

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГИДРОКСИАПАТИТА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИОГЕННОГО ИСТОЧНИКА КАЛЬЦИЯ

© 2011 Д. Л. Голощапов, В. М. Кашкаров, Н. А. Румянцева, П. В. Середин, А. С. Леньшин, Б. Л. Агапов, Э. П. Домашевская

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 28.03.2011 г.

Аннотация. Гидроксиапатит (ГАП) — материал, наиболее активно используемый в ортопедии и стоматологии в качестве биопокровов имплантатов для улучшения их остеоинтеграции с костной тканью. В данной работе ГАП был синтезирован методом преципитации с использованием биологического источника — яичной скорлупы птиц. Исследования, проведенные методами рентгеновской дифракции, ИК спектроскопии, растровой электронной микроскопии показали, что полученный порошкообразный материал в виде глобул микронных размеров (4—5 μm) является однофазным, термически стабильным до 900 °С, морфологически однородным. Глобулы состоят из нанокристаллов со средними размерами порядка 50 нм.

Ключевые слова: гидроксиапатит, температурный отжиг, фазовый состав.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение процессов образования и роста костной ткани на поверхности имплантатов, используемых для восстановления функции кости человека и животных [1, 2], а также стоматологические исследования процессов цементации и образования связей пломба — зубная эмаль — дентин [3], подтверждают необходимость получения новых материалов, близких по структуре, строению и химическому составу к биогенным композитам, для улучшения таких характеристик, как адгезия, биоактивность и биосовместимость. [4]. Данные свойства биоматериалов зависят от многих факторов и определяются выбором прекурсоров и параметров синтеза, а также необходимостью соответствовать по всем характеристикам костной ткани человека. Кристаллохимическим аналогом минеральной составляющей костной ткани является гидроксиапатит (ГАП — $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) [5]. Присутствие данного биоминерала в естественных структурах в нанокристаллическом состоянии (~5—10 нм) обуславливается процессами остеогенеза и способствует естественному обмену кальция в организме и, как следствие, влияет на все взаимодействия, в которых участвует данное соединение [6].

Применимость биоматериалов, полученных в лабораторных условиях, определяется такими ха-

рактеристиками образцов, как структура, состав и кристалличность; в свою очередь, эти параметры зависят от особенностей синтеза материалов [7, 8]. Для покрытий имплантатов, зубных цемента и медицинских паст используют нанокристаллическую форму гидроксиапатита из-за высокой биоактивности данного соединения и возможности создания композиционных материалов на его основе [9].

Нанокристаллический ГАП может быть синтезирован различными способами, среди которых выделяют методы твердофазного синтеза и «мокрой» химии. К твердофазным методам, относятся реакции, происходящие с сухим прекурсором, преобразующимся различными видами воздействия в ГАП, и механохимический синтез.

Работы по получению ГАП в твердой фазе, происходящих между $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ и $(\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ с использованием измельчения, смешивания и прогрева при воздействии СВЧ излучения, позволяют синтезировать материалы высокой чистоты, морфологически однородные и с нулевым разбросом по диаметру вытянутых эллипсоидальных частиц. Различие в процессах синтеза (времени воздействия излучения) в сильной степени влияет на морфологию образцов. Размер частиц достигает 80, 60, 400 нм [10].

Метод механоактивации, основанный на использовании планетарных шаровых мельниц, позволяет избежать использования СВЧ-излучения. В качестве прекурсоров используются гидроксид и соли кальция, а также различные соли щелочных металлов. Механохимический синтез, проводимый в твердой фазе, сопровождается образованием воды, появляющейся в результате взаимодействия прекурсоров. H_2O принимает участие в процессе синтеза получаемых компонентов, способствуя образованию конечных продуктов при меньших механических нагрузках. Так $Ca_2(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, CaO и $SiO_2 \cdot 0,59H_2O$ были использованы для получения гидроксиапатита с включением кремния ($Ca_{10}(PO_4)_4,28(SiO_4)_{1,72}(OH)_{0,28}$). Полученные таким образом материалы удовлетворяют установленным требованиям чистоты, фазового состава и физико-химических свойств. [11]

Среди методов синтеза «мокрой» химии для получения ГАП используют: золь-гель технологию, метод спревого пиролиза, гидротермальный способ и метод преципитации. Золь-гель технология позволяет получать хорошо кристаллизованные материалы с размерами от 10 до 100 нм, являющиеся стабильными до 1200 °С [12, 13].

С использованием термического воздействия на реакционную смесь компонентов кальция и фосфора в гидротермальных методах синтеза удается получить полностью кристаллизованные образцы с высокой температурной стабильностью [14]. Таким способом можно получать материалы с величиной нанокристаллов ~45—65 нм.

Методами преципитации, основанными на титровании растворов исходных реагентов при заданной скорости, в аналогичных условиях можно получить кристаллиты меньших размеров. Благодаря этому данные методы наиболее активно используются для получения качественных образцов нанокристаллического гидроксиапатита [15, 16]. Исходными веществами в таких процессах могут выступать соли ортофосфорной кислоты и разнообразные источники кальция ($CaCO_3$, $Ca(NO_3)_2$, $CaCl_2$) [17]. Методика позволяет синтезировать материалы, отличающиеся по составу, стехиометрии и кристалличности в зависимости от режимов получения.

В работе [18] методом осаждения с использованием исходных материалов $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $(NH_4)_2HPO_4$, NH_4OH с последующей холодной сушкой в течение 72 ч. были синтезированы образцы, которые впоследствии подвергались отжигу при 800 °С в течение 1 ч. Полученный ГАП от-

вечал стехиометрическому соотношению $Ca/P = 1,66$, а его морфологические исследования показали, что величина кристаллитов составила 0,55—1,2 μm в диаметре и 2,3—2,9 μm по длине. Практическое применение материалы с подобной субструктурой находят в медицине при заполнении костных дефектов, а также для ускорения процессов регенерации тканей, и в стоматологических пастах для повышения адгезии цементов.

Процессы, затрагивающие низкотемпературную обработку преципитата в полунепрерывном синтезе с использованием растворов ($CaCl_2$ (3·06 М)) и (K_2HPO_4 (0·38 М)), позволяют получить нанокристаллические материалы, имеющие размеры, по данным РД и РЭМ, 60—90 нм и 60—200 нм соответственно. Методом преципитации могут быть получены однородные по морфологическому составу образцы при наличии в смешиваемом растворе $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ и $(NH_4)_2HPO_4$ [19]. Для этого исходные вещества растворяются в деионизированной воде и постепенно добавляются в общую суспензию при контроле рН раствора. По истечении заданного времени образцы подвергаются сушке и отжигу при 900 °С 1 ч. Полученный материал представляет собой ГАП с морфологически однородной структурой в виде игольчатых пиков длиной до 100 нм.

Синтез нанокристаллических образцов может быть проведен и с участием гидроксида кальция ($Ca(OH)_2$) и ортофосфорной кислоты (H_3PO_4), в специально подобранных режимах и концентрации реагирующих соединений [20]. Кроме этого, процессы взаимодействия различных смесей фосфат- и кальцийсодержащих реагентов при выбранных скоростях смешивания и титрования, а также температурных режимах и концентрациях, дают возможность получать материалы с морфологическими особенностями, аналогичными биогенным материалам [21]. Так, в методе преципитации, использующем длительные времена синтеза, существует возможность влияния на процесс образования гидроксиапатита изменением температуры преципитата [22] или воздействием высокочастотного излучения [23]. При этом готовые материалы имеют субмикроструктурную структуру (размеры кристаллитов ~53—87 нм или ~100 нм соответственно).

Возможность синтеза нанокристаллических образцов гидроксиапатита методом преципитации с использованием естественных источников кальция позволяет технологически упростить процесс производства материала. В [24, 25] нанокристал-

лический гидроксиапатит получали с использованием яичной скорлупы птиц. Предлагаемая методика основана на том, что яичная скорлупа представляет собой карбонат кальция (CaCO_3), разлагающийся выше 900°C на углекислый газ (CO_2) и оксид кальция (CaO). Последний используется либо для образования гидроксида кальция, титрируемого раствором ортофосфорной кислоты для получения ГАП, либо смешивается с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, также с образованием ГАП в качестве конечного продукта заданной морфологии с различным размером нанокристаллов от 10 до 100 нм.

При изготовлении различных имплантатов для ортопедии применяются методы ионно-плазменного, магнетронного, гидротермального и электрохимического нанесения ГАП на Ti , TiO_2 и другие основы [8]. В связи с этим важным свойством является температурное поведение ГАП в различных процессах. Бесприменный гидроксиапатит является стабильным до 1200°C [5], после чего, по результатам РФА, наблюдается образование высокотемпературной формы фосфата кальция: $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Хотя влияние примесей и неоднородностей состава, зависящих от метода синтеза, снижает температурную устойчивость, и разложение ГАП становится заметным уже при 900°C [12, 22], интервал рабочих температур методов нанесения покрытий ($300\text{--}400^\circ\text{C}$) позволяет использовать ГАП и с более низкой, по сравнению с бесприменным гидроксиапатитом, температурной стабильностью. Кроме особенностей фазовых превращений, при синтезе ГАП на воздухе, наблюдается образование карбонат-содержащего гидроксиапатита из-за присутствия CO_2 . Путем изменения условий синтеза и параметров отжига, удается избежать включения CO_3^{2-} или рекристаллизовать карбонат-содержащий ГАП в ГАП [26]. В этом случае наиболее удобным методом контроля получаемого материала выступает ИК-спектроскопия, позволяющая обнаружить моды колебаний включенного CO_3^{2-} при малых концентрациях [27].

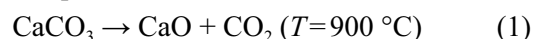
Следует отметить, что при разнообразных процессах синтеза образцов гидроксиапатита концентрация исходных реагентов выбирается так, чтобы отношение Ca/P было равным стехиометрическому 1,67, так как в минеральной составляющей костной ткани соотношение Ca/P близко к данному значению и может изменяться от 1,5 до 1,9 [5]. Кроме того, по результатам различных исследований отмечается, что ГАП с соотношением $\text{Ca/P}=1,67$ являются более стабильными по отношению к тепловому воздействию и растворению, а керами-

ка на основе подобных материалов имеет наилучшие показатели по механическим характеристикам плотности, твердости и др. [28].

Целью данной работы является поиск оптимальных параметров синтеза нанокристаллического ГАП, получаемого методом преципитации с использованием скорлупы птиц в качестве источника кальция, и исследование свойств и характеристик синтезированных образцов.

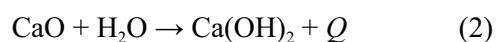
СИНТЕЗ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Отличительной особенностью нашей методики является получение одного из исходных компонентов реакции — оксида кальция (CaO) путем обработки скорлупы птиц. Причина использования яичной скорлупы заключается в том, что она состоит на 95 % из кальцита — CaCO_3 . Остальную ее часть занимает органика — несколько слоев переплетающихся белковых волокон, а также содержащиеся в скорлупе ($<1\%$) различные минеральные соли, располагающиеся, как и кальцит, на данных белковых волокнах. Известно, что CaCO_3 разлагается при нагревании на CaO и CO_2 :



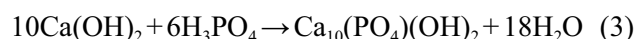
При отжиге сгорает органическая составляющая скорлупы, и в получаемом остатке содержится CaO с малым ($\leq 1\%$) содержанием примеси.

Методика синтеза нанокристаллического ГАП заключается в поэтапном приготовлении преципитата. Предварительно хорошо очищенную скорлупу, содержащую CaCO_3 , промывали и отжигали 2 ч при 900°C в соответствии с (1). После этого образовавшийся оксид кальция сразу (при $\sim 100^\circ\text{C}$) смешивали с дистиллированной водой H_2O , и полученную смесь оставляли до полного остывания (2):



где Q — тепло, выделившееся в ходе реакции.

Полученный гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при комнатной температуре титровали раствором ортофосфорной кислоты H_3PO_4 (0,6 М), для получения гидроксиапатита (3)



Процесс синтеза контролировался измерением pH в течение реакции (pH-метр Checker 1 HI 98130, HANNA) с шагом 0,5 в интервале от 9 до 7, а также по скорости добавления кислоты в преципитат.

Для проведения различных типов анализа образцы высушивались при температуре 400°C в течение 1 ч. Следует отметить, что весь процесс

приготовления гидроксиапатита в зависимости от концентрации исходных реагентов может занимать различное время, а сам процесс не требует специальных условий или дополнительных ингибиторов. В проводимых экспериментах окончательный продукт (порошкообразный ГАП) был готов по истечении 36 ч.

Исследование характеристик полученных образцов ГАП проводилось с использованием комплекса структурных и спектральных методов. Так, для изучения примесной составляющей исходной скорлупы были использованы методы рентгенофазового анализа (РФА) и микроанализа (МА). По данным РФА и МА было сделано заключение, что концентрации металлов Fe, Zn, Cu, Sr, Mn в скорлупе и в полученных образцах не превышают значения 0,0001 %.

Метод РФА был использован для изучения структурных характеристик образцов, синтезированных при различных значениях параметра pH. Конкретной целью являлось изучение фазового состава и температурной стабильности получаемых материалов. Дифрактограммы были получены с использованием прибора (ДРОН-4 07) на излучении кобальта ($\text{Co } K_{\alpha 1,2}; 1,7903 \text{ \AA}$).

Исследование тонких структурных свойств, определение групп колебаний и типа атомной связи в полученных материалах, их изменений в зависимости от обработки образцов проводилось методом инфракрасной Фурье спектроскопии. Съемка осуществлялась на приборе (VERTEX V-70, BRUKER) методами нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). ИК спектры были получены в области от 550 до 4000 см^{-1} .

Определение удельной поверхности, с которой связаны такие характеристики материалов и наноструктур, как каталитическая активность, электростатические свойства, светорассеяние, способность к агломерации, способность удерживать влагу, продолжительность хранения [29], было выполнено на приборе СОРБИ (СОРБИ-MS). Принцип работы прибора основан на сравнении объемов газа-адсорбата, поглощаемого исследуемым образцом, и стандартным образцом материала с известной удельной поверхностью. В качестве газа-адсорбата использовался азот. Для измерения объема адсорбированного газа применялся метод тепловой десорбции. Измерение проводилось при четырех различных относительных парциальных давлениях газа-адсорбата. Расчеты удельной поверхности проводились на основе теории Брунауэра — Эммета — Теллера (БЭТ) [29].

Для определения морфологических особенностей полученных образцов использовалась растровая электронная микроскопия (РЭМ), которая осуществлялась на приборе (JSM-6380LV, JEOL). При проведении морфологических исследований с помощью РЭМ на образцы напылялось золото с целью уменьшения эффектов зарядки, происходящих из-за диэлектрической природы ГАП. Кроме того, с использованием энерго-дисперсионной приставки Inca-250 производился микроанализ образцов, который позволил установить, что, благодаря данному методу синтеза, возможно получение образцов ГАП с различным соотношением Ca/P.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ СИНТЕЗИРОВАННОГО ГАП

Определение фазового состава синтезируемых образцов ГАП производилось путем сопоставления результатов рентгенодифракционного анализа полученных образцов со значениями данных JCPDS -ICDD [30]. В табл. 1 приведены значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей дифракционных линий, синтезированных образцов, отожженных при 400 °С, 700 °С и 900 °С, совместно с данными международного центра дифракционных данных (ICDD)

Как видно из сопоставления межплоскостных расстояний и интенсивностей (табл. 1), синтезированный нами материал представляет собой гидроксиапатит. Анализ данных РФА для образцов, подвергнутых отжигу с различной температурой, показал, что порошковые материалы, полученные из преципитата с конечным значением pH = 8,5, остаются однофазными ГАП до температур отжига, меньших 900 °С. В образцах, отожженных при 900 °С, появляются дифракционные линии, относящиеся к фазе фосфата кальция — витлокиту ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), что свидетельствует о разложении ГАП (см. табл. 1).

Для определения величины кристаллитов синтезированного ГАП в качестве эталона использовался стехиометрический образец микрокристаллического гидроксиапатита, полученного по стандартной технологии [31] без использования скорлупы яиц.

Важно отметить, что дифрактограммы образцов синтезированного ГАП, отожженных при 400 °С, не содержат дополнительных рефлексов и обладают наименее интенсивными и наиболее широкими линиями по сравнению с микрокри-

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГИДРОКСИАПАТИТА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО...

Таблица 1. Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности дифракционных линий образцов ГАП, полученного из растворов pH = 8.5 и отожженного при 400, 700 и 900 °С, поликристаллического и эталонов ICDD

ГАП ICDD 2007 №01-074-0565			Микрокр. ГАП		ГАП 400 °С		ГАП 700 °С		ГАП 900 °С		Витлокит ICDD №00-055-0898		
<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i> _м , Å	<i>I</i> _м	<i>d</i> _н , Å	<i>I</i> _н	<i>d</i> _н , Å	<i>I</i> _н	<i>d</i> _н , Å	<i>I</i> _н	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>hkl</i>
8.17	12	100	8.12	0.9			8.22	3.84	8.10	10.32	8.13	9	012
											6.48	16	104
5.26	6	101	5.28	0.7			5.31	5.75	5.18	14.33	5.18	22	110
4.07	10	200	4.11	8.1	4.11	36	4.09	4.66	4.06	10.03	4.06	11	024
3.89	10	111	3.88	1.8			3.88	6.3	3.88	5.16			
3.51	2	201	3.74	0.6							3.46	26	1010
3.44	40	002	3.43	34	3.41	46.1	3.45	32.05	3.44	44.41	3.36	9	122
3.17	12	102	3.18	5.8	3.15	10.9	3.19	7.67	3.19	30.37	3.21	53	214
3.08	18	210	3.08	14	3.07	10.9	3.09	15.62	3.08	11.75	3.01	12	300
											2.88	100	0210
2.81	100	211	2.81	100	2.83	100	2.81	100	2.81	100			
2.78	60	112	2.77	60	2.77	97.5	2.77	60	2.78	49.28	2.76	22	128
2.72	60	300	2.71	62	2.72	56	2.72	63.29	2.72	57.31	2.72	7	036
2.63	25	202	2.62	23	2.64	22.6	2.64	21.92	2.63	21.78	2.61	65	220
2.53	6	301	2.52	3.3	2.52	4.31	2.53	6.03	2.54	3.72	2.52	13	2110
2.30	8	212	2.29	6.6					2.30	6.59	2.41	8	226
2.26	20	130	2.26	22	2.26	16.9	2.26	24.38	2.26	23.5	2.37	6	315
2.23	2	221							2.23	3.72	2.26	6	1016
2.15	10	131	2.15	6.7			2.15	7.4	2.15	9.74	2.19	13	404
2.13	4	302									2.16	11	3012
2.06	8	113	2.06	4	2.05	4.5	2.06	6.03	2.06	8.88	2.03	10	048
2.00	6	203	2.00	4.1					2.00	6.59	2.00	8	2212
1.94	30	222	1.94	30	1.94	20.9	1.95	27.4	1.94	32.09	1.93	30	327
1.89	16	132	1.89	13	1.88	12.7	1.89	13.42	1.89	21.78	1.89	18	238
1.87	6	230							1.87	12.61	1.87	15	416
1.84	40	213	1.84	34	1.83	29.4	1.84	30.96	1.84	36.68			
1.80	20	321	1.80	17	1.80	12.5	1.80	16.16	1.81	18.05			
1.78	12	140	1.78	12			1.78	12.9	1.78	13.47			
1.75	16	402	1.75	12	1.76	11.7	1.76	10.96	1.75	10.6			
1.72	20	004	1.72	17	1.72	13.3	1.72	12.05	1.72	32.09	1.72	34	2020
1.68	4	104									1.68	8	508
1.64	10	322	1.64	5.8			1.64	7.12	1.64	6.59			
1.61	8	313	1.61	3.3									
1.59	4	501									1.60	6	339
1.54	6	240	1.54	3.6					1.54	11.17	1.55	9	1410
1.53	6	331	1.53	2.7							1.54	7	3216
1.50	10	124	1.50	6.4					1.50	7.16			
1.47	12	502			1.47	8.06			1.47	9.46			
1.46	4	510											
1.452	13	304			1.45	10.3			1.45	12.32			

сталлическим образцом ГАП, (кривые 2, 3 рис. 1). Оценка величины кристаллитов полученного материала была произведена по уширению рентгенодифракционных линий в сравнении с микрокристаллическим образцом. Анализ проводился по рефлексу (002) в соответствии с формулой Шеррера:

$$L = k \lambda / \beta \cos \theta, \quad (4)$$

где L — средняя величина кристаллитов, k — константа, близкая к единице, λ — длина волны рентгеновского излучения ($\text{Co } K_{\alpha 1,2}$; 1,7903 Å), β — уширение рентгеновского рефлекса $\beta = (B^2 - b^2)^{1/2}$, где B — полуширина дифракционной линии (002); b — полуширина дифракционной линии (002)

эталонного поликристаллического образца, θ — брегговский угол дифракционной линии (002).

Оценка средней величины кристаллитов синтезированного нами ГАП в соответствии с (4) составила 35 нм, что вполне согласуется с результатами для ГАП, синтезированного аналогичным способом в работе [20] ~30 нм, а также для ГАП костной ткани ~15 нм [24, 25].

ВЛИЯНИЕ pH РАСТВОРА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ГАП, ОТОЖЖЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

На рис. 2 приведены данные РД для образцов, синтезированных при значениях pH в пределах от 9 до 7, отожженных после синтеза при 400 °С.

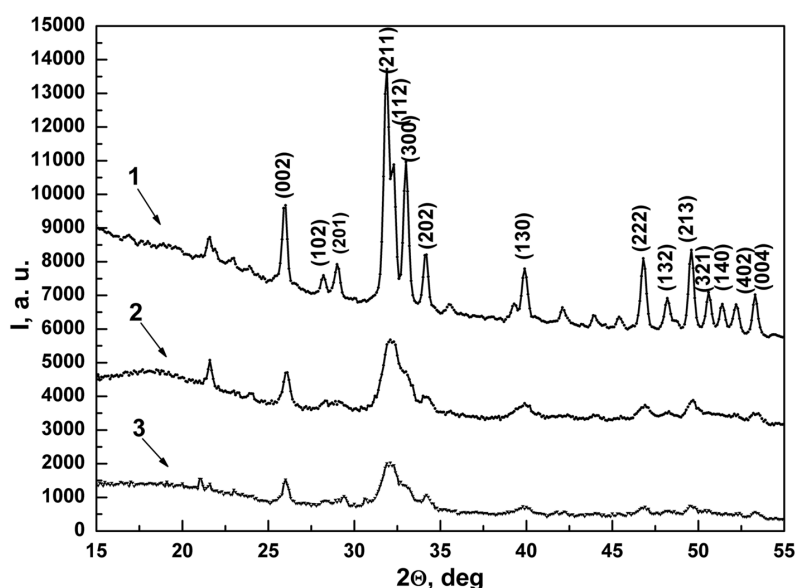


Рис. 1. Дифрактограммы поликристаллического ГАП (1) и синтезированного ГАП (2, 3). (Cu Kα-излучение)

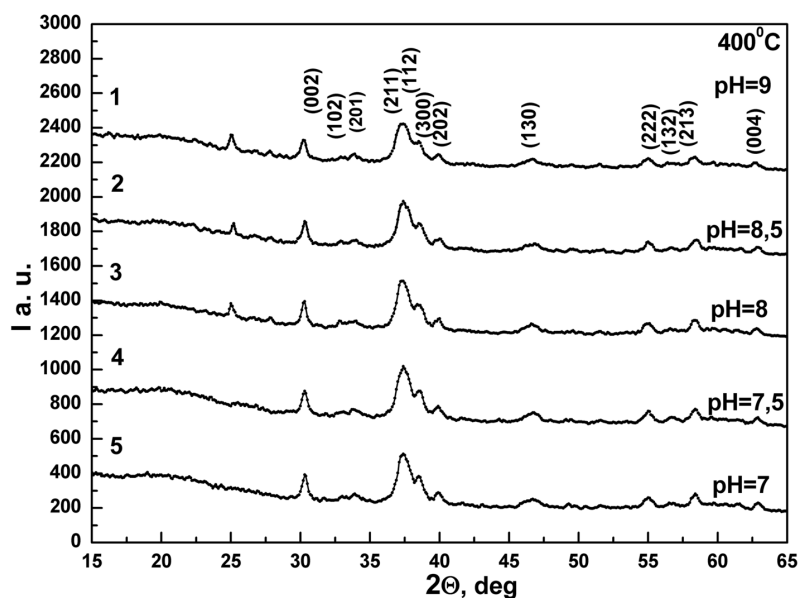


Рис. 2. Дифрактограммы синтезированных ГАП с pH=9, 8.5, 8, 7.5, 7, отожженных при 400 °С

Сравнение дифрактограмм не обнаруживает никаких различий, что свидетельствует об одинаковом фазовом составе материалов нанокристаллического ГАП.

Отличия в характеристиках материалов, синтезированных при конечных значениях pH растворов 9, 8.5, 8, 7.5, 7, начинают проявляться при отжиге 700 °С. Представленные на рис. 3 дифрактограммы показывают следующую закономерность: в порошковых материалах, полученных из преципитатов с меньшим pH — 7,5 и 7, т.е. с более высокой концентрацией кислоты (H_3PO_4), подаваемой в раствор при синтезе ГАП, начинается разложение гидроксиапатита с образованием витлокита. Об-

разцы, синтезированные при значениях pH 9; 8,5; 8 конечного раствора при температуре 700 °С, содержат единственную фазу — гидроксиапатит.

Сравнение материалов, полученных при разных значениях pH и отожженных при температуре 900 °С, подтвердило эту закономерность: образцы гидроксиапатита синтезированные с меньшим значением pH конечного преципитата (7,5 и 7) при данной температуре отжига полностью переходят в витлокит, а с большим pH (9, 8.5, 8) сохраняют фазу ГАП с одновременным присутствием фазы витлокита, которая в различной степени присутствует в отожженных при 900 °С образцах (рис. 4).

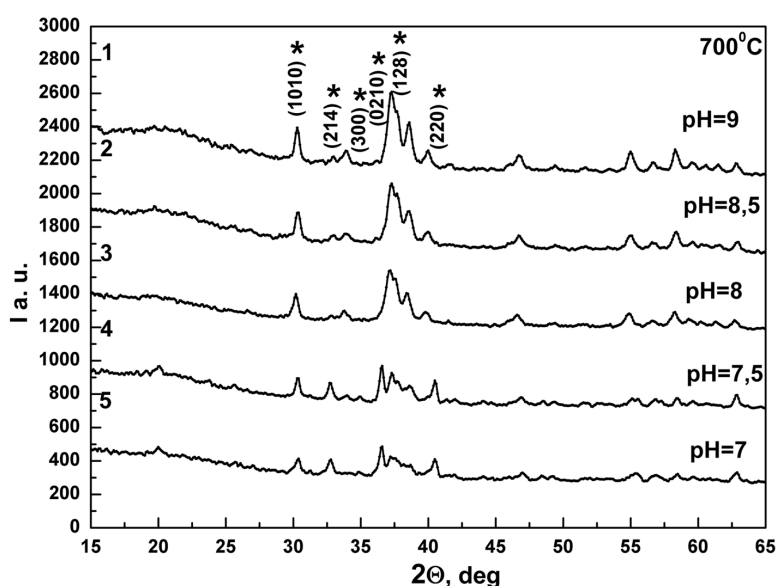


Рис. 3. Дифрактограммы синтезированных ГАП с pH=9, 8.5, 8, 7.5, 7, отожженных при 700 °С

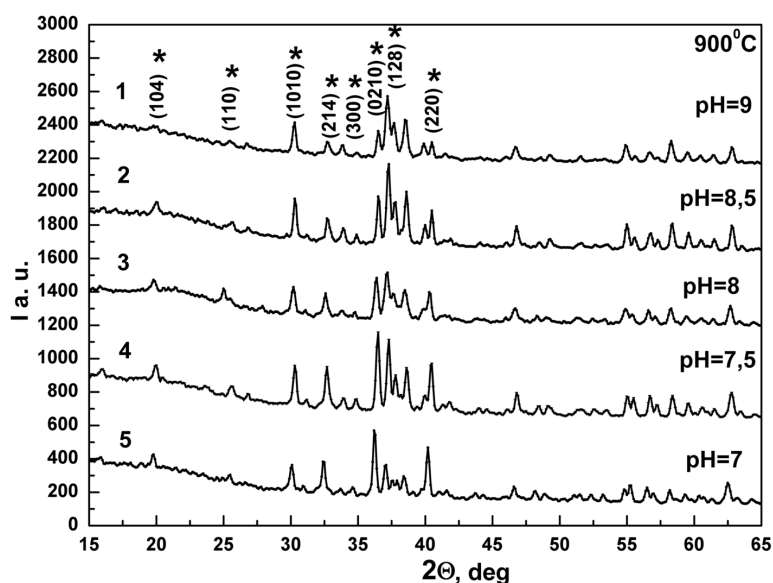


Рис. 4. Дифрактограммы синтезированных ГАП с pH=9, 8.5, 8, 7.5, 7, отожженных при 900 °С

Таким образом, рентгенофазовый анализ образцов ГАП, синтезированных, при различных значениях pH, позволяет сделать заключение о том, что наилучшей температурной стабильностью обладают образцы нанокристаллического ГАП, полученного из преципитата с конечным pH = 8,5.

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Для определения качественного состава синтезированного материала и изучения тонких решеточных свойств гидроксипатита использовалась инфракрасная (ИК) колебательная спектроскопия.

Обзор литературных источников позволил установить основные моды колебаний, характерные для ГАП, поэтому методом ИК спектроскопии было возможно определить наличие характерных групп синтезированного материала. Частоты колебательных связей образцов синтезированного гидроксипатита, подвергнутых отжигу при различных температурах, приведены в табл. 2 наряду с литературными данными.

Анализ экспериментальных и литературных данных показал, что основные колебательные моды, характерные для кристаллического ГАП, обнаруживаются в спектре синтезированного нами материала. Кроме того, в ИК спектрах порошков синтезированного ГАП присутствуют малоинтенсивные пики 879 см^{-1} и 1415 см^{-1} соотносимые с группой CO_3 (рис. 5). Их появление может быть обусловлено высокой активностью исходного компонента СаО и присутствием CO_2 в процессе синтеза.

На рис. 6—8 представлены ИК спектры образцов ГАП, синтезированных с различными значениями pH, изменяющимися в интервале от 7 до 9. На рис. 6 приведены спектры ГАП, полученных при различных значениях pH, с последующим отжигом при $400\text{ }^\circ\text{C}$, содержащих, по данным РД, единственную фазу — гидроксипатит. Как видно из рис. 6, ИК спектры этих образцов также не содержат никаких дополнительных мод колебаний, что свидетельствует об однофазности полученных образцов.

Таблица 2. Инфракрасные моды колебаний синтезированного гидроксипатита и литературные данные [24, 32, 33]

Характеристические частоты синтезированных образцов	Колебательные частоты $\nu\text{ см}^{-1}$					
	Экспериментальные данные			Литературные данные по ГАП		
	400 $^\circ\text{C}$	700 $^\circ\text{C}$	900 $^\circ\text{C}$	ГАП[32]	КГАП [33]	ГАП [24]
PO_4 изгиба ν^4	573	573	573	564	574	571
PO_4 изгиба ν^4	602	601	598	610	601	607
ОН структурная	627	630	630	650	631	635
CO_3 групповая (ν^3)	879	878	—	—	875	875
	—	—	949	—	—	—
PO_4 растяжения ν^1	963	963	962	962	962	961
	—	—	977	—	—	—
PO_4 изгиба ν^3	1022	1021	1017	1029	1040	1050
PO_4 изгиба ν^3	1090	1089	1087	1092	1090	1090
	—	—	1122	—	—	—
CO_3 групповая (ν^3)	1415	1460	—	—	1410	1429
CO_3 групповая	1451	1456	—	—	1450	1460
ОН структурная	3570	3571	3573	3567	3572	3572

Особенности, наблюдаемые в ИК спектрах материалов, отожженных при 700 °С, заключаются в появлении тонкой структуры мод колебаний, характерных для фосфорно-кислородной группы PO_4 у материалов ГАП, полученных из растворов с конечным значением pH 7 и 7,5. Как видно из рис. 7, в ИК спектрах этих образцов появляются дополнительные пики на 1114, 977 и 948 cm^{-1} , что, в соответствии с данными рентгеновской дифракции, соответствует появлению второй фазы — витлокита. Появление витлокита в составе синтезированных материалов, отожженных при 700 °С, свидетельствует о меньшей температурной стабильности

данных образцов ГАП по сравнению с материалами, синтезированными при pH=8; 8,5; 9.

Что касается образцов, отожженных при 900 °С (рис. 8), то, как показали результаты ИК спектроскопии, тонкая структура колебательной линии фосфорно-кислородной группы в виде дополнительных максимумов при 1114, 977 и 948 cm^{-1} , свидетельствующая о присутствии фазы витлокита, проявляется во всех образцах. Эти данные согласуются и с результатами РФА. Следует отметить, что в ИК спектрах пропускания большинства образцов ГАП (рис. 9) присутствуют моды колебаний, локализованные около 1450 cm^{-1} и 1429 cm^{-1} , кото-

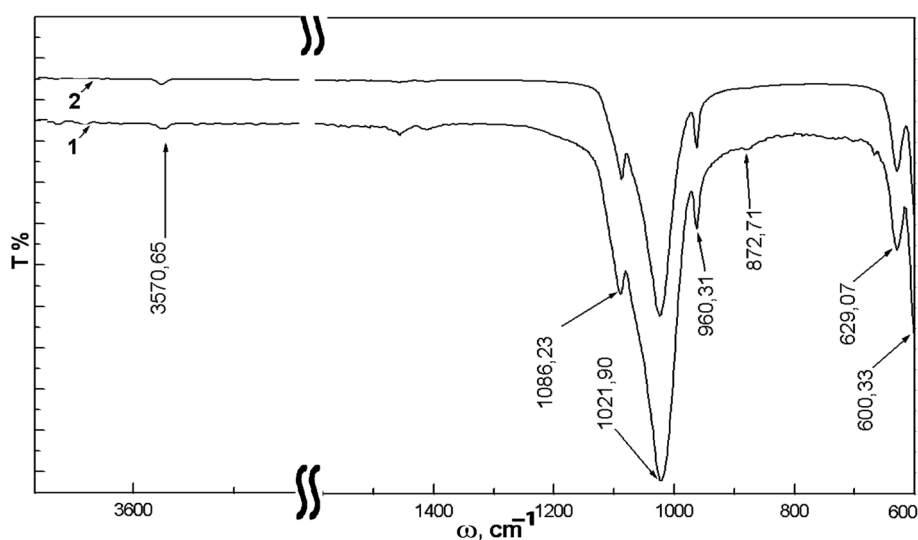


Рис. 5. Сравнение ИК спектров пропускания поликристаллического ГАП и синтезированного образца (pH=8.5, 400 °С)

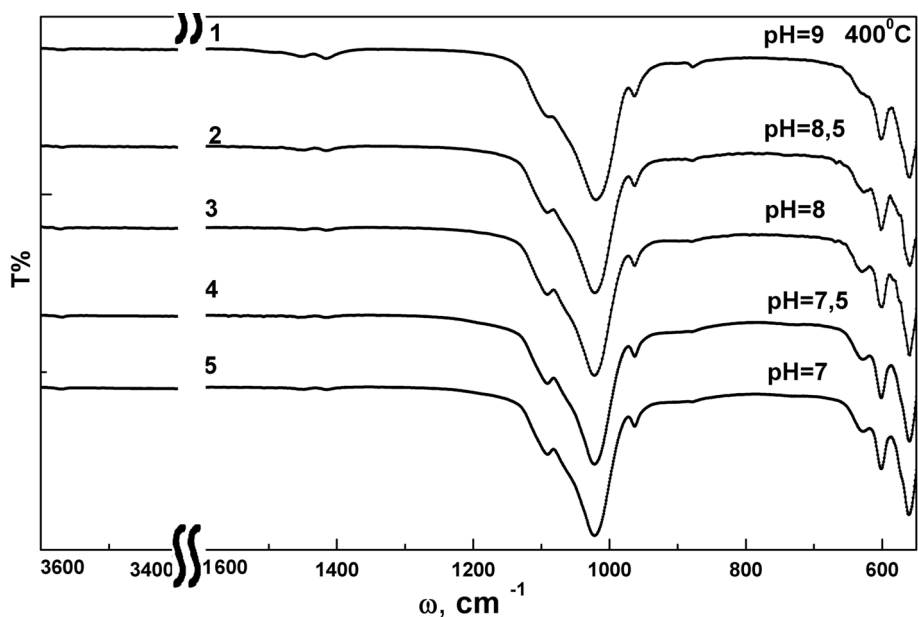


Рис. 6. ИК-спектры образцов ГАП, отожженных при 400 °С

рые можно соотнести с группой CO_3^{2-} . Подобное замещение, происходящее в анионной подрешетке, характерно для гидроксиапатита, получаемого на воздухе, методом преципитации.

Высокая активность исходного компонента CaO и присутствие CO_2 в процессе синтеза объясняет наличие небольших пиков на 879 , 1429 и 1450 см^{-1} , характерных для группы CO_3^{2-} . Данные моды колебаний характеризуют образование карбонатзамещенного гидроксиапатита В-типа, что совпадает с известными литературными данными [34]. Также известно, что в результате фазовых превращений ГАП при высокой температуре происходит исклю-

чение CO_3^{2-} из структуры гидроксиапатита. Подтверждение данного факта хорошо заметно по ИК спектрам отожженных образцов (рис. 9б). Помимо этого, наличие карбонат-ионов зависит от величины рН при синтезе [35], и с понижением рН уменьшается, что хорошо иллюстрирует рис. 9а.

Следует отметить, что включение карбонат-аниона в структуру ГАП не изменяет фазового состава гидроксиапатита и не проявляется на дифрактограммах. В то же время ИК спектроскопия является наиболее эффективным методом обнаружения подобных примесей в гидроксиапатитах, полученных в различных условиях.

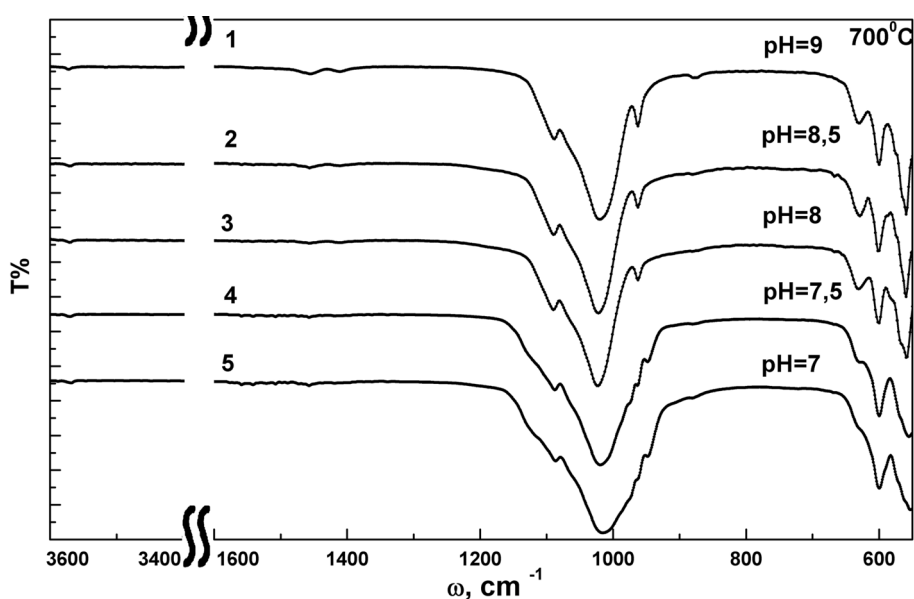


Рис. 7. ИК-спектры образцов ГАП, отожженных при $700 \text{ }^\circ\text{C}$

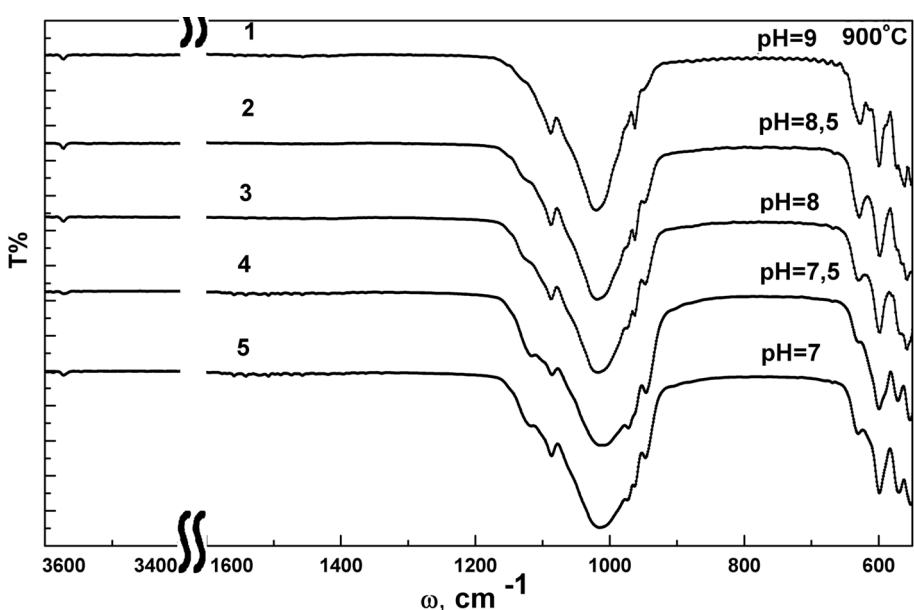


Рис. 8. ИК-спектры образцов ГАП, отожженных при $900 \text{ }^\circ\text{C}$

ТЕПЛОВАЯ ДЕСОРБЦИЯ АЗОТА

По результатам измерений объема газа, сорбируемого на исследуемом образце при четырех различных значениях парциального давления (рис. 10), с использованием программного обеспечения UniSorbi для прибора СОРБИ-MS по теории Брунауэра — Эммета — Теллера (БЭТ) были рассчитаны удельные площади поверхности порошков ГАП и определены размеры частиц, составляющих порошок. Оценки произведены в приближении, что данные частицы одинаковы по размеру, имеют сферическую форму и не имеют пор (табл. 3). При этом образцы 2,3,4 были получены из растворов с конечным значением рН 8,5; а в образце 1 — с рН=9.

На рис. 10 представлены кривые тепловой десорбции азота, полученные от материалов, синтезированных при следующих условиях: 1 — рН=9, 400 °С, 2 — рН=8,5 400 °С, 3 — рН=8,5 900 °С и 4 — рН=8,5 800 °С. Полученные данные по тепловой десорбции азота и связанные с ними результаты расчетов по теории БЭТ приведены в табл. 3.

Расчет удельной поверхности порошков ГАП по данным тепловой десорбции показал, что образцы 1 и 2, полученные из растворов с конечным рН преципитата равным 9 и 8,5, соответственно,

имеют одинаковую площадь удельной поверхности и одинаковый размер частиц. Удельная площадь поверхности образцов 3 и 4, полученных при значительно большей (900 °С) и меньшей (80 °С) температурах отжига, снижается по сравнению с образцами 1 и 2, что говорит об увеличении размеров составляющих порошок частиц.

Исследования устойчивости порошков ГАП к нагреванию с использованием станции подготовки образцов SorbiPrep показали, что тепловое воздействие на образцы при 150 °С в течение 20 минут не отражается на удельной поверхности материалов.

ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Метод электронной растровой микроскопии был использован для изучения морфологии синтезированных материалов и оценки размеров частиц образцов до и после отжига. Снимки РЭМ неотожженных и отожженных образцов поликристаллического и синтезированного гидроксиапатита приведены на рис. 11.

Данные РЭМ показывают, что средний размер конгломератов частиц ГАП в синтезированных и не подвергнутых отжигу образцах составляет в среднем 5 мкм (рис. 11b), тогда как у поликристаллического образца частицы имеют средний размер

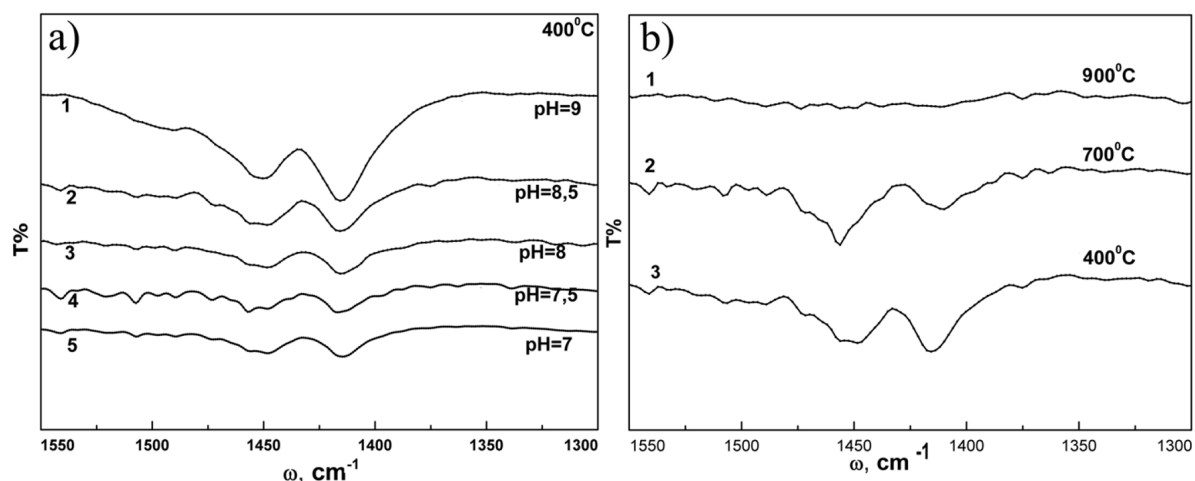


Рис. 9. ИК-спектры ГАП в области 1300—1550 см⁻¹: *a* — образцов, полученных из растворов с различным рН=9, 8,5, 8, 7,5, 7, при температуре отжига 400 °С; *b* — с различной температурой 400, 700 и 900 °С и рН=8,5

Таблица 3. Рассчитанные на основании данных тепловой десорбции параметры порошков ГАП

	рН=9 (1) 400 °С	рН=8,5 (2) 400 °С	рН=8,5 (3) 900 °С	рН=8,5 (4) 80 °С
<i>S</i> уд., м ² /г (БЭТ)	55,4 ± 0,9	55,7 ± 1.1	16,8 ± 1,2	40,2 ± 1,0
Размер частиц, нм (при ρ ≈ 2.6 г/см ³)	50	50	138	60

20—30 мкм (рис. 11а). На снимках отожженных материалов (рис. 11с, d) видно, что в поликристаллическом образце крупные частицы с размером 400 мкм приобретают правильную огранку (рис. 11с).

В синтезированном ГАП (рис. 11d) нанокристаллы при отжиге агломерируют в более крупные частицы произвольных форм. Исследование мор-

фологии синтезированных материалов при увеличении в 150.000 раз показало, что образцы имеют однородную структуру (рис. 12а, b).

Результаты РЭМ для образцов, отожженных при 400 °С (рис. 12а, b), 700 °С (рис. 12с, d) и 900 °С (рис. 12f, g), представленные на рис. 12, показывают, что заметная агломерация частиц ГАП происходит при 700 °С (рис. 12с, d), с образованием

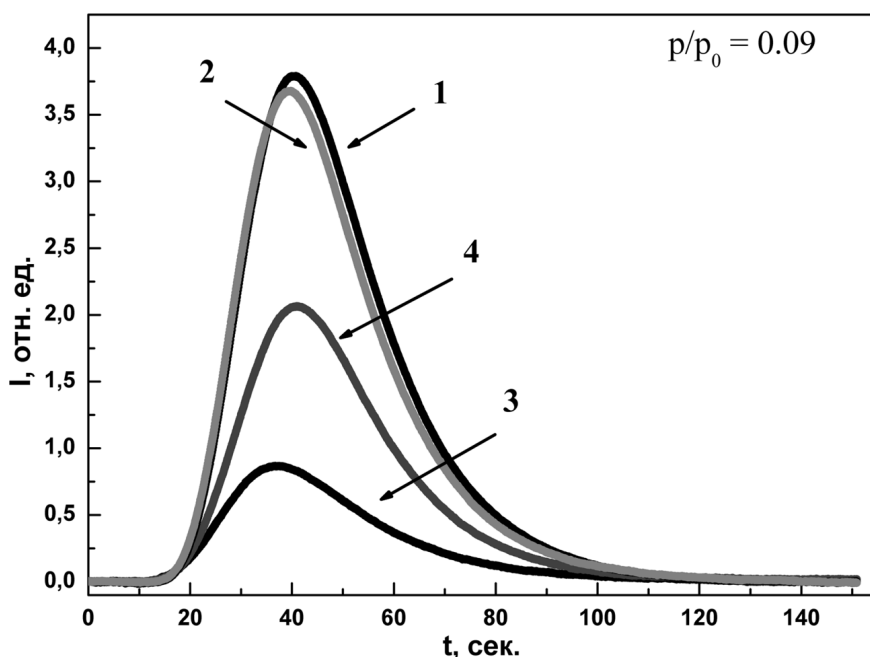


Рис. 10. Кривые тепловой десорбции азота в порошках нанокристаллического гидроксиапатита при парциальном давлении азота 0.09

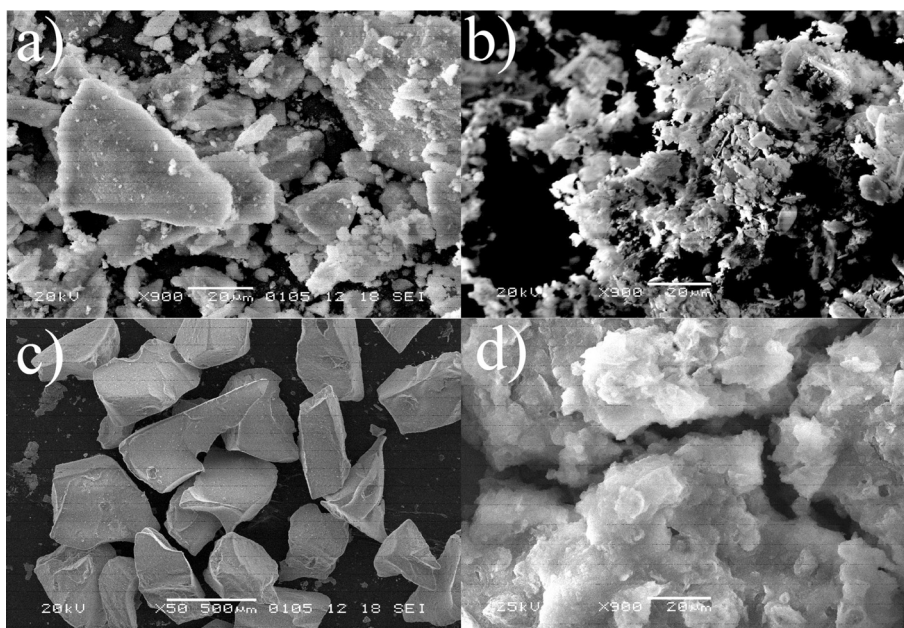


Рис. 11. РЭМ поликристаллического и синтезированного ГАП (рН=8.5, 400 °С): а, b — отожженных при 400 °С; с, d — отожженных при 900 °С

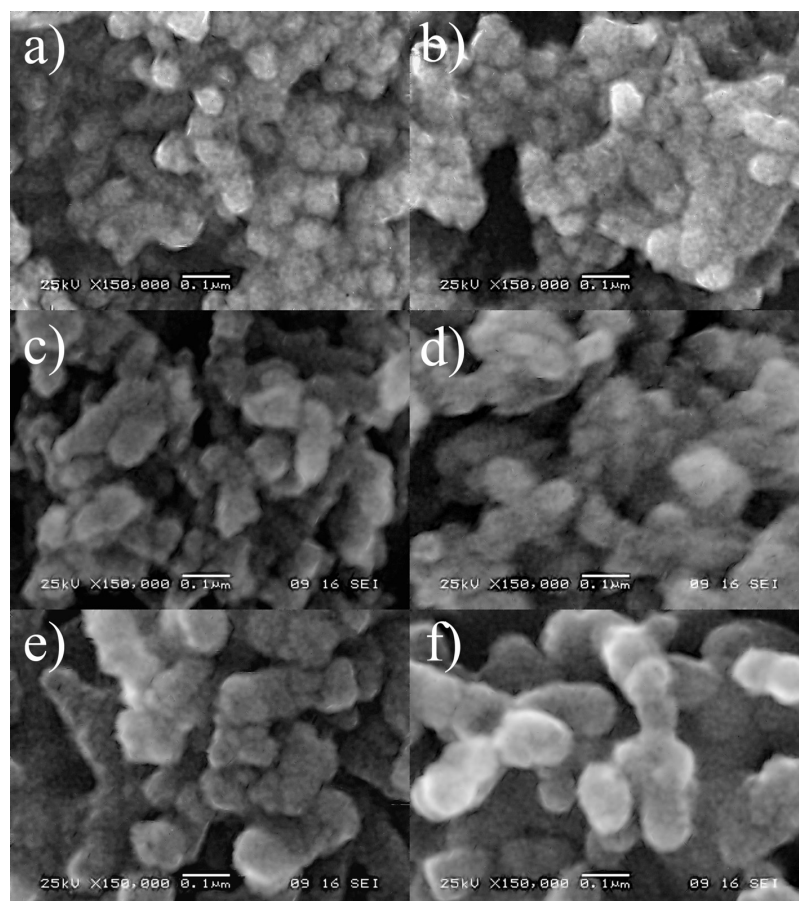


Рис. 12. РЭМ $\times 150.000$ двух синтезированных ($\text{pH}=8.5$, $400\text{ }^\circ\text{C}$) образцов, отожженных при температурах: *a, b* — $400\text{ }^\circ\text{C}$; *c, d* — $700\text{ }^\circ\text{C}$; *f, g* — $900\text{ }^\circ\text{C}$

глобул с размерами порядка 100 нм . При дальнейшем увеличении температуры до $900\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 12*f, g*), частицы достигают размеров свыше 150 нм .

С использованием энерго-дисперсионной приставки Inca-250 к электронному микроскопу производился элементный анализ образцов ГАП. Данные МА позволили установить, что разработанный метод синтеза ГАП дает возможность получать образцы гидроксиапатита с различным заданным соотношением кальция и фосфора (Ca/P) (табл. 4).

Регистрируемые значения pH в ходе реакции позволяет сделать заключение о том, что при уменьшении значения pH раствора, содержащего ГАП, соотношение Ca/P также уменьшается, приближаясь к стехиометрическому значению $1,67$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований методами рентгеновской дифракции и ИК спектроскопии показали, что синтезированные материалы являются однофазными и представляют собой гидроксиапатит. Сравне-

ние ГАП, синтезированного с использованием яичной скорлупы, с микрокристаллическим образцом гидроксиапатита, получаемого по стандартной методике, выявило значительное уширение дифракционных линий первого. Расчеты на основе формулы Шеррера показывают, что гранулы по-

Таблица 4. Элементный состав (ат%) синтезированных при различных значениях pH образцов, отожженных при $400\text{ }^\circ\text{C}$

pH	9	8,5	8	7,5	7,05
Ca	37,64	29,74	27,57	26,74	33,03
P	15,28	16,34	14,84	15,11	17,26
O	35,67	47,37	50,17	49,72	41,96
C	10,81	6,22	7,01	8,13	7,48
Mg	0,2	0,32	0,42	0,31	0,27
Ca/P	2,16	1,82	1,85	1,77	1,71

рошка синтезированного ГАП состоят из нанокристаллов со средним размером ~30 нм.

Термический отжиг образцов, полученных при различных рН, показал, что порошки ГАП, синтезированные из растворов с конечным значением рН = 7, 7,5, обладают меньшей температурной стабильностью, так как в этих образцах при 700 °С появляются дифракционные пики второй фазы — витлокита. В образцах ГАП, полученных с рН = 8, 8,5 и 9, вторая фаза проявляется только при 900 °С.

Применение методов ИК спектроскопии позволило обнаружить примесь карбонат-анионов в нанокристаллическом гидроксипатите, полученном с использованием яичной скорлупы в качестве источника кальция.

Сопоставление данных всех методов анализа показало, что с увеличением температуры отжига происходит не только изменение фазового состава, но и увеличение размеров кристаллов порошка ГАП.

Результаты тепловой десорбции азота и ретроэлектронной микроскопии показали, что с возрастанием температуры отжига происходит существенная агломерация частиц и увеличение их размеров от ~30 до ~150 нм.

Результаты микроанализа и измерение рН в ходе реакции позволили обнаружить, что при уменьшении значения рН раствора, содержащего ГАП, соотношение Са/Р также уменьшается от 2.1 до 1.7, приближаясь к стехиометрическому, что не способствует, однако, повышению температурной стабильности указанных образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Matsumoto T., Tamine K., Kagawa R., et al.* // J. Ceramic Society of Japan. 2006. № 114. P. 760—762.
2. *Melvin* // J. Glimcher. 1959. V. 31 № 2. P. 359—420.
3. *Toshiro Sakae* // J. Oral Science 2006. V. 48(2). P. 85—93.
4. *Lilley K. J., Gbureck U., Wright A. J., et al.* // J. of materials science: materials in medicine 2005. V. 16. P. 1185—1190.
5. *Данильченко С. Н.* // Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка. 2007. № 2. С. 33—59.
6. *Murugan R., Ramakrishna S.* // American Journal of Biochemistry and Biotechnology. 2007. V. 3. № 3. С. 118—124.
7. *Rey C., Combes C., Drouet C., et al.* // Material science and engineering. 2006. P. 1—8.
8. *Prodana M., Bojin D., Ionita D.* // U. P. B. Sci. Bull. 2009. V. 71. № 4. P. 1454—2331.
9. *Eichert D., Sfihi H., Banu M., et al.* // Cimtec. 2002. P. 14—18.
10. *Cao J. M., Feng J., Deng S. G., et al.* // J. of materials science. 2005. V. 40. P. 6311—6313.
11. *Чайкина М. В., Пичугин В. Ф., Сурменева М. А. и др.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2009. Т. 17. С. 513—520.
12. *Guzm'an V'azquez C., Pina Barba C., Mungu'ia N.* // Revista mexicana de f'isica. 2005. V. 51 (3) P. 284—293.
13. *Sopyan I., Singh R., Hamdi M.* // Indian Journal of Chemistry. 2008. V. 47 A. P. 1626—1631.
14. *Du X., Chu Y., Xing S., et al.* // J. Mater Science. 2009. V. 44. P. 6273—6279.
15. *Luong N. D., Nam J.-D.* // Sungkyunkwan University. 2001. 4 p.
16. *Thamaraiselvi T. V., Prabakaran K. Rajeswari S.* // Trends Biomater. Artif. Organs. 2006. V. 19(2). P. 81—83.
17. *Gomez-Morales, J. Torrent-Burgues J., Boix T., et al.* // Cryst. Res. Technol. 2001 V. 36(1) P. 15—26.
18. *Benzerara K., Yoon T. H., Tylliszczak T., et al.* // J. of Geobiology. 2004. № 2. P. 249—259.
19. *Eslami H., Solati-Hashjin M., Tahriri M.* // Iranian Journal of Pharmaceutical Sciences. 2008. V. 4. № 2. P. 27—134.
20. *Kim D. W., Cho I.-S., Kim J. Y., et al.* // Langmuir. 2009. V. 26(1) P. 384—388.
21. *Liao J, Zhang L, Zuo Y, et al.* // Biomaterials applications 2009. №. 4. P. 31—43.
22. *Deepak K, Pattanayak RD, Prasad RC, et al.* // Materials Science and Engineering C. 2007. V. 27(4). P. 684—690.
23. *Siddharthan A., Seshadri S. K., Sampath Kumar T. S.* // Trends Biomater. Artif. Organs, 2005. V. 18 (2). P. 110—113.
24. *Prabakaran K., Balamurugan A., Rajeswari S.* // Bulletin of Materials Science. 2005 V. 28(2). P. 115—119.
25. *Raihana M. F., Sopyan I., Hamdi M., et al.* // Biomed. 2008. №. 21. P. 333—336.
26. *Gadaleta SJ, Paschalis EP, Betts F, et al.* // Calcif Tissue Int. 1996. №. 58. P. 9—16.
27. *Pleshko N., Boskey A., Mendelsohn R.* // Biophysical Journal. 1991. V. 60. P. 786—793.
28. *Ramesh S., Tanb C. Y., Hamdib M., et al.* // International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering. 2007. V. 6423. 64233A. P. 1—6.
29. *Карнаухов А. П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. С. 470.
30. JCPDS -ICDD 1995 Card № 9—432.
31. *Шнак А. П., Карбовский В. Л., Трачевский В. В.* Апатиты. Академперіодика, 2002. С. 414.
32. *Anunziata O. A., Maria L., Beltramone M. R., et al.* // J. Materials. 2009. V. 2. P. 1508—1519.
33. *Gibson I. R., Bonfield W.* John Wiley & Sons, Inc. 2001. P. 697—707.
34. *Jonas K., Vassanyi I., Ungvari I.* // Phys. Chem. Minerals 1980. V. 6. P. 55—60.
35. *Yusufoglu Y., Akinw. M.* // J. of the American Ceramic Society. 2008. V. 91(1) P. 77—82.

Голощачов Дмитрий Леонидович — аспирант, кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 220-8363, e-mail: fft@phys.vsu.ru

Кашкарров Владимир Михайлович — к.ф.-м.н., доцент, кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 220-8363, e-mail: fft@phys.vsu.ru

Румянцева Нина Анатольевна — ведущий электроник, кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 220-8363, e-mail: fft@phys.vsu.ru

Середин Павел Владимирович — к.ф.-м.н., с.н.с. кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 220-8363, e-mail: paul@phys.vsu.ru

Леньшин Александр Сергеевич — к.ф.-м.н., н.с. кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 220-8363, e-mail: fft@phys.vsu.ru

Агапов Борис Львович — к.ф.-м.н., кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 220-8363, e-mail: fft@phys.vsu.ru

Домашевская Эвелина Павловна — д.ф.-м.н., профессор, заведующая кафедрой физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 220-8363, e-mail: fft@phys.vsu.ru

Goloshchapov Dmitriy L. — the post graduate student, solid state physic and nanostructures chair, Voronezh State University; tel.: (473) 220-8363, e-mail: fft@phys.vsu.ru

Kashkarov Vladimir M. — PhD (physical and mathematical sciences), associate professor, solid state physic and nanostructures chair, Voronezh State University; tel.: (473) 220-8363, e-mail: fft@phys.vsu.ru

Rumantseva Nina A. — leading electronics engineer, solid state physic and nanostructures chair, Voronezh State University; tel.: (473) 220-8363, e-mail: fft@phys.vsu.ru

Seredin Pavel V. — PhD (physical and mathematical sciences), senior staff scientist of solid state physic and nanostructures chair, Voronezh State University; tel.: (473) 220-8363, e-mail: paul@phys.vsu.ru

Lenshin Aleksandr S. — PhD (physical and mathematical sciences), scientific employee of solid state physic and nanostructures chair, Voronezh State University; tel.: (473) 220-8363, e-mail: fft@phys.vsu.ru

Agapov Boris L. — PhD (physical and mathematical sciences), solid state physic and nanostructures chair, Voronezh State University; tel.: (473) 220-8363, e-mail: fft@phys.vsu.ru

Domashevskaya Evelina P. — grand PhD (physical and mathematical sciences), professor, head of solid state physic and nanostructures chair, Voronezh State University; tel.: (473) 220-8363, e-mail: fft@phys.vsu.ru