ОТЗЫВ
официального оппонента на диссертацию Макаровой Светланы Витальевны «Исследование структуры и свойств механохимически синтезированных апатитов с катионным и анионным замещением», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – химия твердого тела

Диссертационная работа **Макаровой Светланы Витальевны** посвящена изучению условий и закономерностей механохимического синтеза апатитов с одинаковой степенью катионного и анионного замещения, определению предельной степени замещения и исследованию физико-химических и биологических свойств синтезированных соединений – кристаллохимических параметров, термической стабильности, микротвердости и биосовместимости.

Интерес к возможности модифицирования апатитов и изучению их свойств обусловлен, прежде всего, перспективами применения этих материалов в медицине. С этой точки зрения на основании литературного обзора в качестве заместителей в катионных позициях структуры апатита был обоснован выбор катионов La, Zn и Fe, а в качестве анионного заместителя – Si. Выбор механохимического метода для приготовления модифицированных апатитов был обоснован его простотой и отсутствием стоков. Сделанные на основе выполненного литературного анализа выводы, выбор заместителей, метода приготовления замещенных апатитов не вызывают сомнений, а сформулированные цели и задачи работы - обоснованы.

Актуальность темы исследования. Диссертационная работа С.В. Макаровой выполнена в актуальном направлении химии твердого тела, связанном с синтезом и исследованием свойств новых материалов с перспективой применения их в медицине в качестве биопокрытий на металлических имплантатах и биорезорбируемой керамики.

Диссертационная работа С.В. Макаровой изложена на 140 страницах и состоит из введения, 6 глав, заключения, списка сокращений и списка использованной литературы из 245 наименований. Текст диссертации содержит 67 рисунков и 27 таблиц.

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цели и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы, приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен анализ литературных данных по теме исследования, на основании которого сформулированы цели и задачи исследования.

Во второй главе описаны характеристики используемых реагентов, условия подготовки образцов и выполнения механохимического синтеза с использованием мельницы АГО-2, приведены реакции синтеза и описаны методы исследования синтезируемых соединений.

Глава 3 посвящена описанию результатов исследования закономерностей формирования лантан-силикат замещенных апатитов в процессе мехобработки исходных реагентов (CaO, $CaHPO_4$, La_2O_3 и $SiO_2 \cdot 0{,}7H_2O$). Установлено, что в планетарной мельнице АГО-2 фаза апатита начинает формироваться только после 5 мин обработки при минимальном содержании заместителей. Увеличение содержания заместителей замедляет процесс формирования структуры апатита. На основании анализа изменения параметров ячейки фазы апатита в зависимости от времени мехобработки установлено, что для полного формирования фазы замещенных апатитов без примесных фаз требуется не менее 40 минут обработки.

Выявлено увеличение параметров (*a* и *c*) ячейки апатита, снижение размеров ОКР и немонотонное изменение содержания микроискажений в структуре при увеличении содержания заместителей. Установлено, что лантан преимущественно занимает позиции Ca2 в элементарной ячейке апатита, при этом наблюдается его смещение к кислороду на оси *c*. На основании рассчитанных заселенностей позиций подтвержден формульный состав замещенных апатитов.

Продемонстрировано повышение термической стабильности замещенных апатитов (1400 °C) по сравнению с незамещенным (1200 °C), микротвердости и отсутствие токсичности, что позволяет рекомендовать эти апатиты для использования в качестве имплантов в костную ткань.

Глава 4 посвящена описанию результатов исследования цинк-силикат замещенных апатитов формирующихся при мехобработке исходных реагентов (CaO, $CaHPO_4$, ($Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ и $SiO_2 \cdot 0{,}7H_2O$) в течение 40 минут. Показано, что увеличение содержания заместителей приводит к аморфизации апатита (появляется гало в области 25-35 °2Θ). Определена предельная степень замещения для серии ZnSi-Ап ($x = 1{,}0$).

Показано, что введение заместителей в случае цинк-силикатных апатитов не приводит к выраженной закономерности изменения параметров ячейки из-за меньшего размера катионов цинка по сравнению с катионами кальция и уменьшения числа гидроксильных групп.

Показано, что после отжига при 650 °C параметр *a* практически не изменяется при увеличении степени замещения, а параметр *c* линейно возрастает, ОКР уменьшается. Величина микронапряжений в образцах после отжига при 650 °C незначительная. При уточнении заселенности позиций установлено, что катионы цинка занимают обе позиции Ca с небольшим преимуществом позиции Ca2, при этом катионы цинка смещены к кислороду тетраэдра. На основании рассчитанных заселенностей позиций подтвержден формульный состав синтезированных апатитов.

Продемонстрировано снижение термической стабильности образцов серии ZnSi-Ап, увеличивающееся при увеличении содержания заместителей. Показано, что степень замещения катионами цинка и кремния не должна превышать $x = 0{,}2$ при использовании этих материалов в медицине принимая во внимание возможное токсическое действие при большем содержании

цинка.

Глава 5 посвящена описанию результатов исследования железо-силикат замещенных апатитов формирующихся при мехобработке исходных реагентов (CaO, $CaHPO_4$, $FePO_4 \cdot 2H_2O$ и $SiO_2 \cdot 0{,}7H_2O$) в течение 40 минут. Показано, что наряду с кристаллической фазой апатита в замещенных образцах присутствует рентгеноаморфная фаза, количество которой увеличивается при увеличении содержания заместителей. Определена предельная степень замещения для серии FeSi-Ап (x = 1,0). Исследованы изменение параметров апатитов, размеры ОКР, заселенности позиций, термическая стабильность, биосовместимость и токсичность. Определена предельная степень замещения (x = 0,2) для железо-силикат замещенных апатитов при использовании в медицине.

В шестой главе приведено обсуждение полученных результатов по синтезу и свойствам всех приготовленных замещенных апатитов. Проведен анализ пределов замещения при механохимическом способе синтеза, а также влияния ионов заместителей на кристаллическую структуру и свойства апатита. На основании проведенного анализа сформулированы основные результаты и выводы.

Научная новизна. В работе получены новые данные:

Впервые показано, что механохимическим методом могут быть получены апатиты с двойным замещением выбранных составов. Выявлены значения степени замещения и условия получения однофазных апатитов при механохимическом синтезе. Показано, что в апатитах весь фосфор может быть замещен на кремний в случае одновременного замещения кальция на лантан, в то время как при замещении кальция катионами цинка или железа, только один.

Определено влияние заместителей на физико-химические свойства апатитов, в том числе, на их термическую стабильность. Показано, что параметры решетки и размер кристаллитов зависят от природы заместителей и степени замещения. Для степени замещения x = 1 во всех случаях размер кристаллитов составляет ~15 нм. Показано, что термическая стабильность при замещении лантаном и кремнием повышается, а для цинка или железа и кремния – снижается.

Установлено, что катионы заместители (La, Zn, Fe) занимают преимущественно позиции Ca2, что приводит к разным структурным изменениям в апатите при этих замещениях.

Впервые выполнены исследования биологических свойств синтезированных замещенных апатитов, а также определена микротвердость апатитов с замещением на ионы лантана и кремния.

Практическая ценность полученных результатов. Результаты исследования имеют важное практическое значение, поскольку демонстрируют не только возможность механохимического синтеза однофазных апатитов с двойным замещением, описывают их структуру и свойства, но и открывают широкие возможности практического применения таких новых материалов. Полученные в работе данные могут послужить научной основой при создании

технологических линий получения замещенных апатитов с необходимыми свойствами для применения в хирургии, изготовлении имплантатов или биорезорбируемых гранул.

Достоверность полученных экспериментальных данных и сделанных на их основе выводов базируется на применении комплекса взаимодополняющих современных физико-химических методов исследования материалов и воспроизводимостью результатов.

Апробация работы. Результаты работы обсуждались на 17 отечественных и зарубежных профильных научных конференциях. По теме диссертации опубликовано 9 статей, из них 8 опубликованы в индексируемых в Web of Science, Scopus, RSCI научных изданиях и 17 тезисов докладов.

Вопросы и замечания. Вместе с тем, к диссертации **С.В. Макаровой** имеется ряд вопросов и замечаний.

1. На стр. 27 и 28 приводится уравнение, не сбалансированное по зарядам.
2. Приведенная на стр. 43, рис. 2.1 рентгенограмма для $SiO_2 \cdot 0{,}7H_2O$ не имеет выраженных пиков, что указывает на рентгеноаморфность этого соединения. Является ли данное соединение истинно аморфным?
3. На стр. 45, в главе 2, при описании экспериментальных условий следовало бы указать на примере каких составов апатитов определялось оптимальное время обработки в мельнице. В главе 3 указано, что оптимальное время обработки для получения незамещенного апатита составляет 20 мин, и на примере LaSi-Ап показано, что оно увеличивается при увеличении степени замещения. По-видимому, для каждого состава оптимальное время будет свое. Чем обусловлен выбор оптимального времени обработки 40 мин для всех составов синтезируемых апатитов?
4. Все механохимически приготовленные однофазные замещенные апатиты имеют близкую форму частиц. Является ли такая форма частиц наиболее оптимальной для применения в медицине?
5. Определенные авторами пределы замещения характерны только для механохимического метода или для других методов приготовления тоже?
6. Можно ли сделанные по биологическим свойствам приготовленных апатитов выводы использовать для апатитов, приготовленных другими методами? Имеются ли специфические особенности свойств именно для механохимически синтезированных апатитов?

Сделанные замечания не затрагивают основных результатов и выводов работы. Диссертационная работа С.В. Макаровой удовлетворяет требованиям новизны и достоверности полученных результатов. Работа выполнена на современном экспериментальном и теоретическом уровне. Основные положения доказаны, а выводы диссертации не вызывают сомнений. Работа изложена ясным языком. Автореферат диссертации отражает ее содержание.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертационная работа «Исследование структуры и свойств механохимически синтезированных апатитов с катионным и анионным замещением» соответствует требованиям «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Макарова Светлана Витальевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Официальный оппонент:
доктор химических наук,
главный научный сотрудник научно-трудового коллектива «Лаборатория катализаторов и носителей для высокотемпературных процессов» в составе Инжинирингового центра Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН»

_____ Исупова Любовь Александровна

20.11.2023

Контактные данные:
Тел.: +7(383)326-96-03, e-mail: isupova@catalysis.ru
Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 02.00.15 – катализ.

Адрес места работы:
630090, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, ИК СО РАН
Тел.: +7(383)330-67-71; e-mail: bic@catalysis.ru

Согласен на обработку персональных данных.

_____ Исупова Любовь Александровна

Подпись Л.А. Исуповой заверяю.
Ученый секретарь ИК СО РАН,
кандидат химических наук

_____ Дубинин Юрий Владимирович

20.11.2023