

THE STRUCTURE OF NANOCRYSTALLINE ADSORBENTS BASED ON THE HYDROXYAPATITE OF CALCIUM

Shpak A.P., Melnikova V.A.⁽¹⁾, Karbovskii V.L.*

Institute of Metal physics, NAS of Ukraine, 36 Vernadsky blvd., Kiev, 03680 Ukraine

⁽¹⁾ Technical center NAS of Ukraine, 13 Pokrovskaja str., Kiev, 04070 Ukraine

Introduction

Nanostructured materials as the functional superadsorbents potentially are significant for highly sensitive methods of verification of an environment. Their anormal reactivity is conditioned by free chemical bonds at high density of boundaries. Such structure forms in materials with large positive (nanopowder) and negative curvature of a surface (nano- and mezoporous system). In this series of materials hydroxyapatite of calcium (Ca-HAP) takes one of carrying on positions, as has a broad spectrum of adsorption properties, absorbing as light elements (H, O, C), such as heavy metals (Pb, Sr, transuranic elements) [1,2].

The development of the technology for obtaining of a highly surface area in materials on the basis hydroxyapatite of calcium is key in sorption technology. For today one of most perspective for obtaining a ultra disperse condition of matter can call a sol - gel method. In the given activity the formation of Ca-HAP nanopowders by sol - gel technology was studied.

Results and discussion

Ca-HAP was synthesized in solution of salts as a result of chemical reaction. For construction of the genesis scheme of a crystalline phase Ca-HAP the tests at different stages of maturing process of xerogel were selected and are researched by transmission electron microscopy (TEM). The microphotographs (fig.1,2) illustrate the stages of nucleation and growth of the crystalline phase Ca-HAP from a reaction mixture. The dried powder consists of particles of the spherical and longer shape in size from 50 up to 150 nm. The composite absorption and diffraction contrast is detected in particles, which analysis allows to make conclusions about structure.

Prominent feature of a constitution of each particle is unstructured shells around a phase with variable absorption contrast. By means of dark field technique (fig.1b) and microdiffraction (fig.1c) is established, that in middle of a particle

E-mail: Karb@imp.kiev.ua

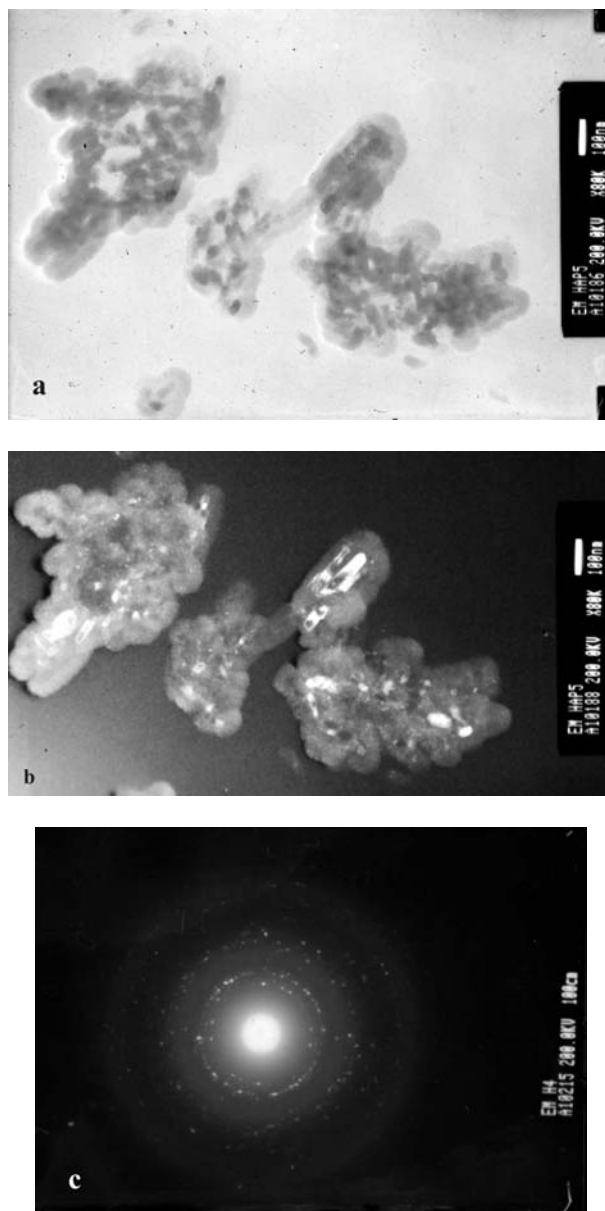


Fig.1. Transmission electron microscopic images of powders Ca-HAP.

the crystalline phase hydroxoapatite of calcium is formed. So, on fig.1b those crystals with orientation by a plane (211) perpendicularly to substrate "glow". Therefore, the particles consist of two building blocks: a crystalline core and homogeneous amorphous shell.

Precision images of a microstructure of crystalline component nanoparticles Ca-HAP including high resolution TEM is shown on fig.2.

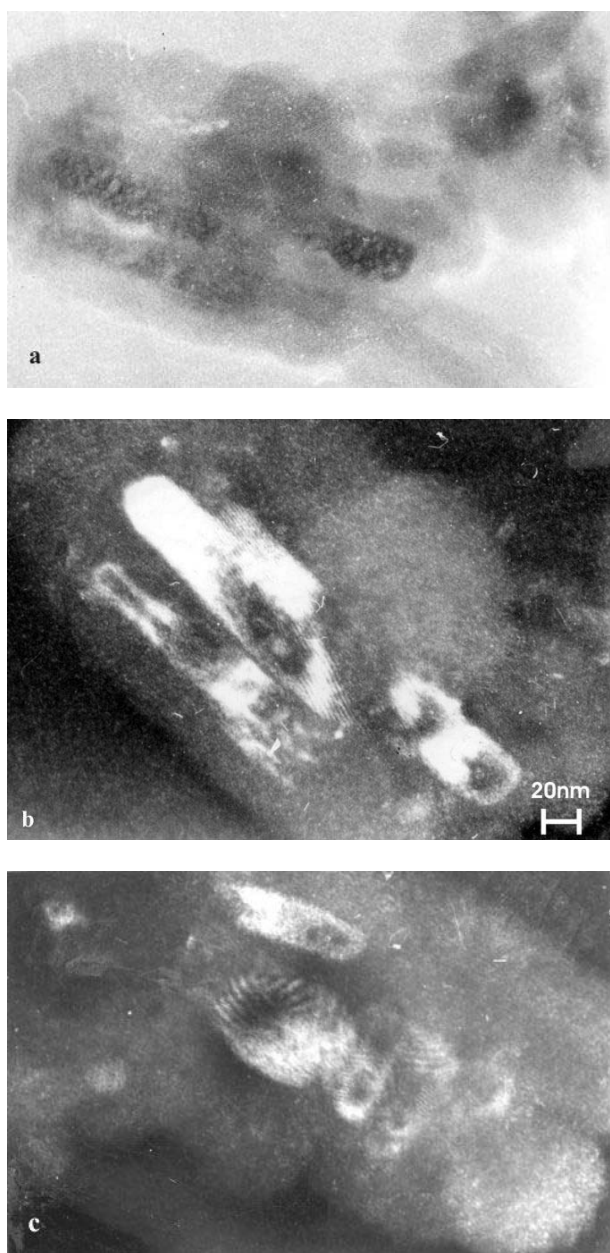


Fig.2. Fine structure nanoparticles Ca-HAP.

Based on researches of powders structure obtained by sol - gel method, it is possible to offer the following scheme of growth nanocrystals Ca-HAP from solution.

Due to hydroxyl group OH the molecules Ca-HAP in solution can consolidate to frame

constructions without the distant ordering. Really, at the first stage the polymer particles occur in sol solution from synthesised molecules Ca-HAP. Actually they are colloidal particles with amorphous structure. Increase of the concentration supersaturation of solution causes the homogeneous nucleation of crystalline clusters in an amorphous matrix. This stage is illustrated by a microphotograph on fig.2a. The size of clusters is about 2 nm. The system has tendency to reduce a surface energy of nanostructured condition. This bring about activation aggregation processes: coagulation, coalescence, segregation. This is the increase of aggregate size up to 50-100 nm as result. The intensity of diffusion processes at recrystallization determines a degree of structural perfection nanocrystals. The direct resolution of crystallographic planes Ca-HAP is given by a technique HRTEM (fig.2b,c). These photos illustrate a degree of dispersion subgrained structure of particles.

The growth of crystals Ca-HAP is prolonged before full disappearance of an amorphous phase. The temperature regime determines a kinetics of structural transformation of an amorphous phase in crystalline and features of a substructure powders.

Conclusions

On the ground of precision transmission electron microscopic researches the growth mechanism of hydroxyapatite of calcium synthesised by sol - gel method was studied. The rise and growth go under the scheme: solution - amorphous matrix - crystalline phase. The polymer matrix is structured from molecules Ca-HAP in solution of xerogel. The nucleus of a crystalline phase are not formed in solution, as at usual growth crystals on the mechanism liquid - solid. In liquid arise the amorphous solid, then the clusters of crystalline phase form from an amorphous solid phase.

References

1. Shpak A.P., Karbovskii V.L., Tratchevskii V.V. Apatites. Kiev, Academperiodika, 2002.
2. Kanazava T. Inorganic phosphate materials. Elsevier science Publishing B.V., Amsterdam, 1989.

СТРУКТУРА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АДсорбЕНТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСОПАТИТА КАЛЬЦИЯ

Шпак А.П., Мельникова В.А.⁽¹⁾, Карбовский В.Л.*

Институт металлофизики НАН Украины

бульв. ак. Вернадского, 36, Киев-142, 03680 Украина

⁽¹⁾ Технический центр НАН Украины, ул. Покровская 13, Киев, 04070 Украина

Введение

Наноструктурные материалы как функциональные суперадсорбенты потенциально значимы для высокочувствительных методов контроля окружающей среды. Их аномальная реакционная способность обусловлена большим количеством оборванных химических связей при высокой концентрации границ раздела. Такая структура создается в материалах с большой положительной (нанопорошки) и отрицательной кривизной поверхности (нано- и мезопористые системы). В этом ряду материалов гидроксопатит кальция (Са-ГАП) занимает одну из ведущих позиций, так как обладает широким спектром адсорбционных свойств, поглощая как легкие элементы (Н, О, С), так и тяжелые металлы (Pb, Sr, трансурановые элементы) [1-2].

Разработка технологии получения высокоразвитой поверхности в материалах на основе гидроксопатита кальция является ключевой в сорбционной технологии. На сегодняшний день одним из самых перспективных для получения ультрадисперсного состояния вещества можно назвать золь-гель метод. В данной работе изучен механизм формирования нанопорошков из гидроксопатита кальция с использованием золь-гель технологии.

Результаты и обсуждение

Са-ГАП был синтезирован в результате химической реакции в растворе солей. Для построения схемы генезиса кристаллической фазы Са-ГАП были отобраны пробы на разных этапах процесса созревания ксерогеля и исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии. Микрофотографии (рис.1,2) иллюстрируют этапы образования и роста кристаллической фазы Са-ГАП из реакционной смеси. Высушенный порошок состоит из частиц округлой и вытянутой формы размером от 50 до 150 нм. В частицах обнаружен сложный абсорбционный и дифракционный контраст, анализ которого позволяет сделать выводы о структуре.

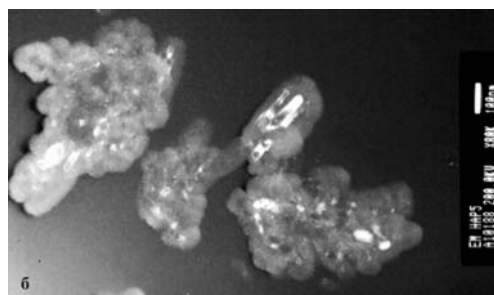
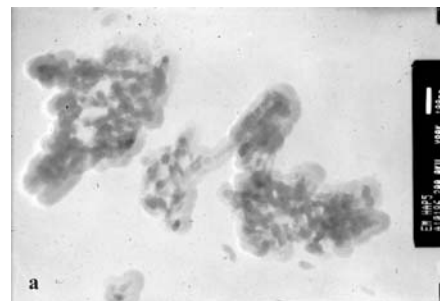


Рис.1. Электронномикроскопические снимки порошка Са-ГАП.

Характерной особенностью строения каждой частицы является наличие бесструктурных оболочек, окаймляющих фазу, которая имеет переменный абсорбционный контраст. С помощью методики темного поля (рис.1б) и микроэлектрографии (рис.1в) установлено, что в середине частицы образована кристаллическая фаза гидроксопатита кальция. Так, на рис.1б "светятся" те кристаллы Са-ГАП, которые ориентированы плоскостью (211) перпендикулярно подложке. Следовательно, частицы состоят из двух структурных элементов: кристаллической сердцевины и окружающей ее однородной аморфной оболочки.

* E-mail: Karb@imp.kiev.ua

Прецизионные снимки микроструктуры кристаллической составляющей наночастиц Са-ГАП, включая снимки с прямым разрешением решетки, показаны на рис.2.

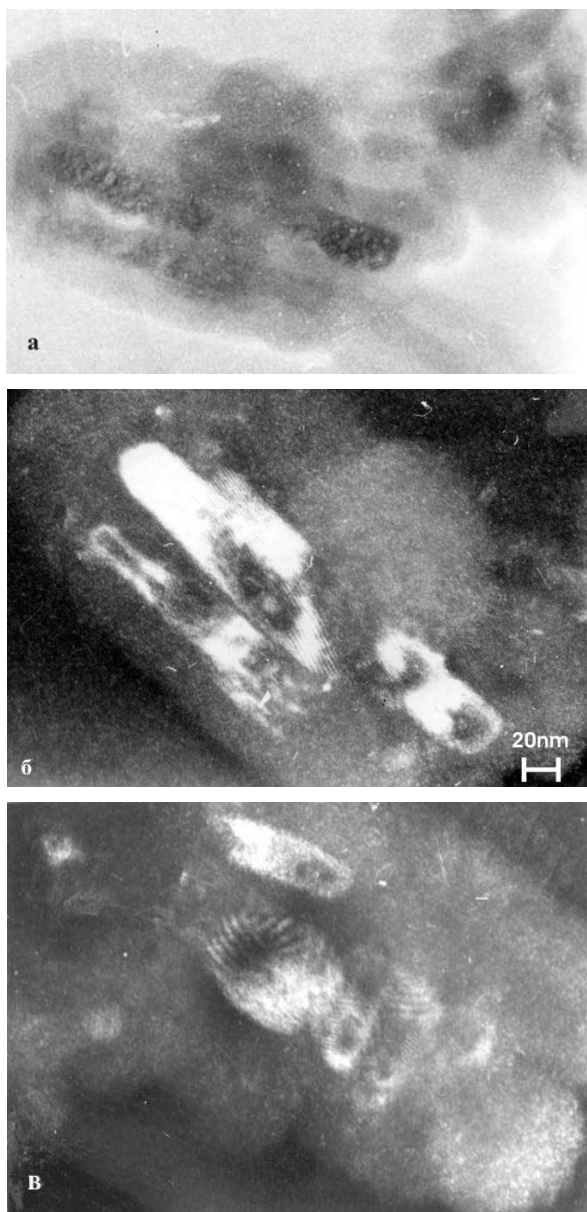


Рис.2. Тонкая структура наночастиц Са-ГАП.

На основании исследований структуры порошков, полученных золь-гель методом, можно предложить следующую схему роста нанокристаллов Са-ГАП из раствора.

Благодаря наличию гидроксильной группы ОН молекулы Са-ГАП в растворе могут образовывать каркасные структуры без дальнего порядка упорядочения. Действительно, на первом этапе синтезированные в результате химической реакции молекулы гидроксиапатита образуют в растворе золя полимерные частицы. Фактически они представляют собой

коллоидные частицы с аморфной структурой. По мере увеличения степени концентрационного пересыщения раствора в аморфной матрице начинается процесс гомогенного образования кластеров кристаллической фазы. Этот этап иллюстрируется микрофотографией на рис.2 а. Размер кластеров не превышает 2 нм. Стремление системы уменьшить поверхностную энергию вещества в наноструктурном состоянии приводит к активации агрегационных процессов: коагуляции, коалесценции, сегрегации. Их результатом является увеличение размеров зерен до 50-100 нм. Интенсивность диффузионных процессов при рекристаллизации определяет степень структурного совершенства нанокристаллов. Прямое разрешение кристаллографических плоскостей наночастиц Са-ГАП дает методика высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (рис.2 б,в). Эти снимки иллюстрируют дисперсность субзеренной структуры частиц.

Процесс роста кристаллов Са-ГАП продолжается до полного исчезновения аморфной фазы. Температурный режим определяет кинетику структурного превращения аморфной фазы в кристаллическую и особенности субструктурного строения порошков.

Выводы

На основании прецизионных электронномикроскопических исследований был изучен механизм образования нанокристаллической структуры гидроксиапатита кальция при синтезе золь-гель методом, который протекает по схеме: раствор - аморфная матрица - кристаллическая фаза. В растворе ксерогеля из молекул Са-ГАП структурируется полимерная матрица. Зародыши кристаллической фазы образуются не в растворе, как при обычном росте кристаллов по механизму жидкость-твердое тело, а из аморфной фазы путем ее кластеризации.

Литература

1. Шпак А.П., Карбовский В.Л., Трачевский В.В. Апатиты. Киев, Академперіодика, 2002.
2. Kanazava T. Inorganic phosphate materials. Elsevier science Publishing B.V., Amsterdam, 1989.