

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

Погосова М.А.

Пожалуй, одна из первых ассоциаций, возникающих при встрече со словом «апатит», это ископаемые минералы. 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. Апатит (а точнее кальциевый гидроксипатит) также широко известен, как основной неорганический компонент костей и зубов животных и человека. Эти апатиты обладают различным химическим составом, однако относятся к одной группе материалов со структурой апатита.

Для подобных материалов можно привести общую формулу $M_{10}(AO_4)_6X_2$, где М – двухвалентный иона металла (Ca, Sr, Ba, Cd, Pb...) или же смесь трех- и моновалентного ионов. А – чаще всего P, Si, V и пр. X – галогены, ОН группа. Практически все материалы со структурой апатита относятся к пространственной группе $R\bar{6}_3/m$. В кристаллической решетке ионами М 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 $R\bar{6}_3/m$.

Исследование материалов, обладающих структурой апатита, постоянно развивается во всем мире, в то время как области применения подобных материалов становятся все более разнообразными. Впервые прикладными характеристиками кальциевого гидроксипатита заинтересовались производители сахара в США в 50-е годы XX века. Тогда его впервые стали применять в качестве эффективного промышленного сорбента [1]. Сегодня материалы со структурой апатита применяют в самых разнообразных областях, вот некоторые из них:

Медицина – разнообразные биосовместимые и биорезорбируемые материалы (костные клеи, импланты, покрытия металлических имплантов, лекарственные носители), расходные материалы для медицинских анализов (наполнители для хроматографических колонок).

Энергетика – ионные проводники (твердофазные ионопроводящие мембраны для топливных ячеек).

Нефтепереработка – катализаторы для конверсии метана и синтеза различных органических соединений.

Охрана окружающей среды – сорбенты (очистка сточных вод от радионуклидов и тяжелых металлов).

В 2002 году в лаборатории неорганического материаловедения Химического факультета МГУ была открыта еще одна область применения материалов с подобной структурой – **неорганические пигменты** [2]. Было обнаружено возникновение интенсивной окраски голубого, фиолетового и малинового цветов у бариевого, стронциевого и кальциевого гидроксиапатитов соответственно, в ходе их легирования оксидом меди CuO [3,4]. Было показано, что ионы меди внедряются в гексагональные каналы апатита и присутствуют в степени окисления +1 ($\approx 98\%$) и +2 ($\approx 2\%$). Более того, окраска обусловлена ионами Cu^{+2} , а ее интенсивность увеличивается с ростом как общего количества введенной меди, так и доли меди (II) [3].

Было выдвинуто предположение, что на спектр окраски влияют параметры решетки исходной матрицы. Однако результаты дальнейших исследований показали, что смешанные Ca-Sr, Sr-Ba и Ca-Sr-Ba гидроксиапатиты обладают более бледной и «грязной» окраской [5], тогда как Ca-Li гидроксиапатит окрашен в интенсивный винный цвет [6]. Тем самым было установлено, что зависимость спектра окраски от химического состава и структуры материала более сложна. В связи с этим возник интерес к дальнейшему варьированию состава матрицы со структурой апатита с целью оценить ее влияние на окраску конечного материала.

Существует три основных метода синтеза подобных материалов:

Твердофазный метод синтеза – позволяет получать порошки и керамику. Реальный химический состав полученных таким образом материалов очень близок к номинальному. Требуется больших энергетических затрат. Прост в исполнении. Не требует постоянного мониторинга.

Методы «мягкой химии» - как правило, соосаждение из растворов. Позволяет получать мелкодисперсные порошки (размер частиц при определенных условиях может составлять несколько десятков нм). Реальный химический состав не всегда соответствует номинальному. Зачастую требуется соблюдения большого количества факторов (рН, температура, скорость перемешивания, скорость сливания и пр.). В связи с этим практически всегда требуется постоянный мониторинг процесса. Метод не энергозатратный.

Метод пиролиза аэрозолей – позволяет получить мелкодисперсные порошки. Рутинный и энергозатратный метод, необходим для получения наночастиц.

Каждый метод имеет свои особенности и позволяет получать материалы с определенными характеристиками. В зависимости от того, какую цель преследует тот или иной исследователь, ему следует выбрать тот или иной метод синтеза.

Литература

1. E.P. Barrett, J. M. Brown, S. M. Oleck. *Industrial and Engineering Chemistry*, 43, 639-654, 1951
2. www.ferro.com
3. P.E. Kazin, A.S. Karpov, M. Jansen, et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 629, 344-352, 2003
4. A.S. Karpov, J. Nuss, M. Jansen, P.E. Kazin, Yu.D. Tretyakov, *Solid State Sci.*, 5, 1277-1283, 2003
5. П. Е. Казин, М. А. Зыкин, А. А. Ромашов, Ю. Д. Третьяков, М. Янзен, Ж. Неорг. Химии, 55, 179-183, 2010
6. M.A. Pogosova, P.E. Kazin, Y.D. Tretyakov, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 284, 33-35, 2012