

УДК 546.821; 621.793  
DOI 10.17223/24135542/11/4

**Л.П. Борило, Е.С. Лютова, Е.А. Изосимова**

*Национальный исследовательский Томский государственный университет  
(г. Томск, Россия)*

## **Синтез и свойства материалов на основе системы $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO--MgO}$**

*Золь-гель методом получена кальций-фосфатная система из растворов на основе тетраэтоксисилана, фосфорной кислоты, нитратов кальция и магния. С помощью методов термического анализа и ИК-спектроскопии установлены стадии процесса формирования оксидных систем. Установлены оптимальные режимы термической обработки образцов. Методом рентгенофазового анализа изучено фазообразование в полученных образцах. Растровой электронной микроскопией исследована морфология поверхности образцов.*

**Ключевые слова:** золь-гель метод; кальций-фосфатные материалы; силикатная система; биоактивный материал; пленкообразующий раствор; дисперсные материалы.

### **Введение**

Многие виды биоактивных неорганических материалов были разработаны в течение последних десятилетий и в настоящее время находят применение для восстановления костей и регенерации тканей в организме [1–3]. Особо важную роль имеют кальций-фосфатные материалы. Это связано с тем, что биоактивное поведение этих материалов определяется способностью к костному срастанию. Оно, в свою очередь, обусловлено образованием апатитоподобного слоя, состав и структура которого эквивалентны минеральной фазе в кости. Также необходимо, чтобы материал был биохимически совместим с тканями организма, а в идеале он должен стимулировать процессы естественного восстановления.

Многими российскими и зарубежными учеными доказано, что высокой биоактивностью обладает стеклокерамика на основе системы  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO}$  [4–7]. Биологической активностью обладают материалы с соотношением  $\text{Ca/P}$ , равным 1,6, поскольку такое соотношение наблюдается в естественном гидрок시아патите. Биоматериалы, в которых сохраняется это соотношение, обладают высокой способностью к костеобразованию [8–11]. Повышение биоактивности данной системы может быть достигнуто введением в нее  $\text{MgO}$  [12]. Среди электролитов, присутствующих в организме человека,  $\text{Mg}$

занимает четвертое место после кальция, натрия и калия по содержанию в сыворотке крови, а по содержанию внутри клетки – второе место после калия. Кроме того, магний играет важную роль в развитии и восстановлении костной ткани человека за счет стимуляции пролиферации остеобластов.

Поскольку в настоящее время в отечественной и зарубежной литературе еще недостаточно изучены вопросы, касающиеся процессов формирования материалов из пленкообразующих растворов на основе спиртовых растворов тетраэтоксисилана, ортофосфорной кислоты, нитрата кальция, нитрата магния, то исследования в этом направлении являются актуальными.

### **Экспериментальная часть**

В качестве исходных материалов были использованы тетраэтоксисилан, нитрат кальция, нитрат магния, ортофосфорная кислота и этиловый спирт с общей концентрацией 0,4 моль/л.

Для приготовления растворов на основе системы  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO--MgO}$  были выбраны 4 состава. Состав Mg5: 58–12–25–5; состав Mg10: 58–12–20–10; состав Mg15: 58–12–15–15; состав Mg20: 58–12–10–20 мас. % соответственно.

Способ приготовления раствора: в сухую мерную колбу на 10 мл налили 9,5 мл спирта и добавляли навески нитрата кальция, нитрата магния, после полного растворения приливали рассчитанные объемы тетраэтоксисилана 0,46 мл и ортофосфорной кислоты 0,04 мл.

По истечении срока созревания растворы высушивали при 60°C в течение 30 мин. Полученные порошки отжигали при 600 и 800°C в течение 3 ч.

Кинематическая вязкость растворов определена в капиллярном вискозиметре ВПЖ-2 по времени истечения определенного объема жидкости.

Термогравиметрический анализ выполнен на термическом анализаторе NETSCH Jupiter STA 449 F1 в диапазоне температур 25–1 000°C со скоростью нагрева 30°C/мин в воздушной атмосфере, контроль выделяющихся продуктов разложения в газовой фазе проводился при помощи масс-спектрометра NETSCH QMS 403 D Aëolos.

Для получения ИК-спектров был использован ИК-спектрометр Agilent Cary 630 FTIR.

Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре Rigaku MiniFlex методом порошка в отфильтрованном от  $\beta$ -составляющей  $K_\alpha$ -излучения от медного анода. Углы отражения определялись по положению максимумов пиков на рентгенограмме, записанной при скорости движения счетчика 2°C/мин.

Для изучения морфологии поверхности дисперсных материалов, полученных при разных температурах отжига, был использован растровый электронный микроскоп HITACHI TM-3000, снабженный приставкой для энергодисперсионного микроанализа Quantax 70.

### Результаты и их обсуждение

В первые сутки для растворов Mg5, Mg10, Mg15 и Mg20 вязкость имеет значение в интервале от 1,72 до 1,82 мм<sup>2</sup>/с в зависимости от состава раствора. На вторые сутки в растворах Mg5, Mg10, Mg15 наблюдалось значительное уменьшение вязкости, а на третьи сутки – выпадение белого мелкодисперсного осадка. На рис. 1 представлен график зависимости вязкости от времени для раствора Mg20. Раствор Mg20 устойчив в течение 13 суток. На 14-е сутки в растворе Mg20 выпадает осадок.

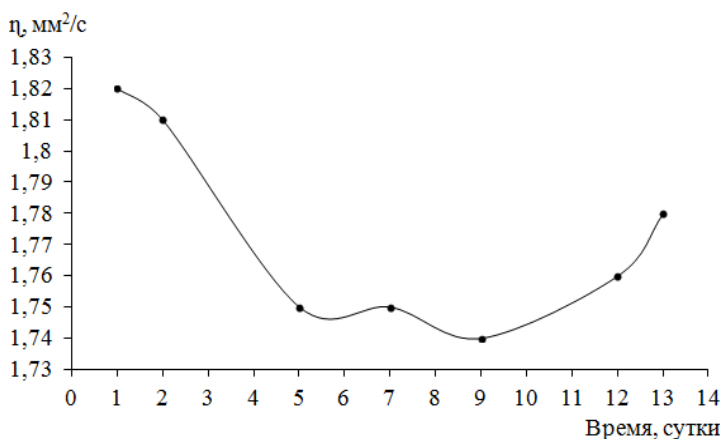
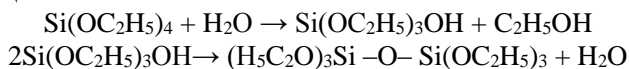


Рис. 1. График зависимости вязкости от времени для раствора Mg20

Полученные закономерности изменения вязкости от времени позволяют условно выделить три стадии процессов в растворе Mg20.

Первая стадия – созревание раствора – протекает от момента приготовления раствора до двух суток его хранения. Она обусловлена переходом истинного раствора в коллоидный в результате процессов гидролиза и поликонденсации:

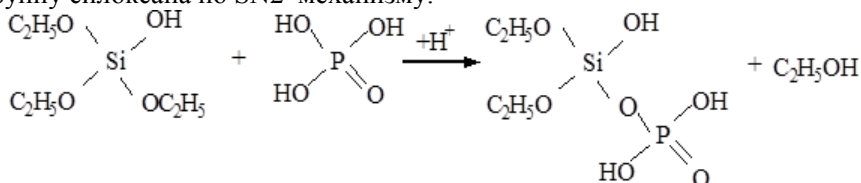


По истечении двух суток процессы в растворах замедляются, реакции гидролиза и поликонденсации продолжают, но протекают с малой скоростью в связи с пространственными затруднениями. После накопления в растворе тетра- и петантасилоксанов с концевыми группами –ОН вязкость увеличивается вследствие процессов циклизации силоксанов, обусловленных подвижностью связи Si–O. Кремниевая кислота имеет сильную склонность к полимеризации, поэтому в полимере образуются преимущественно силоксановые связи Si–O–Si и может присутствовать сравнительно меньшее число несконденсированных групп SiOH. Изменение вязкости на начальном этапе вызвано существованием на частицах кремнекислоты поверхностных слоев, обеспечивающих гидрофильные свойства поверхности.

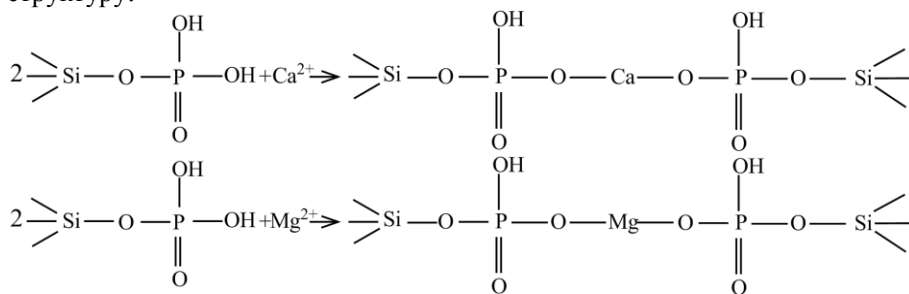
Увеличение гидрофильности поверхности (большее количество полярных групп на поверхности) может способствовать формированию силанольных групп.

Наличие в системе содержания  $\text{H}_3\text{PO}_4$  приводит к ускорению процессов гидролиза и конденсации за счет увеличения кислотности среды.

Образующийся анион нуклеофильно замещает этокси- или гидроксо-группу силоксана по  $\text{SN}2$ -механизму:



Катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  способствуют ускорению поликонденсации, в результате устойчивость коллоидной системы уменьшается, процесс перехода золя в гель ускоряется. Цепочки  $\equiv\text{Si--O--PO}_2\text{--O--}$  сшиваются катионами кальция и магния, стабилизируя силикатный гель и формируя трехмерную структуру:



Вторая стадия ограничивается сроком, соответствующим достижению предельной величины вязкости, при которой еще возможно получение пленок. Предельное значение вязкости для раствора  $\text{Mg}20$  составляет около  $1,74 \text{ мм}^2/\text{с}$ , что установлено экспериментально и обусловлено, по-видимому, однородной структурой раствора, находящегося в состоянии золя.

На третьей стадии созревания растворов рост частиц замедляется и начинаются их столкновения с образованием цепочек, а также заряженных кластеров. Рост частиц идет до момента, когда электростатическое взаимодействие достигает максимального значения, и в растворе образуется осадок.

Выпадение осадка в растворах с содержанием магния 5, 10 и 15 мас. % связано с тем, что в растворах, помимо процессов гидролиза и поликонденсации, присутствует электростатическое взаимодействие между растворенными ионами и молекулами растворителя, что может приводить как к повышению, так и к понижению значения вязкости. Так как вязкость растворов уменьшается, а реакции гидролиза и поликонденсации протекают практически мгновенно, то уменьшение вязкости происходит за счет электростатического взаимодействия растворенных ионов и молекул растворителя – этилового спирта.

ИК-спектроскопией были идентифицированы связи, образующиеся в растворах (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Отнесение полос ИК-спектров растворов

Образец				Группы, связи
Mg5	Mg10	Mg15	Mg20	
3 324	3 317	3 326	3 322	Свободные группы –ОН
2 974	2 970	2 970	2 974	Валентные колебания –CH <sub>3</sub>
2 879	2 873	2 877	2 875	
2 925	2 924	2 927	2 927	Валентные колебания –CH <sub>2</sub> –
1 653	1 645	1 645	1 649	Деформационные колебания H <sub>2</sub> O
1 442	1 444	1 449	1 453	Колебания NO <sub>3</sub> – группы
1 408	1 420	1 420	1 418	
1 380	1 373	1 375	1 373	
1 317	1 321	1 328	1 328	Деформационные колебания –CH <sub>2</sub> –
1 269	1 274	1 271	1 274	Деформационные колебания –ОН в первичных спиртах
1 088	1 084	1 088	1 088	Валентные колебания P=O, –PO <sub>4</sub> <sup>3</sup> группа
1 045	1 041	1 047	1 041	
801	797	803	795	Валентные колебания Si–O–Si
879	881	877	877	Валентные колебания Si–O–H; колебания Mg–O–Mg
605	603	609	601	Деформационные Si–O– колебания
426	437	430	436	Деформационные Ca–O– колебания

По данным термического анализа, для исследуемых составов на кривой ДТА наблюдается три стадии процесса формирования оксидной системы.

Эндотермический эффект в области температур от 100 до 200°C обусловлен удалением физически и химически связанной воды.

В области от 200 до 600°C происходит сгорание продуктов термоокислительной деструкции этоксигрупп, а также разложение нитратов. В этой области процессы характеризуются эндоэффектом [13, 14].

При температуре выше 600°C происходят переходы аморфных структур в кристаллические. Для этого участка с увеличением содержания магния наблюдается смещение энергетического минимума в область более низких температур.

В табл. 2 представлены кинетические параметры по данным термического анализа. Для первых стадий значения энергий активации от 35 до 53 кДж/моль позволяют предположить, что в это время происходит удаление физически адсорбированной воды и растворителя.

На второй стадии происходят разложение нитратов и сгорание продуктов термоокислительной деструкции этоксигрупп, которые сопровождаются экзотермическим эффектом, поэтому энергии активации в этой области имеют низкие значения от 34 до 62,3 кДж/моль.

Методом ИК-спектроскопии были исследованы порошки, полученные из растворов при температурах 600 и 800°C.

Таблица 2

Кинетические параметры по данным термического анализа

Порядковый номер пика на кривой ДТА	Шифр состава											
	Mg5			Mg10			Mg15			Mg20		
	$t_{\text{эффекта}}$	$E_{\text{акт}}$ , кДж/моль	Порядок реакции	$t_{\text{эффекта}}$	$E_{\text{акт}}$ , кДж/моль	Порядок реакции	$t_{\text{эффекта}}$	$E_{\text{акт}}$ , кДж/моль	Порядок реакции	$t_{\text{эффекта}}$	$E_{\text{акт}}$ , кДж/моль	Порядок реакции
1	107,2	49,6	1,5	99,8	53,1	1,5	114,5	53,1	1,5	103,4	35,0	1,5
2	238,1	53,4	2	235,6	37,3	2	232,5	34,4	2	241,2	62,3	2

На рис. 2, 3 представлены данные ИК-спектроскопии дисперсных материалов, полученных при 600 и 800°C.

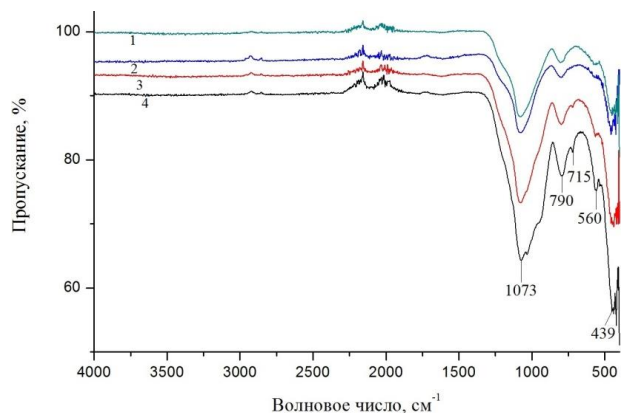


Рис. 2. ИК-спектры дисперсных материалов, полученных при 600°C:  
1 – образец Mg20, 2 – Mg15, 3 – Mg10, 4 – Mg5

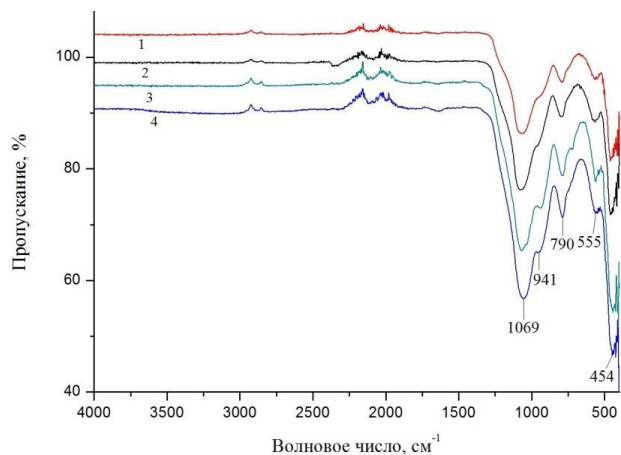


Рис. 3. ИК-спектры дисперсных материалов, полученных при 800°C:  
1 – Mg10, 2 – Mg5, 3 – Mg20, 4 – Mg15

Во всех образцах идентифицируются валентные колебания  $\text{P=O}$ ,  $-\text{PO}_4^{3-}$  группы ( $1\,073\text{ см}^{-1}$ ), валентные колебания  $\text{Si-O-Si}$  ( $790, 715\text{ см}^{-1}$ ), деформационные  $\text{Si-O-}$  колебания ( $560\text{ см}^{-1}$ ), деформационные  $\text{Ca-O-}$  колебания ( $439\text{ см}^{-1}$ ) [15].

Фиксируются валентные колебания  $\text{P=O}$ ,  $-\text{PO}_4^{3-}$  группы ( $1\,069, 941\text{ см}^{-1}$ ), валентные колебания  $\text{Si-O-Si}$  ( $790\text{ см}^{-1}$ ), деформационные  $\text{Si-O-}$  колебания ( $555\text{ см}^{-1}$ ), деформационные  $\text{Ca-O-}$  колебания ( $454\text{ см}^{-1}$ ).

Идентификацию присутствующих в поликристаллическом образце фаз осуществляли с помощью качественного рентгенофазового анализа. Для системы  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-MgO}$  с различным содержанием исходных компонентов при температуре  $600$  и  $800^\circ\text{C}$  был проведен сравнительный анализ.

При температуре  $600^\circ\text{C}$  образцы являются аморфными независимо от исходного количества компонентов. На рис. 4 представлены рентгенограммы дисперсных материалов, полученных при  $800^\circ\text{C}$ .

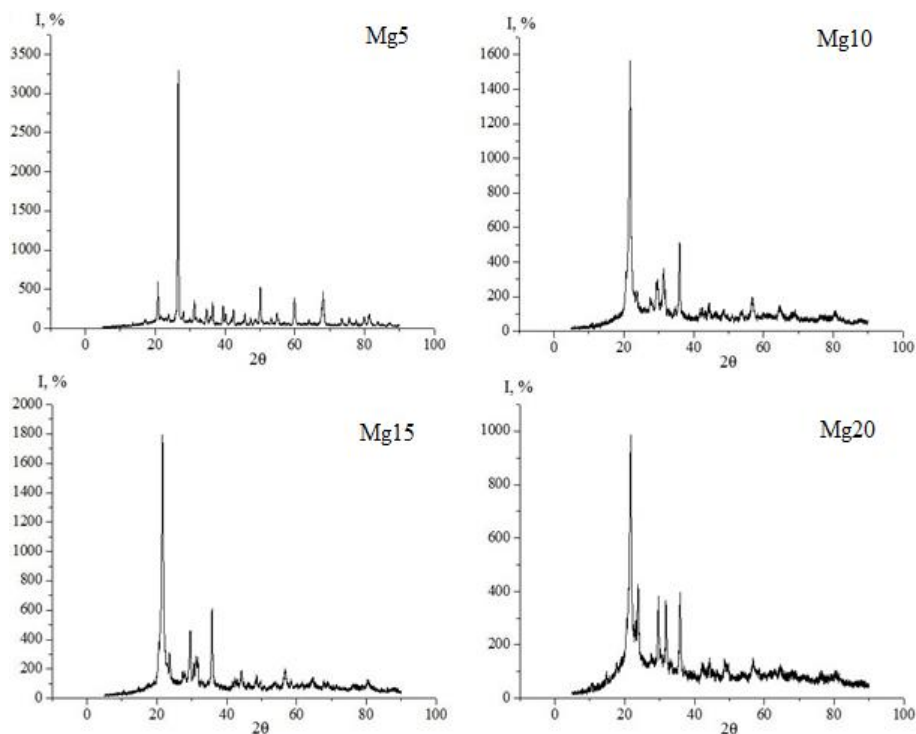


Рис. 4. Рентгенограммы дисперсных материалов, полученных при  $800^\circ\text{C}$

В образце  $\text{Mg5}$  идентифицированы витлокит  $\text{Ca}_{2,589}\text{Mg}_{0,411}(\text{PO}_4)_2$  и кварц  $\text{SiO}_2$ . В образцах  $\text{Mg10}$ ,  $\text{Mg15}$ ,  $\text{Mg20}$  обнаружены  $\beta$ -кristобалит  $\text{SiO}_2$  и стенфилдит  $\text{Mg}_3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_4$ .

Поверхность дисперсных материалов была исследована с помощью растровой электронной микроскопии (рис. 5).

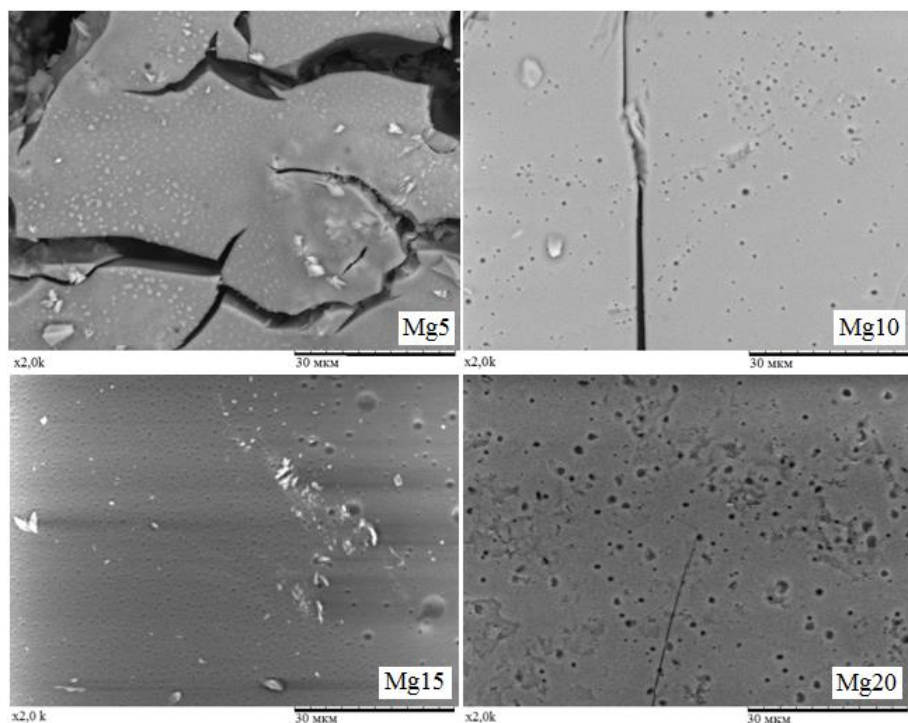


Рис. 5. Микрофотографии поверхности порошков, полученных при 800°C

Поверхность образцов имеет неоднородную структуру с наличием пор, образование которых связано с удалением растворителя.

### Заключение

Золь-гель методом получена кальций-фосфатная система из растворов на основе тетраэтоксисилана, фосфорной кислоты, нитратов кальция и магния. В растворе  $\text{Mg}_{20}$  формируется коллоидная система. Растворы  $\text{Mg}_5$ ,  $\text{Mg}_{10}$ ,  $\text{Mg}_{15}$  устойчивы до двух суток.

По данным термического анализа и ИК-спектроскопии установлены три стадии процесса формирования оксидных систем: удаление физически и химически связанной воды, сгорание спирта и продуктов термоокислительной деструкции этоксигрупп, разложение нитратов, переход аморфных модификаций соединений в кристаллические. Установлены оптимальные режимы термической обработки образцов: сушка при 60°C в течение 30 мин и отжиг при 600–800°C в течение 60 мин.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что при 600°C образцы являются аморфными. При 800°C происходит кристаллизация образцов с образованием фаз  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ca}_{2,589}\text{Mg}_{0,411}(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Mg}_3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_4$ .

По результатам РЭМ установлено, что поверхность порошков имеет неоднородную пористую структуру.



## Литература

1. Surmenev 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.
2. Touri M., Moztarzadeh F., Osman N.A.A., Dehghan M.M., Mozafari M. 3D-printed biphasic calcium phosphate scaffolds coated with an oxygen generating system for enhancing engineered tissue survival // *Materials Science and Engineering: C*. 2018. V. 84. P. 236–242.
3. Popa A.C., Stan G.E., Husanu M.A. et al. Bioglass implant-coating interactions in synthetic physiological fluids with varying degrees of biomimicry // *International Journal of Nanomedicine*. 2017. V. 12. P. 683–707.
4. Jmal N., Bouaziz J. Synthesis, characterization and bioactivity of a calcium-phosphate glass-ceramics obtained by the sol-gel processing method // *Materials Science and Engineering: C*. 2017. V. 71. P. 279–288.
5. Tagaya M., Kobayashi K., Nishikawa M. Additive effect of phosphoric acid on phosphorus-containing mesoporous silica film formation // *Materials Letters*. 2016. V. 164. P. 651–654.
6. Borilo L.P., Lyutova E.S., Spivakova L.N. Study of biological properties of thin-film materials on the basis of the  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO}$  system // *Key Engineering Materials*. 2016. V. 683. P. 427–432.
7. Borilo L.P., Lyutova E.S. Synthesis and properties of bioactive thin-film materials based on the  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO}$  and  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO--TiO}_2$  systems // *Inorganic Materials*. 2017. V. 53. P. 400–405.
8. Гнеденков С.В., Шаркеев Ю.П., Синебрюхов С.Л. и др. Формирование и свойства биоактивных покрытий на титане // *Журнал перспективные материалы*. 2011. № 2. С. 49–57.
9. Земцова Е.Г., Орехов Е.В., Арбенин А.Ю., Валиев Р.З., Смирнов В.М. Создание нанопокровов различной морфологии на основе диоксида титана на титановой матрице для костной имплантации // *Materials and Mechanics*. 2016. V. 29. P. 138–144.
10. Кукуева Е.В., Путляев В.И., Тихонов А.А., Сафронова Т.В. Октакальциевый фосфат как прекурсор для синтеза композитной биокерамики // *Неорганические материалы*. 2017. Т. 53, № 2. С. 198–205.
11. Сафронова Т.В., Путляев В.И. Медицинское неорганическое материаловедение в России: кальцийфосфатные материалы // *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2013. № 4. С. 24–47.
12. Rabiee S.M., Nazparvar N., Azizian M., Vashae D., Tayebi L. Effect of ion substitution on properties of bioactive glasses: a review // *Ceramics International*. 2015. V. 41, № 6. P. 7241–7251.
13. Борило Л.П., Петровская Т.С., Иванова Е.С., Спивакова Л.Н. Синтез и свойства кальций-силикофосфатных тонкопленочных и дисперсных материалов // *Известия вузов. Физика*. 2010. № 11/3. С. 29–33.
14. Борило Л.П., Петровская Т.С., Лютова Е.С., Спивакова Л.Н. Синтез и физико-химические свойства тонкопленочных и дисперсных функциональных силикофосфатных материалов // *Известия Томского политехнического университета. Химия*. 2011. Т. 319. № 3. С. 41–47.
15. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М. : Мир, 1966. 410 с.

**Информация об авторах:**

**Борило Людмила Павловна**, д-р техн. наук, профессор кафедры неорганической химии Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: borilo@mail.ru

**Лютова Екатерина Сергеевна**, канд. техн. наук, старший преподаватель кафедры неорганической химии Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: lyutova.tsu@mail.ru

**Изосимова Елена Анатольевна**, студент кафедры неорганической химии Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: eowacom@gmail.com

*Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2018, 11, 47–57. DOI: 10.17223/24135542/11/4

---

**L.P. Borilo, E.S. Lyutova, E.A. Izosimova**

*National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)*

## **Synthesis and properties of materials based on the system $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO--MgO}$**

*In this work, a calcium-phosphate system was obtained by sol-gel method from solutions based on ethyl alcohol, tetraethoxysilane, phosphoric acid, calcium nitrate, and magnesium nitrate (concentration of reagents was 0.4 M). To investigate the physico-chemical properties, four solutions with a varying content of calcium and magnesium were chosen. The composition of Mg5 was 58–12–25–5; of Mg10, 58–12–20–10; of Mg15, 58–12–15–15; and of Mg20, 58–12–10–20 mas. %. On the first day, for solutions Mg5, Mg10, Mg15, and Mg20, depending on the composition of the solution, the viscosity was 1.72 to 1.82 mm<sup>2</sup>/s. On day 2, a significant decrease in viscosity value was observed in solutions of Mg5, Mg10, Mg15, and on day 3 a white finely dispersed precipitation was precipitated. The Mg20 solution was stable for 13 days. On day 14, a precipitate formed in the Mg20 solution. Thus, with increasing magnesium content in the system, the stability of solutions increased.*

*Precipitation in solutions with a magnesium content of 5, 10, and 15 mas. % was because in the solutions, in addition to the processes of hydrolysis and polycondensation, there was an electrostatic interaction between dissolved ions and solvent molecules, which can lead to both an increase and a decrease in the value of viscosity. Since the viscosity of solutions decreased and the hydrolysis and polycondensation reactions occurred almost instantaneously, the viscosity decreased due to the electrostatic interaction of dissolved ions and solvent molecules.*

*Using IR spectroscopy and thermal analysis, the stages of the formation of oxide systems were established. Removal of physically and chemically bound water occurred at up to 200°C. At 200–600°C, alcohol and the products of the thermooxidative destruction of ethoxy groups were burned, and the decomposition of nitrates occurred. At > 600°C, transitions of amorphous of compounds to crystalline ones were observed. Using X-ray powder diffraction analysis, quartz  $\text{SiO}_2$  and vitlokte  $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$  were identified in the Mg5 sample. In the Mg10, Mg15, Mg20 samples,  $\beta$ -cristobalite  $\text{SiO}_2$  and stentifieldite  $\text{Mg}_3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_4$  were detected. Scanning electron microscopy showed that the surface of powders had an inhomogeneous porous structure.*

*Optimum modes of heat treatment of the samples were established: drying at 60°C for 30 min and annealing at 600–800°C for 60 min.*

**Key words:** sol-gel method; calcium phosphate materials; silicate system; bioactive material; film-forming solution; dispersed materials.

## References

1. Surmenev 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;10:557–559.
2. Touri M., Moztarzadeh F., Osman N.A.A., Dehghan M.M., Mozafari M. 3D-printed biphasic calcium phosphate scaffolds coated with an oxygen generating system for enhancing engineered tissue survival. *Materials Science and Engineering: C*. 2018;84:236–242.
3. Popa A.C., Stan G.E., Husanu M.A. et al. Bioglass implant-coating interactions in synthetic physiological fluids with varying degrees of biomimicry. *International Journal of Nanomedicine*. 2017;12:683–707.
4. Jmal N., Bouaziz J. Synthesis, characterization and bioactivity of a calcium-phosphate glass-ceramics obtained by the sol-gel processing method. *Materials Science and Engineering: C*. 2017;71:279–288.
5. Tagaya M., Kobayashi K., Nishikawa M. Additive effect of phosphoric acid on phosphorus-containing mesoporous silica film formation. *Materials Letters*. 2016;164:651–654.
6. Borilo L.P., Lyutova E.S., Spivakova L.N. Study of biological properties of thin-film materials on the basis of the  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO}$  system. *Key Engineering Materials*. 2016;683:427–432.
7. Borilo L.P., Lyutova E.S. Synthesis and properties of bioactive thin-film materials based on the  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO}$  and  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO--TiO}_2$  systems. *Inorganic Materials*. 2017;53:400–405.
8. Gnedkov S.V., Sharkeev Yu.P., Sinebryukhov S.L. et al. Formirovanie i svoystva bioaktivnykh pokrytiy na titane. *Zhurnal perspektivnye materialy*. 2011;2:49–57. (In Russian)
9. Zemtsova E.G., Orekhov E.V., Arbenin A.Yu., Valiev R.Z., Smirnov V.M. Sozдание nanopokrytiy razlichnoy morfologii na osnove dioksida titana na titanovoy matritse dlya kostnoy implantatsii. *Materials and Mechanics*. 2016;29:138–144. (In Russian)
10. Kukueva E.V., Putlyaev V.I., Tihonov A.A., Safronova T.V. Oktakaltsievyy fosfat kak prekursory dlya sinteza kompozitnoy biokeramiki. *Neorganicheskie materialy*. 2017;53(2):198–205. (In Russian)
11. Safronova T.V., Putlyaev V.I. Meditsinskoe neorganicheskoe materialovedenie v Rossii: kaltsiyfocfatnye materialy. *Nanosistemy: Fizika, Himiya, Matematika*. 2013;4:24–47. (In Russian)
12. Rabiee S.M., Nazparvar N., Azizian M., Vashae D., Tayebi L. Effect of ion substitution on properties of bioactive glasses: A review. *Ceramics International*. 2015;41(6):7241–7251.
13. Borilo L.P., Petrovskaya T.S., Ivanova E.S., Spivakova L.N. Sintez i svoystva kaltsiyfosfatnykh tonkopenochnykh i dispersnykh materialov. *Izvestiya vuzov. Fizika*. 2010;11/3:29–33. (In Russian)
14. Borilo L.P., Petrovskaya T.S., Lyutova E.S., Spivakova L.N. Sintez i fiziko-himicheskie svoystva tonkopenochnykh i dispersnykh funktsionalnykh materialov. *Izvestiya Tomskogo politehnicheskogo universiteta. Himiya*. 2011;319(3):41–47. (In Russian)
15. Nakamoto K. Infekrasnye spektry neorganicheskikh b koordinatsionnykh soedineniy. Moscow : Mir, 1966. 410 p. (In Russian)

### Information about the authors:

**Borilo Lyudmila P.**, PhD, Professor, Department of Inorganic Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: borilo@mail.ru

**Lyutova Ekaterina S.**, PhD, Senior Lecturer, Department of Inorganic Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: lyutova.tsu@mail.ru

**Izosimova Elena A.**, student, Department of Inorganic Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: eowacom@gmail.com