

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

«Южный федеральный университет»

На правах рукописи



КОЛОМЕНСКАЯ ЕКАТЕРИНА РОМАНОВНА

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СТРОНЦИЙСОДЕРЖАЩИХ
ОКСИДОВ**

2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы (физико-математические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, профессор
Солдатов Александр Владимирович

Ростов-на-Дону

2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава I. Обзор стронцийсодержащих оксидов	12
1. Применение стронцийсодержащих оксидов в костной инженерии	12
1.2 Обоснование выбора материала.....	17
1.3 Композиционные материалы на основе стронцийсодержащих ванадатов	23
1.3.1 Синтез и интеграция в матрицы	27
1.4 Методы получения скаффолдов	30
1.5 Выводы главы I.....	36
Глава II. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ	38
2.1 Двойной фосфат стронция-германия SrGeP_2O_8	38
2.1.1 Расчёт стабильности структуры.....	38
2.1.2 Синтез исходной керамики SrGeP_2O_8	38
2.1.3 Синтез с использованием порообразователей.....	39
2.2 Композит $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{--SnO}_2$	40
2.2.1 Оценка стабильности структуры	40
2.2.2 Твердофазный синтез композита $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{--SnO}_2$	41
2.3 Описание применённых методов диагностики, условий проведения экспериментов и экспериментальных установок	42
2.3.1 Методы диагностики с использованием рентгеновского излучения.....	42
2.3.2 Методы электронной микроскопии.....	43
2.3.3 Изучение адсорбции на поверхности	43
2.3.4 ИК-спектральные методы диагностики	45
2.3.5 Методы исследования диэлектрических и каталитических свойств материала.....	46
2.3.6 Методы измерения пористости материала	46
2.3.7 Импедансная спектроскопия	47
2.3.8 Применение методов машинного обучения	48
2.3.9 Исследование антибактериальных свойств	49
2.3.10 Определение жизнеспособности клеток	50
2.4 Выводы главы II	51
Глава III. Физико-химические свойства двойного фосфата стронция-германия ...	53
3.1 Расчёт стабильности для структуры двойного фосфата стронция-германия ...	53
3.1.1 Получение и анализ структуры скаффолда на основе двойного фосфата стронция-германия	55

3.1.2 Анализ дифракции и фазового состава скаффолдов	57
3.1.3 Просвечивающая электронная микроскопия для изучения структуры	61
3.1.4 Изучение адсорбции белка на поверхности скаффолда	63
3.1.5 Рентгенофлуоресцентный анализ скаффолдов	65
3.1.6 Изучение пористости скаффолдов методом низкотемпературной сорбции N ₂	67
3.1.7 Анализ FTIR-спектров синтезированных скаффолдов	72
3.2 Пористость скаффолдов по данным обработки SEM-изображений	74
3.2.1 Алгоритмическая модель вычисления характеристик пористых материалов	77
3.2.2 Усовершенствование сегментации при анализе изображений	82
3.2.3 Применение модели компьютерного зрения	88
3.2.4 Методы машинного обучения для характеристики пористых материалов ...	90
3.3 Анализ биологической активности скаффолдов	92
3.3.1 Исследование цитотоксичности скаффолдов на клетках линии HEK-293	95
3.4 Выводы главы III	97
Глава IV. Физико-химические свойства композита Sr _{0.5} Sn _{0.5} V ₂ O ₆ –SnO ₂	99
4.1 Анализ дифракции и фазового состава композита	99
4.2 Синхронный термический анализ композита	105
4.3 Диэлектрические свойства и проводимость	107
4.4 Импедансная спектроскопия	110
4.5 Каталитические свойства	115
4.6 Изучение термодинамической стабильности Sr _{0.5} Sn _{0.5} V ₂ O ₆	118
4.7 Оптические свойства	120
4.8 Оценка предсказательной способности глубокого обучения	122
4.9 Выводы главы IV	125
Заключение	126
Список используемых в тексте аббревиатур и сокращений	129
Словарь терминов	131
Список литературы	132
Публикации автора	155
Приложение 1	157

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. Стронцийсодержащие оксиды находят широкое применение в различных высокотехнологичных областях, в основном благодаря способности ионов стронция (Sr^{2+}) улучшать электрохимические, каталитические и биологические свойства материалов. Стронцийсодержащие композиты используют для создания сенсоров и электронных элементов благодаря их высокой проводимости и каталитической активности. Пленки на основе SrVO_3 сочетают в себе высокую проводимость и оптическую прозрачность, что делает их незаменимыми при производстве «умных» окон и дисплеев [1]. Композиты на основе SrV_2O_6 выступают в качестве химических сенсоров и биосенсоров для определения лекарственных веществ [2] и химических молекул [3]. В твердооксидных топливных элементах стронций выступает в качестве легирующей добавки в перовскитах (например, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$). Замещение ионов лантана (La^{3+}) на стронций (Sr^{2+}) создает дефекты кристаллической решетки (дырки), что резко повышает ионную и электронную проводимость материала, что критически важно для эффективности катода. Перовскиты со стронцием, такие как $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$, исследуются в качестве альтернативных анодов, устойчивых к коксованию [4-6]. Стронцийсодержащие оксидные материалы представляют интерес для каталитических и фотокаталитических процессов благодаря сочетанию термической устойчивости, структурной вариативности и возможности направленного изменения дефектного состояния кристаллической решетки. В частности, оксиды и сложные оксидные фазы, содержащие Sr, рассматриваются как катализаторы глубокого окисления углеводородов [7], и окислительной деструкции органических загрязнителей [8]. Для фотокаталитических процессов существенное значение имеют не только химический состав материала, но и его морфология, кристалличность, ширина запрещенной зоны, удельная площадь поверхности, а также параметры облучения — интенсивность света и длина волны [9]. Поэтому переход к нанометровому масштабу является не только способом увеличения площади поверхности, но и

инструментом управления структурно-чувствительными свойствами материала. В этом контексте фотоактивные наночастицы рассматриваются как перспективные объекты для очистки воды, разложения органических загрязнителей и процессов, связанных с преобразованием энергии [10].

Отдельное направление применения стронцийсодержащих соединений связано с биокерамическими материалами, для которых присутствие Sr может способствовать проявлению остеоиндуктивных свойств. Подобный состав материала важен при лечении остеопороза, он стимулирует рост новой костной ткани и подавляет разрушение кости. [11-13]. Помимо изготовления индивидуальных имплантов, стронцийсодержащие материалы могут служить в качестве покрытий для титановых имплантов [14]. Заболевания костей являются серьезной проблемой в связи с повышенной распространенностью в среднем возрасте. Увеличение продолжительности жизни и старение населения приводят к возрастанию количества патологий, связанных с ортопедией. В результате кость является второй по распространенности трансплантируемой тканью во всем мире [15]. Эти проблемы привели к значительному объему исследований в области инженерии костной ткани, направленных на разработку новых материалов для создания скаффолдов (биомиметических каркасов) вместо традиционных костных трансплантатов.

В данном диссертационном исследовании исследуются два пути применения стронцийсодержащих оксидов, рассматривается разработка и создание перспективного антибактериального материала для костных имплантов на основе SrGeP_2O_8 , а также наноструктурированного катализатора $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{--SnO}_2$ для извлечения водорода путем расщепления воды.

Таким образом, данное диссертационное исследование посвящено **актуальной теме** и направлено на получение и диагностику новых эффективных материалов костных имплантов, а также катализаторов на основе стронцийсодержащих оксидов.

Объектами исследования являются целевые физико-химические свойства стронцийсодержащих оксидов.

Степень разработанности темы. Проработанность исследований в области стронцийсодержащих оксидов можно охарактеризовать как глубокую и многогранную, но при этом крайне неравномерную по отдельным направлениям. Энергетика и твердооксидные топливные элементы является, пожалуй, самой проработанной областью. Исследования ведутся на всех уровнях разработки начиная с квантовой теории до практической сборки прототипов. Биомедицина еще одна область с высокой и быстро растущей проработанностью. Здесь стронций проявляет себя как биологически активный элемент. Оптоэлектроника представляет собой активно растущую область, которая сфокусирована на «инженерии» свойств. Области катализа можно отнести к быстроразвивающимся в них стронций и его соединения выступают, как активные компоненты для расщепления органических загрязнителей, как сорбенты, а также в качестве функциональных материалов. В качестве новых направлений для разработки можно выделить спинтронику и поиск новых классов соединений для решения задач материаловедения. Поэтому данная диссертация посвящена актуальной теме, а именно поиску и разработке новых стронцийсодержащих оксидов для применения в таких важных областях, как медицина и катализ.

Предметом исследования в рамках изучаемого объекта служат микроструктура и динамические свойства кристаллической решетки.

Цель данного диссертационного исследования заключалась в разработке, получении и изучении физико-химических свойств новых стронцийсодержащих материалов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. С использованием методов машинного обучения, в частности графовой нейронной сети, рассчитать стабильность кристаллической структуры SrGeP_2O_8 .
2. Синтезировать двойной фосфат стронция-германия SrGeP_2O_8 , установить его структуру методом рентгеновской дифракции.
3. Синтезировать серию пористой керамики, провести характеризацию образцов методами просвечивающей электронной микроскопии высокого

разрешения, рентгеновской порошковой дифракции, рентгенофлуоресцентного анализа, ИК-спектроскопии и др.

4. Провести оценку антибактериальной активности на штаммах бактерий, а также исследовать цитотоксичность образцов с использованием клеток линии HEK-293.
5. Разработать методы для изучения и измерения пористости каркасных структур на основе изображений, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (SEM).
6. Разработать методику синтеза и провести синтез наноструктурированного композита $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{--SnO}_2$.
7. Исследовать физико-химические характеристики композита $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{--SnO}_2$: фазовый состав, оптические, диэлектрические и фотокаталитические свойства.

Методология и методы диссертационного исследования. Исследуемые в данной работе составы SrGeP_2O_8 , скаффолды на его основе и композит $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{--SnO}_2$ получены методом твердофазной реакции. Кристаллическую структуру изучали методом рентгеновской дифракции. Морфологию образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии. Пористость материалов изучалась методом BET. Методами ИК- и оптической спектроскопии изучали функциональные свойства. Диссипативные свойства исследовались методом импедансной спектроскопии.

Материалы диссертации соответствуют следующим пунктам **Паспорта научной специальности 2.6.6 «Нанотехнологии и наноматериалы» (отрасль наук – физико-математические)**:

1. Методы получения наноматериалов, композитных структур, структур пониженной размерности, приборов, интегральных устройств на их основе.
2. Структурные, морфологические и механические свойства наноматериалов и композитных структур на их основе.

6. Оптические и фотоэлектрические явления в наноматериалах и композитных структурах.

11. Диагностика наноматериалов и наноструктур.

Научная новизна. При выполнении диссертационного исследования впервые:

- Рассчитана и предсказана стабильность структуры двойного фосфата стронция-германия SrGeP_2O_8 методами машинного обучения.
- Синтезирована серия пористых каркасных структур на основе двойного фосфата стронция-германия SrGeP_2O_8 , изучены пористость и морфология пор.
- Установлена антибактериальная активность скаффолда на основе SrGeP_2O_8 на штаммах бактерий, а также изучена цитотоксичность на человеческих клетках.
- Разработан алгоритм для анализа и сегментации изображений каркасных структур, полученных методом сканирующей электронной микроскопии.
- Разработана и осуществлена методика твердофазного синтеза композита $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{--SnO}_2$.
- Изучены диэлектрические, электрохимические, а также фотокаталитические свойства композита $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{--SnO}_2$.

В результате сформулированы следующие положения, выносимые на защиту:

1. Установлено, что химический состав порообразователя при термообработке керамики, содержащей SrGeP_2O_8 , является фактором управления фазовым составом, размером кристаллитов и пористой архитектурой скаффолдов: в зависимости от материала порообразователя формируются фазы, содержащие: SrGeP_2O_8 , GeO_2 , SrP_2O_6 , фазы с преобладанием GeO_2 . Полученные скаффолды обладают различным объёмом пор и удельной площадью поверхности.
2. Установлено, что совместный синтез оксидов V_2O_5 , SrO , SnO_2 приводит к образованию двухфазного композита $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{--SnO}_2$ с частицами нанометрового масштаба с преобладающими диэлектрическими свойствами. Методом атомистического моделирования показано, что $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6$

представляет собой метастабильное соединение, существующее за счет конфигурационной энтропии и кинетически захваченных конфигураций.

3. Установлено, что для температурной зависимости электрической ёмкости объёма зёрен нанокompозита $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{--SnO}_2$ характерны два участка с отрицательным температурным коэффициентом емкости, расположенные левее $260\text{ }^\circ\text{C}$ и правее $450\text{ }^\circ\text{C}$. Резкое падение CPE вблизи $270\text{ }^\circ\text{C}$ обусловлено восстановлением олова в SnO_2 , а широкий максимум в окрестности $420\text{ }^\circ\text{C}$ связан с образованием кислородных вакансий вследствие изменения степени окисления V, что подтверждается уменьшением его массы. Сопротивление объёмной части зёрен, границ зёрен и импеданса Варбурга монотонно уменьшаются с ростом температуры, а энергия активации релаксационных процессов претерпевает изломы при указанных температурах.

Теоретическая и практическая значимость. Результаты, полученные в данной диссертационной работе, расширяют представления о физико-химических свойствах стронцийсодержащих оксидов. Новый материал с пористой архитектурой на основе двойного фосфата стронция-германия SrGeP_2O_8 , обладает антибактериальными свойствами, что делает его подходящим для изготовления костных имплантов. Композит $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{--SnO}_2$ может применяться в качестве фотокатализатора для извлечения водорода путем расщепления воды.

Результаты данной диссертационной работы могут использоваться для усовершенствования и модернизации технологий получения стронцийсодержащих материалов с заданными свойствами.

Надёжность и достоверность полученных результатов и сделанных в работе заключений подтверждена публикациями в ряде высокорейтинговых изданий первого и второго квартиля индексируемых Scopus и Web of Science. Ключевые эксперименты проведены с использованием современного оборудования и лицензионного программного обеспечения. Обработка, анализ и интерпретация полученных результатов осуществлены с использованием современных методов обработки данных. Противоречия сформулированных

результатов и положений с современными концепциями естественно-научных дисциплин и направлений отсутствуют.

Апробация основных результатов исследования происходила на всероссийских и международных конференциях и школах.

1. V Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ В УСЛОВИЯХ АРКТИКИ» (Якутск, 2022).
2. International school for young researchers «SYNCHROTRON RADIATION AND SMART NANOMATERIALS» (Ростов-на-Дону, 2022).
3. 17-я курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа (Москва, 2023).
4. Первая всероссийская конференции по компьютерному материаловедению (Москва, 2023).
5. «Eighth International Scientific Conference “Intelligent Information Technologies for Industry” (ITI’24)» (Harbin, China 2024).
6. «Ninth International Scientific Conference Intelligent Information Technologies for Industry” (ITI’25)» (Сочи, 2025).
7. XI Всероссийская научно-практическая конференция «Химия: достижения и перспективы» (Ростов-на-Дону, 2026).

Публикации. По теме исследования автором опубликовано 7 работ, из которых 3 научные статьи в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus [A1-A3], 2 статьи в сборниках трудов конференций, индексируемых в Scopus, и 2 иных публикации в журналах Scopus/WoS и индексируемых ВАК. А также опубликовано 5 тезисов докладов в материалах международных конференций и школ, проводившихся как в России, так и за рубежом.

Личный вклад автора. Основная часть включенных в диссертацию результатов получена автором лично или в соавторстве с коллегами. Непосредственно автором работы была разработана методика синтеза нового стронцийсодержащего композиционного материала. Самостоятельно проведен

синтез двойного фосфата стронция-германия SrGeP_2O_8 , серии пористых скаффолдов на его основе и композита $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{--SnO}_2$. Проведен анализ полученных материалов. Изучены структуры материалов методом рентгенофазового анализа, установлен фазовый состав всех образцов. Произведены измерения оптических, фотокаталитических и морфологических свойств структур. Также автором подготовлены рукописи научных публикаций и диссертации, обобщены результаты и сделаны основные выводы работы.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения и списка использованной литературы. Объем диссертации 159 страниц, в том числе 38 рисунков, 13 таблиц, 23 страницы списка литературы, включающих 191 наименование, и 2 страницы списка авторских публикаций, включающих 7 наименований, обозначенных литерой А.

Глава I. Обзор стронцийсодержащих оксидов

1.1 Применение стронцийсодержащих оксидов в костной инженерии

Стронцийсодержащие материалы находят широкое применение в различных областях науки и техники. Стронцийсодержащая керамика является одним из наиболее перспективных направлений в тканевой инженерии кости. Ионы стронция (Sr^{2+}) обладают уникальным двойным действием: они одновременно стимулируют остеогенез (формирование новой кости остеобластами) и подавляют остеокластную резорбцию (разрушение кости). Это делает их идеальными кандидатами для восстановления критических костных дефектов [7, 16, 17].

Дефекты и функциональные нарушения костей стали глобальной проблемой здравоохранения. Восстановление костной ткани стало одной из основных клинических и социально-экономических потребностей в связи с возрастающим социальным развитием и старением населения. Современные методы лечения повреждений костей в значительной степени ориентированы на замещение утраченной кости аллогенными или аутогенными костными трансплантатами, которые ограничены многими аспектами. Ограниченный объём донорского материала, а также риски с его изъятием [18], потенциальная передача заболеваний, иммунный ответ [19]. Металлические материалы, такие как нержавеющая сталь, хром-кобальтовые и титановые сплавы, десятилетиями используются в качестве имплантатов, особенно в несущих зонах [20-22]. Керамика, полимеры, аутооттрансплантаты и аллотрансплантаты также используются для подходов к регенерации, особенно в ненесущих областях или в областях, которые подвергаются относительно небольшим нагрузкам. Важно, чтобы имплантат учитывал три биологических фактора, такие как трение, смазка и износ [23]. Имплантаты, керамика из фосфата кальция, аутооттрансплантаты, аллотрансплантаты и полимеры стали более популярными в качестве заменителей кости, особенно с идеей регенерации костной ткани. Разрабатываются

инновационные биоматериалы, которые позволяют проводить скоординированное и хорошо контролируемое лечение переломов костей и потери костной массы, чтобы в итоге снизить потребность в аутологичных или аллогенных костных трансплантатах [24]. Современные инженерные технологии позволяют создавать синтетические, сложные, биомиметические биоматериалы со свойствами, близкими к свойствам натуральной кости, и хорошей биосовместимостью [25]. Чтобы обеспечить соответствие всем этим требованиям, биоактивные молекулы соединяются со структурными компонентами каркаса для получения конечного продукта с желаемыми физическими, химическими и биологическими свойствами. Биологически активные молекулы, которые используются для стимулирования регенерации костей, включают белковые факторы роста, пептиды, аминокислоты, гормоны, липиды и флавоноиды [26, 27]. Полимерные материалы, обычно используемые в исследованиях в области инженерии костной ткани, можно разделить на природные полимерные материалы и синтетические полимерные материалы. Среди них природные полимеры включают коллаген, фибрин, хитин, гиалуроновую кислоту, альгинат натрия, хитозан [28, 29]. Синтетические полимеры включают полимолочную кислоту (PLA), полигликолевую кислоту (PGA), поли (молочно-со-гликолевую кислоту) (PLGA), поливиниловый спирт (PVA), поликапролактон (PCL), полиамид [30]. Природные полимерные материалы обладают хорошей биосовместимостью и, таким образом, способствуют улучшению свойств клеток. Однако они сложны в изготовлении, имеют ограниченную технологичность, воспроизводимость, высокий риск загрязнения, а также нестабильность и вариабельность свойств. По сравнению с природными полимерными материалами, синтетические полимерные материалы обладают стабильными химическими свойствами и могут быть модифицированы для получения специфических свойств [31]. Синтетические полимерные материалы в основном существуют в виде каркасов для восстановления костей, а композитные материалы с тканевыми клетками, факторами роста и другими материалами могут повысить биологическую активность и биосовместимость самого материала [32]. Для успешной костной регенерации необходимо сочетание несколько

компонентов. Основной каркас, который сможет обеспечить трехмерную матрицу для клеток, прикрепление, рост и механическую поддержку. В этот каркас помещаются клетки, которые могут формировать функциональный матрикс. Третьим компонентом выступают биоактивные молекулы, такие как факторы роста, которые могут индуцировать образование целевой ткани. Инженерия костной ткани на основе скаффолдов имеет большие перспективы для будущего лечения костных дефектов. Несмотря на то, что предлагаются остеопроводящие материалы, такие как керамика на основе гидроксиапатита и трикальцийфосфата, а также некоторые биоразлагаемые полимеры, в последнее время большой интерес был сфокусирован на использовании остеоиндуктивных материалов, таких как деминерализованный костный матрикс или производные кости [33, 34]. Современные технологии тканевой инженерии обеспечивают новый подход к регенерации костей. Инженерия костной ткани включает в себя имплантацию композита, состоящего из стволовых клеток, факторов роста и материала каркаса, которые известны как три важнейших элемента, в область дефекта. Были адаптированы различные стратегии для изучения взаимодействия биологически активных молекул со строительными материалами для поддержания активности и обеспечения контролируемого высвобождения [35, 36]. Наиболее изученным материалом является стронцийзамещенный гидроксиапатит. Часть ионов кальция (Ca^{2+}) в кристаллической решетке гидроксиапатита ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) замещается на Sr^{2+} . Степень замещения может варьироваться, что позволяет тонко настраивать свойства материала. Замещение стронцием повышает растворимость гидроксиапатита в физиологических жидкостях, что ускоряет процессы биodeградации материала и замещение его собственной костной тканью [37]. Ионы Sr^{2+} , особенно в высоких локальных концентрациях при растворении, проявляют антибактериальную активность против ряда патогенов. Это снижает риск послеоперационных инфекций, серьезного осложнения при имплантации [38]. При лечении остеопороза стронций активно участвует в процессах минерализации и остеointеграции [39].

Еще одним материалом, обладающим более высокой скоростью резорбции *in vivo* по сравнению с гидроксиапатитом, является стронцийзамещенный β -трикальцийфосфат (Sr- β -TCP). Замещение части кальция в структуре β -Ca₃(PO₄)₂ на стронций может незначительно улучшать прочностные характеристики керамики, например микротвердость и модуль упругости по сравнению с чистым β -TCP. Ряд исследований показывает, что Sr- β -TCP способствует образованию новых кровеносных сосудов, что критически важно для васкуляризации и выживания регенерирующей костной ткани [40-42].

Стронцийсодержащие материалы эффективно поглощают рентгеновское излучение, что позволяет врачу контролировать положение пломбы или имплантата [43].

Стронцийзамещенную керамику вводят в виде микро- или наночастиц в биоразлагаемые полимерные матрицы для создания композитных материалов скаффолдов для тканевой инженерии кости. Жесткие частицы керамики действуют как армирующий наполнитель: повышают модуль упругости композита, приближая его к характеристикам кортикальной кости, увеличивают прочность на сжатие и растяжение, замедляют скорость деградации полимера, обеспечивая более плавную передачу механической нагрузки восстанавливающейся кости [44-46]. Таким образом, фосфатные материалы, содержащие в своем составе стронций, являются перспективными кандидатами для создания костных имплантов.

Стронцийсодержащие материалы находят широкое применение во многих химических процессах благодаря своей структуре и свойствам. В последние годы возрос интерес к ванадатам, содержащим двухвалентный катион, благодаря структурным характеристикам, превосходным оптическим и электрокаталитическим свойствам [47-50]. Структура ванадатов, содержащих крупные двухзарядные катионы, такие как Sr²⁺ или Ba²⁺, в ряде случаев может быть сопоставлена с цепочечными мотивами, характерными для ванадатов щелочных металлов. Благодаря особенностям кристаллического строения такие соединения представляют интерес для исследования структурных перестроек, индуцируемых высоким давлением [51]. Отдельное направление связано с получением композитов

на основе стронцийсодержащих фаз. Так, введение β -фазы нитрида углерода (β - C_3N_4) может приводить к уменьшению ширины запрещенной зоны и смещению фотоотклика материала в видимую область спектра [52]. В композиционных материалах гексаалюминат стронция $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ может выполнять функцию армирующего наполнителя: кристаллы этой фазы препятствуют распространению трещин и тем самым способствуют повышению прочностных характеристик материала [53].

В литературе описан ряд смешанных оксидов системы Sr-V-O , включая SrVO_3 , $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$, $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ и SrV_2O_6 [51, 54–56]. Среди них особое внимание привлекает SrVO_3 , для которого характерны перовскитная структура и металлический тип электронного поведения [57, 58]. Сочетание этих особенностей определяет интерес к SrVO_3 как к материалу для оптоэлектронных устройств и прозрачных проводящих покрытий. Другие ванадаты стронция, в частности SrV_2O_6 , также рассматриваются как функциональные оксидные материалы; для них описаны оптические свойства в ближней и средней инфракрасной областях спектра [56, 59], а также возможность применения в электрохимическом обнаружении органических молекул [60, 61].

Физико-химические и электронные свойства оксидных материалов существенно зависят от морфологии, размера частиц и степени структурной организации. При переходе к микро- и нанометровому масштабу возрастает роль поверхности, дефектности и межфазных границ, что делает контроль условий синтеза принципиально важным. Вместе с тем получение низкоразмерных структур с однородной морфологией и их организация в упорядоченные трехмерные архитектуры остаются сложной задачей [61–64]. Известно, что технология легирования или деформирования может изменить электронное поведение материала [65–67], а разработка наноструктур, проектирование конструкций и создание композитов позволяют достичь желаемых функциональных свойств [68, 69].

1.2 Обоснование выбора материала

Соединения с формулой $M^{II}M^{IV}(PO_4)_2$ (M^{II} – двухвалентный металл, M^{IV} – четырёхвалентный металл) интенсивно изучались в течение нескольких десятилетий. Этот класс соединений продолжает представлять интерес с точки зрения кристаллической структуры [70, 71], оптических [72, 73], термодинамических [74] и электрических свойств [75]. Они также оказались интересны как люминесцентные материалы, основанные на взаимосвязи между составом и кристаллической структурой этих соединений [70, 76].

Соединения $M^{II}M^{IV}(PO_4)_2$ изучаются на предмет их потенциального применения в области атомной промышленности в качестве матрицы для кондиционирования актинидных радиоактивных отходов, либо в качестве продуктов реакции отработавшего ядерного топлива с трибутилфосфатом во время переработки [77]. $M^{II}M^{IV}(PO_4)_2$ структуры происходят из двух разных архетипов: структуры чералита, за некоторыми исключениями, которые также описаны в литературе [78-80]. Чералит – безводный фосфатный минерал с идеальной химической формулой $CaTh(PO_4)_2$; он изоморфен хаттониту и монациту, ранее был известен как брабантит и явапайит ($KFe^{3+}(SO_4)_2$). Соотношение радиусов катионов, по-видимому, является наиболее важным параметром. Соотношение между ионными радиусами двухвалентных и четырехвалентных катионов в производных явапайита приводит к упорядочению этих катионов в хорошо дифференцированные многогранники, тогда как чералит является единственной неупорядоченной структурой, обнаруженной в соединениях $M^{II}M^{IV}(PO_4)_2$ и явапайите [78, 81–83]. На рисунке 1.1 представлены кристаллические структуры ($KFe^{3+}(SO_4)_2$) (а) и $CaTh(PO_4)_2$ (б).

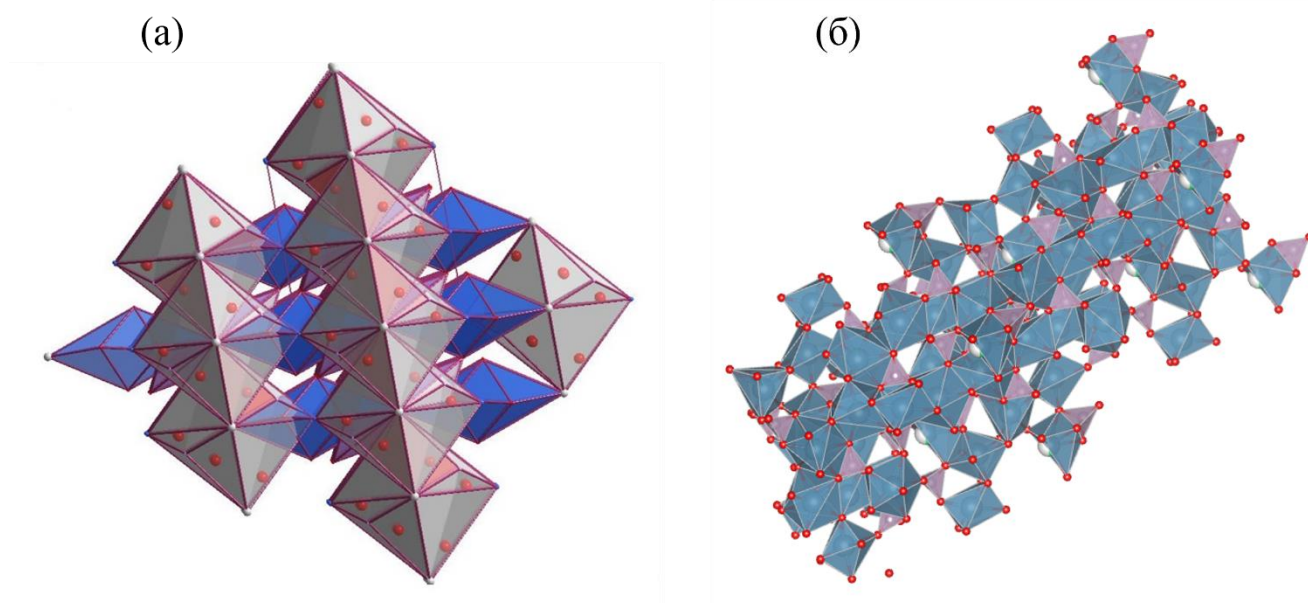


Рисунок 1.1 – Кристаллические структуры $(\text{KFe}^{3+}(\text{SO}_4)_2)$ (а) и $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$ (б)

Явапайит $(\text{KFe}^{3+}(\text{SO}_4)_2)$ кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $C2/m$. Структура построена из трёх типов полиэдров: калиевых искаженных многогранников, октаэдров FeO_6 и тетраэдров SO_4 . Катион K^+ имеет координационное число (КЧ) = 10 и связан с десятью атомами кислорода O^{2-} образующими сильно искажённый многогранник, обычно его описывают как двухшапочную квадратную антипризму или иную фигуру, характерную для крупных катионов в плотных упаковках кислородных атомов. Длины связей $\text{K} - \text{O}$ неодинаковы и лежат в интервале 2.88–3.17 Å. Разброс длин связей указывает на заметное искажение полиэдра. Атом Fe^{3+} координирован шестью атомами O^{2-} , с образованием искажённого октаэдра FeO_6 . В этом октаэдре выделяются две короткие связи $\text{Fe} - \text{O}$ длиной 1.99 Å и четыре более длинные связи – 2.04 Å. Октаэдры FeO_6 имеют общие углы с шестью эквивалентными тетраэдрами SO_4 . Каждый атом кислорода, принадлежащий октаэдру, одновременно соединяет FeO_6 с SO_4 , формируя трёхмерный каркас. Такая топология характерна для структур типа “лангбейнит” или “явапайита”, где сульфатные тетраэдры и железокислородные октаэдры чередуются, создавая каналы или полости для крупных катионов K^+ . Атом серы S^{6+} образует тетраэдры SO_4 , что является стандартной

координацией для сульфат-ионов. Длины связей S–O варьируются в пределах 1.46–1.51 Å. Этот разброс типичен для сульфатных групп, участвующих в неэквивалентных типах связывания.

Каждый тетраэдр SO_4 имеет общие углы с тремя эквивалентными октаэдрами FeO_6 , то есть три из четырёх вершин тетраэдра одновременно принадлежат железокислородным октаэдрам. Это обеспечивает жёсткую связность каркаса. Четвёртая вершина может быть направлена в полость, где находится калий, либо участвовать в связях с K^+ , что отражается в разных типах позиций кислорода. Углы наклона октаэдров FeO_6 , соединённых вершинами находятся в диапазоне 32–43°. Также различие длин связей наблюдается у связей S–O в диапазоне 1.46–1.51 Å. Кислород O^{2-} имеет три неэквивалентные позиции. В первой позиции кислород образует связи с одним атомом Fe^{3+} и одним атомом S^{6+} . При этом угол Fe–O–S составляет примерно 150°. Такая конфигурация характерна для “мостиковых” атомов кислорода, соединяющих октаэдр и тетраэдр; угол, близкий к 150°, а не к 180°, указывает на некоторое изгибание мостика, что снижает напряжение в каркасе. Во второй позиции O^{2-} связан в искаженной геометрии с тремя эквивалентными атомами K^+ и одним атомом серы S^{6+} . В третьей позиции O^{2-} связан в 2-координатной геометрии с одним атомом K^+ , одним атомом Fe^{3+} , и одним атомом S^{6+} . Данный атом кислорода одновременно входит в состав октаэдра FeO_6 , тетраэдра SO_4 и дополнительно взаимодействует с калием. Такое тройное связывание ещё сильнее уплотняет структуру и уменьшает подвижность кислорода. [84]. Наличие трёх неэквивалентных кислородных позиций отражает сложную систему связей в явапайите. Жёсткий каркас из чередующихся октаэдров FeO_6 и тетраэдров SO_4 создаёт каналы, в которых размещаются крупные катионы K^+ с $\text{KЧ}=10$. Искажения полиэдров из-за различия длин связей K–O, Fe–O, S–O и широкий диапазон углов наклона октаэдров свидетельствуют о значительной гибкости структуры, что может влиять на термическую стабильность минерала, его способность к ионному обмену и оптические свойства.

Чералит - фосфат кальция и тория состава $(\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2)$ кристаллизуется в триклинной пространственной группе P-1. Структура является трёхмерной и

построена из сложного каркаса, образованного полиэдрами вокруг катионов Ca^{2+} , Th^{4+} и P^{5+} , связанных общими вершинами атомами кислорода. Ca^{2+} имеет КЧ = 9 и связан с девятью атомами кислорода O^{2-} , которые образуют искажённую координационную фигуру (обычно трёхшапочную тригональную призму или близкую к ней). Длины связей $\text{Ca}-\text{O}$ неодинаковы и лежат в интервале 2.44 – 2.93 Å, что типично для девятивершинной координации кальция в фосфатах. Th^{4+} имеет КЧ=10 и связан с десятью атомами O^{2-} . Каждый атом Th^{4+} координирует десять атомов кислорода, образуя искажённую двушапочную квадратную антипризму. Длины связей $\text{Th}-\text{O}$ варьируются в диапазоне 2.41 – 2.94 Å, что отражает гибкость координационной сферы крупного катиона Th^{4+} . В структуре атом P^{5+} имеет две эквивалентные позиции, в обеих реализуется тетраэдрическая координация. В первой атом P^{5+} связан с четырьмя атомами кислорода, образующими практически правильный тетраэдр. Длины связей $\text{P}-\text{O}$ лежат в узком интервале 1.54 – 1.57 Å, что характерно для полностью упорядоченных фосфатных тетраэдров. Во втором положении атом P^{5+} также связан с четырьмя атомами кислорода O^{2-} в тетраэдрической координации. Три связи короткие (1.55 Å) и одна более длинная (1.57 Å). Такое различие может быть обусловлено неравноценными ролями кислородных вершин в связях с другими катионами (Ca , Th). Атомы кислорода O^{2-} представлены восемью неэквивалентными позициями (O(1) – O(8)), что отражает сложную топологию структуры. Каждый кислород участвует в связях с различными комбинациями катионов, образуя мостиковые функции. В таблице 1 приведены типы координации для каждой позиции кислорода.

Стоит отметить, что кислород в позициях O(3)–O(6) формально имеет одинаковый набор соседей (Ca , Th , P). Позиции различаются длинами связей и валентными углами, что подтверждает их кристаллографическую независимость и разную степень искажения полиэдров.

Таблица 1 – Координации позиций кислорода

Позиция кислорода	Окружение
O(1):	Связан с двумя эквивалентными атомами Ca^{2+} , одним Th^{4+} и одним P^{5+}
O(2):	Связан с двумя эквивалентными атомами Th^{4+} и одним P^{5+} .
O(3):	Связан с одним Ca^{2+} , одним Th^{4+} и одним P^{5+}
O(4):	Связан с одним Ca^{2+} , одним Th^{4+} и одним P^{5+} (аналогично O(3), но с другими геометрическими параметрами)
O(5):	Связан с одним Ca^{2+} , одним Th^{4+} и одним P^{5+}
O(6):	Связан с одним Ca^{2+} , одним Th^{4+} и одним P^{5+}
O(7):	Связан с одним Ca^{2+} , двумя эквивалентными атомами Th^{4+} и одним P^{5+}
O(8):	Связан с двумя эквивалентными атомами Ca^{2+} , одним Th^{4+} и одним P^{5+}

Можно сделать вывод, что структура чералита представляет собой плотную трёхмерную сетку, в которой фосфатные тетраэдры служат связующими звеньями между полиэдрами. Такая архитектура характерна для минералов группы монацита и родственных соединений, где крупные катионы (редкоземельные элементы, торий, уран) сочетаются с двухвалентными катионами и фосфат-анионами. [85]. В этом семействе, соединения с формулой $\text{M}^{\text{II}}\text{Ge}(\text{PO}_4)_2$ все еще широко неизвестны, за исключением параметров их ячеек и гипотезах об их пространственных группах, уточнения сделаны на основе дифрактограмм соединений $\text{BaGe}(\text{PO}_4)_2$ [86], $\text{SrGe}(\text{PO}_4)_2$ [87] и $\text{CaGe}(\text{PO}_4)_2$ [70], полученных методом твердофазного синтеза.

Керамика на основе фосфатов применяется в различных препаратах для лечения остеопороза и заживления переломов [88-90] В настоящее время известно, что многие лекарственные препараты включают в свой состав стронций, способствующий опосредованному остеобластами образованию кости и ингибированию опосредованной остеокластами резорбции кости, был изучен как *in vitro*, так и *in vivo* [89, 91]. Стронций предотвращает резорбцию кости, индуцированную остеокластами, а также дифференцировку остеокластов [92]. Препараты стронция также используются для стимуляции костеобразующей

функции остеобластов и предостеобластной пролиферации/дифференцировки. Они повышают экспрессию коллагена I типа и остеопонтинина (OPN), которые являются важным компонентом органического костного матрикса [93].

$\text{SrGe}(\text{PO}_4)_2$ имеет две фазы; низкотемпературный $\alpha\text{-SrGe}(\text{PO}_4)_2$ (C2/c, $Z = 4$) является искаженной производной явапайита и $\beta\text{-SrGe}(\text{PO}_4)_2$ (C2/m, $Z = 2$) полностью изотипичен явапайиту [94].

Скаффолды на основе двойного фосфата обладают рядом преимуществ в качестве каркасных материалов для инженерии костной ткани. Они имеют структуру, сходную с минеральным компонентом натуральной кости, что делает их биосовместимыми. Кроме того, двойные фосфаты обладают остеокондуктивными свойствами, что означает, что они могут поддерживать прикрепление, пролиферацию и дифференцировку костеобразующих клеток. В инженерии костной ткани каркасы, изготовленные из двойных фосфатов, обеспечивают пористую структуру, которая позволяет встраиваться клеткам и проникать питательным веществам [95]. Такая трехмерная структура способствует регенерации ткани, имитируя естественный внеклеточный матрикс кости. Соединенные поры внутри каркаса облегчают миграцию клеток, обмен питательными веществами. Современные методы изготовления каркасов позволяют получать пористые трехмерные конструкции с порами различных форм и размеров [96]. Каркасные материалы обладают сложной структурой, включающей взаимосвязанные поры и каркасные элементы, которые определяют их механические, химические и функциональные свойства [97]. После изготовления матрицы, в первую очередь, необходимо определить ее качество и применимость так как свойства ткани, для поддержки которой создавалась матрица, являются уникальными для каждого конкретного случая. Соответственно, после каждого эксперимента необходимо пройти процесс изучения характеристик полученного каркаса. Для детального анализа пор широко применяются изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, англ. SEM). Этот метод позволяет исследовать микро- и наноструктуры с высокой точностью, обеспечивая визуализацию пористых структур и ключевых

элементов матриц [98]. Для корректного анализа каркаса необходимо пройти через ряд этапов: найти и зафиксировать поры на изображении, произвести расчёт пористости, а также вычислить производные характеристики: извилистость, диффузность и проницаемость. Сложная и неоднородная структура бионеорганических матриц существенно затрудняет процесс анализа, формируя дополнительные издержки в ходе исследования. В связи с развитием технологий искусственного интеллекта вопрос автоматизации и интеллектуализации процесса анализа бионеорганических матриц приобрёл особую актуальность.

Кроме того, химический состав двойных фосфатов может быть подобран таким образом, чтобы повысить их биологическую активность и механические свойства, способствуя лучшей интеграции с окружающей тканью хозяина [99]. Именно поэтому двойной фосфат стронция-германия был выбран в качестве материала для исследования.

1.3 Композиционные материалы на основе стронцийсодержащих ванадатов

Вторым стронцийсодержащим материалом, рассматриваемым в работе, является композит на основе ванадата стронция. Ванадаты стронция являются универсальными функциональными материалами, существующими в нескольких фазах SrVO_3 , SrV_2O_6 , $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ с самыми различными типами структур. SrVO_3 действует как сильно коррелированный металлический проводник [54], в то время как другие действуют как диэлектрические или каталитические материалы, характеризующиеся высокой термической стабильностью, которые могут найти применение в электронике, датчиках и реакциях выделения водорода [100]. SrVO_3 : кубический оксид типа перовскита ABO_3 , известный своей структурной стабильностью, может использоваться в качестве материала для работы при высоких температурах с низкой теплоотдачей. Обладает высокой термической стабильностью, по крайней мере, до 1400°C [57]. Кристаллизуется в кубической структуре (пространственная группа $\text{Pm}\text{--}3\text{m}$). Обладает высокой концентрацией

носителей ($>2.2 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$) и низкой плазменной энергией ($<1.33 \text{ эВ}$) [1] Однако SrVO_3 неустойчив в окислительной среде: при нагреве на воздухе он переходит в фазу $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (пированадат) и $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (ортованадат). Возврат к SrVO_3 возможен лишь в условиях жесткого восстановления при $\sim 1200\text{--}1500^\circ\text{C}$ [54]. $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ и $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ относятся к стронциевым ванадатам, в которых ванадий находится в степени окисления V^{5+} . Для соединений этого типа характерны широкая запрещенная зона и низкая электронная проводимость. Кристаллическая структура $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ содержит пированадатные группы $[\text{V}_2\text{O}_7]$ образованные двумя тетраэдрами VO_4 , соединенными через общий атом кислорода. В отличие от него $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ или $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$, относится к ортованадатам и содержит изолированные тетраэдры VO_4 , образуя $[\text{V}_2\text{O}_8]$ группы. При легировании активаторами такие ванадаты могут проявлять фотолюминесцентные свойства с эмиссией в видимой области спектра [101-103]. SrV_2O_6 существует в нескольких структурных модификациях. Низкотемпературная $\alpha\text{-SrV}_2\text{O}_6$ считается стабильной до 660°C , при дальнейшем нагревании возможен переход в орторомбическую $\beta\text{-SrV}_2\text{O}_6$ с пространственной группой $Pnma$. Структура $\beta\text{-SrV}_2\text{O}_6$ описывается как система изолированных зигзагообразных двойных цепочек состава $[\text{V}_2\text{O}_6]_n$, ориентированных вдоль направления $[010]$. Эти цепочки образованы октаэдрами VO_6 , соединенными ребрами. Атомы стронция располагаются в трехшапочных тригональных призмах из атомов кислорода, обеспечивая стабильность каркаса. Эта фаза проявляет хорошую каталитическую активность в окислительных процессах и электрохимических реакциях. Хотя SrV_2O_6 сам по себе полупроводник с некоторой магнитной восприимчивостью, он широко используется в наноструктурированном виде (1D- и 2D-формы) для сенсорных и каталитических приложений. SrV_2O_6 с одномерной наноструктурой, часто синтезируемая гидротермальным методом, позволяет получать нановолокна десятки мкм в длину и $200\text{--}600 \text{ нм}$ в ширину. Нановолокна обладают превосходной каталитической активностью в реакциях выделения водорода (HER) с низким перенапряжением $78\text{--}337 \text{ мВ}$ и высокой стабильностью [64]. Фаза типа апатит $\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}$ представляет собой

гексагональную структуру, пространственная группа $P6_3/m$ с трехмерным каркасом, включающим туннели, содержащие ионы $\text{Sr}(1)^{2+}$ и F^- [104].

Композитные материалы на основе ванадатов стронция классифицируются по типу матрицы: полимерные, керамические, металлические и нанокомпозиты (смотри таблицу 2). Далее рассмотрены каждый из них.

Структура полимерных композитов включает в себя ванадаты стронция (обычно наноструктурированный, например, SrV_2O_6 или SrVO_3), который вводят в гибкие полимерные матрицы (PVDF, эпоксидные смолы, полиуретаны). Такие композиты позволяют получить легкие, деформируемые сенсоры и покрытия. В качестве электрохимических сенсоров могут быть использованы SrV_2O_6 наночастицы в матрице гексагонального нитрида углерода [2]. Полимерные композиты легко формировать, возможно получение устройств сложных форм и самых различных размеров. Основным минусом является их низкая термостойкость.

В керамических композитах матрицей служат оксидные керамики (Al_2O_3 , ZrO_2 , BaTiO_3 и др.). Ванадат стронция вносится как вторичная фаза смешанным прессованием или спеканием. Такие композиты пригодны для высокотемпературной электроники и пьезо-устройств: $\text{SrVO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ может служить проводящей фазой в керамических структурах. Керамика дает механическую прочность, но требует высоких температур спекания, что может приводить к фазовым превращениям ванадата SrVO_3 может окисляться при спекании.

В металлических композитах ванадаты стронция внедряются в металлические матрицы (Cu, Al, Ni и сплавы). Получают такие композиты методом металло-механического смешения или плазменного напыления: порошки ванадатов распыляют с металлическим связующим. Такие композиты могут сочетать высокую электропроводность и жесткость. Например, SrVO_3/Al для электродов. Основным недостатком является потенциальная неравномерность распределения фазы и различный температурный коэффициент линейного расширения.

Таблица 2 – Ключевые типы композитов и их свойства

Тип композита	Матрица	Ключевые свойства	Применение
Полимерный (органика)	PVDF, эпоксид, полиуретан	Гибкость, лёгкость, низкотемпературная обработка	Гибкие сенсоры ($\text{SrV}_2\text{O}_6/\text{PVC}$), покрытия (блокирование электромагнитных помех)
Керамический (неорг.)	Al_2O_3 , ZrO_2 , BaTiO_3 перовскиты	Высокая термостойкость, прочность	Высокотемпературная электроника, пьезо- и диэлектрические устройства ($\text{SrVO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ проводник)
Металлический	Al, Cu, Ni, сплавы	Высокая электропроводность, механическая жесткость	Проводящие электроды, теплоотводы (SrVO_3/Cu электрод TCO)
Нанокompозит	Графен, CNT, г- C_3N_4 (Графитоподобный нитрид углерода), TiO_2	Сверхбольшая активная площадь, квантовые эффекты	Активные материалы (фотоэлектроника, катализ, суперконденсаторы) ($\text{SrV}_2\text{O}_6/$ графен для сенсоров)

Наиболее перспективны гибриды ванадатов стронция с наноматериалами: углеродные (графен, CNT, г- C_3N_4), полупроводниковые (TiO_2 , ZnO) и др. Например, SrV_2O_6 нанопластины на графене увеличивают активную поверхность и улучшают диффузию ионов. Нанокompозитные матрицы позволяют реализовать синергетический эффект, а именно улучшение электрокатализа и фотокатализа. Нанокompозиты обычно изготавливаются сольвотермальным или гидротермальным методами, часто с последующей термообработкой.

Сложные композиты на основе витлокитоподобных ванадатов стронция представляют научный интерес благодаря своим уникальным нелинейно-оптическим свойствам. Они способны изменять характеристики света, например, удваивать частоту лазерного излучения. Такие материалы важны для создания твердотельных лазеров с высокой частотой [105]. Другое важное направление, использование наноструктурированного ванадата стронция для создания композитных материалов в биохимии. Используются в качестве сенсора для определения нейромедиаторов. Например, наноленты из ванадата стронция $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ могут быть использованы для модификации электродов. Такой композитный электрод проявляет превосходную чувствительность при определении дофамина, одного из ключевых нейромедиаторов.

1.3.1 Синтез и интеграция в матрицы

Существуют различные методы получения Sr-ванадатов и их композитов (рисунок 1.2):

- Твердофазный синтез.

Компоненты SrCO_3 (или $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) и V_2O_5 смешивают и спекают при высоких температурах 900–1300°C в атмосфере водорода/азота. Так получают SrVO_3 и другие фазы. В патенте US9659681B2 [106] описана последовательность спеканий: первый обжиг на воздухе, второй в восстановительной среде для получения однородного SrVO_3 . Этот метод прост, но требует высоких температур и контролируемых атмосфер. Зачастую применяются инертные или восстановительные атмосферы для контроля состава фаз и контроля степени окисления ванадия.

- Золь-гелевые и полимерные методы.

Растворы соединений Sr и V (ацетатов, нитратов, ванадиевых спиртов) подвергают гелеобразованию (с добавлением комплексона, например лимонной кислоты), затем выдерживают термообработку до 600–800°C. Проводилось сравнение твердофазного метода, коллоидного и метода золь-гель для $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$,

оптимальным оказался золь-гелевый: уже при 250°C начинается образование фазы $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$, чистая фаза получена после 800°C [100]. К достоинствам метода можно отнести возможность получения наноструктуры и возможность легирования. Недостатком метода является присутствие остаточных органических соединений, которые требуют удаления через тщательный обжиг.

- Гидротермальный синтез.

В автоклаве при 150–200°C осаждают ванадаты из водных растворов при pH-регуливовке. Позволяет получать 1D/2D наноструктуры SrV_2O_6 , SrVO_3 в виде игл. Возможно получение 1D SrV_2O_6 без шаблонов [3]. Этот метод даёт контролируемые морфологии, но требует автоклава и длительного времени.

- Метод тонких пленок (напыление, ALD, CVD).

Пленки SrVO_3 выращивают реактивным магнетронным распылением или атомно-слоевым осаждением. Это позволяет интегрировать SrVO_3 непосредственно в электронные устройства (полевые транзисторы, прозрачные электроды). Возможно получение пленок из SrVO_3 и CaVO_3 толщиной ~10 нм как прозрачных проводников [107].

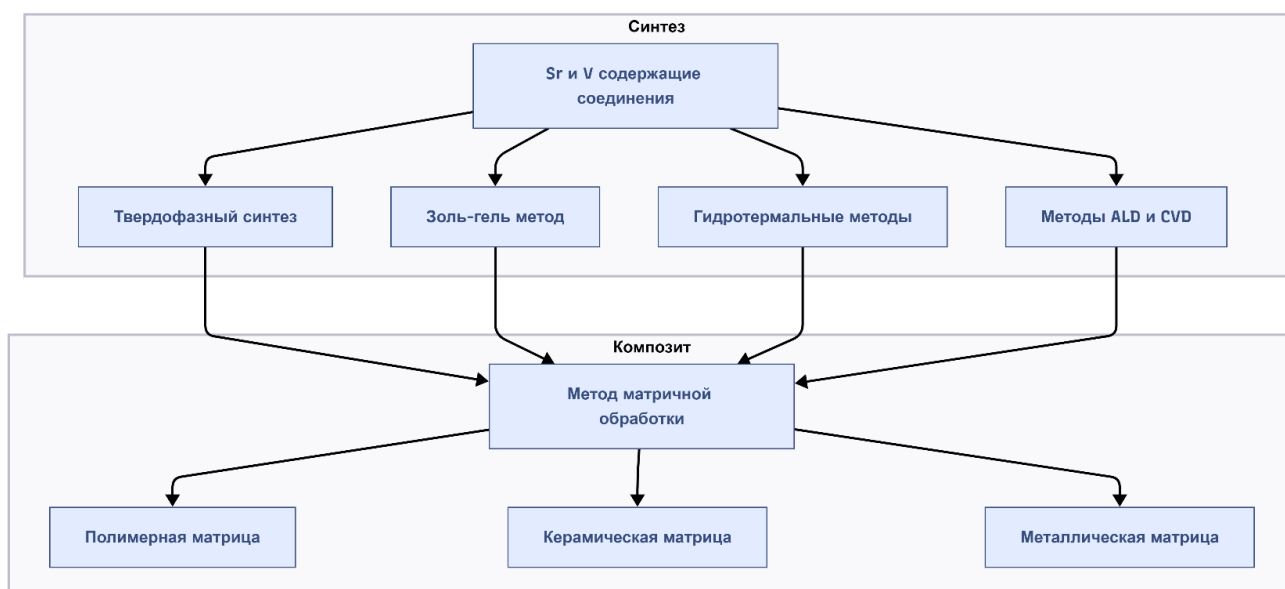


Рисунок 1.2 – Схема основных методов синтеза стронцийсодержащих ванадатов и их внедрения в разные матрицы

В качестве метода синтеза исходной керамики был выбран метод твердофазных реакций. Метод прост в исполнении, технологичен и легко масштабируется. Метод не требует больших затрат и реализуется на стандартном оборудовании. Поскольку синтез происходит при высоких температурах, порядка 60–80% от температуры плавления, полученные соединения являются термодинамически наиболее устойчивыми фазами. Это критически важно для керамики, работающей в экстремальных условиях (высокие температуры, агрессивные среды). Длительный высокотемпературный отжиг позволяет получить хорошо сформированные кристаллиты с минимальными дефектами структуры. Последующее спекание таких порошков позволяет добиваться близкой к теоретической плотности конечной керамики, что определяет её механические и функциональные свойства.

1.3.2 Характеризация композитов

Для анализа структуры и свойств стронцийсодержащих ванадатных композитов применяются стандартные физико-химические методы:

Структурный и фазовый состав определяют методами (Рентгеноструктурного анализа (XRD), рамановской спектроскопией, инфракрасной спектроскопии (FTIR)). Рентгеновская дифракция определяет фазовый состав: SrVO_3 , SrV_2O_6 , $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ и т.д. Раман-спектроскопия улавливает характерные VO_4 тетраэдры, полимеры $[\text{V}_2\text{O}_7]$, $[\text{V}_2\text{O}_8]$ и отличает валентности ванадия ($\text{V}^{3+}/\text{V}^{5+}$). При комплексировании с полимерами применяют FTIR для оценки взаимодействия с матрицей полосы $\text{Sr}-\text{O}$ ($600\text{--}800\text{ см}^{-1}$).

Морфологию и размер частиц определяют методами сканирующей/просвечивающей электронной микроскопии (SEM/TEM). Электронная микроскопия выявляет форму и размер стронцийсодержащих наноструктур (частицы, палочки, пластинки). Проводимость образцов измеряют 4-зондовым методом. Для SrVO_3 сообщено металлоподобное поведение: электропроводность порядка $10^5\text{--}10^6\text{ См/м}$ при комнатной температуре. Для

$\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ и $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ полупроводниковая зависимость порядка 10^{-2} – 10^{-5} См/м. В композитах с графеном/ SrV_2O_6 наблюдают значительно повышенную проводимость по сравнению с чистым оксидом. Пьезоэлектрические измерения (d_{33}) могут дать оценку полярности композита при добавлении ванадатов стронция в пьезо-матрицы. Изучение магнитных свойств: SrVO_3 — металлический Паули-парамагнетик (V^{4+} , $3d^1$). Ванадаты стронция, содержащие $V(V)$ ($3d^0$), в идеале диамагнитны; однако дефекты/примеси $V(IV)$ могут вносить небольшой парамагнитный вклад. Магнитная восприимчивость композитов в первом приближении определяется суммой вкладов матрицы и наполнителя с учётом их объёмных долей. При введении магнитных оксидов железа следует уточнять фазу: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при комнатной температуре является кососимметричным антиферромагнетиком со слабой ферромагнитностью (Морин-переход около 265 K), тогда как $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ — ферримагнетик. В таких системах возможны интерфейсные эффекты: изменение коэрцитивности, обменное смещение при наличии магнитно-упорядоченной фазы и развитой межфазной границы. УФ-видимая спектроскопия, фотолюминесценция показывает ширину запрещенной зоны и эмиссионные спектры. Ванадаты стронция V^{5+} имеют ширину запрещенной зоны ~ 2.0 – 3.5 эВ, для $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7 \sim 3.3$ эВ и излучают в видимом диапазоне при возбуждении в УФ. SrVO_3 прозрачен в диапазоне ~ 400 – 1000 нм, низкая плазменная частота. Измерения люминесценции дают оценку эффективности переноса энергии, как например в Eu-активированных ванадатах стронция.

1.4 Методы получения скаффолдов

Пористые материалы можно разделить на три категории: макропористые, мезопористые и микропористые материалы в соответствии с размером пор, определенным IUPAC. Как правило, поры размером менее 2 нм определяются как микропоры, поры в диапазоне от 2 нм до 50 нм определяются как мезопоры, а макропоры - поры размером более 50 нм. В зависимости от конкретного применения может потребоваться различный размер пор. Кроме того, пористая

керамика может быть разделена на керамику с открытой пористостью и керамику с закрытой пористостью в зависимости от того, связаны ли поры между собой или разделены стенками пор независимо друг от друга. Керамика с открытой пористостью имеет решающее значение в ситуациях, когда поры используются для транспортировки массы, питательных веществ и других применений, где необходимо обеспечить доступ к порам. В отличие от этого, поры в керамике с закрытыми порами недоступны, газовая фаза удерживается внутри стенок пор. Эти закрытые поры могут значительно повысить изоляционные свойства конструкции [108, 109]. Материалы с заданной пористостью обладают особыми свойствами, которые обычно не могут быть достигнуты при использовании их обычных плотных аналогов. Эти свойства могут быть адаптированы для каждого конкретного применения путем регулирования состава и микроструктуры пористой керамики. Изменения открытой и закрытой пористости, распределения пор по размерам и морфологии пор могут оказывать существенное влияние на свойства материала. Все эти особенности микроструктуры, в свою очередь, в значительной степени зависят от способа получения, используемого для производства пористого материала. Существует ряд методов, используемых для изготовления скаффолдов. Хотя каждый метод имеет преимущества и ограничения, необходимо выбрать подходящий метод для удовлетворения требований конкретного типа ткани, подлежащей восстановлению. Поскольку требования к идеальному каркасу для тканевой инженерии (ТИ) являются комплексными, необходимы профессиональные знания из различных областей науки, таких как биомедицинская инженерия, материаловедение, химическая инженерия [110, 111].

Литье растворителя - один из самых простых и недорогих методов изготовления скаффолдов. Он полностью основан на испарении растворителя, находящегося в растворе полимера, в результате чего образуются пористые каркасы. К растворителям относятся – метиленхлорид, метанол, ацетон, хлороформ. Основным недостатком этого метода является то, что используемые растворители могут быть токсичными, следовательно, полученный каркас может

сохранять некоторую токсичность. Из-за этого, для получения лучших результатов, метод литья растворителя часто сочетают с методом сублимационной сушки, либо с методом выщелачивания частиц [110]. В этой технике раствор полимера (5–20%) последовательно смешивают с твердыми частицами определенного диаметра. Последующее испарение растворителя приводит к образованию структур с внедренными в полимерную матрицу частицами. После замачивания в воде, за счет выщелачивания этих частиц из каркаса, образуется пористая структура. С помощью этого метода можно спроектировать каркасы с пористостью более 93% и средним диаметром пор до 500 мкм. В зависимости от формы, размеров и количества добавляемого порообразователя пористость может регулироваться. Для создания пор или каналов, в основном используются частицы NaCl, но известно также применение сахара, глюкозы, парафина, желатина и хлорида аммония. Одной из основных проблем этого метода является то, что выщелачивание частиц часто приводит к плохой взаимосвязности и аномальной форме пор. Для преодоления этой проблемы были предложены различные модификации этого метода, например выщелачивание микросфер и ограниченное слияние частиц перед литьем. Также центробежный метод используется для контроля однородности пор в скаффолдах, за счет более равномерного распределения порообразователя перед выщелачиванием. Этим методом можно получить скаффолды с высокой пористостью, высокой степенью связности и с равномерными размерами пор [111, 112].

Метод замораживания/сублимационной сушки эмульсии применяется для производства чрезвычайно пористых каркасов. Этот метод заключается в приготовлении эмульсии, созданной путем гомогенизации смеси раствора полимера и водной фазы, где непрерывной фазой является богатый полимером растворитель, а дисперсной фазой – вода. Затем эмульсию быстро замораживают, что приводит к образованию в жидкой фазе пористой конструкции и удаляют растворитель и воду путем сублимационной сушки. Преимущество этого метода состоит в том, что он позволяет изготавливать скаффолды без использования высокой температуры или отдельной стадии выщелачивания и может быть

использован для производства скаффолдов различных размеров и форм в зависимости от необходимости. С помощью этого метода можно получить пористый каркас с размером пор от 20 до 200 мкм и пористостью 90%. В структуре каркаса, полученного в результате этого метода, есть два типа пор: макропоры и микропоры. Микропоры получаются путем удаления водного растворителя, в то время как макропоры образуются за счет коалесценции микропор на стадии гомогенизации. Характеристики полимерного раствора, такие как скорость замораживания, pH, концентрация полимера, вязкость и количество водной фазы, диспергированной в системе, влияют на пористость и размер пор. При увеличении концентрации полимера в непрерывной фазе дисперсная водная фаза подвергается воздействию превосходящих сил сдвига, что уменьшает размер водных доменов и приводит к получению материалов с меньшей пористостью и меньшими порами. Также и уменьшение количества воды уменьшает средний размер пор [111]. Для этого метода необходим вакуум высокой мощности, чтобы получить каркас, с высокой пористостью и взаимосвязанностью пор. Некоторые природные биомолекулы и синтетические полимеры, такие как протеины шелка, хитозан, коллаген, целлюлоза, желатин, полигликолевая кислота (PGA), поли-L-молочная кислота (PLLA), поли-DL-молочная-*co*-гликолевая кислота (PLGA) и т. д. широко используются в методе сублимационной сушки. Но эта техника является медленным и дорогостоящим методом, так как цикл может быть длительным и потребляющим значительное количество энергии. Сублимационная сушка может сочетаться с такими методами, как литье растворителя с последующим выщелачиванием твердых частиц, газовым вспениванием [113-115].

Золь-гель метод позволяет вводить в золи небольшие количества посторонних веществ, таких как органические красители или редкоземельные элементы, которые станут легирующей добавкой к конечному продукту. Основными этапами золь-гель процесса являются смешение реагентов, литье и гелеобразование. На первой стадии коллоидный раствор образуется путем механического смешения коллоидных частиц с водой, которая выступает в роли растворителя. Прекурсоры – алкоксиды металлов реагируют с водой и

подвергаются реакциям гидролиза и поликонденсации. Происходит образование коллоидной дисперсии чрезвычайно мелких частиц (1–2 нм), которая, в итоге, превращается в трехмерную сеть соответствующего неорганического оксида. На стадии литья золь имеет низкую вязкость, что облегчает его отливку в форму. Форма для литья выбирается таким образом, чтобы избежать прилипания полимерного геля к ней. В процессе гелеобразования из коллоидных частиц начинают формироваться 3D-сети. Гелеобразование приводит к агломерации коллоидных частиц, которая, вероятно, обусловлена их электростатическим взаимодействием. Далее следует старение и сушка вновь созданной структуры, затвердевание материала. Затем проводится дегидратация или химическая стабилизация золь-геля для создания ультраустойчивого пористого материала. Заключительным этапом является уплотнение и спекание геля под действием высоких температур для его окончательного затвердевания. Этот метод широко используется для производства керамики, стёкол и тонкопленочных покрытий. Также, с помощью него можно получать тонкие оксидные пленки металлов. Золь-гель метод является предпочтительным из-за своей экономической целесообразности вследствие низкотемпературного процесса, который обеспечивает контроль над составом получаемого продукта [116, 117].

Метод выжигания порообразователя самый простой, гибкий и широко используемый метод получения пористой керамики с закрытыми или частично открытыми порами. Керамический порошок тщательно смешивается с органическим или неорганическим порообразователем и связующим (полимером, пластификатором). Затем смесь формируется в заготовку (прессованием, литьем, экструзией). Далее происходит процесс выжигания – заготовку медленно нагревают в печи. На определенной стадии (обычно 200–600 °С) порообразователь термически разлагается: сгорает, испаряется или сублимирует. Продукты разложения (газы) удаляются через открытые поры. Завершающим этапом является спекание. Температуру повышают до температуры спекания керамики. Частицы керамики спекаются между собой, образуя прочный пористый каркас. Форма и размер оставшихся пор повторяют форму и размер частиц порообразователя.

Ключевыми особенностями метода являются: контроль пористости, объемная доля пор определяется количеством введенного порообразователя. Размер пор зависит от размера частиц порообразователя. Форма пор также зависит от формы частиц порообразователя (сферические, игольчатые, чешуйчатые). В качестве наиболее популярных порообразующих материалов используют органические материалы. Например: полиметилметакрилат (ПММА), полистирол (ПС), полиэтилен (ПЭ), парафиновые сферы, крахмал, целлюлоза, мука, поливиниловый спирт (ПВС), дрожжевые клетки, растительную губку, манную крупу, и др. В качестве неорганических материалов используют карбонаты (CaCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), сульфаты (CaSO_4) они разлагаются с выделением газа, могут оставлять оксидные остатки.

Метод постоянно совершенствуется: применяются биополимеры с естественной иерархической структурой (древесный шпон, морские губки) в качестве порообразователей-шаблонов для создания биомиметических структур. Сочетание с 3D-печатью (например, стереолитографией), где порообразователь добавляется в фотоотверждаемую суспензию, позволяя создавать пористые изделия сложнейшей геометрии [118, 119]. Применение эмульсий или порообразователей-гелей для получения пор в нанодиапазоне.

Исходная керамика смешивается с материалом порообразователя. Зачастую доля порообразователя составляет 5–10% от общего объема, количество определяется материалом порообразователя и желаемой пористостью. Смесь тщательно перемешивается, если частицы порообразователя крупные стоит добавить связующее. Далее полученную смесь прессуют. Нагрев производится постепенно, скорость нагрева должна поддерживаться постоянной во время фазы выжигания, чтобы предотвратить образование трещин. Образцы медленно нагревают до 900 °С, пористый агент выгорает, оставляя пористую структуру. Полученный скаффолд затем спекают при 1100 °С для получения необходимой механической прочности. Преимуществом этого метода является сопоставимая простота и возможность получения пористых материалов с четко определенными свойствами, такими как пористость, размер пор и форма пор. Недостатком метода является сложность контроля образования пор [120-122].

1.5 Выводы главы I

1. В инженерии костной ткани каркасы, изготовленные из двойных фосфатов, обеспечивают пористую структуру, которая позволяет встраиваться клеткам и проникать питательным веществам.
2. Рассмотрены стратегически важные направления использования стронцийсодержащих оксидов: катализ, сенсорики, оптоэлектроника, костная инженерия.
3. Наиболее перспективными для регенерации костной ткани являются стронцийзамещённые фосфаты кальция. Ионы Sr^{2+} высвобождающиеся при биодеградации стимулируют остеогенез и подавляют разрушение костной ткани.
4. Для создания эффективных скаффолдов необходима керамическая матрица, которая выполняет армирующую функцию, повышает механическую прочность и модуль упругости. В матрицу загружаются биоразлагаемые полимеры, стволовые клетки и лекарственные препараты.
5. Рассмотрены методы получения скаффолдов, показано влияние метода на свойства получаемого материала. Метод литья растворителя позволяет получать высокопористые каркасы. Сублимационная сушка эмульсии дает возможность формировать макропоры и микропоры без использования высоких температур. Выжигание порообразователя является самым простым и гибким методом, позволяет использовать, как органические, так и неорганические порообразователи.
6. Ванадаты стронция демонстрируют широкий спектр свойств в зависимости от структуры и степени окисления ванадия. Ванадаты проявляют полупроводниковые, каталитические и оптические свойства.
7. Установлено, что для улучшения функциональных характеристик ванадатов стронция создаются композиционные материалы. В качестве наполнителей могут использоваться проводящие материалы, графен, углеродные нанотрубки и т. д.

8. Создание композиционного материала позволяет настраивать механические, биологические и электрофизические характеристики материалов под требования конкретного применения.

Глава II. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1 Двойной фосфат стронция-германия SrGeP_2O_8

2.1.1 Расчёт стабильности структуры

Для оценки стабильности данных соединений, был рассчитан профиль разности энергий для набора релаксированных замещенных структур, учитывая, что значение энергии над выпуклой оболочкой (ЕАН) для экспериментально наблюдаемых исходных структур было близким к нулю. Для обеспечения баланса между точностью расчётов и вычислительными затратами была использована суррогатная модель машинного обучения для межатомного потенциала. Графовая нейронная сеть с универсальным межатомным потенциалом взаимодействия трех тел (M3GNet) [123], основанная на массивном наборе данных Materials Project, была выбрана в качестве современного универсального потенциала для релаксации структур после замены и расчета энергии на атом для каждого из них. Это позволило определить потенциально экспериментально реализуемые материалы и оценить их структурные особенности. Структурная релаксация проводилась методом сопряженного градиента путем одновременного изменения объема ячейки и положения атомов.

2.1.2 Синтез исходной керамики SrGeP_2O_8

В качестве метода получения был выбран твердофазный синтез. Метод синтеза прост в исполнении, дает хорошие выходы и обеспечивает получение целевого продукта [124]. Для получения керамики требуется быстрый нагрев до 600 °С и последующий отжиг в течение 5 часов. Для полного превращения оксида германия в SrGeP_2O_8 был проведен второй отжиг при 1000 °С в течение 5 часов. Карбонат стронция (SrCO_3 , Mw = 147.63 г/моль, 98% (Sigma-Aldrich, Великобритания)), оксид германия (GeO_2 , Mw = 104.61 г/моль, 99% (Sigma-Aldrich, Великобритания)), дигидрофосфат аммония ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 115.03 г/моль,

98% (Sigma-Aldrich, Великобритания)) были использованы для синтеза двойного фосфата стронция-германия. В качестве порообразователей использовали следующие вещества: гексадецилтриметиламмоний бромид (СТАВ, $M_w = 364.48$ г/моль, 99% Sigma), полиэтилен (PE) – фракция 0,2–0,4 мм, кофеин ($C_8H_{10}N_4O_2$, $M_w = 194.19$ г/моль, 99% (Sigma-Aldrich, Великобритания)). Коллеги из Академии биологии и медицины им. Дмитрия Иосифовича Ивановского предоставили природные материалы, такие как измельчённая кожура плодов (*Citrus limon*), натуральный фиброин шёлка (*Bombyx mori*), измельченный порошок из плодов люффы (*Luffa acutangula*), крахмал клубней батата (*Ipomoea batatas*), тонкодисперсный порошок семян (*Brassica napus*) в виде сухих порошков для использования в качестве порообразователей.

2.1.3 Синтез с использованием порообразователей

Для придания пористости каркасам использовались различные порообразующие вещества, в том числе цетилтриметиламмоний бромид (СТВ), полиэтилен (PE), кофеин (CFF) и натуральные материалы, такие как измельчённая кожура плодов (*Citrus limon*) (LMN), натуральный фиброин шёлка (*Bombyx mori*), (SLK), измельченный порошок из плодов люффы (*Luffa acutangula*) (LFH), крахмал клубней батата (*Ipomoea batatas*) (YAM), тонкодисперсный порошок семян (*Brassica napus*) (RPS).

На следующем этапе синтеза в реакционную смесь добавляли порообразователь, после чего проводили стадию выжигания для получения пористости. Массовая доля каждого порообразователя составляла 10% от общей массы смеси. После добавления порообразователя смесь тщательно перемешивали в яшмовой ступке для получения однородного состава. Затем полученную смесь прессовали при давлении 20 МПа в таблетки и подвергали контролируемой термической обработке. Сначала образцы постепенно нагревали до 900 °С и выдерживали при этой температуре в течение 4 часов. Затем температуру быстро повышали до 1100 °С и таблетки отжигали еще в течение 2 часов для завершения

синтеза. Полученные образцы были обозначены аббревиатурой SGP + сокращение порообразующего агента. Схематически синтез представлен на рисунке 2.1.

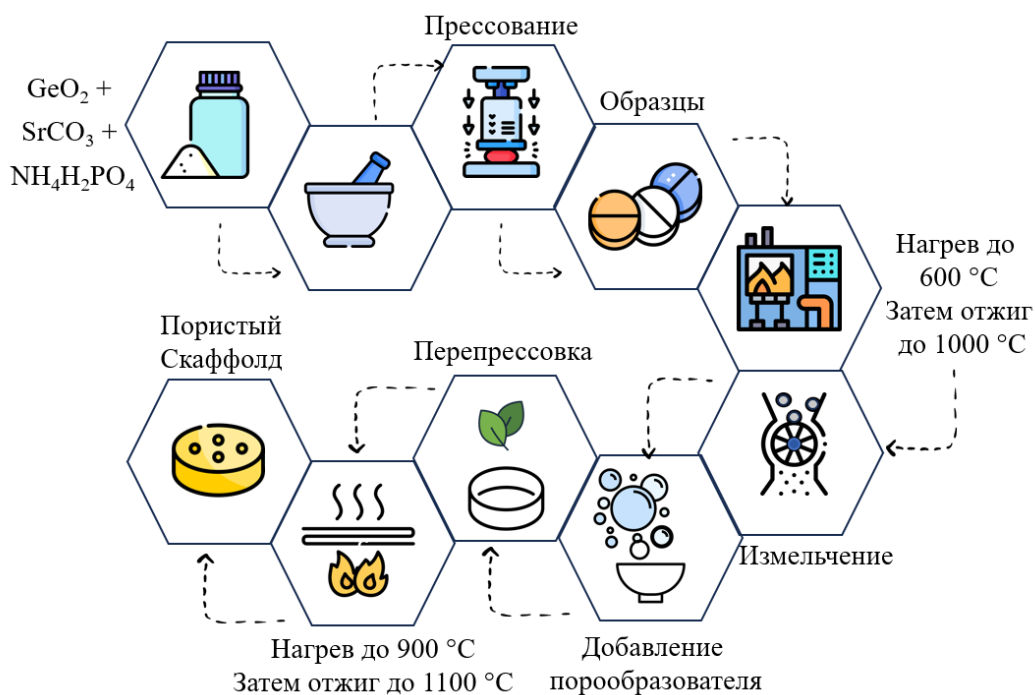


Рисунок 2.1 – Схема синтеза пористого скаффолда на основе SrGeP_2O_8

2.2 Композит $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{--SnO}_2$

2.2.1 Оценка стабильности структуры

Для оценки стабильности потенциальных структур было проведено атомистическое моделирование. Прототипом структуры выступила структура фурдита, в которой произведено замещение $\text{Nb} \rightarrow \text{V}$. Свободная энергия (с учётом конфигурационного вклада в энтропию при 300 K) рассчитывалась с применением универсального потенциала модели SevenNet-MF-ompa. SevenNet-MF-ompa предварительно обученная модель машинного межатомного потенциала, входящая в состав пакета SevenNet (Scalable EquiVariance-Enabled Neural Network) [125, 126]. Эта нейросетевая модель может предсказывать энергию, силы и напряжения в системах атомов (например, в кристаллах или молекулах) с точностью, близкой к квантово-химическим расчетам (DFT), но в тысячи раз быстрее. Благодаря своей универсальности и высокой производительности, модель подходит для решения широкого круга задач в материаловедении и химии. Модель отлично справляется с

задачей предсказания устойчивости кристаллов (нахождения на выпуклой оболочке — *convex hull*), что критически важно для открытия новых синтезируемых соединений. На момент выхода модель демонстрировала одни из лучших результатов в бенчмарке *Matbench Discovery*. Модель может использоваться для симуляции поведения атомов во времени при высоких температурах, давлениях, для расчета диффузии, фазовых переходов и других процессов. Модель позволяет быстро оптимизировать геометрию кристаллов и молекул, поиск наиболее стабильных конфигураций.

2.2.2 Твердофазный синтез композита $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{--SnO}_2$

Исходную керамику композита $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{--SnO}_2$ получали методом твердофазной реакции (рисунок 2.2). Смесь веществ перемешивали в яшмовой ступке в течение часа в присутствии этанола. Затем смесь подвергали медленному нагреванию ($100\text{ }^\circ\text{C/ч}$) до $600\text{ }^\circ\text{C}$. После выдерживания при этой температуре в течение 3 часов смесь охлаждали до комнатной температуры с той же скоростью. После измельчения композиции в присутствии этанола в течение 30 минут из смеси формовали таблетки диаметром 8 мм и высотой 1 мм и подвергали второму этапу синтеза – нагреву в атмосфере Ar со скоростью 20°C/мин до $900\text{ }^\circ\text{C}$. Давление прессования составляло 100 МПа. Для электрофизических исследований на основания образцов наносили пасту из коллоидного серебра, пасту закрепляли термообработкой при нагревании образцов кварцевой лампой до $400\text{ }^\circ\text{C}$.

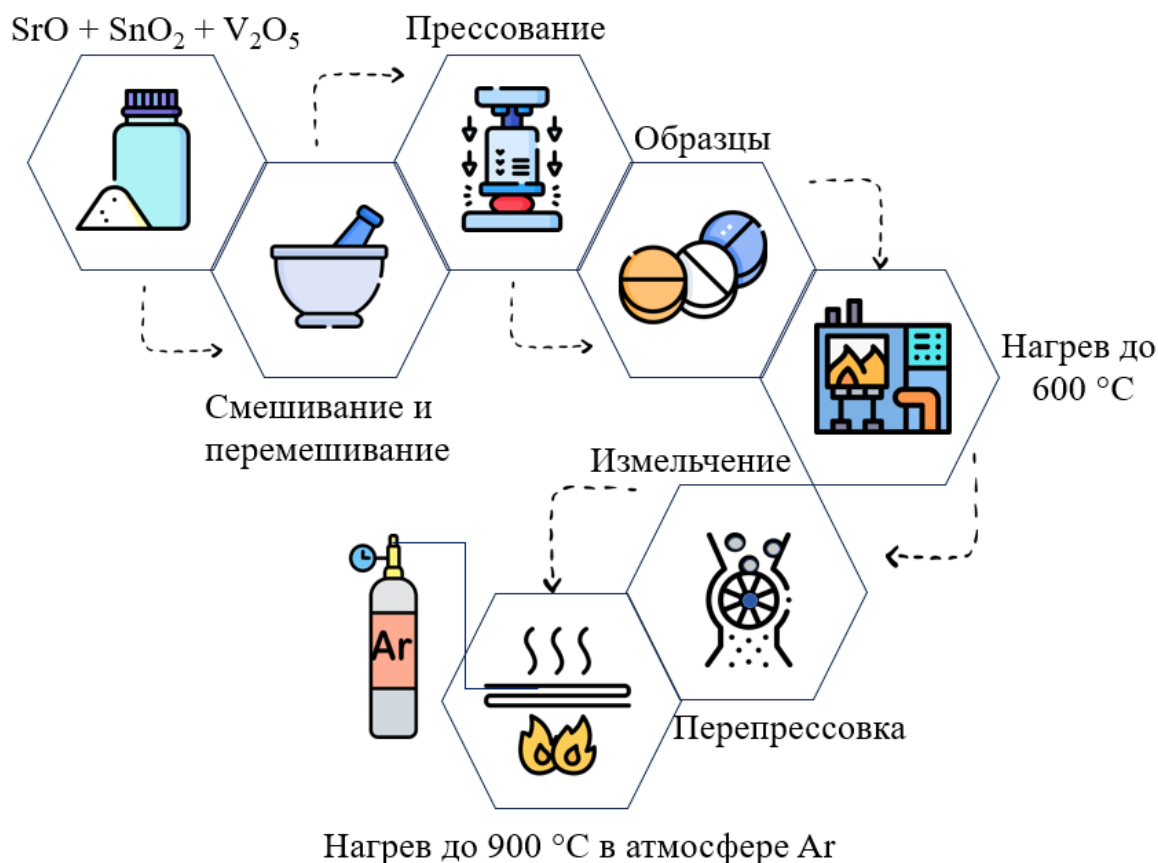


Рисунок 2.2 – Схема синтеза композита $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{--SnO}_2$

2.3 Описание применённых методов диагностики, условий проведения экспериментов и экспериментальных установок

Для диагностики материалов, описанных в данной работе, применялся комплекс спектральных и неспектральных методов характеристики. Ниже приведены сведения об оборудовании, заданных параметрах и условиях проведения экспериментов.

2.3.1 Методы диагностики с использованием рентгеновского излучения

Рентгенофлуоресцентный элементный анализ (РФА) всех образцов проводили на спектрометре Bruker M4 Tornado (Bruker, Биллерика, МА, США), оснащённом детектором XFlash 430 в диапазоне от 0 до 26 кэВ.

Рентгеновские дифрактограммы порошковых образцов были получены на дифрактометре D2 PHASER (Bruker, Биллерика, МА, США) в геометрии Брэгга-Брентано с использованием длины волны $\text{Cu K}\alpha$ (1.5406 Å). Данные собирались в диапазоне 2θ от 5 до 90° с шагом 0.02° и временем сбора данных 0.1 с. Программное обеспечение WinPLOTR [127] использовалось для анализа дифрактограмм, которые сравнивались с дифракционными картинками ICSD.

2.3.2 Методы электронной микроскопии

Материалы были охарактеризованы методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) с использованием микроскопа FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN TMP (FEI Company, Хиллсборо, OR, США) при ускоряющем напряжении 80–200 кВ. Оценивался средний размер частиц и распределение частиц по размерам. Для изучения и подтверждения фазового состава композита были проведены электронно-зондовые исследования на растровом электронном микроскопе Tescan VEGA II LMU, интегрированном с системой энергодисперсионного микроанализа INCA ENERGY 450/XT. Поверхность образцов напылена углеродом в вакуумной установке. Изображения получены в отраженных (обратно-рассеянных) электронах (BE). Изображения в BE характеризуют неоднородности фазового и химического состава образца (различия $Z_{\text{эф}}$): фазы и участки, содержащие более тяжелые химические элементы на изображениях окрашены в более светлые оттенки. С нескольких точек образца сняты EDX-спектры. Работы выполнены в Центре коллективного пользования научным оборудованием «Центр исследований минерального сырья и состояния окружающей среды» Южного федерального университета.

2.3.3 Изучение адсорбции на поверхности

Способность каркаса адсорбировать белки является одним из основных свойств, влияющих на адгезию и пролиферацию клеток на поверхности имплантата. Пролиферация — это увеличение числа клеток ткани за счет их

деления. Адсорбция белков может усиливать прикрепление остеобластов. Избирательное связывание белков также влияет на иммуномодуляцию, дифференцировку клеток, а в будущем и на жизнеспособность клеток. Поэтому изучение адсорбционных свойств каркасного материала является важной задачей. В качестве белка для исследования был выбран альбумин. Сывороточный альбумин синтезируется в печени и составляет значительную часть сывороточных белков. Альбумин, содержащийся в крови человека, называется сывороточным альбумином человека, он составляет около 55% всех белков, содержащихся в плазме крови [128]. Чтобы произвести измерения, необходимо отвесить по 100 мг каждого скаффолда затем в каждый стакан добавить по 10 мл свежеприготовленного раствора альбумина [129]. Засечь время и отбирать по 2 мл раствора с помощью пипетки Мора. Время отбора образцов в диапазоне 30–120 минут с интервалом в 30 минут. При нагревании с нингидрином α -аминокислоты (с первичной аминогруппой) подвергаются окислительному дезаминированию. Конечный продукт реакции — фиолетовое соединение (пурпур Руэмана) с максимумом поглощения при 570 нм. Нингидрин является сильным окислителем. Он взаимодействует со всеми α -аминокислотами в диапазоне pH от 4 до 8, образуя комплекс фиолетового цвета [130].

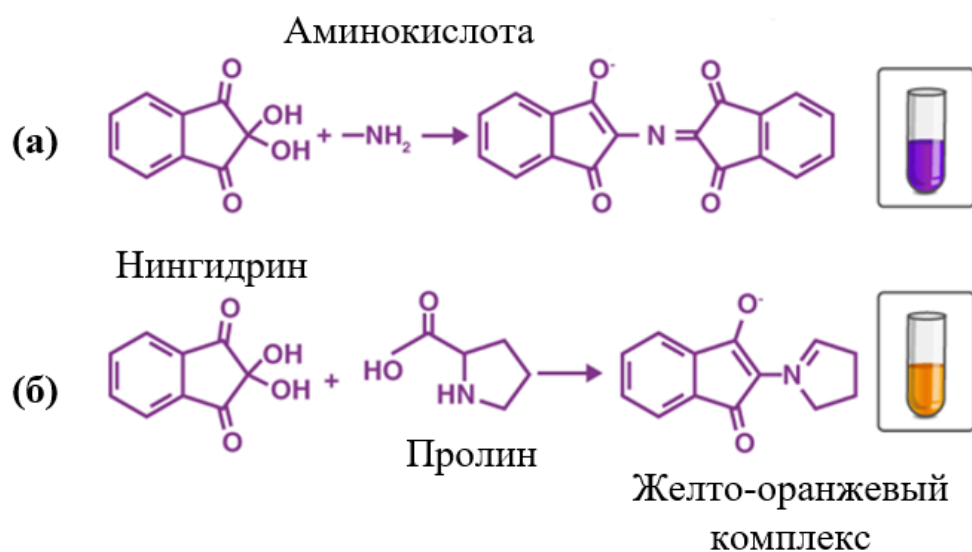


Рисунок 2.3 – Схема реакции нингидрина с аминогруппой анализируемого вещества с образованием соединения, сходного с дикетогидразином

Это соединение имеет темно-синий цвет, часто называемый пурпуром Руэмана. Такую же реакцию дают первичные амины, аминокислоты и аммиак. Аминокислоты пролин и гидроксипролин также взаимодействуют с нингидрином, но полученный комплекс имеет желтый цвет (рисунок 2.3). Фиолетовый комплекс обнаруживается при длине волны 550 нм, а желтый комплекс - при длине волны 440 нм. Реакция с нингидрином обладает высокой чувствительностью, позволяя определять микрограммы аминокислот на хроматограммах, а также столбчатые фракции. В работе использовался метод классической спектрофотометрии. Он подходит для определения суммарной концентрации аминокислот или валидации стандартных образцов. Применялся протокол с применением ацетатного буфера (рН 5.5).

- Среда: 0,2 М ацетатный буфер (рН 5.0–5.5).
- Реагент: 8% нингидрин в ацетоне.
- Нагрев: 15 мин в кипящей водяной бане.
- Измерение: после добавления 50% этанола для стабилизации окраски и охлаждения.
- Длина волны: 570 нм

С отобранными образцами была проведена реакция с нингидрином [131]. Измерения оптической плотности полученного раствора проводили на фотоколориметре КФК-2 при длине волны 590 нм, данные заносили в таблицу и на их основе строили калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации альбумина в относительных единицах [A2].

2.3.4 ИК-спектральные методы диагностики

Измерение ИК-спектров в геометрии нарушенного полного внутреннего отражения проводилось для всех образцов с использованием спектрометра Bruker Vertex 70 (Bruker, Биллерика, МА, США), оснащенного приставкой Bruker Platinum ATR с алмазным кристаллом. Спектры регистрировали в диапазоне от 4000 до 500 см⁻¹ с разрешением 1 см⁻¹ и 64 сканированиями с использованием ртутно-

кадмиевого теллуридного детектора (МСТ), охлаждаемого жидким азотом. Фоновый спектр сравнения был измерен с пустым кристаллом приставки на воздухе.

2.3.5 Методы исследования диэлектрических и каталитических свойств материала

Для исследования диэлектрических свойств образцов использовали автоматический измеритель иммитанса E7-20 (МНИПИ, Беларусь). Электрокаталитические характеристики композита $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6$ в реакции выделения водорода исследовали в 1 М растворе электролита NaOH при комнатной температуре с использованием рабочей станции PARSTAT 4000 и трехэлектродной конфигурации, состоящей из электрода сравнения Ag/AgCl, графитового противоэлектрода и рабочего электрода. В качестве рабочего электрода $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6$, наносили на стеклоуглеродный макродиск. Для освещения катализатора использовался полупроводниковый лазер с длиной волны 405 нм.

2.3.6 Методы измерения пористости материала

BET-анализ обеспечивает точную оценку удельной поверхности материалов по многослойной адсорбции азота, измеренной в зависимости от относительного давления с использованием полностью автоматизированного анализатора. Этот метод включает в себя оценку внешней площади и площади пор для определения общей удельной поверхности в $\text{м}^2/\text{г}$, что дает важную информацию для изучения влияния поверхностной пористости и размера частиц во многих областях применения. Изотермы адсорбции-десорбции азота измеряли при -196°C на анализаторе Accelerated Surface Area and Porosimetry Analyzer ASAP 2020 (Micromeritics Instruments Corp., США). Перед измерением образцы активировали при 250°C в течение 10 часов в динамическом вакууме. Важным показателем также является распределение пор по размерам. Его рассчитывают из данных изотерм

адсорбции/десорбции азота. Для расчета использовали три модели: Barrett-Joyner-Halenda (BJH), Dollimore-Heal и Horvath-Kawazoe.

2.3.7 Импедансная спектроскопия

Импедансная спектроскопия является информативным и неразрушающим методом исследования, который используется для изучения свойств разнообразных физических, химических и биологических систем. С его помощью можно понять не просто общее сопротивление объекта, а то, как оно складывается из вкладов различных процессов и компонентов. В основе метода лежит понятие импеданса (Z). Импеданс это полное комплексное сопротивление элемента или цепи переменному току. Математически, является комплексной величиной и состоит из двух частей: Активная (реальная) часть, $Re(Z)$ и Реактивная (мнимая) часть, $Im(Z)$. Активная часть это привычное нам сопротивление. Она отвечает за рассеивание энергии. Реактивная это составляющая, связанная с наличием в системе емкостных (конденсаторных) или индуктивных свойств. Она определяет, какая часть энергии запасается в системе, а затем возвращается обратно. Суть метода заключается в подаче на исследуемый объект слабого переменного тока очень малой амплитуды. Измерения проводятся в широком диапазоне частот от тысячных долей герца до нескольких мегагерц (например, от 10^{-3} до 10^6 Гц). В ходе измерений анализируется реакция системы на это воздействие. Поскольку амплитуда сигнала мала, система остается в линейном режиме, что упрощает теоретическое описание и интерпретацию результатов. Таким образом, импедансная спектроскопия позволяет получить частотный спектр электрических свойств объекта. Для измерений на основания образцов наносили пасту из коллоидного серебра, пасту закрепляли термообработкой при нагревании образцов кварцевой лампой до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Измерения проводились с использованием рабочей станции PARSTAT 4000 в диапазоне температур $25\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ с шагом в $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Затем на основании этих данных строились частотные зависимости.

2.3.8 Применение методов машинного обучения

Анализ пористых каркасных структур является сложной и трудоемкой задачей. Она требует больших затрат времени и программных ресурсов. Пористые каркасные конструкции имеют сложную внутреннюю архитектуру, благодаря чему они находят широкое применение в различных промышленных и научных областях. Поры внутри каркаса образуют витиеватую и неоднородную систему пор. Для анализа таких структур применяются методы машинного обучения [96, 132].

Для понимания свойств и оптимизации характеристик скаффолдов необходимо разрабатывать методы анализа изображений. В работе представлены передовые технологии анализа и создания изображений. Особое внимание уделяется процессам сегментации. На основании данных сегментации рассчитываются ключевые характеристики пористых скаффолдов, такие как пористость, распределение пор по размерам, удельная площадь поверхности. Методы машинного обучения могут применяться для анализа изображений пористой микроструктуры и извлечения морфологических признаков, связанных с физико-химическими свойствами материала [133]. В качестве входных данных могут использоваться как экспериментальные изображения, например SEM- или ТЕМ-изображения, так и синтетические изображения, воспроизводящие основные особенности пористого каркаса. При обучении на размеченных наборах данных такие модели способны распознавать отдельные элементы микроструктуры и оценивать параметры порового пространства, включая распределение пор по размерам, форму пор, степень их связности и пространственную неоднородность. Использование синтетических изображений особенно важно в тех случаях, когда объем экспериментальных данных ограничен. Такие данные позволяют расширить обучающую выборку и повысить устойчивость модели при анализе реальных экспериментальных изображений. В результате сочетание генерации изображений пористой структуры с методами машинного обучения может использоваться как инструмент для количественного анализа микроструктуры и последующего

прогнозирования функциональных характеристик материала. Это позволяет точно прогнозировать характеристики материала и оптимизировать его конструкцию.

Использование синтетических изображений для обучения обеспечивает преимущество контролируемой среды, в которой вариативность размеров, формы и связности может систематически корректироваться. Это помогает в разработке моделей, которые не только точны, но и адаптируются к изменениям в реальных данных. Возможность автоматического анализа новых изображений и прогнозирования свойств материалов значительно повышает эффективность и открывает новые возможности для инновационных применений в таких областях, как тканевая инженерия и катализ. Сегментация пор является основополагающей для детального анализа пористых материалов. Точная сегментация позволяет точно определить количество и характеристики пористых каркасных структур, что позволяет получить представление об их структурных и функциональных свойствах [134].

2.3.9 Исследование антибактериальных свойств

Метод микроразведения на планшете для биопробы был использован для изучения влияния матрикса на рост бактериальных изолятов [135]. Метод является стандартизированным, высокопроизводительным; его используют для определения минимальной ингибирующей концентрации (МИК) антимикробных препаратов (антибиотиков, противогрибковых средств) и для оценки их эффективности *in vitro* [136]. Он обладает высокой точностью и воспроизводимостью, дает количественный результат, позволяет тестировать сразу несколько препаратов против одного штамма или один препарат против нескольких штаммов. Метод основан на серийном (чаще всего двукратном) разведении исследуемого антимикробного вещества в жидкой питательной среде в лунках специального планшета (обычно 96-луночного). Затем в каждую лунку вносится стандартизированная микробная суспензия. После инкубации визуально или с помощью спектрофотометра оценивается рост микроорганизмов. Для

определения антибактериальной активности материала в отношении бактериальных штаммов использовали следующие бактерии: *Escherichia coli* ATCC 25922, *Bacillus cereus* ATCC 14579, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Staphylococcus aureus* ATCC 29213. Культуры выращивали в питательном бульоне на вращающемся шейкере (200 об/мин) при температуре 37°C, а затем высевали в чашки с питательным агаром. Питательный бульон с культурой объемом 800 мкл, исследуемое вещество в трех объемах по 200, 400, 800 мкл и физиологический раствор в объемах 600, 400, 200 мкл, соответственно, загружали в лунку планшета для биологического анализа. Планшет для биологического анализа инкубировали в течение 24 часов при температуре 37°C. При росте культуры в лунке появляется мутность раствора; для ее изучения был использован мультимодальный планшетный считыватель со встроенным сверхбыстрым УФ/визуальным спектрометром FLUOstar Omega. Полученные данные были использованы для расчета профилей минимальной ингибирующей концентрации (MIC).

2.3.10 Определение жизнеспособности клеток

В эксперименте использовались клетки линии НЕК-293 (эмбриональная почка человека), которые были предоставлены Институтом цитологии Российской академии наук. Клеточная линия была отрицательной на заражение микоплазмами и культивировалась в среде DMEM (Paneco, Россия) с добавлением 10% фетальной бычьей сыворотки (ServiceBio, Китай), глутамина (2 мМ, Paneco, Россия), пенициллин-стрептомицина (1% по объему, PanEco, Россия) в контролируемых условиях (37 °C, 5% CO₂). Клетки пассировали каждые 2–3 дня и поддерживали в фазе экспоненциального роста. Влияние изучаемых соединений на жизнеспособность клеток Нек-293 определяли с помощью МТТ-теста [137], который основан на способности дегидрогеназ живых клеток восстанавливать 3-[4,5-диметилтиазол-2-ил]-2,5-дифенилтетразолийбромид (МТТ) до образования кристаллов формазана фиолетового цвета. Культивируемые клетки высевали в 96-луночные планшеты из расчета 1×10^4 на лунку и инкубировали при 37°C с 5% CO₂. Через 24 часа тестируемые соединения добавляли в клетки в концентрациях 1 и

10 мг/мл и оставляли в инкубаторе еще на сутки. В контрольные лунки добавляли ДМСО (используемый в качестве растворителя для веществ) в объеме, не превышающем 1%. Затем в каждую лунку добавляли МТТ (5 мг/мл) и инкубировали еще 2 часа. Из лунок отбирали среду и добавляли 150 мкл ДМСО для растворения формазана. Оптическую плотность растворенных кристаллов формазана регистрировали при длине волны 536 нм на планшетном считывателе Cytation3 (BioTek Instruments Inc., США).

2.4 Выводы главы II

1. С использованием графовой нейронной сети была оценена стабильность кристаллической структуры SrGeP_2O_8 .
2. Методом твердофазной реакций получены исходная керамика с составом SrGeP_2O_8 и композит состава $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{--SnO}_2$.
3. Методом выжигания порообразователя получена серия пористых скаффолдов с использованием различных порообразователей: числе цетилтриметиламмоний бромид (СТВ), полиэтилен (PE), кофеин (CFF) и натуральные материалы, такие как измельчённая кожура плодов (*Citrus limon*) (LMN), натуральный фиброин шёлка (*Bombyx mori*), (SLK), измельченный порошок из плодов люффы (*Luffa acutangula*) (LFH), крахмал клубней батата (*Ipomoea batatas*) (YAM), тонкодисперсный порошок семян (*Brassica napus*) (RPS).
4. Изучено влияние состава порообразователей на фазовый состав полученных скаффолдов.
5. С помощью электронной микроскопии изучена морфология полученных материалов.
6. Измерены оптические и ИК-спектры материалов при комнатной температуре.
7. Проведена оценка антибактериальной активности и цитотоксичности скаффолдов на основе SrGeP_2O_8 .

8. Для изучения свойств композита $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{--SnO}_2$ проведены: рентгеноструктурные, диэлектрические, электрокаталитические импедансные измерения. Измерения проводили на современных сертифицированных измерительных приборах.

Глава III. Физико-химические свойства двойного фосфата стронция-германия

3.1 Расчёт стабильности для структуры двойного фосфата стронция-германия

На основе исходной структуры явапайита ($\text{KFe}^{3+}(\text{SO}_4)_2$) была сгенерирована группа материалов-кандидатов путём гетеровалентного замещения атомов в подрешетке материала. Катион K^+ был заменен на следующие катионы: Mg^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , Be^{2+} , Eu^{2+} , Sm^{2+} , Pb^{2+} в структуре явапайита. Одновременно атомы Fe в структуре заменяли атомами Ge, а атомы S заменили на P соответственно. Различия ионных радиусов таких катионов могут приводить к изменению параметров и локальной геометрии структуры.

Чтобы оценить стабильность данных соединений был рассчитан профиль разности энергий для набора релаксированных замещенных структур, учитывая, что значение энергии над выпуклой оболочкой (energy above hull, EAH) для экспериментально наблюдаемых исходных структур близко к нулю. Для обеспечения баланса между точностью и вычислительными затратами для расчета энергий и сил была использована суррогатная модель машинного обучения межатомного потенциала. Графовая нейронная сеть с универсальным межатомным потенциалом взаимодействия трех тел (M3GNet), основанная на массивном наборе данных Materials Project, была выбрана в качестве современного универсального потенциала для релаксации структур после замещения и расчета энергий на атом для каждой из структур (рисунок 3.1). Это позволило определить потенциально реализуемые материалы и оценить их структурные особенности. Релаксацию структуры проводили методом сопряженного градиента путем одновременной оптимизации параметров ячейки и положения атомов.

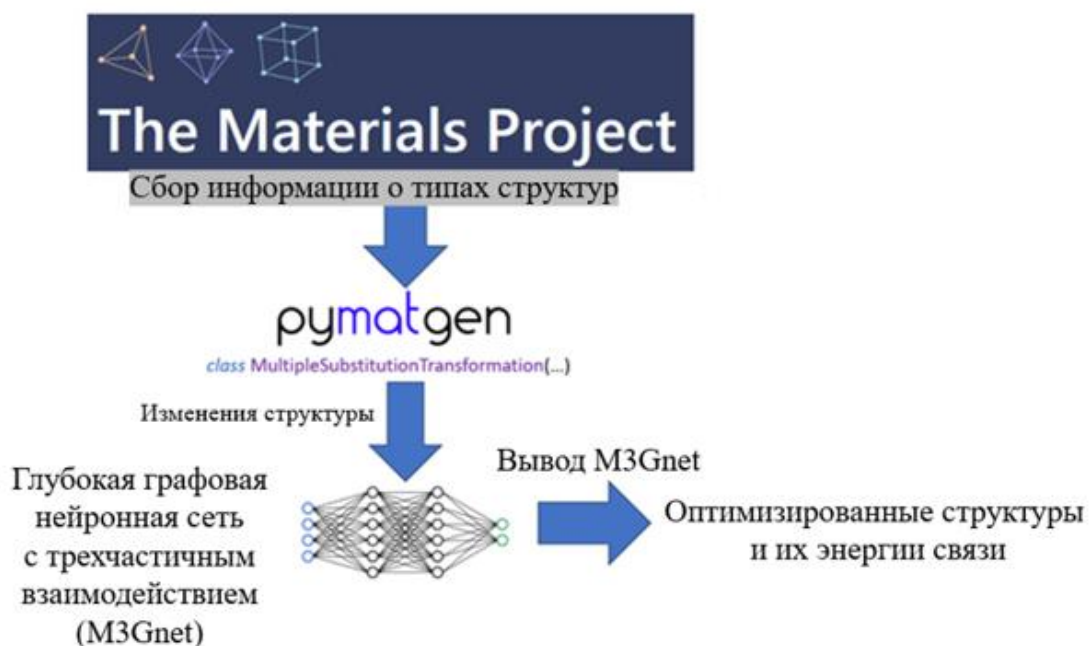


Рисунок 3.1 – Схематическое изображение конвейера для скрининга материалов с машинным обучением, предложенного в исследовании для скрининга двойных модификаций структуры фосфатов

Графовая нейронная сеть с универсальным межатомным потенциалом взаимодействия трех тел (M3GNet) позволила вычислить энергии замещенных структур. В качестве метрики стабильности соединения принято строить график энтальпии образования в зависимости от состава, построением выпуклой оболочки по фазам, обладающим меньшей энергией, чем любые другие фазы или их линейная комбинация при данном составе. Фазы, лежащие на этом выпуклом многоугольнике (Convex hull), термодинамически стабильны, а те, что выше него, либо метастабильны, либо нестабильны. Величина разницы энтальпии образования соединения и точки выпуклого многоугольника при том же составе (энергия над выпуклой оболочкой, energy above hull) количественно характеризует устойчивость неорганического соединения. На основании этих данных можно говорить об их стабильности и предпочтительных замещениях в структуре [A1]. На рисунке 3.2 показано расположение структур по энергиям. Можно сделать вывод,

что структура с замещением на Sr является энергетически наиболее предпочтительной.

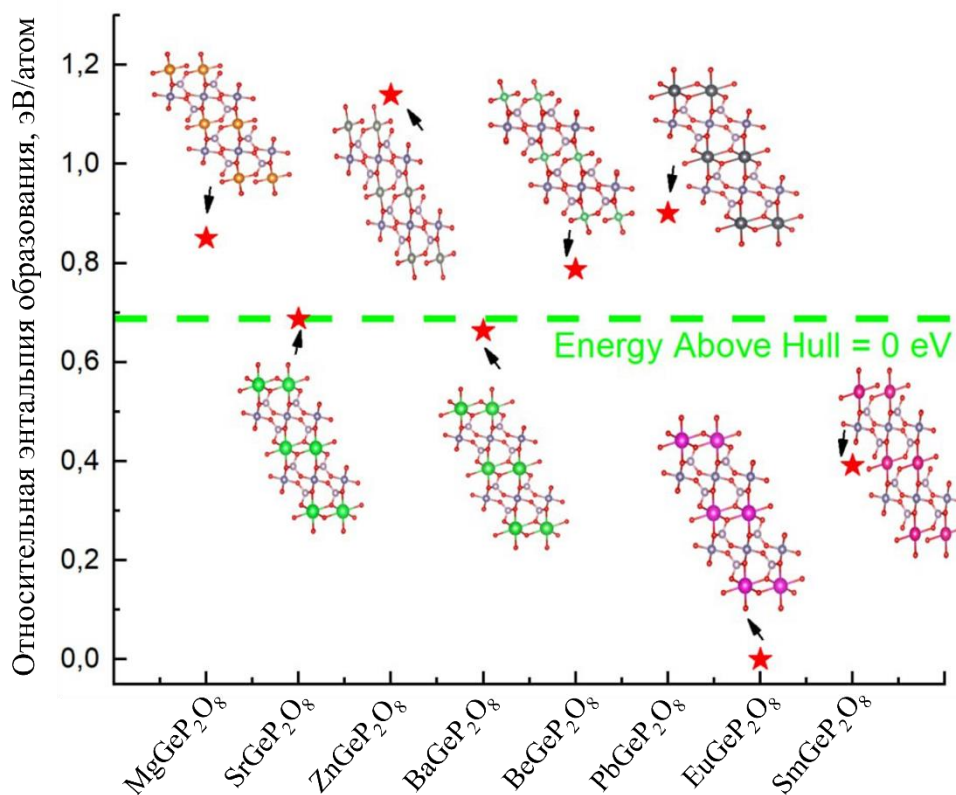


Рисунок 3.2 – Распределение замещенных структур по значениям энергий над выпуклой оболочкой

3.1.1 Получение и анализ структуры скаффолда на основе двойного фосфата стронция-германия

Для получения двойного фосфата стронция-германия использовали метод твердофазных реакций. Для формирования керамики требуется быстрый нагрев смеси исходных компонентов до 600 °С и последующий отжиг в течение пяти часов. Вторая стадия синтеза представляла собой отжиг при температуре 1000 °С в течение пяти часов для полного перехода оксида германия в целевую керамику SrGeP_2O_8 .

Полученный образец был исследован методом порошковой рентгеновской дифракции. Дифрактограмма образца, использованного в качестве основного материала, приведена на рисунке 3.3 (а). Данные были проанализированы в программе Jana2006 [138]. В результате было обнаружено, что материал содержит SrGeP_2O_8 в качестве основной фазы. Это соединение относится к моноклинной симметрии, пространственной группе $C2/m$ (№12). Были определены параметры элементарной ячейки, которые составили $a = 7,8611(10) \text{ \AA}$, $b = 5,0397(7) \text{ \AA}$, $c = 7,3511(8) \text{ \AA}$, $\beta = 93,833(12) [^\circ]$ [A1].

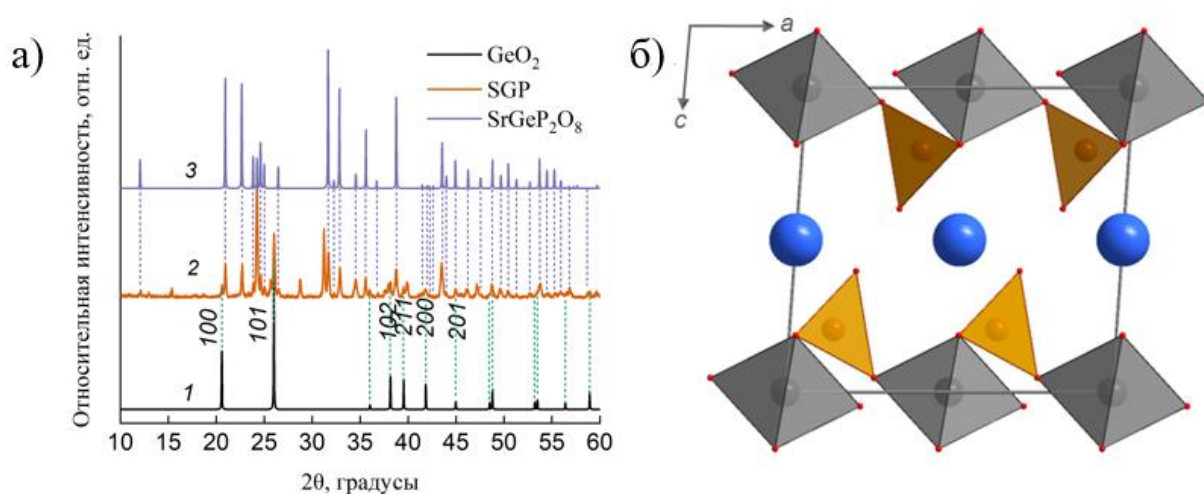


Рисунок 3.3 – (а) Профиль порошковой рентгеновской дифракции образца (2). Для сравнения приведены рассчитанные профили оксида германия (1) и SrGeP_2O_8 (3).

(б) Модель элементарной ячейки структуры SrGeP_2O_8 , согласно данным COD 1563127. Крупные сферы представляют Sr, тетраэдры соответствуют группам PO_4 , а серые октаэды представляют GeO_6

Кроме того, образец (2) содержит небольшую примесь оксида германия, который использовался в качестве источника Ge при синтезе керамики. Фаза была идентифицирована как тригональная пространственная группа $P3_121$ (№152), параметры ячейки составили $a = b = 4,9811(10) \text{ \AA}$, $c = 5,6273(19) \text{ \AA}$.

3.1.2 Анализ дифракции и фазового состава скаффолдов

Для всех образцов с порообразователями были получены рентгенограммы. Дифрактограмма базовой керамики, образца SGP, показана на рисунке 3.4 (а). Обработка данных была выполнена с использованием программного обеспечения GSAS, которая подтвердила, что SrGeP_2O_8 является преобладающей кристаллической фазой. Также была обнаружена незначительная примесь GeO_2 , что согласуется с его использованием в качестве источника германия при синтезе. Кроме того, рентгеновский профиль образца SGP демонстрирует дифракционные пики при значениях 2θ , равных 25.7° , 31.2° , 34.5° и 40.0° , которые были отнесены к фазе $\alpha\text{-SrP}_2\text{O}_6$.

По данным рентгенофазового анализа образец SGP представлял собой многофазную систему. Результирующие параметры элементарной ячейки приведены в таблице 3, а соответствующие коэффициенты соответствия приведены под таблицей. Уточнение проводилось в диапазоне 2θ от 5° до 70° с использованием 3251 экспериментальной точки данных с шагом 0.02° . Всего в уточнение было включено 99 переменных.

Таблица 3 – Результирующие параметры элементарной ячейки

Фаза							
Формула	SrGeP ₂ O ₈			α-SrP ₂ O ₆		GeO ₂	
Литературные /уточненные экспериментальные данные	COD 1563127	В образце SGP	ICSD 415334	В образце SGP	COD 2300365	В образце SGP	
Пространственная группа (№)	C2/m (12)		P2 ₁ (4)		P3 ₁ 21 (152)		
Параметры	<i>a</i> , Å	7.8695(5)	7.8791(6)	7.3537(8)	7.3662(8)	4.9890(3)	4.9956(4)
элементарн	<i>b</i> , Å	5.0724(4)	5.0574(4)	18.682(2)	18.693(1)	4.9890(3)	4.9956(4)
ой ячейки	<i>c</i> , Å	7.3566(5)	7.3523(6)	7.3581(8)	7.3633(6)	5.6527(3)	5.6407(8)
	α, °	90	90	90	90	90	90
	β, °	94.064(4)	93.860(9)	90.021(9)	90.295(12)	90	90
	γ, °	90	90	90	90	120	120
Объем, Å ³	292.92(4)	292.30(4)	1010.87	1013.9(2)	121.85(1)	121.91(2)	
Число формульных единиц	2		8		3		

Профильный R-фактор $R_p = \frac{\sum_i |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum_i y_i(obs)} = 0.1649$ i соответствует точке профиля, $y_i(obs)$ - наблюдаемые интенсивности, $y_i(calc)$ - рассчитанные интенсивности.

$$\text{R-фактор взвешенного профиля } R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum_i w_i y_i(obs)^2}} = 0.2287;$$

$$w_i = \frac{1}{\sigma^2[y_i(obs)]}$$

$$\text{Экспериментальный R-фактор } R_{exp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i y_i(obs)^2}{n-p}} = 0.0871$$

n – количество точек,

p – количество уточненных параметров.

$$\text{Качество соответствия } \chi^2 = \frac{\sum_i w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{n-p} = 2.67$$

Полученную керамику SGP смешивали с порообразователями и проводили дополнительный отжиг. Анализ дифрактограмм показал, что введение измельчённой кожуры плодов (*Citrus limon*), полиэтилена и измельченного порошка из плодов люффы (*Luffa acutangula*) в качестве порообразователей не оказало влияния на фазовый состав продукта (таблица 4). В образцах SGP-PE, SGP-LFH и SGP-LMN преобладает фаза со структурой исходной керамики SGP (рисунок 3.4 (б)). Интересно, что использование СТАВ в качестве порообразователя привело к исчезновению примеси фазы SrP_2O_6 . Образец SGP-СТВ содержал только фазы SrGeP_2O_8 и GeO_2 . Введение крахмала из клубней батата (*Ipomoea batatas*), натурального фиброина шёлка (*Bombyx mori*) и кофеина изменило фазовый состав продукта. Образцы SGP-YAM, SGP-SLK и SGP-CFF представляют собой фазы со структурой оксида германия (рисунок 3.4 (в)). Образец SGP-RPS, полученный с использованием тонкодисперсного порошка семян (*Brassica napus*), является аморфным.

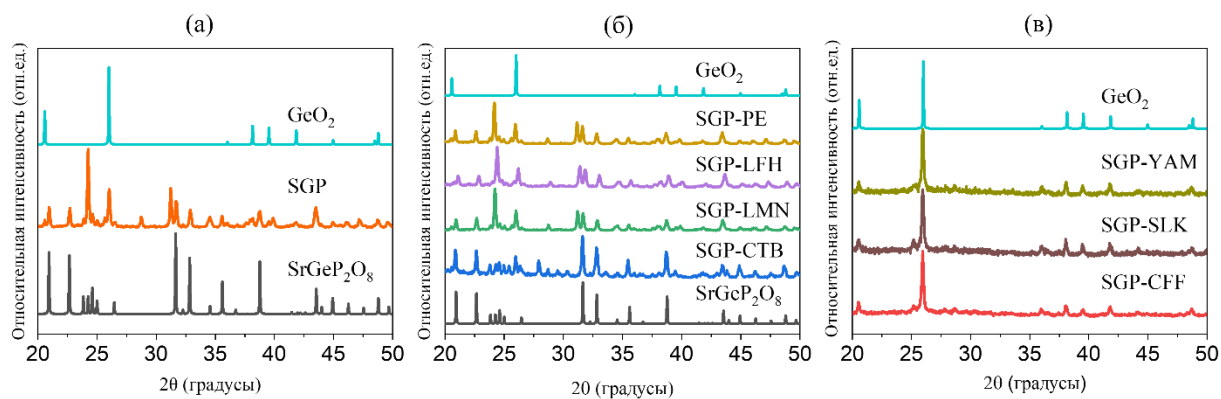


Рисунок 3.4 – Рентгенограммы порошковых образцов SGP (а); SGP-PE, SGP-LFH, SGP-LMN, SGP-CTB (б); SGP-YAM, SGP-SLK и SGP-CFF (в). Профили GeO_2 и SrGeP_2O_8 и $\alpha\text{-SrP}_2\text{O}_6$ были рассчитаны в соответствии с кристаллографическими данными, приведенными в ссылках [139] и [79], соответственно

Микроструктура керамики имеет решающее значение, поскольку она напрямую влияет на макроскопические свойства и эксплуатационные характеристики. Выбор метода синтеза непосредственно влияет на микроструктуру [140]. Помимо микроструктуры, на физические свойства влияют такие факторы, как плотность зерен, размер дефектов и фазовые характеристики [141]. Наличие пор в керамике влияет на механическую прочность только в том случае, если они сравнимы по размеру с зернами [142]. В некоторой керамике прочность увеличивается с уменьшением размера зерен. Это явление объясняется соотношением Холла-Петча [143-145]. Поэтому изучение влияния порообразующих веществ на размер зерен является важнейшим аспектом исследования.

Для оценки размеров кристаллитов были использованы рентгенограммы образцов. Размер кристаллитов для каждой фазы был рассчитан с использованием метода Шеррера [146, 147]. Для расчета кристаллического размера наночастиц было использовано уравнение Шеррера:

$$D = k\lambda/(\beta \cos\theta) \quad (1)$$

где D - размер кристаллита, k - постоянная Шеррера для расчёта среднего размера наночастиц (0,98), λ - длина волны (1,5406 Å), β - полная ширина при половинном максимуме (FWHM). Образцы, содержащие фазу оксида германия, были рассчитаны по рефлексам $2\theta = 20.6, 25.9, 38.1, 41.7, 48.7$. Пики 20.8, 22.6, 31.6, 32.8, 38.7 были использованы для расчета размера кристаллитов фазы SrGeP_2O_8 .

Данные расчетов приведены в таблице 4. Согласно таблице 4, наибольший размер кристаллитов в образце SGP-YAM составляет 61 нм; в аналогичных по составу образцах SGP-SLK и SGP-CFF размер кристаллитов значительно меньше – 27.5 нм и 34 нм соответственно. Можно сделать вывод, что добавление тонкодисперсного порошка семян (*Brassica napus*) в качестве порообразователя приводит к существенному увеличению размера кристаллитов. В образцах со смесью фаз наблюдается тенденция к уменьшению доли фазы оксида германия по сравнению с другими фазами. В образцах SGP-PE и SGP-LMN также наблюдается увеличение размера кристаллитов для фаз SGP до 55–57 нм. Зависимость Холла-Петча позволяет предположить, что с уменьшением размера зерен увеличивается количество границ зерен. Большее количество границ зерен приводит к большему сопротивлению перемещению дислокаций, тем самым повышая прочность материала. Обратный эффект Холла-Петча возникает, когда размер зерен становится чрезвычайно малым (обычно менее 10–20 нм). В нашем случае даже мельчайшие кристаллиты GeO_2 имеют размер более 20 нм. Таким образом, мы можем предположить, что более мелкие зерна в образцах SGP-SLK и SGP-LFN могут повышать механическую прочность соответствующей керамики. Разница в размерах кристаллитов объясняется различным поведением порообразователей в процессе отжига. Изображения, полученные с помощью оптического микроскопа, показывают, что частицы порообразователей различаются по форме и размеру. Для того чтобы использовать SGP в качестве имплантата, внутренняя структура материала должна соответствовать трабекулярной структуре кости [148].

Таблица 4 – Образцы, фазы и средний размер кристаллитов

Порообразователь	Образец	Фаза	Средний размер кристаллитов, нм
-	SGP синтезированный	SGP+SrP ₂ O ₆ +GeO ₂	37.5 (SGP), 38 (SrP ₂ O ₆), 28.5 (GeO ₂)
Крахмал клубней батата (<i>Ipomoea batatas</i>)	SGP-YAM	GeO ₂	61
Тонкодисперсный порошок семян (<i>Brassica napus</i>)	SGP-RPS	аморфный	-
Кофеин	SGP-CFF	GeO ₂	34
CTAB	SGP-CTB	SGP+GeO ₂	47 (SGP)
Измельчённая кожура плодов (<i>Citrus limon</i>)	SGP-LMN	SGP+SrP ₂ O ₆ +GeO ₂	56.5 (SGP), 43 (SrP ₂ O ₆), 47 (GeO ₂)
Полиэтилен	SGP-PE	SGP+SrP ₂ O ₆ +GeO ₂	55.5 (SGP), 67 (SrP ₂ O ₆), 40 (GeO ₂)
Натуральный фиброин шёлка (<i>Bombyx mori</i>)	SGP-SLK	GeO ₂	27.5
Измельченный порошок из плодов люффы (<i>Luffa acutangula</i>)	SGP-LFH	SGP+SrP ₂ O ₆ +GeO ₂	32 (SGP), 33.5 (SrP ₂ O ₆), 28 (GeO ₂)

Состав фаз представлен в соответствии с данными рентгенофазового анализа. Средний размер кристаллитов был рассчитан в соответствии с уравнением Шеррера и представлен для каждой фазы.

3.1.3 Просвечивающая электронная микроскопия для изучения структуры

На рисунках 3.5 и 3.6 представлены ПЭМ-изображения пористой керамики. Рентгенофазовый анализ подтверждает, что образцы SGP-RPS в основном состоят из аморфной фазы, что согласуется с наблюдаемыми бесформенными частицами на ПЭМ-изображениях. В отличие от этого образцы SGP-CFF и SGP-SLK состоят в основном из фазы GeO₂. На ПЭМ-изображениях видны пластинчатые кристаллы с зазубренными краями и удлиненной формой, в которых видны макропоры. Образец SGP-CFF состоит из частиц шириной около 150 нм, в то время как образец

SGP-SLK содержит кристаллы размером около 40 нм. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, образец SGP-CTB содержит смесь фаз SGP и GeO_2 .

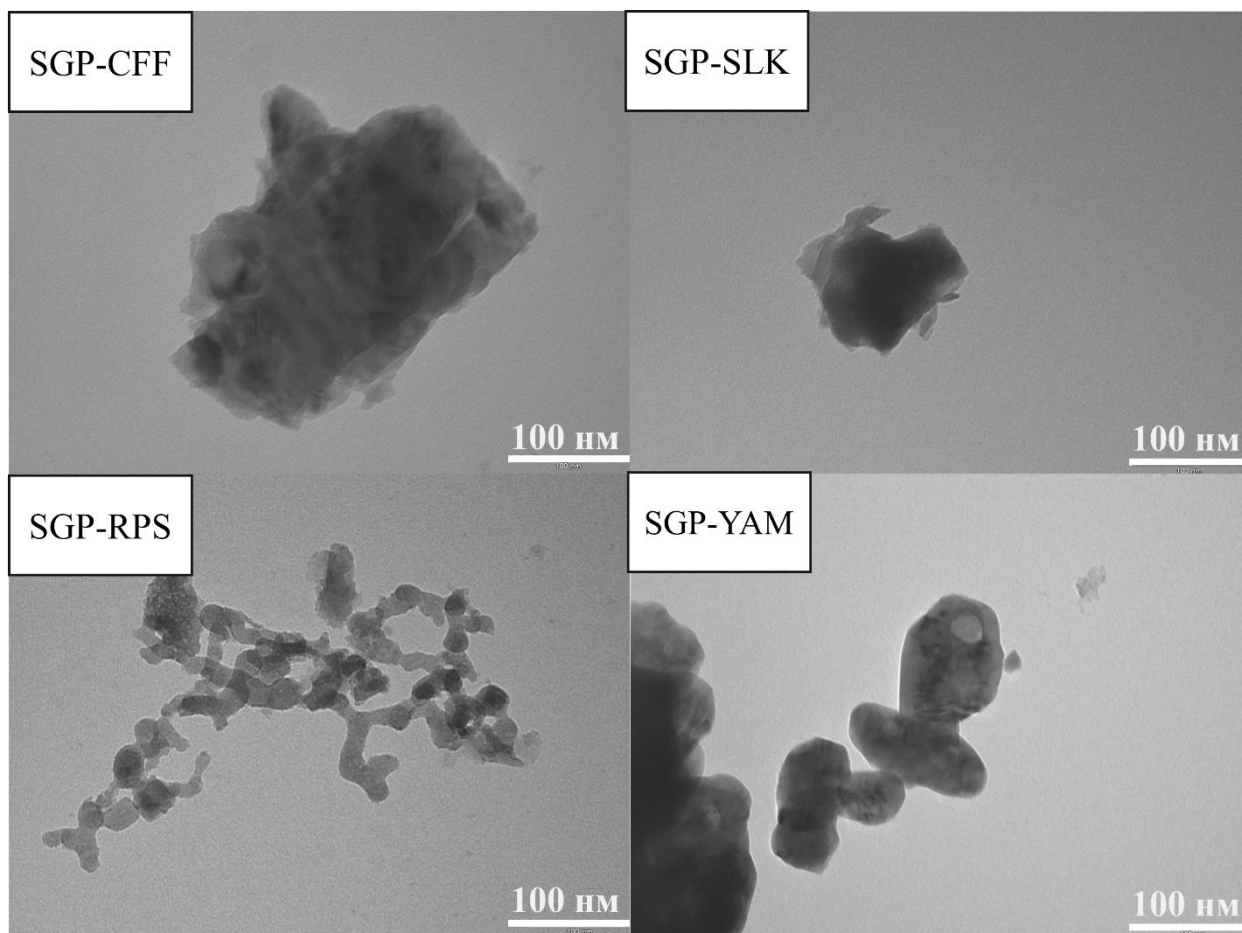


Рисунок 3.5 – ПЭМ изображения образцов SGP-CFF, SGP-SLK, SGP-RPS SGP-YAM, SGP-PE, масштабная линейка – 100 нм

Это соответствует изображениям, полученным с помощью ПЭМ, на которых видны пластинчатые кристаллы шириной около 200 нм и стержнеобразные кристаллы шириной около 60 нм. Кроме того, в образце SGP-CTB были обнаружены кубические наночастицы с размером ребра около 8 нм, которые, возможно, относятся к ядрам более крупных кристаллов. Образцы SGP-LFH и SGP-LMN имеют более сложный состав с тремя фазами, идентифицированными с помощью рентгенофазового анализа. На ПЭМ-изображениях видны пластинчатые кристаллы GeO_2 размером приблизительно 200 нм для образца SGP-LFH и 130 нм для образца SGP-LMN.

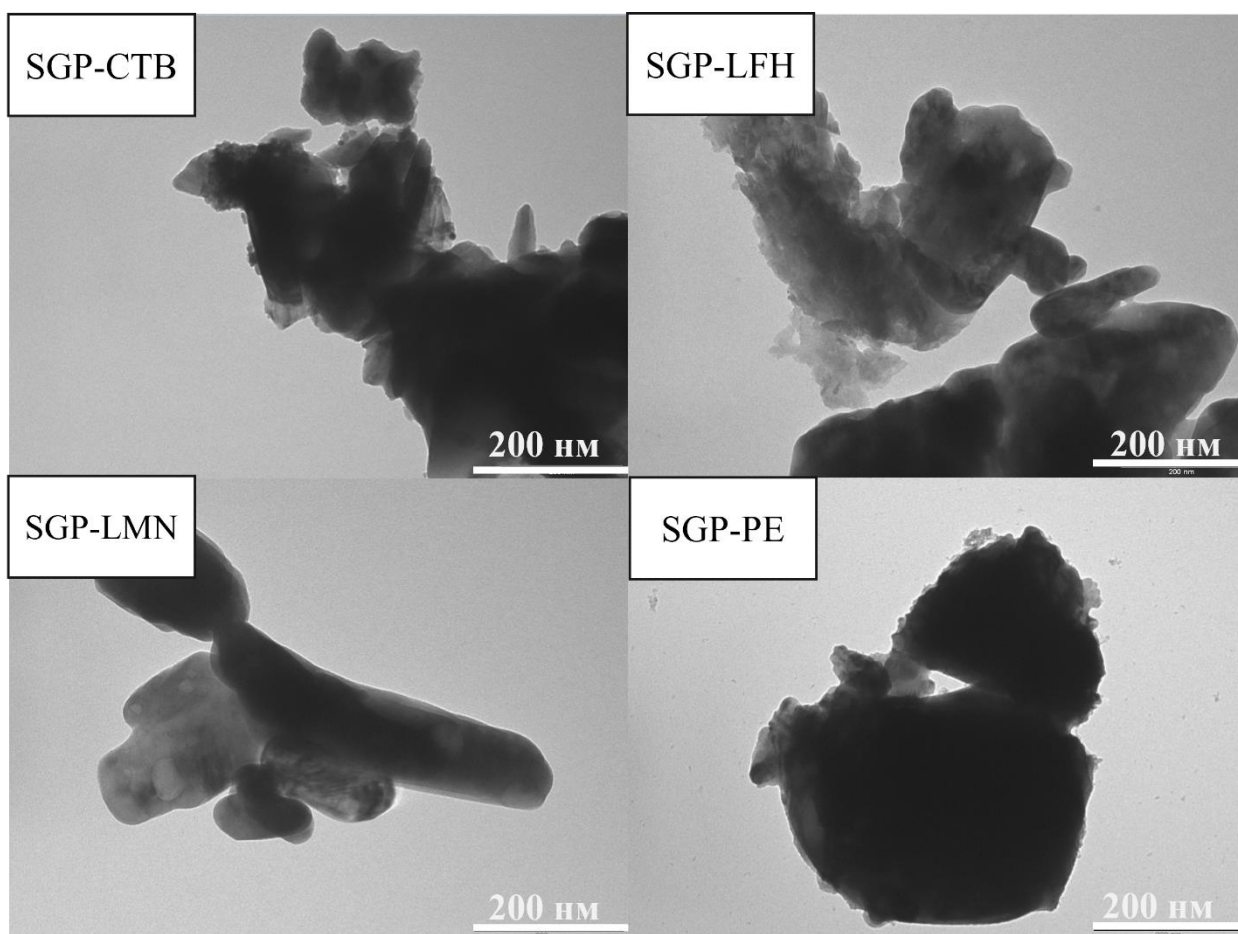


Рисунок 3.6 – ПЭМ изображения образцов SGP-CTB, SGP-LFH, SGP-LMN, SGP-PE, масштабная линейка – 200 нм

Оба образца также содержат фракцию стержнеобразных кристаллов шириной около 80 нм. Кроме того, образец SGP-LMN содержит более крупные агломераты, приблизительно 400 нм. Образцы SGP-YAM и SGP-PE также имеют пластинчатую структуру.

3.1.4 Изучение адсорбции белка на поверхности скаффолда

Для отобранных проб была проведена реакция с нингидрином [131]. Измерения оптической плотности полученного раствора проводили на фотоколориметре КФК-2, с использованием длины волны 590 нм. Полученные данные использовали для построения калибровочного графика зависимости оптической плотности от количества альбумина в относительных единицах. На

основании калибровочного графика была рассчитана концентрация белка в растворе. Расчет проводили на основе закона Бугера — Ламберта — Бера. На (рисунке 3.7) представлены графики зависимости адсорбции белка в зависимости от времени.

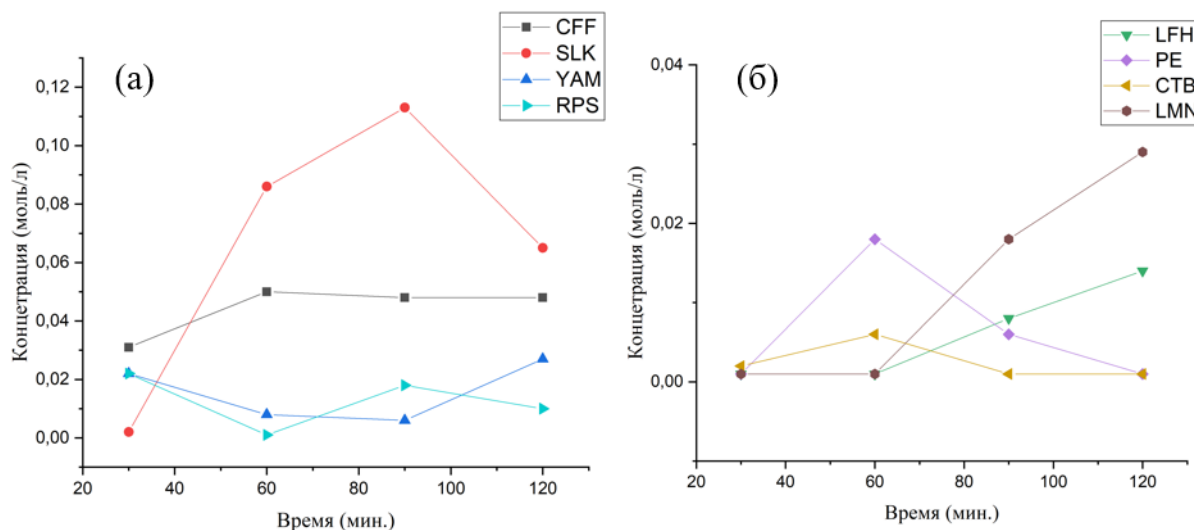


Рисунок 3.7 – Графики зависимости адсорбции альбумина от времени для образцов с кофеином (CFF), с фиброином шёлка (*Bombyx mori*) (SLK), с крахмалом клубней батата (*Ipomoea batatas*) (YAM), с тонкодисперсным порошком семян (*Brassica napus*) (RPS) – (а), образцов с измельченным порошком из плодов люффы (LFH), полиэтиленом (PE), СТАВ (CTB), с измельчённой кожурой плодов (*Citrus limon*) (LMN) – (б)

Как видно, график адсорбции образца с кофеином (CFF) имеет выраженный восходящий участок в первой половине наблюдения, затем выходит на плато с небольшими колебаниями. Следовательно, белок адсорбируется в достаточно большом количестве, причем с течением времени, концентрация адсорбированного белка возрастает. График образца (SLK) показывает устойчивый восходящий тренд. Наибольший прирост приходится на интервал 20–40 минут, темп замедляется, после чего скорость адсорбции замедляется. График образца с крахмалом из клубней батата (*Ipomoea batatas*) (YAM) имеет глубокий минимум в середине временного интервала с последующим восстановлением и превышением исходного уровня к концу наблюдения. График адсорбции (RPS) демонстрирует

выраженный минимум в 60 минут, затем частично возрастает. Можно сделать вывод о том, что процесс адсорбции начинает происходить только спустя 60 минут. Характер графиков (LFH) и (LMN) схож, материал не адсорбирует белок в течение первых 60 минут, зато потом идет резкий скачок адсорбции белка. Образец с полиэтиленом показал хороший рост адсорбции в течение первого часа, но затем наблюдается сильный спад. Образец (CTB) практически не адсорбирует белок на протяжении всего времени эксперимента. В качестве перспективных материалов для изготовления костных имплантов стоит отметить образцы SLK, CFF, LFH, а также образец LMN.

3.1.5 Рентгенофлуоресцентный анализ скаффолдов

Все синтезированные образцы были исследованы методом рентгенофлуоресцентного анализа; данные приведены в таблице 5. Соотношение $Sr : Ge : P$ в экспериментальном образце SGP было оценено как 1.04 : 1 : 1.67.

Таблица 5 – Результаты рентгенофлуоресцентного анализа SGP и скаффолдов на его основе

Образец	Фаза	Результаты XRF анализа		
		Sr	Ge	P
SGP	SGP+ $SrP_2O_6 + GeO_2$	1.04	1	1.67
эксперимент				
SGP-YAM	GeO_2	1.2	1	1.93
SGP- RPS	Аморфный	1.08	1	1.4
SGP-CFF	GeO_2	1.04	1	1.43
SGP-CTB	SGP+ GeO_2	1.07	1	1.38
SGP-LMN	SGP+ $SrP_2O_6 + GeO_2$	1.41	1	2.08
SGP-PE	SGP+ $SrP_2O_6 + GeO_2$	1.09	1	1.54
SGP-SLK	GeO_2	1.03	1	1.7
SGP-LFH	SGP+ $SrP_2O_6 + GeO_2$	1.06	1	1.52

Более низкая концентрация Р может быть объяснена присутствием оксида германия и аморфных фаз, в которых, вероятно, отсутствует Р. По данным рентгенофазового анализа образцы SGP-YAM, SGP-CFF и SGP-SLK содержали преимущественно фазу GeO_2 . Однако рентгенофлуоресцентный анализ выявил в этих образцах довольно высокие концентрации Sr и Р. Предполагается, что Sr, возможно, был включен в фазу GeO_2 либо присутствует некристаллическая фаза, содержащая Sr и Р. Самое высокое содержание Sr наблюдалось в образцах SGP-YAM и SGP-LMN.

Таблица 6 – Результаты рентгенофлуоресцентного анализа порообразователей

Порообразователь			Атомный состав (ат. %)						
Обозначение в тексте	Материал		K	P	S	Mg	Ca	Si	Fe
LFH	Измельченный порошок из плодов люффы (<i>Luffa acutangula</i>)		82.62	10.79	6.56				
LMN	Измельчённая кожура плодов (<i>Citrus limon</i>)		53.0	9.90	5.99	7.73	23.38		
YAM	Крахмал клубней батата (<i>Ipomoea batatas</i>)		47.57				50.58	1.86	
RPS	Тонкодисперсный порошок семян (<i>Brassica napus</i>)		61.83	24.81	12.58				0.78

Присутствие аморфной фазы, наблюдаемое в образце SGP-RPS, приготовленном с использованием семян рапса в качестве порообразователя, может быть связано с относительно высоким содержанием в нем калия и фосфора, как показал рентгенофлуоресцентный анализ. Известно, что щелочные элементы, такие как калий, действуют как модификаторы структуры в керамических системах. Во время высокотемпературного синтеза они могут нарушать дальний порядок фосфатной структуры, снижать температуру плавления и способствовать образованию аморфной фазы, препятствуя кристаллизации при охлаждении. Однако этот эффект нельзя считать универсальным, поскольку другие

порообразующие вещества, такие как лимонная цедра и люфа, также содержат значительное количество калия и фосфора, но в результате получают высококристаллические материалы. С другой стороны, порообразователи, такие как полиэтилен и кофеин, которые не содержат этих элементов, также дают хорошо кристаллизованные фазы. Таким образом, хотя химический состав порообразователя, в частности наличие калия и фосфора, при определенных условиях может способствовать образованию аморфной фазы, он не является единственным определяющим фактором. Другие параметры, такие как локальное распределение добавок, характер разложения и взаимодействие с керамической матрицей, вероятно, играют важную роль.

3.1.6 Изучение пористости скаффолдов методом низкотемпературной сорбции N₂

Для изучения пористости образцов был проведен анализ низкотемпературных изотерм сорбции азота. Производилось определение доступного объема пор и удельной площади поверхности синтезированных материалов. Для образцов были измерены изотермы сорбции азота. Для этого навеска соответствующего образца была на первом этапе выдержана при 250 °С в течение 15 часов в условиях динамического вакуума для удаления гостевых молекул из пор. Далее изотермы адсорбции-десорбции азота были измерены при температуре -196 °С. Изотермы сорбции азота представлены на рисунке 3.8. Согласно классификации IUPAC, изотермы соответствуют типу III, что указывает на то, что материалы являются либо непористыми, либо преимущественно макропористыми. ПЭМ-изображения также подтверждают наличие макропор, однако воздействие электронного луча может повредить образцы, особенно тонкие пластинчатые кристаллы. Поэтому о наличии макропористости можно судить только с осторожностью. При низких относительных давлениях адсорбция незначительна, что подтверждает отсутствие микропор.

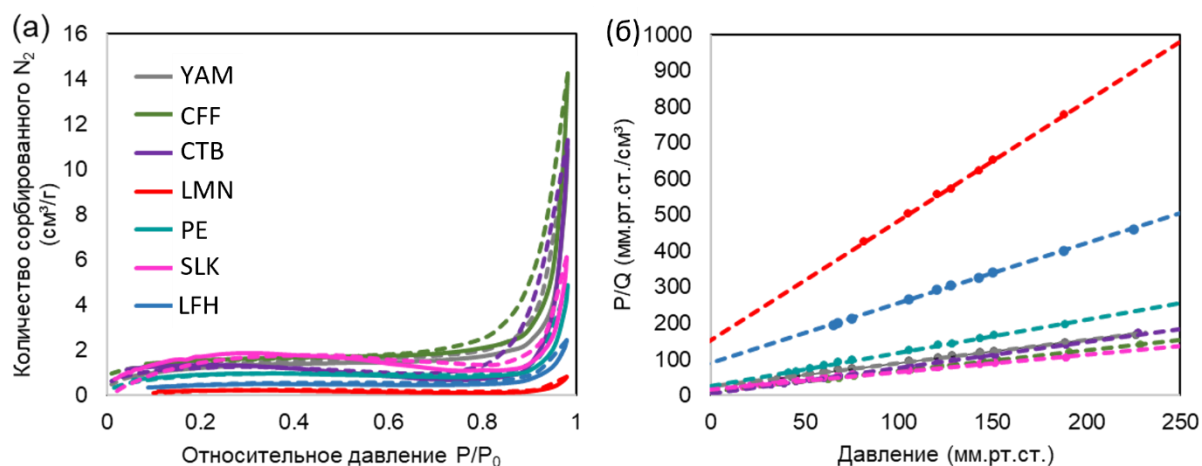


Рисунок 3.8 – Изотермы адсорбции-десорбции N_2 (а) и соответствующие им линейные представления уравнения Ленгмюра (б), использованные для расчета удельной площади поверхности в образцах SGP-YAM, SGP-CFF, SGP-CTB, SGP-LMN, SGP-PE, SGP-SLK, SGP-LFH

Напротив, при относительных давлениях выше 0.6 наблюдаются выраженные петли гистерезиса. Наиболее заметные петли проявляются на изотермах образцов SGP-CFF, SGP-CTB и SGP-YAM, а для образцов SGP-PE и SGP-SLK петли несколько слабее. Форма этих петель соответствует типу H3, который характерен для щелевидных пор. Мы относим эту пористость к межчастичным пространствам, образованным между пластинами GeO_2 . Этот тип пористости влияет на общий объем пор, который колеблется от $1.1 \cdot 10^{-3}$ см³/г для образца SGP-LMN до $15.3 \cdot 10^{-3}$ см³/г для образца SGP-CFF (таблица 7).

Таблица 7 – Данные, рассчитанные на основе изотерм адсорбции синтезированных образцов

Образец	Объем пор, см ³ /г	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Константа Ленгмюра b , 1/мм.рт.ст.	Емкость адсорбционного монослоя Q_m , см ³ /г	Коэффициент корреляции
SGP-YAM	0.0123	6.7	0.027	1.54	0.99842
SGP-CFF	0.0153	7.6	0.060	1.75	0.99976
SGP-CTB	0.0126	6.1	0.171	1.39	0.99920
SGP-LMN	0.0011	1.3	0.025	0.30	0.99954
SGP-PE	0.0059	4.7	0.036	1.09	0.99925
SGP-SLK	0.0075	9.0	0.028	2.08	0.99455
SGP-LFH	0.0031	2.62	0.019	0.60	0.99934

Объем пор приведен для относительного давления $P/P_0=0.975$. Удельная поверхность рассчитана с использованием модели Ленгмюра.

Для расчета удельной площади поверхности обычно используют модели ВЕТ (Брунауэра-Эммета-Теллера) [149] или Ленгмюра. Если пористость материала очень низкая, модель Ленгмюра обычно лучше подходит для описания поведения адсорбции, чем модель ВЕТ. В моделях ВЕТ и Ленгмюра используются разные предположения о процессе адсорбции. В модели Ленгмюра рассматривается формирование моно-слоя молекул адсорбата на гомогенной поверхности сорбента. Формирование нескольких слоев адсорбата на поверхности сорбента не рассматривается. Расчет производится согласно уравнению:

$$Q = Q_m \frac{b(P/P_0)}{(1 + b(P/P_0))} \quad (2)$$

где P обозначает равновесное давление,

P_0 – давление насыщения,

Q_m – емкость адсорбционного монослоя,

а b – константа Ленгмюра, связанная с энергией адсорбции.

Модель ВЕТ предполагает многослойную адсорбцию с образованием монослоя и последующих слоев на поверхности сорбента. Данная модель подходит для описания материалов с повышенной пористостью и способностью к многослойной адсорбции. Расчеты в данном случае проводят согласно следующему уравнению:

$$\frac{P/P_0}{A(1 - \frac{P}{P_0})} = \frac{1}{A_m C} + \left(\frac{C - 1}{A_m C} \right) \cdot \frac{P}{P_0} \quad (3)$$

где P обозначает равновесное давление сорбируемого газа,

P_0 – давление его насыщенных паров,

A – масса сорбированного газа,

A_m – вес сорбированного газа, образующего монослой,

C – константа ВЕТ, связанная с энергией адсорбции в первом слое молекул газа.

Важным показателем также является распределение пор по размерам. Его рассчитывают из данных изотерм адсорбции/десорбции азота. Для расчета были использованы три модели: Barrett-Joyner-Halenda (ВЖН), Dollimore-Heal и Horvath-Kawazoe. Модель ВЖН основана на уравнении Кельвина, описывающем капиллярную конденсацию в мезопорах сорбента [150, 151].

$$P = P_0 \exp\left(\frac{\pm 2V_m \gamma}{rRT}\right) \quad (4)$$

где P – давление газа,

P_0 – давление его насыщенных паров,

V_m – молярный объем жидкости,

γ – поверхностное натяжение жидкости,

r – радиус поры,

R – постоянная идеального газа,

T – температура в К.

Согласно модели ВЖН, сорбент содержит поры цилиндрической формы, в которых происходит капиллярная конденсация сорбируемого газа. Данная модель подходит для описания материалов с размером пор 2–50 нм, тогда как ограниченно применима к микро- и макропористым сорбентам.

Модель Dollimore-Heal базируется на уравнении Дубинина-Радушкевича (УДР), описывающем объемное заполнение микропор в микропористых материалах [152, 153].

$$n = n_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (5)$$

n – объем сорбированного газа,

n_m – сорбционная емкость,

β – параметр, связанный с энергией адсорбции и температурой,

ε – энергия адсорбции одной молекулы газа.

В этом случае связь ε с относительным давлением выражается формулой:

$$\varepsilon = RT \ln\left(\frac{P_0}{P}\right) \quad (6)$$

Это уравнение обычно используется для анализа изотерм адсорбции при низких температурах, когда адсорбция происходит в узких микропорах и молекулы газа поочередно заполняют активные центры. Уравнение позволяет описать зависимость объема адсорбции от энергии адсорбции и температуры.

Часто УДР применяется к изотермам адсорбции на пористых углях и других микропористых материалах, где взаимодействие между молекулами газа и поверхностью материала может быть описано многомолекулярной адсорбцией. Таким образом, модель Dollimore-Heal лучше всего подходит для описания сорбентов с микропорами размером менее 2 нм.

Модель Horvath-Kawazoe была разработана для характеристики распределения пор по размерам в микропористых материалах, в частности в цеолитах. Модель учитывает наличие различных видов микропор в материале, что делает ее применимой к комплексным структурам [154, 155].

Распределение пор по размерам в синтезированных образцах представлено на рисунке 3.9. Данные были взяты из ветвей адсорбции соответствующих изотерм. Для модели Horvath-Kawazoe была выбрана цилиндрическая форма пор. Как видно из приведенных данных распределение пор по размерам согласно моделям ВЈН и Dollimore-Heal хорошо согласуется между собой, а использование модели Horvath-Kawazoe приводит к систематически завышенным значениям. Был сделан вывод о том, что модели ВЈН и Dollimore-Heal дают наиболее согласованные оценки распределения пор по размерам в синтезированных образцах. Все образцы содержат поры диаметром 1.5–3 нм.

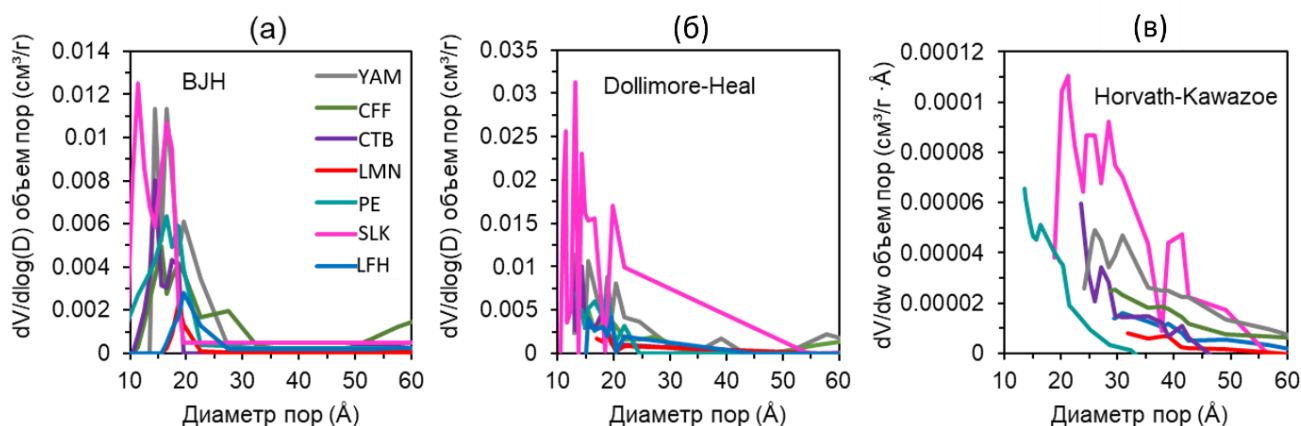


Рисунок – 3.9 Распределение пор по размерам в образцах SGP-YAM, SGP-CFF, SGP-CTB, SGP-LMN, SGP-PE, SGP-SLK, SGP-LFH согласно моделям BJH (а), Dollimore-Heal (б) и Horvath-Kawazoe (в)

3.1.7 Анализ FTIR-спектров синтезированных скаффолдов

На рисунке 3.10 представлены ИК-спектры синтезированных скаффолдов. ИК-спектры всех образцов показывают характерные полосы, связанные с оксидными и фосфатными группами германия. Обозначения: ν_1 – симметричное валентное, ν_2 – внеплоскостное деформационное, ν_3 – ассимметричное валентное, ν_4 – внутривплоскостное деформационное. В частности, полосы в области $500 - 600 \text{ см}^{-1}$ соответствуют связям Ge–O, в то время как полоса около 700 см^{-1} соответствует симметричным растягивающим колебаниям P–O–P. Полоса при 760 см^{-1} соответствует ассимметричному растяжению Ge–O–Ge, а область $885 - 950 \text{ см}^{-1}$ демонстрирует вклад как ассимметричных P–O–P, так и колебаний растяжения Ge–O–Ge [156]. Кроме того, полоса вблизи 1095 см^{-1} соответствует симметричному растяжению групп PO_2 , а полоса на уровне 1265 см^{-1} соответствует ассимметричному растяжению P=O [156]. Примечательно, что такие образцы, как SGP-CFF, SGP-SLK и SGP-YAM, демонстрируют ИК-полосы, указывающие на фосфатные группы несмотря на то, что их рентгенограммы показывают только фазу GeO_2 . Это наблюдение, с учетом данных о присутствии фосфора, позволяет предположить наличие в образцах фосфатсодержащих компонентов, которые не

проявляются в виде выраженных кристаллических фаз по данным рентгенофазового анализа. Такие компоненты могут быть представлены рентгеноаморфными фосфатами или фосфатными группами, локализованными преимущественно на поверхности фазы GeO_2 . Органические соединения, использованные в качестве порообразователей при получении керамических скаффолдов SGP, при термической обработке могут разлагаться с образованием остаточных углеродсодержащих фрагментов или поверхностных функциональных групп. Их идентификация представляет интерес, поскольку химическое состояние поверхности может влиять на взаимодействие материала с биологической средой. Для образца SGP-LFH, полученного с использованием измельченного порошка из плодов люффы (*Luffa acutangula*) в качестве порообразователя, отдельные особенности ИК-спектра могут быть связаны с продуктами термического разложения органических компонентов исходного шаблона, включая целлюлозу, гемицеллюлозу и лигнин.

Например, полосы в области $1250\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ могут быть обусловлены колебаниями C–O в кислородсодержащих органических остатках, однако для фосфатно-германатных керамических материалов в этой области также возможен вклад колебаний P–O и Ge–O. В ИК-спектрах образцов SGP-SLK и SGP-LMN наблюдались отчетливые особенности, такие как полоса около 860 см^{-1} , которая может быть связана с внеплоскостными деформационными колебаниями C–H в ароматических фрагментах. Эта полоса характерна для изгибных колебаний C–H связей в ароматических кольцах. Более широкая полоса при 1465 см^{-1} может соответствовать деформационным колебаниям C–H в метильных и метиленовых группах, обычно встречающихся в алканах. Также вклад в эту область могут вносить ароматические фрагменты.

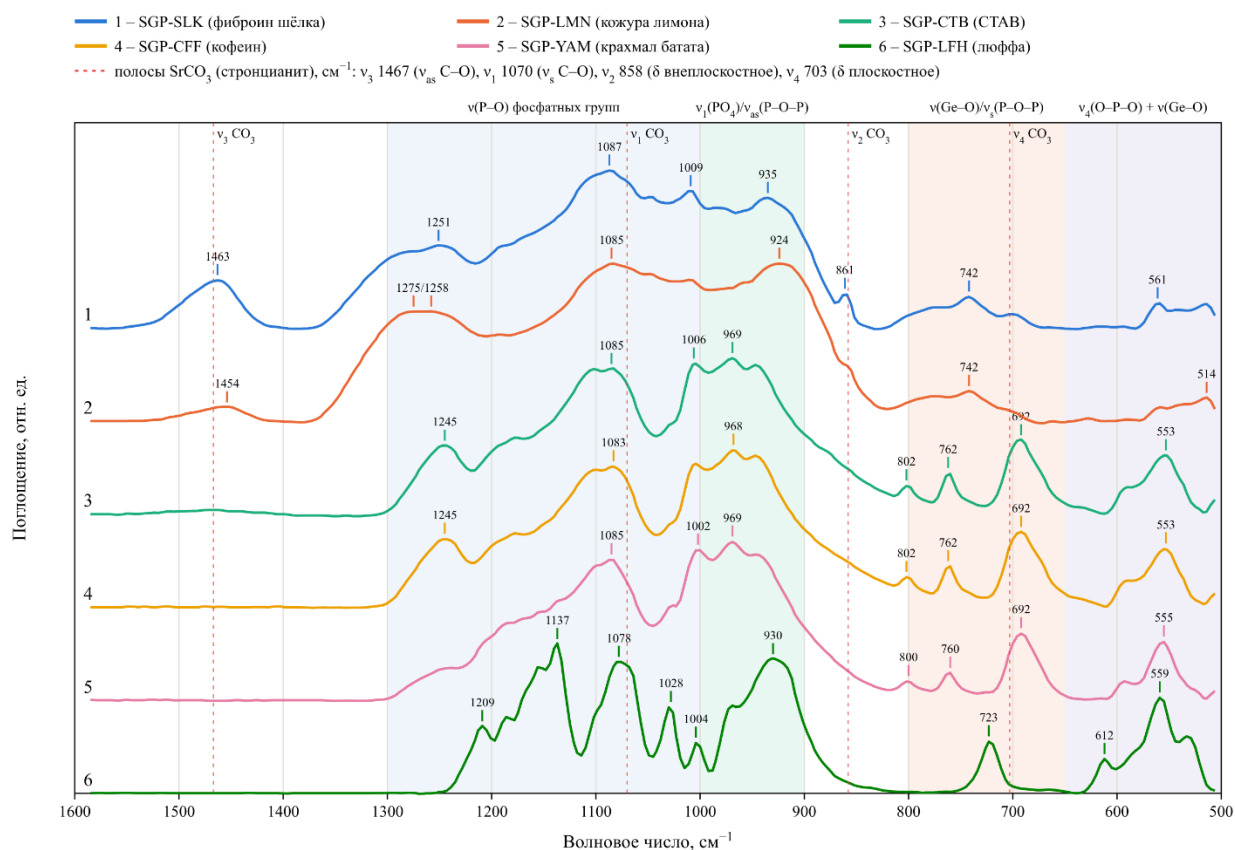


Рисунок 3.10 – ИК-спектры скаффолдов: 1 – SGP-SLK, 2 – SGP-LMN, 3 – SGP-CTB, 4 – SGP-CFF, 5 – SGP-YAM, 6 – SGP-LFH

Таким образом, особенности ИК-спектров могут указывать на различия в поверхностной химии скаффолдов, обусловленные природой использованного порообразователя. Наличие остаточных углеродсодержащих или фосфатсодержащих групп может быть одним из факторов, влияющих на поверхностные свойства и биоактивность материалов; однако для однозначного подтверждения их природы необходимы дополнительные данные, например XPS, элементное картирование или термогравиметрический анализ.

3.2 Пористость скаффолдов по данным обработки SEM-изображений

Использование сканирующей электронной микроскопии является одним из ключевых инструментов анализа каркасных и пористых материалов, поскольку SEM обеспечивает высокое пространственное разрешение и позволяет наблюдать локальную морфологию поверхности и внутренних дефектов. Для

бионеорганических матриц это особенно важно, так как размеры, форма и взаимосвязанность пор напрямую влияют на диффузию, проницаемость, механическую стабильность и, в прикладном отношении, на пригодность матрицы для тканевой инженерии. Разработанные алгоритмы были объединены в единый комплекс для работы с бионеорганическими матрицами, позволяющий не только визуализировать пор, но и обеспечить преобразование SEM-изображения в набор количественных параметров, пригодных для воспроизводимого сравнения образцов. Для проверки работы системы был разработан и применен ряд методов верификации разработанного программного комплекса и проведено тестирование как каждого алгоритма, так и в целом всей системы.

Разработанный алгоритмический комплекс можно разделить на два наиболее важных блока: (1) система детекции пор и преобразования данных SEM-изображения; (2) алгоритмическая модель для вычисления основных и дополнительных характеристик бионеорганических матриц.

Детекция пор является наиболее сложной и объёмной задачей анализа. Она должна решать основополагающую проблему анализа — извлечение первичных морфологических характеристик для дальнейшей передачи в математическую модель. При этом сама модель нейронной сети должна быть гибкой и легко масштабируемой.

В ходе поиска исходных обучающих данных был проанализирован ряд существующих наборов данных SEM-изображений [157]. Однако все изученные данные не могли обеспечить достаточную точность модели: SEM-изображения из имеющихся наборов имели слишком мало различий между собой и не охватывали признаковое пространство, необходимое для качественной детекции. Для решения проблемы нехватки данных был применён метод синтетической генерации обучающих данных [158-160]. Разработка специального генератора позволила получить практически неограниченное количество результирующих изображений с достаточным разбросом между собой. Такой подход также обеспечивает масштабируемость проекта, поскольку программные алгоритмы легко адаптируются под задачу в отличие от реальных данных.

Для достижения достаточного качества обучающего набора была разработана аналитическая модель данных, охватывающая рассматриваемое множество признаков. В качестве свойств были выбраны специальные параметры, пригодные для применения в евклидовом пространстве и принимающие псевдослучайные значения. Комбинация таких параметров позволяет изменять генерируемые данные, обеспечивая достаточную ширину области данных. В результате была разработана аналитическая модель, состоящая из семи основных величин.

С помощью параметров для каждой генерируемой поры стало возможным задавать фактор уникальности в виде комбинации этих параметров и их значений. Использование семи допустимых характеристик открыло возможность работать с 25 случайными параметрами в заданном диапазоне вещественных чисел. Их комбинации улучшают полноту данных, поскольку для каждой поры можно задавать от 0 до 7 определённых модификаторов. Прототип аналитической модели реализован с помощью среды для создания компьютерной графики Blender с использованием пакета Blender Python API. Генерируемые поры без чёткой правильной формы соответствуют реальным данным. В ходе генерации намеренно создаются случайные отклонения за пределами признакового пространства, то есть некоторые формы пор не встречаются в реальных экспериментах. Однако в рамках обучающих данных это является положительной практикой, поскольку такие нестандартные формы симулируют частные случаи сложной идентификации, например, частично разрушенную пору или перекрытие.

В рамках данного исследования не потребовалась модель с изменённой сложной архитектурой слоёв, поскольку был подготовлен вспомогательный алгоритм сегментации контуров пор. Тем не менее крайне необходимо было реализовать качественную модель для разрешения ситуаций неочевидных детекций, которые пропускаются алгоритмом. Было принято решение об обучении модели одноэтапного детектора YOLOv7 на предобработанной выборке из синтетических данных [161].

В ходе предварительной конфигурации параметров модели были выбраны оптимальные гиперпараметры, а также определено необходимое количество данных для обучающей выборки порядка 4300 изображений. Набор такого объёма оказался достаточным: по окончании обучения метрика точности вышла на стабильное плато, а функция потерь продолжала снижаться. После итогового обучения модель продемонстрировала высокие метрики и на тестовых примерах корректно детектировала необходимые поры [А6].

3.2.1 Алгоритмическая модель вычисления характеристик пористых материалов

После завершения этапа детекции система переходит к вычислению морфологических и функциональных характеристик пористого материала. Именно на этом этапе результаты обработки изображения приобретают прикладное значение: контуры и маски преобразуются в численные показатели, по которым исследователь может судить о качестве и пригодности матрицы. Этот блок описан как второй системный модуль, непосредственно связанный с принятием экспертного решения.

В данном подразделе ключевым параметром является пористость, однако целесообразно рассматривать ее не изолированно, а в связке с диффузностью и проницаемостью. Такое объединение методологически оправдано: сама по себе доля пор еще не полностью описывает транспортные свойства материала. Поэтому анализ SEM-изображений в предлагаемом подходе завершается не простой бинарной оценкой площади пустот, а построением более полного морфофункционального профиля образца.

В рамках работы пористость определяется как отношение площади пор к общей площади анализируемого участка SEM-изображения. После того как система выделяет границы пор и формирует их маски, выполняется адаптированная бинаризация: области, соответствующие порам, и области,

относящиеся к твердой фазе матрицы, переводятся в контрастное двоичное изображение. После этого производится подсчет числа пикселей, принадлежащих пористой области, и общего числа пикселей в пределах рассматриваемого кадра. Такой подход обеспечивает быстрый и воспроизводимый переход от визуального наблюдения к количественной оценке.

Оценка диффузности материала базируется на анализе распределения интенсивности пикселей внутри уже выделенных пор. Для этого оценивалась однородность распределения интенсивности в пористой области: чем равномернее интенсивность, тем меньше препятствий для прохождения молекул или жидкостей через материал.

Для каждой выделенной поры рассчитывали набор морфологических и текстурных дескрипторов, включающий среднее значение интенсивности пикселей, дисперсию интенсивности и коэффициент вариации (CV). Эти параметры использовали не как прямые транспортные характеристики, а как количественные признаки, отражающие неоднородность порового пространства и качество сегментации изображения.

Среднюю интенсивность, дисперсию и коэффициент вариации рассчитывали по следующим соотношениям:

$$\mu = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N I_j, \quad (7)$$

$$CV = \frac{\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (I_j - \mu)^2}}{\mu}, \quad (8)$$

$$D_{eff} = D_0 \frac{\varepsilon}{1 + kCV}, \quad (9)$$

где I_j – интенсивность пикселя, μ – средняя интенсивность, N – число пикселей в поре, D_0 – базовый коэффициент диффузии для непористого материала, ε –

пористость, k – эмпирический коэффициент, отражающий вклад неоднородности структуры, сопротивление переносу в поровых каналах.

Такая модель позволяет рассматривать морфологические параметры пористой структуры как факторы, влияющие на эффективные диффузионные характеристики материала. При этом количественная интерпретация полученных зависимостей требует сопоставления с независимыми экспериментальными данными о массопереносе или проницаемости.

Проницаемость материала определяется геометрическими характеристиками порового пространства, включая размер пор, их форму, распределение по размерам, извилистость каналов и степень связности пор. Так как границы пор уже известны, то сначала рассчитываются размеры пор и их средние значения. Также анализируется степень связанности пор для оценки их способности к транспортировке жидкостей. На основе эмпирических формул, учитывающих пористость ε , средний размер пор d_p и связанность ζ , вычисляется коэффициент проницаемости K . Чаще всего применяют обобщённую зависимость:

$$K = k_0 \frac{\varepsilon^3 d_p^2 \zeta}{\tau (1 - \varepsilon)^2} \quad (10)$$

где k_0 – эмпирическая константа, а τ – показатель извилистости пор. Этот показатель широко используется для оценки поведения материалов в условиях реального применения, таких как фильтрация или транспорт жидкостей. После разработки вычислительного контура был выполнен отдельный этап верификации. Его задача состояла в том, чтобы количественно подтвердить: маски, построенные алгоритмом, действительно согласуются с эталонной разметкой, полученной вручную. Для определения пористости такая проверка критична, поскольку ошибка именно на этапе сегментации напрямую переносится в итоговую оценку площади пор.

Метод верификации заключается в сравнении масок сегментации, сгенерированных алгоритмом, с эталонными масками, разметка которых

выполнена вручную. Для этого использовали коэффициент подобия Dice и метрику IoU (Intersection over Union), которые дают количественную оценку точности совпадения сегментированных областей.

Коэффициент Dice рассчитывается по формуле:

$$D(A, B) = \frac{2|A \cap B|}{|A| + |B|} \quad (11)$$

где A и B – рассматриваемые области на изображениях, $|A \cap B|$ – площадь пересечения, а $|A|$ и $|B|$ – площадь каждого множества в отдельности. Значение $D(A, B) \rightarrow 1$ при максимальном сходстве двух множеств, и равно 0 при полном отсутствии пересечений.

Метрика IoU используется для оценки точности сегментации, определяя степень перекрытия предсказанной и эталонной областей. Она вычисляется как отношение площади пересечения двух масок к площади их объединения. IoU широко применяется в компьютерном зрении, особенно в задачах семантической сегментации, поскольку позволяет количественно измерить точность модели независимо от масштаба изображений. В отличие от Dice, IoU более чувствителен к небольшим ошибкам на границах объектов, поскольку объединение учитывает как ложные срабатывания, так и пропущенные пиксели. Метрика IoU рассчитывается по следующей формуле:

$$IoU(A, B) = \frac{|A \cap B|}{|A \cup B|} \quad (12)$$

где A – предсказанная маска, B – эталонная разметка, $A \cap B$ – количество пикселей в области пересечения, а $A \cup B$ – количество пикселей в объединённой области. Значение IoU находится в диапазоне от 0 до 1. В задачах компьютерного зрения обычно пороговое значение IoU для корректного детектирования объектов устанавливается в диапазоне 0.5–0.75, в зависимости от требований к точности модели.

Процесс валидации представлен на рисунке 3.11. Такой подход позволяет наглядно оценить точность сегментации, выявить расхождения между эталоном и алгоритмом, определить количественно качество работы модели.

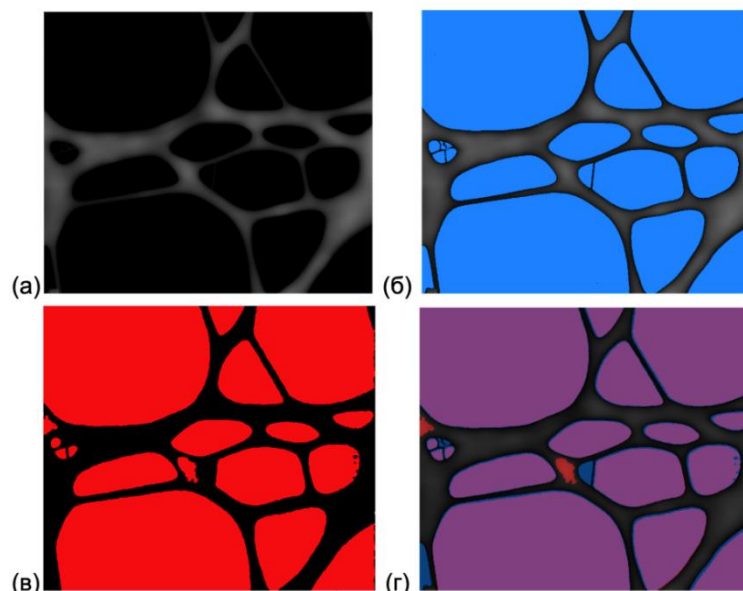


Рисунок 3.11 – Исходные данные SEM-изображения (а), синим цветом обозначается эталонная разметка (б), красным цветом выделены области, предсказанные алгоритмом (в), фиолетовые области отражают совпадение (г)

Полученные значения метрик Dice и IoU свидетельствуют о высокой согласованности. Показатели верификации по данным метрикам представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Сравнение масок сегментации метриками Dice и IoU

Тип масок	Dice, усредненный результат	IoU, усредненный результат
Синтетические данные	0.9403	0.9032
SEM-изображения с явно выраженной структурой пор	0.9114	0.8564
SEM-изображения со слабо выраженной структурой пор	0.8412	0.7621

За процессом сегментации следует расчет морфологических и функциональных характеристик. По данным сегментации рассчитывается пористость, проницаемость, извилистость и диффузность. Чтобы оценить точность, параметров результаты сравниваются со значениями, полученными из экспериментальных данных.

Для проверки работы комплекса были проанализированы несколько SEM-изображений. Данные сравнивались с характеристиками, полученными вручную с привлечением специалиста. В таблице 9 приведены результаты по представленному изображению.

Таблица 9 – Рассчитанные характеристики материала в автоматическом и ручном режимах

Характеристика	Автоматически	Экспертным способом
Пористость, %	21.9	21.12
Извилистость	1,6	1,5
Проницаемость, м ² /с	$1,3 \times 10^{-14}$	$1,1 \times 10^{-14}$
Диффузность, м ² /с	$7,5 \times 10^{-7}$	$7,0 \times 10^{-7}$

Новизна разработанного подхода заключается в автоматизации и интеллектуализации процесса анализа бионеорганических матриц. Алгоритмический комплекс вычисляет ключевые характеристики в автоматическом режиме по данным детекции. Система детекции пор основана на анализе и преобразовании SEM-изображений [A6].

3.2.2 Усовершенствование сегментации при анализе изображений

Точная сегментация пор является важным звеном для получения надежных данных для последующего анализа. Различие форм и размеров пор на реальных изображениях усложняет процесс сегментации. Поэтому необходима разработка передовых методов, в основе которых лежит машинное обучение [162, 163]. Используя эти методы, становится возможным проводить точную сегментацию и

всесторонний анализ свойств, что позволяет получить ценную информацию о структурных и функциональных характеристиках пористых материалов.

Рассмотрим методы для синтеза изображений этих структур, в частности, посредством реализации алгоритма генерации эллипсов на основе математических выражений и программной реализации на языке Python. Такой подход повышает гибкость и эффективность моделей на основе эллипсов для представления сложных и изменчивых пористых сред, пространства внутри структур кадра. Для генерации изображения использовали следующее представление:

$$f = \alpha \bigcup_{i=1}^N El_i + \beta I. \quad (13)$$

В уравнении α и β – определяют контрастность изображения, на изображении $I(k, l) = I$, отображение эллипсов El_i определяются следующим образом:

$$El_i(k, l) = \begin{cases} 1, & \frac{((k-a_i)c_i + (l-b_i)s_i)^2}{A_i^2} + \frac{((k-a_i)c_i - (l-b_i)s_i)^2}{B_i^2} \leq 1; \\ 0, & \frac{((k-a_i)c_i + (l-b_i)s_i)^2}{A_i^2} + \frac{((k-a_i)c_i - (l-b_i)s_i)^2}{B_i^2} > 1, \end{cases} \quad (14)$$

$$\left(\bigcup_{i=1}^N El_i \right)(k, l) = \max_i El_i(k, l). \quad (15)$$

Уравнение (13) использовали в качестве основного, где натуральное число представляет собой количество пор и контрастов и удовлетворяет ограничениям: $\alpha \geq 0$, $\beta \geq 0$, $\alpha + \beta \leq 1$. Выражение контраста $\alpha = \xi\eta$, $\beta = (1-\xi)\eta$ определяется двумя независимыми случайными величинами ξ и η , которые равномерно распределены по интервалу $[0,1]$. Центр эллипса (a_i, b_i) равномерно распределяется по точкам сетки изображения. Параметры ориентации (c, s) удовлетворяют следующим ограничениям: $-1 \leq c \leq 1$, $c^2 + s^2 = 1$. Мы предполагаем, что c является однородной случайной величиной в интервале $[-1,1]$, $s = \delta\sqrt{1-c^2}$, $P(\delta=1) = P(\delta=-1) = \frac{1}{2}$.

Генератор использует стандартную метрику:

$$\rho(M(i, j), R(k, l)) = \sqrt{(k-i)^2 + (l-j)^2} \quad (16)$$

Метрика включает в себя параметры и независимые случайные величины A и B . Для их создания использовались два генератора. Первый генератор использует экспоненциальный закон распределения с параметрами λ_1 и λ_2 . Параметры подбора следует основывать на средних значениях:

$$EA = \frac{1}{\lambda_1}, \quad EB = \frac{1}{\lambda_2}.$$

Второй генератор использует β -распределения:

$$A = \underline{A} + \xi(\bar{A} - \underline{A}), \quad B = \underline{B} + \eta(\bar{B} - \underline{B}) \quad (17)$$

где $\underline{A}$, $\underline{B}$ – наименьшие и $\bar{A}$, $\bar{B}$ – наибольшие значения параметров A и B , случайные величины ξ и η являются независимыми с β -законами распределения:

$$f_{\xi}(x) = \frac{1}{B(\alpha_1, \beta_1)} x^{\alpha_1-1} (1-x)^{\beta_1-1}, \quad x \in [0, 1], \alpha_1 > 0, \beta_1 > 0; \quad (18)$$

$$f_{\eta}(x) = \frac{1}{B(\alpha_2, \beta_2)} x^{\alpha_2-1} (1-x)^{\beta_2-1}, \quad x \in [0, 1], \alpha_2 > 0, \beta_2 > 0 \quad (19)$$

где $B(\alpha, \beta)$ – бета-функция. Параметры α и β требуют дополнительной настройки.

Чтобы сгенерировать изображение, необходимо создать контрастность, необходимое количество эллипсов и рассчитать изображение, используя уравнение (13). Настраивая параметры, указанные в таблице 10, скрипт может моделировать широкий спектр пористых структур с различными размерами и пространственным

распределением, точно имитируя физические характеристики, наблюдаемые в реальных образцах.

Таблица 10 – Параметры сценария генерации с описанием и диапазоном/ограничениями

Параметр	Описание	Диапазон/ограничения
Контраст (α, β)	Определяет контрастность создаваемых изображений.	$\alpha \geq 0, \beta \geq 0, \alpha + \beta \leq 1$
Центр (a, b)	Центр каждого эллипса распределен по сетке изображения.	Равномерное распределение по точкам изображения
Ориентация (c, s)	Параметры ориентации для каждого эллипса.	$-1 \leq c \leq 1, c^2 + s^2 = 1$
Случайная величина A	Генерируется с использованием экспоненциального распределения	$E[A] = 1/\lambda_1$
Случайная величина B	Генерируется с использованием экспоненциального распределения	$E[B] = 1/\lambda_2$
Количество пор (N)	Общее количество эллипсов (пор), сгенерированных на изображении	Натуральные числа
Определение эллипса	Формула, определяющая каждый эллипс на изображении	Использование функции $\max$ для эллипсов
Случайные величины (ξ, η)	Независимые случайные величины для параметров контраста и эллипса	Равномерное распределение по $[0, 1]$

Изображения, сгенерированные с использованием программной реализации при различных параметрах и морфологических операциях показаны на рисунке 3.12.

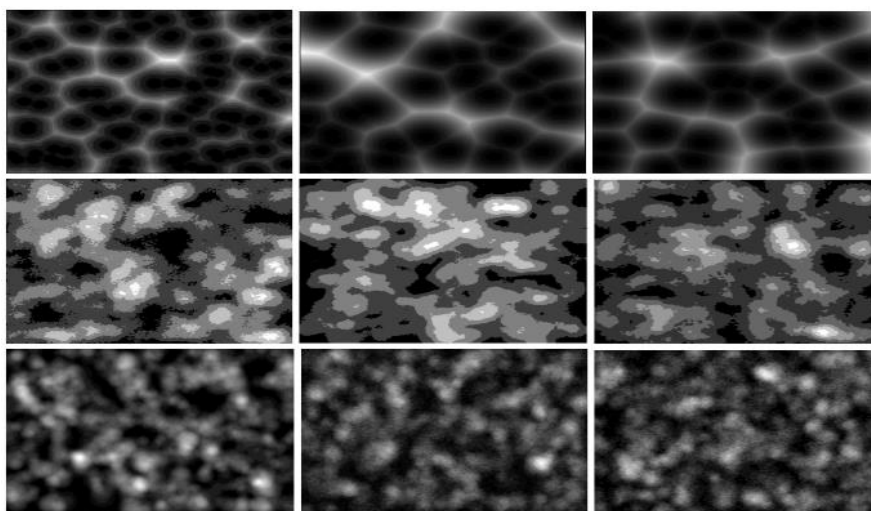


Рисунок 3.12 – Изображения с пористой каркасной структурой, сгенерированные программной реализацией

Синтетический набор данных служит не только инструментом визуального представления, но и формирует основу для дальнейшего вычислительного анализа и обучения моделей машинного обучения[**A5**].

Выделение контуров на изображении относится к операциям типа свертки, и для применения дискретного двумерного преобразования Фурье и быстрого алгоритма Кули-Тьюки изображение рассматривается как двумерный тор. Операция свертки изображения f с помощью фильтра g с функцией рассеяния импульсов $g(i,j)$ может быть представлена в виде суммы:

$$(g * f)(i, j) = \sum_{-w}^w \sum_{-w}^w g(k, l) f(i - k, j - l) \quad (20)$$

Фильтры обнаружения границ получены путем дискретного дифференцирования по соответствующим гауссовым переменным ядра. Дифференцирование по гауссовой переменной ядра x приводит к получению ядра:

$$G_x(i, j) = C \left(\exp\left(-\frac{i^2 + j^2}{h}\right) - \exp\left(-\frac{(i-1)^2 + j^2}{h}\right) \right) \quad (21)$$

Ядро вычисляется таким же образом. Свертка с использованием этих ядер позволяет вычислить градиент интенсивности для каждой точки изображения и использовать его для определения контура. В результате изображение сглаживается гауссовым ядром, что приводит к подавлению помех и уменьшает ошибку при расчете градиента черноты. Чем больше размер фильтра W тем меньше помех остается на изображении, а границы будут сглажены еще больше. Поиск компромисса является предметом многочисленных исследований. Далее в приложении 1 рассмотрен другой подход к решению этой задачи. На рисунке 3.13 представлены результаты сегментации изображения по пороговым значениям.

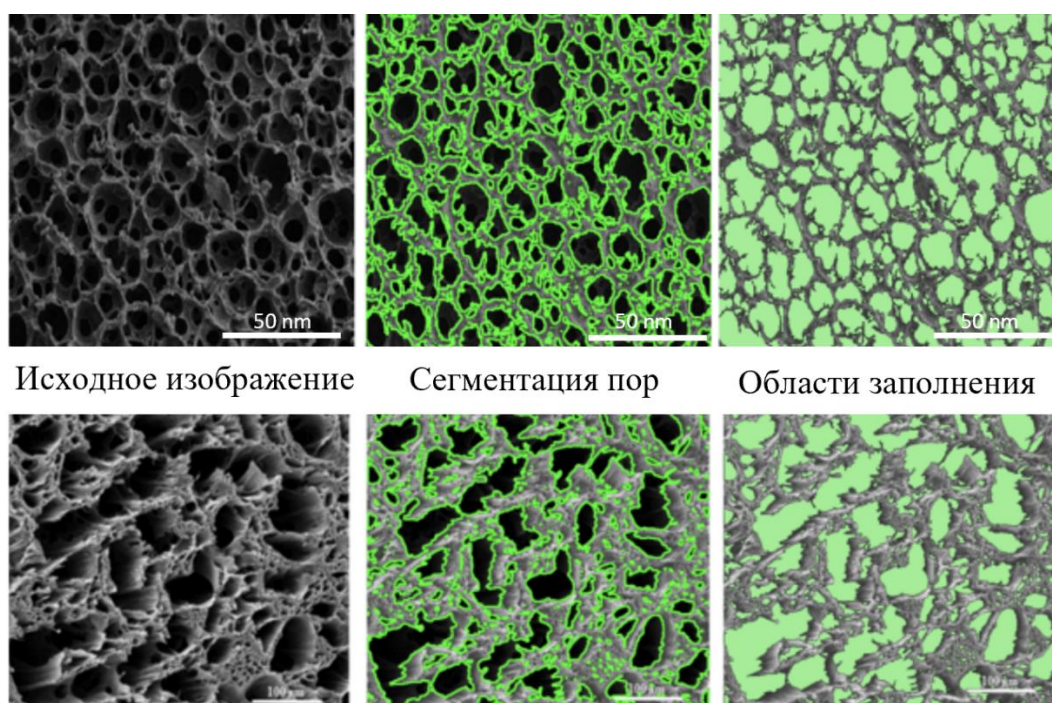


Рисунок 3.13 – Сегментация пор с выделением контура и установлением порогового значения

Второй метод, применяемый в работе это сегментация методом эллипса. Для осуществления сегментации будет использоваться следующее уравнение эллипса:

$$a(x-m)^2 + 2b(x-m)(y-n) + c(y-n)^2 = 1 \quad (22)$$

где – a, b, c, m, n параметры, удовлетворяющие неравенствам: $a > 0, ac - b^2 > 0$.

После выделения контура вычисляли параметры и свойства эллипса. Выражения, по которым вычислялись параметры приведены в приложении 1. Изображения пористых каркасных структур были размечены методом сегментации по эллипсу. На рисунке 3.14 показаны результаты подгонки по эллипсу для изображений.

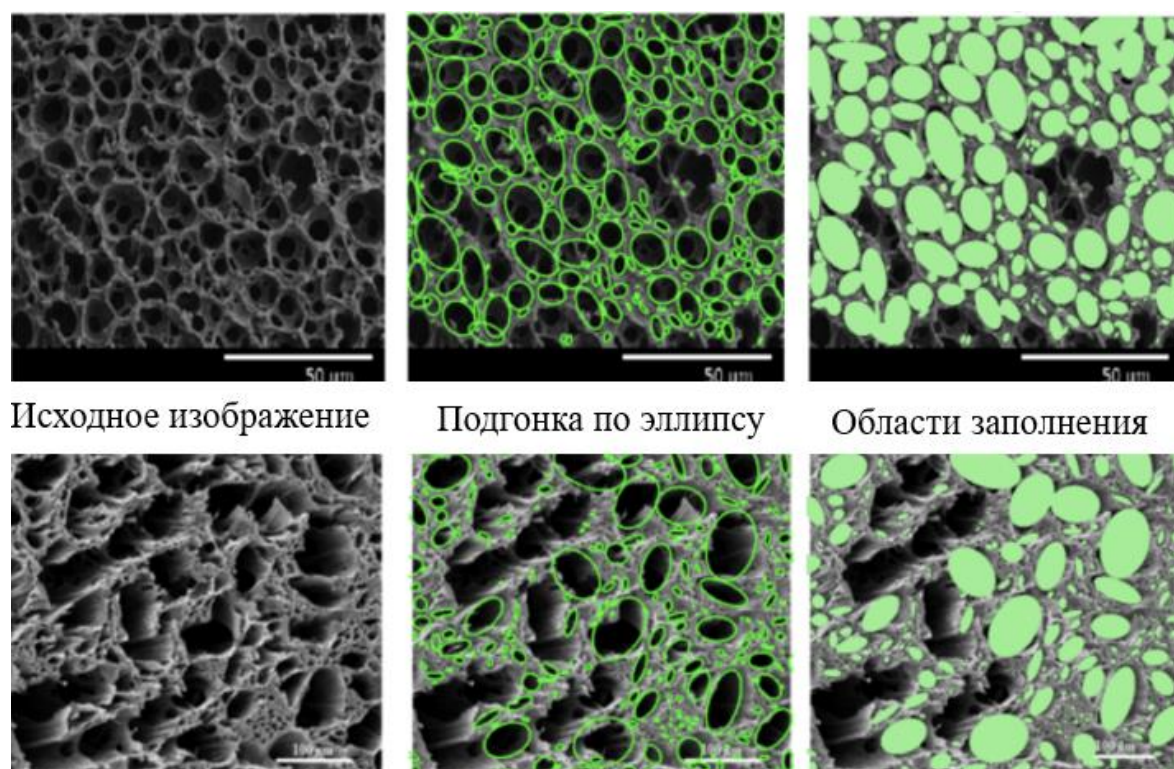


Рисунок 3.14 – Эффективность сегментации по форме эллипса для пористых каркасных конструкций

3.2.3 Применение модели компьютерного зрения

Обучающая выборка включала два типа данных: синтетические изображения с заранее заданной геометрией порового пространства и экспериментальные SEM-изображения скаффолдов. Использование синтетических изображений позволяло контролировать параметры пористой структуры, включая размер, форму и распределение пор, тогда как экспериментальные изображения обеспечивали проверку применимости модели к реальной микроструктуре материала.

Перед обучением изображения подвергали предварительной обработке. Она включала нормализацию интенсивности пикселей, приведение изображений к единому размеру и аугментацию данных. Аугментация использовалась для увеличения вариативности обучающей выборки и включала преобразования, не изменяющие физический смысл изображения, например повороты, отражения, масштабирование и изменение контраста. Для обучения модели сегментации применяли функции потерь, основанные на бинарной перекрестной энтропии и коэффициенте Dice. Качество сегментации оценивали по метрикам Dice и IoU, сопоставляя предсказанную маску пор с эталонной разметкой.

После обучения результаты сегментации дополнительно обрабатывали для удаления мелких артефактов, заполнения локальных разрывов и уточнения границ пор. Такая постобработка позволяла повысить устойчивость количественного анализа, особенно при обработке экспериментальных SEM-изображений с неоднородным контрастом. На рисунке 3.15 представлены результаты сегментации пористой структуры с использованием модели U-Net [164].

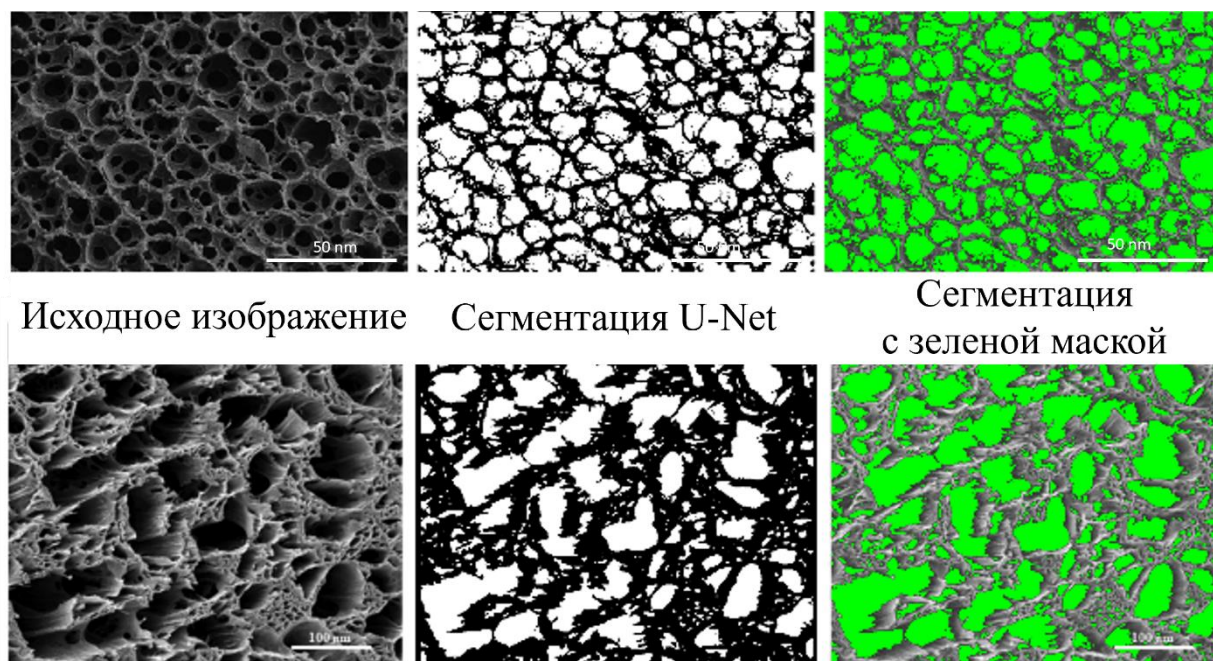


Рисунок 3.15 – Результаты сегментации пористой структуры скаффолдов с использованием модели U-Net

3.2.4 Методы машинного обучения для характеристики пористых материалов

На основе бинарных масок, полученных после сегментации SEM-изображений, рассчитывали геометрические и топологические параметры пористой структуры. К ним относились площадь пор, распределение пор по размерам, удельный периметр пор, число связных компонентов и показатели связности порового пространства. Площадную долю пор определяли как отношение суммарной площади сегментированных пор к общей площади изображения. Следует отметить, что данный параметр характеризует двумерную пористость в плоскости изображения и не является полным аналогом объемной пористости материала.

Распределение пор по размерам определяли с использованием функции “region props”, позволяющей выделять отдельные области на бинарном изображении и рассчитывать их геометрические характеристики. Для каждой поры определяли площадь, эквивалентный диаметр, периметр и форму. Параметр, связанный с развитостью поверхности пор, оценивали по суммарному периметру пор, нормированному на площадь анализируемого изображения. Такой показатель отражает протяженность границы «пора–твердая фаза» в двумерном сечении, однако не должен напрямую отождествляться с удельной поверхностью, определяемой методами газовой адсорбции.

Связность порового пространства оценивали по числу связных компонентов и характеру их распределения на бинарном изображении. Меньшее число изолированных компонентов и наличие протяженных связанных областей указывают на более выраженную непрерывность поровой сети. На рисунке 3.16 представлены результаты количественного анализа пористой структуры скаффолдов.

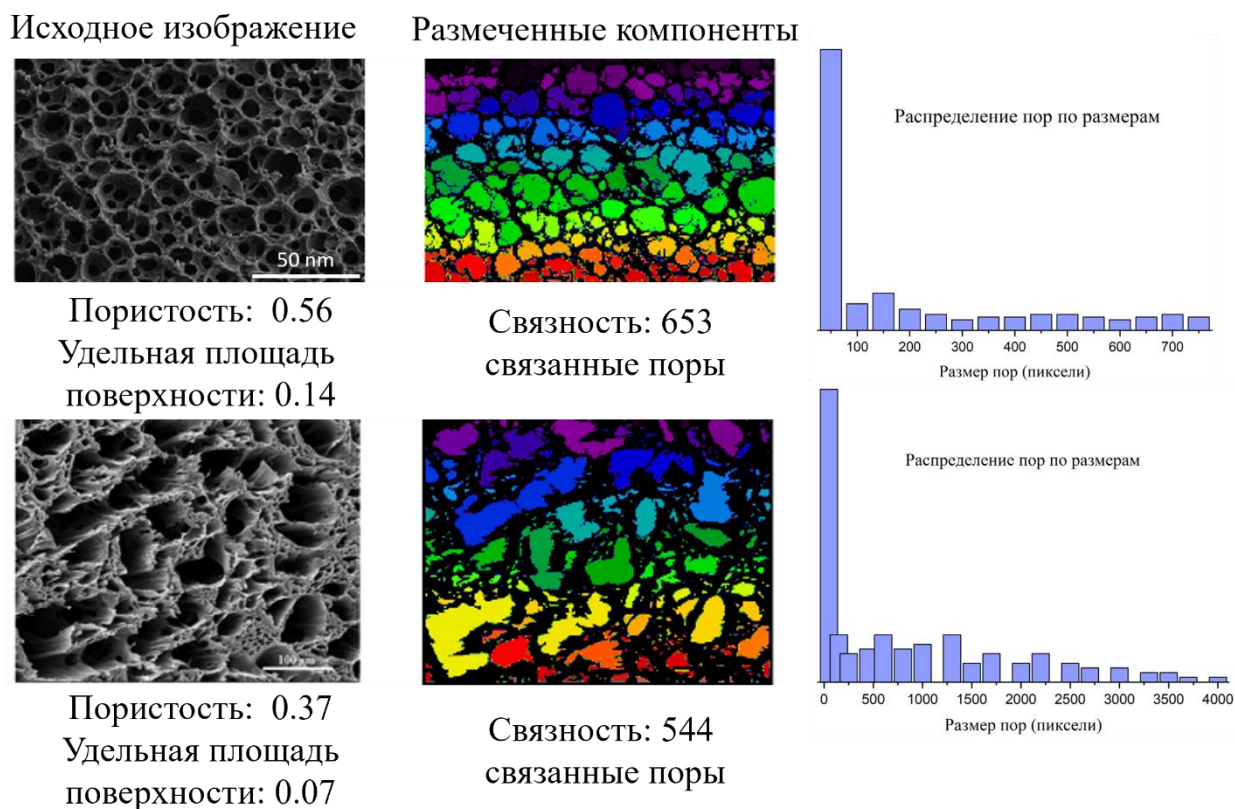


Рисунок 3.16 – Количественный анализ параметров пористой структуры скаффолдов

Полученные результаты позволяют сопоставить образцы по геометрическим и топологическим характеристикам порового пространства. Такой анализ дает возможность количественно оценить влияние используемого порообразователя и условий получения материала на морфологию скаффолдов.

Сравнение синтетических и экспериментальных изображений использовали для оценки устойчивости методов сегментации. Синтетические данные позволяли проверить работу модели при заранее заданных параметрах пористой структуры, тогда как экспериментальные SEM-изображения отражали реальные особенности материала, включая неоднородность контраста, дефекты поверхности и вариации формы пор. Результаты сравнения различных методов сегментации представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Сравнение вычислительных методов сегментации на синтетических и экспериментальных SEM-изображениях

Метод	IoU сген.	IoU реал.	Абс. Разница	Dice сген.	Dice реал.	Абс. Разница
<i>U-Net</i>	91.2%	87.8%	3.4%	93.1%	89.5%	3.6%
<i>Выбор контура с пороговым значением</i>	81.4%	74.2%	7.2%	83.2%	75.7%	7.5%
<i>Подгонка по эллипсу</i>	63.7%	58.1%	5.6%	65.5%	59.6%	5.9%

Модель U-Net показала наилучшие значения метрик качества сегментации среди рассмотренных методов. При переходе от синтетических изображений к экспериментальным SEM-изображениям качество сегментации снижалось примерно на 3–4 %, что может быть связано с неоднородностью контраста, наличием артефактов съемки и большей вариативностью реальной пористой структуры. Этот метод особенно чувствителен к неправильной форме пор, которые чаще встречаются на реальных изображениях. В целом, методы сегментации позволили добиться более высокой точности на сгенерированных изображениях. В отличие от этого, реальные пористые изображения представляли дополнительную сложность для алгоритмов сегментации из-за таких факторов, как естественные неровности формы пор, различия в освещении, разрешении и шуме. Это привело к снижению точности всех методов, в которых U-Net оказался наиболее точным.

3.3 Анализ биологической активности скаффолдов

Для оценки прикладных свойств керамики исследовали антибактериальную активность SGP. Была проведена серия экспериментов по изучению токсичности материала в отношении различных штаммов бактерий. Минимальные ингибирующие концентрации (MIC) для выбранных штаммов бактерий показаны на рисунке 3.17.

MIC определяется как наименьшая концентрация антимикробного средства, которая предотвращает видимый рост микроорганизма *in vitro*. Это ключевой

показатель, используемый для оценки эффективности антимикробных соединений. Образцы SGP-CTB и SGP-SLK продемонстрировали превосходную антимикробную активность в отношении всех протестированных штаммов. MIC для этих образцов против *Pseudomonas aeruginosa* (Gram-), *Escherichia coli* (Gram-) и *Bacillus cereus* (Gram+) составили 6,25 мкг/мл. Для образцов SGP-RPS и SGP-CFF MIC для одних и тех же штаммов составлял 12,5 мкг/мл. В образце SGP-PE MIC составлял 12,5 мкг/мл для грамотрицательных штаммов и 25 мкг/мл для грамположительных штаммов.

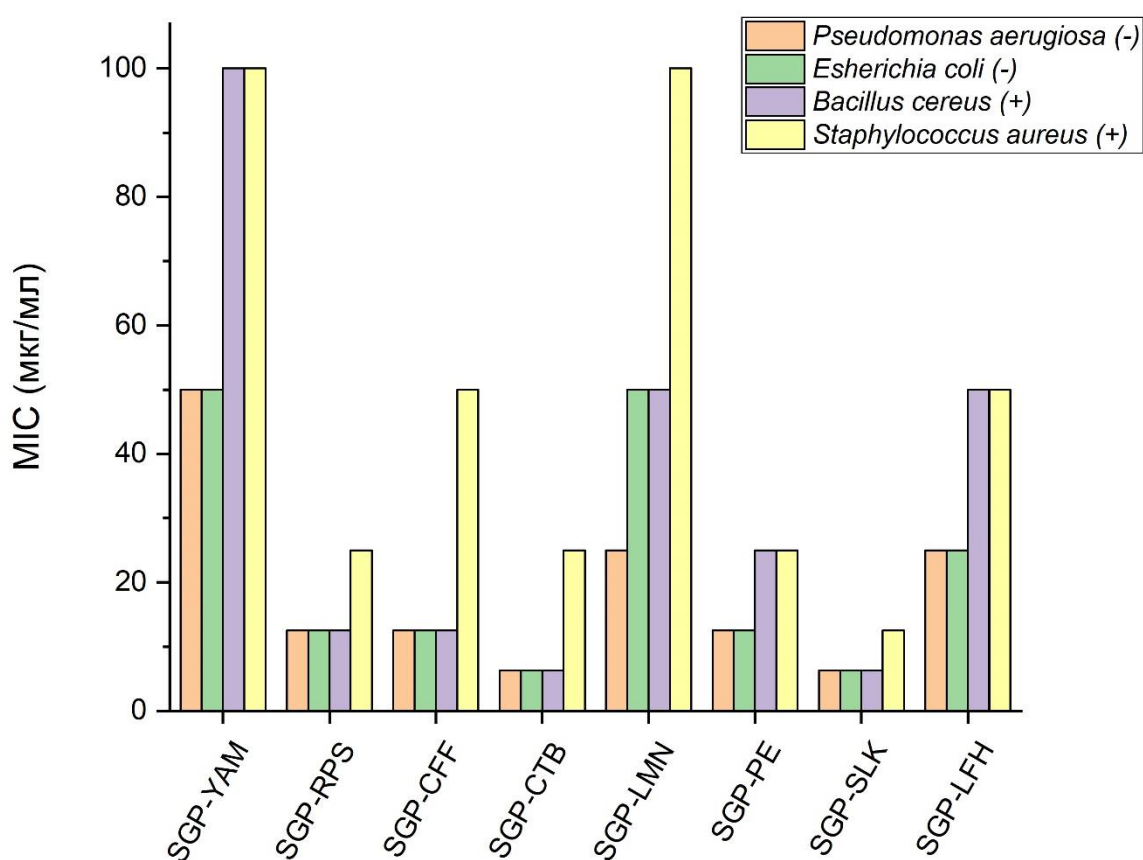


Рисунок 3.17 – График зависимости минимальной ингибирующей концентрации (MIC) скаффолдов различного состава

Одним из факторов, способных влиять на антимикробную активность оксидных материалов, является размер кристаллитов или частиц. При уменьшении размера возрастает отношение площади поверхности к объему, что может усиливать контакт материала с бактериальными клетками и повышать вклад поверхностно-зависимых процессов, включая образование активных форм

кислорода и повреждение клеточных оболочек. В то же время для установления такого механизма необходимы дополнительные экспериментальные подтверждения, поскольку антимикробная активность определяется не только размером частиц, но и фазовым составом, поверхностной химией, пористостью, растворимостью, зарядом поверхности и условиями взаимодействия с бактериальной средой.

По данным рентгенофазового анализа, для образцов, SGP-SLK и SGP-CFF размер кристаллитов GeO_2 был оценен как менее 35 нм, тогда как для образца SGP-YAM он составлял около 60 нм. Более выраженная антимикробная активность образцов SGP-SLK и SGP-CFF может быть связана с меньшим размером кристаллитов GeO_2 и, как следствие, с большей долей поверхностно-активных участков. Однако этот фактор следует рассматривать как один из возможных вкладов в общий антимикробный эффект. Дополнительное влияние может оказывать химическое состояние поверхности скаффолдов. По данным ИК-спектроскопии, образец SGP-SLK характеризуется полосами около 1465 см^{-1} и 860 см^{-1} , которые могут указывать на присутствие остаточных углеродсодержащих групп, карбонатных фрагментов или других поверхностных структур, сформировавшихся в результате термической обработки материала, полученного из фиброина шелка. Такие особенности поверхностной химии потенциально способны влиять на взаимодействие материала с бактериальными клетками, однако их роль в антимикробной активности требует дополнительного подтверждения методами XPS, элементного анализа, ТГА или прямыми тестами образования активных форм кислорода. Кроме того, антимикробная активность зависит от штамма бактерий. Более высокая активность против грамотрицательных бактерий, вероятно, обусловлена способностью соединения проникать через наружную мембрану и генерировать АФК, которые проникают через более тонкий слой пептидогликанов. Для грамположительных бактерий более толстый слой пептидогликанов может ограничить эффективность соединения, а отсутствие внешней мембраны уменьшает количество потенциальных очагов разрушения.

Синтезированные скаффолды были менее эффективны против золотистого стафилококка, который имеет более толстый слой пептидогликанов, обеспечивающих более прочный барьер против антимикробных агентов [165]. Высокий уровень тейхоевой кислоты в *Staphylococcus aureus* (Gram+) может влиять на заряд клеточной стенки и потенциально снижать взаимодействие с некоторыми антимикробными агентами. Кроме того, золотистый стафилококк вырабатывает более высокие уровни ферментов, обезвреживающих АФК, которые обеспечивают защиту от окислительного стресса. Способность этой бактерии регулировать текучесть липидов и изменять заряд мембран, наряду с ее способностью образовывать биопленки, обеспечивает дополнительные защитные механизмы. Тем не менее, образец SGP-SLK по-прежнему показал многообещающие результаты в отношении золотистого стафилококка с МИС 12 мкг/мл. Таким образом, наилучшие антимикробные свойства были отмечены в образцах SGP-SLK и SGP-CTB. Мы предполагаем, что наиболее значимыми факторами, способствующими антимикробной эффективности для синтезированных скаффолдов, были небольшой размер частиц GeO_2 и функциональные группы, полученные из порообразующих веществ.

3.3.1 Исследование цитотоксичности скаффолдов на клетках линии НЕК-293

Исследование цитотоксичности синтезированной керамики с различными порообразователями было проведено на здоровых клетках линии НЕК-293 (клетках эмбриональной почки человека) с использованием МТТ-анализа. На рисунке 3.18 (а) показано, что после 24-часовой инкубации с соединениями в концентрации 1 мг/мл только образец SGP-LMN снижал жизнеспособность клеток на 20% ($p \leq 0,01$). Когда концентрация была увеличена до 10 мг/мл (рисунок 3.18 (б)), наблюдалось снижение жизнеспособности под действием как образца SGP, так и образца SGP-YAM. Увеличение цитотоксичности также было отмечено для SGP-RPS и SGP-LFH ($p \leq 0,001$). Увеличение концентрации SGP-LMN не приводило к дальнейшему снижению жизнеспособности клеток НЕК-293. Сравнивая данные по

цитотоксичности и антибактериальным свойствам, мы пришли к выводу, что образцы SGP-SLK и SGP-CTB с выраженной антибактериальной активностью, не вызывают гибели клеток НЕК-293, что является положительным признаком для потенциальных материалов для имплантатов, которые должны быть нетоксичными для организма человека [А3].

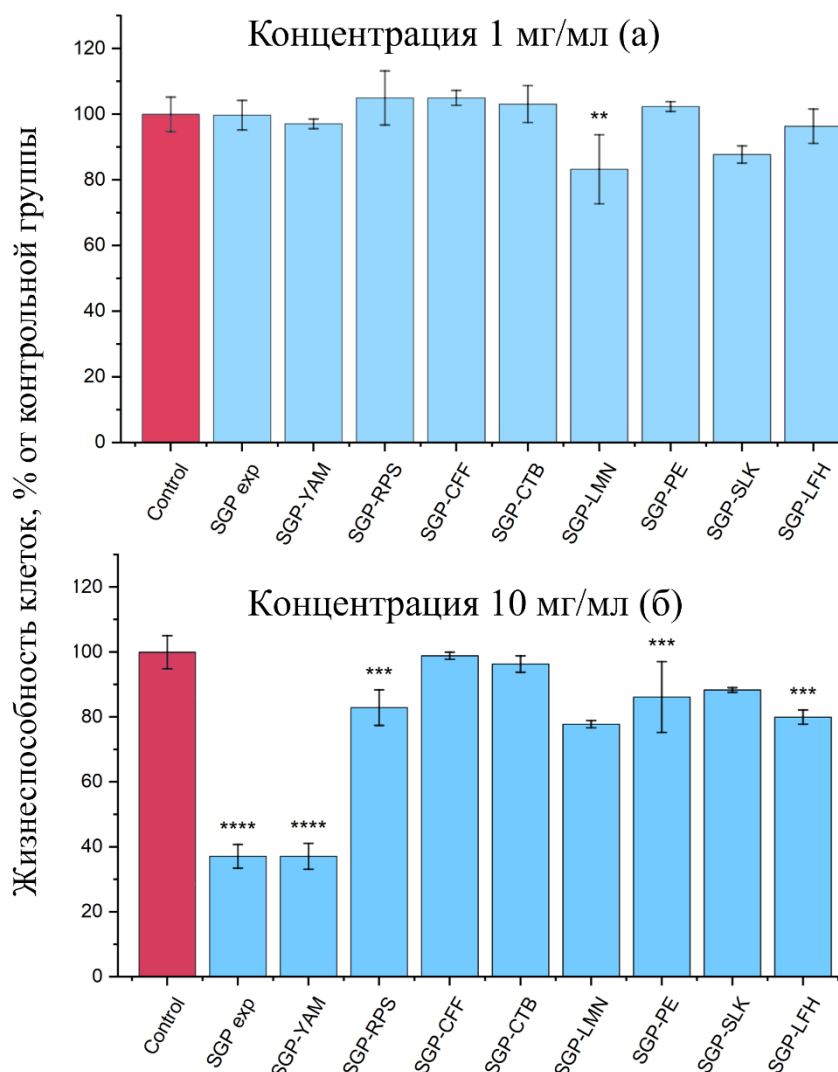


Рисунок 3.18 – Графики выживаемости клеток НЕК-293 под воздействием исследуемых соединений в концентрации 1 мг/мл (а) и 10 мг/мл (б). 1- SGP, SGP-YAM, SGP-RPS, SGP-CFF, SGP-CTB, SGP-LMN, SGP-PE, SGP-SLK, SGP-LFH. Данные представлены в процентах по сравнению с контролем (в виде среднего $\pm$ SEM (n= 3)). ** $p \leq 0,01$; *** $p \leq 0,001$; **** $p \leq 0,0001$ по сравнению с контролем (однофакторный дисперсионный анализ)

3.4 Выводы главы III

1. С помощью графовой нейронной сети M3GNet были найдены наиболее стабильные замещённые структуры минерала явапайит. Наиболее стабильной оказалась структура, в которой K заменили на Sr, а Fe заменили на Ge. Благодаря теоретическому исследованию стабильности данная структура была выбрана для твёрдофазного синтеза керамики для биоприменений.
2. Дифракция образцов с порообразователем позволила выяснить, что в зависимости от порообразователя состав исходной керамики может меняться. Использование порошков фиброина шёлка (*Bombyx mori*), крахмала клубней батата (*Ipomoea batatas*) и кофеина привело к фазовым превращениям, в результате чего конечные материалы содержали только одну кристаллическую фазу: GeO_2 . Напротив, добавление измельчённой кожуры плодов (*Citrus limon*), измельченного порошка из плодов люффы (*Luffa acutangula*) и полиэтилена не изменило фазовый состав, и полученные материалы содержали три кристаллические фазы: SrGeP_2O_8 , GeO_2 и SrP_2O_6 . Использование СТАВ привело к образованию двух кристаллических фаз: SrGeP_2O_8 и GeO_2 .
3. Обоснована оптимальная комбинация методов пористой структуры скаффолда. Для изучения мезопористости материала применяется метод BET и их наличие доказывают петли гистерезиса. В свою очередь отсутствие адсорбции в области низких относительных давлений доказывает отсутствие микропор.
4. SGP-SLK и SGP-CTB выделяются как наиболее перспективные кандидаты, поскольку они содержат фосфорные группы и стронций для усиления адгезии клеток и регенерации костной ткани. Эти материалы также обладают макро- и мезопористостью для поддержки роста клеток и тканей, демонстрируя при этом превосходные антимикробные свойства для предотвращения инфекций. Несмотря на необходимость дальнейших биологических и медицинских исследований, эти материалы перспективны для использования в качестве костных каркасов.

5. Высокая точность сегментации изображений демонстрирует потенциал нашего подхода в сокращении времени и ресурсов, необходимых для сбора и анализа экспериментальных данных, а также в предоставлении ценной информации о свойствах и функциональных возможностях пористых материалов. Методологии и выводы, представленные в этом исследовании, закладывают прочную основу для будущих достижений в области синтеза и анализа пористых структур, подчеркивая практическое применение и научный вклад интеграции машинного обучения с материаловедением.

Глава IV. Физико-химические свойства композита $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{--SnO}_2$

4.1 Анализ дифракции и фазового состава композита

Известно, что композиты обладают физическими свойствами, отличными от свойств каждого компонента. Твердофазный синтез оксидов $\text{V}_2\text{O}_5\text{--SrO--SnO}_2$ привел к образованию композита $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{--SnO}_2$, дифрактограмма которого представлена на рисунке 4.1. Из неё видно, что полученный материал имеет двухфазный состав; многие брэгговские рефлексы соответствующих фаз перекрываются.

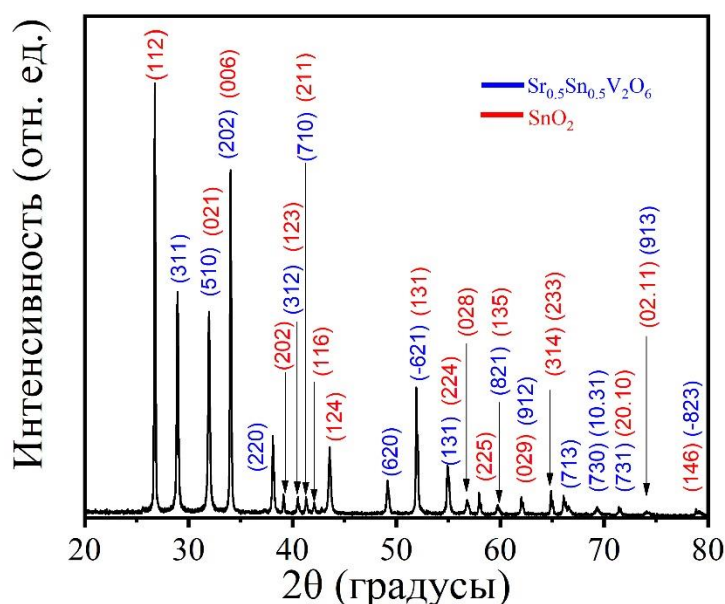


Рисунок 4.1 – Дифрактограмма композита $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{--SnO}_2$

Однако ни одна из дифрактограмм ванадатов стронция, представленных в базе данных ICSD не обеспечила удовлетворительного совпадения с экспериментальным профилем. Затем за основу были взяты теоретические дифрактограммы SnNb_2O_6 и SnO_2 . Замена ионов Nb^{5+} на ионы V^{5+} и частичная замена Sn^{2+} на Sr^{2+} показали хорошее совпадение с рентгенограммой, соответствующей минералу фурдиту SnNb_2O_6 (ICSD № 202827) [166] и SnO_2 (ICSD № 62199). При одинаковых координационных числах радиус иона Sn^{2+} (1,15 Å)

незначительно отличается от ионного радиуса Sr^{2+} (1,18 Å), поэтому ионы Sr^{2+} могут замещать позиции ионов Sn^{2+} . Присутствие кислотного компонента ($\text{VO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$) может способствовать стабилизации Sn^{2+} ; этому способствует проведение синтеза в атмосфере аргона. Таким образом, окончательная формула была представлена как $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6$. Следует отметить, что в литературе имеются данные о различных модификациях SnNb_2O_6 [167, 168], включая ванадаты олова [169]. $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6$ имеет моноклинную кристаллическую систему с пространственной группой $C12/c1$ (№15), а SnO_2 имеет орторомбическую кристаллическую систему Pbcn . Орторомбическая модификация SnO_2 с пространственной группой Pbcn характерна для синтеза наноструктур. На рисунке 4.2 показана модельная кристаллическая структура $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6$. Центры кислородных октаэдров заняты ионами V, а ионы Sr/Sn занимают позиции в кислородных полиэдрах.

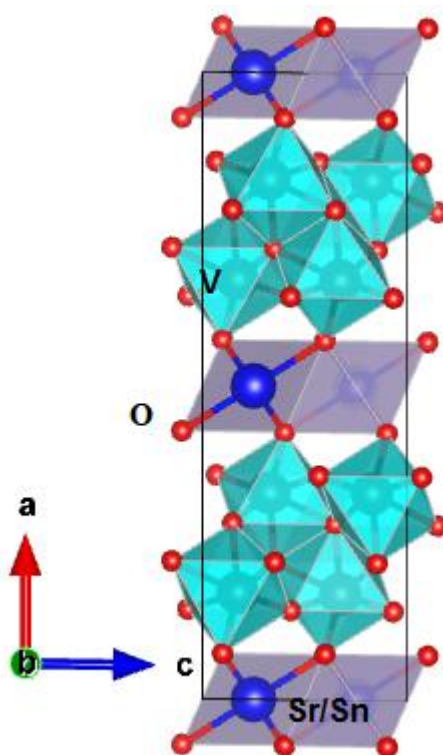


Рисунок 4.2 – Модель кристаллической структуры $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6$

В таблице 12 приведены параметры элементарной ячейки, полученные после полнопрофильной обработки дифрактограммы методом Ритвельда. Следует отметить, что профильный коэффициент R_p , профильный взвешенный

коэффициент R_{wp} и ожидаемый профильный коэффициент R_{exp} оставались высокими возможно, это связано с наличием текстуры. В композитных материалах текстурирования трудно избежать, поэтому нам не удалось добиться высокого качества обработки. Это требует дополнительных исследований с использованием более мощного источника излучения.

Таблица 12 – Параметры элементарных ячеек фаз $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6$ и SnO_2

Образец	a , Å	b , Å	c , Å	α , град.	β , град.	γ , град.
SnO_2	4.805(8)	5.703(8)	15.765	90	90	90
$\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6$	17.024(9)	4.911(3)	5.532(6)	90	89.872	90

На рисунке 4.3 представлены ПЭМ-изображения синтезированной керамики. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, керамика состоит из двух фаз.

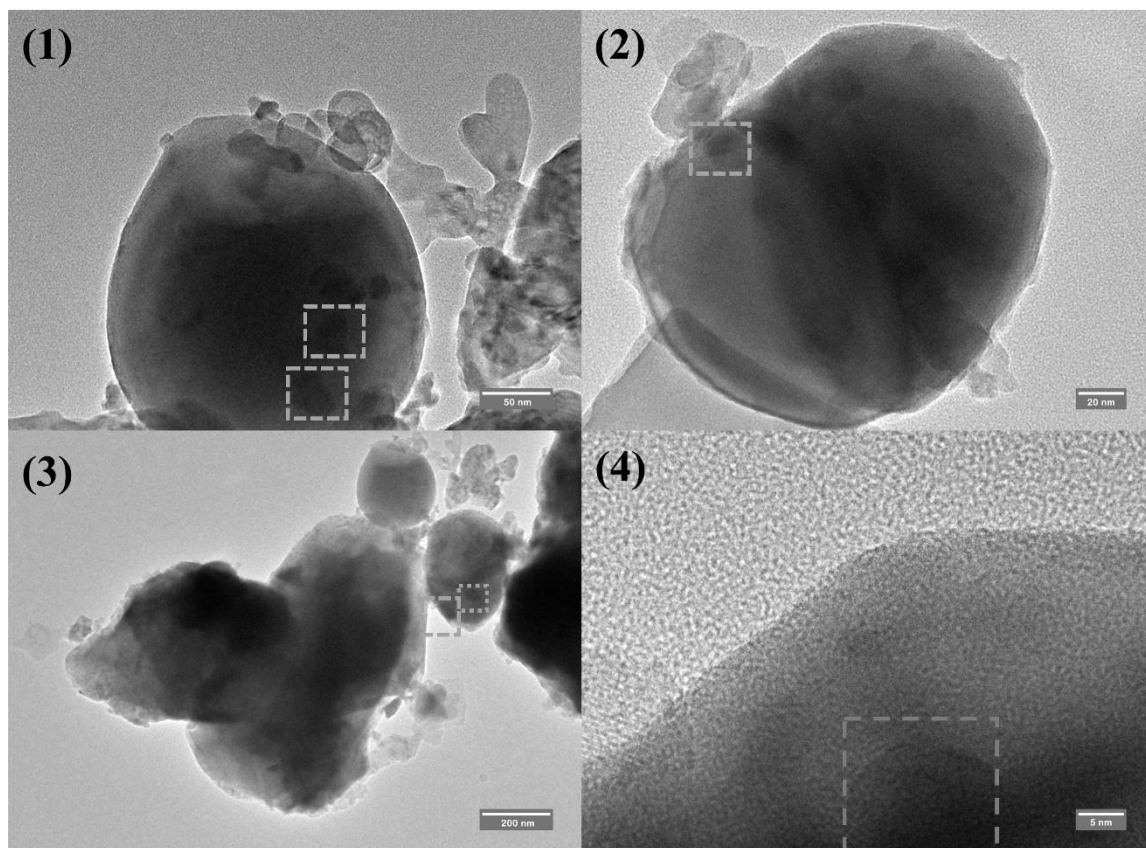


Рисунок 4.3 – ПЭМ-изображения композита $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{--SnO}_2$

На изображениях отчетливо видны округлые частицы с гладкими и четкими краями размером 100–150 нм. Это основная фаза состава $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6$, (рисунок 4.3 (1)). Небольшие продолговатые частицы размером около 10 нм, напоминающие овалы, представляют собой фазу SnO_2 . Они хорошо видны на рисунке 4.3 (4).

Для подтверждения наличия второй фазы композита были проведены электронно-зондовые исследования на растровом электронном микроскопе.

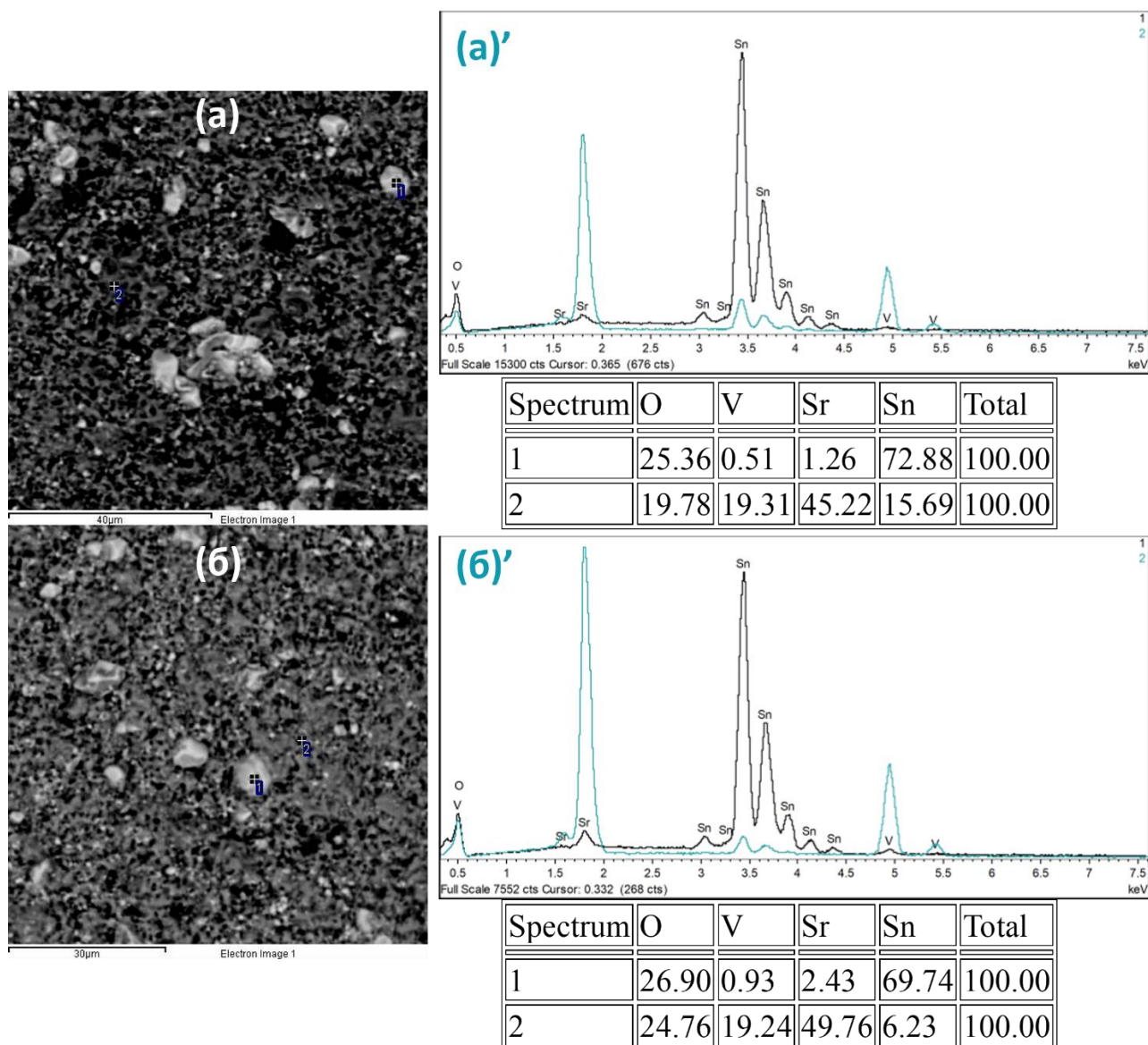


Рисунок 4.4 – Снимки поверхности композита с (а), (б), соответствующие спектры EDX - (а)', (б)', состав указан в мас. % (в пересчёте на 100%)

Особенности образца исключают возможность проведения количественного анализа – область генерации сигнала соизмерима с размером фаз, поверхность неровная и пр. Изображения получены в отраженных (обратно-рассеянных) электронах (ВЕ). Изображения в ВЕ характеризуют неоднородности фазового и химического состава образца (различия $Z_{эф.}$): фазы и участки, содержащие более тяжелые химические элементы на изображениях окрашены в более светлые оттенки. На рисунке 4.4 (а) и (б) светлые области соответствуют фазе SnO_2 , что коррелирует с данными EDX-спектров. Более темная область снимков соответствует основной фазе состава $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6$.

На рисунке 4.5 представлены результаты EDX картирования. Картирование произведено для каждого элемента: олова, ванадия и стронция. Светлые области на снимке поверхности соотносятся с областями, содержащими большое количество олова. Эти же участки содержат меньшее количество стронция и ванадия. По площади поверхности отвечающей основной фазе элементы распределены равномерно.

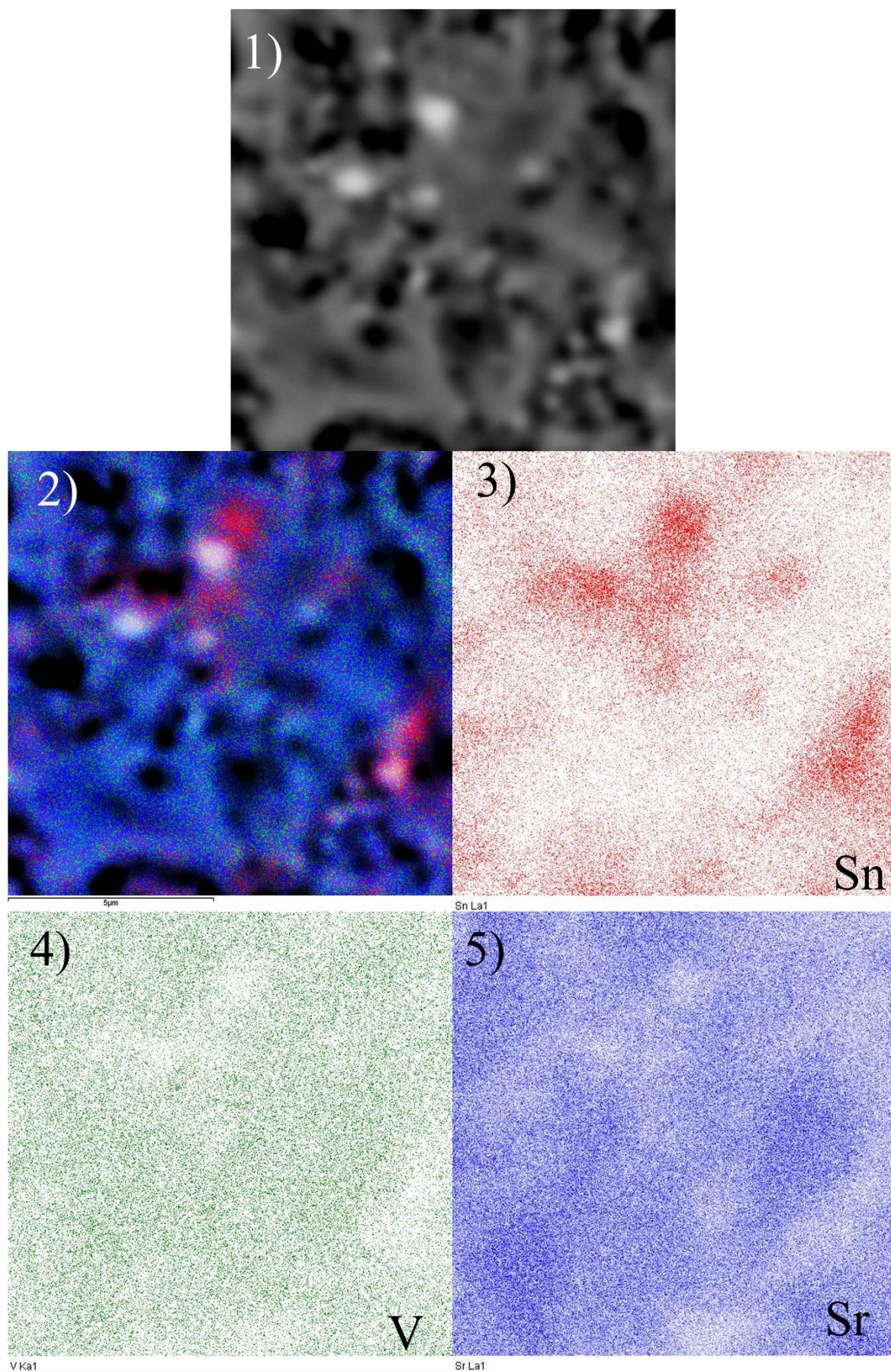


Рисунок 4.5 – Результаты EDX картирования: 1–исходное изображение, 2–карта, содержащая все элементы, 3–5 карты по отдельным химическим элементам

Поскольку композит с таким составом был получен впервые, представляло интерес изучение его целевых физических свойств комплексными методами. Ниже рассмотрены некоторые из указанных свойств.

4.2 Синхронный термический анализ композита

Особенности фазовых переходов могут быть выявлены при анализе температурных зависимостей внутренней энергии U , энтальпии H вещества, а взаимосвязь между ними задается формулой:

$$H = U + pV \quad (23)$$

где p - давление; V - объем вещества.

Разница между U и H для конденсированного вещества невелика – менее 5% от значения U .

На рисунке 4.6 показаны кривые DSC и термогравиметрического анализа (TG), полученные с повышением температуры. Кривая термогравиметрического анализа монотонно убывает, предполагаем, что потеря массы связана с изменением степени окисления олова и ванадия. При этом механизм потери кислорода в этих двух случаях различный. Степень окисления олова может изменяться в поверхностных слоях с возникновением нанодисперсии. При нагревании в поверхностных слоях, на границах зерен стабилизируется SnO. Образующийся нанослой SnO, стабилен только в наноразмере, если рост слоя продолжается, то он становится термодинамически нестабильным. В процессе дальнейшего нагрева изменяется степень окисления ванадия, происходят изменения в объеме зерен. Увеличивается количество кислородных вакансий это приводит к увеличению электронной проводимости за счет обмена электронами атомов ванадия в разных степенях окисления. Ванадий достаточно легко изменяет степень окисления без изменения его кристаллохимического окружения, согласно энтропийному фактору. V^{+5} представляет собой сильно асимметричный катион. На окружение оказывает влияние симметрия π -связывания. Октаэдры в кислородных

соединениях сильно искажены из-за наличия близких и дальних соседей, связи ванадия в таком случае неравноценны.

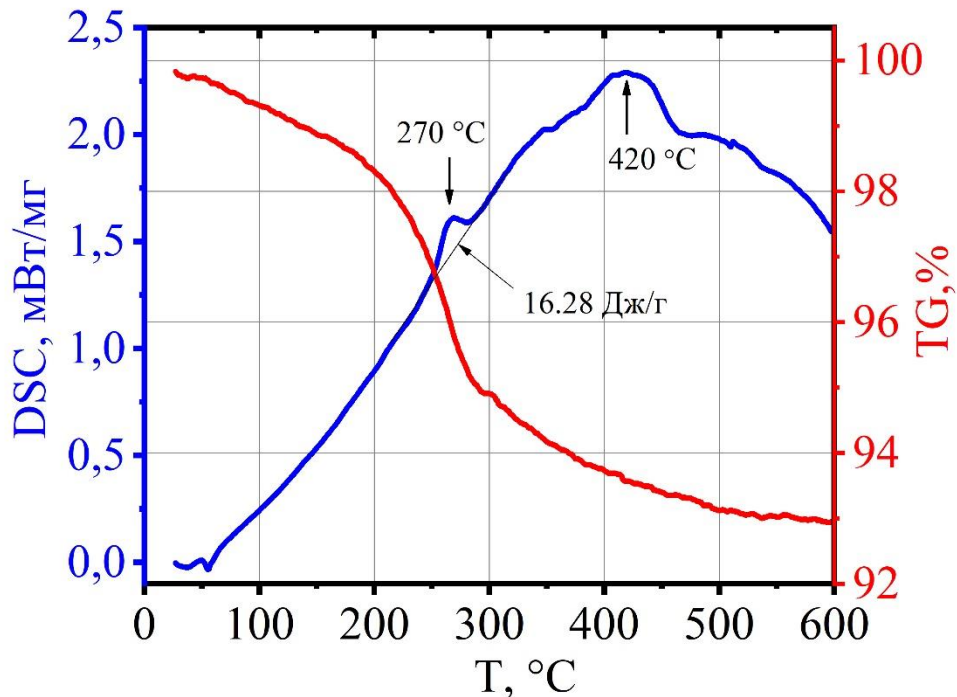


Рисунок 4.6 – Температурные зависимости TG и DSC
композиата $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{--SnO}_2$

Как видно из рисунка 4.6, на кривой DSC заметны аномалии с максимумами при температурах 270 °C и 420 °C, представляющие собой экзотермические эффекты. Для изобарного процесса удельная теплоемкость может быть записана в виде:

$$C_p = (dH/dT)_p \quad (24)$$

В литературе упоминается фазовый переход в мелкодисперсном аморфном SnO_2 при температуре 280 °C [170]. В нашем случае аномалия в области $T = 270$ °C может быть связана с изменением степени окисления олова в SnO_2 . Изменение энтальпии dH в области первого максимума соответствует площади первой части на рисунке и равно 16,28 Дж/г при $dT = 58$ К. Отсюда аномальная часть

$C_a = 0,281$ Дж/(г·К). Более значительное уменьшение массы вещества также происходит вблизи температуры 270 °С. Экзотермическая аномалия в районе 420 °С может быть связана с кислородными вакансиями. Спад после 420 °С можно объяснить тем, что по количеству кислородных вакансий структура вернулась в исходное состояние, термодинамически устойчивое, дальнейшее создание вакансий происходит с поглощением тепла.

4.3 Диэлектрические свойства и проводимость

Изучение диэлектрических свойств позволяет классифицировать кристаллические тела как диэлектрики или полупроводники и определять наличие или отсутствие фазовых переходов и тип фазового перехода по аномалиям в температурной зависимости диэлектрической проницаемости ϵ . На рисунке 4.7 (а) показаны зависимости действительной части ϵ' , а во вставке приведена зависимость тангенса угла потерь $\tan\delta$ от температуры и частоты измерительного поля. Как видно из рисунка 4.7 (а), в диапазоне температур от комнатной до 650°С аномалий нет. Релаксационное поведение $\tan\delta$, наблюдаемое на вставке, скорее всего, обусловлено поляризацией Максвелла-Вагнера и ее релаксацией.

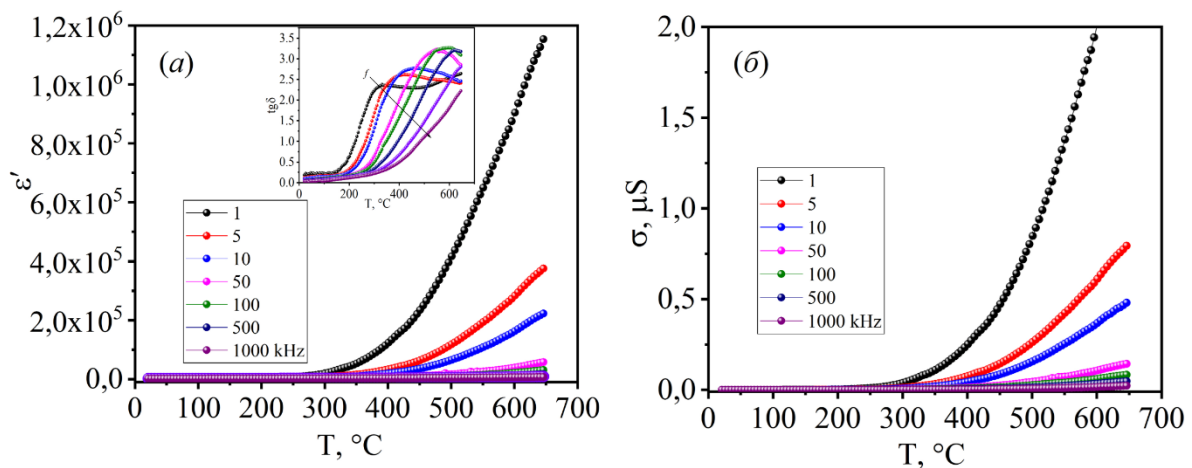


Рисунок 4.7 – Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и электропроводности σ $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{--SnO}_2$ измеренные в диапазоне частот от 1–1000 кГц. На врезке рисунка (а) показан тангенс угла диэлектрических потерь $\tan\delta$ для тех же частот и температур

Достаточно высокое значение ϵ' (~ 2100) на частоте 1 кГц и малое значение σ ($\sim 3,4 \times 10^{-3}$ мкСм) при комнатной температуре (рисунок 4.7 (б)), скорее всего, указывает на преобладание диэлектрических, а не полупроводниковых свойств этого композита. Однако значение ϵ' (~ 2100) может указывать также на эффект IBLC (internal barrier layer capacitance), возникающий в керамических материалах. Увеличение электропроводности композита может быть связано с тем, что в подрешетках Sr/Sn и кислорода образуются дефекты Шоттки и появляются дополнительные пути переноса заряда. Ранее ЭПР-спектроскопия [171] обнаружила сигнал от V^{4+} , обусловленный локализацией электронов на ионах ванадия, при выходе кислорода в газовую фазу при высоких температурах. Следовательно, высокая электропроводность $Sr_{0.5}Sn_{0.5}V_2O_6-SnO_2$ в диапазоне температур 510–640 °С может быть обусловлена структурными изменениями в двух подрешетках.

Далее из данных температурно-частотной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости ϵ^* были построены зависимости электрического модуля $M^*(\omega)$. Комплексный электрический модуль (M^*) определяется, как величина, обратная комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ^*) формула 25. Связь между действительной и мнимой частями электрического модуля дается формулами 26 и 27.

$$M^* = \frac{1}{\epsilon^*} = M' + iM'' \quad (25)$$

$$M' = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \quad (26)$$

$$M'' = \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \quad (27)$$

где ϵ' и ϵ'' - действительная и мнимая диэлектрические проницаемости.

На рисунке 4.8 (а, б, в, г) представлены температурно–частотные зависимости мнимой и действительной частей модуля $M^*(\omega)$, а также график Коула–Коула.

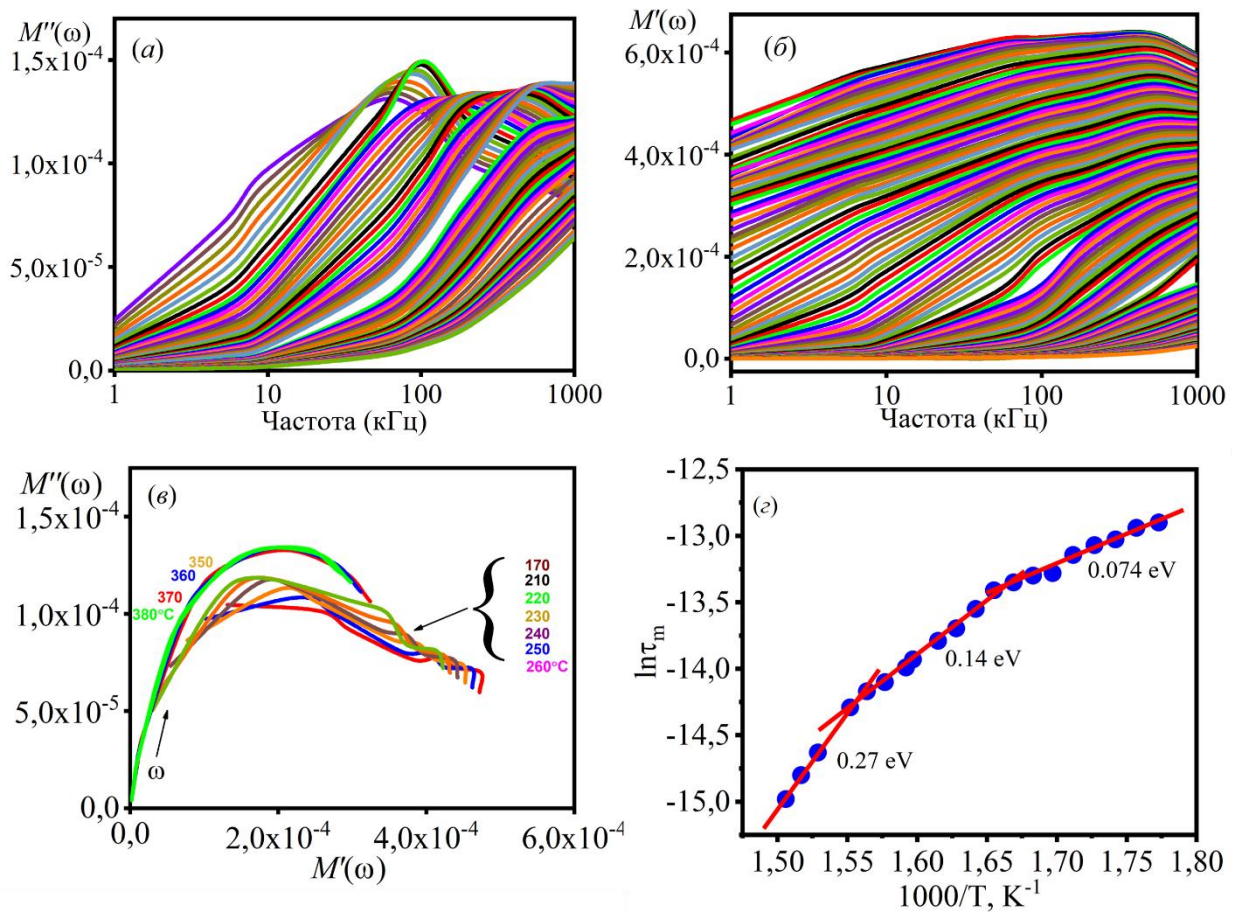


Рисунок 4.8 – Частотные зависимости мнимой $M''(\omega)$ (а) и действительной части $M'(\omega)$ электрического модуля (б), график Коула–Коула (в) и зависимость энергии активации $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{--SnO}_2$ (г)

Частотный диапазон левее $M''_{\max}$ (рисунок 4.8 (а)) определяет диапазон, в котором носители заряда являются подвижными на больших расстояниях, правее $M''_{\max}$ движение носителей ограничено потенциальной ямой, и они подвижны на меньших расстояниях. Отметим, что зависимости $M''(\omega)$ (рисунок 4.8 (а)), $M'(\omega)$ (рисунок 4.8 (б)) и диаграммы Коула-Коула (рисунок 4.8 (в)) несимметричны, что указывает на недебаевский тип релаксации образца. Более того, повышение температуры приводит к смещению пиков в сторону более высоких частот. Следовательно, релаксация зависит от температуры [172]. Поскольку релаксация диэлектрической проницаемости исследуемой композиции является процессом термической активации, мы рассчитали энергию активации на основе

экспериментальных данных о времени релаксации с использованием закона Аррениуса:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (28)$$

где τ_0 – предэкспоненциальный коэффициент, E_a – энергия активации, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Время релаксации определяется по формуле:

$$\tau = 1/2\pi f_{\max}. \quad (29)$$

4.4 Импедансная спектроскопия

Импедансная спектроскопия - это релаксационный метод, который позволяет оценить как природу релаксационных процессов, так и электрические параметры образца. В поликристаллических материалах на рассеяние прикладываемой электрической энергии могут влиять несколько факторов. Здесь мы рассматриваем электрическое сопротивление и емкость как объемной части кристаллитов (R_g , C_g), так и их границ (R_{gb} , C_{gb}). Действительная часть полного сопротивления содержит две различные области: частотно-независимую область, связанную с проводимостью постоянным током (DC), и частотно-зависимую область проводимости переменным током (AC). На рисунке 4.9 (а) область, не зависящая от частоты, появляется только при достаточно высоких температурах и слева от частоты 100 Гц.

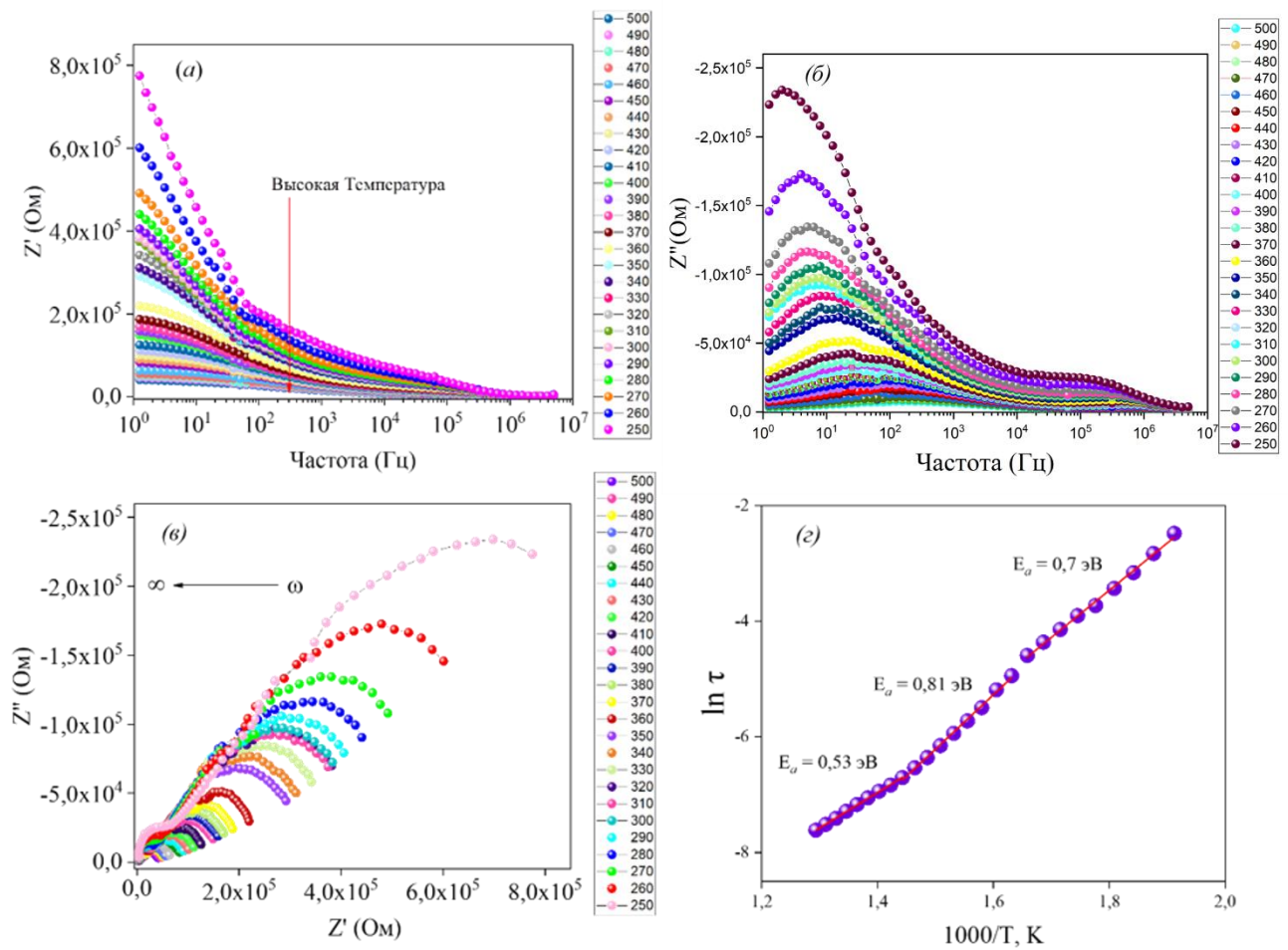


Рисунок 4.9 – Частотная зависимость действительной $Z'(\omega)$ (а), мнимой $Z''(\omega)$ частей (б), графики Найквиста для спектров импеданса (в), температурная зависимость энергии активации E_a (г)

За проводимость по постоянному току отвечает поступательное движение носителей заряда на большие расстояния. Однако следует отметить, что в нашем примере такое разделение является условным. Справа от этой частоты полоса частотно-зависимой проводимости переменного тока простирается примерно до 10^6 Гц, после чего все графики сливаются в одну линию. Зависимость $Z''(\omega)$ в диэлектриках обычно связана с процессами диэлектрической релаксации, вызванными миграцией носителей заряда или ориентацией полярных частиц под действием приложенного электрического поля. Как показано на рисунке 4.9 (б), характер изменения этой зависимости имеет релаксационное поведение. С ростом электропроводности, точнее с ростом электронного числа переноса общее

сопротивление уменьшается, но особенно сильно снижается мнимая часть. Графики Найквиста на рисунке 4.9 (в) указывают на недебаевское поведение релаксации и показывают, что процесс релаксации активируется термически. Таким образом, энергия активации была рассчитана с использованием уравнения Аррениуса, (формула 28). Затем были построены зависимости $\ln \tau_m(T^{-1})$, и наклон каждого графика использовался для определения соответствующей энергии активации (рисунок 4.9 (г)).

Чтобы разделить влияние внутренней части зерен, границ зерен и поверхности раздела электрод–композит, была использована соответствующая модель эквивалентной схемы. Теоретические и экспериментальные кривые вместе с соответствующими эквивалентными схемами при фиксированных температурах были рассчитаны с использованием программного комплекса EIS Spectrum Analyser (рисунок 4.10, а–е).

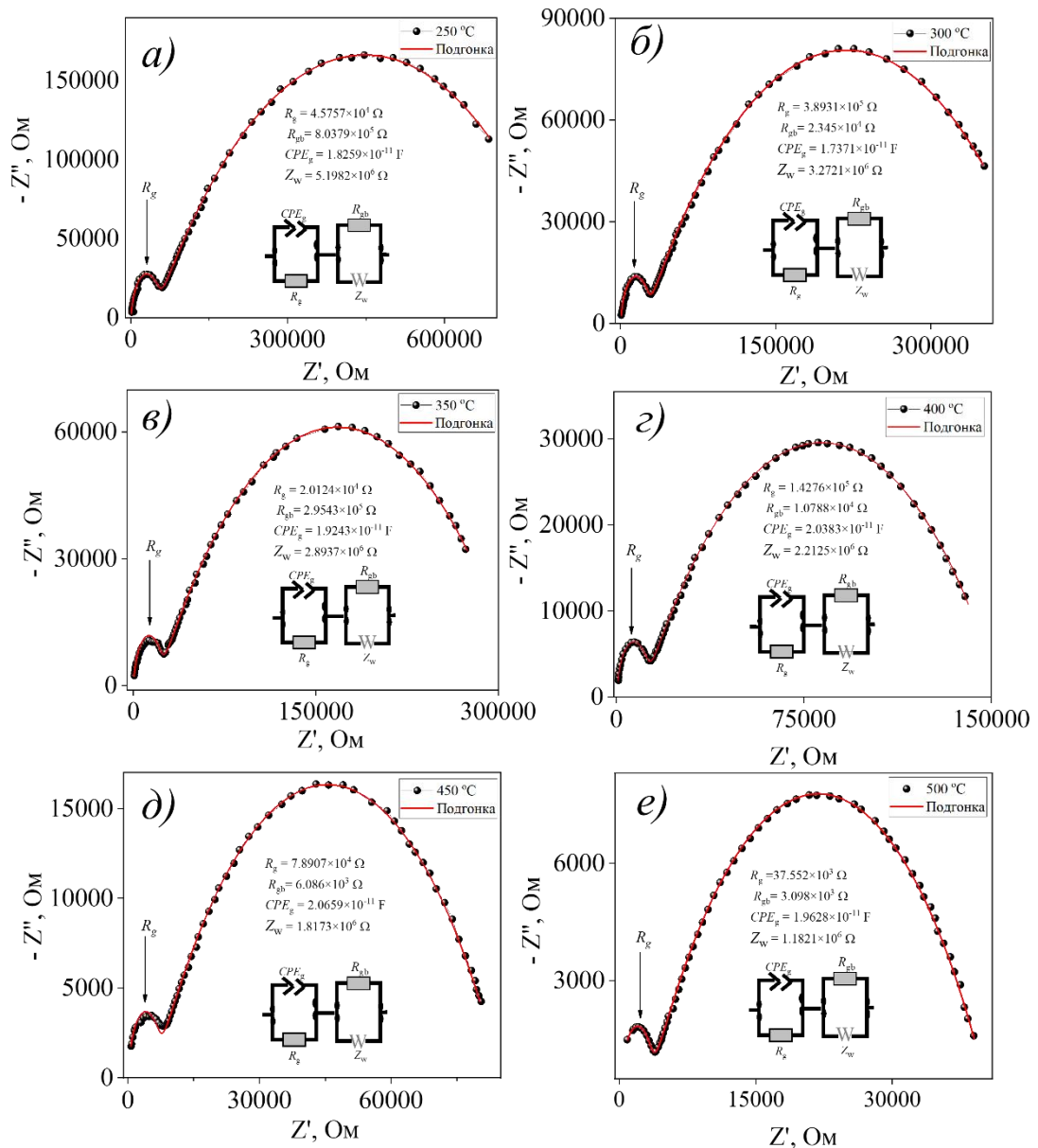


Рисунок 4.10 – Экспериментальные и теоретические кривые с соответствующими схемами замещения $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{-SnO}_2$ (а-е)

Схемы представляют собой два последовательно соединенных контура, каждый из которых содержит два элемента, соединенных параллельно. Поскольку начало экспериментальных кривых практически совпадает с нулем действительной оси, сопротивление электрода равно нулю. Малая дуга в высокочастотной области на каждой экспериментальной кривой отнесена к объему зерна, в то время как большая дуга обусловлена проводимостью границ кристаллитов композита.

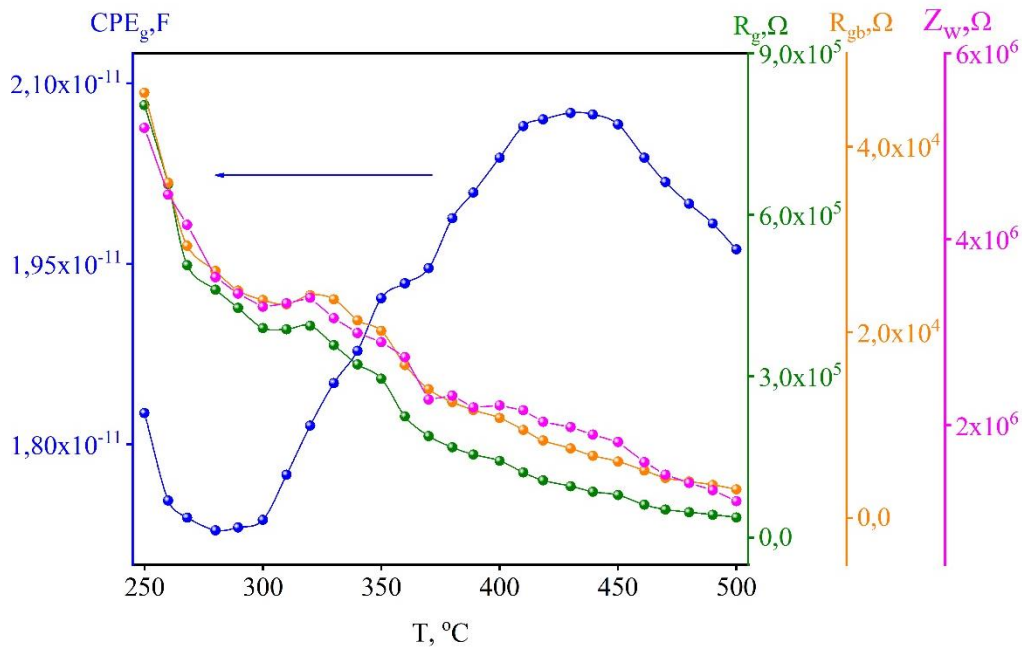


Рисунок 4.11 – Температурная зависимость подгонки параметров эквивалентной схемы композита $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{--SnO}_2$

Как видно из рисунка 4.11, емкость объемной части кристаллитов внутри зерен CPE_g увеличивается с повышением температуры, что объясняется тепловым расширением кристаллитов. Зависимость $CPE_g(T)$ демонстрирует две аномалии. Первая аномалия — это падение, совпадающее с температурой равной $T \sim 270^\circ\text{C}$, которая соответствует температуре, при которой может восстанавливаться олово. Как правило, кристаллическая решетка становится неустойчивой в области фазового перехода. Вторая аномалия – это широкий максимум на зависимости, расположенный вблизи $T \sim 420^\circ\text{C}$. Эта аномалия совпадает с наблюдаемой при DSC измерениях и, возможно, связана с кислородными вакансиями.

Для функциональной аппаратуры, работающей при высоких температурах, важна стабильность рабочей частоты. Поэтому для этой цели применяются конденсаторы с отрицательным ТКЕ, которые компенсируют положительный дрейф. На зависимости $CPE_g(T)$ можно выделить три участка: первый расположен левее 260°C и имеет отрицательный температурный коэффициент емкости (ТКЕ), равный -0.4×10^{-6} ; второй участок с положительным ТКЕ, равным 0.22×10^{-6} , простирается от 300 до 400°C , и третий участок с отрицательным ТКЕ, равным

-0.157×10^{-6} , расположен правее $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Большое значение ε' , маленькое значение $\text{tg}\delta$ в интервале от комнатной температуры до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, а также отрицательный ТКЕ левее $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ позволяют отнести данный композит к перспективным материалам для стабилизации рабочей частоты функциональной аппаратуры, работающей при высоких температурах.

Как и ожидалось внутреннее сопротивление R_g зерен, сопротивление границ зерен R_{gb} и импеданс Варбурга Z_w уменьшаются с повышением температуры. Следует отметить, что вклады R_{gb} и Z_w не отражены на экспериментальных кривых, но они могут быть оценены с использованием соответствующих параметров, приведенных в эквивалентных схемах. На графике зависимости энергии активации от температуры можно определить две точки излома, соответствующие двум температурам, описанным выше [A3].

4.5 Каталитические свойства

Электрокаталитические характеристики реакции выделения композита $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{--SnO}_2$ в реакции выделения водорода были исследованы в 1 М электролите NaOH при комнатной температуре с использованием рабочей станции PARSTAT 4000 и трехэлектродной конфигурации, состоящей из электрода сравнения Ag/AgCl, графитового противоиэлектрода и рабочего электрода, приготовленного из $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{--SnO}_2$, где образец наносится на стеклоуглеродный макродиск. Для освещения катализатора использовали полупроводниковый лазер с длиной волны 405 нм.

Кривые линейной вольтамперометрии (LSV) при освещении катализатора и без освещения показаны на рисунке 4.12 (а), которые показывают умеренную активность катализатора при освещении. На рисунке 4.12 (б) показаны графики Тафеля, которые демонстрируют типичную для них V-образную форму, подтверждающую механизм выделения водорода посредством многоступенчатого процесса. Соответствующие наклоны Тафеля для композита, показанные на рисунке 4.12 (в), составляют 591,88 мВ/дек. и 591,16 мВ/дек. соответственно. Меньший наклон Тафеля, наблюдаемый для композита после освещения,

указывает на улучшение, хотя и незначительное, кинетики переноса электронов, тем самым снижая энергетический барьер для HER по сравнению с композитом до освещения

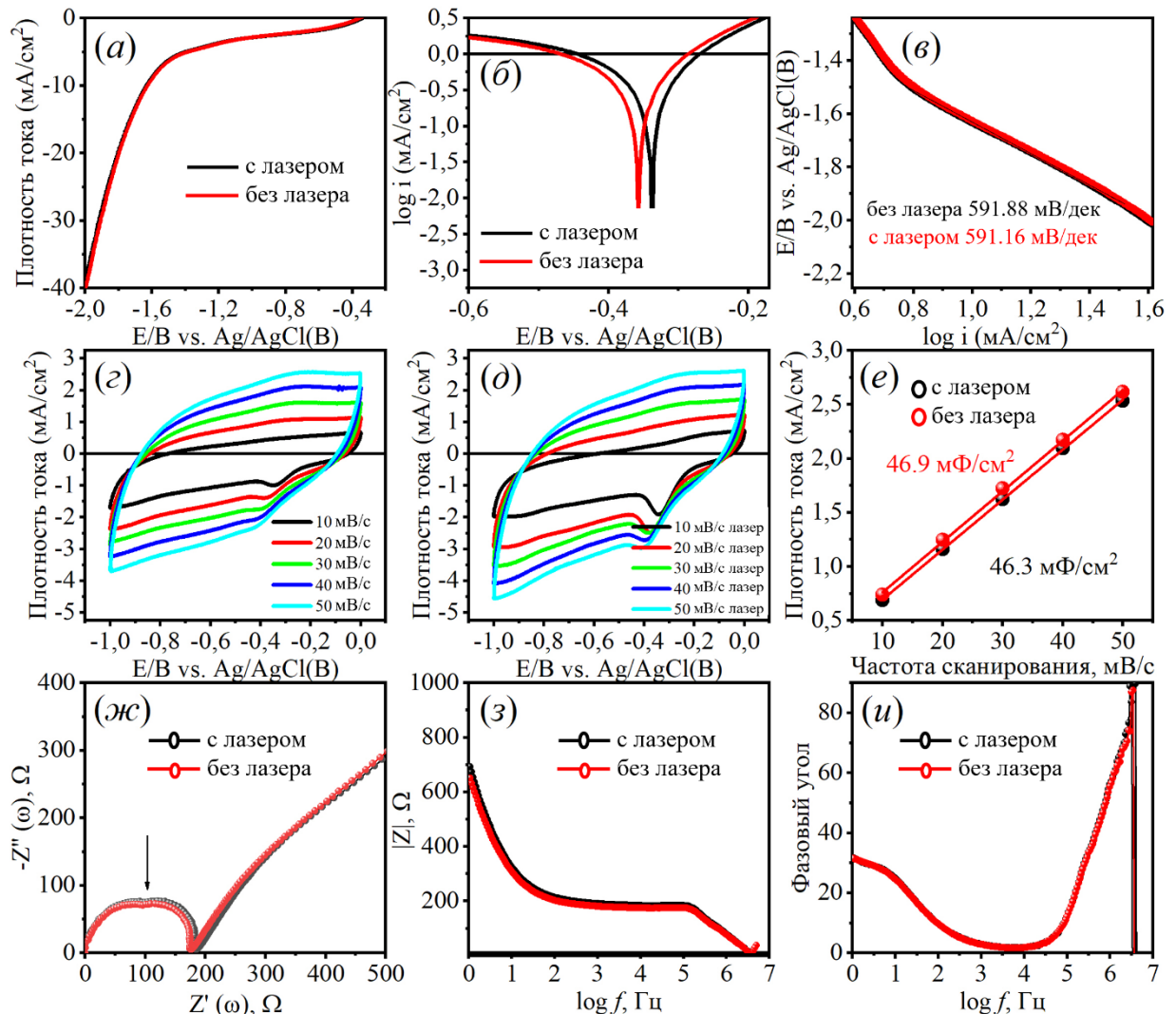


Рисунок 4.12 – Электрокаталитический анализ композита $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{-SnO}_2$: (а) кривые линейной разверточной вольтамперометрии (б) Графики Тафеля (в) Наклон Тафеля, полученный из соответствующих кривых, (г-д) циклические вольтамперометрические кривые композитного электрода до освещения лазером (г), под воздействием лазерного излучения ($\lambda = 405$ нм) (д) записанные на скорости сканирования в диапазоне от 10 до 50 мВ/с в 1 М NaOH электролита, (е) Линейная зависимость емкостного тока от скорости развертки, (ж) диаграмма Найквиста, (з) диаграммы Боде, (и) фазовый угол

Для возбуждения фотокаталитических реакций на поверхности энергия фотона должна быть не меньше ширины запрещенной зоны компонентов композита. Емкостные характеристики композита оценивали с помощью циклической вольтамперометрии (CV) при различных скоростях сканирования в диапазоне от 10 мВ/с до 50 мВ/с (рисунок 4.12 (г, д)).

Кривые CV после лазерного облучения показывают более высокую чувствительность композита к току по сравнению с тем, что было до облучения, особенно при более высоких скоростях сканирования, что указывает на улучшение способности электрода эффективно накапливать и обмениваться электронами. Расчетные значения удельной емкости, полученные на основе линейной подгонки, составляют 46,3 мФ/см² и 46,9 мФ/см² до и после освещения соответственно (рисунок 4.12 (е)). Из диаграмм Найквиста, показанных на рисунке 4.12 (ж), где композит демонстрирует двойные полукруги в области высоких частот, следует, что после лазерного облучения образца Z' незначительно уменьшается и указывает на наличие сопротивления переносу заряда на межфазных границах компонентов композита и на границе раздела электрод-электролит.

Затем были проанализированы диаграммы Боде, полученные до и во время освещения образца (рисунок 4.12 (з)). График зависимости $|Z|$ от $\log f$ показывает экспоненциальное уменьшение $|Z|$ с увеличением частоты до 3 логарифмов. В диапазоне $\log f = (3-5)$ Гц $|Z|$ достигает постоянного значения, а на более высоких частотах $\log f = (5-6,5)$ Гц оно характеризуется линейным снижением. Эта тенденция подразумевает емкостное поведение и эффективную динамику переноса заряда в высокочастотной области. На графике зависимости фазового угла от логарифма частоты (рисунок 4.12 (и)). фазовый угол первоначально уменьшается с увеличением частоты и линейно увеличивается после 5 Гц. Освещение катализатора практически не изменило ход этой зависимости, что подтверждает стабильность этого параметра при фотоэлектрическом воздействии [A3]. Катализ представляет собой локальное явление, локальный перенос электронов. Полученный композит состоит из проводящей фазы и диэлектрической фазы. Умеренные фотокаталитические свойства можно объяснить тем, что фазы

инкапсулированы между собой, перколяция между частицами приводящей фазы ослаблена.

4.6 Изучение термодинамической стабильности $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6$

Для исследования устойчивости возможных структур было выполнено атомистическое моделирование. Для SnV_2O_6 и SrV_2O_6 были построены выпуклые оболочки [173] (рисунок 4.13). Исходная конфигурация была основана на структуре фурдита, в которой атом Nb был заменен на V. Свободная энергия, включая конфигурационный вклад в энтропию при 300 К, была рассчитана с использованием универсального межатомного потенциала 7Net (модель SevenNet-MF-отра в режиме mpa) [125, 174] близкого к DFT, для суперячейки $2 \times 1 \times 1$, при этом все места замещения были исследованы комбинаторно. Все расчеты были выполнены в среде atomic simulation environment (ASE) [175]. Согласно полученной диаграмме, в пределах этого структурного типа не может существовать термодинамически стабильных соединений между составами SnV_2O_6 и SrV_2O_6 .

Свободная энергия Гиббса была рассчитана с учетом как колебательной гармонической аппроксимации, так и конфигурационной энтропии, исходя из высокой энтропийной природы $\text{Sn}_x\text{Sr}_{1-x}\text{V}_4\text{O}_{12}$:

$$G(T) = H_{7\text{Net}} + E_{\text{ZPE}} - T \cdot S_{\text{vib}}(T) - T \cdot S_{\text{conf}}(T), \quad (30)$$

$$T = 300 \text{ K}$$

где $H_{7\text{Net}}$ это энтальпия рассчитанная с использованием DFT-подобной модели, $E_{\text{ZPE}} = \frac{1}{2} \sum_i \hbar \omega_i$ нулевая энергия [176], S_{vib} является энтропийным членом общего колебательного гармонического приближения [177], а S_{conf} является конфигурационным вкладом $S_{\text{conf}} = -k_B \sum_{i=1}^n c_i \ln(c_i)$ для многокомпонентной системы [178]. Здесь, k_B – постоянная Больцмана, c_i – атомная доля элемента i , n – общее количество различных элементов в системе.

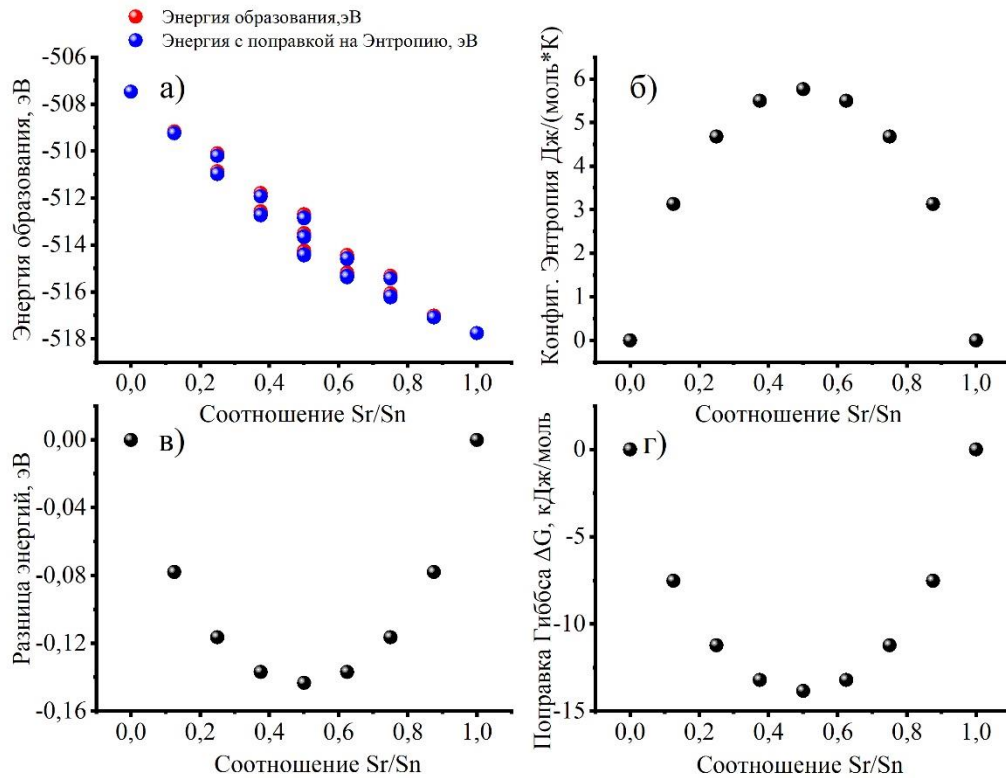


Рисунок 4.13 – Результаты теоретических расчетов стабильности структур для систем $\text{Sr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{V}_4\text{O}_{12}$

Термодинамические эффекты замещения Sr в основной решетке при 300 К. Рассчитанные по 7Net энергии образования (синие кружки) и энергии с поправкой на энтропию (красные кружки), построенные в зависимости от количества атомов Sr в ячейке, показывают систематическую стабилизацию за счет конфигурационной энтропии, но недостаточную для превращения промежуточных систем к термодинамической стабильности, рисунок 4.13 (а) Конфигурационная энтропия (S_{conf}) в зависимости от мольной доли Sr, с максимумом $\approx 5.8 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{К}^{-1}$ при $x \approx 0.5$ рисунок 4.13 (б). Соответствующая стабилизация энергии рисунок 4.13 (в). Поправка Гиббса на свободную энергию $\Delta G = -T \cdot S_{\text{conf}}$ (кДж· моль⁻¹) в зависимости от состава, показывающая максимальную стабилизацию энтропии ($\approx -13.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) при эквимольном замещении рисунок 4.13 (г).

Поскольку теоретические расчеты указывают на положительную энергию образования для $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6$, можно предположить, что идеальная объемная фаза находится над выпуклой оболочкой, наблюдаемые рентгенограммы и другие закономерности могут указывать либо на существование композитов, либо на метастабильные соединения, существующие не только за счет конфигурационной энтропии, но и за счет кинетически захваченных конфигураций. Можно сделать вывод о том, что, метастабильный ванадат смешанного катиона, был бы недоступен в равновесных условиях.

В этом случае к кинетическим факторам можно отнести характер связей. Связь Sn–O кинетически стабильна и не разрушается даже при $T \sim 900^\circ\text{C}$ диффузия атомов затруднена. Связи V–O являются короткими и достаточно прочными.

4.7 Оптические свойства

Ширина запрещенной зоны E_g является фундаментальным параметром кристаллических тел. Известно, что E_g различается в диэлектриках, полупроводниках, композитах и их исходных компонентах [179-181]. Основываясь на данных о диффузном отражении $R(\lambda)$, получен спектр поглощения композита $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{--SnO}_2$. Его компонент SnO_2 является прямозонным диэлектриком с шириной запрещенной зоны $E_g = 3.6\text{--}3.9$ эВ [182, 183]. В то же время, $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6$ имеет структуру фурдита, которая может обладать непрямым переходом [184]. Поэтому для анализа спектра поглощения использовалась функция Кубелки-Мунка, пропорциональная отношению коэффициента поглощения α к коэффициенту рассеяния s бесконечно толстого непрозрачного образца [185]:

$$F(R) = (1 - R)^2/2R = \alpha/s \quad (31)$$

Для оценки ширины запрещенной зоны $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{--SnO}_2$ можно использовать уравнение, предложенное Тауцом, Дэвисом и Моттом [186-188]:

$$(h\nu \alpha)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (32)$$

где h – постоянная Планка, ν – частота, A – постоянная пропорциональности, $n = 1/2$ для разрешенных прямых переходов и $n = 2$ для разрешенных непрямых переходов. Полагая, что оптическое поглощение композита $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{--SnO}_2$ можно (в первом приближении) описать суммой вкладов прямого и непрямого переходов, построены соответствующие зависимости Кубелки-Мунка, показанные на рисунке 4.14: $(E \cdot F(R_\infty))^2$ и $(E \cdot F(R_\infty))^{0.5}$. Тогда касательные, проведенные к линейным участкам и экстраполированные к энергетической оси, дают оценку ширины запрещенной полосы E_g , соответственно, композита и SnO_2 .

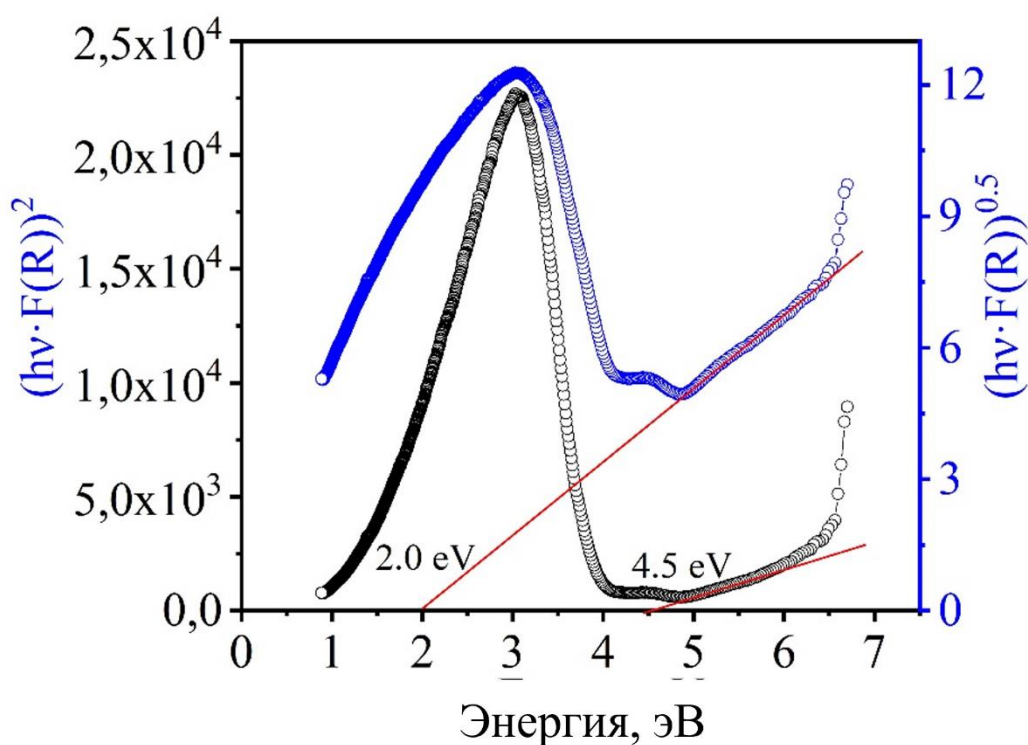


Рисунок 4.14 – Зависимость функций $(E \cdot F(R_\infty))^2$ и $(E \cdot F(R_\infty))^{0.5}$ от энергии E для $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{--SnO}_2$

Как видно из рисунка 4.14, ширина запрещенной зоны для кривой (синего цвета), соответствующей $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6$ составляет приблизительно 2.0 эВ, что меньше, чем значение, указанное в литературных данных E_g для фурдита (2.12 – 2.4 эВ) [184, 189]. Ширина запрещенной зоны E_g прямозонного компонента SnO_2 (черного цвета) составляет ~ 4.5 эВ, что значительно превышает

литературные данные (3.6–3.9 эВ) [182, 183]. Такая разница в E_g может быть обусловлена разницей в ионах в соответствующих кристаллографических положениях и значительной дефектности композита, на что указывает высокий пик на графиках, который соответствует энергии ~ 3 эВ. Аномалии при энергиях ниже E_g кристаллических структур обычно вызваны структурными дефектами (вакансиями, неоднородным распределением компонентов в композите) и внутренними электрическими полями различной природы.

4.8 Оценка предсказательной способности глубокого обучения

Для того, чтобы сверить предсказательную способность двух использованных межатомных потенциалов, энергии 15 структур были оценены четырьмя методами: плосковолновый DFT (PBE в VASP) и три универсальных MLIP: SevenNet-0, SevenNet-MF-ompa (расчётный режим mpa) и M3GNet. Два последних использованы ранее в работе, а референсный DFT метод (упомянутый первым) есть уровень теории, использованный в обучении данных моделей. Для каждого метода показана относительная энергия $\Delta E = E - E(\min)$ в мэВ/атом, где $E(\min)$ энергия самого низкого члена серии, вычисленная этим же методом (для ряда $X\text{GeP}_2\text{O}_8$ – $\text{EuGe P}_2\text{O}_8$ для ряда $\text{Sr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_6$. Столбцы-минимумы на графиках не показаны.

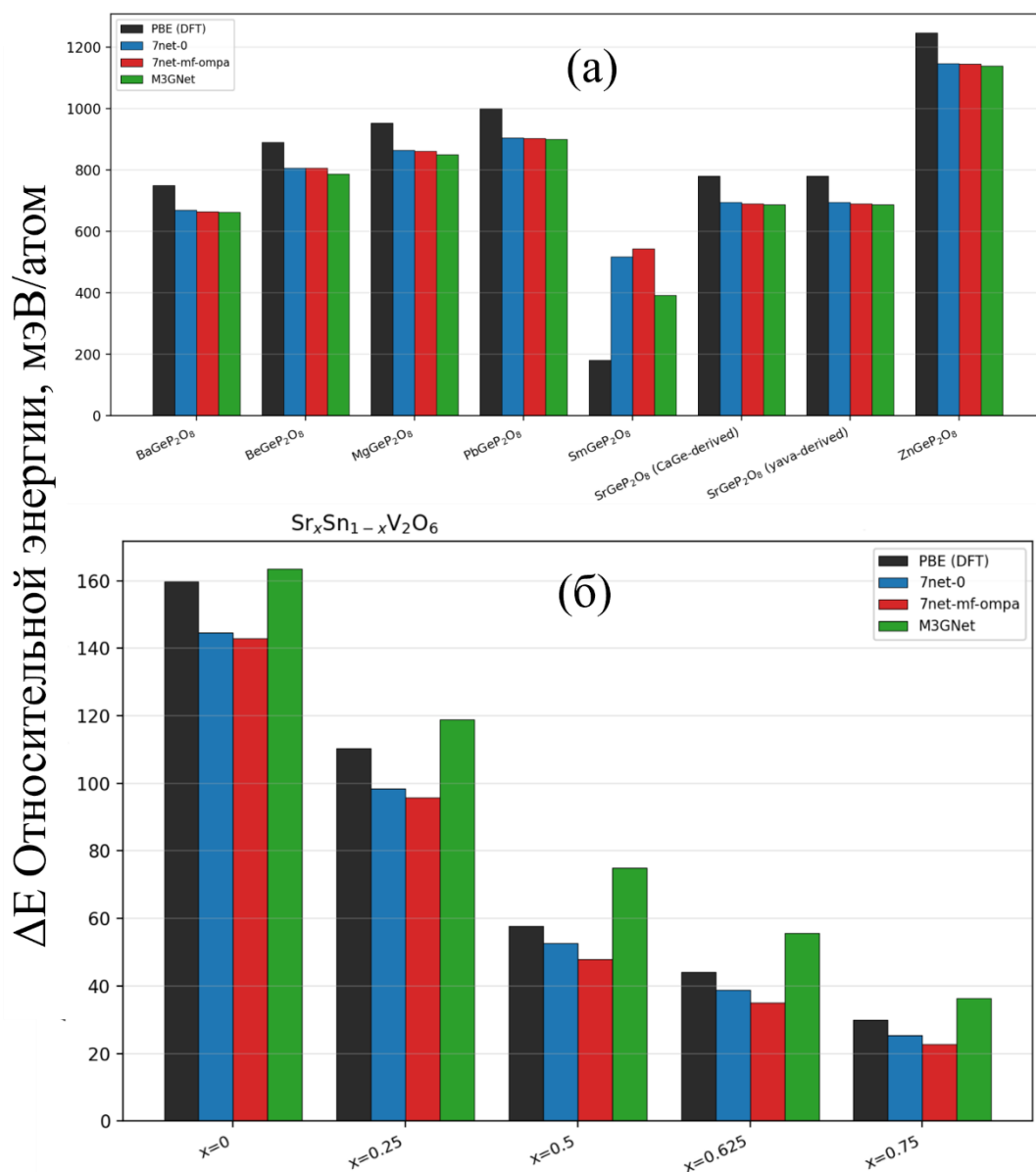


Рисунок 4.15 – (а) Относительные энергии серии $X\text{GeP}_2\text{O}_8$ (структуры типа явапайита): ΔE в мэВ/атом относительно минимума серии (EuGeP_2O_8), каждая серия столбцов представляет собой один метод: PBE (чёрный), SevenNet-0 (синий), SevenNet-MF-ompa (красный), M3GNet (зелёный). Столбец EuGeP_2O_8 (нулевой для всех методов) не показан. (б) Относительные энергии ряда $\text{Sr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_6$ (структуры типа фурдита). ΔE в мэВ/атом относительно минимума серии ($x = 1.0$); обозначения методов те же, что на (а). Столбец $x = 1.0$ (нулевой для всех методов) не показан

Как видно из рисунка 4.15, оценка энергий и геометрий UMLIP для рассмотренных систем является в целом адекватной для целей предварительного

скрининга: хотя абсолютные значения различных методов различны, общие тренды учитываются корректно. Для семи из восьми показанных систем все четыре метода дают практически одинаковый порядок относительных энергий: $\text{ZnGeP}_2\text{O}_8 > \text{PbGeP}_2\text{O}_8 > \text{MgGeP}_2\text{O}_8 > \text{BeGeP}_2\text{O}_8 > \text{SrGeP}_2\text{O}_8$ (оба полиморфа) $\approx \text{BaGeP}_2\text{O}_8$, и расхождения профилей ΔE с PBE не превышают ~ 100 мэВ/атом. Существенное расхождение наблюдается только для SmGeP_2O_8 : PBE помещает его на 181 мэВ/атом выше минимума, тогда как MLIP дают 392 (M3GNet), 518 (SevenNet-0) и 544 (SevenNet-MF-ompa) мэВ/атом. В данном случае это целиком продиктовано ферромагнитным порядком, явное указание иного порядка или отключение спин-поляризации устраняет разрыв, что указывает на существенный недостаток универсальных межатомных потенциалов на основе глубокого обучения, за пределами которого работа данных моделей в целях скрининга потенциальных структур вполне валидна: отсутствие магнитных\спиновых степеней свободы у большинства моделей, известны только варианты MLIP с магнитными степенями свободы (но это не универсальный потенциал) [190] и CHGNet страдающий от систематических проблем с занижением реальных сил межатомного взаимодействия и энергий сил связи [191].

Для серии (б) ΔE монотонно убывает во всём ряду с ростом x , и все три MLIP воспроизводят этот профиль в пределах ~ 10 мэВ/атом: на $x = 0$ относительная энергия составляет 160 мэВ/атом (PBE), 144 (SevenNet-0), 143 (SevenNet-MF-ompa) и 164 (M3GNet) мэВ/атом; средняя абсолютная ошибка профиля — 8.5, 11.5 и 9.5 мэВ/атом соответственно. Все методы, включая PBE, указывают на $x = 1.0$ как на наиболее энергетически выгодный состав, а близость профилей MLIP к PBE позволяет рассматривать эти потенциалы как адекватные для оценки энергий смещения в изохимическом ряду $\text{Sr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_6$.

DFT расчёты выполнены в программе VASP5.4 с использованием проекторно-усреднённых потенциалов (PAW) в обменнокорреляционном приближении PBE (GGA = PE), причем Ge, Pb, Sn и V описаны потенциалами с явным учётом d-электронов. Основные параметры INCAR для всех систем: отсечка плоских волн ENCUT = 520 эВ, PREC = Accurate; точность сходимости по энергии

EDIFF = 1×10^{-5} эВ, максимум 250 шагов электронной самосогласованности (NELM); алгоритм электронной минимизации ALGO = Normal с линейным смешиванием (AMIX = 0.2, BMIX = 0.0001); учёт несферичности плотности в обменно-корреляционном потенциале (LASPH = .TRUE.); точное интегрирование по Бриллюэновской зоне для кристаллов (LREAL = .FALSE.). Спиновая поляризация учитывалась во всех расчётах (ISPIN = 2); начальные магнитные моменты (MAGMOM) задавались на атомы переходных металлов и лантаноидов (Eu: 6 μ_B , Sm: 6 μ_B ; V в ряду $\text{Sr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_6$ 1 μ_B на атом), для остальных атомов нулевые. Размытие электронных состояний по методу Гаусса (ISMear = 0, SIGMA = 0.05 эВ). Расчёты проводились как одноточечные после релаксации методом сопряженных градиентов на том же уровне теории ($f_{\text{max}} = 0.1$ эВ/Å). Используемая сетка k-точек была гамма-центрированная $\Gamma \times 1 \times 4 \times 4$ для всех систем, кроме малой ячейки SrGeP_2O_8 (от явапайита), для которой использована $\Gamma \times 2 \times 4 \times 4$ с сохранением той же плотности k-точек. Все расчёты выполнены в скалярно-релятивистском приближении.

4.9 Выводы главы IV

1. Твердофазным методом в среде аргона был синтезирован катион дефицитный новый композит $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{--SnO}_2$.
2. Кристаллическая структура композита была изучена методом рентгеновской дифракции, и было установлено, что первый компонент, когда ионы Sn^{2+} заменяются ионами Sr^{2+} , соответствует структуре фурдита.
3. Были изучены диэлектрические свойства ($\epsilon' \sim 2100$) и электропроводность композита ($\sigma \sim 3,4 \times 10^{-3}$ мкСм), которые позволяют классифицировать композит в соответствии с этими свойствами как композиции с преобладающими диэлектрическими свойствами над полупроводниковыми.
4. Была проанализирована возможность использования композита в качестве фотокатализатора для извлечения водорода путем расщепления воды, и было обнаружено, что лазерное облучение катализатора ($\lambda = 405$ нм) улучшает каталитическую активность композита.

5. На основании импедансной спектроскопии выяснено, что температурная зависимость внутренней емкости зерна демонстрирует две аномалии: падение при температуре (~ 270 °C) соответствующей температуре восстановления олова в SnO_2 и широкий максимум около ~ 420 °C, последний, вероятно, связан с кислородными вакансиями.
6. Для изучения стабильности возможных структур $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{--SnO}_2$ было проведено атомное моделирование.

Заключение

1. В диссертационной работе на основе анализа литературы показана возможность управления физическими свойствами стронцийсодержащих оксидов путем их модификаций, а также создания композитов на их основе.
2. С помощью графовой нейронной сети M3GNet были найдены наиболее стабильные замещенные структуры явапайита. Впервые была рассчитана стабильность двойного фосфата стронция-германия SrGeP_2O_8 . Благодаря теоретическому исследованию стабильности данная структура была выбрана для твердофазного синтеза керамики для биоприменений.
3. Методом твердофазного синтеза был получен двойной фосфат стронция-германия. Его структура была подтверждена рентгеновской дифракцией, определены параметры элементарной ячейки, которые составили $a = 7,8695(5)$ Å, $b = 5,0724(4)$ Å, $c = 7,3566(5)$ Å, $\beta = 94,064(4)$.
4. На основе SrGeP_2O_8 была синтезирована серия пористых скаффолдов. Обнаружено, что в процессе синтеза характер порообразователя определяет фазовый состав конечного скаффолда. Использование порошков шелка, батата и кофеина привело к фазовым превращениям, в результате чего конечные материалы содержали только одну кристаллическую фазу: GeO_2 . Напротив, добавление измельчённой кожуры плодов (*Citrus limon*), измельченного порошка из плодов люффы (*Luffa acutangula*), и полиэтилена не изменило фазовый состав, и полученные материалы содержали три кристаллические

- фазы: SrGeP_2O_8 , GeO_2 и SrP_2O_6 . Использование СТАВ привело к образованию двух кристаллических фаз: SrGeP_2O_8 и GeO_2 .
5. Состав порообразующих веществ также оказывает влияние на размер частиц методом просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что фаза GeO_2 представляет собой пластинчатые кристаллы размером до 200 нм. Стержнеобразные кристаллы основной фазы имеют размер 60–80 нм.
 6. Были выявлены два типа кинетики адсорбции в экспериментах с сывороточным альбумином. Образцы SGP-CFF, SGP-SLK, SGP-PE демонстрируют непрерывный рост концентрации адсорбированного белка в течение всего времени. Образцы SGP-LFH и SGP-LMN характеризуются индукционным периодом и лишь после 60 минут наблюдается резкий скачок адсорбции.
 7. По результатам BET надежно идентифицируется наличие мезопор в материале по изотермам адсорбции азота. Отсутствие адсорбции в области низких давлений доказывает отсутствие микропор.
 8. В работе впервые твердофазным методом в среде аргона был синтезирован наноккомпозит $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{--SnO}_2$.
 9. С помощью метода рентгеновской дифракции была установлена кристаллическая структура композита, и она соответствует структуре фурдита.
 10. Были изучены диэлектрические свойства ($\epsilon' \sim 2100$) и электропроводность композита ($\sigma \sim 3,4 \times 10^{-3}$ мкСм), которые позволяют классифицировать композит как материал с преобладанием диэлектрических свойств над полупроводниковыми.
 11. Была доказана возможность использования композита в качестве фотокатализатора для извлечения водорода путем расщепления воды, и было обнаружено, что лазерное облучение катализатора ($\lambda = 405$ нм) улучшает каталитическую активность композита.
 12. На основании импедансной спектроскопии выяснено, что температурная зависимость внутренней емкости зерна демонстрирует две аномалии: падение при температуре (~ 270 °C) соответствующей температуре восстановления

олова в SnO_2 и широкий максимум около 420°C , последний, вероятно, связан с кислородными вакансиями.

13. Выявлено, что сопротивление внутренней части зерен, границ зерен и импеданса Варбурга уменьшается с повышением температуры, в то время как вклад R_{gb} и Z_w не определяется экспериментально, но может быть оценен по параметрам эквивалентной схемы. Кроме того, график зависимости энергии активации от температуры показывает две различные точки разрыва, соответствующие этим двум критическим температурам.
14. Измерение ширины запрещенной зоны $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{--SnO}_2$, состоящей из узкополосной и широкополосной составляющих с непрямыми разрешенными и прямыми разрешенными электронными переходами, соответственно, показало наличие аномалии слева от энергии запрещенной зоны SnO_2 , которая может быть обусловлена структурными дефектами, неоднородностью состава и внутренними электрическими полями.
15. Для изучения стабильности возможных структур $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{--SnO}_2$ было проведено атомное моделирование. Расчеты показывают, что наблюдаемая фаза ванадата со смешанным катионом является метастабильной и, вероятно, стабилизируется кинетически, а не термодинамически.

Список используемых в тексте аббревиатур и сокращений

- PLA – (*англ.* polylactic acid) полимолочная кислота
- PGA – (*англ.* polyglycolic acid) полигликолевая кислота
- PLGA – (*англ.* poly(lactic-co-glycolic) acid) поли (молочно-со-гликолевая кислота)
- PCL – (*англ.* Polycaprolactone) поликапролактон
- PLLA – (*англ.* poly-L-lactic acid) поли-L-молочная кислота
- SGP – SrGeP_2O_8 двойной фосфат стронция-германия
- СТАВ – гексадецилтриметиламмоний бромид
- PE (ПЭ) – (*англ.* polyethylene) полиэтилен
- ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия
- ПЭМБР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
- РФА – рентгено-флуоресцентный анализ (элементный анализ)
- XRF – (*англ.* X-ray fluorescence) рентгенофлуоресцентный анализ, РФА)
- СПЭМ – сканирующая просвечивающая электронная микроскопия
- EDS/EDX – (*англ.* energy-dispersive X-ray spectroscopy) энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
- МСТ – (*англ.* mercuric cadmium telluride) теллурид ртути кадмия ($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$)
- BET – (*англ.* Brunauer-Emmett-Teller) метод газовой адсорбции, используемый для определения удельной поверхности и структуры пор твердых материалов.
- ВЖН – (*англ.* Barrett-Joyner-Halenda) метод расчёта распределения пор по размерам в пористом материале по изотермам адсорбции или десорбции
- МИС – (*англ.* minimum inhibitory concentration) минимальная ингибирующая концентрация
- ДМСО – Диметилсульфоксид
- IR – (*англ.* infrared range) инфракрасный диапазон
- NIR – (*англ.* near infrared range) ближний инфракрасный диапазон
- MIR – (*англ.* mid-infrared range) средний инфракрасный диапазон
- ПММА – полиметилметакрилат
- ПС – полистирол

HER – (*англ.* hydrogen evolution reaction) реакция выделения водорода

ALD – (*англ.* Atomic Layer Deposition) Атомно-слоевое осаждение

CVD – (*англ.* Chemical Vapor Deposition) Химическое осаждение из газовой фазы

CNN – (*англ.* Convolutional Neural Network) сверточная нейронная сеть

IoU – (*англ.* Intersection over Union) Пересечение к объединению, иногда встречается вариант «Пересечение через объединение», но первый вариант предпочтительнее, так как он отражает суть метрики (деление одной площади на другую).

АФК – активные формы кислорода

Словарь терминов

Аутотрансплантат – трансплантат из собственной ткани пациента.

Скаффолд – каркас, используемый в инженерии костной ткани.

Аллотрансплантат – трансплантат, полученный от другого человека (донора) и пересаженные реципиенту.

in vitro – исследования, проводимые вне живого организма, в контролируемой лабораторной среде, такой как пробирка или чашка Петри

in vivo – исследования проводятся на живом организме (например, на животном или человеке)

Коэффициент подобия Dice (Dice Similarity Coefficient, DSC) — это статистический инструмент для измерения схожести двух наборов данных. Значение коэффициента всегда находится в диапазоне от 0 до 1, где 1 означает идеальное совпадение, а 0 — полное отсутствие общих элементов.

Емкость внутреннего барьерного слоя (Internal Barrier Layer Capacitance, IBLC) — это электрический механизм в керамических материалах, при котором полупроводниковые зерна разделены изолирующими границами зерен, что создает гигантскую кажущуюся диэлектрическую проницаемость.

Список литературы

1. Zhang, L. Correlated metals as transparent conductors / L. Zhang, Y. Zhou, L. Guo [et al.] // *Nature Materials*. – 2016. – Т. 15, № 2. – С. 204-210. DOI: 10.1038/nmat4493
2. Nataraj, N. Strontium vanadate-supported graphitic carbon nitride nanocomposite for simultaneous voltammetric determination of acetaminophen and levofloxacin in complex biological sample / N. Nataraj, S.-M. Chen, S. K. Krishnan // *Environmental Science: Nano*. – 2022. – Т. 9, № 10. – С. 3927-3942. DOI <https://doi.org/10.1039/D1EN01008E>
3. Karthik, R. A selective electrochemical sensor for caffeic acid and photocatalyst for metronidazole drug pollutant - A dual role by rod-like SrV₂O₆ / R. Karthik, J. V. Kumar, S.-M. Chen [et al.] // *Scientific Reports*. – 2017. – Т. 7, № 1. – С. 7254. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-07423-1>
4. Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells. *Fuel Cells and Hydrogen Energy*. / Ishihara T.; Под ред. Bansal N. P.: Springer, 2009. *Fuel Cells and Hydrogen Energy*. DOI 10.1007/978-0-387-77708-5
5. Sun, C. Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review / C. Sun, R. Hui, J. Roller // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2009. – Т. 14, № 7. – С. 1125-1144. DOI: 10.1007/s10008-009-0932-0
6. Zheng, Y. A review of high temperature co-electrolysis of H₂O and CO₂ to produce sustainable fuels using solid oxide electrolysis cells (SOECs): advanced materials and technology / Y. Zheng, J. Wang, B. Yu [et al.] // *Chemical Society Reviews*. – 2017. – Т. 46, № 5. – С. 1427-1463. DOI <https://doi.org/10.1039/C6CS00403B>
7. Liu, M. Insights into the role of strontium in catalytic combustion of toluene over La(1-x)Sr(x)CoO₃ perovskite catalysts / M. Liu, X. Yang, Z. Tian [et al.] // *Phys Chem Chem Phys*. – 2022. – Т. 24, № 6. – С. 3686-3694. DOI <https://doi.org/10.1039/D1CP04224F>
8. Chen, J. Enhanced photocatalytic activity of La_{1-x}Sr_xCoO₃/Ag₃PO₄ induced by the synergistic effect of doping and heterojunction / J. Chen, X. Chen, N. Li [et al.] // *Ceramics International*. – 2021. – Т. 47, № 14. – С. 19923-19933. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.006>

9. Bekele, T. The photocatalytic degradation of organic pollutants-a comprehensive overview / T. Bekele, G. Alamnie // *Results in Chemistry*. – 2025. – T. 18. – C. 102758. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2025.102758>
10. Kumar, U. Photocatalysis vs adsorption by metal oxide nanoparticles / U. Kumar, J.Z. Hassan, R. A. Bhatti [et al.] // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2022. – T. 131. – C. 122-166. DOI: 10.1016/j.jmst.2022.05.020
11. Akobundu U. U. Exploring the role of strontium-based nanoparticles in modulating bone regeneration and antimicrobial resistance: a public health perspective / U. U. Akobundu, I. H. Ifijen, P. Duru [et al.] // *RSC Adv*. – 2025. – T. 15, № 14. – C. 10902-10957. DOI <https://doi.org/10.1039/D5RA00308C>
12. Borciani, G. Strontium Functionalization of Biomaterials for Bone Tissue Engineering Purposes: A Biological Point of View / G. Borciani, G. Ciapetti, C. Vitale-Brovarone [et al.] // *Materials (Basel)*. – 2022. – T. 15, № 5. <https://doi.org/10.3390/ma15051724>
13. Luz, E. G. Strontium delivery systems based on bacterial cellulose and hydroxyapatite for guided bone regeneration / E.G. Luz, M. F. Borges, F. K. Andrade [et al.] // *Cellulose*. – 2018. – T. 25, № 11. – C. 6661-6679. DOI: 10.1007/s10570-018-2008-8
14. Vestermark, M. Strontium in the Bone-Implant Interface // *Danish medical bulletin*. – 2011. – T. 58. – C. B4286. PMID: 21535993.
15. Lee, S. S. Scaffolds for bone-tissue engineering/ S.S. Lee, X. Du, I. Kim [et al.] // *Matter*. – 2022. – T. 5, № 9. – C. 2722-2759. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2022.06.003>
16. Sheng, X. Advanced applications of strontium-containing biomaterials in bone tissue engineering / X. Sheng, C. Li, Z. Wang [et al.] // *Mater Today Bio*. – 2023. – T. 20. – C. 100636. <https://doi.org/10.1016/j.mtbio.2023.100636>
17. Wu, Q. Strontium-incorporated bioceramic scaffolds for enhanced osteoporosis bone regeneration / Q. Wu, L. Hu, R. Yan [et al.] // *Bone Research*. – 2022. – T. 10, № 1. – C. 55. <https://doi.org/10.1038/s41413-022-00224-x>
18. Reichert, J. C. A tissue engineering solution for segmental defect regeneration in load-bearing long bones / J. C. Reichert, A. Cipitria, D.R. Epari D. R. [et al.] // *A tissue*

- engineering solution for segmental defect regeneration in load-bearing long bones // *Sci Transl Med.* – 2012. – T. 4, № 141. – C. 141ra93. DOI: 10.1126/scitranslmed.3003720
19. Yasmeen, S. Injectable scaffolds for bone regeneration / S. Yasmeen, M.K. Lo, S. Bajracharya [et al.] // *Langmuir.* – 2014. – T. 30, № 43. – C. 12977-85. DOI: 10.1021/la503057w
20. Alonzo, M. Bone tissue engineering techniques, advances and scaffolds for treatment of bone defects/ M. Alonzo, F.A. Primo, S.A. Kumar [et al.] // *Curr Opin Biomed Eng.* – 2021. – T. 17. DOI: 10.1016/j.cobme.2020.100248
21. Aykora D. Bone tissue engineering for osteointegration: Where are we now? / D. Aykora, M. Uzun // *Polymer Bulletin.* – 2024. – T. 81, № 10. – C. 8595-8605. <https://doi.org/10.1007/s00289-024-05153-9>
22. Ferraz, M. P. An Overview on the Big Players in Bone Tissue Engineering: Biomaterials, Scaffolds and Cells / M.P. Ferraz // *Int J Mol Sci.* – 2024. – T. 25, № 7. <https://doi.org/10.3390/ijms25073836>
23. Beck, R. T. Review of periprosthetic osteolysis in total joint arthroplasty: an emphasis on host factors and future directions / R.T. Beck, K. D., Illingworth K. D., K. J. Saleh // *J Orthop Res.* – 2012. – T. 30, № 4. – C. 541-6. DOI: 10.1002/jor.21554
24. Szwed-Georgiou, A. Bioactive Materials for Bone Regeneration: Biomolecules and Delivery Systems / A. Szwed-Georgiou, P. Plocinski, B. Kupikowska-Stobba [et al.] // *ACS Biomater Sci Eng.* – 2023. – T. 9, № 9. – C. 5222-5254. DOI: 10.1021/acsbiomaterials.3c00609
25. Carvalho, M. S. Synergistic effect of extracellularly supplemented osteopontin and osteocalcin on stem cell proliferation, osteogenic differentiation, and angiogenic properties / M.S. Carvalho, J. M. Cabral, C. L da Silva [et al.] // *J Cell Biochem.* – 2019. – T. 120, № 4. – C. 6555-6569. DOI: 10.1002/jcb.27948
26. Ansari, M. Bone tissue regeneration: biology, strategies and interface studies / M. Ansari // *Prog Biomater.* – 2019. – T. 8, № 4. – C. 223-237. DOI: 10.1007/s40204-019-00125-z

27. Hu, C. Bioinspired surface modification of orthopedic implants for bone tissue engineering/ C. Hu, D. Ashok, D. R. Nisbet [et al.] // *Biomaterials*. – 2019. – T. 219. – C. 119366. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2019.119366
28. Zhang, H. Preparation of Alginate-Based Biomaterials and Their Applications in Biomedicine / H. Zhang, J. Cheng, Q. Ao // *Mar Drugs*. – 2021. – T. 19, № 5. <https://doi.org/10.3390/md19050264>
29. Zhang, H. Characteristics of Marine Biomaterials and Their Applications in Biomedicine / H. Zhang, X. Wu, L. Quan [et al.] // *Mar Drugs*. – 2022. – T. 20, № 6. <https://doi.org/10.3390/md20060372>
30. He, W. [Recent research progress of bioactivity mechanism and application of bone repair materials] / W. He, Y. Fan, X. Li // *Zhongguo Xiu Fu Chong Jian Wai Ke Za Zhi*. – 2018. – T. 32, № 9. – C. 1107-1115. doi: 10.7507/1002-1892.201807039. PMID: 30129343
31. Dwivedi, R. Polycaprolactone as biomaterial for bone scaffolds: Review of literature / R. Dwivedi, S. Kumar, R. Pandey [et al.] // *J Oral Biol Craniofac Res*. – 2020. – T. 10, № 1. – C. 381-388. DOI: 10.1016/j.jobcr.2019.10.003
32. Yassin, M. A. Copolymer Scaffold Functionalized with Nanodiamond Particles Enhances Osteogenic Metabolic Activity and Bone Regeneration / M.A. Yassin, K. Mustafa, Z. Xing [et al.] // *Macromol Biosci*. – 2017. – T. 17, № 6. DOI: 10.1002/mabi.201600427
33. Cicco, S. R. In vivo functionalization of diatom biosilica with sodium alendronate as osteoactive material / S. R. Cicco, D. Vona, G. Leone [et al.] // *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*. – 2019. – T. 104. – C. 109897. DOI: 10.1016/j.msec.2019.109897
34. Yu, H. Synthetic biodegradable polymer materials in the repair of tumor-associated bone defects / H. Yu, H. Liu, Y. Shen [et al.] // *Front Bioeng Biotechnol*. – 2023. – T. 11. – C. 1096525. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2023.1096525>
35. Liu, T. Low Dose BMP2-Doped Calcium Phosphate Graft Promotes Bone Defect Healing in a Large Animal Model / T. Liu , W. Fang, G. Wu [et al.] // *Front Cell Dev Biol*. – 2020. – T. 8. – C. 613891. <https://doi.org/10.3389/fcell.2020.613891>

36. Zhou, P. Loading BMP-2 on nanostructured hydroxyapatite microspheres for rapid bone regeneration / P. Zhou, J. Wu, Y. Xia [et al.] // *Int J Nanomedicine*. – 2018. – T. 13. – C. 4083-4092. DOI: 10.2147/IJN.S158280
37. Matsunaga, K. Strontium substitution in bioactive calcium phosphates: a first-principles study / K. Matsunaga, H. Murata // *J Phys Chem B*. – 2009. – T. 113, № 11. – C. 3584-9. <https://doi.org/10.1021/jp808713m>
38. Fielding, G. Antibacterial and biological characteristics of plasma sprayed silver and strontium doped hydroxyapatite coatings / G. Fielding, M. Roy, A. Bandyopadhyay [et al.] // *Acta biomaterialia*. – 2012. – T. 8. – C. 3144-52. DOI: 10.1016/j.actbio.2012.04.004
39. Capuccini, C. Strontium-substituted hydroxyapatite coatings synthesized by pulsed-laser deposition: In vitro osteoblast and osteoclast response / C. Capuccini, P. Torricelli, F. Sima [et al.] // *Acta Biomaterialia*. – 2008. – T. 4, № 6. – C. 1885-1893. DOI: 10.1016/j.actbio.2008.05.005
40. Safarova Yantsen, Y. Strontium- and Copper-Doped Ceramic Granules in Bone Regeneration-Associated Cellular Processes / Y. Safarova Yantsen, A. Nessipbekova, A. Syzdykova [et al.] // *J Funct Biomater*. – 2024. – T. 15, № 11. DOI: 10.3390/jfb15110352
41. Yan, M. D. Does the incorporation of strontium into calcium phosphate improve bone repair? A meta-analysis / M. D. Yan, Y. J. Ou, Y. J. Lin [et al.] // *BMC Oral Health*. – 2022. – T. 22, № 1. – C. 62. DOI: 10.1186/s12903-022-02092-7
42. Zhang, Y. The Osteoinductivity of Calcium Phosphate-Based Biomaterials: A Tight Interaction With Bone Healing / Y. Zhang, T. Shu, S. Wang [et al.] // *Front Bioeng Biotechnol*. – 2022. – T. 10. – C. 911180. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.911180>
43. Abdalla, M. M. Applications of Bioactive Strontium Compounds in Dentistry / M. M. Abdalla, O. Sayed, C. Y. K. Lung [et al.] // *J Funct Biomater*. – 2024. – T. 15, № 8. <https://doi.org/10.3390/jfb15080216>
44. Murugesan, V. Fabrication and characterization of strontium substituted chitosan modify hydroxyapatite for biomedical applications / V. Murugesan, M. Vaiyapuri, A. Murugesan // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2022. – T. 142. – C. 109653. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109653>

45. Stevanovic, M. Comparison of Hydroxyapatite/Poly(lactide-co-glycolide) and Hydroxyapatite/Polyethyleneimine Composite Scaffolds in Bone Regeneration of Swine Mandibular Critical Size Defects: In Vivo Study / M. Stevanovic, D. Selakovic, M. Vasovic // *Molecules*. – 2022. – T. 27, № 5.
46. Tsai, S. W. Fabrication and Characteristics of PCL Membranes Containing Strontium-Substituted Hydroxyapatite Nanofibers for Guided Bone Regeneration S. W. Tsai, W. X. Yu, P. A. Hwang [et al.] // *Polymers (Basel)*. – 2019. – T. 11, № 11. <https://doi.org/10.3390/polym11111761>
47. Anwar, K. Synthesis of tetragonally stabilized lanthanum doped bismuth vanadium oxide nanoparticles and its enhanced visible light induced photocatalytic performance / K. Anwar, F. K. Naqvi, S. Beg // *Phase Transitions*. – 2022. – T. 95, № 1. – C. 64-79. DOI: 10.1080/01411594.2021.2012175
48. Lakshminarasimhan, N. Optical properties of brannerite-type vanadium oxides, MV₂O₆ (M = Ca, Mg, Mn, Co, Ni, Cu, or Zn) / N. Lakshminarasimhan, J. Li, H.-C Hsu [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2022. – T. 312. – C. 123279. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123279>
49. Sajid, M. Transition metal vanadates (MVO; M=Bi, Fe, Zn) synthesized by a hydrothermal method for efficient photocatalysis / M. Sajid, H. Assaedi, H.-F. Zhai // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2023. – T. 34. DOI: 10.1007/s10854-023-09923-5
50. Sharma, T. S. K. Electrocatalytic properties of transition metal vanadates (T = Ti, Cr, Mn, & Fe) for overall water splitting / T. S. K. Sharma, J. Jana, B. M. Babu [et al.] // *Ceramics International*. – 2025. – T. 51, № 16, Part B. – C. 22546-22555. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.10.185>
51. Li, Y. Pressure-induced amorphization of metavanadate crystals SrV₂O₆ and BaV₂O₆ / Y. Li, R. Tang, N. Li [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2015. – T. 118, № 3. DOI: 10.1063/1.4926784
52. Ivanov, K. Synthesis, structure, and photocatalytic properties of the organic–inorganic nanocomposite photocatalyst SrTiO₃/β-C₃N₄ / K. Ivanov, E. Melnik, N. Sirotkin [et al.]

// Inorganic Chemistry Communications. – 2026. – Т. 183. – С. 115823.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2025.115823>

53. Подзорова, Л. И. Высокопрочные керамические композиты тетрагональный диоксид циркония/корунд, содержащие гексаалюминат стронция / А.А. Ильичёва, О.И. Пенькова, О. С. Антонова [et al.] // Неорганические материалы. – 2021. – Т. 57, № 2. – С. 203-207. DOI: 10.31857/S0002337X2102010X

54. Macías, J. Redox transitions in strontium vanadates: Electrical conductivity and dimensional changes / J. Macías, A. A. Yaremchenko, J. R. Frade // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Т. 601. – С. 186-194.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.02.148>

55. Sawala, N. S. Near-infrared quantum cutting in Yb 3+ ion doped strontium vanadate / N. S. Sawala, N. S. Bajaj, S. K. Omanwar // Infrared Physics & Technology. – 2016. – Т. 76. – С. 271-275. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2016.03.007>

56. Li, Z.-a. Fabrication and Characterization of Micro-Pattern Dandelion-like and Nanobelts of -SrV2O6 via Hydrothermal Process / Z.-a. Li, H.-x Yang, H.-f. Tian [et al.] // Chinese Journal of Chemical Physics. – 2007. – Т. 20, № 6. – С. 727-732. DOI: 10.1088/1674-0068/20/06/727-732

57. Fisher, L. Thermal stability and electrical conductivity of cubic perovskite strontium vanadate SrVO_{3-δ} fabricated by pressureless spark plasma sintering / L. Fisher, K. Ma // Ceramics International. – 2025. – Т. 51, № 19, Part A. – С. 28049-28057.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.04.020>

58. Parida, R. K. Optical and transport properties of double perovskite strontium bismuth vanadate / R. K. Parida, D. K. Pattanayak, B. Mohanty [et al.] // Journal of Molecular Structure. – 2020. – Т. 1205. – С. 127607. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.127607

59. Lena, S. Hierarchical Structured SrV2O6/2D-V2CTX MXene Nanohybrid Material for Robust and High-Capacity Aqueous Zn-Ion Batteries / S. Lena R.S.L Sajan, V. Kumaran [et al.] // ACS Applied Energy Materials. – 2024. – Т. 7, № 4. – С. 1433-1439.
<https://doi.org/10.1021/acsaem.3c02562>

60. Karthik, R. A selective electrochemical sensor for caffeic acid and photocatalyst for metronidazole 2 drug pollutant - A dual role by rod-like SrV₂O₆ / R. Karthik, V. Kumar, S.-M. Chen [et al.] // Scientific Reports. – 2017. – T. 7. DOI <https://doi.org/10.1038/s41598-017-07423-1>
61. Zhou, Q. Strontium vanadate nanoribbons: Synthesis, characterization and detection of dopamine / Q. Zhou, M. Shao, T. Chen [et al.] // Materials Research Bulletin. – 2010. – T. 45, № 9. – C. 1051-1055. DOI:10.1016/j.materresbull.2010.06.028
62. Chen, J. SrV₂O₆: An ultralow-firing microwave dielectric ceramic for LTCC applications / J. Chen, C. Li, H. Xiang [et al.] // Materials Research Bulletin. – 2018. – T. 100. – C. 377-381. DOI:10.1016/j.materresbull.2017.12.053
63. Rouviller, A. Growth and characterization of strontium vanadate films deposited by reactive magnetron sputtering / A. Rouviller, M. Mezoud, C. Dufour [et al.] // APL Materials. – 2025. – T. 13. DOI: 10.1063/5.0253471
64. Swathi, S. Novel strontium vanadate nanostructures for hydrogen evolution reaction activity / S. Swathi, R. Yuvakkumar, G. Ravi [et al.] // Materials Letters. – 2022. – T. 309. – C. 131426. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131426>
65. Pang, C. Synthesis, characterization and opto-electrical properties of ternary Zn₂SnO₄ nanowires / C. Pang, B. Yan, L. Liao [et al.] // Nanotechnology. – 2010. – T. 21, № 46. – C. 465706. DOI 10.1088/0957-4484/21/46/465706
66. Simner, S. P. Sintering of lanthanum chromite using strontium vanadate / S. P. Simner, J. S. Hardy, J. W. Stevenson [et al.] // Solid State Ionics. – 2000. – T. 128, № 1. – C. 53-63. DOI 10.1016/S0167-2738(99)00310-0
67. Soriano-Romero O. Spectroscopic analysis of Nd³⁺-doped cadmium-vanadate invert glasses for near-infrared laser application / O. Soriano-Romero, M. Y Espinosa-Cerón, S. Carmona-Téllez [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2021. – T. 572. – C. 121085. DOI 10.1016/j.jnoncrysol.2021.121085
68. Huma, K. Structural Transformations in SrCO₃ + V₂O₅ Mixture During Ball-Milling Revealed by Raman Spectroscopy / M. Tucho Wakshum, O. Zavorotynska // Journal of Raman Spectroscopy. – 2025. – T. 56, № 10. – C. 1089-1099. doi/10.1002/jrs.6826

69. Velraj, A. Fruitful design of novel SrV₂O₆@MCM-41-based electrochemical sensor for carcinogenic carbendazim detection in complex real-world matrices / A. Velraj, S. P. Sivaji, S.-M. Chen [et al.] // *Composites Part B: Engineering*. – 2025. – T. 300. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2025.112475>
70. Bregiroux, D. Crystal chemistry of MIIM'IV(PO₄)₂ double monophosphat / D. Bregiroux, K. Popa, G. Wallez // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2015. – T. 230. – C. 26-33. DOI: 10.1016/j.jssc.2015.06.010
71. Popa K. MIIGe(PO₄)₂ (MII = Ca, Sr, Ba): crystal structure, thermal expansion and phase transition / K. Popa, G. Wallez, D. Bregiroux [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2011. – C. 2629-2634. doi:10.1016/j.jssc.2011.07.037
72. Aatiq, A. Structure, infrared and Raman spectroscopic studies of newly synthetic AII(SbV_{0.50}FeIII_{0.50})(PO₄)₂ (ABa, Sr, Pb) phosphates with yavapaiite structure / A. Aatiq, M. R. Tigha, R. Fakhreddine [et al.] // *Solid State Sciences*. – 2016. – T. 58. – C. 44-54. DOI : 10.1016/j.solidstatesciences.2016.05.009
73. Fukuda, K. Crystal structures and phase transitions of SrZr(PO₄)₂–BaZr(PO₄)₂ solid solutions / K. Fukuda, T. Iwata, A. Moriyama [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2006. – T. 179, № 12. – C. 3870-3876. DOI: 10.1016/j.jssc.2006.08.024
74. Popa, K. The high temperature behavior of barium zirconium diorthophosphate / K. Popa, R. J. M. Konings, P. Boulet // *Thermochimica Acta*. – 2005. – T. 436, № 1-2. – C. 51-55. DOI: 10.1016/j.tca.2005.06.035
75. Skalli, S. K. Structural Study and Dielectric Properties of High Electrical Resistance Orthophosphate Pb(Sb_{0.5}Al_{0.5})(PO₄)₂: Combination of Complex Permittivity, Impedance, AC Conductivity, and Modulus / S. K. Skalli, R Fakhreddine, B. Mehdaoui [et al.] // *Journal of Electronic Materials*. – 2025. – T. 55, № 1. – C. 372-391. DOI: 10.1007/s11664-025-12474-6
76. Tudorache, F. Dielectric investigation of MIIMIV(PO₄)₂ double orthophosphates (MII= Ca, Sr, Ba, Pb; MIV= Ti, Zr, Hf, Ge, Sn) / F. Tudorache, K. Popa, L. Mitoseriu [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – T. 509. – C. 9127-9132. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.06.072>

77. Neumeier, S. New insights into phosphate based materials for the immobilisation of actinide / S. Neumeier, Y. Arinicheva, Y. Ji [et al.] // *Radiochimica Acta*. – 2017. – T. 105, № 11. – C. 961-984. <https://doi.org/10.1515/ract-2017-2819>
78. E. Du Fou de Kerdaniel Etude de la dissolution de britholites et de solutions solides monazite / brabantite dop'ees avec des actinides. / Kerdaniel E. D. F. d. – Universit'e Paris Sud, 2007. <tel-00461992>
79. Popa, K. $\text{MII}(\text{Ge}(\text{PO}_4)_2)$ (M=Ca, Sr, Ba): Crystal structure, phase transitions and thermal expansion / K. Popa, D. Bregiroux, P. Loiseau // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2011. – T. 184, № 10. – C. 2629-2634. doi:10.1016/j.jssc.2011.07.037
80. Tabuteau, A. Monazite-like phases containing transuranium elements (neptunium and plutonium) / A. Tabuteau, M. Pagès, J. Livet [et al.] // *Journal of Materials Science Letters*. – 1988. – T. 7, № 12. – C. 1315-1317. DOI 10.1007/BF00719969
81. Popa, K. $\text{SrNp}(\text{PO}_4)_2$: an original ordered modification of cheralite / K. Popa, G. Wallez, P. E. Raison [et al.] // *Inorg Chem*. – 2010. – T. 49, № 15. – C. 6904-8. DOI: 10.1021/ic100376u
82. Wallez, G. $\text{BaAnIV}(\text{PO}_4)_2$ (AnIV = Th, Np) – A New Family of Layered Double Phosphates / G. Wallez, D. Bregiroux, K. Popa [et al.] // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2010. – T. 2011, № 1. – C. 110-115. <https://doi.org/10.1002/ejic.201000777>
83. Zhang, Z.-J. VUV spectroscopic properties of rare-earth ($\text{RE}^{3+} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Tm}$)-doped $\text{AZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A}^{+} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) type phosphat / Z.-J. Zhang, H.-H. Chen, X.-X. Yang [et al.] // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2008. – T. 41, № 10. DOI 10.1088/0022-3727/41/10/105503
84. Ganose, A. M. Robocrystallographer: automated crystal structure text descriptions and analysis / A. M. Ganose, A. Jain // *MRS Communications*. – 2019. – T. 9, № 3. – C. 874-881. DOI <https://doi.org/10.1557/mrc.2019.94>
85. W. Pies A. W. // *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter References for III/7*. – 1971-1972. 10.1007/10201585_20. – C. 425-457.
86. Morin, E. Structure of $\text{PbIISnIV}(\text{PO}_4)_2$: Stereochemical Activity of the Lead II Lone Pair / E. Morin, G. Wallez, S. Jaulmes [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1998. – T. 137, № 2. – C. 283-288. <https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7735>

87. Popa, K. Synthesis and Characterisation of BaMIV(PO₄)₂ in the View of Conditioning of the Actinides / K. Popa, R. J. M Konings, D. Bouëxière [et al.] // *Advances in Science and Technology*. – 2006. – T. 45. – C. 2012-2017. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ast.45.2012>.
88. Larsson, S. Anti-osteoporosis therapy and fracture healing / S. Larsson, N. L. Fazzalari // *Arch Orthop Trauma Surg*. – 2014. – T. 134, № 2. – C. 291-7. DOI: 10.1007/s00402-012-1558-8
89. Marie, P. J. Strontium ranelate: New insights into its dual mode of action / P.J. Marie // *Bone*. – 2007. – T. 40, № 5. – C. S5-S8. 10.1016/j.bone.2007.02.003
90. Querido, W. The effects of strontium on bone mineral: A review on current knowledge and microanalytical approaches / W. Querido, A. L. Rossi, M. Farina // *Micron*. – 2016. – T. 80. – C. 122-34. DOI: 10.1016/j.micron.2015.10.006
91. Doublier, A. Distribution of strontium and mineralization in iliac bone biopsies from osteoporotic women treated long-term with strontium ranelate / A. Doublier, D. Farlay, M. T. Khebbab [et al.] // *Eur J Endocrinol*. – 2011. – T. 165, № 3. – C. 469-76. DOI: 10.1530/EJE-11-0415
92. Baron, R. In vitro effects of S12911-2 on osteoclast function and bone marrow macrophage differentiation / R. Baron, Y. Tsouderos // *Eur J Pharmacol*. – 2002. – T. 450, № 1. – C. 11-7. DOI: 10.1016/s0014-2999(02)02040-x
93. Rybchyn, M. S. An Akt-dependent increase in canonical Wnt signaling and a decrease in sclerostin protein levels are involved in strontium ranelate-induced osteogenic effects in human osteoblasts / M. S. Rybchyn, M. Slater, A. D. Conigrave [et al.] // *J Biol Chem*. – 2011. – T. 286, № 27. – C. 23771-9. doi: 10.1074/jbc.M111.251116
94. Bellefqih, H. Structure, Infrared and Raman spectroscopic studies of new AII(SbV_{0.50}CrIII_{0.50})(PO₄)₂ (A = Ba, Sr, Pb) yavapaiite phase / H. Bellefqih, R. Fakhreddine, R. Tigha [et al.] // *Mediterranean Journal of Chemistry*. – 2020. – T. 10, № 8. DOI: 10.13171/mjc851907094raf
95. Shepherd, J. H. Calcium phosphate scaffolds for bone repair / J. H. Shepherd, S. M. Best // *Jom*. – 2011. – T. 63, № 4. – C. 83-92. DOI: 10.1007/s11837-011-0063-9

96. Chen, M. Natural polymer-based scaffolds for soft tissue repair / M. Chen, R. Jiang, N. Deng [et al.] // *Front Bioeng Biotechnol.* – 2022. – T. 10. – C. 954699. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.954699>
97. Nahanmoghadam, A. In vivo investigation of PCL/PHBV/Hydroxyapatite Nanocomposite Scaffold in Regeneration of Critical-sized Bone Defects / A. Nahanmoghadam, M. Asemani, V. Goodarzi [et al.] // *Fibers and Polymers.* – 2021. – T. 22, № 9. – C. 2507-2516. DOI: 10.1007/s12221-021-1243-z
98. Lanaro, M. A quantitative analysis of cell bridging kinetics on a scaffold using computer vision algorithms / M. A. Lanaro, M. P. McLaughlin, M. J. Simpson [et al.] // *Acta Biomaterialia.* – 2021. – T. 136. – C. 429-440. DOI: 10.1016/j.actbio.2021.09.042
99. Hench, L. L. Third-generation biomedical materials / L. L. Hench, J. M. Polak // *Science.* – 2002. – T. 295, № 5557. – C. 1014-7. DOI: 10.1126/science.1067404
100. Rubešová, K. Preparation of Strontium Vanadate $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ as Additive to Bi-Based Superconductors / K. Rubešová, D. Sýkorová // *Advances in Science and Technology.* – 2006. – T. 47. – C. 49-54. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AST.47.49
101. Gupta, S. K. Tunable white light emitting $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7\text{:Bi}^{3+}$ phosphors: Role of bismuth ion / S. K. Gupta, K. Sudarshan, R. M. Kadam // *Materials & Design.* – 2017. – T. 130. – C. 208-214. DOI: 10.1016/j.matdes.2017.05.056
102. Li, L. Preferential occupancy of Eu^{3+} and energy transfer in Eu^{3+} doped $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7$ and $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7/\text{Sr}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7$ phosphors / L. Li, W. Wang, Y. Pan [et al.] // *RSC Adv.* – 2018. – T. 8, № 3. – C. 1191-1202. DOI <https://doi.org/10.1039/C7RA08089A>
103. Singh, R. Eu^{3+} and Dy^{3+} activated $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ phosphor for solid-state lighting / R. Singh, S. J. Dhoble // *Advanced Materials Letters.* – 2011. – T. 2, № 5. – C. 341-344. DOI: 10.5185/amlett.2011.3071am2011
104. Zhang, F. Synthesis, Crystal Structure and Properties of the Strontium Vanadate Fluoride $\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}$ / F. Zhang, F. Zhang, Q. Jing [et al.] // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* – 2015. – T. 641, № 7. – C. 1211-1215. DOI: 10.1002/zaac.201500079

105. Lazoryak, B. I. Structure-properties correlations in whitlockite-type ultra-narrow red phosphors $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{In}(\text{VO}_4)_7$ / B. I. Lazoryak, A. A. Belik., E. M. Gallyamov // Materials Research Bulletin. – 2025. – Т. 186. – С. 113349. DOI: 10.2139/ssrn.4997271
106. Lee, D. Transparent conductive thin film // Book Transparent conductive thin film / Editor. – United States: Samsung Electronics Co., пат. US9659681B2 США. – № 14/528,390; опубл. 23.05.2017 – Режим доступа: <https://patents.google.com/patent/US9659681B2>
107. Moyer, J. A. Highly Conductive SrVO_3 as a bottom electrode for functional perovskite oxides / J. A. Moyer, C. Eaton, R. Engel-Herbert // Adv Mater. – 2013. – Т. 25, № 26. – С. 3578-82. DOI: 10.1002/adma.201300900
108. Dutto, A. 3D Printing of Hierarchical Porous Ceramics for Thermal Insulation and Evaporative Cooling / A. Dutto, M. Zanini, E. Jeoffroy [et al.] // Advanced Materials Technologies. – 2022. – Т. 8. – С. 2201109. DOI: 10.1002/admt.202201109
109. Fu, R. Multiscale 3D Printing of Nanoporous Scaffolds with Surface Topography for Guiding 3D Cell Alignment / R. Fu, E. Jones, N. Chen [et al.] // Adv Healthc Mater. – 2025. DOI: 10.1002/adhm.202504630. – С. e04630. DOI: 10.1002/adhm.202504630
110. Preethi Soundarya, S. Bone tissue engineering: Scaffold preparation using chitosan and other biomaterials with different design and fabrication techniques / S. Preethi Soundarya, A. Haritha Menon, S. Viji Chandran [et al.] // International Journal of Biological Macromolecules. – 2018. – Т. 119. – С. 1228-1239. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.08.056
111. Raeisdasteh Hokmabad, V. Design and fabrication of porous biodegradable scaffolds: a strategy for tissue engineering / V. Raeisdasteh Hokmabad, S. Davaran, A. Ramazani [et al.] // J Biomater Sci Polym Ed. – 2017. – Т. 28, № 16. – С. 1797-1825. DOI: 10.1080/09205063.2017.1354674
112. Mallick, K. K. Porous Biodegradable Scaffolds for Hard Tissue Engineering / K.K. Mallick, J. Winnett // Biomaterials Science — Processing, Properties, and Applications / Narayan R., Bandyopadhyay, A. Bose, Susmita. – Westerville, OH, U.S.A.: American Ceramic Society, 2011. – С. 57-66. DOI: 10.1002/jbm.a.30708

113. Morais, A. R. Freeze-drying of emulsified systems: A review / A. R. Morais, N. Alencar Edo, F. H. Xavier Junior [et al.] // *Int J Pharm.* – 2016. – T. 503, № 1-2. – C. 102-14. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2016.02.047
114. Sultana, N. PHBV/PLLA-based composite scaffolds fabricated using an emulsion freezing/freeze-drying technique for bone tissue engineering: surface modification and in vitro biological evaluation / N. Sultana, Wang M. // *Biofabrication.* – 2012. – T. 4, № 1. – C. 015003. DOI: 10.1088/1758-5082/4/1/015003
115. Tripathi, G. A porous hydroxyapatite scaffold for bone tissue engineering: Physico-mechanical and biological evaluations / G. A. Tripathi, B. Basu // *Ceramics International.* – 2012. – T. 38, № 1. – C. 341-349. DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.07.012
116. Sebastián, E. Synthesis of 3D porous ceramic scaffolds obtained by the sol-gel method with surface morphology modified by hollow spheres for bone tissue engineering applications / E. Sebastián, A. Murciano, P. N. De Aza [et al.] // *Ceramics International.* – 2023. – T. 49, № 3. – C. 4393-4402. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.326>
117. Shoushtari, M. S. Sol–gel-templated bioactive glass scaffold: a review / M. S. Shoushtari, D. Hoey , D. R. A. Biak [et al.] // *Research on Biomedical Engineering.* – 2024. – T. 40, № 1. – C. 281-296. DOI: 10.1007/s42600-024-00342-x
118. Chen, H. Fabrication of porous aluminum ceramics beyond device resolution via stereolithography 3D printing / H. Chen, Y. Pan, B. Chen [et al.] // *Ceramics International.* – 2023. – T. 49, № 11, Part B. – C. 18463-18469. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.218>
119. Zhang, F. A review of 3D printed porous ceramics / F. Zhang, Z. Li, M. Xu [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2022. – T. 42, № 8. – C. 3351-3373. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.02.039>
120. Choo, T. F. Modified cenospheres as non-sacrificial pore-forming agent for porous mullite ceramics / T. F. Choo, M. A Mohd Salleh, K. Y Kok [et al.] // *Ceramics International.* – 2019. – T. 45, № 17. – C. 21827-21834. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.189>
121. Nasir, N. Effect of Different Types of Pore-Forming Agent on the Macro Pore Size of Ceramic / N. Nasir, R. Jumaidin, M. Z. Selamat [et al.] // *Applied Mechanics and*

- Materials. – 2015. – T. 761. – C. 380-384. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.761.380
122. Yang, Y. Preparation of Fly Ash-Based Porous Ceramic with Alumina as the Pore-Forming Agent / Y. Yang, F. Liu, Q. Chang [et al.] // *Ceramics*. – 2019. – T. 2, № 2. – C. 286-295. <https://doi.org/10.3390/ceramics2020023>
123. Chen, C. A universal graph deep learning interatomic potential for the periodic table / C. Chen, S. P. Ong // *Nature Computational Science*. – 2022. – T. 2, № 11. – C. 718-728. DOI <https://doi.org/10.1038/s43588-022-00349-3>
124. Pramanik, S. Development of high strength hydroxyapatite by solid-state-sintering process / S. Pramanik, A. K. Agarwal, K. N. Rai [et al.] // *Ceramics International*. – 2007. – T. 33, № 3. – C. 419-426. DOI: 10.1016/j.ceramint.2005.10.025
125. Kim, J. Data-Efficient Multifidelity Training for High-Fidelity Machine Learning Interatomic Potentials / J. Kim, J. Kim J. Kim [et al.] // *J Am Chem Soc*. – 2025. – T. 147, № 1. – C. 1042-1054. DOI: 10.1021/jacs.4c14455
126. Park, Y. Scalable Parallel Algorithm for Graph Neural Network Interatomic Potentials in Molecular Dynamics Simulations / Y. Park, J. Kim, S. Hwang [et al.] // *J Chem Theory Comput*. – 2024. – T. 20, № 11. – C. 4857-4868. DOI: 10.1021/acs.jctc.4c00190
127. Roisnel, T. , Rodriguez-Carvajal, Juan WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis // *Book WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis* / Editor, 2000. – C. 118-123.
128. Medical Management of the Surgical Patient. / Weitz G. J. M. a. H. H., 2008.
129. Hao, Y. I. A Simple Method for the Preparation of Human Serum Albumin / Y. I. Hao // *Vox Sanguinis*. – 2009. – T. 36, № 5. – C. 313-320. DOI: 10.1111/j.1423-0410.1979.tb04441.x
130. Jeong, S. Ninhydrin Loaded Microcapsules for Detection of Natural Free Amino Acid / S. Jeong, Y. Jeon, J. Mun [et al.] // *Chemosensors*. – 2023. – T. 11, № 1. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11010049>

131. Affonso, A. Bromocresol purple dye-binding method for the estimation of serum albumin adapted to the SMA 12/60 / A. Affonso, F.D. Lasky // CLINICAL BIOCHEMISTRY. – 1985. – T. 18. doi:10.1016/S0009-9120(85)80033-3
132. Wong, S. K. A Review of the Application of Natural and Synthetic Scaffolds in Bone Regeneration / S.K. Wong, M. M. F. Yee, K. Y. Chin [et al.] // J Funct Biomater. – 2023. – T. 14, № 5. <https://doi.org/10.3390/jfb14050286>
133. Chibani, S. Machine learning approaches for the prediction of materials properties / S. Chibani, F.-X. Coudert // APL Materials. – 2020. – T. 8, № 8. <https://doi.org/10.1063/5.0018384>
134. Mahmud, B. U. Deep Learning-Based Segmentation of 3D Volumetric Image and Microstructural Analysis / B. U. Mahmud, G. Y. Hong, A. A. Mamun [et al.] // Sensors (Basel). – 2023. – T. 23, № 5. <https://doi.org/10.3390/s23052640>
135. Michels, K. A fluorescence-based bioassay for antibacterials and its application in screening natural product extracts / K. A. Michels, R. Heinke, P. Schone [et al.] // J Antibiot (Tokyo). – 2015. – T. 68, № 12. – C. 734-40. DOI: 10.1038/ja.2015.71
136. Andrews, J. M. Determination of minimum inhibitory concentrations / J. M. Andrews // J Antimicrob Chemother. – 2001. – T. 48 Suppl 1. – C. 5-16. DOI: 10.1093/jac/48.suppl_1.5
137. Neganova, M. N-Alkylation of Anthracycline Antibiotics by Natural Sesquiterpene Lactones as a Way to Obtain Antitumor Agents with Reduced Side Effects / M. Neganova, A. Semakov, Y. Aleksandrova [et al.] // Biomedicines. – 2021. – T. 9, № 5. DOI: 10.3390/biomedicines9050547
138. Petříček, V. Crystallographic Computing System JANA2006: General features / V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus // Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials. – 2014. – T. 229, № 5. – C. 345-352. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
139. Lignie, A. Modulation of quartz-like GeO₂ structure by Si substitution: an X-ray diffraction study of Ge_{1-x}Si_xO₂ (0 ≤ x < 0.2) flux-grown single crystals / A. Lignie, D. Granier, P. Armand [et al.] // Journal of Applied Crystallography. – 2012. – T. 45, № 2. – C. 272-278. <https://doi.org/10.1107/S0021889812003081>

140. Carter, C. B. Ceramic materials: science and engineering. / C. B. Carter, M. G. Norton 2nd ed. — New York: Springer, 2013. 766 C. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-3523-5>
141. Kambale, K. R. Effect of grain size on the properties of ceramics / K. R. Kambale, A. Mahajan, S. P. Butte // Metal Powder Report. — 2019. — T. 74, № 3. — C. 130-136. DOI: 10.1016/j.mprp.2019.04.060
142. LANGDON, T. G. Effect of microstructure on deformation of polycrystalline MgO / T. LANGDON, J. A. PASK // Journal of the American Ceramic Society. — 1971. — T. 54, № 5. — C. 240-246. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1971.tb12280.x>
143. Carlton, C. E. What is behind the inverse Hall–Petch effect in nanocrystalline materials? / C. E. Carlton, P. J. Ferreira // Acta Materialia. — 2007. — T. 55, № 11. — C. 3749-3756. DOI: 10.1016/j.actamat.2007.02.021
144. Eckert, J. Structural and thermodynamic properties of nanocrystalline fcc metals prepared by mechanical attrition / J. Eckert, J. C. Holzer, W. L. Johnson [et al.] // Journal of Materials Research. — 2011. — T. 7, № 7. — C. 1751-1761. DOI: <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1751>
145. Nieh, T. G. Hall-petch relation in nanocrystalline solids / T. G. Nieh, J. Wadsworth // Scripta Metallurgica et Materialia. — 1991. — T. 25, № 4. — C. 955-958. doi:10.1016/0956-716X(91)90256-Z
146. Helliwell, John Early Days of X-ray Crystallography / J. Helliwell // Acta Crystallographica Section A. 70. 92-94. 2013. DOI: 10.1107/S2053273313027642
147. Mueller, E. The Debye–Scherrer technique – rapid detection for applications / E. Mueller // Open Physics. — 2022. — T. 20, № 1. — C. 888-890. DOI: 10.1515/phys-2022-0193
148. Oftadeh, R. Biomechanics and mechanobiology of trabecular bone: a review / R. Oftadeh, M. Perez-Viloria, J. C. Villa-Camacho [et al.] // J Biomech Eng. — 2015. — T. 137, № 1. — C. 0108021-01080215. DOI: 10.1115/1.4029176
149. Brunauer, S. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers / S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller // Journal of the American Chemical Society. — 1938. — T. 60, № 2. — C. 309-319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>

150. Villarroel-Rocha, J. Introducing a self-consistent test and the corresponding modification in the Barrett, Joyner and Halenda method for pore-size determination / J. Villarroel-Rocha, D. Barrera, K. Sapag // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2014. – T. 200. – C. 68-78. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.08.017
151. Yang, M. D-BJH: The Intrinsic Model for Characterizing the Pore Size Distribution of Porous Materials / M. Yang, Y. Wang // *Langmuir*. – 2024. – T. 40, № 39. – C. 20368-20378. DOI: 10.1021/acs.langmuir.4c01548
152. Dollimore, D. The analysis of gas adsorption data to determine pore structure / D. Dollimore, G. R. Heal // *Surface Technology*. – 1978. – T. 6, № 4. – C. 231-258. [https://doi.org/10.1016/0376-4583\(78\)90040-7](https://doi.org/10.1016/0376-4583(78)90040-7)
153. Dollimore, D. An improved method for the calculation of pore size distribution from adsorption data / D. Dollimore, G. R. Heal // *Journal of Applied Chemistry*. – 1964. – T. 14, № 3. – C. 109-114. DOI: 10.1002/jctb.5010140302
154. Cheng, L. S. Improved Horvath—Kawazoe equations including spherical pore models for calculating micropore size distribution / L. S. Cheng, R. T. Yang, // *Chemical Engineering Science*. – 1994. – T. 49, № 16. – C. 2599-2609. DOI 10.1016/0009-2509(94)E0054-T
155. Horváth, G. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon / G. Horváth, K. Kawazoe // *Journal of Chemical Engineering of Japan*. – 1983. – T. 16, № 6. – C. 470-475. <https://doi.org/10.1252/jcej.16.470>
156. Zhang, L. Y. Statistical structure analysis of GeO₂ modified Yb³⁺: Phosphate glasses based on Raman and FTIR study / L. Y. Zhang, H. Li, L. L. Hu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – T. 698. – C. 103-113. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.175>
157. Aversa, R. The first annotated set of scanning electron microscopy images for nanoscience / R. Aversa, M. H. Modarres, S. Cozzini // *Scientific Data*. – 2018. – T. 5, № 1. – C. 180172. DOI <https://doi.org/10.1038/sdata.2018.172>
158. Alexandrov, A. A. Intelligent Analysis of Optical Microscopy Images for Microfluidic Synthesis Results / A.A. Alexandrov, O. O. Kartashov, S. S. Polyanichenko

- [et al.] // 2023 XXVI International Conference on Soft Computing and Measurements (SCM), 2023. – C. 297-300. <https://doi.org/10.1109/scm58628.2023.10159049>
159. Kartashov, O. O. Online Microfluidic Droplets Characterization Using Microscope Data Intelligent Analysis / O. O. Kartashov, S. V. Chapek, D. S. Polyanichenko [et al.] // Big Data and Cognitive Computing. – 2023. – T. 7, № 1. <https://doi.org/10.3390/bdcc7010007>
160. Polyanichenko, D. S. Intelligent Detection of the Nanomaterials Spatial Structure with Synthetic Electron Microscopy Images / D. S. Polyanichenko A. V. Chernov, O. O. Kartashov [et al.] // 2022 XXV International Conference on Soft Computing and Measurements (SCM), 2022. – C. 254-258. doi: 10.1109/SCM55405.2022.9794885.
161. Poltavskiy, A. Synthesis and Analysis of Porous Frame Structures Images Using Machine Learning Methods / A. Poltavskiy, E. Kolomenskaya, G. Beliavsky [et al.] // Proceedings of the Eighth International Scientific Conference “Intelligent Information Technologies for Industry” (IITI’24), Volume 1 / Под ред. Kovalev S. и др. – Cham: Springer Nature Switzerland, 2024. – C. 389-401. https://doi.org/10.1007/978-3-031-77688-5_37
162. Shi, X. A comprehensive assessment of image processing variability in pore structural investigations: Conventional thresholding vs. machine learning approaches / X. Shi, D. Misch, S. Vranjes-Wessely // Gas Science and Engineering. – 2023. – T. 115. – C. 205022. <https://doi.org/10.1016/j.jgsce.2023.205022>
163. Wan, H. Importance of appropriate segmentation in pore structure analysis of coral reef limestone from CT images / H. Wan, X. Huang, J. Wang [et al.] // Marine Georesources & Geotechnology. – 2024. – T. 42, № 4. – C. 327-347. <https://doi.org/10.1080/1064119X.2023.2185170>
164. Siddique, N. U-Net and Its Variants for Medical Image Segmentation: A Review of Theory and Applications / N. Siddique, S. Paheding, C. P. Elkin [et al.] // IEEE Access. – 2021. – T. 9. – C. 82031-82057. DOI: 10.1109/ACCESS.2021.3086020
165. Taylor, T. A. Staphylococcus aureus Infection. / T. A. Taylor, E. H. Tobin, T. C. G. Unakal: StatPearls Publishing, 2024 Jan. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK441868/>

166. Cerny, P. Foordite SnNb_2O_6 , a new mineral species, and the foordite-thoreaulite series / P. Cerny, A.-M. Fransolet, T. S. Ercit [et al.] // *The Canadian Mineralogist*. – 1988. – T. 26. – C. 889-898.
167. Ren, J. Fabrication of 2D/2D COF/ SnNb_2O_6 nanosheets and their enhanced solar hydrogen production / J. Ren, Z. Xia, B. Luo [et al.] // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2021. – T. 8, № 7. – C. 1686-1694. DOI <https://doi.org/10.1039/D0QI01443E>
168. Samizo A. Site-Selective Oxygen Vacancy Formation Derived from the Characteristic Crystal Structures of Sn–Nb Complex Oxides / A. Samizo, M. Minohara, N. Kikuchi [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2021. – T. 125, № 31. – C. 17117-17124. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c11423>
169. Shugurov, S. M. Formation and thermodynamics of gaseous germanium and tin vanadates: a mass spectrometric and quantum chemical study / S. M. Shugurov, A. I. Panin, S. I. Lopatin [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2015. – T. 44, № 21. – C. 10014-10021. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5DT00660K>
170. Paolucci, V. Bidimensional Engineered Amorphous $\alpha\text{-SnO}_2$ Interfaces: Synthesis and Gas Sensing Response to H_2S and Humidity / V. Paolucci, J. De Santis, V. Ricci [et al.] // *ACS Sensors*. – 2022. – T. 7, № 7. – C. 2058-2068. <https://doi.org/10.1021/acssensors.2c00887>
171. Krasnenko, T. I. Kinetics of formation of vanadates MV_2O_6 ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Mg}$) (crystallochemical aspect) / T. I. Krasnenko, O. A. Zabara, L. V. Zolotukhina [et al.] // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1999. – T. 60, № 5. – C. 645-650. DOI : 10.1016/S0022-3697(98)00318-7
172. Jain, H. ‘Window’ effect in the analysis of frequency dependence of ionic conductivity / H. Jain, C. H. Hsieh // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1994. – T. 172-174. – C. 1408-1412. DOI : 10.1016/0022-3093(94)90669-6
173. Bartel, C. J. A critical examination of compound stability predictions from machine-learned formation energies / C. J. Bartel, A. Trewartha, Q. Wang [et al.] // *npj Computational Materials*. – 2020. – T. 6, № 1. – C. 97. DOI: 10.1038/s41524-020-00362-y

174. Batzner, S. E(3)-equivariant graph neural networks for data-efficient and accurate interatomic potentials / S. Batzner, A. Musaelian, L. Sun [et al.] // Nature Communications. – 2022. – T. 13, № 1. – C. 2453. DOI <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29939-5>
175. Hjorth Larsen, A. The atomic simulation environment-a Python library for working with atoms / A. Hjorth Larsen, J. Jorgen Mortensen, J. Blomqvist [et al.] // J Phys Condens Matter. – 2017. – T. 29, № 27. – C. 273002. DOI: 10.1088/1361-648X/aa680e
176. Baroni, S. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory / S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso [et al.] // Reviews of Modern Physics. – 2001. – T. 73, № 2. – C. 515-562. DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.73.515>
177. Grabowski, B. Ab initio up to the melting point: Anharmonicity and vacancies in aluminum / B. Grabowski, L. Ismer, T. Hickel [et al.] // Physical Review B. – 2009. – T. 79, № 13. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.134106>
178. Sanchez, J. M. Generalized cluster description of multicomponent systems / J. M. Sanchez, F. Ducastelle, D. Gratias // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. – 1984. – T. 128, № 1. – C. 334-350. [https://doi.org/10.1016/0378-4371\(84\)90096-7](https://doi.org/10.1016/0378-4371(84)90096-7)
179. Dmitrenko, I. Structure, dielectric, optical and magnetic properties of $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{PbZr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ composites / I. Dmitrenko, K. Abdulvakhidov, A. Soldatov [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2023. – T. 34, № 30. DOI: 10.1007/s10854-023-11527-y
180. Abdulvakhidov, K. Structure, electrophysical, optical, and magnetic properties of composites $(1-x)\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}-x\text{PbTiO}_3$ / K. Abdulvakhidov, N. Yunusov, S. Otajonov [et al.] // Applied Physics A. – 2024. – T. 130, № 12. DOI <https://doi.org/10.1007/s00339-024-08032-2>
181. Abdulvakhidov, B. Structure, impedance spectroscopy, and magnetic properties of nanostructured composites $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$ / B. Abdulvakhidov, S. Sadykov, K. Abdulvakhidov [et al.] // Ceramics International. – 2024. – T. 50, № 22. – C. 47792-47804. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.09.123>

182. Al-Hamdi, A. M. Tin dioxide as a photocatalyst for water treatment: A review / A. M. Al-Hamdi, U. Rinner, M. Sillanpää // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2017. – Т. 107. – С. 190-205. DOI: 10.1016/j.psep.2017.01.022
183. Рембеза, С. И. Синтез и электрофизические свойства пленок $(\text{SnO}_2)_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$ / С. В. Рембеза, П. Е. Воронов, С. З. Зайнабидинов [et al.] // *Неорганические материалы*. – 2020. – Т. 56, № 3. – С. 290-298. DOI: 10.31857/S0002337X20030161
184. Huang, S. Steering Charge Kinetics of Tin Niobate Photocatalysts: Key Roles of Phase Structure and Electronic Structure / S. Huang, C. Wang, H. Sun [et al.] // *Nanoscale Res Lett*. – 2018. – Т. 13, № 1. – С. 161. DOI <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2578-2>
185. Kortüm, G. Principles and Techniques of Diffuse-Reflectance Spectroscopy / G. Kortüm, W. Braun, G. Herzog // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 2003. – Т. 2, № 7. – С. 333-341. <https://doi.org/10.1002/anie.196303331>
186. Davis, E. A. Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors / E. A. Davis, N. F. Mott // *Philosophical Magazine*. – 1970. – Т. 22, № 179. – С. 0903-0922. <https://doi.org/10.1080/14786437008221061>
187. Tauc, J. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium / J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu // *physica status solidi (b)*. – 2006. – Т. 15, № 2. – С. 627-637. DOI: 10.1002/pssb.19660150224
188. Wooten, F Optical Properties of Solids. / F. Wooten, Elsevier Academic Press, New York. 1972. – 42-84 с.
189. Hosogi, Y. Synthesis of SnNb_2O_6 Nanoplates and Their Photocatalytic Properties / Y. Hosogi, H. Kato, A. Kudo // *Chemistry Letters*. – 2006. – Т. 35, № 6. – С. 578-579. DOI: 10.1246/cl.2006.578
190. Kotykhov, A.S. Constrained DFT-based magnetic machine-learning potentials for magnetic alloys: a case study of Fe–Al / A.S. Kotykhov, K. Gubaev, M. Hodapp [et al.] // *Sci Rep* **13**, 19728 (2023). <https://doi.org/10.1038/s41598-023-46951-x>

191. Deng, B CHGNet as a pretrained universal neural network potential for charge-informed atomistic modelling / B. Deng, P. Zhong , K. Jun [et al.] // *Nat Mach Intell* **5**, 1031–1041 (2023). <https://doi.org/10.1038/s42256-023-00716-3>

Публикации автора

Статьи в научных изданиях, входящих в *Scopus*, *Web of Science*, *RSCI*.

A1. Using of Machine Learning Capabilities to Predict Double Phosphate Structures for Biomedical Applications / E. R. Kolomenskaya, V. V. Butova, Yu. V. Rusalev [et al.] // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2024. – Vol. 18, No. 3. – P. 633-640. – DOI 10.1134/S102745102470023X. – EDN ESXHDH. [Русскоязычная версия: Using of Machine Learning Capabilities to Predict Double Phosphate Structures for Biomedical Applications / E. R. Kolomenskaya, V. V. Butova, Yu. V. Rusalev [et al.] // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2024. – Vol. 18, No. 3. – P. 633-640. – DOI 10.1134/S102745102470023X. – EDN ESXHDH.] K2.

A2. Green synthesis of antibacterial Ge-Sr phosphate scaffolds enhanced with eco-friendly pore-forming agents for biomedical use / E. R. Kolomenskaya, V. V. Butova, I. L. Shukaev [et al.] // Solid State Sciences. – 2025. – Vol. 165. – P. 107952. – DOI 10.1016/j.solidstatesciences.2025.107952. – EDN GFZUXL. K1.

A3. Physical properties and structure of the composite $\text{Sr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_6\text{--SnO}_2$ / E. R. Kolomenskaya, K. G. Abdulvakhidov, I. L. Shukaev [et al.] // Applied Physics A: Materials Science & Processing. – 2026. – Vol. 132, No. 7. – DOI 10.1007/s00339-026-09766-x. – EDN FYTCUM. K1

Публикации в сборниках трудов конференций

A4. Neuro-Fuzzy Modeling for Synthesis Optimization: A Pathway to Advanced Porous Materials / A. A. Alexandrov, E. R. Kolomenskaya, V. V. Butova, M. A. Butakova // Proceedings of the Ninth International Scientific Conference “Intelligent Information Technologies for Industry” (IITI’25), [5-7 November, Sirius Federal Territory, Russia : in 2 volume]. Vol. 1 / Kovalev, S., Kotenko, I., Sukhanov, A. (eds). – Springer, 2026. – P. 457-472. – (Lecture Notes in Networks and Systems, LNNS, vol. 1762). – DOI 10.1007/978-3-032-13615-2_39. – EDN BTJZSF

A5. Synthesis and Analysis of Porous Frame Structures Images Using Machine Learning Methods | Poltavskiy, A., Kolomenskaya, E., Beliaevsky, G., Butova, V., Butakova, M. //

Proceedings of the Eighth International Scientific Conference “Intelligent Information Technologies for Industry” (ITI’24), [31 October - 6 November, Harbin, China : in 2 volume]. Vol. 1 / Kovalev, S., Kotenko, I., Sukhanov, A., Li, Y., Li, Y. (eds). – Springer, 2024. – P. 389-401. – (Lecture Notes in Networks and Systems, vol 1209). – URL: https://doi.org/10.1007/978-3-031-77688-5_37.

Иные публикации

A6. Алгоритмы генерации и обработки SEM-изображений для идентификации свойств бионеорганических матриц и методы их верификации / А. В. Полтавский, Д. С. Поляниченко, Е. Р. Коломенская, М. А. Бутакова // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2025. – № 1(243). – С. 56-65. – DOI 10.18522/2311-3103-2025-1-56-65. – EDN YSNHHM. K2

A7. Application of Artificial Intelligence at All Stages of Bone Tissue Engineering / E. Kolomenskaya, V. Butova, A. Poltavskiy [et al.] // Biomedicines. – 2024. – Vol. 12, No. 1. – P. 76. – DOI 10.3390/biomedicines12010076. – EDN SCIFPI. K1

Приложение 1

Описание математического аппарата для процессов сегментации.

Другой подход к решению задачи выделения контуров на изображении относится к операциям типа свертки заключается в том, чтобы сформулировать ее как нахождение минимума выпуклого функционала, который требуется минимизировать:

$$(g * f)(0,0) = (g, f_g) \quad (S1)$$

где f – изображение без помех, идеальное изображение, а f_g – проекция изображения на фильтр g .

В то же время мы можем использовать изображение, в котором присутствует шум $\bar{f} = f + \sigma n$, где n – белый шум. Это применимо для использования другого ядра для расчета

$$(\bar{g} * \bar{f})(0,0) = ((\bar{g}, f_g) + \sigma(\bar{g}, n_g)) \quad (S2)$$

где предполагается, что фильтр g и $\bar{g}$ совпадают. Задача выбора ядра $\bar{g}$ заключается в следующем:

$$\min_{\bar{g}} \theta, \quad P\left(\max_{f_g \leq \beta} |(\bar{g} - g, f_g) + \sigma(\bar{g}, n_g)| \leq \theta\right) \geq \alpha \quad (S3)$$

где (θ) - погрешность вычисления производной.

Мы преобразуем задачу, описанную в (23), в предположении, что случайная величина и шум распределены в соответствии с нормальным законом распределения. Из нормальности следует, что

$$\theta = \beta \bar{g} - g + \sigma \Phi^{-1}\left(\frac{1+\alpha}{2}\right) \bar{g} \quad (S4)$$

$\Phi^{-1}(x)$ – обратная функция Лапласа.

Если разделить функционал на $\beta > 0$ получаем задачу:

$$\min_{\bar{g}} (\bar{g} - g + \lambda \bar{g}), \quad (S5)$$

которую необходимо решить, чтобы найти оптимальное ядро. Важно, что этот подход может быть использован для синтеза оптимального фильтра с коррелированными помехами. Для этого необходимо решить следующую задачу:

$$\min_{\bar{g}} (\bar{g} - g + \lambda (C\bar{g}, \bar{g})) \quad (S6)$$

C – ковариационная матрица

$$\lambda = \frac{\Phi^{-1}\left(\frac{1+\alpha}{2}\right)}{\beta}$$

Второй метод – это сегментация методом эллипса. Для осуществления сегментации будет использоваться следующее уравнение эллипса:

$$a(x-m)^2 + 2b(x-m)(y-n) + c(y-n)^2 = 1 \quad (S7)$$

где a, b, c, m, n – параметры, удовлетворяющие неравенствам: $a > 0, ac - b^2 > 0$.

После выделения контура вычисляются параметры и характерные свойства эллипса. Для семейства параллельных линий, пересекающих контур, центры отрезков, соединяющих точки на контуре, лежат на прямой.

В таблице S1 рассмотрены два семейства параллельных прямых, пересекающих эллипс.

Таблица S.1 Семейство сечений эллипса

Горизонтальное сечение	Вертикальное сечение
$\left(\frac{x_i^l + x_i^r}{2}, y_i\right)$	$\left(x_i, \frac{y_i^u + y_i^d}{2}\right)$
$y = k_1 x + b_1$	$y = k_2 x + b_2$

Точки горизонтального сечения и точки вертикального сечения группируются вокруг прямых линий. Точка пересечения этих прямых линий (m,n) является центром эллипса.

Для остальных параметров эллипса действительны равенства:

$$a = -k_1 b, \quad c = -\frac{1}{k_2} b \quad (\text{S8})$$

Для вычисления параметров линий было использовано преобразование Хафа. Для оценки оставшегося параметра был использован метод наименьших квадратов:

$$\min_b \sum_{i=1}^N \left(1 + b \left(k_1 (x_i - m)^2 + 2(x_i - m)(y_i - n) + \frac{1}{k_2} (y_i - n)^2 \right) \right)^2 \quad (\text{S9})$$

Семейство точек локализовано относительно прямых линий.