

УДК 544-16;539.2:54:546.05

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЦИНКЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА В ПРОЦЕССЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

© 2020 г. М. В. Чайкина¹, Н. В. Булина^{1, *}, И. Ю. Просанов¹, О. Б. Винокурова¹, А. В. Ищенко^{2,3}¹Институт химии твердого тела и механохимии СО Российской академии наук, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 Россия²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО Российской академии наук, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия³Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: bulina@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 28.05.2019 г.

После доработки 12.09.2019 г.

Принята к публикации 03.10.2019 г.

Механохимическим методом синтезированы образцы цинкзамещенного гидроксиапатита с заданным замещением ($\text{Ca}_{10-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $x = 0.1-2.0$). Показано влияние состава исходных компонентов ($\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и ZnO), а также кристаллизационной воды на процесс формирования структуры апатита и степень замещения кальция цинком в процессе механохимического синтеза и отжига. При использовании в качестве допанта ZnO после 5–10 мин обработки реакционной смеси впервые непосредственно в мельнице выявлено образование промежуточного продукта – бета-трикальцийфосфата, который спустя 20 мин исчезает. Конечный продукт синтеза – цинкзамещенный гидроксиапатит – остается однофазным при $x \leq 0.8$ в случае $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и при $x \leq 0.25$ в случае ZnO . После отжига цинкзамещенный гидроксиапатит однофазный только в случае использования фосфата цинка при $x \leq 0.1$.

Ключевые слова: механохимический синтез, гидроксиапатит, цинк**DOI:** 10.31857/S0002337X20040041

ВВЕДЕНИЕ

Гидроксиапатит (ГАП) – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ – является аналогом минеральной составляющей костных и зубных тканей человека и животных и широко используется в медицине [1–3]. Замещения в структуре апатита изменяют его биологические свойства [4]. Данная работа посвящена синтезу цинкзамещенного ГАП (Zn-ГАП). Цинк является биологически важным элементом, участвующим в различных метаболических процессах роста костной ткани, и бактерицидным элементом, способствующим предотвращению воспалительных процессов [5, 6]. Благодаря этим свойствам Zn-ГАП перспективен для покрытий имплантатов, биосовместимой керамики и композитов, используемых в медицинских целях [7].

Существует ряд методов синтеза Zn-ГАП: путем осаждения из растворов, твердофазный синтез, золь–гель, гидротермальный и другие, подробно описанные в обзоре [8]. В зависимости от метода, условий синтеза и состава исходных веществ изменяются положение ионов цинка в структуре Zn-ГАП, степень замещения и морфология кристаллов.

В работе [9] авторы синтезировали Zn-ГАП методом осаждения из разных исходных веществ в двух вариантах: I – из смеси растворов ацетата кальция и цинка с раствором двухзамещенного фосфата натрия; II – из смеси растворов нитрата кальция и цинка с раствором однозамещенного фосфата аммония. В обоих вариантах концентрация цинка менялась от 0 до 100 ат. %. Выявлено, что присутствие цинка в растворе ингибирует кристаллизацию Zn-ГАП и по мере увеличения его концентрации возрастает содержание аморфной фазы. В продукте, синтезированном по методу I, зарегистрировано ~20 ат. % цинка, а по методу II – ~25 ат. %. При отжиге образцов, однофазный Zn-ГАП-I существует при концентрации $\text{Zn} \leq 5$ ат. % до 500°C, а Zn-ГАП-II – до 700°C. При более высоких температурах отжига появляется вторая фаза – бета-трикальцийфосфат (β -ТКФ), содержание которого возрастает с увеличением концентрации цинка в растворе и температуры отжига [9].

В работе [10] изучалось влияние цинка и магния на рост грани (0001) кристаллов ГАП. Было обнаружено, что оба катиона ингибируют рост

этой грани, причем цинк снижает скорость роста грани в 1000 раз эффективнее, чем магний. Авторы работы [11] предлагают метод получения Zn-ГАП путем гидротермальной обработки аморфного фосфата кальция в нитрате цинка, позволяющий увеличить содержание ионов цинка до 14 мол. % с включением в структуру Zn-ГАП в положение Ca2, что почти в 3 раза больше, чем при осаждении его из раствора.

В ряде работ исследуется механизм замещения и стабильность ионов цинка в структуре апатита. В работе [12] рассчитаны электронные состояния при замещении цинком ионов кальция в двух позициях. Выявлено, что цинк при замещении вакансий кальция второй позиции (Zn2) оказывается “более ковалентным”, с более короткими связями и энергетически в более выгодной тетраэдрической координации, чем цинк в первой позиции (Zn1), находящийся в октаэдрической координации. Подобные данные получены также авторами работы [13], согласно которым ион цинка сдвигается с позиции Ca2 в направлении гидроксильной группы, что сопровождается уменьшением параметра *a* элементарной ячейки апатита с 9.488 до 9.319 Å.

В статье [14] предложен механизм синтеза цинкзамещенного дефицитного по кальцию апатита (ДКА) из растворов, при котором цинк занимает вакансии ионов Ca2 в дефектных комплексах на стадии формирования структуры ДКА. Замещение Ca2 цинком в этом случае ограничено несколькими мол. %.

Согласно приведенным выше результатам, при синтезе Zn-ГАП ионы цинка замещают Ca2 в количестве от 5 до 25 ат. %. Однако появились работы, где в синтезированных золь–гель-методом отожженных образцах цинк встраивается в позиции не катионов кальция, а OH-групп, вдоль оси *c* структуры апатита, образуя цепочки O–Zn–O [15]. Изучена термостабильность Zn-ГАП с такой локализацией ионов цинка [16]. Максимальное содержание цинка в структуре Zn-ГАП получено при отжиге образцов в интервале температур 900–1100°C с образованием продукта состава Ca₁₀Zn_{0,25}(PO₄)₆(OH)_{1,5}O_{0,5}. Необычную локализацию цинка в структуре Zn-ГАП авторы этих работ объясняют электронной спецификой 3*d*-элементов, приводя в качестве примера подобную локализацию ионов меди в положении OH-групп на оси *c* структуры ГАП [17].

Ведутся исследования бактерицидных и токсических свойств Zn-ГАП [18, 19].

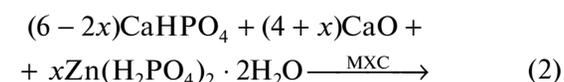
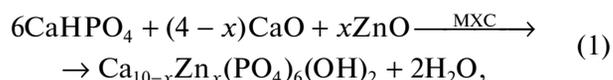
Синтез ГАП методом осаждения нередко осложняется образованием примеси других ортофосфатов [4]. В последние десятилетия для получения различных материалов широко используется механохимический синтез (МХС) [20]. Преимущество МХС в его простоте. Весьма перспективным является “мягкий” МХС [21], когда в качестве ис-

ходных компонентов используют оксиды и кислые соли, реакция между которыми при совместной активации в мельницах аналогична кислотно-основным взаимодействиям компонентов в жидкой фазе. В результате такого взаимодействия образуется заданный готовый продукт и вода. В большинстве работ механическая активация компонентов длится десятки часов вследствие использования мельниц с низкой мощностью [22]. Нами используется мощная планетарная мельница [23], позволяющая за десятки минут получить готовый продукт в нанокристаллическом состоянии [24].

Целью данной работы является исследование процесса формирования структуры цинкзамещенного ГАП при взаимодействии компонентов реакционной смеси с разным составом допанта для определения оптимальных условий МХС и получения однофазного продукта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными компонентами для синтеза были: монетит CaHPO₄ (квалификации “ч.”, Вектон), свежепрокаленный CaO (квалификации “ч. д. а.”, Вектон). В качестве допантов использовались: Zn(H₂PO₄)₂ · 2H₂O (квалификации “ч. д. а.”) и ZnO (квалификации “ч.”). Синтез образцов Zn-ГАП цинка проводился по реакциям (1) и (2), которые отличаются количеством выделяющейся воды:



где *x* = 0.1, 0.25, 0.5, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0.

МХС образцов проводился в планетарной мельнице АГО-2 [23] в двух охлаждаемых водой стальных барабанах объемом 150 мл стальными шарами массой 200 г со скоростью вращения барабанов 1800 об./мин. Соотношение навески реакционной смеси и массы шаров составляло 1 : 20. Во избежание загрязнения продукта намолотом железа перед синтезом проводили “футеровку” рабочей зоны мельницы реакционной смесью того же состава. Отжиг образцов проводился при температуре 1000°C в течение 5 ч в электрической печи марки ПВК 1.4-8 со скоростью 10°C/мин.

Образцы после МХС и после отжига исследовались методами рентгенографического анализа, ИК-спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ВРЭМ). Рентгенограммы регистрировались на порошковом дифрактометре Bruker D8 Advance в геометрии Брегга–Брентано с CuK_α-излучением, никелевым K_β-фильтром и сверхбыстрым позици-

онно-чувствительным одномерным детектором Lynx-Eye (угол захвата 3°). Рентгенофазовый анализ соединений проводился с использованием базы данных порошковых рентгенограмм ICDD PDF-4 (2011 г.). Уточнение параметров элементарной ячейки, размера кристаллитов, а также расчет концентраций фаз проводили по методу Ритвелда в программе Toras 4.2 (Bruker, Германия). ИК-спектры снимали на спектрометре "Инфралюм-801", таблетки образцов получали по стандартной методике прессованием с KBr. Исследование образцов методом ВРЭМ проводили на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония). Локальный анализ элементного состава образцов осуществляли с использованием энергодисперсионного спектрометра QUANTAX 200-TEM (Bruker, Германия) с XFLASH-детектором.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие исходных компонентов при МХС.

На рис. 1 представлены ИК спектры реакционных смесей, полученных после первой минуты взаимодействия компонентов по реакциям (1) и (2) – образцы 1 и 2 соответственно. Полосы поглощения в области волновых чисел $500\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ практически идентичны для обоих образцов и соответствуют полосам поглощения деформационных и валентных колебаний связей Р–О в структуре CaHPO_4 [25]. В области более высоких значений волнового числа спектры разные. В образце 2 наблюдается интенсивная полоса поглощения при 3640 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям групп ОН в Ca(OH)_2 , образовавшегося при взаимодействии оксида кальция с кристаллизационной водой, выделяющейся в ходе реакции кислотно-основного взаимодействия оксида кальция с однозамещенным фосфатом цинка по реакции (2). При взаимодействии компонентов по реакции (1) в первую минуту воды выделилось мало, поэтому в спектре образца 1 полоса 3640 см^{-1} едва заметна. ИК-спектр продукта реакции (1) почти не изменился и идентичен спектру исходного CaHPO_4 (рис. 1, спектр 3). Малое количество выделившейся воды сказывается на скорости взаимодействия соединений кальция с HPO_4^{2-} -группами исходного CaHPO_4 . В ИК-спектре образца 2 видны также изменения в области волновых чисел $1130\text{--}1400\text{ см}^{-1}$, относящихся к колебаниям связей кислотных групп HPO_4^{2-} и плоским колебаниям ОН-групп в структуре CaHPO_4 [25] вследствие их взаимодействия с Ca(OH)_2 , что характерно для процессов "мягкой механохимии" [21]. При увеличении времени активации структура CaHPO_4 разрушается, что проявляется в постепенном вырождении валентных и деформационных колебания связей Р–О фосфатных групп в ИК-спектрах (рис. 2,

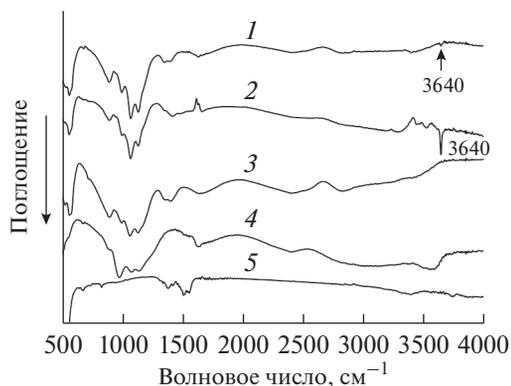


Рис. 1. ИК-спектры образцов 1 и 2 с $x = 0.5$, активированных в течение 1 мин, в сравнении с ИК-спектрами исходных реагентов: 3 – CaHPO_4 , 4 – $\text{Zn(H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 5 – ZnO .

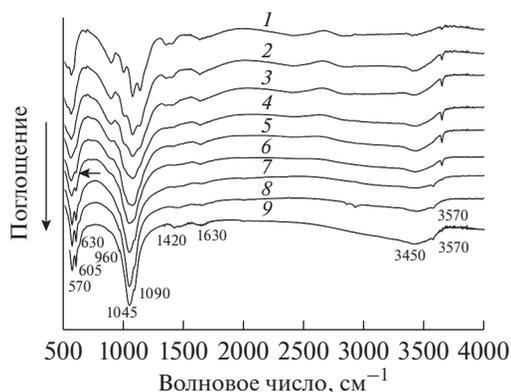


Рис. 2. ИК-спектры образца 1 активированного в течение 1 (1), 3 (2), 4 (3), 6 (4), 7 (5), 10 (6), 20 (7), 30 (8).

спектры 2–4). Через семь минут синтеза в ИК-спектре образца появляется слабая полоса поглощения при частоте 602 см^{-1} (рис. 2, отмечено стрелкой), относящаяся к деформационному колебанию связей О–Р–О в апатите, что свидетельствует о начале формирования структуры апатита.

По данным ВРЭМ (рис. 3а), реакционная смесь к этому моменту состоит из агрегатов микронных частиц оксида кальция, покрытых нанометровыми ($30\text{--}90\text{ нм}$) частицами фосфата кальция. На рис. 3б представлена частица этого же образца с межплоскостными расстояниями, близкими к кристаллической решетке β -ТКФ [26] и атомным отношением $(\text{Ca} + \text{Zn})/\text{P} \sim 1.5$ (вставка на рис. 3б).

Через 30 мин МХС, по данным ИК-спектроскопии, образуется структура апатита с полосами поглощения колебания связей Р–О (рис. 2, спектр 8), характерными и для стехиометрического незамещенного апатита (рис. 2, спектр 9). В ИК-спектре МХС-ГАП присутствуют полосы поглощения деформационных колебаний связей

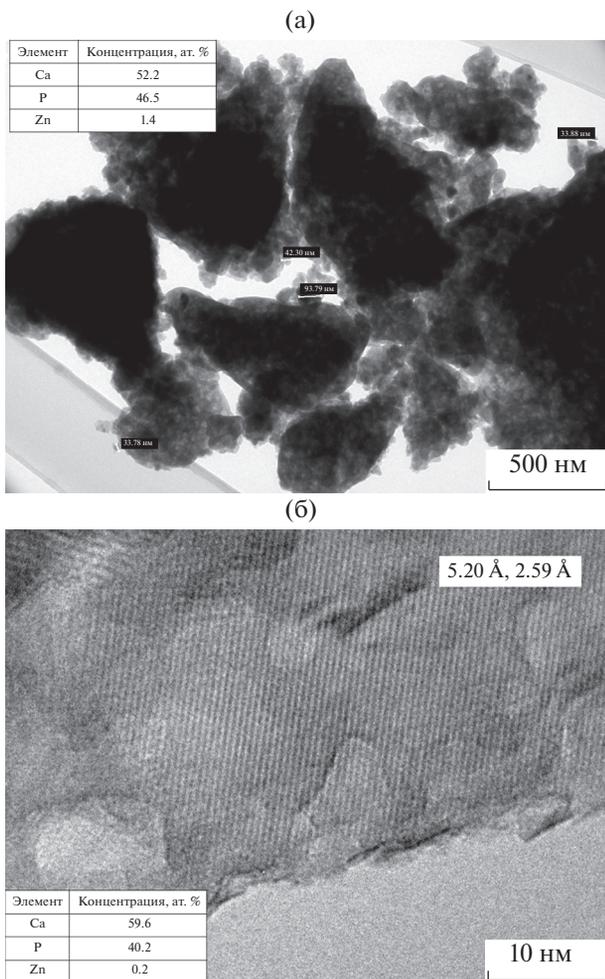


Рис. 3. Электронные микрофотографии и данные рентгенодисперсионного микроанализа образца 1, активированного 7 мин: общий вид (а); протяженная решетка с межплоскостными расстояниями, близкими к таковым для β-ТКФ (б).

O—P—O ν_4 570 и 605 cm^{-1} , три полосы валентных колебаний связей O—P ν_1 960 cm^{-1} , ν_3 1045 и 1090 cm^{-1} , полоса поглощения либрационных 630 cm^{-1} и валентных 3570 cm^{-1} колебаний OH-группы в структуре ГАП. Синтез проходил на воздухе, поэтому имело место взаимодействие компонентов реакционной смеси с CO_2 воздуха с образованием ионов CO_3^{2-} , входящих в структуру ГАП. В спектре 9 незамещенного ГАП присутствуют слабая полоса валентного колебания связей C—O при 1420 cm^{-1} и едва заметное плечо при 1460 cm^{-1} , указывающие на образование карбонатапатита типа II (рис. 2). Полосы поглощения с волновыми числами 1630, 3450 cm^{-1} принадлежат молекулам воды, выделившейся в процессе реакции (1) и сорбированной на поверхности частиц Zn-ГАП. Следует отметить, что полосы поглощения валентных коле-

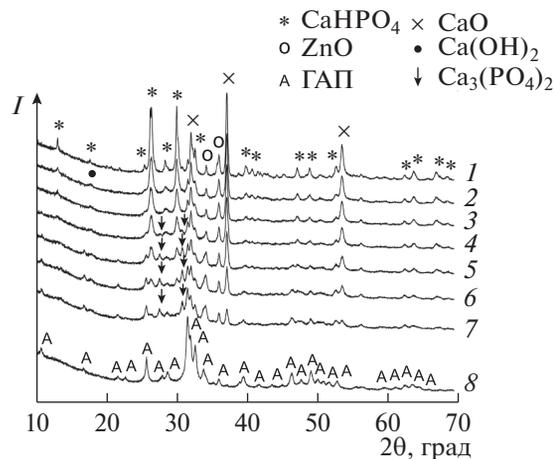


Рис. 4. Рентгенограммы образца 1 с $x = 0.5$, активированного в течение 1 (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4), 6 (5), 7 (6), 10 (7), 20 мин (8).

баний OH-групп в Zn-ГАП и незамещенном ГАП имеют одну и ту же частоту — 3570 cm^{-1} . Следовательно, можно полагать, что при МХС Zn-ГАП ионы цинка в канале OH-групп отсутствуют.

ИК-спектры образцов, допированных фосфатом цинка, после 5 и более минут МХС аналогичны спектрам образцов с оксидом цинка.

На рис. 4 приведены рентгенограммы образца 1 с $x = 0.5$ в зависимости от времени механической активации. Установлено, что на рентгенограмме образца после 1 мин активации рефлексы Ca(OH)_2 отсутствуют и появляются только после 3 мин взаимодействия. Это повлияло на формирование промежуточных продуктов реакции в процессе “мягкого механохимического” взаимодействия. После 5–10 мин обработки реакционной смеси 1 наблюдается образование промежуточного продукта с рефлексами при 27.77° и 31.01°, характерными для β-ТКФ (отмечены стрелками на рис. 4). В пользу образования β-ТКФ свидетельствуют данные ВРЭМ (рис. 3б). Известно, что β-ТКФ обычно образуется при отжиге образцов при 600–1000°C [4]. Это позволяет полагать, что уровень подводимой механической энергии при МХС образцов в мощных мельницах эквивалентен этим температурам. В работе [27] показано, что при активации порошков в мельнице АГО-2 возможно локальное повышение температуры до 600°C.

При увеличении времени синтеза до 20 мин происходит дальнейшее взаимодействие компонентов смеси 1 с образованием структуры Zn-ГАП, а β-ТКФ уже не обнаруживается (рис. 4). Следует отметить, что при синтезе Zn-ГАП по реакции (2) образование β-ТКФ не наблюдалось.

Влияние концентрации вводимых соединений цинка. Был проведен МХС $\text{Ca}_{10-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$,

Таблица 1. Концентрации фаз, образующихся в результате МХС $\text{Ca}_{10-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ по реакциям (1) и (2)

x	Концентрация, мас. %		R_{wp} , %	$x_{\text{расч}}$	Концентрация, мас. %		R_{wp} , %	$x_{\text{расч}}$
	Zn-ГАП	ZnO			Zn-ГАП	аморфная фаза		
	(1)				(2)			
0.1	100	—	7.0	0.1	100	—	6.8	0.1
0.25	100	—	6.8	0.25	100	—	6.8	0.25
0.5	99.7(1)	0.3(1)	6.5	0.46	100	—	6.8	0.5
0.8	99.3(1)	0.7(1)	6.7	0.71	100	—	7.4	0.8
1.0	99.1(1)	0.9(1)	6.7	0.89	100	+	7.6	Не определяли
1.5	98.7(1)	1.3(1)	7.2	1.28	100	++	8.6	Не определяли
2.0	98.5(1)	1.5(1)	7.4	1.81	100	+++	10.2	Не определяли

R_{wp} – профильный взвешенный фактор достоверности уточнения; $x_{\text{расч}}$ – расчетное содержание Zn в фазе Zn-ГАП.

где $x = 0.1, 0.25, 0.5, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0$ при введении двух типов допантов цинка в соответствии с реакциями (1) и (2). Обнаружено, что образцы, синтезированные по реакции (1) в течение 30 мин, остаются однофазными до $x = 0.25$ (табл. 1). При $x \geq 0.5$ обнаруживается небольшая примесь непрореагировавшего ZnO. При синтезе по реакции (2) однофазный Zn-ГАП образуется при $x \leq 0.8$ (табл. 1). При введении $x > 0.8$ в образце появляется аморфная фаза неидентифицированного состава (табл. 1).

Определение параметров элементарных ячеек МХС-образцов показало, что при введении разных концентраций ZnO и $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ параметр c апатитовой фазы ведет себя одинаково (рис. 5). Это позволяет предположить, что при

синтезе по реакциям (1) и (2) в структуру апатита входит равное количество цинка. Снижение параметра c с ростом концентрации цинка обусловлено замещением цинком ионов кальция, так как радиус иона Zn^{2+} (0.74 Å) значительно меньше радиуса Ca^{2+} (0.99 Å). Поведение же параметра a при введении ZnO и $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ немного отличается, что, вероятно, связано с отличающимся ближним окружением ионов цинка. Стоит отметить, что с увеличением концентрации вводимого Zn снижается размер кристаллитов Zn-ГАП, что свидетельствует об ингибировании процесса кристаллизации при введении обоих допантов (рис. 5г).

В отожженных образцах апатита наблюдается более заметное изменение параметра a при введении оксида цинка (рис. 5д), причем в сторону уве-

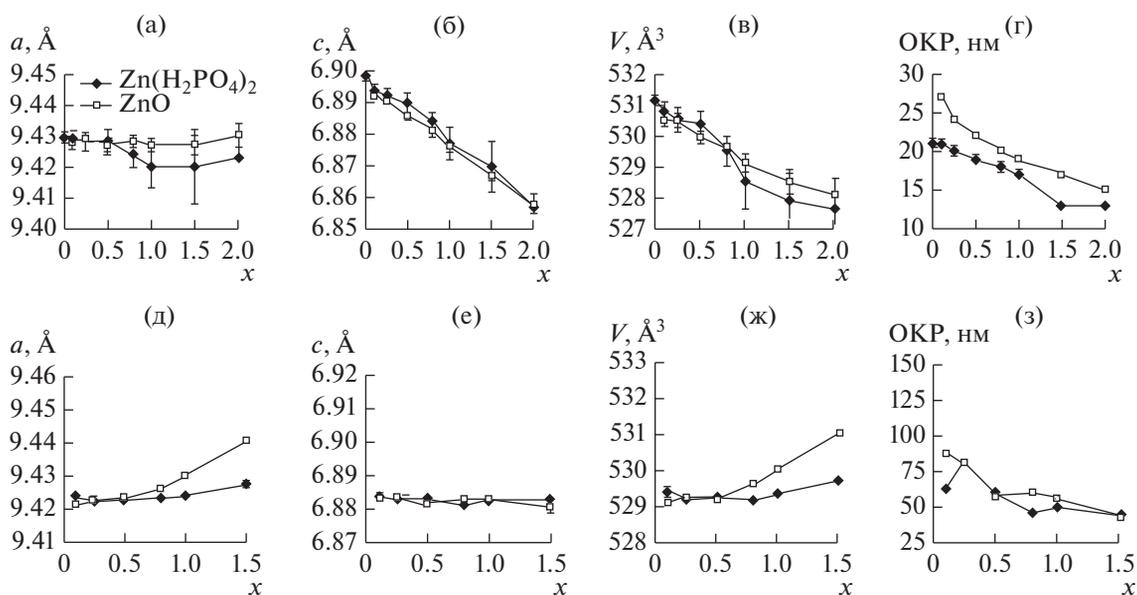


Рис. 5. Изменение параметров (а, б, д, е), объема элементарной ячейки (в, ж), а также размера кристаллитов (г, з) в образцах Zn-ГАП до (а–г) и после отжига (д–з) при введении разных концентраций ZnO и $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 2. Концентрации фаз в отожженных образцах, полученных при МХС $\text{Ca}_{10-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ по реакциям (1) и (2)

x	Концентрация, мас. %				$R_{wp}, \%$	$x_{расч}$	Концентрация фаз, мас. %			$R_{wp}, \%$	$x_{расч}$
	Zn-ГАП	ZnO	CaO	ТКФ			Zn-ГАП	ZnO	ТКФ		
	(1)						(2)				
0.1	99.4(1)	0.3(1)	0.3(1)	—	8.2	0.08	100	—	—	7.8	0.10
0.25	99.5(1)	0.5(1)	—	—	8.3	0.19	99.6(1)	0.4(1)	—	8.3	0.20
0.5	99.0(1)	1.0(1)	—	—	7.7	0.38	99.0(1)	1.0(1)	—	7.7	0.38
0.8	86.3(2)	1.3(2)	—	12.4(3)	7.5	0.60	98.7(1)	1.3(1)	—	7.4	0.60
1.0	70.5(2)	1.7(2)	—	27.8(3)	7.4	0.79	86.5(2)	1.6(2)	11.9(3)	7.1	0.80
1.5	39.6(3)	2.4(3)	—	58.0(2)	8.7	1.20	51.0(3)	2.5(3)	46.5(4)	7.8	1.20
2.0	5(1)	3(1)	—	92(1)	11.9	—	13.3(3)	3.5(3)	83.2(5)	9.5	1.78

R_{wp} – профильный взвешенный фактор достоверности уточнения; $x_{расч}$ – расчетное содержание Zn в фазах Zn-ГАП и ТКФ.

личения, и практически постоянное значение параметра c для обоих допантов (рис. 5e). Это можно объяснить возможным изменением положения иона-заместителя в структуре апатита в процессе отжига. Локализация заместителя в положении ионов Ca^{2+} либо OH-групп может влиять на параметры решетки синтезированного апатита.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что при $x = 0.1$ (~0.65 мас. % Zn^{2+}) в случае $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отожженные образцы (1000°C , 5 ч) остаются однофазными (табл. 2). При $x \geq 0.25$ начинает выделяться оксид цинка, а при $x \geq 1$ и выше образец становится трехфазным, т.к. добавляется еще фаза β -ТКФ (табл. 2). Подобные данные были получены и при введении ZnO, но β -ТКФ в этом случае появлялся уже при $x = 0.8$. Это объясняется тем, что расчет проводили для замещения цинком заданного количества ионов кальция (см. реакции (1) и (2)), но т.к. цинка вошло меньше, продукт становился дефицитным по катиону – ДКА и при отжиге переходил в β -ТКФ.

Согласно расчетным данным, в структуру апатита при МХС с введением ZnO без отжига может войти до $x = 1.81$ (табл. 1), а после отжига – до $x = 0.38$. При использовании в качестве допанта цинка $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в структуру Zn-ГАП при МХС входит до $x = 0.8$, после отжига – до $x = 0.6$ моль. При больших концентрациях вводимого допанта, в той или иной форме, в МХС-образцах будет примесь непрореагировавшего источника цинка, а после отжига также β -ТКФ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

“Мягким” механохимическим методом синтезированы образцы Zn-ГАП ($\text{Ca}_{10-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) с использованием ZnO и $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в качестве допантов. Установлено, что при введении ZnO, когда в процессе взаимодействия компо-

нентов выделяется незначительное количество воды, в качестве промежуточного продукта образуется β -ТКФ. При введении $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ промежуточным продуктом является аморфный фосфат. Выявлена более высокая степень замещения при использовании в качестве допанта $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по сравнению с ZnO.

Установлено, что при использовании в качестве допанта $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при $x \leq 0.8$ в процессе МХС образуется однофазный Zn-ГАП. При $x \geq 1$ кроме Zn-ГАП образуется аморфная фаза. При МХС с использованием ZnO однофазный Zn-ГАП наблюдается при $x \leq 0.25$. При более высоких концентрациях присутствует непрореагировавший ZnO.

Отжиг образцов, синтезированных с разной степенью замещения, приводит к изменению динамики параметров решетки, что, вероятно, связано с изменением положения ионов цинка в структуре Zn-ГАП.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-11064.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pokhrel S. Hydroxyapatite: Preparation, Properties and Its Biomedical Applications // Adv. Chem. Eng. Sci. 2018. V. 8. P. 225–240 <https://doi.org/10.4236/aces.2018.84016>
2. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. 2-е изд. М.: Наука, 2014. 201 с.
3. Захаров Н.А., Полунина И.А., Полунин К.Е., Ракитина Н.М., Кочеткова Е.И., Соколова Н.П., Калинин В.Т. Гидроксиапатит кальция как основа для создания новых лекарственных форм // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 6. С. 735–743.

4. *Elliott J.C.* Structure and Chemistry of Apatite and Other Calcium Orthophosphates. Amsterdam: Elsevier, 1994. 389 p.
5. *Begam H., Kumar N.S., Chanda A., Kundu B.* Effect of Bone Morphogenetic Protein on Zn-HAp and Zn-HAp/Collagen Composite: a Systematic in Vivo Study // *Res. Veterinary Sci.* 2017. V. 115. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.rvsc.2017.01.012>
6. *Thian E.S., Konishi T., Kawanobe Y., Lim P.N., Choong C., Ho B., Aizawa. M.* Zinc-Substituted Hydroxyapatite: a Biomaterial with Enhanced Bioactivity and Antibacterial Properties // *J. Mater Sci: Mater. Med.* 2013. V. 24. P. 437–445. <https://doi.org/10.1007/s10856-012-4817-x>
7. *Šupová M.* Substituted Hydroxyapatites for Biomedical Applications: a Review // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. P. 9203–9231. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.316>
8. *Pláček P.* Synthetic Phase with the Structure of Apatite. // *Apatites and Their Synthetic Analogues – Synthesis, Structure, Properties and Applications.* INTECH. 2016. P. 177–244.
9. *Bigi A., Foresti E., Gandolfi M., Gazzano M., Roveri N.* Inhibiting Effect of Zinc on Hydroxylapatite Crystallization // *J. Inorg. Biochem.* 1995. V. 58. P. 49–58. [https://doi.org/10.1016/0162-0134\(94\)00036-A](https://doi.org/10.1016/0162-0134(94)00036-A)
10. *Kanzaki N., Onuma K., Treboux G., Tsutsumi S., Ito A.* Inhibitory Effect of Magnesium and Zinc on Crystallization Kinetics of Hydroxyapatite (0001) Face // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. P. 4189–4194. <https://doi.org/10.1021/jp9939726>
11. *Gross K.A., Komarowska L., Viksna A.* Efficient Zinc Incorporation into Hydroxyapatite through Crystallization of an Amorphous Phase Could Extend the Properties of Zinc Apatites // *J. Australian Ceram. Soc.* 2013. V. 49. № 2. P. 129–135.
12. *Matos M., Terra J., Ellis Donald E.* Mechanism of Zn Stabilization in Hydroxyapatite and Hydrated (001) Surfaces of Hydroxyapatite // *J. Phys. Condens. Matter.* 2010. V. 22. № 14. Article N145502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/14/145502>
13. *Tang Y., Chappell H.F., Dove M.T., Reeder R.J., Lee Y.* Zinc Incorporation into Hydroxylapatite // *Biomater.* 2009. V. 30. P. 2864–2872. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.01.043>
14. *Matsunaga K., Murata H., Mizoguchi T., Nakahira A.* Mechanism of Incorporation of Zinc into Hydroxyapatite // *Acta Biomaterialia.* 2010. V. 6. P. 2289–2293. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.11.029>
15. *Gomes S., Nedelec J.M., Jallot E., Sheptyakov D., Renaudin G.* Unexpected Mechanism of Zn²⁺ Insertion in Calcium Phosphate Bioceramics // *Chem. Mater.* 2011. V. 23. P. 3072–3085. <https://doi.org/10.1021/cm200537v>
16. *Gomes S., Nedelec J.M., Renaudin G.* On the Effect of Temperature on the Insertion of Zinc into Hydroxyapatite // *Acta Biomaterialia.* 2012. V. 8. P. 1180–1189. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.12.003>
17. *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 Sci.* 2003. V. 5. P. 1277–1283. [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(03\)00152-3](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(03)00152-3)
18. *Фадеева И.В., Бакунова Н.В., Комлев В.С., Медвецкий Л., Фомин А.С., Гулин А.Н., Баринов С.М.* Цинк- и серебродержащие гидроксипатиты: синтез и свойства // *Доклады академии наук.* 2012. Т. 442. № 6. С. 780–783.
19. *Ito A., Ojima K., Naito H., Ichinose N., Tateishi T.* Preparation, Solubility, and Cytocompatibility of Zinc-Releasing Calcium Phosphate Ceramics // *J. Biomed. Mater. Res.* 2000. V. 50. P. 178–183.
20. *Nasiri-Tabrizi B., Fahami A., Ebrahimi-Kahrizsangi R., Ebrahimi F.* New Frontiers in Mechanosynthesis: Hydroxyapatite- and Fluorapatite-Based Nanocomposite Powders // *Nanocomposites – New Trends and Developments.* INTECH. 2012. P. 259–297.
21. *Avvakumov E., Senna M., Kosova N.* Soft Mechanochemical Synthesis: A Basis for New Chemical Technologies. Kluwer: Academic Publishers, 2001. 207 p.
22. *Adzila S., Azmil K., Radde R., Hassan M. F., Arifin A.M.T., Yunos M.Z., Rahman M.N.A., Haq R.H.A.* Effect of Zinc Doped Calcium Phosphate Trough Mechanochemical Synthesis // *ARPN J. Eng. Appl. Sci.* 2015. V. 10. № 15. P. 6246–6249.
23. *Аввакумов Е.Г., Поткин Ф.З., Самарин О.И.* Планетарная мельница: Пат. 975068 РФ. В 02 С 17/08. / БИ № 43, 1982.
24. *Булина Н.В., Чайкина М.В., Просанов И.Ю.* Механохимический синтез Sr-замещенного гидроксипатита // *Неорган. материалы.* 2018. № 8. С. 866–872.
25. *Petrov I., Šoptrajanov B., Fuson N., Lawson J.R.* Infra-Red Investigation of Dicalcium Phosphates // *Spectrochim. Acta. A.* 1967. V. 23. № 10. P. 2637–2646. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(67\)80155-7](https://doi.org/10.1016/0584-8539(67)80155-7)
26. *Calvo C., Gopal R.* The Crystal Structure of Whitlockite from the Palermo Quarry // *Am. Mineral.* 1975. V. 60. P. 120–133.
27. *Kwon Y.-S., Gerasimov K.B., Yoon S.-K.* Ball Temperatures During Mechanical Alloying in Planetary Mills // *J. Alloys Compd.* 2002. V. 346. P. 276–281. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00512-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00512-1)