

УДК 584

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ КАОЛИНА ИЛИ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА

© 2024 г. Нифталиев С. И.¹, Кузнецова И. В.^{1, *}, Лыгина Л. В.¹,
Пономарева Н. И.², Плотникова С. Е.¹, Миронов С. С.¹,
Ким К. Б.¹, Чан Ньят Ань¹

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий,
394036, Россия, Воронеж, пр. Революции 19,

²Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко,
394036, Россия, Воронеж, ул. Студенческая 10

*e-mail: kuznetsovaiv@mail.ru

Поступила в редакцию 15.12.23

После доработки 15.06.24

Синтезированы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ из каолина и тетраэтоксисилана. Термодекструкция образцов после лиофильной сушки при нагревании до 1000 °С изучалась методами термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии. Морфология образцов исследована методами электронной микроскопии и динамического светорассеяния, кислотно-основные свойства поверхности определяли индикаторным методом. В процессе нагревания образцов в интервале 25–600 °С обнаружены эндотермические эффекты, сопровождающиеся потерей массы. Структура образца из каолина неоднородная, наночастицы (10 нм) оксида лантана находятся на поверхности микрочастиц (220–270 нм) оксида кремния. Образец, полученный из тетраэтоксисилана, имеет однородную наноструктуру с размерами частиц 5–13 нм, но отличается менее интенсивными значениями сорбции на кислотных центрах Бренстеда (рКа 1.7, 3.46) по сравнению с образцом из каолина. Это связано с получением системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ уже в растворе и блокировкой силанольных групп на поверхности оксида кремния. Значительное увеличение удельной адсорбции при рКа 9.2 как для образцов из каолина, так и образцов из тетраэтоксисилана доказывает существование ионов металла La^{3+} и гидроксогрупп OH^- на поверхности оксида кремния.

Ключевые слова: каолин, гидролиз тетраэтоксисилана, кислотно-основные свойства, оксид лантана

DOI: 10.31857/S0132665124040032, **EDN:** QCBXZI

ВВЕДЕНИЕ

Металлооксидные композиции (оксид металла-оксид кремния) применяются для изготовления материалов оптики, керамики, катализаторов. Получать их возможно различными способами – соосаждением (сополиконденсацией) оксида металла с базовым материалом, методом пропитки – интеркалированием оксидов металлов в заранее синтезированную матрицу с известной структурой и различными комбинациями этих методов [1, 2].

На фазовой диаграмме состояния $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ отмечены соединения: ортосиликат лантана (La_2SiO_5), дисиликат лантана $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, и оксиапатит ($\text{La}_{9.33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$) [3]. Ортосиликат лантана La_2SiO_5 находит применение для создания специальных стекол, высокотемпературной керамики [4–6].

Обычно La_2SiO_5 (или другие редкоземельные силикаты) синтезируют твердофазной реакцией из порошков La_2O_3 (Re_2O_3) и SiO_2 [7, 8]. Из-за низкой скорости реакций между La_2O_3 и SiO_2 синтез материалов этого типа в твердом состоянии обычно требует высоких температур (1400–1700 °C), длительного времени спекания (20–200 ч) и чередующихся циклов измельчения [9–13]. Из-за плохой гомогенизации исходных материалов, возможны локальные вариации в стехиометрических смесях, которые приводят к образованию других соединений системы $\text{Re}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ [14]. Брандл и др. [15] установили, что при высоких температурах некоторые фазы Re_2SiO_5 (включая La_2SiO_5) могут разлагаться на соответствующий оксид редкоземельных элементов (Re_2O_3) и силикат $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Были предложены различные альтернативы для снижения температуры синтеза редкоземельных силикатов. Авторы использовали низкотемпературные методы такие как золь-гель синтез и механохимические методы [16–21]. Постепенная аморфизация реагентов и образование силикатного предшественника (прекурсора) позволяют значительно снизить температуру синтеза и получить однофазный материал [22, 23]. Свойства поверхности синтезированных твердых фаз можно исследовать разными методами: ИК-, УФ- и видимой спектроскопией, адсорбционно-химическими (адсорбция на границе раздела фаз) [24]. Адсорбция индикаторов на поверхности порошка (метод индикаторов Гамета) позволяет определить качественный состав и концентрацию активных центров, а также распределение активных центров по силе. Силу кислотно-основных центров поверхности характеризуют рКа адсорбирующегося индикатора, а количество адсорбированного индикатора определяет количество центров данной силы [25, 26]. Согласно современным представлениям [24], поверхность оксида кремния, представляет собой совокупность центров Льюиса и Бренстеда как кислотного, так и основного типа. Кислотный центр представляет собой вакантный уровень атома Si, способный акцептировать электронную пару. Основные центры образованы двухэлектронными орбиталями атома кислорода и способны вступать в химическое взаимодействие с передачей электронов на энергетический уровень адсорбированной молекулы.

Целью данной работы является синтез силикатных систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, исследование морфологии полученных материалов, процессов термодеструкции, определение кислотно-основных свойств поверхности.

ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали в качестве исходных компонентов нитрат лантана $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, квалификации «х.ч.», гидроксид аммония $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ «ч», агар-агар кристаллический (для предотвращения агломерации частиц [27]), каолин местного месторождения, тетраэтоксисилан.

Систему $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ синтезировали двумя способами [1].

По первому способу (рис. 1) оксид кремния получали из каолина. Навеску каолина сплавливали с карбонатом калия при 900 °C. Далее полученный сплав выщелачивали соляной кислотой. Осадок SiO_2 белого цвета промывали водой, высушивали

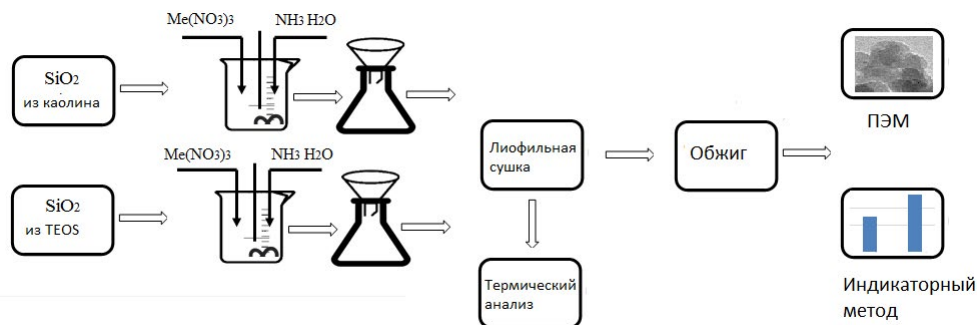


Рис. 1. Блок-схема синтеза систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ двумя способами: из каолина или тетраэтоксисилана.

и прокаливали при 1000°C . В химический реактор загружали прокаленный оксид кремния, добавляли воду, 1 % раствор агар-агара и капельно при перемешивании вводили 0.1 М раствор нитрата лантана и гидроксида аммония. Полученные гели промывали, сушили лиофильной сушкой, прокаливали при 750°C в течение 4 ч.

По второму способу (рис. 1) в качестве прекурсора оксида кремния был использован тетраэтоксисилан (TEOS). Для перевода TEOS в оксид кремния применяли водный раствор аммиака. Смесь со всеми компонентами нагревали до $60\text{--}70^\circ\text{C}$ при постоянном перемешивании в течение 1 ч. Гель промывали водой до нейтральной среды и сушили лиофильной сушкой. Полученный порошок подвергали термической обработке при температуре 750°C в течение 4 ч.

Процессы термодеструкции исследовались методом дифференциально-сканирующей калориметрии на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3, Jupiter NETZSCH в платиновых тиглях. Образцы нагревали в атмосфере азота до 1000°C со скоростью 5 К/мин.

Исследование структуры образца проводили на просвечивающем электронном микроскопе Libra 120 (ZEISS). Приготовление препаратов для ПЭМ-исследования образцов нанопорошков делали следующим образом: предметные сетки с тонкой пленкой аморфного углерода погружали в суспензию порошка с раствором желатина. Лишнюю жидкость удаляли с помощью обеззоленной фильтровальной бумаги.

Размер частиц определяли методом динамического рассеяния света (DLS) на спектрофотометре марки Malvern Zetasizer Nano ZSP. Готовили водную суспензию испытуемого не водорастворимого порошкового материала обработкой сонацией с частотой излучателя 20 кГц в течение 5 мин на ультразвуковом диспергаторе SONICATOR Q500. В светопрозрачную кювету помещали 2 мл взвешенной после обработки на УЗ-диспергаторе водной суспензии испытуемого материала. Проводили измерение по методике DLS с оптикой неинвазивного обратного рассеяния NIBS.

Для исследования кислотно-основных свойств поверхности порошка $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, использовали индикаторный метод. Набор используемых индикаторов позволял регистрировать кислотно-основные свойства в диапазоне рКа от 1.3 до 12.8. Количественное определение центров адсорбции проводилось фотоколориметрическим методом в УФ и видимой областях спектра на фотоколориметре «КФК-2» при длине волны, соответствующей максимуму поглощения каждого индикатора.

По полученным данным проводился расчет удельной адсорбции и строилась ее зависимость от рКа.

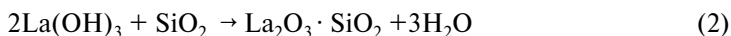
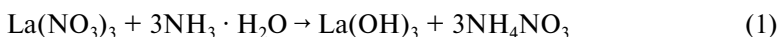
Расчет удельной адсорбции g , моль / г:

$$g = \frac{cV}{D_0} \cdot \left| \frac{D_0 - D_1}{a_1} \pm \frac{D_0 - D_2}{a_2} \right|$$

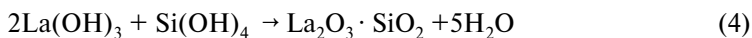
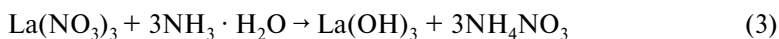
где c — концентрация индикатора, моль/дм³; V — объем пробы, дм³; D_0 — оптическая плотность исходного индикатора; D_1 — оптическая плотность индикатора после сорбции образцом; D_2 — оптическая плотность холостой пробы (растворитель + образец материала); a_1 ; a_2 — навески образца, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При синтезе по первому способу (рис. 1) в процессе сплавления каолина с карбонатами получается смесь щелочных силикатов и алюминатов, при выщелачивании и прокаливании которых образуется оксид кремния [1]. Оксид кремния взаимодействует с гидроксидом лантана, полученным осаждением гидроксидом аммония (реакции 1, 2):



По второму способу в результате гидролиза $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ образуется $\text{Si}(\text{OH})_4$ [1], а после взаимодействия соли лантана с аммиаком — $\text{La}(\text{OH})_3$ (реакция 3). Взаимодействие гидроксида лантана с кремниевой кислотой приводит к образованию системы $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ по реакции (4).



В результате синтеза получили гелеобразные продукты, которые сушили лиофильной сушкой. Лيوфильная сушка оказывает определенное влияние на формирование сферической морфологии нанопорошка [26].

Процессы термодеструкции полученных систем после лиофильной сушки по двум способам (рис. 1) исследовали методом термического анализа (табл. 1, рис. 2).

В процессе нагревания образца $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, полученного из каолина, на кривой ДСК обнаружены 4 эндотермических эффекта (табл. 1). При нагревании образца в интервале 81–137 °С происходит потеря свободной влаги. В интервале температур 286–322 °С начинает испаряться связанная вода из структуры соединения $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, разлагаются гидроксид лантана на поверхности оксида кремния по реакции (2), в этом температурном интервале также идет удаление агар-агара. Третий эндотермический эффект соответствует разложению нитратов и удалению оставшихся гидроксогрупп ($\text{Si} - \text{OH}$) с поверхности кремнезема, не связанных

Таблица 1. Результаты термического анализа образцов после лиофильной сушки

Образцы			$\text{La}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ из каолина	$\text{La}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ из тетраэток- сисилана
Первый эндотермический эффект	ДСК	Температурный интервал, °С	81–137	71–128
		Удельная теплота, Дж/г	81,46	80,50
	ТГ	Потеря массы, %	4,42	4,80
Второй эндотермический эффект	ДСК	Температурный интервал, °С	286–322	240–308
		Удельная теплота, Дж/г	215,7	203,5
	ТГ	Потеря массы, %	4,68	4,94
Третий эндотермический эффект	ДСК	Температурный интервал, °С	473,7–514,3	352–460
		Удельная теплота, Дж/г	46,68	48,00
	ТГ	Потеря массы, %	6,40	5,47
Четвертый эндотермический эффект	ДСК	Температурный интервал, °С	523,6–538,2	—
		Удельная теплота, Дж/г	12,73	—
	ТГ	Потеря массы, %	1,29	—

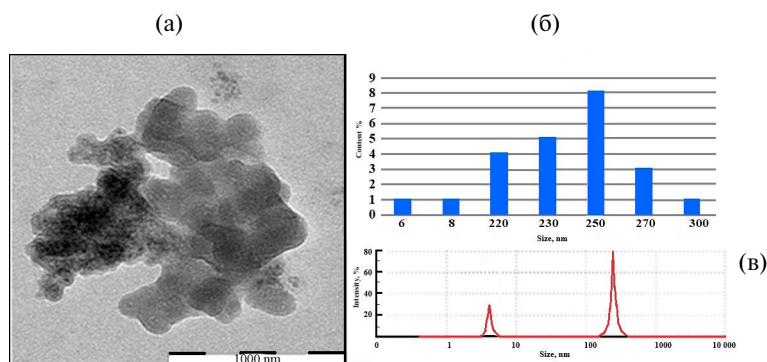


Рис. 2. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) образца $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, полученного из каолина (а); гистограмма распределения частиц по размерам (б); гистограмма распределения частиц по размерам из метода DLS (в).

с атомами лантана. Стоит отметить, что именно наибольшая потеря массы происходит в этот период. Четвертый эндотермический эффект возможно соответствует разложению карбоната лантана, который образовался в процессе синтеза на воздухе. Авторы [16] отмечают возможность прохождения данной реакции при температуре свыше 500 °С: $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$

При нагревании образца $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, полученного из тетраэтоксисилана, происходит снижение температур разложения по всем трем пикам, четвертый эндотермический эффект отсутствует. Близкие значения удельных теплот образцов из каолина и тетраэтоксисилана по каждому пику говорят о схожих процессах термодеструкции. Однако потеря массы, соответствующая третьему

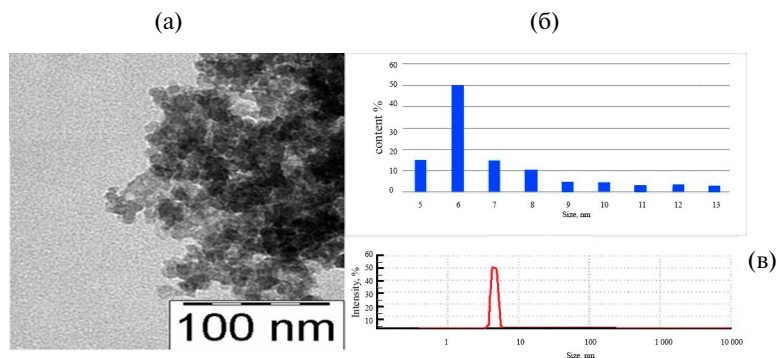


Рис. 3. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) образца $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, полученного из тетраэтоксисилана (а); гистограмма распределения частиц по размерам (б); гистограмма распределение частиц по размерам из метода DLS (в).

эндотермическому эффекту, для данного образца ниже, чем для образца, полученного из каолина. Видимо, большее количество влаги выделилось в процессе лиофильной сушки. Соединение $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ по реакции (4) образовалось уже в растворе, и выделившаяся вода оказалась более свободной. Поэтому можно предположить, что этот пик соответствует только процессу разложения нитратов.

Из рис. 2 (порошок, полученный из каолина) видно, что система неоднородная. Частицы оксида кремния имеют сферическую форму, агломерированы, размер лежит в диапазоне (220–270 нм). Наночастицы оксида лантана (размером менее 10 нм) распределены на поверхности оксида кремния. На гистограмме метода DLS наблюдаем бимодальное распределение частиц, по всей видимости, оксида кремния (пик 420 нм) и отдельно оксида лантана (пик 7.5 нм).

Размер образцов, определенный методом DLS заметно превышает размер образцов, определенных ПЭМ, что связано с существованием гидратированной оболочки, образованной при пробоподготовки порошков для DLS.

Система $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, полученная из тетраэтоксисилана, наноразмерная, однородная (рис. 3). Частицы имеют сферическую форму, размер лежит в диапазоне (5–13 нм). Наибольшее количество частиц имеют размер 6 нм.

На диаграмме распределения центров адсорбции индикаторов на поверхности исследуемых систем (рис. 4, табл. 2) присутствуют 3 основных участка, описывающих активные центры: бренстедовские кислотные (pK_a 1.7), слабокислотные (pK_a 3.46), а также основные (pK_a 9.2) центры. При этом максимальную удельную адсорбцию наблюдаем у образца, полученного из каолина. Образец, полученный из тетраэтоксисилана, обладает меньшей интенсивностью центров адсорбции.

Бренстедовские кислотные центры вероятнее всего соответствуют силанольным группам $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, образующимся на дефектах структуры оксида кремния. Снижение сорбции образцом, полученным из тетраэтоксисилана, говорит об образовании соединения оксида кремния с оксидом лантана и блокировке силанольных групп. На этот факт указывают данные термического анализа (табл. 1). Потеря массы, соответствующая разложению гидроксогрупп ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) с поверхности кремнезема, для образца из тетраэтоксисилана (5.47 %) меньше, чем для образца, полученного из каолина (6.40 %).

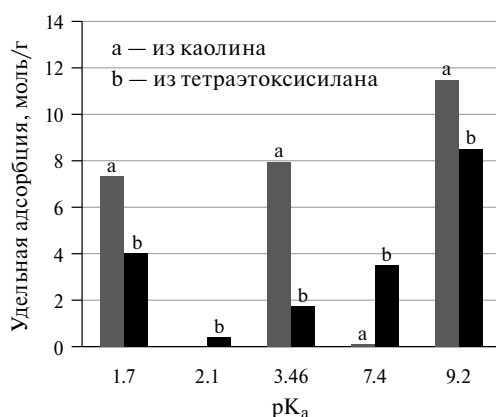


Рис. 4. Диаграмма зависимости удельной адсорбции порошка $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ от состава индикатора.

Таблица 2. Результаты определения удельной адсорбции

Название индикатора	pK _a	Длина волны максимального поглощения, λ, нм	Удельная адсорбция системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, г · 10 ⁵ , моль/г	
			Из каолина	Из тетраэтоксисилана
Метиловый фиолетовый	1,7	540	7,33	4,01
Фуксин основной	2,1	540	0,01	0,43
Метиловый оранжевый	3,5	464	7,94	1,73
Бромтимоловый синий	7,4	540	0,12	3,52
Нейтральный красный	9,2	430	13,11	8,51

Значению pK_a 7.4 соответствуют центры нейтрального характера. Их достаточно на поверхности образца из тетраэтоксисилана, но они практически отсутствуют на поверхности образца из каолина.

Существование ионов металла на поверхности оксида кремния приводит к сорбции ионов OH⁻, что увеличивает значение pK_a и отвечает за повышение донорных свойств. Высокое значение удельной адсорбции при pK_a 9.2 как для образцов из каолина, так и образцов из тетраэтоксисилана доказывает наличие ионов лантана и гидроксогрупп на поверхности системы $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтез системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ двумя способами позволил получить порошки с разной морфологией и свойствами. Исходным веществом для синтеза частиц по первой схеме был каолин. После лиофильной сушки образцы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ теряли массу (16.78%) в четыре этапа до 538 °С. Структура неоднородная. Наночастицы оксида лантана (размером менее 10 нм) распределены на поверхности оксида кремния с размером частиц 220–270 нм. Образцы, полученные из тетраэтоксисилана, после лиофильной сушки теряли массу (≈15.21%) в три этапа до 460 °С. Структура однородная,

размер наночастиц, определенный методом ПЭМ 5–13 нм. Образец, полученный из тетраэтоксисилана, обладает меньшей адсорбцией по сравнению с образцом из каолина. Это связано с малым количеством силанольных групп на поверхности образца из тетраэтоксисилана, так как синтез соединения $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ идет уже в растворе и силанольные группы поверхности оксида кремния частично разрушаются. Увеличение удельной адсорбции при pK_a 9.2 для образцов из каолина и из тетраэтоксисилана связано с наличием ионов лантана на поверхности оксида кремния.

Отличающиеся морфология и свойства материалов, полученных разными методами, дают возможность применения их в различных областях. Образцы, полученные из каолина, могут быть использованы в технологии стекла и керамики. Дальнейшее их спекание и помол приведут к получению кристаллических силикатов лантана. Высокие сорбционные свойства поверхности открывают возможности использования в катализе. Нанодисперсные прекурсоры, полученные из тетраэтоксисилана, могут быть востребованы для создания на их основе пленок, монокристаллов, медицинских препаратов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Niftaliev S. I., Kuznetsova I. V., Zvereva I. A., Lygina L. V., Sinelnikov A. A., Saranov I. A., Kim K. B., Chernenko S. S. Silicon Oxide Modified with Gadolinium and Europium Oxides – Synthesis, Properties and Application Prospects // *Glass Physics and Chemistry*. 2023. V. 49. N. 2. P. 150–159.
2. Jiang F., Cheng L., Wei H., Wang Y. Hot corrosion behavior of Lu_2SiO_5 and La_2SiO_5 in a molten Na_2SO_4 environment : a first-principles corrosion resistance investigation // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. N. 12. 15532–15537.
3. Bondar I.A. Rare-earth silicates // *Ceram. Int.* 1982. V. 8. N. 3. P. 83–89.
4. Tzvetkov G., Minkova N. Mechanochemically induced formation of La_2SiO_5 // *J. Mater. Sci.* 2000. V. 35 P. 2435–2441, <https://doi.org/10.1023/A:1004705332191>.
5. Fukuda K., Iwata T., Champion E. Crystal structure of lanthanum oxyorthosilicate La_2SiO_5 // *Powder Diff.* 2006. V.21. P. 300–303, <https://doi.org/10.1154/1.2383066>.
6. Felsche J. The crystal chemistry of the rare-earth silicates // *Struct. Bond.* 1973. P. 99–197. <https://doi.org/10.1007/3-540-06125-8-3>.
7. Leskela M., Jyrkas K. Effect of flux materials on the reaction of Y_2O_3 and SiO_2 // *J. Am. Ceram. Soc.* 1987. V.70 P. 160–161. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb05695.x>.
8. Fukuda K., Asaka T., Hamaguchi R., Suzuki T., Oka H., Berghout A., Béchade E., Masson O., Julien I., Champion E., Thomas P. Oxide-Ion conductivity of highly caxis oriented apatite-type lanthanum silicate polycrystal formed by reactive diffusion between La_2SiO_5 and $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ // *Chem. Mater.* 2011. V. 23. P. 5474–5483. <https://doi.org/10.1021/cm2029905>.
9. Fukuda K., Watanabe R., Oyabu M., Hasegawa R., Asaka T., Yoshida H., Oxide-Ion conductivity enhancement of polycrystalline lanthanum silicate oxyapatite induced by BaO doping and grain alignment // *Cryst. Growth Des.* 2016. V. 16. P. 4519–4525. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00638>.
10. Fukuda K., Asaka T., Hara M., Oyabu A., Berghout E., Béchade O., Masson, I., Julien, P. Thomas. Crystal structure and oxide-ion conductivity along c-axis of Sideficient apatite-type lanthanum silicate//*Chem. Mater.* 2013. V.25. P. 2154–2162, <https://doi.org/10.1021/cm400892p>.
11. Fukuda K., Hasegawa R., Kitagawa T., Nakamori H., Asaka T., Berghout A., Béchade E., Masson O., Jouin J., Thomas P. Well-aligned polycrystalline lanthanum silicate oxyapatite grown by

- reactive diffusion between solid La_2SiO_5 and gases $[\text{SiO} + 1/2\text{O}_2]$ // *J. Solid State Chem.* 2016. V. 235. P. 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.12.007>.
12. *Ide S., Takahashi H., Yashima I., Suematsu K., Watanabe K., Shimanoe K.*, Effect of boron substitution on oxide-ion conduction in c-axis-oriented apatite-type lanthanum silicate // *J. Phys. Chem.* 2020. V. 124. P. 2879–2885. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11454>.
 13. *Christensen, A.N., Hazell, R.G., Hewat, A.W., Fondo, M., Gómez-Fórneas, E., McAuliffe, C.A., Styring, S., Tommos, C., Warncke, K., Wood, B.R.* Synthesis, crystal growth and structure investigations of rare-earth disilicates and rare-earth oxyapatites // *Acta Chem. Scand.* 1997. V. 51 P. 37–43. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.51-0037>.
 14. *Fukuda K., Iwata T., Champion E.*, Crystal Structure of Lanthanum Oxyorthosilicate, La_2SiO_5 // *Powder Diffract.* 2006. V. 21. N 4. P. 300–303. <https://doi.org/10.1154/1.2383066>.
 15. *Brandle C.D., Valentino A.J., Berkstresser G.W.*, Czochralski growth of rare-earth orthosilicates (Ln_2SiO_5) // *J. Cryst. Growth.* 1986. V.79. P.308–315. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(86\)90454-9](https://doi.org/10.1016/0022-0248(86)90454-9).
 16. *Kobayashi K., Hirai K., Suzuki T.S., Uchikoshi T., Akashi T., Sakka Y.*, Sinterable powder fabrication of lanthanum silicate oxyapatite based on solid-state reaction method // *J. Ceram. Soc. Japan.* 2015. V. 123 P. 274–279. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.123.274>.
 17. *Sakao, M., Ishihara, T., Yoshioka, H.*, Fabrication and ionic conductivity of oriented lanthanum silicate films with apatite-type structure // *Solid State Ionics.* 2016. V. 293 P. 51–55. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.05.018>.
 18. *Fukuda K., Asaka T., Uchida T.*, Thermal expansion of lanthanum silicate oxyapatite ($\text{La}_{9.33+2x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x}$), lanthanum oxyorthosilicate (La_2SiO_5) and lanthanum sorosilicate ($\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) // *J. Solid State Chem.* 2012. V. 194. P. 157–161. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.04.043>.
 19. *Meradi H., Atoui L., Bahloul L., Boubendira K., Bouazdia A., Ismail F.*, Characterization by thermal analysis of natural kieselguhr and sand for industrial application // *Energy Procedia* 2015. V. 74 P. 1282–1288. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.773>.
 20. *Nakayama S., Kageyama T., Aono H., Sadaoka Y.*, Ionic conductivity of lanthanoid silicates, $\text{Ln}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}$ and Yb) // *J. Mater. Chem.* 1995. V. 5 P. 1801–1805. <https://doi.org/10.1039/jm9950501801>.
 21. *Bé Chad E., Julien I., Iwata T., Masson O., Thomas P., Champion E., Fukuda K.* Synthesis of lanthanum silicate oxyapatite materials as a solid oxide fuel cell electrolyte // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. V. 28 P. 2717–2724. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.045>.
 22. *Yoshioka H., Tanase S.*, Magnesium doped lanthanum silicate with apatite-type structure as an electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells // *Solid State Ionics* 2005. V. 176 P. 2395–2398. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.06.026>.
 23. *Sansom J.E.H., Tolchard J.R., Islam M.S., Apperley D., Slater P.R.* Si NMR studies of apatite-type oxide ion conductors // *Solid state.* 2006. V. 29. <https://doi.org/10.1039/b600122j>, ()
 24. *Syzrantsev V.V., Mjakin S.V., Katashev P.A.* Comparative Study of Surface Acid-Base Properties of SiO_2 and Al_2O_3 Nanoparticles Prepared by Different Methods // *Glass Phys Chem* 48, 636–641 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1087659622800082>
 25. *Niftaliev S. I., Kuznetsova I. V., Lygina L.V., Tuneekov V. Yu., Saranov I. A., Tolkacheva A. A., Diallo A., Tuken T.*, Synthesis and study of nanosized gadolinium oxide modified by zirconium oxide, *Solid State Sciences.* 2020. V. 110. P. 106457. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106457>.
 26. *Кузнецова И.В., Гетманская М.В., Черненко С.С.* Получение и исследование алюмосиликатного сорбента // *Вестник ВГУИТ.* 2021. Т. 83. № 1. С. 309–315. [*Kuznetsova I.V., Getmanskaya M.V., Chernenko S.S.* Obtaining and research of aluminosilicate sorbent. // *Vestnik VGUIT [Proceedings of VSUET].* 2021. vol. 83. no. 1. pp. 309–315. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2021-1-309-315]
 27. *Niftaliev S. I., Kuznetsova I. V., Saranov I. A., Zhundrikova T. V., Lygina L. V., Tuneekov V. Yu., Chislova, I. V., Zvereva, I. A.,* Synthesis of Nanosized Gadolinium Oxide // *Glass Physics and Chemistry* . 2019. V. 45 No 3. P. 232–237. DOI 10.1134/S1087659619030064