

Министерство образования и науки Российской Федерации
Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева

**"Физико-химические основы
разработки новых материалов и
инновационных технологий"**

Конференция проведена при поддержке гранта РФФИ № 16-33-10015

21 – 23 апреля 2016 г.
Материалы конференции

Москва
2016

УДК 620.22(063)

ББК 35.114:35.35, 24.57, 24.5

Ф50

"Физико-химические основы разработки новых материалов и инновационных технологий" : материалы конф. –М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016. – 71 с.

ISBN 978-5-7237-1390-1

В сборник включены тезисы докладов ученых в области электрохимии, ведущих специалистов в области химико-технологического образования, химии твердого тела и новых функциональных материалов» и химической технологии, представленные на научной конференции "Физико-химические основы разработки новых материалов и инновационных технологий", состоявшейся в Москве 21 - 23 апреля 2016 года. Научные доклады были проведены в рамках трех секций конференции:

Секция 1. «Электрохимические методы получения новых функциональных материалов»

Секция 2. «Современные проблемы химии твердого тела и создания новых функциональных материалов»

Секция 3. «Теоретические основы химической технологии и перспективные технологические решения»

Ответственные за выпуск:

Доктор химических наук, профессор В.В. Кузнецов

Декан факультета естественных наук В. В. Щербаков

УДК 620.22(063)

ББК 35.114:35.35, 24.57, 24.5

Научное издание

**Физико-химические основы разработки новых материалов и
инновационных технологий**

Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Подписано в печать 18.06.2016 г.

Формат 60х84 1/16

Усл. печ. л.3,95 . Уч.-изд. л. Тираж 100 экз.

Заказ 48

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

Издательский центр

Адрес университета и издательского центра: 125047 Москва, Миусская пл. 9

ISBN 978-5-7237-1390-1

© Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева, 2016

СИНТЕЗ ПОРОШКОВ ФОСФАТА КАЛЬЦИЯ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

**Ларионов Д.С., Путляев В.И., Кузина М.А., Сафронова Т.В.,
Климашина Е.С., Зуев Д.М., Евдокимов П.В., Тихонов А.А.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, 1
e-mail: dmiselar@gmail.com*

Стереолитографическое получение макропористой биокерамики с $Ca/P = 0.5 - 1.5$ выдвигает определенные требования к фазовому и гранулометрическому составу исходных фосфатных порошков, достичь которые возможно синтезом фосфатов в неводных средах при температурах выше 100°C . Были апробированы различные варианты неводного синтеза трикальцийфосфата $Ca_3(PO_4)_2$ (ТКФ) в диапазоне температур $50-350^\circ\text{C}$ с целью разработки препаративного метода, позволяющего синтезировать достаточные для последующей работы количества порошка (5-50 г) с подходящей гранулометрией (0.1 – 1 мкм). Проведенная работа позволяет сделать следующие выводы относительно безводного синтеза ТКФ:

1. Синтез в присутствии очень малых количеств воды (или в практически безводной среде) позволяет избежать образования гидроксиапатита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (ГА); однако пороговое значение количества воды в растворителе следует установить для конкретных условий выбранного синтеза.

2. Основная проблема неводных синтезов – очень плохое растворение фосфорнокислых солей, которое имеет фундаментальную причину (высокий отрицательный заряд и тетраэдрическое строение аниона, что препятствует эффективной сольватации ортофосфата как протонными, так и полярными апротонными растворителями; противокатионы щелочных металлов и аммония сольватируются хуже, чем катионы кальция). Можно наметить два пути возможного улучшения ситуации: а) этерификация фосфата гликолями – переход к глицерофосфату натрия, б) уменьшение заряда фосфата за счет протонирования и улучшение сольватации противокатиона – переход к солям типа дигидрофосфата кальция. Последний путь уже частично апробирован на примере синтезов в этаноле и диэтиленгликоле исходя из смеси CaO или $CaCO_3$ с $Ca(H_2PO_4) \cdot H_2O$.

3. Практически нулевая растворимость фосфатов приводит к тому, что пересыщение неводного раствора относительно целевой фазы ТКФ также мало. С термодинамической точки зрения (формула Гиббса-Томсона $RT \ln(s(R)/s(R=\infty)) = (2 V_m \gamma) / R$) это обуславливает устойчивость крупных кристаллов. Однако, изменение концентрации фосфата (которая фактически лимитирует кинетику кристаллизации), т.е. кривая Ла-Мера для образования ТКФ, сильно растянута во времени и сжата по оси ординат (очень малая растворимость). В таком случае относительная

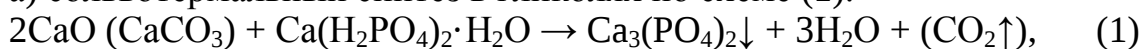
высота барьера нуклеации оказывается большой, и для зарождения кристаллов могут понадобиться искусственные центры кристаллизации (ими могут быть кристаллики ТКФ, нестехиометрический ГА, который эпитаксиально совместим с альфа-ТКФ). Дальнейший рост зародыша в любом случае потребует диффузии, следовательно, растворитель не должен быть очень вязким (т.е. глицерин и ИЖ следует исключить).

4. Появление побочной фазы типа CaHPO_4 говорит о необходимости контроля pH (вернее, баланса кислотных и основных форм; в случае спиртов и гликолей необходимо присутствие жесткого основания типа RO^- , т.е. добавления небольшого количества щелочи $\text{RON} + \text{NaOH} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{RO}^- + \text{H}_2\text{O}$). Другой вариант смещения баланса в менее «кислую» область использование в синтезах типа (1) вместо дигидрофосфата гидрофосфат CaHPO_4 (или даже $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

5. Высокий барьер нуклеации ТКФ, по-видимому, не позволяет сразу осадить в неводном синтезе кристаллическую фазу ТКФ. Поэтому кристаллизация аморфной фазы, осажденной из раствора, должен быть второй этап синтеза. Инструментами, направляющими ход кристаллизации могут быть искусственные затравки, примеси (прежде всего - следы воды).

6. С точки зрения препаративного результата перспективными представляются

а) сольвотермальный синтез в гликолях по схеме (1):



с учетом высказанных замечаний;

б) ионотермальный синтез в нитра(и)тно-щелочных расплавах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 15-03-09387, 15-08-99597, 15-38-70047.

КОМБИНИРОВАНИЕ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫХ И РАСЧЕТНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ АНАЛИЗА ИНФОРМАЦИОННОГО СОДЕРЖАНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ

Астахов А.А., Цирельсон В.Г.

*Российский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева
125480, Москва, Миусская пл. д.9
e-mail: andreyastahoff@yandex.ru*

Для изучения электронного строения кристаллических структур предложены различные пространственно-распределенные дескрипторы, позволяющие наглядно визуализировать области преимущественной локализации/концентрации электронов. Среди них широко используются лапласиан электронной плотности¹, функция локализации электронов (electron localization function, ELF)² и некоторые другие. Недавно мы