

УДК 546.02

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДОПИРОВАННЫХ КОБАЛЬТОМ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА С РЕГУЛИРУЕМЫМИ МОРФОЛОГИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ

© 2020 г. Е. А. Сюккалова, А. С. Вепрева, А. В. Садецкая, Н. Д. Демидова,
Н. П. Бобрышева, М. Г. Осмоловский, О. М. Осмоловская*

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия
*e-mail: o_osmolovskaya@mail.ru

Поступило в Редакцию 13 июля 2020 г.
После доработки 16 июля 2020 г.
Принято к печати 19 июля 2020 г.

Получены допированные кобальтом наночастицы гидроксиапатита с различными морфологическими параметрами, изучено влияние концентрации допанта и морфологии частиц на их термические свойства.

Ключевые слова: гидроксиапатит, наночастицы, допирование, гидротермальный синтез, метод осаждения, термическая устойчивость

DOI: 10.31857/S0044460X20110256

Гидроксиапатит входит в состав костной ткани человека в качестве основного компонента и используется в современной медицине в области инженерии костной ткани, хирургии, стоматологии [1]. Он демонстрирует высокую биосовместимость, способность к биодеградации, а также остеоиндуктивные и остеокондуктивные свойства [2]. Ведутся работы по созданию биосовместимых имплантатов, способных проводить ток, так как электрические импульсы могут стимулировать образование костной ткани. Однако гидроксиапатит не обладает необходимыми характеристиками, и требуется разработать методы его модификации. Для получения материалов с заданными электрическими свойствами применяют допирование исходной матрицы ионами 3d-элементов, как правило, методом осаждения; в качестве допантов используют ионы меди, никеля, кобальта, хрома с максимальной концентрацией 10%; обсуждаются изменения параметров решетки и биосовместимость продуктов допирования [3].

Помимо природы и концентрации допанта, на функциональные характеристики продукта могут оказывать влияние морфологические параметры наночастиц: их размер и форма, размер кристаллитов, однако, информация о подобных работах в литературе отсутствует. Из приведенного выше ряда допантов наиболее своеобразен кобальт, продукты допирования которым интенсивно окрашены (что косвенно указывает на значительное изменение зонной структуры и электрических свойств) [4] и биосовместимы [5]. Для создания структурных блоков на основе гидроксиапатита для инженерии костной ткани широко используется термическая обработка наночастиц при температурах выше 900°C [6] с целью получения макропористых материалов. Допирование может в значительной степени изменить границы температурной устойчивости материалов, поэтому изучение их термических свойств – актуальная задача.

Нами получены допированные кобальтом наночастицы гидроксиапатита с различными морфоло-

Влияние условий синтеза на морфологические параметры полученных образцов

| Условия | [Co], мол% | Источник гидроксид-ионов | Фаза | d_{XRD} , нм | Параметры решетки, Å | | ПЭМ, нм | | $S_{уд}$, м ² /г | Т. разл., °С |
|---------|---------------|-----------------------------------|---|----------------|----------------------|------------|------------|----------|---------------------------------|-----------------|
| | | | | | <i>a</i> | <i>c</i> | <i>d</i> | <i>l</i> | | |
| Мягкие | 10 | NaOH | НАр | 7.03(9) | 9.429(3) | 6.863(2) | 12 | – | 165 | 926 |
| | 33 | NaOH | НАр | 4.27(15) | 9.420(7) | 6.854(8) | 8 | 30 | 192 | 918 |
| | 10 | NH ₃ ·H ₂ O | НАр | 7.86(9) | 9.426(3) | 6.856(2) | 13 | 15 | 160 | 933 |
| | 33 | NH ₃ ·H ₂ O | НАр CoCo ₂ O ₄ | 6.3(2) | 9.423(6) | 6.858(5) | 13 | 37 | 142 | 868 |
| Жесткие | 10 | NaOH | Ca ₃ (PO ₄) ₂ | 24.5(3) | 10.3691(10) | 37.174(4) | 25 | 37 | 50 | – |
| | 33 | NaOH | НАр | 6.6(2) | 9.444(7) | 6.860(5) | 9 | 20 | 135 | – |
| | 10 | NH ₃ ·H ₂ O | НАр | 17.32(17) | 9.4162(12) | 6.8839(9) | 18 | 55 | 70 | 909 |
| | 33 | NH ₃ ·H ₂ O | НАр | 17.6(3) | 9.4155(17) | 6.8807(13) | 19 | 48 | 67 | 926 |

гическими параметрами и изучено их влияние на термические свойства. Для регулирования указанных параметров могут быть использованы основания различной силы (слабое NH₃·H₂O и сильное NaOH), а также мягкие (осаждение при 100°C) и жесткие (гидротермальный синтез при 180°C) условия синтеза [7]. В качестве исходных реагентов использовали растворы нитратов кальция и кобальта, ортофосфорную кислоту и соответствующее основание. Реагенты смешивали, доводили pH реакционной смеси до 10 с помощью одного из источников гидроксид-ионов и выдерживали 2 ч в указанных выше условиях. Продукты синтеза после промывки и сушки были охарактеризованы методами РФА (дифрактометр Bruker D2 Phaser, Cu-излучение), ПЭМ (просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM 107), ИК спектроскопии (спектрометр Shimadzu IR-Affinity-1). Их удельную поверхность определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера, термические свойства изучали методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на воздухе (прибор для термических испытаний материалов SETSYS Evolution 16).

Согласно данным РФА (см. таблицу), все полученные образцы представляют собой гидроксипатит Ca₅(PO₄)₃OH (НАр, карточка ICDD 01-076-0694), за исключением одного образца, полученного в жестких условиях и представляющего собой кальций фосфат (ТСР, карточка ICDD 01-072-7587). Кроме того, для образца, полученного методом гидротермального синтеза в присутствии аммиака при концентрации допанта 33%, обнаружено 4 пика (31.2, 36.8, 59.2 и 65.1°) низкой ин-

тенсивности от CoCo₂O₄ (карточка ICDD 01-080-1542).

Параметры ячейки допированных образцов изменяются по сравнению с данными карточки гидроксипатита (ICDD 01-076-0694, *a* = 9.4214 Å, *c* = 6.8814 Å), наиболее выраженные изменения зафиксированы при использовании сильного основания при низкой концентрации допанта, что указывает на успешность допирования.

В ИК спектрах всех образцов наблюдаются полосы при 560–565, 602, 1034–1042, 1092–1096 см⁻¹ (PO₄³⁻); 632, 3572–3573 см⁻¹ (OH⁻); 3444–3465 и 1637–1642 см⁻¹ (сорбированная вода).

Данные ПЭМ, полученные из распределения по размерам (см. таблицу) хорошо коррелируют с найденной удельной поверхностью ($S_{уд}$). Все образцы, кроме полученного в мягких условиях при концентрации Co 10 мол%, представляют собой стержнеобразные частицы; образцы, полученные в жестких условиях, имеют хорошую огранку. Из сравнения размеров кристаллитов и толщины наночастиц следует, что в мягких условиях синтеза при максимальной концентрации допанта образуются поликристаллические частицы, во всех остальных случаях – монокристаллические.

Размеры кристаллитов (d_{XRD}) и размеры частиц с увеличением концентрации допанта при синтезе в мягких и жестких условиях в присутствии сильного основания уменьшаются, а в присутствии слабого основания остаются практически неизменными; в жестких условиях формируются более крупные наночастицы с большим размером кристаллитов. Мы связываем это с составом реакционной смеси. При использовании сильного или

слабого оснований катионы кальция и кобальта до начала реакции находятся в виде неустойчивых комплексов $[M(H_2O)_6]^{2+}$ или более устойчивых комплексов $[M(NH_3)_6]^{2+}$ соответственно [8]. При формировании наночастиц происходит деструкция комплекса, протекающая более активно в случае иона кальция и лимитирующая скорость образования частиц.

При использовании сильного основания (исходные аквакомплексы кальция и кобальта) происходит быстрое формирование наночастиц, что приводит к образованию дефектной кристаллической структуры и частиц меньшего размера. При низкой концентрации допанта в присутствии сильного основания в жестких условиях реакции образуется $Ca_3(PO_4)_2$ в термодинамически более выгодной ромбоэдрической сингонии. С увеличением концентрации допанта в присутствии сильного основания при условии быстрого разрушения аквакомплекса размеры частиц и кристаллитов уменьшаются, а в присутствии слабого основания $NH_3 \cdot H_2O$ комплекс $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ разрушается медленно, изменения с возрастанием концентрации допанта практически отсутствуют. В жестких условиях формируются частицы большего размера, менее искаженные по оси c , с меньшей дефектностью.

Кривые ТГА/ДСК снимали на воздухе в интервале 20–1200°C. Для всех образцов наблюдаются три основные области превращений. Первая область до 340°C обусловлена удалением воды (сначала физически адсорбированной, а затем координационно связанной с поверхностью наночастиц) [9]. В диапазоне от 600 до 1100–1200°C наблюдается экзоэффект, четкий для наночастиц, полученных в жестких условиях, и более плавный и протяженный для наночастиц, полученных в мягких условиях. Он соответствует их перекристаллизации, степень и характер его проявления связаны с кристаллическостью исходных образцов. На фоне указанного экзоэффекта наблюдается ярко выраженный эндоэффект при 900°C, соответствующий частичному разложению гидроксиапатита, сопровождающемуся небольшой потерей массы (т. разл. в таблице). Начало разложения монокристаллических образцов находится в более высокотемпературной области по сравнению с поликристаллическими; в обоих случаях для наночастиц меньшего

размера оно начинается при меньшей температуре. Таким образом, на термическую устойчивость допированных кобальтом наночастиц гидроксиапатита оказывают влияние, в первую очередь, их кристалличность, а затем размер частиц.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены на базе ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Инновационные технологии композитных наноматериалов».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang S. Hydroxyapatite Coatings for Biomedical Applications. Boca Raton: CRC Press Inc., 2013.
2. Dorozhkin S. V. // Biomater. 2011. Vol. 1. N 1. P. 3. doi 10.4161/biom.1.1.16782
3. Wakamura M., Kandori K., Ishikawa T. // Colloids Surfaces (A). 1998. Vol. 142. N 1. P. 107. doi 10.1016/S0927-7757(98)00486-5
4. Vakh C., Kuzmin A., Sadetskaya A., Bogdanova P., Voznesenskiy M., Osmolovskaya O., Bulatov A. // Spectrochim. Acta (A). 2020. Vol. 237. P. 118382. doi 10.1016/j.saa.2020.118382
5. Kulanthaivel S., Roy B., Agarwal T., Giri S., Pramanik K., Pal K., Ray S.S., Maiti T.K., Banerjee I. // Mater. Sci. Eng. (C). 2016. Vol. 58. P. 648. doi 10.1016/j.msec.2015.08.052
6. Antoniac I. Bioceramics and Biocomposites: From Research to Clinical Practice. Hoboken: John Wiley & Sons, 2019.
7. Осмоловская О.М., Петухова Ю.В., Подурец А.А., Сюккалова Е.А., Суслонов В.В., Колоколов Д.С., Котельникова С.В., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г. // ЖОХ. 2019. Т. 89. Вып. 6. С. 937; Osmolovskaya O.M., Petukhova Y.V., Podurets A.A., Syukkalova E.A., Suslonov V.V., Kolokolov D.S., Kotel'nikova S.V., Bobrysheva N.P., Osmolowsky M.G. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. N 6. P. doi 10.1134/S1070363219060094
8. Saito T. Inorganic Chemistry. California: CreateSpace Independent Publishing Platform, 2014.
9. LeGeros R.Z., Bonel G., Legros R. // Calc. Tis Res. 1978. Vol. 26. P. 111. doi 10.1007/BF02013245

Synthesis and Thermal Properties of Cobalt-Doped Hydroxyapatite Nanoparticles with Controlled Morphological Parameters

2020 E. A. Syukkalova, A. S. Vepreva, A. V. Sadetskaya, N. D. Demidova, N. P. Bobrysheva, M. G. Osmolovsky, and O. M. Osmolovskaya*

St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

**e-mail: o_osmolovskaya@mail.ru*

Received July 13, 2020; revised July 16, 2020; accepted July 19, 2020

Cobalt-doped hydroxyapatite nanoparticles with various morphological parameters were obtained, and the effect of the dopant concentration and particle morphology on their thermal properties was studied.

Keywords: hydroxyapatite, nanoparticles, doping, hydrothermal synthesis, precipitation method, thermal stability