

На правах рукописи

ПОГОСОВА МАРИАМ АЛЕКСАНДРОВНА

**СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ
КАЛЬЦИЕВЫХ ФОСФАТОВ СО СТРУКТУРОЙ АПАТИТА С ЧАСТИЧНЫМ
КАТИОННЫМ ЗАМЕЩЕНИЕМ**

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2015

Работа выполнена на кафедре неорганической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель:

Казин Павел Евгеньевич
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Кузьмичева Галина Михайловна
доктор химических наук, профессор,
ФБГОУ ВПО «Московский государственный
университет тонких химических технологий им.
М.В. Ломоносова», профессор кафедры
материаловедения и технологии функциональных
материалов и структур

Кецко Валерий Александрович
доктор химических наук, профессор,
ФБГУ науки Институт общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова Российской академии
наук, заведующий ЦКП физическими методами
исследования веществ и материалов

Ведущая организация:

ФБГОУ ВПО «Санкт-Петербургский
государственный технологический институт
(технический университет)»

Защита состоится «16» октября 2015 года в 16:00 на заседании диссертационного совета Д 501.002.05 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, МГУ, Лабораторный корпус Б (строение 73), Факультет Наук о Материалах, аудитория 235.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Автореферат разослан «____» сентября 2015 года

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д 501.002.05

кандидат химических наук

Еремина Е.А.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы: На протяжении тысяч лет пигменты различной природы являются элементом жизни человека. На сегодняшний день известно множество пигментов разнообразных оттенков, однако, цвет – не единственный критерий выбора того или иного пигмента. Низкая токсичность - чрезвычайно важный фактор на всех этапах существования пигмента: от синтеза до утилизации. Повышенная токсичность является особой проблемой для пигментов желто-красной гаммы, значительная часть которых основана на соединениях свинца, кадмия и хрома [1, 2]. Однако ввиду высоких цветовых, общих пигментных характеристик и, что немаловажно, низкой стоимости, им до сих пор трудно найти замену [1, 2].

Относительно недавно, в 2001 году, был открыт новый тип пигментов на основе стронциевого гидроксиапатита, легированного ионами меди и окрашенного в яркий фиолетовый цвет [3]. Было установлено, что ионы меди занимают внутриканальную позицию водорода в структуре гидроксиапатита. Появление окраски связано с наличием небольшой доли внутриканальной меди в степени окисления +3, присутствующей в форме линейного аниона [O-Cu-O] [4]. Интенсивность полученной окраски пропорциональна количеству Cu^{3+} и ее можно варьировать путем изменения условий термообработки [3]. Позднее были синтезированы медьсодержащие кальциевый и бариевый гидроксиапатиты, окрашенные в малиновый и голубой цвета соответственно. С уменьшением ионного радиуса катиона в ряду Ba – Sr – Ca (1.35 – 1.18 – 1.00 Å соответственно [5]) наблюдается гипсохромный сдвиг основной полосы поглощения спектров диффузного отражения и смещение окраски медьсодержащих апатитов от голубой через фиолетовую к малиновой [6, 7]. Окраска медьсодержащих гидроксиапатитов стабильна и атмосфероустойчива, в связи с чем некоторые материалы уже нашли свое применение в качестве пигментов [8].

В связи с вышесказанным, большой фундаментальный и практический интерес представляет собой разработка методов направленного изменения окраски медьсодержащих гидроксиапатитов, особенно в оранжево-желтую область. Малиновая окраска медьсодержащего кальциевого гидроксиапатита ближе всего к оранжево-желтой области спектра по сравнению с фиолетовым стронциевым и голубым бариевым гидроксиапатитами. Более того, кальциевый гидроксиапатит является абсолютно нетоксичной (биосовместимой и биорезорбируемой) матрицей, обладающей низкой стоимостью [9]. В отличие от пигментов на основе соединений свинца, кадмия и хрома, для достижения интенсивной окраски необходимо использование очень малых количеств меди (менее 4 массовых процентов). При этом ПДК меди в 1000 раз больше, чем ПДК кадмия и более чем в 33 раза больше, чем ПДК свинца [10]. Таким образом, токсичность пигментов на основе медьсодержащего кальциевого гидроксиапатита должна быть существенно ниже, чем у распространенных неорганических желтых пигментов на основе соединений свинца, кадмия и хрома.

Целью данной диссертационной работы является установление характера влияния катионного (M) замещения на спектры поглощения (в видимой, ближней УФ и ИК областях) медьсодержащих гидроксиапатитов $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x-y-\delta}\text{Cu}_y$ и синтез соединений с контролируемой окраской.

Для достижения указанной цели в работе были поставлены следующие **задачи**:

1. Синтез медьсодержащих апатитов с катионным замещением.
2. Идентификация и физико-химическая характеристика полученных соединений.
3. Определение влияния состава и условий синтеза на следующие факторы:
 - Образование фазы апатита.
 - Внедрение ионов меди в структуру апатита и занимаемые ими позиции.
 - Спектры поглощения в ближней ИК, видимой и УФ областях.

В качестве **объектов исследования** в данной работе были выбраны медьсодержащие кальциевые гидроксиапатиты состава $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x-y-\delta}\text{Cu}_y$ где $\text{M} = \text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Li}^+$; $x = 0 - 2$; $y = 0 - 0.6$.

Научная новизна работы состоит в следующих положениях, которые выносятся на защиту:

1. Впервые синтезированы медьсодержащие соединения на основе гидроксипатита состава $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x-y-\delta}\text{Cu}_y$ где $\text{M} = \text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}$; $x = 0.4 - 1.9$; $y = 0.01 - 0.6$; $\text{Ca}_{10-\zeta}\text{Li}_{\zeta}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-(x-\zeta)-\delta}\text{Li}_{(x-\zeta)}\text{Cu}_y$ $x = 0.41 - 0.46$; $y = 0 - 0.6$.
2. Установлен характер влияния легирования на основной хромофор пигмента, отвечающий за малиновый оттенок.
3. Впервые идентифицирован хромофор нового типа, отвечающий за желтый оттенок соединений.
4. Установлены взаимосвязи между: химическим составом и условиями термообработки (температура, атмосфера); кристаллической структурой; спектрами поглощения в УФ-Видимой и ближней ИК-областях, а также спектрами КР; формированием хромофоров.

Практическая ценность данной работы. Выявленные и систематизированные в работе свойства медьсодержащих кальциевых гидроксипатитов с частичным катионным замещением в широком диапазоне химических составов расширяют способы контролирования окраски. В работе было установлено формирование хромофора нового типа, отвечающего за желтый оттенок полученных материалов. Это открывает новые возможности для разработки альтернативных и менее токсичных пигментов желтой гаммы. В работе было установлено наличие особой, нетипичной для большинства соединений европия, люминесценции у медьсодержащего кальциевого гидроксипатита, легированного европием. Наличие люминесцентных свойств может оказывать позитивное влияние на спектры окраски, за счет подавления малинового оттенка, а также расширить области применения пигментов на основе подобных материалов.

Вклад автора в разработку проблемы. В основу данной диссертации положены результаты научных исследований, проведенных непосредственно автором в период с 2011 по 2014 годы, включающие синтез всех исследованных образцов, их идентификацию, физико-химическую характеристику (включающую исследование кристаллической структуры и спектральных характеристик в УФ, видимой и ближней ИК областях). Работа была выполнена на кафедре неорганической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова. В выполнении отдельных разделов работы принимали участие студенты первого курса Химического факультета Калачев И., Соколова Е., Петрищев А., Провоторов Д., выполнявшие курсовые работы под руководством автора. Рентгеновские дифракционные измерения на D8 Bruker ASX были выполнены научной группой под руководством проф. Роберта Диннебира (институт Макса Планка по исследованию твердого тела, Штудгарт, Германия). Измерения спектров КР были выполнены к.х.н., доцентом Елисеевым А.А. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), а также измерение характеристических потерь энергии электронов были выполнены к.х.н. Егоровым А.В. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии, а также рентгеноспектрального микроанализа были проведены аспирантом Росляковым И.В.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на X, XI, XII, XIII конференциях молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии» (Звенигород, 2010, 2011, 2012, 2014); XVII, XVIII, XIX, XX, XXI, XXII Международных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015); V Всероссийской конференции студентов и аспирантов «Химия в современном мире» (Санкт-Петербург, 2011); VII, VIII Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Менделеев» (Санкт-Петербург, 2013, 2014); Всероссийская конференция для молодых ученых с международным участием «Лебедев» (Санкт-Петербург, 2014); II Всеукраинской конференции молодых ученых с международным участием «Современное материаловедение: материалы и технологии» (Киев 2011), международной конференции E-MRS Spring Meeting (Ницца, 2011).

Материалы диссертационной работы опубликованы в 20 работах, в том числе в 3 статьях в российских и зарубежных научных журналах, 1 монографии и 16 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена на 253 страницах машинописного текста, иллюстрирована 132 рисунками и 94 таблицами. Список цитированной литературы содержит 186 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, списка цитированной литературы и приложения. Во **введении** обоснована актуальность темы представленной работы, сформулирована цель исследования.

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В **обзоре литературы** рассмотрены различные типы современных неорганических пигментов и методы их промышленного получения; структура кальциевого гидроксипатита; гидроксипатиты с различным катионным замещением; методы синтеза материалов со структурой апатита и области их практического применения; медьсодержащие гидроксипатиты и особенности их структуры;

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе проводили исследование частичного катионного гетеровалентного замещения ионов кальция в структуре кальциевого гидроксипатита $\text{Ca}_{10-x_0}\text{M}_{x_0}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x_0-y_0-\delta}\text{Cu}_{y_0}$ где $\text{M} = \text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Li}^+$; x_0 – номинальное содержание катиона-заместителя M ; y_0 – номинальное содержание внутриканальной меди; δ – содержание глубоко окисленной меди. Общая формула, краткое обозначение и значения x_0 и y_0 приведены ниже для каждой серии образцов:

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-y_0-\delta}\text{Cu}_{y_0}$	MOC10y₀		$y_0 = 0, 0.2, 0.6$
$\text{Ca}_{10-x_0}\text{Bi}_{x_0}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x_0-y_0-\delta}\text{Cu}_{y_0}$	Vx₀C10y₀	$x_0 = 0, 0.5, 0.8, 1, 2;$	$y_0 = 0, 0.1, 0.2, 0.6$
$\text{Ca}_{10-x_0}\text{La}_{x_0}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x_0-y_0-\delta}\text{Cu}_{y_0}$	Lx₀C10y₀	$x_0 = 0, 0.5, 0.99, 1, 2;$	$y_0 = 0, 0.2, 0.6$
$\text{Ca}_{10-x_0}\text{Eu}_{x_0}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x_0-y_0-\delta}\text{Cu}_{y_0}$	Ex₀C10y₀	$x_0 = 0, 0.5, 1;$	$y_0 = 0, 0.2, 0.6$
$\text{Ca}_{10-x_0}\text{Y}_{x_0}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x_0-y_0-\delta}\text{Cu}_{y_0}$	Yx₀C10y₀	$x_0 = 0, 0.5, 1;$	$y_0 = 0, 0.2, 0.6$
$\text{Ca}_{10-x_0}\text{Li}_{x_0}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x_0-y_0-\delta}\text{Cu}_{y_0}$	Lix₀C10y₀	$x_0 = 0, 0.6, 2;$	$y_0 = 0, 0.2, 0.6$

Таким образом, сформировали семь серий образцов с частичным катионным замещением, каждая из которых соответствует катиону-заместителю и содержит, как медьсодержащие, так и не легированные медью образцы. В ходе работы изучали влияние частичного замещения кальция, введения ионов меди и условий термообработки (температура, атмосфера воздуха и кислорода) на кристаллическую структуру полученных материалов и их спектральные характеристики. В работе проводили анализ закономерностей изменения объема элементарной ячейки V , диаметра гексагонального канала d и спектральных характеристик в зависимости от состава (x и y) для каждой серии образцов. В связи с этим, каждой серии посвящена отдельная глава, содержащая краткие таблицы с анализируемыми параметрами. Далее проводили обобщающий сравнительный анализ всех серий образцов.

СИНТЕЗ

В качестве реагентов использовали следующие реактивы: CaCO_3 ; $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; CuO ; Li_2CO_3 ; свежееотожженные оксиды Bi_2O_3 , La_2O_3 , Eu_2O_3 , Y_2O_3 . Все необходимые реактивы брали в стехиометрическом соотношении, тщательно перетирали в агатовой ступке и помещали в алундовые тигли. Все серии образцов синтезировали твердофазным методом. Термическая обработка включала в себя следующие стадии (после каждого отжига образцы тщательно перетирали в агатовой ступке):

- 1. Предварительный отжиг:** 600°C, нагрев 1 час, выдержка 1,5 часа и 800°C, нагрев 1 час, выдержка 3 часа (разложение карбонатов, фосфатов и удаления паров аммиака и воды).
- 2. Основной отжиг:** 1150°C (нагрев 1,5 часа, выдержка 3 часа, закалка на воздух). Серию **Vx₀C10y₀** отжигали при 1000°C, т.к. при более высоких температурах наблюдается разложение основной фазы. Далее образцы спрессовывали в таблетку и проводили отжиг в том же температурном режиме.
- 3. Модифицирующий отжиг в атмосфере кислорода:** а) 1100°C (1000°C для серии **Vx₀C10y₀**) нагрев 1 час, выдержка 2 часа, закалка на воздух. б) 900°C, нагрев 1 час, выдержка 2 часа, закалка на воздух.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

1. Порошковая рентгеновская дифракция.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили при помощи камеры Гинье FR552 (с геометрией на отражение, диапазон $2\Theta = 5-80^\circ$, излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$, германиевый стандарт, фоторегистрация дифракционного эксперимента), а также дифрактометр Rigaku D/Max-2500 (с геометрией на отражение (метод Брегга-Брентано), диапазон $2\Theta = 5-80^\circ$, излучение $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$, графитовый монохроматор). РФА проводили для мониторинга фазового состава.

Рентгенотруктурный анализ (РСА) проводили по порошковым дифракционным данным, полученным при прецизионном рентгеновском эксперименте (дифрактометр D8 Bruker-AXS с геометрией на отражение (метод Брегга-Брентано), диапазон $2\Theta = 10-120$, излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$, германиевый монохроматор). Прецизионные рентгенограммы отличаются высокой интенсивностью – около 200 000 импульсов. Прецизионные рентгенограммы были получены для 14-ти образцов (для нескольких образцов из каждой серии).

РСА методом Ритвельда также проводили с использованием рентгеновских данных, полученных на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 (с геометрией на отражение (метод Брегга-Брентано), максимальная интенсивность около 20 000 импульсов, диапазон $2\Theta = 5-80^\circ$, излучение $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$, графитовый монохроматор), а также на дифрактометре STOE STADI/P (с геометрией на отражение (метод Брегга-Брентано), максимальная интенсивность около 20 000 импульсов, диапазон $2\Theta = 10-120^\circ$, излучение $\text{CoK}_{\alpha 1}$, германиевый монохроматор).

В качестве пространственной группы была выбрана $P6_3/m$, в соответствии с модельной структурой $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $Z = 1$ [11]. Исходные координаты и заселенности атомных позиций задавали в соответствии с модельной структурой [11]. В ходе уточнения проводили анализ заселенностей атомных позиций (Ca(1), Ca(2), Cu(0), O(4)), координаты всех атомов (за исключением водорода), параметры атомных смещений. Принимая во внимание жесткость фосфатного фрагмента (тетраэдр PO_4), заселенности позиций O(1), O(2), O(3), и P(1) приравнивали к 1 и фиксировали. Во всех случаях было обнаружено, что отличие заселенности позиции Ca(1) от 1 не превышает 1-2% и лежит в рамках 3σ , в связи с чем заселенность Ca(1) приравнивали к 1 и фиксировали.

Также проводили анализ объема элементарной ячейки V и диаметра гексагонального канала d . Диаметр канала определяли, как удвоенное расстояние между позициями Ca(2) (с координатами $(x, y, \frac{1}{4})$ для кальциевого гидроксипатита) и позицией $(0, 0, \frac{1}{4})$, соответствующей центру треугольника Ca(2)-Ca(2)-Ca(2), лежащего в плоскости, перпендикулярной оси c (рисунок 1) и рассчитывали по формуле: $d = [\text{Ca}(2)\text{-Ca}(2)] \cdot 2/\sqrt{3}$, где $[\text{Ca}(2)\text{-Ca}(2)]$ – расстояние между двумя ближайшими позициями Ca(2), расположенными в одной плоскости, перпендикулярной оси z .

2. **Спектроскопия диффузного отражения** – использовали для исследования окраски образцов. Исследования проводили на приборе Perkin Elmer Lambda 950 (диапазон съемки: от 200 до 1000 нм, шаг 1 нм, интегрирующая сфера диаметром 13 см с покрытием SPECTRALON).

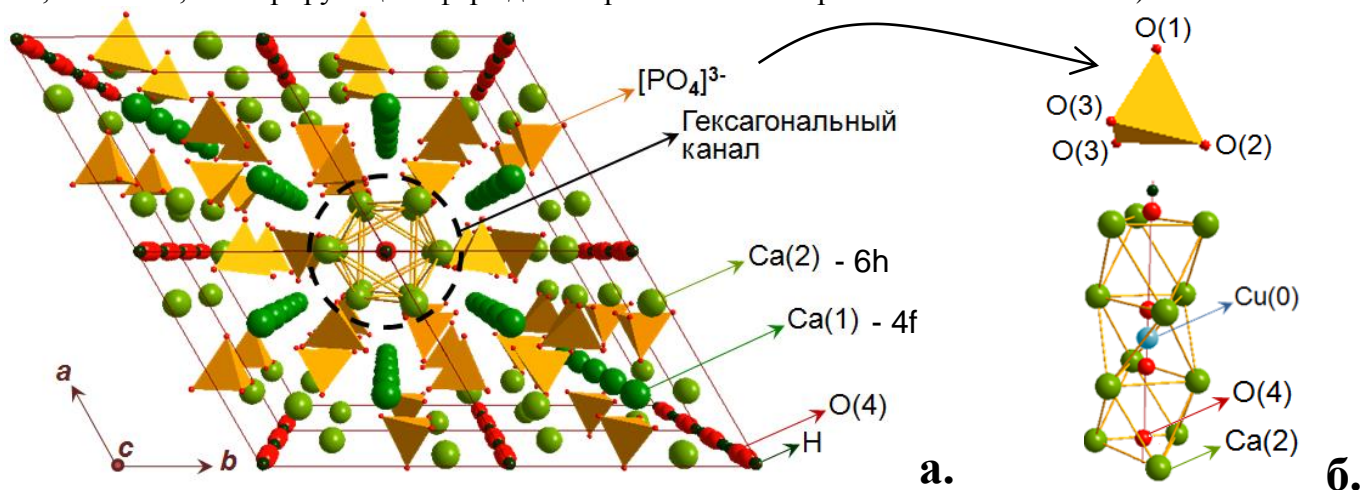


Рисунок 1. Структура кальциевого гидроксипатита (а.), а также гексагонального канала с ионом меди, помещенным в позицию с координатами (0,0,0) (б.).

3. КР-спектроскопия – использовали для анализа центров окраски медьсодержащих образцов. КР спектроскопию проводили с использованием спектрометра RENISHAW in Via Reflex (диапазон съемки: от 150 до 1500 см⁻¹; длина волны возбуждающего излучения $\lambda = 514,5$ нм).
4. Масс-спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) – использовали для анализа химического состава литий-содержащих образцов. Анализ проводили на приборе Perkin Elmer ELAN DRC II.
5. Просвечивающая электронная микроскопия и спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ, EELS) – использовали для определения наличия ионов лития в кристаллической структуре апатита. Спектры характеристических потерь энергии электронов были получены с трех субмикронных областей, характеризующихся гексагональной симметрией, соответствующей исследуемой фазе. Исследования проводили на приборе JEM 2100F Cs corrector (ускоряющее напряжение 200кВ, термополовой катод Шоттки) в диапазоне от 5 до 650 эВ.
6. Люминесцентная спектроскопия – использовали для определения люминесценции и уточнения люминесцентных центров европий-содержащих образцов. Измерения проводили на приборе Perkin Elmer LS 55 (напряжение 650 В, эмиссионная и возбуждающая щель = 5.0 нм).
7. Рентгеноспектральный микроанализ – использовали для уточнения химического состава медьсодержащих образцов, легированных висмутом, лантаном, иттрием и европием. Спектры снимали с 80 точек, равномерно распределенных по областям однородного контраста. Измерения проводили на приборе LEO Supra 50 VP (детектор X-MAX 80 mm²).
8. Цветометрия – использовали для исследования цветовых характеристик материалов, спектральные характеристики которых вызвали наибольший интерес. Анализ проводили при помощи зеркальной фотокамеры Olympus e-420 (температура источника света 5400 К; ISO = 200; параметры световой камеры ДхШхВ = 35х25х32 см) и программы PhotoImpact 12, а также при помощи калибратора мониторов One-Eye Pro [12]. Результаты цветометрии представлены в цветовых координатах CIE $L^*a^*b^*$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обсуждение начинается с кальциевого гидроксиапатита, легированного медью (образцы сравнения), для определения зависимости характеристик известного хромофора основного типа от состава и условий термообработки. Далее обсуждаются апатиты, легированные висмутом и медью (серия **VxC10y**), в которых, наряду с хромофором основного типа, был впервые обнаружен и исследован хромофор нового типа. Дальнейшее обсуждение образцов с катионным замещением ведется с позиции возможного присутствия хромофора, как основного, так и нового типа.

Серия M0C10y, образцы сравнения — ионы меди занимают внутриканальную позицию (0,0,0), что сопровождается увеличением объема элементарной ячейки V и диаметра гексагонального канала d , аналогично описанному ранее в [3, 6]. Введение меди сопровождается появлением основной полосы поглощения **A** при 550 нм в спектрах диффузного отражения (отвечающей за малиновый оттенок образцов) и резонансной полосой **Cu0** при 650 см⁻¹. Эти полосы соответствуют хромофору, сформированному внутриканальным линейным анионом [O-Cu-O]⁻. Данный хромофор в дальнейшем будет именоваться хромофором основного типа. Дополнительная термообработка в атмосфере кислорода при 1100°C сопровождается увеличением интенсивности наблюдаемых полос.

Серия VxC10y — введение меди в структуру кальциевого гидроксиапатита (ионы меди занимают внутриканальную позицию (0,0,0)), легированного ионами висмута (занимающими позицию Ca(2), рисунок 1), привело к небольшому уменьшению V , что нехарактерно для образцов сравнения **M0C10y**. В связи с тем, что синтез образцов проводился в одинаковых условиях, наиболее вероятной причиной уменьшения V может являться частичное замещение ионов кальция на малые по размеру ионы меди [5]. Рост содержания висмута x в образцах, легированных медью, сопровождается подавлением интенсивности полос, отвечающих основному хромофору (полосы поглощения **A** и резонансной КР-полосы **Cu0**), что свидетельствует об уменьшении содержания хромофора основного типа. При этом появляются новые, не наблюдавшиеся ранее, полоса поглощения **D** при 400 нм (отвечающей за желтый оттенок) и резонансная полоса **Cu1** при 595 см⁻¹

¹. В связи с согласованным изменением интенсивностей полос **D** и **Cu1**, они были отнесены к общему центру — хромофору нового типа.

Серия LxC10y — ионы лантана и меди занимают позиции Ca(2) и (0,0,0) соответственно, аналогично серии **VxC10y**. Введение и рост содержания лантана в медьсодержащих образцах сопровождается подавлением хромофора основного типа и появлением хромофора нового типа, содержание которого меньше, чем в соединениях серии **VxC10y**.

Серия ExC10y — ионы европия и меди занимают позиции Ca(2) и (0,0,0) соответственно, аналогично предыдущим катион-замещенным сериям. Все образцы обладают особой люминесценцией, характерной только для апатитов, легированных европием. Введение и рост содержания европия в медьсодержащих образцах сопровождается исчезновением хромофора основного типа и появлением хромофора нового типа, содержание которого меньше, чем в соединениях серии **VxC10y**.

Серия YxC10y — ионы иттрия и меди занимают позиции Ca(2) и (0,0,0) соответственно, аналогично предыдущим катион-замещенным сериям. Введение и рост содержания иттрия в медьсодержащих образцах сопровождается сильным подавлением хромофора основного типа и появлением хромофора нового типа, содержание которого очень мало по сравнению с образцами серии **VxC10y**.

Серия LixC10y — ионы меди занимают позицию (0,0,0), ионы лития занимают как позицию Ca(2), так и внутриканальную позицию (0,0,0). Введение лития в медьсодержащие образцы сопровождается появлением хромофора нового типа (в количестве, сопоставимом с образцами **VxC10y**), при этом содержание хромофора основного типа остается на уровне образцов сравнения **MOС10y**.

В связи с тем, что влияние катионного замещения на спектральные характеристики исследуемых материалов демонстрирует общие тенденции, далее будет рассмотрен **сравнительный анализ**.

1. Влияние гетеровалентного катионного замещения на структуру кальциевого апатита.

Трехвалентные катионы-заместители занимают позицию Ca(2) в стенках гексагонального канала в структуре апатита. Легирование трехвалентными катионами приводит к закономерному изменению объема элементарной ячейки **V** в соответствии с объемом катиона-заместителя **vm** и его содержанием **x**. На рисунке 2 представлены зависимости **V(x)** и **d(x)**. Видно, что введение катиона, радиус которого превышает радиус Ca²⁺ (Bi³⁺, La³⁺), приводит к увеличению **V**, в то время как введение катионов меньших по размеру (Eu³⁺, Y³⁺) приводит к уменьшению **V** (рисунок 2а). Легирование трехвалентными катионами-заместителями приводит к значительному уменьшению диаметра гексагонального канала **d**, что может быть связано с влиянием нескольких факторов. Наиболее важным из них, вероятно, является частичное замещение внутриканальных OH⁻ групп на O²⁻ группы для сохранения электронейтральности, что усиливает кулоновское сжатие стенок гексагонального канала (рисунок 2б).

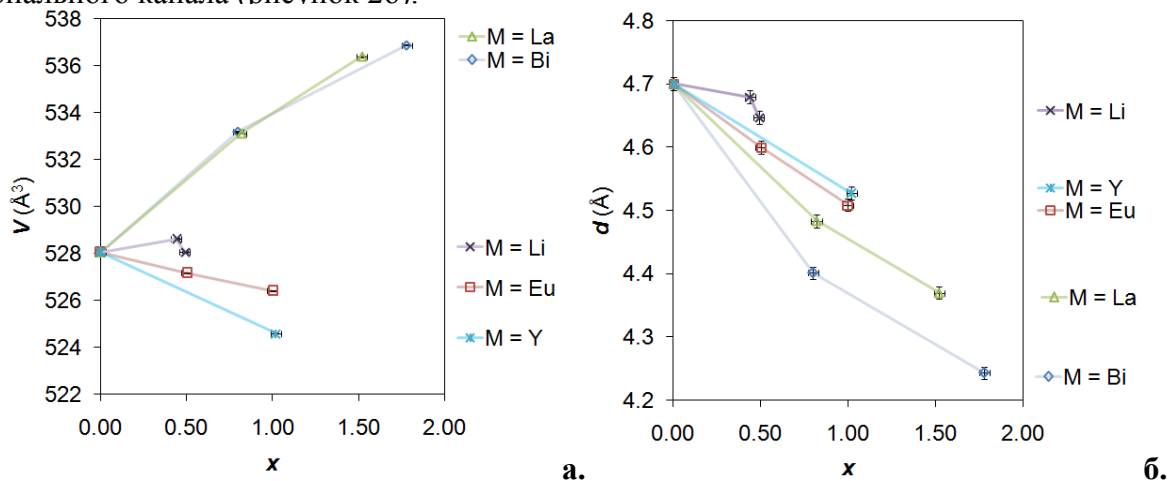


Рисунок 2. Зависимость объема элементарной ячейки **V** (а.) и диаметра гексагонального канала **d** (б.) от содержания катиона-заместителя **x** в $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x-\delta}$.

Это приводит к уменьшению d даже в том случае, когда размер катиона- заместителя превышает размер Ca^{2+} . Введение ионов лития приводит к незначительным изменениям V и d , что может быть связано с внедрением ионов лития, как в катионные, так и во внутриканальные позиции.

2. Влияние ионов меди на структуру катион-замещенных апатитов. Ионы меди занимают позицию (0,0,0) внутри гексагонального канала. Введение ионов меди внутрь гексагонального канала апатита сопровождается, как правило, увеличением диаметра гексагонального канала и объема элементарной ячейки. Введение трехвалентных катионов приводит к затруднению внедрения ионов меди в гексагональные каналы. Причем, с ростом содержания катиона- заместителя, содержание внутриканальной меди уменьшается. Как было описано ранее, ионы меди занимают позиции с координатами (0,0,0) внутри гексагонального канала апатита, вытесняя протон из внутриканальных OH^- групп. Уменьшение содержания внутриканальной меди может быть связано с уменьшением доступных позиций водорода H^+ внутри гексагонального канала за счет частичного замещения OH^- групп на O^{2-} группы, упомянутого выше. Последнее связано с сохранением электронейтральности при замещении ионов Ca^{2+} на M^{3+} . Наименьшее содержание внутриканальной меди было определено в структурах висмут-содержащих образцов. Это может быть вызвано повышенной поляризуемостью ионов висмута (усиленной наличием неподеленной электронной пары), что приводит к увеличению степени ковалентности связи в ионной группировке $\text{Bi}^{3+}(2)\text{-O}^{2-}(4)$. Таким образом, снижается вероятность координации ионов меди с ионами кислорода, связанными с висмутом в стенке канала. В образцах, легированных литием содержание внутриканальной меди соответствует номинальному. На рисунке 3 представлены зависимости $V(x)$ и $d(x)$ для медьсодержащих образцов. Видно, что введение меди не приводит к нарушению общих закономерностей, наблюдавшихся в безмедных образцах.

3. Влияние катионного замещения на спектры диффузного отражения образцов, не содержащих меди. Катионное замещение не приводит к значительным изменениям спектров диффузного отражения в видимой области спектра, что хорошо соответствует видимому белому цвету всех безмедных образцов (рисунок 4а). Введение европия сопровождается появлением узких полос очень малой интенсивности, соответствующих полосам возбуждения люминесцентных уровней ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ и ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ (рисунок 4а).

4. Влияние катионного замещения на спектры КР образцов, не содержащих меди. Основной полосой в полученных спектрах КР является $\nu_1[\text{PO}_4]$, соответствующая «дышащим» колебаниям фосфатной группы. В легированных образцах ее положение немного варьируется относительно нелегированного кальциевого гидроксиапатита (962 см^{-1}) в пределах 3 см^{-1} . Введение европия сопровождается появлением очень интенсивных люминесцентных полос, соответствующих переходам ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (рисунок 4б).

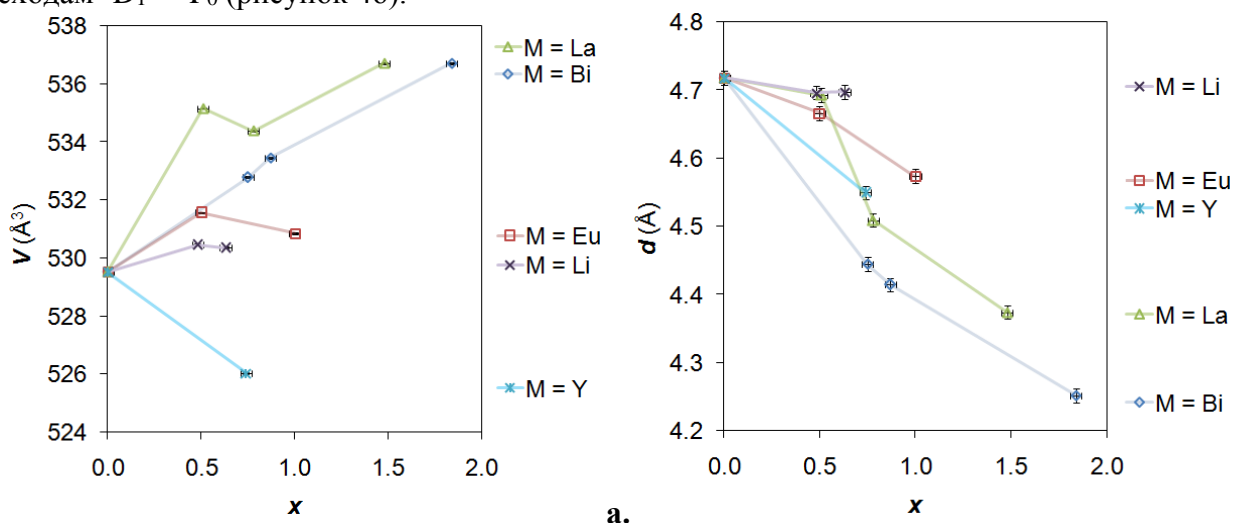


Рисунок 3. Зависимость объема элементарной ячейки V (а.) и диаметра гексагонального канала d (б.) от содержания катиона- заместителя x в $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x-y}\text{O}_{-z}\text{Cu}_{y_0}$ где $y_0 = 0.2$.

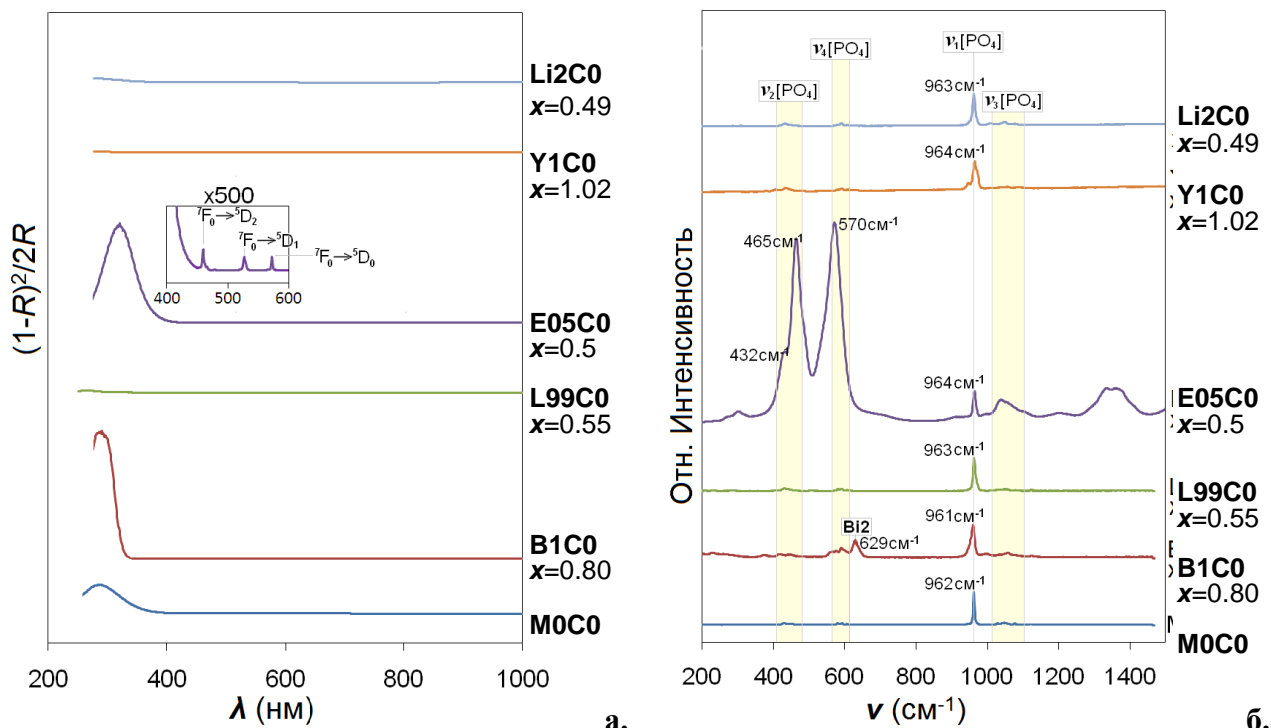


Рисунок 4. Зависимость спектров диффузного отражения (а.) и спектров КР (б.) от содержания катиона-заместителя x в $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x}$.

5. Влияние ионов меди на формирование хромофоров в катион-замещенных образцах. Замещение Ca^{2+} на катионы M^{3+} сопровождается существенным уменьшением содержания основного хромофора, сформированного линейными внутриканальными анионами $[\text{O}-\text{Cu}-\text{O}]$. Это выражается в подавлении основной полосы поглощения \mathbf{A} (отвечает малиновому оттенку) в спектрах диффузного отражения и резонансной полосы $\mathbf{Cu0}$ в спектрах КР по мере увеличения содержания катиона-заместителя (рисунок 5). Это может говорить об уменьшении содержания основного хромофора, что может быть связано как с падением общего содержания внутриканальной меди y (подробнее описано выше в п. 2), так и с уменьшением доли глубоко окисленной меди (относительно y). Последнее может быть связано с двумя факторами.

Во-первых, гетеровалентное замещение Ca^{2+} на M^{3+} сопровождается уменьшением содержания внутриканальных OH^- групп за счет замещения на O^{2-} группы (подробнее описано выше в п. 2), в то время, как формирование основного хромофора, формально, протекает с замещением трех внутриканальных OH^- групп на анионы $[\text{O}-\text{Cu}-\text{O}]^-$ и O^{2-} . Дополнительное присутствие O^{2-} (и трехвалентного катиона в позиции $\text{Ca}(2)$) препятствует этому процессу из-за нарушения электронейтральности, компенсировать которое возможно только при дополнительном замещении OH^- на O^{2-} в отсутствие M^{3+} (рисунок 6). Однако чем больше содержание трехвалентного катиона, и чем равномернее он распределен, тем ниже вероятность подобной компенсации.

Во-вторых, гетеровалентное замещение сопровождается формированием прочной поляризованной связи $\text{M}^{3+}(2)-\text{O}^{2-}(4)$ со смещением электронной плотности в сторону M^{3+} , что понижает вероятность координации $\text{Cu}^{3+}(0,0,0)\cdots\text{O}^{2-}(4)-\text{M}^{3+}(2)$. Слабее всего подавление основного хромофора наблюдается для $\text{M} = \text{La}^{3+}$, отличающегося от Y^{3+} или Eu^{3+} большим радиусом, а от Bi^{3+} - отсутствием неподеленной электронной пары, усиливающей поляризующий эффект. В отличие от частичного замещения ионов кальция на трехвалентные катионы, легирование апатита ионами Li^+ не приводит к значительным изменениям содержания основного хромофора. Это может быть связано с небольшой степенью замещения ионов кальция в позиции $\text{Ca}(2)$ и внутриканального водорода на литий: по данным ИСП-МС, содержание лития варьируется от 0.41 до 0.46. Более того, низкий заряд лития по сравнению с трехвалентными катионами, вероятно, не препятствует координации $\text{Cu}^{3+}(0,0,0)\cdots\text{O}^{2-}(4)-\text{Li}^+(2)$ или $\text{Cu}^{3+}(0,0,0)\cdots\text{O}^{2-}(4)-\text{Li}^+(0,0,0)$. Заметного изменения положения основной полосы поглощения \mathbf{A} с введением и ростом содержания катионов-заместителей не наблюдается. В то же время, положение резонансной КР-полосы $\mathbf{Cu0}$ при $650\text{-}660\text{ см}^{-1}$, отвечающей симметричным валентным

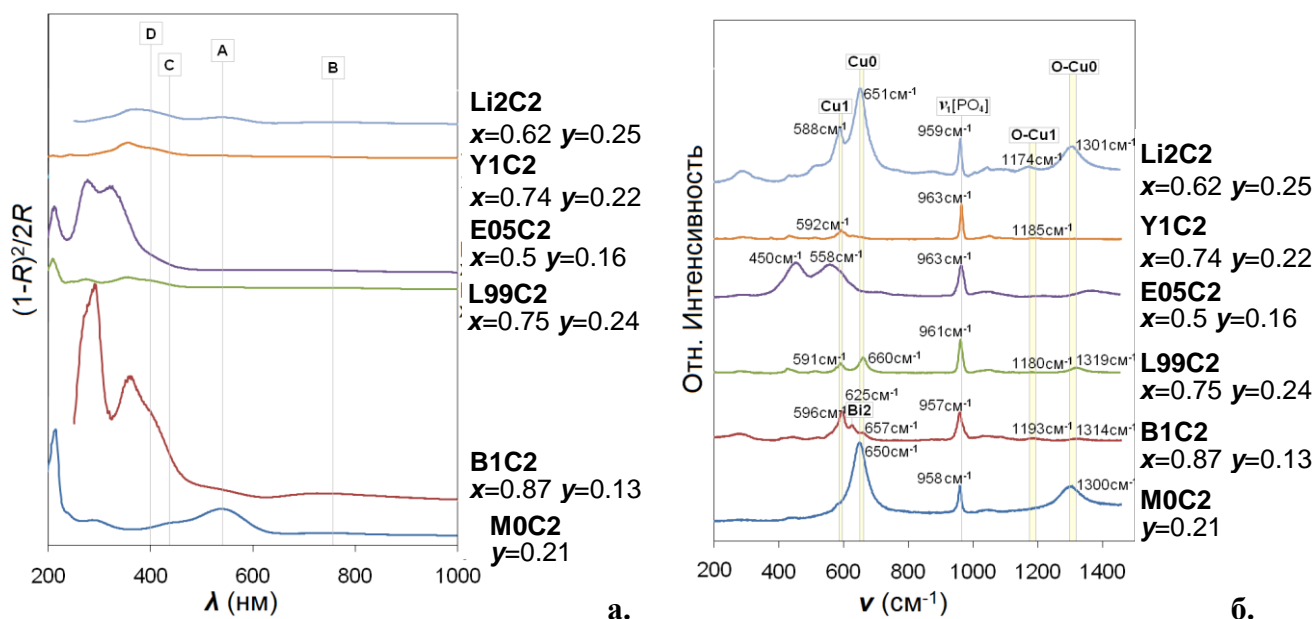


Рисунок 5. Зависимость спектров диффузного отражения (а.) и спектров КР (б.) от содержания катиона-заместителя x и меди y в $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x-y-z}\text{Cu}_y$.

колебаниям внутриканального аниона $[\text{O}-\text{Cu}-\text{O}]^-$, в целом, смещается в сторону больших волновых чисел. Это свидетельствует о том, что катионное замещение заметно влияет на основной хромофор. Данное влияние может быть связано с несколькими причинами. Так, введение трехвалентных катионов сопровождается увеличением силы поля катионов, что может сопровождаться сокращением длины связей $\text{O}-\text{Cu}$ аниона $[\text{O}-\text{Cu}-\text{O}]^-$ и, следовательно, увеличением частоты Cu0 аналогично рассмотренным ранее PO_4 группам. Дополнительным фактором может служить частичное замещение внутриканальных OH^- групп на O^{2-} (в случае замещения Ca^{2+} на M^{3+}) или вакансии (в случае замещения Ca^{2+} на Li^+). В обоих случаях это приводит к уменьшению содержания внутриканальных протонов H^+ , что, очевидно, уменьшает вероятность образования водородных связей $[\text{O}-\text{Cu}-\text{O}] \cdots \text{H}-\text{O}$. Таким образом, «растягивающее» действие водородных связей на внутриканальный анион $[\text{O}-\text{Cu}-\text{O}]^-$, скорее всего, уменьшается с введением катионов-заместителей. Это также может привести к укорачиванию связи $\text{O}-\text{Cu}$ и, как следствие, увеличению частоты нормальных колебаний аниона. В то же время катионное замещение медьсодержащих образцов сопровождается появлением в спектрах диффузного отражения дополнительной полосы поглощения **D** при 400 нм и соответствующей ей резонансной полосы **Cu1** при 588-596 cm^{-1} в спектрах КР. Эти полосы соответствуют хромофору нового типа, отвечающему за желтый оттенок образцов, а их положение в спектрах не зависит от природы катиона-заместителя. Это свидетельствует в пользу того, что хромофор нового типа также сформирован ионами меди.

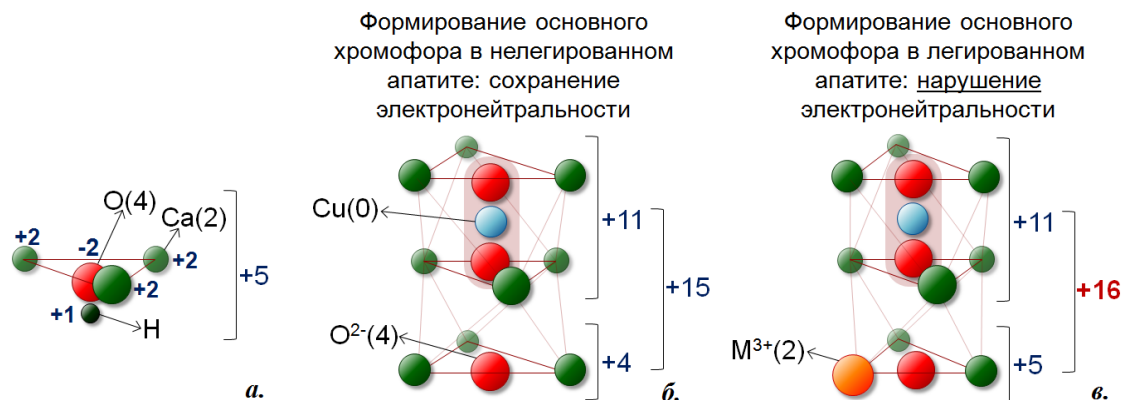


Рисунок 6. Схема распределения заряда внутри фрагмента гексагонального канала апатита (а.), сохранение зарядового баланса при формировании основного хромофора в нелегированном апатите (б.), и нарушение зарядового баланса при формировании основного хромофора в апатите, легированном трехвалентным катионом (в.)

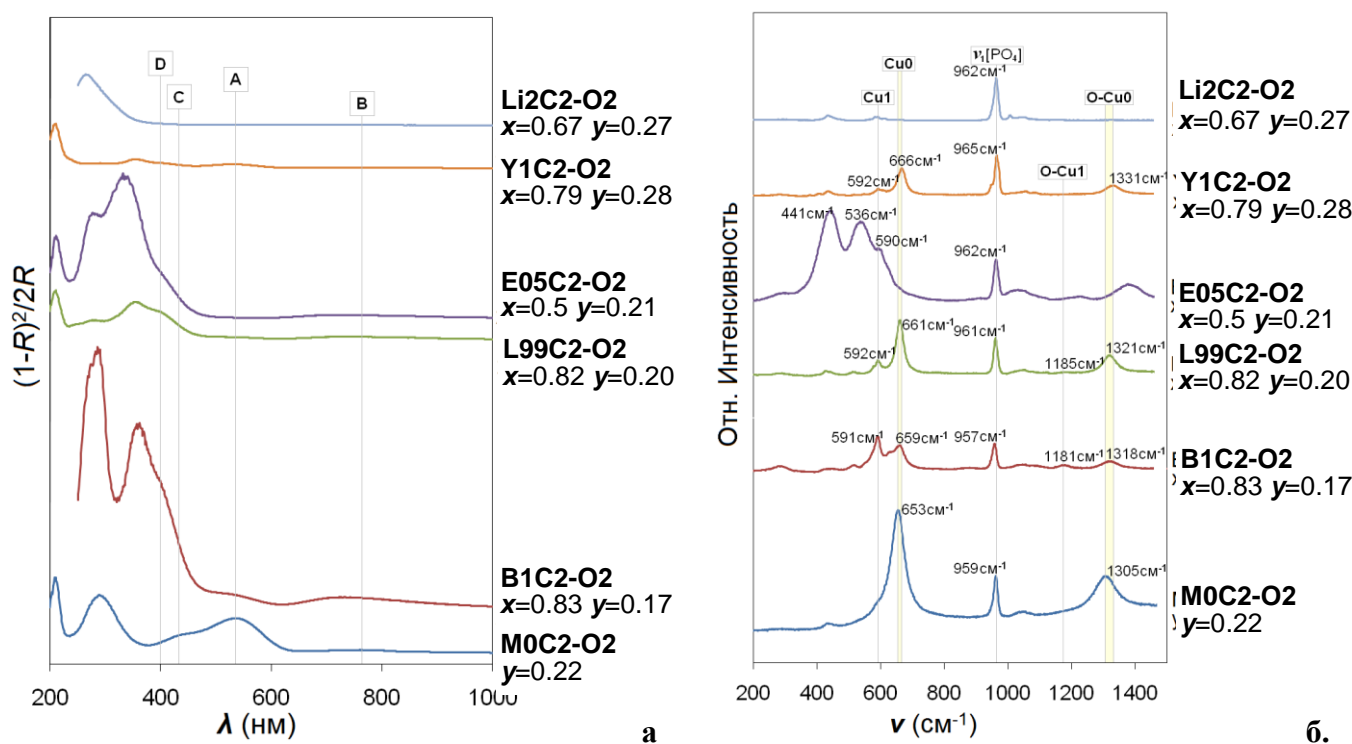


Рисунок 7. Отжиг в сухом кислороде при 1000/1100°C. Зависимость спектров диффузного отражения (а.) и спектров КР (б.) от содержания катиона-заместителя x и меди y в $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x-y}\delta\text{Cu}_y$

6. Влияние отжига в кислороде при 1100/1000°C на характеристики хромофоров. По результатам спектроскопии диффузного отражения и КР отжиг в атмосфере кислорода при температуре 1100°C (1000°C для $\text{B}_x\text{C}_{10}\text{y}$) образцов, легированных трехвалентными катионами, приводит к росту содержания хромофоров как основного, так и нового типов (рисунок 7). Подобное влияние окислительного отжига ожидаемо, в связи с тем, что условия термообработки могут способствовать дополнительному глубокому окислению ионов меди. В отличие от образцов, легированных трехвалентными катионами, в образцах серии $\text{Li}_x\text{C}_{10}\text{y}$ после окислительного отжига наблюдается неожиданный эффект практически полного подавления хромофоров обоих типов. При этом, содержание лития и внутриканальной меди остается практически неизменным. Это говорит о дестабилизирующем влиянии ионов лития на хромофоры обоих типов в условиях окислительного отжига. То, что литий был локализован в позициях Ca(2) и (0,0,0), может свидетельствовать о том, что хромофор нового типа также занимает позиции в пределах гексагонального канала структуры апатита.

7. Влияние отжига в кислороде при 900°C на характеристики хромофоров. По результатам спектроскопии диффузного отражения и КР, отжиг в атмосфере кислорода при температуре 900°C, привел к падению содержания хромофоров обоих типов. Это может говорить о нестабильности хромофоров обоих типов в данных условиях термообработки.

8. Цветовые характеристики - желтый цвет. Цветовая характеристика образцов (в форме графиков в цветовых координатах a и b) представлена на рисунках 8. Большинство медьсодержащих образцов окрашены в розовый цвет различных оттенков. Образцы, легированные литием, окрашены в винный ($x_0 = 0.6$) и персиковый ($x_0 = 2$) цвета. Образцы, легированные лантаном, имеют окраску от светло-розового ($x_0 = 0.5$) до светлого серо-голубого ($x_0 = 2$). Медьсодержащие кальций-висмутовые и кальций-европиевые гидроксипатиты, а именно **B1C2** и **E1C2** (песочно-желтый и светлый лимонно-желтый после окислительного отжига при 1100/1000°C) обладают наиболее интенсивной желтой окраской и кажутся перспективными для дальнейшей оптимизации (рисунки 8).

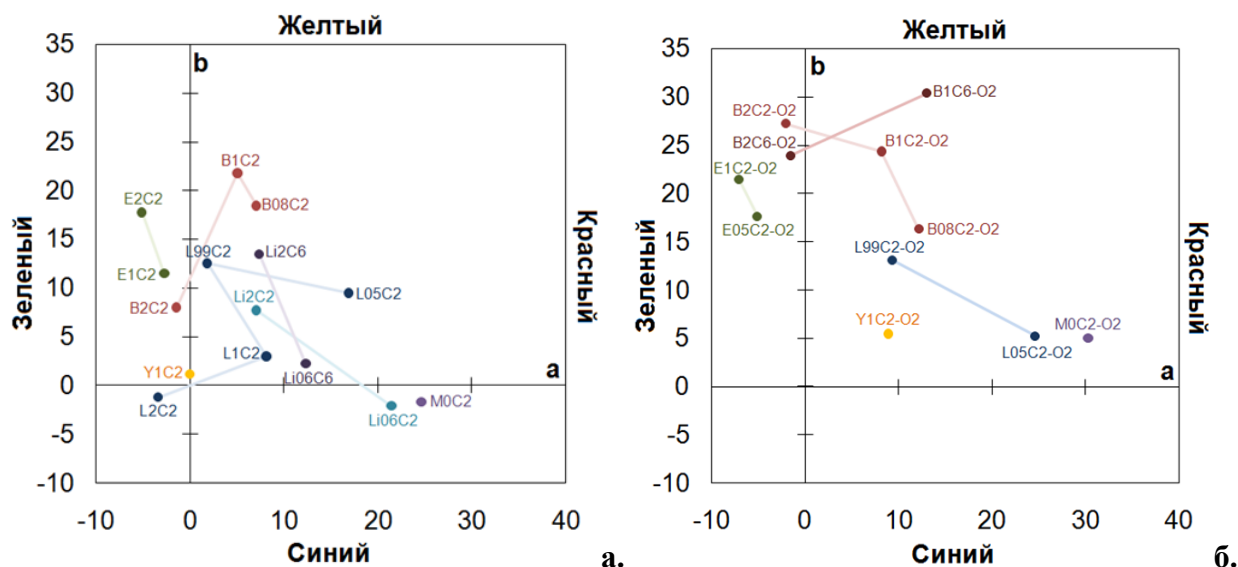


Рисунок 8. Цветовые координаты *a* и *b* систему CIE- $L^*a^*b^*$ некоторых образцов, синтезированных на воздухе (а.) и после отжига в атмосфере кислорода (б.).

По совокупности характеристик, полученных для образцов всех серий, представленных в работе, можно предположить природу хромофора нового типа. В ходе работы были установлены следующие факты:

1. Хромофор нового типа отсутствует в образцах, не легированных медью. Таким образом, он не формируется при гетеровалентном катионном замещении чистого кальциевого апатита.
2. Хромофор нового типа отсутствует в чистом кальциевом гидроксипатите, легированном медью.
3. Хромофор нового типа (в том или ином количестве) присутствует только в медьсодержащих образцах с катионным замещением.
4. Присутствие полос хромофора нового типа (полоса поглощения **D** в УФ-Видимых спектрах и резонансная полоса **Cu1** в спектрах КР) не зависит от природы катиона-заместителя, причем положение полос остается практически неизменным.
5. Сильное отличие положения полос, характерных для хромофора основного и нового типов, в спектрах диффузного отражения (**A** и **D** соответственно), а также в спектрах КР (**Cu0** и **Cu1** соответственно). Это свидетельствует о том, что данные полосы принадлежат различным хромофорам. В некоторых медьсодержащих образцах, легированных висмутом, содержание внутриканальной меди близко к 0 (что, закономерно, сопровождается отсутствием основного хромофора), при этом сохраняется присутствие хромофора нового типа. Таким образом, хромофор нового типа, вероятнее всего, сформирован ионами меди, занимающими позиции, отличные от внутриканальной (0,0,0).
6. Введение меди в висмут-содержащие образцы (**B1C10y** и **B2C10y**) сопровождалось неожиданным уменьшением объема элементарной ячейки. В связи с тем, что все образцы (включая образцы сравнения – **M0C10y**) были синтезированы на воздухе при близких температурных режимах, можно предположить одинаковую активность компонентов воздуха (пары воды, кислород, углекислый газ). Таким образом, влияние условий термообработки на *V* и *d* для образцов серий **M0C10y** и **VxC10y** можно считать аналогичным. Учитывая вышесказанное, наиболее вероятной причиной уменьшения объема элементарной ячейки является замещение ионов кальция в позициях Ca(1) или Ca(2) ионами меди, меньшими по размеру.
7. Окислительный отжиг медьсодержащих образцов, легированных литием, сопровождается полным обесцвечиванием медьсодержащих образцов. В связи с тем, что литий был локализован в позициях Ca(2) (стенка канала) и (0,0,0) (внутри канала), можно предположить, что хромофор нового типа сформирован ионами меди, также занимающими позиции в пределах канала. С учетом предыдущих факторов, можно предположить, что хромофор нового типа сформирован ионами меди, которые занимают позицию Ca(2) в стенках гексагонального канала структуры апатита.

Особое внимание было уделено феномену обесцвечивания медьсодержащих образцов, легированных литием. Результаты УФ-Видимой и КР-спектроскопии образцов **Li06C2** и **Li2C2** говорят о высоком содержании основного хромофора. Можно предположить, что большая часть внутриканальной меди находится в глубоко окисленном состоянии. Это означает, что в гексагональном канале присутствуют соседствующие группы анионов: $[\text{O-Cu-O}]^-$ и O^{2-} (Рисунок б). Далее, исходя из низкой электроотрицательности лития (0.98, для сравнения: электроотрицательность водорода 2.20), можно ожидать повышенный эффективный заряд на атоме лития по сравнению с атомом водорода. Тем самым, внутриканальный литий, вероятно, будет координироваться к O^{2-} , т.е. в непосредственной близости от основного хромофора. Известно, что термообработка кальциевых гидроксипатитов в атмосфере кислорода сопровождается увеличением содержания внутриканальных пероксидных групп [13]. Присутствие внутриканального лития может способствовать образованию и стабилизации внутриканальных пероксо-групп (Li_2O_2 , как самостоятельное соединение, устойчив: Тразл = 315°C [14]). Образование перекиси лития, находящегося вблизи аниона $[\text{O-Cu-O}]^-$, может сопровождаться разрушением хромофора и образованием литий-пероксидной ионной группировки. Следуя логике, что хромофор нового типа сформирован благодаря стремлению структуры компенсировать искажения гексагонального канала, можно предположить, что ионы лития и меди расположены близко друг к другу. Таким образом, образование пероксидной группировки с литием приведет к нарушению первоначального распределения электронной плотности и, следовательно, к дестабилизации хромофора нового типа.

ВЫВОДЫ

1. Впервые был синтезирован ряд медьсодержащих апатитов состава $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x-y-\delta}\text{Cu}_y$, где $\text{M} = \text{Bi}, \text{La}, \text{Eu}, \text{Y}, \text{Li}$. Проведено уточнение кристаллической структуры полученных соединений и установлены их спектроскопические характеристики с использованием порошковой рентгеновской дифракции, спектроскопии диффузного отражения, КР-спектроскопии и люминесцентной спектроскопии.
2. Установлено, что во всех медьсодержащих апатитах трехзарядные катионы-заместители занимают позиции $\text{Ca}(2)$ в стенках гексагональных каналов, а ионы меди внедряются внутрь гексагональных каналов в позицию $(0,0,0)$. Впервые установлено, что ионы лития занимают как позиции $\text{Ca}(2)$, так и внутриканальные позиции с координатами $(0,0,0)$.
3. Установлен характер влияния катионного замещения на хромофор основного типа - внутриканальный анион $[\text{O-Cu-O}]^-$. Показано, что катионное замещение не приводит к заметному смещению полос поглощения этого хромофора. Содержание основного хромофора сильно уменьшается при замещении ионов кальция на трехзарядные катионы, и остается неизменным при замещении ионов кальция на литий (при термообработке в атмосфере воздуха).
4. По данным КР и УФ-Видимой спектроскопии впервые установлено формирование хромофора нового типа, характеризующегося полосой поглощения при 400 нм и резонансной полосой в спектрах КР при $588\text{-}595\text{ см}^{-1}$, и отвечающего за желтый оттенок образцов. Высказано предположение, что хромофор нового типа может быть сформирован ионами меди в позиции $\text{Ca}(2)$.
5. Установлено, что отжиг в атмосфере кислорода при $1100/1000^\circ\text{C}$ приводит к увеличению содержания хромофоров основного и нового типов во всех соединениях, легированных трехзарядными катионами и к их полному подавлению в образцах, легированных литием.
6. Установлено, что введение ионов меди в кальций-европиевые апатиты сопровождается смещением полос люминесценции в сторону меньших частот и уменьшением их относительной интенсивности. Это согласуется с нахождением европия в стенках гексагонального канала вблизи внутриканальных ионов меди, выявленным путем анализа кристаллической структуры. Определено, что ионы европия формируют как минимум три центра люминесценции, два из которых связаны с присутствием ионов Eu^{3+} в позициях $\text{Ca}(2)$, а третий - с присутствием ионов Eu^{2+} в той же позиции.
7. Определены цветовые характеристики медьсодержащих образцов, и показано, что наиболее насыщенной желтой окраской обладают образцы, легированные висмутом и европием.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов / - 3-е изд., испр. и доп. - Ленинград: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1960. – 756 с.
- [2]Киселев В.Р., Абашкина А.Ф. Производство лаков, олиф и красок / - 3-е изд., перераб. и доп. - Москва: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1961. – 209 с.
- [3]Kazin P.E., Karpov A.S., Jansen M., Nuss J., Tretyakov Y.D. Crystal Structure and Properties of Strontium Phosphate Apatite with Oxocuprate Ions in Hexagonal Channels // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2003. – Vol. 629. – P. 344-352
- [4]Kazin P.E., Zykin M.A., Zubavichus Y.V., Magdysyuk O.V., Dinnebiec R.E., Jansen M. Identification of the Chromophore in the Apatite Pigment $[Sr_{10}(PO_4)_6(Cu_xOH_{1-x-y})_2]$: Linear OCuO- Featuring a Resonance Raman Effect, an Extreme Magnetic Anisotropy, and Slow Spin Relaxation // *Chemistry-A European Journal*. – 2014. – Vol. 20. – №. 1. – P. 165-178.
- [5]Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*. – 1976. – Vol. 32. – №. 5. – P. 751-767.
- [6]Karpov A.S., Nuss J., Jansen M., Kazin P.E., Tretyakov Y.D. Synthesis, crystal structure and properties of calcium and barium hydroxyapatites containing copper ions in hexagonal channels // *Solid state sciences*. – 2003. – Vol. 5. – №. 9. – P. 1277-1283.
- [7]Казин П.Е., Зыкин М.А., Ромашов А.А., Третьяков Ю.Д., Янзен М. Синтез и свойства окрашенных медьсодержащих фосфатов щелочноземельных металлов со структурой апатита // *Журнал неорганической химии*. – 2010. – Т. 55. – №. 2. – С. 179-183.
- [8]The Performance Materials Company / - FERRO, 2014. – Режим доступа: <http://www.ferro.com> (Performance pigments and colors. European markets. Pigment 28-5333)
- [9]Буле Ж.-М., Бюжоли Б., Жанвье П., Каирун И., Ардженсон Ж.-Н. Инъекцируемый кальций-фосфатный цемент в форме апатита, высвобождающий ингибитор резорбции костной ткани // - патент РФ № 2465922, 10.11.2012
- [10]Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования // - гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03, 01.10.2008
- [11]Kim J.Y., Fenton R.R., Hunter B.A., Kennedy B.J. Powder diffraction studies of synthetic calcium and lead apatites // *Australian Journal of Chemistry*. – 2000. – Vol. 53. – №. 8. – P. 679-686.
- [12]Апыри V.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Y.A. Unusual application of common digital devices: Potentialities of Eye-One Pro mini-spectrophotometer–A monitor calibrator for registration of surface plasmon resonance bands of silver and gold nanoparticles in solid matrices // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2013. – Vol. 188. – P. 1109-1115.
- [13]Kazin P.E., Zykin M.A., Dinnebiec R.E., Magdysyuk O.V., Tretyakov Y.D., Jansen M. An Unprecedented Process of Peroxide Ion Formation and its Localization in the Crystal Structure of Strontium Peroxy-Hydroxyapatite $Sr_{10}(PO_4)_6(O_2)_x(OH)_{2-2x}$ // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2012. – Vol. 638. – №. 6. – P. 909-919.
- [14]Vol'nov I. I. Peroxides, superoxides, and ozonides of alkali and alkaline earth metals. – New York; Plenum Press, 1966, 154 p.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В РАБОТАХ

1. **Рогосова М.А.**, Kazin P.E., Jansen M. Synthesis and Characterization of the Bi-for-Ca Substituted Copper-Based Apatite Pigments. // *Dyes and Pigments*. — 2015. — Vol. 113. — P. 96-101.
2. **Рогосова М.А.**, Казин П.Е., Третьяков Ю.Д., Янзен М. Синтез, особенности кристаллической структуры и окраска кальций-иттриевого гидроксипатита с ионами меди в гексагональных каналах. // *Журнал Неорганической Химии*. — 2013. — Т. 58. — №4. — С. 439-444.
3. **Рогосова М.А.**, Kazin P.E., Tretyakov Y.D. Synthesis and characterization of copper doped Ca–Li hydroxyapatite. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. — 2012. — Vol. 284. — P. 33-35.

4. **Погосова М.А.**, Казин П.Е. Новые материалы со структурой апатита: неорганические пигменты. — Lambert academic publishing, 2014. — 96 с. ISBN: 978-3-659-52564-3
5. **Pogosova M.A.** Introduction of Copper Ions in the Hexagonal Channels of the Ca-Li Apatites // E-MRS spring meeting. Section M: X-ray techniques for materials research – from laboratory sources to free electron lasers. Book of abstracts. — France, Nice. — 9-13 may, 2011. — P. 24.
6. **Погосова М.А.** Синтез и исследование кальциевого гидроксипатита, допированного ионами лития и меди // Сборник тезисов V Всероссийской конференции студентов и аспирантов с международным участием «Химия в современном мире». — Россия, Санкт-Петербург. — 18-21 апреля, 2011. — С. 247-249.
7. **Погосова М.А.** Варьирование окраски медьсодержащего кальциевого гидроксипатита при дополнительном легировании ионами иттрия // II Всеукраїнська конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології». Тези конференції. — Украина, Киев. — 16-18 ноября, 2011. — С. 9.
8. **Погосова М.А.** Медьсодержащие кальций-лантановые фосфаты со структурой апатита: синтез и исследование // VII Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013». Тезисы докладов. Секция 3 «неорганическая химия». — Россия, Санкт-Петербург. — 2-5 апреля, 2013. — С. 147-148.
9. **Погосова М.А.** Медьсодержащие кальций-лантановые фосфаты со структурой апатита: синтез и исследование // VIII Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2014». Тезисы докладов. Секция 1 «химическое материаловедение». — Россия, Санкт-Петербург. — 1-4 апреля, 2014. — С. 171.
10. **Погосова М.А.** Идентификация центров люминесценции в Ca-Eu оксо-гидроксипатите посредством легирования ионами меди // Всероссийская молодежная конференция-школа с международным участием «Достижения и проблемы современной химии». Тезисы докладов. — Россия, Санкт-Петербург. — 10-13 ноября, 2014. — С. 142.
11. **Погосова М.А.** Определение границы твердого раствора оксида меди в стронциевом гидроксипатите при различных температурах // Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2010, ISBN 978-5-317-03197-8. — Россия, Москва. — 12-15 апреля, 2010.
12. **Погосова М.А.** Синтез пигментов на основе кальциевого гидроксипатита, модифицированного путем введения ионов лития и меди в гексагональные каналы // Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2011, ISBN 978-5-317-03634-8. — Россия, Москва. — 11-15 апреля, 2011.
13. **Погосова М.А.** Синтез и характеристика натрий свинцового медьсодержащего гидроксипатита // Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2012, ISBN 978-5-317-04041-3. — Россия, Москва. — 9-13 апреля, 2012.
14. **Погосова М.А.** Синтез и исследование медьсодержащих кальций-висмутовых фосфатов со структурой апатита // Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2013, ISBN 978-5-317-04429-9. — Россия, Москва. — 8-12 апреля, 2013.
15. **Погосова М.А.** Новые виды хромофоров медьсодержащих Ca-Bi-гидроксипатитов // Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2014, ISBN 978-5-317-04715-3. — Россия, Москва. — 7-11 апреля, 2014.
16. **Погосова М.А.** Медьсодержащий кальциевый гидроксипатит легированный литием – неожиданное влияние окислительной атмосферы термообработки // Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2015, ISBN 978-5-317-04946-1. — Россия, Москва. — 13-17 апреля, 2015.
17. **Погосова М.А.**, Зыкин М.А., Казин П.Е. Изучение температурной зависимости растворимости оксида меди в твердом стронциевом гидроксипатите // X конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии»: наноматериалы и здоровье человека. Программа лекций и тезисы докладов. — Россия, Звенигород. — 29-31 октября, 2010. — С. 49.

- 18. Погосова М.А.** Синтез и исследование медьсодержащего кальциевого гидроксипатита, легированного оксидом иттрия // XI конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии»: наноматериалы, их исследование и модификация при помощи синхротронного излучения. Программа лекций и тезисы докладов. — Россия, Звенигород. — 11-13 ноября, 2011. — С. 42.
- 19. Погосова М.А.** Синтез и исследование медьсодержащих кальций-лантановых фосфатов со структурой апатита // XII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии»: наноматериалы и материалы для энергетики. Программа лекций и тезисы докладов. — Россия, Звенигород. — 9-11 ноября, 2012. — С. 44.
- 20. Погосова М.А.** Влияние ионов тербия и европия на кристаллическую структуру и окраску медьсодержащего кальциевого гидроксипатита // XIII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии»: перспективные магнитные и электропроводящие материалы. Программа лекций и тезисы докладов. — Россия, Звенигород. — 14-16 ноября, 2014. — С. 127-128.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает особую благодарность Казину Павлу Евгеньевичу за ответственное и чуткое руководство, неоценимый опыт и поддержку. Автор также выражает благодарность Соколовой Екатерине, Петрищеву Алексею, Калачеву Игорю и Провоторову Даниилу за участие в выполнении отдельных разделов работы; Елисееву Андрею Анатольевичу за проведение масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, а также КР- и люминесцентной спектроскопии, а также за подробное консультирование по данным методам анализа; Рослякову Илье Владимировичу за проведение рентгеноспектрального микроанализа и подробное консультирование по данному методу; Апяри Владимиру Владимировичу и Самариной Татьяне Олеговне за проведение цветометрии и консультирование по данной теме; Иткису Даниилу Михайловичу за консультирование по методу масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, а также за помощь в изучении современных литий-содержащих материалов.