

УДК 535.33/34:539.216/22

Н.А. КУРГАН

Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова Національної академії наук України
бульв. Вернадського, 36, Київ, 03680, Україна**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ
НАНОРОЗМІРНИХ АПАТИТОПОДІБНИХ СИСТЕМ****Наукове повідомлення молодого вченого на засіданні Президії НАН України****11 липня 2012 року**

У повідомленні розглянуто питання вдосконалення методів синтезу, встановлення основних закономірностей формування структури та властивостей нанорозмірних апатитоподібних систем. Наведено результати досліджень електронної й атомної будови нанодисперсного апатиту кальцію, розглянуто кореляції між характеристиками його електронної будови, структурою і властивостями. Вивчено його сорбційні властивості, окреслено можливі сфери застосування як матриць для захоронення радіоактивних відходів. Розроблено нові перспективні методи отримання покриттів на основі апатиту кальцію для потреб медицини.

Ключові слова: нанодисперсний апатит кальцію, золь-гель метод, біоматеріали, атомна будова, сорбція, біоактивні наноконкомпозити.

Підвищений останнім часом інтерес до апатитоподібних сполук зумовлений їхніми унікальними властивостями й широким спектром можливих і вже реалізованих застосувань як у приладобудуванні (люмінофори, п'єзоелектрики, сорбенти для хроматографії), так і в медицині (харчові добавки, матеріали для імплантації, сорбенти важких металів і радіонуклідів). Нещодавно прийнято програму NASA «Advanced Life Support», у рамках якої проводяться комплексні дослідження апатитоподібних систем з метою використання їх для довгострокових космічних місій і поселень на Місяці та Марсі, а також вирішення дуже важливого питання захисту кісткового каркаса людини в умовах невагомості.

Апатити — це клас сполук, структура яких переважно належить до гексагональної просторової групи $R\bar{6}_3/m$ й описується кристалохімічною формулою $M_{10}(ZO_4)_6X_2$, де

$M = Ca, Pb, Cd, Sr, Ni, Eu, Al, Y, La, Li, Na, K$; $Z = P, As, V, Cr, Si, C, Al, S, Re$; $X = OH, F, Cl, Br, I, O, N, CO_3$, вакансія. Особливе місце серед сполук цього класу займає апатит кальцію — $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, який з деякими припущеннями можна вважати кристалохімічним аналогом мінеральної складової скелета тварин і людини і який у зв'язку з цим успішно використовують як базовий компонент синтетичних матеріалів для ортопедії та стоматології [1]. Структура апатиту кальцію являє собою незв'язані тетраедри PO_4^{3-} з іонами Ca^{2+} у проміжках між ними й колонкою OH -аніонів, розміщеною вздовж c -осі для балансу заряду (рис. 1).

Для металів у ґратці апатиту є дві нееквівалентні позиції — метал у колонці при $z = 0$ і $z = \frac{1}{2}$ та метал на осі c кристала при $z = \frac{1}{4}$ і $z = \frac{3}{4}$. Великий вільний об'єм та різні нееквівалентні позиції кальцію в структурі апатиту дають можливість здійснювати широкий спектр ізоморфних заміщень при збереженні загальної структурної належності й варіюванні

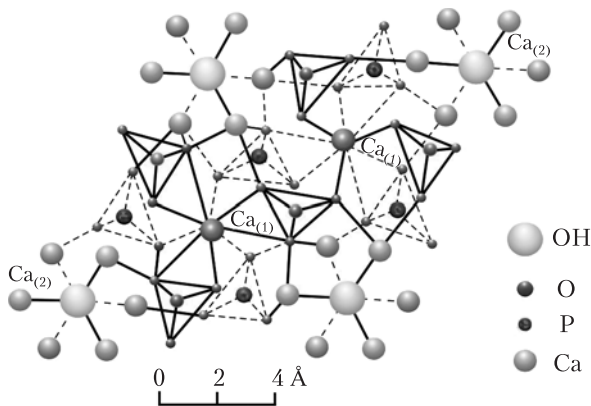


Рис. 1. Кристалічна структура апатиту

індексу нестехіометрії в межах від 1,42 до 1,72. Тому знання закономірностей ізоморфізму набуває великого значення для різноманітних технічних упроваджень апатитоподібних структур.

Такі об'єкти мають незвичайні механічні, оптичні, термодинамічні, каталітичні та інші властивості, параметрами яких можна ефективно керувати за допомогою ізоморфних заміщень як у катіонній, так і в аніонній підґратках. Різноманітні властивості, як відомо, значною мірою зумовлені електронною будовою, внаслідок чого встановлення закономірностей формування електронної структури вже відомих сполук є важливим етапом у розробленні методик отримання нових матеріалів-аналогів із заданими характеристиками. Зокрема, було проведено цілий комплекс розрахункових та експериментальних досліджень атомної й електронної будови апатиту кальцію і встановлено особливості формування валентної смуги й зарядових станів елементів. В ізоморфнозаміщених у катіонній та аніонній підґратках апатитоподібних сполуках описано закономірності формування електронно-енергетичної структури й характер міжатомних хімічних зв'язків [2–4]. Встановлення фундаментальних закономірностей формування електронної будови дало змогу вийти на цілеспрямований синтез різних зразків апатиту кальцію із запланованим набором властивостей.

Слід зазначити, що на сьогодні крім природних кристалів апатитів, які містять значну кількість домішок і використовуються в основному в хімічній промисловості, й апатитів біогенного походження, що локалізуються в кістковій тканині і мають нанорозміри, штучний синтез кристалів апатитів і апатитоподібних структур пов'язаний з потребами електроніки, лазерної техніки, екології та медицини.

Є кілька методів штучного синтезу апатитів, основні з яких — безводний «сухий» і «мокрый». Залежно від вимог, які висувають до продукту синтезу, обирають той чи інший спосіб, оскільки всі вони мають певні недоліки, пов'язані в одних випадках зі значною тривалістю процесу синтезу через обмежену розчинність реагентів або дифузійний характер перебігу процесу, в інших — зі складністю контролю чистоти продукту реакції й дисперсності частинок.

Найчастіше для отримання нанодисперсного апатиту кальцію використовують методи мокрого хімічного синтезу, зокрема золь-гель метод. У нативній кістці формування апатиту відбувається з аморфної фази. Співвідношення аморфної і кристалічної фаз змінюється з віком — при народженні людини кістки майже повністю складаються з аморфної фази (відношення аморфної фази до кристалічної становить 70/30), а в похилому віці кістка практично цілком складається з нанодисперсного апатиту кальцію. Тому оптимальним є використання саме золь-гель методу, під час якого утворення апатиту протікає за східним механізмом: колоїдний розчин — аморфний конденсат — кристалічна фаза.

Золь-гель методом було отримано високодисперсні порошки гідроксоapatиту з питомою площею поверхні до 500 м²/г та з середнім розміром частинок підковоподібної форми 40 нм (рис. 2), що відповідає розміру частинок апатиту в нативній кістці. Однак у кістці форма частинок голкоподібна. Підковоподібна ж форма зумовлена застосуванням у процесі синтезу сушіння порошку, під час якого кінці частинок не фіксуються і за-

гинаються під впливом поверхневого натягу, утворюючи форму, що нагадує підкову. Водночас у разі сушіння в оцтовій кислоті форма частинок залишається голкоподібною.

З огляду на те, що останнім часом у медицині для лікування онкозахворювань, у тому числі онкозахворювань кістки, використовують наночастинки золота, значної актуальності набувають дослідження взаємодії з ними нанодисперсних частинок апатиту кальцію. Зокрема встановлено, що золото на поверхні апатиту формується у вигляді наночастинок розміром ~ 3 нм внаслідок осадження (фізичної сорбції) на поверхні, що може бути використано на практиці для адресного доставляння ліків у хвору кістку.

Оскільки біоактивні нанокompозити на основі гідроксоапатиту кальцію досить широко використовують як матеріал для покриттів металевих імплантатів, неможливо залишити поза увагою це питання. Основною причиною застосування покриттів на металевих імплантатах є необхідність підвищення їхньої біосумісності. За механічними властивостями і надійністю метали набагато перевершують кераміку, але вони не можуть зрощуватися з кісткою, блокують електрохімічні процеси в прилеглих тканинах, сприяють поступовому розчиненню кістки і втраті міцності скріплення.

Зважаючи на те, що більшість покриттів виробляють методом плазмового нанесення, було проведено ряд досліджень покриттів, отриманих методом магнетронного напылення. В результаті вперше показано дисперсність і «текстурованість» таких покриттів, що на практиці може бути використано для забезпечення спрямованості цих покриттів у потрібному напрямі, залежно від того, як розташовано імплантат і в якому напрямі відбуватиметься його знос.

У процесі плазмового нанесення покриттів використовують осадження розплавлених частинок порошку на нагріту поверхню металу, що спричинює зміну фазового й хімічного складу — появу склофази та аморфізацію матеріалу покриття, а також виникнення напружень або мікротріщин на межі

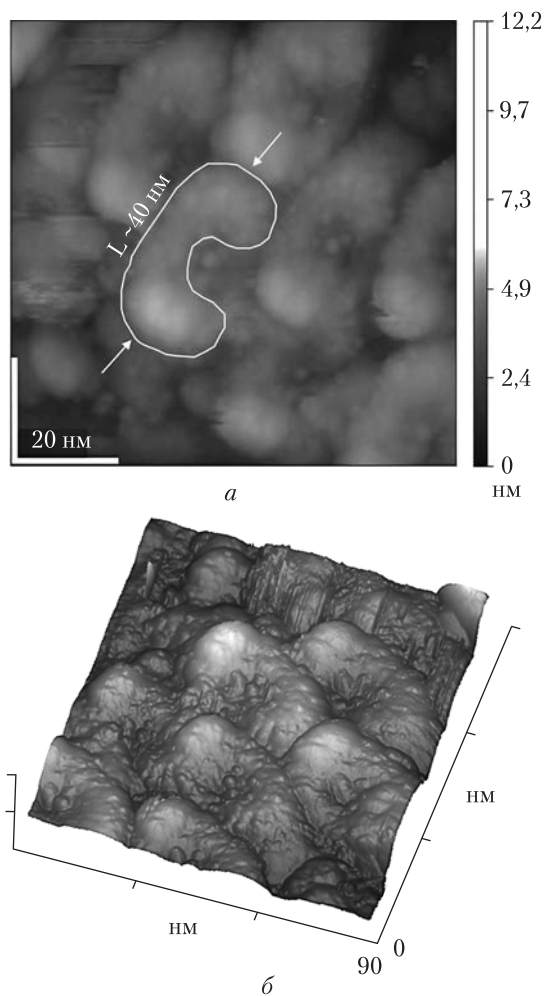


Рис. 2. Морфологія нанодисперсного апатиту кальцію: *a* — двомірне, *б* — тривимірне зображення

між покриттям і металом через різницю їх терморозширення. Аморфізацію покриття можна зменшити подальшим відпаленням імплантата з покриттям, але дефектність примезового шару і кількість мікротріщин при цьому зростають, а міцність адгезії знижується. Зменшити утворення тріщин можна обмеженням товщини покриттів до такої, що не перевищує 50 мкм, хоча вона недостатня для тривалої роботи покриття.

Для подолання цієї проблеми було розроблено метод створення покриттів за допомогою варіанта детонаційного нанесення, який використовує енергію горючих газів (переважно пропан-бутану) у суміші з киснем, а

також зі стисненим повітрям (азотом та аргонном). При цьому адгезія досягається завдяки значній кінетичній енергії частинок порошку, прискорених вибухом до швидкості близько 5 М. В результаті встановлено високу адгезію покриттів 80–250 МПа, відносно низьку пористість 0,5–1% і нанорозмірне формування структури [5].

Крім медичного застосування апатит кальцію, за умови вирішення ряду наукових і технічних проблем, може знайти широке застосування як сорбент важких металів і радіонуклідів. З огляду на високу питому поверхню отриманих порошків нанодисперсного апатиту кальцію було проведено апробацію його використання як сорбенту важких металів і матриць для захоронення радіоактивних відходів [6, 7]. Зважаючи на те, що наявні технології очищення та зберігання токсичних відходів найчастіше ґрунтуються на використанні механізму хімічного зв'язування токсичних речовин, що на практиці виявляє проблеми як використання небезпечних хімічних реагентів, так і подальшої утилізації хімічно нестійких сумішей, застосування нанодисперсного апатиту для тривалого зберігання та захоронення радіоактивних відходів і токсичних речовин у приповерхневих та глибинних могильниках, а також глибокого очищення високотоксичних промислових стоків дозволить значною мірою інтенсифікувати процес іммобілізації та спростити технологію безпечного поводження з відходами.

Конкретні результати з дослідження сорбції стронцію на апатиті кальцію дали змогу встановити, що сорбція ^{90}Sr на нанодисперсному апатиті з наступним переведенням його у кристалічний стан при 650°C приводить до 30-разового зниження показника десорбції ізотопу зі структури апатиту [6–8]. Високі значення величин десорбції для нанокристалічних осадів свідчать про те, що іони Sr^{2+} утворюють слабкі зв'язки зі структурою апатиту, можливо, адсорбуючись на поверхні замість протонів ОН-груп та/або формуючи аквакомплекси $\text{Sr}^{2+}\cdot n\text{H}_2\text{O}$. А під час формування кристалів апатиту ве-

ликих розмірів при прожарюванні відбувається ізоморфне включення слабкозв'язаних з поверхнею нанорозмірних частинок іонів Sr^{2+} у структуру апатиту. На основі проведених досліджень було запропоновано методику, згідно з якою для надійного видалення радіонукліда ^{90}Sr з водного розчину та утримання його в структурі апатиту адсорбцію слід проводити на нанодисперсному апатиті з наступним переведенням його у кристалічний стан.

Подальші роботи в галузі нанорозмірних апатитоподібних систем можуть бути спрямовані на вирішення фундаментальних проблем встановлення механізмів ефективного керування різноманітними властивостями апатитоподібних сполук за допомогою ізоморфних заміщень як у катіонній, так і в аніонній підґратках. Наразі показано високі сорбційні властивості апатиту кальцію, проте нез'ясованими залишаються механізми ефективного зв'язування радіонуклідів і токсичних речовин за умови очищення різнокомпонентних сумішей.

Нарешті, необхідною умовою використання нанодисперсного апатиту кальцію з метою транспортування лікарських препаратів у хвору кістку та впровадження вдосконалених біосумісних покриттів є проведення їх клінічної апробації.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Карбовский В.Л., Шпак А.П.* Апатиты и апатитоподобные соединения. Электронная структура и свойства. — К.: Наук. думка, 2010. — 382 с.
2. *Karbovskyy V.L., Shpak A.P., Kurgan N.A. et al.* Investigation of vibration anharmonicity in the crystal lattice of the mixed composition apatites // *Funct. Mater.* — 2011. — V. 18, N. 2. — P. 195–199.
3. *Шпак А.П., Карбовский В.Л., Курган Н.А., Сенкевич А.И.* Электронное строение фтороапатита кальция с анионными изоморфными замещениями // *Металлофизика и новейшие технологии.* — 2005. — Т. 27, № 12. — С. 1581–1590.
4. *Shpak A.P., Karbovskii V.L., Kurgan N.A. et al.* Electron structure of apatite-like compounds with isomorphic substitution in tetrahedral position // *Funct. Mater.* — 2005. — V. 12, N 4. — P. 695–699.
5. *Karbovskyy V.L., Dubok V.A., Klui N.I. et al.* Morphology and spectral behavior of gas detonation deposited

- hydroxyapatite nanocrystalline coatings // *Funct. Mater.* — 2012. — V. 19, N 3. — P. 1–6.
6. Курган Н.А., Розко А.Н., Калиниченко Е.А., Калиниченко А.М. Адсорбция Sr-90 на наноразмерных частицах ГАП // *Металлофизика и новейшие технологии.* — 2005. — Т. 27, № 11. — С. 1539–1549.
 7. Shpak A.P., Karbovskii V.L., Kurgan N.A. Peculiarities of the electronic structure of calcium and strontium apatites // *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* — 2007. — V. 156–158. — P. 457–462.
 8. Karbivskyy V.L., Kurgan N.A., Litovchenko A.S. et al. Adsorption properties of nano-dispersed apatites // *J. Mater. Sci. Eng.* — 2009. — V. 3, N 12. — P. 52–56.

Н.А. Курган

Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова
Национальной академии наук Украины
бульв. Вернадского, 36, Киев, 03680, Украина

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ АПАТИТОПОДОБНЫХ СИСТЕМ

В сообщении рассмотрены вопросы усовершенствования методов синтеза, установления основных закономерностей формирования структуры и свойств наноразмерных апатитоподобных систем. Приведены результаты исследований электронного и атомного строения нанодисперсного апатита кальция, рассмотрены корреляции между характеристиками его электронного строения, структурой и свойствами. Изучены его сорбционные свойства, намечены возможные

сферы применения в качестве матриц для захоронения радиоактивных отходов. Разработаны новые перспективные методы получения покрытий на основе апатита кальция для нужд медицины.

Ключевые слова: нанодисперсный апатит кальция, золь-гель метод, биоматериалы, атомное строение, сорбция, биоактивные нанокompозиты.

N.A. Kurgan

Kurdyumov Institute for Metal Physics
of National Academy of Sciences of Ukraine
36 Vernadsky Blvd, Kyiv, 03680, Ukraine

SYNTHESIS, STRUCTURE, AND PROPERTIES OF APATITE-LIKE NANOSCALE SYSTEMS

In the report were examined the questions of synthesis methods improving, of structure and properties basic patterns establishment of apatite-like nanoscale systems. The results of electronic and atomic structure investigations of nanodispersed calcium apatite were presented. The correlations between characteristics of its electronic structure, atomic structure, and properties were established. There were investigated its sorption properties and identified possible areas of its use as matrices for radioactive waste disposal. The new advanced methods of calcium apatite based coatings preparation for medical needs were developed.

Keywords: nanodispersed calcium apatite, sol-gel method, biomaterials, atomic structure, sorption, bioactive nanocomposites.



Наталія КУРГАН

*Кандидат фізико-математичних наук,
науковий співробітник відділу спектроскопії поверхні твердого тіла
Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України.*

У 2002 р. закінчила фізичний факультет Київського національного університету імені Тараса Шевченка і вступила до аспірантури Технічного центру НАН України. 2008 року захистила кандидатську дисертацію на тему «Вплив ізоморфних заміщень на електронну будову та властивості апатитоподібних сполук на основі лужноземельних елементів» (науковий

керівник — доктор фізико-математичних наук В.Л. Карбівський).

Є співавтором 19 наукових статей. Стипендіат Президента України для обдарованої молоді (2010–2012 рр.).

Коло наукових інтересів — атомна й електронна будова апатитоподібних систем; структура і властивості функціональних наноматеріалів біомедичного призначення; нанотехнології та наноматеріали для екологічного моніторингу.