

УДК 54.05+546.02

DOI: 10.15372/KhUR2019134

## Низкотемпературный механохимический синтез цинк-замещенного гидроксиапатита

Н. В. БУЛИНА, М. В. ЧАЙКИНА, О. Б. ВИНОКУРОВА, И. Ю. ПРОСАНОВ, Н. З. ЛЯХОВ

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, Новосибирск (Россия)**E-mail: bulina@solid.nsc.ru*

### Аннотация

Приведены результаты исследования структуры цинк-замещенного гидроксиапатита (Zn-ГАП), образующегося при низкотемпературном твердофазном механохимическом синтезе. Показано, что через 30 мин механического воздействия на смесь исходных реагентов ( $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) в планетарной шаровой мельнице АГО-2 образуется однофазный Zn-ГАП со степенью замещения до 0.4 моль ионов цинка на моль ГАП. Исследовано два типа реакций замещения для ионов цинка: замещение ионов кальция и гидроксид-ионов. Динамика параметров решетки синтезированных образцов показала, что ионы цинка в процессе механохимического синтеза, скорее всего, занимают позиции ионов кальция. После высокотемпературной обработки положение ионов цинка изменяется: они смещаются в гидроксильный канал на оси *c*, вытесняя гидроксид-ионы и образуя цепочки  $\text{O-Zn-O}$ , вытянутые вдоль этой оси. Предел замещения в этом случае уменьшается до 0.2 моль ионов цинка на моль ГАП. Синтезированные образцы могут применяться для получения медицинских биорезорбируемых изделий и покрытий с антибактериальными свойствами.

**Ключевые слова:** механохимический синтез, гидроксиапатит, замещение, цинк

### ВВЕДЕНИЕ

Гидроксиапатит (ГАП) –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  – широко используется в различных областях медицины: в травматологии и ортопедии, черепно-лицевой хирургии и зубоврачебной технике, в терапии и косметологии, в качестве средства адресной доставки лекарств. Он служит материалом для создания биосовместимых керамических изделий, композитов, наполнителей костных дефектов, медицинских цементов и покрытий имплантатов [1–3].

Гидроксиапатит имеет гексагональную сингонию с пространственной группой  $R\bar{6}_3/m$  [1]. Уникальность структуры апатита заключается в его весьма широкой возможности замещений и образовании твердых растворов. В связи с этим органогенный ГАП имеет более сложный

состав по сравнению с приведенным выше, включая ряд замещений в анионной и катионной подрешетке, играющих важную биологическую роль [4, 5]. Замещению подвергаются все ионы в решетке ГАП, причем возможно как изовалентное, так и гетеровалентное замещение на ионы других химических элементов или их группы [6].

Замещения в структуре ГАП значительно изменяют его физико-химические и биологические свойства. Так, введение цинка – бактерицидного элемента – придает ГАП антибактериальные свойства, способствующие предотвращению воспалительных процессов [6]. Благодаря этому важному свойству ГАП используют в качестве компонента в покрытиях имплантатов, в биосовместимой керамике и композитах, применяемых в медицинских целях [7, 8].

Синтез цинк-замещенного гидроксиапатита (Zn-ГАП) широко освещен в литературе [9–22]. Однако вопрос структуры образующегося апатита, а именно, локализации ионов цинка, остается дискуссионным. По данным авторов работы [19]  $Zn^{2+}$  занимает вакансии  $Ca^{2+}$  в позиции Ca(2) в дефектных комплексах, на стадии формирования структуры Zn-АП. Поскольку концентрация вакансий в Ca-дефицитном апатите составляет менее 0.1 моль на моль ГАП, замещение  $Ca^{2+}$  на  $Zn^{2+}$  также ограничено несколькими мольными процентами [19]. В работе [16] сделан вывод о том, что для ионов цинка локализация в позиции Ca(2) энергетически более выгодна по сравнению с Ca(1). При этом цинк находится в тетраэдрическом окружении, где из четырех ионов кислорода, связанных с цинком, один – из ближайшей гидроксильной группы и три – из соседних фосфатных групп. Такое расположение ионов объясняет уменьшение параметра  $a$  элементарной ячейки ГАП с 9.488 до 9.319 Å, поскольку гидроксильная группа смещается из своего положения на оси  $c$ , сдвигаясь к иону цинка, который, в свою очередь, сдвигается с позиции Ca(2) в направлении гидроксильной группы. Авторы работы [17] показали, что Zn-ГАП образуется при введении до 0.2 моль ионов цинка на моль ГАП. При более высоких концентрациях введенного допанта образуются другие кальций-цинк-фосфатные соединения. Выявлено, что до концентрации введенного  $Zn^{2+}$ , равной 10 мол. %, параметры решетки образцов снижаются, а затем возрастают. Согласно рентгеноструктурным данным работы [10], параметры решетки  $a$  и  $c$  снижаются до концентрации введенного  $Zn^{2+}$  10 мол. %, при 15 мол. % параметр  $a$  начинает возрастать, а  $c$  остается неизменным.

Интересная точка зрения представлена в работах [20–22], где авторы полагают, что  $Zn^{2+}$  может входить в структуру ГАП в положение  $OH^-$ , расположенного на оси  $c$ , с образованием цепочек  $O-Zn-O$ . Причем в зависимости от количества вводимого цинка и температуры отжига образцов изменяется количество цинка, входящего в структуру ГАП, его положение и количество образующихся фаз. В условиях синтеза золь-гель методом Zn-ГАП замещение ионов кальция ни в первой, ни во второй позиции не зафиксировано. Согласно данным авторов [21], после отжига при 500 °С образцы однофазны, и вхождение  $Zn^{2+}$  в структуру ГАП не фиксируется. При увеличении температуры отжига до 600 °С появляется  $\beta$ -трикальцийфос-

фат ( $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ ), содержание которого после отжига при 900 °С становится максимальным. Ионы цинка при этом частично замещают ионы кальция в структуре  $\beta-Ca_3(PO_4)_2$  в положениях Ca(4) и Ca(5). Небольшое количество  $Zn^{2+}$  входит в гексагональный канал структуры Zn-ГАП, описываемого формулой:  $Ca_{10}Zn_x(PO_4)_6(OH)_{2-2x}O_{2x}$ , где  $x = 0.07$  при отжиге 800 °С. С увеличением температуры отжига образцов количество  $Zn^{2+}$  в структуре возрастает и при максимальном замещении, полученном авторами работы [21], состав Zn-ГАП описывается формулой:  $Ca_{10}Zn_{0.26}(PO_4)_6O_{0.52}(OH)_{1.48}$ .

Цель данной работы – исследование возможности синтеза Zn-ГАП механохимическим методом, а также анализ структуры полученных соединений.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Механохимический синтез (МХС) образцов проводился в планетарной мельнице АГО-2 [23] в двух охлаждаемых водой стальных барабанах объемом 150 мл, со стальными шарами массой 200г, со скоростью вращения барабанов вокруг своей оси 1800 об/мин. Соотношение навески реакционной смеси и массы шаров составляло 1 : 20. Перед синтезом проводилась предварительная футеровка рабочей зоны мельницы реакционной смесью того же состава. По данным анализа методом атомной абсорбции, содержание железа в образцах после МХС не превышало 0.05 мас. %.

Исходными компонентами для синтеза Zn-ГАП были безводный кальций гидроортофосфат  $CaHPO_4$  (квалификация “ч.”), отожженный кальций оксид  $CaO$  (квалификация “ч.”) и цинк фосфорнокислый однозамещенный дигидрат  $Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  (квалификация “ч. д. а.”). Концентрация основных примесей (сульфаты и железо) по паспортным данным используемых реагентов не превышала 0.03 мас. %. Данные концентрации примесей могут оказывать только положительный эффект на биологические свойства создаваемого материала [6].

Синтез образцов Zn-ГАП с разной концентрацией ионов цинка проводился по реакциям, приведенным в табл. 1. В образцах Ст-0.2Zn и Ст-0.4Zn заместитель вводился исходя из предположения о том, что ионы цинка замещают ионы кальция (соблюдение стехиометрии), а в образцах СвСт-0.2Zn и СвСт-0.4Zn – гидроксид-ионы (сверх стехиометрии).

ТАБЛИЦА 1

Реакции механохимического синтеза образцов Zn-ГАП

Образец	Номер реакции	Реакция
Ст-0.2Zn	1	$5.6\text{CaHPO}_4 + 4.2\text{CaO} + 0.2\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca}_{9.8}\text{Zn}_{0.2}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + n\text{H}_2\text{O}$
Ст-0.4Zn	2	$5.2\text{CaHPO}_4 + 4.4\text{CaO} + 0.4\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca}_{9.6}\text{Zn}_{0.4}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + n\text{H}_2\text{O}$
СвСт-0.2Zn	3	$5.6\text{CaHPO}_4 + 4.4\text{CaO} + 0.2\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{1.6}(\text{ZnO}_{2/0.2}) + n\text{H}_2\text{O}$
СвСт-0.4Zn	4	$5.2\text{CaHPO}_4 + 4.8\text{CaO} + 0.4\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{1.2}(\text{ZnO}_{2/0.4}) + n\text{H}_2\text{O}$

Синтезированные образцы отжигали при температуре 1000 °С в течение 2 ч в электрической печи ПВК 1.4-8 (Россия) со скоростью 10 °С/мин.

Образцы после МХС и после отжига исследовали методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии. Рентгенограммы регистрировали с помощью порошкового дифрактометра Bruker D8 Advance (Германия) в геометрии Брегга-Брентано с  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением. Рентгенофазовый анализ соединений проводили с использованием базы данных порошковых рентгенограмм ICDD PDF-4 (2011 г.). Уточнение параметров элементарной ячейки, области когерентного рассеяния (ОКР), а также расчет концентраций фаз выполняли по методу Ритвелда в программе Toras 4.2 (Bruker, Германия). ИК-спектры записывали на спектрометре "Инфралам-801" (Россия), таблетки образцов получали путем прессования с порошком КВг.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, а приведены дифрактограммы образцов после МХС. Видно, что все образцы идентичны, присутствуют рефлексы только фазы

ГАП (карточка PDF [10-73-8417]), что указывает на однофазность полученных веществ. При этом значения параметра решетки  $a$  для Zn-ГАП и незамененного ГАП совпадают, а параметр  $c$  уменьшается с ростом концентрации введенного  $\text{Zn}^{2+}$  (табл. 2). Средний размер кристаллитов находится в нанометровом диапазоне и составляет 20–24 нм. Радиус  $\text{Zn}^{2+}$  (0.74 Å) значительно меньше радиуса  $\text{Ca}^{2+}$  (0.99 Å), поэтому можно предположить, что при МХС образцов ионы цинка замещают ионы кальция, приводя к уменьшению параметра  $c$ .

ИК-спектры исследуемых после МХС образцов, полученных по реакциям (1)–(4) (см. табл. 1), идентичны друг другу (рис. 1, б). Присутствуют основные полосы поглощения фосфатной группы ГАП (570, 602  $\text{cm}^{-1}$ ), гидроксильной группы ГАП (630, 3573  $\text{cm}^{-1}$ ), карбонатной группы, входящей в структуру ГАП (1427, 1490  $\text{cm}^{-1}$ ), а также наблюдается широкая полоса сорбированной воды (3000–3700  $\text{cm}^{-1}$ ), выделившейся в процессе синтеза. Данные полосы соответствуют полосам поглощения незамененного ГАП, синтезированного аналогичным методом [24].

Из вышесказанного следует, что при МХС формируются наноразмерные кристаллиты ГАП,

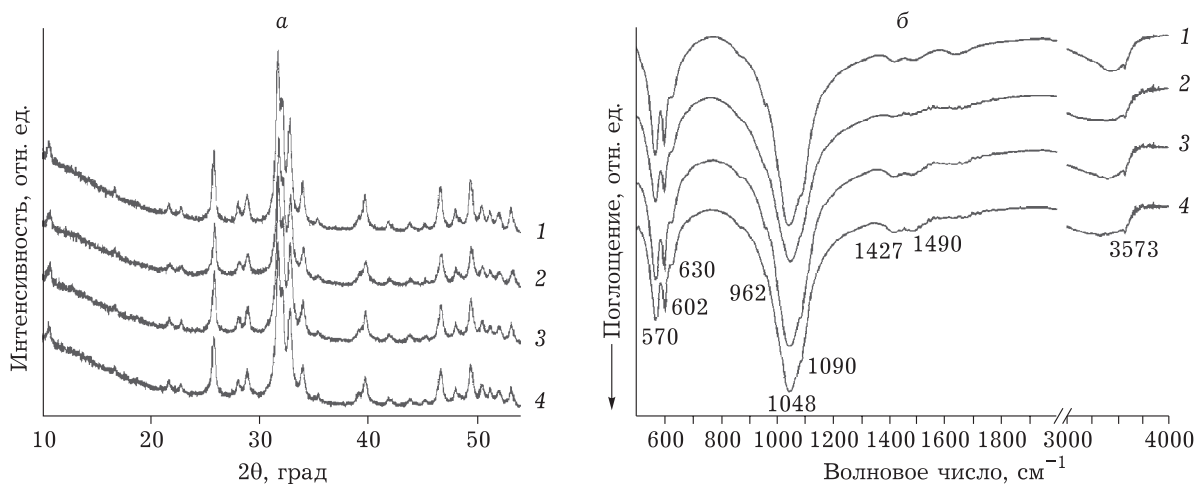


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и ИК-спектры (б) образцов Zn-ГАП после синтеза по реакциям (1)–(4) (1–4 соответственно). Обозн. см. табл. 1.

ТАБЛИЦА 2

Фазовый состав и параметры решетки фазы ГАП

Образец	Состав	Параметр решетки ГАП, Å		ОКР, нм
		a	c	
<b>МХС</b>				
ГАП*	100 % ГАП	9.433(1)	6.893(1)	24(1)
Ст-0.2Zn	100 % ГАП	9.432(2)	6.885(1)	24.0(2)
Ст-0.4Zn	100 % ГАП	9.430(2)	6.881(2)	19.5(4)
СвСт-0.2Zn	100 % ГАП	9.430(2)	6.888(2)	21.3(2)
СвСт-0.4Zn	100 % ГАП	9.426(2)	6.886(2)	21.3(4)
<b>Отжиг</b>				
ГАП*	99.5 % ГАП+0.5 % CaO	9.42095(3)	6.88103(3)	225(22)
Ст-0.2Zn	92 % ГАП + 8 % Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	9.4177(2)	6.8940(2)	156(3)
Ст-0.4Zn	84.5 % ГАП + 15 % Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + 0.5 % ZnO	9.4153(3)	6.8975(2)	152(3)
СвСт-0.2Zn	100 % ГАП	9.4210(2)	6.8936(2)	210(4)
СвСт-0.4Zn	99.3 % ГАП + 0.7 % ZnO	9.4212(2)	6.8932(2)	185(4)

Примечание. Здесь и в табл. 3: в скобках указаны стандартные отклонения уточняемых величин.

\* Данные [24].

содержание CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и сорбированную воду. Ионы цинка, вероятно, локализируются в позиции ионов кальция и возможно в дефектах кристаллов, так как образцы являются плохо окристаллизованными с размерами кристаллитов ГАП менее 30 нм.

После отжига на дифрактограммах образцов серии “Ст” (реакции (1)–(2)) кроме рефлексов ГАП наблюдаются рефлексы фазы β-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (рис. 2, а), а для образца Ст-0.4Zn – также рефлексы ZnO. Появление фазы β-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в отожженных образцах указывает на то, что при МХС формируется дефицитный по кальцию гидроксипатит (ДКГАП), у которого при температуре ~800 °С наблюдается фазовый переход с

образованием ГАП и β-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [25]. Дефицит ионов Ca в структуре ГАП, полученного по реакциям (1) и (2), может наблюдаться в случае, если ионы Zn не занимают позиции ионов Ca. Тогда, основываясь на литературных данных [20–22], можно предположить, что ионы цинка локализируются в структуре ГАП на оси с, занимая положение гидроксид-ионов и образуя цепочки O–Zn–O. В этом случае должны наблюдаться соответствующие изменения решетки: уменьшение параметра a и увеличение c [20, 22]. Из сравнения параметров решетки отожженных образцов Zn-ГАП и ГАП (табл. 2) следует, что в нашем случае наблюдается именно такая динамика. Кроме того, параметры

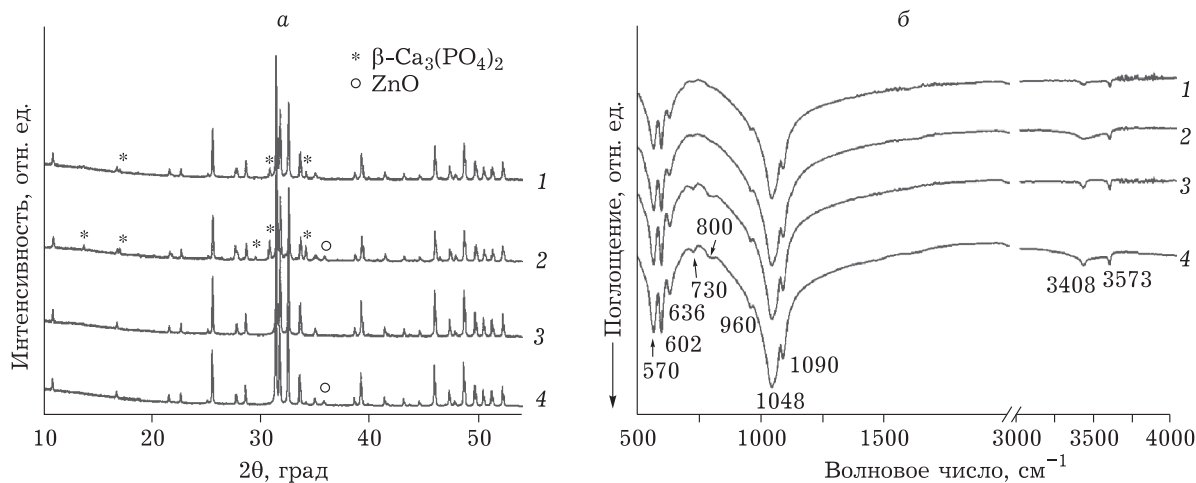


Рис. 2. Дифрактограммы (а) и ИК-спектры (б) образцов Zn-ГАП, полученных по реакциям (1)–(4), отожженных при температуре 1000 °С (1–4 соответственно). Обозн. см. табл. 1.

ТАБЛИЦА 3

Параметры решетки фазы  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  в отожженных образцах

Образец	Параметры решетки $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , Å		ОКР, нм
	a	c	
Ст-0.2Zn	10.3632(12)	37.3031(80)	134(20)
Ст-0.4Zn	10.3825(8)	37.3284(40)	170(16)

Примечание. См. табл. 2.

фазы  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  увеличиваются с ростом концентрации введенных ионов цинка (табл. 3), следовательно, в  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  также происходит замещение. Присутствие 0.5 мас. % ZnO в образце Ст-0.4Zn указывает на низкий предел замещения в ГАП и  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Авторы работы [22] показали, что замещение  $\text{OH}^-$  на  $\text{Zn}^{2+}$  в структуре ГАП начинается при температуре  $\sim 900^\circ\text{C}$ . В нашем случае в МХС-образцах данный тип замещения до отжига также не наблюдается.

В образцах серии “СвСт” после отжига наблюдается иная картина. Образец СвСт-0.2Zn является однофазным, а СвСт-0.4Zn содержит 0.7 мас. % ZnO. Однофазность образца СвСт-0.2Zn, полученного по реакции (3), подтверждает предположение о том, что ионы цинка локализируются на оси с, а наличие ZnO в образце СвСт-0.4Zn указывает на то, что предел замещения лежит в диапазоне  $0.2 < x < 0.4$  моль ионов цинка на моль ГАП. В работе [20] показано, что пределом замещения для образцов Zn-ГАП, полученных золь-гель методом, является величина 0.26 моль ионов цинка на моль ГАП. Столь малый предел замещения можно объяснить тем, что присутствие разного типа ионов вдоль оси  $\beta_3$  структуры ГАП, где обычно локализуется гидроксид-ион, приводит к сильным искажениям в решетке Zn-ГАП.

ИК-спектры образцов после отжига и МХС различаются (см. рис. 1, б и рис. 2, б). В образцах после отжига полосы поглощения фосфатной группы не изменили своего положения, а для полос поглощения OH-групп наблюдаются изменения. В области валентных колебаний гидроксид-иона присутствует новая полоса с волновым числом  $3408\text{ см}^{-1}$ . Авторы работы [20] полагают, что ион цинка, замещая гидроксид-ион, локализуется между двумя ионами кислорода в виде группы O–Zn–O, вытянутой вдоль оси с. При этом ионы кислорода, связанные с цинком, смещаются из своего положения чуть выше – занимают положение в плоскости ионов кальция. В результате этого расстояние между гидроксид-ионом и ионом кислорода уменьша-

ется, что приводит к формированию новой водородной связи, на ИК-спектре появляется полоса поглощения с волновым числом  $3408\text{ см}^{-1}$ . Частота либрационных колебаний OH-группы при этом увеличивается ( $636$  вместо  $630\text{ см}^{-1}$  для ГАП). Кроме того, появляются новые полосы поглощения на  $730$  и  $800\text{ см}^{-1}$ , которые можно отнести к колебаниям группы O–Zn–O [26].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Низкотемпературным твердофазным механохимическим методом за 30 мин активации в планетарной мельнице синтезирован однофазный нанокристаллический Zn-ГАП со степенью замещения 0.2 и 0.4 моль ионов цинка на моль ГАП. Простота метода синтеза и более высокая степень замещения является его преимуществом по сравнению с другими (приведенными выше) методами получения Zn-ГАП. Выявлено, что в механохимически синтезированных образцах внедрение ионов цинка приводит к уменьшению параметра решетки с, что связано, скорее всего, с локализацией ионов цинка в позиции ионов кальция. При высокотемпературном отжиге механохимически синтезированных образцов ион цинка меняет свое положение в структуре ГАП – замещает гидроксид-ион на оси с. Вероятно, такое положение иона цинка при отжиге энергетически более выгодно. Установлено, что в механохимически синтезированных образцах возможна значительно большая степень замещения, чем в отожженных. Метод МХС позволяет решить задачу получения Zn-ГАП с большой степенью замещения в промышленных масштабах с перспективой дальнейшего применения в медицине для создания биорезорбируемых изделий и покрытий.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 18-29-11064.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Elliott J. C. Structure and Chemistry of Apatite and Other Calcium Orthophosphates. Amsterdam: Elsevier, 1994. 371 p.
- Баринов С. М., Комлев В. С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005. 201 с.
- Dorozhkin S. V. // J. Funct. Biomater. 2010. Vol. 1. P. 22–107.
- Boskey A. L. // Bonekey Rep.: [электрон. журн.] 2013. № 2. Article number: 447. URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3909232/> (дата обращения: 10.05.2019).
- Liu Q., Huang S., Matinlinna J.P., Chen Z., Pan H. // BioMed Research International. 2013. Vol. 2013, Article ID 929748. URL: <https://www.hindawi.com/journals/bmri/2013/929748/abs/> (дата обращения: 10.05.2019).



- 6 Šupová M. // *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. P. 9203–9231.
- 7 Begama H., Nandi S. K., Chanda A., Kundu B. // *Research in Veterinary Science.* 2017. Vol. 115. P. 1–9.
- 8 Thian E. S., Konishi T., Kawanobe Y., Lim P. N., Choong C., Ho B., Aizawa M. // *J. Mater Sci: Mater. Med.* 2013. Vol. 24. P. 437–445.
- 9 Saxena V., Hasan A., Pandey L. M. // *Materials Technology.* 2018. Vol. 33. No. 2. P. 1–13.
- 10 Suchita K., Uma B., Seema K. // *Asian J. Eng. Appl. Technol.* 2014. Vol. 3. No. 2. P. 63–67.
- 11 Iqbal N., Kadir M. R. A., Mahmood N. H., Salim N., Froemming G. R. A., Balaji H. R., Kamarul T. // *Ceramics International.* 2014. Vol. 40. P. 4507–4513.
- 12 Фадеева И. В., Бакунова Н. В., Комлев В.С., Медвецкий Л., Фомин А.С., Гурин А. Н., Баринов С. М. // *Докл. АН.* 2012. Т. 442, № 6. С. 780–783.
- 13 Montoya-Cisneros K. L., Rendón-Ángeles J. C., Matamoros-Veloza Z., Yanagisawa K. // *Mat. Lett.* 2017. Vol. 195. P. 5–9.
- 14 Zhang H., Zhao C., Wen J., Li X., Fu L. // *Ceramics-Silikáty.* 2017. Vol. 61, No. 3. P. 244–249.
- 15 Zhao X., Zhu Y., Zhu Z., Liang Y., Niu Y., Lin J. // *J. Chem.: [электрон. журн.]* 2017. Vol. 2017, 4619159. URL: <https://www.hindawi.com/journals/jchem/2017/4619159/abs/> (дата обращения: 10.05.2019).
- 16 Tang Y., Chappell H. F., Dove M. T., Reeder R. J., Lee Y. J. // *Biomaterials.* 2009. Vol. 30. P. 2864–2872.
- 17 Ren F., Xin R., Ge X., Yang L. // *Acta Biomaterialia.* 2009. Vol. 5. P. 3141–3149.
- 18 Sopyan I., Gunawan G., Shah Q. H., Mel M. // *Materials and Manufacturing Processes.* 2015. Vol. 31. P. 713–718.
- 19 Matsunaga K., Murata H., Mizoguchi T., Nakahira A. // *Acta Biomaterialia.* 2010. Vol. 6. P. 2289–2293.
- 20 Gomes S., Nedelec J. M., Jallot E., Sheptyakov D., Renaudin G. // *Chem. Mater.* 2011. Vol. 23. P. 3072–3085.
- 21 Gomes S., Nedelec J. M., Renaudin G. // *Acta Biomaterialia.* 2012. Vol. 8. P. 1180–1189.
- 22 Renaudin G., Gomes S., Nedelec J. M. // *Materials.* 2017. Vol. 10. P. 92.
- 23 Пат. РФ 975068, 1982.
- 24 Bulina N. V., Chaikina M. V., Prosanov I. Y., Dudina D. V., Solovyov L. A. // *J. Solid State Chem.* 2017. Vol. 252. P. 93–99.
- 25 Gibson I. R., Rehman I., Best S. M., Bonfield W. // *J. Mat. Sci.: Mat. in Med.* 2000. Vol. 11. P. 533–539.
- 26 Friederich R. J., Chappell H. F., Shepherd D. V., Best S. M. // *J. R. Soc. Interface: [электрон. журн.]* 2015. Vol. 12. 20150190. URL: <https://royalsocietypublishing.org/doi/pdf/10.1098/rsif.2015.0190> (дата обращения: 10.05.2019).