

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА

Е.В.Мараева

STUDY ON SORPTION PROPERTIES OF COMPOSITION MATERIALS BASED ON HYDROXYAPATITE

E.V.Maraeva

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», jenvmar@mail.ru

Рассматривается серия порошков гидроксиапатита, полученных методом химического осаждения с использованием микроволнового излучения. В качестве источников кальция и фосфора выбраны нитрат кальция и ортофосфорная кислота. Обсуждается возможность применения сорбционного метода для экспресс-анализа размеров частиц формируемого гидроксиапатита. Показано, что сорбционный анализ размеров наночастиц в случае исследования наностержней гидроксиапатита позволяет приблизительно оценивать диаметр формирующихся частиц на различных этапах синтеза на основе данных о плотности и удельной поверхности. Анализ удельной поверхности производится с привлечением метода тепловой десорбции инертных газов. Определение аспектного отношения наностержней гидроксиапатита осуществляется на основе анализа данных сканирующей электронной микроскопии. Разница в результатах расчетов размеров наностержней сорбционным методом и на основе данных сканирующей электронной микроскопии в максимальном случае составляет 70 нм.

Ключевые слова: гидроксиапатит кальция, пористые керамические материалы, биосовместимые материалы

Для цитирования: Мараева Е.В. Исследование сорбционных характеристик композиций на основе гидроксиапатита // Вестник НовГУ. Сер.: Технические науки. 2021. №4(125). С.47-51. DOI: [https://doi.org/10.34680/2076-8052.2021.4\(125\).47-51](https://doi.org/10.34680/2076-8052.2021.4(125).47-51)

A series of hydroxyapatite powders obtained by chemical deposition using microwave radiation is considered. Calcium nitrate and ortho-phosphoric acid have been selected as sources of calcium and phosphorus. The possibility of using the sorption method for express analysis of the particle size of the formed hydroxyapatite is discussed. It is shown that the sorption analysis of the sizes of nanoparticles in the case of studying hydroxyapatite nanorods makes it possible to approximately estimate the diameter of the forming particles at different stages of synthesis based on the data on the density and specific surface area. The analysis of the specific surface area is carried out using the method of thermal desorption of inert gases. Determination of the aspect ratio of hydroxyapatite nanorods is based on the analysis of scanning electron microscopy data. The difference in the results of calculations of the sizes of nanorods by the sorption method and based on the data on scanning electron microscopy in the maximum case is 70 nm.

Keywords: calcium hydroxyapatite, porous ceramic materials, biocompatible materials

For citation: Maraeva E.V. Study on sorption properties of composition materials based on hydroxyapatite // Vestnik NovSU. Issue: Engineering Sciences. 2021. №4(125). P.47-51. DOI: [https://doi.org/10.34680/2076-8052.2021.4\(125\).47-51](https://doi.org/10.34680/2076-8052.2021.4(125).47-51)

Введение

В настоящее время сорбционный анализ является быстрым, сравнительно простым и недорогим методом диагностики наноматериалов. Однако для проведения качественных исследований необходимо учитывать важные детали метода: особенности пробоподготовки образцов, возможность использования различных моделей для учета толщины адсорбционной пленки на внутренней поверхности пор, корректность определения размеров частиц с использованием данных сорбционных исследований и др.

Актуальность данной работы связана с широким применением керамических материалов в качестве сорбентов, сенсоров и материалов для медицины и электроники. Одним из таких материалов является гидроксиапатит кальция (ГАП).

Биосовместимость ГАП с организмом человека и его активное использование в областях медицины, например костной инженерии и стоматологии, объясняют особый интерес к изучению данного материала

[1,2]. Естественный гидроксиапатит содержится в организме человека: 50% от общей массы кости и 96% в зубной эмали [3]. Для его применения в разных областях науки, в частности медицины, важной задачей является обеспечение характеристик структуры, обладающих нужными свойствами. Осуществляется данная задача за счёт разных методик синтеза.

В настоящее время существует множество различных методов получения синтетического гидроксиапатита, выбор которых зависит от свойств, которые необходимо приобрести в результате синтеза, и области его применения. Основные методы получения порошков гидроксиапатита включают химическое осаждение из растворов, гидротермальный синтез, золь-гель метод [3], ультразвуковой синтез, метод микроэмульсий, твердофазные методы, темплатный синтез [4]. В данной работе для синтеза был выбран метод химического осаждения из растворов.

Для применения в стоматологии важным параметром является близость размеров частиц синтетического гидроксиапатита и дентина. В настоящей работе

порошки гидроксиапатита кальция были получены методом химического осаждения из водных растворов. На различных этапах синтеза важно определять размеры формирующихся наночастиц, не тратя на это много времени и не привлекая дорогостоящее оборудование. Целью работы являлось рассмотрение возможности применения сорбционного метода для экспресс-анализа размеров частиц формируемого гидроксиапатита.

Эксперимент

Для получения порошков гидроксиапатита методом гидрохимического осаждения в качестве источников кальция и фосфора использовались нитрат кальция и ортофосфорная кислота [5,6]. Выбранный метод синтеза предполагает использование микроволнового излучения. Растворы прекурсоров перемешивали на магнитной мешалке со скоростью 500 об/мин в течение 10 минут. Для достижения $pH = 10$ добавляли 0,75 мл аммиачной воды. При добавлении аммиачной воды выпал белый осадок в виде хлопьев. Далее растворы проходили термообработку в микроволновой печи при мощности 700 Вт до удаления жидкости. Микроволны с частотой 2,45 ГГц использовались для воздействия раствора в нормальной воздушной атмосфере. Полученные порошки отжигались в муфельной печи при $T = 500^\circ\text{C}$ в течение 1,5 часов (тип 1) и 3 часов (тип 2).

Полученные образцы были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), методом рентгенофазового анализа, сорбционного анализа.

Для исследования микроструктуры образцов использовался сканирующий электронный микроскоп TESCAN S9000G (ток пучка — 30 пА, ускоряющее напряжение — 5 кВ). Некоторые микрофотографии были сделаны в режиме анализа, некоторые - в режиме сверхвысокого разрешения (CBP). В режиме CBP

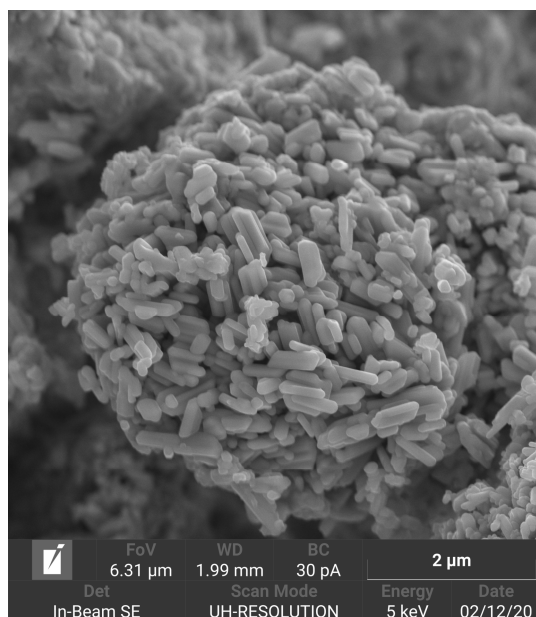
образец находится в магнитном поле. Этот режим использовался для получения изображений с большим увеличением. Режим анализа (стандартный режим работы, в котором образец не находится в магнитном поле) применялся в случаях, когда не требовалось больших увеличений.

При проведении сорбционного анализа использовалось оборудование для исследования процессов адсорбции/десорбции инертных газов (азот) и капиллярной конденсации в пористых материалах в диапазоне относительных парциальных давлений 0,06–0,98 (прибор для измерения параметров пористой структуры порошков Sorbi MS). Для проведения предварительной дегазации исследуемого материала в потоке инертного газа с контролируемым нагревом использовалась станция термической подготовки образцов модель SorbiPrep.

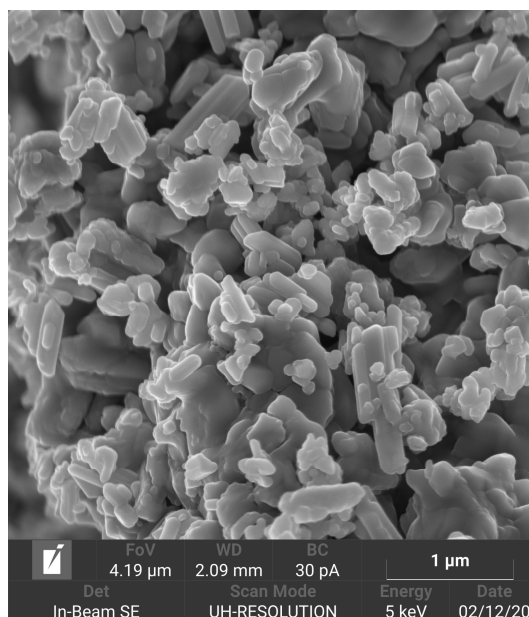
Результаты и обсуждение

Анализ данных сканирующей электронной микроскопии. При исследовании морфологии поверхности образцов методом сканирующей электронной микроскопии перед исследованием образцов на поверхность напыляли тонкий слой углерода. На рис.1 для примера представлены СЭМ-изображения серии образцов типа 1 с различным размером области сканирования, на рис.2 — примеры СЭМ-изображений серии образцов типа 2.

Как видно из СЭМ-изображений, сформировавшиеся частицы представляют собой агломераты наностержней разного размера. Размеры варьируются от 100 до 200 нм в диаметре и от 300 до 1000 нм в высоту. В дальнейшем мы использовали СЭМ-изображения для определения аспектного отношения наностержней и установления взаимосвязи данных СЭМ с размерами наностержней, определяемого сорбционным методом.



а)

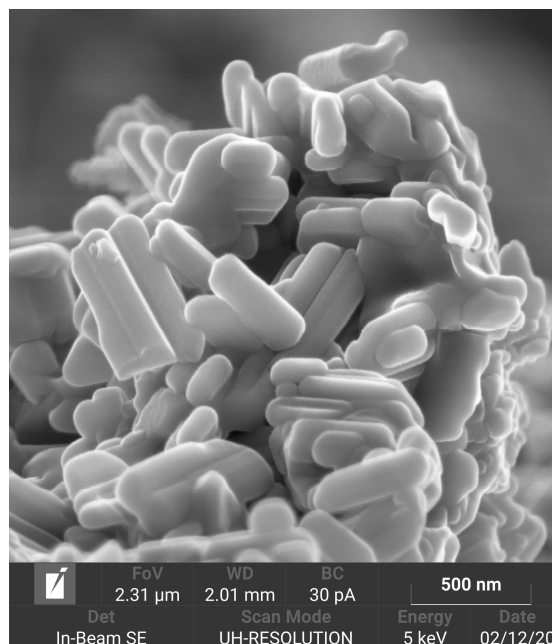


б)

Рис.1. СЭМ-изображения образцов типа 1, поле сканирования: а) 6×6 мкм; б) 4×4 мкм



а)



б)

Рис.2. СЭМ-изображения образцов типа 2, поле сканирования: а) 4,5х4,5 мкм; б) 2,3х2,3 мкм

Поскольку стержни неоднородные, то при анализе одного СЭМ-изображения следует провести несколько измерений аспектного отношения. Для примера результаты анализа СЭМ-изображения агломерата наностержней, представленного на рис.2а, приведены в табл.1, где h — длина стержня, d — диаметр стержня.

Таблица 1
Соотношение размеров «длина/диаметр» наностержней ГАП на разных участках образца тип 2

h , мкм	d , мкм	h/d
0,92	0,19	4,84
0,64	0,12	5,33
0,68	0,16	4,25
0,39	0,12	3,25
0,56	0,19	2,95
0,39	0,13	3,00
0,5	0,2	2,5

Сорбционные исследования. Для оценки удельной поверхности использовался стандартный метод Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) в диапазоне относительных парциальных давлений газа адсорбата от 6 до 20%. В качестве газа-адсорбата использовался азот, в качестве газа-носителя — гелий. Сигналы адсорбции/десорбции (U , В) регистрировались с помощью датчика по теплопроводности газовой смеси в течение времени t , мин. Интенсивность сигнала десорбции зависит от удельной поверхности материала и выбранной массы образца. При исследовании образца при разных относительных парциальных давлениях газа-адсорбата P/P_0 интенсивность сигнала зависит от выбранного P/P_0 . Рис.3 отражает принцип

исследования образцов методом тепловой десорбции азота на установке Sorbi MS.

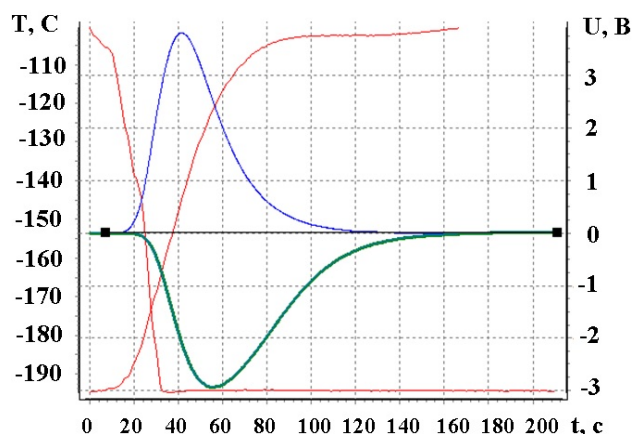


Рис.3. Сигналы с датчика теплопроводности, наблюдаемые при исследовании образца методом тепловой десорбции азота

Красные линии, приведенные на рис.3, соответствуют изменению температуры исследуемого образца-адсорбента (температура постепенно снижается до точки кипения азота 77 К). Выходным сигналом является десорбционный пик (синяя линия), площадь которого пропорциональна объему адсорбированного/десорбированного газа.

Для пересчета площади пика в объем адсорбированного газа используются заранее подобранные коэффициенты, полученные при исследовании стандартных образцов (СО) с известной удельной поверхностью. В данной работе для калибровки прибора использовался СО с удельной поверхностью $SBET = 106 \text{ м}^2/\text{г}$.

Из рис.3 видно, что десорбционный пик является более гладким и менее размытым по времени.

Поэтому анализ данных проводится именно по результатам обработки пиков десорбции с учетом подобранных калибровочных коэффициентов.

Выбранные массы навески и полученные значения удельной поверхности исследуемых порошков ГАП представлены в табл.2.

Таблица 2
Значения удельной поверхности порошков гидроксиапатита

Тип образца	Исходный	Тип 1	Тип 2
m , г	0,0211	0,0356	0,0320
$SBET$, м ² /г	11	11	9

Незначительное уменьшение удельной поверхности для типа 2 (с 11 до 9 м²/г) может свидетельствовать о небольшом увеличении размера частиц в результате спекания в течение двух часов отжига.

Расчет размеров наностержней. Определение размеров наностержней гидроксиапатита проводилось на основе данных о плотности и удельной поверхности (рис.4).

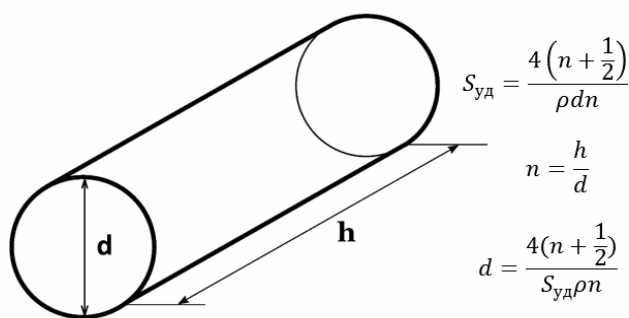


Рис.4. Оценка диаметров и высоты наностержня при заданной плотности гидроксиапатита

С использованием соотношений длины стержня к его диаметру, полученных в табл.1, был проведен расчет размеров наностержней каждого из образцов. Результаты расчета представлены в табл.3.

Таблица 3
Результаты расчета размеров наностержней

$n = h/d$	d , мкм исходный ГАП	d , мкм тип 1	d , мкм тип 2
4,84	0,13	0,19	0,15
5,33	0,13	0,19	0,15
4,25	0,14	0,19	0,15
3,25	0,14	0,2	0,16
2,95	0,14	0,2	0,16
3	0,14	0,2	0,16
2,5	0,15	0,21	0,16

Разница в результатах расчетов размеров наностержней сорбционным методом и на основе данных СЭМ в максимальном случае составила 0,07 нм.

Заключение

В данной работе были определены размеры наностержней ГАП на основе данных о плотности и удельной поверхности исследуемых материалов. Для этого была измерена удельная поверхность наностержней ГАП методом тепловой десорбции азота. Было также определено соотношение «длина/диаметр» наностержней на основе анализа изображений, полученных методом сканирующей электронной микроскопии. Разница в результатах расчетов размеров наностержней сорбционным методом и на основе данных СЭМ в максимальном случае составила 70 нм.

На основе полученных данных можно сделать вывод, что сорбционный анализ размеров наночастиц в случае исследования наностержней гидроксиапатита позволяет приблизительно оценивать диаметр формирующихся частиц на различных этапах синтеза. Преимуществом такого способа является возможность сделать оценку для большого количества материала в один прием и быстрота процесса исследования. Учитывая, что наностержни могут быть неоднородны по размеру даже в пределах одного образца, для более точного определения размеров наностержней можно рекомендовать использовать стандартные локальные методы исследования поверхности — сканирующую электронную или зондовую микроскопию.

Благодарности

Автор благодарит за помощь Арину Заикину (ООО ТЕСКАН), аспирантку Камиллу Халугарову и профессора Вячеслава Алексеевича Мошников (СПбГЭТУ «ЛЭТИ»).

1. Singh P., Sen K. Contemporary mesoporous materials for drug delivery applications: a review // Journal of Porous Materials. 2018. Vol.25. №4. P.965-987. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10934-017-0508-9>
2. Ibrahim M., Labaki M., Giraudon J. M., Lamonier J. F. Hydroxyapatite, a multifunctional material for air, water and soil pollution control: a review // Journal of hazardous materials, 2020. Vol.383. Article ID: 121139. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121139>
3. Мошников В.А., Таиров Ю.М., Хамова Т.В., Шилова О.А. Золь-гель технология микро- и нанокомпозитов: учеб. пособие / Под ред. О.А.Шиловой СПб.: Лань, 2013. 304 с.
4. Dou L.B., Zhang Y.C., Sun H.W. Advances in synthesis and functional modification of nanohydroxyapatite // Journal of nanomaterials. 2018. Vol.2018. Article ID: 3106214. DOI: <https://doi.org/10.1155/2018/3106214>
5. Khalugarova K.N., Maraeva E.V., Zaikina A.V. et al. Influence of heating time and microwave radiation power on the microstructure and phase composition of calcium-phosphorus compounds during formation // Journal of physics: Conference series. 2020. Vol.1697. №1. P.012050. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1697/1/012050>
6. Radha G., Balakuma S., Venkatesan B., Vellaichamy E. Evaluation of hemocompatibility and in vitro immersion on microwave-assisted hydroxyapatite-alumina nanocomposites // Materials science and engineering: C. 2015. Vol.50. P.143-150. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.01.054>

References

1. Singh P., Sen K. Contemporary mesoporous materials for drug delivery applications: a review. *Journal of Porous Materials*, 2018, vol. 25, no. 4, pp. 965-987. doi: <https://doi.org/10.1007/s10934-017-0508-9>
2. Ibrahim M., Labaki M., Giraudon J. M., Lamonier J. F. Hydroxyapatite, a multifunctional material for air, water and soil pollution control: a review. *Journal of hazardous materials*, 2020, vol. 383, art. ID 121139. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121139>
3. Moshnikov V.A., Tairov Yu.M., Khamova T.V., Shilova O.A. Zol'-gel' tekhnologiya mikro- i nanokompozitov: ucheb. posobiye [Sol-gel technology of micro- and nanocomposites: student textbook]. Ed. O.A. Shilova. SPb.: Lan Publ., 2013, 304 p.
4. Dou L.B., Zhang Y.C., Sun H.W. Advances in synthesis and functional modification of nanohydroxyapatite. *Journal of nanomaterials*, 2018, art. ID 3106214. doi: <https://doi.org/10.1155/2018/3106214>
5. Khalugarova K.N., Maraeva E.V., Zaikina A.V. et al. Influence of heating time and microwave radiation power on the microstructure and phase composition of calcium-phosphorus compounds during formation. *Journal of physics: Conference series*, 2020, ser. 1697 012050. doi: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1697/1/012050>
6. Radha G., Balakuma S., Venkatesan B., Vellaichamy E. Evaluation of hemocompatibility and in vitro immersion on microwave-assisted hydroxyapatite-alumina nanocomposites. *Materials science and engineering: C.*, 2015, vol. 50, pp. 143-150. doi: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.01.054>