

Санкт-Петербургский государственный университет

КОРНЕЕВ Анатолий Вячеславович

Выпускная квалификационная работа

Кристаллохимия и фотокаталитическая активность Ti-содержащих апатитов

Уровень образования: бакалавриат

Направление 05.03.01 «Геология»

Основная образовательная программа СВ.5091 «Геофизика и геохимия»

Профиль Геохимия

Научный руководитель:

Профессор Института Наук о Земле СПбГУ

д.г.- м. н. Франк-Каменецкая Ольга Викторовна

Рецензент:

Профессор Физического факультета СПбГУ

д. ф.-м. н. Рябчук Владимир Константинович

Санкт Петербург
2019

Оглавление

Введение.....	3
1.1. Кристаллическая структура апатита и изоморфизм.....	4
1.2. Апатит в организме человека	5
1.3. Фотокаталитическая активность Ti-содержащих апатитов.....	7
2. Экспериментальная часть	11
2.1. Синтез гидроксилapatитов из Ti-содержащих растворов.....	11
2.2. Методы исследования	12
3. Результаты исследования.....	16
3.1. Порошковая рентгенография.....	16
3.2. ИК-спектроскопия	21
3.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния.....	22
3.4. Сканирующая электронная микроскопия.....	24
3.5. Микрорентгеноспектральный анализ	24
3.6. Газообъемный анализ	27
3.7. Просвечивающая электронная микроскопия	27
3.8. Спектроскопия диффузного отражения	28
3.9. Разложение фенола	31
4. Обсуждение результатов.....	32
Заключение.....	38
Список литературы.....	40

Введение

Апатиты – минералы с общей формулой $Ca_{10}(PO_4)_6A_2$ ($A=OH^-, F^-, Cl^-$), широко распространены в природе. В незначительных количествах апатит наблюдается практически в любых типах горных пород. Гидроксилапатит – основной минеральный компонент твердых тканей человека и многих других живых организмов. Он широко применяется в биомедицине благодаря биосовместимости и антибактериальным свойствам (Данильченко, 2007).

Для апатита характерны различные гетеро- и изовалентные изоморфные замещения, значительно влияющие на его свойства.

Титан – один из элементов, способных входить в структуру апатита. В природе титансодержащие апатиты встречаются достаточно редко. Они вызывают особенный интерес из-за своей фотокаталитической активности (Wakamura et al., 2003; Tsukada et. Al, 2011; Hu et al, 2007; Nishikawa et al, 2013; Hu et al, 2010).

В то же время, неизвестно, связана фотокаталитическая активность с вхождением в структуру титана или с микропримесями анатаза, способными образовываться при синтезе. Анатаз является классическим фотокатализатором и применяется для очистки воды, воздуха, создания самоочищающихся поверхностей и т.д. (Артемьев, Рябчук, 1999)

Цель работы – синтезировать Ti-содержащие гидроксилапатиты, изучить их кристаллохимию и фотокаталитическую активность.

Для выполнения цели были поставлены следующие задачи:

1. Синтезировать гидроксилапатиты из Ti-содержащих растворов при различных условиях
2. Изучить фазовый и элементный состав осадков, а также микроморфологию синтезированных частиц широким комплексом методов
3. Провести характеристику полученных гидроксилапатитов (проанализировать ионные замещения)
4. Изучить фотокаталитические свойства полученных осадков и сделать заключение об их природе

Работа выполнена на кафедре кристаллографии Института наук о Земле СПбГУ, в университете г. Констанц и в ресурсных центрах СПбГУ: “Рентгендифракционные методы исследования”, “Оптические и лазерные методы исследования вещества”, “Геомодель”, “Нанотехнологии”.

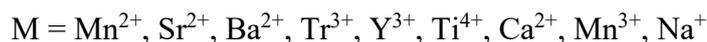
Автор благодарит за содействие проф. д.г.-м.н. Франк-Каменецкую О. В., к.г.-м.н. Кузьмину М.А., проф. д.ф.-м.н. В.К. Рябчука, к.г.-м.н. Е.В.Штурм и сотрудников ресурсных центров.

1. Апатит: кристаллическая структура, ионные замещения, свойства (обзор литературы)

1.1. Кристаллическая структура апатита и изоморфизм

Формула стехиометрических твёрдых растворов со структурой апатита имеет вид

$M_5 (XO_4)_3Z$, где:



В структуре апатита (пр. гр. $R\bar{6}_3/m$) ионы Ca^{2+} локализованы в двух кристаллографически неэквивалентных позициях (Ca1 и Ca2) (Рис.1). Ионы Ca^{2+} , расположенные в позиции Ca1, связывают между собой PO_4 -тетраэдры. В результате образуется трехмерный каркас, в котором имеются параллельные оси z каналы, проходящие через начало координат. В каналах располагаются одновалентные анионы (F, OH, Cl) и треугольники из катионов Ca^{2+} , расположенных в позиции Ca2.

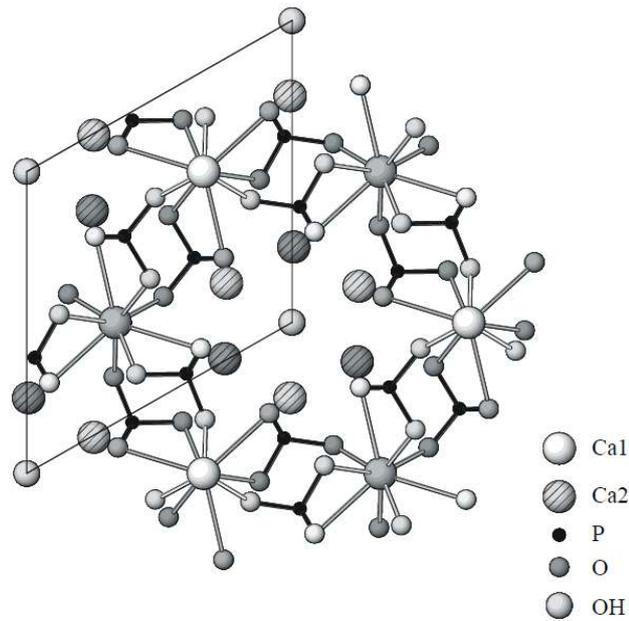


Рис. 1. Кристаллическая структура апатита. Проекция на плоскость (0001) (Ivanova et al, 2001)

1.2. Апатит в организме человека. Биоматериалы.

Апатит является основным минеральным компонентом тканей живых существ. Микрокристаллы апатита содержатся в костях и зубах человека, а также в патогенных образованиях. Особенностью биогенного апатита являются карбонат-ионы, замещающие преимущественно PO_4 тетраэдры. Разнообразие элементов в биогенном апатите значительно меньше, чем в геологическом (из-за ограниченного набора элементов в организме) (Данильченко, 2007).

Костная ткань в организме выполняет опорно-двигательную и биохимическую функции. Минеральная часть костей содержит около 99% кальция и 85% фосфора всего организма. До сих пор не вполне понятно, как проходит образование костной ткани. Считается, что образование кости начинается с появления каркаса из молекул коллагена, закрученных в спирали, внутри которого начинают расти кристаллы апатита (рис.2) (Данильченко, 2007).

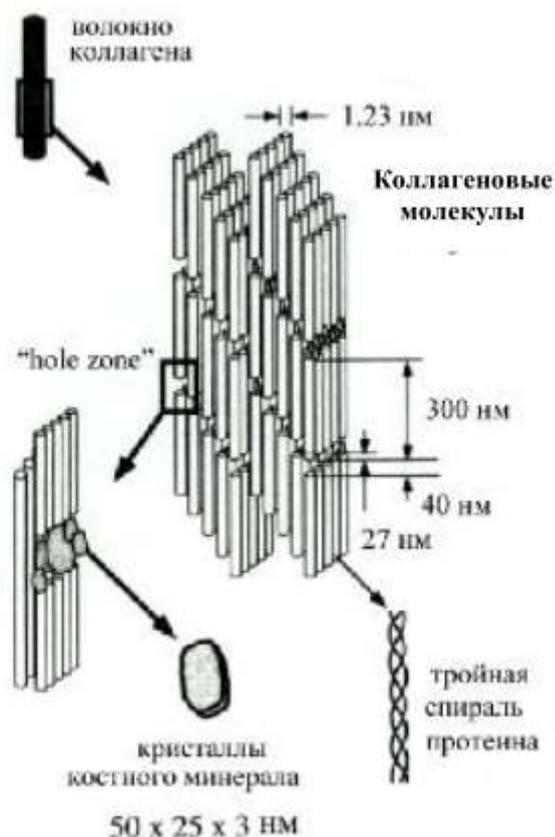


Рис.2. Молекулы коллагена и кристаллы апатита в костной ткани (Данильченко, 2007).

Доказано, что кристаллизация апатита происходит через образование промежуточных фосфатов. Однако чётко зафиксировать эти фазы не удаётся из-за экспериментальных трудностей: опыт надо проводить с живой костью, периодически отбирая пробы на анализ, что не представляется возможным.

Зубы занимают второе по значимости место в твёрдых тканях организмов. Зубы состоят из дентина (мягкой внутренней части) и эмали (твёрдой внешней). Химический состав дентина сходный с составом кости, тогда как состав эмали приближается к составу чистого апатита. В зубной эмали меньше представлена органическая фаза, а доля биологического апатита со временем изменяется от 50% до 98-99%. Повреждённая эмаль не восстанавливается клетками, поэтому её можно считать “мёртвой” тканью, в отличие от костей (Данильченко, 2007).

Биоматериалы на основе гидроксилapatита привлекательны вследствие способности связываться с костью и постепенно биодеградировать. Но до сих пор остаются вопросы о необходимости создания дефектности структуры, роли карбонат-ионов, необходимости вносить какие-либо примеси и т.д. Имплантаты на основе

фосфатов кальция применяются в ограниченном количестве: они хрупкие, из них тяжело изготовить объект заданной формы. Идеальный имплантат должен также быть пористым и содержать органическую фазу для прорастания в него живой ткани. Тем не менее, существуют различные технологии по изготовлению подобных имплантатов и применения их на практике.

Титановые имплантаты широко применяются в медицинской практике. Однако титан не интегрируется в костную ткань, поэтому существует необходимость нанесения на титановую основу биосовместимых покрытий, которые бы стимулировали процесс регенерации костей. Биопокрытие из Ti-содержащего апатита проявляет высокую степень врастания в кость и оказывает положительное влияние на фиксацию имплантата. Также известно, что Ti-содержащий апатит обладает более сильным бактерицидным действием по сравнению с чистым апатитом. Всё это делает Ti-содержащий апатит перспективным материалом в биомедицине.

Также гидроксилapatиты используются в производстве скаффолдов. Скаффолды (англ. scaffold — леса, подмости) представляют собой трехмерные пористые или волокнистые матрицы, основная функция которых состоит в обеспечении механического каркаса для клеток. В идеале скаффолды должны обладать рядом свойств, позволяющих достигнуть формирования полноценной костной ткани. Такими свойствами являются: наличие адгезивной поверхности; биосовместимость и отсутствие иммунологического отторжения; нетоксичность; биодegradация, скорость которой соответствовала бы росту собственной ткани; оптимальный размер пор для пространственного распределения клеток, а также диффузии питательных веществ и удаления продуктов жизнедеятельности. Скаффолды используются при выращивании внутренних органов, например, лёгких, почек, печени. Возможность наделять скаффолд фотокаталитическими свойствами интересна как с теоретической, так и с практической точки зрения.

1.3. Фотокаталитическая активность Ti-содержащих апатитов.

Основные характеристики фотокатализатора – спектр его действия и квантовый выход реакции. Квантовый выход реакции – отношения числа молекул продукта к числу поглощённых квантов света. Фотокаталитическую реакцию можно разделить на нескольких условных стадий: 1) Поглощение света; 2) Перемещение электрон-дырочных пар к поверхности фотокатализатора; 3) Рекомбинация электронов и дырок; 4) Реакция с адсорбированными молекулами (Савинов, 2000) (рис.3).

Фотокаталитическая активность зависит не только от вещества, но и от структуры его поверхности, то есть, от строения центров абсорбции и захвата носителей тока. В настоящий момент не существует чётких корреляций между активностью и какими-либо свойствами поверхности. Установлено, что самой высокой фотокаталитической активностью обладают образцы TiO_2 модификации анатаза. Однако до сих пор не установлено, почему схожие по составу и кристаллической модификации образцы могут существенно различаться по фотокаталитической активности (Савинов, 2000).

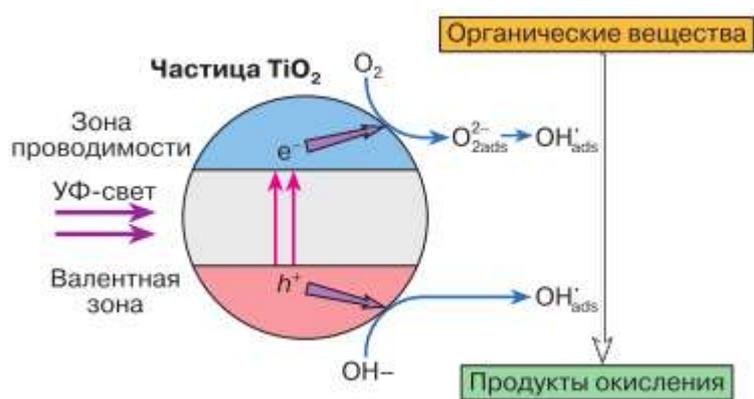


Рис.3. Схематическое изображение процессов, идущих на полупроводниковой частице (Савинов, 2000)

Одним из самых известных фотокатализаторов на основе TiO_2 является Degussa P-25. Диоксид титана этой марки имеет размер первичных частиц 30 нм, удельную поверхность $50 \text{ м}^2/\text{г}$. Этот материал состоит из анатаза и рутила (в соотношении 4 к 1) и аморфной фазы. Одни частицы являются смесью аморфного вещества и какой-либо фазы, другие частицы (преимущественно, анатаз), покрыты тонким слоем рутила. Фотокаталитическая активность Degussa P-25 выше, чем у материала, состоящего из одной фазы (Артемьев, Рябчук, 1999).

Фотокаталитические реакции являются одним из самых дешёвых и эффективных способом очистки воды. Также фотокатализ – перспективный метод очистки воздуха. В ряде случаев имеет место проблема потери фотокатализатором активности, что связано с блокировкой рабочей поверхности. Поверхность возможно регенерировать высокотемпературным отжигом на воздухе. В настоящее время существуют различные установки для улучшения качества воздуха в помещениях, основанные на фотокатализе. Также отмечено существенное ускорение гибели раковых клеток при облучении в присутствии электрода из TiO_2 (Артемьев, Рябчук, 1999).

Основными методами оценки фотокаталитической активности являются спектроскопия диффузного отражения, разложение органических газов (пропанола, ацетона), измерение бактерицидного эффекта под ультрафиолетовым/видимым излучением.

В статье (Wakamura et al., 2003) производится сравнение воздействия чистого гидроксилapatита и Ti-содержащего апатита на бактерии кишечной палочки. Ti-содержащий апатит проявляет более сильные бактерицидные свойства, чем чистый апатит, при этом они усиливаются в ультрафиолетовом свете. В тоже время, бактерицидные свойства чистого апатита не изменяются при ультрафиолетовом излучении. Это подтверждает наличие у исследуемого вещества фотокаталитических свойств. Также приводятся спектры диффузного отражения гидроксилapatитов, изменяющиеся при повышении концентрации титана в образце (рис. 4). Для определения фазового состава авторы используют только метод порошковой дифракции, который не позволяет зафиксировать малые содержания других кристаллических фаз (например, анатаза) и аморфного диоксида титана, которые могут отвечать за возникающие фотокаталитические свойства.

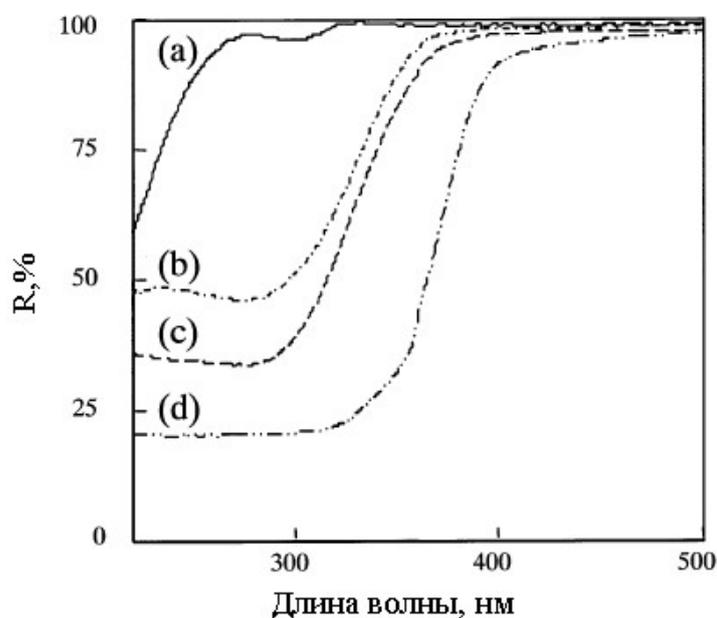


Рис.4. СДО частиц апатита, модифицированных Ti(IV) в ультрафиолетовом - видимом диапазоне при разном содержании Ti: X_{Ti} = (a) 0, (b) 0.01, (c) 0.1 и анатаза TiO_2 (d) (Wakamura et. al, 2003)

В статье (Tsukada et al, 2011) описана оригинальная зонная структура Ti-содержащего гидроксилapatита. Согласно этой модели, электроны способны

находиться в промежуточном состоянии между валентной зоной и зоной проводимости (т.н. зона гибридизации). Для перехода в зону гибридизации электрон поглощает энергию ультрафиолетового излучения, а для перехода в зону проводимости – видимого. Гибридные орбитали, образуемые из-за слабой ковалентной связи между атомами титана и кислорода, уменьшают ширину запрещённой зоны и край светопоглощения Ti-содержащего апатита по сравнению с чистым. Также проведено сравнение фотокаталитических свойств гидроксилapatита и анатаза при разложении ацетальдегида (рис.5).

Таким образом, в упомянутых литературных источниках изучение фазового состава исследуемых образцов часто ограничивается рентгендифракционными методами, не позволяющими идентифицировать низкие концентрации анатаза и аморфный диоксид титана, которые вносят существенный вклад в оптические свойства и фотокаталитические реакции и не позволяет оценить фотокаталитические свойства собственно Ti-содержащего гидроксилapatита. Согласно Eh-pH диаграмме для титана (Chen et al, 2005), диоксид титана занимает широкое поле устойчивости в растворах, а, следовательно, может выпадать в осадок при синтезе Ti-содержащих гидроксилapatитов из растворов. Таким образом, существует необходимость в тщательном исследовании синтетических гидроксилapatитов на предмет присутствия каких-либо фаз диоксида титана.

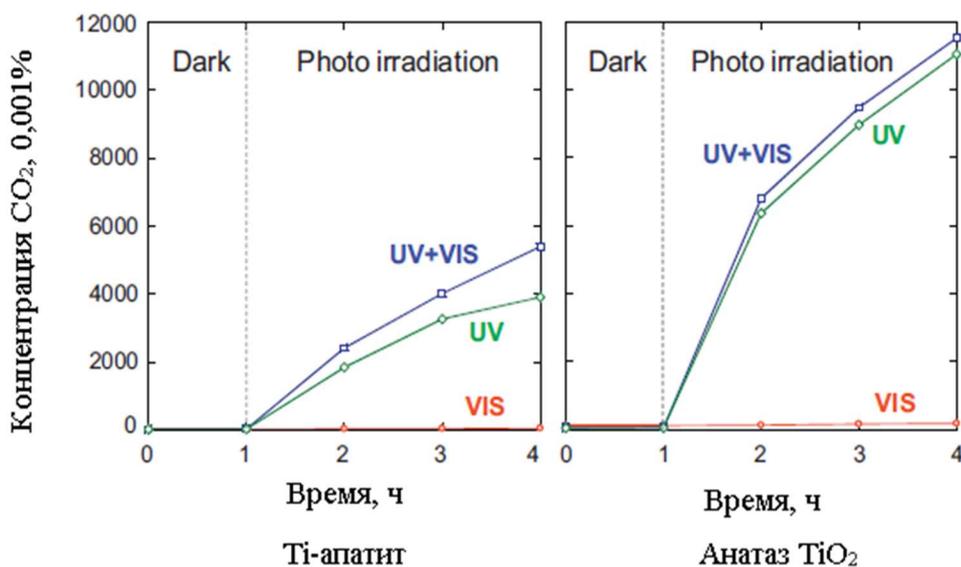


Рис.5. Фотокаталитическая активность (а) Ti-содержащего апатита и (б)анатаза. Разложение ацетальдегида до CO₂ при облучении светом (Tsukada et. al, 2011) .

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез гидроксилапатитов из Ti-содержащих растворов

Исследуемые образцы были синтезированы на кафедре кристаллографии СПбГУ под руководством к.г.-м.н. Кузьминой М.А. и на факультете химии университета г. Констанц, Германия под руководством к.г.-м.н. Штурм Е.В. Синтез проводили методом осаждения (табл. 1).

Для первой серии синтезов использовали растворы $TiCl_3$ концентрацией 1,17 и 1,56 М, раствор $Ca(NO_3)_2$ концентрацией 1 М, раствор $(NH_4)_2HPO_4$ концентрацией 1 М и концентрированный гидроксид аммония NH_4OH . Раствор $TiCl_3$ был добавлен в раствор $Ca(NO_3)_2$, нагретый до 85-90 градусов (раствор А). В раствор $(NH_4)_2HPO_4$ был добавлен гидроксид аммония (Раствор Б). Раствор Б добавляли в раствор А при непрерывном перемешивании. Полученный раствор с мелкокристаллическим белым осадком выдерживали 2 часа при 90 – 100°C, затем осадок промывали несколько раз дистиллированной водой и высушивали при 110°C в течение суток.

Синтез второй серии образцов проводили по методу, описанному в (Adamiano et. al, 2017). Использовали 85 вес. % раствор H_3PO_4 , гидроксид кальция (II) $Ca(OH)_2$, раствор изопропоксида титана $C_{12}H_{28}O_4Ti$ в 30 мл изопропилового спирта. 10 г $Ca(OH)_2$ были добавлены в 100 мл воды и перемешивались при 50 °C в течение 30 минут. В этот раствор по каплям добавлялись раствор изопропоксида титана в изопропиловом спирте и раствор 8,87 г H_3PO_4 в 30 мл воды при постоянном перемешивании 400 об. в минуту. Раствор перемешивали в течение трёх часов, затем оставили на сутки при комнатной температуре. Полученный белый мелкокристаллический осадок несколько раз промывали дистиллированной водой и сушили при 50 °C.

Образцы 2 серии были отожжены в муфельной печи в керамических тиглях при температуре 700 °C в течение 6 часов.

Таблица 1. Условия синтеза гидроксилапатитов из Ti-содержащих растворов

№ образца	Ti/Ca в растворе
Серия 1. Обр. K0 – K14	
K0	0,0
K4	0,01
K5	0,02

K6	0,03
K8	0,05
K10	0,11
K11	0,17
K14	0,56
Серия 2. Обр. KG0 – KG14	
KG0	0,0
KG4	0,01
KG5	0,02
KG6	0,03
KG8	0,05
KG10	0,11
KG11	0,17
KG14	0,56

2.2. Методы исследования

Полученные осадки были исследованы комплексом методов (таблица 2).

Таблица 2. Используемые методы исследования

Метод исследования	Оборудование	Цель исследования
Порошковая рентгенография	Порошковый дифрактометр Rigaku Miniflex II (РЦ “Рентгенодифракционные методы исследования”)	Определение фазового состава и ПЭЯ
Инфракрасная спектроскопия	Спектрометр Bruker Vertex 70 FTIR (РЦ СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования”)	Определение анионного состава и наличия H ₂ O
Спектроскопия комбинационного рассеяния	Рамановский спектрометр Horiba Jobin-	Определение фазового состава

(Рамановская спектроскопия)	Yvon LabRam HR800 (РЦ СПбГУ “Оптические и лазерные методы исследования вещества”)	
Сканирующая электронная микроскопия	Сканирующий электронный микроскоп Zeiss Merlin (РЦ СПбГУ “Нанотехнологии”)	Получение СЭМ-изображений
Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА)	Электронный микроскоп CamScan MX2500S, оборудованный системой INCA Energy 200 с энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments (РЦ СПбГУ “Геомодель”)	Определение локального качественного и количественного элементного состава осадка,
Газообъемный анализ	Установка для газовольметрического определения углерода с печью электр. трубчатой ПТ-1,4-40, термоконтроллером ТК 10-1-С1-2Р и газоанализатором КГА 4-2 (ЗАО “РАЦ МИА” (сборка), Теплоприбор, Химлабор-прибор)	Определение содержания карбонат-иона
Просвечивающая электронная микроскопия	Просвечивающий электронный микроскоп Zeiss Libra120 (Университет Констанц)	Получение ТЭМ-изображений
Спектроскопия диффузного отражения	Спектрофотометр Perkin-Elmer Lambda 650 (Мегалаборатория)	Оценка фотокаталитической активности

	“Фотоактивные нанокомпозитные материалы”)	
Реакция разложения фенола	Жидкостной хроматограф Agilent 1260 (Мегалаборатория “Фотоактивные нанокомпозитные материалы”)	Оценка фотокаталитической активности

Рентгенографические исследования проводили на базе РЦ СПбГУ “Рентгендифракционные методы исследования”. Съёмку проводили на дифрактометре **Rigaku Miniflex II** с медным анодом (схема фокусировки - Брэгга-Брентано, режим работы трубки 30кВ/10мА, длина волны $\lambda_{CuK\alpha 1} = 1.54059 \text{ \AA}$ и $\lambda_{CuK\alpha 2} = 1.54443 \text{ \AA}$, $2\theta=20-110^\circ$, шаг съёмки $0,02^\circ$, образец готовили осаждением из спиртовой суспензии). Съёмка образцов второй серии проводилась с внутренним эталоном Ge. Обработку вели в программах PDXL, TOPAS и UnitCell.

Инфракрасная спектроскопия (ИКС). выполнена в ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» на приборе Bruker Vertex 70 FTIR. Съёмку проводили в диапазоне $360 — 4000 \text{ см}^{-1}$, с разрешением 1 см^{-1} . Пробы готовили таблетированием в KBr (1 мг пробы на 200 мг KBr).

Спектры комбинационного рассеяния измеряли в РЦ СПбГУ “Оптические и лазерные методы исследования вещества” (Аналитики Борисов Е.В., Панькин Д.В.). В работе использовался Рамановский спектрометр Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 (Лазер газовый He-Ne (632.8 нм) и Ar (514 нм), мощность под 50х объективом 13 мВт, дифракционная решётка 600 шт/мм, диапазон $50-3700 \text{ см}^{-1}$, время съёмки одного диапазона 30 секунд, 20 повторов, апертура 50 мкм).

Микрорентгеноспектральный анализ был выполнен в РЦ СПбГУ “Геомодель” (аналитик Шиловских В.В.) на сканирующем электронном микроскопе CamScan MX2500S, оборудованном системой INCA Energy 200 с энергодисперсионным спектрометром фирмы Oxford Instruments (аналитик В.В. Шиловских). Условия: ток зонда - 1 нА, ускоряющее напряжение - 20 кВ, алгоритм коррекции матричных эффектов – XPP, рабочее расстояние - 35 мм, время накопления спектра - 70 с (без

учета мертвого времени). Пробу прессовали в таблетки массой 200 мг для получения плоской поверхности.

Просвечивающая электронная микроскопия была выполнена в университете г. Констанц, Германия на электронном микроскопе Libra120 (Zeiss Microscopy, Jena, Germany). Напряжение 120 кВ, ток пучка 3 мА.

Спектры диффузного отражения были измерены на базе мегалаборатории “Фотоактивные нанокompозитные материалы” на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda 650. Диаметр сферы 150 мм, материал покрытия – спектралон. Измерения проводили с использованием эталонов BaSO₄. При измерении образцы помещали в кюветы, выполненные из алюминия (диаметр полости для порошкообразного образца - 20 мм, глубина – 3 мм) с оптическим окном из высококачественного плавленого кварца КУ-1.

Реакции по разложению фенола проводили на базе мегалаборатории Фотоактивные нанокompозитные материалы. Образцы помещали на 15 минут в ультразвук, затем помещали в раствор фенола под излучением Hg-Хе лампы. Отбор проб раствора производили каждые 20-40 минут, концентрацию фенола измеряли хроматографическим методом на жидкостном хроматографе Agilent 1260.

3. Результаты исследования

3.1. Порошковая рентгенография

Рентгенофазовый анализ осадков показал, что во всех опытах образовался гидроксилapatит (рис.6).

1 серия. На рентгенограммах образцов 1 серии синтезов с соотношением Ti/Ca в растворе более 0,17 (образцы K11, K14) проявляется асимметрия пика 002 апатита со стороны малых углов, что указывает на появление фазы анатаза (рис.7).

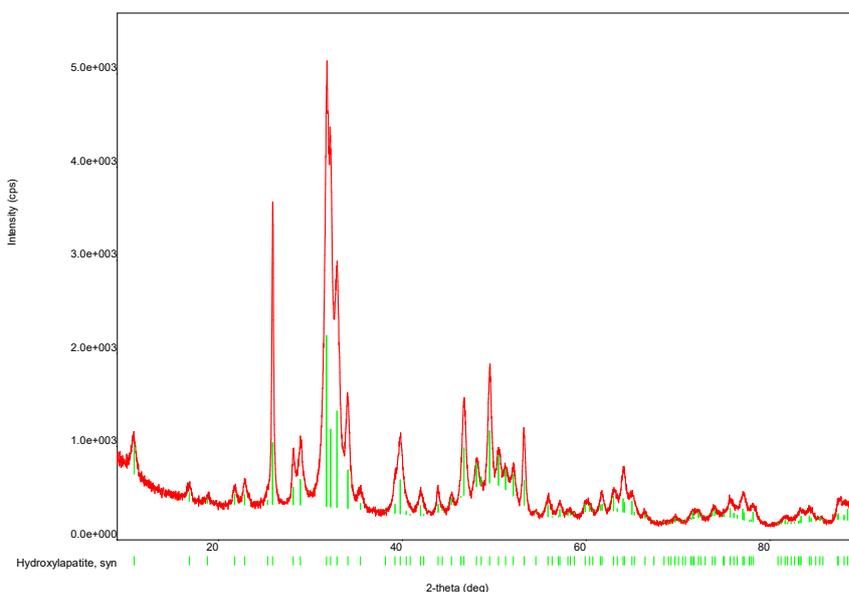


Рис.6. Пример рентгенограммы гидроксилapatита. Обр. K8, Ti/Ca в растворе = 0,05 (Молодцова, 2016).

Результаты определения ПЭЯ синтезированных апатитов (табл.2) показали, что при отсутствии титана в растворе параметры a и c были равны 9,426 и 6,890 Å соответственно. В первой серии синтезов при наличии титана в растворе (Ti/Ca = 0,01 – 0,56) параметры нелинейно менялись: a – от 9,412 до 9,436 Å; c – от 6,871 до 6,884 Å (рис.8).

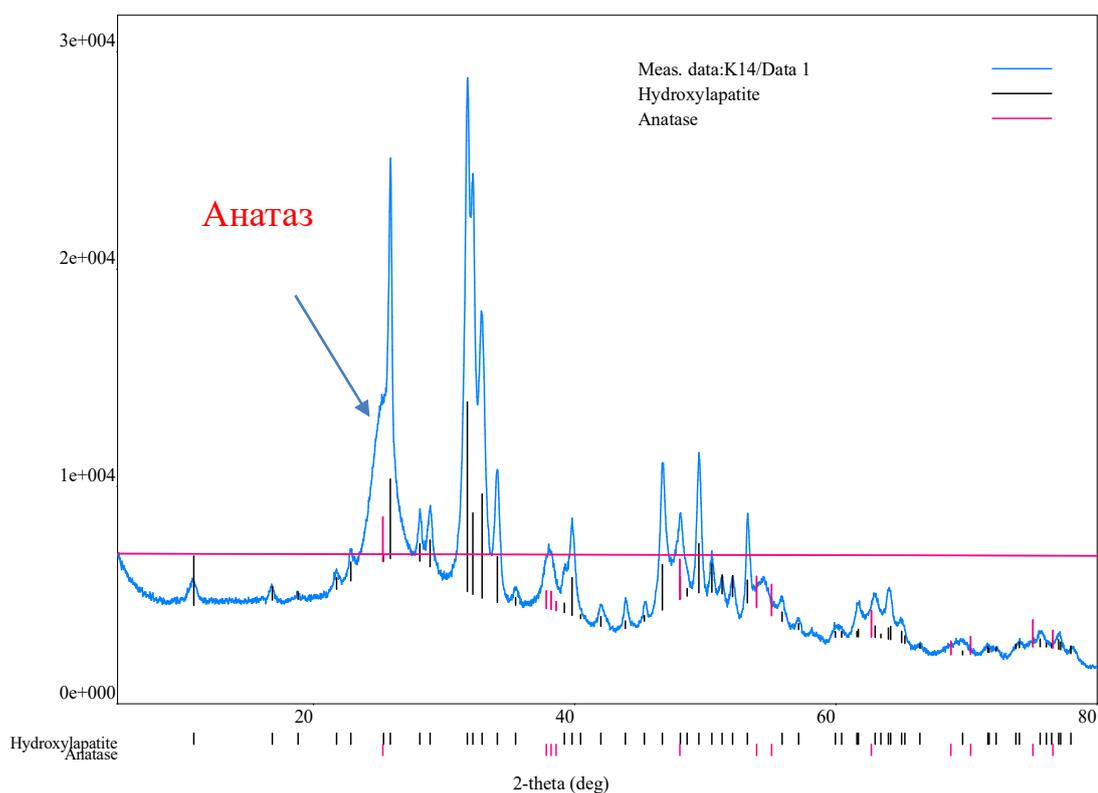


Рис.7. Рентгенограмма образца K14, Ti/Ca в растворе = 0,56. Отчётливо виден пик 101 анатаза (Молодцова, 2016).

Таблица 2. ПЭЯ гидроксилapatитов 1 серии (Молодцова, 2016). Ошибки определения параметров не превышают 0,001 Å.

Образец	Ti/Ca в растворе	a, Å	c, Å
K0	0.0	9.426	6.890
K4	0.01	9.436	6.884
K5	0.02	9.432	6.883
K6	0.03	9.429	6.884
K8	0.05	9.428	6.881
K10	0.11	9.424	6.879
K11	0.17	9.436	6.883
K14	0.56	9.412	6.871

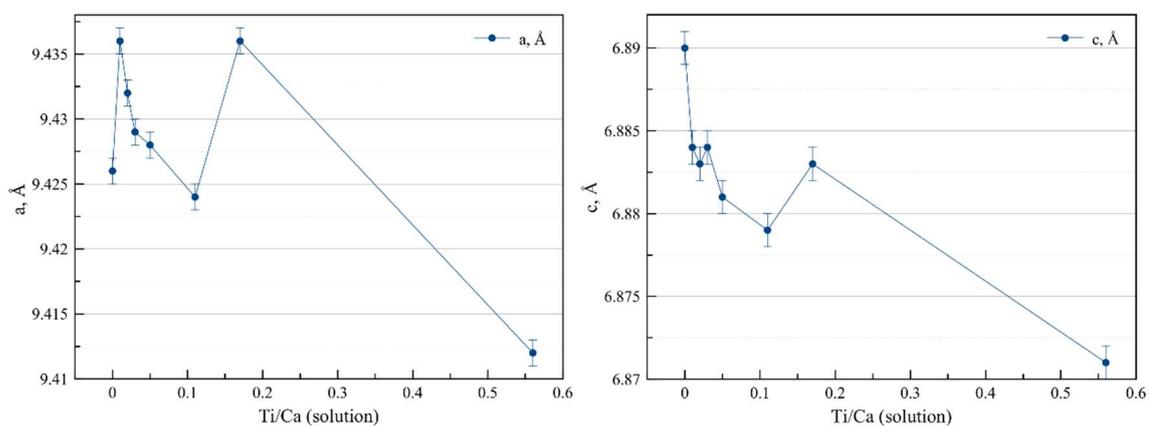


Рис.8. Зависимости ПЭЯ гидроксилapatитов 1 серии от соотношения Ti/Ca в растворе.

2 серия. Во второй серии синтезов на некоторых рентгенограммах проявились рефлексы, не отвечающие гидроксилapatиту. Данные рефлексы присутствуют как в образцах, синтезированных в присутствии титана, так и в осадках, не содержащих титан. Данные пики были приписаны фазе кальцита (рис.9), поскольку это единственная фаза, которая отвечает этому пику и могла образоваться при данном наборе элементов в синтезе.

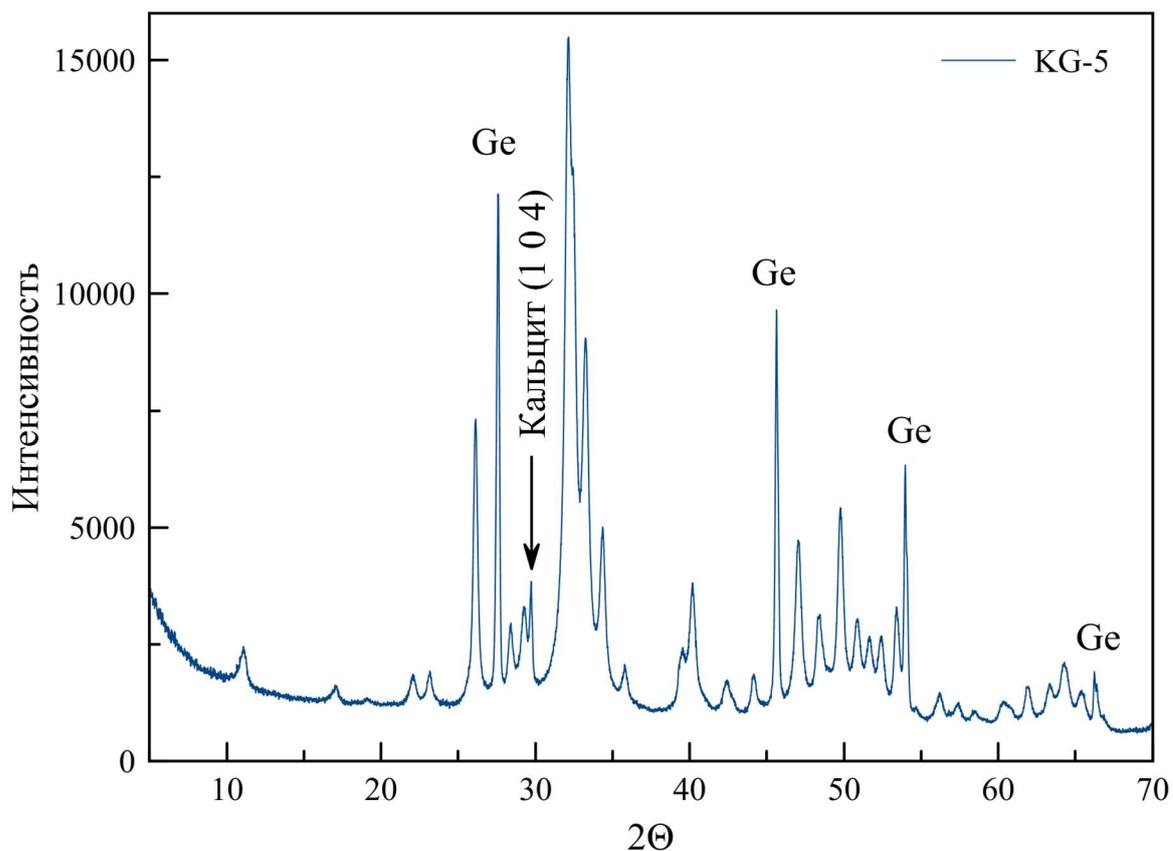


Рис.9. Рентгенограмма образца KG-5, Ti/Ca в растворе =0,02.

Результаты определения ПЭЯ апатитов второй серии (табл. 3) показали, что при отсутствии титана в растворе параметры a и c были равны соответственно 9,398 и 6,886 Å. При наличии титана в растворе параметры также нелинейно менялись: a - от 9,396 до 9,420 Å, c - от 6,882 до 6,890 Å.

После отжига осадков второй серии при 700 °С в течение 6 часов на рентгенограммах образцов с содержанием Ti/Ca в растворе более 0,11 проявились пики анатаза (рис.10), пики кальцита также наблюдались.

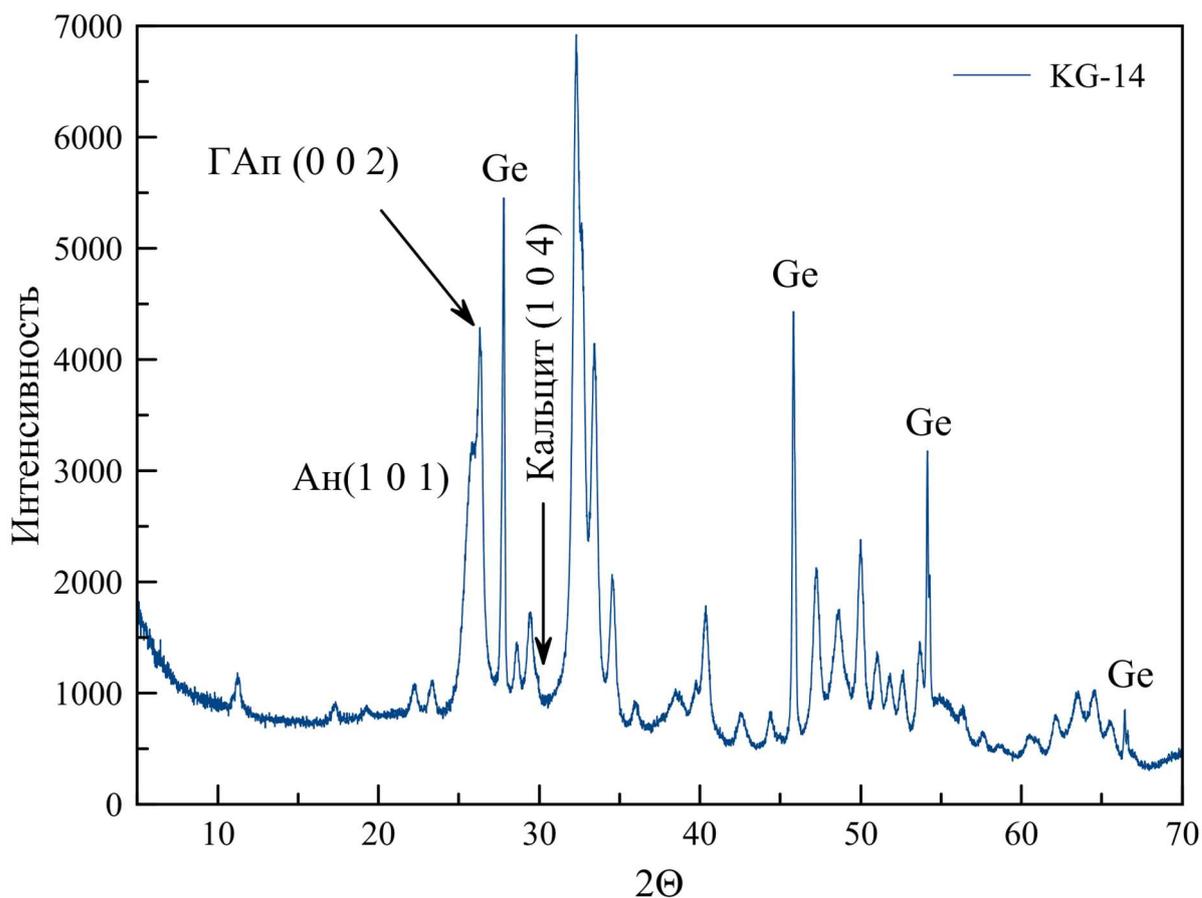


Рис.10. Рентгенограмма образца KG-14 после отжига, Ti/Ca в растворе =0,02.

Параметры элементарной ячейки (табл.3) гидроксилapatита в отсутствие титана были равны 9,393 и 6,878 Å соответственно. При наличии титана в растворе параметры нелинейно менялись: a - от 9,401 до 9,411 Å, c - от 6,877 до 6,881 Å (рис.11).

Таблица 3. ПЭЯ гидроксилapatитов 2 серии до и после отжига. Ошибки определения параметров не превышают 0,001 Å.

Образец	Ti/Ca в растворе	До отжига		После отжига при 700 °С, 6 ч	
		a, Å	c, Å	a, Å	c, Å
K0	0.0	9.398	6.886	9.393	6.878
K4	0.01	9.414	6.89	9.401	6.881
K5	0.02	9.396	6.882	9.402	6.881
K6	0.03	9.405	6.884	9.403	6.877
K8	0.05	9.414	6.886	9.404	6.878
K10	0.11	9.414	6.883	9.408	6.877
K11	0.17	9.404	6.883	9.403	6.878
K14	0.56	9.42	6.885	9.411	6.881

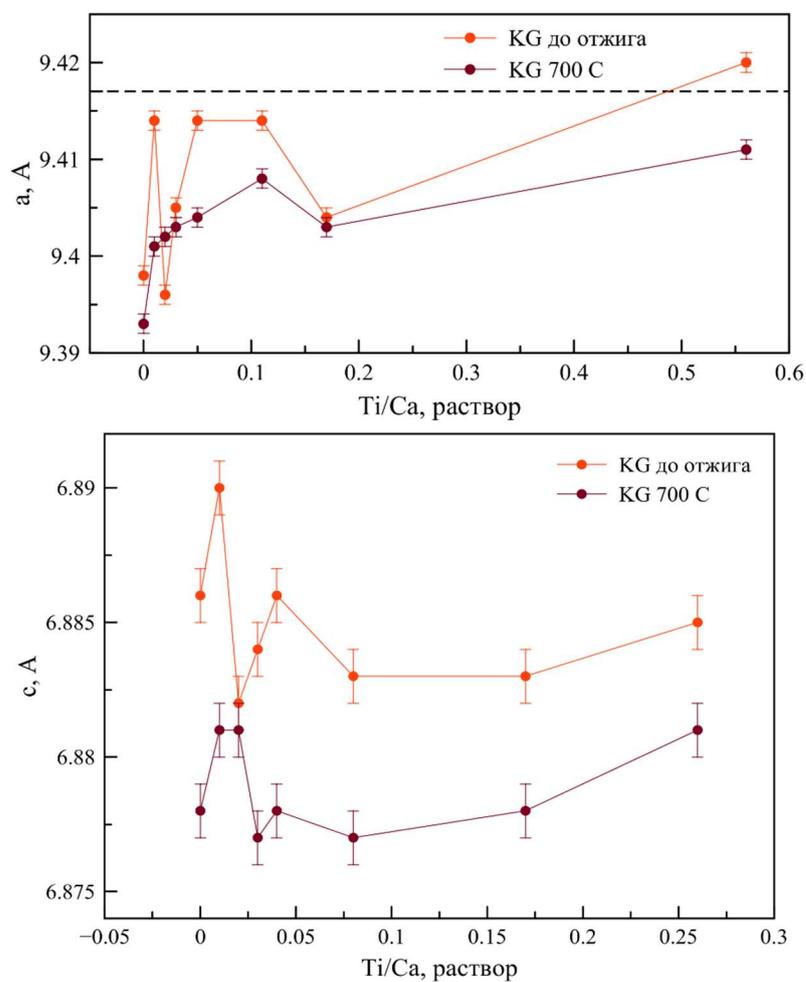


Рис.11. ПЭЯ гидроксилapatитов 2 серии.

3.2. ИК-спектроскопия

По данным ИК-спектроскопии, на спектрах всех осадков, полученных в 1-2 сериях синтезов присутствуют линии поглощения, соответствующие колебаниям Р-О связей (576, 608, 964 1032,1096 см^{-1}), карбонат-иона В-типа (1420, 1456 см^{-1}), а также молекул воды (1635 см^{-1} , 2700-3700 см^{-1}) (рис.12). Кроме того, присутствуют линии поглощения гидрофосфат-иона (505 см^{-1} , 878 см^{-1}) и гидроксил-иона (632, 3572 см^{-1}).

1 серия. На спектрах осадков 1 серии линия гидрофосфат-иона 505 см^{-1} становится отчётливее с ростом соотношения Ti/Ca (рис. 12). Линии карбонат-иона практически не наблюдаются в чистом гидроксилapatите, увеличиваясь с ростом содержания титана в Ti-содержащих апатитах. Линия гидроксил-иона (3570 см^{-1}) также становится отчётливее с ростом содержания титана. Линия гидрофосфат-иона, напротив, ослабляется с ростом содержания титана (Молодцова, 2016)

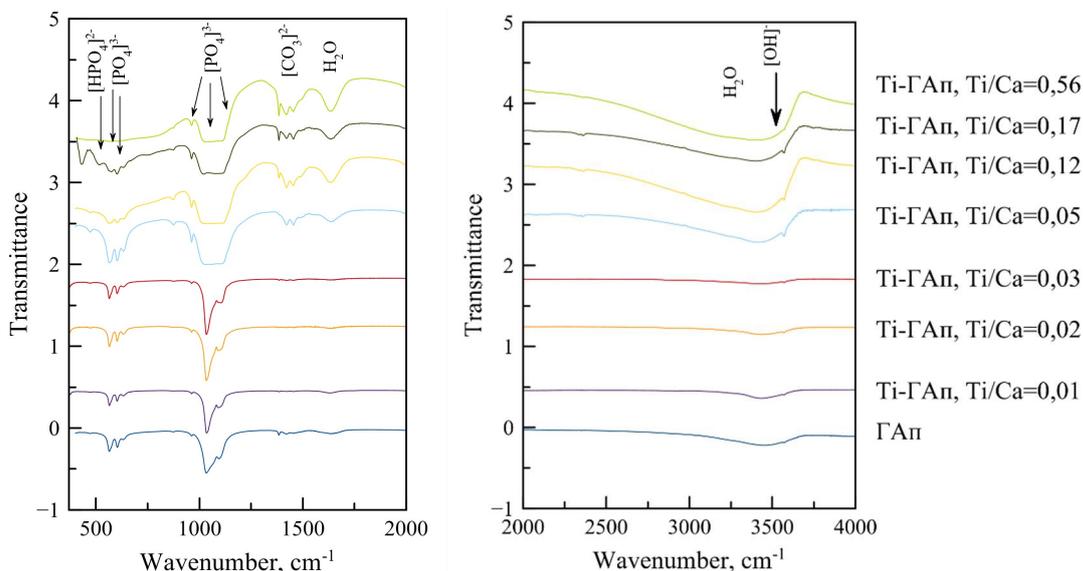


Рис.12. ИК-спектры образцов 1 серии. Указаны содержания Ti/Ca в растворе.

2 серия. На спектрах осадков 2 серии линии ОН (632, 3572 см^{-1}) ослабляется по мере увеличения концентрации титана в растворе. Линии воды усиливаются по мере роста концентрации титана в растворе, а линии карбонат-иона ослабляются (рис.13).

После отжига при температуре 700 $^{\circ}\text{C}$ образец перестал содержать воду, а содержание карбонат-иона значительно уменьшилось. При этом линии гидроксил-иона, карбонат-иона и гидрофосфат-иона по-прежнему ослабляются по мере увеличения концентрации титана (рис.14).

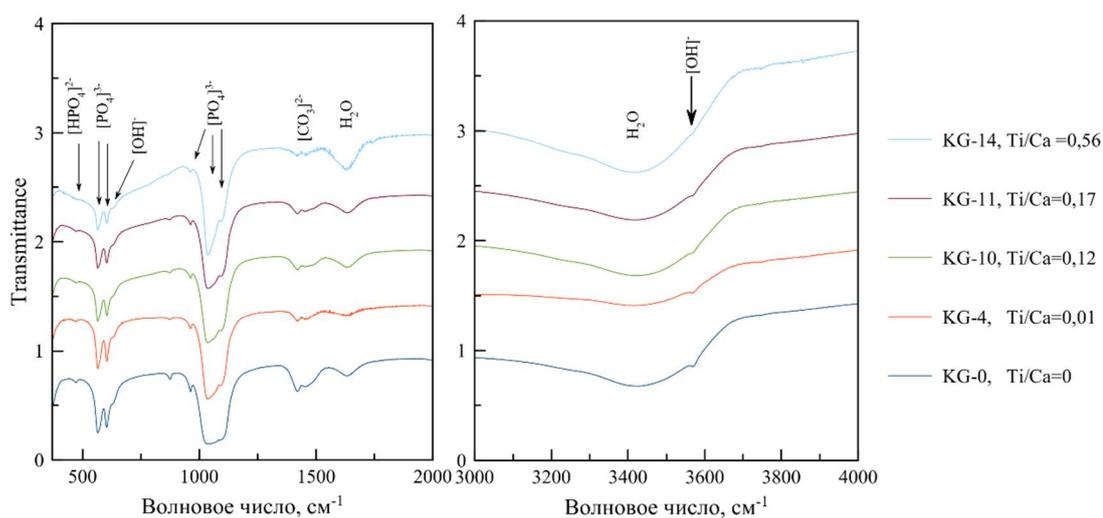


Рис.13. ИК-спектры осадков 2 серии синтезов до отжига (указаны соотношения в растворе).

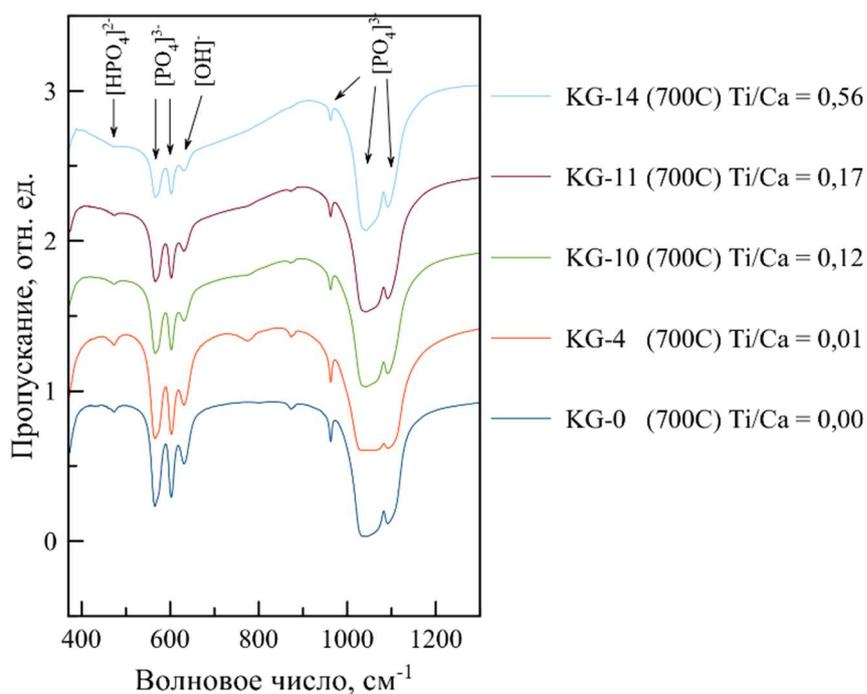


Рис.14. ИК-спектры осадков 2 серии после отжига при 700 °С в течение 6 часов (указаны соотношения в растворе).

3.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния

1 серия. Результаты исследования осадков первой серии синтезов показали, что в образцах, синтезированных при соотношении Ti/Ca в растворе $>0,01$, кроме гидроксилapatита (140 см^{-1} , 290 см^{-1} , 434 см^{-1} , 594 см^{-1} , 962 см^{-1} , 1048 см^{-1}) образовался анатаз (156 см^{-1} , 513 см^{-1}). Линия анатаза смещена в коротковолновую область (рис.15).

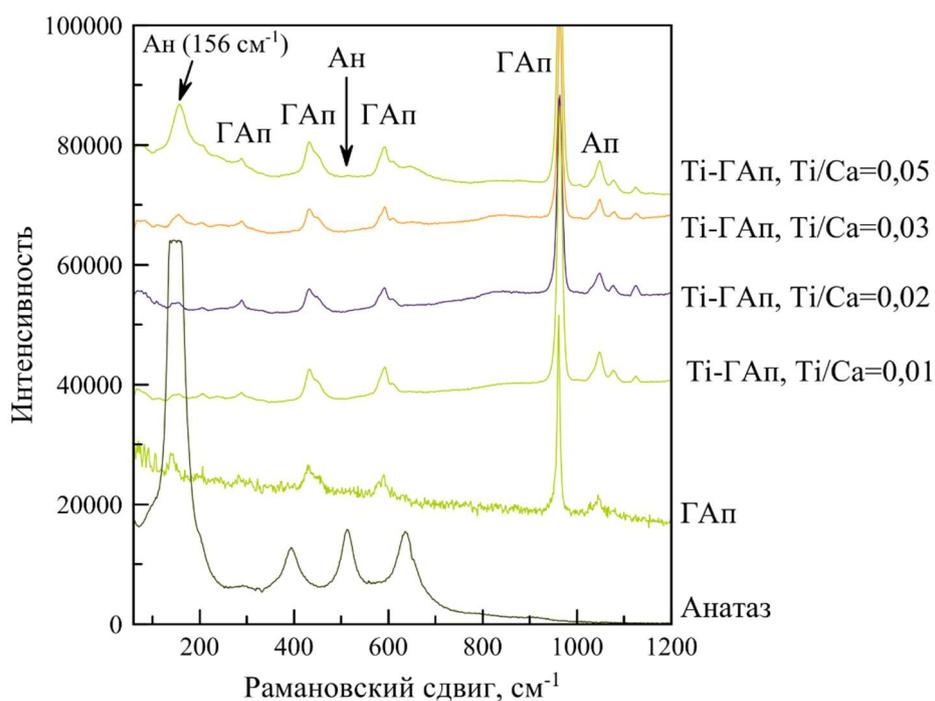


Рис.15. Примеры рамановских спектров осадков 1 серии. Указаны соотношения Ti/Ca в растворе.

2 серия. Результаты исследования осадков второй серии синтезов показали, что во всех синтезированных образцах присутствуют линии гидроксилapatита (140 см^{-1} , 434 см^{-1} , 594 см^{-1} , 962 см^{-1} , 1048 см^{-1}) (рис.16). Линии анатаза (156 см^{-1} , 513 см^{-1}) обнаружены не были.

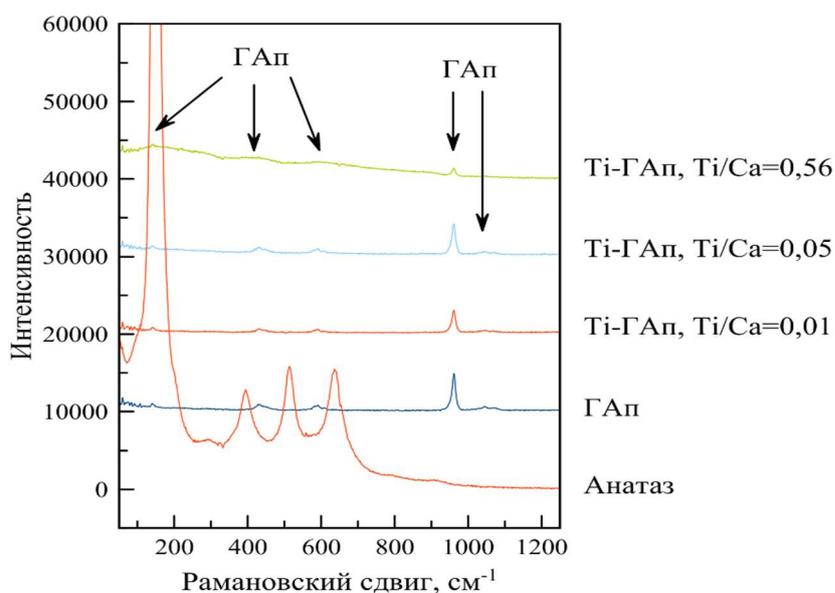


Рис.16. Примеры рамановских спектров осадков 2 серии. Указаны соотношения Ti/Ca в растворе.

3.4. Сканирующая электронная микроскопия

1 серия. По данным сканирующей электронной микроскопии, нанокристаллы апатита 1 серии имеют вытянутую иглообразную форму. Их длина варьирует от 100 до 500 нм, а ширина ≈ 20 нм (рис.17).

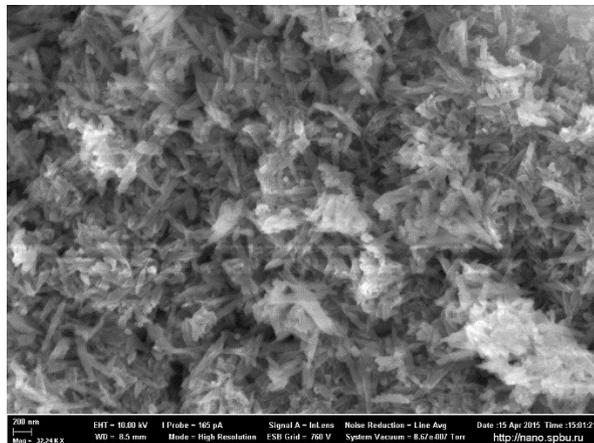


Рис.17. СЭМ-изображение образца K0, Ti/Ca = 0 (Молодцова, 2016).

2 серия. Кристаллы гидроксилapatитов 2 серии также имеют игольчатую форму, длина кристаллов составляет от 100 до 300 нм, толщина – от 20 до 40 нм. Кроме того, в образце KG14, были обнаружены пластинчатые кристаллы, отличающиеся от кристаллов гидроксилapatита по морфологии и размеру с содержанием титана от 70 масс. % (рис. 18).

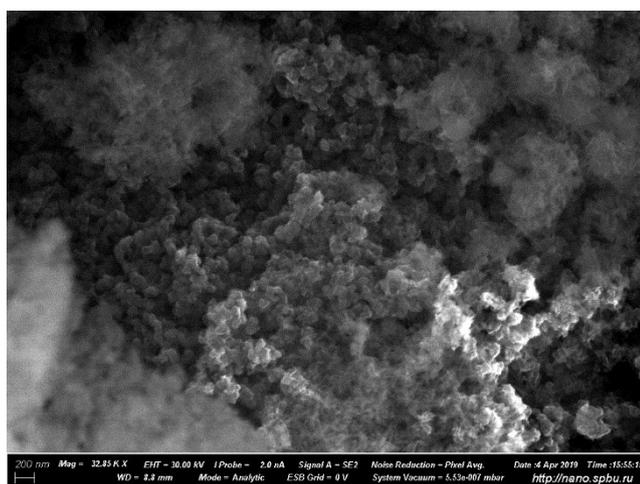


Рис.18. СЭМ-изображение образца KG14, Ti/Ca в растворе = 0,56.

3.5. Микрорентгеноспектральный анализ

1 серия. Осадки 1 серии синтезов отличаются неоднородным химическим составом. Во всех образцах, синтезированных в присутствии титана, находятся

многочисленные области с повышенными концентрациями титана относительно содержания титана в растворе, что указывает на присутствие дополнительной фазы титана (рис.19). Кроме того, существуют многочисленные области, не содержащие титана. Отношение Ca/P во всех точках не превышает 1,67 (табл.4).

Таблица 4. Характеристика элементного состава осадков 1 серии синтезов (Молодцова, 2016).

Образец	Ti/Ca в растворе	Ti/Ca в осадке	Ca/P	Ca+P	Ca/P Ti
K0	0,00	0,00	1,63	1,63	1,63
K4	0,01	0,01	1,60	1,62	1,56
K5	0,02	0,01	1,62	1,64	1,57
K6	0,03	0,01	1,62	1,64	1,57
K8	0,05	0,045	1,56	1,63	1,54
K10	0,11	0,05	1,51	1,66	1,60
K11	0,17	0,15	1,49	1,64	1,57
K14	0,56	0,13	1,56	1,69	1,35

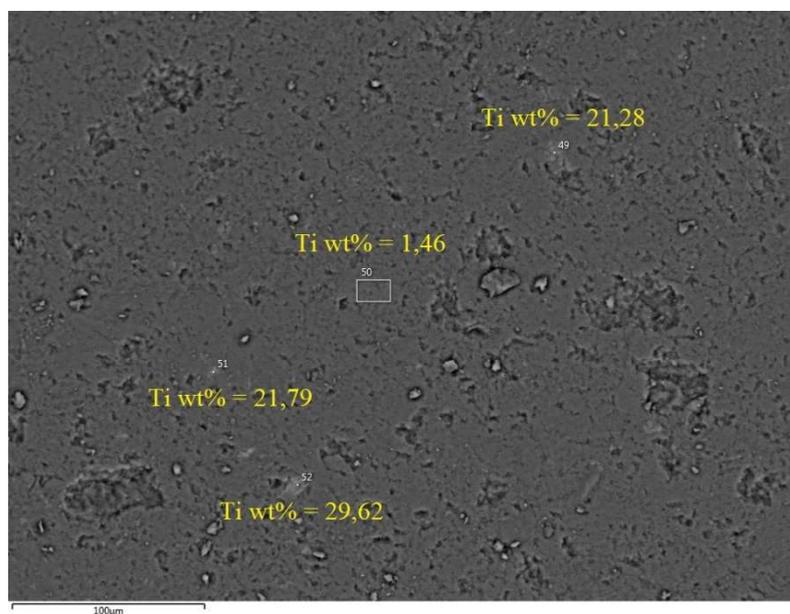


Рис.19. СЭМ-изображение прессованной таблетки образца K-4 (Ti/Ca = 0,01).

2 серия. Осадки 2 серии синтезов, полученные из Ti-содержащих растворов, демонстрируют более равномерное распределение титана. Во всех проанализированных областях содержится титан. Кроме того, в образцах с отношением

Ti/Ca в растворе до 0,05 не обнаружены области с повышенным содержанием титана, что указывает на монофазность образцов. В образцах с отношением Ti/Ca в растворе более 0,05 (KG-8 и далее) появляются области с повышенным содержанием титана (до 44 масс. %), что указывает на присутствие дополнительной фазы. Титан в апатите распределён равномерно (рис.20), при этом содержание титана в осадке возрастает с содержанием титана в растворе, достигая 0,26 в образце KG-14 (Ti/Ca в растворе = 0,56) (табл.5). Также образцы 2 серии отличаются повышенным отношением Ca/P относительно стехиометрического гидроксилapatита: для всех образцов Ca/P >1,67, достигая 1,8 в образце KG-0, не содержащем титан.

Таблица 5. Характеристика элементного состава осадков 2 серии синтезов.

Образец	Ti/Ca в растворе	Ti/Ca в осадке	Ca/P	Ca+P	Ca/P Ti
KG0	0,00	0,00	1,80	1,80	1,80
KG4	0,01	0,01	1,67	1,68	1,63
KG5	0,02	0,02	1,77	1,80	1,72
KG6	0,03	0,03	1,79	1,85	1,68
KG8	0,05	0,04	1,75	1,83	1,63
KG10	0,11	0,08	1,73	1,86	1,52
KG11	0,17	0,17	1,75	2,05	1,35
KG14	0,56	0,26	1,72	2,16	1,20

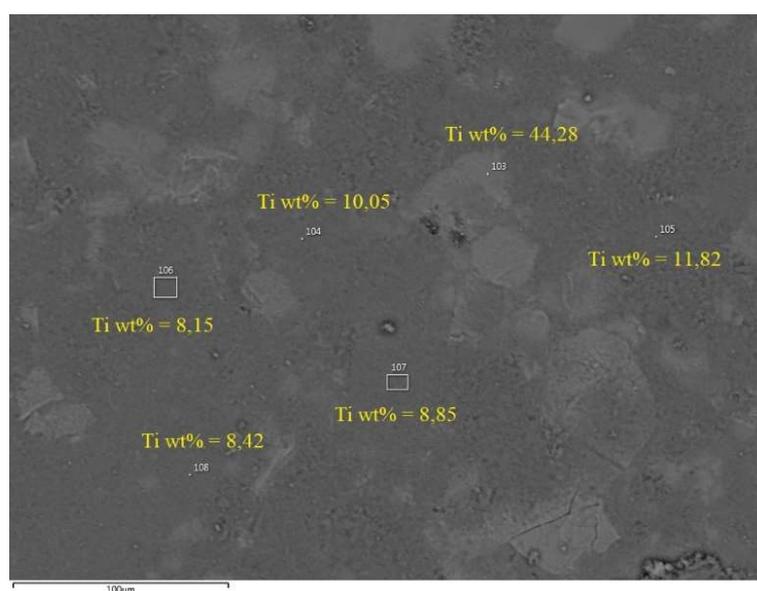


Рис.20. СЭМ-изображение прессованной таблетки образца KG-14 (Ti/Ca = 0,56).

3.6. Газообъёмный анализ

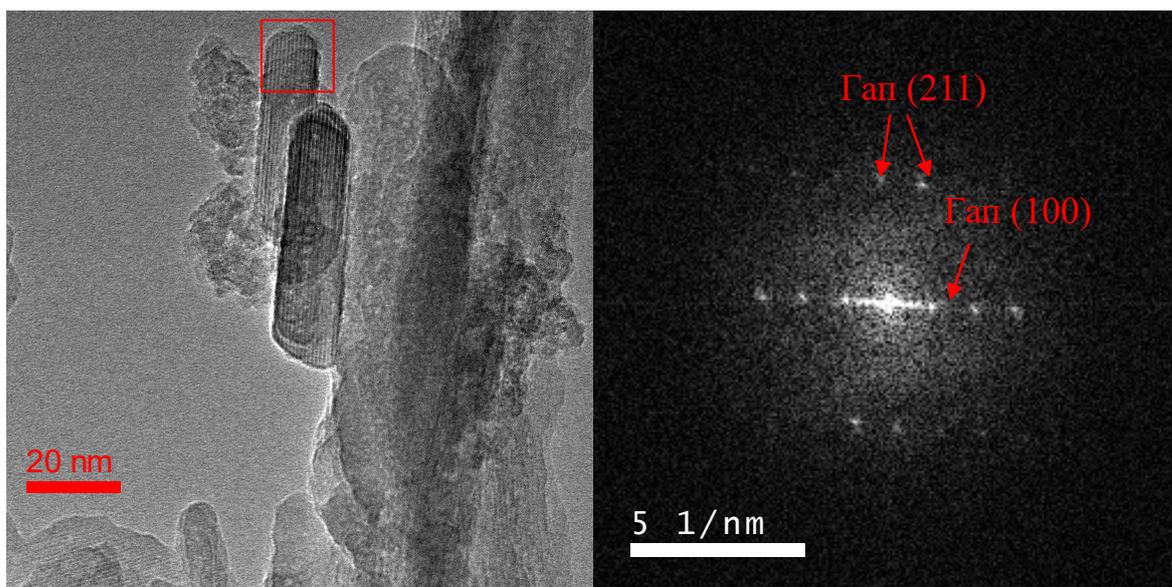
По результатам газообъёмного анализа, образцы гидроксилapatитов 2 серии (до отжига) содержат углерод (табл.6). Содержание углерода максимальное в образце KG-0, не содержащем титан и синтезированному в отсутствие органических реактивов, и уменьшается с ростом концентрации титана. Эти данные хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии.

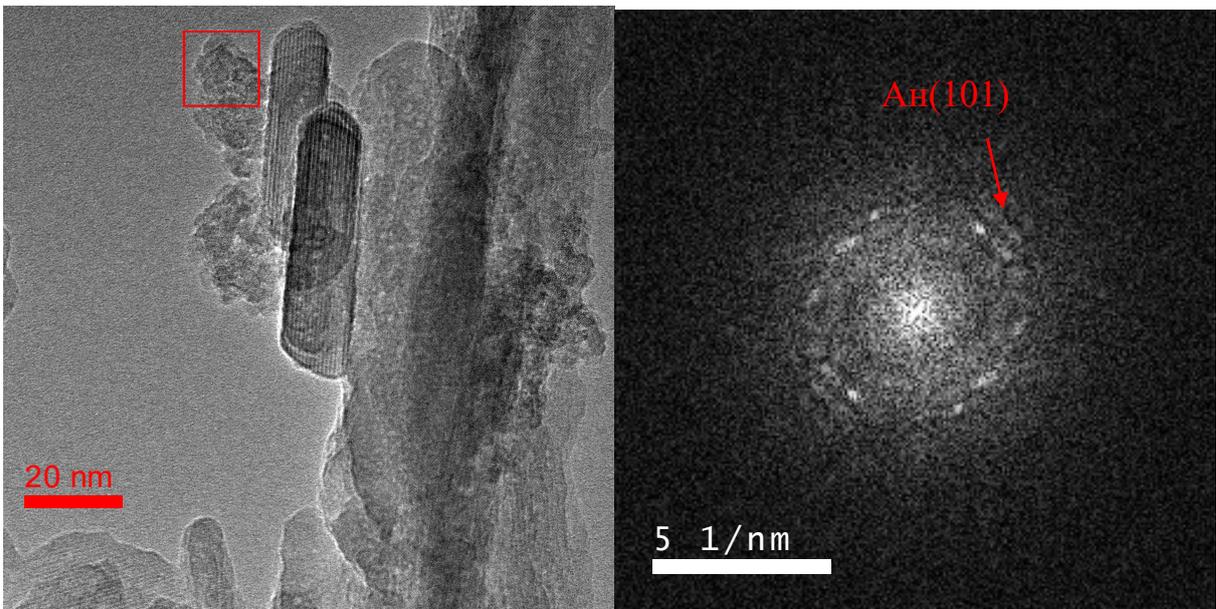
Таблица 6. Содержание углерода в образцах 2 серии.

Образец	Содержание С, масс. %
KG-0	0,60
KG-5	0,48
KG-10	0,37

3.7. Просвечивающая электронная микроскопия

По данным просвечивающей электронной микроскопии, в образце K14 (Ti/Ca в растворе =0,56) присутствуют призматические кристаллы гидроксилapatита длиной от 40 нм. На поверхности кристаллов обнаружены изометричные кристаллы размером не более 5 нм. По данным дифракции электронов, эти образования являются кристаллами анатаза (рис.21).





Изображения образца K14 (Ti/Ca в растворе = 0,56), полученные с использованием просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и программного комплекса GMS3.

3.8. Спектроскопия диффузного отражения

1 серия. Спектры диффузного отражения образцов, полученных в 1 серии синтезов, имеют следующий вид (рис.22).

С увеличением соотношения Ti/Ca в растворе увеличивается крутизна спектров и их степень подобия спектру анатаза. Максимальная крутизна спектров достигается при соотношении Ti/Ca в растворе = 0,56.

По методу Тауца (рис.25) (Таус, 1996) вычислена ширина запрещённой зоны для образцов (табл.7). Также была вычислена ширина запрещённой зоны для анатаза, близкая к литературным данным (Li et al, 2003; Wu et al, 2007).

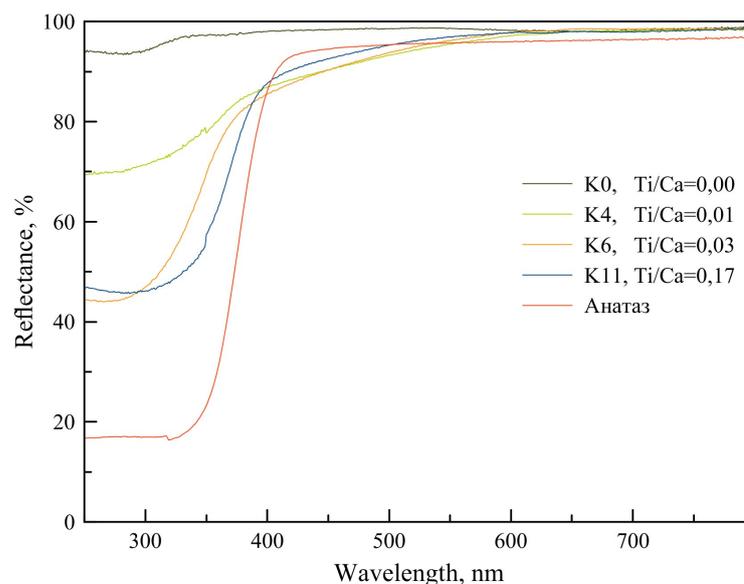


Рис.22. Спектры диффузного отражения образцов 1 серии.

Таблица.7. Запрещённые зоны образцов 1 серии.

Образец	Ti/Ca в растворе	Ширина запрещённой зоны, эВ
ГАП	0	4,8
К4	0,01	3,28
К5	0,02	3,39
К6	0,03	3,65
К8	0,05	3,72
К10	0,12	3,42
К11	0,17	3,37
К14	0,56	3,34
TiO ₂		3,18

2 серия. Спектры осадков 2 серии синтезов (до отжига) выглядят аналогичным образом: крутизна спектров увеличивается по мере возрастания соотношения Ti/Ca в

растворе (рис.23). Запрещённые зоны также закономерно меняются: с увеличением соотношения Ti/Ca в растворе ширина запрещённой зоны уменьшается (табл.8).

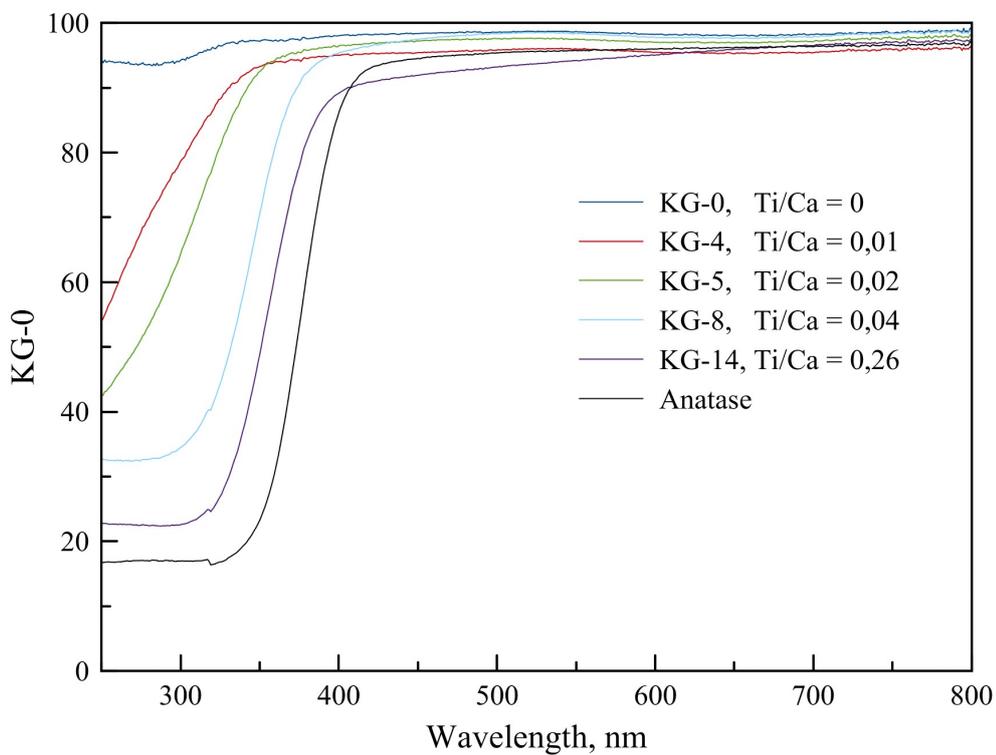


Рис.23. Спектры диффузного отражения образцов 2 серии.

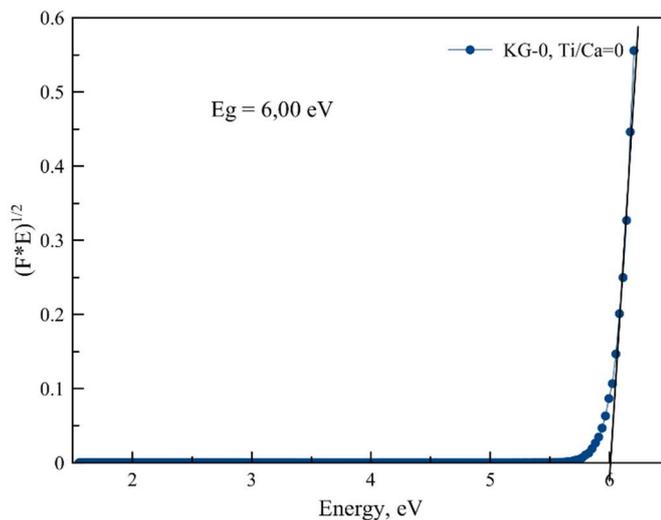


Рис.25. Применение метода Тауца для вычисления ширины запрещённой зоны.

Таблица 8. Запрещённые зоны образцов 2 серии.

Образец	Ti/Ca в растворе	Ширина запрещённой зоны, эВ
KG-0	0	6,00
KG-4	0,01	3,84
KG-5	0,02	3,56
KG-6	0,03	3,48
KG-8	0,05	3,40
KG-10	0,12	3,37
KG-11	0,17	3,35
KG-14	0,56	3,25
Анатаз		3,18

3.9. Разложение фенола

Фотокаталитическая активность образца KG14 (без отжига) второй серии синтезов была также исследована методом разложения фенола (рис.26). Обнаружено, что концентрация фенола уменьшается со временем. В течение 5 часов концентрация фенола уменьшилась примерно на 10%, тогда как в случае коммерческого фотокатализатора Degussa P25 концентрация уменьшается примерно на 60% за 5 часов.

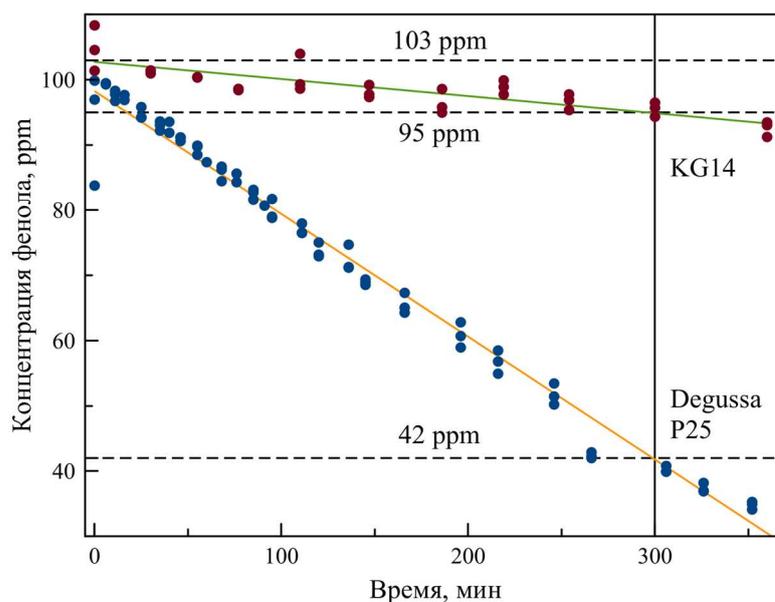


Рис.26. Изменение концентрации фенола при облучении в присутствии обр. KG-14 (Ti/Ca в растворе = 0,56) и коммерческого фотокатализатора Degussa P25

4. Обсуждение результатов

Фазовый состав продуктов синтеза

Исследование показало, что во всех поставленных синтезах образовался гидроксилapatит. По данным порошковой рентгенографии образцы 1 серии монофазны вплоть до Ti/Ca в растворе = 0,12. При Ti/Ca в растворе = 0,12 на рентгенограммах появляется уширение пика 002 апатита со стороны малых углов (рис.8), указывающее на образование анатаза, количество которого возрастает по мере роста концентрации титана в растворе.

На рентгенограммах образцов 2 серии, помимо пиков гидроксилapatита, присутствует пик 104 кальцита (рис.9). После отжига осадков 2 серии на рентгенограммах осадков с Ti/Ca в растворе >0,11 появились пики анатаза. Таким образом, помимо гидроксилapatита и кальцита, в ходе синтеза образовалась аморфная фаза (предположительно, диоксид титана, поскольку он обладает широким полем устойчивости в водных растворах), которая при отжиге перешла в анатаз.

По данным Рамановской спектроскопии, образование анатаза в образцах 1 серии начинается уже при Ti/Ca в растворе = 0,02. Поскольку линия смещена в коротковолновую область, можно предположить, что образованные кристаллы не превышают по размерам 6-7 нм (Zhang et al, 2000). Это подтверждают данные ПЭМ, согласно которым на кристаллы гидроксилapatита нарастают кристаллы анатаза размером до 5 нм (рис.21). По данным МРСА, во всех полученных осадках, синтезированных при Ti/Ca в растворе от 0,01 до 0,56 содержатся области с соотношением Ti/Ca , значительно превышающими Ti/Ca в растворе, что свидетельствует о том, что все образцы 1 серии содержат анатаз либо аморфный диоксид титана (обр. К4, Ti/Ca в растворе = 0,01).

По данным Рамановской спектроскопии, образцы 2 серии (до отжига) не содержат кристаллических фаз диоксида титана, что согласуется с данными РФА. Однако присутствие диоксида титана фиксируется во всех образцах этой серии данными МРСА, начиная с КG-8 (Ti/Ca в растворе $\geq 0,05$). Остальные образцы 2 серии ($Ti/Ca = 0 - 0,03$) не содержат диоксида титана по данным всех используемых методов.

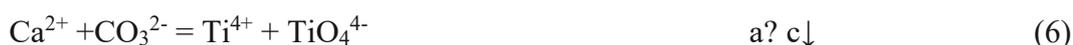
Таким образом, практически все осадки первой серии, синтезированные при Ti/Ca в растворе от 0,01 до 0,56, помимо апатита, содержат анатаз, количество которого увеличивается по мере роста концентрации титана в растворе. Осадки 2 серии при

соотношении Ti/Ca от 0,01 до 0,03, по данным комплекса методов, не содержат диоксида титана. Осадки данной серии, полученные из растворов при Ti/Ca = 0,05 – 0,17) содержат аморфный диоксид титана, который при отжиге переходит в анатаз. В осадке, синтезированном при Ti/Ca в растворе = 0,56, наряду с аморфной фазой, методом СЭМ обнаружены отдельные наноразмерные кристаллы анатаза (рис.18).

Характеристика синтезированного апатита.

Согласно порошковой рентгенографии, ИК-спектроскопии и МРСА, в ходе всех синтезов образовался водосодержащий карбонатгидроксилапатит. Гидроксилапатиты, синтезированные в присутствии в растворе ионов титана, отличаются от полученных из растворов, не содержащих титан, параметрами ячейки.

Предполагается, что ионы Ti^{4+} могут в апатите входить в позиции кальция и фосфора (Ribeiro, 2006). Компенсация дисбаланса заряда может происходить согласно следующим схемам:



Также в синтезированных апатитах могут происходить следующие реакции изоморфизма:



Схема изоморфизма 1 приводит к уменьшению параметров а (ионный радиус Ti^{4+} равен 0,74 Å, Ca^{2+} - 1,12 Å (Shannon, 1976)) и с (за счёт образования вакансий в позиции Ca). Вхождение титана по схеме 2 приводит к уменьшению параметра а. Схема 3 приводит к уменьшению параметра с за счёт удаления карбонат-иона, параметр а при этом может как уменьшиться за счёт вхождения титана, так и увеличиться. Схема 4

приводит к уменьшению параметров a и c , так как TiO_4 -тетраэдры больше, чем PO_4 и HPO_4 тетраэдры ($Ti - O = 1,833(1) \text{ \AA}$; $P - O = 1,537(2) \text{ \AA}$ (Shannon, 1976)), однако вхождение воды в позицию OH - приводит к увеличению параметра a . В схеме 5 вхождение титана происходит на обе позиции, при этом изменение параметра a может быть скомпенсировано. Схема 6 приводит к уменьшению параметра c , изменение параметра a может быть скомпенсировано. Схема 7 приводит к уменьшению параметра a . Увеличение c в этой схеме компенсируется за счёт появления вакансий в позиции Ca . Схема 8 увеличивает параметр a и уменьшает параметр c за счёт вакансий в позиции Ca .

В первой серии синтезов параметры a и c образца, синтезированного в отсутствие в растворе титана (рис.27), повышены по сравнению со стехиометрическим гидроксилapatитом (для стехиометрического гидроксилapatита величины a и c составляют $9,418$ и $6,884 \text{ \AA}$ соответственно [JCPDS N 9-432]). Это можно связать с присутствием в апатите воды и карбонат-иона (схемы 7 и 8). Согласно ИК-спектрам, возрастание параметра a и уменьшение параметра c в образце K4 можно связать с вхождением воды и образованием вакансий в позиции Ca по реакции 8. Убывание параметров a и c в ряду образцов K4, K5, K6, K8 и K14 можно связать с вхождением титана на позицию кальция и образованием вакансий по реакции 1. В образце K11 с самым высоким содержанием Ti/Ca в осадке происходит резкое увеличение параметров a и c , что можно связать с вхождением титана в позицию фосфора по реакции 4.

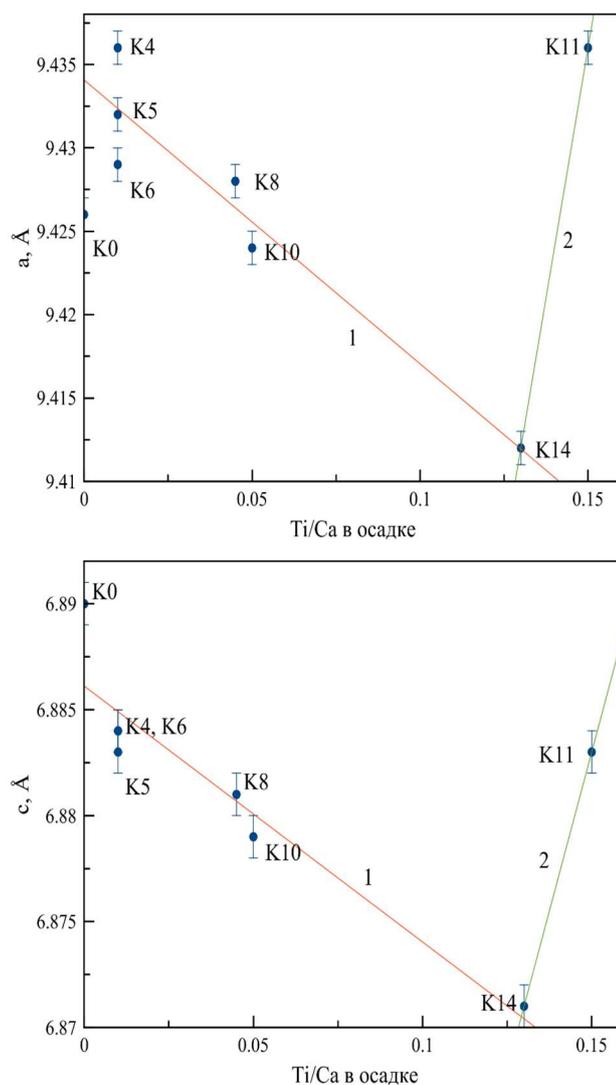


Рис.27. Зависимости ПЭЯ гидроксилapatитов 1 серии от соотношения Ti/Ca в осадке.

Параметр a гидроксилapatитов 2 серии до и после отжига ниже, чем у стехиометрического гидроксилapatита, при этом параметр c близок к стехиометрическому (рис.28). Величину параметров образца KG-0, синтезированного в отсутствие титана, можно объяснить вхождением в структуру воды и карбонат-иона В типа, при этом уменьшение параметра a за счёт реакции 7 оказывает большее влияние, чем за счёт реакции 8. Величина параметра c обусловлена противоположным влиянием вакансий в позиции Ca и карбонат-иона (схемы 7 и 8). При отжиге образца KG-0 из структуры была удалена вода, тогда как карбонат-ион был удалён не полностью. Параметр a в целом уменьшился, поскольку влияние воды на его значение было больше (схемы 7 и 8). Параметр c отожжённого гидроксилapatита также ниже, чем до отжига, что можно объяснить уменьшением содержания карбонат-иона В-типа.

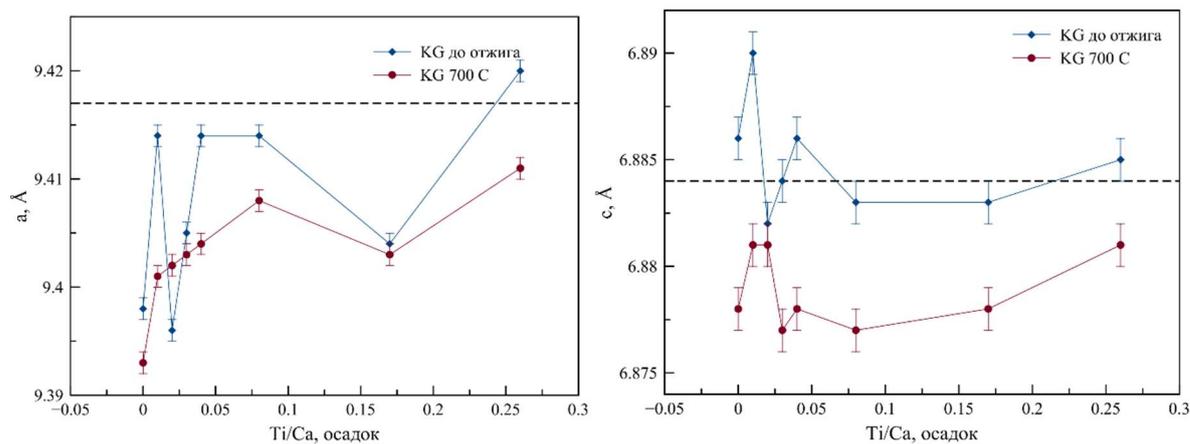


Рис.28. ПЭЯ гидроксилapatитов 2 серии до и после отжига. Пунктиром отмечены значения ПЭЯ стехиометрического гидроксилapatита.

По данным МРСА для осадков 2 серии была выявлена обратная корреляция между содержаниями кальция/фосфора и титана (рис.29), что указывает на вхождение ионов титана в апатит.

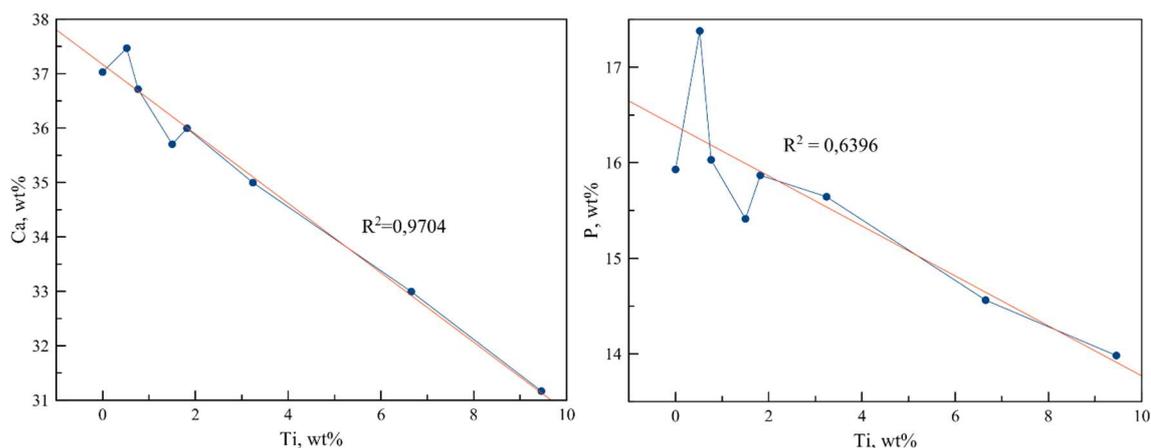


Рис.29. Обратные зависимости содержаний кальция и фосфора от содержания титана.

По данным газообъемного анализа (табл.6) содержание карбонат-иона в осадке уменьшается по мере увеличения содержания титана. Кроме того, по данным ИК-спектроскопии, параллельно с вхождением титана уменьшаются содержания гидроксил-иона и гидрофосфат-иона.

Изменения ПЭЯ с ростом содержания титана ярче проявлены на отожжённой серии, так как из неё при отжиге была удалена вода (рис.28).

Так как параметр a в целом увеличивается (от 9,393 до 9,410 Å), можно предположить, что титан входит преимущественно в позицию фосфора. Однако данные полнопрофильного анализа указывают на вхождение титана в позиции кальция. Кроме

того, изменение параметра a неравномерно. В интервале Ti/Ca в осадке $0,08 - 0,26$ происходит уменьшение параметра a , что было зафиксировано на обеих сериях. Параметр c незначительно изменяется в интервале $6,878 - 6,881 \text{ \AA}$ (рис.28). В интервале Ti/Ca в осадке $=0,01 - 0,08$ проявлена тенденция к уменьшению, а в интервале $0,08 - 0,26$ – к увеличению параметра.

Таким образом, на основании всего комплекса результатов, можно предположить, что в синтезированных гидроксилapatитах титан входит как в позиции кальция, так и в позицию фосфора по схемам 3 – 6. Вхождение титана в позицию фосфора преобладает (параметр a , в основном, увеличивается). Исключение составляет область вблизи Ti/Ca в апатите $\sim 0,17$, в которой параметр a уменьшается, что говорит об увеличенном вкладе вхождения титана в позиции кальция. Компенсация возникающего при вхождении титана дисбаланса зарядов происходит в интервале $0 - 0,01$, $0,08 - 0,26$ (с увеличивается) преимущественно за счёт уменьшения гидрофосфат-иона и гидроксил-иона (схемы 4 и 5), а в интервале $0,01 - 0,08$ – преимущественно за счёт уменьшения карбонат-иона (с уменьшается).

Фотокаталитические свойства

Исследование синтезированных осадков методом спектроскопии диффузного отражения показали, что для образцов, синтезированных в присутствии титана, характерно красное смещение края поглощения, которое свидетельствует о потенциальной возможности использования вещества в качестве фотокатализатора.

Поскольку во всех осадках 1 серии, содержащих титан, был обнаружен анатаз, данный эффект можно объяснить не только вхождением титана в апатит, но и присутствием анатаза. Поэтому вопрос о природе возможных фотокаталитических свойств осадков 1 серии остаётся открытым.

В осадках 2 серии, синтезированных при соотношении Ti/Ca в растворе $0,01 - 0,03$, ни одним из методов не были обнаружены фазы диоксида титана (только Ti -содержащий гидроксилapatит). Ширина запрещённых зон для данных осадков составляет $3,84 - 3,48 \text{ эВ}$, уменьшаясь по мере роста содержания титана (как в растворе, так и в апатите). При этом ширина запрещённой зоны для беспримесного гидроксилapatита по нашим и литературным данным составляет $4,8 - 6 \text{ эВ}$ (Tsukada et al, 2011). Таким образом, можно сказать, что эффект красного смещения связан со свойствами собственно Ti -содержащего гидроксилapatита.

В осадках 2 серии, синтезированных при соотношении Ti/Ca в растворе 0,05 – 0,17, кроме Ti-содержащего гидроксилapatита, был обнаружен аморфный диоксид титана. По данным (Huang et al, 2012), аморфный диоксид титана не является фотоактивным материалом, однако, согласно (Valencia et al, 2010), ширина запрещённой зоны для аморфного диоксида титана составляет 3,4 эВ для непрямых переходов, поэтому он может вносить вклад в эффект красного смещения. Ширина запрещённой зоны для осадков, синтезированных в этом диапазоне концентраций, составляет 3,4 – 3,35 эВ и также уменьшается по мере роста содержания титана (как в растворе, так и в апатите). Таким образом, эффект уменьшения запрещённой зоны осадков в данном диапазоне можно связать как со свойствами Ti-содержащего гидроксилapatита, так и с присутствием дополнительной фазы (аморфный диоксид титана).

Осадок, синтезированный при максимальном содержании титана в растворе (Ti/Ca=0,56), содержит аморфный диоксид титана, и, по данным СЭМ, анатаз. Данный осадок обладает наименьшей шириной запрещённой зоны $E_g=3,25$ эВ. Установлено, что данный осадок способен разлагать фенол, при этом скорость разложения фенола примерно в 6 раз ниже, чем у коммерческого фотокатализатора Degussa P25, взятого в качестве эталона. Следует отметить, что в работе Tsukada et al. скорость разложения ацетальдегида в присутствии Ti-содержащего гидроксилapatита была всего в 2 раза ниже, чем в присутствии анатаза. При этом авторы не проводили точный фазовый анализ исследуемого вещества и не определяли содержание титана в апатите.

Таким образом, эффект красного смещения и фотокаталитическую активность данного осадка можно связать как со свойствами Ti-содержащего гидроксилapatита, так и с присутствием дополнительной фазы (аморфный диоксид титана, анатаз).

Заключение

Результаты исследования сводятся к следующему:

1. Методом осаждения при различных условиях (различные реактивы титана, кальция и фосфора) синтезированы 2 серии Ti-содержащих гидроксилapatитов.
2. Изучен фазовый состав полученных осадков.

Осадки 1 серии синтезов содержат гидроксилapatит и анатаз, количество которого увеличивается при увеличении соотношения Ti/Ca в растворе от 0,01 до 0,56.

Осадки 2 серии синтезов содержат гидроксилapatит и аморфный диоксид титана, количество которого увеличивается при увеличении соотношения Ti/Ca в

растворе от 0,03 до 0,56. При отжиге при $T=700$ °C аморфный диоксид титана преобразуется в анатаз. Также во всех осадках присутствует незначительная примесь кальцита.

3. Изучены особенности вхождения титана в синтезированные гидроксилapatиты.

В гидроксилapatитах 1 серии синтезов при соотношении Ti/Ca в растворе 0,01 – 0,17 ионы Ti^{4+} входят в позиции кальция, а при соотношении Ti/Ca в растворе 0,17 – 0,56 также и в позицию фосфора. Предельная концентрация титана в апатите достигнута при Ti/Ca в растворе 0,17 и равна величине соотношения $Ti/Ca=0,15$ (около 5,4 мас. %).

Для гидроксилapatитов 2 серии синтезов доказано параллельное вхождение титана в позиции кальция и фосфора. Предельная концентрация Ti в апатите достигнута при Ti/Ca в растворе =0,56 и равна величине соотношения $Ti/Ca =0,26$ (около 9,46 мас. %).

Следует отметить, что, согласно имеющимся литературным данным, предельная концентрация не превышала Ti/Ca в апатите = 0,3 (10,01 мас. %) (Adamiano et al, 2017). Однако, поскольку определение содержания титана проводилось методом оптической эмиссионной спектроскопии, а не локальным анализом, данное значение может быть завышено.

4. Изучены фотокаталитические свойства полученных осадков и сделано заключение о их природе. Для осадков обеих серий характерно красное смещение края поглощения, сопровождающееся уменьшением ширины запрещённой зоны по мере увеличения содержания титана. Фотокаталитическая активность осадков 1 серии синтезов (Ti/Ca в растворе =0,01 – 0,56) связана как со свойствами Ti -содержащего гидроксилapatита, так и с присутствием анатаза. Поэтому вопрос о природе фотокаталитических свойств осадков этой серии остаётся открытым.

Фотокаталитическая активность осадков 2 серии синтезов, синтезированных при соотношении Ti/Ca в растворе 0,01 – 0,03, связана со свойствами Ti -содержащего гидроксилapatита (Ti/Ca в осадке 0,01 – 0,03). Фотокаталитическая активность осадков, синтезированных при Ti/Ca в растворе 0,05 – 0,17, связана как со свойствами Ti -содержащего гидроксилapatита (Ti/Ca в осадке 0,04 – 0,17), так и с присутствием аморфного диоксида титана. Фотокаталитическая активность осадка, синтезированного при Ti/Ca в растворе =0,56, связана как со свойствами Ti -содержащего гидроксилapatита (Ti/Ca в осадке =0,26), так и с присутствием аморфного диоксида титана и анатаза. Данный осадок проявляет способность к разложению фенола, при

этом скорость разложения примерно в 6 раз ниже, чем у коммерческого фотокатализатора Degussa P25. Данный эффект существенно слабее, чем описано в литературе (Tsukada et al, 2011).

Таким образом, фотокаталитическая активность собственно Ti-содержащих гидроксилapatитов на порядок ниже, чем коммерческих фотокатализаторов.

Список литературы

1. Артемьев Ю.М., Рябчук В.К. Введение в гетерогенный катализ: Учеб. пособие. - СПб.:Изд-во С.-Петербур. ун-та, 1999. 304 с.
2. Данильченко С.Н. Структура и свойства апатитов кальция с точки зрения биоминералогии и биоматериаловедения (обзор) // Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка. 2007. № 2. С. 33–59.
3. Кораго А.А. Введение в биоминералогию. СПб: Недра, 1992. – 280.
4. Молодцова Е.А. Синтез , кристаллохимические характеристики и фотокаталитическая активность Ti — содержащих и модифицированных диоксидом титана апатитов. Магистерская диссертация. СПбГУ, Санкт-Петербург, 2016.
5. Савинов Е.Н. ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ И ВОЗДУХА // Соросовский образовательный журнал. 2000. № 11 (6). С. 52–56.
6. Adamiano A., Sangiorgi N., Sprio S., Ruffini A., Sandri M., Sanson A., Gras P., Grossin D., France C., Chatzipanagis K., Bilton M., Marzec B., Varesano A., Meldrum F., Kroger R. and Tampieria A. Biomineralization of a titanium-modified hydroxyapatite semiconductor on conductive wool fibers // J. Mater. Chem. B, 2017, 5, 7608 - 7621
7. Chen C.C., Chen J.H., Chan C.C., Wen C.S. Electrochemical characteristics of surface of titanium formed by electrolytic polishing and anodizing // Journal of Materials Science, 2005. 40, 4053 - 4059.
8. Elliott J.C. Structure and Chemistry of the Apatite and Other Calcium Orthophosphates, Elsevier, Amsterdam, 1994.
9. Hu A., Li M., Chang C., Mao D. Preparation and Characterization of a Titanium-Substituted Hydroxyapatite Photocatalyst // Molecular Catalysis, 2007. 267(1):79-85

10. Hu X., Shen H., Cheng Y., Xiong X., Wang S., Fang J., Wei S. One-step modification of nano-hydroxyapatite coating on titanium surface by hydrothermal method // *Surface & Coatings Technology*, 2010. 205, 2000-2006
11. Huang J., Liu Y., Lu L., Li L. The photocatalytic properties of amorphous TiO₂ composite films deposited by magnetron sputtering // *Chemical Intermediates*. 2012. 38:487 - 498
12. Ivanova T.I., Frank-Kamenetskaya O.V., Koltsov A.B. Crystal structure of calcium-deficient carbonated hydroxyapatite. Thermal decomposition // *Journal of Solid State Chemistry*. 2001. (160). p. 340–349.
13. Li W., Wang Y., Lin H., Shah S. Ismat, Huang C. P., Doren D. J., Rykov Sergey A., Chen J. G., Barteau M. A. Band gap tailoring of Nd³⁺-doped TiO₂ nanoparticles // *Applied Physics Letters*. 2003. № 20 (83). p. 4143–4145.
14. Nishikawa M., Yang W., and Nosaka Y. Grafting effects of Cu²⁺ on the photocatalytic activity of titanium-substituted hydroxyapatite // *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2013, 378, 314–318
15. Ribeiro C.C., Gibson I., Barbosa, M.A. The uptake of titanium ions by hydroxyapatite particles structural changes and possible mechanisms // *Biomaterials*, 2006. 27, 1749-1761
16. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallography*. 1976. (A32). p. 751–767.
17. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium // *Physica status solidi*. 1966. (15(2)). p. 627–637.
18. Tsukada M., Wakamura M., Yoshida N., Watanabe T. Band gap and photocatalytic properties of Ti-substituted hydroxyapatite: Comparison with anatase-TiO₂ // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2011.
19. Tsuruoka A., Isobe T., Matsushita S., Wakamura M., Nakajima A. Comparison of photocatalytic activity and surface friction force variation on Ti-doped hydroxyapatite and anatase under UV illumination // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2015. (311). p. 160–165.
20. Valencia S., Marin J.M. and Restrepo G. Study of the Bandgap of Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticles Using the Sol-Gel Method and a Hydrothermal Treatment // *The Open Materials Science Journal*, 2010, 4, 9-14
21. Wakamura M., Hashimoto K., Watanabe T. Photocatalysis by calcium hydroxyapatite

modified with Ti(IV): Albumin decomposition and bactericidal effect // *Langmuir*. 2003. 19, 3428 - 3431

22. Wu G., Nishikawa T., Ohtani B., and Chen A. Synthesis and Characterization of Carbon-Doped TiO₂ Nanostructures with Enhanced Visible Light Response // *Chemistry of Materials*. 2007. № 18 (19). p. 4530–4537.

23. Zhang W.F., He Y.L., Zhang M.S., Yin Z., Chen Q. Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2000. (33). p. 912–916.