

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 549.02+546.05+546.571

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ИСХОДНОГО РЕАГЕНТА
НА ПРОЦЕСС МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА
СЕРЕБРОЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА

© 2025 г. С. В. Макарова^a, *, И. А. Бородулина^a, Н. В. Еремина^a,
И. Ю. Просанов^a, Н. В. Булина^a

^aИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090 Россия

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

Поступила в редакцию 20.08.2024 г.

После доработки 28.11.2024 г.

Принята к публикации 28.11.2024 г.

Образцы гидроксиапатита, в которых катионы кальция замещены на катионы серебра, получены механохимическим методом с использованием в качестве источников ионов-заместителей нитрата и фосфата серебра. Полученные образцы исследованы методами рентгеновской дифракции и инфракрасной спектроскопии. Установлено, что при использовании AgNO_3 в продуктах синтеза присутствует остаточный нитрат, тогда как применение Ag_3PO_4 позволяет получить однофазный серебrozамещенный карбонат-гидроксиапатит. Введение катионов серебра в положение катионов кальция увеличивает параметры кристаллической решетки гидроксиапатита.

Ключевые слова: гидроксиапатит, механохимический синтез, замещение, нитрат серебра, фосфат серебра

DOI: 10.31857/S0044457X25020029, **EDN:** IDJBUO

ВВЕДЕНИЕ

С давних пор для восстановления костных дефектов и переломов использовали аутологичную кость. Обладая неоспоримыми преимуществами, указанный метод имеет существенные недостатки – постоперационные осложнения (инфекции и тромбозы), которые могут привести к отторжению имплантата и даже к летальному исходу. Постоянное развитие науки и медицинских технологий позволяет использовать в качестве заменителя костной ткани синтетический материал. Это особенно важно в таких областях медицины, как реконструктивная хирургия, ортопедия, стоматология и челюстно-лицевая хирургия. Среди синтетических заменителей наибольшее сходство с нативной тканью имеет гидроксиапатит кальция (ГА, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) [1–3]. Обладая высокой биосовместимостью и остеокондуктивностью, имплантированный ГА способен образовывать прочные связи с нативной костной тканью. Сходство химического состава ГА с составом кости человека делает его подходящей альтернативой аутологичным костным трансплантатам. Серьезной проблемой при использовании костных имплантатов остаются бактериальные инфекции, которые осложняют

процесс заживления и могут привести к неудачному исходу хирургической операции. Если костные имплантаты будут обладать антибактериальными свойствами, то это поможет снизить вероятность возникновения инфекций и ускорить восстановление, а также уменьшить дозировку антибактериальных средств, используемых при оперативном вмешательстве, что даст положительный эффект на общее состояние пациента.

Известным методом придания антибактериальной устойчивости биоматериалам и медицинским устройствам считается использование серебра [4–6]. Серебро и его соединения, благодаря своим антисептическим свойствам в отношении многих видов бактерий, включая *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus*, обладают сильным антибактериальным действием [7].

Известно, что структура ГА позволяет проводить ряд катионных [8, 9] и анионных замещений [3], а также мультизамещения [3, 10]. Синтез Ag-замещенного ГА ($\text{Ag}-\text{ГА}$) проводят различными методами, используя разные подходы. В работе [11] использовали жидкофазный метод синтеза (осаждение из растворов), который предполагает растворение Ag_2O в разбавленной H_3PO_4 и

медленное капельное добавление к полученной суспензии раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при $\text{pH} = 7.0$. Итоговую суспензию выдерживали 24 ч при 25°C и далее фильтровали. Полученный порошок промывали дистиллированной водой, сушили при 105°C и перетирали в ступке. Авторами [12] показано, что при осаждении частиц Ag-ГА в качестве источника ионов серебра также можно использовать нитрат серебра. Применяя методику осаждения, можно получить однофазный хорошо окристаллизованный ГА, содержащий ионы серебра. Основными недостатками данного метода являются очень жесткие условия синтеза с необходимостью поддержания определенного значения pH и температуры реакционной среды, а также применение ряда дополнительных процедур (отмывка, фильтрация, сушка). В работе [13] для получения Ag-ГА авторы еще больше усложнили методику синтеза, добавив к процедурам осаждения этап микроволновой обработки раствора с целью создания наноразмерных частиц апатита с узким распределением по размерам. Следует отметить, что, по данным [11–13], даже невысокое содержание серебра в ГА может минимизировать риск бактериального заражения без ущерба для биологической активности материала, делая его перспективным для дальнейшего применения.

Для синтеза Ag-ГА использовали также золь-гель метод. Исходные реагенты $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и P_2O_5), являющиеся источниками кальция и фосфора, а также AgNO_3 , авторы [14] растворяли в безводном этаноле и медленно смешивали в течение 30 мин до образования золя. Готовый золь выдерживали в течение 48 ч. Далее были получены тонкие пленки Ag-ГА путем многократного погружения образцов стекол в полученный золь с последующей сушкой и финальным прокаливанием при 600°C . Исследование состава пленок показало, что такая методика синтеза не позволяет получить однофазный материал. В работе [15] для получения Ag-ГА также использовали золь-гель метод, однако в качестве источника фосфора применяли гидрофосфат диаммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Соединения AgNO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ растворяли в этаноле. В отдельной емкости растворяли в этаноле нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Растворы отдельно перемешивали в течение 24 ч при 40°C , затем их медленно объединяли. Итоговый раствор выдерживали еще 3 сут при комнатной температуре, а затем в течение суток при 40°C . К сожалению, авторы не привели результаты рентгенофазового анализа полученного материала, поэтому информация о фазовой чистоте

образцов в работе отсутствует. Однако в работе указано, что покрытия, полученные из синтезированного золя, проявляют антибактериальное действие против *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus*. Таким образом, золь-гель метод требует больших временных затрат и не всегда позволяет получить монофазный материал.

В работе [16] для синтеза Ag-замещенных порошков ГА с заданным содержанием серебра был использован ультразвуковой распылительный пиролиз. Исходными реагентами служили $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, HNO_3 и AgNO_3 . Авторы сообщают, что при этом способе синтеза параметры решетки ГА, сформированного в присутствии ионов серебра, не отличаются от параметров незамещенного ГА, поэтому атомы серебра, вероятнее всего, распределены по объему полученных микросфер ГА в виде включений.

Наиболее простая процедура синтеза Ag-ГА описана в работе [17]. Авторы получили монофазный материал путем механохимической обработки смеси $\text{Ca}(\text{OH})_2$, P_2O_5 и AgNO_3 в планетарной шаровой мельнице со стальными шарами при скорости вращения стальных барабанов 600 об/мин. Длительность обработки составляла 3 ч. В полученной серии образцов авторы зарегистрировали увеличение объема элементарной ячейки, пропорциональное концентрации введенного серебра. В работе [18] сообщается, что увеличение скорости вращения барабанов до 1800 об/мин позволяет сократить время синтеза до 30 мин. Явным преимуществом механохимического способа является замкнутость реакционной системы, в которой не требуется поддержание определенного значения pH среды и участия растворителей, а значит, нет и отключений в отношении Ca/P. Поскольку в системе нет растворителей, нет и примесных ионов, следовательно, нет необходимости в отмыке, фильтрации и сушке [19, 20]. Метод является одностадийным и не требует использования дорогостоящих исходных реагентов.

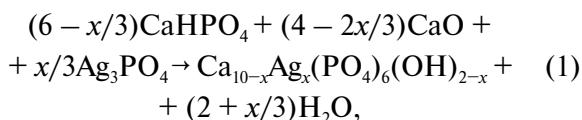
На основании проведенного литературного поиска можно сделать вывод, что для жидкофазных методов синтеза Ag-ГА чаще всего используют хорошо растворимый нитрат серебра, который приводит к необходимости отмыки конечного продукта от примесной нитратной группы [14–17]. Фосфат серебра в данных методах не используют, так как он является малорасторимым ($\text{PR}_{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = 1.3 \times 10^{-20}$) [21]. Твердофазный механохимический метод синтеза Ag-ГА позволяет использовать Ag_3PO_4 , расширяя тем самым линейку источников замещающих ионов.

Цель настоящей работы – исследование влияния состава исходного реагента-носителя катионов серебра на процесс механохимического синтеза Ag-ГА в планетарной шаровой мельнице. В качестве источников замещающих ионов использовали фосфат и нитрат серебра. Проведено сравнение с опубликованными ранее результатами [18], где для синтеза Ag-ГА использовали оксид серебра Ag_2O .

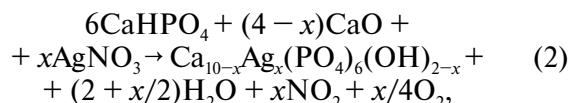
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Механохимический синтез образцов Ag-ГА с различным содержанием замещающих ионов проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 в стальных барабанах со скоростью вращения 1800 об/мин со стальными шарами массой 200 г. Реакционные смеси готовили с использованием гидроортофосфата кальция CaHPO_4 (ч. д. а., ООО “Вектон”), свежепрокаленного оксида кальция CaO (ч. д. а., ООО “Химпром”), а также фосфата серебра Ag_3PO_4 (содержание основного вещества 98%, Acros Organics) и нитрата серебра AgNO_3 (х. ч., АО “Сибпроект”) в качестве источников замещающих ионов.

Смеси исходных реагентов готовили в соответствии с реакциями (1) и (2), согласно которым замещение катионов кальция катионами серебра предполагалось с учетом отношения $(\text{Ca} + \text{Ag})/\text{P} = 1.67$.



где $x = 0, 0.2, 0.5, 1, 1.5, 2$.



где $x = 0, 0.2, 0.5, 1, 1.5$.

Механохимическую обработку реакционных смесей проводили в течение установленного оптимального времени в условиях водяного охлаждения предварительно футерованных барабанов. Футеровку шаров и внутренней поверхности барабанов осуществляли смесью того же состава, что и синтезируемый продукт.

Дифрактограммы регистрировали на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) в интервале углов $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$ с шагом 0.0195° и временем накопления 17 с на каждый шаг. Фазовый состав продуктов синтеза анализировали с использованием порошковой базы данных

PDF-4 (2011 г.). Параметры решетки наблюдаемых фаз, область когерентного рассеяния (**OKР**) и концентрации фаз определяли путем моделирования дифрактограмм методом Ритвельда в программе для полнофирменного анализа Topas 4.2 (Bruker, Германия). Инструментальный вклад учитывали методом фундаментальных параметров.

ИК-спектры измеряли на приборе Инфраклюм-801 (Simex, Россия) в таблетках KBr (4 мг образца на 540 мг KBr) в интервале длин волн 500–4000 cm^{-1} .

Эксперименты по термическому анализу были выполнены на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F1 Jupiter (Netzsch, Германия), сопряженном с квадропольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos (Netzsch, Германия) для анализа выделяющихся продуктов. Одновременно проводили термографию, дифференциальную сканирующую калориметрию и регистрацию выделяемого газа. Измерения выполняли в потоке газовой смеси аргона и кислорода (80 : 20) при скорости нагрева 10 град/мин. Масса анализируемого образца составляла 30 мг. Анализируемый образец помещали в корундовый тигель.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определение оптимального времени механохимического синтеза Ag-ГА

Для определения оптимального времени механохимического синтеза Ag-ГА была исследована кинетика процесса для образцов состава, соответствующего реакциям (1) и (2) при $x = 1$.

На рис. 1 представлены дифрактограммы и ИК-спектры реакционной смеси с фосфатом серебра (реакция (1)) после механической обработки в мельнице в течение разного времени. Из дифрактограмм (рис. 1а) видно, что фаза ГА начинает формироваться в смеси исходных реагентов уже после 5 мин механического воздействия, а после 15 мин продукт становится однофазным, и его дифрактограмма не меняется с дальнейшим увеличением времени обработки. Следует отметить, что формирование зародышей фазы ГА при введении в реакционную среду катионов серебра проходит через стадию образования промежуточной фазы $\text{Ca}_{21-x}(\text{HPO}_4)_{2x}(\text{PO}_4)_{14-2x}$ со структурой витлокита [22], являющейся предшественником замещенного ГА, с отношением $\text{Ca}/\text{P} = 1.5$, которое получается при синтезе Ag-замещенного ГА с $x = 1$. При синтезе ГА без замещения данная фаза не наблюдается [23], так

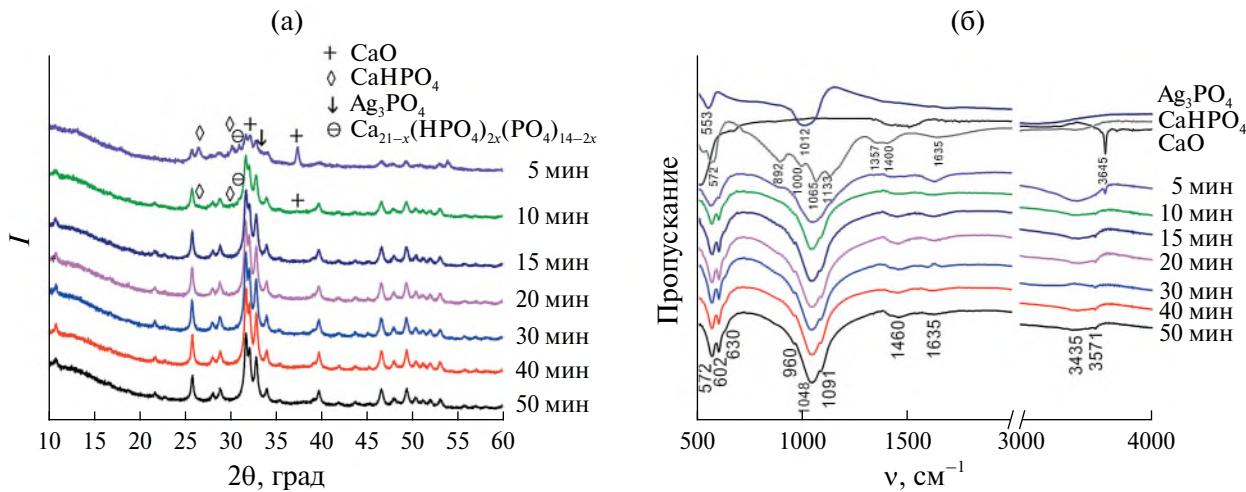


Рис. 1. Изменение дифрактограмм (а) и ИК-спектров (б) образцов состава, соответствующего реакции (1) при $x = 1$, в процессе механохимического синтеза. Неотмеченные рефлексы относятся к фазе ГА.

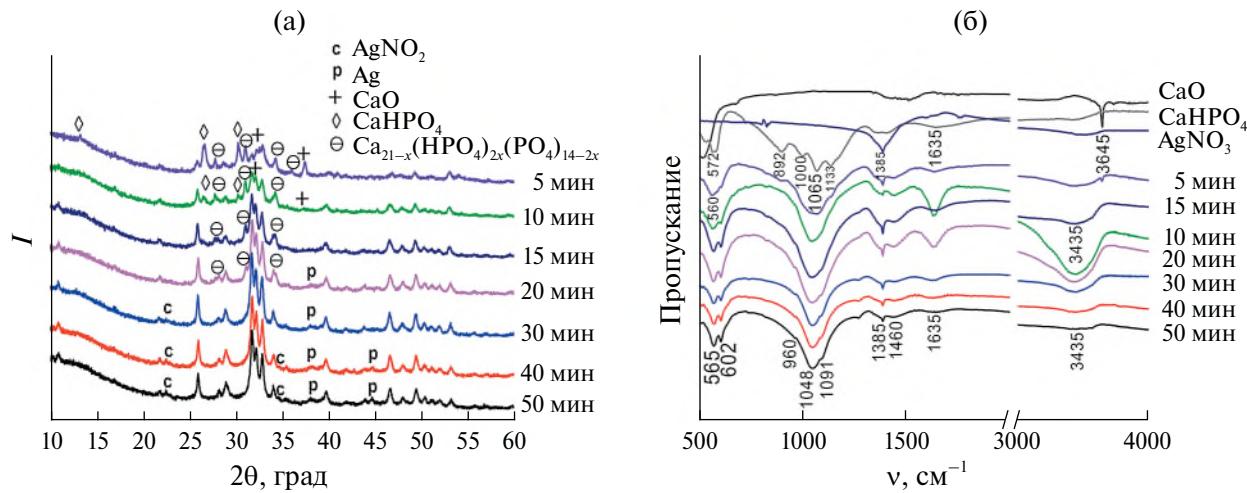


Рис. 2. Изменение дифрактограмм (а) и ИК-спектров (б) образцов состава, соответствующего реакции (2) при $x = 1$, в процессе механохимического синтеза. Неотмеченные рефлексы относятся к фазе ГА.

как в этом случае отношение Ca/P в исходной смеси равно 1.67.

В ИК-спектре реакционной смеси с фосфатом серебра после 5 мин механической обработки (рис. 1б) на фоне широких интенсивных полос поглощения, принадлежащих апатиту, просматриваются полосы исходных реагентов. После 10 мин обработки примесные полосы не детектируются, а полосы, принадлежащие структуре ГА, становятся более узкими, начиная с 15-й минуты обработки дальнейшие изменения в ИК-спектре не фиксируются. Зарегистрированы деформационные колебания связи O—P—O (572 и 602 cm^{-1}), валентные колебания связи P—O (960 , 1048 и 1091 cm^{-1}), либрационные (630 cm^{-1}) и валентные колебания (3571 cm^{-1}) OH-группы в

структуре ГА. В спектре этих образцов имеется малоинтенсивная широкая полоса поглощения, принадлежащая ионам карбоната в положении фосфата (1460 cm^{-1}), а также широкие полосы сорбированной воды (1635 и 3435 cm^{-1}).

На рис. 2а приведены дифрактограммы образцов Ag-HA, полученных с использованием нитрата серебра (реакция (2)), анализ которых позволяет сделать вывод, что формирование структуры ГА этих образцов происходит медленнее, чем образцов, синтезированных с помощью фосфата серебра (реакция (1), рис. 1а). После 5 мин обработки зарождающихся кристаллитов ГА практически нет (рис. 2а), при этом имеется большое количество исходных реагентов и промежуточной фазы витлокита (20 мас. %). При увеличении времени механической обработки

количество фазы ГА увеличивается пропорционально ее длительности, однако при этом присутствуют рефлексы примесных фаз. Начиная с 20-й минуты обработки появляются уширенные рефлексы, принадлежащие восстановленному серебру — продукту разложения. Анализ дифрактограмм позволяет сделать вывод о невозможности получения однофазного продукта в случае использования нитрата серебра.

ИК-спектры реакционной смеси с нитратом серебра помимо полос поглощения, характерных для ГА, содержат полосы примесей при всех временах обработки (рис. 2б). Данные спектры отличаются от спектров образцов с фосфатом (рис. 1б) наличием дополнительной полосы при 1385 cm^{-1} , отвечающей валентным колебаниям нитрогруппы, которая сохраняется вплоть до 50 мин механической обработки. Кроме того, в спектрах образцов с нитратом серебра отсутствуют полосы колебаний гидроксильной группы (630 и 3571 cm^{-1}), а полоса валентных колебаний

связей Р—О при 960 cm^{-1} остается уширенной вплоть до 50 мин обработки. Это указывает на отсутствие гидроксильных групп, следовательно, химическая формула сформировавшегося ГА не соответствует предполагаемой в реакции (2). Наличие фазы металлического серебра на дифрактограммах (рис. 2а) свидетельствует об отсутствии или неполном вхождении катионов серебра в структуру ГА. Из этого следует, что при использовании нитрата серебра фактическая концентрация серебра в структуре ГА значительно меньше, чем $x = 1$. Ваканси кationов серебра компенсируются еще большим числом вакансий OH-групп из-за необходимости поддержания электронейтральности системы, поэтому слабоинтенсивные полосы колебаний гидроксильной группы, наблюдаемые на рис. 1б, не видны на рис. 2б.

На рис. 3 приведено сравнение структурных параметров фазы ГА в полученных сериях образцов. При анализе данных значений установлено,

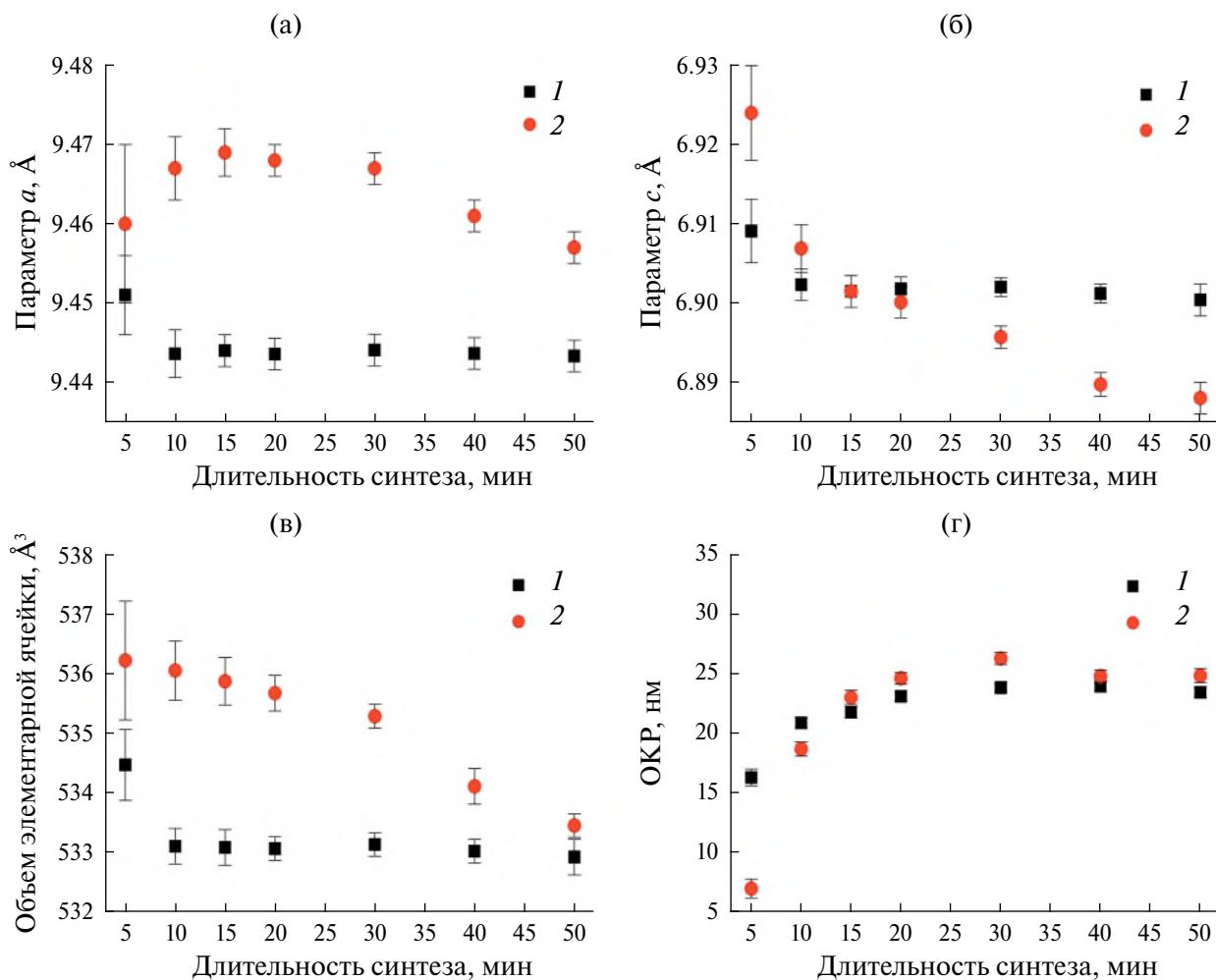


Рис. 3. Изменение параметров элементарной ячейки a (а) и c (б), ее объема (в) и ОКР (г) для фазы ГА в зависимости от времени механохимической обработки образцов состава, соответствующего реакциям (1) и (2) при $x = 1$.

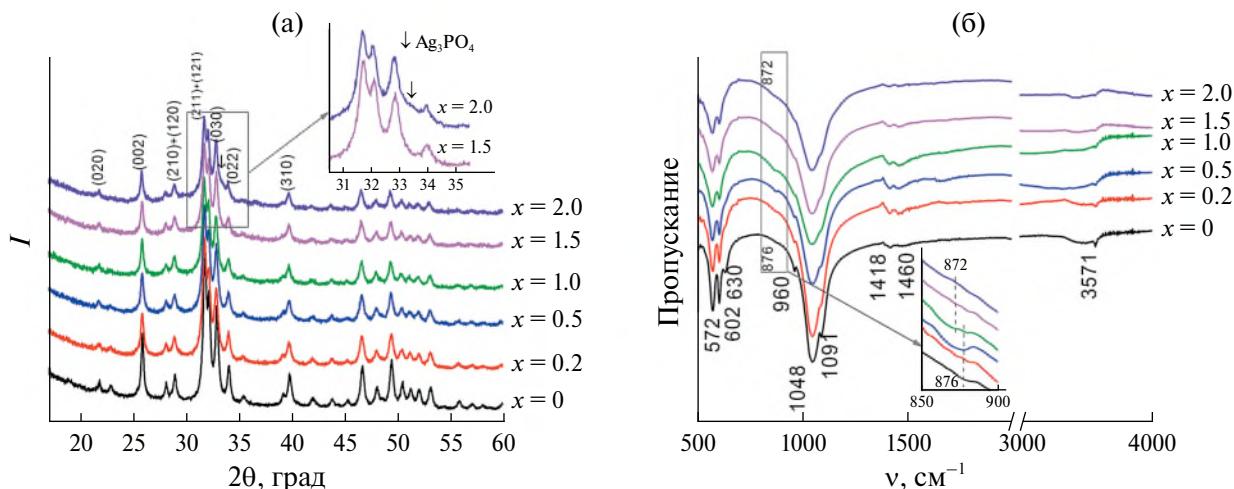


Рис. 4. Дифрактограммы (а) и ИК-спектры (б) образцов Ag-ГА, синтезированных с разными степенями замещения x при использовании Ag_3PO_4 (реакция (1)). Длительность синтеза 30 мин.

что в случае использования фосфата серебра (реакция (1)) параметры и объем элементарной ячейки выходят на плато начиная с 10-й минуты механической обработки (рис. 3а–3в). Размер кристаллитов при этом растет до 30 мин (рис. 3г). На основании полученных данных можно полагать, что оптимальным временем обработки исходной смеси реагентов можно считать 30 мин. В случае реакционной смеси с нитратом серебра (реакция (2)) данные величины не выходят на плато, следовательно, процесс синтеза не завершился. Однако наличие фазы металлического серебра при больших временах обработки (рис. 2а) свидетельствует о начале процесса разложения. Из этого следует, что механохимический синтез Ag-ГА со степенью замещения $x = 1$ не представляется возможным при использовании нитрата серебра в качестве источника замещающих ионов, в отличие от фосфата серебра.

Предел возможного замещения в Ag-ГА при использовании разных источников серебра

На рис. 4а приведены дифрактограммы образцов Ag-ГА с разными степенями замещения x , синтезированных с использованием в качестве источника замещающих ионов Ag_3PO_4 (реакция (1)). Из анализа данных следует, что до значения $x = 1.5$ включительно на дифрактограммах присутствуют только рефлексы фазы ГА. С увеличением x наблюдается уширение рефлексов. При степени замещения $x = 2$ на дифрактограмме имеются рефлексы примесной фазы фосфата серебра, являющегося исходным реагентом. Следовательно, по результатам рентгенофазового анализа, предел замещения для

механохимического синтеза Ag-ГА с использованием фосфата серебра составляет $x = 1.5$.

В ИК-спектрах приведенных образцов (рис. 4б) присутствуют все полосы поглощения, характерные для структуры ГА. Наличие полос поглощения при 1418 и 1460 cm^{-1} в ИК-спектрах всех образцов указывает на присутствие карбонат-иона в структуре ГА в положении фосфат-иона (B-тип) [24]. С ростом концентрации введенного серебра полосы поглощения колебаний связей в фосфатном тетраэдре (572 , 602 , 960 , 1048 и 1091 cm^{-1}) немного уширяются, что может быть связано с нарушением симметрий ближнего окружения фосфатной группы при замещении. Наблюдается также исчезновение полос поглощения колебаний ОН-группы (630 и 3571 cm^{-1}), что согласуется с уменьшением количества ОН-групп в химической формуле продукта (реакция (1)). Однако, начиная с $x = 1$, в спектрах появляется полоса при 872 cm^{-1} (рис. 4б, вставка), которая, вероятно, принадлежит HPO_4^{2-} -группе [25].

При использовании нитрата серебра (реакция (2)) на дифрактограммах синтезированных образцов Ag-ГА (рис. 5а) при $x > 0.5$ кроме рефлексов фазы ГА детектируются рефлексы примесных фаз. Так, при $x = 1$ наблюдаются пики $\text{AgCa}_{10}(\text{PO}_4)_7$, а при $x = 1.5$ добавляются рефлексы фосфата серебра (Ag_3PO_4), нитрата серебра (AgNO_3), а также металлического серебра (Ag). Следовательно, по данным рентгенофазового анализа, предел замещения для механохимического способа синтеза образцов Ag-ГА при использовании нитрата серебра составляет $x = 0.5$. Однако в ИК-спектрах этих образцов (рис. 5б)

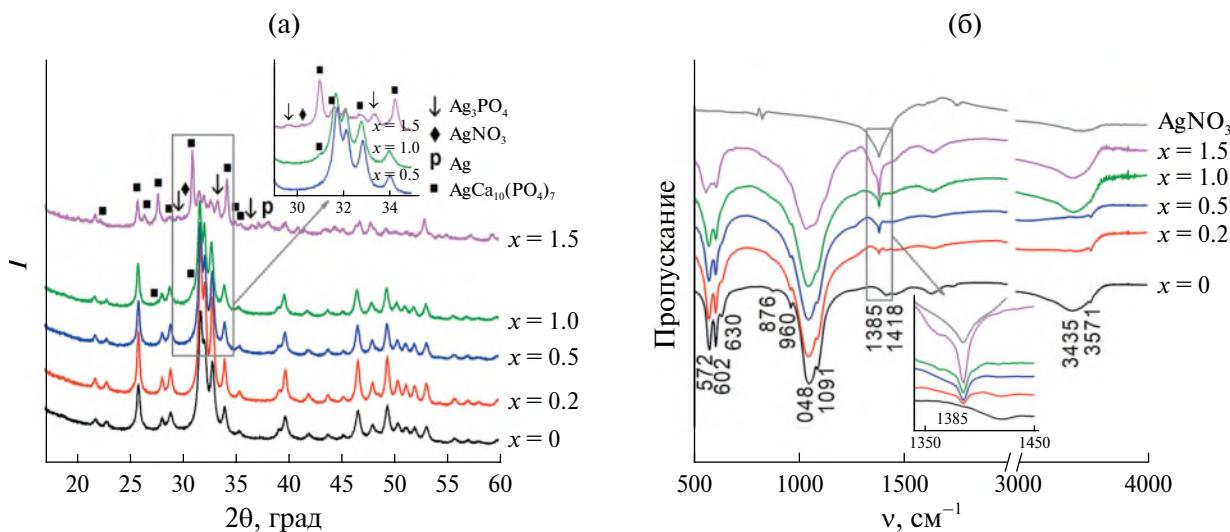


Рис. 5. Дифрактограммы (а) и ИК-спектры (б) образцов Ag-ГА, синтезированных с разными степенями замещения x при использовании AgNO_3 (реакция (2)). Длительность синтеза 30 мин.

при всех значениях x присутствует полоса при 1385 cm^{-1} , соответствующая колебаниям нитрогруппы. Таким образом, можно заключить, что при механохимическом способе синтеза Ag-ГА с использованием AgNO_3 формируемый замещенный апатит содержит нитрогруппу при любой концентрации вводимого заместителя. С увеличением концентрации вводимого AgNO_3 интенсивность полосы нитрогруппы увеличивается, указывая на увеличение ее концентрации в образце. В связи с низкой термостабильностью AgNO_3 [26] его наличие в продуктах синтеза исключается, так как в процессе механохимической обработки в результате ударов шаров происходит локальный нагрев порошка до 600°C [27], поэтому нитрат серебра должен разложиться. В образце с $x = 1.5$ на дифрактограмме фаза металлического серебра действительно присутствует (рис. 5а), однако при меньших значениях соответствующие рефлексы не наблюдаются. Можно предположить, что нитрогруппа при механохимическом способе синтеза входит в состав формирующихся фосфатов. Подобный результат описан в работе [28], где синтез замещенных апатитов проводили методом осаждения с использованием соответствующих нитратов.

Следует отметить, что при использовании оксида серебра (Ag_2O) формирование однофазного продукта при механохимическом синтезе Ag-ГА наблюдается вплоть до $x = 1.5$ [18], при этом в ИК-спектрах образцов с $x = 1$ также имеется полоса HPO_4^{2-} -группы, указывающая на неполное

вхождение вводимого серебра в положение катионов кальция.

Рисунок 6 показывает, что для всех вариантов носителя катиона серебра с увеличением x наблюдается увеличение параметров решетки фазы ГА. Это объясняется тем, что происходит замещение катионов кальция (0.99 \AA) катионами серебра, обладающими большим ионным радиусом (1.26 \AA) [29], и согласуется с литературными данными для других способов синтеза Ag-ГА [17]. При использовании Ag_3PO_4 для параметра a , начиная с $x = 1$, наблюдается выход на плато, что, возможно, связано с вхождением в структуру Ag-ГА кислой фосфатной группы, и, следовательно, после $x = 1$ не происходит изменений в концентрации вводимых ионов серебра. Таким образом, на основании проведенного уточнения параметров элементарной ячейки можно сделать вывод, что пределом замещения в случае использования Ag_3PO_4 можно считать величину $x = 1$.

Удаление нитрата

Образцы, синтезированные по реакции (2), были подвергнуты промывке дистиллированной водой с целью удаления остаточного нитрата. Из рис. 7а видно, что в спектрах образцов после промывки полоса при 1385 cm^{-1} , соответствующая колебаниям нитрогруппы, отсутствует. Однако анализ дифрактограмм данных образцов (рис. 7б) позволяет утверждать, что только образец со степенью замещения $x = 0.2$ после промывки остался однофазным. В образце с $x = 0.5$, кроме фазы ГА, зарегистрирована фаза фосфата серебра, отсутствовавшая до взаимодействия с водой.

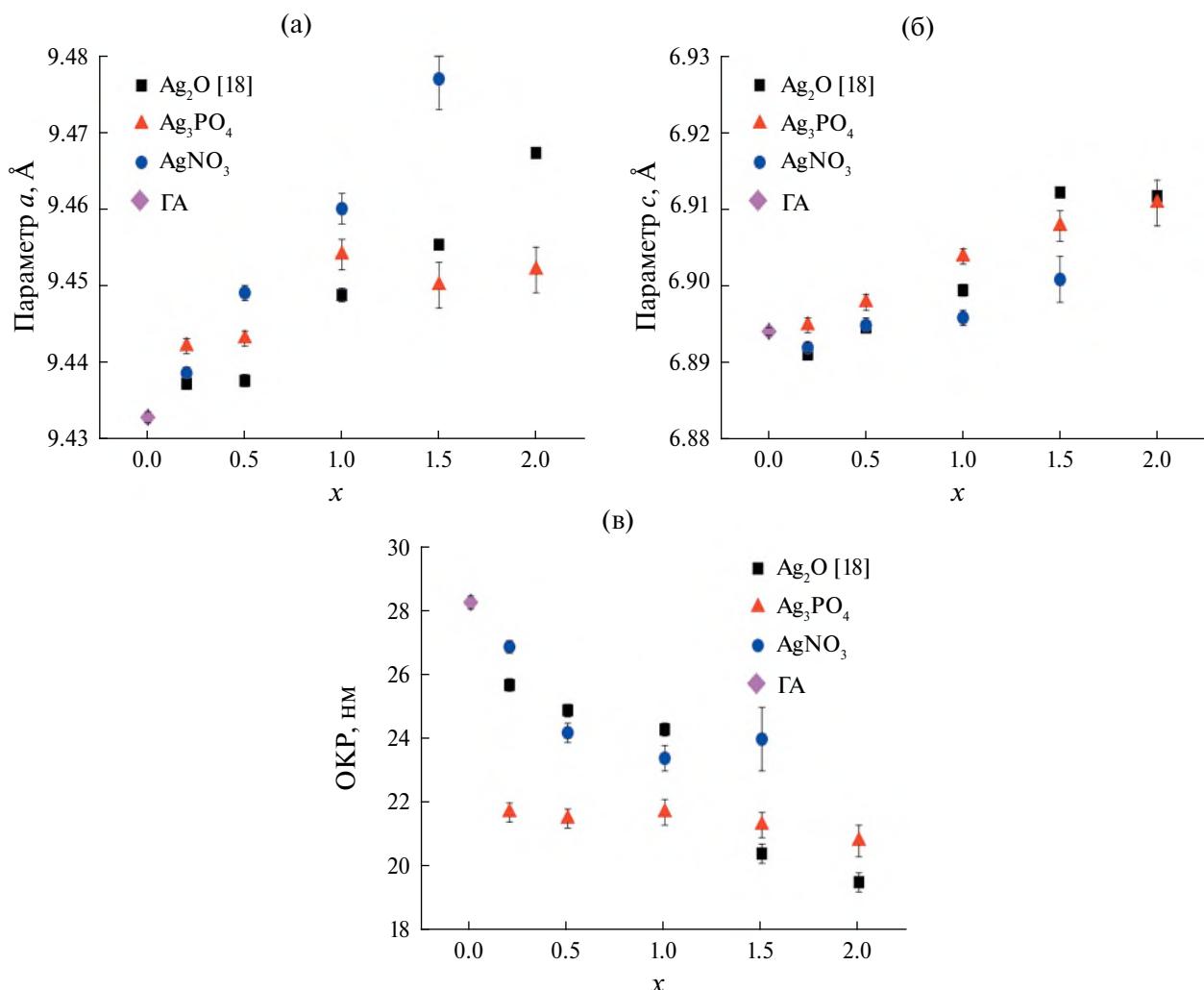


Рис. 6. Изменение параметров a (а) и c (б) элементарной ячейки фазы Ag-ГА, а также ОКР (в) при использовании различных источников катионов серебра. Данные для Ag_2O взяты из работы [18].

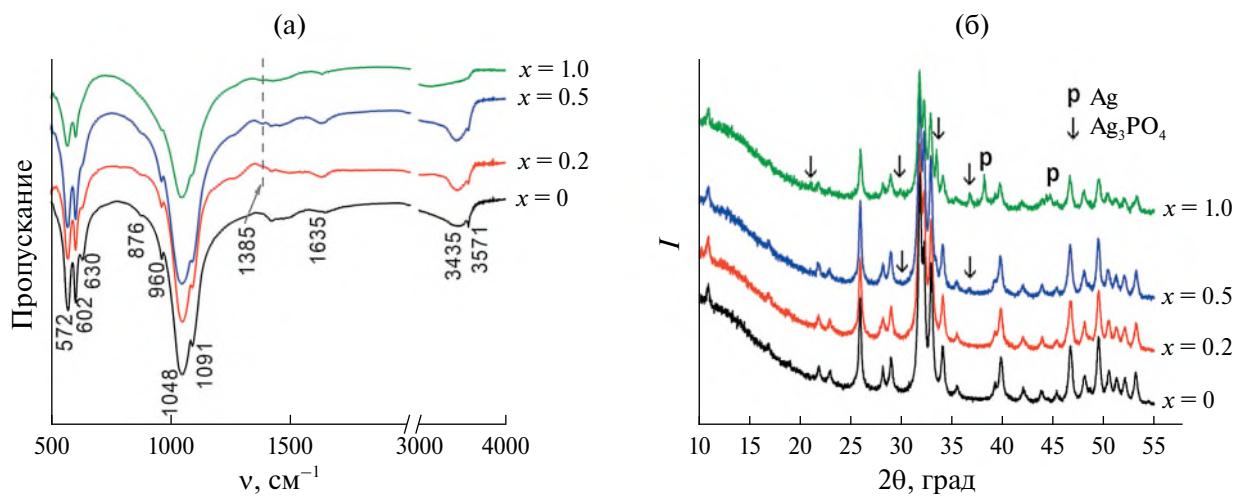


Рис. 7. ИК-спектры (а) и дифрактограммы (б) образцов Ag-ГА, синтезированных по реакции (1), после отмывания в сравнении со спектром незамещенного ГА.

При степени замещения $x = 1.0$ добавляются слабые рефлексы металлического серебра, указывающие на разложение синтезированных Ag-содержащих фаз. Следовательно, использование процедуры промывки синтезированного вещества дистиллированной водой не является подходящей процедурой. Стоит отметить, что процедура термообработки, позволяющая избавиться от остаточного нитрата [28], в данном случае также непригодна, так как Ag-замещенный ГА обладает низкой термической стабильностью [18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что для механохимического синтеза Ag-замещенного ГА химический состав используемого реагента – носителя катиона-заместителя – имеет важное значение. Необходимо учитывать, что синтез проводится в замкнутой реакционной среде при непрерывном взаимодействии исходных реагентов, где все компоненты реакционной среды, включая продукты химической реакции, участвуют в формировании структуры замещенного ГА. В связи с этим использование нитратов приводит к захвату нитрогруппы формируемой структурой. Процедура термообработки не подходит для удаления остаточного нитрата, так как приводит к разложению синтезированного Ag-замещенного фосфата. При отмывке водой однофазный Ag-ГА можно получить со степенью замещения не более $x = 0.2$.

В случае использования фосфата или оксида серебра продуктом химической реакции является небольшое количество воды (~ 2 моль на моль апатита), в удалении которой нет необходимости, так как полученный материал обладает достаточной сыпучестью. Использование фосфата серебра Ag_3PO_4 позволяет получить однофазный Ag-замещенный карбонат-ГА с концентрацией введенного серебра до $x = 1.0$. При более высоких значениях x параметры элементарной ячейки выходят на плато и в продукте синтеза присутствует примесь непрореагировавшего фосфата серебра. Таким образом, можно заключить, что для механохимического способа синтеза Ag-ГА, помимо оксида серебра, подходящим реагентом является также фосфат серебра.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 121032500064-8).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Habraken W., Habibovic P., Epple M. et al.* // Mater. Today. 2016. V. 19. № 2. P. 69. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.10.008>
- Dorozhkin S.V.* // Acta Biomater. 2012. V. 8. № 3. P. 963. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.09.003>
- Supova M.* // Ceram. Int. 2015. V. 41. № 8. P. 9203. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.316>
- Lim P.N., Chang L., San Thian E.* // Nanomed.: Nano-technol., Biol., Med. 2015. V. 11. № 6. P. 1331. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2015.03.016>
- Bellantone M., Williams H.D., Hench L.L.* // Antimicrob. Agents Chemother. 2002. V. 46. № 6. P. 1940. <https://doi.org/10.1128/aac.46.6.1940-1945.2002>
- Bee S.L., Bustami Y., Ul-Hamid A. et al.* // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2021. V. 32. № 106. P. 106. <https://doi.org/10.1007/s10856-021-06590-y>
- Spadaro J.A., Berger T.J., Barranco S.D. et al.* // Antimicrob. Agents Chemother. 1974. V. 6. № 5. P. 637. <https://doi.org/10.1128/aac.6.5.637>
- Tite T., Popa A.C., Balescu L.M. et al.* // Mater. 2018. V. 11. № 11. P. 2081. <https://doi.org/10.3390/ma11112081>
- Голованова О.А.* // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 3. С. 393. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22700155>
- Денисова Л.Т., Молокеев М.С., Каргин Ю.Ф. и др.* // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 8. С. 861. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22070089>
- Stanic V., Janackovic D., Dimitrijevic S. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. № 9. P. 4510. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.12.113>
- Kim T.N., Feng Q.L., Kim J.O. et al.* // J. Mater. Sci.: Mater. in Med. 1998. V. 9. P. 129. <https://doi.org/10.1023/A:1008811501734>
- Rameshbabu N., Sampath Kumar T.S., Prabhakar T.G. et al.* // J. Biomed. Mater. Res., Part A. 2007. V. 80. № 3. P. 581. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.30958>
- Samani S., Hossainalipour S.M., Tamizifar M. et al.* // J. Biomed. Mater. Res., Part A. 2013. V. 101. № 1. P. 222. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.34322>
- Iconaru S.L., Chapon P., Le Coustumer P. et al.* // Sci. World J. 2014. V. 2014. № 1. P. 165351. <https://doi.org/10.1155/2014/165351>
- Honda M., Kawanobe Y., Ishii K. et al.* // Mater. Sci. Eng.: C. 2013. V. 33. № 8. P. 5008. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.08.026>
- Fakharzadeh A., Ebrahimi-Kahrizsangi R., Nasiri-Tabrizi B. et al.* // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 15. P. 12588. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.136>
- Makarova S.V., Borodulina I.A., Prosanov I.Yu. et al.* // Ceram. Int. 2023. V. 49. № 23. P. 37957. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.09.125>
- Chaikina M.V., Bulina N.V., Vinokurova O.B. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 14. P. 16927. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.239>

20. Chaikina M.V., Bulina N.V., Vinokurova O.B. et al. // Ceram. 2022. V. 5. № 3. P. 404.
<https://doi.org/10.3390/ceramics5030031>
21. Никольский Б.П. Справочник химика. Т. 2. Основные свойства неорганических и органических соединений. Л.: Химия, 1971. 1168 с.
22. Stahli C., Thuring J., Galea L. et al. // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater. 2016. V. 72. № 6. P. 875.
<https://doi.org/10.1107/S2052520616015675>
23. Макарова С.В., Булина Н.В., Просанов И.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 12. С. 1626.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20120119>
24. Lafon J.P., Champion E., Bernache-Assollant D. // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. № 1. P. 139.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.06.009>
25. Chaikina M.V., Bulina N.V., Prosanov I.Y. et al. // Chem. Papers. 2023. V. 77. № 10. P. 5763.
<https://doi.org/10.1007/s11696-023-02895-0>
26. Lide D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th edition. Oxfordshire: Taylor & Francis, 2009. 2828 p.
27. Kwon Y.S., Gerasimov K.B., Yoon S.K. // J. Alloys Compd. 2002. V. 346. № 1–2. P. 276.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00512-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00512-1)
28. Marques C.F., Olhero S., Abrantes J.C.C. et al. // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 17. P. 15719.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.133>
29. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971.

A STUDY OF THE IMPACT OF THE INITIAL REAGENT'S CHEMICAL NATURE ON THE MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF SILVER-SUBSTITUTED HYDROXYAPATITE

S. V. Makarova^{a,*}, I. A. Borodulina^a, N. V. Eremina^a, I. Yu. Prosanov^a, N. V. Bulina^a

^a*Institute of State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia*

^{*}*e-mail: makarova@solid.nsc.ru*

Samples of hydroxyapatite with the substitution of calcium ions for silver ions were obtained by the mechanochemical method using silver nitrate and silver phosphate substituent ions as sources. The samples were characterised using X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. It was observed that the use of AgNO_3 resulted in the presence of residual nitrate in the synthesis products. Conversely, the use of Ag_3PO_4 enabled the obtaining of single-phase silver-substituted carbonate-hydroxyapatite. The introduction of silver cations in the position of calcium cations was found to increase the parameters of the hydroxyapatite crystal lattice.

Keywords: hydroxyapatite, mechanochemical synthesis, substitution, silver nitrate, silver phosphate