

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRO CHEMIJOS INSTITUTAS

AUDRONĖ SABALIAUSKIENĖ

PASIRINKTŲ FOSFATŲ IR SILIKATŲ SINTEZĖ, TYRIMAS IR GALIMI TAIKYMAI

Daktaro disertacijos santrauka
Fiziniai mokslai, Chemija (03 P)

Vilnius, 2014

Disertacija rengta 2009 – 2014 metais Vilniaus universitete

Mokslinis vadovas:

Prof. habil. dr. Aivaras Kareiva (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03 P)

Disertacija ginama Vilniaus universiteto Chemijos mokslo krypties taryboje:

Pirmininkas:

prof. dr. Rimantas Raudonis (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

Nariai:

doc. dr. Darius Jasaitis (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

dr. Rasa Pauliukaitė (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fizikos institutas, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

prof. habil. dr. Arūnas Ramanavičius (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

prof. habil. dr. Sigitas Tamulevičius (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T).

Oponentai:

prof. dr. Ingrida Ancutienė (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

prof. dr. Jurgis Barkauskas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

Disertacija bus ginama viešame Chemijos mokslo krypties tarybos posėdyje 2014 m. spalio 31 d. 14 val. Chemijos fakulteto Neorganinė chemijos auditorijoje.

Adresas: Naugarduko 24, LT-032258, Vilnius, Lietuva

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2014 m. rugsėjo 30 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto ir FTMC bibliotekose.

VILNIUS UNIVERSITY

AUDRONĖ SABALIAUSKIENĖ

SYNTHESIS, INVESTIGATION AND POSSIBLE APPLICATIONS OF SELECTED
PHOSPHATES AND SILICATES

Summary of doctoral dissertation,
Physical Science, Chemistry (03 P)

Vilnius 2014

The dissertation was carried out at Vilnius University from 2009 to 2014.

Scientific supervisor:

Prof. habil. dr. Aivaras Kareiva (Vilnius University, Physical Science, Chemistry – 03 P)

Doctoral dissertation will be defended at the Chemical Science Council of Vilnius University:

Chairman:

Prof. dr. Rimantas Raudonis (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry - 03 P).

Members:

Doc. dr. Darius Jasaitis (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry - 03 P).

Dr. Rasa Pauliukaitė (Center for Physical Sciences and Technology, Institute of Physics, Physical Sciences, Chemistry - 03 P).

Prof. habil. dr. Arūnas Ramanavičius (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry - 03 P);

Prof. habil. dr. Sigitas Tamulevičius (Kaunas University of Technology, Technological Sciences, Materials Engineering - 08 T).

Official opponents:

Prof. dr. Ingrida Ancutienė (Kaunas University of Technology, Physical Sciences, Chemistry - 03 P).

Prof. dr. Jurgis Barkauskas (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry - 03 P).

The official discussion will be held at 2 a.m. October 31, 2014 at the public meeting of the council at the Inorganic Chemistry lecture hall of the Faculty of Chemistry
Address: Naugarduko 24, LT-032258, Vilnius, Lithuania

Summary of the doctoral dissertation was mailed on the _ of September, 2014.

The dissertation is available at the Libraries of Vilnius University and FTMC.

1 Įvadas

Siekis pakeisti susidėvėjusius kietuosius ar minkštuosius žmogaus organizmo audinius ir pakelti žmonių gyvenimo kokybę yra vienas svarbiausių šiuolaikinės visuomenės prioritetų. Pastaruosius 50 metų naudojamos biomedžiagos sukelia nemažai iššūkių chemikams ir inžinieriams. Medžiagos turi būti atsparios žmogaus organizmo sąlygoms, tokioms kaip burnos ertmės korozinė terpė ar daugiakrypčiai mechaniniai apkrovimai. Naujausioms biologinėms medžiagoms keliami aukštesni reikalavimai - tai biosuderinamumas (angl. biocompatibility) ir kaulinis laidumas (angl. osteoconductivity). Tačiau pačios svarbiausios savybės, leidžiančios kartu egzistuoti implantinei medžiagai ir jos savininkui, yra bioinertiškumas, bioaktyvumas arba biorezorbcija. Biomedžiagų klasei priklausančios keramikos, stiklai ir stiklo keramikos yra dažniausiai naudojami pakeisti arba restauruoti skeleto kietuosius jungiamuosius audinius. Ortopedijos ir ortodontijos srityje naudojamos medžiagos sėkmingai pakeičia pilnai arba dalinai klubo, kelių sąnarius, dantis, sausgysles, taip pat atliekamos viršutinio ir apatinio žandikaulių rekonstrukcijos, stuburo sujungimas ir užpildomos kaulų ertmės po operacijų.

Pagrindinė kaulų neorganinės dalies sudedamoji medžiaga yra geologinio mineralo kalcio hidroksiapatito ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, disertacijoje pažymėtas kaip CHAp) analogas. Karbonizuotas kalcio hidroksiapatitas skatina ląstelių funkcinų grupių adsorbciją ant apatitinio sluoksnio ir jų tolesnį biologinį atsaką. Porcelianai buvo pradėti naudoti, kai mokslininkai išplėtojo metalo, suldyto su keramika (angl. porcelain-fused-to-metal, PFM), idėją ir jos pritaikomumą. Pati keramika nėra pakankamai mechaniškai atspari apkrovai, tačiau užlydyta ant metalo karkaso, sudaro puikų implantą – danties pakaitalą. Didžiausia problema yra metalo ir keramikos šiluminio plėtimosi/traukimosi koeficientų skirtumai, dėl kurių keramika skyla ir nutrupa. Geresnis implantas gaunamas, jei šis skirtumas yra nedidelis. Lauko špato stiklai ir stiklo keramikos yra dominuojančios medžiagos odontologijoje. Kalio aliuminio silikatas leucitas (KAlSi_2O_6 , disertacijoje pažymėtas kaip Le) yra plačiai naudojamas, būtent dėl žemesnio terminio plėtimosi/traukimosi koeficiento.

Nagrinėjamos metalų fosfatų ir silikatų sistemos yra puikiai žinomos tačiau vis dar intensyviai tiriamos norint sukurti modernius medicininius produktus. Pastaruoju metu dėl panaudojimo liuminescenciniuose žymekliuose, dėl biologiško suderinamumo ir puikių optinių charakteristikų mokslininkai intensyviai sintetina ir tiria lantanoidais legiruotas biokeramines medžiagas.

Disertacija parašyta nevalstybine anglų kalba, ją sudaro 11 skyrių. Medžiaga išdėstyta 132 puslapiuose ir iliustruota 59 paveikslų bei 12 lentelių. Disertacijos tema paskelbta 2 straipsniai tarptautiniuose žurnaluose ir 8 pranešimai konferencijose.

Darbo tikslas

Šioje disertacijoje pagrindiniai tikslai buvo išplėtoti ir sukurti efektyvius ir veiksmingus sintezės metodus kalcio hidroksiapatitui ir leucitui gauti. Šiems tikslams pasiekti suformuluoti uždaviniai:

1. Vandeniniu zolių-gelių metodu ir naudojant malimo procedūrą susintetinti nanohidroksiapatito pavyzdžius, pasižyminčius skirtingomis morfologinėmis savybėmis.
2. Susintetintą nanostruktūrintą kalcio hidroksiapatitą pritaikyti ortopediniams ir odontologiniams tikslams.
3. Ištirti Ce^{3+} ir Mn^{2+} pakaitų efektą CHAp matricijoje.
4. Vandeniniu zolių-gelių ir radijo bangomis indukuotos terminės plazmos metodais susintetinti leucito keramiką ($K_2O-Al_2O_3-4SiO_2$).
5. Ištirti Ce^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} ir Sm^{3+} pakaitų efektą Le matricijoje.

Ginamieji disertacijos teiginiai

1. Vandeniniu zolių-gelių sintezės metodu galima susintetinti vienfazį, homogenišką, nanostruktūrintą kalcio hidroksiapatitą $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.
2. Nanostruktūrintas CHAp gali būti naudojamos ortopedijoje ir yra tinkamas emalės pažeidimams gydyti.
3. Vandeniniu zolių-gelių sintezės metodu galima susintetinti vienfazį leucitą $KAlSi_2O_6$.

4. Radijo bangomis indukuotos terminės plazmos technologija yra naujas sintezės būdas Al_2O_3 ir SiO_2 nanodalelėms, pasižyminčioms šerdis/apvaskalas struktūra, gauti.

5. Zolių–gelių sintezės metodas yra tinkama preparatyvinė technologija metalų fosfatų ir silikatų legiravimui lantanoidais.

2 Eksperimento metodika

Daktaro disertacijos eksperimentinės metodikos skyrius skirtas aprašyti disertacijoje naudotoms cheminėms medžiagoms, schematiškai paaiškinti ir detalai aprašyti sintezių eigą ir naudotą tyrimams aparatūrą. Tame skyriuje nurodyta kaulų blokų gaminimo procedūra bei smulkiai aprašyta pašalintų žmogaus krūminių dantų remineralizacijos tyrimo eiga.

3 Rezultatai ir jų aptarimas

3.1 CHAp sintezė zolių – gelių metodu ir apibūdinimas

3.1.1 Kalcio hidroksiapatito dizainas zolių – gelių metodu

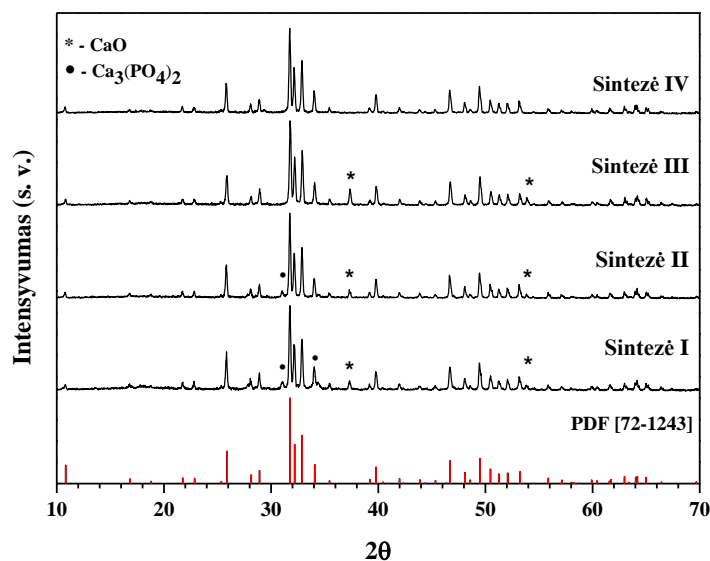
Šiame skyriuje aptariamos keturios skirtingos CHAp sintezių metodikos (Sintezė I-IV), naudojant skirtingus kompleksus sudarančius junginius: vyno rūgštį (TA), etilendiamintetraacto rūgštį (EDTA), 1,2-etandiolį (EG), trietanolaminą (TEA) ir diaminocikloheksano tetraacto rūgšties monohidratą (DCTA).

3.1.1.1 XRD analizė

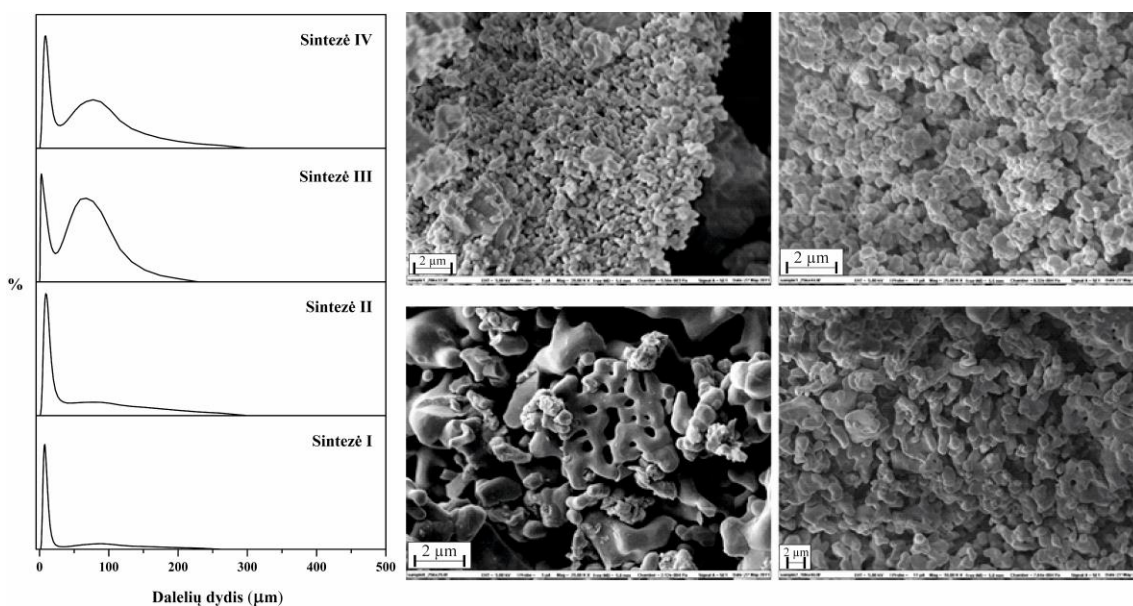
Iš Rentgeno spindulių difrakcinės analizės rezultatų (1 pav.) matome, kad vienfazis kalcio hidroksiapatitas buvo gautas ketvirtosios sintezės metu, naudojant naujai pasiūlytą kompleksus sudarantį agentą DCTA. Kitais atvejais susidaro, nors ir nežymios, kalcio oksido ir kalcio fosfato priemaišos.

3.1.1.2 SEM ir TEM tyrimai

Susintetintų junginių morfologiniai ypatumai ir dalelių dydis yra pavaizduoti 2 pav. Sintezės I produktas sudarytas iš skirtingo dydžio ir formos dalelių, kurios tarpusavyje susijungusios į aglomeratus. Pailgi nanokristalitai yra apie 150–200 nm dydžio ir tarpusavyje suaugę kaklais.



1 pav. CHAp, sintetinto skirtingais metodais, Rentgeno spindulių difraktogramos, Vertikalios linijos atitinka standartinę CHAp difraktogramą



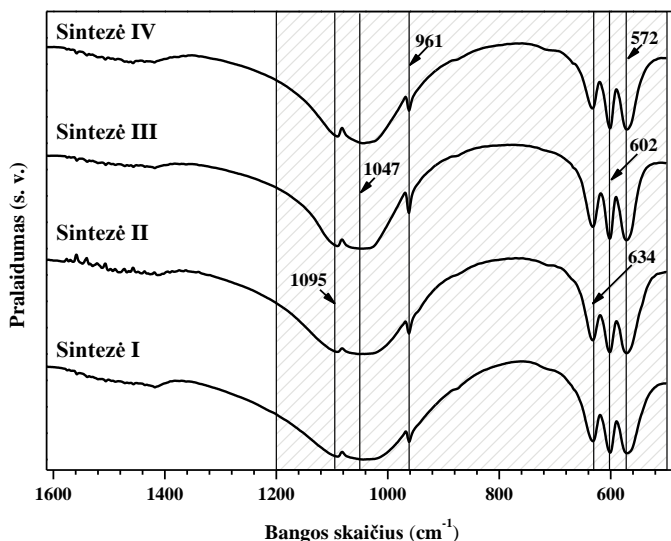
2 pav. Skirtingais metodais sintetintų pavyzdžių granulometrinės analizės duomenys ir SEM nuotraukos: Sintezė I (viršuje kairėje), Sintezė II (viršuje dešinėje), Sintezė III (apačioje kairėje) ir Sintezė IV (apačioje dešinėje)

Antrosios sintezės metu gauti junginiai yra sferinės nanodalelės, kurios yra vienodai pasiskirsčiusios ir yra panašaus dydžio. Sintezės III produkto morfologija yra kitokia. Kristalitai yra sudaryti iš simetrinių ornamentų ir jiems nebūdingas vienodas ir lygus mažų dalelių pasiskirstymas. Ketvirtosios sintezės metu gauti junginiai sudaryti iš nano ir

submikroninio ~200–400 nm dydžio sferinių dalelių. Visais atvejais susidariusios dalelės linkusios jungtis į aglomeratus. Granulometrinės analizės metu nustatytas vidutinis kristalų dydis nuo ~7 iki ~20 μm .

3.1.1.3 FTIR spektroskopijos tyrimai

Pavyzdžių IR spektruose, pateiktuose 3 pav., matomos kalcio hidroksiapatitui būdingos absorbcijos smailės.

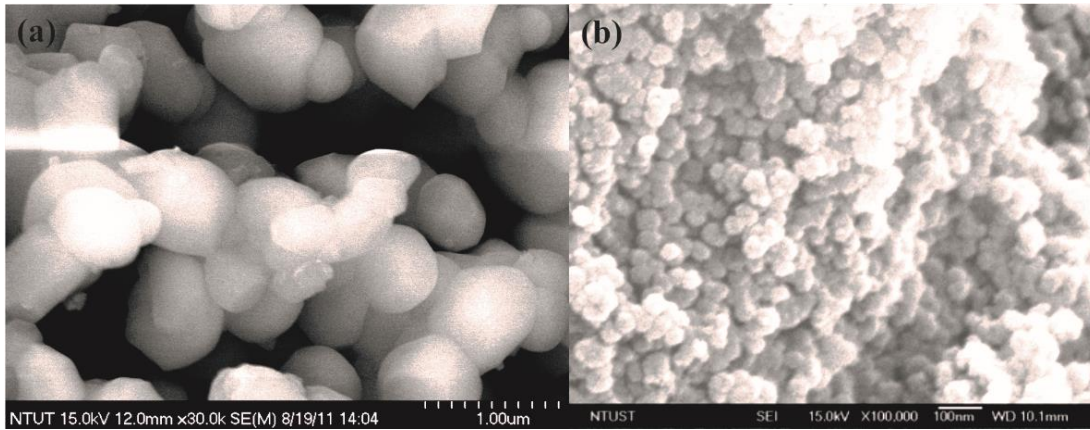


3 pav. Skirtingais metodais sintetintų CHAp IR spektrai.

Charakteringos juostos ties 572 ir 602 cm^{-1} priskiriamos ν_4 (O–P–O) virpesiams; ties 961 cm^{-1} – ν_1 (P–O) simetriniams virpesiams, o dubletas ties 1100– 1000 cm^{-1} yra priskiriamas ν_3 (P–O) asimetrinio tipo virpesiams. Juosta ties 634 cm^{-1} yra būdinga OH⁻ grupės virpesiams.

3.1.2 Dviejų žingsnių nanokalcio hidroksiapatito ruošimo technologija

Nanohidroksiaptitas buvo gautas antrame sintezės etape nesudėtingu malimo būdu, naudojant 1 μm skersmens ZrO₂ rutulius. SEM nuotraukos, vaizduojančios CHAp paviršių prieš ir po malimo, yra pateiktos 2 pav. Po malimo procedūros susiformavo sferinės vienodo dydžio ~20 nm dalelės. Po malimo dalelės taip pat yra linkusios aglomeruotis, tačiau jos yra žymiai tolygiau pasiskirsčiusios. Barrett–Emmett–Teller (BET) metodas buvo naudojamas paviršiaus ploto apskaičiavimui. Porų tūris ir porų dydžio pasiskirstymas buvo išvestas iš absorbcijos izotermų naudojant Barrett–Joyner–Halenda (BJH) analizės metodą. Duomenys pateikti 1 lentelėje.



2 pav. CHAp pavyzdžių SEM nuotraukos: prieš malimą (a) ir po malimo (b)

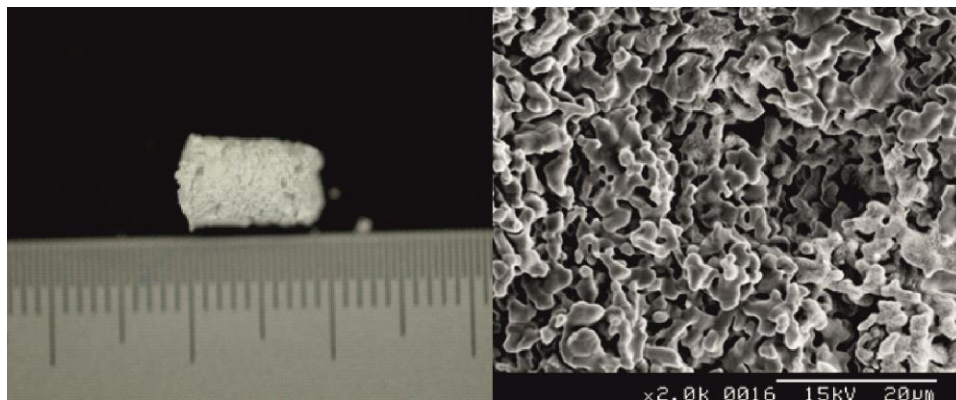
1 Lentelė. CHAp pavyzdžių paviršiaus ploto, porų tūrio ir vidutinio porų dydžio vertės prieš ir po malimo procedūros

Pavyzdys	S_{BET} (m^2/g)	Porų tūris (cm^3/g)	Vidutinis porų dydis (nm)
Prieš malimą	0,96	0,000985	5,3
Po malimo	1,91	0,004853	5,6

Po vienos valandos malimo, hidroksiapatito paviršiaus plotas padidėjo dvigubai, nors vidutinis porų dydis liko beveik nepakitęs.

3.1.3 Susintetintų junginių galimas taikymas medicinoje

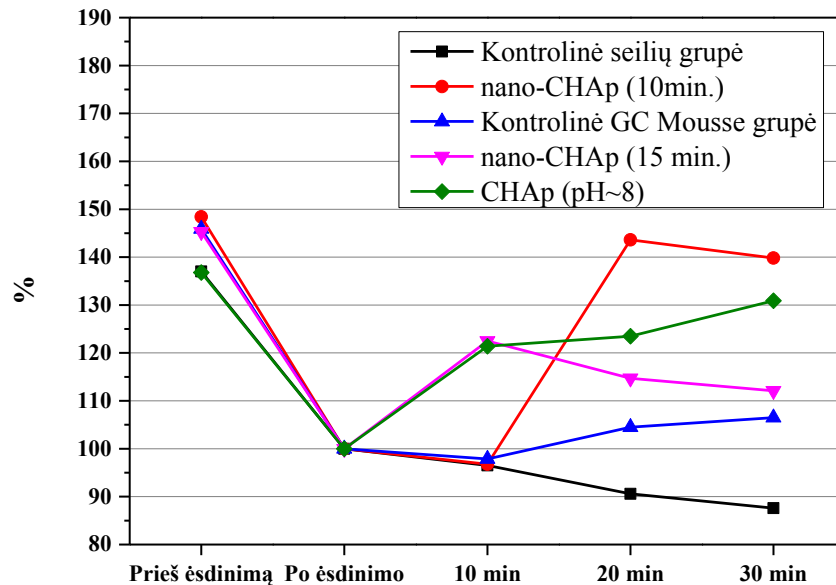
Susintetinti kalcio hidroksiapatito pavyzdžiai buvo taikomi medicininiam tyrimams. Pirmiausiai buvo gaminami 3D tūriniai blokėliai. Tam tikslui keramika buvo maišoma su paviršiuje aktyvia medžiaga. Vėliau mišinys buvo iškaitintas pagal parinktą programinį kaitinimą iki $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Pavyzdinės blokų nuotraukos ir SEM vaizdas yra pateikti 3 pav.



3 pav. CHAp tūriniai blokėliai (kairėje) ir jų SEM nuotrauka.

Suminis akytumas, nustatytas iš blokų tankio matavimų, buvo apie $92,4 \pm 2,2 \%$, o porų dydis $384 \pm 74 \mu\text{m}$. Iš SEM nuotraukų matosi, kad CHAp blokeliai pasižymi susisiejančiu akytumu. Tokia blokų mikrostruktūra yra itin pageidaujama ir puikiai pritaikoma ortopedijoje.

Šiame darbe buvo tiriama CHAp įtaka dantų reimeralizacijos procese. Norint išsiaiškinti kuris paruošimo metodas yra geriausias, buvo pasirinktos penkios tiriamos grupės: seilių, komercijoje naudojamo GC Mousse preparato, susintetinto CHAp ir dvi nano-CHAp. Iš viso buvo paruošta 40 mėginių (po aštuonis kiekvienoje grupėje). Remineralizacija buvo įvertinta naudojant Knoop'o mikrostiprumo nustatymo testą. Visų grupių testų rezultatai yra pateikti 4 pav.

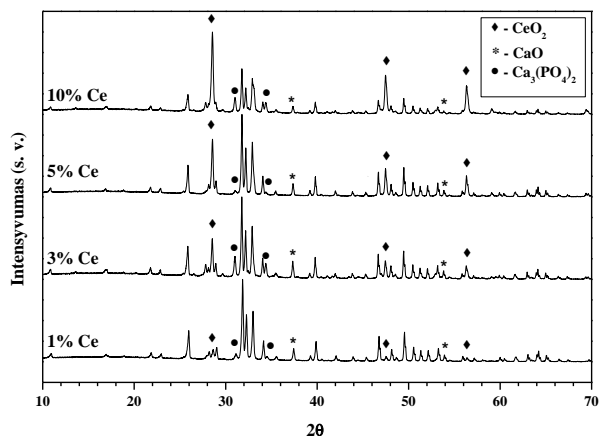


4 pav. Visų tiriamųjų grupių santykinis mikrokietumas, nustatytas prieš ėsdinimą, po ėsdinimo ir po remineralizacijos bandymų kas 10 min

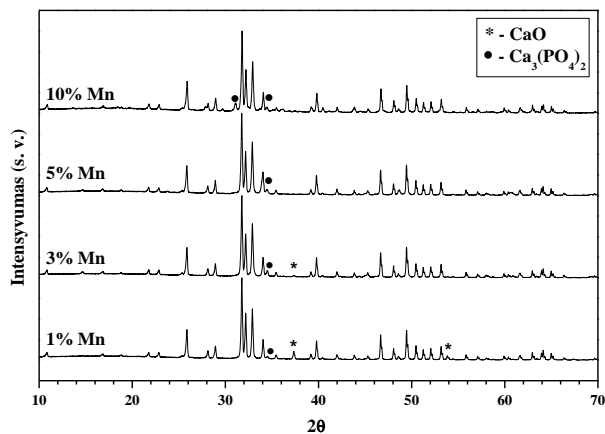
Iš testo duomenų matome, kad kreivės kinta netolygiai. Tai greičiausiai vyksta dėl nepakankamai geros suspensijos, kuri turėtų lokalizuoti kalcio hidroksiapatitą ant danties paviršiaus. Ji taip pat turėtų neutralizuoti rūgščių liekanas, kurios atsiranda danties demineralizacijos metu, ir generuoti kuo daugiau kalcio ir fosfato jonų, taip palaikydama koncentracijos gradientą į danties irimo vietą. Iš grafiko galime spręsti, kad remineralizuotas sluoksnis vėl demineralizuojasi paprasčiausiai dėl to, kad Ca ir P jonai yra išplaunami nuo danties paviršiaus.

3.1.4 Mn ir Ce pakaitų efektas kalcio hidroksiapatito matricoje

Šioje darbo dalyje CHAp buvo legiruojamas dalinai pakeičiant Ca jonus Ce ir Mn jonais. 5 ir 6 pav. pavaizduotos $\text{Ca}_{10-x}\text{Ce}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ir $\text{Ca}_{10-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ junginių, susintetintų Sintezė I, difraktogramos.

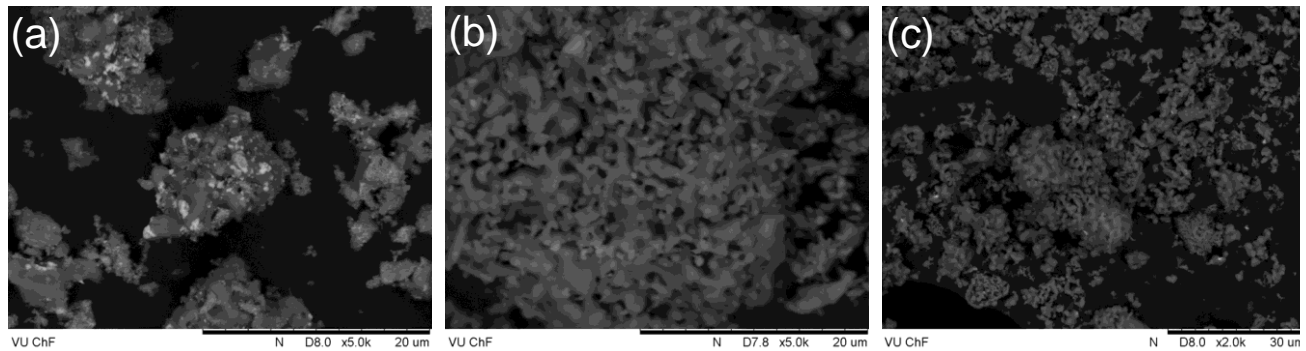


5 pav. CHAp, pakeisto Ce jonais nuo 1 iki 10 mol %, difraktogramos



6 pav. CHAp, pakeisto Mn jonais nuo 1 iki 10 mol %, difraktogramos

Visos rentgenogramos turi CHAp fazei charakteringus difrakcinius atspindžius (PDF [72- 1242]). Tačiau junginiai nėra vienfaziai, stebime kalcio oksido ir kalcio fosfatų būdingas smailes. Legiruojant ceriu ir didinant jo molinę koncentraciją junginyje ryškėja CeO₂ smailes ir nyksta CHAp būdingi atspindžiai. Galima daryti išvadą, kad Ce jonai ardo apatito kristalinę gardelę. Esant mažesnėms nei 0,25 mol cerio koncentracijoms cerio oksido smaيليų nėra, tačiau visais atvejais išlieka kalcio oksido smailes. Legiravimas manganu nuo 1 iki 10 mol. % neturi didesnės įtakos pagrindinės CHAp fazės formavimuisi. Todėl galima daryti išvadą, kad dar didesnės mangano koncentracijos galėtų būti įvestos į kristalinę gardelę. SEM nuotraukos yra pateiktos 7 pav. 10 mol. % Ce pakeitimo atveju matosi ryškios sritys, kurios atitinka CeO₂ fazę. Šių sričių nebėra pavyzdžių su mažesne Ce koncentracija SEM nuotraukose. Iš visų SEM nuotraukų galima apibendrinti, kad junginių morfologijai legiravimo laipsnis įtakos neturi, o pačios dalelės yra skirtingo dydžio ir formos.



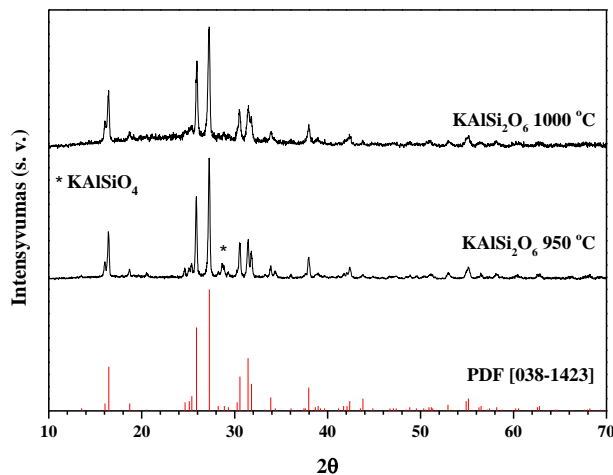
7 pav. CHAp su 10 % Ce (a), 10 % Mn (b) ir 0,75 % Ce (c) legiravimu SEM nuotraukos

3.2 Leucito sintezė naudojant zolių–gelių molekulinę pirmtaką

3.2.1 Vienfazio leucito sintezė zolių–gelių būdu

3.2.1.1 XRD analizė

Pagrindinė kalio aliuminio silikato (KAlSi_2O_6) leucito preparatyvinė problematika yra junginio fazinis grynumas. Šioje dalyje pateikiami leucito, sintetinto vandeniniu zolių–gelių metodu, apibūdinimo rezultatai. Iš 10 pav. matyti, kad kalsilitas (KAlSiO_4) kristalizuojasi pirmiau arba vienu metu su leucitu. Atsižvelgiant į tai, kad cheminis skirtumas tarp šių fazių yra viena SiO_2 molekulė, buvo nuspręsta nežymiai pakelti sintezės temperatūrą iki $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ir trukmę iki 24 val. Kaip ir buvo tikėtasi, šių pokyčių pakako vienfaziam leucitui susidaryti.



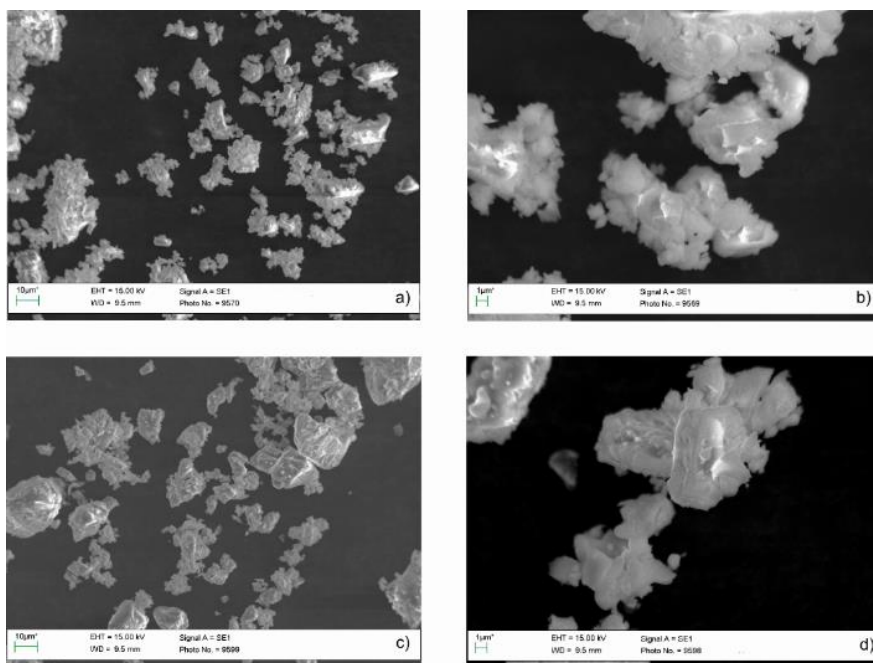
8 pav. Leucito, sintetinto skirtingose temperatūrose (950 ir $1000\text{ }^\circ\text{C}$), ir standartinė difraktogramos

3.2.1.2 FTIR spektroskopija

FTIR spektruose buvo stebimi pagrindinės charakteringosios absorbcijos smailės ties $1034\text{--}1010\text{ cm}^{-1}$ ir $860\text{--}630\text{ cm}^{-1}$, atitinkančios Si–O–Si ir Al–O virpesius.

3.2.1.3 SEM analizė

9 pav. pavaizduotos leucito pavyzdžių, sintetintų $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ir $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrose skirtingą laiką, SEM nuotraukos.



9 pav. Leucito, kaitinto $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ (viršuje (a) ir (b)) ir $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (apačioje (c) ir (d)), SEM nuotraukos

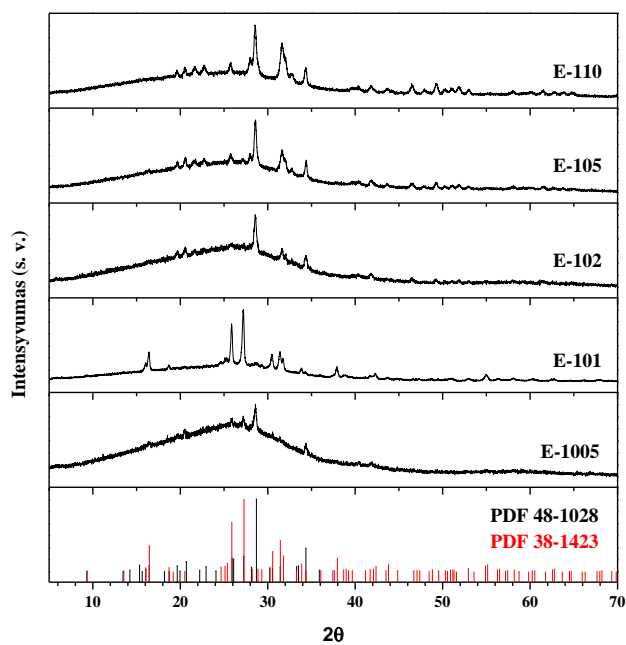
Abiem atvejais susiformavo itin panašios paviršiaus morfologijos dalelės. Jų dydis svyruoja nuo $0,5$ iki $5\text{ }\mu\text{m}$. Pastebėta, kad junginiuose, sintetintuose $24\text{ val. }1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, kristalitai linkę labiau aglomeruotis.

3.2.2 Lantanoidų pakaitų efektas leucito matricoje

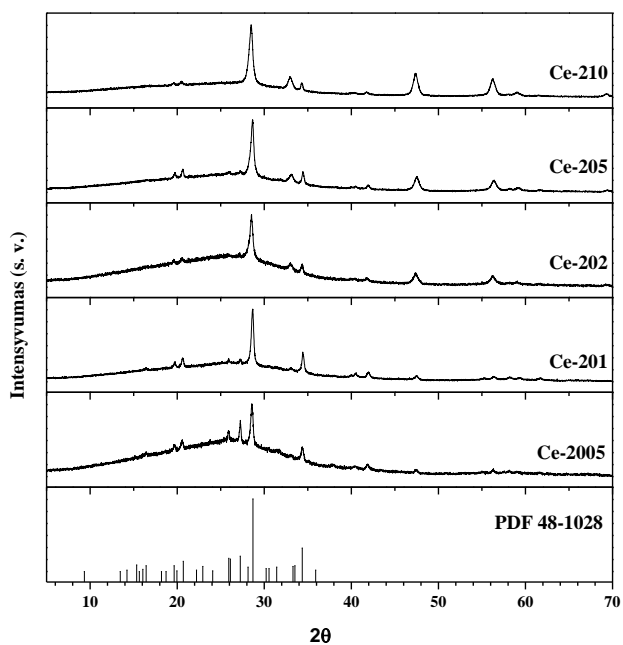
Kitas tikslas buvo legiruoti leucitą retųjų žemių metalais. Literatūros šaltiniai analogiškų junginių nepateikia. Legiruotų junginių sintezė atlikta taip pat vandeniniu zolių–gelių metodu, įterpiant Eu^{3+} , Ce^{3+} , Tb^{3+} ir Sm^{3+} jonus ($0,5\%$, $1,0\%$, $2,5\%$, $5,0\%$ ir 10%).

3.2.2.1 XRD analizė

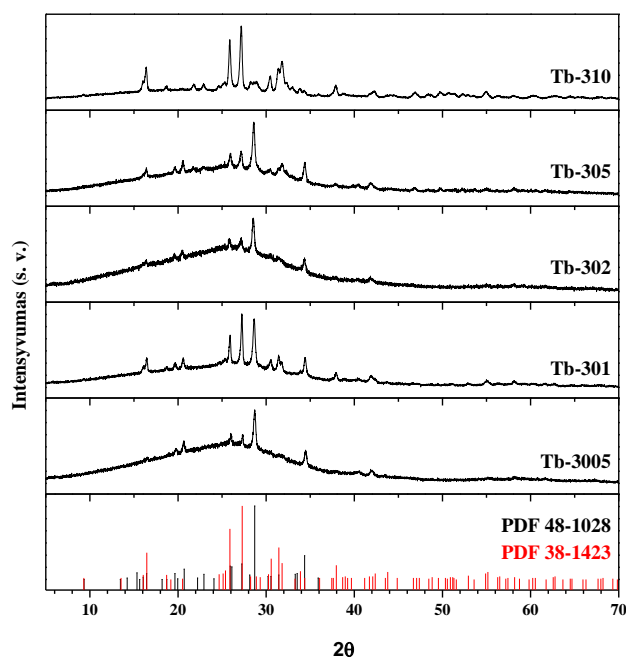
Europiu, ceriu, terbiu ir samariu legiruotų pavyzdžių difraktogramos yra pateiktos atitinkamai 12, 13, 14 ir 15 pav.



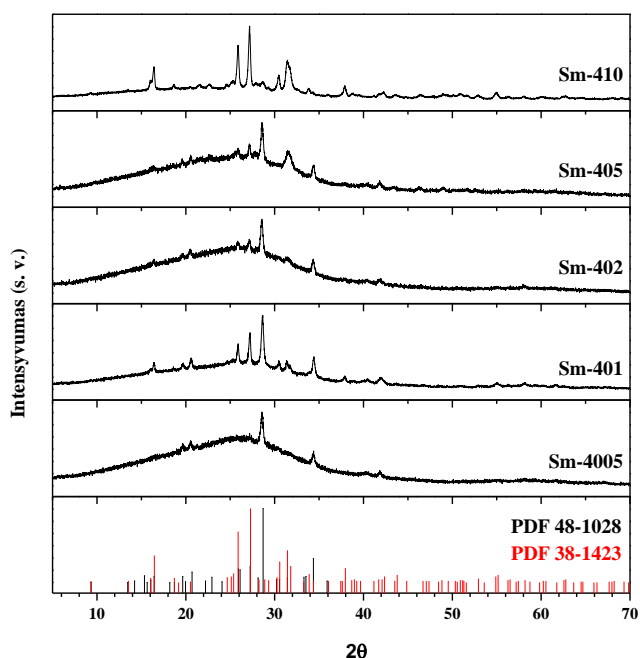
10 pav. Europiu legiruočių aliuminio silikatų difraktogramos



11 pav. Ceriu legiruočių aliuminio silikatų difraktogramos



12 pav. Terbiu legiruočių aliuminio silikatų difraktogramos



13 pav. Samariu legiruočių aliuminio silikatų difraktogramos

Sintetinat europiu, terbiu ir samariu legiruotus pavyzdžius, susidarė nepilnai išsikristalizavusio leucito ir kalsilito fazių mišiniai. Ceriu legiruoti pavyzdžiai sudaryti tik iš

kalsilito fazės. Visais atvejais, kai legiruota 0,5 mol. %, matyti žemo intensyvumo leucito ir kalsilito smailės. Padidinus koncentraciją iki 1 mol. % – smailės tampa intensyvesnės. Toliau legiruojant iki 2,5 mol. % visais atvejais difrakcinės smailės sumažėja, matoma amorfinė juosta per visą 2θ kampų intervalą. Tačiau koncentraciją padidinus iki 5 ir 10 mol. %, junginių kristališkumo laipsnis vėl padidėja. Išsikristalizuoja kalsilitas cerio atveju, leucitas – terbio ir samario atvejais, bei leucito ir kalsilito mišinys – europio atveju. Tokius pokyčius galima būtų paaiškinti taip: legiruotas metalas daro įtaką stiklo keramikos formavimui. Mažesnės retųjų žemių metalų koncentracijos dalyvauja tinklo formavimosi procesuose, o didesnės – struktūros modifikavime, asistuojamos kristalizacijos procesą ir tuo silpnindamos stiklo tinklinę struktūrą.

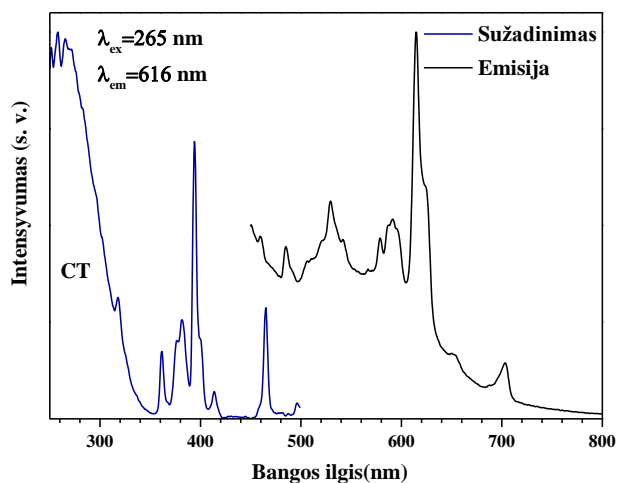
3.2.2.2 SEM ir FTIR analizė

Visi junginiai buvo tiriami ir charakterizuojami SEM ir IR metodais. Kaip ir tikėtasi, pakaitai neturėjo įtakos nei junginių morfologijai, nei pagrindiniams Si–O–Si, Si–O–(Si, Al) ar Al–O virpesiams.

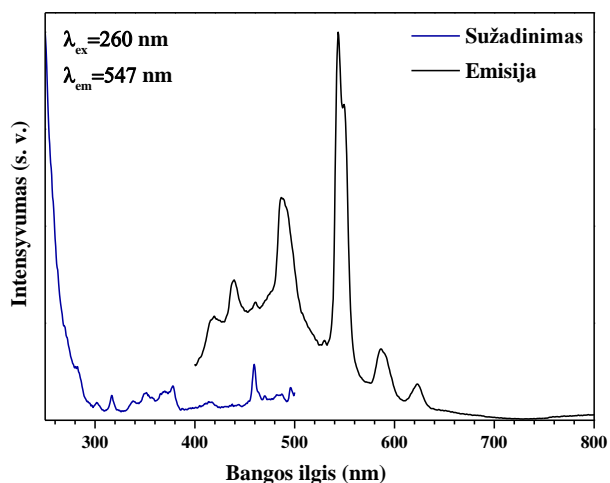
3.2.2.3 Liuminescenciniai tyrimai

Nepriklausomai nuo to, kokia fazė susidarė, visiems junginiams buvo atlikti liuminescenciniai tyrimai. 16 pav. pateikti Eu^{3+} (5 mol. %) legiruoto junginio sužadavimo ir emisijos spektrai. Sužadavimo spektrai buvo užrašyti prie $\lambda_{\text{em}} = 616 \text{ nm}$ vykstant Eu^{3+} perėjimui ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Visi europio legiruoti junginiai spektruose turi būdingas smailės ties 364, 374, 381, 414 ir 464 nm. Plati ir intensyvi juosta ties 250–350 nm yra priskiriama krūvio pernašai (CT), kurią galima užrašyti $\text{Eu}^{3+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Eu}^{2+} + \text{O}^{\cdot}$. Sužadinus ultravioletine spinduliuote (256 nm) buvo stebima hiperintensyvi emisijos smailė ties 616 nm, priskiriama ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0-4}$ perėjimui (optiniam šuoliui) oranžinės–raudonos spalvų regimosios šviesos srityje ties 570–710 nm. 17 pav. pavaizduoti Tb^{3+} (5 mol. %) legiruoto junginio sužadavimo ir emisijos spektrai. Sužadavimas vyko ties 547 nm žalios spalvos Tb^{3+} emisija. Srityje nuo 200 iki 310 nm vyksta $[\text{Xe}]4f^8 \rightarrow [\text{Xe}]4f^7 5d^1$ leistinis perėjimas, todėl juosta tokia intensyvi. $[\text{Xe}]4f^8 \rightarrow [\text{Xe}]4f^8$ perėjimai vyksta 310–500 nm spektro srityje. Emisijos spektras gautas sužadinus 260 nm bangos ilgiu. Jame stebimos Tb^{3+} būdingos emisijos linijos prie 419, 440, 460, 547, 586 ir 623 nm. Dominuojanti emisijos smailė yra ties 547 nm ir žymi ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$

optinį šuolį. Svarbu paminėti, kad junginiai, legiruoti samario ir cerio jonais, fotoluminescencinėmis savybėmis nepasižymėjo.



14 pav. Europiu (5 mol. %) legiruoto aliuminio silikato pavyzdžio sužadinimo ($\lambda_{em} = 616$ nm) ir emisijos ($\lambda_{ex} = 265$ nm) spektrai



15 pav. Terbiu (5 mol. %) legiruoto aliuminio silikato pavyzdžio sužadinimo ($\lambda_{em} = 547$ nm) ir emisijos ($\lambda_{ex} = 260$ nm) spektrai

3.3 Aliuminio silikatų sintezė radijo bangų dažniu generuojamos terminės plazmos metodu

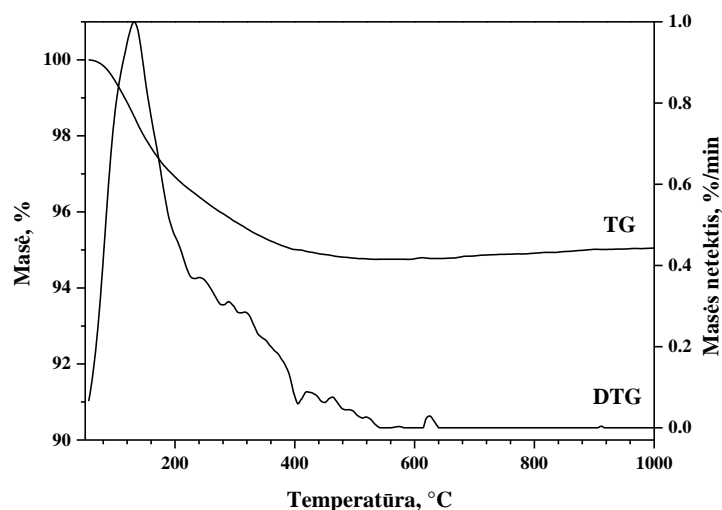
3.3.1 Nano-keramikų apibūdinimas

3.3.1.1 Terminė analizė

Šiame skyriuje pateikti radijo bangomis generuojamos terminės plazmos sintezės metodu (toliau (rf)-plazmos) gautų K–Al–Si–O (toliau KAS6 ir KAS40, žymi ~ 6 μm ir ~ 40 μm dydžio SiO_2 pirmtakus atitinkamai) junginių eksperimentiniai duomenys. Po sintezės susidarę junginiai yra termiškai stabilios keramikos (18 pav.), o masės netektis ~ 5 masės % prie 170 $^\circ\text{C}$ yra priskiriama adsorbuotai drėgmei.

3.3.1.2 XRD analizė

KAS6 ir KAS40 junginių XRD analizė buvo atlikta norint nustatyti junginių fazinę sudėtį. Tyrimas parodė, kad po (rf)-plazmos sintezės susidariusios medžiagos yra amorfinės. Iš difraktogramose matomų pradinių medžiagų Al_2O_3 ir SiO_2 atspindžių galime teigti, kad reakcijos išeiga nėra 100 %.



16 pav. KAS6 pavyzdžio, sintetinto (rf)-plazmos metodu, TD/DTG kreivės; kaitinimo greitis 10 °C/min

3.3.1.3 FTIR spektroskopija

Iš FTIR spektrų buvo galima teigti, kad susidarė aluminosilikatų keramikos, su būdingomis absorbcijos juostomis ties 1034–1010 cm^{-1} ir 860–630 cm^{-1} , atitinkančiomis Si–O–Si ir Al–O virpesius. Junginiai pasižymi didele adsorbcija dėl matomų papildomų virpesių karbonatinėse ir hidroksilinėse grupėse atitinkamai ties $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ ir dviejų juostų ties ~ 1600 bei 3000–3600 cm^{-1} .

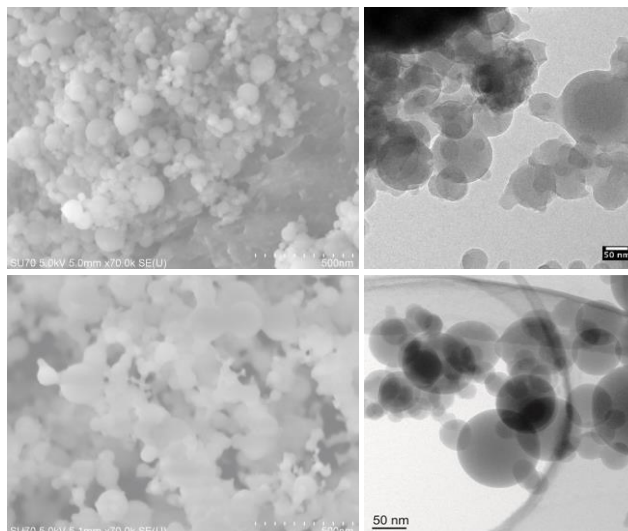
3.3.1.4 SEM analizė

19 pav. kairėje pavaizduotos KAS40 ir KAS6 junginių SEM nuotraukos. Abu pavyzdžiai sudaryti iš sferinių dalelių. Tačiau naudojant sintezėje didesnes SiO_2 daleles, susidaro mažesnės ir aiškesnės formos sintezės produkto dalelės. KAS40 junginys mažiau linkęs į aglomeraciją, o KAS6 paviršius yra lygesnis ir pasižymi monolitine mikrostruktūra, sudaryta iš tarpusavyje sukibusių dalelių.

3.3.2 Šerdis/kamienas struktūros formavimosi įrodymai

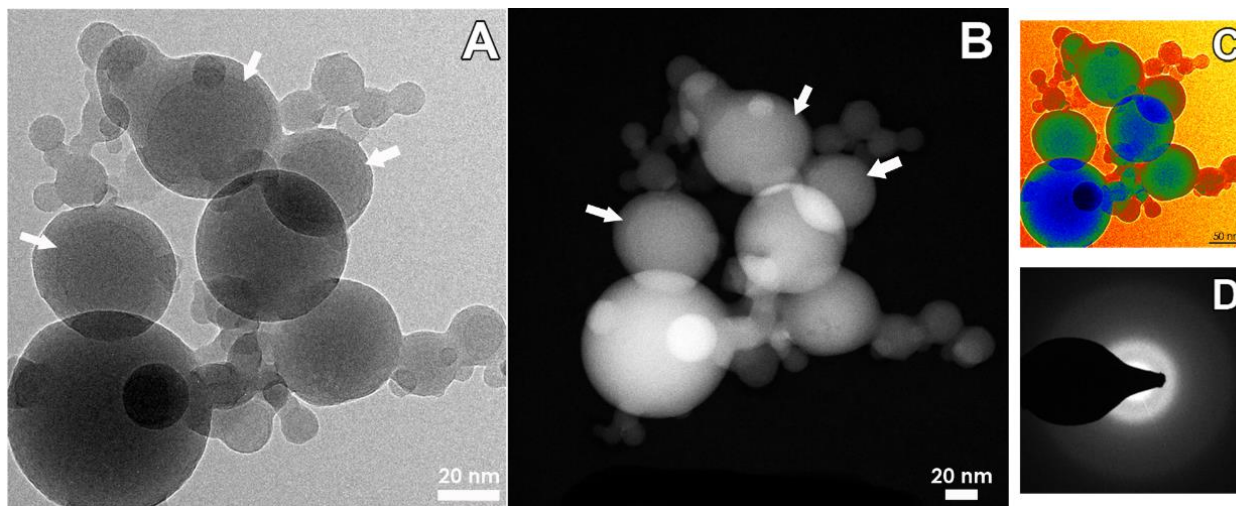
3.3.2.1 TEM analizė

Iš TEM nuotraukų 19 pav. dešinėje galime tvirtinti, kad individualių dalelių identifikuoti beveik negalime, t. y. dalelės išties yra stipriai aglomeruotos. Paveiksluose matomas kontrastas atsiranda dėl masės storio kontrasto, kuris turėtų būti panašus per visą dalelės diametrą, o staigiai kisti tik esant cheminės sudėties skirtumams.



17 pav. KAS40 (viršutinės) ir KAS6 (apatinės) pavyzdžių SEM (kairėje) ir TEM (dešinėje) nuotraukos

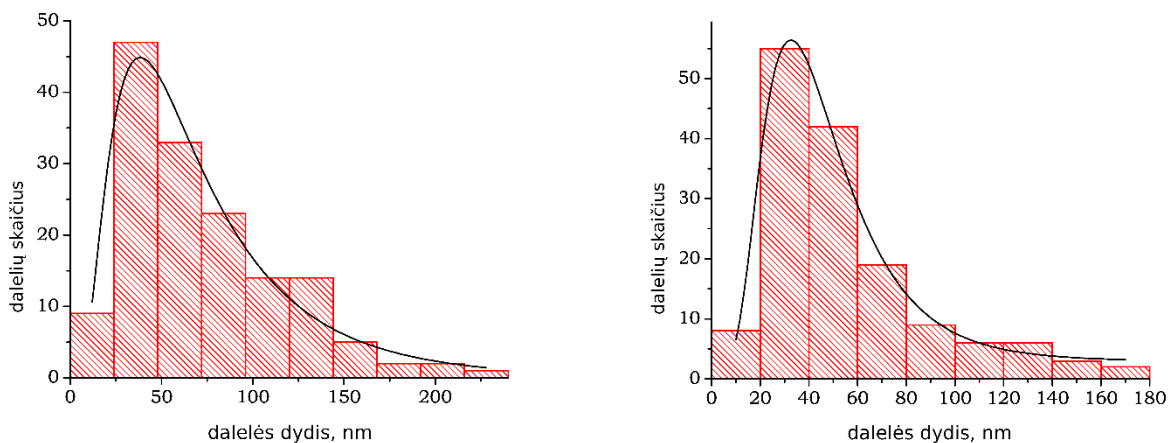
Tiek Al_2O_3 (menamai šerdis (angl. core)), tiek K–Si–O (menamai apvalkalas (angl. shell)) vidutiniai dydžiai yra panašūs, todėl kontrastas ne itin išraiškingas. Tačiau kai kurios dalelės, ypač KAS40 pavyzdžiuose, turi ryškų kontrasto pokytį, kurį galime matyti 18 pav. (A, B ir C).



18 pav. To paties KAS40 aglomerato paveikslai, gauti naudojant skirtingus kontrasto vaizdus STEM (A) BF-TEM, (B) HAADF-STEM. Rodyklėmis pažymėtos dalelės su ryškiu kontrasto pokyčiu, kuris priskiriamas šerdis/apvalkalas struktūros formavimui. Spalvinio pokyčio vizualizacija BF-TEM padeda pamatyti masės storio kontrastą (C), o difrakcijos vaizdas (D) aiškiai parodo, kad dalelės yra amorfinės.

HAADF-STEM (angl. high angle annular dark field – scanning transmission electron microscopy), tai peršviečiamosios elektronų mikroskopijos pagalbinė vaizdavimo priemonė, turinti žiedinį tamsaus lauko detektorių. Šis detektorius yra labai jautrus atominio numerio (Z) pokyčiui, o vaizdas sudaromas tik iš didelio kampo, nekoherentiškai išbarstytų elektronų. Būtent todėl galime nustatyti, kad mėginiai pasižymi šerdis/apvalkalas struktūra. (D) nuotrauka parodo, kad dalelės yra amorfinės prigimties.

Junginiai taip pat buvo apibūdinti Rentgenospektrinės mikroanalizės metodu. Nustatyta, kad visi pavyzdžiai sudaryti iš Al, Si, K ir O, bet deja gauti duomenys neleidžia daryti tvirtų išvadų apie erdvinį šių elementų išsidėstymą. Dalelių dydžio pasiskirstymas buvo nustatytas iš TEM vaizdų. Iš kiekvieno pavyzdžio buvo paimta 150 dalelių. Jų dydžių pasiskirstymo reikšmių histogramos su atitinkančiais normaliniais skirstiniais yra pateiktos 19 pav.



19 pav. KAS6 (kairėje) ir KAS40 (dešinėje) pavyzdžių dalelių dydžio pasiskirstymas

Nustatytas vidutinis dalelių dydis KAS40 pavyzdyje yra $48,00 \pm 26,06$ nm, o skirstinio pasiskirstymo kreivės maksimumas yra ties 32,58 nm. Pavyzdžio KAS6 dalelių vidutinis dydis yra $77,96 \pm 61,43$ nm, o kreivės maksimumas yra ties 37,71 nm. Taigi, KAS40 junginys sudarytas iš mažesnių dalelių ir turi homogeniškesnį dalelių dydžio pasiskirstymą.

4 Išvados

1. CHAp pavyzdžiai buvo sėkmingai susintetinti skirtingais zolių–gelių sintezės variantais. Išplėta ir eksperimentiškai įvertinta pirmtakų ir kompleksuojančių reagentų įtaka

vandeniniam zolių–gelių sintezės procesui. Vienfazis CHAp buvo susintetintas naudojant zolių-gelių procese kompleksus sudarantį reagentą DCTA.

2. Nustatyta, kad CHAp pavyzdžiai sudaryti iš sferinių dalelių, tarpusavyje susijungusių kaklais. Pačios dalelės yra submikroninio dydžio (~200–400 nm). Apibendrinant visų CHAp junginių morfologiją galime teigti, kad jų paviršius šiek tiek skiriasi priklausomai nuo pradinių medžiagų ir zolių–gelių chemijos procese naudojamų kompleksuojančių reagentų prigimties. Visais atvejais, junginiai yra stipriai linkę aglomeruotis, o dalelės yra skirtingo dydžio ir formos.

3. Nano-CHAp buvo gautas po nesudėtingos malimo procedūros, naudojant cirkonio rutulius. Ramano spektrinė analizė parodė, kad po malimo procedūros susidariusios dalelės yra mažesnės. Gauta medžiaga taip pat linkusi aglomeruotis, visgi malimas suformavo vienodai pasiskirsčiusius hidroksiapatito nanokristalus, kurių dydis sumažėjo iki ~20 nm, o paviršiaus plotas padvigubėjo.

4. Iš nano-CHAp pagaminti 3D tūriniai blokai, kurių poros tarpusavyje susijungusios. Nustatytas porų dydis yra $384 \pm 74 \mu\text{m}$, o tankis – $92,4 \pm 2,2 \%$. Tokio tipo porėtos struktūros yra puikus karkasas ląstelių augimui ir migracijai, todėl gali būti naudojamos ortopedijoje. Žmogaus krūminių dantų remineralizacijos tyrimų rezultatai leidžia teigti, kad nano-CHAp yra tinkamas emalės pažeidimams gydyti.

5. Zolių-gelių metodu pirmą kartą susintetinti Ce ir Mn pakeisti CHAp junginiai. Parodyta, kad pakeisti kalcį manganu nesuardant apatitinės kristalinės struktūros galima įvedant mangano iki 10 mol. %. Įvedus didesnę cerio nei 0,25 mol. % koncentraciją, jau susidaro priemaišinė CeO_2 fazė. Nustatyta, kad nei Mn, nei Ce neturi įtakos $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (kur M – Ce, Mn) paviršiaus morfologijai.

6. Vienfazis leucitas (KAlSi_2O_6) pirmą kartą buvo susintetintas naudojant vandeninį zolių–gelių metodą, iškaitinus K-Al-Si-O pirmtako gelį 1000 °C temperatūroje 24 val. Sintezės produktas buvo sudarytas iš kristalitų, kurie susijungę į klasterius. Susidarė nevienodos formos dalelės, kurių dydis svyruoja nuo 0,5 iki 5 μm .

7. Vandeniniu zolių–gelių metodu susintetinti lantanoidais pakeisti leucito struktūros junginiai. Nustatyta, kad legiravimas Ce^{3+} jonais apsunkina leucito fazės formavimąsi ir

palengvina kalsilito (KAlSiO_4) fazės susidarymą. Priešingai, legiruojant Eu^{3+} , Tb^{3+} ir Sm^{3+} susidarė kalsilito ir leucito mišiniai, kur dominuojanti fazė yra leucitas.

8. Nustatyta, kad Eu^{3+} ir Tb^{3+} legiruoti junginiai sužadinti UV spinduliuote pasižymi liuminescencija atitinkamai raudonoje–oranžinėje bei žalioje regimojo spindulių spektro dalyse. Liuminescencinėmis savybėmis pasižymėjo Eu^{3+} ir Tb^{3+} legiruoti aliuminio silikatai, esant pakeitimui nuo 0,5 iki 10 mol. %. Junginiai, legiruoti Ce^{3+} ir Eu^{3+} , nepasižymėjo fotoliuminescencija.

9. Šarminių žemių metalo aliuminio silikato keramikos pavyzdžiai buvo susintetinti netradiciniu radijo bangomis generuojamos terminės plazmos sintezės metodu. TG/DTG tyrimo rezultatai patvirtino, kad susidarę galutiniai junginiai yra K–Al–Si–O sistemai priklausančios stiklo keramikos, kurios yra, kaip patvirtina XRD duomenys, amorfinės prigimties.

10. SEM ir TEM duomenimis nustatyta SiO_2 dalelių, naudotų (rf) – plazmos procese, dydžio įtaka susintetintų junginių morfologijai. Didinant dalelių dydį, susidariusios sferinės nanodalelės yra mažiau aglomeruotos ir mažesnės. Kai kurios dalelės pasižymėjo šerdis/apvalkalas struktūra. Ši struktūra yra itin patraukli dėl gerų mechaninių savybių.

5 Autoriaus mokslinių darbų, apibendrintų daktaro disertacijoje, sąrašas

Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose:

1. Audrone Jankeviciute and Aivaras Kareiva, *Synthesis and Characterization of Leucite Ceramics Using Sol–Gel Derived Molecular Precursors*, *Mendeleev Communications*, **21** (2011) 287–288.

2. Audrone Jankeviciute, Zoltán Károly, Nadezda V. Tarakina, János Szépvölgyi, Aivaras Kareiva, *Synthesis and Characterization of Spherical Amorphous Alumo-Silicate Nanoparticles Using RF Thermal Plasma Method*, *Journal of Non-Crystalline Solids* **359** (2013) 9–14.

Pranešimų mokslinėse konferencijose tezės:

1. Audrone Jankeviciute and Aivaras Kareiva, *Synthesis of Leucite from Molecular Precursor*, MOLMAT 2010: 4th International Conference on Molecular Materials: Montpellier (France), July 5-8 (2010) p. 215.

2. Audrone Jankeviciute and Aivaras Kareiva, *Synthesis of Leucite from Molecular Precursor*, Advanced Materials and Technologies and European Doctorate in Physics and Chemistry of Advanced Materials: Book of Abstracts of The 12-Th International Summer School-Conference, Palanga, Lithuania, (2010) p. 81.

3. Audrone Jankeviciute, Zoltán Károly, Nadezda V. Tarakina, János Szépvölgyi, Aivaras Kareiva, *RF Thermal Plasma Synthesis of Core-Shell Alumina Amorphous Ceramics Nanosized Particles*, Chemistry 2011: 10th International Conference of Lithuanian Chemists, Vilnius, 14-15 October, (2011): Abstracts. ISBN 9789955634652 P. 55.

4. Audrone Jankeviciute, Zoltán Károly, Nadezda V. Tarakina, János Szépvölgyi, Aivaras Kareiva, *Thermal Plasma Synthesis of Core-Shell Amorphous Nanosized Alumina Ceramics Particles*, Advanced Materials and Technologies: Book of Abstracts of The 13-Th International Conference-School, Palanga, Lithuania, 27-31 August (2011). ISSN 1822-7759 p. 105.

5. Audrone Jankeviciute, Zoltán Károly, Nadezda V. Tarakina, János Szépvölgyi, Aivaras Kareiva, *Synthesis and Characterization of Spherical Amorphous Alumo-Silicate Nanoparticles Using RF Thermal Plasma Method*, Nanochemistry and Nanomaterials: International Conference of Young Chemists, 7-9 December, (2012), Palanga, Lithuania : Conference Program and Book of Abstracts. ISBN 9786094591389 p. 26.

6. Olga Ščit, Audronė Jankevičiūtė, Irma Bogdanovičienė, Rimantas Ramanauskas, Aldona Beganskienė, Aivaras Kareiva, *Preparation and Characterization of Sol-Gel Derived Lanthanide-Doped Calcium Hydroxyapatite Powders*, Advanced Materials and Technologies: Book of Abstracts of The 14-Th International Conference-School, Palanga, Lithuania, 27-31 August (2012). ISSN 1822-7759 p. 109.

7. Olga Ščit, Irma Bogdanovičienė, Audronė Jankevičiūtė, Aldona Beganskienė, Aivaras Kareiva, *Sol-Gel Processing and Characterization of Calcium Hydroxyapatite (CHA)*

Nanoparticles, Nanotechnology 2012: 9th International Conference on Nanosciences and Nanotechnologies (NN12), 3-6 July (2012), Thessaloniki, Greece. p. 269.

8. Aivaras Kareiva, Živilė Stankevičiūtė, Audronė Jankevičiūtė, Jen-Chang Yang, Irma Bogdanovičienė, Karlis A. Gross, Thomas C-K. Yang, *Sol-Gel Design of Calcium Hydroxyapatite Nanostructures for Dental Applications*, Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials: 3rd International Conference, 3-7 March (2013), Sorrento, Italy. p. [A.1.12.1].

6 Gyvenimo aprašymas

Gimimo data: 1985 m. birželio 12 d.

Mergautinė pavardė Jankevičiūtė; 2012 ištekėjo už Ričardo Sabaliausko ir pakeitė pavardę į Sabaliauskienės. 2012 m. jiems gimė sūnus Žilvinas.

Išsilavinimas:

2003 m.	baigė Vilniaus Antano Vienuolio gimnaziją
2003 – 2007 m.	studijavo VU Chemijos fakultete, bakalauro laipsnis
2007 – 2009 m.	studijavo VU Chemijos fakultete, magistro laipsnis
2009 – 2014 m.	studijos VU Chemijos fakultete, doktorantūros studijos

Darbo patirtis:

2006 – 2009 m.	UAB „GROTA“, chemikė analitikė
----------------	--------------------------------

Mokslinės stažuotės:

2007 m. (4 mėn.)	Prof. Dr. Hans-Jürgen Meyer mokslinė grupė. Eberhard Karls Universitetas, Tiubingenas, Vokietija
2011 m. (3 mėn.)	Prof. Dr. János Szépvölgyi Plazmos grupė. Vengrijos mokslų akademija, Budapeštas, Vengrija
2012 m. (1 mėn.)	Prof. dr. Thomas Chung-Kuang Yang mokslinė grupė. Nacionalinis Taipėjaus Technologijų Universitetas, Taipėjus, Taivanas

7 Synthesis, investigation and possible applications of selected phosphates and silicates

SUMMARY

This thesis focuses on the development of efficient and powerful synthesis methods of CHAp and Le (leucite), investigation and characterization of the intermediate and final products. The finding of specific synthesis parameters and particle size of the final products were preferential targets. The research activities in this thesis follow the two different biomaterial groups of metal phosphate and silicate systems. Both are well known but still under intense investigation and systematic examination for modern applications. Recently, lanthanide-doped calcium hydroxyapatite nanoparticles have attracted extensive attention on the potential applications as luminescent biological labels due to their excellent spectral characteristics and biocompatibility. This work includes investigations of doped CHAp. Doped KAlSiO_6 ceramics are discussed as well, since glasses are promising hosts to investigate the influence of chemical environment on the optical properties of the rare earth ions.

It was shown that selection of starting materials and complexing agents in the sol-gel processing allows to control the phase purity and grain size of the resulting $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ powders. Different complexing agents (tartaric acid (TA), ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), 1,2-ethanediol (EG) and 1,2-diaminecyclohexanetetraacetic acid monohydrate (DCTA)) were successfully used in the preparation of monophasic calcium hydroxyapatite (CHAp) by an aqueous sol-gel technique. DCTA as complexing agent in the sol-gel processing was suggested for the first time and resulted in best outcome, as the purest phase was obtained. Using other complexing agents, the secondary phases, such as calcium oxide and/or calcium phosphate have formed. The SEM studies revealed that the final products possesses slightly different morphological features. However, the particle in all cases were of submicrone size $\sim 200\text{--}400$ nm. Differently shaped grains that tend to strong agglomeration were found to be composed of crystallites of $\sim 7\text{--}20$ μm size, showed granulometric analysis data. The hydroxyapatite nano-powders were synthesized by using low-energy milling using

zirconia balls. After milling the particle size distribution reduced to 20 nm as were double proved using Raman spectroscopy. SEM images clearly shows a uniform particles distribution, though high agglomeration occurs as well. BET method was utilized to describe samples before and after milling. The surface area of CHAp after 1 hr. milling increased two times from 0.96 to 1.91 m²/g. The average pore size (5.3 nm) though have not changed. The hydroxyapatite nano-powders were successfully developed at bone blocks and teeth remineralization. The total density of scaffolds was 92.4 ± 2.2 % and pore size 384 ± 74 μm. The essential feature that was confirmed by SEM is interconnected porosity, which later promotes efficient bone growth by ensuring cell diffusion. The teeth remineralization test was carried out on molar human teeth. The KHN test results suggest that the CHAp can be suitable for lesions treatment. Nevertheless, SEM study confirmed the suspicions drawn from KHN data about inefficient supporting suspension, which should be improved and worked on. Finally, the Mn and Ce substituted CHAp samples was synthesized and characterized. The XRD analysis of variously doped samples of general formula Ca_{10-x}M_x(PO₄)₆(OH)₂ showed that higher amount of manganese (up to 10 mol %) in comparison with cerium (up to 0.25 mol %) could be introduced instead of calcium to CHAp without destroying the crystalline structure of apatite.

Simple and environmentally friendly sol-gel synthesis processing was successfully applied for the preparation of monophasic leucite. The molecular precursor of K–Al–Si–O was annealed for 24 hrs. at 1000 °C and no more secondary phase of kalsilite could be identified. The obtained particles were of 0.5–5 μm in size and showed slightly increased agglomeration, comparing with samples that were obtained after 950 °C. Utilizing this synthesis method, lanthanide-doped leucite samples were synthesized. Moreover, leucite ceramics was doped with different lanthanide elements for optical applications. The Ce³⁺ doped samples inhibited leucite formation favoring kalsilite (KAlSiO₄) crystallization. Contrary, during the sol-gel synthesis of Eu³⁺-, Tb³⁺- and Sm³⁺-doped leucite samples the mixture of both leucite and kalsilite phases has formed. Luminescent properties of lanthanide-doped leucite samples were investigated. Emission spectrum of Eu³⁺-doped (5 mol %) sample was obtained upon excitation at 265 nm and consisted of broad lines associated with ⁵D₀ → ⁷F₀₋₄ transition

(570–710 nm, orange-red region) of Eu^{3+} ions with the hypersensitive line at 616 nm. The luminescence spectrum of Tb^{3+} -doped ceramic upon excitation at 260 nm showed the dominant emission peak at 547 nm. Thus, Eu^{3+} and Tb^{3+} containing aluminosilicate samples showed luminescence under UV radiation, however, the similarly obtained Ce^{3+} - and Tb^{3+} -doped samples did not exhibit any photoluminescence properties.

It was demonstrated that RF thermal plasma route is suitable synthesis methods for the preparation core-shell nanostructures. For the preparation of precursors, Al_2O_3 ($\sim 10 \mu\text{m}$), KOH and two differently sized crystalline SiO_2 powders ($\sim 6 \mu\text{m}$ and $\sim 40 \mu\text{m}$) were used as starting materials. The TG/DTG results confirmed that the RF thermal plasma derived samples were fine-structure K–Al–Si–O ceramics. The XRD and electron diffraction patterns of the obtained specimens showed that they are amorphous. The SEM and TEM measurements revealed that the overall morphology of the synthesized products depends on the initial size of the SiO_2 powders used in the RF thermal plasma processing. With increasing particle size of the starting silica, the obtained spherical nanograins of the final powders were smaller and less agglomerated. Moreover, the synthesized alumo-silicate nanoceramics possess a core/shell structure. These nanoscaled core-shell particles could be attractive due to the possibly enhanced mechanical properties for different structural applications.