

Научная статья
УДК 54.056:546.02
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.029

ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИЕ ГИДРОКСИАПАТИТЫ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Ю. О. Зобкова^{1✉}, Н. В. Петракова², О. В. Баранов³, А. А. Егоров⁴, В. С. Комлев⁵

^{1–5}Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

¹nyo.94@yandex.ru✉

Аннотация

Методом осаждения растворов солей нитратов кальция, церия и гидрофосфата аммония получены наноразмерные порошки гидроксиапатитов (ГА), содержащие ионы церия (Ce) в количестве 0, 0,09, 0,23 и 0,46 мас. %. Изучены структурно-морфологические характеристики и термическая стабильность в различных средах церийсодержащих ГА (Ce-ГА). Проведена оценка влияния количественного содержания и валентного состояния ионов Ce, а также условий термической обработки на люминесцентные свойства материалов.

Ключевые слова:

биокерамика, гидроксиапатит, церий, замещения, люминесцентные свойства

Благодарности:

исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 23-23-00640, <https://rscf.ru/project/23-23-00640>.

Финансирование:

грант Российского научного фонда № 23-23-00640, <https://rscf.ru/project/23-23-00640>.

Для цитирования:

Церийсодержащие гидроксиапатиты: синтез, структура и люминесцентные свойства / Ю. О. Зобкова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 182–188. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.029.

Original article

CERIUM-CONTAINING HYDROXYAPATITES: SYNTHESIS, STRUCTURE AND LUMINESCENT PROPERTIES

Yu. O. Zobkova¹, N. V. Petrakova², O. V. Baranov³, A. A. Egorov⁴, V. S. Komlev⁵

^{1–5}Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the RAS, Moscow, Russia

¹nyo.94@yandex.ru

Abstract

In the work, nanopowders of hydroxyapatites (HA), containing 0, 0.09, 0.23 and 0.46 wt. % cerium ions (Ce), were obtained by precipitation of solutions of calcium nitrate, cerium nitrate and ammonium hydrophosphate. Structural and morphological characteristics, and thermal stability in various media of cerium-containing HA (Ce-HA) were studied. The influence of the quantitative content and valence state of Ce ions, as well as the conditions of heat treatment on the luminescent properties of materials has been evaluated.

Keywords:

bioceramics, hydroxyapatite, cerium, doping, luminescence

Acknowledgments:

the research was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation No. 23-23-00640, <https://rscf.ru/project/23-23-00640>.

Funding:

Russian Science Foundation grant No. 23-23-00640, <https://rscf.ru/project/23-23-00640>.

For citation:

Cerium-containing hydroxyapatites: synthesis, structure and luminescent properties / Y. O. Zobkova [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 182–188. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.029.

Введение

Современные стратегии регенеративной медицины направлены на решение социально значимых проблем, связанных с лечением и профилактикой наиболее распространённых острых заболеваний, а также на повышение терапевтической и диагностической эффективности их лечения. В области

биоматериаловедения последнее время ведётся активная разработка синтетических остеопластических материалов с функциональной активностью, направленной на усиление процессов регенерации костной ткани, возможностью адресной доставки лекарственных препаратов в поражённую зону, а также на обеспечение других функций, таких как оптические свойства. Материалы на основе фосфатов кальция являются наиболее перспективными для использования в реконструктивной хирургии и инженерии костной ткани. Фосфаты кальция (ФК), в частности гидроксиапатит (ГА), по фазовому и химическому составу являются аналогами минерального компонента костной ткани человека, обладают превосходной биосовместимостью и биологической активностью. Химическое допирование кристаллической структуры ФК ионами, несущими разнонаправленные свойства, — один из способов функционализации предназначенных для регенерации костной ткани материалов [1–4].

Активно развивающимся направлением в изучении изоморфного замещения ФК является использование редкоземельных элементов (РЗЭ), обладающих высоким химическим сродством к кальцию в биомолекулах и тканях и уникальными оптическими, магнитными и каталитическими свойствами. В настоящее время РЗЭ являются перспективными визуализирующими агентами в области биоимиджинга для диагностики и лечения повреждённых органов и тканей благодаря их способности к люминесценции в широком диапазоне электромагнитного излучения, узкой ширине полосы излучения, фотохимической стабильности и длительному времени жизни излучения. Эта особенность в сочетании с присущими им биологическими свойствами делает их перспективными для применения в медицине, в том числе в терапии, визуализации и диагностике [5, 6].

Ионы редкоземельного церия обладают рядом уникальных для медицины свойств: антибактериальным, антиоксидантным и противоопухолевым действием. Отличительной особенностью этого элемента является его переходная валентность: (III), (IV), которая влияет на свойства его соединений, в том числе каталитические и оптические. Экранированный ион Ce (III) способен к фотолюминесценции при УФ-облучении, тогда как Ce (IV) способен только к активному поглощению. Включение ионов церия (III) в структуру биосовместимого материала позволит наделить его характерными для элемента свойствами.

Ионы церия и кальция имеют близкие размеры ионных радиусов и значения координационных чисел, что является основным условием для изоморфного замещения, однако для успешного включения допанта в структуру ФК требуется учитывать не только значения ионных радиусов и координационного окружения допанта и матрицы, но и валентность, схему зарядовой компенсации, пространственное размещение, механизм изоморфизма. В связи с этим настоящая работа посвящена изучению процессов частичного замещения ионов кальция на ионы церия в ГА и установлению влияния содержания церия на свойства полученных материалов [7–10].

Материалы и методы

Синтез порошков проводили химическим осаждением, используя растворы нитрата кальция, нитрата церия и гидрофосфата аммония. Церий вводили в количестве 0,1, 0,25 и 0,5 мол. % от количества кальция, соблюдая атомное соотношение $(Ca + Ce)/P = 1,67$. Синтез проводили при постоянном перемешивании, при комнатной температуре и pH среды $11 \pm 0,5$. Полученный осадок подвергали старению в течении 7 сут, затем фильтровали, промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе при температуре 70 °C и просеивали через капроновое сито с размером ячейки 100 мкм.

Термическую обработку порошков проводили при различных условиях: окислительную среду достигали при помощи обжига в печах с SiC-нагревателями в воздушной среде при температуре 1300 °C; мягкую восстановительную среду — посредством горячего прессования (ГП) порошков в печи горячего прессования Thermal technology Inc HP 250-3560-20 в углеродной пресс-форме в атмосфере аргона при давлении 30 МПа и температуре до 1200 °C.

Полученные материалы аттестовывали комплексом методов: с помощью аналитического метода атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP) на атомно-эмиссионном спектрометре Optima 5300DV (PerkinElmer Inc, США) определяли количественное содержание Ca, P

и Се; с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота БЭТ определяли площадь удельной поверхности ($S_{уд}$) порошков; наличие характерных функциональных групп исследовали с помощью вакуумного ИК-спектрометра Vertex 70V (Bruker, США); оценку морфологии полученных порошков проводили с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-1011, (JEOL Ltd., Япония); исследование фазового состава и термической стабильности материалов выполняли с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометрах Shimadzu XRD-6000 и Rigaku Ultima IV. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) образцов регистрировали с помощью спектрометра Perkin Elmer LS55.

Результаты и их обсуждение

Порошки церийсодержащих гидроксипапатитов (Се-ГА) после синтеза отвечали структуре аморфного фосфата кальция (АФК), согласно результатам ИК-спектроскопии (рис. 1). По результатам химического анализа установлено, что церий входит в состав материала практически в полной мере от расчётного, что составляет 0, 0,09, 0,23 и 0,46 мас. %. Порошки ГА-0 сложены частицами эллипсоидной формы, введение ионов Се приводит к изменению формы частиц до игольчатой, при этом порошки более склонны к агломерации. По данным метода БЭТ, средний размер частиц составил 13–15 нм.

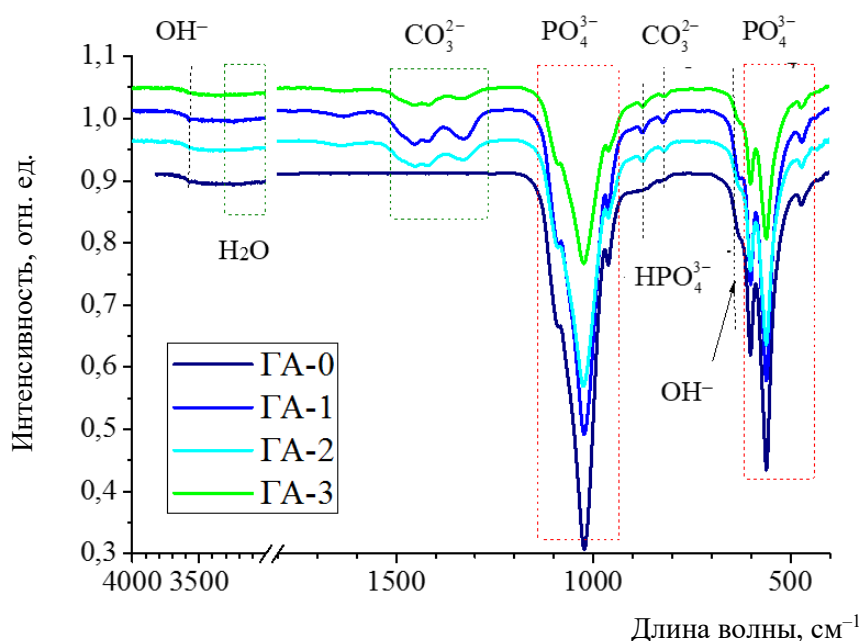


Рис. 1. ИК-спектры порошков Се-ГА после синтеза

Согласно результатам рентгенофазового анализа, порошки Се-ГА, термообработанные при 1300 °С в окислительной среде, отвечают структуре ГА (рис. 2а). Введение ионов церия в количестве 0,09 мас. % и выше приводит к образованию фазы диоксида церия (CeO_2), количество которой увеличивается с повышением содержания церия в материале. При синтезе ионы Се вводятся через раствор нитрата Се (3+), с последующей термической обработкой на воздухе протекают процессы окисления ионов Се (3+) до Се (4+) с формированием фазы CeO_2 . Расчёты параметров кристаллической решетки a и c порошков Се-ГА, термообработанных при 1300 °С в окислительной среде, показали незначительное изменение элементарной ячейки с введением ионов церия в состав и последующим повышением его количества. При этом на микроструктурах керамики на основе ГА, содержащего 0,46 мас. % церия (ГА-3), полученной обжигом при тех же условиях, отмечено наличие областей фазы CeO_2 , слагаемых частицами другой морфологии. Согласно результатам ЭДА, содержание ионов Се в этих областях выше, чем в материале (рис. 2б).

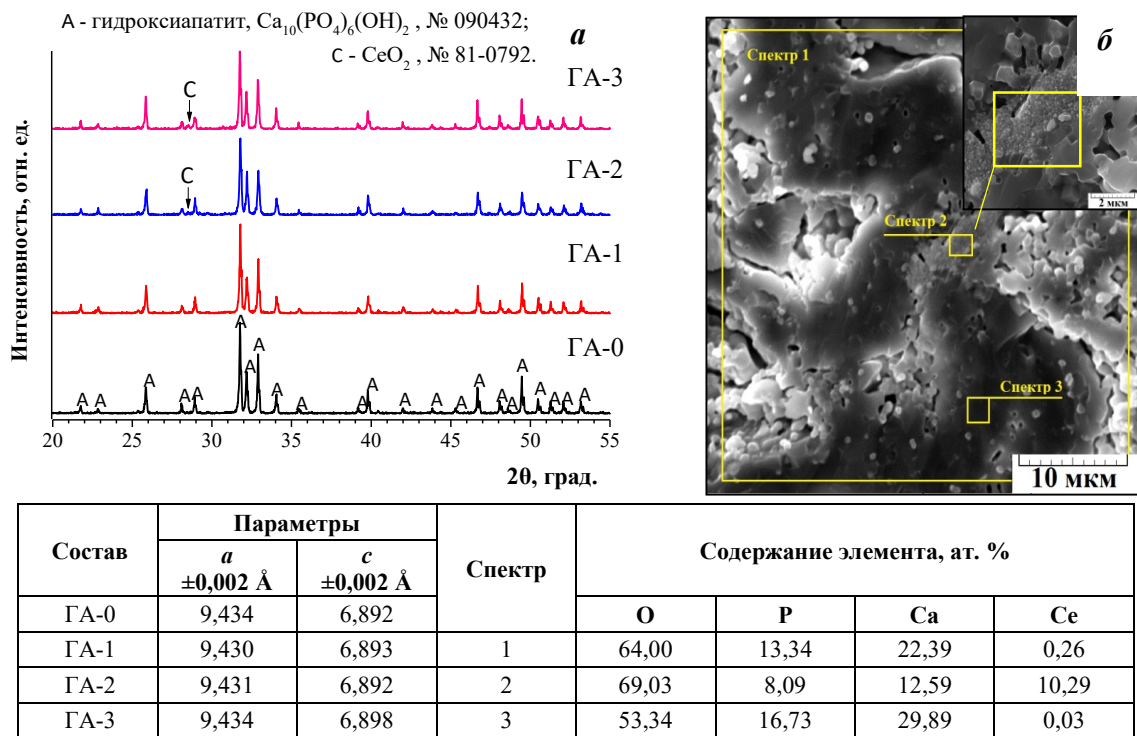


Рис. 2. Характеристики материалов на основе Се-ГА, термообработанных при 1300 °С в окислительной среде: *а* — дифрактограммы порошков и параметры кристаллической решётки; *б* — СЭМ-изображение поверхности скола керамики СеГА-0,5 и результаты ЭДА

Таким образом, можно предположить, что после синтеза были получены порошки аморфного фосфата кальция, характеризующиеся атомным соотношением $(Ca + Ce)/P = 1,67$, содержащие ионы Се (3+) в количестве 0, 0,09, 0,23 и 0,46 мас. %. Последующая термическая обработка при 1300 °С в окислительной среде, необходимая для формирования фазы ГА, приводит к окислению Се (3+), формированию фазы СеО₂, что не позволяет получить монофазный продукт.

Параметры кристаллической решётки ГА-2 и ГА-3, полученных при ГП

Температура, °С	ГА-2		ГА-3	
	<i>a</i> ± 0,002, Å	<i>c</i> ± 0,002, Å	<i>a</i> ± 0,002, Å	<i>c</i> ± 0,002, Å
900	9,374	6,867	9,416	6,880
1000	9,407	6,885	9,418	6,882
1100	9,414	6,880	9,415	6,878
1200	9,419	6,880	9,417	6,882

Предотвратить окисление Се (3+) возможно посредством использования восстановительной или защитной среды в процессе термообработки материала. В настоящей работе использовали метод горячего прессования в углеродной пресс-форме в среде аргона при температуре 900, 1000, 1100 и 1200 °С. Посредством ГП были получены монофазные ГА-материалы, стабильные до 1200 °С. Согласно результатам расчёта параметров кристаллической решётки (табл.), установлено, что параметры *a* и *c* для ГА-2 с ростом температуры ГП от 900 до 1000 °С резко возрастают, затем происходит их монотонный рост. Тенденции изменения размеров кристаллической решётки связаны с вхождением иона Се (3+), имеющего больший, чем Са (2+), ионный радиус (до 1000 °С) и с последующим его

перераспределением с ростом температуры (выше 1000 °С). Для ГА-3 с ростом температуры параметры a и c изменяются незначительно и приближаются к значениям для ГА-2 при 1200 °С. Возможно, встраивание иона Се (3+) происходит при температуре 900 °С, выше которой его положение не меняется.

При изучении возможности вхождения церия в кристаллическую решётку ГА матрицы одним из важных критериев является наличие у материала люминесцентных свойств. Интенсивность фотолюминесценции Се (3+) значительно выше, чем Се (4+), таким образом, по интенсивности свечения материала можно судить о валентности ионов церия в составе материала. На рис. 3а представлены ФЛ-спектры порошков Се-ГА после синтеза, они имеют сложный вид, характерный для собственной люминесценции ГА. Присутствуют пики с максимумами при 420 и 490 нм, которые отвечают переходам $5d-2F_{5/2}$ и $5d-2F_{7/2}$ в ионизированном Се (3+). Так как свечение ионов Се (3+) и ГА лежит в одном диапазоне длины волны, введение ионов церия способствует изменению интенсивности свечения матрицы, но не приводит к появлению дополнительных спектральных полос. Установлено, что введение ионов Се и увеличение его количества до 0,23 мас. % приводит к повышению интенсивности ФЛ ГА. Дальнейшее повышение концентрации до 0,46 мас. % приводит к снижению уровня свечения, что можно связать с эффектом концентрационного гашения. Наличие люминесцентных свойств ГА и их зависимость от концентрации допанта даёт основание полагать, что ионы церия в порошках после синтеза находятся в трёхвалентном состоянии. Получение керамики обжигом в окислительной среде при температуре 1300 °С сопровождается окислением Се (3+) → (4+) и его высвобождением из структуры с формированием фазы СеО₂, которая не люминесцирует при УФ-облучении (рис. 3б). В восстановительных условиях (ГП) церий перераспределяется в решётке ГА, сохраняя трёхвалентное состояние, что отражается в повышении интенсивности свечения материалов (рис. 3в).

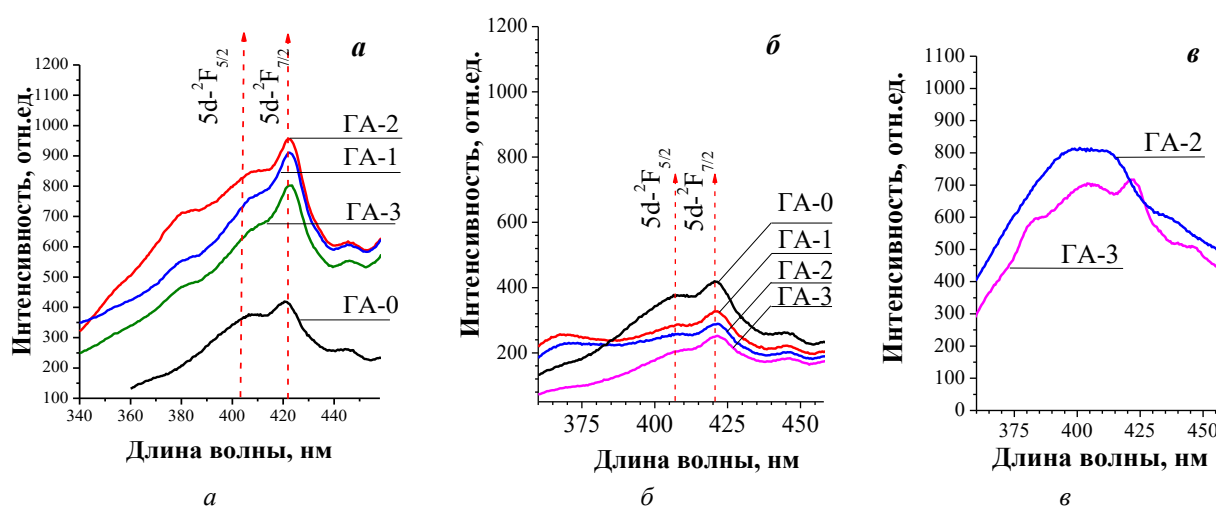


Рис. 3. ФЛ-спектры Се-ГА: а — порошков после синтеза; б — порошков, термообработанных при 1300 °С в окислительной среде; в — керамики, полученной ГП при температуре 1000 °С

Выводы

Осаждением из растворов получены наноразмерные порошки церийсодержащих гидроксиапатитов с содержанием церия 0, 0,09, 0,23 и 0,46 мас. %. Средний размер (13–15 нм) и вытянутая форма частиц незначительно изменяются в зависимости от концентрации допанта. Полученные порошки церийсодержащего ГА обладают люминесцентными свойствами в фиолетово-синем спектре, при этом в ряду концентраций допанта интенсивность люминесценции Се-ГА растёт и снижается за счёт концентрационного гашения (при содержании Се 0,46 мас. %). Процессы изоморфного замещения ионов кальция на ионы церия в ГА зависят от атмосферы и температуры обработки: в воздушной среде

церий окисляется и сегрегируется в отдельную фазу CeO_2 , в восстановительной среде образуется монофазный материал на основе ГА с преимущественным содержанием Ce (3+). Такие материалы характеризуются интенсивным фотолюминесцентным свечением.

Список источников

1. Hench L. L. Bioceramics: from concept to clinic // J. Am. Ceram. Soc. 1991. Vol. 74. P. 1487–1510.
2. Doremus R. H. Review: bioceramics // J. Mater. Sci.: Mater. Eng. 1992. Vol. 27. P. 285–297.
3. Баринов С. М., Комлев В. С. Подходы к созданию пористых материалов на основе фосфатов кальция, предназначенных для регенерации костной ткани // Неорганические материалы. 2016. Т. 52, № 4. С. 383–391.
4. Баринов С. М., Комлев В. С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005. 204 с.
5. Uskoković V. Ion-doped hydroxyapatite: An impasse or the road to follow? // Ceramics International. 2020. Vol. 46. P. 11443–11465.
6. Rare earth element doped hydroxyapatite luminescent bioceramics contrast agent for enhanced biomedical imaging and therapeutic applications / S. Mondal [et al.] // Ceramics International. 2020. Vol. 46, No. 18. P. 29249–29260.
7. Церийсодержащие гидроксипатиты с люминесцентными свойствами / Ю. О. Никитина [и др.] // Журнал неорганической химии. 2021. Т. 66, № 8. С. 951–957.
8. Copper and cerium co-substituted hydroxyapatite: powders synthesis and sintering / Y. O. Nikitina [et al.] // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2020. Vol. 848. P. 012061.
9. Phases formation in cerium-doped hydroxyapatite / N. V. Petrakova [et al.] // J. Physics: Conference Series. 2021. Vol. 1942, No. P. 012036.
10. Термическая стабильность и люминесцентные свойства церийсодержащего трикальцийфосфата / Ю. О. Никитина [и др.] // Неорганические материалы. 2023. Т. 59, № 4. С. 408–418.

References

1. Hench L. L. Bioceramics: from concept to clinic. Journal of the American Ceramic Society, 1991, Vol. 74, pp. 1487–1510.
2. Doremus R. H. Review: bioceramics. Journal of Materials Science: Materials in Engineering's, 1992, Vol. 27, pp. 285–297.
3. Barinov S. M., Komlev V. S. Podhody k sozdaniyu poristyh materialov na osnove fosfatov kal'ciya, prednaznachennyh dlya regeneracii kostnoj tkani [Approaches to the fabrication of calcium phosphate-based porous materials for bone tissue regeneration]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2016, Vol. 52, No. 4, pp. 383–391. (In Russ.).
4. Barinov S. M., Komlev V. S. *Biokeramika na osnove fosfatov kal'ciya* [Bioceramics based on calcium phosphates]. Moscow, Nauka, 2005, 204 p.
5. Uskoković V. Ion-doped hydroxyapatite: An impasse or the road to follow? Ceramics International, 2020, Vol. 46, pp. 11443–11465.
6. Mondal S., Nguyen V. T., Park S. Choi J., Vo T. M. T., Shin J. H., Kang Y.-H., Oh J. Rare earth element doped hydroxyapatite luminescent bioceramics contrast agent for enhanced biomedical imaging and therapeutic applications. Ceramics International, 2020, Vol. 46, No. 18, pp. 29249–29260.
7. Nikitina Yu. O., Petrakova N. V., Demina A. Yu., Kozyukhin S. A., Lysenkov A. S., Barinova S. M., Komlev V. S. Cerijsoderzhashchie gidroksiapatity s lyuminescentnymi svojstvami [Cerium-Containing Hydroxyapatites with Luminescent Properties]. *Zhurnal neorganicheskoy himii* [Russian Journal of Inorganic Chemistry], 2021, Vol. 66, No. 8, pp. 1067–1072. (In Russ.).
8. Nikitina Y. O., Petrakova N. V., Egorov A. A., Titov D. D., Ashmarin A. A., Barinov S. M., Komlev V. S. Copper and cerium co-substituted hydroxyapatite: powders synthesis and sintering. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, Vol. 848, pp. 012061.

9. Petrakova N. V., Nikitina Yu. O., Egorov A. A., Titov D. D., Baranov O. V., Barinov S. M., Komlev V. S. Phases formation in cerium-doped hydroxyapatite. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, Vol. 1942, No. 1, pp. 012036.
10. Nikitina Yu. O., Petrakova N. V., Kozyukhin S. A., Sirotkin V. P., Konovalov A. A., Kargin Yu. F., Barinov S. M., Komlev V. S. Termicheskaya stabil'nost' i lyuminescentnye svoystva cerijsoderzhashchego trikal'cijfosfata [Thermal stability and luminescence properties of cerium-containing tricalcium phosphate]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2023, Vol. 59, No. 4, pp. 394–403. (In Russ.).

Информация об авторах

Юлия Олеговна Зобкова — кандидат технических наук, младший научный сотрудник;

Наталья Валерьевна Петракова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

Олег Витальевич Баранов — младший научный сотрудник;

Алексей Александрович Егоров — кандидат технических наук, научный сотрудник;

Владимир Сергеевич Комлев — член-корреспондент РАН, доктор технических наук, директор ИМЕТ РАН.

Information about the authors

Yulya O. Zobkova — PhD (Engineering), Junior Researcher;

Natalya V. Petrakova — PhD (Engineering), Senior Researcher;

Oleg V. Baranov — Junior Researcher;

Alexey A. Egorov — PhD (Engineering), Researcher;

Vladimir S. Komlev — Corresponding Member RAS, Dr. Sc. (Engineering), Director.

Статья поступила в редакцию 02.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 02.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.