

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ВЕСТНИК**  
**ТОМСКОГО**  
**ГОСУДАРСТВЕННОГО**  
**УНИВЕРСИТЕТА**  
**ХИМИЯ**

**Tomsk State University Journal of Chemistry**

*Научный журнал*

---

2023

№ 29

Зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи,  
информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)  
(свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-69926 от 29 мая 2017 г.)

Томский государственный университет  
2023

**Учредитель – Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования «Национальный исследовательский  
Томский государственный университет»**

**РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ**

**В.Н. Пармон** – главный редактор (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск).  
**Г.А. Воронова** – заместитель главного редактора (Томский государственный университет, Томск).  
**Jean Kollantai** – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.  
**О.А. Зайцева** – помощник редактора (Томский государственный университет, Томск).

**В.В. Ан** (Томский политехнический университет, Томск); **Н.П. Горленко** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **А.Ю. Годымчук** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.В. Денисов** (Томский государственный университет, Томск); **И.С. Король** (Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Томск); **Н.М. Коротченко** (Томский государственный университет, Томск); **А.В. Коршунов** (Томский политехнический университет, Томск); **С.А. Кузнецова** (Томский государственный университет, Томск); **Г.В. Лямина** (Томский политехнический университет, Томск); **Т.Д. Малиновская** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Л.Н. Мишенни** (Томский государственный университет, Томск); **Е.Л. Никоненко** (Томский политехнический университет, Томск); **С.И. Решетников** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск); **Ю.С. Саркисов** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Р.А. Сурменев** (Томский политехнический университет, Томск); **О.П. Таран** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск); **Т.А. Федущак** (Института химии нефти СО РАН, Томск); **А.Г. Филимошкин** (Томский государственный университет, Томск); **В.А. Яковлев** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск).

**РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ**

**И.А. Курзина** – председатель редакционного совета (Томский государственный университет, Томск); **Уго Барди** (Университет Флоренции, Флоренция, Италия); **Дмитрий Мурзин** (Академия Або, Турку, Финляндия); **Юлия Кжышковска** (Гейдельбергский университет, Германия); **Франциско Кадет Санто Айрес** (Научно-исследовательский институт катализа и окружающей среды, Лион, Франция); **Лотар Хайнрих** (Вестфальский университет имени Вильгельма, Германия); **Л.К. Алтунина** (Томский государственный университет, Томск); **М.В. Астахов** (МИСиС, Москва); **В.И. Верещагин** (Томский политехнический университет, Томск); **И.К. Гаркушин** (Самарский государственный технический университет, Самара); **А.М. Глезер** (Институт металловедения и физики металлов им. Г.В. Курдюмова, Москва); **В.К. Иванов** (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва); **Н.П. Калашников** (МИФИ, Москва); **В.В. Козик** (Томский государственный университет, Томск); **Н.А. Колпакова** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.А. Краснов** (Сибирский государственный медицинский университет, Томск); **А.И. Николаев** (Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты); **А.Н. Пестряков** (Томский политехнический университет, Томск); **О.Х. Полещук** (Томский педагогический университет, Томск); **В.И. Сачков** (Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, Томск); **Ю.Г. Слизов** (Томский государственный университет, Томск); **В.Д. Филимонов** (Томский политехнический университет, Томск).

**Адрес издателя и редакции:** 634050, Томская обл., г. Томск, ул. А. Иванова, д. 49, химический факультет, ЛКИ, ауд. 120

**Издательство:** Издательский Дом ТГУ

Редактор Е.Г. Шумская; редактор-переводчик М.В. Мочалов; оригинал-макет Е.Г. Шумской; дизайн обложки Л.Д. Кривцовой.

Подписано в печать 20.03.2023 г. Формат 70x108<sup>1/16</sup>. Печ. л. 8,8. Усл. печ. л. 11,4. Тираж 50 экз. Заказ № 5378.

Цена свободная. Дата выхода в свет 23.03.2023 г.

Журнал отпечатан на полиграфическом оборудовании Издательства Томского государственного университета. 634050, пр. Ленина, 36, Томск, Россия

Тел. 8+(382-2)-52-98-49. Сайт: <http://publish.tsu.ru>. E-mail: [rio.tsu@mail.ru](mailto:rio.tsu@mail.ru)

© Томский государственный университет, 2023

## EDITORIAL COUNCIL

**V.N. Parmon** – chief editor (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

**G.A. Voronova** – deputy chief editor (Tomsk State University, Tomsk).

**Jean Kollantai** – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.

**O.A. Zaitceva** – assistant editor (Tomsk State University, Tomsk).

**V.V. An** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **N.P. Gorlenko** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **A.Y. Godymchuk** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.V. Denisov** (Tomsk State University, Tomsk); **I.S. Korol** (Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Tomsk); **N.M. Korotchenko** (Tomsk State University, Tomsk); **A.V. Korshunov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **S.A. Kuznetsova** (Tomsk State University, Tomsk); **G.V. Lyamina** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **T.D. Malinovskaya** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **L.N. Mishenina** (Tomsk State University, Tomsk); **E.L. Nikonenko** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **S.I. Reshetnikov** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **Yu.S. Sarkisov** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **R.A. Surmenev** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.P. Taran** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **T.A. Fedushchyak** (Institute of Petroleum Chemistry SB RAS); **A.G. Filimoshkin** (Tomsk State University, Tomsk); **V.A. Yakovlev** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

## EDITORIAL BOARD

**I.A. Kurzina** – Chairman of Scientific Editorial Board (Tomsk State University, Tomsk); **Bardi Ugo** (University of Florence, Italy); **Dmitry Murzin** (Åbo Akademi University, Turku, Finland); **Julia Kzhyskowska** (Heidelberg University, Germany); **Francisco Cadete Santos Aires** (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, France); **Lothar Heinrich** (The University of Münster, Germany); **L.K. Altunina** (Tomsk State University, Tomsk); **M.V. Astakhov** (MISiS, Moscow); **V.I. Vereshchagin** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **I.K. Garkushin** (Samara State Technical University, Samara); **A.M. Glezer** (Institute of metal science and physics of metals named after G.V. Kurdumov, Moscow); **V.K. Ivanov** (Institute of General and Inorganic Chemistry named after N.S. Kurnakov RAS, Moscow); **N.P. Kalashnikov** (MEPhI, Moscow); **V.V. Kozik** (Tomsk State University, Tomsk); **N.A. Kolpakova** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.A. Krasnov** (Siberian State Medical University, Tomsk); **A.I. Nokolayev** (I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kolsk Research Centre of RAS, Apatiti); **A.N. Pestryakov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.H. Poleshchuk** (Tomsk Pedagogical University, Tomsk); **V.I. Sachkov** (Siberian Physical-Technical Institute of Tomsk State University, Tomsk); **Y.G. Slizhov** (Tomsk State University, Tomsk); **V.D. Filimonov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk);

**Publisher and editorial address:** 634050, Tomsk Region, Tomsk, str. A. Ivanova, 49, Faculty of Chemistry, LCI, aud. 120

### PUBLISHER:

Tomsk State University Press (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)

Editor E.G. Shumskaya; editor-translator M.V. Mochalov; camera-ready copy E.G. Shumskaya; cover design L.V. Krivtsova.

Passed for printing 20.03.2023. Format 70x108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Printed sheets 8,8. Conventional printed sheets 11,4. Circulation – 50 copies. Order N 5378.

634050, 36 Lenina St., Tomsk, Russian Federation.

Tel. +7 (382-2)-52-98-49. <http://publish.tsu.ru>. E-mail: [rio.tsu@mail.ru](mailto:rio.tsu@mail.ru)

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Халипова О.С., Кузнецова С.А., Борило Л.П.</b> В память о дорогом учителе – докторе технических наук, профессоре Владимире Васильевиче Козике .....	6
<b>Власов В.А., Саркисов Ю.С., Клопотов А.А., Безухов К.А., Сыртанов М.С., Сапрыкин А.А.</b> Термохимический синтез сиалона и муллита при помощи лазерного излучения .....	14
<b>Козлова В.К., Вольф А.В., Завадская Л.В., Божок Е.В., Саркисов Ю.С., Горленко Н.П.</b> Возможные составы алюминатов и алюмоферритов кальция и их роль в процессах гидратации и твердения цементных композиций .....	24
<b>Ткачук В.А., Бузаев А.А., Лютова Е.С., Борило Л.П.</b> Способ получения биоактивных сферических композитов $TiO_2-SiO_2-P_2O_5/ZnO$ для применения в костной имплантологии .....	35
<b>Гордеев А.А., Кузнецова С.А.</b> Кинетика окисления нитрата церия(III) пероксидом водорода в процессе получения золя диоксида церия .....	48
<b>Ботвина Т.М., Мишенина Л.Н.</b> Красно-оранжевый люминофор на основе майенита, активированного ионами $Eu^{3+}$ .....	60
<b>Сачков В.И., Нефедов Р.А., Амеличкин И.В., Медведев Р.О., Щербаков П.С.</b> Исследование закономерности поведения серебра при его извлечении сульфат-сульфитными растворами из сульфидного сырья .....	73
<b>Сачков В.И., Нефедов Р.А., Амеличкин И.В., Медведев Р.О., Щербаков П.С.</b> Переработка цирконового концентрата Обуховского месторождения .....	83
<b>Скрылева Д.М., Халипова О.С., Кузнецова С.А.</b> Оптические свойства и фотокаталитическая активность тонкопленочной гетероструктуры $SeO_2/SnO_2$ .....	93
<b>Ягодина А.Ю., Мишенина Л.Н.</b> Нитрат-цитратный синтез и исследование свойств люминофоров на основе ортоалюмината лантана .....	104
<b>Лыткина Д.Н., Шалыгина К.Д., Гигилев А.С., Коротченко Н.М., Курзина И.А., Козик В.В.</b> Физико-химические свойства биосовместимых композитов на основе гидроксипатита и сополимера лактида и гликолида .....	116

## CONTENTS

<b>Khalipova O.S., Kuznetsova S.A., Borilo L.P.</b> In memory of the dear teacher – doctor of technical sciences, professor Vladimir Vasilyevich Kozik .....	6
<b>Vlasov V.A., Sarkisov Yu.S., Klopotov A.A., Bezuhov K.A., Syrtanov M.S., Saprykin A.A.</b> Thermochemical synthesis of sialon and mullite using laser radiation .....	14
<b>Kozlova V.K., Wolf A.V., Zavadskaya L.V., Bozhok E.V., Sarkisov Y.S., Gorlenko N.P.</b> Possible compositions of calcium aluminates and aluminoferrites and their role in the processes of gyration and hardening of cement compositions .....	24
<b>Tkachuk, V.A., Buzaev, A.A., Lyutova, E.S., Borilo, L.P.</b> Preparation of bioactive spherical TiO <sub>2</sub> –SiO <sub>2</sub> –P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZnO composites for use in bone implantology .....	35
<b>Gordeev A.A., Kuznetsova S.A.</b> Kinetics of the cerium (III) nitrate oxidation by the hydrogen peroxide in the process of a cerium dioxide sol obtaining .....	48
<b>Botvina T.M., Mishenina L.N.</b> Red-orange phosphor based on mayenite activated with Eu <sup>3+</sup> ions .....	60
<b>Sachkov V.I., Nefedov R.A., Amelichkin I.V., Medvedev R.O., Sherbakov P.S.</b> Investigation of the regularities of the behavior of silver during its extraction by sulfate-sulfite solutions from sulfide raw materials .....	73
<b>Sachkov V.I., Nefedov R.A., Amelichkin I.V., Medvedev R.O., Sherbakov P.S.</b> Processing of zircon concentrate from the Obukhov deposit .....	83
<b>Skryleva D.M., Khalipova O.S., Kuznetsova S.A.</b> Optical properties and photocatalytic activity of the CeO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> thin-film heterostructure .....	93
<b>Yagodina A.Yu., Mishenina L.N.</b> Nitrate-citrate synthesis and properties study of lanthanum orthoaluminate-based phosphors .....	104
<b>Lytkina D.N., Shalygina K.D., Gigilev A.S., Korotchenko N.M., Kurzina I.A., Kozik V.V.</b> Physicochemical properties of biocompatible composites based on hydroxyapatite and copolymer of lactide and glycolide .....	116

Научная статья

УДК 929

doi: 10.17223/24135542/29/1

## **В память о дорогом учителе – докторе технических наук, профессоре Владимире Васильевиче Козике**

**Ольга Сергеевна Халипова<sup>1</sup>, Светлана Анатольевна Кузнецова<sup>2</sup>,  
Людмила Павловна Борило<sup>3</sup>**

*1, 2, 3 Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Томск, Россия*

*<sup>1</sup> chalipova@mail.ru*

*<sup>2</sup> onm@chem.tsu.ru*

*<sup>3</sup> borilo@mail.ru*

**Аннотация.** Статья посвящена жизни и деятельности выдающегося ученого и педагога, доктора химических наук, профессора Владимира Васильевича Козика. Представлены главные вехи его научной биографии, а также отмечены личностные качества, которые позволили Владимиру Васильевичу достичь успехов в науке и педагогической деятельности. Будучи выпускником Томского института радиоэлектроники и электронной техники, Владимир Васильевич смог внести огромный вклад в развитие химии полупроводниковых оксидов редкоземельных и редких элементов, сформулировав научные принципы получения пленок оксидов сложного состава из пленкообразующих растворов. Совместно с коллегами им получены значительные результаты по многим направлениям исследований, в том числе в изучении материалов на основе дисперсных металлов и сплавов редких и редкоземельных элементов, металл-неметаллических соединений с газочувствительными свойствами. Его научная деятельность также была связана с химией неравновесных композиционных материалов, компьютерным моделированием и прогнозированием, химическим дизайном материалов. Совместно со своим учителем Виктором Васильевичем Серебренниковым В.В. Козик принимал активное участие в организации отдела «Новые материалы для электротехнической и химической промышленности». Отдел был организован в 1980 г. по приказу Госкомитета по науке и технике СССР. Впоследствии он возглавил работу отдела в качестве заведующего и научного руководителя.

Владимир Васильевич с 1986 г. являлся заведующим кафедрой неорганической химии химического факультета Томского государственного университета. Он был продолжателем традиций и развивал научное направление «химия редких и редкоземельных элементов: синтез, свойства и применение», заложенное его учителем, доктором химических наук, профессором В.В. Серебренниковым. В.В. Козик – создатель научной школы по целенаправленному синтезу веществ и материалов с заданными функциональными свойствами, автор большого числа статей, учебных пособий и монографий. Под его руководством было подготовлено большое количество специалистов химиков-материаловедов, а также молодых ученых – кандидатов технических и кандидатов химических наук.

**Ключевые слова:** Владимир Козик, биография, ТГУ, химик, неорганическая химия, целенаправленный синтез

**Для цитирования:** Халипова О.С., Кузнецова С.А., Борило Л.П. В память о дорогом учителе – докторе технических наук, профессоре Владимире Васильевиче Козике // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2023. № 29. С. 6–13. doi: 10.17223/24135542/29/1

Original article

doi: 10.17223/24135542/29/1

## **In memory of the dear teacher – doctor of technical sciences, professor Vladimir Vasilyevich Kozik**

**Olga S. Khalipova<sup>1</sup>, Svetlana A. Kuznetsova<sup>2</sup>, Lyudmila P. Borilo<sup>3</sup>**

*<sup>1, 2, 3</sup> National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia*

*<sup>1</sup> khalipova@mail.ru*

*<sup>2</sup> onm@chem.tsu.ru*

*<sup>3</sup> borilo@mail.ru*

**Abstract.** The article is devoted to the life and work of the eminent scientist and teacher, doctor of chemical sciences, professor Vladimir Vasilyevich Kozik. The main milestones of his scientific biography are presented, and the personal qualities that enabled Vladimir Kozik to achieve success in science and pedagogical activities are highlighted. As a graduate of Tomsk institute of radioelectronic and electronic technology, Vladimir Vasilyevich contributed greatly to the development of semiconductor oxide chemistry of the rare earth and rare elements by formulating scientific principles for producing oxide films of complex composition from film-forming solutions. Together with his colleagues he has obtained significant results in many fields of research, including materials based on dispersed metals and alloys of rare and rare-earth elements and metal-non-metal compounds with gas-sensitive properties. His research also focused on the chemistry of nonequilibrium composites, computer modelling and prediction, and chemical material design. Kozik Vladimir Vasilyevich was actively involved in the organisation of the department "New materials for electrical and chemical industries" together with his teacher Serebrennikov Victor Vasilyevich. The department was organized in 1980 by order of state committee for science and technology of the USSR. Subsequently, he headed the department as head of department and scientific director.

Vladimir Vasilyevich has been the head of the department of inorganic chemistry faculty of chemistry Tomsk state university since 1986. He was a follower of traditions and developed the scientific direction "chemistry of rare and rare-earth elements: synthesis, properties and applications", established by his teacher, doctor of chemical sciences, professor Victor Vasilyevich Serebrennikov. Kozik Vladimir Vasilyevich is the creator of a scientific school on targeted synthesis of substances and materials with defined functional properties, the author of a large number of articles and monographs. A large number of material chemists, as well as young scientists (candidates of engineering and candidates of chemical sciences) were trained under his leadership.

**Keywords:** Vladimir Kozik, biography, TSU, chemist, inorganic chemistry, targeted synthesis

**For citation:** Khalipova, O.S., Kuznetsova, S.A., Borilo, L.P. In memory of the dear teacher – doctor of technical sciences, professor Vladimir Vasilyevich Kozik. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2023, 29, 6–13. doi: 10.17223/24135542/29/1

Доктор химических наук, профессор Владимир Васильевич Козик является признанным специалистом в области химии твердых веществ и химического материаловедения. Владимир Васильевич ушел из жизни после тяжелой болезни 12 октября 2021 г., а 23 сентября 2022 г. исполнилось 75 лет со дня его рождения. Он был разносторонней личностью, талантливым ученым и педагогом, который большую часть своей жизни посвятил работе в Томском государственном университете (ТГУ), на кафедре неорганической химии химического факультета, и подготовил большое количество специалистов-химиков.

Родился Владимир Васильевич в 1947 г. в селе Ступно Здолбуновского района Ровенской области УССР. Его родители были из крестьян, отец, Василий Прокопович, работал плотником в колхозе, а мать, Любовь Андреевна, была швеей. После окончания средней школы Владимир Васильевич в 1965 г., выдержав конкурсные испытания, поступил на конструкторско-технологический факультет Томского института радиоэлектроники и электронной техники (ТИРиЭТ; в наше время Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники (ТУСУР)). Он окончил институт в 1970 г. по специальности «Технология специальных материалов электронной техники» с квалификацией «инженер электронной техники», защитив дипломный проект на тему «Создание омических контактов и диодов Шоттки на арсениде галлия» под руководством доцента В.Г. Столярчук. Первым местом его работы стала кафедра химии ТИРиЭТа, где он проработал с августа 1970 г. по сентябрь 1973 г. вначале в должности инженера, а затем ассистента кафедры. После знакомства с доктором химических наук, профессором В.В. Серебренниковым

Владимир Васильевич 1 сентября 1973 г. поступает в аспирантуру Томского государственного университета, где начинает свою исследовательскую деятельность на кафедре неорганической химии под руководством Виктора Васильевича и кандидата химических наук доцента Г.М. Якуниной. 25 июня 1976 г. в совете ТГУ В.В. Козик защитил кандидатскую диссертацию по химическим наукам на тему «Получение и свойства пленок на основе оксидов редкоземельных элементов».



Рис. 1. В.В. Козик и его учитель  
В.В. Серебренников

Официальными оппонентами работы выступили доктор химических наук, профессор С.А. Кутолин и кандидат химических наук, доцент И.А. Кировская. Диссертация была утверждена ВАК 26 января 1977 г.

Сразу после защиты диссертации Владимир Васильевич начинает свою педагогическую и научную деятельность в Томском государственном университете в должности старшего научного сотрудника (с 10 сентября 1976 г.),

затем старшего преподавателя (с 1 ноября 1978 г.). В 1980 г. он становится доцентом ТГУ, а 23 декабря 1981 г. ему присваивается звание ВАК доцента по кафедре неорганической химии.

11 августа 1986 г. В.В. Козик становится заведующим кафедрой неорганической химии химического факультета ТГУ и прерывает свою работу на данном посту только на несколько лет для работы над докторской диссертацией по техническим наукам на тему «Синтез и модифицирование тонкопленочных и дисперсных систем на основе элементов и соединений III, IV групп для светотехнических изделий повышенной надежности», которую он успешно защитил в 1998 г. в диссертационном совете Томского политехнического университета. Диссертация была утверждена ВАК 20 ноября 1998 г., и 20 февраля 2001 г. Владимиру Васильевичу было присвоено звание профессора по кафедре неорганической химии.

Владимир Васильевич стал заведующим кафедрой не в самый простой для страны период. Время, когда приходилось в прямом смысле «выживать». Под его руководством кафедра смогла пройти этот нелегкий путь и сохранить фундаментальные исследования. Он говорил: «Я считаю: фундаментальные исследования и людей, которые ими занимаются, нужно сохранить любой ценой... Я прекрасно понимаю: то, чем нам сегодня приходится, кроме науки, заниматься, – не наше. Нас уже не переделать – мозг требует работы...» (интервью «От академических исследований не откажемся», газета «Красное знамя», № 29 (21643) от 11 февраля 1993 г.).

Свои научные исследования Владимир Васильевич начал с изучения полупроводниковых соединений GaAs; изучал микро- и макродефекты и легирование GaAs редкоземельными элементами. Наряду с этим занимался проблемой композиционных тонких пленок на основе оксидов редких и редкоземельных элементов. Впервые для получения данных материалов в тонкопленочном состоянии применил пиролиз алкоголятов и  $\beta$ -декетонатов редких и редкоземельных элементов, а также сформулировал научные принципы получения пленок оксидов сложного состава из пленкообразующих растворов, что легло в основу его кандидатской диссертации. За годы работы область его научных исследований значительно расширилась. Он занимался получением и исследованием материалов для светотехники, материалов на основе дисперсных металлов и сплавов редких и редкоземельных элементов, металл-неметаллических соединений с газочувствительными свойствами, химией неравновесных композиционных материалов, компьютерным моделированием и прогнозированием, химическим дизайном материалов. Совместно с коллегами были получены значительные результаты по многим направлениям исследований. Так, впервые был предложен криохимический синтез металл-нитридных газопоглотителей и геттерных суспензий на основе редкоземельных элементов (совместно с О.П. Климентенко, С.В. Лещевым, Л.А. Егоровой). Были созданы светоперераспределяющие тонкопленочные покрытия (экраны) на основе простых и сложных оксидов, нитридов, оксинитридов, халькогенидов III, IV, V групп и композиций оксид-металл-оксид, нитрид-металл-нитрид, отражающие жесткое УФ-излучение

газоразрядных ламп, эффективно отражающие до 95% инфракрасного излучения и пропускающие до 85% видимого света. Были разработаны конструкции ламп накаливания, позволяющие увеличить КПД в 1,5 раза, и на их основе организованы производства миниатюрных источников света и светотехники модулей для изделий медицинской техники (ларингоскопы, отоскопы и др.). Геттер, позволивший улучшить светотехнические характеристики ламп, был внедрен в первой половине 1980-х гг. на Томском электроламповом заводе. Были разработаны светотехнические модули на основе полупроводниковых излучателей высокой интенсивности излучения для медицины, бытового освещения, шахтерских светильников, производств, а также предложена (совместно с С.Г. Христюковым, Б.А. Елфимовым, В.С. Лукашем) технология создания безозоновых УФ-источников света и облучателей.



Рис. 2. Владимир Васильевич Козик  
(сентябрь 2019 г.)

Многие исследования проводились на базе отдела «Новых материалов для электротехнической и химической промышленности», который был организован В.В. Козиком совместно с коллегой А.Н. Сергеевым и их учителем В.В. Серебренниковым в 1980 г. по приказу Госкомитета по науке и технике СССР. Основным научным направлением отдела была разработка неорганических материалов для фотоэнергетических устройств, в рамках которого под руководством Владимира Васильевича как заведующего отделом велись практически все исследования по созданию защитных, теплоотражающих и селективно-пропускающих излучения покрытий, эффективных газопоглотителей. В настоящее время работа отдела продолжается, а круг исследований расширяется в условиях современных глобальных вызовов.

В ходе своих исследований Владимир Васильевич большое внимание уделял формированию физико-химических принципов и научных основ получения функционально-чувствительных материалов нового поколения, таких как светоперераспределяющие покрытия, химические сенсоры, газопоглотители, электро- и фотохромные материалы, защитные и износостойкие материалы и др., в том числе получению материалов в тонкопленочном состоянии из пленкообразующих растворов и пленкообразующей плазмы сложных оксидов, построению диаграмм состояния двойных оксидов на основе элементов III и VI групп и диаграмм состав–свойства–дисперсность.

Владимир Васильевич принадлежал к школе неорганической химии, основанной профессорами А.П. Бунтиным (химия твердых веществ) и В.В. Серебренниковым (химия редких и редкоземельных элементов). За годы работы на кафедре неорганической химии Владимиром Васильевичем была создана научная школа химиков-материаловедов, работающих в рамках научного направления «Создание научных основ целенаправленного синтеза

функционально-чувствительных веществ и материалов», сформированного им в 1987 г. В рамках данного направления проводились и ведутся в настоящее время фундаментальные исследования по изучению основ взаимодействия «поле–вещество» и целенаправленному синтезу полифункциональных материалов.

Совместно с научной группой кафедры технологии силикатов Томского политехнического университета под руководством профессора В.И. Верещагина проводились исследования по получению высокопористых композиционных материалов на основе природных соединений и отходов производства, таких как пеностекла и пеносиликаты. Для разработанных материалов созданы производственные технологии и организованы инновационные производства.

Владимир Васильевич всегда был новатором и организатором перспективных направлений. Исследовательский склад ума приводил к созданию новых материалов не только в лаборатории, но и за ее пределами. Он никогда не боялся пробовать создавать что-то новое. Так, в конце 1990-х гг., совместно с профессором Владимиром Ивановичем Сырымкиным было сформировано научное направление по инновационному предпринимательству и технологическому менеджменту в области химии и химического материаловедения, а также по разработке методов комплексной диагностики и аттестации полифункциональных композиционных материалов.

В 2014 г. была открыта лаборатория «Полифункциональные химические материалы», которая стала прекрасным примером академического сотрудничества, так как объединила ведущих специалистов российских вузов и научно-исследовательских институтов, таких как Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН, Москва), Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (ИК СО РАН, Новосибирск), Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (ВИАМ, Москва), Институт химии растворов Российской академии наук (ИХР РАН, Иваново), Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН, Апатиты) Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова; Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники.

За годы работы в университете профессору В.В. Козику не раз объявлялись благодарности за высокие показатели и достижения в научной и педагогической деятельности. Приказом Минобразования России от 6 ноября 2002 г. он был награжден нагрудным знаком «Почетный работник Высшего профессионального образования Российской Федерации», а приказом Минобрнауки России от 23 апреля 2013 г. ему было присвоено почетное звание «Почетный работник науки и техники Российской Федерации». Им было опубликовано более 300 научных работ, в том числе 15 учебников и учебных и методических пособий и 8 монографий.

Он всегда участвовал в подготовке высококвалифицированных кадров, их воспитании, организовывал на высоком уровне учебно-методическую и воспитательную работу. Был опытным лектором, человеком обширных научных знаний, постоянно работающим над совершенствованием своего профессионального мастерства. Вел такие курсы, как химия твердых веществ, химическое материаловедение, актуальные задачи неорганической химии и др. Подготовил большое количество специалистов, бакалавров и магистров, специализирующихся в областях неорганической химии и химического материаловедения, а также 19 кандидатов наук и 1 доктора наук.

Владимир Васильевич передавал свой опыт молодым специалистам и считал, что обязательными для развития науки являются обмен опытом и обсуждение достижений. Он всегда радел за организацию конференций различного уровня. На кафедре стали доброй традицией ежегодные студенческие конференции. Была возрождена традиция проведения факультетских конференций. В память о своем учителе – профессоре В.В. Серебренникове – В.В. Козик организовал в 1991 г. памятные чтения, посвященные 80-летию со дня его рождения, а в 2001 г. – Российскую научно-практическую конференцию «Химия редких и редкоземельных элементов и современные материалы», посвященную 90-летию профессора В.В. Серебренникова. Владимир Васильевич являлся членом их организационных комитетов. Он старался всегда принимать очное участие в конференциях международного и российского уровней, например таких, как конференция «Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии», Менделеевский съезд, конференция «Химия и химическая технология в XXI веке», конференция стран СНГ «Золь-гель».

Он был общительным, добрым, гостеприимным человеком, который пользовался большим авторитетом среди студентов и коллег.

Доброе отношение к людям, колоссальная трудоспособность, глубокая эрудиция, скромность, всеобщее уважение навсегда останутся в памяти его учеников, студентов и коллег, работавших с ним.

***Сведения об авторах:***

**Халипова Ольга Сергеевна** – кандидат технических наук, доцент кафедры неорганической химии Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: chalipova@mail.ru

**Кузнецова Светлана Анатольевна** – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры неорганической химии Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: onm@chem.tsu.ru

**Борило Людмила Павловна** – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой неорганической химии Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: borilo@mail.ru

***Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.***

***Information about the authors:***

**Khalipova Olga S.** – Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor of Department of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: chalipova@mail.ru

**Kuznetsova Svetlana A.** – Candidate of Chemical Sciences, Assistant Professor, Assistant Professor of Department of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: onm@chem.tsu.ru

**Borilo Lyudmila P.** – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: borilo@mail.ru

***Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.***

*Статья поступила в редакцию 15.11.2022; принята к публикации 09.02.2023*  
*The article was submitted 15.11.2022; accepted for publication 09.02.2023*

Научная статья

УДК 666.762.1.091.3:621.373.826

doi: 10.17223/24135542/29/2

## **Термохимический синтез сиалона и муллита при помощи лазерного излучения**

**Виктор Алексеевич Власов<sup>1</sup>, Юрий Сергеевич Саркисов<sup>2</sup>,  
Анатолий Анатольевич Клопотов<sup>3</sup>,  
Константин Александрович Безухов<sup>4</sup>, Максим Сергеевич Сыртанов<sup>5</sup>,  
Александр Александрович Сапрыкин<sup>6</sup>**

*<sup>1, 2, 3, 4</sup> Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
Томск, Россия*

*<sup>5</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Томск, Россия*

*<sup>6</sup> Юргинский технологический институт Томского политехнического университета,  
Юрга, Россия*

*<sup>1</sup> rector@tsuab.ru*

*<sup>2</sup> sarkisov@tsuab.ru*

*<sup>3</sup> klopotovaa@tsuab.ru*

*<sup>4</sup> bezuhov\_k@mail.ru*

*<sup>5</sup> maxim-syrtanov@mail.ru*

*<sup>6</sup> sapraa@tpu.ru*

**Аннотация.** Керамические материалы на базе сиалона представляют собой совокупность композиций на основе двойных, тройных и четверных однофазных оксинитридов кремния совместно с алюминием, как правило, в виде твердых растворов на основе  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , в котором атомы кремния и азота замещены эквивалентным количеством атомов алюминия и кислорода соответственно. Муллит представляет собой твердое соединение с различным соотношением оксида алюминия и оксида кремния, а именно 3:2 и 2:1. Образование этих продуктов в сложной смеси исходных веществ путем воздействия на нее высокоэнергетических потоков приводит к синтезу различных форм сиалона с разным содержанием азота в его структуре. Цель настоящей работы – выяснение особенностей структуры образования формы сиалона состава  $\text{Si}_5\text{AlON}_7$ .

Представлены результаты исследования использования энергии лазерного луча на двух порошковых смесях:  $\text{AlN} + \text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$ . Установлено, что лазерное облучение приводит к образованию многофазных материалов с участием кристаллических и аморфных фаз. При воздействии лазерного луча на поверхность образца первой порошковой смеси происходит образование  $\beta$ - $\text{SiAlON}$  состава  $\text{Si}_5\text{AlON}_7$ . Воздействие лазерного облучения на вторую смесь приводит к образованию муллита состава  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}$ .

На основе качественного РФА установлено, что прямое воздействие лазерного луча на исходный образец из порошковой смеси приводит к образованию многофазного материала.

С помощью сканирующей электронной микроскопии определены основные компоненты синтезируемых материалов двух составов:  $\text{Si}_5\text{AlON}_7$  (символ Пирсона  $hP14$ , пространственная группа  $P6_3/m$ ) и муллита состава  $\text{Al}_2\text{O}_5\text{Si}$  (пространственная группа  $Pbam$ ).

**Ключевые слова:** сialон, муллит, лазерное воздействие, рентгеноструктурное исследование

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (№ проекта FEMN-2023-0003).

**Для цитирования:** Власов В.А., Саркисов Ю.С., Клопотов А.А., Безухов К.А., Сыртанов М.С., Сапрыкин А.А. Термохимический синтез сialона и муллита при помощи лазерного излучения // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2023. № 29. С. 14–23. doi: 10.17223/24135542/29/2

Original article

doi: 10.17223/24135542/29/2

## Thermochemical synthesis of sialon and mullite using laser radiation

Viktor A. Vlasov<sup>1</sup>, Yuriy S. Sarkisov<sup>2</sup>, Anatolij A. Klopotov<sup>3</sup>,  
Konstantin A. Bezuhov<sup>4</sup>, Maksim S. Syrtanov<sup>5</sup>, Aleksandr A. Saprykin<sup>6</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering, Tomsk, Russia

<sup>5</sup> National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

<sup>6</sup> Yurga Technological Institute (branch) TPU, Yurga, Russia

<sup>1</sup>rector@tsuab.ru

<sup>2</sup>sarkisov@tsuab.ru

<sup>3</sup>klopotovaa@tsuab.ru

<sup>4</sup>bezuhov\_k@mail.ru

<sup>5</sup>maxim-syrtanov@mail.ru

<sup>6</sup>sapraa@tpu.ru

**Abstract.** Sialon-based ceramic materials are a set of compositions based on double, triple and quadruple single-phase silicon oxynitrides together with aluminum, as a rule, in the form of solid solutions based on  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , in which silicon and nitrogen atoms are replaced by an equivalent number of aluminum and oxygen atoms, respectively. Mullite is a solid compound with various ratios of alumina to silicon oxide, namely 3:2 and 2:1. The formation of these products in a complex mixture of initial substances by exposing it to high-energy energy flows leads to the synthesis of various forms of sialon with different nitrogen content in its structure. The purpose of this work was to elucidate the features of the formation structure of the Sialon form of the composition  $\text{Si}_5\text{AlON}_7$ .

The paper presents the results of a study of the use of laser beam energy on two powder mixtures: the first -  $\text{AlN} + \text{Si}_3\text{N}_4$ ; the second one is  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$ . It has been established that laser irradiation on two powder mixtures leads to the formation of multiphase materials with the participation of crystalline and amorphous phases. Under the action of a laser beam on the surface of the sample of the first powder mixture,

$\beta$ -SiAlON of the composition  $\text{Si}_5\text{AlON}_7$  is formed. The action of laser irradiation on the second mixture leads to the formation of  $\text{Al}_2\text{O}_5\text{Si}$  mullite.

On the basis of high-quality XRF, it has been established that the direct action of a laser beam on an initial sample from a powder mixture leads to the formation of a multiphase material.

Using scanning electron microscopy, the main components of the synthesized materials of two compositions were determined: the composition  $\text{Si}_5\text{AlON}_7$  (Pearson symbol hP14, space group  $P6_3/m$ ) and mullite, composition  $\text{Al}_2\text{O}_5\text{Si}$  (space group  $P6am$ ).

**Keywords:** sialon, mullite, laser treatment, X-ray diffraction

**Acknowledgments:** This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation state task (project number FEMN-2023-0003).

**For citation:** Vlasov, V.A., Sarkisov, Yu.S., Klopotov, A.A., Bezuhov, K.A., Syrtanov, M.S., Saprykin, A.A. Thermochemical synthesis of sialon and mullite using laser radiation. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2021, 29, 14–23. doi: 10.17223/24135542/29/2

## Введение

Подведение высокой плотности энергии на небольшие участки образцов при минимальных временных затратах в настоящее время обширно изучается и используется для синтеза новых материалов. Метод воздействия низкотемпературной плазмой для проведения плазмохимических реакций [1], облучение поверхности материалов высокоинтенсивными электронными пучками [2], а также воздействие лазерным излучением на поверхность металлических и неметаллических материалов [3, 4] – основные высокоэнергетические способы синтеза новых материалов. Определение механизмов синтеза и образования соединений при неравновесных условиях с воздействием энергии высокой плотности осуществляется путем разработки перспективных методов исследования. В работе [5] описаны результаты создания активной высокотемпературной химической среды низкотемпературной плазмой и ее влияния на порошковую смесь  $\text{AlN}$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , при котором произошел синтез  $\beta$ -SiAlON. В то же время неясно, какие соединения могут образоваться в результате воздействия лазерного облучения на разные порошковые смеси  $\text{AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Нитрид алюминия кристаллизуется в гексагональной системе, характеризуется дигексагонально-пирамидальным видом симметрии, имеет пространственную группу  $P6_3mc$  (структурный тип вюрцита). Фазы  $\text{AlN}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеют различные политипы с общей формулой  $\text{Al}_m\text{O}_3\text{N}_{m-2}$ . К ним относятся политипы 27R с  $m = 9$  ( $\text{Al}_9\text{O}_3\text{N}_7$ ), 21R с  $m = 7$  ( $\text{Al}_7\text{O}_3\text{N}_5$ ) и 12H с  $m = 6$  ( $\text{Al}_6\text{O}_3\text{N}_4$ ) [6] (рис. 1, 2). Известно, что политипоиды  $\text{AlON}$  и  $\text{SiAlON}$  изоструктурны между собой, о чем свидетельствует существование кристаллических структур 27R– $\text{AlON}$  и 27R– $\text{SiAlON}$  [7].

Из работы [8] известно, что прекурсор  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ускоряет кинетику реакции, способствуя формированию плотных композитов  $\beta$ '-SiAlON + O'-SiAlON

после высокотемпературного спекания при температуре синтеза 1 400–1 500°C. Известно, что характеристики порошка  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , такие как размер частиц, форма и площадь поверхности, играют решающую роль в эволюции конечной микроструктуры и свойств синтезированных материалов.

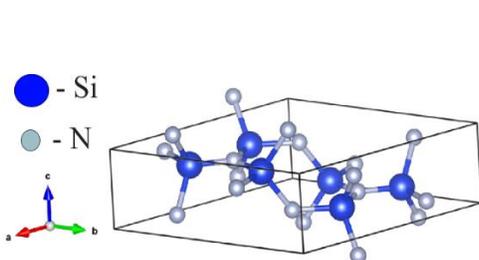


Рис. 1. Кристаллическая решетка структуры  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  и ее параметры при 900°C (символ Пирсона  $hP14$ , пространственная группа  $P6_3/m$ , параметры ячейки:  $a = 0,7637$ ,  $c = 0,2922$  нм [9])

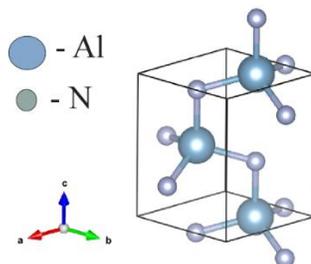


Рис. 2. Кристаллическая решетка структуры  $\text{AlN}$  и ее параметры (символ Пирсона  $hP4$ , пространственная группа  $P6_3mc$ , параметры ячейки:  $a = 0,3112$ ,  $c = 0,49808$  нм [10])

Керамика на базе  $\text{SiAlON}$  представляет собой совокупность материалов на основе двойных, тройных и четверных однофазных оксинитридов кремния совместно с алюминием, представляющих собой твердый раствор на основе  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (пространственная группа  $P6_3/m$ ) состава  $\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{1+x}\text{N}_{2-x}$  ( $0 < x < 0,3$ ), в котором атомы Si и N замещены эквивалентным количеством атомов Al и O соответственно [11]. Это явление находит наглядное отражение в расположении атомов по позициям в элементарной ячейке  $\beta\text{-SiAlON}$  состава  $\text{Si}_5\text{AlON}_7$  (рис. 3, а).

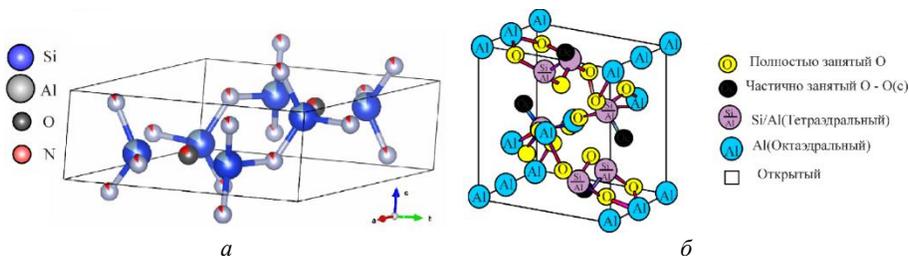


Рис. 3. Кристаллическая решетка  $\beta\text{-Si}_5\text{AlON}_7$  (а) и элементарная ячейка муллита в 3D-виде (б) [12, 13]

Муллит представляет собой твердое растворное соединение со стехиометрией, варьирующей от относительно богатого кремнеземом  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (3:2 муллит) к богатому глиноземом  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (2:1 муллит). Необходимо отметить, что в ряде работ используют ионное соотношение Al/Si. Кристаллическая структуры муллита отражает сложное строение как относительного состава и плотности кислородных вакансий, так и случайного

распределения атомов Si и Al в тетраэдрическом элементе в элементарной ячейке (рис. 3, б)

В данной работе представлены результаты исследования влияния энергии лазерного луча на две порошковые смеси: AlN + Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### Материалы и методы

Для получения порошковых смесей использовались компоненты: β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> и H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>CO, а также глинозем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Натриевое жидкое стекло Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> использовалось в качестве связующего материала для «склеивания» исходных компонентов между собой в процессе перемешивания. В качестве реакционной добавки к алумосиликатному сырью был введен раствор мочевины H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>CO. Компоненты и их количество приведены в таблице.

Используемые компоненты для обработки лазерным лучом

Состав 1	Состав 2	Количество, г	Массовая доля ω, %
β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Глинозем Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	38,5
AlN	β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	30	11,3
H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> CO	Раствор мочевины H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> CO	30	16,5
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Жидкое стекло Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	10	33,6

Все компоненты перемешивались между собой и при помощи гидравлического пресса формировались в брикет. Технологический режим обработки поверхности образцов задавался параметрами: мощность излучения 25–100 Вт; скорость сканирования 2 000–3 000 мм/мин; шаг (x, y, z) 0,2 мм; начальная температура поверхности 22°C. Все образцы обрабатывались в защитной среде азота. Оптимальное время синтеза лазерным пучком составляло 2 мин. Послойное лазерное спекание было выполнено на экспериментальной установке ВАРИСКАФ-100М [14]. Размеры облученной лазером поверхности образца составляли 5 × 25 мм. Рентгеноструктурное исследование проводили на дифрактометре SHIMAD ZUXRD-7000S с использованием CuK<sub>α</sub> излучений с последующим анализом дифрактограмм при помощи программного комплекса Match Crystal Impact. Оптические фотографии получили на цифровом промышленном микроскопе Eakins. Электронно-сканирующая микроскопия проводилась на микроскопе Quanta 3D.

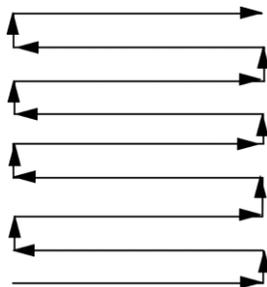


Рис. 4. Стратегия сканирования лазерным лучом поверхности исходных образцов

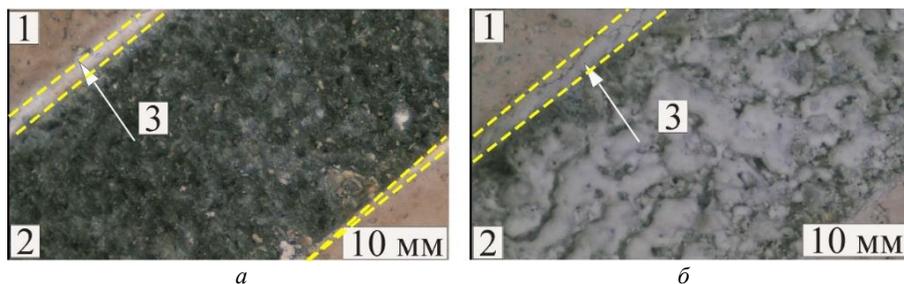


Рис. 5. Микрофотографии поверхностей образцов после лазерного воздействия

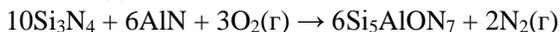
На рис. 4 показана схема сканирования лазерным лучом спекаемого слоя. На рис. 5, *a*, *б* представлены микрофотографии поверхностей образцов порошковой смеси составов 1 и 2 соответственно после лазерного воздействия. На микрофотографиях зона 1 – необработанная область образца; зона 2 – область поверхности образца, обработанная лазерным лучом. Желтой штрихпунктирной линией определена область 3 – переходная зона между необработанным материалом и материалом, подвергнутому лазерному воздействию.

### Результаты и обсуждение

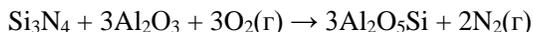
На рис. 6 приведена дифрактограмма материала состава 1, синтезированного при помощи лазерного луча. На дифрактограмме присутствуют структурные линии исходных компонентов. Так, на рис. 6, *б* представлена штрих-диаграмма соединения AlN. Основные пики на экспериментальной дифрактограмме относятся к системам  $\text{Si}_3\text{N}_4$   $\text{Si}_5\text{AlON}_7$  (рис. 6, *в*, *г*).

На основе качественного РФА установлено, что прямое воздействие лазерного луча на исходный образец из порошковой смеси состава 2 приводит к образованию многофазного материала. На рис. 7 показана экспериментальная дифрактограмма второго состава и штрих-диаграммы соединений, образовавшихся в ходе реакции:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_5\text{Si}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Si}_5\text{AlON}_7$  (рис. 7, *б–д*).

Образование  $\text{SiAlON}$  в результате лазерной обработки поверхности может быть записано в виде:



Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что реакция образования муллита в результате лазерной обработки поверхности может быть записана в виде:



Также на дифрактограмме (рис. 7) присутствует диффузное гало в области малых углов ( $2\theta = 10\text{--}30^\circ$ ), что свидетельствует о наличии аморфной фазы.

На рис. 8 представлены электронно-сканирующая микрофотография образца второго состава и снятый химический анализ с некоторых участков.

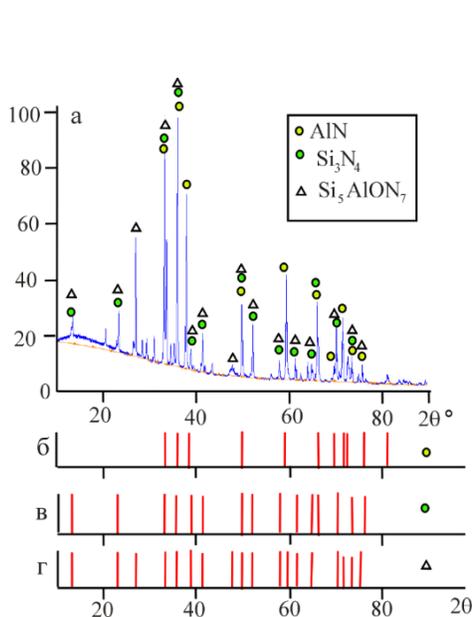


Рис. 6. Экспериментальная дифрактограмма образца состава 1 (а). Штрих-диаграммы соединений, образовавшихся в ходе реакции: б – AlN, в –  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , г –  $\text{Si}_5\text{AlON}_7$

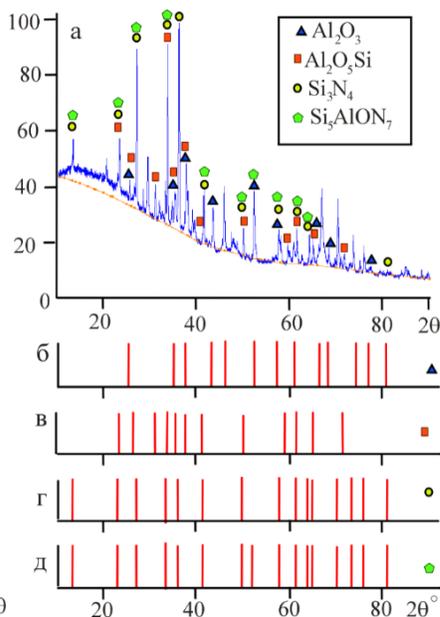


Рис. 7. Экспериментальная дифрактограмма образца состава 2 (а). Штрих-диаграммы соединений, образовавшихся в ходе реакции: б –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в –  $\text{Al}_2\text{O}_5\text{Si}$ , г –  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , д –  $\text{Si}_5\text{AlON}_7$

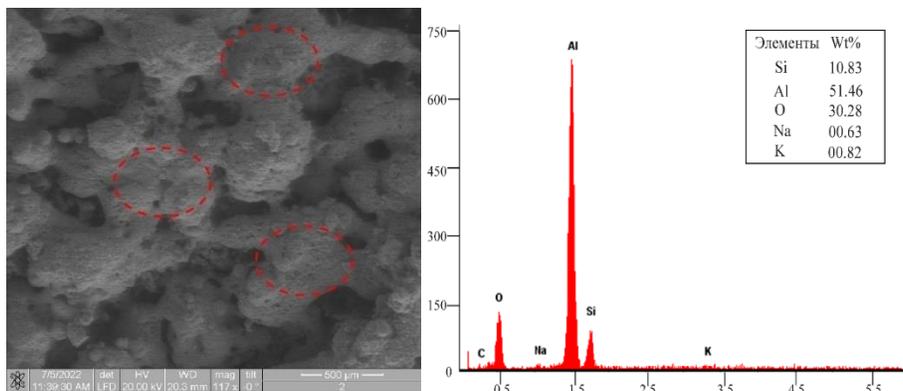


Рис. 8. СЭМ поверхности образца состава 2 и химический анализ с различных участков поверхности

На снимке СЭМ красным цветом выделены штрихпунктирные зоны, обозначающие области проведения химического анализа. Так, основными компонентами по результатам химического анализа выступают компоненты Si – 10,8%, Al – 51,5%, O – 30,3%.

## Выводы

Показано, что воздействие лазерным излучением на две порошковые смеси разных составов ( $\text{AlN} + \text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ) приводит к термохимическому синтезу, в результате которого наблюдается образование  $\beta$ -SiAlON состава  $\text{Si}_5\text{AlON}_7$  (символ Пирсона  $hP14$ , пространственная группа  $P6_3/m$ ) и муллита состава  $\text{Al}_2\text{O}_5\text{Si}$  (пространственная группа  $Pbam$ ).

## Список источников

1. Волокитин Г.Г., Шеховцов В.В., Клопотов А.А. и др. Электродуговой плазмохимический синтез фазы  $\beta$ -SiAlON // Известия вузов. Физика. 2022. Т. 65, № 5 (774). С. 128–130.
2. Zaguliaev D.V., Klopotov A.A., Ivanov Y.F., Ustinov A.M., Abzaev Y.A., Teresov A.D. Electron beam modification of the structure and properties of silumins with various silicon concentrations // Journal of Physics. Conference Series. 2021. Vol. 2064. Art. 012081. doi: 10.1088/1742-6596/2064/1/012081
3. Макаров Г.Н. Применение лазеров в нанотехнологии: получение наночастиц и наноструктур методами лазерной абляции и лазерной нанолитографии // Успехи физических наук. 2013. № 183. С. 675–719.
4. Григорьянц А.Г. Основы лазерной обработки материалов. М. : Машиностроение, 1989. 304 с.
5. Власов В.А., Клопотов А.А., Безухов К.А., Голобоков Н.Н., Волокитин О.Г. Разработка керамического материала на основе SiAlON с помощью энергии низкотемпературной плазмы. Физическая мезомеханика // Международная конференция «Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии», 6–10 сентября 2021 г., Томск, Россия : тез. докл. Томск, 2021. С. 135–136.
6. Bartram S.F., Slack G.A.  $\text{Al}_{10}\text{N}_8\text{O}_3$  and  $\text{Al}_9\text{N}_7\text{O}_3$ , two new repeated-layer structures in the  $\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3$  system // Acta Crystallographica. Section B. 1979. № 35. P. 2281–2283.
7. Suzuki Y., Banno H., Asaka T., Fukuda K. Disordered crystal structure of 16H-SiAlON,  $\text{Si}_{3-x}\text{Al}_{5+x}\text{O}_x\text{N}_{9-x}$  ( $x \sim 2.6$ ) // J. Ceram. Soc. Jpn. 2016. Vol. 124, № 9. P. 875–880.
8. Gritsenko V.A. Electronic Structure and Optical Properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , in Silicon Nitride in Electronics. New York : Elsevier, 1986.
9. Madan A., Kim I.W., Cheng S.C., Yashar P., Dravid V.P., Barnett S.A. Stabilization of Cubic AlN in Epitaxial AlN/TiN Superlattices // Phys. Rev. Lett. 1997. № 78. P. 1743.
10. Bake A., Hakeem A.S., Ahmed B.A. Effect of nano- and micro-sized  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder on phase formation, microstructure and properties of  $\beta'$ -SiAlON prepared by spark plasma sintering // Ceram. 2022. Vol. 48. P. 1916–1925.
11. Oyama Y., Kamigaito O. Solid Solubility of Some Oxides in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  // Jpn. J. Appl. Phys. 1971. Vol. 10. Art. 1637.
12. Freimann S. Refinement of the real structures of 2:1 and 3:2 mullite // Journal of the European Ceramic Society. 2001. Vol. 21. P. 2453–2461.
13. Johnson B.R., Kriven W.M., Schneider J. Crystal structure development during devitrification of quenched mullite // J. Eur. Ceram. Soc. 2001. Vol. 21. P. 2541–2562.
14. Сапрыкин А.А., Градобоев А.В., Яковлев В.И., Ибрагимов Е.А., Бабакова Е.В. Сравнение способов активации медного порошка ПМС-1 для синтеза изделий методом SLS // Обработка металлов. 2015. № 3 (68). С. 82–88.

## References

1. Volokitin G.G., Shekhovtsov V.V., Klopotov A.A. et al. Elektrodugovoj plazmoximicheskij sintez fazy  $\beta$ -SiAlON [Electric arc plasma-chemical synthesis of the  $\beta$ -SiAlON phase].

- News of higher educational institutions. Physics.* 2022. V. 65. № 5(774). P. 128–130. In Russian.
- Zaguliaev D.V., Klopotov A.A., Ivanov Y.F., Ustinov A.M., Abzaev Y.A., Teresov A.D. Electron beam modification of the structure and properties of silumins with various silicon concentrations. *Journal of Physics. Conference Series.* 2021. Vol. 2064. Art. 012081. doi: 10.1088/1742-6596/2064/1/012081
  - Makarov G.N. Primenenie lazerov v nanotekhnologii: poluchenie nanochastic i nanostruktur metodami lazernoj ablyacii i lazernoj nanolitografii [Application of lasers in nanotechnology: production of nanoparticles and nanostructures by laser ablation and laser nanolithography]. *Advances in the Physical Sciences.* 2013. № 183. P. 675–719. In Russian.
  - Grigoryants A.G. *Osnovy lazernoj obrabotki materialov* [Fundamentals of laser processing of materials]. M.: Mashinostroenie, 1989. 304 p. In Russian.
  - Vlasov V.A., Klopotov A.A., Bezukhov K.A., Golobokov N.N., Volokitin O.G. Razrabotka keramicheskogo materiala na osnove SiAlONs pomoshch'yu ehnergii nizkotemperaturnoj plazmy [Development of ceramic material based on SiAlON using low-temperature plasma energy]. *Physical mesomechanics. Abstracts of the international conference.* Tomsk, 2021. In Russian.
  - Bartram S.F., Slack G.A.  $Al_{10}N_8O_3$  and  $Al_9N_7O_3$ , two new repeated-layer structures in the  $AlN-Al_2O_3$  system. *Acta Crystallographica. Section B.* 1979. № 35. P. 2281–2283.
  - Suzuki Y., Banno H., Asaka T., Fukuda K. Disordered crystal structure of 16H-SiAlON,  $Si_{3-x}Al_{5+x}O_xN_{9-x}$  ( $x \sim 2.6$ ). *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2016. Vol. 124, № 9. P. 875–880.
  - Gritsenko V.A. *Electronic Structure and Optical Properties of  $Si_3N_4$ , in Silicon Nitride in Electronics.* New York: Elsevier, 1986.
  - Madan A., Kim I.W., Cheng S.C., Yashar P., Dravid V.P., Barnett S.A. Stabilization of Cubic AlN in Epitaxial AlN/TiN Superlattices. *Phys. Rev. Lett.* 1997. № 78. P. 1743.
  - Bake A., Hakeem A.S., Ahmed B.A. Effect of nano- and micro-sized  $Si_3N_4$  powder on phase formation, microstructure and properties of  $\beta'$ -SiAlON prepared by spark plasma sintering. *Ceram.* 2022. Vol. 48. P. 1916–1925.
  - Oyama Y., Kamigaito O. Solid Solubility of Some Oxides in  $Si_3N_4$ . *Jpn. J. Appl. Phys.* 1971. Vol. 10. Art. 1637.
  - Freimann S. Refinement of the real structures of 2:1 and 3:2 mullite // *Journal of the European Ceramic Society.* 2001. Vol. 21. P. 2453–2461.
  - Johnson B.R., Kriven W.M., Schneider J. Crystal structure development during devitrification of quenched mullite. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2001. Vol. 21. P. 2541–2562.
  - Saprykin A.A., Gradoboev A.V., Yakovlev V.I., Ibragimov E.A., Babakova E.V. Sravnenie sposobov aktivacii mednogo poroshka PMS-1 dlya sinteza izdelij metodom SLS [Comparison of methods for activating copper powder PMS-1 for the synthesis of products by the SLS method]. *Metal Processing.* 2015. № 3 (68). P. 82–88. In Russian.

**Сведения об авторах:**

**Виктор Алексеевич Власов** – доктор физико-математических наук, профессор, ректор Томского государственного архитектурно-строительного университета, Томск, Россия. E-mail: rector@tsuab.ru

**Саркисов Юрий Сергеевич** – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химии общеобразовательного факультета Томского государственного архитектурно-строительного университета, Томск, Россия. E-mail: sarkisov@tsuab.ru

**Клопотов Анатолий Анатольевич** – доктор физико-математических наук, профессор, профессор механико-технологического факультета Томского государственного архитектурно-строительного университета, Томск, Россия. E-mail: klopotovaa@tsuab.ru

**Безухов Константин Александрович** – аспирант кафедры прикладной механики и материаловедения механико-технологического факультета Томского государственного архитектурно-строительного университета, Томск, Россия. E-mail: bezuhov\_k@mail.ru

**Сыртанов Максим Сергеевич** – кандидат технических наук, доцент, доцент отделения экспериментальной физики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Томск, Россия. E-mail: maxim-syrtanov@mail.ru

**Сапрыкин Александр Александрович** – кандидат технических наук, доцент, доцент Юргинского технологического института (филиала) Национального исследовательского Томского политехнического университета, Юрга, Россия. E-mail: sapraa@tpu.ru

*Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

**Information about the authors:**

**Vlasov Viktor A.** – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Rector of the Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering, Tomsk, Russia. E-mail: rector@tsuab.ru

**Sarkisov Yuriy S.** – PhD, Professor, Department of Chemistry, Faculty of General Education, Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering, Tomsk, Russia. E-mail: sarkisov@tsuab.ru

**Klopotov Anatolij A.** – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Professor of Faculty of Mechanics and Technology Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering, Tomsk, Russia. E-mail: klopotovaa@tsuab.ru

**Bezuhov Konstantin A.** – Postgraduate Student of the Department of Applied Mechanics and Materials Science, Faculty of Mechanics and Technology, Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering, Tomsk, Russia. E-mail: bezuhov\_k@mail.ru

**Syrtanov Maksim S.** – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Assistant Professor at Experimental Physics Department National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia. E-mail: maxim-syrtanov@mail.ru

**Saprykin Aleksandr A.** – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, assistant professor at Yurga Institute of Technology (YUTI), National Research Tomsk Polytechnic University, Yurga, Russia. E-mail: sapraa@tpu.ru

*Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.*

*Статья поступила в редакцию 27.10.2022; принята к публикации 09.02.2023*

*The article was submitted 27.10.2022; accepted for publication 09.02.2023*

Научная статья

УДК 669.9.022.6

doi: 10.17223/24135542/29/3

## **Возможные составы алюминатов и алюмоферритов кальция и их роль в процессах гидратации и твердения цементных композиций**

**Валентина Кузьминична Козлова<sup>1</sup>, Анна Владимировна Вольф<sup>2</sup>,  
Любовь Владимировна Завадская<sup>3</sup>, Евгения Витальевна Божок<sup>4</sup>,  
Юрий Сергеевич Саркисов<sup>5</sup>, Николай Петрович Горленко<sup>6</sup>**

*1, 2, 4 Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,  
Барнаул, Россия*

*3 Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет  
(Сибстрин), Новосибирск, Россия*

*5, 6 Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
Томск, Россия*

*1, 4 kozlova36@mail.ru*

*2 tims607@mail.ru*

*3 zlv2712@mail.ru*

*5 sarkisov@tsuab.ru*

*6 gorlen52@mail.ru*

**Аннотация.** Приведены составы известных алюминатов, ферритов и алюмоферритов кальция. Показано, что в трех двойных системах ( $\text{CaO-SiO}_2$ ;  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ ), характеризующих формирование фазового состава клинкеров различных цементов, в качестве основных соединений образуются три одинаковых типа солей кальция. Охарактеризованы возможные составы алюминатов, алюмоферритов и ферритов кальция в различных видах цементов. Отмечается особая способность алюминия образовывать гидроаквакомплексы различного состава в зависимости от его координационного числа. Показано, что алюминаты кальция и алюмоферриты кальция в присутствии гидроксида кальция способны образовывать двойные соли, оказывающие существенное влияние на процессы схватывания и твердения цементных композиций. Действие карбонатов кальция и магния, а также растворов сахарозы приводит к заметному сокращению сроков схватывания цементного теста, так как существенно изменяется кинетика pH среды цементной системы. Как следствие, резко ограничивается возможность образования в цементной системе этtringита и других фаз, приводящих к коррозии и усадочным деформациям цементного камня.

**Ключевые слова:** алюминаты кальция, алюмоферриты кальция, ферриты кальция, двухкомпонентная система, портландцемент, белый портландцемент, глиноземистый цемент, высокоглиноземистый цемент, ферритный цемент, расширяющийся цемент, гидроаквакомплексы, двойные соли, сахароза, коррозия, усадочные деформации

**Для цитирования:** Козлова В.К., Вольф А.В., Завадская Л.В., Божок Е.В., Саркисов Ю.С., Горленко Н.П. Возможные составы алюминатов и алюмоферритов

кальция и их роль в процессах гидратации и твердения цементных композиций // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2023. № 29. С. 24–34. doi: 10.17223/24135542/29/3

Original article

doi: 10.17223/24135542/29/3

## **Possible compositions of calcium aluminates and aluminoferrites and their role in the processes of hydration and hardening of cement compositions**

**Valentina K. Kozlova<sup>1</sup>, Anna V. Wolf<sup>2</sup>, Lyubov V. Zavadskaya<sup>3</sup>, Evgenia V. Bozhok<sup>4</sup>, Yury S. Sarkisov<sup>5</sup>, Nikolai P. Gorlenko<sup>6</sup>**

<sup>1, 2, 4</sup> *Altai State Technical University named after I.I. Polzunov, Barnaul, Russia*

<sup>3</sup> *Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering (Sibstrin), Novosibirsk, Russia*

<sup>5, 6</sup> *Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering, Tomsk, Russia*

<sup>1, 4</sup> *kozlova36@mail.ru*

<sup>2</sup> *tims607@mail.ru*

<sup>3</sup> *zlv2712@mail.ru*

<sup>5</sup> *sarkisov@tsuab.ru*

<sup>6</sup> *gorlen52@mail.ru*

**Abstract.** The paper contains the results of the consideration of all known aluminates, ferrites and aluminoferrites of calcium. It is shown that in three binary systems (CaO-SiO<sub>2</sub>; CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) characterizing the formation of phase composition of clinkers different cements, as basic compounds formed three identical type of calcium salts. Described the possible compositions of aluminate, aluminoferrite and Ferrites of calcium in different types of cement. A special ability of aluminum to form hydroaqua-complexes of various compositions depending on its coordination number is noted. It is shown that calcium aluminates and calcium aluminoferrites in the presence of calcium hydroxide form double salts, which have a significant effect on the processes of setting and hardening of cement compositions. The action of calcium and magnesium carbonates, as well as sucrose solutions, leads to a noticeable reduction in the setting time of the cement paste, since the pH kinetics of the cement system changes significantly. As a result, the possibility of the formation of ettringite and other phases in the cement system, leading to corrosion and shrinkage deformations of the cement stone, is sharply limited.

**Keywords:** calcium aluminates, calcium aluminoferrites, calcium ferrites, two-component system, Portland cement, white Portland cement, aluminous cement, high alumina cement, ferritic cement, expanding cement, hydraulic aqua complexes, double salts, sucrose, corrosion, shrinkage deformations

**For citation:** Kozlova, V.K., Wolf, A.V., Zavadskaya, L.V., Bozhok, E.V., Sarkisov, Y.S., Gorlenko, N.P. Possible compositions of calcium aluminates and aluminoferrites and their role in the processes of hydration and hardening of cement compositions. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2023, 29, 24–34. doi: 10.17223/24135542/29/3

Известно, что фазовый состав клинкеров всех известных видов цемента соответствует в основном четырем клинкерным минералам, представляющим собой силикаты кальция, алюминаты кальция, алюмоферриты кальция и ферриты кальция. Состав алюминатов, алюмоферритов и ферритов кальция отличается большим разнообразием. Из них наиболее реакционноспособными по отношению к воде являются алюминаты кальция. Так, при взаимодействии  $C_3A$  с  $H_2O$  выделяется 200 Дж/г,  $C_4AF$  – 100 Дж/г, при гидратации алита  $C_3S$  – 120 Дж/г, а белита  $C_2S$  – 60 Дж/г. Отсюда вытекает, что алюминаты и алюмоферриты кальция играют особую роль в протекании пред- и индукционных периодов гидратации и твердения цементного камня.

В двухкомпонентной системе  $CaO-Al_2O_3$  [1] возможно существование пяти алюминатов кальция:  $C_3A$ ,  $C_{12}A_7$ ,  $CA$ ,  $CA_2$ ,  $CA_6$ . В то же время отмечается, что в некоторых строго определенных условиях могут образовываться алюминаты  $C_2A$ ,  $C_5A_3$ ,  $C_4A_3$  [2].

В работе [3] показано, что при взаимодействии оксида алюминия с оксидом кальция кроме ортоалюмината кальция  $Ca_3(AlO_3)_2$  образуются метаалюминат кальция  $Ca(AlO_2)_2$  и полиалюминаты кальция, содержащие связи  $-Al-O-Al-$ . При этом не упоминается о возможности образования диортоалюмината кальция  $Ca_2Al_2O_5$  ( $C_2A$ ). Существование двухкальциевого алюмината и наличие его в портландцементном клинкере отмечали еще в 1937 г. П. Шлепфер и Г. Кюль [4]. Кроме того, Ю.С. Черкинским [5] установлена возможность образования диортоалюмината кальция  $Ca_2Al_2O_5$ , а также образование при его гидратации в присутствии гипса гидросульфалюмината кальция  $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2CaSO_4 \cdot 9H_2O$ . Появление гидросульфалюминатной фазы такого состава отмечалось также при изучении продуктов гидратации портландцементов, пропаренных при температуре  $90^\circ C$  [6]. Тем не менее в настоящее время в качестве кальциевоалюминатных фаз в системе  $CaO-Al_2O_3$  отмечается образование только  $C_3A$ ,  $C_{12}A_7$ ,  $CA$ ,  $CA_2$ ,  $CA_6$  [7, 8].

Многообразие приводимых в литературе формул, характеризующих состав алюминатов кальция, несогласованность данных отдельных авторов привели нас к необходимости рассмотреть все возможные составы соединений, которые теоретически могут образоваться при взаимодействии оксидов кальция и алюминия.

Из всех перечисленных алюминатов кальция трехкальциевый алюминат является единственным ортоалюминатом кальция с формулой  $Ca_3(AlO_3)_2$ .

Если к алюминатам кальция применить основы структурной классификации силикатов [1], то трехкальциевый алюминат может быть отнесен группе островных алюминатов. Поскольку тетраэдры  $AlO_4^{5-}$  в различных соединениях способны объединяться через связь  $-Al-O-Al-$  [3], подобную силосановой связи  $-Si-O-Si-$ , можно согласиться с точкой зрения авторов [4, 5] о возможности образования диортоалюмината кальция  $Ca_2Al_2O_5$  на основе гидроксида алюминия состава  $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ . Однако нельзя исключить и проявление мотива  $-O-Al-O-$ .

Монокальциевый алюминат  $Ca(AlO_2)_2$  может быть отнесен к группе цепочечных алюминатов.

Большие разногласия среди авторов относятся к вопросу существования и состава алюмината кальция, обозначаемого как  $C_5A_3$ . В этой системе присутствуют группировки, характерные для диортоалюмината кальция  $Ca_2Al_2O_5$ , в то же время имеют место звенья метаалюминатной цепи, являющиеся основой структуры однокальциевого алюмината  $Ca(AlO_2)_2$ . Такое сочетание элементов различных структур дает основание предполагать, что алюминат кальция состава  $C_5A_3$  является химическим соединением, представляющим собой двойную кальциевую соль диортоалюминиевой и метаалюминиевой кислот, характеризующуюся составом  $2Ca_2Al_2O_5 \cdot Ca(AlO_2)_2$ .

Формула алюмината кальция  $C_{12}A_7$  ( $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ ), найденного в виде природного минерала мейенита, может быть представлена в виде двойной соли  $5C_2A \cdot 2CA$ ; формула алюмината кальция  $C_5A_3 - 2C_2A \cdot CA$ , формула  $C_4A_3 - C_2A \cdot 2CA$ . Возможно существование неизвестных пока алюминатов кальция в виде двойных солей  $3C_2A \cdot CA$  ( $C_7A_4$ ),  $4C_2A \cdot CA$  ( $C_9A_5$ ),  $5C_2A \cdot CA$  ( $C_{11}A_6$ ),  $10C_2A \cdot CA$  ( $C_{21}A_{11}$ ) и др.

Трудности получения  $Ca_2Al_2O_5$  как самостоятельного соединения связаны, видимо, с тем, что при взаимодействии  $CaO$  с  $Al_2O_3$  в процессе обжига сначала образуется метаалюминат кальция, затем происходит разрыв метаалюминатной цепи в отдельных местах с образованием фрагментов диортоалюмината кальция. При высоком содержании оксида кальция и длительном нахождении при высоких температурах весь метаалюминат кальция превратится в диортоалюминат, на основе которого формируется в дальнейшем ортоалюминат кальция  $Ca_3Al_2O_6$  ( $C_3A$ ).

Двуалюминат кальция  $CaAl_4O_7$  ( $CA_2$ ) и гексаалюминат кальция  $CaAl_{12}O_{19}$  ( $CA_6$ ) могут быть отнесены к группе полиалюминатов кальция. Структура  $CaAl_4O_7$  близка к каркасной, он обладает слабо выраженными вяжущими свойствами. В работе [9] приводится мнение ряда исследователей о том, что  $CA_2$  можно считать твердым раствором  $Al_2O_3$  в однокальциевом алюминате в связи с тем, что при растворении  $CA_2$  в кислоте всегда остается нерастворимый осадок, который в основном состоит из  $Al_2O_3$ .

Однокальциевый гексаалюминат  $CaAl_{12}O_{19}$  ( $CA_6$ ) имеет кристаллическую структуру, близкую к структуре корунда, присутствует в цементах с высоким содержанием оксида алюминия, в нормальных условиях не взаимодействует с водой.

Из сравнения анионов в составе  $CA - [Al_2O_4]^{2-}$ , в составе  $CA_2 - [Al_4O_7]^{2-}$ , в составе  $CA_6 - [Al_{12}O_{19}]^{2-}$  видно, что они отличаются только количеством дополнительных групп  $Al_2O_3$  при сохраняющемся одинаковом заряде. Указанная особенность свидетельствует об образовании между однокальциевым алюминатом и оксидом алюминия ряда твердых растворов присоединения, что согласуется с замечанием в работе [9].

Проведенный анализ позволяет сделать вывод, что в двухкомпонентной системе  $CaO-Al_2O_3$ , как и в двухкомпонентной системе  $CaO-SiO_2$ , образуются только три независимых самостоятельных химических соединения (аналоги орто-, диорто- и метасиликатов кальция): алюминат кальция  $Ca_3(AlO_3)_2$ , диортоалюминат кальция  $Ca_2Al_2O_5$  и метаалюминат кальция

$\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$ . Все остальные фазы являются либо членами ряда двойных кальциевых солей диортоалюминиевой и метаалюминиевой кислот ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ,  $\text{C}_5\text{A}_3$ ,  $\text{C}_4\text{A}_3$  и др.), либо членами ряда твердых растворов присоединения. По этой причине можно считать, что фазовый состав существующих диаграмм состояния двухкомпонентной системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  нуждается в значительном уточнении.

В составе портландцементных клинкеров маловероятно наличие других алюминатов кальция, кроме трехкальциевого алюмината  $\text{Ca}_3(\text{AlO}_3)_2$  и диортоалюмината  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ , так как во всех других охарактеризованных выше алюминатах кальция присутствуют фрагменты структуры метаалюмината кальция, что может иметь место при повышенном содержании оксида алюминия и недостаточном содержании оксида кальция. Кроме того, в составе портландцементного клинкера не могут образоваться фазы с повышенным содержанием оксида алюминия, потому что  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в обжигаемую сырьевую смесь поступает из глинистого компонента в виде глинообразующих минералов (каолинита, монтмориллонита и др.). В каолините тетраэдрический кремнекислородный слой сочетается с одним гидраргилитовым слоем. При высоких температурах в присутствии оксида кальция происходит активное взаимодействие с образованием трехкальциевого алюмината на основе оксида алюминия, извлеченного из гидраргилитового слоя.

Большинство авторов дают отрицательный ответ на вопрос о наличии какого-либо количества  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  в составе алюминатной фазы портландцементных клинкеров [2]. На наш взгляд, возможное наличие диортоалюмината кальция  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$  трудно установить, потому что все его количество может быть израсходовано на образование двойной соли  $\text{C}_2\text{A}\cdot\text{C}_2\text{F}$  ( $\text{C}_4\text{AF}$ ).

Из возможных алюмоферритов кальция в составе портландцементного клинкера также наиболее вероятно образование только одного алюмоферрита кальция –  $\text{C}_4\text{AF}$ , для образования других алюмоферритных фаз требуется либо большее количество оксида алюминия, либо большее количество оксида железа.

Трехкальциевый и двухкальциевый силикаты из состава портландцементного клинкера могут быть растворены в 5%-ном растворе борной кислоты, трехкальциевый алюминат растворяется в 10%-ном растворе сахара, алюмоферритная фаза и клинкерное стекло неотделимы друг от друга и образуют единую алюмоферритностекловидную фазу [10]. Отсюда в качестве эффективных добавок, регулирующих процессы гидратации и твердения цементных композиций, могут быть использованы различные виды сахаров и соединений борной кислоты.

Высокоглиноземистые цементы почти полностью представлены низкоосновными алюминатами кальция. Такими цементами принято называть алюминатные цементы, содержащие от 60 до 80% оксида алюминия. В зависимости от содержания оксида алюминия высокоглиноземистые цементы подразделяют на три вида: ВГЦ I (60%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ВГЦ II (70%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ВГЦ III (80%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Все высокоглиноземистые цементы отличаются повышенной огнеупорностью (1 580–1 750°C). Основными фазами в составе таких

цементов являются однокальциевый алюминат  $\text{Ca}(\text{AlO}_3)_2$  (СА) и однокальциевый диалюминат  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  (СА<sub>2</sub>). При содержании в сырьевой смеси оксида кальция в количестве 28–40%, в соответствии с диаграммой состояния двухкомпонентной системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , при обжиге невозможно образование однокальциевого гексаалюмината  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$  (СА<sub>6</sub>). Необходимое содержание оксида алюминия вводится в виде добавки  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  при помоле [11]. В составе высокоглиноземистых цементов, изготовленных на основе высокоглиноземистых шлаков алюмотермического производства хрома, содержится три типа алюминатов кальция – СА, СА<sub>2</sub>, СА<sub>6</sub>. При этом нет необходимости вводить добавку оксида алюминия.

При гидратации однокальциевого алюмината СА в составе глиноземистого цемента образуется метаалюминат кальция, гидрат. Его состав отвечает экспериментальной формуле  $\text{CAH}_{10}$ , а его взаимодействие с сульфатом кальция приводит к образованию химического соединения состава  $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  – однокальцевый сульфометаалюминат, гидрат [12]. В настоящее время в литературе отсутствуют другие данные об образовании сульфометаалюминатных гидратных фаз. Расширение гипсоглиноземистых цементов при твердении, как правило, объясняют образованием этtringитовой фазы.

Если в составе клинкера присутствует до 50% алюмоферрита кальция  $2\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$ , этот цемент также характеризуется высокой коррозионной стойкостью, кроме того, отличается пониженными усадочными деформациями [13]. М.М. Сычѳв и Л.Б. и Сватовская [14] выдвинули предположение о том, что «...эффект отвердевания стабилизируют более высокотемпературные соединения, и, как следствие, диаграмма состояния системы в условиях отвердевания приобретает специфические черты, – в ней термодинамически устойчивыми могут быть метастабильные фазы».

На наш взгляд, механизм стабилизации метастабильных фаз, возникающих при обжиге клинкеров, заключается в образовании двойных солей, одна из которых стабильна при данных условиях образования. Именно это явление лежит в основе повышенной реакционной способности клинкерных минералов по отношению к воде. Анализ термодинамических расчетов также показывает предпочтительность реакции образования двойных солей алюминатов и алюмоферритов кальция различного состава [15].

Способность ионов алюминия образовывать гидроаквакомплексы различного состава и строения в соответствии с координационным числом иона и со строго определенными параметрами кислотно-основных свойств (табл. 1) подтверждает образование двойных солей (с сульфатами, хлоридами, нитратами, фосфатами, в меньшей мере – с силикатами кальция), одна из которых является стабильной, а другая – метастабильной фазой [16, 17].

Склонность ионов алюминия различного состава к образованию двойных солей особенно заметно проявляется при гидратации алюминатов кальция в присутствии других солей кальция. В возникающих при этом комплексах одна из составляющих является более стабильной, другая – менее стабильной.

Таблица 1

**Возможные составы гидроаквакомплексов алюминия  
в зависимости от его координационного числа (КЧ)**

Гидроксоаквакомплекс-функционал		
КЧ <sub>Al</sub>	КЧ <sub>Al</sub>	КЧ <sub>Al</sub>
6	5	4
[Al(H <sub>3</sub> O) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>7+</sup>	[Al(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>3+</sup>	[Al(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>3+</sup>
[Al(H <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>6+</sup>	[Al(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	[Al(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>
[Al(H <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>5+</sup>	[AlO(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	[AlO(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
[Al(H <sub>3</sub> O)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>4+</sup>	[AlO(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>0</sup>	[AlO(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>0</sup>
[Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	[AlO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	[AlO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
[Al(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>2+</sup>	[AlO <sub>2</sub> (OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	[AlO <sub>2</sub> (OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>
[AlO(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	[AlO <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>3-</sup>	[AlO <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>3-</sup>
[AlO(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>0</sup>	[AlO <sub>3</sub> (OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>4-</sup>	[AlO <sub>3</sub> (OH)] <sup>4-</sup>
[AlO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	[AlO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>5-</sup>	[AlO <sub>4</sub> ] <sup>5-</sup>
[AlO <sub>2</sub> (OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	[AlO <sub>4</sub> (OH)] <sup>6-</sup>	
[AlO <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup>		
[AlO <sub>3</sub> (OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>4-</sup>		
[AlO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>5-</sup>		
[AlO <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>7-</sup>		
[Al(H <sub>3</sub> O) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>7+</sup>		
[Al(H <sub>3</sub> O) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>7+</sup>		
[Al(H <sub>3</sub> O) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>7+</sup>		
[Al(H <sub>3</sub> O) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>7+</sup>		
[Al(H <sub>3</sub> O) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>7+</sup>		
[Al(H <sub>3</sub> O) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>7+</sup>		
[Al(H <sub>3</sub> O) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>7+</sup>		

Способность алюминатов и алюмоферритов кальция активно взаимодействовать с карбонатсодержащими добавками, а также замедлять процессы схватывания в присутствии органических добавок и поверхностно-активных веществ, можно проиллюстрировать данными табл. 2 и рис. 1.

Таблица 2

**Свойства цементных систем**

Номер состава	Соотношение компонентов, %				Н.Г., %	Сроки схватывания	
	портландцементный клинкер	гипс	известняк	доломит		начало, час-мин	конец, час-мин
1	100	–	–	–	26	0–10	0–20
2	95	5	–	–	28	0–55	4–16
3	80	–	20	–	29	1–17	5–50
4	80	–	–	20	31	1–25	6–50
5	0,1%-ный раствор сахара				30	1–40	7–50

На рис. 1 приведены данные изменения значений рН для теста из клинкера с различными добавками.

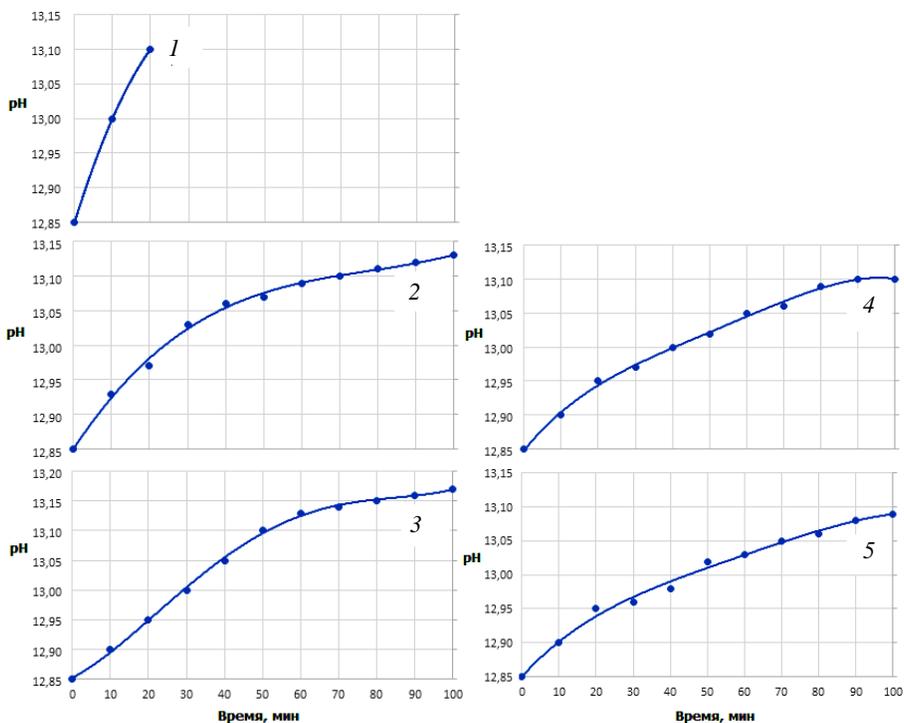


Рис. 1. Изменение показателя рН для теста из клинкера с различными добавками:  
 1 – без добавок; 2 – добавка 5% CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O; 3 – добавка 20% известняка;  
 4 – добавка 20% доломита; 5 – добавка 0,1% сахара

Как видно из приведенных данных, максимальным эффектом замедления процессов схватывания и твердения цементного камня обладает сахара, что хорошо согласуется с литературными данными [18]. В заключение можно отметить, что алюминаты и алюмоферриты кальция повышают долговечность, коррозионную стойкость и уменьшают усадочные деформации цементного камня. Полученные результаты также приобретают особое значение в связи с широкими исследованиями проблемы декарбонизации окружающей среды [19].

#### Список источников

1. Пашенко А.А. Физическая химия силикатов. М. : Высшая школа, 1986. 216 с.
2. Тейлор Х.Ф.У. Химия цемента. М. : Мир, 1996. 560 с.
3. Карапетьяц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М. : Химия, 1994. 576 с.
4. Кюль Г. Химия цемента. М., 1939. 190 с.
5. Черкинский Ю.С. Химия полимерных неорганических вяжущих веществ. Л. : Химия, Ленингр. отд-ние, 1967. 224 с.

6. Вольф А.В. Влияние фазового состава цементирующей связки на свойства автоклавного газозолобетона : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.17.11. Томск, 2008. 19 с.
7. Ball G.J., Mignanelli M.A., Barry T.J., Gisby A. The Calculation of Phase Equilibria of Oxide Core-concrete Systems // *J. Nucl. Mater.* 1993. Vol. 201. P. 238–249.
8. Zaitsev A.J., Litvina A.D., Mogutnov B.M., Tsaplin A.A. Thermodynamic properties and phase equilibria in the system CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *High Temp. Mater. Sci.* 1995. Vol. 34. P. 223–231.
9. Кравченко И.В. Глиноземистый цемент. М. : Госстройиздат, 1961. 220 с.
10. Фатеева Н.И., Козлова В.К. Определение содержания некоторых минералов в клинкерах методом рационального химического анализа // *Цемент.* 1966. № 4. С. 24–26.
11. Кузнецова Т.В., Талабер И. Глиноземистый цемент. М. : Стройиздат, 1988. 265 с.
12. Козлова В.К., Григорьев Г.В., Малова Е.Ю., Божок Е.В., Мануйлов Е.В. Сравнительные результаты определения фазового состава клинкеров современными методами физико-химического анализа // *Цемент и его применение.* 2013. № 3. С. 68–71.
13. Перепелицын В.А., Рытвин В.М., Гильварг С.И., Абызов В.А., Козлова В.К. Ферро-сплавные алюмотермические шлаки. Екатеринбург : Уральский рабочий, 2014. 458 с.
14. Сватовская Л.Б., Сычев М.М. Высокопрочные бетоны с использованием композиционных цементов. Активированное твердение цементов. Л. : Стройиздат, 1983. 160 с.
15. Самченко С.В. Формирование и генезис структуры цементного камня. М. : Нац. иссл.-след. Моск. строит. ун-т, 2016.
16. Иконникова К.В., Саркисов Ю.С., Иконникова Л.Ф., Минакова Т.С. Теория и практика определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел методом рН-метрии. Томск : Том. политехн. ун-т, 2014. 99 с.
17. Иконникова К.В. Влияние структурных параметров оксида алюминия различной модификации на кислотно-основные свойства его поверхности : автореф. ... канд. хим. наук. Кемерово, 2007. 34 с.
18. Шошин Е.А., Строкова В.В. Влияние качества цемента и вида углеводородных модификаторов на электрокинетические свойства цементных суспензий // *ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси : международное аналитическое обозрение.* 2021. № 3 (64). С. 2–13.
19. Хозин В.Г., Хохлаков О.В. Карбонатные цементы низкой водопотребности. М. : АСВ, 2021. 366 с.

### References

1. Pashchenko A.A. *Physical chemistry of silicates.* М.: Higher school, 1986. 216 p.
2. Taylor H.F.W. *Chemistry of cement.* М.: Mir, 1996. 560 p.
3. Karapetyats M.Kh., Drakin S.I. *General and inorganic chemistry.* М.: Chemistry, 1994. 576 p.
4. Kul G. *Chemistry of cement.* М., 1939. 190 p.
5. Cherkinskiy Yu.S. *Chemistry of polymeric inorganic binders.* L.: Chemistry, Leningrad branch, 1967. 224 p.
6. Wolf A.V. *Influence of the phase composition of the cementing binder on the properties of autoclaved gas-ash concrete:* abstract of the thesis. candidate of technical sciences: 05.17.11. Tomsk, 2008. 19 p.
7. Ball G.J., Mignanelli M.A., Barry T.J., Gisby A. The Calculation of Phase Equilibria of Oxide Core-concrete Systems. *J. Nucl. Mater.* 1993. Vol. 201. P. 238–249.
8. Zaitsev A.J., Litvina A.D., Mogutnov B.M., Tsaplin A.A. Thermodynamic properties and phase equilibria in the system CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *High Temp. Mater. Sci.* 1995. Vol. 34. P. 223–231.
9. Kravchenko I.V. *Aluminous cement.* М.: Gosstroyizdat, 1961. 220 p.
10. Fateeva N.I., Kozlov V.K. Determination of the content of some minerals in clinkers by the method of rational chemical analysis // *Cement.* 1966. № 4. P. 24–26.
11. Kuznetsova T.V., Talaber I. *Aluminous cement.* М.: Stroyizdat, 1988. 265 p.

12. Kozlova V.K., Grigoriev G.V., Malova E.Yu., Bozhok E.V., Manuilov E.V. Comparative results of determining the phase composition of clinkers using modern methods of physical and chemical analysis // *Cement and its Application*. 2013. № 3. P. 68–71.
13. Perepelitsyn V.A., Rytvin V.M., Gilvarg S.I., Abyzov V.A., Kozlova V.K. Ferroalloy aluminothermic slags. Yekaterinburg: Ural Worker Publishing House, 2014. 458 p.
14. Svatovskaya L.B., Sychev M.M. *High-strength concretes using composite cements. Activated hardening of cements*. L.: Stroyizdat, 1983. 160 p.
15. Samchenko S.V. *Formation and genesis of the structure of cement stone*. M.: National research. Moscow builds. un-t, 2016.
16. Ikonnikova K.V., Sarkisov Yu.S., Ikonnikova L.F., Minakova T.S. *Theory and practice of determining the acid-base properties of the surface of solids by pH-metry*. Tomsk: Polytechnic University, 2014. 99 p.
17. Ikonnikova K.V. *Influence of structural parameters of aluminum oxide of various modifications on the acid-base properties of its surface*: abstract of cand. dis. Kemerovo, 2007. 34 p.
18. Shoshin E.A., Strokova V.V. Influence of the quality of cement and the type of hydrocarbon modifiers on the electrokinetic properties of cement suspensions // *International Analytical Review ALITinform: Cement. Concrete. Dry mixes*. 2021. № 3 (64). P. 2–13.
19. Khozin V.G., Khokhryakov O.V. *Carbonate cements of low water demand*. M.: ASV, 2021. 366 p.

**Сведения об авторах:**

**Козлова Валентина Кузьминична** – доктор технических наук, профессор кафедры строительных материалов Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия. E-mail: kozlova36@mail.ru

**Вольф Анна Владимировна** – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии и механизации строительства Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия. E-mail: tims607@mail.ru

**Завадская Любовь Владимировна** – кандидат технических наук, доцент кафедры строительных материалов Новосибирского государственного архитектурно-строительного университета (Сибстрин), Новосибирск, Россия. E-mail: zlv2712@mail.ru

**Божок Евгения Витальевна** – ассистент Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия. E-mail: kozlova36@mail.ru

**Саркисов Юрий Сергеевич** – доктор технических наук, профессор кафедры физики, химии, теоретической механики Томского государственного архитектурно-строительного университета, Томск, Россия. E-mail: sarkisov@tsuab.ru

**Горленко Николай Петрович** – доктор технических наук, профессор кафедры физики, химии, теоретической механики Томского государственного архитектурно-строительного университета, Томск, Россия. E-mail: gorlen52@mail.ru

**Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.**

**Information about the authors:**

**Kozlova Valentina K.** – Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Building Materials, Altai State Technical University named after I.I. Polzunov, Barnaul, Russia. E-mail: kozlova36@mail.ru

**Volf Anna V.** – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Technology and Mechanization of Construction, Altai State Technical University named after I.I. Polzunov, Barnaul, Russia. E-mail: tims607@mail.ru

**Zavadskaya Lyubov V.** – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Building Materials Department, Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering (Sibstrin), Novosibirsk, Russia. E-mail: zlv2712@mail.ru

**Bozhok Evgenia V.** – Assistant, Altai State Technical University named after I.I. Polzunov, Barnaul, Russia. E-mail: kozlova36@mail.ru

**Sarkisov Yury S.** – Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Physics, Chemistry, Theoretical Mechanics, Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering, Tomsk, Russia. E-mail: sarkisov@tsuab.ru

**Gorlenko Nikolai P.** – Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Physics, Chemistry, Theoretical Mechanics, Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering, Tomsk, Russia. E-mail: gorlen52@mail.ru

*Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.*

*The authors declare no conflicts of interests.*

*Статья поступила в редакцию 27.10.2022; принята к публикации 09.02.2023*

*The article was submitted 27.10.2022; accepted for publication 09.02.2023*

Научная статья

УДК 620.22-419.8:616.31-089.819.843

doi: 10.17223/24135542/29/4

## **Способ получения биоактивных сферических композитов TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZnO для применения в костной имплантологии**

**Валерия Андреевна Ткачук<sup>1</sup>, Александр Александрович Бузаев<sup>2</sup>,  
Екатерина Сергеевна Лютова<sup>3</sup>, Людмила Павловна Борило<sup>4</sup>**

*<sup>1, 2, 3, 4</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Томск, Россия*

*<sup>1</sup> tk\_valeria@bk.ru*

*<sup>2</sup> buzaev92@icloud.com*

*<sup>3</sup> lyutova.tsu@mail.ru*

*<sup>4</sup> borilo@mail.ru*

**Аннотация.** Предложен способ получения сферических композитов TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZnO золь-гель методом. Синтезированные композиты представляют собой сферу из оксида цинка, покрытую слоем TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Полученная структура позволяет материалу образовывать кальций-фосфатный слой костной ткани, что является перспективным для применения в регенеративной медицине. Установлен режим термообработки материала с учетом формирования фаз и структуры, обуславливающих функциональные свойства. Физико-химические изменения, происходящие в ходе температурного воздействия, изучались с применением методов СТА, ИК-спектроскопии и РФА. Структура и морфология сферических композитов исследовалась методом СЭМ. Способность TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZnO образовывать кальций-фосфатный слой на своей поверхности подтверждена трилонометрическим титрованием ионов кальция в SBF-растворе. Количественный анализ минерального состава полученных образцов показал присутствие в образце биоматериала таких микроэлементов, как кальций, цинк, кислород, титан, фосфор, кремний, хлор, что соответствует физиологическому составу, характерному для костной ткани.

**Ключевые слова:** сферический материал, золь-гель метод, кальций-фосфат, биоматериал

**Для цитирования:** Ткачук В.А., Бузаев А.А., Лютова Е.С., Борило Л.П. Способ получения биоактивных сферических композитов TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZnO для применения в костной имплантологии // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2023. № 29. С. 35–47. doi: 10.17223/24135542/29/4

## **Preparation of bioactive spherical $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$ composites for use in bone implantology**

**Valeriya A. Tkachuk<sup>1</sup>, Aleksander A. Buzaev<sup>2</sup>,  
Ekaterina S. Lyutova<sup>3</sup>, Lyudmila P. Borilo<sup>4</sup>**

<sup>1, 2, 3, 4</sup> *National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia*

<sup>1</sup> *tk\_valeria@bk.ru*

<sup>2</sup> *buzae92@icloud.com*

<sup>3</sup> *lyutova.tsu@mail.ru*

<sup>4</sup> *borilo@mail.ru*

**Abstract.** A method of obtaining spherical composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$  by sol-gel method is proposed. The synthesized composites are a sphere of zinc oxide covered by a layer of  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ . The resulting structure allows the material to form a calcium-phosphate layer of bone tissue, which is promising for use in regenerative medicine. The regime of heat treatment of the material was established taking into account the formation of the phases and the structure that determine the functional properties. Physico-chemical changes occurring in the course of temperature exposure were studied using STA, IR-spectroscopy and RFA methods. The structure and morphology of the spherical composites were investigated by SEM. The ability of  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$  to form a calcium-phosphate layer on their surface was confirmed by trilometric titration of calcium ions in SBF-solution. Quantitative analysis of the mineral composition of the obtained samples showed the presence of such trace elements as calcium, zinc, oxygen, titanium, phosphorus, silicon, chlorine in the biomaterial sample, which corresponds to the physiological composition characteristic of bone tissue.

**Keywords:** spherical material, sol-gel method, calcium phosphate, biomaterial

**For citation:** Tkachuk, V.A., Buzaev, A.A., Lyutova, E.S., Borilo, L.P. Preparation of bioactive spherical  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$  composites for use in bone implantology. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2021, 29, 35–47. doi: 10.17223/24135542/29/4

### **Введение**

Человеческое тело имеет ограниченную способность к регенерации большинства основных органов и тканей, связанную с их дисфункцией и разрушением. В такой ситуации тканевая инженерия и регенеративная медицина имеют большую потребность в разработке новых материалов [1]. Основные требования, предъявляемые к подобным материалам, – биосовместимость, биоактивность и механическая прочность [2].

Фосфат кальция является основным и наиболее важным примером биоматериала, используемого в имплантологии, из-за химического и кристаллографического сходства с природными неорганическими компонентами костей [3]. Кальций-фосфатные материалы привлекли большое внимание благодаря их биоактивным, резорбируемым, остеопродуктивным, остеокондуктивным и остеоиндуктивным свойствам [4, 5]. Они имеют широкое

применение в качестве имплантатов костных дефектов, для восстановления или замены поврежденных, больных тканей, для подготовки каркасов, используемых в костной пластике, а также как биоактивные покрытия для металлических имплантатов [6, 7]. При имплантации этих материалов в организме человека образуется поверхностный гидроксилкарбонатно-апатитоподобный слой, химически и структурно аналогичный минеральной фазе натуральной кости [6, 8]. Таким образом, поверхностная реактивность и состав кальций-фосфатных материалов являются определяющими факторами процессов связывания с живой тканью и индукции регенерации тканей.

Добавление титана в кальций-фосфатные биоматериалы повышает их регенеративный потенциал за счет увеличения их коррозионной стойкости, повышенной стабильности в жидкостях организма, что вызывает благоприятный молекулярный ответ и остеоинтеграцию с лучшим формированием слоя гидроксиапатита на поверхности имплантата [9–11].

Добавка цинка как биологически значимого элемента увеличивает химическую стабильность биоматериалов и препятствует их преждевременному разложению. Антибактериальные свойства цинка подавляют развитие нежелательных процессов на границе имплантат–кость, связанных с развитием патогенных бактерий [12]. Ионы цинка в структуре кальций-фосфатного материала действуют как модификаторы кальций-фосфатной сетки и стимулируют рост кровеносных сосудов. Данный процесс играет важную роль в формировании и метаболизме костных клеток живого организма [13, 14].

В последние годы в качестве альтернативы металлическим имплантатам для заполнения костных дефектов в клинической практике находят применение кальций-фосфатные цементы на основе различных полимеров [15, 16]. Одной из ключевых проблем применения кальций-фосфатных цементов является наличие в их составе синтетических органо-минеральных полимерных материалов, что отрицательно влияет на их биобезопасность. При введении таких материалов в организм часть клеток регенерируемой ткани гибнет и повышается риск возникновения воспалительного процесса [17].

Новой и перспективной формой биоматериалов, представляющей интерес для современной имплантологии, являются сферические биодеградируемые композиты микронного размера, которые принимают участие в метаболизме на клеточном уровне, в результате чего наблюдается постепенное замещение такого имплантата на формирующуюся костную ткань. Биоактивные компоненты сферической формы микронного размера снижают риск травматизации клеток окружающих тканей, а также способствуют образованию плотно упакованных слоев с высокой доступностью реакционно-активных центров в месте дефекта костной ткани. Доступность активных центров обеспечивает высокую адгезию и биоактивность [16].

В качестве предшественника сферической формы биоактивных частиц микронного размера могут быть использованы ионообменные смолы. За последние 10 лет в литературе часто встречаются работы по использованию ионообменных смол в процессе создания сферических композиционных материалов путем насыщения ионитов активными компонентами. Синтези-

рованные таким способом материалы находят применение в различных областях науки и техники [18]. Использование подобного подхода для получения биоактивных материалов позволит создавать материалы с высокой биосовместимостью за счет термодеструкции полимерной органической матрицы в ходе формирования биоактивных компонентов, схожих по составу с натуральной костной тканью.

В связи с этим цель данной работы – получение сферических композитов состава  $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$  с использованием ионообменной смолы и исследование влияния температурной обработки на фазообразование и биологическую активность.

### **Экспериментальная часть**

Полученный материал представляет собой композит, внутренняя часть которого заполнена  $\text{ZnO}$ , а внешний каркас представлен  $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$ . Для получения материала был выбран акрил-дивинилбензолный ионит Токем-250 ввиду своей большой селективности к ионам  $\text{Zn}^{2+}$ . Сорбционная емкость по отношению к ионам цинка равна 7,55 ммоль·экв/г, что составляет 74% от полной обменной емкости ионита. Для заполнения внутренней части композита  $\text{ZnO}$  катиониты марки Токем-250 (ООО «НПО Токем») погружали в раствор соли  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а., ООО «Компонент-Реактив») на 48 ч и далее высушивали при температуре 60°C в течение 60 мин. Внешний каркас был получен золь-гель методом. Исходные компоненты для приготовления стабильного золя – тетраэтоксисилан (ос.ч., АО «Экос-1»), тетрабутоксититан (ос.ч., Acros Organics BVBA), бутиловый спирт (х.ч., АО «Экос-1»), ортофосфорная кислота (ос.ч., ООО «ООО “СГС Хим”»), с концентрацией исходных веществ в растворе 0,1 моль/л, массовая доля в пересчете на оксиды:  $\text{TiO}_2$  (65 мол. %) –  $\text{SiO}_2$  (30 мол. %) –  $\text{P}_2\text{O}_5$  (5 мол. %). Для получения внешнего каркаса катиониты, содержащие  $\text{ZnO}$  во внутренней части, погружали в золь на 24 ч. Далее образец экстрагировали и сушили при 60°C в течение 60 мин и подвергали ступенчатой термообработке при температурах 150, 250, 350°C – 30 мин, 600°C – 6 ч, 800°C – 1 ч.

Температуры и стадии формирования материалов были определены на синхронном термоанализаторе STA 449 Jupiter в атмосфере кислорода по форме кривых ТГ, ДТГ и ДСК в интервале температур 60–1 000°C. ИК-спектры образцов были получены на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 6700 в диапазоне частот 400–4 000  $\text{см}^{-1}$ . Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (Япония). Структуру и морфологию образца исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе TM-3000 (Hitachi, Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ (электронная пушка  $5 \cdot 10^{-2}$  Па, камера для образца 30–50 Па).

Биологическая активность образцов была исследована по методике, предложенной Кокубо [19], в модельном растворе SBF (Simulated Body Fluid). Для этого образцы погружали в SBF-раствор на 14 сут. при постоянной

температуре  $37^\circ C$  с ежедневным обновлением раствора. Концентрацию ионов кальция и магния определяли методом трилонометрического титрования раствором ЭДТА в щелочной среде в присутствии индикатора эриохром черный Т.

## Результаты

При формировании сферических биологически активных частиц микронного размера важную роль играет режим температурной обработки. Представление о процессах, происходящих с материалом при воздействии температур, позволяет получать материал необходимой формы с заданными свойствами. Методом синхронного термического анализа были изучены процессы и определены стадии формирования сферических композитов состава  $TiO_2-SiO_2-P_2O_5/ZnO$  (рис. 1).

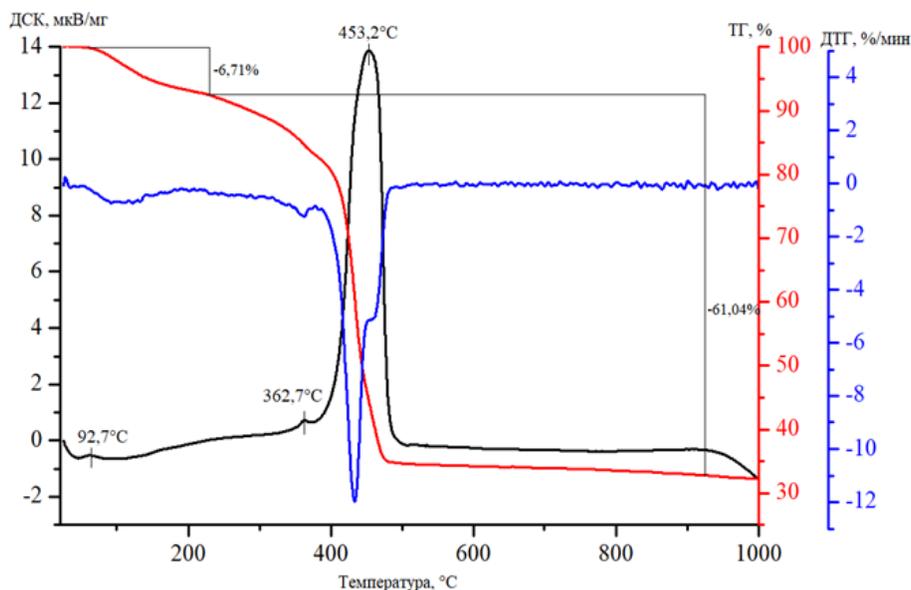


Рис. 1. Термограмма образца

Первая стадия – при температуре до  $150^\circ C$ : наблюдается экзотермический эффект, сопровождаемый уменьшением массы на  $6,71\%$  от исходного значения, связанный с удалением растворителя, физически и химически связанной воды. Энергия активации ( $E_a$ ) процесса рассчитана методом Мецгера–Горовица и составляет  $25,3$  кДж/моль.

На второй стадии, в интервале температур от  $200$  до  $400^\circ C$ , наблюдается экзотермический эффект, что характерно при сгорании органической матрицы катионита и разложении нитрата цинка до оксида азота и оксида цинка. Энергия активации процесса –  $107,7$  кДж/моль. Изменение массы составило  $61,04\%$  от исходного значения.

На рис. 2 представлены ИК-спектры порошков, полученные при различных температурах, подтверждающие результаты термического анализа.

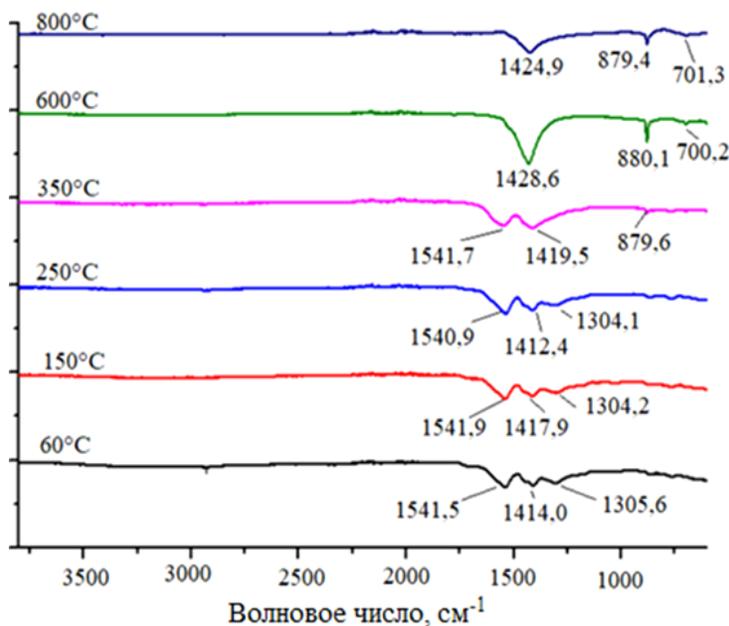


Рис. 2. ИК-спектры образца

После высушивания образцов при температуре 60°C фиксируются полосы поглощения, характерные для валентных колебаний O–H, в диапазоне 3 265–3 475  $\text{cm}^{-1}$ , деформационные колебания –OH в области 1 305,6–1 310,1  $\text{cm}^{-1}$ . Колебания в области 2 849,7–3 920,7  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям C–H. Колебания в области 1 541,5  $\text{cm}^{-1}$  характерны для бензольного кольца.

При увеличении температуры обработки образцов от 150 до 350°C на ИК-спектрах исчезают колебания, характерные для воды и растворителя. Остаются колебания бензольного кольца, полосы валентных колебаний C–H. При температуре 350°C появляются деформационные колебания Zn–O в области 880,1  $\text{cm}^{-1}$ .

При высокотемпературной обработке 600 и 800°C происходит кристаллизация продукта. На ИК-спектрах фиксируются валентные колебания Ti–O(H)–Ti,  $\delta(\text{Si–O–Si})$  в областях 1 428,6 и 886,4  $\text{cm}^{-1}$  соответственно; валентные колебания Ti–O октаэдра  $\text{TiO}_6$  наблюдаются в области 700–702,3  $\text{cm}^{-1}$ .

По результатам РФА установлено, что образец имеет сформированную кристаллическую структуру с фазами оксида и титаната цинка (рис. 3), способных проявлять биосовместимые свойства [20].

Методом сканирующей электронной микроскопии получены микрофотографии (рис. 4) и установлено, что полученные образцы имеют сферическую форму и слоистую структуру со средним размером частиц 450 мкм.

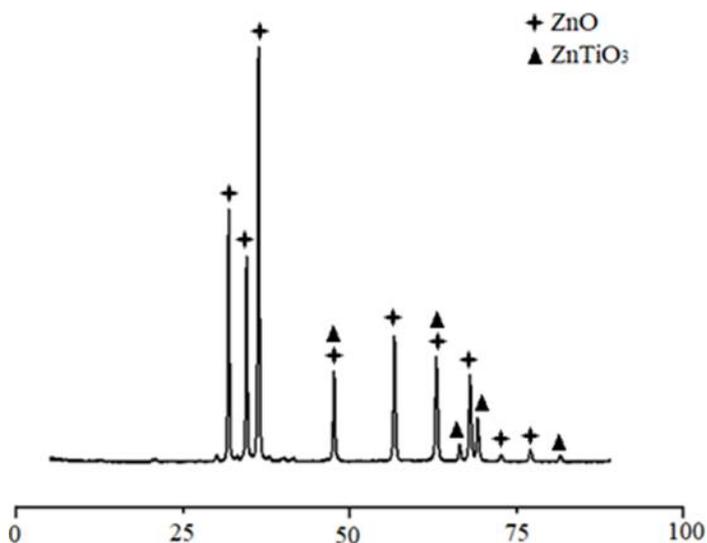


Рис. 3. Дифрактограмма полученного образца

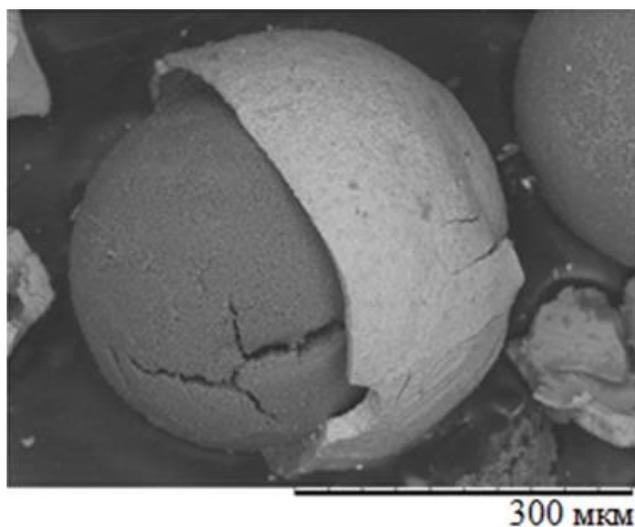


Рис. 4. Микрофотография образца

Кислотно-основные свойства поверхности образцов, полученных при высокотемпературной обработке (рис. 5): в первые 20 с происходит резкое увеличение pH за счет десорбции гидроксилгидрата; стабилизация pH суспензии происходит на 15-й мин в диапазоне 11,2–11,5, что говорит о щелочной природе поверхности образцов. Отсутствие на ИК-спектрах полос, характерных для Ti–OH и Si–OH, позволяет сделать вывод о том, что поверхность содержит основные центры Льюиса, которые, находясь в растворе, связываются с OH-группой воды и переходят в раствор, тем самым увеличивая pH.

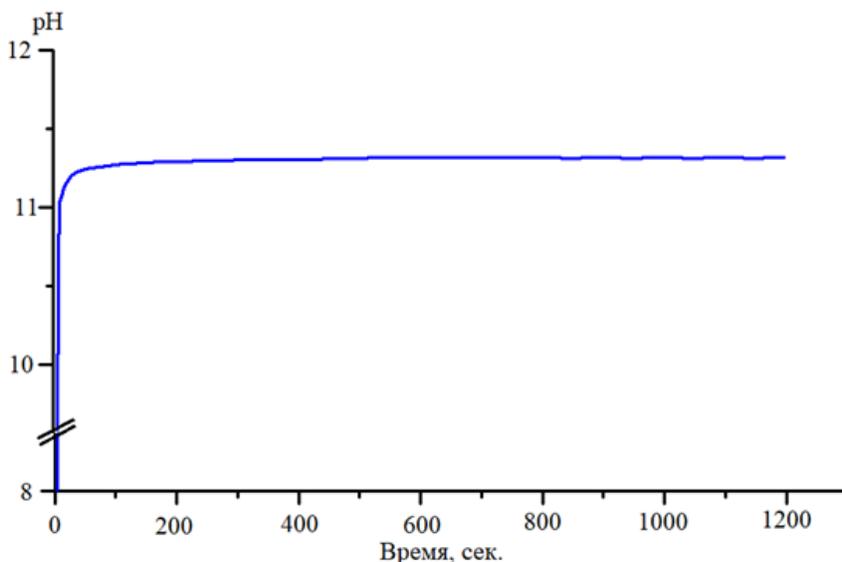


Рис. 5. Кинетическая кривая изменения pH в водной суспензии

Способность образцов формировать кальций-фосфатный слой изучали по методике, предложенной Kokubo, в SBF-растворе (Simulated Body Fluid). На рис. 6 представлена кривая накопления ионов кальция и магния на поверхности образца из SBF-раствора.

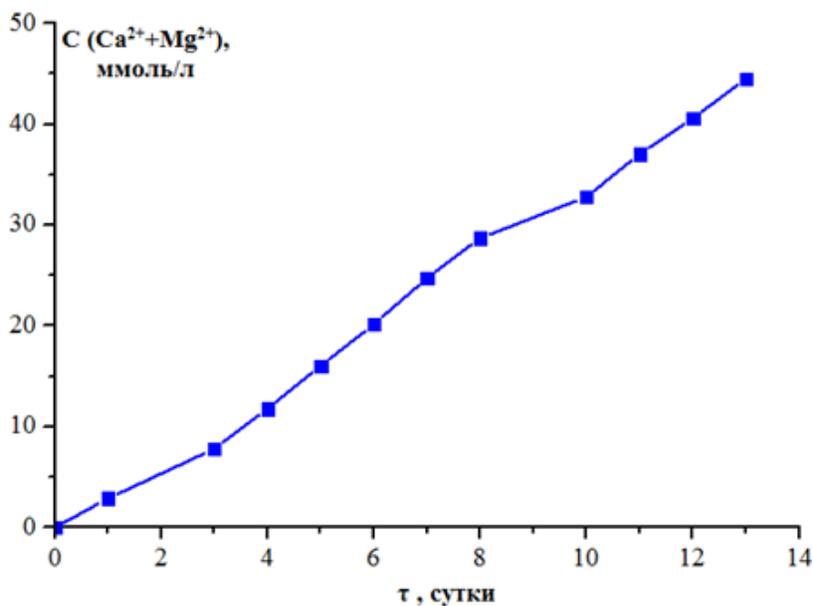


Рис. 6. График накопления ионов Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> на поверхности образца от времени в SBF растворе

Из рисунка видно, что осаждение ионов кальция и магния идет в две стадии. В первые восемь суток между поверхностью образца и раствором в результате ионообменных процессов на образце формируется кальций-фосфатный слой с последующим ростом аморфных групп путем включения растворенных в растворе ионов кальция и фосфора [21].

На следующей стадии (9–14-е сутки) происходит кристаллизация аморфного кальций-фосфатного слоя путем включения из раствора гидроксид-ионов, карбонатов и фторидов с образованием смешанного гидроксильного карбонатного и фторапатитового слоя. Это подтверждено результатами микрорентгеноспектрального анализа поверхности образцов, полученными до и после осаждения ионов кальция и фосфора из SBF-раствора (рис. 7).

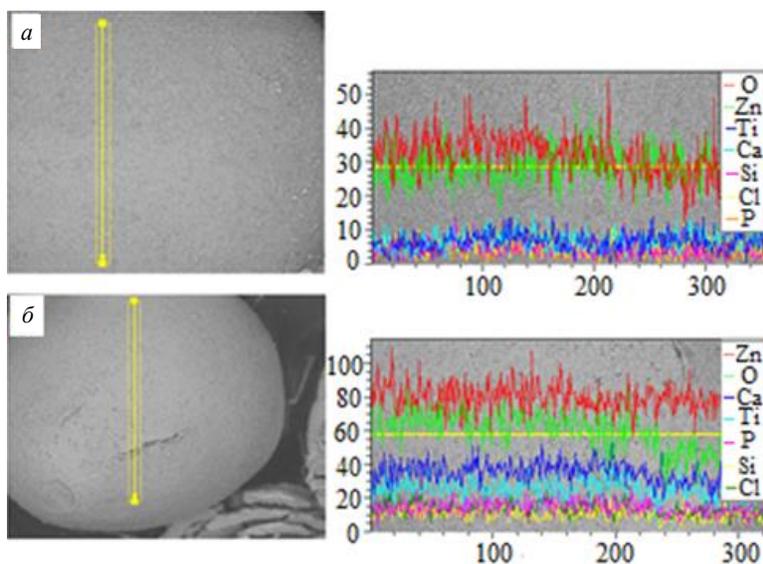


Рис. 7. Микрофотографии образца и распределение элементов по поверхности: а – до погружения в SBF-раствор; б – после погружения в SBF-раствор на 14 суток

Минеральный состав полученных образцов представлен такими микроэлементами, как кальций, цинк, кислород, титан, фосфор, кремний, хлор, что соответствует физиологическому составу, характерному для костной ткани. Количественное содержание всех элементов в составе сферического материала увеличивается в два раза после химической адсорбции в SBF-растворе. Данный факт указывает на рост кальций-фосфатного слоя на поверхности исследуемых образцов в результате осаждения ионов из биоподобной жидкости.

### **Заключение**

В данной работе золь-гель методом были получены сферические материалы микронного размера со слоистой структурой, представленной оксидом

цинка, покрытым пленкой состава  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  с мольным содержанием  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 65, 30, 5 мол. % соответственно, с использованием ионообменной сломы. При получении таких материалов особое внимание уделяется режиму термической обработки: для удаления синтетического полимера, входящего в состав ионообменной сломы, минерализации неорганических компонентов и сохранения сферической формы материала. Для получения материала с необходимыми характеристиками предложена ступенчатая термообработка: сушка при  $60^\circ\text{C}$  в течение 60 мин (для удаления растворителя), отжиг при температурах 150, 250,  $350^\circ\text{C}$  – 30 мин (удаление химически связанной воды, остатков растворителя, выжигания органической матрицы),  $600^\circ\text{C}$  – 6 ч (для полной кристаллизации оксидов фосфора и цинка),  $800^\circ\text{C}$  – 1 ч (для полной кристаллизации всех оксидных компонентов системы и разложения образующегося титаната цинка). В результате формируются сферические частицы микронного размера на основе минеральных компонентов, которые способны индуцировать образование кальций-фосфатного слоя, минеральный состав которого близок к натуральной костной ткани.

Полученные результаты представляют высокий интерес для материаловедов, работающих в области разработки новых функциональных материалов для имплантологии и регенеративной медицины и являются перспективными для дальнейших исследований.

#### Список источников

1. Chen F.-M., Liu X. Advancing biomaterials of humanorogin for tissue enginnering // *Prog Polym Sci.* 2016. №1. P. 86–168.
2. Rezwani K., Chen Q.Z., Blaker J.J., Voccaccin A.R. Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering // *Biomaterials.* 2006. № 27. P. 3413–3431.
3. Ridi F., Meazzini I., Castrolforio B., Bonini M., Berti D., Baglioni P. Functional calcium phosphate composites in nanomedicine // *Advances in Colloid and Interface Science.* 2017. № 224. P. 281–295.
4. Zhou C., Hong Y., Zhang X. Applications of nanostructured calcium phosphate in tissue engineering // *Biomater Sci.* 2013. № 1. P. 1012–1028.
5. Hench L.L., Polak J.M. Third-generation biomedical materials // *Science.* 2003. № 295. P. 1014–1017.
6. Fan Y., Goh A.Z., Alshemary M., Rafiq A.M., Kadir A.R. Hussain in vitro study of nano-sized zinc doped bioactive glass // *Mater. Chem. Phys.* 2013. № 137. P. 1031–1038.
7. Arcos D., Vallet-Regi M. Sol-gel silica-based biomaterials and bone tissue regeneration // *Acta Biomater.* 2010. Vol. 6. P. 2874–2888.
8. Lucas-Girot A., Zohra Mezahi F., Mami M., Oudadesse H., Harabi A. Sol-gel synthesis of a new composition of bioactive glass in the quaternary system  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ : comparison with melting method // *J. Non-Cryst. Solids.* 2011. № 357. P. 3322–3327.
9. Gkomoza P., Vardavoulias M., Pantelis D., Sarafoglou C. Comparative study of structure and properties of thermal spray coatings using conventional and nanostructured hydroxyapatite powder, for applications in medical implants // *Surf. Coat. Technol.* 2019. Vol. 357 (16). doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.10.044
10. Valiev R., Sabirov I., Zemtsova E., Parfenov E., Dluhoš L., Lowe T. Nanostructured commercially pure titanium for. development of miniaturized biomedical implants // *Titanium*

- in medical and dental applications. Duxford : Woodhead Publishing, 2018. P. 393–417. (Woodhead Publishing Series in Biomaterials).
- Zhuang X.-M., Zhou B. Exosome secreted by human gingival fibroblasts in radiation therapy inhibits osteogenic differentiation of bone mesenchymal stem cells by transferring miR-23a // *Biomed Pharmacother.* 2020. № 31. Art. 110672.
  - Esteban-Tejeda L., Prado C., Cabal B., Sanz J., Torrecillas R., Moya J.S. Antibacterial and Antifungal Activity of ZnO Containing Glasses // *PLoS ONE.* 2015. № 10. Art. 0136490.
  - Rabee S.M., Nazparvar N., Azizian M., Vashae D., Tayebi L. Effect of ion substitution on properties of bioactive glasses : a review // *Ceram. Int.* 2015. № 41. P. 7241–7251.
  - Kaya S., Cresswell M., Boccaccini A.R. Mesoporous silica-based bioactive glasses for antibiotic-free antibacterial applications // *Mater. Sci. Eng.* 2018. № 83. P. 99–107.
  - Borilo L.P., Kozik V.V., Lyutova E.S., Zharkova V.V., Brichkov A.S. Sol-gel production and properties of spherical biomaterials for the system TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO // *Glass and Ceramics.* 2019. № 76. P. 315–320.
  - Ibadat N.F., Ongkudon C.M., Saallah S., Misso M. Synthesis and Characterization of Polymeric Microspheres Template for a Homogeneous and Porous Monolith // *Polymers.* 2021. № 13. Art. 3639.
  - Скалецкий Н.Н., Онищенко Н.А. Клеточная трансплантация: достижения и перспективы // *Вестник трансплантологии.* 2001. № 3-4. С. 94–102.
  - Rogacheva A.O., Buzaev A.A., Brichkov A.S., Khalipova O.S., Klestov S.A., Paukshtis E.A. Catalytically active composite material based on TiO<sub>2</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hollow spherical particles // *Kinetics and Catalysis.* 2019. № 60. P. 484–489.
  - Kokubo T., Kushitani H.L., Sakka S. Solutions Able to Reproduce in Vivo Surface – Structure Changes in Bioactive Glass – Ceramic // *Biomaterials.* 1990. № 24. P. 721–734.
  - Sun T., Hao H., Hao W-T., Yi S.-M., Li J.-R. Preparation and antibacterial properties of titanium-doped ZnO from different zinc salts // *Nanoscale Res Lett.* 2014. № 9. P. 98.
  - El-Ghannam A., Ducheyne P. Bioactive Ceramics // *Comprehensive Biomaterials.* Oxford : Elsevier Ltd, 2011. P. 157–179.

## References

- Chen F.-M., Liu X. Advancing biomaterials of humanorogin for tissue enginnering. *Prog Polym Sci.* 2016. № 1. P. 86–168.
- Rezwan K., Chen Q.Z., Blaker J.J., Boccaccin A.R. Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering. *Biomaterials.* 2006. № 27. P. 3413–3431.
- Ridi F., Meazzini I., Castroflorio B., Bonini M., Berti D., Baglioni P. Functional calcium phosphate composites in nanomedicine. *Advances in Colloid and Interface Science.* 2017. № 224. P. 281–295.
- Zhou C., Hong Y., Zhang X. Applications of nanostructured calcium phosphate in tissue engineering. *Biomater Sci.* 2013. № 1. P. 1012–1028.
- Hench L.L., Polak J.M. Third-generation biomedical materials. *Science.* 2003. № 295. P. 1014–1017.
- Fan Y., Goh A.Z., Alshemary M., Rafiq A.M., Kadir A.R. Hussain in vitro study of nano-sized zinc doped bioactive glass. *Mater. Chem. Phys.* 2013. № 137. P. 1031–1038.
- Arcos D., Vallet-Regi M. Sol-gel silica-based biomaterials and bone tissue regeneration. *Acta Biomater.* 2010. № 6. P. 2874–2888.
- Lucas-Girot A., Zohra Mezahi F., Mami M., Oudadesse H., Harabi A. Sol-gel synthesis of a new composition of bioactive glass in the quaternary system SiO<sub>2</sub>-CaO-Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: comparison with melting method. *J. Non-Cryst. Solids.* 2011. № 357. P. 3322–3327.
- Gkomoza P., Vardavoulias M., Pantelis D., Sarafoglou C. Comparative study of structure and properties of thermal spray coatings using conventional and nanostructured hydroxyapa-

- tite powder, for applications in medical implants. *Surf. Coat. Technol.* 2019. Vol. 357 (16). doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.10.044
10. Valiev R., Sabirov I., Zemtsova E., Parfenov E., Dluhoš L., Lowe T. Nanostructured commercially pure titanium for development of miniaturized biomedical implants. *Titanium in medical and dental applications*. Duxford: Woodhead Publishing, 2018. P. 393–417. (Woodhead Publishing Series in Biomaterials).
  11. Zhuang X.-M., Zhou B. Exosome secreted by human gingival fibroblasts in radiation therapy inhibits osteogenic differentiation of bone mesenchymal stem cells by transferring miR-23a. *Biomed Pharmacother.* 2020. № 31. Art. 110672.
  12. Esteban-Tejeda L., Prado C., Cabal B., Sanz J., Torrecillas R., Moya J.S. Antibacterial and Antifungal Activity of ZnO Containing Glasses. *PLoS ONE*. 2015. № 10. Art. 0136490.
  13. Rabiee S.M., Nazparvar N., Azizian M., Vashae D., Tayebi L. Effect of ion substitution on properties of bioactive glasses: A review. *Ceram. Int.* 2015. № 41. P. 7241–7251.
  14. Kaya S., Cresswell M., Boccaccini A.R. Mesoporous silica-based bioactive glasses for antibiotic-free antibacterial applications. *Mater. Sci. Eng.* 2018. № 83. P. 99–107.
  15. Borilo L.P., Kozik V.V., Lyutova E.S., Zharkova V.V., Brichkov A.S. Sol-gel production and properties of spherical biomaterials for the system TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO. *Glass and Ceramics*. 2019. № 76. P. 315–320.
  16. Ibadat N.F., Ongkudon C.M., Saallah S., Misso M. Synthesis and Characterization of Polymeric Microspheres Template for a Homogeneous and Porous Monolith. *Polymers*. 2021. № 13. Art. 3639.
  17. Skaleckij N.N., Onishchenko N.A. Kletochnaya transplantaciya: dostizheniya i perspektivy. [Cell transplantation: advances and prospects]. *Vestnik transplantologii*. 2001. № 3-4. P. 94–102. In Russian.
  18. Rogacheva A.O., Buzaev A.A., Brichkov A.S., Khalipova O.S., Klestov S.A., Paukshtis E.A. Catalitically activecomposite material based on TiO<sub>2</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hollow spherical perticles. *Kinetics and Catalysis*. 2019. № 60. P. 484–489.
  19. Kokubo T., Kushitani H.L., Sakka S. Solutions Able to Reproduce in Vivo Surface – Structure Changes in Bioactive Glass – Ceramic. *Biomaterials*. 1990. № 24. P. 721–734.
  20. Sun T., Hao H., Hao W-T., Yi S.-M., Li J.-R. Preparation and antibacterial properties of titanium-doped ZnO from different zinc salts. *Nanoscale Res Lett*. 2014. № 9. P. 98.
  21. El-Ghannam, A., Ducheyne P. Bioactive Ceramics. *Comprehensive Biomaterials*. Oxford: Elsevier Ltd, 2011. P. 157–179.

**Сведения об авторах:**

**Ткачук Валерия Андреевна** – магистрант кафедры неорганической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: tk\_valeria@bk.ru

**Бузаев Александр Александрович** – кандидат химических наук, ассистент кафедры неорганической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: buzaev92@icloud.com

**Лютова Екатерина Сергеевна** – кандидат технических наук, доцент кафедры неорганической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: lyutova.tsu@mail.ru

**Борило Людмила Павловна** – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой неорганической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: borilo@mail.ru

**Вклад авторов:** все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

***Information about the authors:***

**Tkachuk Valeriya A.** – Master-student of the Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: tk\_valeria@bk.ru

**Buzaev Aleksander A.** – PhD (Chemical Sci.), Assistant of the Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: buzaev92@icloud.com

**Lyutova Ekaterina S.** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor of the Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: lyutova.tsu@mail.ru

**Borilo Lyudmila P.** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, Head of the Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: borilo@mail.ru

***Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.***

***The authors declare no conflicts of interests.***

*Статья поступила в редакцию 14.11.2022; принята к публикации 09.02.2023*

*The article was submitted 14.11.2022; accepted for publication 09.02.2023*

Научная статья

УДК 661.865.5-31.094.3-926.21

doi: 10.17223/24135542/29/5

## **Кинетика окисления нитрата церия(III) пероксидом водорода в процессе получения золя диоксида церия**

**Александр Александрович Гордеев<sup>1</sup>,  
Светлана Анатольевна Кузнецова<sup>2</sup>**

*<sup>1, 2</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Томск, Россия*

*<sup>1</sup> gaa1998sukh-mo@mail.ru*

*<sup>2</sup> onm@mail.tsu.ru*

**Аннотация.** Известно, что диоксид церия синтезируют, используя соли церия(III). Для данных прекурсоров процесс получения диоксида церия всегда протекает через стадию окисления церия(III). Наиболее оптимальными способами получения диоксида церия являются жидкофазные способы, так как они менее энергозатратные и трудоемкие. Скорость окисления церия(III), а также путь реакции можно изменить за счет введения в реакционную среду пероксида водорода. В связи с этим целью настоящей работы являлось изучение процесса окисления ионов церия(III) пероксидом водорода при 90°C. Химическая кинетика процесса взаимодействия нитрата церия(III) и пероксида водорода в растворах  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}_2$  с мольными соотношениями 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 была исследована методом УФ-спектроскопии. Показано, что взаимодействие между нитратом церия(III) и пероксидом водорода при температурной обработке 90°C является реакцией второго порядка. При мольном соотношении 1:1 и 1:2 не наблюдается восстановления церия(IV) в течение 90 мин. Такая же закономерность изменения поглощения при длинах волн 210 и 250–260 нм для раствора с мольным соотношением нитрата церия(III) к пероксиду водорода 1:3 и 1:4 до выдерживания при 90°C 30 и 20 мин соответственно. Восстановление церия(IV) в растворах с мольным соотношением 1:3 и 1:4 наблюдается во временных интервалах 30–90 и 20–90 мин соответственно. Были рассчитаны константы скорости реакции окисления церия(III) и восстановления церия(IV) в растворах  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}_2$  при разных мольных соотношениях. Процесс восстановления церия(IV) до церия(III) является реакцией первого порядка. Константа равновесия в системе  $\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+}$  показывает, что в растворе, в котором содержатся церий(III) и церий(IV), для взаимодействия с пероксидом водорода характерно протекание прямой реакции.

**Ключевые слова:** кинетика окисления нитрата церия(III), диоксид церия, константа скорости, порядок реакции, константа равновесия

**Для цитирования:** Гордеев А.А., Кузнецова С.А. Кинетика окисления нитрата церия(III) пероксидом водорода в процессе получения золя диоксида церия // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2023. № 29. С. 48–59. doi: 10.17223/24135542/29/5

## **Kinetics of the cerium (III) nitrate oxidation by the hydrogen peroxide in the process of a cerium dioxide sol obtaining**

**Aleksandr A. Gordeev<sup>1</sup>, Svetlana A. Kuznetsova<sup>2</sup>**

<sup>1,2</sup> *National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia*

<sup>1</sup> *gaa1998sukh-mo@mail.ru*

<sup>2</sup> *onm@mail.tsu.ru*

**Abstract.** It is known that cerium dioxide is synthesized using cerium (III) salts. For these precursors the process of obtaining cerium dioxide always proceeds through the oxidation stage of cerium (III). The best ways to obtain cerium dioxide are liquid-phase methods, since they are less energy- and labor-intensive. The rate of cerium (III) oxidation, as well as the reaction path can be changed by introducing hydrogen peroxide into the reaction medium. In this regard, the purpose of this work was to study the oxidation of cerium (III) ions with hydrogen peroxide at 90°C. Chemical kinetics of the interaction of cerium(III) nitrate and hydrogen peroxide in solutions  $Ce(NO_3)_3-H_2O_2$  with molar ratios of 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 has been studied by UV-spectroscopy. It was shown that the interaction between cerium (III) nitrate and hydrogen peroxide at a temperature of 90°C is a second-order reaction. At a molar ratio of 1:1 and 1:2 no cerium (IV) reduction is observed for 90 minutes. The same pattern of absorption changes at wavelengths of 210 and 250-260 nm for a solution with a molar ratio of cerium(III) nitrate to hydrogen peroxide of 1:3 and 1:4 before incubation at 90°C for 30 and 20 minutes respectively. Cerium (IV) reductions in solutions with molar ratios of 1:3 and 1:4 are observed at time intervals of 30-90 and 20-90 minutes, respectively. The reaction rate constants of cerium (III) oxidation and cerium (IV) reduction in solutions  $Ce(NO_3)_3-H_2O_2$  at different molar ratios have been calculated. The reduction of cerium (IV) to cerium (III) is a first order reaction. The equilibrium constant in the system  $Ce^{3+} \rightleftharpoons Ce^{4+}$  shows that in a solution containing cerium (III) and cerium (IV) a direct reaction is characteristic for interaction with hydrogen peroxide.

**Keywords:** oxidation kinetics of cerium (III) nitrate, cerium dioxide, rate constant, reaction order, equilibrium constant

**For citation:** Gordeev, A.A., Kuznetsova, S.A. Kinetics of the cerium (III) nitrate oxidation by the hydrogen peroxide in the process of a cerium dioxide sol obtaining. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2023, 29, 48–59. doi: 10.17223/24135542/29/5

### **Введение**

Диоксид церия – одно из самых перспективных веществ, которое находит широкое применение в современной промышленности. Наноматериалы на его основе обладают солнцезащитными [1, 2], антиоксидантными и каталитическими свойствами [3–5]. Кроме того, за счет высокой биологической совместимости и ферментативной активности диоксид церия имеет огромные перспективы применения в медицине [6–8]. В настоящее время широкий

спектр свойств этого оксида рассматривают в рамках его нестехиометрического строения, а также присутствия в его структуре и на поверхности поликристалла  $\text{CeO}_{2-x}$  церия(III). Известно значительное число методов получения диоксида церия [9–12] из соединений церия(III), которые можно классифицировать на твердофазные, жидкофазные и газофазные методы. Все эти методы включают окислительно-восстановительные процессы  $\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+}$ .

Наибольший интерес представляют жидкофазные методы получения, так как они менее энергозатратны и трудоемки. Реакции проводят в водных [13] и неводных [14] средах. В качестве солей церия(III) чаще всего применяют нитрат церия(III) и хлорид церия(III). Катионы  $\text{Ce}^{3+}$  осаждают в виде гидроксида церия(III) при добавлении в раствор соли церия(III) гидроксидов щелочных металлов [15] или раствора аммиака [16], тетраалкиламмония гидроксида [17], раствора гексаметилентетрааммина [18] или других оснований. В дальнейшем полученный в щелочной среде гидроксид церия(III) окисляется кислородом воздуха с образованием диоксида церия. В зависимости от состава и природы осадителя получают диоксид церия с разной степенью нестехиометрии, дисперсности и, следовательно, с разными свойствами.

Скорость процесса окисления  $\text{Ce}^{3+}$  до  $\text{Ce}^{4+}$  и путь реакции можно изменить, добавив в качестве окислителя в раствор соли церия(III) пероксид водорода. Исследователи предполагают, что присутствие пероксида водорода в растворе соли церия(III) приводит к неполному окислению  $\text{Ce}^{3+}$  до  $\text{Ce}^{4+}$ , и поэтому для полного окисления требуется создание щелочной среды, в которой неокисленные ионы церия(III) образуют гидроксид, который в дальнейшем окисляется кислородом воздуха с образованием диоксида [19]. Ионы церия(IV) после добавления раствора аммиака или щелочи образуют осадок красно-коричневого цвета, который в дальнейшем при нагревании разлагается до диоксида церия. Состав вещества красно-коричневого цвета определяют как  $\text{Ce}(\text{OON})_3\text{OH}$  [20] или  $\text{Ce}(\text{OH})_3\text{OON}$  [19]. Все это указывает на сложный механизм протекания окислительно-восстановительных процессов в растворе соли церия(III) с пероксидом водорода.

Известно, что ионы  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  могут вступать во взаимодействие с пероксидом водорода, так как он проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства. Кроме того, есть предположение, что пероксид водорода может выступать и в качестве лиганда по отношению к ионам  $\text{Ce}^{3+}$  или  $\text{Ce}^{4+}$ . Авторы работы [21] указывают на то, что  $\text{Ce}^{4+}$  восстанавливается пероксидом водорода полностью по реакции



Константа скорости этой реакции составляет  $1 \cdot 10^6$  моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. При этом Самуни и Чамски указывают на обратимость вышеуказанной реакции и высказывают предположение об образовании комплекса  $\text{Ce}^{3+}$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Неоднозначность литературных данных не позволяет оценить и контролировать процесс окисления  $\text{Ce}^{3+}$  при получении диоксида церия. Теоретические знания кинетики окислительно-восстановительного процесса в реакции  $\text{Ce}^{3+}$

с  $\text{H}_2\text{O}_2$  также важны для понимания механизма взаимодействия диоксида церия с активными формами кислорода при изучении антиоксидантной активности  $\text{CeO}_2$  [22].

В связи с этим целью настоящего исследования является изучение процесса окисления ионов церия(III) пероксидом водорода при  $90^\circ\text{C}$  методом УФ-спектроскопии. Показано влияние концентрации пероксида водорода на равновесие в системе  $\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+}$ , рассчитаны константа скорости и порядок реакции окисления и восстановления ионов церия.

### Экспериментальная часть

Процесс окисления ионов церия(III) пероксидом водорода исследовали в водном растворе. К раствору  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  ( $C_m = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л) добавляли раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 мас. %) в мольном соотношении 1:1, 1:2, 1:3, 1:4. Гексагидрат нитрата церия(III) чистотой 99,9 мас. % был приобретен на Новосибирском заводе редких металлов. Растворы аммиака (24 мас. %) и пероксида водорода (30 мас. %) чистотой 99,9 мас. % приобретены в ЗАО «База № 1». Все реагенты использовали без дополнительной очистки.

Водные растворы нитрата церия(III) с пероксидом водорода с мольным соотношением  $\text{Ce(III):H}_2\text{O}_2 = 1:1, 1:2, 1:3, 1:4$  нагревали на электроплите-мешалке до температуры  $90^\circ\text{C}$  и выдерживали в течение 90 мин. Данные условия выбраны согласно способу получения диоксида церия из раствора нитрата церия(III) с пероксидом водорода [23]. Скорость перемешивания составляла 3 000 об/мин.

Спектры водных растворов  $\text{H}_2\text{O}_2\text{--Ce}(\text{NO}_3)_3$  регистрировали в УФ-области (200–300 нм) на УФ-спектрофотометре ПЭ-5400 (Россия). Съемку проводили относительно дистиллированной воды, оптическая ширина кюветы 10 мм, шаг съемки 1 нм, интервал съемки 10 мин. Согласно закону Бугера–Ламберта–Бера оптическая плотность раствора зависит от концентрации вещества в растворе:

$$A = \epsilon l C \quad (1)$$

где  $A$  – оптическая плотность,  $\epsilon$  – молярный коэффициент поглощения,  $l$  – толщина поглощающего слоя,  $C$  – концентрация. Изменение концентрации ионов церия(III) фиксировали по максимуму поглощения в области длин волн 200–220 нм, изменение концентрации ионов церия(IV) – в области длин волн 250–260 нм [24]. Для определения концентрации ионов церия(III) измеряли оптическую плотность растворов нитрата церия(III) с заданной концентрацией при длине волны 210 нм. Калибровочная прямая зависимости оптической плотности от концентрации приведена на рис. 1. По данной прямой определяли концентрацию ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в исследуемых растворах  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--H}_2\text{O}_2$  во времени.

Применение данной методики возможно, так как исследования проводятся при низких концентрациях и коэффициент молярного погашения калибровочных и исследуемых растворов очень близкий ( $\epsilon = 2\,764\text{--}2\,347$ ).

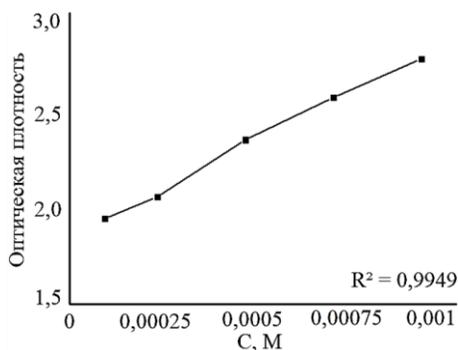


Рис. 1. Калибровочная прямая зависимости оптической плотности от концентрации раствора нитрата церия(III)

Вычисление мгновенной константы скорости реакций окисления  $Ce^{3+}$  и восстановления  $Ce^{4+}$  проводили по тангенсу угла наклона касательной к кривой зависимости изменения концентрации ионов церия во времени [25]. Порядок реакции определяли из линейности одной из функций:  $\ln(C) = f(t)$  – для первого порядка или  $1/C = f(t)$  для второго и т.д.

## Результаты и обсуждение

### 1. Анализ спектров поглощения $Ce(NO_3)_3$ в УФ-области

На рис. 2 приведен спектр поглощения исследуемого раствора нитрата церия(III) концентрацией 0,0005 М.

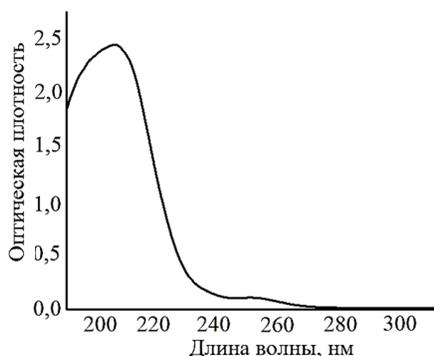


Рис. 2. Спектр поглощения раствора нитрата церия в УФ-области против воды

На спектре присутствуют два максимума поглощения: 210 нм и 250 нм, что хорошо согласуется с литературными данными [24]. Поскольку при добавлении пероксида водорода к раствору нитрата церия(III) взаимодействия между  $NO_3^-$  и  $H_2O_2$  не происходит, то по изменению оптической плотности в области 200–220 нм можно судить об изменении содержания в системе  $Ce(III)$ .

УФ-спектры растворов  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}_2$  с мольным соотношением 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 после температурной обработки при температуре  $90^\circ\text{C}$  спустя 10 и 90 мин приведены на рис. 3.

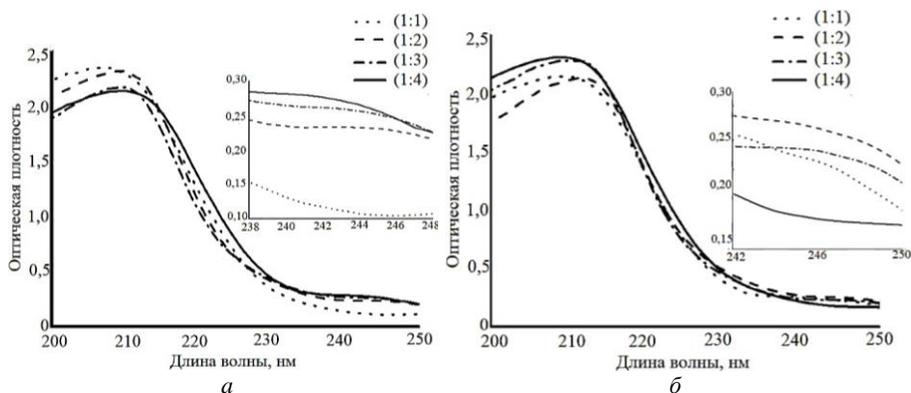


Рис. 3. УФ-спектры растворов  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}_2$  с мольными соотношениями 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, выдержанных при  $90^\circ\text{C}$  10 мин (а); 90 минут (б)

Из приведенных спектров видно, что оптическая плотность в максимумах поглощения изменяется во времени. Наибольшая оптическая плотность при длине волны 210 нм по истечении 10 мин с момента добавления пероксида водорода к раствору нитрата церия(III) наблюдается для растворов при мольных соотношениях 1:1 и 1:2. Увеличение временного интервала выдерживания этих растворов при  $90^\circ\text{C}$  до 90 мин приводит к уменьшению оптической плотности при этой длине волны, что указывает на окисление  $\text{Ce}(\text{III})$ . В области 250–260 нм для растворов с мольными соотношениями 1:1 и 1:2 в растворах  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}_2$  оптическая плотность возрастает при увеличении продолжительности температурной обработки, что указывает на увеличение концентрации в растворе  $\text{Ce}(\text{IV})$ .

Для растворов с мольными соотношениями нитрата церия(III) к пероксиду водорода 1:3 и 1:4 после выдерживания 10 мин при температуре  $90^\circ\text{C}$  закономерно наблюдается меньшая оптическая плотность в сравнении с растворами с мольными соотношениями 1:1 и 1:2. В области 250–260 нм для растворов с мольными соотношениями 1:3 и 1:4 выдерживание при температуре  $90^\circ\text{C}$  приводит к увеличению оптической плотности. Закономерности изменения коэффициента поглощения для растворов с мольными соотношениями нитрата церия(III) к пероксиду водорода 1:3 и 1:4 изменяются при увеличении продолжительности температурной обработки раствора. Для растворов  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}_2$  с мольными соотношениями 1:3 и 1:4 зафиксированы рост оптической плотности при длине волны 210 нм и уменьшение поглощения в области 250–260 нм (рис. 3, б). Данный факт объясняется ростом концентрации  $\text{Ce}(\text{III})$  и уменьшением концентрации  $\text{Ce}(\text{IV})$ , что свидетельствует о восстановлении церия(IV) до церия (III) при трехкратном и более увеличении концентрации пероксида водорода в растворе нитрата церия(III).

## 2. Кинетика окисления церия (III)

На рис. 4 показано изменение концентрации  $Ce(III)$  в растворах  $Ce(NO_3)_3-H_2O_2$  ( $90^\circ C$ ) с мольными соотношениями 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 во времени. Концентрация растворов определена из калибровочной прямой (см. рис. 1) при длине волны 210 нм.

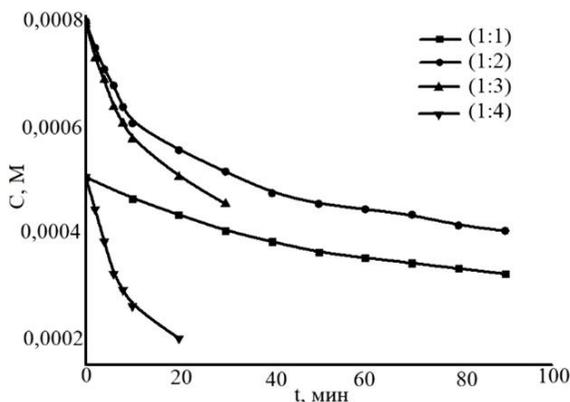


Рис. 4. Кривые уменьшения концентрации  $Ce(III)$  во времени

В растворах нитрата церия(III) с пероксидом водорода при мольных соотношениях 1:1 и 1:2 не наблюдается восстановления церия(IV) в течение 90 мин. Уменьшение содержания  $Ce(III)$  рассматривали во всем исследуемом временном интервале. В случае мольных соотношений 1:3 и 1:4 изменение концентрации  $Ce(III)$  рассматривали во временных интервалах 0–30 и 0–20 мин соответственно, так как после этого в данных растворах наблюдалось увеличение концентрации  $Ce(III)$ . Мгновенная константа скорости реакции окисления церия(III) пероксидом водорода составила  $(1,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$ .

Для определения порядка реакции окисления  $Ce(III)$  пероксидом водорода были построены графики зависимостей  $\ln C = f(t)$  и  $1/C = f(t)$  (рис. 5).

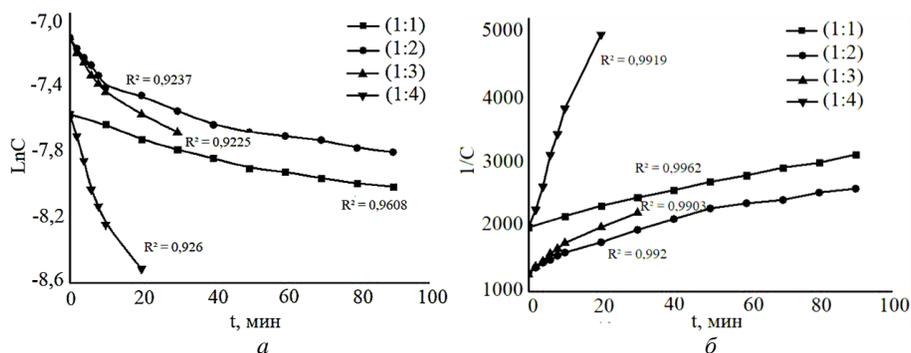


Рис. 5. Графики обработки данных кинетических исследований в различных координатах: зависимость  $\ln C = f(t)$  (а); зависимость  $1/C = f(t)$  (б)

Анализ рис. 5 указывает на то, что взаимодействие между  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  является реакцией второго порядка. Линейность функции  $1/C = f(t)$  была достигнута в каждом из проведенных измерений, и коэффициент ее достоверности при всех соотношениях  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--H}_2\text{O}_2$  характеризуется значениями более 0,99.

### 3. Кинетика восстановления церия (IV)

На рис. 6 приведено изменение концентрации  $\text{Ce}(\text{III})$  в растворах  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--H}_2\text{O}_2$  ( $90^\circ\text{C}$ ) с мольными соотношениями 1:3, 1:4 во времени после двадцатой и тридцатой минуты соответственно. Концентрация растворов определена из калибровочной прямой (см. рис. 1) при длине волны 210 нм.

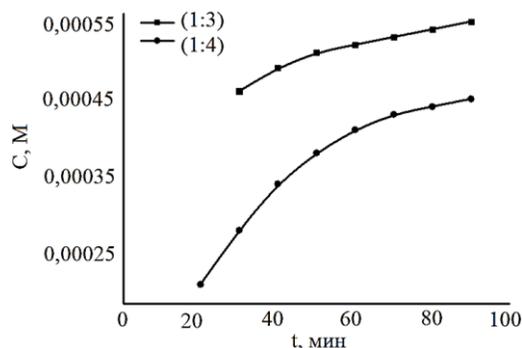


Рис. 6. Кривые увеличения концентрации  $\text{Ce}(\text{III})$  во времени в растворах  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--H}_2\text{O}_2$  с мольными соотношениями 1:3 и 1:4

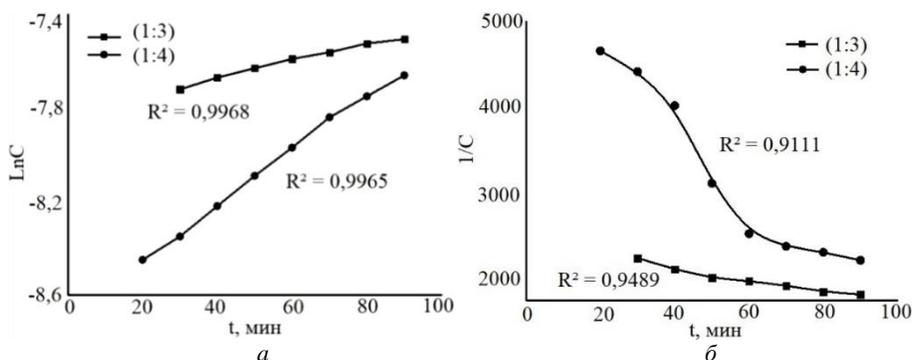


Рис. 7. Графики зависимостей  $\ln C = f(t)$  для первого порядка (а) и  $1/C = f(t)$  для второго порядка (б)

Так, в растворах нитрата церия(III) с пероксидом водорода при мольных соотношениях 1:3 и 1:4 наблюдается восстановление церия(IV) во временных интервалах 30–90 и 20–90 мин соответственно. Мгновенная константа скорости реакции восстановления четырехвалентного церия пероксидом водорода составляет  $(3 \pm 0,25) \cdot 10^{-6}$ .

Для определения порядка реакции церия (IV) с пероксидом водорода были построены графики зависимостей  $\ln C = f(t)$  и  $1/C = f(t)$  (рис. 7).

Анализ рис. 7 указывает на то, что реакция восстановления Ce(IV) пероксидом водорода является реакцией первого порядка. Линейность функции  $\ln C = f(t)$  была достигнута в каждом из проведенных измерений, и коэффициент ее достоверности во всех соотношения Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> характеризуется значениями более 0,99.

Исходя из значений констант скоростей прямой и обратной реакций окисления и восстановления ионов церия пероксидом водорода, константа равновесия обратимой реакции  $Ce^{3+} \rightleftharpoons Ce^{4+}$  при 90°C равна  $K_p = 5$ .

### Выводы

Методом УФ-спектроскопии исследованы кинетические особенности взаимодействия Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при температуре 90°C. В растворах Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с мольными соотношениями 1:1 и 1:2 процессов восстановления Ce(IV) во временном интервале 0–90 мин не обнаружено. Окисление церия(III) при увеличении мольного соотношения в растворе Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> до 1:3 и 1:4 наблюдалось в периоды времени 0–30 и 0–20 мин соответственно. Мгновенная константа скорости окисления церия(III) установлена:  $(1,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$ . Определено, что окисление церия(III) является реакцией второго порядка.

Увеличение концентрации церия(III) для растворов Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с мольными соотношениями 1:3 и 1:4 наблюдали во временном интервале 30–90 и 20–90 мин соответственно. Мгновенная константа скорости восстановления церия(IV) определена:  $(3 \pm 0,25) \cdot 10^{-6}$ . Восстановление церия(IV) пероксидом водорода является реакцией первого порядка. На основании полученных результатов была установлена константа равновесия  $Ce^{3+} \rightleftharpoons Ce^{4+}$  при температуре 90°C  $K_p = 5$ . Данное значение константы равновесия показывает, что в растворе, в котором содержатся церий(III) и церий(IV), преобладают ионы Ce<sup>4+</sup>.

### Список источников

1. Khan M., Pradhan D. CeO<sub>2</sub>-based nanocomposites: An advanced alternative to TiO<sub>2</sub> and ZnO in sunscreens // *Materials Express*. 2019. № 9. P. 185–202.
2. Nery E.M., Martinez R.M. A short review of alternative ingredients and technologies of inorganic UV filters // *Cosmet Dermatol*. 2021. № 20. P. 1061–1065.
3. Bhosale R.R., Takalkar G.D. Nanostructured co-precipitated Ce<sub>0,9</sub>Ln<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub> (Ln = La, Pr, Sm, Nd, Gd, Tb, Dy, or Er) for thermochemical conversion of CO<sub>2</sub> // *Ceramics International*. 2018. № 44. P. 16688–16697.
4. Tang R., Ullah N. Enhanced CO<sub>2</sub> methanation activity over Ni/CeO<sub>2</sub> catalyst by one-pot method // *Molecular Catalysis*. 2021. № 508. P. 1–12.
5. Placek L.M., Keenan T.J. Synthesis, Processing and the Effect of Thermal Treatment on the Solubility, Antioxidant Potential and Cytocompatibility of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> doped SiO<sub>2</sub>-SrO-Na<sub>2</sub>O Glass-Ceramics // *Journal of Biomaterials Applications*. 2022. № 37. P. 102–117.

6. Kurtuldu F., Mutlu N. Cerium and gallium containing mesoporous bioactive glass nanoparticles for bone regeneration: Bioactivity, biocompatibility and antibacterial activity // *Materials Science & Engineering*. 2021. № 124. P. 1–14.
7. Muzhou T., Zhijia L. Development of tannin-bridged cerium oxide microcubes-chitosan cryogels as a multifunctional wound dressing // *Colloids and Surfaces*. 2022. № 214. P. 2–13.
8. Sridharan M., Kamaraj P. Synthesis, characterization and evaluation of biosynthesized Cerium oxide nanoparticle for its anticancer activity on breast cancer cell (MCF 7) // *Materials Today: Proceedings*. 2021. № 36. P. 914–919.
9. Teng-Yun L., Chih-Yuan L. Gas-Phase Synthesis of Ni–CeO<sub>x</sub> Hybrid Nanoparticles and Their Synergistic Catalysis for Simultaneous Reforming of Methane and Carbon Dioxide to Syngas // *Phys. Chem*. 2018. № 122. P. 11789–11798.
10. Walton R.I. Solvothermal synthesis of cerium oxides // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2011. № 57. P. 93–108.
11. Chao F., Wanli P. Sol-gel synthesis of cerium dioxide nanoparticles coated with stimuli-responsive components and the application for conversion of D-(–)-fructose into platform molecules // *Sol-Gel Science and Technology*. 2018. № 88. P. 141–162.
12. Chuan Z., Dachuan Z. Synthesis and Characterization of Cerium Dioxide Nanoparticles Obtained by a Novel Soft Mechanochemical Method Combined with Sol-Gel Method // *NANO: Brief Reports and Reviews*. 2017. № 12. P. 1–8.
13. El-Habib A., Addou M. Synthesis, structural and optical characteristics of vanadium doped cerium dioxide layers // *Materialia*. 2021. № 18. P. 1–8.
14. Siranjevi R., Prakash T. Biomimetic facile synthesis of cerium oxide nanoparticles for enhanced degradation of textile wastewater and phytotoxicity evaluation // *Inorganic Chemistry Communications*. 2022. № 146. P. 1–10.
15. Kejun F., Biao S. Enhanced photocatalytic performance of magnetic multi-walled carbon nanotubes/cerium dioxide nanocomposite // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2019. № 171. P. 587–593.
16. Yosuke O., Hisashi F. Low-temperature synthesis of cerium oxide nanorods and their suppressive effect on photocatalysis of titanium dioxide // *Ceramics International*. 2015. № 41. P. 15231–15234.
17. Lunxiang Y., Yanqin W. Sonochemical Synthesis of Cerium Oxide Nanoparticles—Effect of Additives and Quantum Size Effect // *Colloid and Interface Science*. 2002. № 246. P. 78–84.
18. Hunt R.D., Collins J.L. Key properties of mixed cerium and zirconium microspheres prepared by the internal gelation process with previously boiled HMTA and urea // *Ceramics International*. 2021. № 47. P. 23295–23299.
19. Яцмирский К.Б. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев : Наукова думка, 1966. С. 65–66.
20. Gordeev A., Kuznetsova S., Lyutova E., Khalipova O., Fedorishin D., Selyunina L., Malchik A. Investigation of processes of obtaining cerium dioxide sol with polyvinyl alcohol having bioactive properties // *Ceramics International*. 2023. Vol. 49, is. 5. P. 7580–7588. doi: 10.1016/j.ceramint.2022.10.249
21. Справочник химика 21. Химия и химическая технология. URL: <https://www.chem21.info/page/025240007054008067123076164240138173090190101204/> (дата обращения 30.11.2022).
22. Wenjia H., Kendrick H. Improving the valence self-reversible conversion of cerium nanoparticles on titanium implants by lanthanum doping to enhance ROS elimination and osteogenesis // *Dental materials*. 2022. № 38. P. 1362–1375.
23. Kuznetsova S.A., Gordeev A.A., Fedorishin D.A., Kozik V.V. Preparation and properties of CeO<sub>2</sub> sols stabilized by polyvinyl alcohol // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. 2019. № 10 (4). P. 456–465.

24. Стоянов А.О., Иванов В.К. Определение содержания Ce(III, IV) в нанодисперсном диоксиде церия химическими методами // Журнал неорганической химии. 2014. № 59. С. 139–147.
25. Zhongde D., Heinz A. Kinetic Studies of Fenton Oxidation Reaction by UV-VIS Spectroscopy // Laboratory Chemical Education. 2018. № 6. P. 141–147.

### References

1. Khan M., Pradhan D. CeO<sub>2</sub>-based nanocomposites: An advanced alternative to TiO<sub>2</sub> and ZnO in sunscreens. *Materials Express*. 2019. № 9. P. 185–202.
2. Nery E.M., Martinez R.M. A short review of alternative ingredients and technologies of inorganic UV filters. *Cosmet Dermatol*. 2021. № 20. P. 1061–1065.
3. Bhosale R.R., Takalkar G.D. Nanostructured co-precipitated Ce<sub>0.9</sub>Ln<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> (Ln = La, Pr, Sm, Nd, Gd, Tb, Dy, or Er) for thermochemical conversion of CO<sub>2</sub>. *Ceramics International*. 2018. № 44. P. 16688–16697.
4. Tang R., Ullah N. Enhanced CO<sub>2</sub> methanation activity over Ni/CeO<sub>2</sub> catalyst by one-pot method. *Molecular Catalysis*. 2021. № 508. P. 1–12.
5. Placek L.M., Keenan T.J. Synthesis, Processing and the Effect of Thermal Treatment on the Solubility, Antioxidant Potential and Cytocompatibility of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> doped SiO<sub>2</sub>-SrO-Na<sub>2</sub>O Glass-Ceramics. *Journal of Biomaterials Applications*. 2022. № 37. P. 102–117.
6. Kurtuldu F., Mutlu N. Cerium and gallium containing mesoporous bioactive glass nanoparticles for bone regeneration: Bioactivity, biocompatibility and antibacterial activity. *Materials Science & Engineering*. 2021. № 124. P. 1–14.
7. Muzhou T., Zhijia L. Development of tannin-bridged cerium oxide microcubes-chitosan cryogels a multifunctional wound dressing. *Colloids and Surfaces*. 2022. № 214. P. 2–13.
8. Sridharan M., Kamaraj P. Synthesis, characterization and evaluation of biosynthesized Cerium oxide nanoparticle for its anticancer activity on breast cancer cell (MCF 7). *Materials Today: Proceedings*. 2021. № 36. P. 914–919.
9. Teng-Yun L., Chih-Yuan L. Gas-Phase Synthesis of Ni–CeO<sub>x</sub> Hybrid Nanoparticles and Their Synergistic Catalysis for Simultaneous Reforming of Methane and Carbon Dioxide to Syngas. *Phys. Chem*. 2018. № 122. P. 11789–11798.
10. Walton R.I. Solvothermal synthesis of cerium oxides. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2011. № 57. P. 93–108.
11. Chao F., Wanli P. Sol-gel synthesis of cerium dioxide nanoparticles coated with stimuli-responsive components and the application for conversion of D-(–)-fructose into platform molecules. *Sol-Gel Science and Technology*. 2018. № 88. P. 141–162.
12. Chuan Z., Dachuan Z. Synthesis and Characterization of Cerium Dioxide Nanoparticles Obtained by a Novel Soft Mechanochemical Method Combined with Sol–Gel Method. *NANO: Brief Reports and Reviews*. 2017. № 12. P. 1–8.
13. El-Habib A., Addou M. Synthesis, structural and optical characteristics of vanadium doped cerium dioxide layers. *Materialia*. 2021. № 18. P. 1–8.
14. Siranjevi R., Prakash T. Biomimetic facile synthesis of cerium oxide nanoparticles for enhanced degradation of textile wastewater and phytotoxicity evaluation. *Inorganic Chemistry Communications*. 2022. № 146. P. 1–10.
15. Kejun F., Biao S. Enhanced photocatalytic performance of magnetic multi-walled carbon nanotubes/cerium dioxide nanocomposite. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2019. № 171. P. 587–593.
16. Yosuke O., Hisashi F. Low-temperature synthesis of cerium oxide nanorods and their suppressive effect on photocatalysis of titanium dioxide. *Ceramics International*. 2015. № 41. P. 15231–15234.
17. Lunxiang Y., Yanqin W. Sonochemical Synthesis of Cerium Oxide Nanoparticles—Effect of Additives and Quantum Size Effect. *Colloid and Interface Science*. 2002. № 246. P. 78–84.

18. Hunt R.D., Collins J.L. Key properties of mixed cerium and zirconium microspheres prepared by the internal gelation process with previously boiled HMTA and urea. *Ceramics International*. 2021. № 47. P. 23295–23299.
19. Yacmirskij K.B. Himiya kompleksnyh soedinenij redkozemelnyh elementov [Chemistry of complex compounds of rare earth elements]. Kiev: Naukova dumka, 1966. P. 65–66. In Russian.
20. Gordeev A., Kuznetsova S., Lyutova E., Khalipova O., Fedorishin D., Selyunina L., Malchik A. Investigation of processes of obtaining cerium dioxide sol with polyvinyl alcohol having bioactive properties. *Ceramics International*. 2023. Vol. 49, is. 5. P. 7580–7588. doi: 10.1016/j.ceramint.2022.10.249
21. Spravochnik himika. Himiya i himicheskaya tekhnologiya [Handbook of a chemist. Chemistry and chemical technology]. URL: <https://www.chem21.info/page/025240007054008067123076164240138173090190101204/> (accessed: 30.11.2022). In Russian.
22. Wenjia H., Kendrick H. Improving the valence self-reversible conversion of cerium nanoparticles on titanium implants by lanthanum doping to enhance ROS elimination and osteogenesis. *Dental materials*. 2022. № 38. P. 1362–1375.
23. Kuznetsova S.A., Gordeev A.A., Fedorishin D.A., Kozik V.V. Preparation and properties of CeO<sub>2</sub> sols stabilized by polyvinyl alcohol. *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. 2019. № 10 (4). P. 456–465.
24. Stoyanov A.O., Ivanov V.K. Opredelenie sodержaniya Ce(III, IV) v nanodispersnom dioksиде ceriya himicheskimi metodami [Determination of Ce(III,IV) Content in Nanodispersed Cerium Dioxide by Chemical Methods]. *Journal of Inorganic Chemistry*. 2014. № 59. P. 139–147. In Russian.
25. Zhongde D., Heinz A. Kinetic Studies of Fenton Oxidation Reaction by UV-VIS Spectroscopy. *Laboratory Chemical Education*. 2018. № 6. P. 141–147.

**Сведения об авторах:**

**Гордеев Александр Александрович** – аспирант Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: gaa1998sukh-mo@mail.ru  
**Кузнецова Светлана Анатольевна** – кандидат химических наук, доцент, доцент Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: onm@mail.tsu.ru

**Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.**

**Information about the authors:**

**Gordeev Aleksandr A.** – Postgraduate Student of National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: gaa1998sukh-mo@mail.ru  
**Kuznetsova Svetlana A.** – Candidate of Chemical Sciences, Assistant Professor, Assistant Professor of Department of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: onm@chem.tsu.ru

**Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.**

*Статья поступила в редакцию 17.11.2022; принята к публикации 09.02.2023  
The article was submitted 17.11.2022; accepted for publication 09.02.2023*

Научная статья

УДК 546.05'62'41

doi: 10.17223/24135542/29/6

## Красно-оранжевый люминофор на основе майенита, активированного ионами $\text{Eu}^{3+}$

Татьяна Михайловна Ботвина<sup>1</sup>, Людмила Николаевна Мишенина<sup>2</sup>

<sup>1, 2</sup> *Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Томск, Россия*

<sup>1</sup> *shaldyata@mail.ru*

<sup>2</sup> *lnmishenina@gmail.com*

**Аннотация.** В настоящее время белые светодиоды как источники света третьего поколения являются неотъемлемой частью повседневной жизни. Их основная составляющая – неорганический кристаллофосфор, представляющий собой комбинацию зеленого, синего и красного люминофоров. Интенсивность излучения последнего уступает зеленому и синему свечению, что обуславливает интерес исследователей к созданию люминофоров красного свечения с улучшенными характеристиками. Данная работа посвящена определению условий синтеза алюминатной матрицы майенита ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ), имеющего кубически-гексатетраэдрический вид симметрии (пространственная группа  $I\bar{4}3d$ ), и исследованию люминесцентных свойств кристаллофосфоров на его основе, активированных  $\text{Eu}^{3+}$ , спектр которых лежит в красной области видимого диапазона. Исследованы позиции замещения активатором ионов металлов в матрице, и установлена взаимосвязь спектра люминесценции с окружением активатора в структуре люминофора. Получение майенита и люминофоров на его основе проводили цитрат-нитратным методом, который имеет ряд преимуществ в сравнении с твердофазным методом, наиболее распространенным в промышленности. Выбранный метод синтеза позволяет получать однофазные продукты за счет формирования гомогенных растворов цитратных комплексов на стадии смешения исходных компонентов и уменьшать температуру синтеза, поскольку при отжиге прекурсора в муфельной печи происходит дополнительное выделение тепла при окислении продуктов разложения олигомерных цепей, образованных металл-цитратными комплексами. В работе определены основные процессы, протекающие при формировании целевого продукта, с помощью рентгенофазового анализа и полнопрофильного анализа по методу Ритвельда в программе ReX. Они включают в себя разложение олигомерных цепей до оксидов кальция и алюминия, спекание оксидов в алюминатные матрицы различного состава и формирование однофазного майенита при 1 200°C. Активирование матрицы майенита ионами  $\text{Eu}^{3+}$  способствовало получению люминофоров красно-оранжевого свечения. В работе были исследованы матрицы, легированные ионами  $\text{Eu}^{3+}$  в диапазоне концентраций активатора 1,250–1,875 мол. % относительно мольного количества кальция. Определена ширина запрещенной зоны майенита и рассмотрены излучательные переходы люминесцентных материалов на его основе.

**Ключевые слова:** майенит, фотолюминесценция, рентгеновская дифракция, европий(III), ширина запрещенной зоны

**Благодарности:** Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

**Для цитирования:** Ботвина Т.М., Мишенина Л.Н. Красно-оранжевый люминофор на основе майенита, активированного ионами  $\text{Eu}^{3+}$  // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2023. № 29. С. 60–72. doi: 10.17223/24135542/29/6

Original article

doi: 10.17223/24135542/29/6

## Red-orange phosphor based on mayenite activated with $\text{Eu}^{3+}$ ions

Tatiana M. Botvina<sup>1</sup>, Liudmila N. Mishenina<sup>2</sup>

<sup>1, 2</sup> National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia

<sup>1</sup> shaldyata@mail.ru

<sup>2</sup> lnmishenina@gmail.com

**Abstract.** Currently, white LEDs as third-generation light sources are an integral part of everyday life. Their main component is inorganic crystal phosphorus, which is a combination of green, blue and red phosphors. The intensity of the emission of the latter is inferior to green and blue glow, which causes the interest of researchers in the synthesis of red glow phosphors with improved characteristics. This work is devoted to determining the conditions for the synthesis of mayenite ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ) as aluminate matrix, which has a cubic-hexatetrahedral symmetry (space group  $\bar{1}43d$ ) and to the study of the luminescent properties of phosphors based on it, activated by  $\text{Eu}^{3+}$  which spectrum in the red region of the visible range. In this work, the positions of substitution of the metal ions by the activator in the matrix are studied and the relationship between the luminescence spectrum and the environment of the activator in the phosphor structure is established. Mayenite and phosphors based on it were obtained by the citrate-nitrate method, which has a number of advantages in comparison with the solid-phase method, the most common in industry. The chosen synthesis method makes it possible to obtain single-phase products due to the formation of homogeneous solutions of citrate complexes at the stage of mixing of the initial components and to reduce the synthesis temperature, since during the annealing of the precursor in a muffle furnace, additional heat is released during the oxidation of the decomposition products of oligomeric chains formed by metal-citrate complexes. The study defines the main processes that occur during the formation of the target product using X-ray diffraction analysis and full-profile analysis according to the Rietveld method in the ReX program. They include the decomposition of oligomeric chains to calcium and aluminum oxides, the sintering of oxides into aluminate matrices of various compositions, and the formation of single-phase mayenite at 1200°C. Activation of the mayenite matrix with  $\text{Eu}^{3+}$  ions contributed to the production of red-orange phosphors. Matrices doped with  $\text{Eu}^{3+}$  ions in the range of activator concentrations of 1.250–1.875 mol.% relative to the molar amount of calcium were studied in this work. The band gap of mayenite is determined and the radiative transitions of luminescent materials based on it are considered.

**Keywords:** mayenite, photoluminescence, x-ray diffraction, europium (III), band-gap

**Acknowledgments:** This study was supported by the Tomsk State University Development Programme (Priority-2030).

**For citation:** Botvina, T.M., Mishenina, L.N. Red-orange phosphor based on mayenite activated with  $\text{Eu}^{3+}$  ions. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2023, 29, 60–72. doi: 10.17223/24135542/29/6

## Введение

Исследование люминесцентных свойств кристаллофосфоров не теряет актуальности с течением времени, что обусловлено широким и постоянно обновляющимся спектром применения люминофоров в науке, технике, медицине и повседневной жизни. Для неорганических матриц в качестве легирующих добавок наиболее востребованы редкоземельные элементы (РЗЭ), среди которых европий занимает особое положение. Спектр люминесценции кристаллофосфоров, активированных  $\text{Eu}^{3+}$ , состоит из множества полос, расщепление и интенсивность которых зависят от окружения активатора в матрице, что позволяет исследовать структуру полученного люминофора [1]. Кроме того, излучение люминофора находится в области 500–740 нм, что соответствует видимой области спектра от желтого до красного цвета.

Синтез люминофоров красного свечения особо актуален в настоящее время, поскольку они уступают по интенсивности синему и зеленому люминофорам, необходимым для получения белых светодиодов [2]. Среди неорганических матриц, используемых при синтезе люминофоров, наибольший интерес вызывают алюминаты щелочноземельных металлов (ЩЗМ) ввиду близости ионных радиусов последних с ионными радиусами лантаноидов, а также возможности получения соединений различного состава. В совокупности это позволяет получать люминофоры с интенсивным и длительным послесвечением, стойким к внешним воздействиям [3]. Различное соотношение ЩЗМ: Al в химическом составе матрицы позволяет получать алюминаты гексагональной, моноклинной, ромбической и кубической сингоний, среди которых наибольшую интенсивность имеют последние [4, 5].

Гептаалюминат додекакальция, или майенит ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ), имеет кубическую симметрию кристаллической решетки и способен образовывать твердые растворы замещения с лантаноидами, что характеризует его как перспективную матрицу для получения люминесцентных материалов [6].

Люминесцентные свойства веществ существенно зависят от способа получения исходной матрицы и ее последующего активирования, что требует как разработки эффективных способов синтеза люминофоров, так и установления связи между их структурой и свойствами. Применительно к майениту эти задачи и в настоящее время являются до конца не решенными. В связи с этим настоящая работа посвящена установлению оптимальных параметров синтеза майенита ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ) кубической сингонии цитрат-нитратным методом и исследованию люминесцентных свойств при его активировании ионами  $\text{Eu}^{3+}$ .

## Методы

Для получения-цитрат нитратным методом алюминатной матрицы  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$  и люминофоров на ее основе тетрагидрат нитрата кальция (хч), нонагидрат нитрата алюминия (хч) и моногидрат лимонной кислоты (хч) растворяли в минимальном количестве дистиллированной воды в мольном соотношении 12:14:36 соответственно при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке. Количество лимонной кислоты определялось как суммарное количество ионов кальция и алюминия в майените. Для получения люминофоров в качестве активатора использовали гексагидратнитрат европия(III) (хч), варьируя его концентрацию в диапазоне 1,250–1,875 мол. %. Полученные гомогенные растворы высушивали при 130°C в сушильном шкафу SNOL 58/350 и затем отжигали в муфельной печи SNOL 6/1300 в интервале температур 200–1 200°C.

Идентификацию фазового состава полученных образцов, количественное соотношение фаз, уточнение параметров решетки и координат атомов проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) на приборе Rigaku-MiniFlex 600 (CuK $\alpha$  излучение  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  в диапазоне углов  $2\theta$  от 3 до 80 со скоростью 2°/мин, шаг 0,02°) и с помощью полнопрофильного анализа по методу Ритвельда в программе ReX [7]. Кристаллические структуры строили в программе Vesta [8], используя базу данных ICSD и результаты полнопрофильного качественного и количественного анализа по методу Ритвельда. Люминесцентные свойства исследовали на спектрофлуориметре Solar CM2203. Спектры диффузного отражения в координатах  $F(R)$ –длина волны регистрировали на приборе Cary 100 с приставкой диффузного отражения. Ширину запрещенной зоны рассчитывали по формуле:

$$(F(R)hv)^n = c(hv - E_g),$$

где  $hv$  – энергия падающего фотона,  $c$  – константа пропорциональности,  $E_g$  – ширина запрещенной зоны (эВ),  $n$  – коэффициент мощности, отражающий разрешенный косвенный и прямой переходы для значения  $n = 0,5$  и 2 соответственно.

## Результаты и их обсуждение

Совместное растворение всех исходных компонентов способствует подавлению возможного гидролиза в растворе благодаря образованию цитратных комплексов, способствующих увеличению концентрации протонов в растворе [10]. Кроме того, более кислая среда раствора после одновременного смешения всех компонентов в сравнении с раздельным растворением исходных веществ создает неблагоприятные условия для замещения водорода гидроксильной функциональной группы лимонной кислоты, образуя цитратные комплексы за счет карбоксильных групп [11]. Гомогенные растворы высушивали при 130°C в сушильном шкафу. Удаление растворителя способствовало формированию аморфного геля за счет образования металл-

цитратных комплексов и их последующего связывания в олигомерные цепи [12]. Полученный прекурсор отжигали в муфельной печи.

На рис. 1 представлены дифрактограммы отожженного прекурсора майенита при температурах от 800°C. Анализ образцов, отожженных при температуре ниже 800°C, методом РФА неинформативен, поскольку аморфное гало не позволяло выявить существование каких-либо фаз в образцах. Дифрактограмма образца, отожженного при 800°C, также характеризуется большой долей аморфности, однако отдельные наиболее интенсивные рефлексы подтверждают разложение олигомерных структур с образованием карбоната кальция (\*) и оксида алюминия (♦).

Образцы, отожженные при температуре 900°C и выше, представляют собой кристаллические вещества, для которых возможен качественный и количественный анализ методом Ритвельда; полученные данные представлены в табл. 1. Метод считается достоверным при факторе недостоверности  $R_{wp} < 0,2$  и  $GoF < 2$ . В таком случае погрешность количественного определения фаз равна 1 мас. %, а погрешность при определении параметров элементарной ячейки составляет 0,05 Å [7].

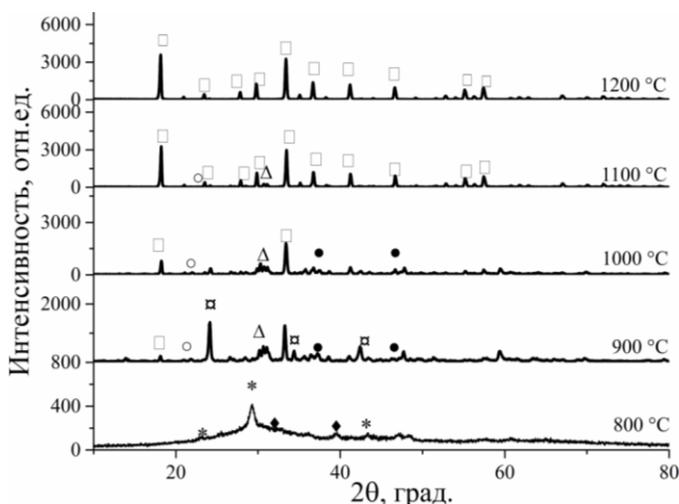
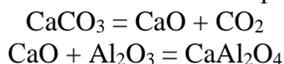


Рис. 1. Дифрактограммы исследуемых образцов, отожженных при различных температурах, где рефлексы, отмеченные символами, обозначают следующие фазы: □ –  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ , \* –  $CaO$ , • –  $Ca_2Al_2O_5$ , Δ –  $Ca_5Al_6O_{14}$ , ○ –  $Ca_4Al_6O_{13}$ , ● –  $Ca_9Al_6O_{18}$ , ◻ –  $CaAl_2O_4$

На основании полученных результатов, представленных в табл. 1 и на рис. 1, можно предположить реакции, протекающие при формировании целевого майенита. Увеличение температуры отжига до 900°C способствует разложению карбоната кальция на оксид кальция и углекислый газ и спонтанному спеканию оксидов в алюминатные матрицы различного состава:



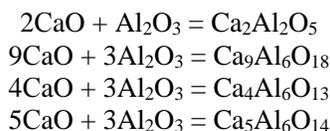
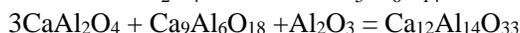


Таблица 1

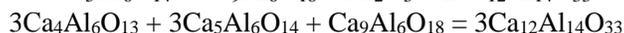
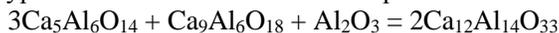
**Фазовый состав образцов, полученных при различных температурах отжига**

Температура отжига	900°C	1 000°C	1 100°C	1 200°C	
Наименование фазы найденной в образцах и ее содержание в образце в масс. %	Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub>	0,46	14,25	76,81	100
	Ca <sub>5</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>14</sub>	11,65	36,82	16,75	–
	Ca <sub>4</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	0,08	9,71	0,38	–
	Ca <sub>9</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	36,87	23,43	6,05	–
	CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	36,20	12,55	–	–
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,77	3,24	–	–
	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,61	–	–	–
	CaO	0,36	–	–	–
R-факторы	R <sub>p</sub> = 0,171377 R <sub>wp</sub> = 0,228540 R <sub>exp</sub> = 0,109440 GoF = 2,088258	R <sub>p</sub> = 0,124642 R <sub>wp</sub> = 0,173969 R <sub>exp</sub> = 0,111889 GoF = 1,554839	R <sub>p</sub> = 0,129366 R <sub>wp</sub> = 0,182454 R <sub>exp</sub> = 0,111889 GoF = 1,630667	R <sub>p</sub> = 0,128262 R <sub>wp</sub> = 0,179794 R <sub>exp</sub> = 0,107592 GoF = 1,67	

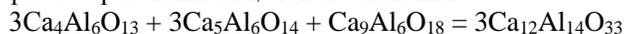
Уменьшение массового количества фаз CaO, Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при увеличении температуры до 1 000°C предполагает их дальнейшее спекание в более устойчивые алюминаты:



При температурах отжига 1 000 и 1 100°C также возможно спекание других алюминатов с образованием целевого майенита, поскольку с увеличением температуры его количество монотонно растёт:



Увеличение температуры отжига до 1 200°C способствует спеканию всех примесных фаз с образованием целевого майенита:



Структуру полученного майенита построили в программе Vesta по уточненным параметрам решетки и координатам атомов в программе ReX (рис. 2), используя CIF-файл из открытой базы данных [13].

Майенит представляет собой кубическую нанопористую цеолитоподобную структуру, которая имеет пространственную группу  $I\bar{4}3d$  и содержит две формульные единицы в кристаллической решетке ( $a = 11,98 \text{ \AA}$ ) [14]. Элементарная ячейка майенита включает в себя две формульные единицы, а именно  $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}(O^{2-})_2$ , первая из которых представляет собой

комбинацию из 12 «пустот» с положительно заряженным каркасом размером не более нанометра. Каждая из «пустот» с радиусом около 4 Å имеет эффективный заряд +1/3 (+4 для 12 «пустот») и связана с другими «пустотами» шестиатомными кольцами Ca–O–Al–O–Al–O. Вторая формульная единица включает два дополнительных каркасных иона кислорода, называемых свободными ионами кислорода, занимающих две «пустоты» на элементарную ячейку для компенсации положительного заряда решетки [14].

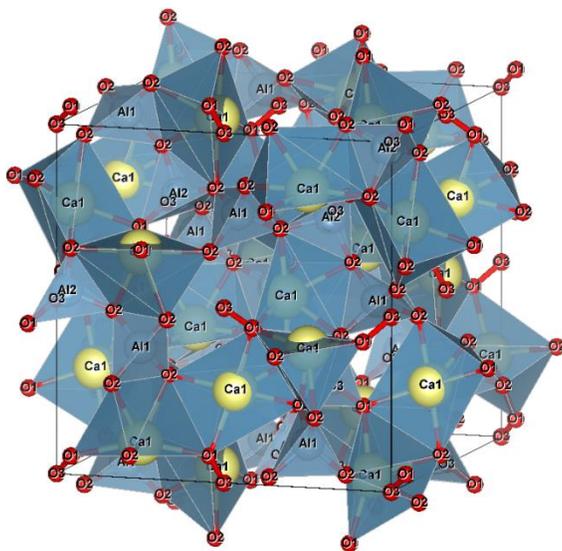


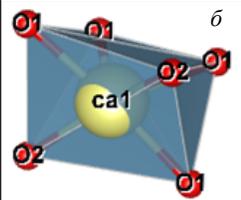
Рис. 2. Структура Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>, построенная в программе Vesta

Кальций занимает одну кристаллографическую позицию, окруженную шестью атомами кислорода, которая будет предпочтительна для замещения на ионы активатора при получении люминофора как твердого раствора замещения. Полиэдр окружения кальция в структуре и данные о расстоянии между атомами в матрице представлены в табл. 2.

Таблица 2

Таблица сравнения окружения кальция в матрице майенита (а) и люминофора состава Ca<sub>11,775</sub>Eu<sub>0,225</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>(б), полученного на его основе

Полиэдр окружения кальция, построенный в программе Vesta	Длины связей Ca–O в полиэдре	Параметры полученного полиэдра
<p style="text-align: right;"><i>a</i></p>	l(Ca <sub>1</sub> –O <sub>1</sub> ) = 2,39635(0) Å l(Ca <sub>1</sub> –O <sub>1</sub> ) = 2,39635(0) Å l(Ca <sub>1</sub> –O <sub>2</sub> ) = 2,38803(0) Å l(Ca <sub>1</sub> –O <sub>2</sub> ) = 2,38803(0) Å l(Ca <sub>1</sub> –O <sub>2</sub> ) = 2,52420(0) Å l(Ca <sub>1</sub> –O <sub>2</sub> ) = 2,52420(0) Å	Средняя длина связи = 2,4362 Å Объем полиэдра = 13,0543 Å <sup>3</sup> Индекс искажения = 0,02408 Квадратичное удлинение = 1,2977 Эффективное координационное число = 5,8604

Полиэдр окружения кальция, построенный в программе Vesta	Длины связей Ca–O в полиэдре	Параметры полученного полиэдра
	$l(\text{Ca}_1\text{--O}_1) = 2,37570(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Ca}_1\text{--O}_1) = 2,52090(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Ca}_1\text{--O}_2) = 2,40895(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Ca}_1\text{--O}_2) = 2,40895(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Ca}_1\text{--O}_1) = 2,37570(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Ca}_1\text{--O}_1) = 2,52090(0) \text{ \AA}$	Средняя длина связи = $2,4352 \text{ \AA}$ Объем полиэдра = $13,3605 \text{ \AA}^3$ Индекс искажения = $0,02447$ Квадратичное удлинение = $1,2767$ Эффективное координационное число = $5,8561$

Для люминесцентных материалов важными характеристиками являются чистота реагентов, количество введенного активатора и его равномерное распределение в матрице кристаллофосфора, однородность и монофазность продукта. Основываясь на результатах РФА, для получения люминофора использовали температуру отжига, равную  $1\ 200^\circ\text{C}$ . Концентрацию активатора варьировали в диапазоне  $1,25\text{--}1,875$  мол. % относительно замещения кальция в матрице алюмината. Дифрактограммы полученных люминофоров соответствуют однофазному майениту с небольшим смещением дифракционных максимумов (рис. 3), что подтверждает формирование твердых растворов замещения.

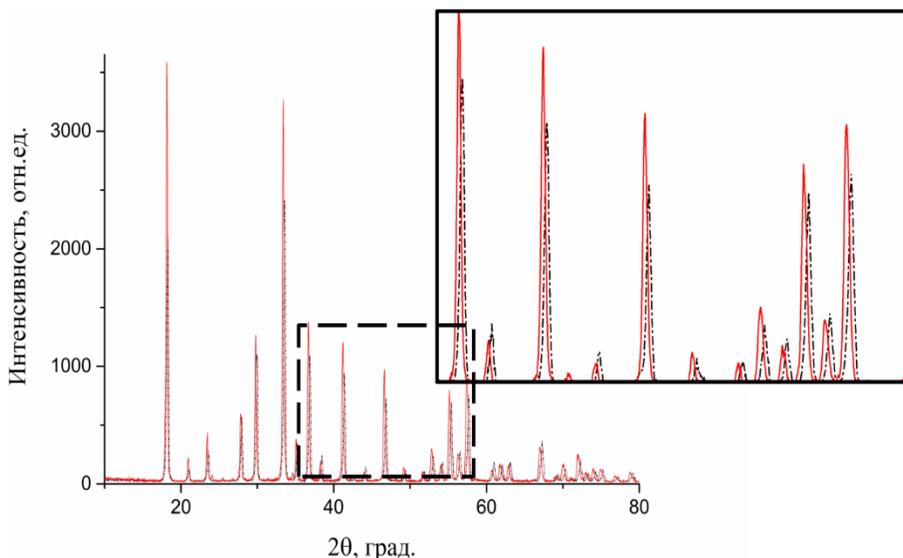


Рис. 3. Дифрактограммы майенита (черные пунктирные линии) и кристаллофосфора на его основе (красные сплошные линии), отожженных при  $1\ 200^\circ\text{C}$

Для люминофора на основе  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ , полученного при активации ионами европия(III) в количестве  $1,875$  мол. %, был проведен полнопрофильный качественный и количественный анализ по методу Ритвельда.

По уточненным параметрам решетки и координатам атомов построена структура люминофора в программе Vesta и определены параметры полиэдра, образующегося при окружении кальция атомами кислорода (см. табл. 2, б). При сравнении данных из табл. 2, а, б видно, что активация матрицы европия приводит к незначительным изменениям связей Ca/Eu–O, однако в целом наблюдается искажение полиэдра с увеличением его объема с 13,0543 до 13,3605 Å<sup>3</sup>. Истинные значения искажения полиэдра при создании твердого раствора замещения должны быть больше, поскольку в данном случае программа рассчитывает усредненные параметры замещенных и незамещенных положений иона кальция в матрице. Кроме того, компенсация заряда разноименных ионов Ca<sup>2+</sup> и Al<sup>3+</sup> способствует появлению вакансий в решетке кристаллофосфора:  $3\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Eu}^{3+} + \text{V}_{\text{Ca}}^{2+}$  [5].

Спектры люминесценции Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>:Eu<sup>3+</sup>, представленные на рис. 4, а, регистрировали при длине волны возбуждения 280 нм, которую установили по максимуму полос спектра возбуждения. Спектр фотолюминесценции содержит характерные для ионов Eu<sup>3+</sup> D<sub>0</sub>–<sup>7</sup>F<sub>1</sub> переходы, лежащие в желто-красной части видимого спектра (рис. 4, а, 5, б). Наиболее интенсивный <sup>5</sup>D<sub>0</sub>–<sup>7</sup>F<sub>2</sub> переход наблюдается в диапазоне 610–630 нм и расщеплен на 2 полосы. Интенсивность и расщепление данного электро-дипольного перехода очень сильно зависят от окружения Eu<sup>3+</sup>. Локальное окружение европия в данной матрице соответствует искаженной тригональной призме, которая относится к средней категории симметрии, что и обуславливает преобладание электро-дипольных переходов в полученном люминофоре. Отношение интенсивности данного перехода к переходу <sup>5</sup>D<sub>0</sub>–<sup>7</sup>F<sub>1</sub> подтверждает формирование центра свечения с окружением, соответствующим средней симметрии:  $I(^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_2)/I(^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_1) = 3,253$  [15]. Увеличение концентрации активатора до 1,875 мол. % способствует росту интенсивности свечения.

В верхнем правом углу рис. 4, б располагается фотография кюветы с белым порошком Ca<sub>11,775</sub>Eu<sub>0,225</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> под ксеноновой лампой с УФ-излучением. Для количественной оценки цвета всеобщим признанием сегодня пользуется система координат, основными цветами которой являются три нереальных теоретических невозпроизводимых цвета, обозначенных через XYZ, играющих роль математически удобных символов. Эта колориметрическая система МКО (Международная комиссия по освещению) XYZ принята как стандартная Международная система для количественной оценки цвета [16]. В программе LED Color Calculator определены координаты цветности полученного люминофора, которые обозначены в виде черной точки на диаграмме рис. 4, б.

Ширину запрещенной зоны люминесцентной матрицы определяли при установлении зависимости диффузного отражения при пересчете на  $(F(R)hv)^2$  от энергии фотонов  $hv$  (рис. 5, а). Широкая запрещенная зона маейнита характеризует матрицу как диэлектрик и объясняет большое значение энергии, необходимой для возбуждения люминесценции активированной матрицы ионами европия(III) ( $\lambda_{\text{возб}} = 280$  нм, средневолновой УФ).

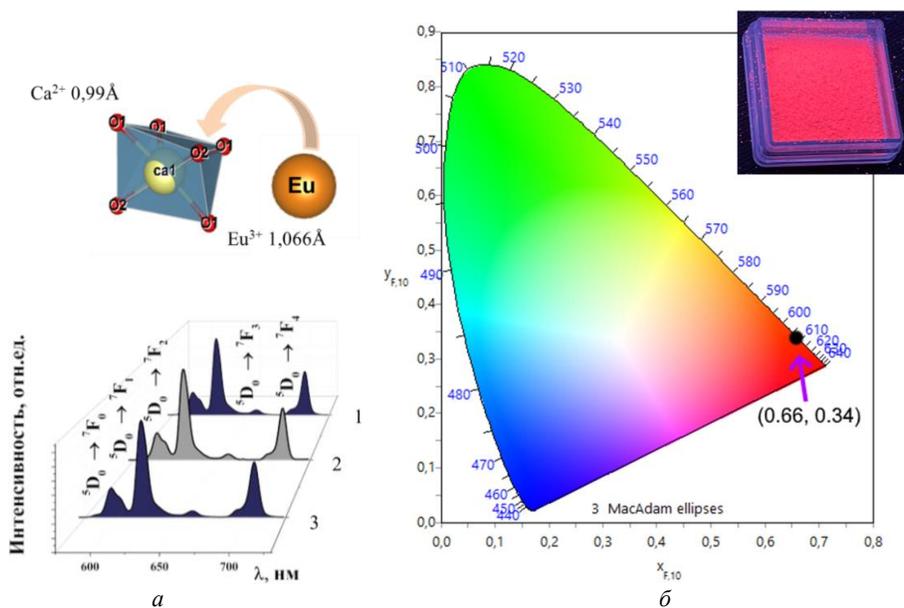


Рис.4. Спектры люминесценции  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ , активированного ионами  $\text{Eu}^{3+}$ , полученные при  $\lambda_{\text{возб}} = 280 \text{ нм}$  (а):  $\text{Ca}_{11,85}\text{Eu}_{0,15}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  (1),  $\text{Ca}_{11,8}\text{Eu}_{0,2}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  (2),  $\text{Ca}_{11,775}\text{Eu}_{0,225}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  (3); диаграмма цветности люминофора  $\text{Ca}_{11,775}\text{Eu}_{0,225}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  (б)

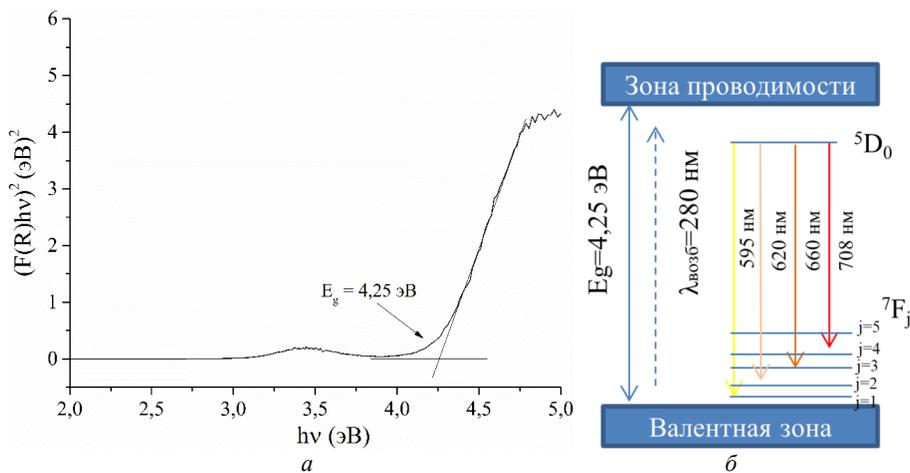


Рис.5. Зависимость  $(F(R)hv)^2$  от энергии фотонов  $hv$  для алюминатной матрицы на основе чистого майенита (а); диаграмма энергетических уровней (б)

## Выводы

Установлена температура формирования однофазного майенита кубической сингонии цитрат-нитратным методом, равная  $1200^\circ\text{C}$ . Получены

люминесцентные материалы красного цвета свечения. Исследовано строение матрицы и люминофоров, а также кристаллографическое окружение кальция, способного замещаться на активатор при получении твердых растворов замещения.

#### Список источников

1. Li Y., Gecevicus M., Qiu J. Long persistent phosphors – from fundamentals to applications // *Chemical Society Reviews*. 2016. № 45. P. 2090–2136.
2. Li J., Yan J., Wen D., Khan W.U., Shi J., Wu M., Su Q., Tanner P.A. Advanced red phosphors for white light-emitting diodes // *Journal of Materials Chemistry C*. 2016. № 4. P. 8611–8623.
3. Rao J., Wang Y., Wang W., Ke H., Li Y., Zhao Y., Diao Z., Jia D., Zhou Y. Mechanism of superior luminescent and high-efficiency photocatalytic properties of Eu-doped calcium aluminate by low-cost self-propagating combustion synthesis technique // *Scientific Reports*. 2017. № 7. P. 1–9.
4. Gedekar K., Wankhede S., Moharil S., Belekar R. Synthesis, crystal structure and luminescence in Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018. № 29. P. 6260–6265.
5. Barros B.S., De Oliveira R., Kulesza J., Melo V.R.M., Melo D.M.A., Alves Jr. S. Reddish-orange Ca<sub>3-x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: xEu<sup>3+</sup> nanophosphors: Fast synthesis and photophysical properties // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2015. № 78. P. 90–94.
6. Yang H., Wang R., Wang Y., Jiang J., Guo X. Synthesis and characterization of macroporous europium-doped Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> (C12A7: Eu<sup>3+</sup>) and its application in metal ion detection // *New Journal of Chemistry*. 2019. № 43. P. 8315–8324.
7. Bortolotti M., Lutterotti L., Lonardelli I. ReX: a computer program for structural analysis using powder diffraction data // *Journal of applied crystallography*. 2009. № 42. P. 538–539.
8. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // *Journal of Applied Crystallography*. 2011. № 44. P. 1272–1276.
9. Makula P., Pacia M., Macyk W. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra // *J. Phys. Chem. Lett*. 2018. № 9. P. 6814–6817.
10. Haijun Z., Xiaolin J., Yongjie Y., Zhanjie L., Daoyuan Y., Zhenzhen L. The effect of the concentration of citric acid and pH values on the preparation of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ultrafine powder by citrate sol-gel process // *Materials research bulletin*. 2004. № 39. P. 839–850.
11. Danks A.E., Hall S.R., Schnepf Z. The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis // *Materials Horizons*. 2016. № 3. P. 91–112.
12. Botvina T., Botvin V., Selyunina L., Mishenina L. Synthesis of Calcium Aluminate-Based Luminophores by the Citrate Nitrate Sol-Gel Process // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2018. № 63. P. 1262–1267.
13. Gražulis S., Chateigner D., Downs R.T., Yokochi A., Quirós M., Lutterotti L., Manakova E., Butkus J., Moeck P., Le Bail A. Crystallography Open Database—an open-access collection of crystal structures // *Journal of Applied Crystallography*. 2009. № 42. P. 726–729.
14. Eufinger J.-P., Schmidt A., Lerch M., Janek J. Novel anion conductors—conductivity, thermodynamic stability and hydration of anion-substituted mayenite-type cage compounds C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>: X (X= O, OH, Cl, F, CN, S, N) // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015, № 17. P. 6844–6857.
15. Tang Y., Ye Y., Liu H., Guo X., Tang H., Yin W., Gao Y. Hydrothermal synthesis of NaLa (WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: Eu<sup>3+</sup> octahedrons and tunable luminescence by changing Eu<sup>3+</sup> concentration and excitation wavelength // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017. № 28. P. 1301–1306.

16. Luo M.R. *Encyclopedia of color science and technology*. Berlin ; Heidelberg : Springer, 2016.

### References

1. Li Y., Gecevicius M., Qiu J. Long persistent phosphors – from fundamentals to applications. *Chemical Society Reviews*. 2016. № 45. P. 2090–2136.
2. Li J., Yan J., Wen D., Khan W.U., Shi J., Wu M., Su Q., Tanner P.A. Advanced red phosphors for white light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*. 2016. № 4. P. 8611–8623.
3. Rao J., Wang Y., Wang W., Ke H., Li Y., Zhao Y., Diao Z., Jia D., Zhou Y. Mechanism of superior luminescent and high-efficiency photocatalytic properties of Eu-doped calcium aluminate by low-cost self-propagating combustion synthesis technique. *Scientific Reports*. 2017. № 7. P. 1–9.
4. Gedekar K., Wankhede S., Moharil S., Belekar R. Synthesis, crystal structure and luminescence in  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ . *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018. № 29. P. 6260–6265.
5. Barros B.S., De Oliveira R., Kulesza J., Melo V.R.M., Melo D.M.A., Alves Jr. S. Reddish-orange  $\text{Ca}_3-x\text{Al}_2\text{O}_6: x\text{Eu}^{3+}$  nanophosphors: Fast synthesis and photophysical properties. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2015. № 78. P. 90–94.
6. Yang H., Wang R., Wang Y., Jiang J., Guo X. Synthesis and characterization of macroporous europium-doped  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ( $\text{C}_{12}\text{A}_7: \text{Eu}^{3+}$ ) and its application in metal ion detection. *New Journal of Chemistry*. 2019. № 43. P. 8315–8324.
7. Bortolotti M., Lutterotti L., Lonardelli I. ReX: a computer program for structural analysis using powder diffraction data. *Journal of Applied Crystallography*. 2009. № 42. P. 538–539.
8. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of applied crystallography*. 2011. № 44. P. 1272–1276.
9. Makula P., Pacia M., Macyk W. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra. *J. Phys. Chem. Lett.* 2018. № 9. P. 6814–6817.
10. Haijun Z., Xiaolin J., Yongjie Y., Zhanjie L., Daoyuan Y., Zhenzhen L. The effect of the concentration of citric acid and pH values on the preparation of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ultrafine powder by citrate sol-gel process. *Materials Research Bulletin*. 2004. № 39. P. 839–850.
11. Danks A.E., Hall S.R., Schnepf Z. The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons*. 2016. № 3. P. 91–112.
12. Botvina T., Botvin V., Selyunina L., Mishenina L. Synthesis of Calcium Aluminate-Based Luminophores by the Citrate Nitrate Sol-Gel Process. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2018. № 63. P. 1262–1267.
13. Gražulis S., Chateigner D., Downs R.T., Yokochi A., Quirós M., Lutterotti L., Manakova E., Butkus J., Moeck P., Le Bail A. Crystallography Open Database—an open-access collection of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*. 2009. № 42. P. 726–729.
14. Eufinger J.-P., Schmidt A., Lerch M., Janek J. Novel anion conductors—conductivity, thermodynamic stability and hydration of anion-substituted mayenite-type cage compounds  $\text{C}_{12}\text{A}_7: \text{X}$  (X= O, OH, Cl, F, CN, S, N). *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015. № 17. P. 6844–6857.
15. Tang Y., Ye Y., Liu H., Guo X., Tang H., Yin W., Gao Y. Hydrothermal synthesis of  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2: \text{Eu}^{3+}$  octahedrons and tunable luminescence by changing  $\text{Eu}^{3+}$  concentration and excitation wavelength. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017. № 28. P. 1301–1306.
16. Luo M.R. *Encyclopedia of color science and technology*. Berlin; Heidelberg: Springer, 2016.

**Сведения об авторах:**

**Ботвина Татьяна Михайловна** – ассистент Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: shaldyata@mail.ru

**Мишенина Людмила Николаевна** – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: lnmishenina@gmail.com

*Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

**Information about the authors:**

**Botvina Tatiana M.** – assistant, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: shaldyata@mail.ru

**Mishenina Liudmila N.** – PhD, docent, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: lnmishenina@gmail.com

*Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.*

*The authors declare no conflicts of interests.*

*Статья поступила в редакцию 22.11.2022; принята к публикации 09.02.2023  
The article was submitted 22.11.2022; accepted for publication 09.02.2023*

Научная статья

УДК 669.223.431:622'17

doi: 10.17223/24135542/29/7

## **Исследование закономерности поведения серебра при его извлечении сульфат-сульфитными растворами из сульфидного сырья**

**Виктор Иванович Сачков<sup>1</sup>, Роман Андреевич Нефедов<sup>2</sup>,  
Иван Вячеславович Амеличкин<sup>3</sup>, Родион Олегович Медведев<sup>4</sup>,  
Павел Сергеевич Щербаков<sup>5</sup>**

*1, 2, 3, 4, 5 Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Томск, Россия*

*<sup>1</sup> vicsachkov@gmail.com*

*<sup>2</sup> ronef88@yandex.ru*

*<sup>3</sup> amelichkinivan@gmail.com*

*<sup>4</sup> rodionmedvedev7@gmail.com*

*<sup>5</sup> xcrbgc@gmail.com*

**Аннотация.** Проведено исследование хвостов коллективной и цинковой флотации. Определены элементный, фазовый состав и распределение элементов на поверхности зерна исходного сырья. Установлено, что пиритовое сырье является технологически сложным и экономически невыгодным для переработки по классической цианидной технологии. Изучена возможность применения сульфит-сульфатных выщелачивающих растворов для извлечения серебра в раствор. Исследовано влияние параметров процесса на извлечение серебра растворами, содержащими сульфит и сульфат натрия. Определено, что увеличение концентрации сульфат-ионов приводит к смещению равновесия серебра в сторону твердой фазы. При этом увеличение концентрации сульфит-иона переводит серебро в раствор, это объясняется образованием устойчивого комплекса серебра с сульфит- или тиосульфат-ионом. Зависимость содержания серебра в растворе от водородного показателя имеет максимум в области pH 8–9, что согласуется с литературными данными о границах устойчивости сульфитного и тиосульфатного комплексов.

**Ключевые слова:** серебро, пирит, хвосты флотации, извлечение, упорное сырье, серосодержащие лиганды

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90146/20. Все исследования выполнены на оборудовании Томского регионального центра коллективного пользования Национального исследовательского Томского государственного университета. Центр поддержан грантом Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-15-2021-693 (№ 13.ЦКП.21.0012).

**Для цитирования:** Сачков В.И., Нефедов Р.А., Амеличкин И.В., Медведев Р.О., Щербаков П.С. Исследование закономерности поведения серебра при его извлечении сульфат-сульфитными растворами из сульфидного сырья // Вестник

Томского государственного университета. Химия. 2023. № 29. С. 73–82. doi: 10.17223/24135542/29/7

Original article

doi: 10.17223/24135542/29/7

## **Investigation of the regularities of the behavior of silver during its extraction by sulfate-sulfite solutions from sulfide raw materials**

**Viktor I. Sachkov<sup>1</sup>, Roman A. Nefedov<sup>2</sup>, Ivan V. Amelichkin<sup>3</sup>,  
Rodion O. Medvedev<sup>4</sup>, Pavel S. Sherbakov<sup>5</sup>**

*<sup>1, 2, 3, 4, 5</sup> National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia*

*<sup>1</sup> vicsachkov@gmail.com*

*<sup>2</sup> ronef88@yandex.ru*

*<sup>3</sup> amelichkinivan@gmail.com*

*<sup>4</sup> rodionmedvedev7@gmail.com*

*<sup>5</sup> xcrbgc@gmail.com*

**Abstract.** The study of collective and zinc flotation tailings was carried out. The elemental, phase composition and distribution of elements on the surface of the raw material grains were determined. It was defined that pyrite raw material is technologically difficult and economically unprofitable raw material for processing by the classical cyanide technology. The possibility of application of sulfite-sulfate leaching solutions for silver extraction in the solution was studied. Influence of the process parameters on silver recovery with solutions containing sulfite and sodium sulfate was studied. It was determined that increasing the concentration of sulfate ions leads to a shift of silver equilibrium towards the solid phase. At the same time increase of sulfite ion concentration transfers silver into solution, this can be explained by formation of stable silver complex with sulfite or thiosulfate ion. The dependence of the gold content in the solution on the hydrogen index has a maximum in the region of pH 8–9, which agrees with the literature data on the stability boundaries of sulfite and thiosulfate complexes.

**Keywords:** silver, pyrite, flotation tails, extraction, refractory raw material, sulfur-containing ligands

**Acknowledgments:** The study was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research within the framework of scientific project No. 20-33-90146/20. The analyses were carried out with the equipment of Tomsk Regional Core Shared Research Facilities Center of National Research Tomsk State University. Center was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation Grant no. 075-15-2021-693 (no. 13.RFC.21.0012)).

**For citation:** Sachkov, V.I., Nefedov, R.A., Amelichkin, I.V., Medvedev, R.O., Sherbakov, P.S. Investigation of the regularities of the behavior of silver during its extraction by sulfate-sulfite solutions from sulfide raw materials. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2023, 29, 73–82. doi: 10.17223/24135542/29/7

## Введение

Техногенные месторождения, такие как хвосты флотации медно-цинковых колчеданных руд, являются перспективным и доступным источником благородных металлов, сопоставимым по содержанию и запасам серебра с рудными месторождениями. В то же время они являются экологически опасными объектами [1–5]. К настоящему времени количество неутраченных отходов в Российской Федерации оценивается приблизительно в 82 млрд т [4]. Хвосты относятся к технологически «упорным» для классической цианидной технологии из-за тонкого вкрапления благородных металлов в структуру сульфидных минералов.

При этом в соответствии со Стратегией развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2035 г. [6] золото и серебро относятся к полезным ископаемым второй группы, для которых достигнутые уровни добычи недостаточно обеспечены запасами разрабатываемых месторождений. В связи с этим ежегодно увеличиваются объемы вовлечения бедного, упорного сырья, а также ужесточаются требования к степени извлечения благородных металлов и экологической безопасности, что увеличивает интерес к возможным вариантам селективных растворителей [7–10].

Таким образом, разработка растворителей на основе серосодержащих солей, а также различных их смесей с другими реагентами-активаторами для извлечения благородных металлов из сульфидного упорного сырья актуальна в настоящее время. В гетерогенной системе  $\text{FeS}_2$ –водный раствор, содержащей ионы-лиганды, существует множество обратимых реакций, в которых потребляются либо образуются ионы  $(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$ ,  $(\text{SO}_3)^{2-}$ ,  $(\text{HS})^-$  и др. Некоторые из них вносят значительный вклад в синтез серосодержащих лигандов *in situ*. При наличии в растворе нескольких лигандов форма нахождения и степень перехода благородных металлов в раствор будут зависеть от множества факторов: концентрации комплексообразующих компонентов, pH раствора, ионной силы, длительности процесса, температуры и др. Данные о влиянии этих параметров на равновесие серебра в подобных системах позволят оптимизировать процесс комплексной переработки упорного сульфидного сырья с извлечением благородных металлов.

## Материалы и методы

Для проведения исследований использовались хвосты коллективной и цинковой флотации, полученные от переработки смеси медно-цинковых руд Учалинского, Узельгинского и Талганского месторождений. По паспортным данным содержание золота в пробе составляет 1,01 г/т, серебра 20,7 г/т. Исследования фазового и химического состава сырья выполнены на оборудовании Томского регионального центра коллективного пользования Национального исследовательского Томского государственного университета. Центр поддержан грантом Министерства науки и высшего образования РФ № 075-15-2021-693 (№ 13.ЦКП.21.0012).

По результатам РФА в сырье преобладает дисульфид железа ( $\text{FeS}_2$ ). Арсенопирит является полными структурными аналогом орторомбического  $\text{FeS}_2$  и может изоморфно входить в его структуру.

По результатам масс-спектрометрического анализа и вольтамперометрического метода анализа содержание золота в исходной пробе составило 1,15 г/т, серебра – 13,6 г/т. По результатам масс-спектрометрического анализа в сырье содержится большое количество халькогенидов: As (1 418 г/т), Sb (60,80 г/т), а также цветных металлов, что негативно скажется на расходе  $\text{NaCN}$  при проведении классического цианистого процесса.

Были проведены исследования методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Приближение составляло  $\times 150$ , время экспозиции 240 мин. Содержания обнаруженных элементов представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Содержание основных компонентов**

Элемент	Массовое содержание, мас. % $\pm 0,1$	Атомное содержание, атом. % $\pm 0,1$
Кислород (O)	17,9	35,2
Магний (Mg)	1,8	2,3
Алюминий (Al)	2,5	3,0
Кремний (Si)	6,4	7,2
Сера (S)	26,6	26,1
Кальций (Ca)	3,6	2,9
Железо (Fe)	41,2	23,3

Основные элементы распределяются по зерну равномерно. Материал частично окислен. Для проведения процесса выщелачивания отбирали пробы исходного сырья методом квартования. Процесс выщелачивания серебра из хвостов коллективной и цинковой флотации имитировали в агитаторах. Массы исследуемых образцов составляли 100 г. Процесс осуществляли при комнатной температуре. Отношение твердого к жидкому Т:Ж = 1:2. Концентрация сульфита и сульфата натрия в растворах варьировала от 5 до 50 г/л. Также были проведены исследования по варьированию pH среды. Контроль уровня водородного показателя раствора (pH) осуществлялся добавлением в раствор водного аммиака ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Затем были проведены эксперименты по влиянию времени взаимодействия на процесс извлечения Ag. Время процесса выщелачивания варьировали от 1 до 120 ч.

Выщелачивание в агитационном режиме проводили в стеклянных стаканах объемом 1 000 мл при постоянном механическом перемешивании с помощью мешалки Senco S312-120 (Китай) при комнатной температуре. Разделение твердой и жидкой фракций проводилось с помощью нутч-фильтра.

**Результаты**

Проведены эксперименты по варьированию концентрации сульфит-ионов ( $\text{SO}_3$ )<sup>2-</sup> и сульфат-ионов ( $\text{SO}_4$ )<sup>2-</sup>. Условия проведения экспериментов представлены в табл. 2.

Условия экспериментов по извлечению серебра из сульфидного сырья растворами, содержащими  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{SO}_3^{2-}$

№	$C(\text{SO}_4^{2-})$ , моль/л $\pm 4 \cdot 10^{-4}$	$C(\text{SO}_3^{2-})$ , моль/л $\pm 4 \cdot 10^{-4}$	рН началь- ный $\pm 0,1$	Длительность процесса, ч	Концентрация Ag в растворе, моль/л $\pm 0,1 \cdot 10^{-6}$
Варьирование $\text{SO}_3^{2-}$					
1	$3,52 \cdot 10^{-2}$	$3,97 \cdot 10^{-2}$	7,0	5	$7,7 \cdot 10^{-2}$
2	$3,52 \cdot 10^{-2}$	$1,19 \cdot 10^{-1}$	7,0	5	$8,0 \cdot 10^{-2}$
3	$3,52 \cdot 10^{-2}$	$1,98 \cdot 10^{-1}$	7,0	5	$5,6 \cdot 10^{-2}$
4	$3,52 \cdot 10^{-2}$	$3,97 \cdot 10^{-1}$	7,0	5	$4,6 \cdot 10^{-2}$
Варьирование $\text{SO}_4^{2-}$					
5	$3,52 \cdot 10^{-2}$	$3,97 \cdot 10^{-2}$	9,0	5	$8,0 \cdot 10^{-2}$
6	$1,06 \cdot 10^{-1}$	$3,97 \cdot 10^{-2}$	9,0	5	$3,4 \cdot 10^{-2}$
7	$1,76 \cdot 10^{-1}$	$3,97 \cdot 10^{-2}$	9,0	5	$4,3 \cdot 10^{-2}$
8	$3,52 \cdot 10^{-1}$	$3,97 \cdot 10^{-2}$	9,0	5	$7,4 \cdot 10^{-2}$

Результаты экспериментов по варьированию концентраций компонентов выщелачивающей системы представлены в виде графиков зависимости содержания серебра в растворе от концентрации соответствующего компонента (рис. 1, 2). Содержание Ag в растворе в зависимости от концентрации  $(\text{SO}_3)^{2-}$  имеет минимум в области  $C(\text{SO}_3^{2-}) = 0,15\text{--}0,20$  моль/л (см. рис. 1). Это, вероятно, связано со смещением равновесия в сторону образования комплексов с конкурирующими металлами. Содержание серебра в зависимости от концентрации  $(\text{SO}_4)^{2-}$  снижается при концентрациях  $C(\text{SO}_4^{2-}) = 0,20\text{--}0,25$  моль/л, что связано с уменьшением активности ионов (см. рис. 2).

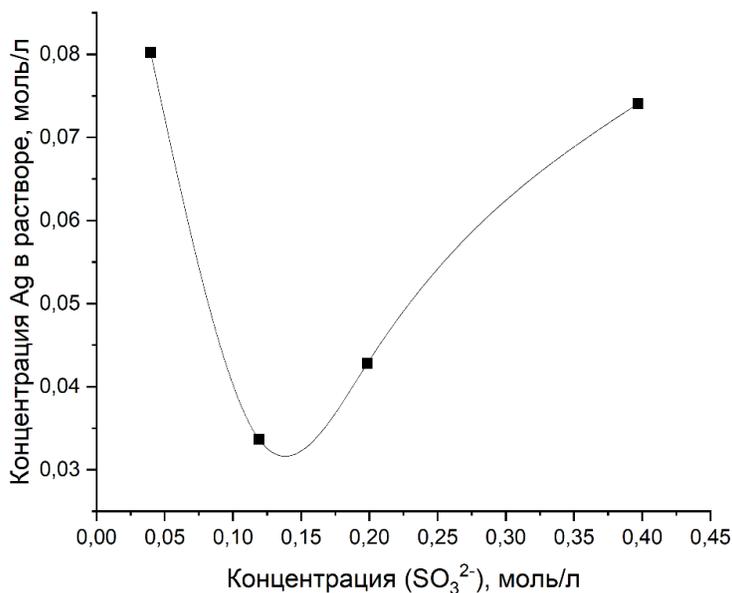


Рис. 1. Зависимость содержания Ag в растворе от концентрации  $\text{SO}_3^{2-}$

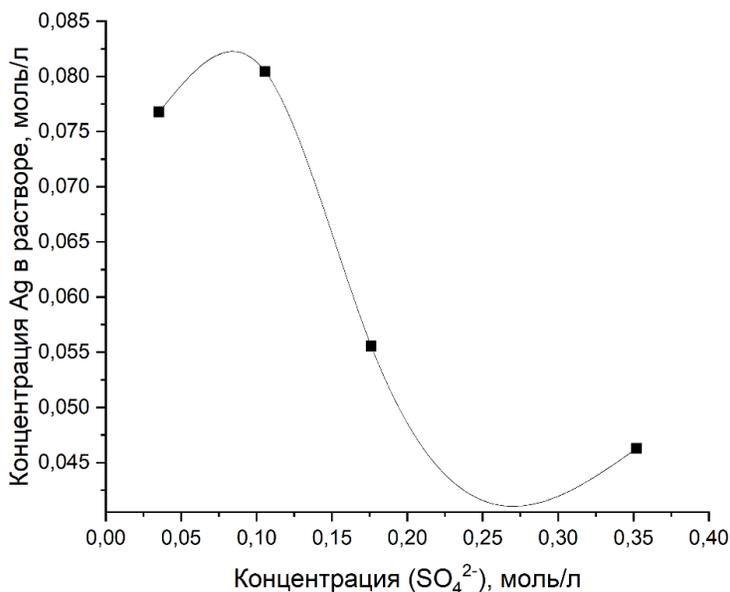


Рис. 2. Зависимость содержания Ag в растворе от концентрации SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Исследовано влияние водородного показателя (pH среды) на извлечение серебра растворами сульфита и сульфата натрия при их концентрациях 40 и 35 ммол/л, время проведения процесса 5 ч (табл. 3).

Таблица 3

**Результаты экспериментов по выщелачиванию пиритового сырья при варьировании водородного показателя**

№	pH начальный ± 0,1	Концентрация Ag в растворе, моль/л ± 0,1·10 <sup>-6</sup>
1	7,0	7,7·10 <sup>-2</sup>
2	8,0	6,2·10 <sup>-2</sup>
3	9,0	8,0·10 <sup>-2</sup>
4	10,0	7,1·10 <sup>-2</sup>

Результаты эксперимента по варьированию pH графически представлены на рис. 3. Кривая зависимости концентрации серебра от водородного показателя среды имеет максимум в области pH 8,5–9,5, что, вероятно, связано с образованием устойчивого комплекса серебра.

Также нами были проведены эксперименты по изучению влияния времени выщелачивания на извлечение серебра. Концентрации (SO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup> и (SO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> составляли 2,0·10<sup>-1</sup> и 1,8·10<sup>-1</sup> моль/л соответственно. Водородный показатель раствора pH 8. Время варьировало в диапазоне от 1 до 122 ч.

Результаты экспериментов по изменению длительности процесса представлены на рис. 4.

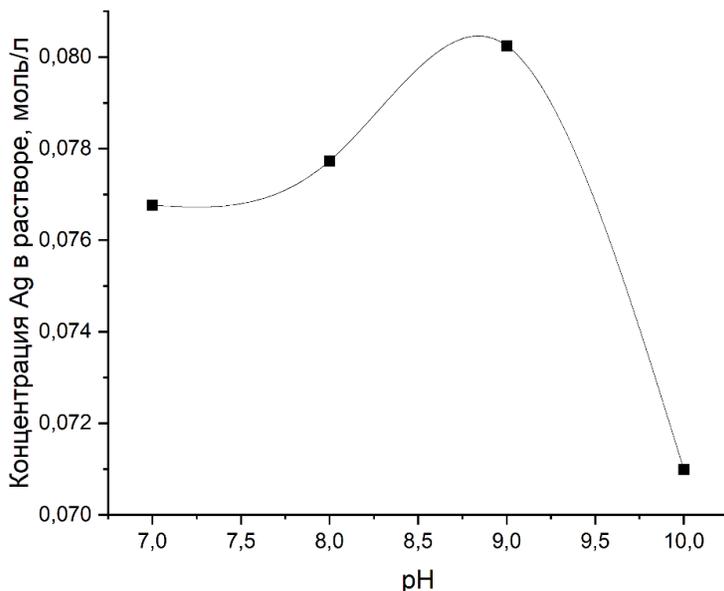


Рис. 3. Зависимость концентрации Ag в растворе от pH среды

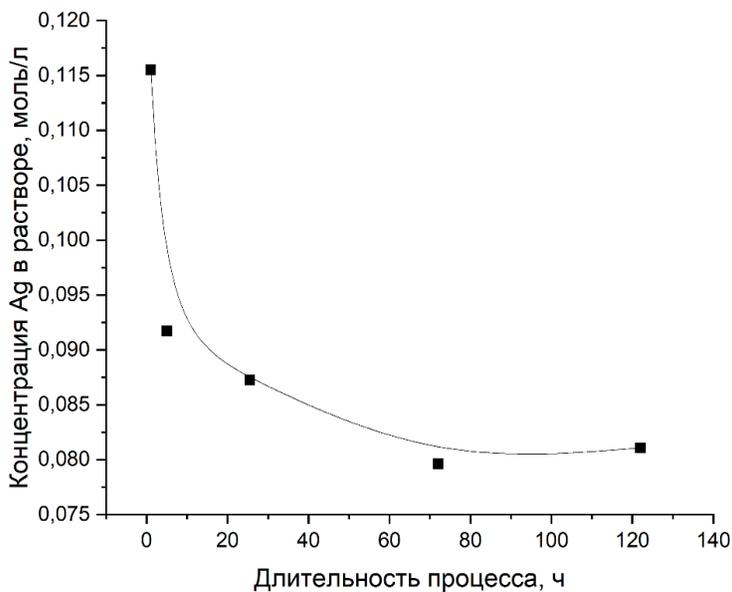


Рис. 4. Зависимость концентрации серебра в растворе от длительности процесса

Анализ экспериментальных данных показал, что с увеличением длительности процесса извлечение серебра уменьшается. Пиковое значение концентрации Ag в растворе достигнуто в течение первого часа обработки сырья. Далее концентрация Ag в растворе снижается, что связано с разрушением

комплекса и выпадением Ag из раствора в виде металлического серебра или нерастворимых соединений.

### **Выводы**

Установлено, что пиритовое сырье является технологически сложным и экономически невыгодным для переработки по классической цианидной технологии. Это связано как с наличием в нем большого количества халькогенидов, так и с тонким вкраплением благородных металлов в структуру пирита. При этом такое сырье является перспективным техногенным сырьем для получения благородных металлов, так как не требует дополнительных экономически затратных стадий по извлечению руды из недр, а также измельчения и классификации.

Были проведены исследования влияния параметров процесса на извлечение серебра растворами сульфита и сульфата натрия. Определено, что увеличение концентрации сульфат-ионов приводит к смещению равновесия серебра в сторону твердой фазы, что может быть связано со снижением активности комплексообразующих лигандов при увеличении ионной силы раствора. При этом увеличение концентрации сульфит-иона переводит серебро в раствор, это объясняется образованием устойчивого комплекса серебра с сульфит- или тиосульфат-ионом. Зависимость содержания серебра в растворе от водородного показателя имеет максимум в области pH 8–9, что согласуется с литературными данными о границах устойчивости сульфитного и тиосульфатного комплексов.

### **Список источников**

1. Polezhaev S.Yu., Fomenko I.V. et al. Sulphite method of definition of oxidate gold in sulfides // *Tsvetnye Metally*. 2015. Vol. 2015, № 2. P. 58–63.
2. Hannington M.D., Scott S.D. Sulfidation equilibria as guides to gold mineralization in volcanogenic massive sulfides: evidence from sulfide mineralogy and the composition of sphalerite // *Economic Geology*. 1989. Vol. 84, № 7. P. 1978–1995.
3. Genik-Sas-Berezowsky R.M., Sefton V.B., Gormely L.S. Recovery of precious metals from metal sulfides: pat. US 4070182 USA. Canada, 1978. P. 12.
4. Киселев Е.А. О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2019 году : государственный доклад. М., 2020. URL: [https://www.mnr.gov.ru/docs/o\\_sostoyanii\\_i\\_ispolzovanii\\_mineralno\\_syrevykh\\_resursov\\_rossiyskoy\\_federatsii/gosudarstvennyy\\_doklad\\_o\\_sostyanii\\_i\\_ispolzovanii\\_mineralno\\_syrevykh\\_resursov\\_rossiyskoy\\_federatsii/](https://www.mnr.gov.ru/docs/o_sostoyanii_i_ispolzovanii_mineralno_syrevykh_resursov_rossiyskoy_federatsii/gosudarstvennyy_doklad_o_sostyanii_i_ispolzovanii_mineralno_syrevykh_resursov_rossiyskoy_federatsii/)
5. Kantemirov V.D., Titov R.S., Yakovlev A.M. Evaluation of the Potential and Technology for Development of Deposits of Copper-Pyrites Ores in the Circumpolar Ural Zone // *Metallurgist*. 2019. Vol. 62, № 11–12. P. 1173–1180.
6. О стратегии развития минерально-сырьевой базы РФ до 2035 года : распоряжение Правительства РФ от 22.12.2018 № 2914-р. URL: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/72038606/>
7. Barani K., Kogani Y., Nazarian F. Leaching of complex gold ore using a cyanide-glycine solution // *Miner Eng*. 2022. Vol. 180. Art. 107475.
8. Lakshmanan V.I., Roy R., Gorain B. Gold and Silver Extraction // *Innovations and Breakthroughs in the Gold and Silver Industries*. Cham : Springer International Publishing, 2019.

9. Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд. Иркутск : Ирриредмет, 1999. 452 с.
10. Минеев Г.Г., Панченко А.Ф. Растворители золота и серебра в гидрометаллургии. М. : Metallurgia, 1994. 241 с.

### References

1. Polezhaev S.Yu., Fomenko I.V. et al. Sulphite method of definition of oxidate gold in sulfides. *Tsvetnye Metally*. 2015. Vol. 2015, № 2. P. 58–63.
2. Hannington M.D., Scott S.D. Sulfidation equilibria as guides to gold mineralization in volcanogenic massive sulfides: evidence from sulfide mineralogy and the composition of sphalerite. *Economic Geology*. 1989. Vol. 84, № 7. P. 1978–1995.
3. Genik-Sas-Berezowsky R.M., Sefton V.B., Gormely L.S. *Recovery of precious metals from metal sulfides*: pat. US 4070182 USA. Canada, 1978. P. 12.
4. Kiselev E.A. *O sostoyanii i ispol'zovanii mineral'no-syr'evykh resursov Rossijskoj Federacii v 2019 godu: Gosudarstvennyj doklad* [On the State and Use of Mineral Resources of the Russian Federation in 2019: State Report]. M., 2020. URL: [https://www.mnr.gov.ru/docs/o\\_sostoyanii\\_i\\_ispolzovanii\\_mineralno\\_syrevykh\\_resursov\\_rossiyskoy\\_federatsii/](https://www.mnr.gov.ru/docs/o_sostoyanii_i_ispolzovanii_mineralno_syrevykh_resursov_rossiyskoy_federatsii/gosudarstvennyj_doklad_o_sostyanii_i_ispolzovanii_mineralno_syrevykh_resursov_rossiyskoy_federatsii/) In Russian.
5. Kantemirov V.D., Titov R.S., Yakovlev A.M. Evaluation of the Potential and Technology for Development of Deposits of Copper-Pyrites Ores in the Circumpolar Ural Zone. *Metallurgist*. 2019. Vol. 62, № 11–12. P. 1173–1180.
6. *On the strategy for the development of the mineral resource base of the Russian Federation until 2035*: Decree of the Government of the Russian Federation of December 22, 2018 № 2914-р. URL: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/72038606/>
7. Barani K., Kogani Y., Nazarian F. Leaching of complex gold ore using a cyanide-glycine solution. *Miner Eng.* 2022. Vol. 180. Art. 107475.
8. Lakshmanan V.I., Roy R., Gorain B. Gold and Silver Extraction. *Innovations and Breakthroughs in the Gold and Silver Industries*. Cham: Springer International Publishing, 2019.
9. Lodeishchikov V.V. *Tekhnologiya izvlecheniya zolota i serebra iz upornykh rud* [Technology of extraction of gold and silver from refractory ores]. Irkutsk: Irgiredmet, 1999. 452 p. In Russian.
10. Mineev G.G., Panchenko A.F. *Rastvoriteli zolota i serebra v gidrometallurgii* [Solvents of gold and silver in hydrometallurgy]. Moscow: Metallurgia, 1994. 241 p. In Russian.

#### **Сведения об авторах:**

**Сачков Виктор Иванович** – доктор химических наук, заведующий лабораторией химических технологий Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: vicsachkov@gmail.com

**Нефедов Роман Андреевич** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химических технологий Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: ronf88@yandex.ru

**Амеличкин Иван Вячеславович** – аспирант химического факультета, младший научный сотрудник лаборатории химических технологий Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: amelichkinivan@gmail.com

**Медведев Родион Олегович** – младший научный сотрудник лаборатории химических технологий Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: rodionmedvedev7@gmail.com

**Щербаков Павел Сергеевич** – аспирант химического факультета, младший научный сотрудник лаборатории химических технологий Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: xcrbgc@gmail.com

*Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*Information about the authors:*

**Sachkov Viktor I.** – Doctor of Chemical Sciences, Head of the Chemical Technologies Laboratory, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: vicsachkov@gmail.com

**Nefedov Roman A.** – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Chemical Technologies Laboratory, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: ronef88@yandex.ru

**Amelichkin Ivan V.** – Graduate Student, Junior Researcher, Chemical Technologies Laboratory, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: amelichkinivan@gmail.com

**Medvedev Rodion O.** – Junior Researcher, Chemical Technologies Laboratory, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: rodionmedvedev7@gmail.com

**Sherbakov Pavel Sergeevich** – Graduate Student, Junior Researcher, Chemical Technologies Laboratory, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: xcrbgc@gmail.com

*Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.*

*The authors declare no conflicts of interests.*

*Статья поступила в редакцию 15.11.2022; принята к публикации 09.02.2023*

*The article was submitted 15.11.2022; accepted for publication 09.02.2023*

Научная статья

УДК 622.778:622.349.353.1(574.2)

doi: 10.17223/24135542/29/8

## **Переработка цирконового концентрата Обуховского месторождения**

**Виктор Иванович Сачков<sup>1</sup>, Роман Андреевич Нефедов<sup>2</sup>,  
Иван Вячеславович Амеличкин<sup>3</sup>, Родион Олегович Медведев<sup>4</sup>,  
Павел Сергеевич Щербаков<sup>5</sup>**

*1, 2, 3, 4, 5 Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Томск, Россия*

*<sup>1</sup> vicsachkov@gmail.com*

*<sup>2</sup> ronef88@yandex.ru*

*<sup>3</sup> amelichkinivan@gmail.com*

*<sup>4</sup> rodionmedvedev7@gmail.com*

*<sup>5</sup> xcrbgc@gmail.com*

**Аннотация.** Изучена возможность переработки цирконового концентрата Обуховского месторождения (Северный Казахстан) с целью получения товарного диоксида циркония, а также возможность дообогащения концентрата Обуховского ГОК путем сухой магнитной сепарации. По данным рентгенофлуоресцентного анализа на волнодисперсионном спектрометре XRF-1800 содержание циркония в пересчете на диоксид удалось поднять с 40 до 52,5 мас. % при степени извлечения циркония в немагнитную фракцию 95%. В магнитную фракцию перешли титан, железо и хром. Изучен процесс вскрытия цирконового концентрата спеканием с гидроксидом натрия. Для процесса вскрытия сырьем стала немагнитная фракция цирконового концентрата. Вскрытие проводилось в весовых соотношениях концентрата к щелочи 1:1,5 (120 г концентрата и 180 г гидроксида натрия) и 1:2 (100 г концентрата и 200 г гидроксида натрия) со временем вскрытия 1 или 2 ч (без учета времени нагрева – 1,5 ч) и температуре спекания от 550 до 620°C с шагом в 10°. Установлены наилучшие параметры вскрытия цирконового концентрата: при температуре 610°C и времени спекания 2 ч с весовым соотношением концентрата к щелочи 1:2 было достигнуто практически полное вскрытие циркония. Из спека цирконата натрия тремя способами был получен диоксид циркония. Первый использованный способ – растворение цирконата натрия в соляной кислоте с последующим высаливанием хлорида циркония соляной кислотой. Второй способ заключается в растворении спека в соляной кислоте с последующим добавлением серной кислоты и выделением основного сульфата циркония гидролизом. Также был апробирован способ вскрытия цирконата натрия серной кислотой и высаливания цирконилсерной кислоты. Выделенные осадки отделялись от маточного раствора и прокаливались при 950°C для получения оксида циркония. Максимальный выход продукта составил 68,5% при получении основного сульфата циркония. Максимальная чистота 97% по диоксиду циркония была достигнута при выделении и прокаливании основного хлорида циркония.

**Ключевые слова:** циркон, диоксид циркония, хлорид цирконила, основные сульфаты циркония, магнитная сепарация, пирометаллургия

**Благодарности:** Все исследования выполнены на оборудовании Томского регионального центра коллективного пользования Национального исследовательского Томского государственного университета. Центр поддержан грантом Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-15-2021-693 (№ 13.ЦКП.21.0012).

**Для цитирования:** Сачков В.И., Нефедов Р.А., Амеличкин И.В., Медведев Р.О., Щербаков П.С. Переработка цирконового концентрата Обуховского месторождения // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2023. № 29. С. 83–92. doi: 10.17223/24135542/29/8

Original article

doi: 10.17223/24135542/29/8

## **Processing of zircon concentrate from the Obukhov deposit**

**Viktor I. Sachkov<sup>1</sup>, Roman A. Nefedov<sup>2</sup>, Ivan V. Amelichkin<sup>3</sup>,  
Rodion O. Medvedev<sup>4</sup>, Pavel S. Sherbakov<sup>5</sup>**

*<sup>1, 2, 3, 4, 5</sup> National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia*

*<sup>1</sup> vicsachkov@gmail.com*

*<sup>2</sup> ronef88@yandex.ru*

*<sup>3</sup> amelichkinivan@gmail.com*

*<sup>4</sup> rodionmedvedev7@gmail.com*

*<sup>5</sup> xcrbgc@gmail.com*

**Abstract.** This article examines the possibility of processing zirconium concentrate Obukhov deposit (Northern Kazakhstan) in order to obtain commercial zirconium dioxide. The possibility of additional enrichment of the Obukhov mining and processing plant concentrate by dry magnetic separation was studied. According to the X-ray fluorescent analysis using XRF-1800 wave-dispersive spectrometer the zirconium content in dioxide equivalent was increased from 40% wt. to 52.5% wt., the degree of zircon recovery into the non-magnetic fraction was 95%. Titanium, iron and chromium were transferred to the magnetic fraction. The sintering process of zircon concentrate with sodium hydroxide was studied. The non-magnetic fraction of zircon concentrate was the raw material for the sintering process. The sintering was carried out in 1:1.5 weight ratio of concentrate to alkali (120 g concentrate and 180 g sodium hydroxide) and 1:2 weight ratio of concentrate to alkali (100 g concentrate and 200 g sodium hydroxide) with sintering time of 1 or 2 hours (excluding heating time - 1.5 hours) and sintering temperature from 550 to 620°C and in 10°C steps. The best sintering parameters of zirconate concentrate with alkali were achieved at 610°C and a sintering time of 2 hours with a weight ratio of concentrate to alkali of 1:2, at these parameters zircon reacted almost completely. Zirconium dioxide was obtained from sodium zirconate sinter by three methods. The first method used is the dissolution of sodium zirconate in hydrochloric acid followed by salting out the zirconium chloride with hydrochloric acid. The second method is dissolution of sodium sulfate in hydrochloric acid followed by addition of sulfuric acid and separation of basic zirconium sulfate by hydrolysis. The method of dissolving sodium zirconate with sulfuric acid and zirconylsulfuric acid salting out

was also tested. The precipitates were separated from the mother liquor and calcined at 950°C to produce zirconium oxide. The maximum yield of the product was 68.5% in obtaining basic zirconium sulfate. The maximum purity of 97% in zirconium dioxide was achieved at extraction and calcination of basic zirconium chloride.

**Keywords:** zircon, zirconium dioxide, zirconium chloride, basic zirconium sulfates, magnetic separation, pyrometallurgy

**Acknowledgments:** The analyses were carried out with the equipment of Tomsk Regional Core Shared Research Facilities Center of National Research Tomsk State University. Center was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation Grant no. 075-15-2021-693 (no. 13.RFC.21.0012)).

**For citation:** Sachkov, V.I., Nefedov, R.A., Amelichkin, I.V., Medvedev, R.O., Sherbakov, P.S. Processing of zircon concentrate from the Obukhov deposit. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2023, 29, 83–92. doi: 10.17223/24135542/29/8

## Введение

Минерал циркон представляет собой ортосиликат циркония  $ZrSiO_4$  и является основным источником циркония и гафния, содержащегося в цирконе в виде изоморфной примеси. Из-за ряда физических свойств и коррозионной стойкости металлический цирконий широко применяется как конструкционный материал в атомной и химической промышленности, а также имеет ограниченное применение в качестве лигатуры и раскислителя, в пиротехнике [1]. Однако большая часть циркона используется для изготовления литейных форм и для получения оксида циркония, необходимого для производства огнеупоров, керамики и эмалей.

Сырьевая база циркония в Казахстане в основном представлена титано-циркониевыми прибрежно-морскими россыпями [2]. Обуховское месторождение в Северо-Казахстанской области является крупным по запасам и средним по содержанию рудных компонентов среди таких россыпей. Месторождение представляет собой узел из трех генетически однородных россыпей: Березовской, Обуховской и Горьковской. Важными особенностями данного месторождения являются тонкозернистость рудного материала и простые геологические условия на месторождении.

Цирконовый концентрат Обуховского ГОК производится путем гравитационного обогащения на винтовых классификаторах и имеет низкое содержание циркония, что затрудняет получение диоксида циркония высокого качества. Из этого следует необходимость дообогащения цирконового концентрата Обуховского ГОК.

Химическая прочность минералов циркония не позволяет применять минеральные кислоты для его вскрытия, поэтому используются пирометаллургические методы и вскрытие соединениями фтора [3, 4]. В данной статье будет изучен процесс вскрытия цирконового концентрата гидроксидом натрия, а также применимость трех способов получения диоксида циркония из концентрата Обуховского месторождения.

## Методы

### *Материалы*

Исходное сырье для получения диоксида циркония – цирконовый концентрат Обуховского месторождения с содержанием  $ZrO_2$  40 мас. %. Для получения диоксида циркония использовались следующие реагенты: гидроксид натрия технический по ГОСТ Р 55064–2012, спирт этиловый технический по ГОСТ Р 55878–2013, соляная кислота ХЧ (ГОСТ 3118–77), серная кислота ХЧ (ГОСТ 4204–77).

### *Дообогащение цирконового концентрата*

Дообогащение цирконового концентрата производилось с помощью сухой магнитной сепарации на сепараторе ЭВС-10/5 НПК «Механобр-Техника» (рис. 1) при величине магнитной индукции в рабочей зоне сепаратора 1,4 Тл. Магнитная сепарация проводилась двукратно для более полного отделения магнитных минералов, в частности ильменита. Скорость подачи концентрата составляла 35 г/мин. Анализ исходного концентрата и полученных фракций осуществлялся с помощью рентгенофлуоресцентного анализа на волнодисперсионном спектрометре последовательного действия XRF-1800 (Центр коллективного пользования ТГУ).



Рис. 1. Электромагнитный валковый сепаратор ЭВС 10/5

### *Спекание со щелочью*

Вскрытие цирконового концентрата происходило методом спекания со щелочью. Для этого в железном стакане смешивались немагнитная фракция цирконового концентрата с измельченным гидроксидом натрия в весовых соотношениях 1:1,5 (120 г концентрата и 180 г гидроксида натрия) или 1:2 (100 г концентрата и 200 г гидроксида натрия). После смешивания стакан неплотно закрывался (для отведения паров воды, выделяющейся в процессе реакции) и помещался в муфельную печь на 1 или 2 ч (без учета времени нагрева – 1,5 ч). Температура спекания варьировала в диапазоне 550–620°C с шагом в 10°. Вскрытие циркона происходит по следующей реакции:



После остывания печи спек извлекался из стаканов путем выщелачивания водой. Полученная пульпа фильтровалась и промывалась горячей дистиллированной водой объемом 3 л, а затем 2%-ным раствором соляной кислоты объемом 1 л для удаления железа. Оценка степени вскрытия циркона производилась путем измерения массы нерастворившегося остатка после вскрытия спека концентрированной соляной кислотой.

#### ***Получение чистых соединений циркония***

Для получения чистых соединений циркония было выделено три способа: высаливание хлорида цирконила, гидролиз основного сульфата циркония и высаливание цирконилсерной кислоты. Выделение соединений циркония производилось методами, описанными Н.В. Барышниковым и соавт. [5]. Исходным сырьем на данном этапе являлся спек, полученный при 610°C, времени спекания 2 ч и соотношении масс концентрата и гидроксида натрия 1:2.

Получение осадка основного сульфата циркония проводилось следующим образом. В стеклянный стакан было перенесено 60 г цирконата натрия, 112 мл концентрированной соляной кислоты и 2 мл концентрированной серной кислоты. Вскрытие цирконата натрия происходит по реакции

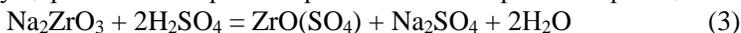


Смесь перемешивали на плитке в течение 2 ч при температуре 90°C, поддерживая исходный объем раствора добавлением дистиллированной воды. Полученный раствор фильтровали на стеклянном фильтре от осадка кремниевой кислоты и непрореагировавшей части. Осадок промывали горячей дистиллированной водой объемом 80 мл.

Полученный раствор хлорида циркония разбавляли водой до 1 л и доводили pH до 1,5 добавлением раствора аммиака. Затем в раствор добавляли 9 г концентрированной серной кислоты и кипятили его в течение 10 ч. Выделившийся осадок отделяли от раствора на бумажном фильтре «синяя лента» и сушили при температуре 120°C в течение суток.

При выделении хлорида цирконила растворение спека и фильтрация полученного раствора от кремниевой кислоты происходили так же, как и в предыдущем способе. Полученный в результате раствор упаривался до объема 80 мл, после чего в раствор добавлялись 80 мл концентрированной соляной кислоты и 5 мл этилового спирта. После этого смесь охлаждалась до 10°C и фильтровалась на стеклянном фильтре. Осадок хлорида цирконила промывали концентрированной соляной кислотой с добавлением этилового спирта (30 мл HCl и 2 мл спирта).

Для выделения цирконилсерной кислоты спек цирконата натрия массой 60 г и 123 г 60%-ного раствора серной кислоты загружались в стеклянный стакан. Между цирконатом натрия и серной кислотой протекает реакция



После этого смесь нагревали до 120°C и перемешивали в течение 1 ч. Исходный объем раствора поддерживали добавлением дистиллированной воды. Полученный раствор отфильтровывали от кремниевой кислоты на стеклянном фильтре. Осадок кремниевой кислоты промывали водой (~ 40 мл).

Раствор после фильтрации упаривали до объема 75 мл, после чего добавляли 45 г концентрированной серной кислоты. При этом происходит смещение равновесия реакции в сторону образования цирконилсерной кислоты:



Затем раствор охлаждали до 10°C. Полученный осадок дисульфата циркония фильтровали на стеклянном фильтре и промывали раствором серной и соляной кислот (64 мас. % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 мас. % HCl).

#### **Получение диоксида циркония**

Осадки хлорида цирконила, цирконилсерной кислоты и основного сульфата циркония переносили в алундовые тигли и отжигали в течение двух часов в муфельной печи при температуре 950°C [5]. Полученные порошки исследовались с помощью масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой AGILENT 7900 (Центр коллективного пользования ТГУ).

### **Результаты**

После проведения сухой магнитной сепарации содержание ZrO<sub>2</sub> удалось увеличить с 40 до 52,5% (полный элементный состав фракций представлен в табл. 1). Отношение массовых выходов магнитной и немагнитной фракций составило 1:3. Таким образом, извлечение циркония в немагнитную фракцию составляет 95%. В немагнитной фракции сконцентрировались цирконий, гафний, кремний. В магнитную фракцию перешли титан, железо, хром и марганец.

Таблица 1

**Элементный состав цирконового концентрата, полученных магнитной и немагнитной фракций**

№	Компонент	Мас. %	Компонент	Мас. %	Компонент	Мас. %
	Цирконовый концентрат		Немагнитная фракция		Магнитная фракция	
1	O	30,961	Zr	38,797	Ti	38,023
2	Zr	29,570	O	30,726	O	35,831
3	Ti	18,885	Si	24,323	Fe	8,977
4	Si	14,574	Ti	3,288	Zr	6,820
5	Fe	2,543	Hf	1,297	Si	4,282
6	Hf	1,061	Al	0,537	Cr	2,243
7	Al	0,840	I	0,230	Al	1,764
8	Cr	0,790	Fe	0,197	Mn	0,530
9	Y	0,192	Y	0,183	Hf	0,280
10	Mn	0,172	P	0,081	Mg	0,249
11	P	0,121	Ca	0,063	P	0,218
12	Ca	0,096	Cr	0,063	Nb	0,185
13	Th	0,031			Y	0,160
14	Os	0,028			Ca	0,109

Результаты определения степени вскрытия цирконового концентрата щелочью представлены на рис. 2. Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что увеличение времени спекания и избыток гидроксида натрия

значительно увеличивают степень вскрытия. Практически полное вскрытие циркона наблюдается при соотношении масс цирконового концентрата и щелочи 1:2 и температуре 610–620°C.

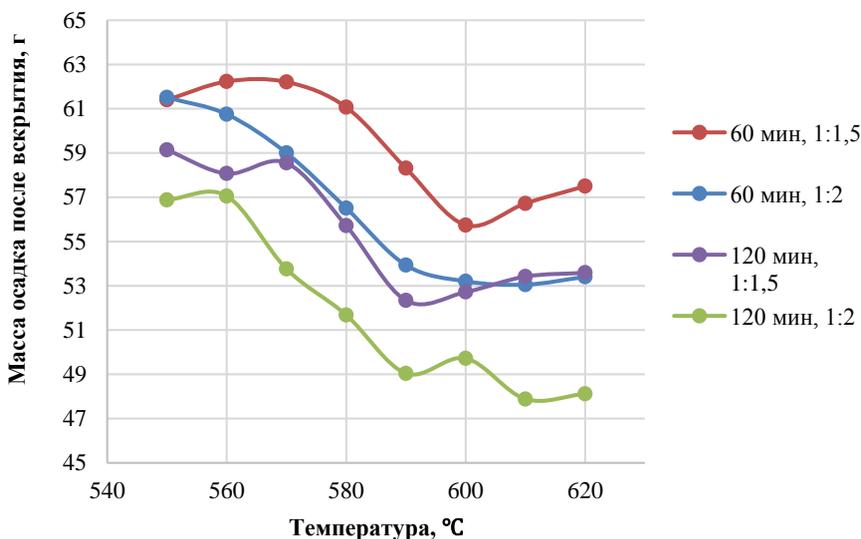


Рис. 2. Масса осадка после растворения спека соляной кислотой

Химический состав диоксида циркония, полученного после прокаливания хлорида цирконила, основного сульфата циркония и цирконилсерной кислоты, представлен в табл. 2. Массы диоксида циркония, полученного из хлорида цирконила, основного сульфата циркония и цирконилсерной кислоты составили 19,16 г (выход 51%), 26,03 г (выход 68,5%) и 16,38 г (выход 43,1%) соответственно.

Таблица 2

**Химический состав диоксида циркония, полученного после прокалики хлорида цирконила и основного сульфата циркония**

№	Характеристика	Значение, масс. %		
		Продукт из хлорида	Продукт из основного сульфата	Продукт из основного сульфата
1	Массовое содержание $ZrO_2$	96,988	93,671	94,285
2	Массовое содержание $TiO_2$	1,200	1,421	1,710
3	Массовое содержание $Fe_2O_3$	0,380	1,972	1,923
4	Массовое содержание $SiO_2$	0,900	1,912	1,535
5	Массовое содержание $U_3O_8$	0,006	0,012	0,010
6	Массовое содержание $Y_2O_3$	0,176	0,223	0,275
7	Массовое содержание $CaO$	0,058	0,155	0,095
8	Массовое содержание $Nb_2O_5$	0,014	0,016	0,016
9	Массовое содержание $MoO_3$	0,218	0,282	0,149

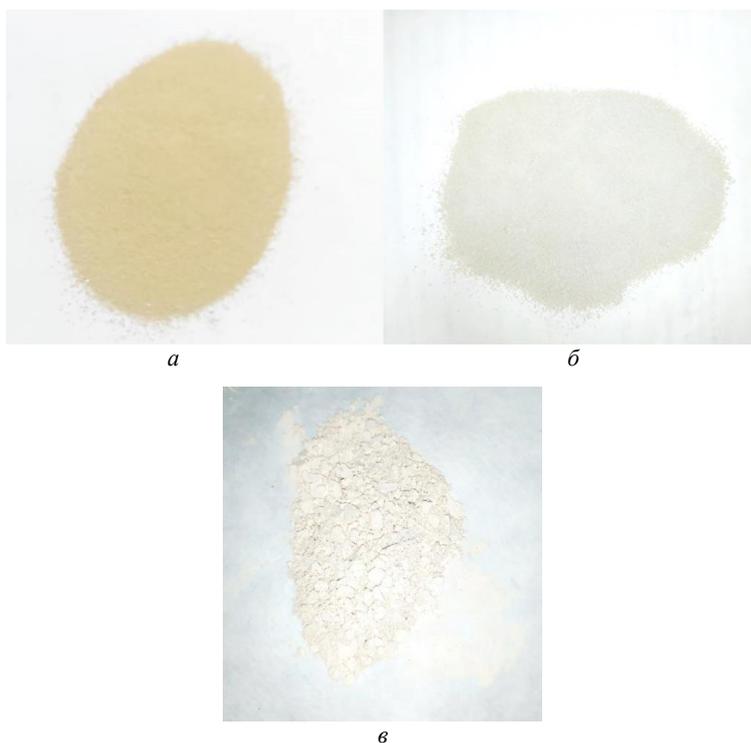


Рис. 3. Внешний вид диоксида циркония, полученного из основного сульфата циркония (а) и хлорида цирконила (б) и цирконилсерной кислоты (в)

Внешний вид полученных порошков представлен на рис. 3.

### **Выводы**

Проведено дообогащение исходного цирконового концентрата методом сухой магнитной сепарации. Найлены оптимальные параметры вскрытия цирконового концентрата гидроксидом натрия с получением цирконата натрия.

Получены образцы диоксида циркония путем прокаливания хлорида цирконила, основного сульфата циркония и цирконилсерной кислоты. Максимальный выход продукта составил 68,5% при получении основного сульфата циркония; максимальная чистота 97% по диоксиду циркония была достигнута при выделении и прокаливании основного хлорида циркония.

Доказана применимость трех способов получения диоксида циркония к концентрату Обуховского месторождения, однако требуется дальнейшая доработка методик для повышения выхода диоксида циркония и увеличения чистоты путем дополнительной очистки от железа и кремния. Планируется улучшить отделение кремния на этапах промывки цирконата натрия и его вскрытия, а также провести восстановление железа до  $Fe^{2+}$  перед выделе-

нием основного сульфата циркония для предотвращения загрязнения осадка железом.

#### Список источников

1. Ажажа В.М., Вьюгов П.Н., Лавриненко С.Д. и др. Цирконий и его сплавы: технологии производства, области применения. Харьков : НН ХФТИ, 1998. 89 с.
2. Редкие металлы и редкие земли Казахстана / ред. Б.С. Ужкенов, Г.Р. Бекжанов, Л.Б. Иванов. Алматы : КазГЕО, 2011. 277 с.
3. Дьяченко А.Н. Фтороаммонийная технология переработки циркона // Химическая промышленность сегодня. 2006. № 7. С. 22–26.
4. Богатырева Е.В. Критерии оценки химической устойчивости минералов // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2013. № 1. С. 153–169.
5. Барышников Н.В., Гегер В.Э., Денисова Н.Д. и др. Металлургия циркония и гафния / под ред. Л.Г. Нехамкина. М. : Metallurgia, 1979. 208 с.

#### References

1. Azhazha V.M., Vyugov P.N., Lavrinenko S.D. et al. *Cirkonij i ego splavy: tekhnologii proizvodstva, oblasti primeneniya* [Zirconium and Its Alloys: Production Technology, Applications]. Kharkov: National Research Institute of Physical Technology, 1998. 89 p. In Russian.
2. Uzhkenov B.S., Bekzhanov G.R., Bekzhanov B.R., Ivanov L.B. *Redkie metally i redkie zemli Kazahstana* [Rare metals and rare earths of Kazakhstan]. Almaty: KazGEO, 2011. 277 p. In Russian.
3. Diachenko A.N. Ftoroammonijnaya tekhnologiya pererabotki cirkona [Fluoroammonium zircon processing technology]. *Chemical Industry Today*. 2006. № 7. P. 22–26. In Russian.
4. Bogatyreva E.V. Kriterii ocenki himicheskoy ustojchivosti mineralov [Criteria for assessing the chemical stability of minerals]. *Physico-technical problems of development of minerals*. 2013. № 1. P. 153–169. In Russian.
5. Baryshnikov N.V., Geger V.E., Denisova N.D. et al. *Metallurgiya cirkoniya i gafniya* [Metallurgy of zirconium and hafnium]. Moscow: Metallurgy, 1979. 208 p. In Russian.

#### *Сведения об авторах:*

**Сачков Виктор Иванович** – доктор химических наук, заведующий лабораторией химических технологий Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: vicsachkov@gmail.com

**Нефедов Роман Андреевич** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химических технологий Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: ronef88@yandex.ru

**Амеличкин Иван Вячеславович** – аспирант химического факультета, младший научный сотрудник лаборатории химических технологий Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: amelichkinivan@gmail.com

**Медведев Родион Олегович** – младший научный сотрудник лаборатории химических технологий Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: rodionmedvedev7@gmail.com

**Щербаков Павел Сергеевич** – аспирант химического факультета, младший научный сотрудник лаборатории химических технологий Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: xcrbgc@gmail.com

**Вклад авторов:** все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

***Information about the authors:***

**Sachkov Viktor I.** – Doctor of Chemical Sciences, Head of the Chemical Technologies Laboratory, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: vicsachkov@gmail.com

**Nefedov Roman A.** – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Chemical Technologies Laboratory, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: ronef88@yandex.ru

**Amelichkin Ivan V.** – Graduate Student, Junior Researcher, Chemical Technologies Laboratory, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: amelichkinivan@gmail.com

**Medvedev Rodion O.** – Junior Researcher, Chemical Technologies Laboratory, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: rodionmedvedev7@gmail.com

**Sherbakov Pavel Sergeevich** – Graduate Student, Junior Researcher, Chemical Technologies Laboratory, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: xrbgc@gmail.com

***Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.***

***The authors declare no conflicts of interests.***

*Статья поступила в редакцию 30.11.2022; принята к публикации 09.02.2023*

*The article was submitted 30.11.2022; accepted for publication 09.02.2023*

Научная статья

УДК 54-31:546.655/814

doi: 10.17223/24135542/29/9

## **Оптические свойства и фотокаталитическая активность тонкопленочной гетероструктуры $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$**

**Дарья Максимовна Скрылева<sup>1</sup>, Ольга Сергеевна Халипова<sup>2</sup>,  
Светлана Анатольевна Кузнецова<sup>3</sup>**

*1, 2, 3 Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Томск, Россия*

*1 scrdasha@yandex.ru*

*2 chalipova@mail.ru*

*3 onm@chem.tsu.ru*

**Аннотация.** Известно, что утилизация сточных вод без надлежащей очистки создает экологические проблемы. Перспективным является фотокаталитическое разложение органических загрязнителей в сточных водах. Этот метод привлек внимание ученых своей простотой и дешевизной. В качестве фотокатализаторов используются в основном порошкообразные полупроводниковые оксидные материалы, обладающие хорошими адсорбционными свойствами по отношению к органическим веществам, фотохимической стабильностью и нетоксичностью. Такие свойства имеют оксиды олова(IV), титана(IV), цинка(II) и церия(IV). В последнее время показана возможность применения в качестве фотокатализаторов тонкопленочных материалов, которые упрощают технологию их удаления из очищенной воды. Кроме того, известно, что гетероструктуры усиливают фотокаталитическую активность материала, в том числе и за счет уменьшения ширины запрещенной зоны, что позволяет больше поглощать веществам в видимой области спектра.

В данной работе проведено сравнение оптических свойств тонкопленочных материалов  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  и  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$  на кварцевых подложках, полученных золь-гель методом из пленкообразующих растворов на основе нитрата церия(III) или/и хлорида олова(IV) с салициловой кислотой. Толщина, показатель преломления пленок изучены методом эллипсометрии, пропускающая способность исследована спектрофотометрией. Фотокаталитические свойства тонкопленочных материалов  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$  показаны в модельной реакции разложения органического красителя метиленового синего под УФ-излучением (312 нм) при дневном свете и в темноте. Установлено, что пленки с гетероструктурой  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$  толщиной 124 нм, показателем преломления 1,33 и значением коэффициента пропускания более 70% в диапазоне длин волн 440–1 000 нм поглощают в видимой области спектра больше, чем тонкопленочные материалы  $\text{SnO}_2$  и  $\text{CeO}_2$ . Фотокаталитическая активность пленок  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$  под УФ-воздействием при дневном освещении выше, чем их фотокаталитическая активность под УФ-воздействием в темноте. При дневном освещении под УФ-облучением метиленового синего разлагается за одно и то же время в 1,2 раза больше, чем под УФ-излучением в темноте.

**Ключевые слова:** оксид церия(IV), оксид олова(IV), пленки, гетероструктура, фотокатализатор

**Благодарности:** Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

**Для цитирования:** Скрылева Д.М., Халипова О.С., Кузнецова С.А. Оптические свойства и фотокаталитическая активность тонкопленочной гетероструктуры  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$  // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2023. № 29. С. 93–103. doi: 10.17223/24135542/29/9

Original article

doi: 10.17223/24135542/29/9

## Optical properties and photocatalytic activity of the $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$ thin-film heterostructure

Daria M. Skryleva<sup>1</sup>, Olga S. Khalipova<sup>2</sup>, Svetlana A. Kuznetsova<sup>3</sup>

<sup>1, 2, 3</sup> National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia

<sup>1</sup> *scrdasha@yandex.ru*

<sup>2</sup> *chalipova@mail.ru*

<sup>3</sup> *onm@chem.tsu.ru*

**Abstract.** It is known that the disposal of wastewater without proper treatment creates environmental problems. One of its solutions is the photocatalytic decomposition of organic pollutants in wastewater. This method attracted the attention of scientists for its simplicity and low cost. As photocatalysts, mainly powdered semiconductor oxide materials are used, which have good adsorption properties with respect to organic substances, photochemical stability and non-toxicity. Such properties are possessed by oxides of tin (IV), titanium (IV), zinc (II) and cerium (IV). Recently, the possibility of using thin-film materials as photocatalysts has been shown, which simplifies the technology of their removal from purified water. In addition, it is known that heterostructures enhance the photocatalytic activity of the material, including by reducing the band gap, which makes it possible for substances to absorb more in the visible region of the spectrum.

In this work, we compared the optical properties of thin-film materials  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ , and  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$  on quartz substrates obtained by the sol-gel method from film-forming solutions based on cerium(III) nitrate or tin(IV) chloride with salicylic acid. The thickness and refractive index of the films were studied by ellipsometry, the transmittance was studied by spectrophotometry. The photocatalytic properties of  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$  thin-film materials are shown in a model reaction of the decomposition of the organic dye methylene blue under UV radiation (312 nm) in daylight and in the dark. It has been found that films with  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$  heterostructure 124 nm thick, a refractive index of 1.33, and a transmittance of more than 70% in the wavelength range of 440–1000 nm absorb more in the visible spectral region than  $\text{SnO}_2$  and  $\text{CeO}_2$  thin-film materials. The photocatalytic activity of  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$  films under UV exposure in daylight is higher than their photocatalytic activity under UV exposure in the dark. Methylene blue decomposes 1.2 times more in the same time under UV irradiation in daylight than its decomposition under UV irradiation in the dark.

**Keywords:** cerium(IV) oxide, tin(IV) oxide, films, heterostructure, photocatalyst

**Acknowledgments:** This study was supported by the Tomsk State University Development Programme (Priority-2030).

**For citation:** Skryleva, D.M., Khalipova, O.S., Kuznetsova, S.A. Optical properties and photocatalytic activity of the CeO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> thin-film heterostructure. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2023, 29, 93–103. doi: 10.17223/24135542/29/9

## Введение

Одной из важнейших задач, стоящих перед учеными, является очистка сточных вод промышленных предприятий, содержащих токсичные загрязнители, например органические красители. В настоящее время широко применяется фотокаталитическая очистка сточных вод. Используемые порошковые фотокатализаторы, представляющие собой полупроводниковые оксиды, такие как TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO, проявляют фотокаталитическую активность при УФ-облучении. Так как УФ-излучение составляет менее 5% от всего излучения солнечного света, это делает неэффективным использование подобных катализаторов при естественном дневном освещении. Именно поэтому требуется разработка новых составов фотокаталитически активных материалов, позволяющих использовать более широкий диапазон солнечного излучения.

Из трех вышеуказанных оксидов наибольший интерес представляет SnO<sub>2</sub> [1–3]. Оксид олова(IV) является химически стабильным, нетоксичным полупроводником *n*-типа с шириной запрещенной зоны 2,5–3,7 эВ [1, 2, 4]. Повысить фотокаталитическую активность материалов на основе SnO<sub>2</sub> и эффективность использования солнечной энергии в фотокатализе возможно за счет создания гетероструктур SnO<sub>2</sub> с другими полупроводниковыми соединениями [1]. Таким соединением может выступать диоксид церия, который также обладает свойствами фотокатализатора [5–7] благодаря тому, что является полупроводником *n*-типа с шириной запрещенной зоны 2,8–4,9 эВ [2, 5, 7]. Этот оксид характеризуется кислородной нестехиометрией и «легкостью» перехода между окисленной и восстановленной формами церия (Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup>). Так, в работе [8] показано, что степень разложения 2-нитрофенола с использованием в качестве фотокатализатора гетероструктур SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> достигает 80% за 4 ч, тогда как использование индивидуальных оксидов позволяет разложить за аналогичный период времени не более 75% загрязнителя. Увеличение фотокаталитической активности композитов SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> по сравнению с индивидуальными оксидами также отмечено в работе [9], где показано, что использование композита позволяет за 90 мин достигнуть 90%-ного разложения органического красителя метиленового синего под действием УФ-облучения. Авторами работы [10] установлено, что порошковые фотокатализаторы SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> с содержанием 7 мас. % диоксида церия проявляют фотокаталитическую активность в реакции разложения красителя прямого черного 38 под действием солнечного излучения. При этом достигается 60%-ное разложение образца за 240 мин. Для удаления порошковых фотокатализаторов из очищаемых растворов необходимо проведение таких операций, как центрифугирование и фильтрация, что усложняет применение данных материалов на реальных объектах. Поэтому интерес представляет

создание фотокаталитически активных материалов в виде тонкопленочных соединений на прозрачных носителях, что позволит упростить технологию фотокаталитической очистки сточных вод.

Данная работа посвящена изучению фотокаталитической активности тонкопленочных гетероструктур  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$  на кварцевых подложках в реакции разложения органического красителя метиленового синего.

### Экспериментальная часть

Тонкопленочные гетероструктуры  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$  были получены путем сплошного нанесения пленок  $\text{CeO}_2$  и  $\text{SnO}_2$  на кварцевую подложку размером  $1,0 \times 2,5 \pm 0,2$  см. Пленки  $\text{CeO}_2$  и  $\text{SnO}_2$  были получены из пленкообразующих растворов (ПОР) на основе нитрата церия(III) (чистота реагента 99,9 мас. %) и хлорида олова(IV) (чистота реагента 99,9 мас. %) соответственно с добавкой салициловой кислоты (чистота реагента 99,9 мас. %) в качестве органического лиганда при соотношении M:L = 1:1. Концентрация растворов составляла 0,3 моль/л. В качестве растворителя использовали этиловый спирт (96 мас. %). Методика приготовления ПОР была предложена нами ранее и описана в работах [11, 12]. ПОР выдерживали в течении трех дней при комнатной температуре и затем наносили на кварцевую подложку методом вытягивания со скоростью 3 мм/мин. После процедуры вытягивания подложку с нанесенным слоем ПОР сушили в сушильном шкафу при температуре  $60^\circ\text{C}$  в течение 1 ч и затем отжигали 1 ч в муфельной печи при температуре  $500^\circ\text{C}$ . Скорость нагрева муфельной печи составляла  $14^\circ/\text{мин}$ . Ранее было показано, что термическая деструкция ПОР на основе салициловой кислоты, нитрата церия(III) и хлорида олова(IV) приводит к образованию соответственно диоксида церия и диоксида олова [11]. Таким образом был получен образец, представляющий собой кварцевую подложку с нанесенным с двух сторон первым слоем  $\text{CeO}_2$  и вторым слоем  $\text{SnO}_2$ , который был обозначен как  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$ . Для сравнения были получены однослойные пленки оксида церия(IV) и оксида олова(IV) на кварцевых подложках.

Толщину ( $d$ ) и показатель преломления ( $n$ ) пленок оценивали методом эллипсометрии, проводя измерения на лазерном эллипсометре ЛЭФ-3М. Пропускание и поглощение пленок исследовали на спектрофотометре ПЭ-5400УФ в диапазоне длин волн 220–1 000 нм. Ширину запрещенной зоны определяли с применением функции  $(\alpha \cdot hv)^2 = A^2(hv - \Delta E_g)$  [13].

Фотокаталитическую активность полученных материалов исследовали на модельной реакции разложения органического красителя метиленового синего (МС). Образец размером  $1,0 \times 2,5 \pm 0,2$  см помещали в кварцевый стакан с 25 мл водного раствора МС с концентрацией 2,5 мг/л. Реакционный сосуд выдерживали в темноте в течение 1 ч для достижения адсорбционного равновесия. После этого раствор МС с образцом  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$  облучали УФ-излучением, используя эксилампу  $I_2$  ( $\lambda_{\text{max}} = 312$  нм) (Россия) в темноте и при комнатном освещении. В ходе облучения через каждые 10 мин отбирали аликвоты раствора МС и определяли интенсивность их поглощения в диапазоне

длин волн 500–800 нм, применяя спектрофотометр ПЭ-5400УФ. По интенсивности максимума поглощения МС при  $\lambda = 664$  нм оценивали его содержание в отобранных аликвотах.

### Результаты и их обсуждение

Методом эллипсометрии установлено, что пленки гетероструктуры  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$  на кварцевых подложках образуются толщиной  $124 \pm 2$  нм с показателем преломления  $1,33 \pm 0,04$ . Полученные образцы  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$  характеризуются пропусканием более 70% при длинах волн от 440 до 1 000 нм, что сопоставимо с пропусканием пленок  $\text{CeO}_2$  и  $\text{SnO}_2$ , полученных в аналогичных условиях (рис. 1, а).

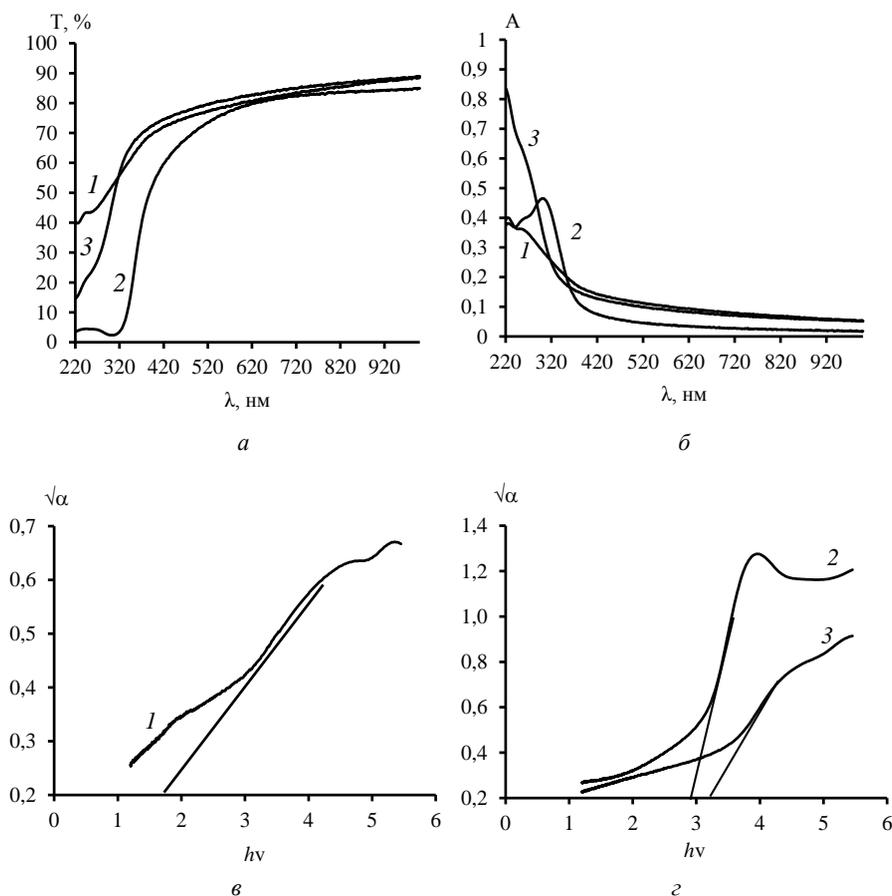


Рис.1. Оптические свойства пленок:  
 1 – пленка  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$ ; 2 – пленка  $\text{CeO}_2$ ; 3 – пленка  $\text{SnO}_2$ ;  
 а – спектры пропускания пленок; б – спектры поглощения пленок;  
 в, з – кривые зависимости  $\sqrt{\alpha}$  от  $h\nu$  для исследуемых образцов

Как видно из спектров поглощения исследуемых образцов (рис. 1, б), наибольшим поглощением в УФ-области характеризуется пленка SnO<sub>2</sub>. Для пленок CeO<sub>2</sub> и CeO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> наблюдается увеличение поглощения в видимой области спектра по сравнению с пленкой SnO<sub>2</sub>. Как видно из графика зависимости  $\sqrt{\alpha}$  от  $h\nu$ , значение ширины запрещенной зоны зависит от состава образцов (рис. 1, в, г). Значения оптической ширины запрещенной зоны для пленок CeO<sub>2</sub> и SnO<sub>2</sub> составляют 2,9 и 3,2 эВ соответственно, а для образца CeO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> – 1,7 эВ.

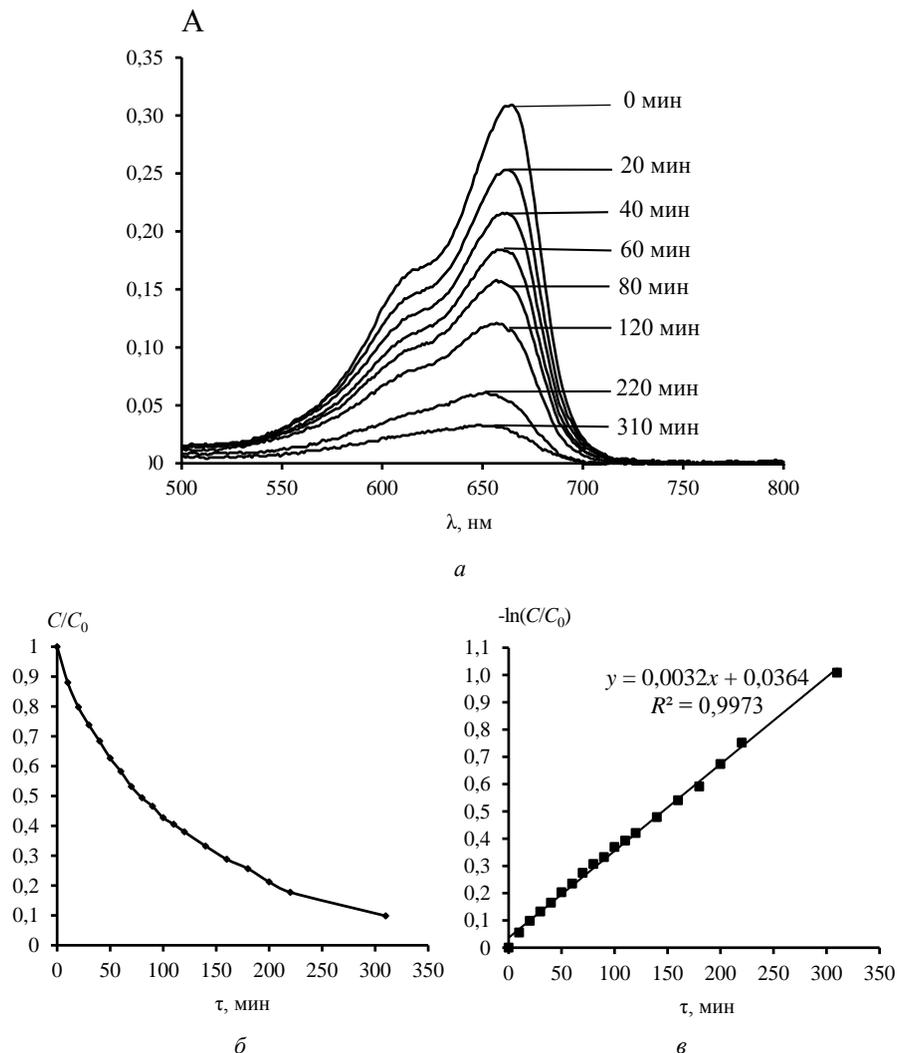


Рис. 2. Результаты исследования фотокаталитической активности пленок CeO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> в реакции разложения МС под воздействием УФ-облучения при комнатном освещении: а – спектры поглощения раствора МС; б, в – кинетика окисления МС

Результаты исследования фотокаталитической активности образцов  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$  в модельной реакции разложения МС под воздействием УФ-облучения (312 нм) при комнатном освещении представлены на рис. 2. Установлено, что выдерживание пленки в растворе МС в темноте приводит к сорбции красителя на поверхности образца. Адсорбционно-десорбционное равновесие достигается в течение 60 мин, при этом сорбция МС на поверхности образца  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$  составляет 8%. Как видно из рис. 2, максимальный пик поглощения МС при 664 нм постепенно уменьшается при увеличении времени УФ-облучения реакционной смеси.

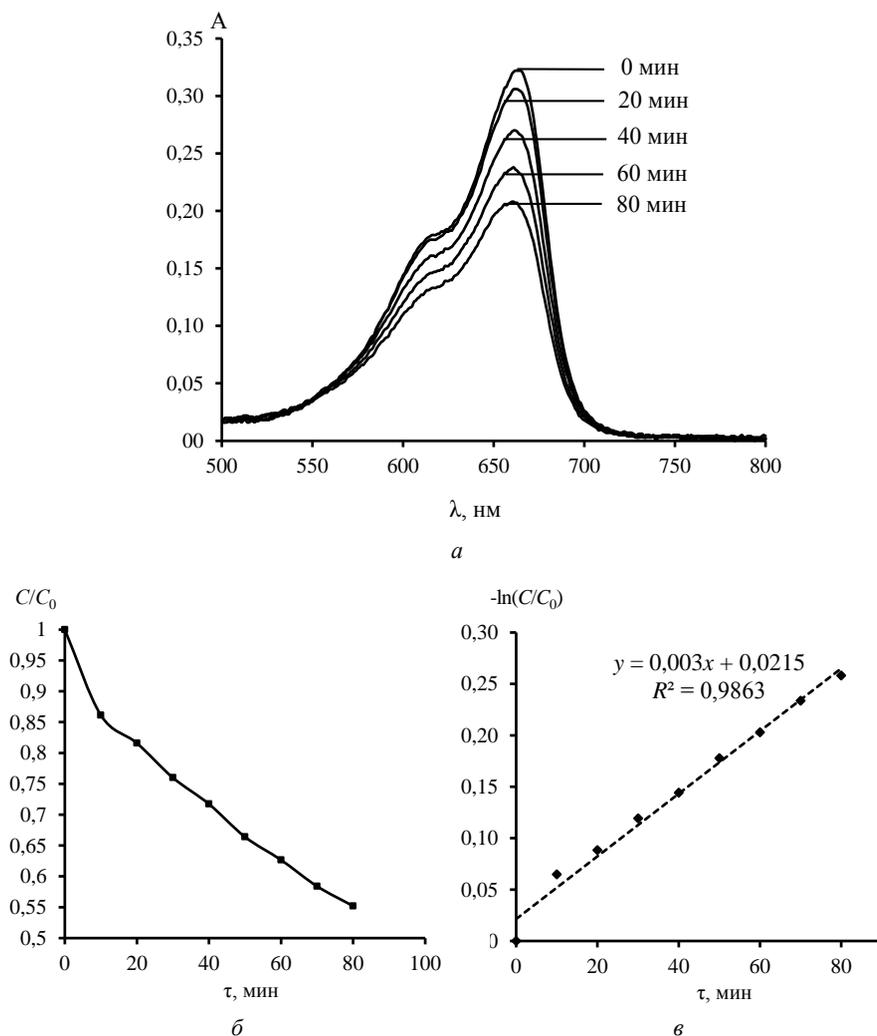


Рис. 3. Результаты исследования фотокаталитической активности образцов  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$  в реакции разложения МС под воздействием УФ-облучения в темноте: а – спектры поглощения раствора МС; б, в – кинетика окисления МС

Ранее нами показано, что МС при отсутствии фотокатализатора незначительно подвергается разложению [14]. Степень разложения МС под воздействием УФ-облучения с длиной волны 312 нм в течение 120 мин достигает 14 мас. %. Степень разложения МС в присутствии фотокатализатора при этих же условиях достигает 61 мас. % (см. рис. 2, а). Почти полное разложение МС достигается за 310 мин (степень разложения составляет 90 мас. %).

Обработка результатов исследования фотокаталитической активности тонкопленочных материалов показала, что реакция фоторазложения МС подчиняется кинетике первого порядка (см. рис. 2, б), а выражение скорости определяется формулой  $\ln(C_0/C_\tau) = kt$ , где  $C_0$  – начальная концентрация красителя МС;  $C_\tau$  – концентрация в момент времени  $\tau$ ;  $k$  – константа скорости первого порядка. Установлено, что разложение МС на образце  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$  под воздействием УФ-облучения при комнатном освещении характеризуется константой скорости  $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ .

Результаты исследования фотокаталитической активности образцов  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$  в модельной реакции разложения МС под воздействием УФ-облучения в темноте представлены на рис. 3. Установлено, что константа скорости фотокаталитической реакции разложения МС под УФ-облучением в темноте составляет  $3 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ , что немного меньше константы скорости этой реакции, проводимой при комнатном освещении. Степень разложения МС в присутствии фотокатализатора под воздействием УФ-облучения на свету (см. рис. 2) больше, чем в темноте (см. рис. 3). Так, например, в течение 60 мин при проведении фотокатализа в темноте происходит разложение 37% МС, тогда как при комнатном освещении разлагается 43% МС. Это свидетельствует о том, что МС разлагается в том числе под действием видимого света.

## Выводы

Таким образом, в данной работе показано, что тонкопленочные гетероструктуры  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$ , которые характеризуются толщиной 124 нм, показателем преломления 1,33 и значением коэффициента пропускания более 70% в диапазоне длин волн 440–1 000 нм обладают фотокаталитической активностью. Образование гетероструктуры  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$  позволяет снизить ширину запрещенной зоны до 1,7 эВ по сравнению с шириной запрещенной зоны пленок  $\text{CeO}_2$  (2,9 эВ) и  $\text{SnO}_2$  (3,2 эВ) и повысить поглощение в видимой области спектра.

Пленки с гетероструктурой  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$  показали более высокую фотокаталитическую активность в реакции разложения органического красителя МС под воздействием УФ-облучения при комнатном освещении, нежели в темноте. Установлено, что значение константы скорости реакции фоторазложения МС на исследуемых тонкопленочных образцах составляет  $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ , что сопоставимо со значениями скоростей реакций разложения органических красителей на порошковых фотокатализаторах ( $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$  [15] и  $2,8 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$  [10]).

**Список источников**

1. Rajput R.B., Kale R.B. Hydro/solvothermally synthesized visible light driven modified SnO<sub>2</sub> heterostructure as a photocatalyst for water remediation: A review // *Environmental Advances*. 2021. № 5. Art. 100081.
2. Gnanasekarana L., Hemamalini R., Saravananb R., Ravichandran K., Graciab F., Agarwal S., Vinod K.G. Synthesis and characterization of metal oxides (CeO<sub>2</sub>, CuO, NiO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SnO<sub>2</sub> and ZnO) nanoparticles as photo catalysts for degradation of textile dyes // *Journal of Photochemistry & Photobiology B: Biology*. 2017. № 173. P. 43–49.
3. Abdullah M., Hamdia A., Rinnerb U., Sillanpää M. Tin dioxide as a photocatalyst for water treatment : a review // *Process Safety and Environmental Protection*. 2017. № 107. P. 190–205.
4. Pawar M., Sengođular T., Gouma P. A brief overview of TiO<sub>2</sub> photocatalyst for organic dye remediation: case study of reaction mechanisms involved in Ce–TiO<sub>2</sub> photocatalysts system // *Hindawi Journal of Nanomaterials*. 2018. Art. 5953609.
5. Farghali A.A., Waleed M.A., Hamedein E.-R.A. Effect of hydrothermal conditions on microstructures of pure and doped CeO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic activity: degradation mechanism and pathway of methylene blue dye // *Res Chem Intermed*. 2017. № 43. P. 7171–7192.
6. Duyen P.H. Tran, Minh-Thuan Pham, Xuan-Thanh Bui, Ya-Fen Wang, Sheng-Jie You. CeO<sub>2</sub> as a photocatalytic material for CO<sub>2</sub> conversion : a review // *Solar Energy*. 2022. № 240. P. 443–466.
7. Fauzi A.A., Jalil A.A., Hassan N.S., Aziz F.F.A., Azami M.S., Hussain I., Saravanan R., Vo D.-V.N. A critical review on relationship of CeO<sub>2</sub>-based photocatalyst towards mechanistic degradation of organic pollutant // *Chemosphere*. 2022. № 286. Art. 131651.
8. Pouredala H.R.; Tofangazib Z.; Keshavarza M.H. Photocatalytic activity of mixture of ZrO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> nanoparticles // *Journal of Alloys and Compounds*. 2012. № 513. P. 359–364.
9. Manibalan G., Murugadoss G., Thangamuthu R., Kumar R.M., Jayavel R., Kumar M.R. Enhanced photocatalytic performance of heterostructure CeO<sub>2</sub>–SnO<sub>2</sub> nanocomposite via hydrothermal route // *Materials Research Express*. 2016. № 6. Art. 075032.
10. Foletto E.L., Battiston S., Collazzo G.C., Bassaco M.M., Mazutti M.A. Degradation of leather dye using CeO<sub>2</sub>–SnO<sub>2</sub> nanocomposite as photocatalyst under sunlight // *Water Air Soil Pollut*. 2012. № 223. P. 5773–5779.
11. Khalipova O.S., Kuznetsova S.A. Synthesis and properties of CeO<sub>2</sub>–SnO<sub>2</sub> films // *Journal of Inorganic Chemistry*. 2013. Vol. 8, № 58. P. 892–897.
12. Khalipova O.S., Kuznetsova S.A., Kozik V.V. Composition and properties of CeO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> composite films prepared from film-forming solution // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2014. Vol. 59, № 9. P. 913–917.
13. Зайцев В.Б., Константинова Е.А., Дейген Д.М., Румянцева М.Н., Подолько Е.В., Пустовалов М.В., Кашкаров П.К. Оптоэлектронные свойства легированного азотом и углеродом нанокристаллического диоксида титана // *Вестник Московского университета. Физика. Астрономия*. 2013. № 5. С. 49–57.
14. Kuznetsova S.A., Khalipova O.S., Lisitsa K.V., Selunina L.A., Khasanov V.V., Malchik A.G., Chen Y.-W. Hollow Spherical Hierarchical MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> Structures for Photocatalytic Decomposition of Organic Pollutant in Water // *Applied Materials Today*. 2022. № 29. Art. 101655.
15. Mazloom J., Zamani H. Photocatalytic and photo-induced disinfection activities of sol-gel synthesized CeO<sub>2</sub>–SnO<sub>2</sub>:TM (TM = Co, Ni and Mn) nanocomposites: Relation between physical properties and their performance // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. № 754. P. 238–246.

### References

1. Rajput R.B., Kale R.B. Hydro/solvothermally synthesized visible light driven modified SnO<sub>2</sub> heterostructure as a photocatalyst for water remediation: A review. *Environmental Advances*. 2021. № 5. Art. 100081.
2. Gnanasekarana L., Hemamalinia R., Saravananb R., Ravichandranc K., Graciab F., Agarwald S., Vinod K.G. Synthesis and characterization of metal oxides (CeO<sub>2</sub>, CuO, NiO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SnO<sub>2</sub> and ZnO) nanoparticles as photo catalysts for degradation of textile dyes. *Journal of Photochemistry & Photobiology B: Biology*. 2017. № 173. P. 43–49.
3. Abdullah M., Hamdia A., Rinnerb U., Sillanpää M. Tin dioxide as a photocatalyst for water treatment: A review. *Process safety and environmental protection*. 2017. № 107. P. 190–205.
4. Pawar M., Sengođdular T., Gouma P. A brief overview of TiO<sub>2</sub> photocatalyst for organic dye remediation: case study of reaction mechanisms involved in Ce–TiO<sub>2</sub> photocatalysts system. *Hindawi Journal of Nanomaterials*. 2018. Art. 5953609.
5. Farghali A.A., Waleed M.A., Hamdedein E.-R.A. Effect of hydrothermal conditions on microstructures of pure and doped CeO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic activity: degradation mechanism and pathway of methylene blue dye. *Res Chem Intermed*. 2017. № 43. P. 7171–7192.
6. Duyen P.H. Tran, Minh-Thuan Pham, Xuan-Thanh Bui;, Ya-Fen Wang, Sheng-Jie You. CeO<sub>2</sub> as a photocatalytic material for CO<sub>2</sub> conversion: A review. *Solar Energy*. 2022. № 240. P. 443–466.
7. Fauzi A.A., Jalil A.A., Hassan N.S., Aziz F.F.A., Azami M.S., Hussain I., Saravanan R., Vo D.-V.N. A critical review on relationship of CeO<sub>2</sub>-based photocatalyst towards mechanistic degradation of organic pollutant. *Chemosphere*. 2022. № 286. Art. 131651.
8. Pouredala H.R., Tofangsazib Z., Keshavarza M.H. Photocatalytic activity of mixture of ZrO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of alloys and compounds*. 2012. № 513. P. 359–364.
9. Manibalan G., Murugadoss G., Thangamuthu R., Kumar R.M., Jayavel R., Kumar M.R. Enhanced photocatalytic performance of heterostructure CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> nanocomposite via hydrothermal route. *Materials Research Express*. 2016. № 6. Art. 075032.
10. Foletto E.L., Battiston S., Collazzo G.C., Bassaco M.M., Mazutti M.A. Degradation of leather dye using CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> nanocomposite as photocatalyst under sunlight. *Water Air Soil Pollut*. 2012. № 223. P. 5773–5779.
11. Khalipova O.S., Kuznetsova S.A. Synthesis and properties of CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> films. *Journal of Inorganic Chemistry*. 2013. Vol. 8, № 58. P. 892–897.
12. Khalipova O.S., Kuznetsova S.A., Kozik V.V. Composition and properties of CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite films prepared from film-forming solution. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2014. Vol. 59, № 9. P. 913–917.
13. Zajcev V.B., Konstantinova E.A., Dejgen D.M., Rumyanceva M.N., Podol'ko E.V., Pustovalov M.V., Kashkarov P.K. Optoelektronnye svojstva legirovannogo azotom i uglerodom nanokristallicheskogo dioksida titana [Optoelectronic properties of nitrogen and carbon doped nanocrystalline titanium dioxide]. *Bulletin of Moscow University. Physics. Astronomy*. 2013. № 5. P. 49–57.
14. Kuznetsova S.A., Khalipova O.S., Lisitsa K.V., Selunina L.A., Khasanov V.V., Malchik A.G., Chen Y.-W. Hollow Spherical Hierarchical MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Structures for Photocatalytic Decomposition of Organic Pollutant in Water. *Applied Materials Today*. 2022. № 29. Art. 101655.
15. Mazloom J., Zamani H. Photocatalytic and photo-induced disinfection activities of sol-gel synthesized CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>:TM (TM = Co, Ni and Mn) nanocomposites: Relation between physical properties and their performance. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. № 754. P. 238–246.

**Сведения об авторах:**

**Скрылева Дарья Максимовна** – студент химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: scrdasha@yandex.ru

**Халипова Ольга Сергеевна** – кандидат технических наук, доцент кафедры неорганической химии Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: chalipova@mail.ru

**Кузнецова Светлана Анатольевна** – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры неорганической химии Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: onm@chem.tsu.ru

**Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.**

**Information about the authors:**

**Skryleva Daria M.** – Student of the Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: scrdasha@yandex.ru

**Khalipova Olga S.** – Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor of Department of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: chalipova@mail.ru

**Kuznetsova Svetlana A.** – Candidate of Chemical Sciences, Assistant Professor, Assistant Professor of Department of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: onm@chem.tsu.ru

**Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.**

*Статья поступила в редакцию 20.11.2022; принята к публикации 09.02.2023  
The article was submitted 20.11.2022; accepted for publication 09.02.2023*

Научная статья

УДК 621.3.032.35:546.654'33

doi: 10.17223/24135542/29/10

## Нитрат-цитратный синтез и исследование свойств люминофоров на основе ортоалюмината лантана

Анастасия Юрьевна Ягодина<sup>1</sup>, Людмила Николаевна Мишенина<sup>2</sup>

<sup>1, 2</sup> *Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Томск, Россия*

<sup>1</sup> *Yagodina.13@mail.ru*

<sup>2</sup> *Inmishenina@gmail.com*

**Аннотация.** С использованием нитрат-цитратного золь-гель метода синтезированы ортоалюминат лантана  $\text{LaAlO}_3$  со структурой перовскита и активированные ионами европия(III) люминофоры состава  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlO}_3$  ( $x = 0,010; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100$ ). Комплексом физико-химических методов (термический анализ, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия) исследованы процессы фазообразования, протекающие при термической обработке прекурсора, полученного при высушивании геля. Установлены основные стадии формирования алюмината лантана, включающие удаление летучих компонентов ( $80\text{--}120^\circ\text{C}$ ), окисление металл-цитратных комплексов ( $350\text{--}475^\circ\text{C}$ ) и формирование кристаллического ортоалюмината лантана ( $760\text{--}820^\circ\text{C}$ ) различных полиморфных модификаций. Ортоалюминат лантана со структурой перовскита (пр. гр.  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ) образуется при температуре выше  $900^\circ\text{C}$ . Уточнение кристаллической структуры методом Ритвельда с использованием программы ReX Power Diffraction позволило определить фазовый состав и параметры ячейки полученных алюминатов и определить, что  $\text{LaAlO}_3$  образуется в результате твердофазного взаимодействия оксидов лантана и алюминия с формированием ортоалюмината лантана моноклинной сингонии с дальнейшими полиморфным переходом в кубическую модификацию. Оптимальной температурой для синтеза целевого продукта является  $1\ 000^\circ\text{C}$ , при этом достигается максимальная кристалличность образца. По данным сканирующей электронной микроскопии увеличение температуры синтеза от  $900$  до  $1\ 200^\circ\text{C}$  оказывает незначительное влияние на морфологию поверхности полученного продукта, который представляет собой агломераты спекшихся частиц размером до  $35$  мкм.

Синтезированные кристаллофосфоры  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlO}_3$  ( $X = 0,010; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100$ ) представляют собой твердые растворы замещения на основе кубической модификации ортоалюмината лантана. Исследование люминесцентных свойств показало, что люминофоры обладают красным цветом свечения, спектр излучения состоит из 4 групп полос, соответствующих характерным переходам  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$  для иона  $\text{Eu}^{3+}$ . Длина волны возбуждения находится в области мягкого ультрафиолета ( $\lambda_{\text{возб.}} = 320$  нм). Максимальной интенсивностью свечения обладает кристаллофосфор состава  $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{AlO}_3$ . Для люминофоров с большим содержанием ионов европия(III) наблюдается концентрационное тушение.

**Ключевые слова:** нитрат-цитратный синтез, ортоалюминат лантана, фазообразование, люминофор, кристаллофосфор

Для цитирования: Ягодина А.Ю., Мишенина Л.Н. Нитрат-цитратный синтез и исследование свойств люминофоров на основе ортоалюмината лантана // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2023. № 29. С. 104–115. doi: 10.17223/24135542/29/10

Original article

doi: 10.17223/24135542/29/10

## Nitrate-citrate synthesis and properties study of lanthanum orthoaluminate-based phosphors

Anastasiya Yu. Yagodina<sup>1</sup>, Liudmila N. Mishenina<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia

<sup>1</sup> Yagodina.13@mail.ru

<sup>2</sup> lnmishenina@gmail.com

**Abstract.** Lanthanum orthoaluminate  $\text{LaAlO}_3$  with perovskite structure and lumino-phores activated by europium ions (III) of composition  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlO}_3$  ( $x = 0.010$ ;  $0.025$ ;  $0.050$ ;  $0.075$ ;  $0.100$ ) have been synthesized using nitrate-citrate sol-gel method. The processes of phase formation that occur during thermal treatment of the precursor obtained by drying gel were investigated by the complex of physical and chemical methods: thermal analysis, X-ray phase analysis and scanning electron microscopy. The main stages of lanthanum aluminate formation have been established: removal of volatile components ( $80$ – $120^\circ\text{C}$ ), oxidation of metal-citrate complexes ( $350$ – $475^\circ\text{C}$ ) and formation of crystalline lanthanum orthoaluminate ( $760$ – $820^\circ\text{C}$ ) of various polymorphic modifications. Lanthanum orthoaluminate with perovskite structure (space group  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ) is formed at temperatures above  $900^\circ\text{C}$ . Clarification of the crystal structure by Rietveld method via *ReX Power Diffraction* software allowed, firstly, to determine the phase composition and cell parameters of obtained aluminates. Secondly, to determine that  $\text{LaAlO}_3$  is formed as a result of solid-state interaction of lanthanum and aluminum oxides with the formation of lanthanum orthoaluminate monoclinic syngony with further polymorphic transition to cubic modification. Optimal temperature for the target product synthesis is  $1000^\circ\text{C}$ , at which the maximum crystallinity of the sample is achieved. According to scanning electron microscopy data, the synthesis temperature increasing from  $900$  to  $1200^\circ\text{C}$  had negligible influence on the morphology of the obtained product surface. Obtained precursor consisted of sintered particles sized up to  $35 \mu\text{m}$ .

Synthesized crystal phosphors  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlO}_3$  ( $X=0.010$ ;  $0.025$ ;  $0.050$ ;  $0.075$ ;  $0.100$ ) are solid solutions of substitution based on the cubic modification of lanthanum orthoaluminate. The research on luminescent properties has shown that the phosphors possess red luminescence colour, and the emission spectrum consists of 4 groups of bands corresponding to the characteristic transitions  ${}^3\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  for  $\text{Eu}^{3+}$  ion. The excitation wavelength is in the region of soft ultraviolet ( $\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ nm}$ ). Crystal phosphor with composition  $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{AlO}_3$  possesses the maximum intensity of the luminescence. For phosphors with high content of europium (III) ions concentration quenching is observed.

**Keywords:** nitrate-citrate synthesis, lanthanum orthoaluminate, phase formation, lumino-phore, crystal phosphor

**For citation:** Yagodina, A.Yu., Mishenina, L.N. Nitrate-citrate synthesis and properties study of lanthanum orthoaluminate-based phosphors. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2023, 29, 104–115. doi: 10.17223/24135542/29/10

## Введение

Матрицы кристаллофосфоров должны обладать хорошими химическими, механическими, термическими и оптическими характеристиками и свойствами. Среди соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) особое место занимают алюминаты, имеющие разный состав и кристаллизующиеся в моноклинной, тетрагональной и кубической сингониях. Алюминаты, имеющие кубическую структуру перовскита, применяются в различных областях оптоэлектроники, включая микроволновые оптические элементы и лазерные оптические среды [1–3]. Активированные РЗЭ алюминаты лантана входят состав некоторых люминофоров [1, 4], их матрица прозрачна к испускаемому излучению, поскольку у иона лантана отсутствуют *f*-, *d*-полосы поглощения [4].

По данным диаграммы состояния системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$  [5] найдены два соединения состава  $\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{LaAlO}_3$ ) и  $\text{La}_2\text{O}_3\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$  и две эвтектики с мольной долей  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,24 и 0,771 соответственно. При этом соединение  $\text{LaAlO}_3$  плавится конгруэнтно при температуре 2 100°C,  $\text{La}_2\text{O}_3\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$  плавится инконгруэнтно с образованием оксида алюминия и ортоалюмината лантана при 1 925°C. Температуры плавления эвтектик равны 1 875 и 1 830°C для мольного содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,24 и 0,771 соответственно. Ортоалюминат лантана является термодинамически стабильным соединением, при низкой температуре образует кристаллы моноклинной сингонии, пространственная группа  $P2_1/m$  [6], при увеличении температуры происходят полиморфные переходы: из моноклинной сингонии в ромбоэдрическую, пространственная группа  $R\bar{3}c$ , из ромбоэдрической сингонии – в кубическую, пространственная группа  $Pm\bar{3}m$ , параметр ячейки  $a = 0,38$  нм [7]. В работе [8] проведен расчет параметров элементарной ячейки гексаалюмината лантана  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  в гексагональной установке, при выборе в качестве основания ромба, а в качестве примитивной элементарной ячейки оси, параллельной оси 6-го порядка, параметры равны:  $a = 0,556$  нм,  $c = 2,203$  нм.

В связи расширением области использования алюминатов лантана необходима разработка новых способов их синтеза, приводящих к получению однофазного продукта и не требующих высоких энергозатрат. Основным методом получения алюминатов лантана является твердофазный синтез [6], протекающий при температурах 1 500–1 700°C. Необходимость поддержания высоких температур требует больших энергозатрат, поэтому продолжают исследования более энергвыгодных и доступных методов синтеза алюминатов. Нитрат-цитратный метод позволяет понизить температуру синтеза и получить более однородные кристаллы, что, в свою очередь, повышает возможность использования ортоалюмината лантана в качестве люминесцентной матрицы.

Цель работы – исследование процессов фазообразования при синтезе ортоалюмината лантана нитрат-цитратным золь-гель методом и люминесцентных свойств кристаллофосфоров, активированных ионами европия(III).

### Экспериментальная часть

Ортоалюминат лантана, активированный ионами европия(III), синтезировали нитрат-цитратным методом. В качестве реагентов использовали нонагидрат нитрата алюминия ( $Al^{3+}$ ), оксиды европия ( $Eu^{3+}$ ) и лантана ( $La^{3+}$ ) и моногидрат лимонной кислоты ( $H_3Cit$ ).

Оксиды европия и лантана (РЗЭ) переводили в нитратную форму взаимодействием с концентрированной азотной кислотой. Количество нонагидрата нитрата алюминия и оксидов РЗЭ рассчитывали, исходя из стехиометрии в соединении  $LaAlO_3$ . Количество лимонной кислоты взято в соотношении  $n(РЗЭ + Al^{3+}):n(H_3Cit) = 1:1$ . В данном синтезе лимонная кислота выступает в роли комплексообразующего и полимеризующего агента. Схема синтеза представлена на рис. 1.

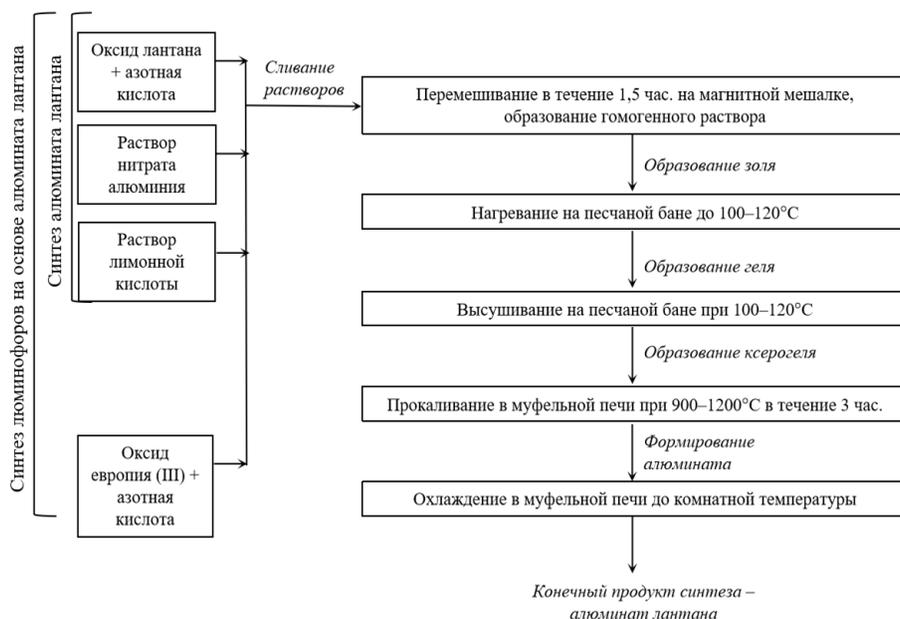


Рис. 1. Схема синтеза ортоалюмината лантана и люминофоров на его основе

Рассчитанные количества нонагидрата алюминия и моногидрата лимонной кислоты растворяли в минимальном количестве дистиллированной воды и смешивали с растворами нитратов РЗЭ. Все растворы сливали и перемешивали на магнитной мешалке в течение 1,5 ч для завершения реакций комплексообразования. Затем полученный золь высушивали на песчаной бане при температуре 100–120°C до образования ксерогеля. Дальнейшая

термическая обработка проводилась при температурах 900–1 200°C в муфельной печи SNOL 6/1300, скорость нагрева 5°/мин, до образования готового продукта.

Для определения основных стадий образования алюмината и определения оптимальной температуры прокаливания ксерогеля провели термический анализ (ТА) прекурсора на синхронном термоанализаторе NETZSCH STA 449C при скорости нагрева 10°/мин в воздушной атмосфере в интервале температур 25–1 000°C. Энергии активации рассчитаны методом Ерофеева–Колмогорова [9].

Качественный и количественный состав полученных алюминатов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) с уточнением структуры методом Ритвельда. Съемку проводили на дифрактометре Rigaku Mini Flex 600 на CuK $\alpha$ -излучении, в диапазоне углов  $2\theta$  10–100°, скорость съемки 2°/мин. Идентификация фаз выполнена с использованием базы данных PDF-2. Полнопрофильный анализ методом Ритвельда проводили в программе ReX Power Diffraction [10].

Поверхность образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM-3000, при ускоряющем напряжении 15 кВ, в условиях режима снятия зарядки с образца (камера для образца: 30–50 Па; электронная пушка:  $5 \cdot 10^{-2}$  Па).

Фотолюминесцентные свойства полученных кристаллофосфоров, активированных ионами европия(III), исследовали на спектрофлуориметре Agilent CaryEclipse.

## Результаты

Для определения процессов, протекающих в прекурсор при синтезе алюмината лантана, а также стадий формирования алюмината проведен термический анализ (ТА) прекурсора синтеза ортоалюмината лантана.

На термограмме прекурсора вид ДСК- и ТГ-кривых указывает на протекание нескольких процессов, которые накладываются друг на друга (рис. 2).

Эндотермический процесс в диапазоне температур от 80 до 120°C связан с потерей адсорбированной и кристаллизационной воды [11]. Экзотермические процессы в диапазоне 350–475°C обусловлены окислением металл-цитратных комплексов и сопровождаются большой потерей массы; о наложении нескольких процессов друг на друга свидетельствует большая энергия активации – 600 кДж/моль. Эндотермический пик в диапазоне температур 760–820°C характеризует начало образования ортоалюмината лантана моноклинной сингонии, пространственная группа  $P2_1/m$  [6]; данные РФА для образца, полученного при 770°C, подтверждают начало образования кристаллической фазы. Оставшиеся высокотемпературные эндотермические эффекты связаны с полиморфными переходами ортоалюмината лантана – вначале до ромбоэдрической сингонии, пространственная группа  $R\bar{3}c$ , затем до кубической сингонии, пространственная группа  $Pm\bar{3}m$  [7]. Энергия активации твердофазных реакций составляет 679 кДж/моль. По термограмме

видно, что данный процесс не протекает до конца, так как ДСК-кривая не вышла на плато.

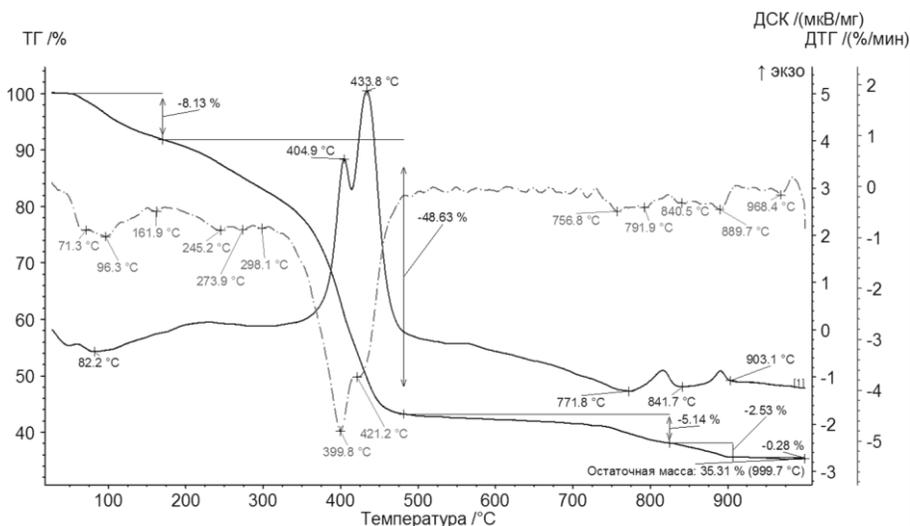


Рис. 2. Термограмма прекурсора синтеза ортоалюмината лантана

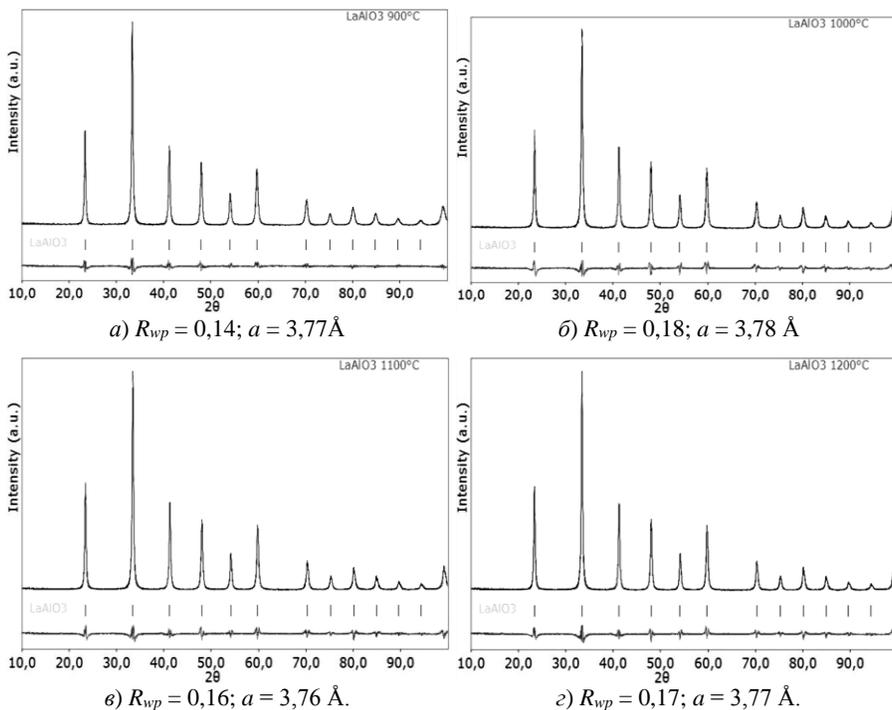


Рис. 3. Уточнение структуры методом Ритвелда для образцов, полученных при температурах, °С: а – 900, б – 1 000, в – 1 100, г – 1 200

Для образцов, синтезированных при температурах 900, 1 000, 1 100 и 1 200°C проведен рентгенофазовый и полнопрофильный анализ по методу Ритвельда. Уточнение по методу Ритвельда позволяет рассчитать координаты атомов и провести количественный фазовый анализ. Результаты полнопрофильного анализа считаются достоверными, если фактор достоверности  $R_{wp} < 0,2$ . В этом случае погрешность количественного фазового анализа равна 1 мас. %, а точность определения параметров элементарной ячейки – до 0,05 Å. Во всех образцах обнаружена одна фаза – ортоалюминат лантана ( $\text{LaAlO}_3$ ) кубической сингонии, пространственная группа  $Pm\bar{3}m$  (рис. 3).

По результатам ТА и РФА оптимальной температурой для синтеза ортоалюмината лантана является 1 000°C, так как за время прокаливания процессы фазообразования завершаются, достигается максимальная кристалличность образца, что подтверждается уменьшением ширины пиков на рентгенограммах. Дальнейшее повышение температуры при синтезе нецелесообразно.

Данные растровой электронной микроскопии позволили оценить влияние температуры синтеза на размер частиц. Микрофотографии поверхности алюминатов показали, что все образцы состоят из агломератов неправильной формы и различных размеров (рис. 4), в образцах также присутствуют мелкие частицы. Размеры агломератов с увеличением температуры синтеза изменяются, в среднем размеры агломератов составили 35 мкм, а отдельных частиц – 15 мкм. РЭМ показала, что температура прокаливания незначительно влияет на размер частиц и состояние поверхности ортоалюмината лантана.

Люминофоры на основе ортоалюмината лантана  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlO}_3$  ( $X = 0,010; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100$ ) были получены при температуре 1 000°C. Рентгенофазовый анализ синтезированных кристаллофосфоров показал однофазность образцов и подтвердил вхождение иона европия(III) в структуру алюминатов лантана. На участке рентгенограммы 33–34° (рис. 5) наблюдается смещение пиков в сторону больших углов, что свидетельствует об образовании твердого раствора замещения. Данное смещение указывает на встраивание в решетку алюмината иона меньшего радиуса ( $r(\text{La}^{3+}) = 1,06$  нм,  $r(\text{Eu}^{3+}) = 0,98$  нм [12]).

Для исследования люминесцентных свойств кристаллофосфоров был получен спектр возбуждения в диапазоне  $\lambda = 180\text{--}400$  нм; по максимуму полученной кривой определяли длину волны возбуждения:  $\lambda_{\text{возб.}} = 320$  нм. Данное значение находится в области мягкого ультрафиолета, что значительно расширяет сферу применения ортоалюмината лантана в качестве люминесцентной матрицы.

Спектры люминесценции для люминофоров  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlO}_3$  ( $X = 0,010; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100$ ) представлены на рис. 6. Спектр состоит из 4 групп полос излучения характерных переходов  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$  для иона  $\text{Eu}^{3+}$ . Данные переходы сильно зависят от структуры матрицы, так как запрещены правилами отбора. Запрет снимается за счет смешения  $5d$  и  $4f$  состояний европия [13].

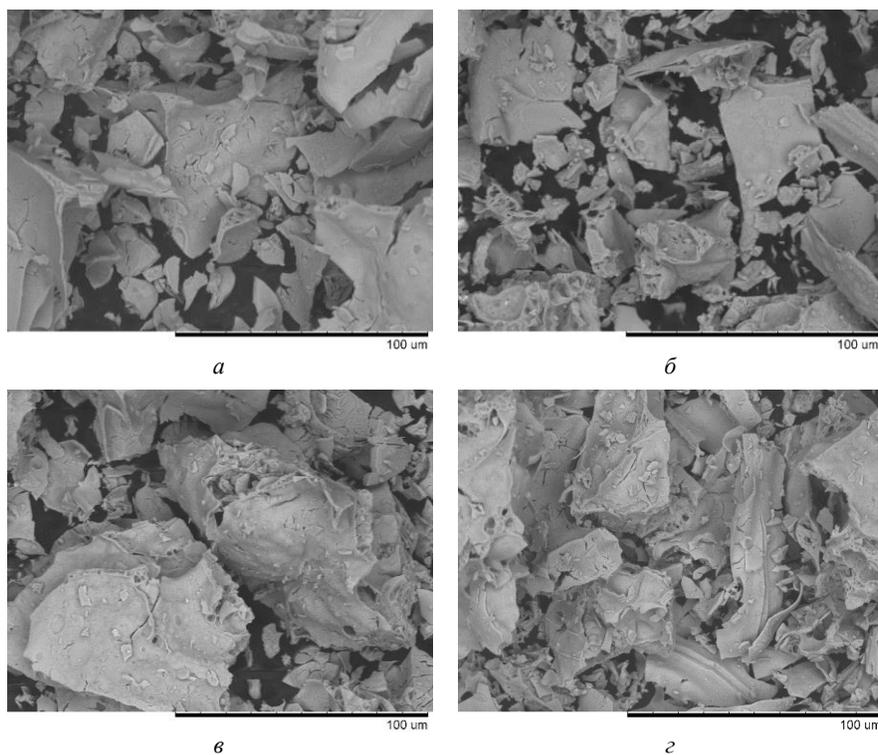


Рис. 4. Микрофотографии поверхности ортоалюмината лантана, полученного при температурах, °С: а – 900, б – 1 000, в – 1 100, г – 1 200

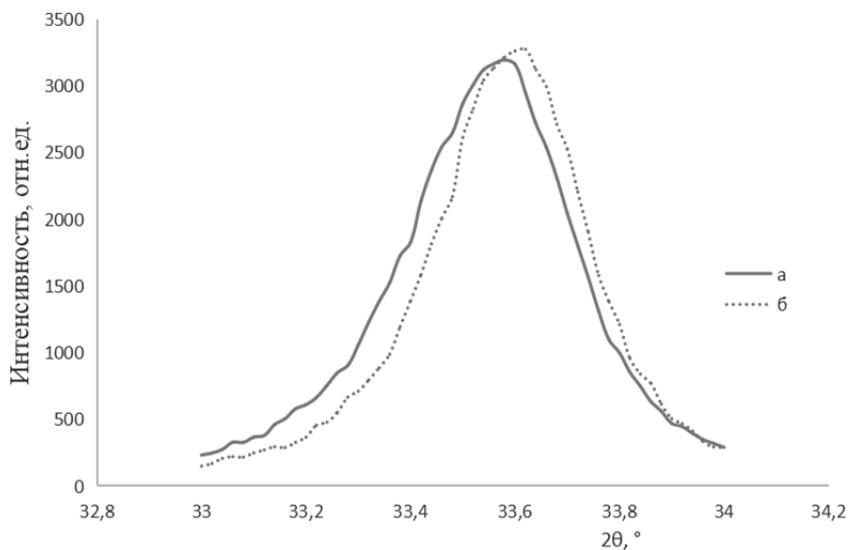


Рис. 5. Дифрактограмма при  $2\theta = 33\text{--}34^\circ$  для алюминатов составов: а –  $\text{LaAlO}_3$ , б –  $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{AlO}_3$

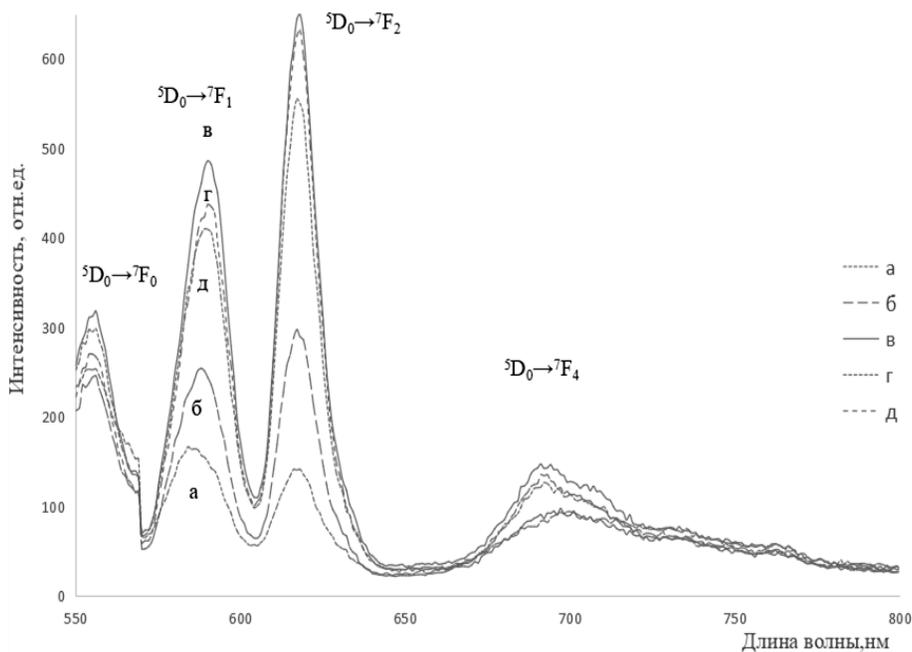


Рис. 6. Спектры фотолюминесценции: *а* –  $\text{La}_{0,990}\text{Eu}_{0,010}\text{AlO}_3$ , *б* –  $\text{La}_{0,975}\text{Eu}_{0,025}\text{AlO}_3$ , *в* –  $\text{La}_{0,950}\text{Eu}_{0,050}\text{AlO}_3$ , *г* –  $\text{La}_{0,925}\text{Eu}_{0,075}\text{AlO}_3$ , *д* –  $\text{La}_{0,900}\text{Eu}_{0,100}\text{AlO}_3$

По спектру люминесценции видно, что интенсивность перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , находящегося в области 620–640 нм, больше, чем перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  в области около 590 нм. Небольшими интенсивностями обладают переходы  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  и  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  в областях 570–585 нм и 680–710 нм соответственно. Все переходы расположены в красной области спектра [13] и соответствуют высокосимметричному окружению иона-активатора. Наибольшей интенсивностью люминесценции обладает образец с мольной долей трехвалентного европия 0,05, после наблюдается концентрационное тушение.

### Заключение

В работе исследован процесс фазообразования ортоалюмината лантана. Методами термического и рентгенофазового анализов определены основные стадии формирования и оптимальные условия синтеза алюмината. По термограмме прекурсора синтеза выявлена возможность полиморфных превращений ортоалюмината лантана. Методом растровой электронной микроскопии установлена связь между условиями получения алюминатов и состоянием их поверхности.

Исследование люминесцентных свойств показало, что ортоалюминат лантана пригоден в качестве люминофорной матрицы, так как обладает небольшой энергией возбуждения и практически не оказывает влияния на спектр фотолюминесценции.

**Список источников**

1. Данчевская М.Н. Заявка 2006147175/15 Российская Федерация, МПК C01F 7/04. Способ получения мелкокристаллического легированного алюмината лантана (РФ); опубл. 10.12.08, Бюл. № 34.
2. Мазилин И.В., Балдаев Л.Х., Дробот Д.В., Ахметгареева А.М., Жуков А.О., Хисматуллин А.Г. Термические и теплофизические свойства теплозащитных покрытий на основе цирконата лантана // Перспективные материалы. 2013. № 7. С. 21–30.
3. Меркушкин А.О., Зо Е, Мо У. Получение и свойства керамики из алюминатов лантана и гадолиния // Научные исследования и их практическое применение. 2012. Т. 32, № 3. С. 8–9.
4. Коржик М.В., Федоров А.А. Сцинтилляционные кристаллы на основе редкоземельных алюминиевых перовскитов // Фундаментальные и прикладные физические исследования. Минск : БГУ, 2001. С. 396–422.
5. Михайлов Г.Г., Макроец Л.А. Термодинамическое моделирование фазовых диаграмм равновесия с оксидными системами, содержащими РЗМ. Диаграммы состояния систем с  $\text{La}_2\text{O}_3$  // Вестник ЮУрГУ. 2014. № 3. С. 5–11.
6. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шапльгин Я.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. М. : Наука, 1983. 240 с.
7. Глушкова В.Б., Кржижановская В.Л., Егорова О.Я. Физико-химическое исследование соединений систем  $\text{UO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  // Доклады АН СССР. 1981. Т. 260, № 5. С. 1157–1160.
8. Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю., Зайнуллин Г.Г. Особенности спекания ксерогеля состава «гексаалюминат лантана – оксид иттрия», полученного золь-гель способом // Известия Коми научного Центра УрО РАН Сер. Химические науки. 2011. № 2 (6). С. 19–24.
9. Ивлев В.И., Фомин Н.Е., Юдин В.А. Термический анализ. Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2017. Ч. 1: Методы термического анализа. 44 с.
10. Bortolotti M., Lutterotti L., Lonardelli I. ReX: a computer program for structural analysis using powder diffraction data // Journal of Applied Crystallography. 2009. Vol. 42. P. 538–539.
11. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Реакции неорганических веществ : справочник. 2-е изд., перераб. и доп. М. : Дрофа, 2007. 637 с.
12. Неорганическая химия : в 3т. / под ред. Ю.Д. Третьякова. М. : Академия, 2007. Т. 3: Химия переходных элементов, кн. 2. 304 с.
13. Колесников И.Е. Исследование люминесцентных свойств оксидных нанокристаллических порошков, легированных ионами европия : дис. ... канд. физ.-мат. наук. СПб., 2015. 134 с.

**References**

1. Danchevskaya M.N. Zayavka 2006147175/15 Rossijskaya Federaciya, MPK C01F 7/04. *Sposob polucheniya melkokristallicheskogo legirovannogo alyuminata lantana* [Method of obtaining fine crystalline alloyed lanthanum aluminate] (RF); pub. 10.12.08, Bull. № 34. In Russian.
2. Mazilin I.V., Baldaev L.KH., Drobot D.V., Akhmetgareeva A.M., Zhukov A.O., Khismatullin A.G. Termicheskie i teplofizicheskie svojstva teplozashchitnykh pokrytij na osnove cirkonata lantana [Thermal and thermo-physical properties of lanthanum zirconate based thermal protection coatings]. *Perspektivnye Materialy*. 2013. № 7. P. 21–30. In Russian.
3. Merkushkin A.O., Zo E, Mo U. Poluchenie i svojstva keramiki iz alyuminatov lantana i gadoliniya [Synthesis and properties of lanthanum-gadolinium aluminate ceramics]. *Scientific Research and Their Practical Application*. 2012. Vol. 32, № 3. P. 8–9. In Russian.

4. Korzhik M.V., Fedorov A.A. Scintillyacionnye kristally na osnove redkozemel'nykh alyuminiyevykh perovskitov [Scintillation crystals on the basis of rare-earth aluminum perovskites]. *Fundamental and Applied Physical Research*. Minsk: BGU, 2001. P. 396–422. In Russian.
5. Mihajlov G.G., Makrovec L.A. Termodinamicheskoe modelirovanie fazovykh diagramm ravnovesij s oksidnymi sistemami, sodержashchimi RZM. Diagrammy sostoyaniya sistem s  $\text{La}_2\text{O}_3$  [Thermodynamic simulation of phase equilibria with oxide systems containing rare-earth metals. Phase diagrams of oxide systems with  $\text{La}_2\text{O}_3$ ]. *Vestnik SUSU*. 2014. № 3. P. 5–11. In Russian.
6. Lazarev V.B., Sobolev V.V., Shaplygin Ya.S. *Khimicheskie i fizicheskie svoystva prostykh oksidov metallov* [Chemical and physical properties of simple metal oxides]. M.: Nauka, 1983. 240 p. In Russian.
7. Glushkova V.B., Krzhizhanovskaya V.L., Egorova O.Ya. Physicochemical study of systems  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Dokl. USSR Academy of Sciences*. 1981. Vol. 260, № 5. P. 1157–1160. In Russian.
8. Dudkin B.N., Bugaeva A.Yu., Zajnullin G.G. Osobennosti spekaniya kserogelya sostava «geksaaluminat lantana – oksid ittriYA», poluchennogo zol-gel sposobom [Some specifics of sintering lanthanum hexaaluminate – yttrium oxide xerogels, synthesized by sol-gel metod]. *Izv. Komi Scientific. Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences Ser. Chem. Science*. 2011. № 2 (6). P. 19–24. In Russian.
9. Ivlev V.I., Fomin N.E., Yudin V.A. *Termicheskij analiz. Ch. 1: Metody termicheskogo analiza* [Thermal analysis. Part 1: Thermal analysis methods]. Saransk: Publishing House of Mordov. University, 2017. 44 p. In Russian.
10. Bortolotti M., Lutterotti L., Lonardelli I. ReX: a computer program for structural analysis using powder diffraction data. *Journal of Applied Crystallography*. 2009. Vol. 42. P. 538–539.
11. Lidin R.A., Molochko V.A., Andreeva L.L. *Reakcii neorganicheskikh veshchestv: spravochnik* [Reactions of inorganic substances: a handbook]. 2nd ed., revised. and additional. M.: Drofa, 2007. 637 p. In Russian.
12. *Neorganicheskaya khimiya: v 3 t. / pod red. Yu.D. Tretiyakova. T. 3: Khimiya perekhodnykh ehlementov. Kn.2.* [Transition element chemistry]. M.: Academy, 2007. 304 p. In Russian.
13. Kolesnikov I.E. *Issledovanie lyuminescentnykh svoystv oksidnykh nanokristallicheskikh poroshkov, legirovannykh ionami evropiya* [Investigation of luminescence properties of oxide nanocrystalline powders doped with europium ions]: dis. cand. phys.-math. Sciences. St. Petersburg, 2015. 134 p. In Russian.

**Сведения об авторах:**

**Ягодина Анастасия Юрьевна** – аспирант кафедры неорганической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: Yagodina.13@mail.ru

**Мишенина Людмила Николаевна** – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: lnmishenina@gmail.com

**Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.**

**Information about the authors:**

**Yagodina Anastasiya Yu.** – Postgraduate Student of the Department of Inorganic Chemistry, Chemistry Department, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: Yagodina.13@mail.ru

**Mishenina Luidmila N.** – Candidate of Chemistry, Associate Professor, Department of Inorganic Chemistry, Chemistry Department, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: [lnmishenina@gmail.com](mailto:lnmishenina@gmail.com)

*Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.*

*The authors declare no conflicts of interests.*

*Статья поступила в редакцию 24.11.2022; принята к публикации 09.02.2023*

*The article was submitted 24.11.2022; accepted for publication 09.02.2023*

Научная статья

УДК 546.41'185:621.793:577.11

doi: 10.17223/24135542/29/11

## **Физико-химические свойства биосовместимых композитов на основе гидроксиапатита и сополимера лактида и гликолида**

**Дарья Николаевна Лыткина<sup>1</sup>, Ксения Дмитриевна Шалыгина<sup>2</sup>,  
Александр Сергеевич Гигилев<sup>3</sup>, Наталья Михайловна Коротченко<sup>4</sup>,  
Ирина Александровна Курзина<sup>5</sup>, Владимир Васильевич Козик<sup>6</sup>**

*1, 2, 3, 4, 5 Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Томск, Россия*

*<sup>1</sup> darya-lytkina@yandex.ru*

*<sup>2</sup> kseniia\_kolmogorova@mail.ru*

*<sup>3</sup> asgigilev@gmail.com*

*<sup>4</sup> korotch@mail.ru*

*<sup>5</sup> kurzina99@mail.ru*

**Аннотация.** Основная область применения полученных гидроксиапатитов – создание биоактивных покрытий на металлических изделиях и использование в качестве дисперсного наполнителя композиционных материалов с полимерной матрицей. Перспективным вариантом может стать получение биосовместимых композиционных материалов на основе пористого гидроксиапатитного каркаса, модифицированного различными ионами (серебро, цинк, медь и др.). Отсутствуют исследования, касающиеся получения композиционных материалов на основе ион-модифицированных гидроксиапатитов. Актуальными и практически важными являются поиск эффективных способов получения композиционных материалов с открытой пористостью и выявление фундаментальных закономерностей формирования композитов на основе фосфатов кальция и биосовместимых полимеров.

Разработаны новые биосовместимые материалы, включающие цинк- и серебро-модифицированный гидроксиапатит и композиционные материалы на основе пористой гидроксиапатитной керамики и сополимера лактида и гликолида. Проведено комплексное исследование структуры, фазового состава и функциональных свойств композиционных материалов гидроксиапатит–сополимер лактида и гликолида и цинк-модифицированный гидроксиапатит–сополимер лактида и гликолида в зависимости от состава полученных образцов. Полученные композиционные материалы характеризуются необходимым набором функциональных свойств и могут быть в дальнейшем рекомендованы в качестве имплантатов для регенеративной медицины. Получены модифицированные ионами  $Ag^+$  и  $Zn^{2+}$  порошки гидроксиапатитов и биосовместимых композиционных материалов на их основе для использования в качестве материалов восстановления костных тканей. Подобраны концентрационные условия жидкофазного СВЧ-синтеза гидроксиапатита (ГА), модифицированного ионами  $Ag^+$ ,  $Zn^{2+}$ , при содержании 0,1, 0,3, 0,5 моль на 1 моль гидроксиапатита. Разработан способ получения композиционных материалов, установлены закономерности формирования материалов

на основе гидроксиапатита методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, СЭМ, РФЭС и др. Установлено влияние содержания  $Zn^{2+}$  и  $Ag^+$  на фазовый состав и свойства материала. Определены типы локализации полимерной составляющей в композиционных материалах гидроксиапатит–сополимер лактида и гликолида в зависимости от соотношения компонентов и пористости ГА-каркаса. Выбраны условия получения пористых гидроксиапатитных каркасов с NaCl в качестве порообразователя. Изучена цитотоксичность материалов.

**Ключевые слова:** гидроксиапатит, сополимер лактида и гликолида, биосовместимость, композиционный материал, пористость

**Благодарности:** Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

**Для цитирования:** Лыткина Д.Н., Шалыгина К.Д., Гигилев А.С., Коротченко Н.М., Курзина И.А., Козик В.В. Физико-химические свойства биосовместимых композитов на основе гидроксиапатита и сополимера лактида и гликолида // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2023. № 29. С. 116–139. doi: 10.17223/24135542/29/11

Original article

doi: 10.17223/24135542/29/11

## **Physicochemical properties of biocompatible composites based on hydroxyapatite and copolymer of lactide and glycolide**

**Daria N. Lytkina<sup>1</sup>, Ksenia D. Shalygina<sup>2</sup>, Alexander S. Gigilev<sup>3</sup>, Natalia M. Korotchenko<sup>4</sup>, Irina A. Kurzina<sup>5</sup>, Vladimir V. Kozik<sup>6</sup>**

*<sup>1, 2, 3, 4, 5</sup> National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia*

*<sup>1</sup>darya-lytkina@yandex.ru*

*<sup>2</sup>ksenii\_kolmogorova@mail.ru*

*<sup>3</sup>asgigilev@gmail.com*

*<sup>4</sup>korotch@mail.ru*

*<sup>5</sup>kurzina99@mail.ru*

**Abstract.** The main field of application of the obtained hydroxyapatites is reduced to the creation of bioactive coatings on metal products and as a dispersed filler of composite materials with a polymer matrix. A promising option may be to obtain biocompatible composite materials based on a porous hydroxyapatite framework modified with various ions (silver, zinc, copper, etc.). There are no studies concerning the preparation of composite materials based on ion-modified hydroxyapatites. Relevant and practically important are studies devoted to the search for effective methods for obtaining composite materials with open porosity and the identification of fundamental patterns of the formation of composites based on calcium phosphates and biocompatible polymers.

New biocompatible materials have been developed, including zinc- and silver-modified hydroxyapatite and composite materials based on porous hydroxyapatite ceramics and a copolymer of lactide and glycolide. A comprehensive study of the structure, phase composition and functional properties of composite materials hydroxyapatite – a copolymer of lactide and glycolide and zinc-modified hydroxyapatite – a copolymer of lactide

and glycolide depending on the composition of the obtained samples was carried out. The resulting composite materials are characterized by the necessary set of functional properties and can be further recommended as implants for regenerative medicine. Powders of hydroxyapatites modified with  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Zn}^{2+}$  ions and biocompatible composite materials based on them were obtained for use as materials for bone tissue restoration. The concentration conditions for the liquid-phase microwave synthesis of hydroxyapatite modified with  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ions at a content of 0.1; 0.3; 0.5 mol per 1 mol of hydroxyapatite. The development of a method for obtaining composite materials has been carried out, the laws governing the formation of materials based on hydroxyapatite by X-ray phase analysis, IR spectroscopy, SEM, XPS, etc. have been established. The influence of the content of  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Ag}^+$  on the phase composition and properties of the material has been established. The types of localization of the polymeric component in the composite materials hydroxyapatite – copolymer of lactide and glycolide depending on the ratio of components and the porosity of the HA-framework are established. The conditions for obtaining porous hydroxyapatite frameworks with NaCl as a pore former were chosen. The cytotoxicity of materials was studied.

**Keywords:** hydroxyapatite, copolymer of lactide and glycolide, biocompatibility, composite material, porosity

**Acknowledgments:** This study was supported by the Tomsk State University Development Programme (Priority-2030).

**For citation:** Lytkina, D.N., Shalygina, K.D., Gigilev, A.S., Korotchenko, N.M., Kurzina, I.A., Kozik, V.V. Physicochemical properties of biocompatible composites based on hydroxyapatite and copolymer of lactide and glycolide. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2023, 29, 116–139. doi: 10.17223/24135542/29/11

## Введение

Материалы на основе гидроксиапатита (ГА) и других фосфатов кальция широко применяются в реконструкции костных дефектов, образующихся в результате травм, хирургических вмешательств и патологических изменений в организме, его в составе кости содержится от 50 до 95% [1, 2]. Сополлимер лактида и гликолида (СЛГ) может выступать в качестве компонента, заменяющего коллаген кости.

Кристаллическая структура ГА допускает разного рода замещения одних элементов другими, причем определенные атомы способны полностью или частично занимать различные позиции в структуре ГА, вследствие чего появляется многообразие составов природных фосфатов с апатитовой структурой [3, 4]. Из всех материалов, которые можно использовать для имплантации, наиболее перспективна керамика на основе гидроксиапатита, по химическому и фазовому составу аналогичная минеральной компоненте костной ткани.

Основная часть материалов на основе полимера и гидроксиапатита представляют собой дисперсный гидроксиапатит, распределенный в полимере, так как этот материал является резорбируемым, и элементом жесткости выступает полимерная матрица, которая довольно быстро теряет механическую прочность в результате гидролиза. Для устранения данной особенности

возможно получение более стабильного к растворению гидроксиапатитного каркаса с последующим улучшением его свойств при помощи полимера.

Биоразлагаемые полимеры – основные и наиболее распространенные материалы, используемые для восстановления костей и в тканевой инженерии. Их биоразлагаемость и контролируемая скорость разложения очень полезны для клинического применения [5, 6]. Наиболее изученными синтетическими биоразлагаемыми полимерами являются поли( $\alpha$ -гидроксикислоты), также известные как полиэфиры [7, 8]. Самые используемые полимеры из класса поли( $\alpha$ -гидроксикислот) – полигликолид, поли(молочная кислота) и сополимер лактида и гликолида [9–13]. Помимо полигликолида, эти полимеры растворимы в различных органических растворителях и, следовательно, могут перерабатываться многими растворителями и методами термической обработки [14, 15]. Благодаря биосовместимости полилактид широко применяется в медицине для производства хирургических нитей и штифтов, а также в системах доставки лекарств [16, 17]. Эти полимеры считаются подходящими кандидатами для восстановления и регенерации костей, поскольку они биосовместимы и биоразлагаемы в организме человека [18].

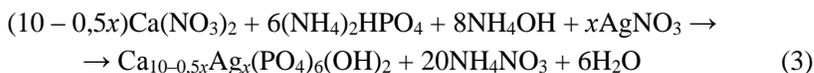
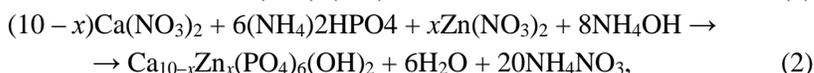
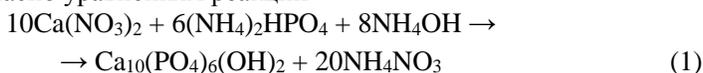
Одним из ключевых свойств заменителя кости является пористость, которая способствует врастанию материала и васкуляризации [9, 13–15]. Для этого будет использован нетоксичный порообразователь, который позволит получить пористость, достаточную для миграции клеток. Другим подходом к улучшению материалов является сокращение рисков инфицирования при установке изделия на основе материала, для чего создаются специальные антибактериальные покрытия, а также модифицируются компоненты материала гидроксиапатита, в частности вводятся ионы, обладающие антибактериальной активностью, такие как цинк и серебро [19, 20]. При этом следует соблюдать баланс между антибактериальной активностью и биосовместимостью, так как зачастую эти два важных свойства способны снижать действие друг друга. Такой подход позволит получить новые материалы с необходимым набором функциональных свойств, которые могут быть рекомендованы в качестве материалов для регенеративной медицины.

В свете сказанного целью работы является разработка новых биосовместимых композиционных материалов на основе гидроксиапатита, цинк- и серебро-модифицированного гидроксиапатита и сополимера лактида и гликолида для использования в качестве материалов восстановления костных тканей. Для достижения поставленной цели будут решены следующие задачи: получить гидроксиапатит и модифицированный ионами  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Zn}^{2+}$  гидроксиапатит ( $\text{AgGA}$  и  $\text{ZnGA}$ ) с применением микроволнового воздействия и изучить влияние введенных ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Zn}^{2+}$  на качественный и количественный фазовый состав; осуществить выбор порообразующих добавок и подобрать условия получения пористого гидроксиапатитного каркаса; получить композиционные материалы на основе ГА-каркаса и СЛГ и выявить факторы, влияющие на формирование активной поверхности материалов (ГА–СЛГ); получить композиционные материалы на основе каркасов из цинк-модифицированных гидроксиапатитов с различной концентрацией

цинка (0,1 и 0,5 моль) и установить влияние ионов цинка на фазовый, элементный состав, структуру каркасов и композитов состава цинк-модифицированный гидроксиапатит–сополимер лактида и гликолида ( $Zn_xGA-SЛГ$ ); установить зависимость растворимости ГА в физиологическом растворе от микроструктуры и физико-химических характеристик композиционных материалов гидроксиапатит–сополимер лактида и гликолида и цинк-модифицированный гидроксиапатит–сополимер лактида и гликолида в сравнении с индивидуальными компонентами (гидроксиапатит, цинк- и серебро-модифицированный гидроксиапатит); установить зависимость уровня цитотоксичности композиционных материалов гидроксиапатит–сополимер лактида и гликолида в сравнении с отдельными компонентами (гидроксиапатит, цинк- и серебро-модифицированный гидроксиапатит) от структурных и физико-химических характеристик.

### Экспериментальная часть

Гидроксиапатит получен жидкофазным методом с использованием СВЧ-воздействия согласно уравнениям реакции



где  $x = 0,1, 0,3, 0,5$  (моль).

При получении композиционных материалов ГА–СЛГ для порообразования был выбран NaCl в количестве 10, 25 и 50 мас. %, который смешивали с ГА и формировали образцы прессованием. Образцы с содержанием NaCl > 50 мас. % NaCl претерпевают разрушение при прокаливании (табл. 1).

Таблица 1

#### Состав смеси для получения пористых каркасов материалов

Образец	ГА(90)	ГА(75)	ГА(50)
Содержание ГА в исходной смеси, мас. %	90	75	50
Содержание NaCl в исходной смеси, мас. %	10	25	50

Таблица 2

#### Соотношения компонентов в материалах

Условные обозначения	ГА(90)–СЛГ	ГА(75)–СЛГ	ГА(50)–СЛГ
Содержание NaCl, мас. %	10	25	50
Содержание СЛГ, мас. %	5	7	17

Для образования пористости прокаленные образцы ГА выдерживали в дистиллированной воде и высушивали. Для покрытия пористых каркасов полимером СЛГ растворяли в хлороформе (концентрация 0,1 г/мл) и погружали

таблетки в полученный раствор с последующей обработкой ультразвуком в течение 20 мин. Для каркасов ГА(90), ГА(75), ГА(50) были получены композиты ГА(90)–СЛГ, ГА(75)–СЛГ, ГА(50)–СЛГ (табл. 2).

Для получения композитов на основе ZnГА был выбран каркас состава ГА:NaCl = 75:25.

Фазовый состав определен методом рентгеновской дифракции, для определения элементного состава поверхности использовались рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и рентгеноструктурный микроанализ. Для исследования морфологии поверхности использована сканирующая электронная микроскопия, для определения площади удельной поверхности и микро-, мезопористости – низкотемпературная адсорбция азота. Применены методики по исследованию кислотно-основных свойств материалов (индикаторный метод Гаммета), растворимости в фосфатном буфере, метод гидростатического взвешивания для определения открытой пористости. Определение коэффициента диффузии осуществлялось с использованием диффузионной ячейки Франца, расчет поверхностной энергии – методом лежащей капли, исследование способности формирования кальций-фосфатного слоя – в растворе SBF. Исследования *in vitro* проведены с использованием методик выделения и посева макрофагов человека с последующим исследованием цитотоксичности с индикатором Alamar Blue и про- и противовоспалительных свойств с использованием метода иммуноферментного анализа (ELISA).

## Результаты

### 1. Синтез и свойства цинк- и серебро-модифицированных гидроксиапатитов

Методом рентгенофазового анализа показано, что частичное замещение ионов кальция меньшими по размерам ионами цинка приводит к некоторому уменьшению параметров решетки и объема элементарной ячейки (рис. 1).

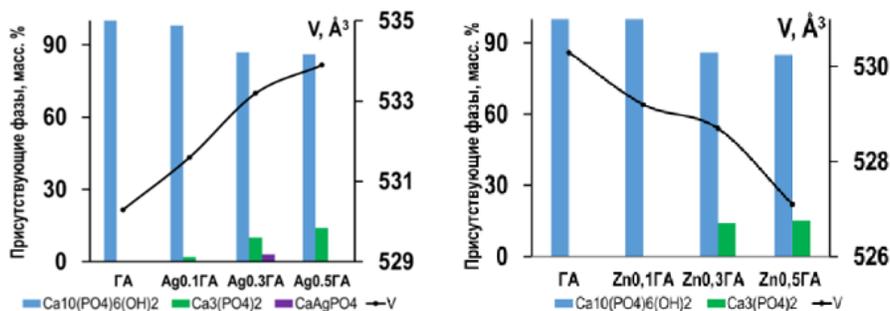


Рис. 1. Зависимость размера элементарной ячейки от фазового состава ZnГА, AgГА

Объем элементарной ячейки образцов ZnГА уменьшается, в то время как с увеличением количества Ag объем ячейки растет. Это может быть связано с размером модифицирующих ионов и характером встраивания ионов

в решетку. Образцы, полученные в результате жидкофазного синтеза, в качестве основной содержат фазу гидроксиапатита, и сохраняется гексагональная сингония кристаллической решетки. С увеличением количества ионов цинка и серебра, взятых в процессе синтеза, возрастает доля фазы  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , процесс ее формирования обусловлен дефицитом ионов кальция в структуре гидроксиапатита. У образца с модификацией 0,3 моль серебра также наблюдается смешанный фосфат кальция и серебра в составе (см. рис. 1).

Порошки ГА представляют собой смесь агломератов, изменяющихся по размерам ГА в интервале 1–12 мкм (рис. 2). Образцы обнаруживают схожую морфологическую организацию. Для ГА внесение ионов в кристаллическую решетку ГА не изменяет морфологию материалов ZnГА и AgГА.

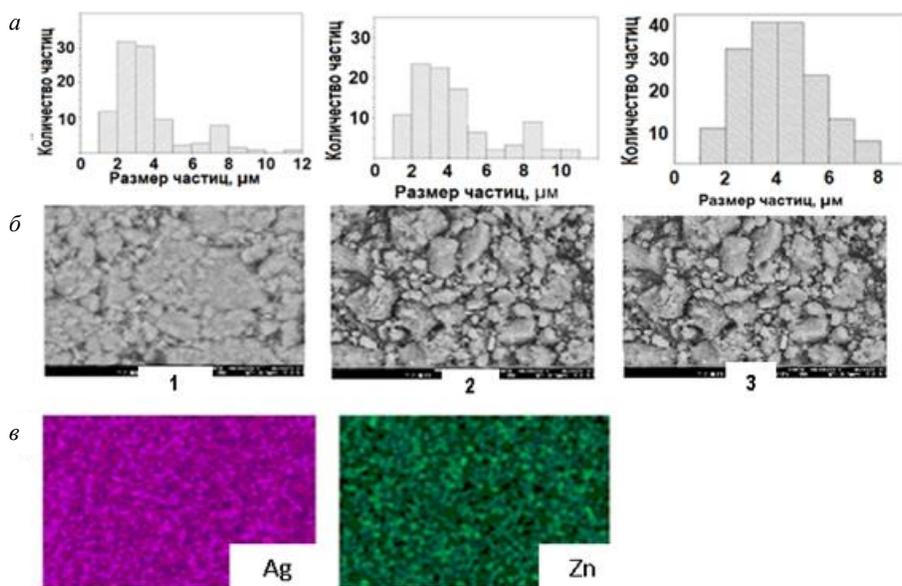


Рис. 2. Гистограммы количественного распределения агломератов по размерам (а); СЭМ-фотографии поверхности образцов (б); распределение элементов Ag и Zn по поверхности AgГА и ZnГА (в); 1 –  $\text{Ag}_{0,3}\text{ГА}$ ; 2 –  $\text{Zn}_{0,3}\text{ГА}$ ; 3 – ГА

Из результатов РСМА (рис. 3) также следует, что в образцах как немодифицированного, так и содержащего ионы серебра ГА отношение  $\text{Ca/P}$  находится в пределах 1,66–1,77, что практически соответствует стехиометрическому соотношению (1,67).

С увеличением количества модифицирующего иона происходят уменьшение площади удельной поверхности образцов и рост среднего размера пор (рис. 4).

При этом растворимость всех непрокаленных образцов ZnГА значительно выше по сравнению с немодифицированным ГА. При прокаливании образцов растворимость ZnГА сильно уменьшается, в то время как растворимость AgГА остается практически неизменной (рис. 5).

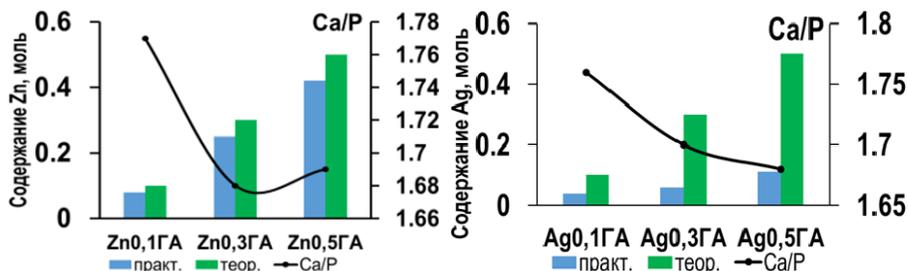


Рис. 3. Зависимость соотношения Ca/P и содержания ионов Ag и Zn в составе материалов ZnGA и AgGA

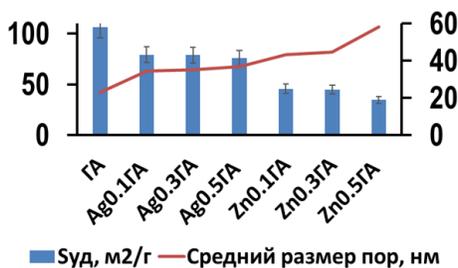


Рис. 4. Площадь удельной поверхности и средний размер пор Zn<sub>x</sub>GA и Ag<sub>x</sub>GA

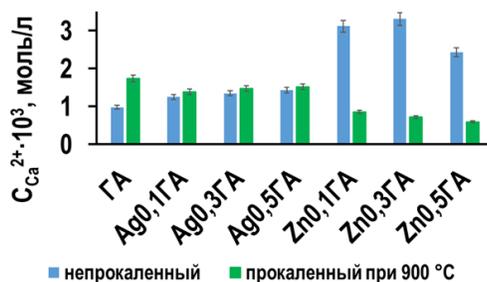


Рис. 5. Значения растворимости порошков ГА Zn<sub>x</sub>GA и Ag<sub>x</sub>GA при 37°C

Для всех полученных материалов было проведено исследование биосовместимости (рис. 6). Исследования, проведенные на макрофагах человека, показали, что образцы AgGA практически полностью убивают все клетки при инкубировании, ZnGA так же, являясь довольно токсичным, имеет значения, близкие к чистому ГА. Внутри серий прослеживается концентрационная зависимость от роста количества Zn и Ag, цитотоксичность материалов растет.

Дальнейшее биологическое тестирование образцов показало, что модифицированные ионами цинка гидроксипатиты обладают противоречивыми свойствами, действуя на живой организм с различных сторон. Исследованные материалы обладают антимикробной активностью (рис. 7), но, несмотря на некоторую цитотоксичность, данные образцы не вызывали существенных изменений как во внутренних органах, так и в общем состоянии лабораторных

животных в течение всего эксперимента *in vivo*. Все выявленные цитотоксические эффекты были строго локальными. Общих негативных реакций организма на имплантаты выявлено не было [21].

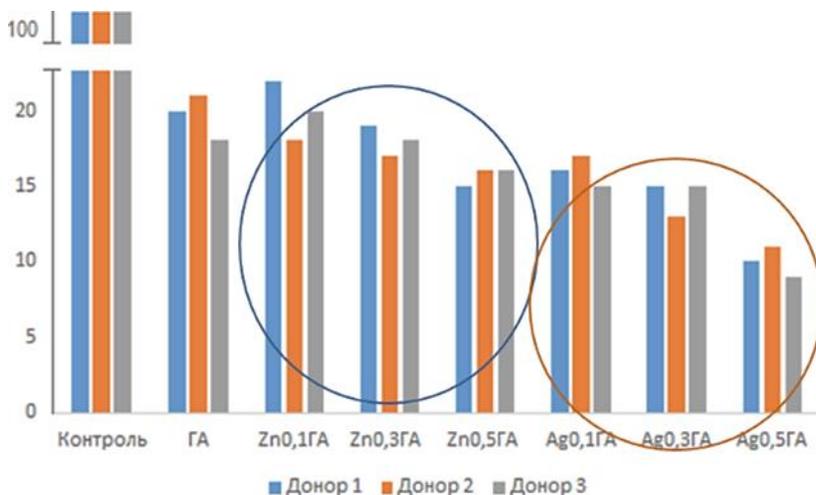


Рис. 6. Жизнеспособность макрофагов человека в присутствии образцов ГА Zn<sub>n</sub>ГА и Ag<sub>n</sub>ГА

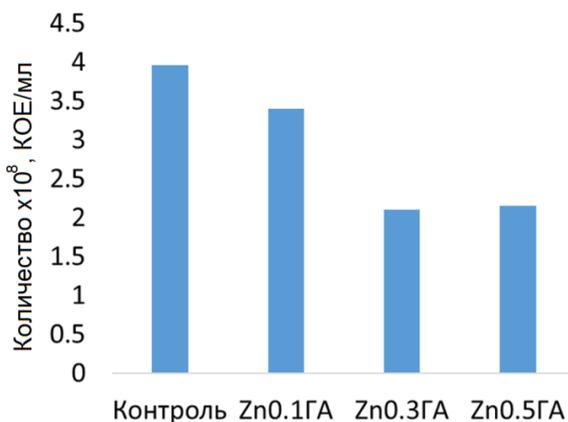


Рис. 7. Количество *E. coli* для образцов Zn<sub>n</sub>ГА

## 2. Получение композиционных материалов на основе гидроксипатита и сополимера лактида и гликолида

Для порообразования был выбран NaCl в количестве 10, 25 и 50 мас. %, который смешивали с ГА и формировали образцы прессованием. Образцы обозначены по количеству в них гидроксипатита в исходной смеси, образцы с содержанием > 50 мас. % NaCl претерпевают разрушение при прокаливании (см. табл. 1).

Для образования пористости прокаленные образцы ГА выдерживали в дистиллированной воде и высушивали. Фазовый состав материала ГА(75) изменился после прокаливания и удаления NaCl. Основной фазой являлся ГА нестехиометрического состава  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5,55}(\text{HPO}_4)_{0,45}(\text{O}_{0,53}(\text{OH})_{1,39})$  (рис. 8).

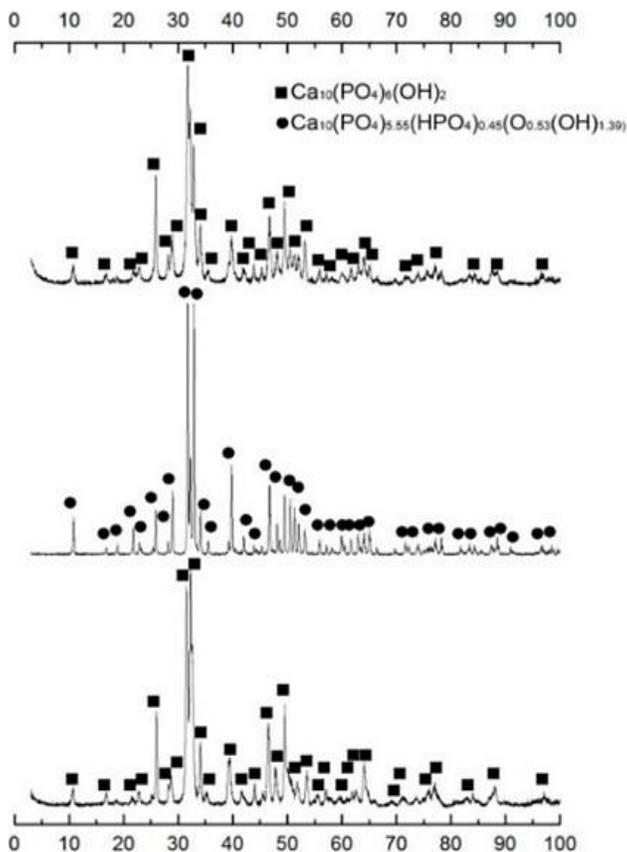


Рис. 8. Рентгеновские дифрактограммы пористых каркасов

В составе ГА(90) и ГА(50) зарегистрирована фаза гидроксиапатита ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ). С увеличением количества NaCl происходит изменение параметров решетки и ОКР образцов (табл. 3).

Таблица 3

**Размер ОКР образцов**

Образец	ГА исходный	ГА(90)	ГА(75)	ГА(50)	ГА(75) + NaCl после прокаливания
ОКР, нм	50	43	60	30	59

При исследовании промежуточной стадии установлено, что после прокаливания образца ГА(75) в процессе частичного встраивания NaCl в структуру ГА образуется новая фаза хлормодифицированного ГА (рис. 9) [22].

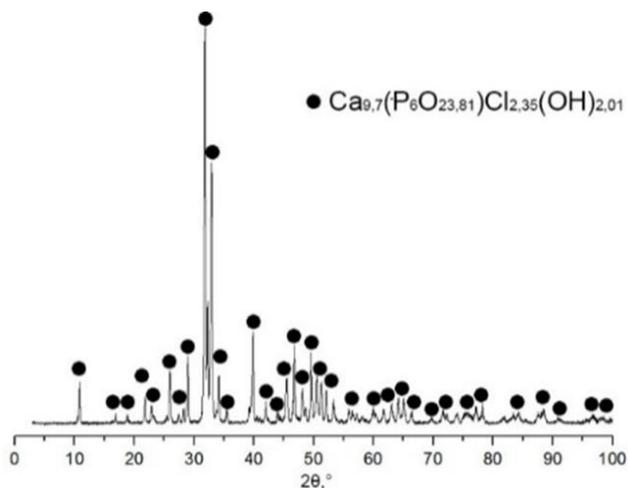
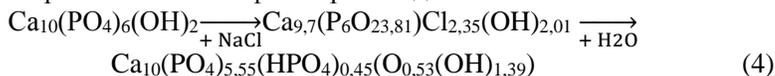


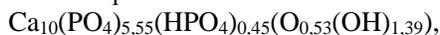
Рис. 9. Рентгеновская дифрактограмма ГА(75) после прокаливания с NaCl

Далее, после растворения хлорида натрия, мы наблюдаем новую фазу  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5,55}(\text{HPO}_4)_{0,45}(\text{O}_{0,53}(\text{OH})_{1,39})$ .

Процесс образования новой фазы происходит согласно схеме:



Итоговая фаза содержит в себе гидрофосфатные кислотные остатки, мы можем предполагать, что в процессе растворения NaCl происходит гидролитическое разложение хлормодифицированного ГА  $\text{Ca}_{9,7}(\text{P}_6\text{O}_{23,81})\text{Cl}_{2,35}(\text{OH})_{2,01}$  с образованием нестехиометричного ГА состава



размер кристаллитов при этом практически не изменяется. Исследование поверхности материалов методом СЭМ показывает наличие пор размером 5–65 мкм с единичными порами до 300 мкм.

Методом РФЭС проведено исследование химического состава поверхности образцов керамики (табл. 4). Разница элементного состава поверхности между ГА(90)–ГА(50) не выходит за пределы 1%. Наиболее близкое к литературному соотношению Ca/P для ГА имеет образец ГА(75), он же наиболее приближен по структурно-фазовому состоянию к натуральной кости.

Таблица 4

Элементный состав поверхности материалов полученный методом РФЭС

Образец	Содержание элемента на поверхности, ат. %			
	Ca	O	P	Ca/P
ГА(90)	25,3	58	16,6	1,52
ГА(75)	25,2	57,9	16,8	1,49
ГА(50)	24,7	58,7	16,4	1,50
ГА лит.	Ca/P расчетное = 1,67			1,48
Кость				1,49

Для покрытия пористых каркасов полимером СЛГ растворяли в хлороформе (концентрация 0,1 г/мл) и погружали таблетки в полученный раствор с последующей обработкой ультразвуком в течение 20 мин. Для каркасов ГА(90)–ГА(50) были получены композиты ГА(90)–СЛГ, ГА(75)–СЛГ, ГА(50)–СЛГ (см. табл. 2). Установлено, что концентрация СЛГ влияет на содержание полимера в конечном композите (рис. 10).

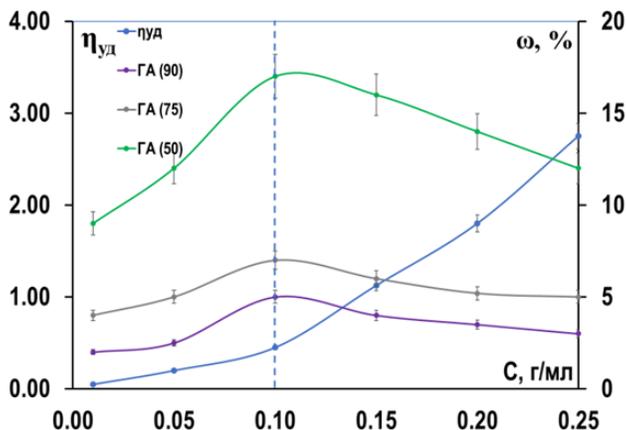


Рис. 10. Зависимость количества СЛГ в композиционных материалах от концентрации и вязкости раствора

С увеличением концентрации раствора увеличивается доля СЛГ в материалах. Однако с увеличением концентрации выше 0,1 г/мл происходит уменьшение доли СЛГ в материалах, что связано с ростом вязкости растворов (см. рис.10). Можно предположить, что при концентрации выше 0,1 г/мл, межмолекулярные взаимодействия молекул полимера усиливаются, высокая вязкость раствора не позволяет СЛГ проникать более глубоко и закрепляться в каркасе ГА. Пористость материалов также влияет на количество полимера в материале: с увеличением количества порообразователя происходит увеличение количества СЛГ в композитах.

Установлено влияние ультразвуковой обработки на долю СЛГ в материале и изменение площади удельной поверхности. Выявлено, что с ростом количества СЛГ  $S_{уд}$  закономерно уменьшается (рис. 11).

Методом водопоглощения определен объем порового пространства образцов. После пропитки происходит уменьшение открытой пористости в материале за счет заполнения части пор СЛГ. Для подтверждения того, что пористость образцов открыта, с использованием ячейки Франца был рассчитан коэффициент диффузии (рис. 12). Полученные данные находятся в прямой зависимости: с увеличением пористости материалов происходит увеличение коэффициента диффузии  $D$ .

Установлено три типа локализации полимерной составляющей в композитных материалах ГА–СЛГ в зависимости от соотношения компонентов и пористости ГА-композита: 1-й тип – неравномерное покрытие (10–50%

поверхности) с формированием островковых агрегатов до 7 мкм, для ГА(90)–СЛГ; 2-й тип – равномерное островковое покрытие (70% поверхности) с 50–200 нм полимерных частиц для ГА(75)–СЛГ; 3-й тип – пленочное покрытие (100% поверхности и толщина покрытия до 2 мкм) для ГА(50)–СЛГ (рис. 13).

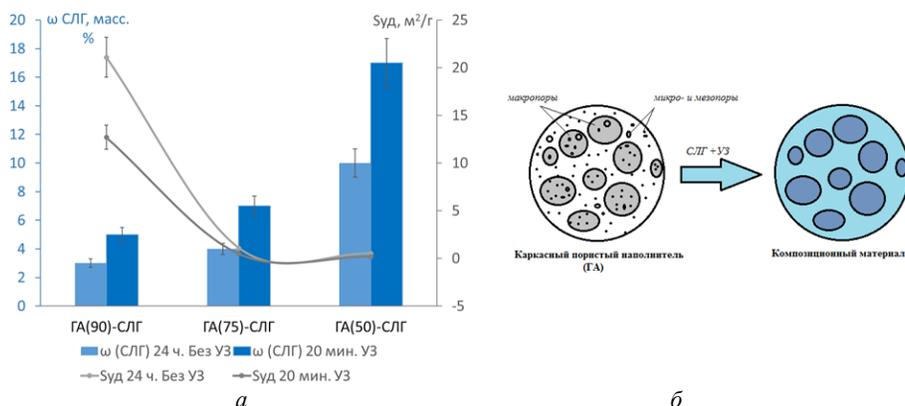


Рис. 11. Зависимость площади удельной поверхности от содержания СЛГ в композиционных материалах (а), схема покрытия СЛГ пористой поверхности ГА (б)

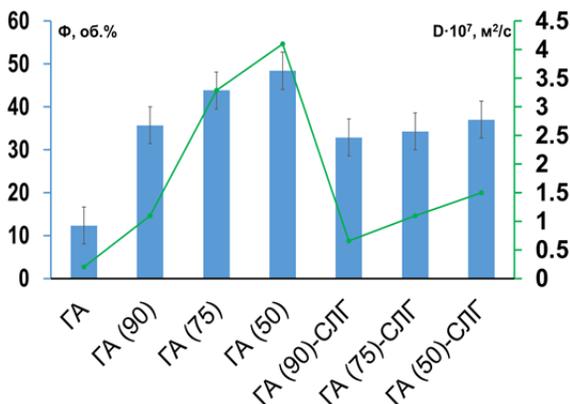


Рис. 12. Открытая пористость материалов до и после пропитки СЛГ (Ф, об. %) и значения коэффициента диффузии  $D$  для материалов ГА(90)–СЛГ, ГА(75)–СЛГ, ГА(50)–СЛГ и исходной керамики



Рис. 13. СЭМ-изображения поверхности: а – ГА(90)–СЛГ, б – ГА(75)–СЛГ, в – ГА(50)–СЛГ

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проведено исследование химического состава образцов композитов ГА(90)–СЛГ, ГА(75)–СЛГ, ГА(50)–СЛГ. Покрытие керамики слоем СЛГ приводит к изменению соотношения Са/Р на поверхности, оно существенно снижается с ростом количества СЛГ в составе (табл. 5).

Таблица 5

Элементный состав поверхности композитов

Образец	Содержание элемента на поверхности, ат. %				
	С	Са	О	Р	Са/Р
ГА(90)–СЛГ	31,77	12,58	46,90	8,75	1,43
ГА(90)–СЛГ	12,00	20,00	51,90	16,10	1,24
ГА(90)–СЛГ	18,35	17,57	47,98	16,10	1,09

Соотношение химических связей углерода в композитах изменяется. В образцах ГА(75)–СЛГ наблюдаются увеличение площади пика C1s, соответствующего связи С–С/С–Н (1), и уменьшение площадей пика C1s для связей С–О/COOR (2) и (COOH) (3) (табл.6).

Таблица 6

Элементный состав поверхности композитов по углероду C1s

	ГА(90)–СЛГ	ГА(75)–СЛГ	ГА(50)–СЛГ
	$\left[ -O-\overset{2}{\text{CH}_2}-\overset{3}{\text{C}}(=\text{O})- \right]_m \dots \left[ -O-\overset{1}{\text{CH}}(\text{CH}_3)-\overset{3}{\text{C}}(=\text{O})- \right]_n$		
РФЭ-спектры C1s			
	Доля C1s в спектре РФЭС, ат. %		
C1 (≈ 285,0 эВ)	49	83	44
C2 (≈ 286,8 эВ)	40	8	25
C3 (≈ 288,9; 289,3 эВ)	11	9	31

Можно предположить, что уменьшение доли связей С–О/COOR (2) и (COOH) (3) в образце ГА(75)–СЛГ связано с тем, что связи ассоциированы с ГА на границах раздела фаз. Так как соотношение Са/Р в исходной керамике ГА(75) несколько ниже, чем у остальных образцов, это позволяет предположить, что можно сильнее ассоциировать молекулы СЛГ на поверхности ГА, в результате чего функциональные группы С–О/COOR (2) и (COOH) (3)

ориентируются «внутрь», к ГА, в результате чего площади С2 и С3 существенно уменьшаются (рис. 14).

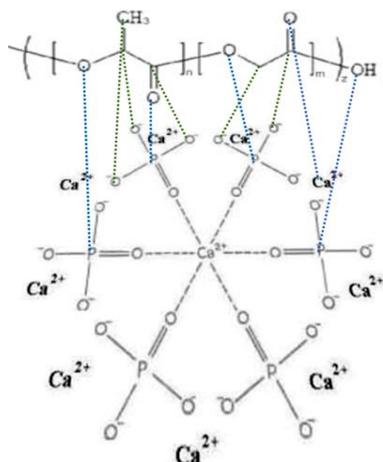


Рис. 14. Схема ориентирования функциональных групп СЛГ к поверхности ГА

Распределение функциональных центров на поверхности материалов по методу Гаммета (рис. 15) показало, что у чистого ГА ярко выражены центры с рКа  $-4,4$ ;  $-0,29$ ;  $9,15$ ;  $16,8$ . Профиль композитов выглядит отличным от ГА и СЛГ. На них также присутствуют центры, характерные для ГА, но в то же время появляются интенсивно выраженные центры в области рКа  $6,4-6,9$ , рКа  $9,45$  и рКа  $12$ . Появление новых центров связано со слабыми взаимодействиями между компонентами композиционных материалов. Наличие большого количества разделов фаз на поверхности материалов способствует образованию новых центров, при этом специфическое распределение СЛГ усиливает этот эффект.

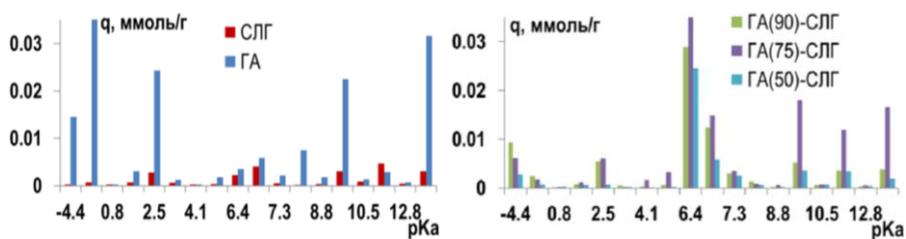


Рис. 15. Распределение кислотно-основных центров на поверхности композиционных материалов и исходных компонентов

ГА(75)–СЛГ имеет наибольшую поверхностную энергию среди композитов, этому способствует состав его поверхности, на которой преобладают кислотно-основные центры в области  $pK_a = 6,4$ , центры формируются за счет большого количества кислорода на поверхности материала, а также благодаря островковому покрытию керамики полимером. Присутствует

созависимость между  $\sigma^P$  и концентрацией кислорода на поверхности материалов: с увеличением количества кислорода закономерно растет полярная составляющая поверхностной энергии (рис. 16).

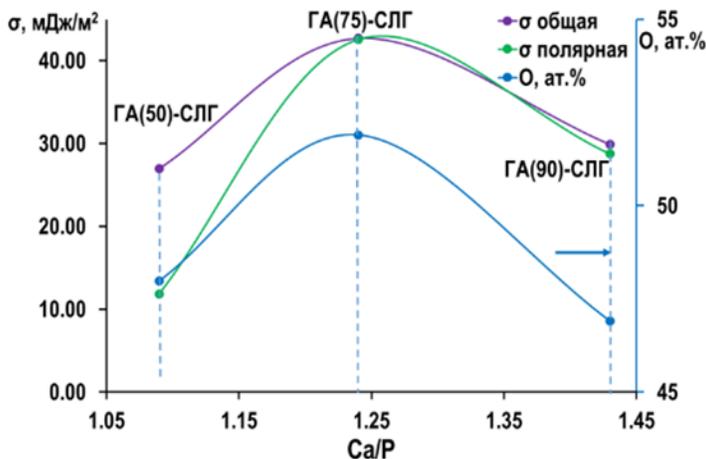


Рис. 16. Содержание кислорода и полярная составляющая поверхностной энергии в зависимости от соотношения Ca/P

При фиксации выделяемых клетками цитокинов (рис. 17), которые свидетельствуют о том, вызывает ли материал воспаление, установлено, что чистый СЛГ обладает провоспалительными свойствами, в то время как в композитах зафиксированы единичные реакции. Это говорит о том, что материалы требуют тестирования на индивидуальную переносимость.

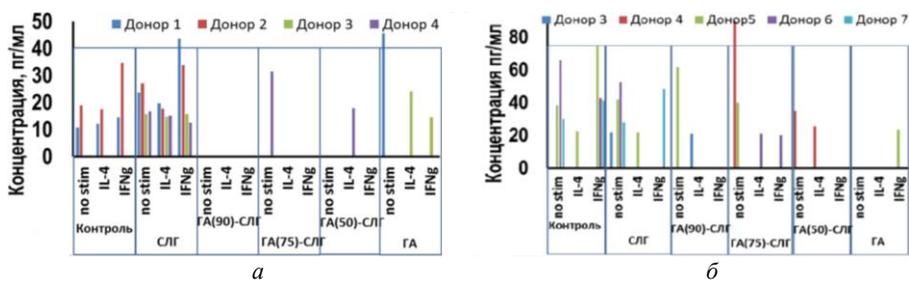


Рис. 17. Влияние композиционных материалов на секрецию цитокинов первичными человеческими макрофагами в зависимости от направления их дифференцировки: а – IL-1 $\beta$ ; б – IL 6

Тест на жизнеспособность показал, что клетки в образцах с СЛГ и композитов в целом сопоставимы с контрольным образцом (рис. 18). Клетки в образцах с чистым ГА показывают низкую жизнеспособность. Несмотря на то, что чистый ГА обладает ярко выраженными цитотоксическими свойствами, добавление СЛГ позволяет существенно понизить поверхностную энергию и улучшить жизнеспособность материалов.

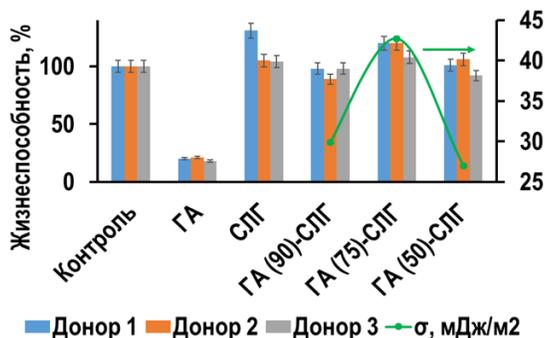


Рис. 18. Оценка жизнеспособности первичных моноцитарных макрофагов доноров в присутствии исходных компонентов и композитов

### 3. Получение и исследование композиционных материалов на основе цинк-модифицированного гидроксиапатита и сополимера лактида и гликолида

Для получения композитов на основе ZnГА был выбран каркас состава ГА:NaCl = 75:25. При увеличении количества заместителя Zn от 0,1 до 0,5 моль в структуре каркаса закономерности по уменьшению среднего размера кристаллитов, объема и параметров ячейки сохранялись. Новых фаз обнаружено не было. На рентгенограммах керамики ГА наблюдаются небольшой сдвиг дифракционных максимумов и уменьшение их интенсивности при увеличении количества цинка. Доля СЛГ в составе материалов соответствует материалу на основе чистого ГА, что подтверждает существенное влияние исходной пористости на конечную пропитку.

Элементный состав поверхности каркасов  $Zn_xGA$  по результатам РСМА показывает, что атомное соотношение элементов (Ca + Zn)/P составляет 1,7–1,8, что соответствует отношению элементов Ca/P для костной ткани (1,4–2,0) (табл. 7). Объем порового пространства также близок к исходному композиту [23].

Таблица 7

Элементный анализ  $Zn_xGA$ -СЛГ

Образец	Содержание элементов (ат.%)					Ca + Zn
	O	Ca	P	Zn	C	P
Zn <sub>0,1</sub> ГА-СЛГ	57,5	12,8	7,3	0,2	22,2	1,7
Zn <sub>0,5</sub> ГА-СЛГ	56,3	15,9	9,6	1,3	16,8	1,8

Растворимость ГА в составе композитов значительно уменьшается относительно чистого каркаса; вероятно, это связано с тем, что диффузия ионов кальция сквозь слой полимера затрудняется (рис. 19).

При оценке скорости потери массы материалов, приведенных к площади удельной поверхности, можно увидеть, что добавка цинка существенно влияет на растворимость материалов (рис. 20).

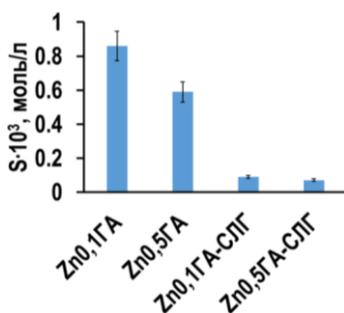


Рис. 19. Растворимость ГА в составе композитов Zn<sub>x</sub>ГА–СЛГ

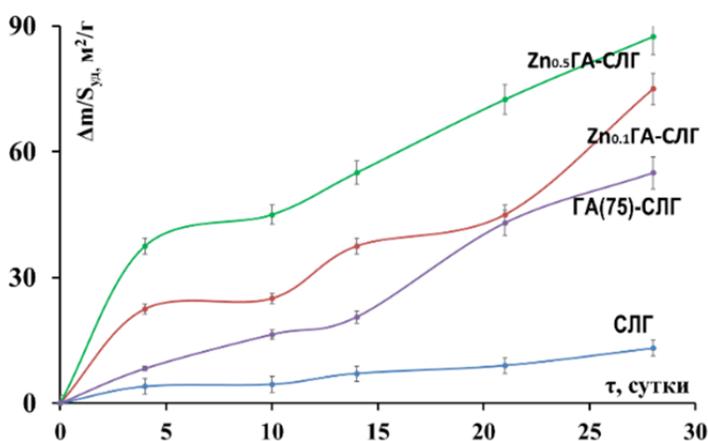


Рис. 20. Потеря массы материалов, приведенная к единице площади удельной поверхности, при выдерживании в фосфатном буфере рН 7,4

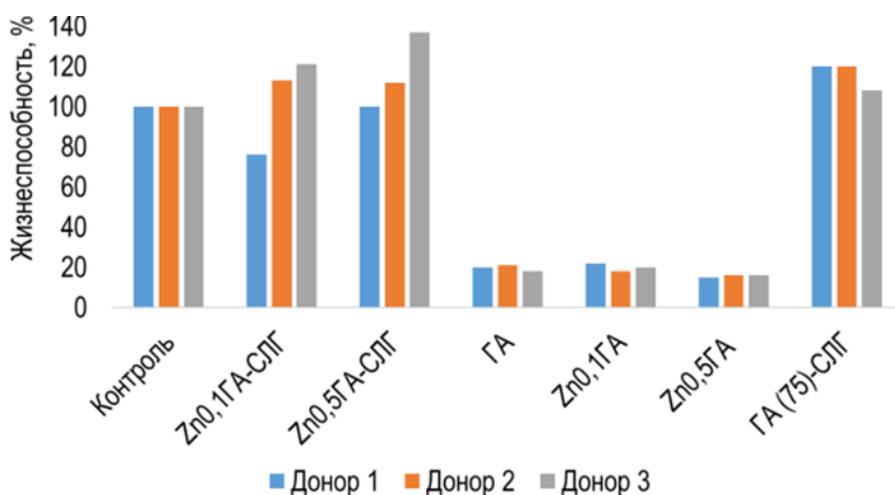


Рис. 21. Жизнеспособность макрофагов человека в присутствии композитов Zn<sub>x</sub>ГА–СЛГ

Тест на жизнеспособность (рис. 21) показал, что жизнеспособность макрофагов человека, инкубированных на образцах композитов, в целом сопоставима с контрольным образцом (клетки, инкубированные без образца).

Жизнеспособность клеток на композите  $Zn_{0,5}GA$ –СЛГ несколько выше, чем у  $Zn_{0,1}GA$ –СЛГ. Также можно наблюдать, что некоторые доноры имеют индивидуальную реакцию на материал: донор 1 показывает более низкую жизнеспособность относительно всех образцов.

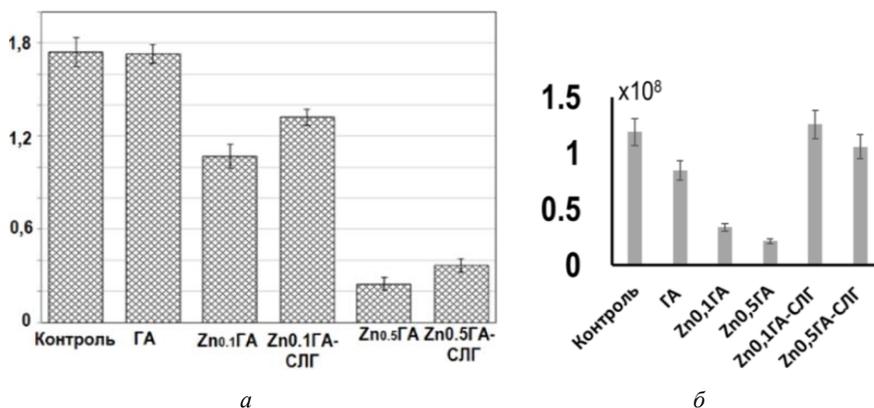


Рис. 22. Количество бактерий: *a* – золотистого стафилококка (*S. aureus*), *б* – кишечной палочки (*E. coli*)

Исследование антибактериальной активности показало, что цинк-модифицированные композиты оказали слабое подавляющее воздействие на численность золотистого стафилококка и кишечной палочки (рис. 22). Образцы композитов проявили антибактериальную активность несколько меньше, чем образцы  $Zn_xGA$ . Это может быть связано с меньшим выходом ионов цинка из данных образцов ввиду обволакивания частиц гидроксиапатита сополимером. Таким образом, удастся достичь некоторого баланса, когда материал имеет низкую цитотоксичность и одновременно с этим способен подавлять бактерии.

### Заключение

Разработаны новые биосовместимые материалы, включающие цинк- и серебро-модифицированный гидроксиапатит и композиционные материалы на основе пористой гидроксиапатитной керамики и сополимера лактида и гликолида. Проведено комплексное исследование структуры, фазового состава и функциональных свойств композиционных материалов гидроксиапатит–сополимер лактида и гликолида и цинк-модифицированный гидроксиапатит–сополимер лактида и гликолида в зависимости от состава полученных образцов. Полученные композиционные материалы характеризуются необходимым набором функциональных свойств и могут быть в дальнейшем рекомендованы в качестве имплантатов для регенеративной медицины.

Подобраны концентрационные условия жидкофазного СВЧ-синтеза гидроксиапатита (ГА), модифицированного ионами  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , при содержании 0,1, 0,3, 0,5 моль на 1 моль гидроксиапатита. С ростом содержания  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$  в количестве 0,1, 0,3, 0,5 моль наряду с основной фазой  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (до 98%) наблюдаются образование и увеличение доли фаз  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (до 15 мас. %) и  $\text{CaAgPO}_4$  (до 3 мас. %). При введении модифицирующих ионов  $\text{Zn}^{2+}$  происходят уменьшение параметров решетки и объема элементарной ячейки и уменьшение удельной поверхности от  $106 \text{ м}^2/\text{г}$  (ГА) до  $45 \text{ м}^2/\text{г}$  ( $\text{Zn}_{0,1}\text{ГА}$ ),  $34 \text{ м}^2/\text{г}$  ( $\text{Zn}_{0,5}\text{ГА}$ ). В противоположность введение ионов  $\text{Ag}^+$  приводит к увеличению параметров и объема элементарной ячейки ГА при уменьшении площади удельной поверхности:  $79 \text{ м}^2/\text{г}$  –  $\text{Ag}_{0,1}\text{ГА}$ ,  $76 \text{ м}^2/\text{г}$  –  $\text{Ag}_{0,5}\text{ГА}$ . С ростом содержания  $\text{Zn}^{2+}$  в цинк-модифицированном гидроксиапатите наблюдается уменьшение растворимости в физиологическом растворе от  $0,86 \times 10^3$  моль/л для  $\text{Zn}_{0,1}\text{ГА}$  до  $0,59 \times 10^3$  моль/л для  $\text{Zn}_{0,5}\text{ГА}$ , обусловленное уменьшением удельной поверхности и формированием новых фаз. При введении серебра в ГА растворимость варьирует с изменением фазового состава  $\text{Ag}_x\text{ГА}$ , и наибольшую растворимость  $1,67$  моль/л имеет  $\text{Ag}_{0,3}\text{ГА}$ , в составе которого имеется три различные фазы:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaAgPO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

Выбраны условия получения пористых гидроксиапатитных каркасов с NaCl в качестве порообразователя ( $700^\circ\text{C}$  – температура спекания, количество NaCl – 10:50 мас. %), обеспечивающие формирование до 48 об. % пористого открытого пространства с сетью взаимосвязанных макропор до  $70 \text{ мкм}$  и с коэффициентами диффузии водных растворов:  $1,1 \text{ м}^2/\text{с}$  для ГА(90),  $3,29 \text{ м}^2/\text{с}$  для ГА(75) и  $4,1 \text{ м}^2/\text{с}$  для ГА(50). Количество порообразователя NaCl влияет на пористость гидроксиапатитного каркаса, элементный состав поверхности и соотношение фаз в образцах. При содержании 25 мас. % NaCl основной фазой является нестехиометрический гидроксиапатит состава  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5,55}(\text{HPO}_4)_{0,45}(\text{O}_{0,53}(\text{OH})_{1,39})$  при соотношении элементов на поверхности  $[\text{Ca}/\text{P}] = 1,49$ , характерном для природной кости, а при других содержаниях порообразователя NaCl основной фазой является стехиометрический ГА  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  при составе  $[\text{Ca}/\text{P}] = 1,52$  для 10 мас. % NaCl,  $[\text{Ca}/\text{P}] = 1,50$  для 50 мас. % NaCl.

Композиционные материалы на основе пористого гидроксиапатитного каркаса и сополимера лактида и гликолида имеют соотношения компонентов ГА–СЛГ 95:5 (ГА(90)–СЛГ), 93:7 (ГА(75)–СЛГ), 83:17 ГА(50)–СЛГ с максимальной интеграцией между гидроксиапатитом и сополимером лактида и гликолида. С ростом количества полимерной составляющей в композиционном материале наблюдаются уменьшение открытой пористости относительно исходного ГА-каркаса (с 35–48% до 32–37%) и уменьшение коэффициента диффузии ( $0,66 \text{ м}^2/\text{с}$  для ГА(90)–СЛГ и  $1,5 \text{ м}^2/\text{с}$  для ГА(50)–СЛГ). Композиционные материалы имеют 3 типа локализации полимерной составляющей в композиционных материалах гидроксиапатит–сополимер лактида и гликолида в зависимости от соотношения компонентов и пористости ГА-каркаса: 1-й тип – неравномерное покрытие (10–50% поверхности)

с формированием островковых агрегатов до 7 мкм, для ГА(90)–СЛГ; 2-й тип – равномерное островковое покрытие (70% поверхности) с 50–200 нм полимерных частиц для ГА(75)–СЛГ; 3-й тип – пленочное покрытие (100% поверхности и толщина покрытия до 2 мкм) для ГА(50)–СЛГ. Показано, что величина поверхностной энергии для 2-го типа композиционного материала имеет наибольшую величину 42,71 мДж/м<sup>2</sup>. Концентрация кислотно-основных центров на поверхности композиционных материалов (особенно второго типа) в сравнении с ГА-каркасами возрастает с рK<sub>a</sub> = 6,4, 6,9, 7,3, 12 до 0,088 ммоль/л и уменьшается до 0,0005 ммоль/л для центров с рK<sub>a</sub> = –0,44, –0,29, 4,5, 9,45 и 16,8 вследствие изменения элементного соотношения Са/Р/О на поверхности относительно каркасов и появления новых границ раздела фаз полимер–керамика.

Каркасы на основе цинк-модифицированного гидроксиапатита с содержанием цинка 0,1 и 0,5 моль на 1 моль гидроксиапатита имеют меньшую площадь удельной поверхности каркасов Zn<sub>0,1</sub>ГА 0,3 м<sup>2</sup>/г и Zn<sub>0,5</sub>ГА 0,2 м<sup>2</sup>/г относительно каркаса ГА(75). Наблюдается увеличение растворимости, приведенной к площади удельной поверхности, до 0,87 г/м<sup>2</sup> для Zn<sub>0,5</sub>ГА–СЛГ, 0,6 г/м<sup>2</sup> для Zn<sub>0,1</sub>ГА–СЛГ, что значительно выше, чем для композиционного материала ГА(75)–СЛГ на основе незамещенного цинком гидроксиапатита (0,549 г/м<sup>2</sup>).

Наибольшую цитотоксичность проявляют серебро-модифицированные гидроксиапатиты (количество жизнеспособных клеток 15–17%), что делает их неперспективными для использования в медицинской практике. Зависимость цитотоксичности цинк-модифицированного гидроксиапатита от концентрации Zn<sup>2+</sup> проявляется в меньшей степени, и количество жизнеспособных клеток составляет ≈ 20%. Введение сополимера лактида и гликолида в композиционный материал значительно понижает уровень цитотоксичности и жизнеспособность композиционных материалов. Для композита ГА(75)–СЛГ количество жизнеспособных клеток выше контроля на 20%; введение Zn<sup>2+</sup> в композиционные материалы на основе цинк-модифицированного гидроксиапатита способствует снижению цитотоксичности, и количество жизнеспособных клеток может составлять 140% от контрольного.

#### Список источников

1. Hench L.L. Bioceramics // Journal of the American Ceramic Society. 1998. Vol. 81. P. 1705–1728.
2. Mucalo M. Hydroxyapatite (HAp) for Biomedical Applications. Amsterdam : Elsevier, 2015. 404 p.
3. Данильченко С.Н. Структура и свойства фосфатов кальция с точки зрения биоминералогии и биоматериаловедения // Высник СумДУ. Сер. Фізика. Математика. механіка. 2007. № 2. С. 33–59.
4. Дорожкин С.В. Биокерамика на основе ортофосфатов кальция // Стеклокерамика. 2007. № 12. С. 26–31.
5. Ulery B.D., Nair L.S., Laurencin C.T. Biomedical applications of biodegradable polymers // Journal of Polymer Science: Polymer Physics. 2011. Vol. 49. P. 832–864.

6. Vert M. Aliphatic polyesters: Great degradable polymers that cannot do everything // *Biomacromolecules*. 2005. Vol. 6. P. 538–546.
7. Vert M., Li S., Spenlehauser G. Bioresorbability and biocompatibility of aliphatic polyesters // *Journal of Materials Science*. 1992. Vol. 3. P. 432–446.
8. Pachence J.M., Kohn J. Biodegradable polymers // *Principles of Tissue Engineering*. 2000. Vol. 3. P. 323–339.
9. Ratner B.D. *Biomaterials Science: An introduction to Materials in Medicine*. Waltham : Academic Press, 2004. 879 p.
10. Seal B., Otero T., Panitch A. Polymeric biomaterials for tissue and organ regeneration // *Materials Science and Engineering*. 2001. Vol. 34. P. 147–230.
11. Mano J.F., Sousa R.A., Boesel L.F. Bioinert, biodegradable and injectable polymeric matrix composites for hard tissue replacement: State of the art and recent developments // *Composites Science and Technology*. 2004. Vol. 64. P. 789–817.
12. Kohn J., Langer R. Bioresorbable and Bioerodible Materials // *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*. San Diego : Academic Press, 1996. P. 64–73.
13. Jagur-Grodzinski J. Biomedical application of functional polymers // *Reactive & Functional Polymers*. 1999. Vol. 39. P. 99–138.
14. Griffith L. Polymeric biomaterials // *Acta Materialia*. 2000. Vol. 48. P. 263–277.
15. Rezwan K., Chen Q., Blaker J., Boccaccini A.R. Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering // *Biomaterials*. 2006. Vol. 27. P. 3413–3431.
16. Штильман М.И. Полимеры медико-биологического назначения. М. : Академкнига, 2006. 400 с.
17. Uhrich K.E. Polymeric system for controlled drug release // *Chemistry Reviews*. 1999. Vol. 99. P. 3181–3198.
18. Nair L.S., Laurencin C.T. Biodegradable polymers as biomaterials // *Progress in Polymer Science*. 2007. Vol. 32. P. 762–798.
19. Predoi D., Iconaru S.L., Deniaud A. Textural, structural and biological evaluation of hydroxyapatite doped with zinc at low concentrations // *Materials*. 2017. Vol. 10. P. 1–17.
20. Singh B., Dubey A.K., Kumar S. In vitro biocompatibility and antimicrobial activity of wet chemically prepared  $\text{Ca}_{10-x}\text{Ag}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (0,0x0,5) hydroxyapatites // *Materials Science and Engineering C*. 2011. Vol. 31. P. 1320–1329.
21. Lytkina D.N., Gutsalova A.A., Fedorishin D.A., Korotchenko N.M., Akhmedzhanov R.R., Kozik V.V., Kurzina I.A. Synthesis and properties of zinc-modified hydroxyapatite // *Journal of Functional Biomaterials*. 2020. Vol. 11. P. 1–12.
22. Lytkina D.N., Heinrich L.A., Churina E.G., Kurzina I.A. Biocompatible composite materials based on porous hydroxyapatite ceramics and copolymer of lactide and glycolide // *Materials*. 2021. Vol. 14. P. 1–19.
23. Lytkina D.N., Gutsalova A.A., Fedorishin D.A., Kurzina I.A. Obtaining biocompatible porous composite material based on zinc-modified hydroxyapatite and lactide-glycolide copolymer // *Crystals*. 2021. Vol. 11. P. 1–10.

### References

1. Hench L.L. Bioceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 1998. Vol. 81. P. 1705–1728.
2. Mucalo M. *Hydroxyapatite (HAp) for Biomedical Applications*. Amsterdam : Elsevier, 2015. 404 p.
3. Danilchenko S.N. Структура і svojstva fosfatov kalciya s tochki zreniya biomineralogii i biomaterialovedeniya [Structure and properties of calcium phosphates from the point of view of biomineralogy and biomaterials science]. *Vysnik SumDU. Ceriya Fizika. Matematika. mehanika*. 2007. Vol. 2. P. 33–59.

- Dorozhkin S.V. Biokeramika na osnove ortofosfatov kalciya [Bioceramics based on calcium orthophosphates]. *Steklo i keramika*. 2007. Vol. 12. P. 26–31.
- Ulery B.D., Nair L.S., Laurencin C.T. Biomedical applications of biodegradable polymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics*. 2011. Vol. 49. P. 832–864.
- Vert M. Aliphatic polyesters: Great degradable polymers that cannot do everything. *Biomacromolecules*. 2005. Vol. 6. P. 538–546.
- Vert M., Li S., Spenlehauer G. Bioresorbability and biocompatibility of aliphatic polyesters. *Journal of Materials Science*. 1992. Vol. 3. P. 432–446.
- Pachence J.M., Kohn J. Biodegradable polymers. *Principles of Tissue Engineering*. 2000. Vol. 3. P. 323–339.
- Ratner B.D. *Biomaterials Science: An introduction to Materials in Medicine*. Waltham : Academic Press, 2004. 879 p.
- Seal B., Otero T., Panitch A. Polymeric biomaterials for tissue and organ regeneration. *Materials Science and Engineering*. 2001. Vol. 34. P. 147–230.
- Mano J.F., Sousa R.A., Boesel L.F. Bioinert, biodegradable and injectable polymeric matrix composites for hard tissue replacement: State of the art and recent developments. *Composites Science and Technology*. 2004. Vol. 64. P. 789–817.
- Kohn J., Langer R. Bioresorbable and Bioerodible Materials. *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*. San Diego : Academic Press, 1996. P. 64–73.
- Jagur-Grodzinski J. Biomedical application of functional polymers. *Reactive & Functional Polymers*. 1999. Vol. 39. P. 99–138.
- Griffith L. Polymeric biomaterials. *Acta Materialia*. 2000. Vol. 48. P. 263–277.
- Rezwan K., Chen Q., Blaker J., Boccaccini A.R. Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering. *Biomaterials*. 2006. Vol. 27. P. 3413–3431.
- Shtilman, M.I. *Polimery mediko-biologicheskogo naznacheniya* [Biomedical polymers]. M.: Akademkniga, 2006. 400 p.
- Uhrich K.E. Polymeric system for controlled drug release. *Chemistry Reviews*. 1999. Vol. 99. P. 3181–3198.
- Nair L.S., Laurencin C.T. Biodegradable polymers as biomaterials. *Progress in Polymer Science*. 2007. Vol. 32. P. 762–798.
- Predoi D., Iconaru S.L., Deniaud A. Textural, structural and biological evaluation of hydroxyapatite doped with zinc at low concentrations. *Materials*. 2017. Vol. 10. P. 1–17.
- Singh B., Dubey A.K., Kumar S. In vitro biocompatibility and antimicrobial activity of wet chemically prepared  $\text{Ca}_{10-x}\text{Ag}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (0,0x0,5) hydroxyapatites. *Materials Science and Engineering C*. 2011. Vol. 31. P. 1320–1329.
- Lytkina D.N., Gutsalova A.A., Fedorishin D.A., Korotchenko N.M., Akhmedzhanov R.R., Kozik V.V., Kurzina I.A. Synthesis and properties of zinc-modified hydroxyapatite. *Journal of Functional Biomaterials*. 2020. Vol. 11. P. 1–12.
- Lytkina D.N., Heinrich L.A., Churina E.G., Kurzina I.A. Biocompatible composite materials based on porous hydroxyapatite ceramics and copolymer of lactide and glycolide. *Materials*. 2021. Vol. 14. P. 1–19.
- Lytkina D.N., Gutsalova A.A., Fedorishin D.A., Kurzina I.A. Obtaining biocompatible porous composite material based on zinc-modified hydroxyapatite and lactide-glycolide copolymer. *Crystals*. 2021. Vol. 11. P. 1–10.

**Сведения об авторах:**

**Лыткина Дарья Николаевна** – кандидат технических наук, младший научный сотрудник Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: darya-lytkina@yandex.ru

**Шалыгина Ксения Дмитриевна** – лаборант Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: kseniia\_kolmogorova@mail.ru

**Гигилев Александр Сергеевич** – аспирант Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: asgigilev@gmail.com

**Коротченко Наталья Михайловна** – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры неорганической химии Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: korotch@mail.ru

**Курзина Ирина Александровна** – доктор физико-математических наук, доцент, заведующая кафедрой природных соединений, фармацевтической и медицинской химии Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: kurzina99@mail.ru

**Козик Владимир Васильевич** – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия.

*Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*Information about the authors:*

**Lytkina Daria Nikolaevna** – Ph.D., Junior Researcher, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: darya-lytkina@yandex.ru

**Shalygina Ksenia Dmitrievna** – Laboratory Assistant, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: kseniia\_kolmogorova@mail.ru

**Gigilev Alexander Sergeevich** – Post-Graduate Student of the National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: asgigilev@gmail.com

**Korotchenko Natalia Mikhailovna** – Ph.D., Associate Professor, Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: korotch@mail.ru

**Kurzina Irina Alexandrovna** – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Natural Compounds, Pharmaceutical and Medicinal Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: kurzina99@mail.ru

**Kozik Vladimir Vasilyevich** – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of the Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia.

*Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.*

*Статья поступила в редакцию 15.11.2022; принята к публикации 09.02.2023  
The article was submitted 15.11.2022; accepted for publication 09.02.2023*