УДК 620.22: 661.635.41-549.67; 539.4; 544.723

Оригинальная статья

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ГИДРОКСИАПАТИТА И СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТОВ

С.А. Бибанаева, Е.А. Богданова, В.М. Скачков ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук» 620108, Россия, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91 bibanaeva@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.913

Аннотация: В статье обсуждается возможность получения композиционных материалов на основе наноструктурированного гидроксиапатита, синтезированного методом осаждения из раствора, и синтетических цеолитов путем механохимичекого синтеза. Синтезированные образцы аттестованы с использованием современных физико-химических Показано качественного, методов анализа. влияние количественного состава композита и режимов температурной обработки на протекание процессов спекания, прочностные характеристики исследуемых образцов. Экспериментально установлено, что максимальными прочностными характеристиками и постоянным составом обладает образец на основе гидроксиапатита, содержание армирующей добавки в котором составляет 15 масс. %. Также установлено, что композит гидроксиапатит-цеолит проявляет сорбционные свойства в отношении тяжелых металлов и фтора. Проведенные исследования позволяют рекомендовать полученные образцы для дальнейших исследований с целью введения его не только в медицинскую практику, но и как сорбционный материал для извлечения ионов из водных растворов.

Ключевые слова: гидроксиапатит, синтетический цеолит, композиционные материалы, микротвердость, сорбция.

1. Введение

Благодаря кристаллографическому и элементному подобию различным кальцинированным тканям позвоночных, гидроксиапатит (ГАП) – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ нашел широкое применение как материал для костной замены: в качестве наполнителей костной ткани, покрытий ортопедических имплантатов, наполнителей костных цементов, неподвижных фаз для жидкостной хроматографии белков и т.д. [1].

Многочисленные исследования посвящены изучению не только биоактивных, но и физико-химических свойств ГАП. Так, например, свойство ГАП захватывать различные ионы способствует его применению в процессах очистки среды от вредных и нежелательных ионов, удаления тяжелых металлов из растворов. Механизмы связывания могут быть различными, например, металлы могут сорбироваться поверхностью, включаться в состав кристаллических структур. Большое количество исследований проведено в направлении улучшения механических свойств гидроксиапатита для успешного практического применения материалов на его основе [2-5].

Ранее авторами был проведен цикл работ по улучшению прочностных характеристик ГАП посредством введения упрочняющих компонентов (индивидуальных оксидов титана, алюминия, циркония, комбинаций) [6-10], кремниевой кислоты И ИХ И получению композиционных материалов, обладающих комплексом свойств, сочетающих в себе характеристики вводимых добавок и ГАП, полученного осаждением из раствора [11].

В настоящей работе представляет интерес изучить влияние на физико-химические свойства ГАП ранее вводимых упрочняющих добавок, качестве индивидуальных соединений, а в составе но не В алюмосиликатных цеолитов [12]; оценить возможность совместного использования ГАП и цеолитов в биокомпозитах и сорбционных материалах. Выбор цеолитов обусловлен ИХ широким спектром применения, в том числе и в медицине и тем, что они характеризуются высокими адсорбционными свойствами в отношении тяжелых металлов, красителей и аммония из растворов.

Таким образом, целью данной работы было получение и исследование функциональных свойств композиционных материалов на основе наноразмерного гидроксиапатита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (площадь удельной поверхности $S_{red} - 98,8 \text{ м}^2/\Gamma$; плотность $\rho - 2,93 \text{ г/см}^3$; средний диаметр частиц $d_{cal} \sim 20$ нм; см. рис. 1), полученного осаждением из раствора [11], и синтетических алюмосиликатных цеолитов.



Рис. 1. Морфология гидроксиапатита – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, полученного осаждением из раствора [11], при различных температурах: а – 25°С; б – 800°С [13].

2. Материалы и методы

В направлении получения керамических материалов с улучшенными

механическими свойствами в вибрационной мельнице (MLW 4000 KM 1) при одновременном смешивании и измельчении исходных компонентов осуществлен механохимический синтез композиционных материалов на основе гидроксиапатита с алюмосиликатными цеолитами (10-20 масс.% в составе образца). Алюмосиликатные цеолиты получали автоклавным высокотемпературным способом с различными исходными компонентами.

(Состав I) алюминатный раствор глиноземного производства состава: $Al_2O_3 - 120$ г/л, $Na_2O - 300$ г/л, жидкое натриевое стекло, кристаллический порошок извести *CaO* и автоклавную установку Parr 4560. Автоклавную обработку проводят при температуре 250°С, давлении 27 атм. в течение 3 часов. Полученный осадок представляет собой белый порошок гидроалюмосиликата натрия и кальция состава $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2, 1SiO_2 \cdot H_2O$, $Ca_2Al_2Si_3O_{10}(OH)_2$, Размер частиц не более 2 мкм (см. рис. 1 а).

(Состав II) алюминатный раствор глиноземного производства состава: $Al_2O_3 - 135,1$ г/л, $Na_2O - 197,4$ г/л, жидкое натриевое стекло, кристаллический порошок извести *CaO*, обожженной при температуре 1200-1400°С, жидкое натриевое стекло и автоклавную установку Parr 4560. Автоклавную обработку проводили при температуре 250°С, давлении 27 атм. в течение 3 часов. Полученный осадок представляет собой белый порошок гидроалюмосиликата натрия и кальция состава $Na_6 (AlSiO_4)_6 (OH)_2 \cdot 4H_2O$, $Ca_3Al_2SiO_4 (OH)_8$, размер частиц не более 1 мкм (см. рис. 2 а).



Рис. 2. СЭМ-изображение цеолитов: 1 – состав I, 2 – состав II при различных температурах: а – 25°С; б – 600°С, в – 800°С.

Формование таблеток из исследуемых порошковых образцов массой 0,5-1,0 г проводили одноосным двусторонним прессованием без введения связующего в цилиндрической стальной пресс-форме диаметром 10 мм на гидравлическом ручном прессе без выдержки при комнатной температуре и давлении прессования 20 МПа. Обжиг прессовок производили в муфельной печи Nabertherm L 9/11 в двух режимах: постадийный отжиг в интервале температур 200-1000°С с шагом 200°С и одноэтапный отжиг до 1000°С. В обоих случаях скорость нагрева составляла 10°С/мин с выдержкой 1 час в воздушной атмосфере, охлаждение до комнатной температуры проводилось с печью. Для аттестации полученных образцов использовали современные физико-химические методы анализа: рентгенофазовый анализ (Shimadzu XRD 700; идентификация фаз с помощью картотеки Powder Diffraction File JCPDSD-ICDD PDF2); оценка прочностных характеристик – микротвердомер ПМТ-3М (нагрузка 0,98 Н (100 г), время нагружения – 10 с). Усадку прессовок при спекании оценивали по изменению геометрических параметров с помощью микрометра МК 0-25 мм.

Для изучения сорбционных свойств механическую смесь гидроксиапатита и синтетического цеолита в отношении 1:1 массой 5 г. помещали на фильтр и пропускали через него 50 мл. слабокислого водного раствора содержащего катионы тяжелых металлов, фтора и хлора. Эффективность сорбции оценивали по изменению содержания примесей в исходном и отфильтрованном растворе титриметрическим способом. Сравнивали эффективность сорбции с чистым ГАП и цеолитом.

3. Результаты и обсуждение

Анализ данных РФА свидетельствует о том, что термический отжиг полученного посредством механосинтеза композита В интервале температур 200-1000°С не приводит к химическому модифицированию структуры ГАП за счет введения допирующего компонента. Следует что при совместном отжиге гидроксиапатита отметить, И алюмосиликатных цеолитов в составе композита, в отличие от совместного отжига ГАП с индивидуальными оксидами алюминия и кремния, не удается термически стабилизировать осажденный ГАП до температур разложения, характерных для ГАП, полученного твердофазным синтезом, происходит разложение на трикальцийфосфат [6, 8, 10].

Присутствие добавок синтетических цеолитов (10-20 масс.%) в составе композита не оказывает существенного влияния на протекание процессов спекания и уплотнения материала (см. Таблицу 1 и рис. 3).

Результаты измерения микротвердости в широком интервале температур показали (см. Таблицу 2), что несмотря на то, что исходные

компоненты (ГАП и цеолиты) обладают низкой твердостью, их совместное присутствие в составе композита позволяет увеличить твердость материала. Согласно полученным данным наибольший интерес для дальнейших исследований и оценки возможности применения в качестве низкотемпературного керамического материала представляет образец $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%$ состав I, обладающий состава максимальной твердостью при температуре 600°С. При более высоких температурах падение прочности материала, происходит характерное для всех вызванное исследуемых составов композита. структурным разупорядочением, вследствие разложения ГАП на трикальцийфосфат.

Исследуемий образен	Линейная усадка, Δh , %				
исследуемый образец	400°C	600°C	800°C	1000°C	
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	1,86	2,11	3,23	7,94	
Состав І	1,24	1,24	3,72	6,19	
Состав II	0,56	1,67	3,90	9,19	
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%$ состав I	2,34	2,90	5,66	9,24	
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%$ состав II	5,17	5,67	7,00	11,00	
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%$ состав I	0,44	0,89	2,36	6,87	
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%$ состав II	0,46	0,92	2,61	5,68	
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\%$ состав I	2,48	2,84	4,96	8,98	
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\%$ состав II	0,56	1,11	3,18	6,36	
	Убыль массы, Δm , %				
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	5,5	6,89	8,99	9,48	
Состав І	11,18	12,89	15,26	16,85	
Состав II	10,20	12,75	17,25	17,25	
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ – 10% состав I	5,20	6,64	8,49	8,79	
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%$ состав II	4,88	6,23	8,02	8,24	
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%$ состав I	5,50	6,82	8,74	9,06	
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%$ состав II	5,14	6,46	8,51	8,72	
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\% \text{ coctab I}$	5,18	6,95	9,14	9,75	
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\%$ состав II	4,89	6,18	8,33	8,60	

Таблица 1. Изменение параметров спрессованных образцов в процессе спекания.

Согласно полученным СЭМ-изображениям, представленным на рис. 3, образцы, отожженные при 600°С слабо закристаллизованы. На микрофотографиях композитов идентифицируются агломерированные частицы ГАП и характерные для цеолитов сферические частицы размером 1-2 мкм. Последующий отжиг при температуре выше 800°С приводит к уплотнению материала за счет процессов удаления изолированных пор и рекристаллизации. После обжига при 1000°С у всех исследуемых образцов

происходит снижение общей пористости керамики, увеличивается число отдельных закрытых пор и снижается доля канальных пор.



Рис. 3. Морфология исследуемых порошковых образцов: $1 - Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$; 2 - $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ -15% состав I; 3 - $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ -15% состав II, отожженных при различных температурах: а – 600°С; 6 – 800°С, в – 1000°С.

Исслениемий образон	Твердость по Виккерсу (<i>HV</i>), ед. тв.					
исследуемый образец	25°C	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	52	71	53	75	87	183
Состав І	49	69	98	96	116	75
Состав II	41	58	88	72	101	65
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%$ состав I	58	102	136	146	112	152
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%$ состав II	68	98	118	158	79	174
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%$ состав I	78	102	156	210	103	160
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%$ состав II	60	82	141	146	147	146
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\%$ состав I	61	67	112	119	60	137
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\%$ состав II	66	67	159	144	126	236

Таблица 2. Микротвердость композитов на основе ГАП при различных температурах.

Для оценки влияния режимов температурной обработки на прочностные характеристики композитов был также проведен одностадийный отжиг исследуемых образцов до температуры 1000°С.

Таблица 3. Микротвердость композитов на основе ГАП после одноэтапного спекания до 1000°С.

Исследуемый образец	Твердость по Виккерсу (<i>HV</i>), ед. тв.		
Состав І	66		
Состав II	99		
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%$ состав I	204		
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 10\%$ состав II	214		
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%$ состав I	246		
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 15\%$ состав II	269		
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\%$ состав I	120		
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - 20\%$ состав II	214		

Анализ полученных данных (см. Таблицу 3) указывает на то, что быстрый одностадийный обжиг до 1000°С в случае исследуемых в работе систем можно рассматривать, как способ упрочнения материала, при этом, как и при ступенчатом обжиге с шагом 200°С, наилучшими прочностными характеристиками, обладают композиты, содержащие в своем составе 15 масс.% цеолитов.



Рис. 4. Морфология исследуемых таблетированных образцов композита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ –состав I: 1 – после одноэтапного спекания до 1000°С; 2 – после ступенчатого спекания до 1000°С, с содержанием допирующего компонента: а – 10 масс.%; б – 15 масс.%, в – 20 масс.%.

Данные сканирующей электронной микроскопии свидетельствуют о том, что варьирование режимов температурной обработки не оказывает существенного влияния на морфологию композиционного материала ГАП-цеолит (см. рис. 4). Морфологическими особенностями исследуемых образцов при 1000°С являются ориентированная укладка зерен, образование перемычек между отдельными элементами микроструктуры и наличие канальных пор, свидетельствующие о прохождении процессов жидкофазного спекания.

Поскольку целью настоящей работы являлась оценка возможности совместного использования ГАП и цеолитов не только в качестве биоматериалов, но качестве сорбентов, композиционных В были проведены исследования их сорбционной способности. В качестве сорбентов использовали порошок ГАП, порошок цеолита и смесь (см. Таблицу 4). Показано, ГАП-цеолит что цеолит проявляет сорбционные свойства в отношении ионов тяжелых металлов меди, цинка и железа в большей степени, а ГАП – в отношении ионов фтора. Композит ГАП-цеолит показывает синергетический эффект и позволяет получить показатели сорбции в отношении ионов меди, цинка, железа и фтора выше, чем чистый ГАП и цеолит. При этом ни моносорбенты, ни композит не проявили сорбционных свойств в отношении ионов хлора.

Примесь	Состав исходного раствора, мг/л	Сорбент			
		ГАП	цеолит	ГАП-цеолит	
Cu^{2+}	1000	2,1	1	1	
Zn^{2+}	1200	190,9	5	0,95	
Fe^{3+}	470	80	1	0,8	
Cl^{-}	27,6	27,6	27,6	26	
F^{-}	453	4,3	179	10	

Таблица 4. Оценка сорбционных свойств композитов на основе ГАП-цеолит.

4. Заключение

В ходе работы оценено влияние на композиционный материал количества вводимой добавки и температуры отжига. Определены основные характеристики полученных материалов: фазовый состав, линейная усадка, морфология и микротвердость. Экспериментально установлено, что максимальными прочностными характеристиками обладает материал гидроксиапатита, композиционный на основе упрочненного синтетическими алюмосиликатными цеолитами *Ca*₁₀(*PO*₄)₆(*OH*)₂-состав I / состав II, содержание армирующей добавки в котором составляет 15 масс.%. Композиты данного состава являются перспективным материалом для дальнейших исследований с целью разработки на его основе как низкотемпературной, так и высокотемпературной (в зависимости от режима спекания) биокерамики.

Проведенные исследования по изучению сорбционных свойств композита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ -цеолит позволяют рекомендовать его как сорбент широкого спектра применения для очистки водных растворов от примесей как тяжелых металлов, так и ионов фтора.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН.

Библиографический список:

1. Баринов, С.М. Биокерамика на основе фосфатов кальция / С.М. Баринов, В.С. Комлев. – М.: Наука, 2006. – 204 с.

2. Kim, H-W. Effect of CaF_2 on densification and properties of hydroxyapatite-zirconia composites for biomedical applications / H-W. Kim, Y-J. Noh, Y-H. Koh et al. // Biomaterials. - 2002. - V. 23. - I. 20. - P. 4113-4121. DOI: 10.1016/s0142-9612(02)00150-3.

3. **Guidara**, **A.** The effects of MgO, ZrO₂ and TiO₂ as additives on microstructure and mechanical properties of Al₂O₃–FAP composite / A. Guidara, K. Chaari, S. Fakhfakh, J. Bouaziz // Materials Chemistry and Physics. – 2017. – V. 202. – P. 358-368. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.09.039.

4. **Htun, Z.L.** Characterization of CaO–ZrO₂ reinforced hap biocomposite for strength and toughness improvement / Z.L. Htun, N. Ahmad, A.A. Thant, A.-F.M. Noor // Procedia Chemistry. – 2016. – V. 19. – P. 510-516. DOI: 10.1016/j.proche.2016.03.046.

5. **Mobasherpour, I.** Effect of the addition ZrO_2 – Al_2O_3 on nanocrystalline hydroxyapatite bending strength and fracture toughness / I. Mobasherpour, M. Solati Hashjin, S.S. Razavi Toosi, R. Darvishi Kamachali // Ceramics International. – 2009. – V. 35. – I. 4. – P. 1569-1574. DOI: 10.1016/j.ceramint.2008.08.017.

6. Богданова, Е.А. Получение биокомозитов на основе наноразмерного гидроксиапатита с оксидами циркония и кремния / Е.А. Богданова, В.М. Скачков, И.М. Гиниятуллин и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 655-663. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.655.

7. Богданова, Е.А. Получение биокомозитов на основе наноразмерного гидроксиапатита с соединениями титана / Е.А. Богданова, В.М. Скачков, К.В. Нефедова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 521-530. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.521.

8. Гиниятуллин, И.М. Разработка композиционных материалов на основе наноразмерного гидроксиапатита, упрочненного оксидами алюминия и циркония / И.М. Гиниятуллин, Е.А. Богданова, К.В. Нефедова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 571-579. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.571.

9. Переверзев, Д.И. Получение биокомпозитов на основе наноразмерного гидроксиапатита, допированного оксидом циркония и фторидом кальция / Д.И. Переверзев, Е.А. Богданова, К.В. Нефедова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 697-705. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.697.

10. Богданова, Е.А. Влияние армирующих добавок на процессы спекания и упрочнения наноразмерного гидроксиапатита / Е.А. Богданова, И.М. Гиниятуллин, Д.И. Переверзев, В.М. Разгуляева // Физикохимические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 548-554. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.548.

11. Пат. 2406693 Российская Федерация, МПК С01В25/32. Способ получения суспензии гидроксиапатита / Сабирзянов Н.А., Богданова Е.А., Хонина Т.Г.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2008140563/15; заявл. 13.10.08; опубл. 20.12.10, Бюл. № 35. – 5 с.

12. Бибанаева, С.А. Синтез алюмосиликатных цеолитов в условиях глиноземного производства / С.А. Бибанаева // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 747-753. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.747.

13. **Bogdanova, E.A.** Formation of nanodimensional structures in precipitated hydroxyapatite by fluorine substitution / E.A. Bogdanova, V.M. Skachkov, I.S. Medyankina et al. // SN Applied Sciences. – 2020. – V. 2. – I. 9. – Art. № 1565. – 7 p. DOI: 10.1007/s42452-020-03388-5.

References:

1. Barinov S.M., Komlev V.S. *Biokeramika na osnove fosfatov kal'tsiya* [Calcium phosphate bioceramics]. Moscow, Nauka Publ., 2006, 204 p. (In Russian).

2. Kim H-W., Noh Y-J., Koh Y-H. et al. Effect of CaF₂ on densification and properties of hydroxyapatite– zirconia composites for biomedical applications, *Biomaterials*, 2002, vol. 23, issue 20, pp. 4113-4121. DOI: 10.1016/s0142-9612(02)00150-3.

3. Guidara A., Chaari K., Fakhfakh S., Bouaziz J. The effects of MgO, ZrO₂ and TiO₂ as additives on microstructure and mechanical properties of Al₂O₃–FAP composite, *Materials Chemistry and Physics*, 2017, vol. 202, pp. 358-368. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.09.039.

4. Htun Z.L., Ahmad N., Thant A.A., Noor A.-F.M. Characterization of CaO –ZrO₂ reinforced hap biocomposite for strength and toughness improvement, *Procedia Chemistry*, 2016, vol. 19, pp. 510-516. DOI: 10.1016/j.proche.2016.03.046.

5. Mobasherpour I., Solati Hashjin M., Razavi Toosi S.S., Darvishi Kamachali R. Effect of the addition ZrO₂– Al₂O₃ on nanocrystalline hydroxyapatite bending strength and fracture toughness, *Ceramics International*, 2009, vol. 35, issue 4, pp. 1569-1574. DOI: 10.1016/j.ceramint.2008.08.017.

6. Bogdanova E.A., Skachkov V.M., Giniyatullin I.M. et al. Poluchenie biokomozitov na osnove nanorazmernogo gidroksiapatita s oksidami tsirkoniya i kremniya [Preparation of biocomposites based on nanoscale hydroxyapatite with zirconium and silicon oxides], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*], 2021, issue 13, pp. 655-663. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.655. (In Russian).

7. Bogdanova E.A., Skachkov, Nefedova K.V. Poluchenie biokomozitov na osnove nanorazmernogo gidroksiapatita s soedineniyami titana [Preparation of biocomposites based on nanoscale hydroxyapatite with titanium compounds], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [*Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*], 2022, issue 14, pp. 521-530. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.521. (In Russian).

8. Giniyatullin I.M., Bogdanova E.A., Nefedova K.V. Razrabotka kompozitsionnykh materialov na osnove nanorazmernogo gidroksiapatita, uprochnennogo oksidami alyuminiya i tsirkoniya [Development of composite materials based on nanoscale hydroxyapatite reinforced with aluminum and zirconium oxides], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 571-579. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.571. (In Russian).

9. Pereverzev D.I.,, Bogdanova E.A., Nefedova K.V. Poluchenie biokompozitov na osnove nanorazmernogo gidroksiapatita, dopirovannogo oksidom tsirkoniya i ftoridom kal'tsiya [Creating biocomposites based on nanosized hydroxyapatite doped with zirconium oxide and calcium fluoride], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*], 2020, issue 12, pp. 697-705. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.697. (In Russian)ю

10. Bogdanova E.A., Giniyatullin I.M., Pereverzev D.I., Razgulyaeva V.M. Vliyanie armiruyushchikh dobavok na protsessy spekaniya i uprochneniya nanorazmernogo gidroksiapatita [Influence of reinforcement additives on sintering and hardening processes of nanoscale hydroxyapatite], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*], 2019, issue 11, pp. 548-554. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.548. (In Russian).

11. Sabirzyanov N.A., Bogdanova E.A., Khonina T.G. *Sposob polucheniya suspenzii gidroksiapatita* [A method of obtaining a suspension of hydroxyapatite]. Patent RF, no. 2406693, 2010. (In Russian).

12. Bibanaeva S.A. Sintez alyumosilikatnykh tseolitov v usloviyakh glinozemnogo proizvodstva [Synthesis of aluminosilicate zeolites in the conditions of alumina production], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 747-753. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.747. (In Russian).

13. Bogdanova E.A., Skachkov V.M., Medyankina I.S. et al. Formation of nanodimensional structures in precipitated hydroxyapatite by fluorine substitution, *SN Applied Sciences*, 2020, vol. 2, issue 9, art. no. 1565, 7 p. DOI: 10.1007/s42452-020-03388-5.

Original paper

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF FUNCTIONAL CHARACTERISTICS OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON NANOSCALE HYDROXYAPATITE AND SYNTHETIC ZEOLITES

S.A. Bibanaeva, E.A. Bogdanova, V.M. Skachkov

Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.913

Abstract: The article discusses the possibility of obtaining composite materials based on nanostructured hydroxyapatite synthesized by precipitation from solution and synthetic zeolites by mechanochemical synthesis. The synthesized samples are certified using modern physico-chemical methods of analysis. The influence of the qualitative and quantitative composition of the composite and the temperature treatment modes on the sintering processes and the strength characteristics of the studied samples is showed. It has been experimentally established that the maximum strength characteristics and constant composition are possessed by a sample based on hydroxyapatite, the content of the reinforcing additive in which is 15 wt.%. It was also found that the hydroxyapatite-zeolite composite exhibits sorption properties against heavy metal ions and fluorine ions. The studies carried out allow us to recommend the samples obtained for further research in order to introduce it into medical practice, but also as a sorption material for the extraction of ions from aqueous solutions. *Keywords: hydroxyapatite, synthetic zeolites, composite materials, microhardness, sorption*.

Бибанаева Светлана Александровна – научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Богданова Екатерина Анатольевна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Скачков Владимир Михайлович – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»

Svetlana A. Bibanaeva – Researcher, Laboratories of heterogeneous processes chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Ekaterina A. Bogdanova – Ph. D., Senior Researcher, Laboratories of heterogeneous processes chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Vladimir M. Skachkov – Ph. D., Senior Researcher, Laboratories of heterogeneous processes chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Поступила в редакцию/received: 28.08.2023; после рецензирования/revised: 21.09.2023; принята/accepted: 27.09.2023.