрансплантаты – сохраненный удаленный костный фрагмент может быть вживлен на прежнем месте. Также возможно перенесение отщепленных костных фрагментов с близких костных областей.

Аллогрансплантаты – инородные имплантаты. Обычно, основаны на следующих материалах:

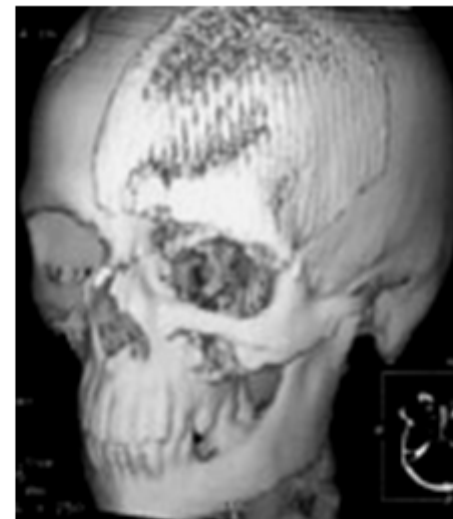
Протезы черепных костей

Метилметакрилат – доступность, возможность моделирования любой формы и размера.



Медицина

Металлические сплавы – пластины, винты, штифты, проволока – могут быть использованы при вовлечении в дефект придаточных пазух (часто лицевые кости черепа). Также используются для восстановления различных травм челюсти. **Рентген.**



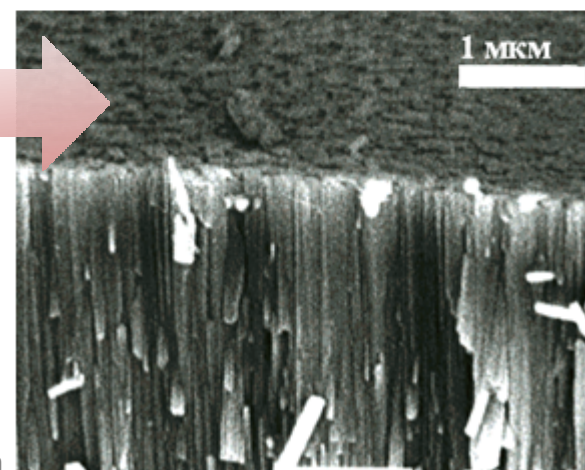
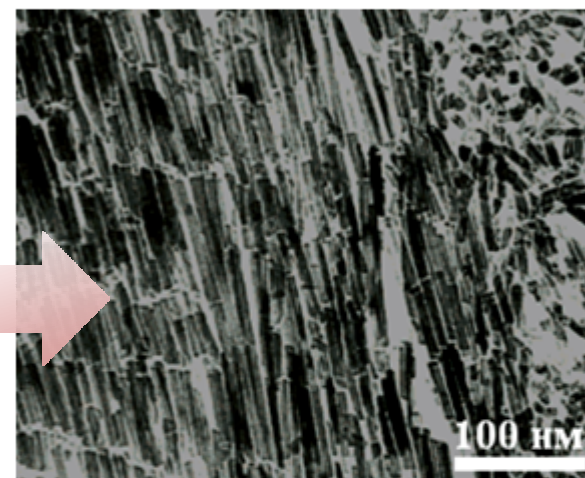
Кальциевый гидроксипатит – в качестве цемента позволяет устранять дефекты площадью до **30см²**. Для придания прочности армируется титановой сеткой. При небольших дефектах полностью заменяется родной костной тканью примерно за **18** месяцев. При больших дефектах периферия имплантата прочно срастается с костью, центральная часть остается неизменной. Обладает одним из самых низких рисков инфекционного заражения.



Медицина

Восстановление зубов

Для восстановления основания зуба используются металлические имплантаты с металлической или керамической коронкой. Однако одной из серьезных проблем является восстановление *эмали* – самого прочного материала в теле человека. Многие проблемы с зубами можно было бы избежать вовремя восстановив эмаль. В Работках [10, 11] описывается метод получения кальциевого фторапатита, морфология которого близка к зубной эмали.



[10] 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.

[11] 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.

Медицина

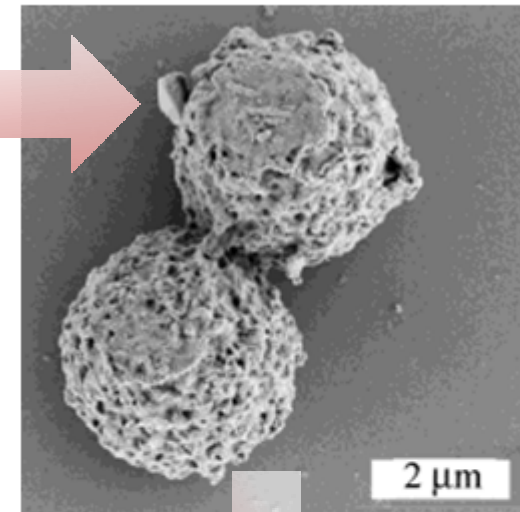
Транспорт лекарств

Использование кальциевого гидроксиапатита в форме биорезорбируемых полых сфер и оболочек [12]. Размеры таких частиц варьируются в среднем от 30 до 100 нм. Варьируя химический состав таких частиц, можно добиться люминесцентных свойств. Это позволит использовать подобный материал для медицинской диагностики [13].

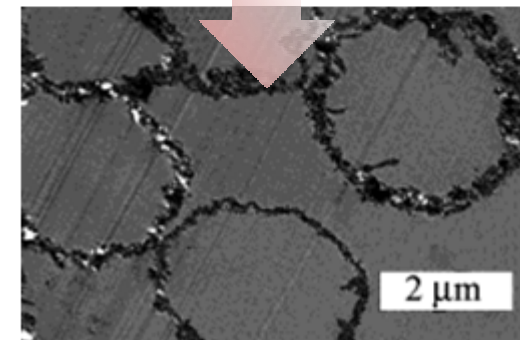
В этой работе исследуют кальциевый гидроксиапатит, легированный европием

Кальциевый гидроксиапатит также используется в хроматографии для сепарации белков и нуклеиновых кислот и очистки белков человека [14]

СЭМ



ПЭМ



[12] D.G. Shchukin, G.B. Sukhorukov, H. Mohwald. Biomimetic Fabrication of Nanoengineered Hydroxyapatite/Polyelectrolyte Composite Shell. // Chem. Mater. 2003. V.15. P.3947-3950.

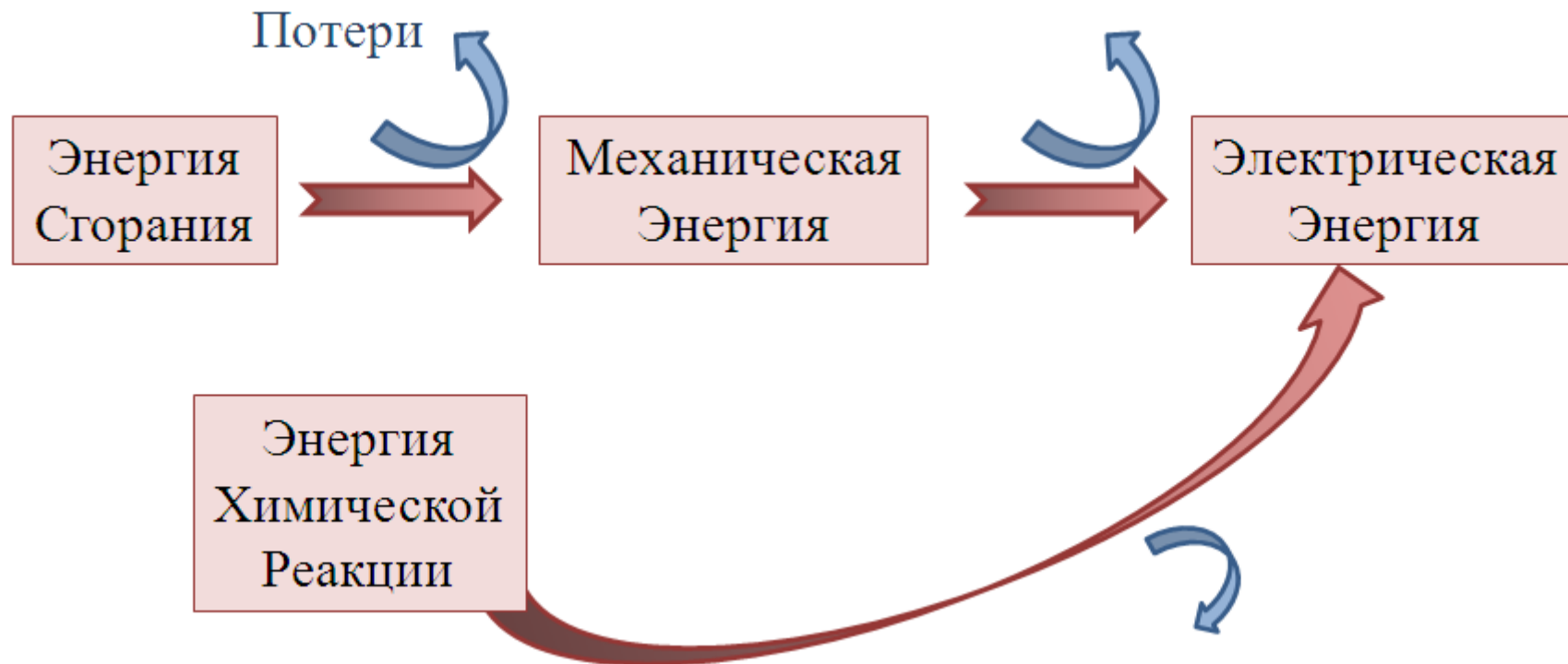
[13] A. Al-Kattan, P. Dufour, J. Dexpert-Ghys, C. Drouet. Preparation and Physicochemical Characteristics of Luminescent Apatite-Based Colloids. // J. Phys. Chem. C. 2010. V.114. P.2918–2924.

[14] H.F. Walton. Ion Exchange and Liquid Column Chromatography. // Analytical Chemistry, 1976. V. 48. N.5. P.982-986.

Энергетика

Твердые и жидкие топлива сгорания

КПД 25-30%



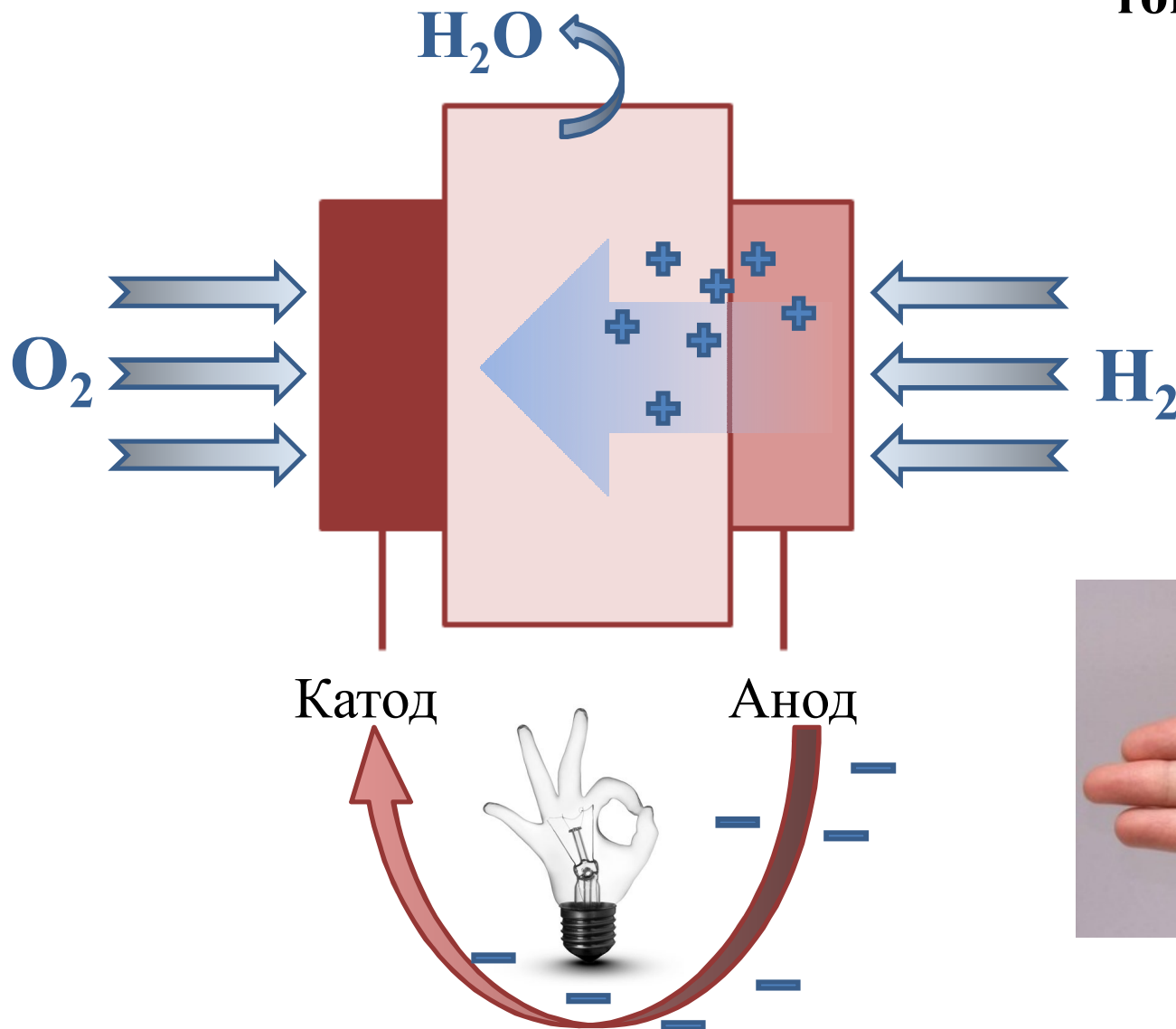
Топливные ячейки

КПД до 98%!

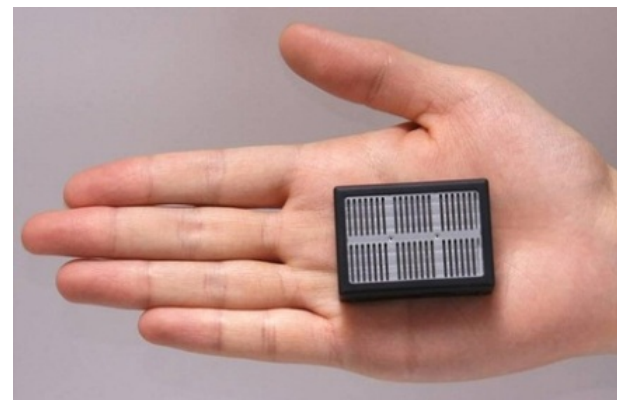
Энергетика

Ионопроводящая
мембрана

Схема работы
топливной ячейки



МСА могут быть
использованы в
качестве
ионопроводящей
мембраны



Энергетика

На данный момент средняя температура работы подобной ячейки – **600-800°C** [15]. Повышение рабочей температуры приводит как к положительным, так и к отрицательным последствиям.



К положительным относится, например, возможность использовать широкий спектр топлив (от водорода до углеводородов) с более дешевыми материалами для электродов (недорогими металлами).



Ключевой недостаток высоких температур (особенно превосходящих 700°C) является термическая нестабильность материалов [16].

[15] A.J. Jacobson. Materials for Solid Oxide Fuel Cells. // Chem. Mater. 2010. V.22. P.660–674.

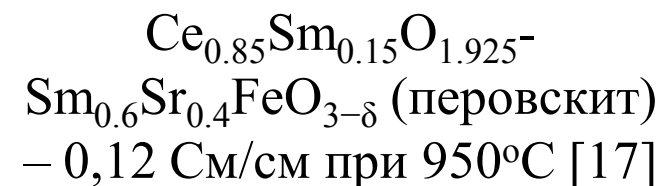
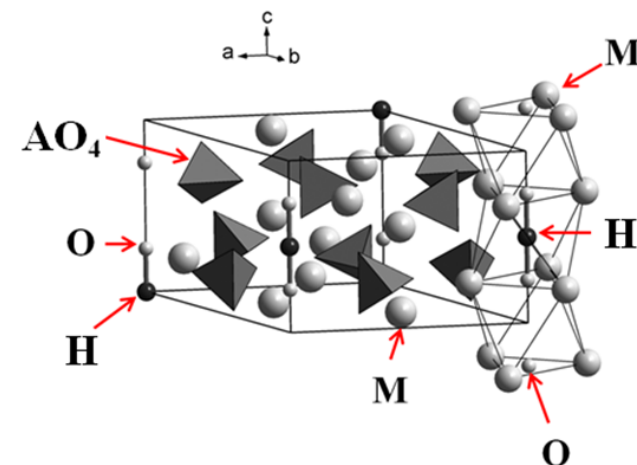
[16] A. Orera, P.R. Slater. New Chemical Systems for Solid Oxide Fuel Cells. // Chem. Mater. 2010. V.22. P.675–690.

Энергетика

МСА могут служить материалом твердого электролита подобной ячейки, а модификация химического состава способствует улучшению ион проводящих свойств и помогает понизить рабочую температуру.

*Лантан-силикатные апатиты демонстрируют максимальную проводимость по кислороду среди МСА в достаточно широком интервале давления кислорода. Проводимость – анизотропная, вдоль оси *c* она гораздо выше, чем в других направлениях.*

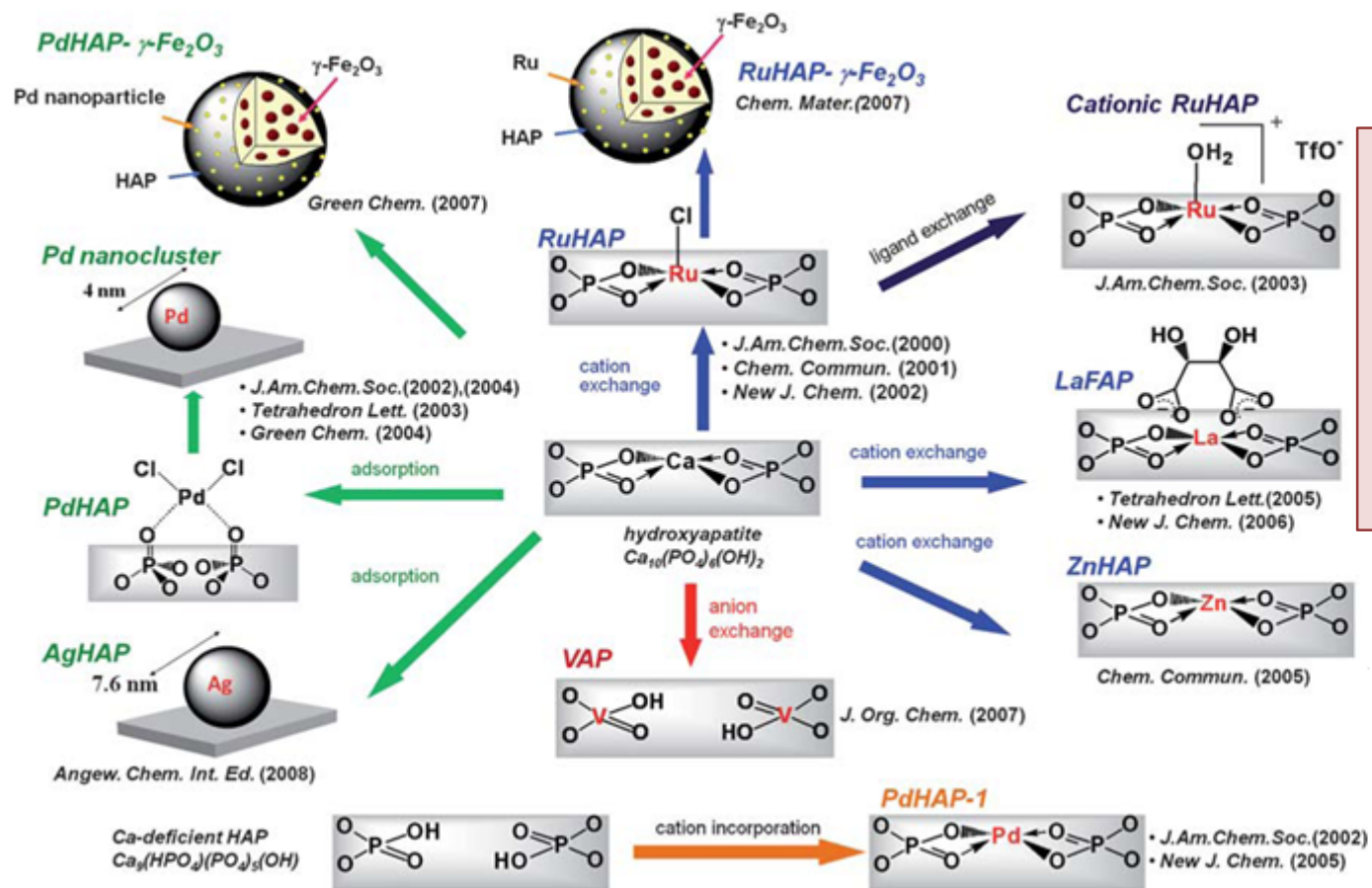
Один из способов увеличения кислородной проводимости – замещение части Si на ион металла с меньшей степенью окисления (Mg, Ga, Al, Zn). Так, у состава $\text{La}_{9.8}(\text{SiO}_4)_{5.7}(\text{MgO}_4)_{0.3}\text{O}_{2.4}$ проводимость составляет **0,074 См/см** при 800°C [16]



[17] X. Zhu, M. Li, H. Liu, T. Zhang, Y. Cong, W. Yang. Design and experimental investigation of oxide ceramic dual-phase membranes. // J. of Membrane Science. 2012. V.394-395. P. 120-130.

Нефтепереработка

Большая часть органических соединений – продукты *нефте-* и *газопереработки*. Основой крупнотоннажного органического синтеза являются катализаторы.



Основная задача –
повышение
производительности,
эффективности,
селективности и срока
службы катализатора



Нефтепереработка

Основные методы получения катализаторов на основе МСА

1. Химическая модификация – катионное/анионное замещение, легирование.

Пример:

А. Катализаторы состава $RuHAp$ со структурой апатита, позволяют проводить реакцию окисления спиртов кислородом воздуха до кетонов и альдегидов [18, 19]. Побочным продуктом в этом случае является вода.

Б. Свинцовый гидроксипатит $PbHAp$ [20, 21] может быть использован в качестве катализатора реакции окисления метана с образованием C_2 компонентов (димеризация метана).

[19] 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.

[20] 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.

[21] 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.

Нефтепереработка

2. Создание композитных материалов

Пример:

А. При введении $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (монодисперсные нанокристаллиты) в матрицу RuНАр, каталитическая активность очень сильно возросла [23]. // Реакция окисления спиртов кислородом воздуха до кетонов и альдегидов //

Б. Никель содержащий катализатор на основе кальциевого гидроксид или фторапатита для одного из важнейших промышленных процессов – *сухого реформинга метана*. Полученный материал обладает рядом преимуществ по сравнению с классическими катализаторами: он не отравляется углеродом, является высокоэффективным (конверсия CO_2 до 99%) и легкодоступным.

[23] K. Mori, S. Kanai, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Jitsukawa, K. Kaneda. Development of Ruthenium-Hydroxyapatite-Encapsulated Superparamagnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanocrystallites as an Efficient Oxidation Catalyst by Molecular Oxygen. // Chem. Mater. 2007. V.19. P.1249-1256.

[24] 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. V317. P299-309.

Нефтепереработка

Особенности катализаторов на основе МСА

- 1. Снижение стоимости.** Часто в качестве катализаторов необходимо использовать дорогостоящие металлы (Pd, Pt, Rh, Ni). Сокращение расходов таких металлов при создании катализаторов на основе МСА.
- 2. Повышенная эффективность.** Большая площадь поверхности катализатора.
- 3. Долговечность.** Устойчивость к воздействию высоких температур и пониженная отравляемость.



Пример: конверсия метана

на современных заводах – КПД около 85% (катализ на МСА – КПД до 99%)

Катализатор – тонкий слой активного металла на основе пористого оксида алюминия (800-1000°C). Частично паровая конверсия метана [25]

КПД 40-45%

Проблемы: переоснащение заводов, повышение рабочей температуры, использование ионпроводящих (кислород) мембран.

Процесс Фишера-Тропша (синтез гомологов метана из сингаза)

Охрана окружающей среды

Загрязнение атмосферы, вод и почв влекут за собой неприятные долгосрочные последствия. Большое внимание современной химии направлено не только на модификацию и совершенствование технологий производства, но и на разработку недорогих и эффективных методов очистки отработанных газов и вод.



Охрана окружающей среды

Для решения поставленной задачи можно использовать сорбенты различного назначения. Рассмотрим сорбенты, основанные на МСА.

Первые упоминания

Первое упоминание об использовании апатита в качестве промышленного сорбента в **1951** году [13]. В данной работе описано сопоставление характеристик синтетических (на основе кальциевого гидроксипатита) и природных (на основе костной золы) сорбентов для производства рафинированного сахара. Сегодня чаще используют активированный уголь.



[26] 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.

Охрана окружающей среды

Очистка отработанных вод

На данный момент апатиты используются в качестве сорбентов для ионов кадмия [27, 28], цинка [27, 29], свинца [28, 29, 30], меди [29], *урана* [31, 32], ванадия [33], хлора, фтора, селена, мышьяка [34], железа [35], арсенат-анионов [36].

Методы очистки

Соосаждение [27], фильтрование или выдерживание [26, 31], механическая фильтрация [26, 30], комплексообразование с поверхностными группами [27, 30, 36], встраивание в структуру [27, 29, 32, 36], перекристаллизация [30].

Очистка отработанных газов

Кальциевый 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) [34, 37].

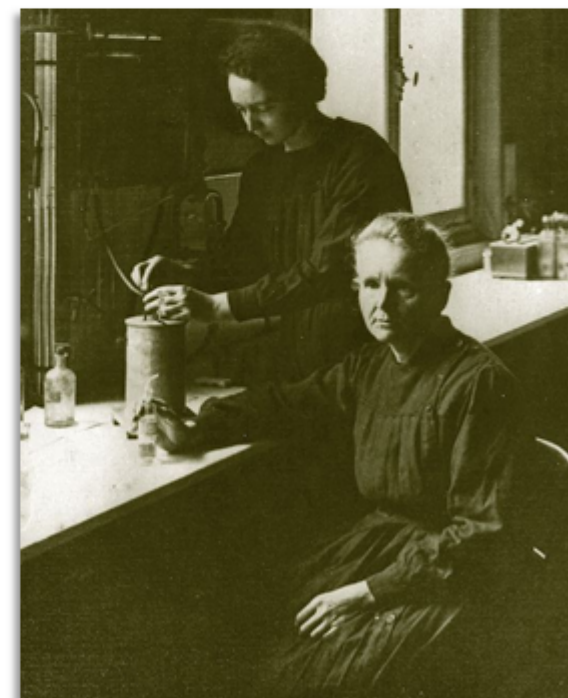
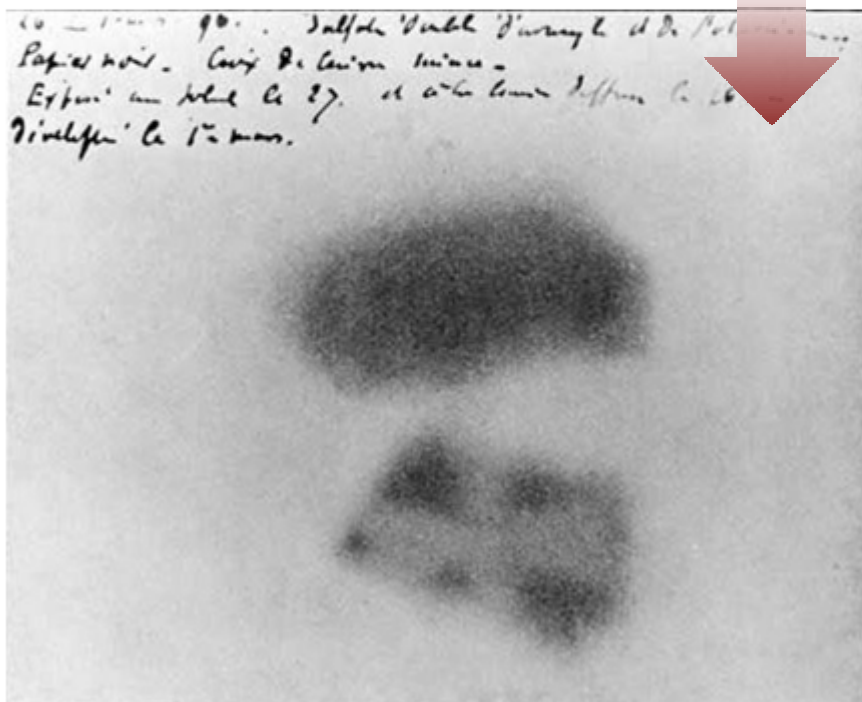
Охрана окружающей среды

- [27] Yuplng Xu, Franklln W. Schwartr. Sorption of Zn^{2+} and Cd^{2+} on Hydroxyapatite Surfaces. // Environ. Sci. Technol. 1994. V.28. P.1472-1480.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] H.F. Walton. Ion Exchange and Liquid Column Chromatography. // Analytical Chemistry, 1976. V. 48. N.5. P.982-986.

Охрана окружающей среды

Открытие радиоактивности *Антуаном Беккерелем* в 1896 году

Фотопленка засветилась в темной комнате. На ней лежала медная пластинка в форме мальтийского креста, посыпанная солью урана.



Мария Кюри с ассистенткой 30

Охрана окружающей среды

Радиоактивность
как бренд



СЛЕДИТЕ ЗА ЗДОРОВЬЕМ
ПЕЙТЕ НАТУРАЛЬНУЮ УГЛЕКИСЛУЮ ЩЕЛОЧНУЮ
РАДИОАКТИВНУЮ ВОДУ

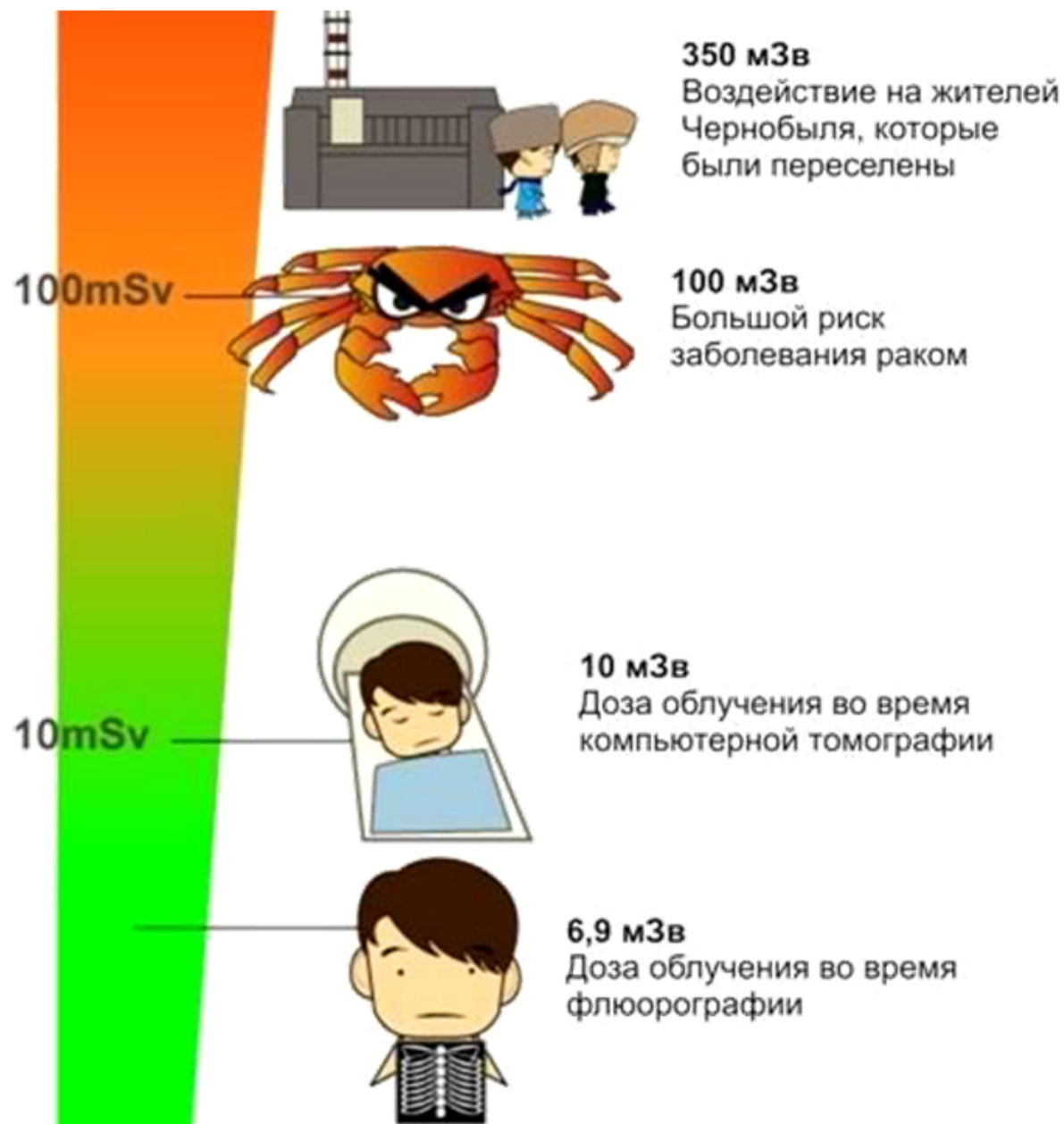
СЛЕДИТЕ ЗА ЗДОРОВЬЕМ
ПЕЙТЕ НАТУРАЛЬНУЮ УГЛЕКИСЛУЮ ЩЕЛОЧНУЮ
РАДИОАКТИВНУЮ ВОДУ

„БОРЖОМ“
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ РАЙОННЫЙ БОЛШЕВИКОВСКИЙ СКЛАД
„БОРЖОМ“
ГЛАВКУРУПРА СССР ГРУЗИИ
Заведующий М. В. Бебуршвили.

С 1-го апреля—29 г. цены значительно снижены.
Продажа из склада оптом: 1-литровая бутылка
38 к.+5 к. за посуду, 1/2-литровая бут.—
20 к.+5 к. за посуду. В розницу, по всем
магазинам, аптекам, кооперативным столовым
и буфетам, 1-литровая бут. 44 к.+5 к. за посуду,
1/2-литровая бут.—23 к.+5 к. за посуду.
Ставки в 140 гр.—7 коп. во всех столовых,
закусочных, мясных и ларьках г. Москвы.
Заказы принимаются как по почте, теле-
графу, телефону, так и по всем мясным
„Боржом“.

Почтовый адрес: Саловая-Славская, д. № 19, угол Орликова пер.
Телеграфный: Москва Боржом. Телефон 1-53-34, 1-33-58.

Радиация вокруг нас



Охрана окружающей среды

Опасность
радиации



Хиросима, Нагасаки
6,9 августа 1945



Александр Литвиненко
4 декабря 1962,
Воронеж — 23 ноября
2006, Лондон

Фукусима
11 марта 2011

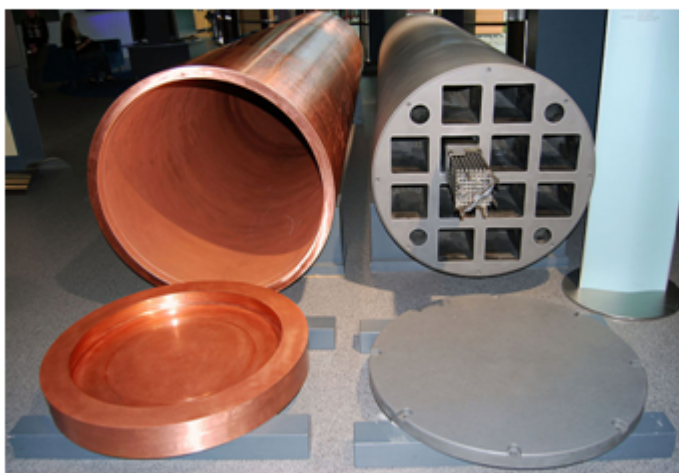


Охрана окружающей среды

Утилизация радиоактивных отходов [РАО] – актуальная задача современности.

Основные методы утилизации РАО

1) **Изоляция** - вредные вещества концентрируются в контейнерах и защищаются специальными барьерными веществами. Природным аналогом контейнеров могут служить слои водоупоров. В случае повреждения защитных оболочек возникнет технологическая катастрофа.



Капсула для отработанного ядерного топлива



Сегодня этот метод используют как временную меру

Охрана окружающей среды

2) **Рассеяние** - разбавление вредных веществ до уровня, безопасного для биосферы. Реализуется сливом отходов в воду или сбросом газов в атмосферу. Применимо для соединений с коротким $T_{1/2}$ и нетоксичными продуктами распада. *Лимит практически исчерпан.*

3) **Существование вредных веществ в природе в химически устойчивых формах (СИНРОК).** Минералы в земной коре сохраняются сотни миллионов лет. Распространенные акцессорные минералы (циркон, сфен и другие титано- и цирконосиликаты, *апатит, монацит* и другие фосфаты и т.д.) обладают большой изоморфной емкостью по отношению к многим тяжелым и радиоактивным элементам и устойчивы практически во всем интервале условий *петрогенезиса.*

СИНРОК был разработан профессором *Тедом Рингвудом* в Австралийском национальном университете. Изначально СИНРОК разрабатывался для утилизации военных высокоактивных РАО США, но в будущем возможно его использование для гражданских нужд.

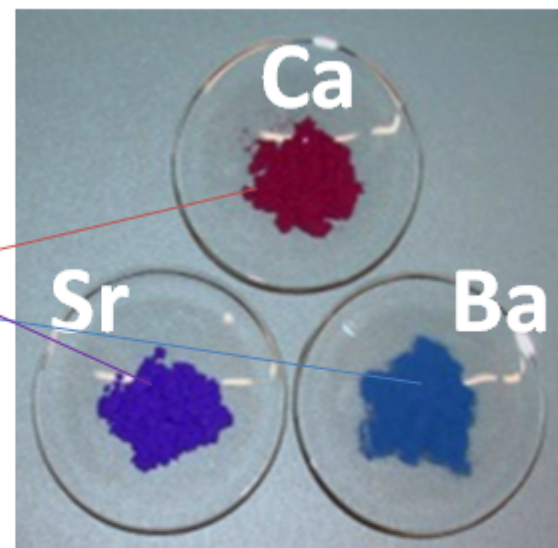
Пигменты на основе МСА

Открытие окрашенных МСА

$\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cu}_{0,3}\text{OH}_x$ – фиолетовый (2001 год)

$\text{Ba}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cu}_{0,3}\text{OH}_x$ – синий

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cu}_{0,3}\text{OH}_x$ – малиновый



Откуда
взялся цвет?

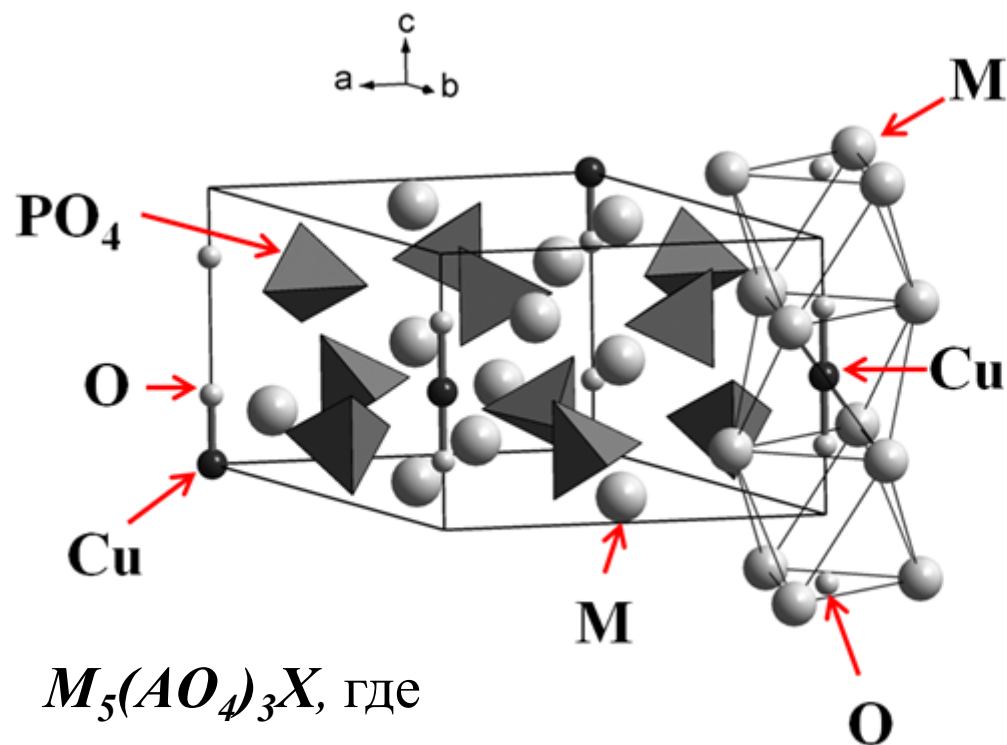
Производство красок с использованием гидроксипатитов,
легированных медью www.ferro.com

[38] Kazin P.E., Karpov A.S., Jansen M., Nuss J., Treryakov Y.D. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2003. B. 629. S. 344.

[39] Kazin P.E., Karpov A.S., Jansen M., Nuss J., Treryakov Y.D. // Solid State Sciences. 2003. V. 5. P. 1277

Пигменты на основе МСА

Неожиданное положение иона меди [38, 39]



$M_5(AO_4)_3X$, где

M – ион металла;

AO_4 – тетраэдрический анион;

X – моно- или двухатомный анион (гидроксид, галогенид) //в

гексагональных каналах, сформированных атомами M //

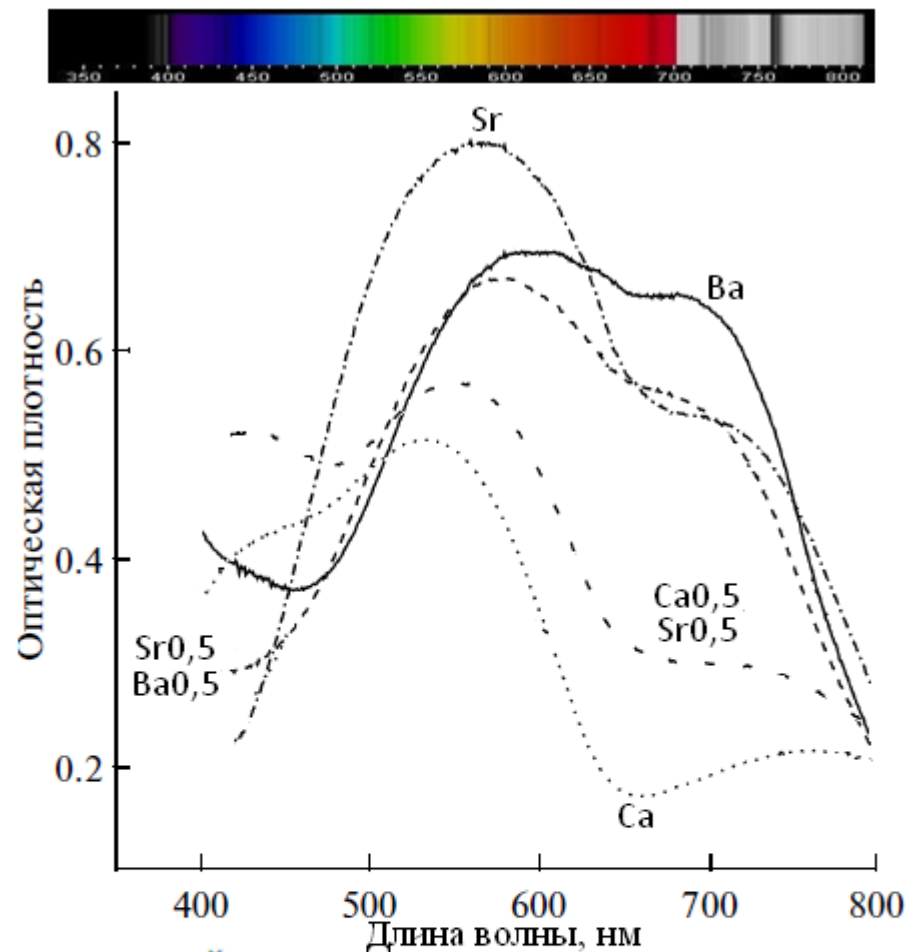
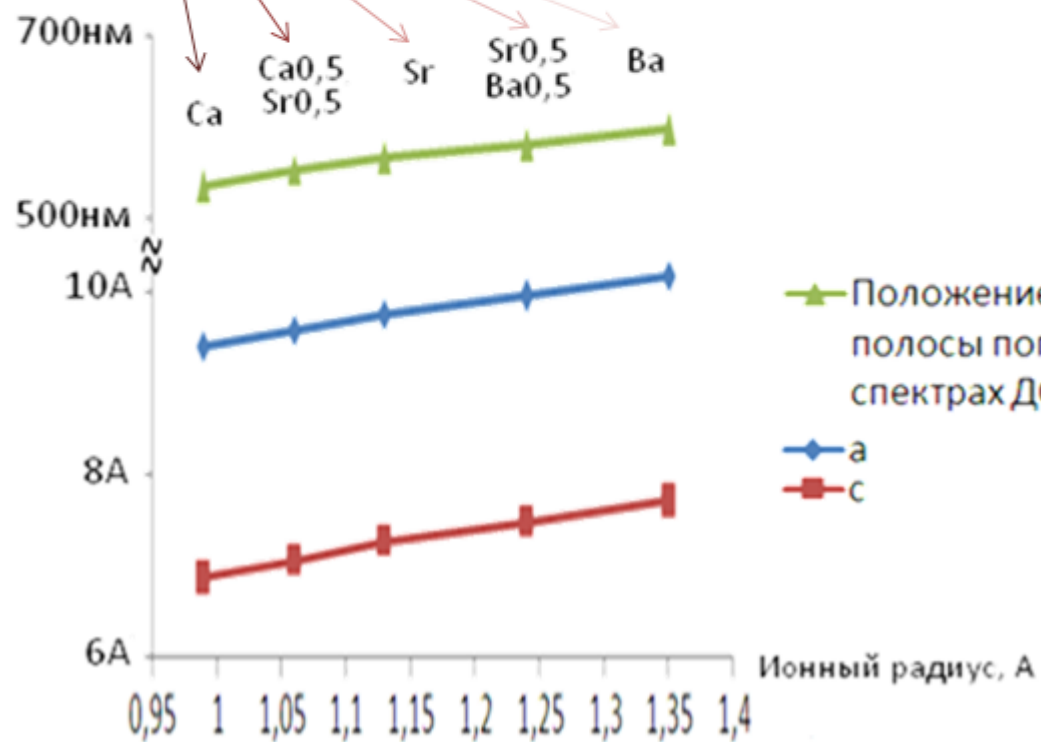
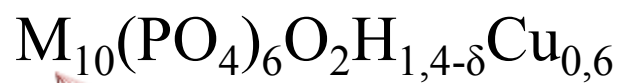
Подтверждение:
Синтез в различных атмосферах (кислород, воздух, азот, аргон)
Магнитная восприимчивость

+1 ↔ нет окраски

+3 ↔ окраска

Возможны электронные переходы: d-d и с переносом заряда

Зависимость спектров
диффузного отражения от
химического состава
медьсодержащих МСА



Пигменты на основе МСА

Актуальность исследований

Пигменты – материалы не подлежащие вторичной переработке. Большая часть пигментов желтого и оранжевого цвета основаны на соединениях свинца и кадмия. Им практически нет аналогов по цветовым и ценовым характеристикам.



ПДК меди в 1000 раз больше, чем ПДК кадмия и более чем в 33 раза больше, чем ПДК свинца [40]

Малиновый → **Красный** → **Оранжевый** → **Желтый**

Возможно ли сместить окраску кальциевого медьсодержащего апатита в желто-оранжевую область?

Методы: катионное и анионное замещение.



Свинцовый сурик –
румяна, помада.



Свинцовый белила –
белила, пудры.



Те же пигменты
использовали при
написании картин...

Пигменты на основе МСА



Примеры полученных окрасок



Основные методы синтеза МСА

«Мокрый» метод синтеза.

Распространенный метод получения высокодисперсных порошков [3, 25, 41-44]. Возможно даже получение наноразмерных порошков при осаждении в безводном этаноле [45]. Также на размер получаемых частиц можно повлиять, используя мецеллообразующие компоненты [46].

Достоинства: не требует высоких энергетических затрат; быстрый метод получения высокодисперсных порошков

Недостатки: необходимость мониторинга процесса синтеза (рН, скорость перемешивания, температура и пр.); полученный материал зачастую не обладает высокой кристалличностью; отклонения состава от стехиометрического.

[41] 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.

[42] 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.

[43] H. Pan, B.W. Darvell. Effect of Carbonate on Hydroxyapatite Solubility. // *Crystal Growth & Design*. 2010. V.10. N.2. P.845-850.

[44] 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.

[45] P. Layrolle, A. Lebugle. Synthesis in Pure Ethanol and Characterization of Nanosized Calcium Phosphate Fluoroapatite. // *Chem. Mater.* 1996. V.8. P.134-144.

[46] M. Llusar, C. Sanchez. Inorganic and Hybrid Nanofibrous Materials Templated with Organogelators. // *Chem. Mater.* 2008. V.20. P.782–820.

Основные методы синтеза МСА

Твердофазный метод синтеза.

Достаточно простой метод получения порошков или керамик. Данный метод применим в том случае, когда образующийся материал обладает хорошей термической стойкостью [34, 47, 48].

Достоинства: не требует постоянного контроля и мониторинга процесса; высокая кристалличность материалов; строгое соответствие стехиометрии, возможность получения керамик различной пористости.

Недостатки: требуется больше времени, чем в случае мокрого синтеза; энергозатратность; поверхность полученных порошков не обладает высокой спецификой [49].



[47] 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.

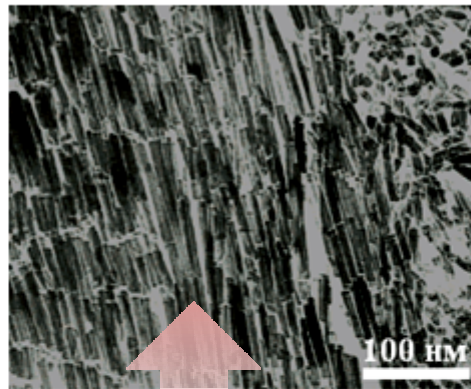
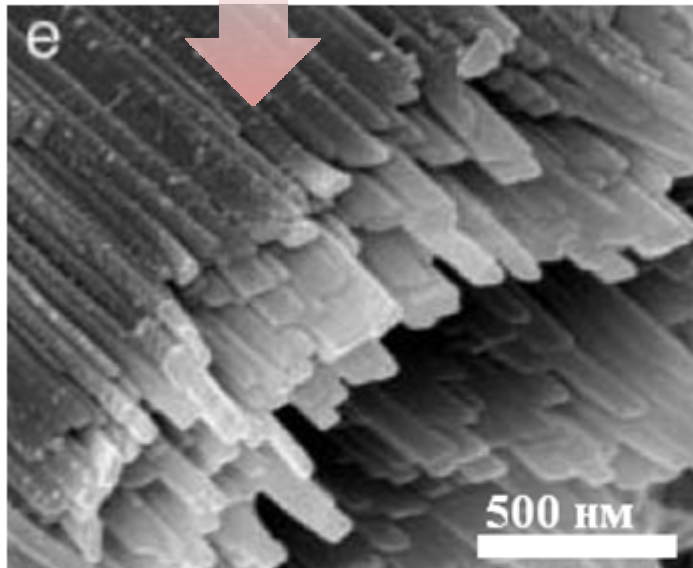
[48] A. Nzihou, B. Adhikari. Effect of Oxides and Nitrates of Lead on the Sintering and Densification of Hydroxyapatite Adsorbents. // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. V.43. P.3325-3335.

[49] 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.

Основные методы синтеза МСА

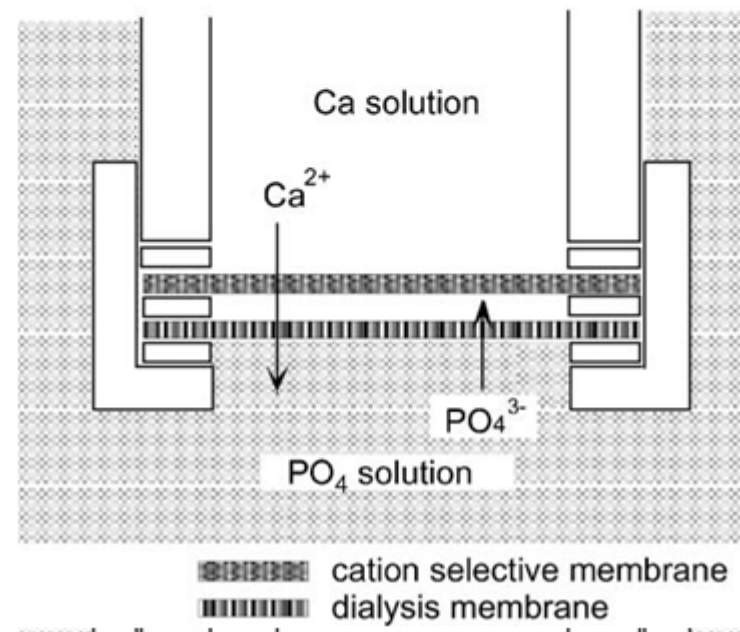
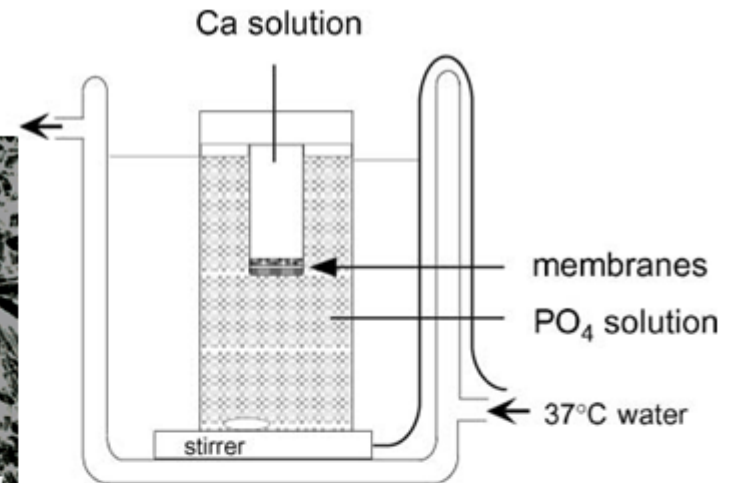
Немного специфики

Синтез искусственного аналога зубной эмали



Зубная
эмаль

Специфическая структура зубной эмали обеспечивает ее физические свойства. Для того, чтобы получить такую структуру был предложен мембранный метод.



[11] 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.

Основные методы анализа МСА

1. **Рентгенофазовый анализ.** Определение фазового состава (в том числе мониторинг фазового состава в процессе работы); оценка и уточнение параметров кристаллической решетки (метод МНК Ритвельда соответственно).
2. **Спектроскопия диффузного отражения.** Используется для исследования окраски.
3. **Инфракрасная спектроскопия.** Исследование поведения групп (галогены, OH, PO₄).
4. **Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой.** Уточнение брутто-формулы полученных веществ.
5. **Растровая электронная микроскопия.** Анализ поверхности полученных материалов (керамики).
6. **Рентгеноспектральный микроанализ.** Качественный анализ поверхности материала.
7. **Трансмиссионная электронная микроскопия.** Исследование микроструктуры материалов (порошки, наночастицы).
8. **Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов.** Это – прямой метод, позволяющий определить наличие легких ионов (литий, натрий) в кристаллической решетке и оценить их количество.

Спасибо за внимание!