Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 13

ТВЕРЬ 2021

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2021

© Тверской государственный университет, 2021

УДК 620.22

Краткое сообщение

ТЕПЛОВАЯ ДЕСОРБЦИЯ АЗОТА КАК СПОСОБ КОНТРОЛЯ РАЗМЕРОВ НАНОЧАСТИЦ В КОМПОЗИЦИЯХ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА И ГИДРОКСИАПАТИТА

Е.В. Мараева, В.А. Мошников

*ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»*

197376, Россия, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5

jenvmar@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.294

Аннотация: Работа посвящена анализу возможности применения метода тепловой десорбции азота для определения размеров наночастиц в композициях на основе гидроксиапатита и оксида цинка, изготовленных в форме таблеток с помощью ручного гидравлического пресса. Исходные порошки гидроксиапатита получены методом химического осаждения с использованием микроволнового излучения. С применением сорбционного метода БЭТ анализируется удельная поверхность порошков, составляющих композиции, до и после прессования, исследуется влияние состава композиций на удельную поверхность. Приводится расчет средних размеров наночастиц в композициях на основе результатов сорбционных измерений в рамках моделей сферических и стержневидных наночастиц. Область применения рассматриваемых материалов – медицина, в том числе использование в адресной доставке лекарств и в костной инженерии в качестве биоактивных покрытий, нанесенных на поверхность металлического биоимплантата.

Ключевые слова: гидроксиапатит, оксид цинка, адсорбция, удельная поверхность.

1. Введение

Изготовление искусственного костного трансплантата, обладающего структурными, механическими и биологическими свойствами, имитирующими реальный костный матрикс, является серьезной проблемой в инженерии костной ткани и стоматологии. Более того, разработанные в настоящее время материалы подвержены микробной инвазии, ведущей к инфекциям. Для решения указанной проблемы можно использовать гидроксиапатит в сочетании с оксидом цинка, так как такие композиционные структуры демонстрируют выраженную антибактериальную активность и могут выступать перспективным биоматериалом с улучшенными механическими и антибактериальными свойствами [1-7]. Целью настоящей работы являлась оценка возможности применения метода тепловой десорбции инертных газов для экспресс-анализа размеров наночастиц в композициях на основе оксида цинка и гидроксиапатита.

2. Методика эксперимента и описание результатов

Исходные порошки гидроксиапатита для композиций были получены методом осаждения из водных растворов под воздействием

микроволнового излучения [8]. Исходными материалами для синтеза были выбраны нитрат кальция и ортофосфорная кислота.

Для получения оксида цинка за основу была взята технология, описанная в работе [9]. Исходные порошки гидроксиапатита и оксида цинка механически смешивались и подвергались ручному прессованию с использованием пресс-формы диаметром 7 мм. В результате прессования получилась серия таблеток высотой порядка 1100 мкм (см. рис. 1).

Рис. 1. Схематическое изображение спрессованной таблетки (средний слой является композицией на основе гидроксиапатита и оксида цинка).

Сорбционные характеристики композиций исследовались с использованием прибора Сорби МС, оснащенного станцией пробоподготовки СорбиПреп (ЗАО «МЕТА», Россия, Новосибирск). Пробоподготовка исследуемого материала, как правило, заключается в контролируемом нагреве образца в потоке инертного газа. Подготовка необходима, в первую очередь, для удаления влаги и поверхностных загрязнений. Варьируемыми режимами пробоподготовки является температура нагрева и время. В настоящей работе осуществлялся прогрев образцов в потоке гелия при температуре 200 °С в течение 20 минут.

В рамках работы была исследована серия изотерм адсорбций в диапазоне относительных парциальных давлений газа-адсорбата (азота) P/P_0 , определена удельная поверхность каждой композиции стандартным методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) и оценен средний размер частиц в образце. На рис. 2. для примера представлены линии десорбции азота, площадь каждого формируемого пика пропорциональна объему адсорбированного/десорбированного газа.

Для пересчета площади пика в объем адсорбированного газа используются заранее подобранные коэффициенты, полученные при исследовании стандартных образцов на основе оксида алюминия с известной удельной поверхностью. В данной работе для калибровки прибора использовался стандартный образец с удельной поверхностью $S_{\text{БЭТ}} = 106 \text{ м}^2/\text{г}$. Погрешность метода составляет 6 %.

Рис. 2. Сигнал десорбции с датчика теплопроводности, формируемый при исследовании одного из образцов при относительном парциальном давлении газа адсорбата $P/P_0 = 0,6$.

В Таблице 1 для примера приведены данные о серии изотерм адсорбции, полученных при исследовании процессов тепловой десорбции азота на исходных порошках гидроксиапатита и оксида цинка, и композиций разного состава после прессования.

Таблица 1. Значения объема адсорбированного/десорбированного газа, полученные при исследовании в рамках модели БЭТ исходных порошков и композиций разного состава после прессования.

P/P_0	ГАП (п)	ZnO (п)	ГАП (п/п)	ГАП: ZnO (1:1) (п/п)	ТСК (см. рис. 1)	ГАП: ZnO (3:1) (п/п)	ГАП: ZnO (1:3) (п/п)
0,06	1,74	1,85	0,13	1,19	1,2	0,24	1,05
0,09	2,44	2,85	0,27	1,36	1,37	0,36	1,16
0,15	2,5	3,52	0,4	1,47	1,44	0,4	1,41
0,20	2,55	3,76	0,43	1,63	1,53	0,44	1,49

Сокращение: (п) – порошок, (п/п) – после прессования, (ТСК) – трехслойная композиция.

Как следует из Таблицы 1, значения объема адсорбированного газа, зарегистрированные при исследовании композиции после прессования, в несколько раз меньше, чем для исходных порошков. Соответственно, зарегистрированная удельная поверхность композиций $S_{\text{БЭТ}}$ всей серии оказалась ожидаемо ниже, чем удельная поверхность исходного гидроксиапатита и оксида цинка, используемых для смешения (см. данные Таблицы 2). Как видно из Таблицы 2, после прессования удельная поверхность всех композиций закономерно уменьшается, а размер частиц, составляющих композиции в таблетках – возрастает.

Проведенная оценка размеров будет справедлива для случаев, когда

частицы, составляющие композицию, одинаковы по размеру и не имеют пор. В случае если частицы в исходном порошке имеют форму наностержней, анализ размеров необходимо проводить с учетом данных об аспектном отношении наностержней η , определяемом как отношение длины стержня h к его диаметру d (см. Таблицу 3). Методика анализа размеров в этом случае подробно рассмотрена в работах [10, 11].

Таблица 2. Удельная поверхность S_{BET} исходных порошков и композиций после прессования и результаты оценки диаметров наночастиц d в приближении сферической модели (представлены некоторые композиции для примера).

Образец	ГАП исходный	ZnO исходный	ГАП: ZnO (1:1) после прессования	ГАП: ZnO (1:3) после прессования
S_{BET} , м ² /г	9	20	5,3	5,7
d , нм	191	62	258	212

Таблица 3. Результаты оценки геометрических размеров наночастиц в приближении модели наностержней при аспектном отношении $\eta = 5$.

Образец	ГАП исходный	ZnO исходный
d , нм	136	45
h , нм	680	225

Наибольшее различие в результатах расчетов размеров наностержней гидроксиапатита сорбционным методом и на основе данных сканирующей электронной микроскопии, описанных ранее в [10], составляет 70 нм.

3. Заключение.

Метод тепловой десорбции азота позволяет оценить изменения, происходящие в порошке после прессования, с точки зрения размеров наночастиц и значения удельной поверхности. В данной работе были определены размеры наночастиц гидроксиапатита, оксида цинка и композиций на их основе с использованием данных о плотности и удельной поверхности исследуемых материалов. Для этого была измерена удельная поверхность исследуемых образцов методом тепловой десорбции азота и выбраны две модели формы наночастиц – стержневидная и сферическая.

На основе полученных данных можно сделать вывод, что сорбционный анализ размеров наночастиц в случае исследования наностержней гидроксиапатита позволяет приблизительно оценивать диаметр формирующихся частиц на различных этапах синтеза. Преимуществом

такого способа является возможность сделать оценку для большого количества материала в один прием и быстрота процесса исследования.

Библиографический список:

1. **Mallakpour, S.** Polycaprolactone/ *ZnO*-folic acid nanocomposite films: fabrication, characterization, in-vitro bioactivity, and antibacterial assessment / S. Mallakpour, M. Lormahdiabadi // *Materials Chemistry and Physics*. – 2021. – V. 263. – Art. № 124378. – 13 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.124378.
2. **Singh, A.** Combined effect of surface polarization and *ZnO* addition on antibacterial and cellular response of hydroxyapatite- *ZnO* composites / A. Singh, K. Reshma, A.K. Dubey // *Materials Science and Engineering: C*. – 2020. – V. 107. – Art. № 110363. – 17p. DOI: 10.1016/j.msec.2019.110363.
3. **Behnamsani, A.** Synthesis and engineering of mesoporous *ZnO@HAP* heterostructure as a *pH*-sensitive nano-photosensitizer for chemo-photodynamic therapy of malignant tumor cells / A. Behnamsani, A. Meshkini // *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. – 2019. – V. 53. – Art. №. 101200. – 13 p. DOI: 10.1016/j.jddst.2019.101200.
4. **Cheng, K.** Hydroxyapatite/ *ZnO*-nanorod composite coatings with adjustable hydrophilicity and *Zn* release ability / K. Cheng, Z. Guan, W. Weng et al. // *Thin Solid Films*. – 2013. – V. 544. – P. 260-264. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.03.108.
5. **Sarwar, S.** The antimicrobial activity of *ZnO* nanoparticles against *Vibrio cholerae*: Variation in response depends on biotype / S. Sarwar, S. Chakraborti, S. Bera et al. // *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*. – 2016. – V. 12. – I. 6. – P. 1499-1509. DOI: 10.1016/j.nano.2016.02.006.
6. **Shitole, A.A.** Electrospun polycaprolactone/hydroxyapatite/ *ZnO* nanofibers as potential biomaterials for bone tissue regeneration / A.A. Shitole, P.W. Raut, N. Sharma et al. // *Journal of Materials Science - Materials in Medicine*. – 2019. – V. 30. – I. 5. – Art. № 51. – 17 p. DOI: 10.1007/s10856-019-6255-5.
7. **Saxena, V.** Effect of *Zn* / *ZnO* integration with hydroxyapatite: a review / V. Saxena, A. Hasan, L.M. Pandey // *Materials Technology*. – 2018. – V. 33. – I. 2. – P. 79-92. DOI: 10.1080/10667857.2017.1377972.
8. **Khalugarova, K.N.** Influence of heating time and microwave radiation power on the microstructure and phase composition of calcium-phosphorus compounds during formation / K.N. Khalugarova, E.V. Maraeva, A.V. Zaikina, V.A. Matveev, V.A. Moshnikov // *Journal of Physics Conference Series*. – 2020. – V. 1697. – Art. № 012050. – 7 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1697/1/012050.
9. **Yukhnovets, O.** Zinc oxide hierarchical nanostructures for photocatalysis / O. Yukhnovets, A.A. Semenova, E.A. Levkevich, A.I. Maximov, V.A. Moshnikov // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2018. – V. 993. – Art. №. 012009. – 4 p. DOI: 10.1088/1742-6596/993/1/012009.
10. **Maraeva, E.V.** Size analysis based on sorption study data for hydroxyapatite nanoparticles / E.V. Maraeva, K. Khalugarova // *Materials Science Forum*. – 2021. – V. 1031. – P. 172-177. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1031.172.
11. **Maraeva, E.V.** Creating a virtual device for processing the results of sorption measurements in the study of zinc oxide nanorods / E.V. Maraeva, N.V. Permiakov, E.Yu. Kedrukb, L.V. Gritsenkob, H.A. Abdullin // *Chimica Techno Acta*. – 2020. – V. 7. – № 4. – P. 154-158. DOI: 10.15826/chimtech.2020.7.4.03.

References:

1. Mallakpour S., Lormahdiabadi M. Polycaprolactone/ *ZnO*-folic acid nanocomposite films: fabrication, characterization, in-vitro bioactivity, and antibacterial assessment, *Materials Chemistry and Physics*, 2021, vol. 263, art. no. 124378, 13 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.124378.
2. Singh A., Reshma K., Dubey A.K. Combined effect of surface polarization and *ZnO* addition on antibacterial and cellular response of hydroxyapatite- *ZnO* composites, *Materials Science and Engineering: C*, 2020, vol. 107, art. no. 110363, 17 p. DOI: 10.1016/j.msec.2019.110363.
3. Behnamsani A., Meshkini A. Synthesis and engineering of mesoporous *ZnO@HAP* heterostructure as a *pH*-sensitive nano-photosensitizer for chemo-photodynamic therapy of malignant tumor cells, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2019, vol. 53, art.no. 101200, 13p. DOI: 10.1016/j.jddst.2019.101200.
4. Cheng K., Guan Z., Weng W. et al. *ZnO*-nanorod composite coatings with adjustable hydrophilicity and *Zn* release ability, *Thin Solid Films*, 2013, vol. 544, pp. 260-264. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.03.108.
5. Sarwar S., Chakraborti S., Bera S., Sheikh I. A., Hoque K. M., Chakrabarti P. The antimicrobial activity of *ZnO* nanoparticles against *Vibrio cholerae*: Variation in response depends on biotype, *Nanomedicine*:

- Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2016, vol. 12, issue 6, pp. 1499-1509. DOI: 10.1016/j.nano.2016.02.006.
6. Shitole A.A., Raut P.W., Sharma N. et al. Electrospun polycaprolactone/hydroxyapatite/*ZnO* nanofibers as potential biomaterials for bone tissue regeneration, *Journal of Materials Science - Materials in Medicine*, 2019, vol. 30, issue 5, art. no. 51, 17 p. DOI: 10.1007/s10856-019-6255-5.
7. Saxena V., Hasan A., Pandey L.M. Effect of *Zn/ZnO* integration with hydroxyapatite: a review, *Materials Technology*, 2018, vol. 33, issue 2, pp. 79-92. DOI: 10.1080/10667857.2017.1377972.
8. Khalugarova K.N., Maraeva E.V., Zaikina A.V., Matveev V.A., Moshnikov V.A. Influence of heating time and microwave radiation power on the microstructure and phase composition of calcium-phosphorus compounds during formation, *Journal of Physics Conference Series*, 2020, vol. 1697, art. no. 012050, 7 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1697/1/012050.
9. Yukhnovets O., Semenova A.A., Levkevich E.A., Maximov A.I., Moshnikov V.A. Zinc oxide hierarchical nanostructures for photocatalysis, *Journal of Physics: Conference Series*, 2018, vol. 993, art. no 012009, 4 p. DOI: 10.1088/1742-6596/993/1/012009.
10. Maraeva E.V., Khalugarova K. Size analysis based on sorption study data for hydroxyapatite nanoparticles, *Materials Science Forum*, 2021, vol. 1031, pp. 172-177. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1031.172.
11. Maraeva E.V., Permiakov N.V., Kedruk E.Yu., Gritsenko L.V., Abdullin H.A. Creating a virtual device for processing the results of sorption measurements in the study of zinc oxide nanorods, *Chimica Techno Acta*, 2020, vol.7, no. 4, pp. 154-158. DOI: 10.15826/chimtech.2020.7.4.03.

Short Communication

**NITROGEN THERMAL DESORPTION OF AS A CONTROL METHOD FOR
DETERMINATION OF THE NANOPARTICLE SIZE IN COMPOSITIONS BASED ON
ZINC OXIDE AND HYDROXYAPATITE**

E.V. Maraeva, V.A. Moshnikov

Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI», Saint Petersburg, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.294

Abstract: In this paper we consider the possibility of using the nitrogen thermal desorption method for determining the size of nanoparticles in compositions based on hydroxyapatite and zinc oxide. The compositions in the form of tablets were obtained using a manual water press. The initial powders of hydroxyapatite were obtained by chemical deposition using a microwave radiation. Using the BET sorption method, the specific surface area of the powders is analyzed before and after pressing, and the effect of the composition formulation on the specific surface area is investigated. The calculation of the average sizes of nanoparticles in composites is given on the basis of the results of sorption measurements within the framework of the models of spherical and rod-like nanoparticles. The field of application of the materials under consideration is medicine, including the use of nanocomposites in targeted drug delivery and in bone engineering as bioactive coatings applied to the surface of a metal bioimplant.

Keywords: *hydroxyapatite, zinc oxide, adsorption, specific surface area.*

Мараева Евгения Владимировна – к.ф.-м.н., доцент кафедры микро- и наноэлектроники ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Мошников Вячеслав Алексеевич – д.ф.-м.н., профессор кафедры микро- и наноэлектроники ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Evgeniya V. Maraeva — Ph. D., Docent, Micro- and Nanoelectronics Department, Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»

Vyacheslav A. Moshnikov — Dr. Sc., Professor, Micro- and Nanoelectronics Department, Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»

Поступила в редакцию/received: 01.09.2021; после рецензирования/revise: 28.09.2021; принята/accepted 01.10.2021.