

ТОКИ ТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

© 2012 Н. А. Захаров¹, В. А. Клюев², М. Ю. Сенцов¹, Ю. П. Топоров²

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Ленинский пр. 31, 119991 Москва, Россия

² Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр. 31, 119071 Москва Россия

Поступила в редакцию 10.02.2012 г.

Аннотация. В биомиметических условиях синтезирован нанокристаллический стехиометрический гидроксипатит кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (НК ГА) — аналог неорганической компоненты костной ткани. Методами физико-химического анализа (РФА, ИКС, ТГА, ДСК, ЭСХА, СЭМ, ПЭМ, ДЭ) проведена идентификация продуктов синтеза. В интервале температур 300—600 К исследована температурная зависимость термостимулированных токов (ТСТ) НК ГА и проанализировано влияние степени дисперсности ГА на ТСТ.

Ключевые слова: гидроксипатит кальция, нанокристаллы, термоактивационные токи.

ВВЕДЕНИЕ

Термоактивационные процессы являются эффективным методом анализа физико-химических характеристик материалов [1]. Термоактивационная токовая спектроскопия открывает широкие возможности определения фундаментальных взаимосвязей состав — структура — свойства, оценки энергетических процессов, протекающих в веществе, установления физической природы происходящих процессов [2, 3].

Биологические апатиты нативных тканей относятся к основным (~60%) составляющим костной и зубной тканей [4]. Они представляют собой наноразмерные (~5—50 нм) кристаллы игловидного габитуса с катионными (Na^+ , K^+ , Mg^{2+}) и анионными (CO_3^{2-} , Cl^- , F^-) замещениями в кристаллической структуре гидроксипатита кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА) [5]. ГА, являясь кристаллохимическим аналогом неорганической компоненты минерализованных тканей млекопитающих, служит базовым компонентом синтетических материалов для имплантатов в ортопедии и стоматологии.

Задача создания методов направленного синтеза ГА с заданным комплексом физико-химических характеристик для использования в качестве материала медицинских имплантатов предполагает развитие методов его исследования. Целью настоящей работы явилось использование метода термостимулированных токов (ТСТ) для изучения

свойств синтетического стехиометрического нанокристаллического ГА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ГА проводили в биомиметических условиях (37 °С) в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — H_3PO_4 — H_2O по методике [6], моделирующей процесс биоминерализации. В качестве исходных реактивов использовали $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и H_3PO_4 квалификации ОСЧ и дистиллированную воду.

Рентгенофазовый анализ (РФА), определение кристаллографических характеристик и размеров кристаллов проводили с использованием автоматизированного дифрактометра ДРОН-4 (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор, управляющая программа EXPRESS). Модифицированный полнопрофильный анализ, оценку размеров блоков Коши (D_{hkl}) и величин микродеформаций кристаллической решетки проводили с использованием программ PHAN и PHAN%. ИК спектры диффузного отражения продуктов синтеза регистрировали в диапазоне 4000—400 cm^{-1} с использованием ИК-Фурье спектрометра Nexus фирмы Nicolet. Термический анализ ГА (термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)) проводили на воздухе с использованием приборов Universal V4.4A TA Instruments и DSC Q100 V9.8 Build, соответственно, в диапазоне температур 293—1273 К. Структуру и химический состав образцов определяли с использова-

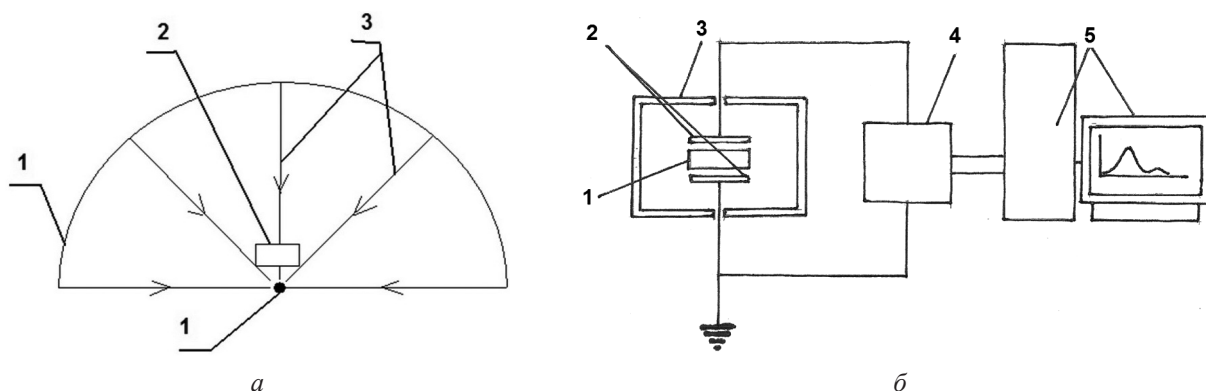


Рис. 1. Схематическое изображение ячейки для поляризации образцов в коронном разряде (а) и измерительной установки для регистрации и записи ТСТ (б). (а): 1 — электроды установки коронного разряда; 2 — образец для измерения; 3 — силовые линии электрического поля. (б): 1 — испытуемый образец; 2 — измерительные электроды; 3 — разборный экран; 4 — высокоомный измеритель-преобразователь; 5 — персональный компьютер с программным обеспечением

нием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) CamScanS4 с приставкой микроанализатора Linc Analytical. Микроструктуру образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием электронного микроскопа JEOL JEM 1210.

Образцы для измерения ТСТ готовили в форме дисков (диаметр 10 мм, толщина 1,5—2 мм) прессованием нанокристаллических порошков ГА в металлической пресс-форме (без добавления пластификатора и применения обжига) и инициировали в поле отрицательного коронного разряда в течение 20 минут.

При этом происходит перенос заряда из области электрического разряда в воздушном зазоре на поверхность образца НК ГА. Ионы либо передают свой заряд образцу и возвращаются в воздух, либо проникают в приповерхностную область НК ГА, где фиксируются ионными ловушками. Создание короноэлектрического состояния может сопрово-

ждаться частичным нарушением электронейтральности диэлектрика.

Регистрацию ТСТ проводили в режиме нагрева образцов на воздухе с постоянной скоростью. В ходе измерения регистрировали электрический ток цепи, замыкающей электроды (рис. 1 б). Нагревание проводили с постоянной скоростью μ :

$$\mu = \frac{dT}{d\tau} = const \quad (1)$$

в интервале температур 293—573К.

Результаты РФА свидетельствуют об образовании в ходе синтеза стехиометрического нанокристаллического ГА гексагональной сингонии, пр. гр. $P6_3/m$, брутто-формула которого может быть описана формулой $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \cdot 4H_2O$ (табл. 1), включающей сорбированную воду. Дифрактограммам синтезированного ГА (рис. 2) отвечают неявно выраженные пики отражения от плоскостей (211), (300) и (202) в характерной области отраже-

Таблица 1. Фазовый состав продуктов синтеза и кристаллографические характеристики синтезированного стехиометрического НК ГА

Образец	Неорганическая фаза	Массовая доля (%)	Параметры эл. ячейки, Å		Размеры блока Коши, нм*	
			<i>a</i>	<i>c</i>	<i>D</i>	<i>D</i> ⊥
Продукт синтеза (ГА)	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	100	9,442	6,878	56,8	13,6
Данные JCPDS, №9-432	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$		9,418	6,884		

* Размеры блока Коши параллельно (*D* ||) и перпендикулярно (*D* ⊥) оси «*c*» НК ГА.

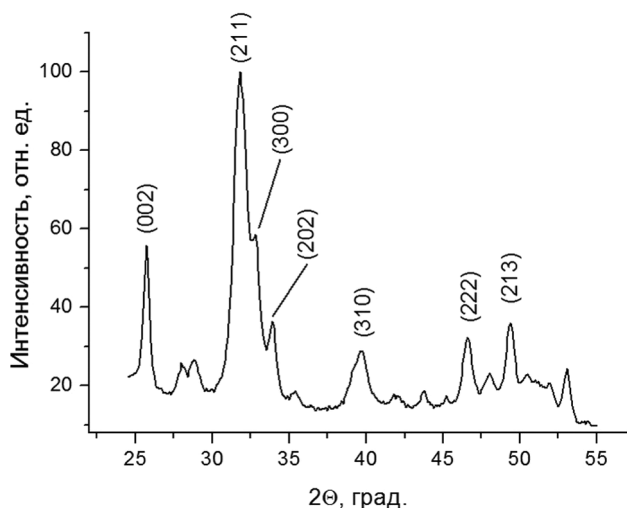


Рис. 2. Дифрактограмма синтезированного стехиометрического НК ГА

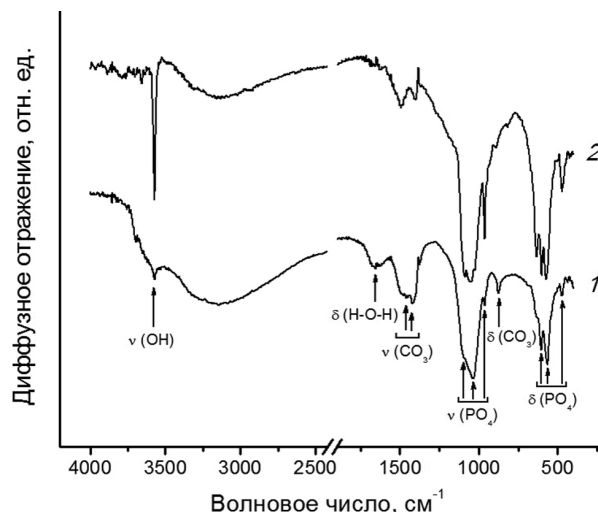


Рис. 3. ИК спектры диффузного отражения стехиометрического НК ГА до (1) и после (2) термической обработки (1273 К, 1 ч)

ния $2\theta \sim 32$ град. Нанокристаллы ГА (табл. 2) удлинены вдоль оси «с» (отношение размеров нанокристаллов вдоль осей $c/a > 4$) и имеют размеры и кристаллографические характеристики, близкие к таковым для нанокристаллов апатитов нативной кости [4]. Параметры элементарной ячейки синтезированного ГА близки по значениям к табличным данным (данные JCPDS, №9-432 [7]).

ИК спектры продуктов синтеза типичны для стехиометрического нанокристаллического ГА. ИК спектры НК ГА характеризуются полосами поглощения основных структурных компонентов ГА (тетраэдров PO_4^{3-} и гидроксильных групп OH^-), а также адсорбированной воды H_2O и карбонатных групп CO_3^{2-} (за счет поглощения CO_2 окружающей атмосферы при синтезе) (рис. 3, табл. 2).

По результатам ЭСХА образующийся в ходе синтеза ГА однороден и соответствует стехиометрическому составу (рис. 4а). Данные ПЭМ (рис. 4б, в) свидетельствуют об агломерации наночастиц ГА в блоки с размерами около 50 нм,

взаимодействующие между собой за счет образования перемычек или срастания блоков смежными гранями.

В ходе нагревания порошкообразного НК ГА до 1200 К происходит непрерывная потеря веса (рис. 5а) с общей потерей веса $\sim 10\%$. Перегибы кривой имеют неявно выраженный характер и происходят при температурах 352 К (потеря веса $\sim 0.5\%/град.$), 878 К ($\sim 0.003\%/град.$), 903 К ($\sim 0.003\%/град.$), 1158 К ($\sim 0.01\%/град.$). Потерю веса в области 373 К и выше 1073 К можно, по литературным данным [8—13], соотнести с испарением сорбированной воды (~ 373 К) и выгоранием выше 1073 К карбоната из синтезированного ГА, соответственно. Данные ДСК (рис. 5б) находятся в соответствии с подобным выводом. На кривой ДСК (рис. 5б) имеет место характерный эндоэффект в области 373 К с тепловыми характеристиками, соответствующими такому процессу. Типичными для нанокристаллического ГА и композиционных материалов ГА/полимер на его осно-

Таблица 2. Колебательные частоты стехиометрического НК ГА (1) и продукта его термической обработки (2)

Образец	Термообработка	Структурные составляющие продуктов синтеза и их частоты (cm^{-1}) в колебательном спектре					
		ν OH групп ГА	δ Н—О—Н в H_2O	ν CO_3 групп	ν PO_4 групп	δ CO_3 групп	δ PO_4 групп
1	нет	3569	1655	1490—1420	1096, 1036, 963	876	604, 563, 472
2	1273 К, 1 ч	3571	—	1490—1420*	1089, 1050, 963	890*	602, 573, 472

* интенсивности линий CO_3 групп после термообработки значительно снижаются.

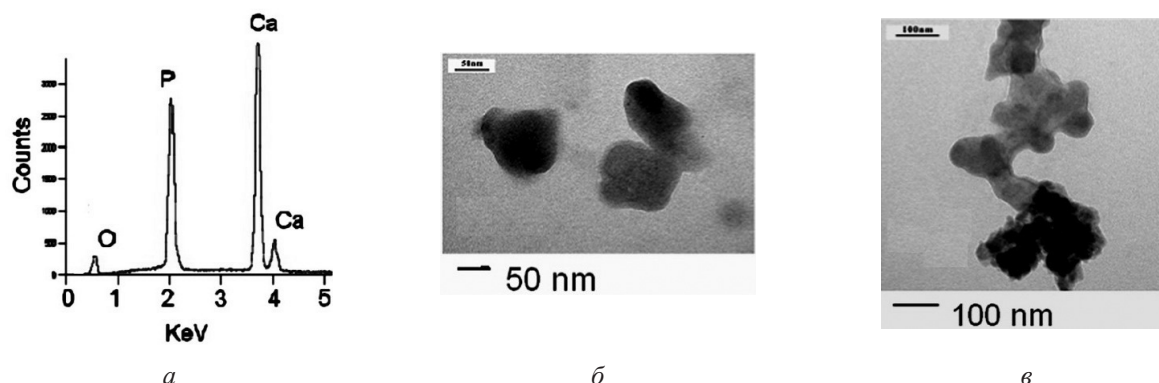


Рис. 4. Результаты анализа ЭСХА (а) образцов синтезированного ГА, ПЭМ агломератов наночастиц ГА (б, в)

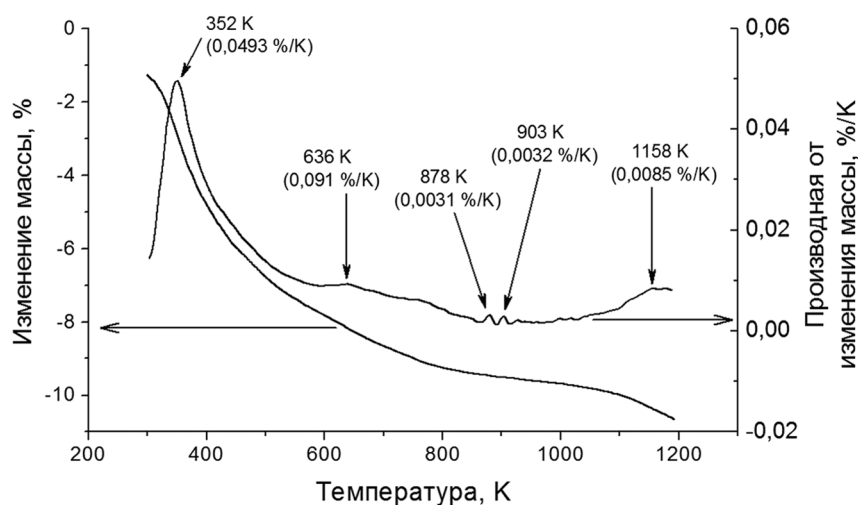


Рис. 5. Кривые ТГА и ДТА образцов стехиометрического НК ГА

ве являются участки кривой ТГА в областях 273—473 К и 523—823 К с наибольшими потерями веса образцов [8—14]. В интервале 823—1023 К потери веса ГА практически не наблюдается. Процесс потери веса интенсифицируется выше 1023 К в связи с процессами декарбонизации ГА.

Экспериментально установленная потеря веса образцов синтезированного ГА разумно согласуется с количествами сорбированной воды и CO_2 , результатами ДТА и данными по исследованию термических эффектов апатитов иного состава и композиционных материалов ГА/полимер [14—16].

В серии исследованных образцов имел место незначительный разброс значений абсолютной и относительной величин интенсивности пиков ТСТ. Для всех исследованных образцов НК ГА представлялось возможным выделить температурные области, соответствующие двум характерным пикам (рис. 6) с максимумами в области температур ~373 К и ~503 К, согласующимися с данными термического анализа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Феноменологические параметры термоактивационных процессов (энергию термической активации ($E(i)$), характеризующую глубину уровня ловушек данного типа относительно дна зоны проводимости; частотный фактор ($K_0(i)$), характеризующий вероятность освобождения электрона из ловушек определенного типа; время жизни делокализованного электрона в зоне проводимости $\tau = 1/K_0$) определяли на основе уравнений формальной кинетики реакций первого порядка [1, 17] для образцов с наиболее типичным видом температурных зависимостей ТСТ:

$$-\frac{dC}{d\tau} = K_0 C^l e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (2)$$

где C — концентрация активных центров, ответственных за ТСТ; τ — время; K_0 — частотный фактор; l — показатель порядка реакции; E — энергия активации; k — постоянная Больцмана; T — температура, К;

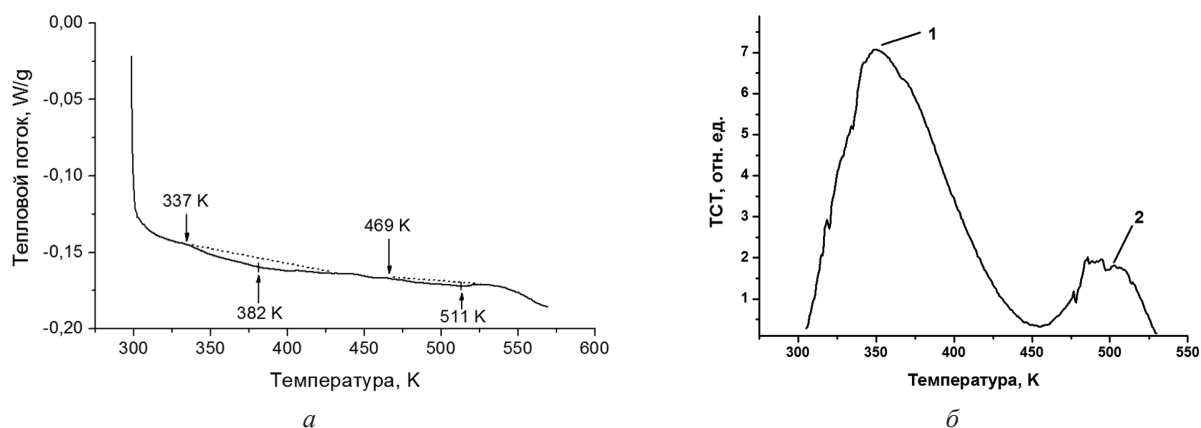


Рис. 6. Кривая ДСК (а) и температурная зависимость ТСТ (б) образцов стехиометрического НК ГА

$$K_0 = \mu \frac{E}{kT_m^2} e^{-\frac{E}{kT_m}}, \quad (3)$$

где T_m — температура, соответствующая максимуму кривой ТСТ; μ — скорость нагревания.

Значения подгоночных максимумов ($T_{m/calc.}(i)$, i — номер пика), полученных с использованием аппроксимации экспериментальных зависимостей полиномами, для обоих пиков ТСТ разумным образом согласуются по величине с экспериментально наблюдаемыми ($T_m(i)$) (табл. 3).

Интерпретация физической природы температурных зависимостей ТСТ НК ГА может быть проведена по аналогии с интерпретацией термоактивационных процессов в мелкокристаллическом ГА, исследованном с использованием термостимулированной экзоэлектронной эмиссии (ТСЭЭ) [1, 18]. В соответствии с [1, 18] для спектров ТСТ можно выделить два вида процессов, ответственных за возникновение пиков. Во-первых, это процессы, обусловленные как адсорбцией дефектной структурой поверхности НК ГА воды и кислорода воздуха, так и участием в термоактивационных процессах структурированной воды и воды, образующейся в результате термиче-

ского разложения ГА. Для рассматриваемой задачи участие адсорбированных и структурированных молекул H_2O и O_2 , а также радикалов OH и O^{\cdot} , в возникновении низкотемпературного пика (рис. 1) особенно правдоподобно в связи с результатами физико-химического анализа объекта исследования — НК ГА с брутто-формулой $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \cdot 4H_2O$, включающей несколько молекул адсорбированной воды.

Во-вторых, помимо влияния адсорбции на ТСТ активную роль в термоактивационных процессах играют фазовые превращения исследуемого объекта, сопровождающиеся нарушениями кристаллической решетки (образование напряжений и трещин при пластической деформации в ходе термического расширения) [1, 18]. Высокотемпературный пик (2) ТСТ, в соответствии с данными по температурной зависимости ТСЭЭ [1, 18], можно связать со структурным переходом ГА (моноклинная $P2_1/b$ — гексагональная $P6_3/m$ фаза), вызванным переориентацией дипольных групп OH^- в треугольных каналах из ионов Ca^{2+} . При этом, как отмечалось для ТСЭЭ [1, 18], тонкая структура и возможное смещение $T_m(2)$ в область высоких температур может быть связана с дефектностью структуры ГА.

Таблица 3. Экспериментальные характеристики и расчетные параметры электронных ловушек спектров ТСТ с максимумами $T_m(i)$ ($i = 1; 2$)

i	μ	$T_m(i)$, К	$T_{m/calc.}(i)$, К	$E(i)$, эВ	$K_0(i)$, c^{-1}	$\tau = 1/K_0$, с
1	0,35	349	382	0,65	$6,62 \cdot 10^6$	$1,51 \cdot 10^{-7}$
2	0,15	499	497	1,72	$6,65 \cdot 10^{14}$	$1,50 \cdot 10^{-15}$

$\mu = dT/dt$, град/с — скорость нагрева образцов; $T_m(i)$ — температура максимума пика (i) кривой ТСТ экспериментальная; $T_{m/calc.}(i)$ — температура максимума пика (i) кривой ТСТ для аппроксимирующей кривой; $E(i)$ — энергия термической активации ловушек; $K_0(i)$ — частотный фактор; $\tau = 1/K_0$ — время жизни делокализованного электрона в зоне проводимости.

Сравнение экспериментальных данных для термоактивационных процессов в ГА, полученных на основе использования методов ТСТ и ТСЭЭ, позволяет сделать ряд выводов о влиянии степени дисперсности на свойства ГА и характер протекающих в нем процессов. В связи с этим обращают на себя внимание, прежде всего, характеристики низкотемпературного пика (1) спектра ТСТ: его ширина, абсолютная и относительная (по отношению к высокотемпературному пику (2)) интенсивности. Образцам, подвергшимся термическому циклированию (при неоднократных измерениях на одном образце в пределах нагревания до 600 К), была также характерна отмеченная особенность спектров ТСТ. Ширина низкотемпературного спектрального пика (1) ТСТ превосходит ширину соответствующего пика ТСЭЭ [18]. Эта особенность спектров ТСТ может быть отнесена за счет высокой степени дисперсности НК ГА и связанной с ней значительной адсорбционной способностью НК ГА.

Вместе с тем, в отличие от спектров ТСЭЭ [18], относительная интенсивность высокотемпературного пика (2) ТСТ, связанного со структурным переходом ГА, уменьшается. К этому может приводить высокая степень дефектности НА ГА, затрудняющая процессы переориентации дипольных групп ОН⁻ в треугольных каналах из ионов Са²⁺.

ВЫВОДЫ

Полученные результаты наглядно свидетельствуют о полезности использования метода ТСТ при изучении кристаллических материалов. Благодаря существенно более высокой чувствительности к структурным изменениям в материале по сравнению с методами ДТГ и ДСК (что наглядно видно из сопоставления соответствующих кривых) анализ спектров ТСТ позволяет более точно фиксировать наличие и температуру структурных переходов, происходящих при нагреве. При этом появляется возможность получить сведения о кинетике переходных процессов.

Использование метода ТСТ в комплексе с другими методами позволило изучить особенности структуры синтезированного гидроксиапатита кальция и характер структурных изменений, происходящих при его нагреве. При этом обнаружено, что у нанокристаллического материала, каким является синтезированный гидроксиапатит, перераспределение электронной плотности, приводящее к появлению ТСТ и обусловленное структурным переходом, наблюдается в диапазоне темпе-

ратур более широком, чем диапазон, фиксируемый другими методами.

Полученные результаты могут, наряду с существующими методами, быть использованы для физико-химического анализа НК ГА и создания методов направленного синтеза материалов с заданным комплексом свойств для медицинского применения.

За частичную финансовую поддержку исследований авторы выражают признательность Фондам Президиума РАН (ФНМ), ОХНМ РАН, РФФИ (ФОИН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гороховатский Ю. А., Бордовский Г. А.* Термоактивационная токовая спектроскопия. М.: Наука, 1991. 248 с.
2. *Захаров Н. А., Орловский В. П. и др.* // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. № 8. С. 1017—1022.
3. *Захаров Н. А.* // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. № 24. С. 22—28.
4. *Dorozhkin S. V.* // J. of Materials Science. 2007. V. 42. P. 1061—1095.
5. *Смолеговский А. М.* История кристаллохимии фосфатов. М.: Наука, 1986. 266 с.
6. *Захаров Н. А., Сенцов М. Ю.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 2. С. 177—184.
7. Powder diffraction file (inorganic phases). Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) File № 9-432, International Centre of Diffraction Data, Newton Square, PA, 1980.
8. *Murugan R., Panduranga Rao K.* // Biomaterials. 2002. V. 15. P. 407—410.
9. *Wang X., Li Y., Wei J., et al.* // Biomaterials. 2002. V. 23. P. 4787—4791.
10. *Murugan R., Panduranga Rao K.* // J. of Biomaterials Science, Polymer Edition. 2003. V. 14. P. 457—458.
11. *Murugan R., Panduranga Rao K.* // Macromolecular Research. 2003. V. 11. P. 14—18.
12. *Zakharov N. A., Ezhova Zh. A., Koval E. M., et al.* // Inorganic Materials. 2005. V. 41. № 5. P. 509—515.
13. *Chen F., Wang Z. C., Lin C. J.* // Materials Letters. 2002. V. 57. P. 858—861.
14. *Ежова Ж. А., Захаров Н. А., Коваль Е. М. и др.* // Журнал неорганической химии. 2006. Т. 51. № 2. С. 375—379.
15. *Rey C., Miguel J. L., Faccini L., et al.* // Bone. 1995. V. 16. № 5. P. 583—586.
16. *Калинников В. Т., Ежова Ж. А., Захаров Н. А. и др.* // Журнал неорганической химии. 2007. Т. 52. № 1. С. 85—89.
17. *Balarin M., Zetzsche A.* // Physica Status Solidi. 1962. V. 2. P. 1670—1682.
18. *Захаров Н. А., Орловский В. П., Клюев В. А. и др.* // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. № 8. С. 1017—1022.

Захаров Николай Алексеевич — д.ф.-мат.н., с.н.с.,
зав. сектором биосовместимых материалов, ИОНХ РАН;
тел.: (495) 9554884, e-mail: zakharov@igic.ras.ru

Zakharov Nikolay A. — grand PhD (Phys.-Math.), se-
nior research scientist, head of the biocompatible materials
sector; IGIC RAS; tel.: (495) 9554884, e-mail: zakharov@
igic.ras.ru

Клюев Валерий Андреевич — к.ф.-мат.н, с.н.с.,
ИФХЭ РАН

Klyuev Valerii A. — PhD (Phys.-Math.), senior research
scientist, IPCE RAS

Сенцов Максим Юрьевич — аспирант; ИОНХ РАН;
e-mail: sentsov.maxim@gmail.com

Sentsov Maxim Yu. — the post graduate student; IGIC
RAS; e-mail: sentsov.maxim@gmail.com

Топоров Юрий Павлович — д.х.н.; гл.н.с., ИФХЭ
РАН

Toporov Yury P. — grand PhD (Chem.), chief scientist,
IPCE RAS