

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА**  
**Д 002.107.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО**  
**БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО**  
**ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТА ХИМИИ СИЛИКАТОВ ИМ. И.В. ГРЕБЕНЩИКОВА**  
**РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ**  
**УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК**

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

дата защиты 25.11.2020 протокол № 174

О присуждении **Федоренко Надежде Юрьевне**, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «**Синтез и физико-химическое исследование нанопорошков и биокерамики с различной пористой структурой в системах  $ZrO_2-Y_2O_3$ ,  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ ,  $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$** » в виде рукописи по специальности 02.00.04 – физическая химия, химические науки, принята к защите «24» сентября 2020 года, протокол № 169, диссертационным советом Д 002.107.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (199034, г. Санкт-Петербург, наб. Адм. Макарова, д. 2, приказ о создании диссертационного совета от «19» июня 2014 года № 346/нк).

Соискатель Федоренко Надежда Юрьевна, 14 сентября 1990 года рождения, в 2012 году окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Факультет химической технологии неорганических веществ и материалов, кафедра технологии неорганических веществ, с присуждением квалификации инженера по специальности «Химическая технология неорганических веществ».

Федоренко Н.Ю. являлась аспирантом очной формы обучения в аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук с 2013 по 2016 гг. по специальности 02.00.04 – «физическая химия» (приказ о зачислении в аспирантуру № 69-к от 28.06.2013).

**Работает** в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук в лаборатории неорганического синтеза младшим научным сотрудником.

**Диссертация выполнена** в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, в лаборатории неорганического синтеза.

**Научный руководитель** – доктор химических наук, профессор Ольга Алексеевна Шилова, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, лаборатория неорганического синтеза, главный научный сотрудник.

**Официальные оппоненты:**

**Симоненко Елизавета Петровна**, доктор химических наук, главный научный сотрудник Лаборатории химии легких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН;

**Семёнов Константин Николаевич**, доктор химических наук, заведующий кафедрой общей и биоорганической химии, заведующий лабораторией биомедицинского материаловедения Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет имени академика И. П. Павлова» Минздрава России

дали **положительные отзывы о диссертации.**

**Ведущая организация** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» дала **положительный отзыв** на диссертационную работу Федоренко Н.Ю., подготовленный и подписанный заведующим кафедрой химии твердого тела ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», доктором химических наук, профессором Муриным Игорем Васильевичем, доцентом кафедры химии твердого тела ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», кандидатом химических наук Земцовой Еленой Георгиевной и утвержденный проректором ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» по научной работе, кандидатом физико-математических наук Микушевым Сергеем Владимировичем. Отзыв ведущей организации обсужден и одобрен на заседании кафедры химии твердого тела ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», протокол №91.08/12-04-2 от 30 октября 2020 г. В отзыве **отмечается следующее.**

Важность проведения работ в области разработки биоматериалов в том числе и медицинских имплантов связана с выяснением взаимосвязи между условиями синтеза ксерогелей и порошков на основе диоксида циркония, их структурой и свойствами полученной из них керамики представляет большой научный и практический интерес. В этой связи диссертационное исследование Федоренко Н.Ю. представляет большой научный и практический интерес, и актуальность работы не вызывает сомнений. Достоверность и обоснованность полученных результатов базируется на комплексном анализе современного состояния вопроса по теме диссертации с привлечением имеющихся достижений в данной области науки; комплексном использовании современных методов синтеза и исследования, привлечении приборного парка института для успешного осуществления экспериментальной части работы; критическом анализе полученных данных и воспроизводимости результатов. Выводы, сделанные автором, представляются достоверными, имеющими существенную новизну, и могут быть использованы при разработке медицинских имплантов нового поколения.

Содержание диссертации Н.Ю. Федоренко соответствует паспорту специальности 02.00.04 - физическая химия (пункты 4,7,10).

Полученные в диссертации Федоренко Н.Ю. результаты могут быть рекомендованы для использования в научных организациях и лабораториях, занимающихся разработкой физико-химических основ жидкофазного синтеза нанодисперсных ксерогелей и порошков на основе тетрагональной модификации диоксида циркония для получения плотной и пористой биосовместимой керамики для стоматологии и эндопротезирования. Полученные в работе данные несомненно будут интересны для исследовательских групп и лабораторий ФГБУН

Институт цитологии РАН (ИНЦ РАН), ФГБОУ ВО «Первого Санкт-Петербургского государственного медицинского университета имени академика И.П. Павлова» Минздрава РФ и высших учебных заведений, таких как ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» (СПбГУ), «Московский государственный университет» (МГУ), Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (СПбПУ) и ряда других высших учебных заведений РФ. Полученные результаты представляют интерес при разработке учебных курсов по разделам современного материаловедения и химии твердого тела.

По актуальности, новизне, практической значимости и уровню проведенных исследований работа соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением правительством Российской Федерации от 24 сентября 2013 г № 842, а ее автор, **Федоренко Н.Ю. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 — физическая химия.**

*Замечания:* В обзоре литературы представлены различные методики синтеза твердых веществ жидкофазным методом. Однако автор не приводит достаточного обоснования выбора маршрута получения керамики, который будет использоваться в качестве основного при синтезе материалов в экспериментальной части работы. В главе 2 при описании разработанной методики синтеза нанопорошков в системах  $ZrO_2-Y_2O_3$ ,  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ ,  $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$  методом химического соосаждения с последующей низкотемпературной обработкой осадка показано, что выбранные условия синтеза позволяют получать ксерогели и нанопорошки на основе диоксида циркония с низкой степенью агломерации. Однако в работе не обсуждаются химические процессы, которые приводят к такому явлению. Возникает вопрос, за счет каких процессов достигается низкая степень агломерации? В методической части работы не приведено сведений о пробоподготовке синтезированных образцов перед исследованиями, например, с помощью сканирующей электронной микроскопии. Некоторые выводы, сделанные автором диссертации на основе анализа изображений СЭМ, недостаточно обоснованы. Например, на стр. 74 при описании рис. 24 указано, что «...ксерогель, полученный методом совместного осаждения с последующей низкотемпературной обработкой, состоит из мелких частиц округлой формы ( $d_{ср} = 2-10$  нм). Кроме того, зафиксировано наличие крупных мягких агломератов размером 40–100 нм...». Однако, согласно приведенному на рис. 24 изображению, округлость и указанный размер частиц вызывают сомнение, равно как и оценка мягкости агломератов частиц по их изображению. Автор изучает распределение частиц по размерам с помощью различных методов: рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, на основе сорбционных исследований. Не вполне понятно, как согласуются между собой результаты данных экспериментов; какой метод признавался «основополагающим»? Не указаны разброс значений определения ОКР методом РФА анализа (таблица 12 на стр. 82). Отсутствует хотя бы предположение, объясняющее, почему в одних исследованных системах средний размер частиц лежит в интервале 8-10 нм ( $ZrO_2-Y_2O_3$ ,  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ ,  $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$ ) а в других – 50-100 нм (80 мол. %  $(ZrO_2)_{0,97}(Y_2O_3)_{0,03}$  – 20 мол. %  $Al_2O_3$ ). При этом влияет ли широкий диапазон распределения частиц по размерам на функциональные (например, механические) свойства материалов, синтезированных автором?

**Выбор официальных оппонентов и ведущей организации** обосновывается профилем их специализации, близкой к теме диссертации, наличием публикаций в рецензируемых

научных изданиях по теме диссертации, а также возможностью дать объективную оценку всем аспектам диссертационной работы.

На автореферат диссертации поступило 14 отзывов, **все положительные**.

**1. Мурашкевич Анна Николаевна**, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры ХТЭХП и МЭТ УО «Белорусского государственного технологического университета» и **Алисиенок Ольга Александровна**, кандидат химических наук, доцент кафедры ХТЭХП и МЭТ УО «Белорусского государственного технологического университета». *Замечания:* Соискатель оценивал размер частиц получаемых порошков по формуле Гурвича (таблица 1), но она предложена для оценки размеров пор порошков, а не размера частиц, тем более что в формуле фигурирует величина сорбционного объема, никак не связанная с размером частиц порошка. Не понятна величина сорбционного объема, ее гигантская величина в м<sup>3</sup>/г при таких незначительных величинах объема пор 0,12 – 0,18 см<sup>3</sup>/г. Желательно на рисунках, где приведены ИК-спектры ксерогелей (рис. 4 в автореферате) привести значения максимума полос, тем более, что они использованы для интерпретации различия кислотно-основных свойств порошков, полученных различными методами.

**2. Подденежный Евгений Николаевич**, доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник НИЛ технической керамики и наноматериалов учреждения образования «Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого». *Отзыв без замечаний.*

**3. Хасанов Олег Леонидович**, доктор технических наук, профессор, директор Научно-образовательного инновационного центра «Наноматериалы и нанотехнологии» Национального исследовательского Томского политехнического университета. *Замечания:* По нашему мнению, в автореферате излишне подробно изложена предыстория известных научных исследований различных кристаллических модификаций керамики ZrO<sub>2</sub> и апробации результатов работы – в ущерб более конкретному описанию самих результатов работы. Так важный раздел 2.2 диссертации в автореферате на стр. 10 лишь декларативно охарактеризован в двух строках. Какие методы применялись соискателем для получения керамики с различной пористостью – только порообразующие добавки (раздел 3.5 – стр. 15 автореферата)? Какие текстурные характеристики исследовали методом тепловой десорбции азота? Имеется в виду метод БЭТ, которым определяется площадь удельной поверхности? Если подразумевается текстура кристаллической структуры, то для её определения применяются методы рентгеноструктурного анализа, микроскопии. На стр. 12 указывается, что «Порошки, полученные методом совместного осаждения с последующей низкотемпературной обработкой, в меньшей степени подвержены полимеризации...». О какой полимеризации идет речь для порошков исследуемых систем на основе ZrO<sub>2</sub>? Как объясняется соотношение размера области когерентного рассеяния кристаллитов t-ZrO<sub>2</sub> 25 нм с существенно меньшим значением среднего размера  $d_{ср} = 5 - 8$  нм (стр. 11)?

**4. Петрова Екатерина Владимировна**, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества ФГБОУ ВО «Казанского национального исследовательского технологического университета». *Замечания:* Из автореферата неясно, какова роль оксидов иттрия и церия в стабилизации тетрагональной фазы диоксида циркония. Практически не обозначены механизмы процессов

кристаллизации, протекающих в условиях золь-гель и гидротермального синтеза исследуемых систем.

**5. Кудина Елена Федоровна**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Водоснабжение, химия и экология» УО «Белорусский государственный университет транспорт». *Замечания:* Для сравнения рис. 1 и 2 автореферата следовало бы привести микроструктуры при одном увеличении. Не совсем корректно объяснять различия в свойствах керамик особенностями метода синтеза (с. 11); скорее всего различия обусловлены особенностями структурообразования в керамиках при определенных условиях синтеза. Из автореферата не совсем ясно, за счет каких процессов происходят изменения интенсивностей серии полос в области  $1000 - 1800 \text{ см}^{-1}$  на приведенных ИК-спектрах.

**6. Шабанова Надежда Антоновна**, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры коллоидной химии ФГАОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» и **Белова Ирина Александровна**, кандидат химических наук, доцент кафедры коллоидной химии ФГАОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева». *Замечания:* В автореферате не приведены условия проведения низкотемпературной обработки осадков. Из текста автореферата не понятно, какой вывод делает автор о возможном применении полученных в ходе работы аэрогелей.

**7. Борило Людмила Павловна**, доктор технических наук, профессор кафедры неорганической химии Химического факультета ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет» и **Лютова Екатерина Сергеевна**, кандидат технических наук, доцент кафедры неорганической химии Химического факультета ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет». *Замечания:* В тексте реферата не представлены результаты, полученные методом адсорбции кислотно-основных индикаторов, поэтому очень сложно оценить степень гидроксирования только по результатам ИК-спектроскопии (рисунок 4). Из текста реферата непонятно, почему исследования биоинертности выдерживанием образца керамики в SBF-растворе ограничились 7 сутками. Почему для подтверждения биоинертности не был выбран больший интервал выдержки образцов в SBF-растворе? Из текста автореферата не понятно, как результаты определения цитотоксичности керамики в экспериментах *in vitro* (стр. 15, 16), позволили сделать вывод, что полученная керамика не оказывает токсического влияния на жизнедеятельность клеток. По результатам, представленным на стр. 16, мы можем судить только об адгезии клеток на поверхности материала, которые образуют клеточный монослой (рисунок 8).

**8. Иванов Константин Викторович**, кандидат химических наук, научный сотрудник Лаборатории химии гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН. *Замечание:* Название диссертации, возможно, не совсем удачное, поскольку исследование, не может быть ключевой темой работы. Больше подошло бы включение фразы «закономерности формирования физико-химических свойств», что отражает существо сделанной работы.

**9. Дресвянников Александр Федорович**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии электрохимических производств ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет». *Замечания:* В автореферате не нашла отражение обобщенная зависимость состав – структура – свойства полученных материалов, которая продекларирована в одной из задач исследования.

Практически не представлены фазовые превращения, имеющие место в условиях синтеза прекурсоров исследуемых оксидных систем и последующих воздействий на них изменяемых факторов (давления и температуры).

**10. Столярова Валентина Леонидовна**, член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры общей и неорганической химии Института химии Санкт-Петербургского государственного университета. *Замечания:* Из текста автореферата не вполне ясны причины, по которым автор считает открытую пористость керамики 6% оптимальной для протекания процесса трансформационного упрочнения. Автором получена пористая керамика со значением модуля упругости 94 ГПа. Из текста автореферата не вполне ясно, возможно ли использовать такую керамику для эндопротезирования и будет ли долговечен эндопротез из такой керамики.

**11. Пантелеев Игорь Борисович**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» *Замечания:* На стр. 9 автореферата автор описывает «...методы синтеза аэрогелей, ксерогелей и порошков в системах  $ZrO_2-Y_2O_3$ ,  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  и  $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$ . В качестве исходных реагентов использовали оксинитрат циркония, нитраты иттрия, церия и алюминия». Далее проводится осаждение в виде гидроксидов, их разложение до оксидов и получение смеси оксидов. Синтеза здесь нет. На стр. 5 читаем: «Керамика, полученная из синтезированных порошков, обладает ... высокими значениями степени тетрагональности ( $c/a = 1.4384$ ), что способствует протеканию процесса трансформационного упрочнения в условиях агрессивного воздействия внешней среды». Трансформационное упрочнение не требует агрессивного воздействия внешней среды и происходит в процессе формирования кристаллической структуры.

**12. Сырков Андрей Гордианович**, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры общей и технической физики ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет». *Замечания:* В автореферате не приведены температурные зависимости отмеченного автором увеличения размера ОКР при увеличении температуры обжига порошков. Автор использует метод золь-гель синтеза только для получения аэрогелей. Однако не понятно, почему данный метод не был применен для получения ксерогелей выбранных составов.

**13. Сычев Максим Максимович**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Теоретических основ материаловедения ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)». *Замечание:* хотелось бы чтобы в автореферате результаты были разнесены по отдельным разделам «Научная новизна» и «Практическая значимость».

**14. Бахметьев Вадим Владимирович**, кандидат химических наук, доцент кафедры теоретических основ материаловедения ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)». *Замечание:* хотя в автореферате говорится об исследовании синтезированных образцов методом адсорбции кислотно-основных индикаторов, результатам этого исследования в автореферате посвящено лишь пять строк, и не приведены спектры РЦА. Хотелось бы ознакомиться с результатами этих исследований более подробно.

Основное содержание диссертационной работы представлено в 50 публикациях, включая 11 статей в рецензируемых научных журналах из Перечня ВАК, 3 статьи в сборниках, 1 патент на изобретение и 35 тезисов докладов.

*Основные работы:*

*Статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК:*

1. Морозова Л.В., Калинина М.В., **Ковалько Н.Ю.**, Дроздова И.А., Шилова О.А. Синтез и исследование нанокomпозиций на основе диоксида циркония с целью создания новых биоматериалов // Физика и химия стекла. 2012. Т.38. №6 (письма). Стр. 946-950.

2. Морозова Л.В., Калинина М.В., **Ковалько Н.Ю.**, Арсентьев М.Ю., Шилова О.А. Синтез нанокерамики на основе диоксида циркония с высокой степенью тетрагональности // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 3. С.462 – 468.

3. **Ковалько Н.Ю.**, Калинина М.В., Морозова Л.В., Арсентьев М.Ю., Колобов К.А., Шилова О.А. Исследование лиофильных свойств и цитотоксичности наноструктурированной биокерамики на основе систем  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  и  $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$ . // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. №6. С. 790-797.

4. **Ковалько Н.Ю.**, Колобов К.А., Калинина М.В., Морозова Л.В., Шилова О.А., Блинова М.И. Биосовместимость нанокерамики на основе диоксида циркония с культивируемыми клетками. // Цитология. 2016. Т.58. №11. С.891-896.

5. **Ковалько Н.Ю.**, Калинина М.В., Малкова А.Н., Лермонтов С.А., Морозова Л.В., Полякова И.Г., Шилова О.А. Синтез и сравнительное исследование ксерогелей, аэрогелей и порошков на основе системы  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ . // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. № 4. С. 415-424.

6. **Ковалько Н.Ю.**, Калинина М.В., Масленникова Т.П., Морозова Л.В., Мякин С.В., Хамова Т.В., Арсентьев М.Ю., Шилова О.А. Сравнительное исследование порошков на основе системы  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ , полученных различными жидкофазными методами синтеза // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 5. С.500–508.

7. **Ковалько Н.Ю.**, Долгин А.С., Ефимова Л.Н., Арсентьев М.Ю., Шилова О.А. Жидкофазный синтез и исследование порошков на основе диоксида циркония // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. №6. С.77-83.

8. **Ковалько Н.Ю.**, Калинина М.В., Суслов Д.Н., Галибин О.В., Юкина Г.Ю., Арсентьев М.Ю., Шилова О.А. Исследование влияния биокерамических образцов на основе t-ZrO<sub>2</sub> на состояние мышечной и соединительной тканей экспериментальных животных при внутримышечном введении // Перспективные материалы. 2019. №5. С. 41–49.

9. **Ковалько Н.Ю.**, Пономарева М.А., Хамова Т.В., Долгин А.С., Калинина М.В., Шилова О.А. Получение и исследование пористой керамики на основе диоксида циркония для эндопротезирования // Физика и химия стекла. 2020. № 6. С. 667 - 672.

10. **Федоренко (Ковалько) Н.Ю.**, Мякин С.В., Франк В.М., Долгин А.С., Христюк Н.А., Полякова И.Г., Калинина М.В., Шилова О.А. Влияние условий синтеза ксерогелей в системе  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  на свойства керамики на их основе // Физика и химия стекла. 2020. № 2. С. 206–212.

11. Калинина М.В., **Ковалько Н.Ю.**, Суслов Д.Н., Андожская Ю.С., Галибин О.В., Шилова О.А. Исследование влияния высокопористой биокерамики на основе системы  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  на биологические ткани экспериментальных животных // Перспективные материалы. 2020. № 7. С. 29 – 39.

*Патент:*

1. Шилова О.А., Калинина М.В., Морозова Л.В., **Ковалько Н.Ю.** Способ получения керамики на основе диоксида циркония для реставрационной стоматологии. // Патент № 2536593. МПК С 04 В 35/486. Зарег. 27.12.2014 г. (Заявка № 2013141665/03, приоритет от 10.09.2013 г.); Бюл. № 36, 27.12.2014.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

**установлены** закономерности влияния условий синтеза нанодисперсных ксерогелей и порошков (средний размер частиц 8–10 нм) в системах  $ZrO_2-Y_2O_3$ ,  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ ,  $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$  методом химического соосаждения гидроксидов с последующей низкотемпературной обработкой осадка, позволяющие направленно получать нанопорошки на основе диоксида циркония заданного фазового состава и регулируемой структуры с низкой степенью агломерации;

**показано**, что керамика, полученная из синтезированных порошков, обладает монофазной тетрагональной структурой и высокими значениями степени тетрагональности ( $c/a = 1.4384$ ), что способствует протеканию процесса трансформационного упрочнения в условиях агрессивного воздействия внешней среды и увеличению ее прочности и долговечности;

**показано**, что в результате установления оптимального состава комплексной порообразующей добавки, состоящей из гидроксиапатита  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  (ГАП) и карбоната аммония  $(NH_4)_2CO_3$ , получена высокопористая механически прочная керамика на основе  $t-ZrO_2$  с модулем упругости 94 ГПа, имеющая открытую пористость 48%, величину которой можно регулировать за счет изменения количества карбоната аммония;

**установлена** биоинертность керамики на основе  $t-ZrO_2$  в SBF-растворе (synthetic body fluid), имитирующем по составу плазму крови человека, и в физиологическом растворе.

**показано**, что влажная среда в условиях низкотемпературного «старения» кристаллической структуры  $t-ZrO_2$ , агрессивные жидкости с низкими значениями pH и биологические растворы не влияют на её стабильность и не вызывают дегенеративных изменений керамики.

**установлено** отсутствие изменений фазового состава и отсутствие цитотоксичности полученных керамических материалов после экспериментов с клетками живых организмов и после имплантации лабораторным животным.

#### **Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

**установлены** закономерности влияния условий синтеза нанодисперсных ксерогелей и порошков (средний размер частиц 8–10 нм) в системах  $ZrO_2-Y_2O_3$ ,  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ ,  $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$  методом химического соосаждения гидроксидов с последующей низкотемпературной обработкой осадка, позволяющие получать нанопорошки на основе диоксида циркония заданного фазового состава и регулируемой структуры, которые в меньшей степени подвержены полимеризации вследствие образования цирконий-содержащих полимерных комплексов, что снижает степень их агломерации, и таким образом вносит существенный вклад в развитие процессов химической технологии нанодисперсных оксидных материалов;

**изучены** физико-химические свойства оксидных нанодисперсных материалов в системах  $ZrO_2-Y_2O_3$ ,  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ ,  $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$  при воздействии низкой температуры (минус 25°C) и высоких температур (600 – 1400°C);

**установлена** связь состава, условий синтеза нанопорошков и методов их консолидации с физико-химическими свойствами плотной и пористой биосовместимой керамики на основе  $t-ZrO_2$ , что позволяет значительно расширить имеющиеся знания в области материаловедения и более точно прогнозировать характеристики получаемых материалов.



**Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован комплекс современных физико-химических методов исследования:** дифференциально-термический анализ, тепловая десорбция азота, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, метод адсорбции кислотно-основных индикаторов, метод гидростатического взвешивания, метод ртутной порометрии, резонансный метод акустического контроля частоты собственных колебаний.

**исследовано** влияние состава, метода и условий синтеза на дисперсность, кристаллическую структуру, площадь удельной поверхности, морфологию и текстуру нанопорошков на основе диоксида циркония, а также микроструктуру, плотность и пористость керамики, формируемой на их основе;

**установлена** возможность регулирования величины открытой пористости за счет изменения количеств  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  при условии наличия в порообразующей композиции гидроксиапатита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , способствующего сохранению высокой прочности керамики;

**изучен** процесс золь-гель синтеза аэрогелей в системе  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  с использованием сверхкритической сушки, для которых установлено влияние состава растворителя на площадь удельной поверхности, микроструктуру и фазовый состав;

**установлено**, что протекание процесса трансформационного упрочнения в полученной керамике на основе  $t\text{-ZrO}_2$  позволяет минимизировать негативное влияние жидкостей различного состава и кислотности на ее физико-химические свойства, препятствуя в дальнейшем быстрому износу конструкции в процессе эксплуатации в качестве имплантатов и протезов.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

**предложен** способ получения керамики на основе диоксида циркония с монофазной тетрагональной структурой и высокими значениями степени тетрагональности ( $c/a = 1.43837$ ), что способствует протеканию процесса трансформационного упрочнения в условиях агрессивного воздействия внешней среды и увеличению ее прочности и долговечности;

**предложен** способ получения аэрогеля на основе диоксида циркония с высокой площадью удельной поверхности  $878 \text{ м}^2/\text{г}$  методом золь-гель синтеза с последующей сушкой в изопропиловом спирте;

**предложен** способ получения высокопористой прочной керамики на основе  $t\text{-ZrO}_2$  с высокой открытой пористостью 48% при сохранении достаточно высоких для ее дальнейшего использования в эндопротезировании механических свойств (модуль упругости 94 ГПа). Подобран оптимальный состав порообразующей комплексной добавки гидроксиапатит (ГАП) + карбонат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Установлена возможность регулирования величины открытой пористости за счет изменения количества карбоната аммония.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

**результаты** получены на современном сертифицированном оборудовании в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук

(ИХС РАН, г Санкт-Петербург), также в ФГБУН Институте физиологически активных веществ Российской академии наук (ИФАВ РАН, г. Черноголовка), ФГБУН Институте цитологии Российской академии наук (ИНЦ РАН, г. Санкт-Петербург), ФГБОУ ВО «Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет имени академика И.П. Павлова» Минздрава РФ (г. Санкт-Петербург), Российском научном центре радиологии и хирургических технологий имени академика А.М. Гранова (г. Санкт-Петербург), ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» (г. Санкт-Петербург), ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» (г. Санкт-Петербург),

**установлена** хорошая согласованность экспериментальных данных, представленных в диссертационной работе, с современными представлениями физической химии о связи состава и структурных особенностей материала с его физико-химическими свойствами;

**достоверность** полученных результатов основана на применении известных современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования, а также на обсуждении установленных закономерностей в ходе тематических российских и международных научных мероприятий и в публикациях в рецензируемых научных журналах;

**выводы** обоснованы и экспериментально подтверждены в диссертационной работе; они согласуются с современными принципами и представлениями физической и неорганической химии.

**Личный вклад автора** заключался в проведении литературного поиска, планировании эксперимента, совместно с научным руководителем сформулированы цели и задачи работы. В ходе работы автором были подобраны условия синтеза и температурные режимы обжига ксерогелей и порошков, спекания керамических образцов, а также синтезированы все исследуемые порошки, получены плотные и пористые керамические образцы, проведены измерения их линейной усадки, относительной плотности, открытой пористости и влагопоглощения. Автором проведены пробоподготовка образцов для проведения физико-химических исследований и обработка полученных результатов. Кроме того, автор принимал непосредственное участие в интерпретации и обобщении полученных в работе результатов, а также в подготовке всех публикаций.

**Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается** логичностью её построения, последовательностью изложения и комплексным характером, включающим 1) разработку физико-химические основ синтеза аэрогелей, ксерогелей и нанопорошков на основе диоксидов циркония с помощью жидкофазных методов: золь-гель технологии, метода совместного осаждения с последующей низкотемпературной обработкой, гидротермального синтеза; 2) исследование процессов консолидации синтезированных нанопорошков при получении плотных и пористых керамических образцов; исследование их физико-химических свойств; 3) исследование биоинертности и биосовместимости керамики в экспериментах *in vitro* и *in vivo*.

Содержание и название диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пунктах п.1 – Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ; п. 3 – Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление

закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях; п. 9 – Элементарные реакции с участием активных частиц; п. 10 – Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции; п. 11 – Физико-химические основы процессов химической технологии.

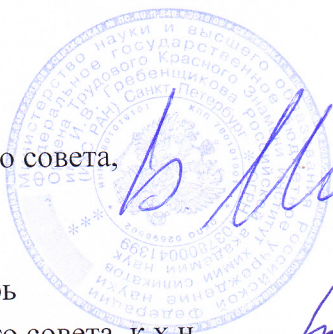
Диссертация Федоренко Надежды Юрьевны «Синтез и физико-химическое исследование нанопорошков и биокерамики с различной пористой структурой в системах  $ZrO_2-Y_2O_3$ ,  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ ,  $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$ » представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, выполненную автором самостоятельно на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Соискателем предлагается научно обоснованное решение проблемы по разработке физико-химических основ жидкофазного синтеза нанодисперсных ксерогелей и порошков на основе тетрагональной модификации диоксида циркония для получения механически прочной плотной и пористой биосовместимой керамики для стоматологии и эндопротезирования.

Диссертационным советом сделан вывод о том, что по актуальности, новизне и практической значимости диссертация Н.Ю. Федоренко соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней (п.п. 9-14), утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (ред. от 01.10.2018, с изм. от 26.05.2020).

**На заседании 25 ноября 2020 года диссертационный совет принял решение присудить Федоренко Надежде Юрьевне ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, химические науки.**

**При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 13 докторов наук (отдельно по каждой специальности рассматриваемой диссертации), участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета (из них 0 человек дополнительно введены на разовую защиту), проголосовали: за - 14, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.**

Председатель  
диссертационного совета,  
академик



*В. Шевченко*  
Шевченко Владимир Ярославович

Ученый секретарь  
диссертационного совета, к.х.н.

*Т. Масленникова*

Масленникова Татьяна Петровна

25.11.2020 г.