

УДК 549.08/546.06

ЗАМЕЩЕНИЕ В СТРУКТУРЕ ГИДРОКСИАПАТИТА, ДОПИРОВАННОГО КАТИОНАМИ ЖЕЛЕЗА, ПРИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

© 2023 г. Д. Д. Исаев^{a, b, c, *}, В. В. Кривенцов^d, С. А. Петров^a,
В. С. Быстров^c, Н. В. Булина^{a, c, **}

^aИнститут химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
Новосибирск, 630090 Россия

^bНовосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Новосибирск, 630090 Россия

^cИнститут математических проблем биологии РАН – ФИЦ Институт прикладной математики
им. М.В. Келдыша РАН, Пущино, 142290 Россия

^dФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН,
Новосибирск, 630090 Россия

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

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

Поступила в редакцию 14.10.2022 г.

После доработки 18.12.2022 г.

Принята к публикации 18.12.2022 г.

Гидроксиапатит, являющийся минералом группы апатитов, обладает важным и полезным свойством — склонностью к разного рода замещениям, что позволяет модифицировать его свойства и расширять возможности применения синтетического материала. Свойства синтезируемого вещества зависят от способа его получения, так как условия синтеза оказывают влияние на структурные и морфологические характеристики формирующихся частиц. В настоящей работе показано, что при механохимическом способе синтеза с введением катионов железа формируется структура гидроксиапатита, в которой допирующий элемент занимает позицию катиона кальция. Такой тип замещения сопровождается уменьшением параметров кристаллической решетки гидроксиапатита. Установлено, что в синтезированных соединениях катионы железа преимущественно имеют заряд 3+ вне зависимости от заряда исходного реагента — носителя катиона железа. Также установлено, что в процессе механохимического синтеза при определенных условиях может одновременно происходить частичное замещение катионов кальция катионами железа и фосфатных групп карбонатными группами. Полученные механохимическим способом синтеза порошковые материалы охарактеризованы такими методами, как рентгеновская дифрактометрия, инфракрасная спектроскопия, спектроскопия тонкой структуры вблизи края поглощения рентгеновского излучения, а также ядерный гамма-резонанс.

Ключевые слова: гидроксиапатит, железо, замещение, механохимия, порошковая дифракция, спектроскопия рентгеновского поглощения, ИК-спектроскопия, ядерный гамма-резонанс.

DOI: 10.31857/S1028096023060092, **EDN:** DKDVWS

ВВЕДЕНИЕ

Стехиометрический гидроксиапатит (ГАп) представляет собой фосфат кальция состава $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Химическое и структурное сходство с минеральным составом костей и зубов позволяет использовать порошковые и спеченные керамические материалы на основе ГАп в медицинских целях [1, 2]. Благодаря наличию таких свойств, как биосовместимость и биорезорбция, ГАп получил широкое применение в стоматологии и ортопедии.

В структуре ГАп присутствуют объемные пустоты, что позволяет осуществлять различные катионные и анионные замещения, а также создавать элемент-дефицитные или вакансионные

структуры. Одно-, двух- и трехвалентные катионы металлов могут замещать катионы кальция, а анионные комплексы — фосфатную и гидроксильную группы. Включение новых ионов в структуру ГАп приводит к изменениям свойств материала. Так, можно повысить механическую прочность или биорезорбируемость ГАп, дать материалу новые антибактериальные [3, 4], каталитические, люминесцентные, магнитные или проводящие [5–7] свойства. ГАп, допированный ионами-заместителями, может быть использован для создания самостоятельных керамических биосовместимых костных имплантатов, полученных путем спекания или с использованием аддитивных технологий [8–10], либо для покрытия металлических имплантатов.

Таблица 1. Реакции механохимического синтеза

№	Реакция
1	$5.668\text{CaHPO}_4 + 3.832\text{CaO} + 0.167\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_{9.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + n\text{H}_2\text{O}$
2	$5.5\text{CaHPO}_4 + 4\text{CaO} + 0.5\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_{9.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{1.5}\text{O}_{0.5} + n\text{H}_2\text{O}$
3	$5.334\text{CaHPO}_4 + 3.666\text{CaO} + 0.333\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + n\text{H}_2\text{O}$
4	$5\text{CaHPO}_4 + 4\text{CaO} + \text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$
5	$5.668\text{CaHPO}_4 + 4.332\text{CaO} + 0.167\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_{10}\text{Fe}_{0.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$
6	$5.5\text{CaHPO}_4 + 4.5\text{CaO} + 0.5\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_{10}\text{Fe}_{0.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0.5}\text{O}_{1.5} + n\text{H}_2\text{O}$
7	$6\text{CaHPO}_4 + 4\text{CaO} \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + n\text{H}_2\text{O}$

ГАп можно получать жидкостными (осаждение, гидротермальный, метод “золь—гель”) и сухими методами (керамический, механохимический) [11, 12]. Механохимический синтез среди данных методов выделяется простотой реализации и технологического контроля, высокими объемами получаемого гомогенизированного продукта с точно заданной стехиометрией [13, 14]. Проведенные на настоящий момент работы показывают, что использование механохимического синтеза позволяет успешно получать замещенные гидроксипатиты с заданными свойствами, а применение технологии селективного лазерного спекания открывает перспективы промышленного изготовления биомедицинских изделий [15].

ГАп, допированный ионами железа, (Fe-ГАп) проявляет магнитные свойства, которые актуальны для биологии и медицины. Магнитный ГАп можно применять в качестве медиаторов нагрева при гипертермической терапии рака [16] и в качестве меток при создании контраста в магниторезонансной томографии [17]. ГАп с ионами железа демонстрирует антибактериальные свойства и стимулирует метаболизм [3], проявляет адсорбционные свойства [18]. С учетом промышленных перспектив создания как самостоятельных керамических биосовместимых костных имплантатов, так и покрытий металлических имплантатов, а также порошковых функциональных материалов, исследование структурных особенностей ГАп, модифицированного ионами железа, является весьма важным направлением в биомедицинском материаловедении.

Катионы кальция в структуре ГАп расположены в двух различных позициях: Ca1 и Ca2. Сообщалось о том, что кальций в обеих позициях может быть замещен ионами железа, а также о возможности локализации железа в виде структуры O—Fe—O в гидроксильном канале ГАп, где катион железа находится либо в центре него, либо с небольшим смещением к стенке канала [19]. Результаты экспериментов, полученные различными группами исследователей, по локализации внедренных ионов не совпадают друг с другом. Одна из причин этого — низкий электронный контраст между ионами Fe^{3+} и Ca^{2+} . В то же время

результаты моделирования показывают, что ион Fe^{2+} предпочтительно должен замещать кальций в позиции Ca1, а ион Fe^{3+} — в позиции Ca2 [20].

Целью настоящей работы являлось получение гидроксипатита, допированного ионами железа, механохимическим способом и комплексное исследование структуры полученного вещества.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Механохимический синтез гидроксипатита, допированного железом

Образцы допированного железом ГАп (Fe-ГАп) синтезированы в планетарной шаровой мельнице АГО-2 (ИХТТМ СО РАН, Россия). Механохимическую обработку реакционных смесей проводили в течение 40 мин при скорости вращения барабанов 1800 об./мин. В состав каждой реакционной смеси входили CaHPO_4 , CaO и соединение-предшественник, являющееся источником ионов железа — октогидрат ортофосфата железа(II) или дигидрат ортофосфата железа(III). Использованы реагенты с чистотой не ниже х. ч. (Вектон, Россия). Соотношение реагентов для реакций подбирали исходя из предположения замещения ионами железа ионов кальция (табл. 1, реакции 1–4) или гидроксил-ионов (табл. 1, реакции 5, 6). Для сравнения проведен синтез стехиометрического незамещенного ГАп (табл. 1, реакция 7).

Методы исследования

Полученные порошковые материалы изучены методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS, Германия). Съемку проводили в геометрии Брэгга—Брентано с использованием медной рентгеновской трубки ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ — 1.5406 Å, $\text{CuK}_{\alpha 2}$ — 1.5444 Å, CuK_{β} — 1.3922 Å), Ni-фильтра и полупроводникового детектора LynxEye. Диапазон съемки по углу 2θ составлял 10° – 70° , шаг $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$, время накопления сигнала в точке 35.4 с. Качественный анализ полученных дифрактограмм проведен в программе Search-Match 3 со структурной базой ICDD PDF-4+ [21]. Обработка профилей дифракто-

грамм выполнена с привлечением метода Ритвельда в программном комплексе DIFFRACplus TOPAS 4.2 (Bruker AXS, Германия) [22]. Проведен количественный анализ, уточнение параметров элементарной ячейки и размеров областей когерентного рассеяния (ОКР). Оценка среднего значения ОКР (D) проведена по следующему соотношению:

$$D = 180\lambda / \pi FWHM \cos\theta,$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения; θ — брэгговский угол; $FWHM$ — полная ширина пика на половине его высоты, вычисленная из профиля рефлекса смоделированного функцией Лоренца.

Исследование синтезированных порошковых материалов методом ИК-спектроскопии проводили на автоматизированном комплексе INFRALUM FT801 (Россия) в диапазоне значений волнового числа 400–4000 см^{-1} .

Исследования локального ближайшего окружения железа выполнены методом спектроскопии тонкой структуры вблизи края поглощения рентгеновского излучения (XANES) на экспериментальной станции “EXAFS-спектроскопия” канала 8 накопительного кольца ВЭПП-3 в ЦКП СЦСТИ [23] на K -крае поглощения Fe (7112 эВ) с шагом 0.5 эВ. Обработку XANES-спектров проводили в программном комплексе VIPER (XANDA) [24].

Спектры ядерного гамма-резонанса (ЯГР) регистрировали при комнатной температуре с использованием изотопа ^{57}Fe на мессбауэровском спектрометре NZ-640 (Венгрия) с источником ^{57}Co (Rh).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Порошковая дифракция

Дифрактограммы синтезированных образцов приведены на рис. 1. Качественный анализ дифрактограмм указывает на присутствие в образцах фазы ГАП (рефлексы соответствуют структуре ГАП, запись в базе данных ICDD 010-76-0694). Профильный анализ методом Ритвельда подтвердил однофазность образцов. Отсутствие других фаз в поликристаллических образцах говорит об успешном протекании механохимической реакции с внедрением ионов железа в структуру ГАП. Поведение параметров гексагональной решетки ГАП для замещенных образцов (табл. 2) показывает незначительное снижение величины параметра a по сравнению с величиной для незамещенного ГАП — на 0.002–0.007 Å в зависимости от концентрации и типа введенного допанта. Поведение параметра c при замещении также характеризуется уменьшением величины, однако, более существенным — на 0.006–0.025 Å в зависимости от концентрации и типа введенного допанта. Схожее поведение параметров кристаллической решетки наблюдали авторы работы [25] и объяс-

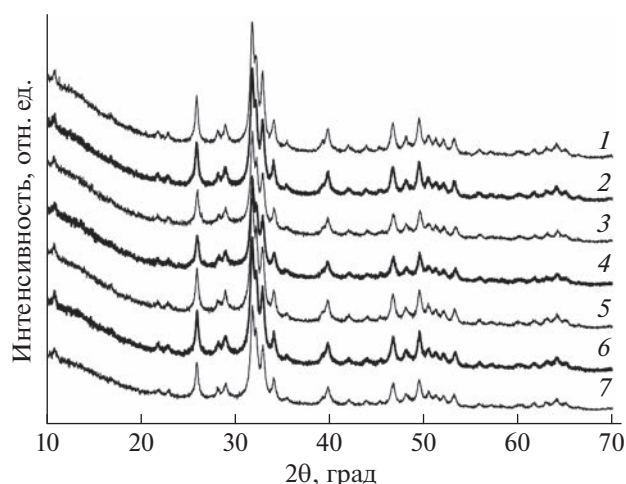


Рис. 1. Дифрактограммы, полученные от синтезированных образцов 1–7. Нумерация соответствует табл. 1.

няли такое поведение замещением катионов кальция катионами железа, поскольку ковалентные радиусы ионов-заместителей меньше радиуса катиона кальция. Размеры ОКР в синтезированных образцах практически не меняются (табл. 2).

ИК-спектроскопия

Полученные ИК-спектры синтезированных материалов представлены на рис. 2. Спектры всех образцов содержат полосы поглощения на частотах, характерных для функциональных групп ГАП: деформационное колебание ν_4 связи О–Р–О (570 и 600 см^{-1}), валентные колебания ν_1 (961 см^{-1}) и ν_3 (1048 и 1088 см^{-1}) связи Р–О, либрационное (630 см^{-1}) и валентное колебание (3572 см^{-1}) ОН-группы. Присутствуют также полосы поглощения, связанные с растяжением и изгибом связей О–Н–О в адсорбированной воде (3430 и 1637 см^{-1} соответственно) [1, 26]. Отличия в спектрах наблюдали только для образцов, в которых должны были быть замещены гидроксил-ионы (реакции 5 и 6), в виде полос поглощения на 880, 1420 и 1477 см^{-1} (рис. 2), характерных для карбонатной группы, локализованной в структуре ГАП в положении фосфат-аниона [1, 26]. Известно, что в случае синтеза ГАП в атмосфере воздуха недостаток анионных групп компенсируется карбонат-ионами [27]. В связи с этим можно предположить, что в нашем случае ионы железа не внедрились в гидроксильный канал, а заместили позиции кальция, что и вызвало дефицит анионных групп. Для сохранения стабильности решетки ГАП мог захватить из атмосферного воздуха диоксид углерода и использовать его для достройки кристаллической решетки. Таким образом, в образцах 5 и 6 могло происходить одновременное замещение катионов кальция катионами железа и фосфат-анионов карбонатной группой. Исходя из литературных данных [26, 28], замещение гид-

Таблица 2. Структурные данные для синтезированных образцов ГАп по результатам уточнения методом Ритвельда

Реакция	Валентность Fe	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	ОКР, нм
1	(II)	9.4358(9)	6.8769(7)	20
2	(III)	9.4366(9)	6.8776(7)	20
3	(II)	9.4311(1)	6.8673(8)	21
4	(III)	9.4356(1)	6.8725(8)	20
5	(II)	9.4352(8)	6.8862(6)	21
6	(III)	9.4359(9)	6.8860(7)	20
7	—	9.4384(9)	6.8923(8)	20

роксил-иона наблюдали только при высоких температурах, что связано с формированием вакансий гидроксильных групп при данных температурах.

XANES-спектроскопия

Сравнение XANES-спектров образцов Fe-ГАп (рис. 3 спектры 3, 4; рис. 4 спектры 5, 6) и стандарта — оксида железа Fe₃O₄, однозначно указывает на их однотипность. Следовательно, можно предположить наличие в исследуемых образцах Fe-ГАп ионов железа в нескольких валентных состояниях. Сравнение со спектрами соединений-предшественников, являющихся источниками ионов железа Fe²⁺ и Fe³⁺, обозначенных на рис. 3 и 4 как Fe₃(PO₄)₂ и FePO₄ соответственно, также позволяет полагать, что в структуре синтезированных образцов присутствуют ионы железа различных типов. Совокупно можно заключить, что в процессе синтеза ионы Fe²⁺ преимущественно меняют зарядовое состояние на Fe³⁺.

На рис. 5 для каждого спектра указаны максимумы, соответствующие положению “белой ли-

нии” (основная линия поглощения). Сравнение позиций максимумов и предкраевых пиков позволяет говорить об изменении локального окружения ионов железа в результатах синтеза по сравнению с соединениями-предшественниками. Сравнение положений края поглощения железа на спектрах рис. 5 показывает некоторые отличия для образцов 3 и 5, где источник железа содержал ионы Fe²⁺, и отсутствие этой разницы для спектров образцов 4 и 6, где при синтезе использовали ионы Fe³⁺, что может свидетельствовать о некоторых искажениях локального окружения в процессе внедрения и последующего изменения заряда иона железа Fe²⁺. Кинетика смены заряда в процессе твердофазных превращений составляет актуальную исследовательскую задачу для химии твердого тела. В литературе на данный момент имеются ограниченные данные по XANES-спектроскопии железо-замещенных апатитов. Полученные результаты по форме и положению края поглощения на спектрах согласуются с некоторыми экспериментальными [19] и теоретическими работами [20, 28].

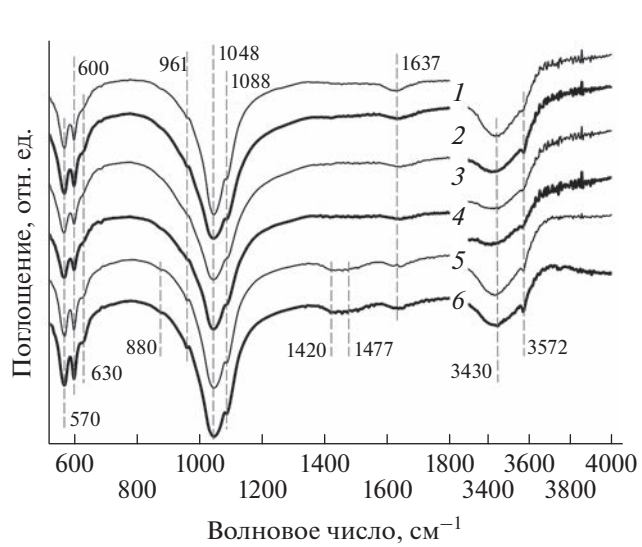


Рис. 2. ИК-спектры синтезированных образцов 1–6. Нумерация соответствует табл. 1.

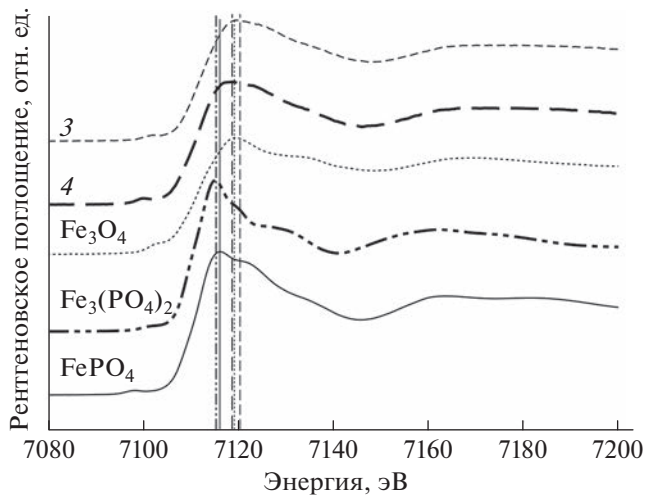


Рис. 3. Сопоставление XANES-спектров образцов, синтезированных по реакциям 3 и 4, со спектрами стандарта Fe₃O₄ и соединений-предшественников Fe₃(PO₄)₂ и FePO₄.

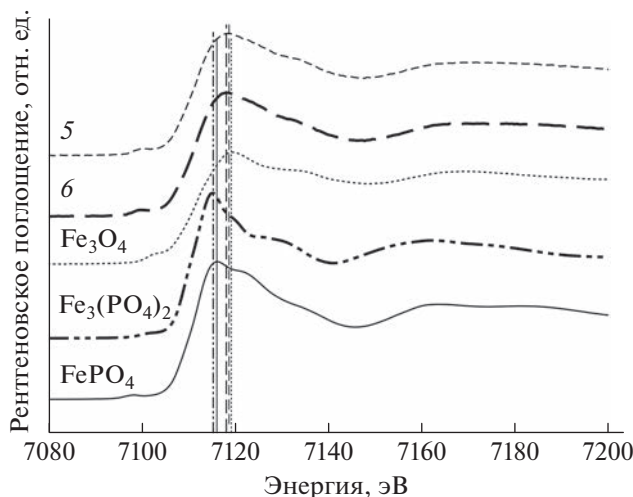


Рис. 4. Сопоставление XANES-спектров образцов, синтезированных по реакциям 5 и 6, со стандартом Fe_3O_4 и соединениями-предшественниками $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ и FePO_4 .

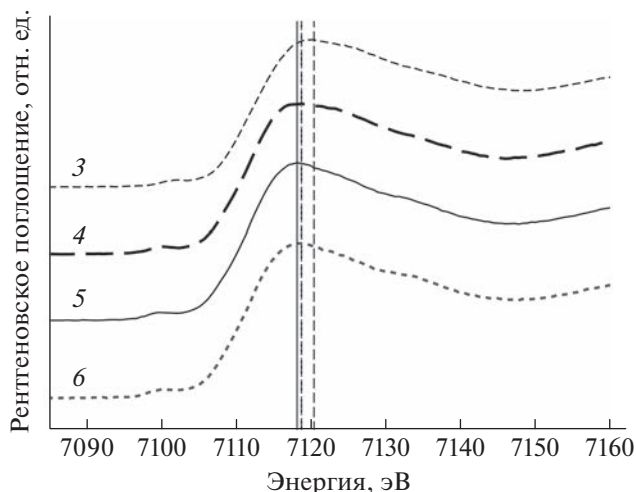


Рис. 5. Сопоставление XANES-спектров образцов с замещением ионов железа в позиции кальция (3, 4) и образцов с попыткой замещения ионов железа в позиции гидроксил-ионов (5, 6).

ЯГР-спектроскопия

Анализ спектров ядерного гамма-резонанса показал, что дублет, соответствующий состоянию Fe^{2+} , слабо выражен и присутствует только в спектрах образцов, синтезированных для замещения ионов кальция ионами железа (рис. 6, спектры 3 и 4). Дублет, соответствующий Fe^{3+} , присутствует во всех спектрах (рис. 6, спектры 3–6) и является единственным для спектров образцов, синтезированных с внедрением ионов железа в гидроксильный канал (рис. 6, спектры 5, 6). Отметим, что изомерные сдвиги и квадрупольные расщепления дублетов, относящихся к одинаковым состояниям и одинаковым составам продуктов (спектры 3, 4 и 5, 6 соответственно), очень близки и не зависят от используемого железосодержащего реагента. Однако параметры компонентов, соответствующих Fe^{2+} и Fe^{3+} , в спектрах соединений-предшественников, обозначенных на рис. 6 как $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ и FePO_4 , существенно отличаются от подобных параметров в продуктах синтеза. Параметры всех дублетов представлены в табл. 3. Подобные величины наблюдали авторы работ [20, 28–30].

Таким образом, исследования методом ЯГР-спектроскопии подтверждают приведенные выше XANES-данные, указывающие на наличие двух зарядовых состояний железа, с преимущественным содержанием Fe^{3+} в структуре образцов, синтезированных с целью замещения катионов кальция. При попытках заместить позиции гидроксил-ионов происходит внедрение ионов железа Fe^{3+} , в том числе и при использовании в качестве предшественника катионов с зарядовым состоянием Fe^{2+} . Обобщая различия между спектрами 3–4 и 5–6, можно предположить, что для продук-

тов реакций 1–4 характерно возникновение нескольких вариантов локального окружения ионов железа, в отличие от реакций 5–6.

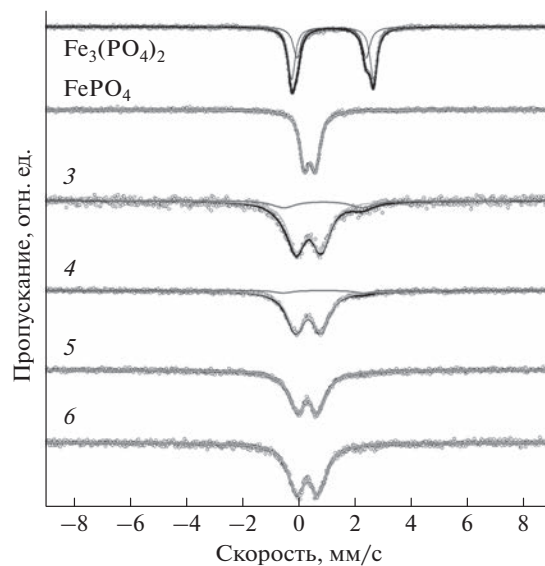


Рис. 6. ЯГР-спектры образцов, синтезированных по реакциям 3–6, и соединений-предшественников $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ и FePO_4 . Точками представлены экспериментальные данные, сплошными линиями – теоретические аппроксимации экспериментальных данных. На спектре $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ серая тонкая линия соответствует компоненте Fe^{2+} окта I, черная тонкая – компоненте Fe^{2+} окта II, черная толстая – сумма всех компонент. На спектрах FePO_4 и 3–6 светло-серая толстая линия соответствует компоненте Fe^{3+} окта, темно-серая толстая – компоненте Fe^{2+} окта, черная толстая – сумма всех компонент.

Таблица 3. Параметры спектров ЯГР (изомерные сдвиги относительно α -Fe)

Образец	Состояние железа	Содержание компонента, %	Ширина линий, мм/с	Изомерный сдвиг, мм/с	Квадрупольное расщепление, мм/с
3	Fe^{2+}	17	1.01	0.89	2.78
	Fe^{3+}	83	0.75	0.38	0.89
4	Fe^{2+}	6	0.71	0.90	2.85
	Fe^{3+}	94	0.71	0.37	0.90
5	Fe^{3+}	100	0.71	0.34	0.76
6	Fe^{3+}	100	0.71	0.33	0.79
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	Fe^{2+} окта I	61	0.29	1.23	2.90
	Fe^{2+} окта II	39	0.32	1.19	2.46
FePO_4	Fe^{3+} окта	100	0.40	0.43	0.39

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что в результате механохимического синтеза железозамещенного гидроксиапатита финальная валентность железа практически не зависит от валентности железа в соединениях-предшественниках. При использовании гидратов ортофосфата железа(II) и (III) в продуктах синтеза наблюдали формирование гидроксиапатита, содержащего преимущественно катионы железа Fe^{3+} . Вместе с тем использование для синтеза предшественников с катионами железа Fe^{2+} может вносить некоторое локальное разупорядочение, значимое при малых концентрациях допирования.

При уточнении параметров кристаллической решетки замещенных гидроксиапатитов выявлено влияние внедренного катиона на уточняемые величины. По сравнению с незамещенным гидроксиапатитом наблюдается уменьшение параметров a и c , что согласуется с изменением катионных радиусов при локализации железа в позиции кальция.

Механохимический синтез замещенного гидроксиапатита с попыткой локализации катиона железа в гидроксильном канале, предположительно, не дает желаемых результатов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21–12–00251). XANES-исследования выполнены по программе “Приоритет-2030” в рамках реализации молодежных научно-исследовательских проектов “Рентгеновские, синхротронные, нейтронные методы междисциплинарных исследований” и проведены с использованием оборудования ЦКП “СЦСТИ” на базе УНУ “Комплекс ВЭПП-4 – ВЭПП-2000” в ИЯФ СО РАН. В.В. Кривенцов выражает благодарность Министерству науки и высшего образования РФ за финансовую поддержку в рамках государственного задания “Института катализа СО РАН”. Авторы выражают глубокую признательность

ведущим инженерам О.Б. Винокуровой и И.А. Бородулиной, а также доктору физ.-мат. наук старшему научному сотруднику И.Ю. Просанову.

Конфликт интересов: авторы статьи заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hughes J.M., Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates, Chapter 3: Hydroxyapatite and Nonstoichiometric Apatites / Ed. Elliot J.C. Studies in Inorganic Chemistry: Elsevier, 1994. V. 18. P. 111.
<https://www.doi.org/10.1016/B978-0-444-81582-8.50008-0>
2. Šupová M. // Ceram. Int. 2015. V. 41. № 8. P. 9203.
<https://www.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.316>
3. Tite T., Popa A.C., Balescu L.M., Bogdan I.M., Pasuk I., Ferreira J.M., Stan G.E. // Materials. 2018. V. 11. № 11. P. 2081.
<https://www.doi.org/10.3390/ma11112081>
4. Kolmas J., Groszyk E., Kwiatkowska-Różycka D. // BioMed Res. Int. 2014. V. 2014. P. 178123.
<https://www.doi.org/10.1155/2014/178123>
5. Hadagalli K., Shenoy S., Shakya K.R., Tarafder K., Mandal S., Basu B. // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2021. V. 18. № 2. P. 332.
<https://www.doi.org/10.1111/ijac.13674>
6. Figueroa-Rosales E.X., Martínez-Juárez J., García-Díaz E., Hernández-Cruz D., Sabinas-Hernández S.A., Robles-Águila M.J. // Crystals. 2021. V. 11. № 7. P. 832.
<https://www.doi.org/10.3390/cryst11070832>
7. Bystrov V.S., Piccirillo C., Tobaldi D.M., Castro P.M.L., Coutinho J., Kopyl S., Pullar R.C. // Appl. Catal. B: Environmental. 2016. V. 196. P. 100.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.014>
8. Ho C.M.B., Ng S.H., Yoon Y.J. // Int. J. Precision Engineer. Manufacturing. 2015. V. 16. № 5. P. 1035.
<https://www.doi.org/10.1007/s12541-015-0134-x>
9. Chen Z., Li Z., Li J., Liu C., Lao C., Fu Y., Liu C., Li Y., Wang P., He Y. // J. Europ. Ceram. Soc. 2019. V. 39. № 4. P. 661.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013>
10. Zafar M.J., Zhu D., Zhang Z. // Materials. 2019. V. 12. № 20. P. 3361.
<https://www.doi.org/10.3390/ma12203361>

11. *Sadat-Shojai M., Khorasani M.T., Dinpanah-Khoshdargi E., Jamshidi A.* // *Acta Biomaterialia*. 2013. V. 9. № 8. P. 7591.
<https://www.doi.org/10.1016/j.actbio.2013.04.012>
12. *Suchanek W., Yoshimura M.* // *J. Mater. Res.* 1998. V. 13. № 1. P. 94.
<https://www.doi.org/10.1557/JMR.1998.0015>
13. *Fathi M.H., Zahrani E.M.* // *J. Crystal Growth*. 2009. V. 311. № 5. P. 1392.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.11.100>
14. *Yeong B., Junmin X., Wang J.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2001. V. 84. № 2. P. 465.
<https://www.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00681.x>
15. *Bulina N.V., Baev S.G., Makarova S.V., Vorobyev A.M., Titkov A.I., Bessmeltsev V.P., Lyakhov N.Z.* // *Materials*. 2021. V. 14. № 18. P. 5425.
<https://www.doi.org/10.3390/ma14185425>
16. *Tampieri A., D'Alessandro T., Sandri M., Sprio S., Landi E., Bertinetti L., Panseri S., Pepponi G., Goettlicher J., Bañobre-López M., Rivas J.* // *Acta Biomaterialia*. 2012. V. 8. № 2. P. 843.
<https://www.doi.org/10.1016/j.actbio.2011.09.032>
17. *Laranjeira M.S., Moço A., Ferreira J., Coimbra S., Costa E., Santos-Silva A., Ferreira P.J., Monteiro F.J.* // *Colloids Surf. B: Biointerfaces*. 2016. V. 146. P. 363.
<https://www.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.06.042>
18. *Kandori K., Oda S., Tsuyama S.* // *The J. Physical Chemistry B*. 2008. V. 112. № 8. P. 2542.
<https://www.doi.org/10.1021/jp0764211>
19. *Renaudin G., Gome S., Nedelec J.M.* // *Materials*. 2017. V. 10. № 1. P. 92.
<https://www.doi.org/10.3390/ma10010092>
20. *Avakyan L., Paramonova E., Bystrov V., Coutinho J., Gomes S., Renaudin G.* // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. № 11. P. 2978.
<https://www.doi.org/10.3390/nano11112978>
21. Powder Diffraction File, PDF-4+ (2011) International Centre for Diffraction Data. <https://www.icdd.com>
22. *Coelho A.A.* // *J. Appl. Cryst.* 2018. V. 51. P. 210.
<https://www.doi.org/10.1107/S1600576718000183>
23. *Piminov P.A., Baranov G.N., Bogomyagkov A.V., Berkaev D.E., Borin V.M., Dorokhov V.L., Karnaev S.E., Kiselev V.A., Levichev E.B., Meshkov O.I., Mishnev S.I.* // *Phys. Procedia*. 2011. V. 84. P. 19.
<https://www.doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.005>
24. *Klementev K.V.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*. 2000. V. 448. № 1–2. P. 299.
[https://www.doi.org/10.1016/S0168-9002\(99\)00710-X](https://www.doi.org/10.1016/S0168-9002(99)00710-X)
25. *Sheikh L., Sinha S., Singhababu Y.N., Verma V., Tripathy S., Nayar S.* // *RSC Advances*. 2018. V. 8. № 35. P. 19389.
<https://www.doi.org/10.1039/C8RA01539B>
26. *Antonakos A., Liarokapis E., Leventouri T.* // *Biomaterials*. 2007. V. 28. № 19. P. 3043.
<https://www.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.02.028>
27. *Bulina N.V., Makarova S.V., Baev S.G., Matvienko A.A., Gerasimov K.B., Logutenko O.A., Bystrov V.S.* // *Minerals*. 2021. V. 11. № 12. P. 1310.
<https://www.doi.org/10.3390/min11121310>
28. *Gomes S., Kaur A., Greneche J.M., Nedelec J.M., Renaudin G.* // *Acta Biomaterialia*. 2017. V. 50. P. 78.
<https://www.doi.org/10.1016/j.actbio.2016.12.011>
29. *Bazin T., Duttine M., Julien I., Champion E., Demourgues A., Gaudon M.* // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. № 36. P. 14377.
<https://www.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02212>
30. *Makshakova O.N., Shurtakov D.V., Vakhin A.V., Grishin P.O., Gafurov M.R.* // *Crystals*. 2021. V. 11. № 10. P. 1219.
<https://www.doi.org/10.3390/cryst11101219>

Substitution in the Structure of Hydroxyapatite Doped by Iron Cations at Mechanochemical Synthesis

D. D. Isaev^{1, 2, 3, *}, V. V. Kriventsov⁴, S. A. Petrov¹, V. S. Bystrov³, N. V. Bulina^{1, 3, **}

¹*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia*

²*Novosibirsk State University, Novosibirsk, 630090 Russia*

³*Institute of Mathematical Problems of Biology, RAS – Keldysh Institute of Applied Mathematics, Federal Research Center, RAS, Pushchino, 142290 Russia*

⁴*Boreskov Institute of Catalysis, Federal Research Center, SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia*

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

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

Hydroxyapatite, a mineral of the apatite group, has an important and useful property – the propensity for various kinds of substitutions, which allows to modify its properties and expand the possibilities of using the synthetic material. The properties of the synthesised substance depend on the way it is produced, as the synthesis conditions influence the structural and morphological characteristics of the particles being formed. This paper shows that at mechanochemical synthesis with the introduction of iron cations as a dopant the structure of hydroxyapatite, in which the dopant occupies the position of the calcium cation, is formed. This type of substitution is accompanied by a decrease in the lattice parameters of the hydroxyapatite. It is shown that iron cations have predominantly a 3+ charge, which is independent of the charge of the initial reagent containing the iron cation. It was also found that in the process of mechanochemical synthesis under certain conditions, simultaneous partial replacement of calcium cations with iron cations and phosphate group with carbonate group can be realized. The powders obtained by mechanochemical synthesis were characterized by powder diffraction, infrared spectroscopy, near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy and Mössbauer spectroscopy.

Keywords: hydroxyapatite, iron, substitutions, mechanochemistry, powder diffraction, X-ray absorption spectroscopy, IR spectroscopy, Mössbauer spectroscopy.