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 государственной
университет, 2021

УДК 666:546'41 185

Оригинальная статья

ФОРМИРОВАНИЕ АПАТИТОВ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ КАЛЬЦИЙФОСФАТАХ В СИСТЕМАХ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 / \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ И $\text{CaCO}_3 / \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

В.К. Крутько¹, А.Е. Дорошенко¹, О.Н. Мусская¹, С.М. Рабчинский², А.И. Кулак¹

¹ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»

220072, Республика Беларусь, Минск, ул. Сурганова, 9/1

²Белорусский государственный университет

220030, Республика Беларусь, Минск, пр-т Независимости, 4

tsuber@igic.bas-net.by

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.860

Аннотация: Методом электрохимического осаждения на титановых пластинах при комнатной температуре в двухэлектродной ячейке при постоянной плотности тока 30 mA/cm^2 и времени осаждения 10 мин получены кальцийфосфатные покрытия: брушитные в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 / \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ при $\text{pH} = 4$ и композитные (брушит/кальцит/апатит) в системе $\text{CaCO}_3 / \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ при $\text{pH} = 5$. Выдерживанием кальцийфосфатных покрытий обоих типов в модельном растворе SBF в течение 1 месяца определяли апатитообразующую способность (биоактивность). Новообразованный аморфизированный апатитовый слой после термообработки при 800°C кристаллизовался в β -трикальцийфосфат/гидроксиапатит на брушитных покрытиях и в гидроксиапатит на композитных покрытиях за счет присутствия кальцита, карбонат-ионы которого являются инициаторами образования гидроксиапатита, а также апатитных наночастиц в исходном покрытии. Полученные кальцийфосфатные покрытия перспективны в качестве биопокровов повышающих остеоинтеграцию металлических имплантатов.

Ключевые слова: кальцийфосфатные покрытия, брушит, кальцит, модельный раствор SBF, аморфизированный апатит, гидроксиапатит.

1. Введение

Металлические имплантаты для замещения костной ткани, использующиеся в нагруженных участках организма, обладают хорошей коррозионной стойкостью в организме человека, однако являются чужеродными и не способствуют ускорению регенерации поврежденной кости [1, 2]. В настоящее время для создания ортопедических устройств опорно-двигательного аппарата, подвергающихся механическим нагрузкам, используются металлы и их сплавы с кальцийфосфатными (КФ) покрытиями [3–6], обеспечивающими биологическую совместимость и способность к остеоинтеграции имплантата с костной тканью [7–9].

Основной ортофосфат кальция – гидроксиапатит (ГА) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, используют для восстановления и регенерации поврежденной костной ткани в качестве покрытий на ортопедические или зубные имплантаты, для обеспечения высокой биосовместимости имплантата за счет активной стимуляции остеогенеза и восстановления костной ткани [10–12]. Наряду с ГА известен биосовместимый средний КФ – трикальцийфосфат (ТКФ)

© В.К. Крутько, А.Е. Дорошенко, О.Н. Мусская, С.М. Рабчинский, А.И. Кулак, 2021

$Ca_3(PO_4)_2$, который, в отличие от ГА, характеризуется более высокой растворимостью и скоростью резорбции, а в жидкофазных методах синтеза является сопутствующим продуктом ГА [13, 14]. Кислый фосфат кальция – брушит $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ также применяют в химии материалов в качестве прекурсора роста слоев ГА. Брушитное покрытие на имплантате значительно повышает его сродство к костной ткани [15, 16].

Биоматериалы, вводимые в костную ткань, в организме должны образовывать на своей поверхности апатитовый слой. Образование апатитового слоя можно смоделировать *in vitro*, с использованием раствора Simulated Body Fluid (SBF), состав которого имитирует плазму крови человека [17-19]. Выдерживание образцов в растворе SBF позволяет изменять их фазовый состав и оценивать биоактивность *in vitro* синтетического материала для костной пластики.

Цель работы – получить КФ покрытия на титане методом электрохимического осаждения из двух систем, при $pH = 4-5$, комнатной температуре и постоянной плотности тока; исследовать фазовый состав и морфологию КФ покрытий после выдерживания в модельном растворе SBF.

2. Материалы и методы

Электрохимическое осаждение проводили в двухэлектродной ячейке при постоянной плотности тока 30 mA/cm^2 и времени осаждения 10 мин, при соотношении $Ca/P = 1,67$ [20] и комнатной температуре из электролитов $Ca(NO_3)_2 / NH_4H_2PO_4$ (р.а., Carl Roth $\geq 99\%$ / ч., Пять океанов) при $pH = 4$ и $CaCO_3 / Ca(H_2PO_4)_2$ (ч.д.а., База №1 химреактивов / р.а., Sigma Aldrich $\geq 85\%$) при $pH = 5$. Электроосаждение проводили с использованием системы электрофореза «CONSORT NV» (Бельгия). В качестве подложки использовали титан марки (BT 1–0), который предварительно очищали механически и обезжиривали 96% этанолом. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) снимали на потенциостате IPC-Pro MF (Россия) при скорости развертки потенциала 10 mV/s в диапазоне от -1200 mV до 500 mV . В качестве рабочего и вспомогательного электродов использовали титановые пластины, в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный электрод. Для определения апатитообразующей способности титановые пластины с КФ покрытиями погружали в раствор SBF [18] с $pH = 7,32$ и выдерживали на протяжении 1 месяца с добавлением свежего раствора SBF каждую неделю, КФ покрытия высушивали на воздухе при 20°C . Для идентификации рентгеноаморфных апатитов пластины с покрытием термообрабатывали при 800°C в течение 5 ч. Пластины с КФ покрытиями исследовали методами рентгенофазового

анализа (РФА) на дифрактометре ADVANCE D8 (Bruker, Германия) с использованием базы данных ICDD PDF-2 [21] и сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) на микроскопе LEO 1420 (Carl Zeiss, Германия), на поверхность образцов напыляли золото на установке K550X (Emitech, Англия).

3. Результаты и обсуждение

В системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 / \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ при $\text{pH} = 4$ не происходит самопроизвольное образование КФ. С помощью метода ЦВА установлено, что катодный ток появляется в диапазоне потенциалов от -500 мВ до -1200 мВ (см. рис. 1 а), при котором концентрация гидроксид-ионов в прикатодной области становится достаточной для начала реакции формирования КФ. Согласно данным ЦВА, плотность тока в электролите $\text{CaCO}_3 / \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ при $\text{pH} = 5$ в ходе реакции снижается незначительно (см. рис. 1 б), что может быть связано с низкой растворимостью карбоната кальция в дистиллированной воде. Для обоих типов электролитов с каждым последующим циклом ток уменьшается вследствие пассивации поверхности катода образующимся КФ, соответственно прекращается контакт металла с электролитом.

Рис. 1. Кривые ЦВА, полученные в системах $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 / \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (а) и $\text{CaCO}_3 / \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (б).

Электрохимическим осаждением в электролите $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 / \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ при $\text{pH} = 4$ получены однофазные брушитные покрытия (см. рис. 2 а, кривая 1). Предполагалось, что использование нового типа суспензионного электролита $\text{CaCO}_3 / \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, содержащего карбонатную компоненту, позволит сформировать покрытия, обогащенные апатитовой фазой. Электрохимический синтез в суспензионном электролите протекал более интенсивно и сопровождался выделением углекислого газа с образованием значительного количества мелкодисперсного осадка в объеме

электрохимической ячейки, покрытия оказались более плотными и неоднородными по сравнению с брушитными. Установлено, что КФ покрытия, полученные из суспензионного электролита, кроме фазы брушита содержали карбонат кальция модификации кальцит и апатит (см. рис. 2 б, кривая 1). На рентгендифрактограмме также появляются пики оксида титана Ti_2O , что свидетельствует о частичном окислении титановой подложки, которого не происходило в электролите $Ca(NO_3)_2 / NH_4H_2PO_4$.

Рис. 2. Рентгендифрактограммы КФ покрытий, электроосажденных при 30 мА/см² в системах $Ca(NO_3)_2 / NH_4H_2PO_4$ (а) и $CaCO_3 / Ca(H_2PO_4)_2$ (б): 1 – до SBF; 2 – после SBF; 3 – после SBF и 800 °С.

На рентгендифрактограмме КФ покрытия, осажденного из электролита $Ca(NO_3)_2 / NH_4H_2PO_4$ после выдерживания в растворе SBF в течение 1 месяца (см. рис. 2 а, кривая 2), наблюдается полное исчезновение пиков брушита и появляется расширенный рефлекс рентгеноаморфного КФ или апатита при 2θ 29,8–34,9°. На рентгендифрактограмме КФ покрытия, осажденного из электролита $CaCO_3 / Ca(H_2PO_4)_2$ и выдержанного в модельном растворе SBF (см. рис. 2 б, кривая 2), также исчезли пики брушита и появился расширенный рефлекс рентгеноаморфного апатита. При этом значительно снизилась интенсивность основного пика кальцита (2θ 29,3°), что свидетельствует об уменьшении его количества в покрытии вследствие превращения в апатит.

Для идентификации рентгеноаморфных КФ апатитовой структуры, титановые пластины с покрытием после SBF термообрабатывали при 800 °С, что приводило к кристаллизации аморфизированных средних и основных КФ [22]. Согласно данным РФА, КФ покрытие на брушите после 800 °С представляет собой композит β -ТКФ/ГА (см. рис. 2 а, кривая 3). Рентгеноаморфный апатит, сформированный после выдерживания в растворе SBF композитного покрытия, после 800 °С кристаллизуется в ГА (см. рис. 2 б кривая 3), карбонат кальция разлагается до оксида кальция и

углекислого газа, однако небольшое его количество остается в подслое покрытия. Под воздействием высокой температуры на титановой подложке образуется пленка оксида титана (IV) модификации рутил (см. рис. 2 а, 2 б, кривые 3). Кроме того, интенсивность КФ рефлексов относительно рефлексов подложки выше на рентгендифрактограмме покрытия, полученного из суспензионного электролита, что свидетельствует о формировании более плотного апатитового слоя.

На СЭМ изображении видно (см. рис. 3 а), что брушитное покрытие, представляет собой пористый слой пластинчатых кристаллов размером $(0,4-0,6) \times (3,0-6,0)$ мкм, ориентированных перпендикулярно титановой подложке. Покрытие, осажденное из электролита $\text{CaCO}_3 / \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (см. рис. 3 б), состоит из пластинчатых кристаллов брушита размером $(0,3-0,5) \times (3,0-7,0)$ мкм, ориентированных перпендикулярно титановой подложке, а также агрегатов кальцита и апатита неправильной формы размером до 20 мкм, поверхность которых покрыта слоем КФ наночастиц.

В результате выдерживания пластин с брушитным покрытием в растворе SBF формируется слой агломератов неправильной формы (см. рис. 3 в) размером $(15,0-20,0) \times (40,0-50,0)$ мкм, которые исчерчены щелевидными порами размерами $(20,0-40,0) \times (0,5-1,0)$ мкм, характерный для КФ апатитовой структуры [22]. Композитное покрытие после выдерживания в растворе SBF представлено апатитовыми агломератами размером 0,5–1,0 мкм (см. рис. 3 г), покрывающими пластинчатые кристаллы брушита. В ходе выдерживания КФ покрытий всех типов в растворе SBF происходило их уплотнение и сглаживание [23].

Различия в размерах апатитовых агломератов, образовавшихся на покрытиях, полученных из разных типов электролитов, подтверждают данные РФА (см. рис. 2 а, 2 б, кривые 3), так как кристаллиты ТКФ обладают большим размером, относительно частиц ГА [24]. Кроме того, ввиду наличия кальцита – источника карбонат-ионов, являющихся инициаторами образования ГА, в композитных покрытиях число центров роста апатита больше, чем в брушитных покрытиях, что также объясняет разницу их морфологии.

Термообработка КФ покрытий, выдержанных в растворе SBF, при 800°C привела к кристаллизации аморфизированных фаз и существенному изменению их морфологии. Покрытие, полученное из электролита $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 / \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, после выдерживания в растворе SBF и термообработки (см. рис. 3 д) представляет собой рыхлый слой кристаллитов характерный для ТКФ, разделенный протяженными порами до 2 мкм. Покрытие, осажденное из электролита $\text{CaCO}_3 / \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (см. рис. 3 е) после SBF и 800°C, представляет собой рыхлые пласти ГА,

ориентированные параллельно титановой подложке, разделенные протяженными порами шириной 2,0–3,0 мкм. Покрытия всех типов после термообработки становятся более плотными, при этом через протяженные поры в слоях ТКФ и ГА виден подслой пирофосфата кальция (см. рис. 3 д, е), который формируется в ходе термообработки брушита.

Рис. 3. СЭМ изображения КФ покрытий, электроосажденных при 30 мА/см², 10 мин в системах $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 / \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (а, в, г) и $\text{CaCO}_3 / \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (б, г, е): до SBF (а, б), после SBF (в, г) и после SBF, 800°C (д, е).

4. Заключение

Методом электрохимического осаждения при постоянной плотности

тока 30 мА/см² и времени осаждения 10 мин на титане из электролита $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 / \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ получены однофазные брушитные покрытия, а из суспензионного электролита $\text{CaCO}_3 / \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ – композитные КФ покрытия, состоящие из брушита, кальцита и апатита. Выдерживание электроосажденных КФ покрытий в растворе SBF и последующая кристаллизация при 800 °С приводили к формированию на брушитных покрытиях β -ТКФ / ГА, а на композитных – ГА. Электроосажденные брушитные и композитные покрытия являются биоактивными, и, в зависимости от необходимой степени резорбции, могут использоваться в качестве покрытий на титановые имплантаты для травматологии, стоматологии, ортопедии и других областей медицины.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГНПИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия» по заданию 2.1.04, НИР 7 на 2021-2025 годы.

Библиографический список:

1. **Dorozhkin, S.V.** Calcium orthophosphates (CaPO_4): occurrence and properties. Review paper // Progress in Biomaterials. – 2016. – V. 5. – I. 1. – P. 9-70. DOI: 10.1007/s40204-015-0045-z.
2. **Nakai, M.** Calcium phosphate coating of biomedical titanium alloys using metal–organic chemical vapour deposition / M. Nakai, H. Niinomi, K. Saito, T. Goto // Materials Technology. – 2015. – V. 30. – Issue sup5: Part B1. – P. 8-12. DOI: 10.1179/1753555714Y.0000000228.
3. **Крутько, В.К.** Модификация поверхности апатит-полимерных покрытий ультрафиолетовым облучением / В.К. Крутько, А.И. Кулак, О.Н. Мусская, С.А. Уласевич // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2016. – Вып. 8. – С. 195-201.
4. **Prosolov, K.** RF magnetron-sputtered coatings deposited from biphasic calcium phosphate targets for biomedical implant applications / K. Prosolov, K. Popova, O. Belavskaya et al. // Bioactive Materials. – 2017. – V. 2. – I. 3. – P. 170-176. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2017.07.003.
5. **Крутько, В.К.** Электрохимическое осаждение кальцийфосфатных покрытий на титановой и углеродных подложках / В.К. Крутько, А.И. Кулак, О.Н. Мусская, Л.А. Лесникович, С.А. Уласевич // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2014. – Вып. 6. – С. 214-219.
6. **Wolf-Brandstetter, C.** Multifunctional calcium phosphate based coatings on titanium implants with integrated trace elements / C. Wolf-Brandstetter, R. Beutner, R. Hess et al. // Biomedical Materials. – 2019. – V. 15. – № 2. – P. 2-30. DOI: 10.1088/1748-605X/ab5d7b.
7. **Takashi, G.** Chemical vapor deposition of Ca-P-O film coating / G. Takashi, K. Hirokazu // In: Interface Oral Health Science. Innovative Research on Biosis-Abiosis Intelligent Interface: Conference proceedings; ed. by K. Sasaki, O. Suzuki, N. Takahashi. – Tokyo, Heidelberg, New York, Dordrecht, London, Springer, 2014. – P. 103-115. DOI: 10.1007/978-4-431-55192-8_9.
8. **Lin, X.** Biomimetic calcium phosphate coating as a drug delivery vehicle for bone tissue engineering: a mini-review / X. Lin, J. Chen, Y. Liao, J. Pathak // Coatings. – 2020. – V. 10. – I. 11. – P. 1-19. DOI: 10.3390/coatings10111118.
9. **Surmenev, R.** Significance of calcium phosphate coatings for the enhancement of new bone osteogenesis-a review / R. Surmenev, M. Surmeneva, A. Ivanova // Acta Biomaterials. – 2014. – V. 10. – I. 2. – P. 1-106. DOI: 10.1016/j.actbio.2013.10.036.
10. **Basu, S.** Unravelling doped biphasic calcium phosphate: synthesis to application / S. Basu, B. Basu // ACS Applied Bio Materials. – 2019. – V. 12. – I. 12. – P. 5263-5297. DOI: 10.1021/acsabm.9b00488.
11. **Venugopal, J.** Biomimetic hydroxyapatite-containing composite nanofibrous substrates for bone tissue engineering / J. Venugopal, M. Prabhakaran, Y. Zhang et al. // Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2010. – V. 368. – I. 1917. – P. 2065-2081.

DOI: 10.1098/rsta.2010.0012.

12. **Szczes, A.** Synthesis of hydroxyapatite for biomedical applications / A. Szczes, L. Holysz, E. Chibowski // *Advances in Colloid Interface Sciences.* – 2017. – V. 249. – P. 321-330. DOI: 10.1016/j.cis.2017.04.007.

13. **Li, Y.** Novel highly biodegradable biphasic tricalcium phosphates composed of α -tricalcium phosphate and β -tricalcium phosphate / Y. Li, W. Weng, K.C. Tam // *Acta Biomaterials.* – 2007. – V. 3. – I. 2. – P. 251-254. DOI: 10.1016/j.actbio.2006.07.003.

14. **Bohner, M.** New hydraulic cements based on alpha-tricalcium phosphate-calcium sulfate dihydrate mixtures / M. Bohner // *Biomaterials.* – 2004. – V. 25. – I. 4. – P. 741-749. DOI: 10.1016/s0142-9612(03)00573-8.

15. **Ren, D.** Amelogenin affects brushite crystal morphology and promotes its phase transformation to monetite / D. Ren, Q. Ruan, J. Tao et al. // *Crystal Growth Design.* – 2016. – V. 16. – I. 9. – P. 4981-4990. DOI: 10.1021/acs.cgd.6b00569.

16. **Zhang, J.** Underlying role of brushite in pathological mineralization of hydroxyapatite / J. Zhang, L. Wang, C. Putnis // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2019. – V. 123. – I. 13. – P. 2874-2881. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b00728.

17. **Jalota, S.** Effect of carbonate content and buffer type on calcium phosphate formation in SBF solutions / S. Jalota, B. Bhaduri, A. Tas // *Journal of Material Science.* – 2006. – V. 17. – I. 8. – P. 697-707. DOI: 10.1007/s10856-006-9680-1.

18. **Kokubo, T.** Simulated body fluid (SBF) as a standard tool to test the bioactivity of Implants / T. Kokubo, H. Takadama // In: *Handbook of Biomineralization: Biological Aspects and Structure Formation*; ed. by E. Epple, E. Bäuerlein. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. – Ch. 7. – P. 97-109. DOI: 10.1002/9783527619443.ch51.

19. **Escada, A.** Biomimetic calcium phosphate coating on *Ti-7,5Mo* alloy for dental application / A. Escada, J. Machado, S. Schneider, M. Alves Rezende, A. Alves Claro // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine.* – 2011. – V. 22. – I. 11. – P. 2457-2465. DOI: 10.1007/s10856-011-4434-0.

20. **Крутько, В.К.** Электрохимическое осаждение апатит-полимерных покрытий на поверхности титана / В.К. Крутько, А.И. Кулак, О.Н. Мусская // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов.* – 2015. – Вып. 7. – С. 322-328.

21. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). – Режим доступа: [www.url: https://www.icdd.com/pdf-2](http://www.icdd.com/pdf-2). – 15.06.2021.

22. **Dobelin, N.** Thermal treatment of flame-synthesized amorphous tricalcium phosphate nanoparticles / N. Dobelin, T. Brunner, W. Stark, E. Conforto, M. Bohner // *Journal of American Ceramic Society.* – 2010. – V. 93. – I. 10. – P. 3455-3463. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.03856.x.

23. **Крутько, В.К.** Электрохимический синтез кальцийфосфатов на поверхности титана / В.К. Крутько, О.Н. Мусская, А.И. Кулак, А.Е. Дорошенко // *Международная конференция «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка», 9-11 сентября 2020, Минск: тезисы.* – Минск: Белорусская наука, 2020. – С. 494-497.

24. **Bui, X** Synthesis and characterization of HA/ β -TCP bioceramic powder / X. Bui // *Vietnam Journal of Chemistry.* – 2018. – V. 56. – I. 2. – P. 152-155. DOI: 10.1002/vjch.201800004.

References:

1. Dorozhkin S.V. Calcium orthophosphates ($CaPO_4$): occurrence and properties. Review paper, *Progress in Biomaterials*, 2016, vol. 5, issue 1, pp. 9-70. DOI: 10.1007/s40204-015-0045-z.

2. Nakai M., Niinomi H., Saito K., Goto T. Calcium phosphate coating of biomedical titanium alloys using metal-organic chemical vapour deposition, *Materials Technology*, 2015, vol. 30, issue sup5: part B1, pp. 8-12. DOI: 10.1179/1753555714Y.0000000228.

3. Krut'ko V.K., Kulak A.I., Musskaya O.N., Ulasevich S.A., Modifikatsiya poverkhnosti apatit-polimernykh pokrytii ul'trafioletovym oblucheniem [Surface modification of apatite-polymer coatings by ultraviolet radiation], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2016, issue 8, pp. 195-201. (In Russian).

4. Prosolov K., Popova K., Belavskaya O. et al. RF magnetron-sputtered coatings deposited from biphasic calcium phosphate targets for biomedical implant, *Bioactive Materials*, 2017, vol. 2, issue 3, pp. 170-176. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2017.07.003.

5. Krut'ko, V.K., Kulak A.I., Musskaya O.N., Lesnikov L.A., Ulasevich S.A., Ehlektrokhimicheskoe osazhdenie kal'tsiyfosfatnykh pokrytii na titanovoi i uglerodnykh podlozhkakh [Electrochemical deposition of calcium phosphate coatings onto titanium and carbon substrates], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya*

klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2014, issue 6, pp. 214-219. (In Russian).

6. Wolf-Brandstetter C., Beutner R., Hess R. et al. Multifunctional calcium phosphate based coatings on titanium implants with integrated trace elements, *Biomedical Materials*, 2019, vol. 15, no. 2, pp. 2-30. DOI: 10.1088/1748-605X/ab5d7b.

7. Takashi G., Hirokazu K. Chemical vapor deposition of $Ca-P-O$ film coating, *Interface Oral Health Science. Innovative Research on Biosis-Abiosis Intelligent Interface: Conference proceedings*, ed. by K. Sasaki, O. Suzuki, N. Takahashi. Tokyo, Heidelberg, New York, Dordrecht, London, Springer, 2014, pp. 103-115. DOI: 10.1007/978-4-431-55192-8_9.

8. Lin X. Chen J., Liao Y., Pathak J. Biomimetic calcium phosphate coating as a drug delivery vehicle for bone tissue engineering: a mini-review, *Coatings*, 2020, vol. 10, issue 11, pp. 1-19. DOI: 10.3390/coatings10111118.

9. Surmenev R., Surmeneva M., Ivanova A. Significance of calcium phosphate coatings for the enhancement of new bone osteogenesis – a review, *Acta Biomaterials*, 2014, vol. 10, issue. 2, pp. 1-106. DOI: 10.1016/j.actbio.2013.10.036.

10. Basu S., Basu B. Unravelling doped biphasic calcium phosphate: synthesis to application, *ACS Applied Bio Materials*, 2019, vol. 12, issue 2, pp. 5263-5297. DOI: 10.1021/acsabm.9b00488.

11. Venugopal J., Prabhakaran M., Zhang Y. et al. Biomimetic hydroxyapatite-containing composite nanofibrous substrates for bone tissue, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2010, vol. 368, issue 1917, pp. 2065-2081. DOI: 10.1098/rsta.2010.0012.

12. Szczes A., Holysz L., Chibowski E. Synthesis of hydroxyapatite for biomedical applications, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2017, vol. 249, pp. 321-330. DOI: 10.1016/j.cis.2017.04.007.

13. Li Y., Weng W., Tam K.C. Novel highly biodegradable biphasic tricalcium phosphates composed of α -tricalcium phosphate and β -tricalcium phosphate, *Acta Biomaterials*, 2007, vol. 3, issue 2, pp. 251-254. DOI: 10.1016/j.actbio.2006.07.003.

14. Bohner M. New hydraulic cements based on alpha-tricalcium phosphate-calcium sulfate dihydrate mixtures, *Biomaterials*, 2004, vol. 25, issue 4, pp. 741-749. DOI: 10.1016/s0142-9612(03)00573-8.

15. Ren D., Ruan Q., Tao J. et al. Amelogenin affects brushite crystal morphology and promotes its phase transformation to monetite, *Crystal Growth Design*, 2016, vol. 16, issue 9, pp. 4981-4990. DOI: 10.1021/acs.cgd.6b00569.

16. Zhang J., Wang L., Putnis C. Underlying role of brushite in pathological mineralization of hydroxyapatite, *Journal of Physical Chemistry B*, 2019, vol. 123, issue 13, pp. 2874-2881. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b00728.

17. Jalota S., Bhaduri B., Tas A. Effect of carbonate content and buffer type on calcium phosphate formation in SBF solutions, *Journal of Material Science*, 2006, vol. 17, issue 8, pp. 697-707. DOI: 10.1007/s10856-006-9680-1.

18. Kokubo T., Takadama H. *Simulated body fluid (SBF) as a standard tool to test the bioactivity of implants*, Handbook of Biomineralization: Biological Aspects and Structure Formation, ed. by E. Epple, E. Bäuerlein, Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007, chapter 7, pp. 97-109. DOI: 10.1002/9783527619443.ch51.

19. Escada A., Machado J., Schneider S., Alves Rezende M., Alves Claro A. Biomimetic calcium phosphate coating on $Ti-7,5Mo$ alloy for dental application, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2011, vol. 22, issue 11, pp. 2457-2465. DOI: 10.1007/s10856-011-4434-0.

20. Krut'ko, V.K., Kulak A.I., Musskaya O.N. Ehlektrokhimicheskoe osazhdenie apatit-polimernykh pokrytii na poverkhnosti titana [Electrochemical deposition of apatite-polymer coatings on titanium surface], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2015, issue 7, pp. 322-328. (In Russian).

21. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). Available at: [www.url: https://www.icdd.com/pdf-2](http://www.icdd.com/pdf-2) (accessed 15.06.2021).

22. Dobelin N., Brunner T., Stark W., Conforto E., Bohner M. Thermal treatment of flame- synthesized amorphous tricalcium phosphate nanoparticles, *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, vol. 93, issue 10, pp. 3455-3463. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.03856.x.

23. Krut'ko, V. K., Musskaya O.N., Kulak A.I., Doroshenko A.E. Ehlektrokhimicheskii sintez kal'tsiifosfatov na poverkhnosti titana [Electrochemical synthesis of calcium phosphates on the titanium surface], *Materialy XIV Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii «Novye materialy i tekhnologii: poroshkovaya metallurgiya, kompozitsionnye materialy, zashchitnye pokrytiya, svarka» (Minsk, 9-11.09.2020) [Materials of the 14th International Scientific and Technical Conference «New materials and technologies: powder metallurgy, composite materials, protective coatings, welding», Minsk, September, 9-11, 2020]*, Minsk, Belaruskaya navuka, 2020, pp. 494-497. (In Russian).

24. Bui, X Synthesis and characterization of HA/ β - TCP bioceramic powder, *Vietnam Journal of Chemistry*, 2018, vol. 56, issue 2, pp. 152-155. DOI: 10.1002/vjch.201800004.

Original paper

**APATITES FORMATION ON ELECTRODEPOSITED CALCIUM PHOSPHATES IN THE
 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 / \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ AND $\text{CaCO}_3 / \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ SYSTEMS**

V.K. Krut'ko¹, A.E. Doroshenko¹, O.N. Musskaya¹, S.M. Rabchynski², A.I. Kulak¹

¹*Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Belarus*

²*Belarusian State University, Minsk, Belarus*

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.860

Abstract: Calcium phosphate coatings on titanium plates were obtained by electrochemical deposition at room temperature in a two-electrode cell at a constant current density of 30 mA/sm² and a deposition time of 10 min, and brushite coatings from $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 / \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ system at $\text{pH} = 4$, and composite (brushite/calcite/apatite) coatings from the $\text{CaCO}_3 / \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ system at $\text{pH} = 5$. The apatite-forming ability (bioactivity) was determined by soaking both types of calcium phosphate coatings in a model SBF solution during month. The newly formed amorphized apatite layer after heat treatment at 800 °C crystallized into β -tricalcium phosphate/hydroxyapatite on brushite coatings and hydroxyapatite on composite coatings due to the presence of calcite, whose carbonate ions initiate formation of hydroxyapatite, as well as apatite nanoparticles in the initial coating. The obtained calcium phosphate coatings are promising as biocoatings capable to increase osseointegration of metal implants.

Keywords: calcium phosphate coatings, brushite, calcite, SBF model solution, apatite, hydroxyapatite.

*Крутько Валентина Константиновна – к.х.н., доцент, заведующий лабораторией фотохимии и электрохимии ГНУ «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»
Дорошенко Анна Евгеньевна – младший научный сотрудник лаборатории фотохимии и электрохимии ГНУ «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»*

*Мусская Ольга Николаевна – к.х.н., доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории фотохимии и электрохимии ГНУ «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»
Рабчинский Сергей Михайлович – к.х.н., доцент кафедры электрохимии Белорусского Государственного Университета*

Кулак Анатолий Иосифович – член-корреспондент НАН Беларуси, д.х.н., профессор, директор ГНУ «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»

Valentina K. Krut'ko – Ph. D., Assistant Professor, Head of the Laboratory of Photochemistry and Electrochemistry, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus

Anna E. Doroshenko – Junior Researcher of Photochemistry and Electrochemistry Laboratory, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus

Olga N. Musskaya – Ph. D., Assistant Professor, Leading Researcher of Photochemistry and Electrochemistry Laboratory, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus

Sergey M. Rabchynski – Ph. D., Assistant Professor, Department of Electrochemistry, Belarusian State University

Anatoly I. Kulak – Corresponding Member, D. Sc., Professor, Director of Institute of the General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus

Поступила в редакцию/received: 15.08.2021; после рецензирования/revise: 16.09.2021; принята/accepted 20.09.2021.