

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра электрохимии**

САДКОВИЧ
Сергей Васильевич

**Композиционные материалы на основе фосфатов кальция и
наночастиц металлов подгруппы меди**
Дипломная работа

Научный руководитель
доцент кафедры электрохимии
кандидат химических наук, доцент
О.Н. Мусская

Допущена к защите

«___» _____ 2022 г.

Заведующий кафедрой электрохимии,
доктор химических наук, профессор Е.А. Стрельцов

Минск, 2022

РЕФЕРАТ

Дипломная работа содержит 58 с., 26 рис., 6 табл., 62 литературных источника.

Объекты исследования: наночастицы металлов подгруппы меди (медь, серебро) и их композиты с фосфатами кальция.

Цель работы – синтез наночастиц металлов 11 группы (медь, серебро) и получение кальцийфосфатных композитов на их основе; модифицирование волоконных целлюлозных носителей полученными наночастицами металлов и их композитами с фосфатами кальция.

Методы исследования: спектрофотометрия, рентгенофазовый анализ, дифференциальный термический анализ, ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия.

Восстановлением нитрата серебра боргидридом натрия в нейтральной водной среде получены устойчивые коллоидные растворы серебра с 13,5–27 мг/л наночастиц металла. Боргидридным методом с использованием растворов солей меди (сульфата либо хлорида), стабилизаторов (полиэтиленгликоля, поливинилпирролидона, поливинилового спирта, крахмала, натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы) и аскорбиновую кислоту при pH 10–12 получены коллоидные растворы меди с 0,1–0,2 г/л наночастиц металла.

Взаимодействием хлорида кальция и гидрофосфата аммония в водной среде при pH 10–11 синтезирован двухфазный фосфат кальция, содержащий гидроксипатит и трикальцийфосфат в аморфизированной форме.

Механическим смешиванием коллоидных растворов меди и аморфного фосфата кальция при мольном соотношении Cu:Ca 1:8 получен композит на их основе, в состав которого входят $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и фосфаты меди $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ и $\text{Ca}_{19}\text{Cu}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$. Соосаждением фосфатов кальция при мольном соотношении Ca/P 1,67 и наночастиц металлов подгруппы меди в зависимости от мольного соотношения Ca:Cu (либо Ca:Ag) и величины pH получены композиты, содержащие кислые фосфаты кальция (при pH 6) либо аморфизированный гидроксипатит (pH 10–11).

Иммерсионным методом из коллоидных растворов металлов подгруппы меди и их композитов с фосфатами кальция получены модифицированные волоконные целлюлозные материалы, характеризующиеся изменением упорядоченности структуры целлюлозы и гигроскопичности материалов. Полученные материалы перспективны для использования в качестве картриджей для противомикробной защиты.

Ключевые слова: наночастицы меди, наночастицы серебра, фосфаты кальция, гидроксипатит, целлюлоза.

РЭФЕРАТ

Дыпломная праца змяшчае 58 с., 26 мал., 6 табл., 62 літаратурныя крыніцы.

Аб'екты даследавання: наначасціцы металаў падгрупы медзі (медзь, срэбра) і іх кампазіты з фасфатамі кальцыя.

Мэта работы – сінтэз наначасціц металаў 11 групы (медзь, срэбра) і атрыманне кальцыйфасфатных кампазітаў на іх аснове; мадыфікаванне валаконных цэлюлозных носбітаў атрыманымі наначасціцамі металаў і іх кампазітамі з фасфатамі кальцыя.

Метады даследавання: спектрафатометрыя, рэнтгенафазавы аналіз, дыферэнцыяльны тэрмічны аналіз, ІЧ-спектраскапія, сканавальная электронная мікраскапія.

Аднаўленнем нітрату срэбра баргідрыдам натрыю ў нейтральным водным асяроддзі атрыманы ўстойлівыя коллоідныя растворы срэбра з 13,5–27 мг/л наначасціц металу. Боргидридным метадам з выкарыстаннем раствораў соляў медзі (сульфату або хларыду), стабілізатараў (поліэтыленгліколю, полівінілпіралідону, полівінілавага спірту, крухмалу, натрыевой солі карбоксімецілцэлюлозы) і аскарбінавую кіслату пры рН 10–12 атрыманы коллоідныя растворы медзі з 0,1–0,2 г/л наначасціц металу.

Узаемадзеяннем хларыду кальцыя і гідрафасфату амонію ў водным асяроддзі пры рН 10–11 сінтэзаваны двухфазны фасфат кальцыя, які змяшчае гідроксіапатит і трикальцийфасфат у амарфізаваанай форме.

Механічным змешваннем коллоідных раствораў медзі і аморфнага фасфата кальцыю пры мольных суадносінах $\text{Cu}:\text{Ca}$ 1:8 атрыманы кампазіт на іх аснове, у склад якога ўваходзяць $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ і фасфаты медзі $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ і $\text{Ca}_{19}\text{Cu}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$. Суасаджэнне фасфатаў кальцыя пры мольных суадносінах $\text{Ca}:\text{P}$ 1,67 і наначасціц металаў падгрупы медзі ў залежнасці ад мольных суадносін $\text{Ca}:\text{Cu}$ (або $\text{Ca}:\text{Ag}$) і велічыні рН атрыманы кампазіты, якія змяшчаюць кіслыя фасфаты кальцыя (пры рН 6) або амарфізаваны гідроксіапатыт (рН 10–11).

Іммерсійным метадам з коллоідных раствораў металаў падгрупы медзі і іх кампазітаў з фасфатамі кальцыя атрыманы мадыфікаваныя валаконныя цэлюлозныя матэрыялы, якія характарызуюцца зменай упарадкаванасці структуры цэлюлозы і гіграскапічнасці матэрыялаў. Атрыманыя матэрыялы перспектыўныя для выкарыстання ў якасці картрыджаў для супрацьмікробнай абароны.

Ключавыя словы: наначасціцы медзі, наначасціцы срэбра, фасфаты кальцыя, гідроксіапатыт, цэлюлоза.

ESSAY

The diploma work contains 58 pages, 26 figures, 6 tables, 62 references.

Research objects: nanoparticles of copper subgroup metals (copper, silver) and their composites with calcium phosphates.

The purpose of the work is the synthesis of nanoparticles of metals of the 11th group (copper, silver) and the preparation of calcium phosphate composites based on them; modification of fiber cellulose carriers with obtained metal nanoparticles and their composites with calcium phosphates.

Research methods: spectrophotometry, X-ray phase analysis, differential thermal analysis, IR spectroscopy, scanning electron microscopy.

The reduction of silver nitrate with sodium borohydride in a neutral aqueous medium yielded stable colloidal solutions of silver with 13.5–27 mg/l of metal nanoparticles. By the boron hydride method using solutions of copper salts (sulfate or chloride), stabilizers (polyethylene glycol, polyvinylpyrrolidone, polyvinyl alcohol, starch, sodium carboxymethylcellulose) and ascorbic acid at pH 10–12, colloidal solutions of copper with 0.1–0.2 g/l metal nanoparticles.

By reacting calcium chloride and ammonium hydrogen phosphate in an aqueous medium at pH 10–11, a two-phase calcium phosphate containing hydroxyapatite and tricalcium phosphate in amorphous form was synthesized.

Mechanical mixing of colloidal solutions of copper and amorphous calcium phosphate at a Cu:Ca molar ratio of 1:8 was used to obtain a composite based on $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ and copper phosphates $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ and $\text{Ca}_{19}\text{Cu}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$. Co-precipitation of calcium phosphates at a Ca/P molar ratio of 1.67 and nanoparticles of metals of the copper subgroup, depending on the Ca:Cu (or Ca:Ag) molar ratio and pH, was used to obtain composites containing acidic calcium phosphates (at pH 6) or amorphized hydroxyapatite (pH 10–11).

Using the immersion method, from colloidal solutions of metals of the copper subgroup and their composites with calcium phosphates, modified fiber cellulose materials are obtained, characterized by a change in the orderliness of the cellulose structure and the hygroscopicity of materials. The obtained materials are promising for use as cartridges for antimicrobial protection.

Keywords: copper nanoparticles, silver nanoparticles, calcium phosphates, hydroxyapatite, cellulose.