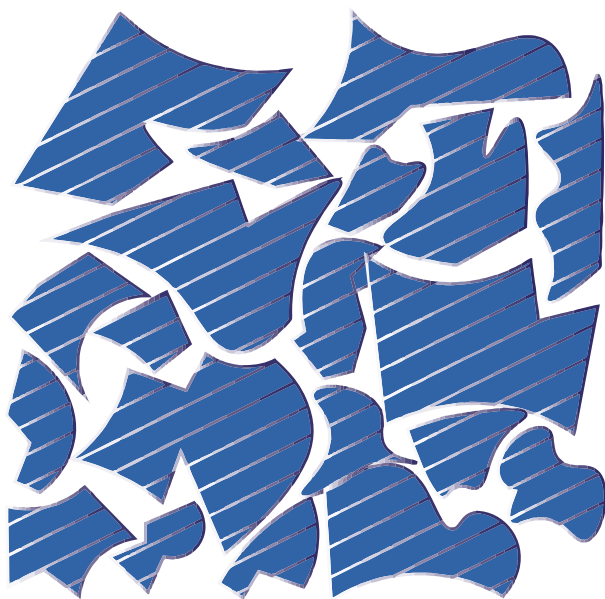


Министерство науки и высшего образования РФ
ФАНО России

Отделение химии и наук о материалах РАН
Российский фонд фундаментальных исследований
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН
Научный совет РАН по керамическим и стеклообразным материалам
Объединенный научный совет по химическим наукам СПб НЦ РАН
Российское керамическое общество

**Пятая международная конференция стран СНГ
«Золь-гель синтез и исследование
неорганических соединений,
гибридных функциональных материалов
и дисперсных систем»**



SOL-GEL 2018

SAINT-PETERSBURG

27-31 AUGUST

Сборник тезисов

восстанавливать первоначальные форму, эластичные и сорбционные свойства и водопоглощающую способность до 10 циклов.

На основании установленных закономерностей получены гибридные гелеобразующие многофункциональные материалы с улучшенными эксплуатационными свойствами, которые могут использоваться в качестве тампонажных водоизоляционных растворов и композиционных материалов для защитных покрытий.

СОЛЬВОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА, ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Kudryashova Ju.S., Koptelova L.A., Zdravkov A.V.

Кудряшова Ю.С., Коптелова Л.А., Здравков А.В.

Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова, РАН, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: a.v.zdravkov@gmail.com

Диоксид титана занимает особое место в ряду используемых фотокатализаторов благодаря высокому окислительному потенциалу, химической стабильности, биосовместимости и относительно низкой цене. В настоящее время разработке различных методов синтеза нанокристаллического TiO_2 , позволяющих контролировать размер и форму частиц, степень кристалличности, кристаллическую модификацию, свойства поверхности и дающих возможность допирования различными соединениями переходных металлов и редкоземельных элементов уделяется повышенное внимание.

В нашей работе сольвотермальным методом из алкоксидов металлов в растворах безводных органических кислот в автоклаве при температурах 250-350 °С синтезирован ряд образцов диоксида титана, допированного оксидами редкоземельных элементов (европия, эрбия, иттербия, неодима).

Методами рентгенофазового анализа, комплексного термического анализа, электронной микрофотографии, ИК-спектроскопии и порометрии исследованы их структура и морфология. Установлено, что в зависимости от строения исходного соединения, температуры и продолжительности синтеза, могут быть получены как аморфные, так и кристаллические порошки оксидов с различной, контролируемой, формой частиц. Исследованы люминесцентные и фотокаталитические свойства синтезированных порошков. На примере фотохимического разложения красителей метиленового голубого и метилового оранжевого показано, что фотокаталитическая активность синтезированных образцов диоксида титана, допированного оксидами редкоземельных элементов, не уступает активности продажного наноразмерного порошка диоксида титана или даже превосходит его.

Работа выполнена в рамках Государственного задания.

THE STABILITY OF SOLS ON THE BASIS OF TETRAETHOXYSILANE AND PHOSPHORIC ACID УСТОЙЧИВОСТЬ ЗОЛЕЙ НА ОСНОВЕ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА И ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Kuznetsova S.A.¹, Petrovskaya T.S.², Kozik V.V.¹

Кузнецова С.А.¹, Петровская Т.С.², Козик В.В.¹

¹*Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия*

²*Национальный исследовательский Томский Политехнический университет, Томск, Россия*

e-mail: onm@xf.tsu.ru

At the present, a large number of studies is devoted to obtaining the metal-phosphate materials [1–3]. It is connected with necessary to create reliable orthopedic implants with ability to

osseointegration, prevention of bacterial adhesion, etc. The greatest successes in this direction have been achieved due to use of calcium-phosphate coatings that has allowed to improve biocompatibility and osteointegration properties of the implants due to their developed surface. According to the literature data [4, 5] to form calcium-phosphate coatings one uses the sol-gel method and solutions based on 96% ethanol, tetraethoxysilane, phosphoric acid and calcium chloride, as the original precursors. Because of low solubility of the formed compounds of calcium with the phosphoric acid these solutions are unstable in time.

The aim of the present study was to determine the influence of additives of calcium chloride on the stability of the sols on the basis of ethanol, tetraethoxysilane (TEOS) and phosphoric acid.

The colloidal solution has been prepared in 96 % ethanol, dissolving tetraethoxysilane $C = 0.3 \text{ mol/l}$, phosphoric acid $C = 0.3 \text{ mol/l}$ and crystalline hydrate of calcium chloride in it. A molar ratio in the Ca/P solution is 1. Particle size has been determined with the photon correlation spectrometer UNICOR – SP in the homodyne detection mode. The charge of the colloidal particle has been determined with the electrophoresis method.

The composition of the precipitate from the solution and the composition of dried solution has been determined with the method of X-ray phase analysis (XRP) with the Rigaku Miniflex 600 diffractometer using radiation of $\text{Cu}_{K\alpha}$ in the range of $2^\circ\text{--}90^\circ$ (2θ) with the step of 0.02° and shooting speed of 2 deg/min.

Solubility of CaHPO_4 in ethanol has been determined by the following technique: the sample has been dissolved in 96 % ethanol at room temperature; held for 14 days, after that precipitate has been filtered; mother solution has been dried and dissolved in water; content of Ca^{2+} ions in aqueous solution has been determined by titration with Trilon B. IR spectra of the solution have been recorded with the Agilent Cary 630 FTIR spectrometer in the frequency range of $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$.

In the first day of solution preparation the interaction between components has occurred with formation of a colloidal solution. According to photon correlation spectroscopy (PCS) after holding solution during two hours at room temperature radius of particles in it is from 0.3 nm to 19 nm (Table 1). After a four-hour holding solution, small particles have become larger, and their size has reached 19-25 nm. During the day the particles have been visualized and their settling has been observed. After settling of the solid phase stock solution contains the particles with size from 5 to 23 nm.

Table 1. Data of PCS method for sol with composition of $\text{T}\ddot{\text{O}}\text{C}\text{--}\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{H}_3\text{PO}_4$.

Time of holding sol after its preparation, h	Time of signal collection (τ_a), s	Radius of particles, nm
2	198	19
	250	5
	335	0,8
	396	0,3
4	21	19
	169	25
	211	23
	237	22

According to the XRP results settled dispersed phase was calcium phosphate. The results of solubility of calcium phosphate in ethanol at room temperature (0.009 mol/l , $\lg K_{sp} = 4.1$) determined by us indicate that mother solution must contain both phosphate (hydrophosphate) ions, and calcium ions.

These data are confirmed by the data of IR spectroscopy of mother solution. IR spectrum contains oscillations of phosphorus–oxygen bonds: $\text{P}=\text{O}$ ($1371, 1261, 1263 \text{ cm}^{-1}$), PO_4 ($1030, 1041,$

529 cm^{-1}), P–O–P (877 cm^{-1}), as well as oscillation of Ca–O bond (423 cm^{-1}), which present also in the IR spectrum of calcium hydrophosphate. In addition, the spectrum of stock solution contains oscillations of following bonds: H–O–H (3265, 1625 cm^{-1}), Si–O–H (3265 cm^{-1}), –CH₂, –CH₃ (2866, 2968 cm^{-1}), Si–O–Si (877, 758 cm^{-1}).

Thus, after holding colloidal solution during one day, calcium hydrophosphate precipitates, and mother solution contains, in addition to TEOS, alcohol, and water, products of interaction of calcium salt with phosphoric acid. According to the PCS data, the mother solution is characterized by the presence of colloidal particles with size of 298–334 nm. On the ninth day after holding solution their radius was 198–289 nm, and on the 18th day – 162–184 nm.

It has been revealed by the electrophoresis method that colloidal particles of the mother solution have positive charge. Assumed composition of the colloidal particles is: $\{[m\text{CaHPO}_4] \cdot n\text{Ca}^{2+} \cdot x\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{OH}^{2+}\}^{(2n-x)+} 2(n-x)\text{Cl}^-$. The stability of sol is maintained during 6 months and then it transforms in gel.

According to XRP data dried mother solution at a temperature of 60° is mixture of two crystalline substances: $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and SiO_2 . Calcium chloride dihydrophosphate is crystallized in monoclinic crystal system with lattice parameters: $a = 5.76 \text{ \AA}$, $b = 17.13 \text{ \AA}$, $c = 6.41 \text{ \AA}$. Silica is crystallized in cubic crystal structure with lattice parameters: $a = b = c = 12.17 \text{ \AA}$. Presence of compound $\text{CaClH}_2\text{PO}_4$ in dried mother solution instead of CaHPO_4 is explained by increase of acidity after drying, that shifts dissociation equilibrium of dihydrophosphate ion in the direction of formation of H_2PO_4^- , which forms with Ca^{2+} salt $\text{CaClH}_2\text{PO}_4$. Thus, to form the more stable sol on the basis of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{CaCl}_2-\text{TEOS}-\text{H}_3\text{PO}_4$, content of calcium chloride should not exceed a concentration of 0.009 mol/l, which does not exceed K_{sp} of CaHPO_4 .

1. Ailing Li, Hong Shen, Huihui Ren, Chen Wang, Decheng Wu, Richard A. Martin and Dong Qiu. Bioactive organic/inorganic hybrids with improved mechanical performance // J. Mater. Chem. B. 2015. V. 3. P. 1379–1390.
2. Lukina Yu. S., Svetskaya N. V., Biocomposite materials on the basis of calcium phosphate (in Russian) // Steklo I keramika. 2010. V. 11–12. P. 354 – 357.
3. Surmeneva R.A., Surmeneva M.A., Ivanova A.A. Significance of calcium phosphate coatings for the enhancement of new bone osteogenesis. A review // Acta Biomaterialia. 2014. V. 10. P. 557–559.
4. Liu, W. and Zhan, H., Synthesis of bioactive poly $\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ hybrids for bone regeneration. // Mater. Sci. Eng. 2012. V. 32. № 4. P. 707–711.
5. Borilo L.P., Petrovskaya T.S. and Lyutova E.S. Synthesis and properties of thin $\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaO}$ films // Inorganic Materials. 2014. Vol. 50. №. 8.P. 810–816.

COLLOID PROPERTIES OF HYDROZOLES OF MAGNETITE NANOPARTICLES FUNCTIONALIZED BY HUMIC ACIDS AND ALCOXYSILANES КОЛЛОИДНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОЗОЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ И АЛКОКСИСИЛАНАМИ

Kuznetsova T.O.¹, Sybachin A.V.², Kulyabko L.S.¹, Shershneva I.N.³, Shershnev V.A.³,
Kydralievа K.A.¹

Кузнецова Т.О.¹, Сыбачин А.В.², Кулябко Л.С.¹, Шершнева И.Н.³,
Шершнев В.А.³, Кыдралиева К.А.¹

¹Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), Москва

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

³Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка
e-mail: kuz.tatiana01@gmail.com

Для электростатической стабилизации магнитных наночастиц важное значение имеет высокое значение дзета-потенциала для предотвращения агрегации и осаждения частиц. Инкапсулирование наночастиц магнетита в различные полиэлектролитные защитные оболочки позволяет регулировать поверхностный потенциал. В этой связи представляет интерес использование полиэлектролитов различной природы для функционализации