

## ОТЗЫВ

официального оппонента по диссертации Аль-Зубайди Асаада Абдулхуссейна Мозана «Исследование физико-химических свойств металл-замещенного нанокристаллического кальций-дефицитного гидроксиапатита», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

Гидроксиапатит кальция (ГАП) широко изучается и применяется не только как основной компонент цементов специального (прежде всего, медицинского) назначения, но также может быть использован как активный наполнитель-модификатор для бетонов, задерживающих радиоактивные загрязнения. Гидроксиапатит кальция является эффективным сорбентом по отношению к уранил-иону в широком диапазоне концентраций радионуклида при различных значениях pH и может быть применен в качестве компонента противомиграционных барьеров в местах захоронения радиоактивных отходов. В связи с этим изучение металл-замещенного гидроксиапатита представляется достаточно важным.

Известно, что область использования гидроксиапатита кальция, как материала наиболее близкого по составу и структуре к минеральной компоненте костной ткани человека, сильно зависит от метода получения, структурных характеристик, которые определяются наличием примесей, а также от методов последующей обработки. Особый интерес представляют материалы на основе кальций-дефицитного металл-замещенного гидроксиапатита кальция, который имеет более хорошие характеристики по резорбируемости в организме человека, чем чистый ГАП.

Намеренное введение ионов примесей в структуру ГАП позволяет изменять структурные и физико-химические характеристики ГАП и материалов на его основе. В аспекте рассматриваемой работы свойства допированного ГАП могут быть использованы при создании новых материалов, например, для стоматологии, где люминесцентные свойства композитных цементов и микротвердость имеют большое значение для создания эстетически адекватных материалов, схожих с естественной эмалью зубов.

В связи с этим **актуальность** темы диссертации Аль-Зубайди А.А.М., посвященной реализации методики получения материалов на основе кальций-дефицитного гидроксиапатита с различными замещениями в катионной подрешетке, равно как и исследованию их физико-химических свойств, не вызывает сомнений.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения с выводами и списка цитируемой литературы. Содержание работы изложено на 110 страницах машинописного текста, включая 43 рисунка, 20 таблиц и список литературы из 132 литературных источников.

Основной целью работы является установление закономерностей изменения элементного и фазового состава, оптических и механических свойств гидроксиапатита, получаемого жидкофазным методом осаждения, при замещении в его кристаллической решетке атомов кальция атомами металлов Zn, Cu, Mg.

Не останавливаясь подробно на содержании диссертационного исследования, можно отметить следующие выносимые на защиту результаты, сформулированные в положениях и выводах:

1. Полученный жидкофазным способом гидроксиапатит с соотношением  $\text{Ca}/\text{P}=1.43$  является кальций-дефицитным нанокристаллическим гидроксиапатитом со средними размерами нанокристаллов  $\sim 50$  нм, которые обладают широкой полосой фотолюминесценции с максимумом 2.55 эВ.

2. Впервые обнаруженная фотолюминесценция образцов кальций-дефицитного гидроксиапатита с замещениями атомов кальция атомами Zn, Cu, Mg обусловлена комплексом дефектов, таких, как вакансии и примеси, в кристаллической решетке Ме-ГАП.

3. Определены пределы термической стабильности образцов кальций-дефицитного гидроксиапатита  $\text{Ca}_{10-x}((\text{HPO}_4)_y(\text{PO}_4)_{1-y})_6(\text{OH})_2$  и металлизированных твердых растворов гидроксиапатита с цинком и магнием  $\text{Ca}_{10-x-z}\text{Me}_z((\text{HPO}_4)_y(\text{PO}_4)_{1-y})_6(\text{OH})_2$  до  $400^{\circ}\text{C}$ .

4. Установлено концентрационное влияние замещающих атомов меди на фазовый состав образцов Си-ГАП: при замещении атомов кальция атомами меди до 1% ат. твердый раствор на основе КДГАП остается однофазным  $\text{Ca}_{10-x-z}\text{Cu}_z((\text{HPO}_4)_y(\text{PO}_4)_{1-y})_6(\text{OH})_2$ ; при большем содержании меди обнаружено формирование в образцах второй фазы  $\text{Ca}_{19}\text{Cu}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ .

5. Зависимость интенсивности ФЛ и микротвердости образцов Ме-ГАП от содержания металлов и термических режимов обработки показывает, что с увеличением температуры отжига интенсивность фотолюминесценции снижается за счет уменьшения количества дефектов, тогда как микротвердость увеличивается.

Научной новизной исследования является то, что экспериментально обнаружено существование предела стабильности (до  $400^{\circ}\text{C}$ ), для образцов недопированного кальций-дефицитного гидроксиапатита  $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_y(\text{PO}_4)_{1-y})_6(\text{OH})_2$  и металлизированного гидроксиапатита  $\text{Ca}_{10-x-z}\text{Me}_z((\text{HPO}_4)_y(\text{PO}_4)_{1-y})_6(\text{OH})_2$  что может быть непосредственно использовано при формировании покрытий и применении данных материалов в технологических процессах для разработки новых композитов.

Установлено, что при замещении атомов кальция атомами меди до 1% ат. твердый раствор на основе КДГАП остается однофазным  $\text{Ca}_{10-x-z}\text{Cu}_z((\text{HPO}_4)_y(\text{PO}_4)_{1-y})_6(\text{OH})_2$ . При большем содержании меди обнаружено формирование в образцах второй фазы  $\text{Ca}_{19}\text{Cu}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ . Данный факт имеет непосредственное практическое значение, свидетельствующее о том, что для получения образцов ГАП с большим содержанием меди необходимо использовать альтернативные методики.

С точки зрения развития и дальнейшего исследования полученных материалов интересными являются их оптические свойства, состоящие в том, что не только недопированный кальций-дефицитный гидроксиапатит с соотношением Ca/P=1.43 обладает широкой полосой фотолюминесценции с максимумом интенсивности при ~ 490 нм (2.55 эВ), но и допированный атомами различных металлов Zn, Cu, Mg КДГАП имеет подобную полосу ФЛ. Данный результат имеет практическую значимость для развития эстетических свойств цементов в стоматологии при реставрации зубной эмали.

**Достоверность** полученных в работе результатов основана на воспроизводимой методике получения материалов с заданными свойствами, диагностике их физико-химических свойств на высокоточных приборах с применением современного программного обеспечения и воспроизведением обнаруженных эффектов в ряде работ российских и зарубежных авторов.

Результаты, полученные диссертантом, представляют **практическую ценность**, поскольку могут быть использованы для создания технологии получения нанокристаллического гидроксиапатита и композитов на его основе для стоматологических применений и для создания покрытий имплантатов.

Вместе с тем, можно сформулировать следующие замечания по диссертационной работе:

1. По результатам исследования температурной стабильности образцов обсуждаются только три основных значения температуры 100, 200 и 400 °C. Наверное, следовало бы провести более детальное исследование зависимости фазового состава от температуры для более точного определения начала образования второй фазы в медь-замещенных ГАП.

2. В Таблице 3.11 Главы 3 приводятся размеры нанокристаллов ГАП, полученные из рентгеновских данных по уширению дифрактометрических линий с помощью соотношения Дебая-Шерерра, без оценки погрешности.

3. Для изучения механических свойств ГАП с помощью измерений микротвердости образцов использование лишь одного значения нагрузки 50 г явно недостаточно.

4. В качестве пожелания можно отметить, что для более полного исследования физической природы центров люминесценции следовало бы использовать в дополнение к имеющимся метод электронного парамагнитного резонанса, чувствительного к разного рода дефектам в структуре ГАП.

Однако, вышеперечисленные недостатки не снижают общей положительной оценки диссертации.

Рассматривая диссертационную работу Аль-Зубайди А.А.М. следует отметить, что она является законченной научно-исследовательской работой, обладающей актуальностью, новизной, большим экспериментальным материалом по изучению физико-химических свойств нанокристаллических материалов на основе замещенного гидроксиапатита кальция, которая характеризует вполне достаточную квалификацию автора.

Текст диссертации Аль-Зубайди А.А.М. изложен в доступной форме и снабжен достаточным количеством иллюстраций. Полученные в диссертации результаты имеют важное научное и практическое значение.

Содержание диссертации с необходимой полнотой отражено в автореферате. Основные результаты работы достаточно подробно опубликованы в научных статьях в зарубежных и отечественных изданиях.

Диссертация Аль-Зубайди А.А.М. «Исследование физико-химических свойств металл-замещенного нанокристаллического кальций-дефицитного гидроксиapatита» удовлетворяет всем требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям (Постановление от 24.09.2013 г. № 842), ее содержание соответствует специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния», а Аль-Зубайди Асаад Абдулхусsein Мозан заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук.

Официальный оппонент,  
профессор кафедры физики,  
Воронежский государственный  
архитектурно-строительный университет,  
Д. Х. Н., доцент  
Воронежский ГАСУ: 394006, г. Воронеж, ул.  
20-летия Октября, д. 84.  
Тел: (473) 2-71-50-04; tutov\_ea@mail.ru



Тутов Е.А.

