

УДК 549.07/753.1:53.091

DOI: 10.15372/KhUR20160511

## Исследование процесса замещения фосфата на алюминат в структуре гидроксиапатита при механохимическом синтезе и отжиге

М. В. ЧАЙКИНА<sup>1</sup>, Н. В. БУЛИНА<sup>1</sup>, А. В. ИЩЕНКО<sup>2,3</sup>, И. Ю. ПРОСАНОВ<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: chaikinam@solid.nsc.ru

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия<sup>3</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

(Поступила 15.10.15)

### Аннотация

Механохимическим методом синтезированы образцы гидроксиапатита (ГАП) с введением в реакцию смесь от 0.1 до 1.5 моль  $Al_2O_3$  на 1 моль ГАП. Образцы после механохимического синтеза и отжига исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА) с уточнением параметров элементарной ячейки, размера кристаллитов и расчетом концентраций фаз по методу Ритвельда, а также методом ИК-спектроскопии и электронной микроскопии с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом. Установлено, что после механохимического синтеза, по данным РФА, образуется однофазный нанокристаллический ГАП, без исходных и сопутствующих фаз. Параметры ячейки механохимически синтезированного ГАП незначительно изменяются после введения 0.1 моль оксида алюминия, а затем остаются постоянными. После отжига образцов установлено вхождение в структуру ГАП до 0.5 моль ионов алюминия на 1.0 моль ГАП. Однофазный Al-замещенный ГАП получен при введении в реакцию смесь до 0.25 моль оксида алюминия. При введении 0.5 моль и более  $Al_2O_3$  помимо Al-замещенного ГАП образуются алюминаты кальция состава  $Ca_3Al_2O_6$  и  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ . Пока не ясно, в виде какого иона алюминий входит в структуру ГАП. Рассмотрен вопрос о координационном окружении алюмината, входящего в структуру Al-замещенного ГАП. Для алюминатов кальция характерно октаэдрическое окружение ионов алюминия, однако при замещении фосфата другими анионами в структуре ГАП катион комплексного аниона обычно имеет тетраэдрическое окружение. На основании полученных методом ИК-спектроскопии данных сделано предположение, что с введением оксида алюминия в количестве 1.0 и 1.5 моль появление полос поглощения в области 745–900  $cm^{-1}$  в ИК-спектрах образцов обусловлено вхождением алюмината в структуру апатита в виде группы  $AlO_3^{3-}$  в тетраэдрическом окружении, как в  $Ca_3(AlO_3)_2$ . Al-замещенный ГАП может представлять интерес для покрытия медицинских имплантатов из корундовой керамики.

**Ключевые слова:** механохимический синтез, алюминат-замещенный гидроксиапатит

### ВВЕДЕНИЕ

Гидроксиапатит (ГАП)  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  является минеральной составляющей костной и зубной ткани человека и широко используется в медицине: в качестве материала при

изготовлении керамики, зубных паст и цементов, терапевтических средств при остеопорозе, для косметических средств при пластике и для адресной доставки лекарств [1]. Одно из важных направлений применения ГАП – в качестве материала для биосовместимой

керамики, покрытия имплантатов для травматологии, ортопедии и челюстно-лицевой хирургии [2, 3]. Органогенный ГАП имеет более сложный состав, чем ГАП с идеализированной формулой, и включает ряд замещений в анионной и катионной подрешетках [4, 5]. Фосфат органогенного апатита частично замещен карбонатом, с образованием карбонатапатита В-типа, который можно представить формулой  $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6-x(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x}$  [6]. Помимо иона карбоната органогенный апатит содержит ряд микроэлементов, замещающих фосфат и кальций и играющих важную биологическую роль [7].

Гидроксипатит имеет гексагональную структуру с пространственной группой  $R\bar{6}_3/m$ . Элементарная ячейка ГАП включает 42 атома с параметрами:  $a = b = 0.942$  нм,  $c = 0.688$  нм [8, 9]. Ионы кальция имеют две позиции – Ca1 и Ca2. Кальций первой позиции с симметрией  $C_3$  координирован девятью атомами кислорода фосфатных групп, а кальций второй позиции с симметрией  $C_{1h}$  связан с шестью атомами кислорода фосфатных групп и атомом кислорода OH-групп, образуя семивершинник [8]. Структура ГАП допускает широкий ряд замещений, как в анионных подрешетках (фосфата и групп OH), так и позиций кальция. Путем модификации ГАП различными заместителями можно изменять его физико-химические и биологические свойства и расширять сферу использования. Присутствие в структуре ГАП таких микроэлементов, как  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Ag}^{1+}$ , придает ему бактерицидные свойства [10]. Исследования керамики из ГАП с частичным замещением фосфата на ионы  $\text{SiO}_4^{4-}$ , проведенные *in vitro* и *in vivo* на клеточных культурах различных животных и человека, показали, что керамика из кремнийзамещенного ГАП способствует более быстрому вживлению имплантатов по сравнению с образцами, не содержащими силикатный ион [11].

Наряду с металлическими имплантатами для изготовления как отдельных деталей имплантатов, так и цельных изделий все шире применяется керамика из корунда и циркония [12–14]. Это определяет интерес к синтезу ГАП с частичным замещением фосфата на алюминат, который может использоваться в

качестве покрытий имплантатов из корундовой керамики.

Работ по синтезу ГАП с достоверными данными по замещению фосфата на алюминат нами не найдено. Авторы [15] исследовали соосаждение трехвалентных катионов, в том числе алюминия, при синтезе апатита с целью замещения кальция. По данным ИК-спектроскопии они сделали вывод, что ионы алюминия сорбируются поверхностью, взаимодействуя с OH-группами. Имеется работа по синтезу ГАП золь-гель методом, с введением заместителя в виде спиртового раствора нитрата алюминия в количестве от 10 до 40 % [16]. Полученный порошкообразный продукт пресовали в виде таблеток, отжигали при 900 °С и исследовали рядом методов. Многофазный продукт состоял преимущественно из  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{CaP}_4\text{O}_{11}$ , ваввеллита  $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_5$  и берарта  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})$  [16].

В работе [17] приведены данные о влиянии ионов алюминия на процесс осаждения ГАП при синтезе из растворов и кристаллизации из аморфного фосфата кальция, на скорость образования ГАП, но нет информации о вхождении ионов алюминия в структуру полученного апатита.

Цель данной работы – синтез ГАП с включением в его структуру ионов алюминия. Данное исследование можно считать поисковым, так как нужно ответить на ряд вопросов:

- 1) Возможен ли синтез ГАП с включением в его структуру ионов алюминия?
- 2) В виде каких ионов алюминий входит в структуру ГАП?
- 3) Какое количество ионов алюминия может войти в структуру ГАП?

Для решения поставленной цели нами выбран перспективный механохимический метод синтеза. От получения ГАП из растворов, гидротермальным, золь-гель и керамическим методами [18–20] он выгодно отличается простотой и позволяет за 30 мин непосредственно в мельнице-активаторе получить готовый нанокристаллический продукт [21, 22].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Механохимический синтез (МХС) образцов модифицированного ионами алюминия гидрок-

сиапатита (ГАП-А1) проводился в планетарной мельнице АГО-2 с двумя стальными охлаждаемыми водой барабанами, вместимостью 150 мл каждый, шарами массой 200 г, при частоте вращения барабанов  $1200 \text{ мин}^{-1}$ . Соотношение навески реакционной смеси и массы шаров составляло 1 : 20, синтез проводился в течение 30 мин. Для предотвращения “натира” железа барабаны и шары предварительно “футеровались” реакционной смесью в течение 1 мин. При этом вся рабочая поверхность покрывалась синтезируемой смесью, остатки которой выбрасывали, загружали идентичную смесь реагентов непосредственно для МХС. Синтезированные образцы отжигались при  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3 ч в электрической печи марки ПВК 1.4-8.

Исходными реагентами служили  $\text{CaHPO}_4$ , прокаленный  $\text{CaO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Использовали оксид алюминия квалификации “ч. д. а.”, фосфат кальция для люминофоров и оксид кальция квалификации “ч.”. Соотношение компонентов реакционной смеси рассчитано таким образом, чтобы при анионном замещении фосфата на алюминат соблюдалась стехиометрия. Реакции компонентов смесей и заданный состав синтезируемого продукта приведены в табл. 1.

Продукты МХС до и после отжига исследовали рядом методов. Рентгенограммы регистрировались на порошковом дифрактометре D8 Advance в геометрии Брэгга – Brentano с  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением, никелевым  $K_\beta$ -фильтром и сверхбыстрым позиционно-чувствительным одномерным детектором Lynx-Eye (угол захвата  $3^\circ$ ). Рентгенофазовый анализ соединений проводился с использованием программы EVA [23] и базы данных порошковых рентгенограмм

ICDD [24]. Уточнение параметров элементарной ячейки, размера кристаллитов, а также расчет концентраций фаз проводили по методу Ритвельда в программе Topas [25]. ИК-спектры снимали на спектрометре “Инфралюм-801”; таблетки образцов получали по стандартной методике прессованием с КВг. Нанокристаллы образцов ГАП до и после отжига исследовали методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМВР) на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2010 с определением их элементного состава методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭДРМ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Механохимически синтезированные образцы представляли собой агрегаты нанокристаллических частиц. При исследовании этих образцов методом ПЭМВР установлено, что размеры частиц варьируют от нескольких до 30 нм.

Образцы имеют характерный для ГАП ИК-спектр с полосами поглощения деформационных колебаний связей  $\nu_4 \text{ O-P-O}$  при  $570$  и  $600 \text{ см}^{-1}$  и валентных колебаний  $\nu_3 \text{ P-O}$  связей при  $1048$  и  $1090 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1). На ИК-спектрах синтезированных образцов присутствует плечо при  $630 \text{ см}^{-1}$ , обусловленное деформационными колебаниями связей  $\text{O-H-O}$ , и слабая полоса поглощения при  $3575 \text{ см}^{-1}$  валентных колебаний связей  $\text{OH-групп}$ , локализующихся вдоль оси  $b_3$  в структуре ГАП. На ИК-спектрах имеются также полосы поглощения, характерные для иона карбоната

ТАБЛИЦА 1

Соотношение компонентов реакционной смеси для синтеза алюминат-модифицированного ГАП и заданный состав продукта

Образцы		Соотношения компонентов реакционной смеси	Заданный состав продукта
до отжига	после отжига		
ГАП-0.1Al	ГАП-0.1Al-T	$5.9\text{CaHPO}_4 + 4.1\text{CaO} + 0.05\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.9}(\text{AlO}_3)_{0.1}(\text{OH})_2$
ГАП-0.25Al	ГАП-0.25Al-T	$5.75\text{CaHPO}_4 + 4.25\text{CaO} + 0.125\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.75}(\text{AlO}_3)_{0.25}(\text{OH})_2$
ГАП-0.5Al	ГАП-0.5Al-T	$5.5\text{CaHPO}_4 + 4.5\text{CaO} + 0.25\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.5}(\text{AlO}_3)_{0.5}(\text{OH})_2$
ГАП-0.8Al	ГАП-0.8Al-T	$5.2\text{CaHPO}_4 + 4.8\text{CaO} + 0.4\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.2}(\text{AlO}_3)_{0.8}(\text{OH})_2$
ГАП-1.0Al	ГАП-1.0Al-T	$5\text{CaHPO}_4 + 5\text{CaO} + 0.5\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{AlO}_3)(\text{OH})_2$
ГАП-1.5Al	ГАП-1.5Al-T	$4.5\text{CaHPO}_4 + 5.5\text{CaO} + 0.75\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{4.5}(\text{AlO}_3)_{1.5}(\text{OH})_2$

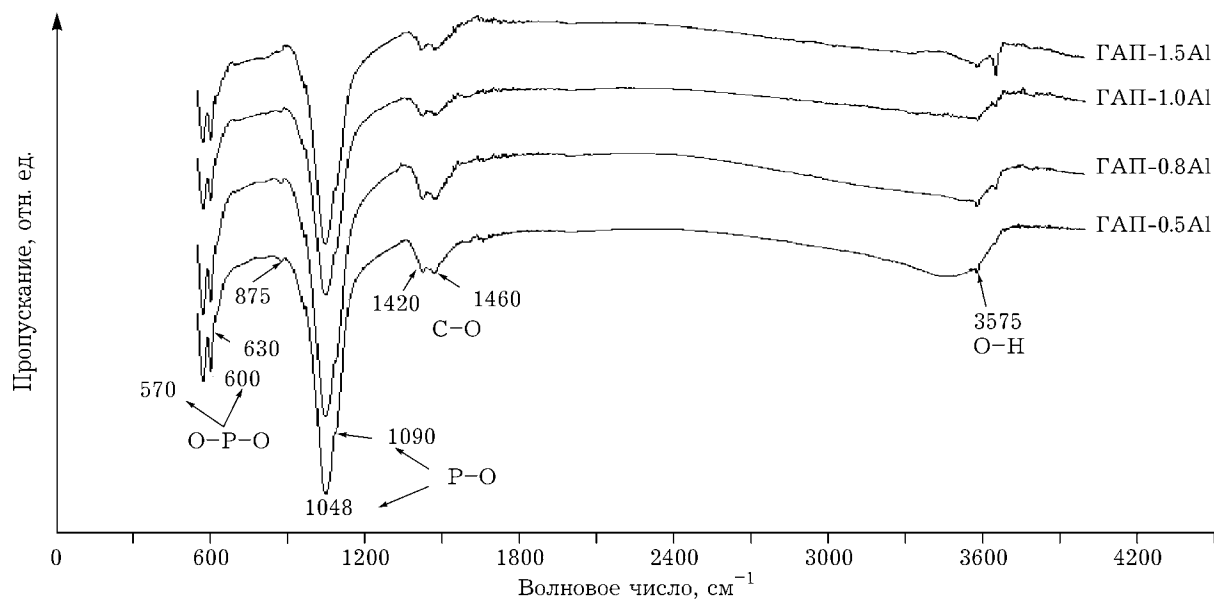


Рис. 1. ИК-спектры механохимически синтезированных образцов алюминат-модифицированного ГАП.

в структуре апатита: при  $875\text{ см}^{-1}$  за счет деформационных колебаний связей  $\text{O}-\text{C}-\text{O}$  и в области волнового числа  $1420\text{--}1460\text{ см}^{-1}$  – валентных колебаний связей  $\text{C}-\text{O}$  карбонатных групп в его структуре (см. рис. 1). Вхождение иона карбоната  $\text{CO}_3^{2-}$  в структуру ГАП с образованием карбонатапатита В-типа обычно наблюдается и при других методах синтеза ГАП в воздушной среде [20].

Образованию карбонатапатита при синтезе способствует влажность воздуха. Этот процесс можно описать следующими этапами взаимодействия компонентов смеси с воздушной средой. Оксид кальция реакционной смеси в первые секунды механической активации,

взаимодействуя с парами воды воздуха в мельнице, частично превращается в гидроксид кальция ( $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Гидроксид кальция взаимодействует с углекислым газом воздуха, образуя карбонат кальция:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , который взаимодействует с гидрофосфатом кальция и входит в структуру ГАП в положение фосфатной группы с образованием карбонатапатита В-типа [6]. Органогенный ГАП, слагающий минеральную часть костной и зубной ткани, состоит из подобного карбонатапатита [5].

На рентгенограммах механохимически синтезированных образцов присутствуют все характерные рефлексы апатита. Примесей дру-

ТАБЛИЦА 2

Фазовый состав и структурные данные образцов алюминат-модифицированного ГАП

Образцы	Количество введенного $\text{Al}_2\text{O}_3$ , моль	Концентрация ГАП, мас. %	Степень кристалличности, мас. %	ОКР ГАП, нм	Параметры ячейки ГАП		
					a, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>
ГАП	0	100	72	29	9.427(2)	6.899(2)	531.0(3)
ГАП-0.1Al	0.1	100	72	23	9.426(4)	6.905(3)	531.3(6)
ГАП-0.25Al	0.25	100	70	25	9.420(4)	6.909(3)	530.9(5)
ГАП-0.5Al	0.5	100	69	21	9.423(6)	6.909(4)	531.3(7)
ГАП-0.8Al	0.8	100	63	21	9.418(6)	6.909(4)	530.8(7)
ГАП-1.0Al	1	100	57	18	9.419(3)	6.906(3)	530.6(4)
ГАП-1.5Al	1.5	100	56	18	9.421(8)	6.912(6)	531.2(11)

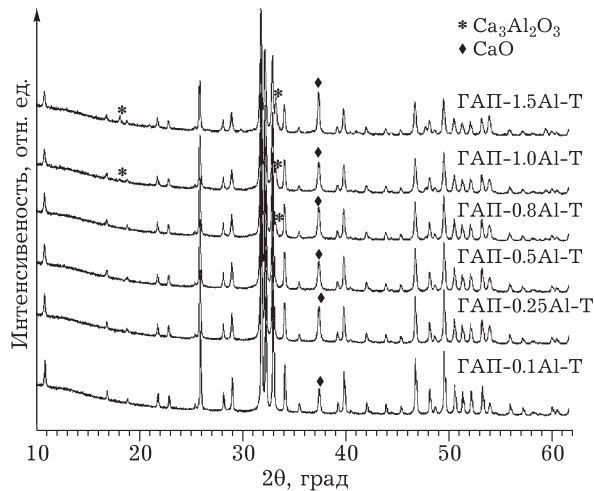


Рис. 2. Рентгенограммы алюминат-модифицированного ГАП после отжига.

гих фаз не обнаружено (табл. 2). Рефлексы исходных компонентов реакционных смесей не выявлены, следовательно, синтез прошел полностью. Средний размер кристаллитов, рассчитанный из рентгенограмм, с увеличением концентрации вводимого оксида алюминия уменьшается с 29 до 18 нм, как и степень кристалличности (см. табл. 2). Параметр ячейки с незначительно возрастает до концентрации 0.25 моль оксида алюминия, а затем остается постоянным в пределах ошибки расчета (см. табл. 2), что говорит о возможном, но очень незначительном вхождении алюминия в структуру ГАП в процессе МХС.

После отжига образцов на рентгенограммах имеются узкие интенсивные рефлексы апатита, что говорит о сформировавшейся структуре кристаллического продукта (рис. 2). Размер кристаллитов апатитовой фазы

уменьшается до концентрации 0.5 моль, затем начинает варьироваться (табл. 3). В соответствии с данными количественного анализа (см. табл. 3), начиная с концентрации оксида алюминия 0.5 моль в образцах после отжига появляется алюминат кальция состава  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ , а с концентрации 1 моль добавляется фаза майенита  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ . Содержание этих фаз возрастает по мере увеличения концентрации вводимого  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Таким образом, можно предположить, что до концентрации 0.25 моль (включительно) весь оксид алюминия находится в структуре апатита. При больших концентрациях оксид алюминия частично задействуется в образовании примесных фаз.

Помимо рефлексов апатита и алюминатов кальция на рентгенограммах всех отожженных образцов присутствуют рефлексы оксида кальция (см. рис. 2). Его образование можно объяснить разложением карбонатной группы карбонатапатита в процессе отжига образцов.

Уточнение параметров элементарной ячейки образцов после отжига выявило незначительное их возрастание (см. табл. 3), т. е. степень замещения при модификации ГАП оксидом алюминия незначительна.

Таким образом, не все заданное количество заместителя входит в структуру ГАП. Об этом свидетельствуют данные высокоразрешающей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, позволяющие осуществить локальное определение элементного состава наночастиц образцов. Установлено, что элементный состав ГАП с замещением фосфата на алюминат не всегда соответствует заданному количеству введенного алюминия. Примером мо-

ТАБЛИЦА 3

Фазовый состав образцов алюминат-модифицированного ГАП после отжига

Образцы	Количество введенного $\text{Al}_2\text{O}_3$ , моль	Концентрация, мас. %				ОКР ГАП, нм	Параметры ячейки		
		ГАП	CaO	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$		a, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>
ГАП	0	99	1	—	—	174	9.4231(1)	6.8829(1)	529.29(2)
ГАП-0.1Al-T	0.1	95	5	—	—	124	9.4222(1)	6.8836(1)	529.24(2)
ГАП-0.25Al-T	0.25	91	9	—	—	105	9.4223(1)	6.8848(1)	529.34(2)
ГАП-0.5Al-T	0.5	91	8	1	—	88	9.4222(1)	6.8848(1)	529.33(2)
ГАП-0.8Al-T	0.8	88	9	3	—	92	9.4236(1)	6.8859(1)	529.58(2)
ГАП-1.0Al-T	1	85	9	5	1	77	9.4236(1)	6.8860(1)	529.58(2)
ГАП-1.5Al-T	1.5	78	10	9	3	84	9.4256(2)	6.8874(2)	529.91(2)

гут служить данные рис. 3, где наночастица образца ГАП-1.5Al-T, по данным ЭДРМ, содержит всего 2.45 ат. % алюминия, хотя, согласно заданному количеству заместителя, должна содержать 9.37 ат. % алюминия на 1 моль ГАП. В составе частицы завышено содержание кальция. В верхней части микрофотографии вдоль края заметны частицы с межплоскостными расстояниями, соответствующими СаО. Образование наночастиц оксида кальция обусловлено поведением ГАП под электронным пучком в колонне микроскопа в условиях высокого вакуума, локального перегрева и восстановительной среды. Под влиянием электронного пучка наблюдается частичное разложение апатита с выделением оксида кальция в приповерхностных слоях и по краю тонких частиц.

Возникает вопрос: в виде каких еще соединений может находиться алюминий, не

вошедший в структуру ГАП? На рентгенограммах образцов с концентрацией введенного оксида алюминия 0.8–1.5 моль фиксируются рефлексы алюминатов кальция со значениями углов, соответствующими соединению  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  (см. рис. 2). Исследование фазового состава образцов выявило присутствие  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  и майенита  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ , их содержание варьирует в пределах 1–9 % (см. табл. 3).

В системе  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , согласно данным [26], обнаружено семь соединений алюминатов кальция с различным соотношением Са/Al, областью температур образования и различной термической устойчивостью, которая зависит от парциального давления кислорода при термической обработке. По результатам этих исследований структура майенита  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  устойчива до 950 °С, а при 1031 °С она распадается, образуя  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ . Не исключено, что в нашем слу-

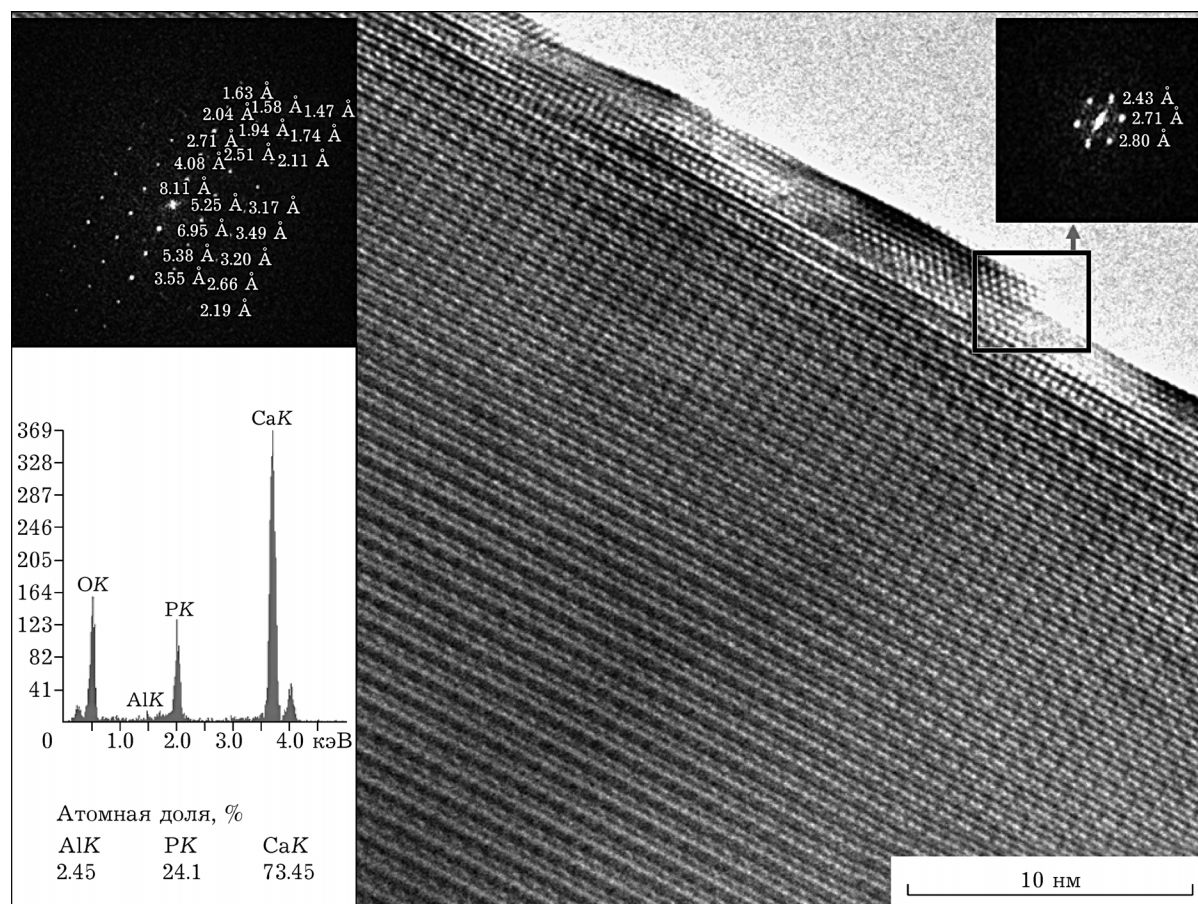


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение частицы с протяженной решеткой и составом апатита после отжига образца ГАП-1.5Al-T.

чае в образцах ГАП с содержанием введенного оксида алюминия 0.5–1.5 моль после их отжига при 1000 °С, помимо  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  и  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ , образуются другие алюминаты в количествах, которые не фиксируются рентгеноструктурным методом. Исследование образца ГАП-1.5Al-T методом электронной микроскопии и ЭДРМ показало, что часть алюминия содержится в аморфных фазах, представляющих собой разбавленные твердые растворы фосфата в алюминатах кальция с различным отношением кальция и алюминия. В качестве примера приведены электронно-микроскопические изображения аморфной фазы этого образца с вкраплениями нанокристаллических частиц с размером 3–5 нм (рис. 4).

В каком же количестве возможно частичное замещение фосфата на алюминат в структуре ГАП?

Анализ образцов после отжига с содержанием введенного оксида алюминия 0.1–0.25 моль методами ИК-спектроскопии, РФА, электронной микроскопии и ЭДРМ не выявил примеси алюминатов кальция. Образцы однофазные, состоят из замещенного ГАП с содержанием алюминия 1–3 ат. %. В таких же концентрациях алюминий присутствует в образцах ГАП с высоким содержанием введенного оксида алюминия. Следовательно, по данным метода ЭДРМ, замещение фосфата на алюминат едва ли может превышать 0.5 моль на 1 моль ГАП (~3.12 ат. %).

В виде какого иона алюминий входит в структуру ГАП? Одним из самых достоверных методов, идентифицирующих координационное окружение алюминия в виде комплексного аниона, является ИК-спектроскопия.

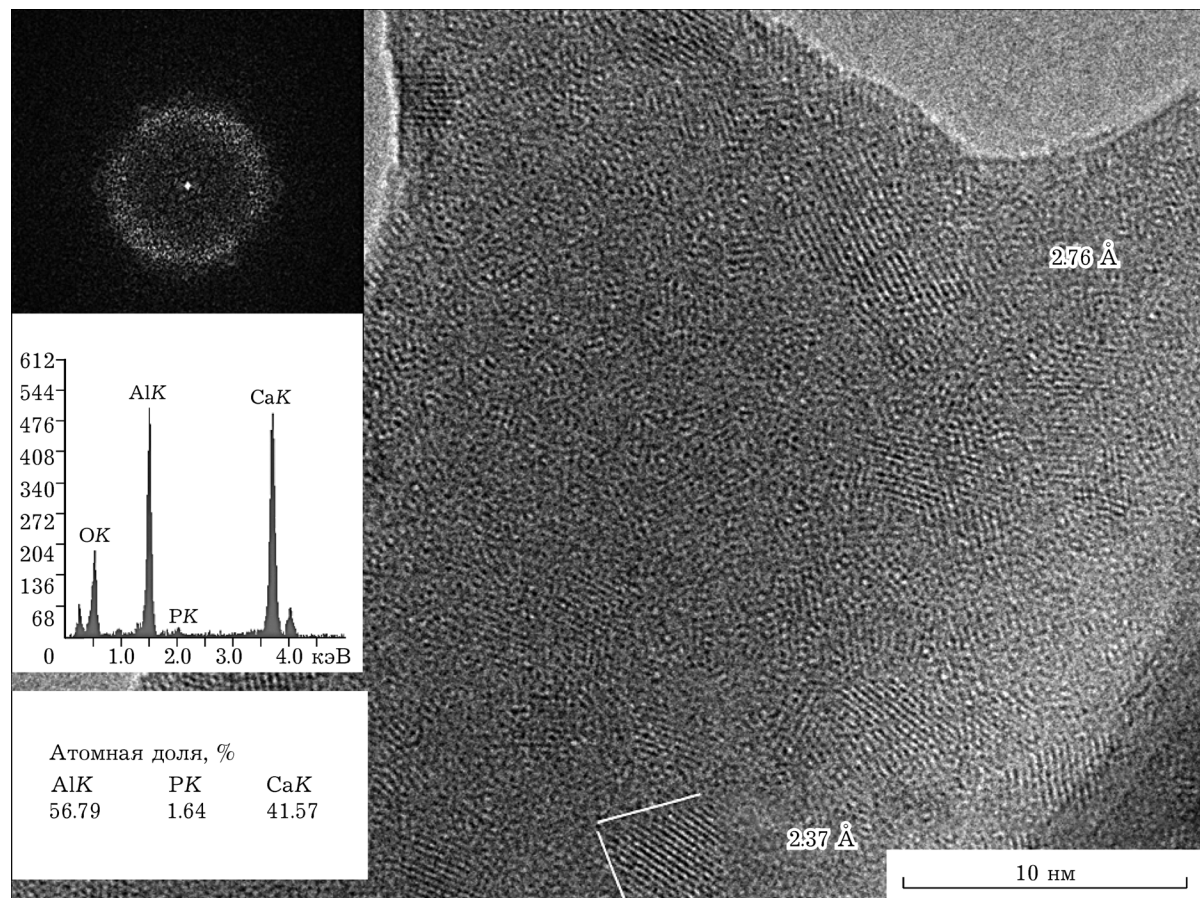


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение аморфной частицы образца ГАП-1.5Al-T с составом алюмината кальция в соотношении Al/Ca = 1.5, содержащим фосфат и вкрапления нанокристаллических частиц.

Автор работы [27] исследовал ИК-спектры алюминатов кальция и по значению волновых чисел определил координационное окружение тетраэдров  $\text{AlO}_4$  и октаэдров  $\text{AlO}_6$ . Выявлены также области частот, характерные для изолированных и конденсированных связей этих анионов: “конденсированные” тетраэдры характеризуются частотами в интервале волновых чисел  $900\text{--}700\text{ см}^{-1}$ , а изолированные тетраэдры – частотами  $800\text{--}650\text{ см}^{-1}$ . Для “конденсированных” октаэдров характерны области частот  $680\text{--}500\text{ см}^{-1}$ , а для изолированных –  $530\text{--}400\text{ см}^{-1}$  [27].

Исследуя компоненты строительных материалов, авторы работы [28] определили области частот для различных алюминатов кальция. ИК-спектр алюмината кальция состава  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  содержит две области полос поглощения: очень широкую полосу поглощения в области  $680\text{--}900\text{ см}^{-1}$  за счет тетраэдрических групп и другую полосу поглощения при частотах  $650\text{--}400\text{ см}^{-1}$ , где имеются острые интенсивные полосы поглощения связей (октаэдрических групп). Максимальные значения полос поглощения при частотах:  $900, 865, 820, 780, 720$  и  $705\text{ см}^{-1}$  отнесены авторами [27] к тетраэдрам  $\text{AlO}_4$ , а частоты при  $520, 510, 460$

и  $410\text{ см}^{-1}$  обусловлены присутствием  $\text{AlO}_6$  октаэдров в структуре  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ .

На ИК-спектрах исследуемых нами отожженных образцов серии ГАП-Al-T при концентрации введенного оксида алюминия  $1.0\text{--}1.5$  моль, помимо полос поглощения, характерных для апатита, появился ряд полос в области волновых чисел  $745\text{--}900\text{ см}^{-1}$  (рис. 5). Их интенсивность возрастает с увеличением введенного оксида алюминия, как и концентрация примеси алюминатов кальция (см. табл. 3). Частоты полос поглощения в спектрах синтезированных нами образцов в области  $690\text{--}900\text{ см}^{-1}$  близки к приведенным выше значениям полос поглощения колебания связей Al-O в тетраэдрическом окружении в алюминате кальция состава  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ , который можно также представить формулой  $\text{Ca}_3(\text{AlO}_3)_2$  [28]. Проявление полос поглощения в образцах ГАП-1.0Al-T и ГАП-1.5Al-T в области  $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$  можно связать с наложением полос поглощения колебания связей  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ , присутствующего в образце. Для уточнения этого вопроса приготовлены образцы механической смеси из образца ГАП-0.1Al-T с добавкой  $10\text{ мас. \%}$   $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ , соответствующей количеству этого алюмината в образце ГАП-1.5Al-T

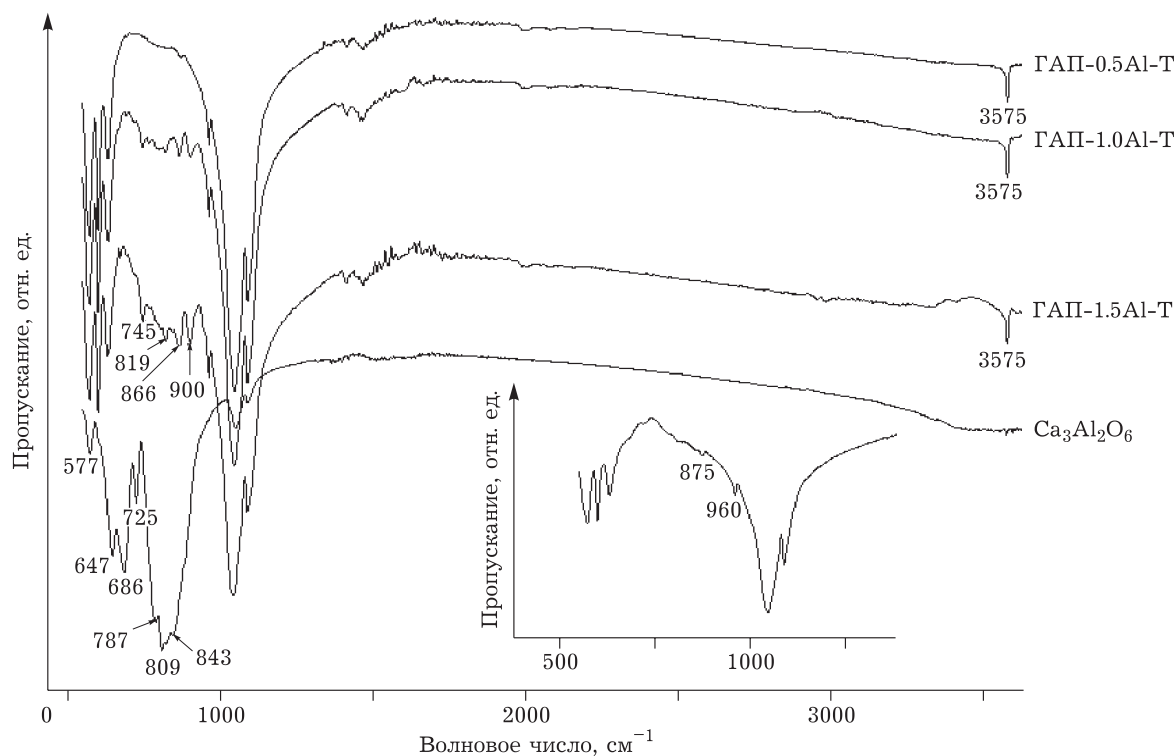
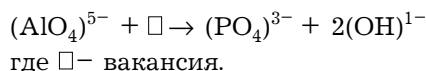


Рис. 5. ИК-спектры образцов алюминат-модифицированного ГАП после отжига.



(см. табл. 3). На ИК-спектре образца этой механической смеси полосы поглощения в области 690–900  $\text{см}^{-1}$ , подобные присутствующим в образце ГАП-1.5Al-T, не обнаружены (см. врезку на рис. 5). В этой области спектра есть лишь полоса поглощения при 960  $\text{см}^{-1}$ , отнесенная к валентным колебаниям  $\nu_1$  связей P–O ГАП, и при 875  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая деформационным колебаниям карбонатной группы, за счет сорбированного  $\text{CO}_2$  из воздуха при растирании компонентов смеси. Можно предположить, что полосы поглощения на спектрах образцов ГАП-1.0Al-T и ГАП-1.5Al-T в области 745–900  $\text{см}^{-1}$  обусловлены вхождением алюмината в структуру апатита в виде группы  $\text{AlO}_3^{3-}$  в тетраэдрическом окружении, как в  $\text{Ca}_3(\text{AlO}_3)_2$ . По мнению автора [27], интервал 745–900  $\text{см}^{-1}$  характерен для “конденсированных” тетраэдров. Не исключено, что между группами  $\text{AlO}_3^{3-}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  в структуре ГАП могут образоваться мостиковые связи Al–O–P. Пока образование таких связей остается предположением и требует дальнейших исследований. Достоверно то, что алюминат входит в структуру ГАП, вероятно, в тетраэдрическом окружении, судя по данным ИК-спектроскопии.

Таким образом, ион алюминия входит в структуру ГАП в процессе отжига образцов, по-видимому, в количестве до 0.5 моль на 1 моль апатита. Однофазный продукт образуется при введении 0.25 моль оксида алюминия на 1 моль ГАП. Пока сложно сказать, в виде какого иона алюминий входит в структуру ГАП. При планировании эксперимента соотношение компонентов рассчитано на получение заданного продукта в виде стехиометрического соединения, где алюминий в структуре апатита присутствует в виде группы  $\text{AlO}_3^{3-}$  (см. табл. 1). По полученным нами данным ИК-спектроскопии, комплексный анион алюмината в структуре ГАП имеет тетраэдрическую координацию, что более вероятно при замещении фосфатного тетраэдра. Если предположить, что фосфат замещается группой  $\text{AlO}_3^{3-}$ , то в этом случае компенсация заряда гетеровалентного замещения должна осуществляться за счет образования вакансий в положении групп OH по схеме



Согласно этой схеме замещения, содержание OH-групп в структуре ГАП должно уменьшаться и фиксироваться по снижению интенсивности полосы поглощения колебания связей OH-группы на ИК-спектрах образцов (3575  $\text{см}^{-1}$ ) с ростом концентрации вводимого  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Однако этого не наблюдается (см. рис. 5).

Если некоторое увеличение количества примеси CaO с ростом введенного оксида алюминия (см. рис. 2) объяснить тем, что алюминий входит в решетку апатита, замещая ион кальция, то этому противоречит наблюдаемое увеличение параметров решетки (см. табл. 3). В случае катионного замещения они, напротив, должны уменьшаться, поскольку размер ионов кальция второй позиции Ca2 равен 0.114 нм, а в первой позиции Ca1 – 0.126 нм [9], в то время как размер катиона алюминия  $\text{Al}^{3+}$  в тетраэдрической координации составляет 0.053 нм, а в октаэдрической координации – 0.062 нм [29].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Механохимическим методом синтезированы образцы наноразмерного ГАП с введением в реакционную смесь от 0.1 до 1.5 моль оксида алюминия на одну элементарную ячейку апатита. Введенный в качестве заместителя фосфата оксид алюминия в процессе МХС, вероятно, не входит в структуру апатита, а находится в аморфном состоянии или в виде промежуточных соединений. В процессе отжига образцов образуется алюминат-замещенный ГАП.

В структуру апатита алюминий входит после отжига, вероятно, в виде тетраэдрически координированного аниона в положение фосфата. Согласно полученным данным, возможно вхождение ионов алюминия в решетку ГАП в количестве до 0.5 моль на 1 моль апатита. При введении оксида алюминия более 0.5 моля на 1 моль апатита в качестве сопутствующих фаз в образцах при отжиге образуются алюминаты кальция состава  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  и  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ . Однофазный алюминат-замещенный ГАП, без примеси алюминатов, образуется при введении 0.1–0.25 моль оксида алюминия.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Dorozhkin S. V. // *Biomater.* 2011. Vol. 1, Issue 2. P. 121–164.
- 2 Баринов С. М., Комлев В. С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005. 201 с.
- 3 Сафронова Т. В., Путляев В. И. // *Наносистемы: физика, химия, математика.* 2013. Т. 4, № 1. С. 24–47.
- 4 Dorozhkin S. V. *Calcium Orthophosphates: Applications in Nature, Biology, and Medicine.* Singapore: Pan Stanford Publ., 2012. 850 p.
- 5 LeGeros R. Z. // *Prog. Crystal Growth Charact.* 1981. Vol. 4. P. 1–45.
- 6 LeGeros R. Z., Trautz O. R., LeGeros J. P. // *Bull. Soc. Chim. France.* 1968. Num. Spec. P. 1712–1717.
- 7 Карлов А. В., Шахов В. П. Системы внешней фиксации и регуляторные механизмы оптимальной биомеханики. Томск: STT, 2001. 477 с.
- 8 Elliott C. *Structure and Chemistry of Apatite and Other Calcium Orthophosphates.* Amsterdam *etc.*: Elsevier, 1994. 371 p.
- 9 Young R. A. // *Physico-Chimie et Cristallographie des Apatites d'interet Biologique, Colloques Internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique.* Paris, 1973. Paris, CNRS, 1975, No. 230 P. 21–40.
- 10 Tang Yuanzhi, Chappell H. F., Dove M. T., Reeder R. J., Lee Y. J. // *Biomaterials.* 2009. Vol. 30, Issue 15. P. 2864–2872.
- 11 Patel N., Brooks R. A., Clarke M. T., Lee P. M. T., Rushton N., Gibson I. R., Best S. M., Bonfield W. // *J. Mat. Sci.: Materials in Medicine.* 2005. Vol. 16. P. 429–440.
- 12 Chevalier J., Gremillard L. // *J. Europ. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 29. P. 1245–1255.
- 13 Sarkar R., Banerjee G. // *Ceramic Based Bio-Medical Implants.* INTERCERAM. 2010. No. 2. P. 99–102.
- 14 Rahaman M. N., Yao A., Bal B. S., Garino J. P., Ries M. D. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. Vol. 90, No. 7. P. 1965–1988.
- 15 Wakamura M., Kandori K., Ishikawa T. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2000. Vol. 164, Issues 2–3. P. 297–305.
- 16 Kaygili O., Tatar C., Yakuphanoglu F., Keser S. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2013. Vol. 65. P. 105–111.
- 17 Christoffersen J., Christoffersen M. R., Arends J., Hook M. // *J. Crystal Growth.* 1994. Vol. 137, No. 3–4. P. 545–552.
- 18 Bianco A., Cacciotti I., Lombardi M., Montanaro L. // *Mat. Res. Bulletin.* 2009. Vol. 44. P. 345–354.
- 19 Díaz A., Lypez T., Manjarrez J., Basaldella E., Martínez-Blanes J. M., Odriozola J. A. // *Acta Biomater.* 2006. Vol. 2. P. 173–179.
- 20 Шпак А. П., Карбовский В. Л., Трачевский В. В. Апатиты. Киев: Академперіодика, 2000. 414 с.
- 21 Chaikina M. V., Bulina N. V., Ishchenko A. V., Prosanov I. Yu. E. J. // *E. J. Inorg. Chem.* 2014. No. 6. P. 4803–4809.
- 22 Bulina N. V., Chaikina M. V., Andreev A. S., Lapina O. B., Ishchenko A. V., Prosanov I. Yu., Gerasimov K. B., Solovyov L. A. // *E. J. Inorg. Chem.* 2014. No. 6. P. 4810–4825.
- 23 EVA. Version 14.0, Bruker AXS, Germany, 2007 ([www.bruker-axs.com](http://www.bruker-axs.com)).
- 24 Powder Diffraction File. Version 2.0804, Release 2008, ICDD, USA, 2008 ([www.icdd.com](http://www.icdd.com)).
- 25 TOPAS. Version 4.2, Bruker AXS, Germany, 2009 ([www.bruker-axs.com](http://www.bruker-axs.com)).
- 26 Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник. Выпуск пятый. Двойные системы. Ч. I. Ответственный редактор Ф.Я. Галахов. Л.: Наука, 1985. С. 125–128.
- 27 Tarte P. // *Spectrochim. Acta.* 1967. Vol. 23A. P. 2127–2143.
- 28 Fernández-Carrasco L., Torrens-Martín D., Morales L.M., Martínez-Ramírez S. // *Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology.* / Ed. by Prof. Theophanides Theophile. Shanghai: INTECH, 2012. P. 369–382.
- 29 Алюминий. Химическая энциклопедия. Т. I. / Гл. ред. И. Л. Кнунянц. М.: Сов. энциклопедия, 1988. С. 207.