

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 549.02+546.05

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АПАТИТА С ОДНОВРЕМЕННЫМ
ЗАМЕЩЕНИЕМ КАЛЬЦИЯ НА ЛАНТАН И ФОСФАТА НА СИЛИКАТ

© 2020 г. С. В. Макарова^{а, *}, Н. В. Булина^{а, b}, И. Ю. Просанов^а, А. В. Ищенко^{b, c}, М. В. Чайкина^а

^аИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 Россия

^bНовосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090 Россия

^cИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр-т Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

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

Поступила в редакцию 13.04.2020 г.

После доработки 04.07.2020 г.

Принята к публикации 20.07.2020 г.

Представлены результаты исследования процесса механохимического синтеза апатитов с одновременным замещением кальция на лантан и фосфата на силикат. Реагенты реакционных смесей взяты таким образом, чтобы получить соединения, содержащие равные концентрации лантана и кремния. Синтез проведен в планетарной мельнице АГО-2. Показано, что при синтезе замещенного апатита полная конверсия исходных реагентов происходит за большее время, чем требуется для получения незамещенного гидроксиапатита. Обнаружено, что для получения лантан-силикат-замещенного апатита со степенью замещения менее 6 моль длительность механохимического синтеза должна составлять 40 мин. При концентрации заместителей более 6 моль полная конверсия исходных реагентов происходит после 100 мин механического воздействия.

Ключевые слова: замещенный апатит, лантан, силикатная группа, механохимический синтез

DOI: 10.31857/S0044457X20120119

ВВЕДЕНИЕ

Гидроксиапатит (ГА) является минеральным компонентом костной и зубной тканей человека. ГА широко используется в различных областях медицины: в качестве покрытий имплантатов, биорезорбируемой керамики, наполнителей костных дефектов [1]. Структура ГА позволяет широкий ряд замещений в катионной и анионной подрешетке. Замещения, происходящие в структуре гидроксиапатита, меняют его физико-химические и биологические свойства, что позволяет расширить сферу его использования [1–9].

Известно, что силикат-ионы способствуют остеосинтезу [10, 11], это позволяет увеличить скорость образования клеток костной ткани на имплантате, покрытом таким ГА, и ускорить процесс его вживления. Введение иона лантана предотвращает воспалительные процессы и улучшает процессы резорбции костных тканей [12–14].

Синтез замещенных апатитов проводят методом осаждения, для которого необходимо участие растворителей и требуются стадии фильтрации и промывания осадка [15, 16]. Поэтому синтез может длиться более суток [17]. Хорошо окристаллизованный продукт также можно получить с помощью золь-гель метода после термической обработки полученного геля [18]. В механохимическом

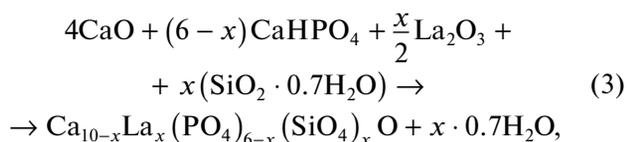
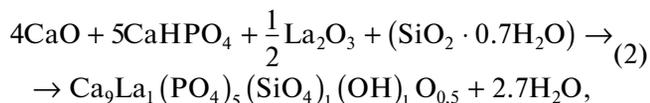
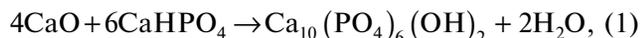
синтезе (МХС) нет процедур фильтрации и термообработки, что позволяет значительно сократить время синтеза [19–21]. В процессе МХС энергия, выделяемая при ударе и трении шаров в барабанах, вращающихся с большой скоростью, стимулирует процесс химических реакций. Данная энергия зависит от технических характеристик мельницы [22, 23].

Настоящая работа посвящена исследованию процесса механохимического синтеза лантан-силикат-замещенного апатита и исследованию его структуры с целью изучения возможности методом твердофазного механохимического синтеза двойного гетеровалентного замещения в структуре апатита с максимальной концентрацией компонентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

МХС замещенных апатитов проводили в планетарном активаторе АГО-2 при комнатной температуре и относительной влажности воздуха 18% при механическом воздействии на реакционную смесь от 3 до 40 мин. Скорость вращения барабанов составляла 1800 об/мин. В качестве исходных реагентов использовали гидрофосфат кальция квалификации “ч.”, оксид кальция “ч.”, оксид

лантана “ч. д. а.” и аморфный оксид кремния в виде кремниевой кислоты марки “ч.”. Порошки смешивали в стехиометрических соотношениях, соответствующих схемам реакций (1)–(3), в которых предполагалось формирование замещенного апатита со степенью замещения $x = 0, 1, 2, 4, 6$ при равной концентрации заместителей:



где $x = 2, 4, 6$.

Продукты механохимического синтеза исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi TM1000 и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Jeol JEM 2010.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Инфралюм-801 в таблетках KBr.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на порошковом дифрактометре D8 Advance, оснащенном одномерным детектором Lynx-Eye и K_{β} -фильтром с CuK_{α} -излучением. Съемку осуществляли в интервале углов $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$. Уточнение структурных параметров проводили по порошковым дифрактограммам методом Ритвельда с использованием программного обеспечения Topas 4.2. Инструментальный вклад был рассчитан методом фундаментальных параметров. Средний размер кристаллитов – областей когерентного рассеяния (ОКР) – оценивали путем моделирования дифрактограммы с использованием лоренцевой свертки, изменяющейся по 2θ как функция $1/\cos\theta$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным порошковой рентгеновской дифракции (рис. 1), процессы взаимодействия исходных реагентов при синтезе незамещенного ГА и ГА с замещением имеют отличие. В первые минуты синтеза на дифрактограммах для $x = 0$ и $x = 1$ кроме рефлексов исходных реагентов регистрируются рефлексы гидроксида кальция и гидроксида лантана соответственно. Объясняется это тем, что молекулы воды, присутствующие в воздухе, формируют на поверхности используемых оксидов гидроксидную оболочку. При столкновении частиц реакционной смеси во время механической обработки в первые минуты синтеза (3–5 мин) происходит реакция нейтрализации (“мягкая механохимия”) с образованием зародышей апатита и выделением нескольких молекул

воды. Выделившаяся вода идет на формирование следующего слоя гидроксида на поверхности частицы оксида. В связи с этим наблюдается резкое падение интенсивности рефлексов CaO и La_2O_3 (рис. 1а, 1б). При дальнейшем синтезе, когда большая часть оксида израсходована (15 мин), выделяющаяся вода активно захватывается формирующимися кристаллитами ГА.

Несмотря на то, что для $x = 0$ и 1 рефлексы ГА начинают появляться на дифрактограмме после 5 мин механического воздействия (рис. 1а, 1б), рефлексы исходных реагентов сохраняются до 15 мин. После 20 мин синтеза состав образца перестает меняться и дифрактограммы содержат рефлексы только фазы ГА. Следовательно, для $x = 0$ и 1 полная конверсия исходных реагентов в ГА наблюдается через 20 мин механического воздействия.

При увеличении концентрации заместителя до $x = 6$ процесс формирования кристаллитов ГА значительно замедляется. Самый интенсивный рефлекс ГА ($\sim 31.5^\circ$) появляется только после 15 мин обработки (рис. 1в). Рефлексы исходных реагентов сохраняются до 30 мин. Очевидно, что процесс формирования структуры ГА осложнен. Данный синтез отличается от остальных тем, что в реакционной смеси отсутствует гидрофосфат кальция (уравнение (3)), являющийся кислотной солью и играющий важную роль в реакции нейтрализации. Поэтому для синтеза апатита со степенью замещения $x = 6$ необходимо более длительное механическое воздействие на реакционную смесь.

По дифрактограммам (рис. 1) было проведено уточнение параметров элементарной ячейки апатита a и c , а также ее объема и ОКР (рис. 2). Установлено, что для $x = 0$ с увеличением длительности синтеза сначала наблюдается еле заметное падение величин a и c , затем они выходят на плато при значениях $a = 9.433$ и $c = 6.895$ Å. Для $x = 1$ и 6 сначала наблюдается интенсивный рост параметров, а затем выход на плато при значениях $a = 9.481$, $c = 6.934$ Å и $a = 9.666$, $c = 7.134$ Å соответственно. Поведение параметров решетки для незамещенного ГА ($x = 0$) объясняется тем, что в первые минуты синтеза формируются зародыши дефицитного по кальцию апатита, параметры решетки которого больше значений, соответствующих стехиометрическому ГА [24]. При дальнейшем механическом воздействии происходит постепенное внедрение недостающих катионов кальция, что приводит к небольшому падению параметров решетки. В случае синтеза замещенного апатита происходит постепенное внедрение не только катионов кальция, но и катионов лантана, имеющих больший радиус, поэтому наблюдается не падение, а рост параметров решетки.

Размер кристаллитов апатита в процессе синтеза ведет себя одинаково для всех образцов: ОКР

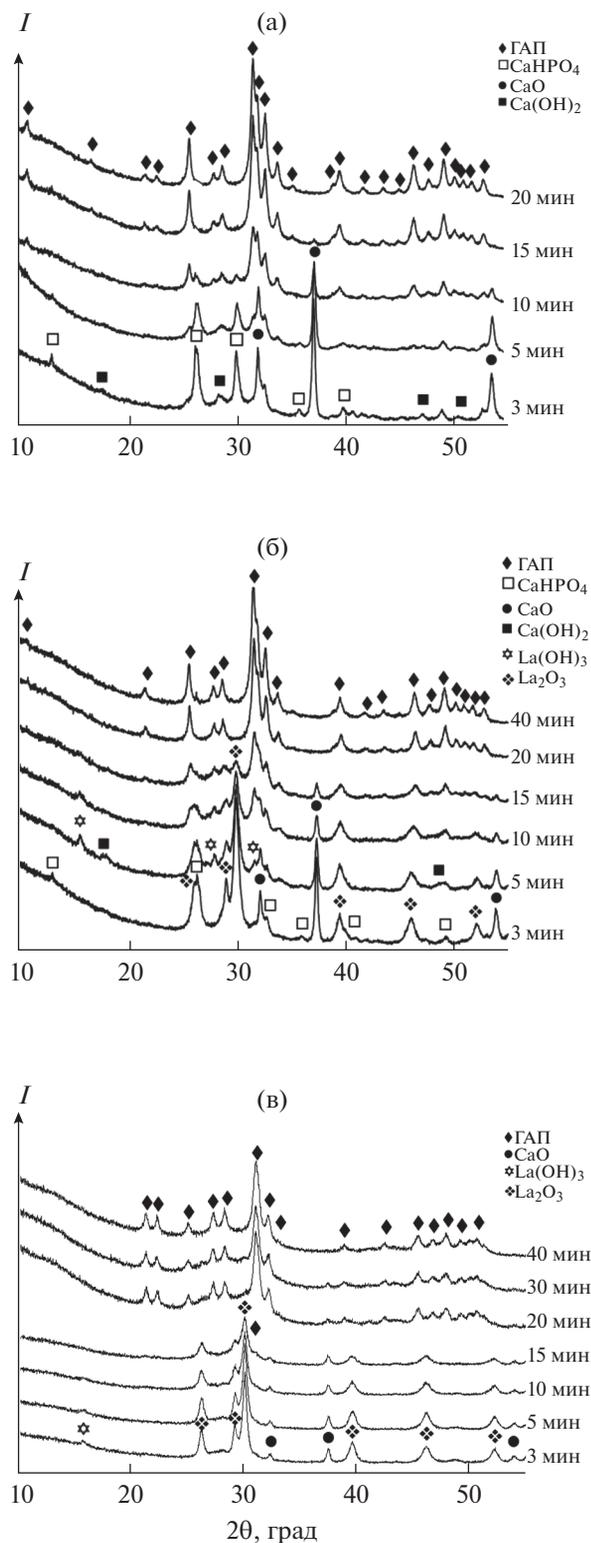


Рис. 1. Дифрактограммы образцов со степенями замещения $x = 0$ (а), 1 (б), 6 (в), полученных механохимическим синтезом при различной длительности процесса.

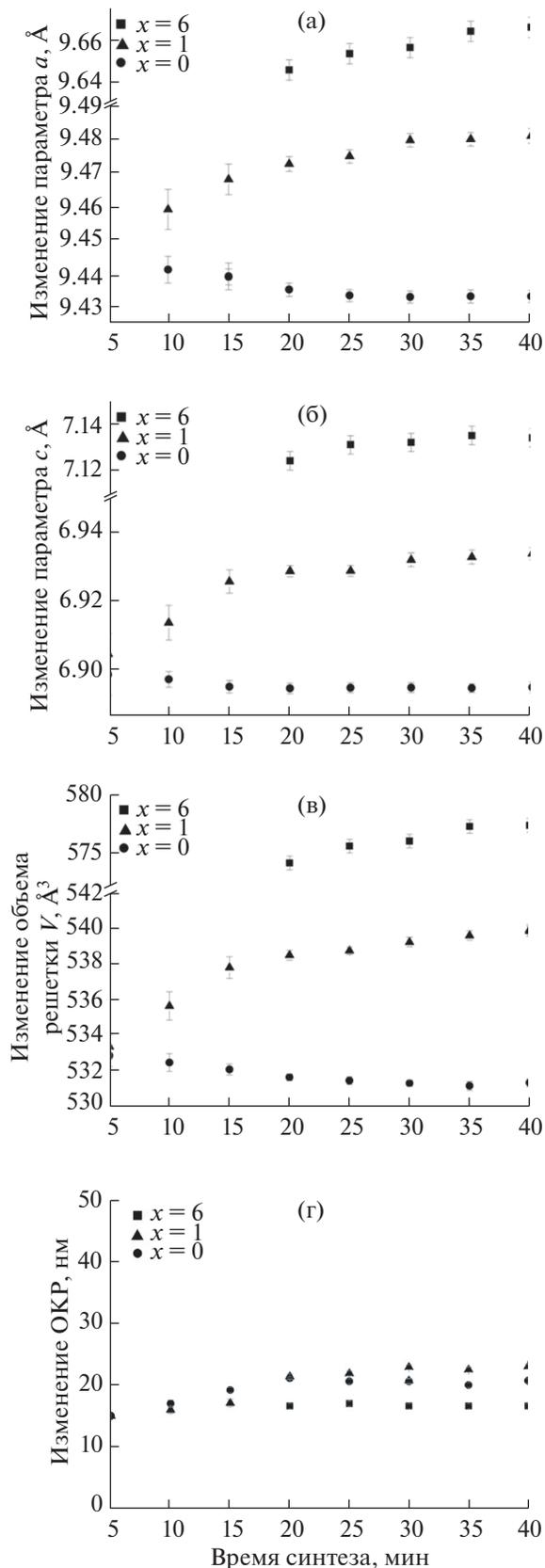


Рис. 2. Изменение параметров a (а) и c (б), объема решетки (в) и ОКР (г) апатита в зависимости от длительности синтеза для степеней замещения $x = 0, 1, 6$.

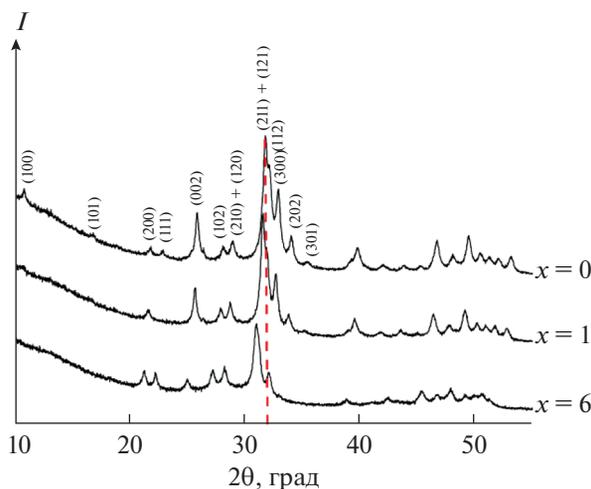


Рис. 3. Сравнение дифрактограмм МХС образцов, полученных после 40 мин синтеза.

увеличивается до 20 мин механического воздействия, затем наблюдается выход на плато с колебанием значений между образцами в пределах 5 нм.

Изменения параметров элементарной ячейки апатита, наблюдаемые в процессе синтеза, указывают на его незавершенность. Прекращение изменения – выход на плато – является индикатором конца процесса формирования структуры апатита. В связи с этим на основании данных рис. 2 можно сделать вывод, что для синтеза незамещенного апатита ($x = 0$) необходимо 30 мин механического воздействия, а для замещенного ($x = 1-6$) – 40 мин. Данные значения превышают величины, определенные по результатам РФА, приведенные выше. Следовательно, наличие однофазного продукта в образце не является критерием завершенности процесса механохимического синтеза замещенных апатитов. Необходимо контролировать величину параметров решетки полученного вещества.

На рис. 3 приведено сравнение дифрактограмм образцов с разной степенью замещения, в которых формирование структуры апатита завершено. Видно, что с увеличением концентрации заместителя на рентгенограммах происходит смещение максимумов рефлексов. Изменение положения рефлексов свидетельствует об изменении параметров решетки. Смещение рефлексов в область меньших углов указывает на увеличение параметров решетки апатита, что согласуется с данными рис. 2. Кроме того, из рис. 3 также видно, что с увеличением концентрации вводимых лантана и силиката интенсивность рефлексов меняется по-разному. Большинство рефлексов уменьшает свою интенсивность, но есть рефлексы, которые сначала исчезают, а потом появляются (111), интенсивность других возрастает (200, 102, 210, 120). Согласно порошковой базе данных

PDF-4 (2011), дифрактограмма для $x = 6$ соответствует структуре $\text{Ca}_4\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$ (PDF 040-07-9090).

При сравнении ИК-спектров образцов, полученных после 40 мин синтеза (рис. 4а), видно, что с увеличением концентрации вводимых заместителей спектр постепенно видоизменяется. ИК-спектр образца с $x = 0$ имеет полосы поглощения деформационных колебаний связи O–P–O (570 и 602 см^{-1}) и полосы поглощения валентных колебаний связей P–O (960 , 1048 и 1088 см^{-1}) фосфатной группы ГА. Индикаторами присутствия гидроксильной группы на винтовой оси b_3 в структуре ГА являются полосы поглощения со значениями 630 см^{-1} (либрационные колебания OH-группы) и 3572 см^{-1} (валентные колебания OH-группы). С ростом концентрации заместителей интенсивность перечисленных полос поглощения уменьшается, так как в составе продукта синтеза, указанного в реакциях (2) и (3), концентрации фосфат- и гидроксид-иона уменьшаются. В ИК-спектре замещенного образца с $x = 2$ появляются полосы поглощения при 880 и 940 см^{-1} , которые относятся к силикатной группе в структуре ГА [25]. Далее с ростом концентрации заместителей эти полосы постепенно сливаются в одну широкую с минимумом при 930 см^{-1} . В спектре образца с $x = 6$ обнаружена также полоса поглощения при 1096 см^{-1} , совпадающая по форме с самой интенсивной полосой поглощения вводимого оксида кремния (рис. 4б). Авторы работы [26] относят данную полосу к асимметричному валентному колебанию группы SiO_4^{4-} . При меньших концентрациях заместителей данная полоса не наблюдается. Поскольку в качестве источника кремния использовали аморфный оксид кремния, на дифрактограмме образца с $x = 6$ малая концентрация данного реагента не детектируется (рис. 1в). Ис-

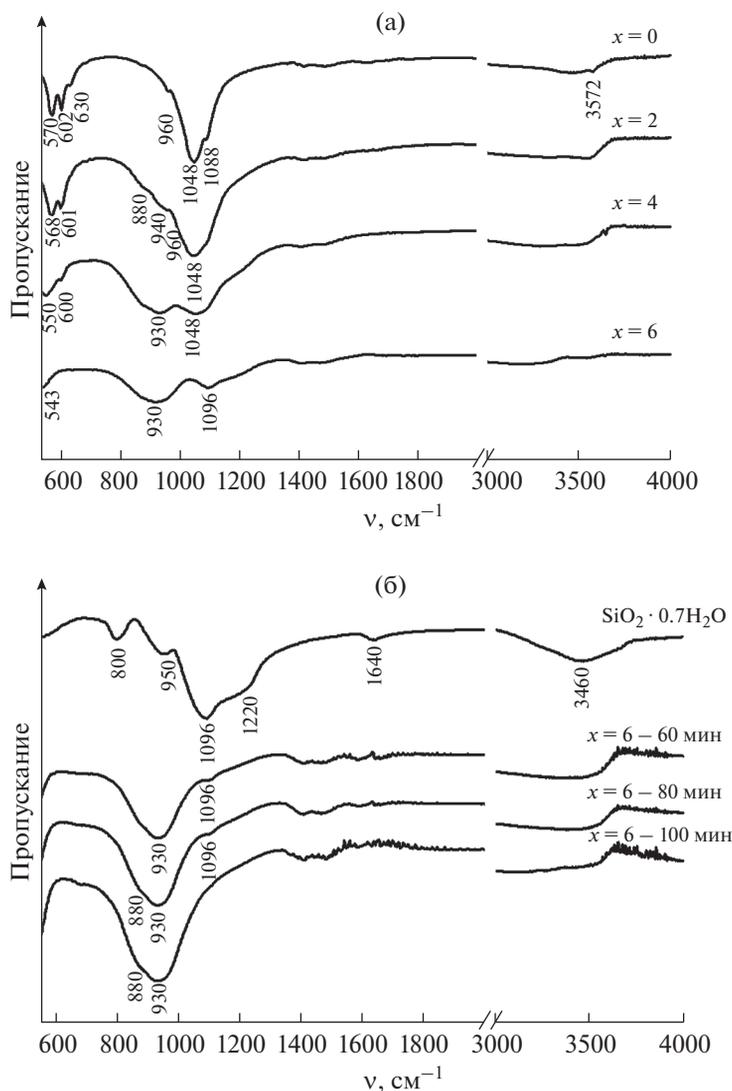


Рис. 4. ИК-спектры МХС образцов при 40 мин синтеза (а) и спектры образца с $x = 6$ при больших временах механической обработки в сравнении со спектром исходной кремниевой кислоты (б).

ходя из этого можно предположить, что при $x = 6$ за 40 мин механического воздействия не весь кремний входит в структуру апатита. Полная конверсия исходных реагентов в структуру лантан-силикат-замещенного апатита для данного образца наблюдается после обработки в течение 100 мин. В ИК-спектре образца с $x = 6$ после 100 мин обработки полоса поглощения при 1096 см^{-1} отсутствует.

При сравнении СЭМ-изображений до и после МХС (рис. 5) установлено, что порошок до МХС имеет частицы с разной формой и огранкой, а их размер находится в диапазоне от 5 до 20 мкм. В порошке после МХС огранка частиц исчезает и наблюдается образование мелкодисперсных частиц и агломератов размером до 50 мкм. На ПЭМ-изображениях видно, что мелкодисперс-

ная часть состоит из наноразмерных кристаллитов (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью механохимического синтеза получены лантан-силикат-замещенные апатиты со степенью замещения $x = 1, 2, 4, 6$ моль фосфата(III) на силикат(IV) и ионов кальция(II) на ионы лантана(III). Установлено, что для механохимического синтеза La-Si-замещенного апатита со степенью замещения 1–4 моль необходимо не менее 40 мин механического воздействия в планетарном активаторе АГО-2. Для получения монофазного образца с $x = 6$ требуется 100 мин механического воздействия. Средний размер кристаллитов замещенного апатита составляет 20 нм.

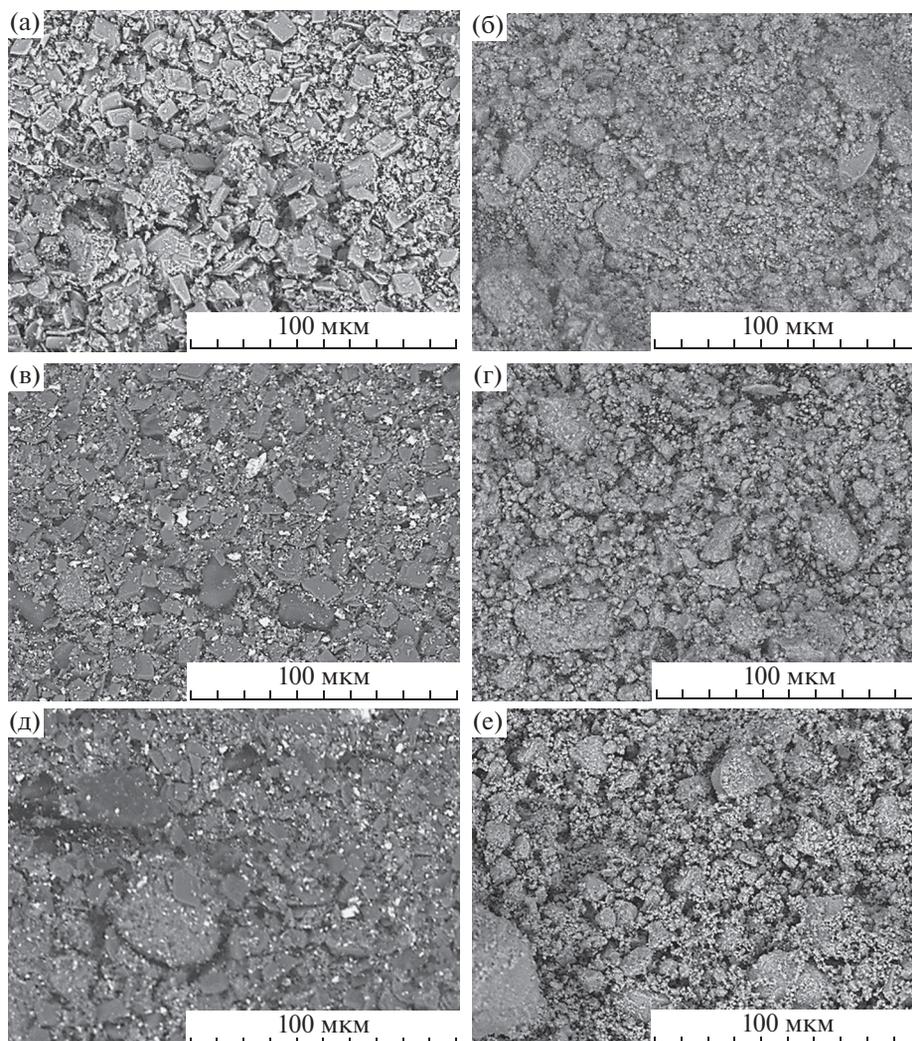


Рис. 5. СЭМ-изображения порошка с $x = 0$ (а, б), 1 (в, г), 6 (д, е) до (а, в, д) и после (б, г, е) МХС.

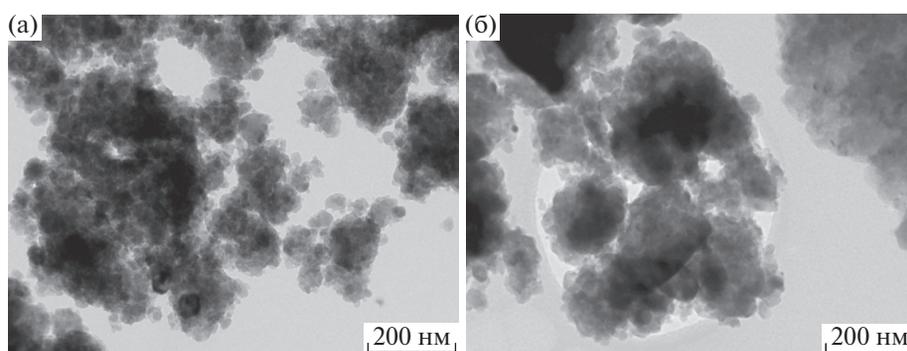


Рис. 6. ПЭМ-изображения МХС образцов с $x = 0$ (а), 1 (б).

Синтезированные материалы с малой концентрацией заместителей могут быть использованы для получения биорезорбируемой керамики с целью производства имплантатов с улучшенными свойствами. Лантан-силикат-замещенный оксиапатит с большой степенью замещения может

использоваться в качестве биоактивной добавки, в связи с чем концентрация допантов по сравнению с общим составом смеси значительно понижается. Примером такого применения является производство композитной керамики или полимерных изделий медицинского назначения, а

также получение биопокровов на металлических имплантатах методом микродугового оксидирования, где замещенный апатит является одним из компонентов электролитической смеси.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект АААА-А17-117030310278-3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dorozhkin S.V.* // Prog. Biomater. 2016. V. 5. № 1. P. 9. <https://doi.org/10.1007/s40204-015-0045-z>
2. *Farag M.M., Hui-suk Yun.* // Mater. Lett. 2014. V. 132. P. 111. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.06.055>
3. *Rodriguez G., Dias J., d'Avila M.A., Bartolo P.* // Procedia Eng. 2013. V. 59. P. 263. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.05.120>
4. *Ang T.H., Sultana F.S.A., Hutmacher D.W. et al.* // Mater. Sci. Eng., C. 2002. V. 20. № 1–2. P. 35. [https://doi.org/10.1016/S0928-4931\(02\)00010-3](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(02)00010-3)
5. *Lee J.S., Seol Y.J., Sung M. et al.* // Int. J. Precision Eng. Manuf. 2016. V. 17. № 12. P. 1711. <https://doi.org/10.1007/s12541-016-0198-2>
6. *Li X., Zhang S., Zhang X. et al.* // Mater. Design. 2017. V. 114. P. 149. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.10.054>
7. *Staffa G., Nataloni A., Compagnone C., Servadei F.* // Acta Neurochir. 2007. V. 149. № 2. P. 161. <https://doi.org/10.1007/s00701-006-1078-9>
8. *Supova M.* // Ceram. Int. 2015. V. 41. № 8. P. 9203. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.316>
9. *Путляев В.И., Сафронова Т.В.* // Стекло и керамика. 2006. № 3. С. 30.
10. *Porter A.E., Patel N., Skepper J.N. et al.* // Biomater. 2003. V. 24. № 25. P. 4609. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00355-7](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00355-7)
11. *Pietak A.M., Reid J.W., Stott M.J., Sayer M.* // Biomater. 2007. V. 28. № 28. P. 4023. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.05.003>
12. *Nandyala S.H., Santos J.D.* Current trends on glass and ceramic materials. Bentham Science Publ., 2012. P. 185.
13. *Barta C.A., Sachs-Barrable K., Jia J. et al.* // Dalton Trans. 2007. № 43. P. 5019. <https://doi.org/10.1039/B705123A>
14. *Guo D.G., Wang A.H., Han Y., Xu K.W.* // Acta Biomater. 2009. V. 5. № 9. P. 3512. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.05.026>
15. *Zan Q.F., Han Y.C., Dong L.M. et al.* // Key Eng. Mater. 2010. V. 434. P. 617. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.434-435.617>
16. *Ezhova Z.A., Zakharov N.A., Koval E.M., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 8. P. 1001. <https://doi.org/10.1134/S0036023618080065>
17. *Фадеева И.В., Фомин А.С., Баринов С.М.* // ДАН. 2018. С. 343. <https://doi.org/10.30791/978-5-902063-58-2-343-357>
18. *Ma J., Wang Y., Zhou L., Zhang S.* // Mater. Sci. Eng., C. 2013. V. 33. № 1. P. 440. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.09.011>
19. *Bulina N.V., Chaikina M.V., Prosanov I.Y. et al.* // Mater. Sci. Eng., C. 2018. V. 92C. P. 435. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.06.057>
20. *Silva C.C., Graça M.P.F., Valente M.A., Sombra A.S.B.* // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. № 11. P. 3851. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0474-0>
21. *Fahami A., Ebrahimi-Kahrizsangi R., Nasiri-Tabrizi B.* // Solid State Sci. 2011. V. 13. № 1. P. 135. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.10.026>
22. *Mochales C., Wilson R.M., Dowker S.E., Ginebra M.P.* // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. № 27. P. 7389. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.04.033>
23. *Silva C.C., Pinheiro A.G., De Oliveira R.S. et al.* // Mater. Sci. Eng., C. 2004. V. 24. № 4. P. 549. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2004.02.004>
24. *Elliott J.C.* // Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. Elsevier, 1994. V. 18. P. 389.
25. *Bulina N.V., Chaikina M.V., Andreev A.S. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2014. V. 2014. № 28. P. 4810. <https://doi.org/10.1002/ejic.201402246>
26. *Solonenko A.P., Blesman A.I., Polonyankin D.A., Gorbunov V.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 8. P. 993. <https://doi.org/10.1134/S0036023618080211>