

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе

Микушев Сергей Владимирович

«10» ноября 2020 г.



Отзыв ведущей организации

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» на диссертационную работу **Федоренко Надежды Юрьевны «Синтез и физико-химическое исследование нанопорошков и биокерамики с различной пористой структурой в системах $ZrO_2-Y_2O_3$, $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$, $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$ »**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

В современном материаловедении и химии твердого тела наблюдается тенденция к более активному проведению мультидисциплинарных исследований. Особенно ярко данная тенденция проявляется в возрастающем интересе к созданию и исследованию материалов биомедицинского назначения, в том числе биокерамики, требующем глубоких знаний в области химии, физики, биологии. 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.

Научная новизна исследования и практическая значимость работы.

Представляют научный и практический интерес новая научная информация, полученная в работе:

1. Разработаны физико-химические основы синтеза нанодисперсных порошков (средний размер частиц 8–10 нм) на основе тетрагональной модификации диоксида циркония методом совместного осаждения с последующей низкотемпературной обработкой. Показано, что порошки, полученные данным способом, в меньшей степени подвержены полимеризации и формированию цирконий-содержащих полимерных комплексов, что снижает степень их агломерации.
2. Несомненной новизной работы является разработанная Н.Ю. Федоренко методика получения керамики на основе синтезированных порошков, обладающих 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.
3. Экспериментально установлено, что получена высокопористая прочная керамика на основе $t\text{-ZrO}_2$ с открытой пористостью 48% и модулем упругости 94 ГПа. Подобран оптимальный состав комплексной порообразующей добавки, состоящей из гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГАП) и карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Установлена возможность регулирования величины открытой пористости за счет изменения количества используемого карбоната аммония.
4. Проведена оценка биоинертности керамики на основе $t\text{-ZrO}_2$ в SBF-растворе (synthetic body fluid), имитирующем по составу плазму крови человека, и физиологическом растворе. Изучено влияние изменения водородного показателя pH жидкостей. Установлено, что среды с низкими значениями pH не вызывают дегенеративных изменений керамики. Изучено влияние низкотемпературного «старения» во влажной среде на стабильность кристаллической структуры $t\text{-ZrO}_2$. Выявлено, что обработка керамики в

биологических растворах и во влажной среде не вызывает ее структурных и химических изменений.

5. В ходе совместных работ с Институтом цитологии РАН подтверждена биосовместимость керамики с клетками живых организмов, что позволяет использовать ее в качестве материала для имплантатов и эндопротезов.

6. Совместно с Первым Санкт-Петербургским государственным медицинским университетом им. акад. И.П. Павлова и Российским научным центром радиологии и хирургических технологий им. акад. А.М. Гранова проведены исследования керамики *in vivo*, которые свидетельствуют об отсутствии токсического влияния имплантатов на основе диоксида циркония на организм лабораторных животных. Хорошая васкуляризация соединительно-тканной капсулы, сформированной вокруг керамики, свидетельствует о том, что сосуды из нее способны прорасти в поры керамического имплантата.

Соответствие тематики диссертационной работы паспорту специальности.

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

Цель диссертационной работы заключалась в разработке 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.

Исследование, представленное в диссертации, представляет научно-квалификационную работу, направленную на последовательное решение вышеперечисленных научных задач.

Оценка содержания диссертации, ее завершенности

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), описания методов синтеза и исследований (глава 2), изложения основных результатов проведенных исследований (глава 3),

выводов, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы (225 наименований) и приложений. Общий объем работы составляет 150 страниц, включая 50 рисунков и 25 таблиц.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы, описаны использованные методы, изложены основные положения, выносимые на защиту, представлены сведения об апробации результатов диссертационной работы.

В главе 1 приведен обзор литературных данных: представлены общие сведения о полиморфизме диоксида циркония; приводится информация о способах стабилизации его высокотемпературных фаз; описывается механизм протекания процесса трансформационного упрочнения в керамике на основе $t\text{-ZrO}_2$, а также влияние на него степени тетрагональности; обсуждаются основные методы синтеза аэрогелей, ксерогелей и порошков и механизм агломерации частиц порошков на основе диоксида циркония, а также возможные пути ее минимизации; представлены общие сведения о применении аэрогелей, ксерогелей, порошков и керамики на основе диоксида циркония; показаны перспективные свойства наноструктурированных материалов.

На основании данных литературного обзора автором была сформулирована и обоснована цель диссертационной работы и определены наиболее перспективные методы и подходы для решения поставленных задач.

Глава 2 содержит описание методов синтеза, консолидации, а также методов характеристики и исследования материалов.

В главе 3 приведено обсуждение основных результатов, полученных в ходе выполнения работы.

Раздел 3.1 посвящен сравнительному исследованию морфологических особенностей микроструктуры аэрогелей и ксерогелей в системе $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$

Раздел 3.2 посвящен изучению влияния методов синтеза на физико-

химические свойства порошков на основе системы $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$, полученных гидротермальным методом и обжигом соосажденного ксерогеля при $600\text{ }^\circ\text{C}$ после низкотемпературной обработки.

Раздел 3.3 посвящен исследованию керамики в системе $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$. Для подтверждения наличия взаимосвязи между функциональным составом поверхности частиц порошков-прекурсоров и свойствами керамики были получены керамические компакты и определены значения открытой пористости и модуля упругости для каждого образца (раздел 3.3.1). Установлено, что керамика, полученная из осадка, не подверженного выдержке в маточном растворе, но с низкотемпературной обработкой обладает максимальным значением модуля Юнга (211.7 ГПа) и оптимальной открытой пористостью (6%).

Раздел 3.4 посвящен изучению ксерогелей и порошков в системах $ZrO_2-Y_2O_3$ и $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$. Исследование (раздел 3.4.1) порошка состава $(ZrO_2)_{0.97}(Y_2O_3)_{0.03}$, полученного обжигом соосажденного ксерогеля при $800\text{ }^\circ\text{C}$, с помощью электронной микроскопии показало, что он состоит из мелких частиц неправильной формы со средним размером 30 нм и агломератов с размерами $80-220\text{ нм}$.

В разделе 3.5 представлены результаты исследования структуры и свойств пористой керамики в системах $ZrO_2-Y_2O_3$ и $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$. В ходе изучения влияния индивидуальных порообразователей на свойства пористой керамики состава $(ZrO_2)_{0.97}(Y_2O_3)_{0.03}$ было установлено, что использование $20\text{ масс.}\% (NH_4)_2CO_3$ или $15\text{ масс.}\% Al(OH)_3$ не позволяет получать материал с открытой пористостью выше 45% . В разделе 3.6 приведены результаты исследования биоинертности и биосовместимости полученной керамики.

В разделе 3.7 представлены результаты исследования цитотоксичности полученной керамики. Результаты определения базовой цитотоксичности керамики в экспериментах *in vitro* (раздел 3.7.1), показали, что клетки (фибробласты человека) адгезируют на поверхности материала,

распластываются и пролиферируют, образуя клеточный монослой.

В разделе 3.7.2 описаны результаты исследования влияния керамики на основе $t\text{-ZrO}_2$ на состояние мышечной и соединительной тканей экспериментальных животных (самцы крыс) при внутримышечном введении.

Заключение диссертации содержит краткий перечень основных результатов и выводов.

Таким образом, диссертация содержит подробный литературный обзор по обозначенной актуальной теме исследования, обоснованную цель, перечень необходимых для ее достижения задач, содержит подробное описание методов и методик, необходимое количество экспериментальных результатов для проведения их анализа и представления научно обоснованных выводов.

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.

По материалам кандидатской диссертации опубликовано 11 работ в научных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных журналов и изданий ВАК РФ, 3 публикации в сборниках статей и 35 в сборниках материалов различных конференций, а также получен патент РФ.

Основные результаты работы были представлены на 8 всероссийских и международных конференциях. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в журналах, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, причем три издания имеют высокий рейтинг.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы.

Результаты работы 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 Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт цитологии Российской Академии наук» (ИНЦ РАН), Первого Санкт-Петербургского государственного медицинского университета имени академика И.П. Павлова Министерства здравоохранения РФ и высших учебных заведений, таких как Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «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.

Вопросы и замечания к диссертационной работе

При рассмотрении диссертации возникли следующие замечания и вопросы:

1. 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.

2. 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?
3. 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 ($d_{cp} = 2-10$ 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.
4. 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?

Указанные замечания не снижают общего положительного впечатления о выполненной диссертационной работе. Диссертация и автореферат написаны грамотно, оформлены в соответствии с требованиями ГОСТ 7.0.11 - 2011 «Диссертация и автореферат диссертации. Структура и правила оформления». Автореферат диссертации в достаточной степени отражает общее содержание диссертационной работы.

Заключение

На основании рассмотрения материала диссертации, автореферата и выступления соискателя на научном семинаре ведущая организация считает, что диссертационная работа Федоренко Н.Ю. представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, выполненную автором самостоятельно на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. В ней содержатся научно обоснованные решения проблемы в разработке 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.

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 (ред. от 01.10.2018, с изм. от 26.05.2020), а ее автор, Федоренко

Надежда Юрьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 — физическая химия.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры химии твердого тела, протокол № 91.08/12-04-2 от 30 октября 2020 г.

Заведующий кафедрой химии твердого тела, д.х.н.
(специальность 02.00.01 – неорганическая химия), профессор

Мурин Игорь Васильевич

Доцент кафедры химии твердого тела, к.х.н.
(специальность 02.00.21 – химия твердого тела),

Земцова Елена Георгиевна

Подпись проф. Мурина И. В. и доц. Земцовой Е.Г, заверяю

ЗАМЕСТИТЕЛЬ НАЧАЛЬНИКА
УПРАВЛЕНИЯ КАДРОВ
ГУОРП
ОС СУВОРОВА



Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»,

Адрес: 199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., д.7-9,

тел.: +7(812)36-36-636

E-mail: spbu@spbu.ru