

## СТРУКТУРА І СИНТЕЗ СТЕХІОМЕТРИЧНИХ АПАТИТІВ

Вінницький національний технічний університет

**Анотація**

Дослідження електронної будови та властивостей апатитоподібних сполук на сьогодні є актуальною науковою задачею через розширення сфери їх практичного застосування. Вивчення процесів формування кристалів апатиту в біологічних тканинах та механізмів акумулювання важких металів є важливим для рішення матеріалознавчих, медико-біологічних та екологічних проблем, а також для створення нових технічних приладів і систем, що використовують принципи побудови і функціонування біологічних тканин.

**Ключові слова:** гідроксоapatити, аморфний фосфат кальцію, атомносілова мікроскопія, технологія синтезу.

**Abstract**

The study of the electronic structure and properties of apatite-like compounds is an urgent scientific task today due to the expansion of their practical application. The study of the processes of apatite crystal formation in biological tissues and the mechanisms of heavy metal accumulation is important for solving material science, biomedical and environmental problems, as well as for the creation of new technical devices and systems that use the principles of construction and functioning of biological tissues.

**Key words:** high-temperature superconductivity, valence, unit cell, X-rays line shift.

**Вступ**

Проблеми екологічної безпеки і здоров'я людини стали для людства одними із головних питань початку третього тисячоліття. При цьому однією із принципових задач на цьому шляху є розробка технологій синтезу матеріалів медико-біологічного і екологічного застосування. На цьому напрямку апатити і апатитоподібні з'єднання займають одну із центральних позицій. Слід відзначити їх високу толерантність до живої тканини. Матеріали на основі апатитоподібних сполук вже знаходять своє застосування в обчислювальній техніці, при створенні квантових генераторів, в області комунікаційних засобів, енергетиці, наномедицині, нанобіоніці.

**Результати досліджень**

Апатити – клас сполук із структурою із структурою, що належить до гексагональної просторової групи  $R\bar{6}_3/m$  і загальним хімічним складом  $Me_{10}(ZO_4)_6X_2$ ; де  $Me^{n+}$ ;  $n=1\div 3$ ;  $Z^{m+}$ ;  $m=1\div 3$ ;  $X^{k-}$  – аніон з  $k=1\div 3$ . До прикладу:

$Me^{n+}$	<i>Ca</i>	<i>Pb</i>	<i>Cd</i>	<i>Sr</i>	<i>Ni</i>	<i>Ev</i>	<i>Al</i>	<i>Y</i>
$Z^{m+}$	<i>P</i>	<i>As</i>	<i>V</i>	<i>Cr</i>	<i>Si</i>	<i>C</i>	<i>Al</i>	<i>S</i>
$X^{k-}$	<i>OH</i>	<i>F</i>	<i>Cl</i>	<i>Br</i>	<i>I</i>	<i>O</i>	<i>N</i>	<i>CO<sub>3</sub></i>

Основним і найбільш поширеним представником сімейства апатитів являється гідроксоapatит кальцію  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , *Ca* – *ГАП*, в якого іони металу займають два різних кристалографічних положення: колонку із атомів кальцію при  $z=0$ ,  $\frac{1}{2}(Ca_{(1)}^{2+})$  і гвинтову лінію-вісь при  $z=\frac{1}{4}$ ,  $\frac{3}{4}(Ca_{(2)}^{2+})$ .

Кристалічна структура сполук  $M_{10}(PO_4)_6X_2$ , де *Ca* і  $X=OH, F, Cl$  або *Br* визначена за допомогою методів синхротронного рентгенівського аналізу і нейтронографії в роботі [1]. Решітка всіх сполук являється гексагональною і належить до просторової сполуки  $R\bar{6}_3/m$ .

Монокристали  $Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$  вирощували потоковим методом з використанням ізостатичного стиску суміші  $\beta$ -трикальцій-фосфата і  $Ca(OH)_2$ . Після хімічного травлення водним розчином 0,05 *HCl*, поверхню *Ca* – *ГАП* досліджували методом атомно-силової мікроскопії, що дало змогу знайти відстань між карбоксильними групами і поверхнею *Ca* – *ГАП*, яке виявилось рівним  $\sim 0,4\text{Å}$ .

Синтез  $Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$  з монаклінною структурою «мокрим» методом з послідовним відпалюванням на протязі однієї години в повітряному середовищі при  $1473K$ . Вільний від карбоната продукт мав відношення  $Ca/p=1,65$ , що дещо менше теоретичного значення ( $1,67$ ) в роботі [2]. Кристалічну структуру визначили методом рентгенівської дифракції і на 98% відповідала монаклінній симетрії з просторовою групою  $p2_1/v$ ,  $\rho=3,14\text{г/см}^3$  і параметрами кристалічної решітки  $a=9,426(3)\text{Å}$ ,  $b=18,856(5)\text{Å}$ ,  $c=6,887(1)\text{Å}$ ,  $i\ j=119,97(1)^0$ .

Мікрокристалічний  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  отримали із лужних розчинів при рН 4,5-12,0. Первинна тверда фаза являлась аморфним фосфатом кальцію (АФК), яка з часом перетворювалась в МК ГАП. Зменшення періоду індукції із збільшенням рН, температури і концентрації реагента корелює із зменшення концентрації  $HPO_4^{2-}$ .

Стехіоматричний  $Ca$ -ГАП ( $Ca/p=1,66$ ) отримували із лужних розчинів при  $95^\circ\text{C}$  методом титрування кислотою в атмосфері азоту. В результаті отримали зразки апатиту із стехіометричним відношенням  $Ca/p$ . Фазовий склад отриманих порошків залишався постійним після нагрівання на протязі 2 годин при  $900^\circ\text{C}$ . Параметри решітки отриманих кристалічних порошків залишилися в хорошій відповідності з дифракційними даними картотеки для випадку  $Ca$  – ГАП (ASTM9 – 432).

Синтез чистого  $Ca$  – ГАП з використанням ортофосфорної кислоти і кальцита приводить до отримання після прокалювання при  $900^\circ\text{C}$  суміші апатиту і трикальцій фосфату. В присутності кальці та формується спочатку суміш апатиту і кальці та, реакція між якими протікає через стадію утворення карбонатапатиту, але після витримки (7 годин) в атмосфері азоту формується  $Ca$  – ГАП.

Інтерес до дослідження апатитоподібних з'єднань двоцвалентного свинцю, в тому числі з різними оксоаніонами зв'язаний з пошуком нових нелінійних оптичних матеріалів. Прикладом такого роду кристалів є  $PbB_4O_7$  і  $Pb_3(PO_4)_3$ .  $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  ( $Pb$ -ГАП) синтезували методом гідролізу кислого фосфату свинцю  $PbHPO_4$  і реакцією між  $(NH_4)_2HPO_4$  і нітратом свинцю. Рентгеноструктурний аналіз показав, що найкоротша відстань  $Pb-O$  в  $Pb$ -ГАП складає  $2,18\text{Å}$ .

Унікальною характеристикою  $Ca$  – ГАП є нестехіометричність його складу. Відношення  $Ca/p$  використовується як індекс нестехіометричності. В таких гідроксоапатитах від'ємний заряд компенсується введенням іонів  $H^+$ , що приводить до утворення молекул  $H_2O$  в кристалографічних позиціях  $(OH)$ . Синтез  $Ca$  – ГАП з різним відношенням  $Ca/p$  присвячено багато робіт [3]. Всиановлено, що склад кристалічної фази і морфологія частинок сполуки визначається концентрацією реагентів у вихідних рідинах. Користувались методом синтезу нестехіометричного  $Ca$  – ГАП запропонованим у роботі [4]. Етиленгліколевий розчин  $Ca(OAC)_2 \cdot H_2O$  і розчин  $A_2O_5$  в бутанолі використовувались в якості вихідних реагентів для отримання  $Ca$  – ГАП. Уксусна кислота і нітрат амонію ( $NH_4NO_3$ ) використані як стабілізатор і окислювач.

## Висновки

Отримані різними методами  $Ca$  – ГАП показали задовільні результати їх застосування:

- ГАП можуть бути корисними для закритих екосистем;
- перспективні системи для селективної очистки різних середовищ;
- поглиначі іонів важких металів, в тому числі іони урану;
- володіючи хорошою біосумісністю використовуються в якості твердо тільних імплантів.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. J.Y.Kim, R.R.Fenton, B.A.Hunter, B.J.Kennedy. Powder diffraction studies of synthetic cambiums and lead apatites. – Australian Journal of chemistry, 2000, 53, p. 679-686.
2. T.Ikota, A. Yamazaki, S. Nakatura, M. Akao. Preparation and structure refinement of monoclinic hydroxiapatite. –Journal of solid state chemistry, 1999, 144,2, p. 272-276.
3. A Yasukawa, T. Matsuura, M. Nakajima, K. Kandori, I. Ishikawa Preparation of nonstoichiometric calcium hydroxiapatite using formamide. –Materials Research Bolletin, 1999, 34,№4, p. 589-601.
4. JW. Wong, J.L. Baptista. A new synthesis of hydroxiapatite. –Journal of the European ceramic society, 1997, 17, №9 p. 1151-1156.

***Касіяненко Василь Харитонович*** – док.фіз.-мат. наук, професор кафедри загальної фізики, Вінницький національний технічний університет.

***Kasianenko Vasyl Kharitonovich*** - doctor of physical and mathematical sciences, Professor of the Department of General Physics, Vinnitsa National Technical University.

***Бурдейний Володимир Мефодійович*** - кандидат фізико-математичних наук, доцент, професор кафедри загальної фізики, Вінницький національний технічний університет,

***Burdeynyy Volodymyr Mefodiyovych*** - candidate of physical and mathematical sciences, Professor of the Department of General Physics, Vinnitsa National Technical University.