

Научная статья
УДК 546.821; 621.793
doi: 10.17223/24135542/40/13

Синтез и свойства сферических биокомпозитов $\text{TiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{/Y}_2\text{O}_3$ на основе катионита Токем-250

Екатерина Сергеевна Лютова¹, Кристина Сергеевна Агуленко²,
Людмила Павловна Борило³, Александр Александрович Бузаев⁴,
Лариса Николаевна Спивакова⁵

^{1, 2, 3, 4, 5} Томский государственный университет, Томск, Россия

¹ lyutova.tsu@mail.ru

² a20052005k@yandex.ru

³ borilo@mail.ru

⁴ buzaev92@icloud.com

⁵ borilo@inbox.ru

Аннотация. В последние годы большой интерес представляют кальций-фосфатные материалы с добавками ионов редкоземельных элементов. Введение ионов редкоземельных элементов в кальций-фосфатные соединения – перспективный путь создания биоматериалов для применения в медицине. Ион иттрия (Y^{3+}) обладает рядом преимуществ, делающих его ценным компонентом для модификации кальций-фосфатных биоматериалов. Прежде всего иттрий демонстрирует хорошую биологическую совместимость и малую токсичность, что минимизирует возможность негативного влияния на ткани и снижает риск иммунной реакции после имплантации. Во-вторых, иттрий обладает антимикробными свойствами, что позволяет предотвратить возникновение инфекции в области имплантата. Кроме того, присутствие ионов иттрия стимулирует адгезию и размножение остеобластов – клеток, формирующих костную ткань, ускоряя тем самым процессы заживления и срастания с костью. В медицине для заполнения костных дефектов находят широкое применение сферические материалы (диаметр до 0,7 мм), способствующие восстановлению костной ткани благодаря высокой пористости поверхности. Поэтому данная работа посвящена исследованию процессов формирования и изучению свойств сферического композита $\text{TiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{/Y}_2\text{O}_3$ на основе катионита Токем-250. При получении сферических композитов использовали золь-гель и темплатный метод синтеза. В работе исследованы физико-химические характеристики катионита, и из-за высокой селективности по отношению к иону Y^{3+} в качестве шаблона использовался катионит Токем-250. Спиртовые растворы по золь-гель технологии получали с соотношением компонентов (в пересчете на оксиды) для системы $\text{TiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$ 52 / 48 мас. % соответственно. Растворы могут использоваться для получения материалов на протяжении до 6 сут. В работе определены условия и процессы, протекающие при формировании сферических композитов $\text{TiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{/Y}_2\text{O}_3$ на основе катионита Токем-250. Ступенчатая термообработка образцов приводит к образованию композитов, повторяющих форму катионита, который используется в качестве шаблона. Поверхность образцов пористая и шероховатая, с равномерным распределением элементов по поверхности. Установлено, что активные центры (Ti^{4+}) на поверхности полученных

сферических композитов способствуют осаждению и минерализации кальций-фосфатов в биологических средах в условиях *in vitro*.

Ключевые слова: биоматериалы, кальций-фосфатный материал, оксид иттрия, сферический композит, золь-гель синтез

Благодарности: Исследование проводилось при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2025-607 от 01.07.2025).

Для цитирования: Лютова Е.С., Агуленко К.С., Борило Л.П., Бузав А.А., Спивакова Л.Н. Синтез и свойства сферических биокомпозитов $\text{TiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{/Y}_2\text{O}_3$ на основе катионита Токем-250 // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 40. С. 119–130. doi: 10.17223/24135542/40/13

Original article

doi: 10.17223/24135542/40/13

Synthesis and properties of spherical $\text{TiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{/Y}_2\text{O}_3$ biocomposites based on cation exchange resin Tokem-250

**Ekaterina S. Lyutova¹, Kristina S. Agulenko², Lyudmila P. Borilo³,
Alexander A. Buzaev⁴, Larisa N. Spivakova⁵**

^{1, 2, 3, 4, 5} Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

¹ lyutova.tsu@mail.ru

² a20052005k@yandex.ru

³ borilo@mail.ru

⁴ buzaev92@icloud.com

⁵ borilo@inbox.ru

Abstract. In recent years, calcium phosphate materials with rare earth ions have been of great interest. The introduction of rare-earth ions into calcium-phosphate compounds is a promising way to create biomaterials for use in medicine. Yttrium (Y^{3+}) ion has a number of advantages that make it a valuable component for modifying calcium phosphate biomaterials. First of all, yttrium demons good biological compatibility and low toxicity, which minimizes the possibility of negative effects on tissues and reduces the risk of an immune reaction after it plantation. Secondly, yttrium has antimicrobial properties, which prevents the occurrence of infection in the implant area. In addition, the presence of yttrium ions stimulates the adhesion and reproduction of osteoblasts - cells that form bone tissue, thereby accelerating the processes of healing and fusion with bone. In medicine, spherical materials (up to 0.7 mm in diameter) are widely used to fill bone defects, which contribute to the restoration of bone tissue due to the high porosity of the surface. Therefore, this work is devoted to the study of formation processes and the study of the properties of the spherical composite $\text{TiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{/Y}_2\text{O}_3$ based on the Tokem-250 cation. A sol-gel and template synthesis method were used to prepare the spherical composites. The physicochemical characteristics of the cationite were studied and due to the high selectivity towards the Y^{3+} ion, the Tokem-250 cationite was used as a template. Alcohol solutions by sol-gel technology were obtained with the ratio of components (in terms of oxides) for the $\text{TiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$ system of 52-48 wt. %, respectively. Solutions can be used to obtain materials for up to 6 days. Conditions and processes occurring during formation of spherical compositions $\text{TiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{/Y}_2\text{O}_3$ based on Tokem-250 cationite are determined in the paper. Stepwise heat treatment of the

sample leads to the formation of composites that follow the form of cationite, which is used as a template. The surface of the samples is porous and rough, with an equal distribution of elements over the surface. It has been found that the active sites (Ti^{4+}) on the surface of the obtained spherical composites contribute to the precipitation and mineralization of calcium phosphates in biological environments in vitro.

Keywords: biomaterials, calcium-phosphate material, yttrium oxide, spherical composite, sol-gel synthesis

Acknowledgments: The research was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Agreement No. 075-15-2025-607 dated 01/07/2025).

For citation: Lyutova, E.S., Agulenko, K.S., Borilo, L.P., Buzaev, A.A., Spivakova, L.N. Synthesis and properties of spherical $TiO_2-P_2O_5/Y_2O_3$ biocomposites based on cation exchange resin Tokem-250. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 40, 119–130. doi: 10.17223/24135542/40/13

Введение

Кальций-фосфатные материалы (КФМ) занимают ключевое место в современной регенеративной медицине и тканевой инженерии благодаря своей биосовместимости, остеокондуктивным свойствам и способности к биоразложению [1–5]. Сходный с минеральной фазой костной ткани человека химический состав делает их идеальными кандидатами для замены и восстановления поврежденных костных структур [2]. В последние десятилетия интерес к этим материалам значительно вырос [3].

Однако для улучшения функциональных характеристик конечного материала необходима модификация кальций-фосфатов. Возможности традиционных кальций-фосфатов ограничены пассивной ролью матрикса для костной регенерации. Введение ионов редкоземельных элементов (РЗЭ), например европия, тербия, церия, иттрия, иттербия, в кристаллическую решетку апатита позволяет целенаправленно влиять на его характеристики, придавая ему способность к люминесценции для визуализации, антибактериальную активность, усиление остеогенной дифференцировки стволовых клеток и даже управляемую резорбцию [6–8]. Поэтому в последние годы для придания кальций-фосфатным биоматериалам новых функциональных свойств широко используется допирование ионами РЗЭ кальций-фосфатного материала [6].

Допирование редкоземельными элементами, такими как церий (Ce), лантан (La), иттрий (Y) и европий (Eu), оказывает значительное влияние на поверхностные свойства биоматериалов. Введение этих элементов изменяет адсорбцию белков на поверхности пленки, что, в свою очередь, влияет на адгезию клеток. Модификация координационного окружения фосфатных групп (P_2O_5) способствует улучшению сродства материала к ионам кальция и ускоряет формирование гидроксиапатита ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), который является основным компонентом костной ткани [9].

Кроме того, иттрий не провоцирует сильного иммунного ответа, характеризуются низкой токсичностью и не вызывает выраженных побочных эффектов при контакте с живыми клетками, что делает его безопасным для применения в медицинских имплантатах и других биоматериалах. Механизм антибактериального действия иттрия связан с нарушением целостности клеточных мембран бактерий под воздействием ионов (Y^{3+}), что приводит к гибели микроорганизмов. Благодаря этому иттрий может эффективно использоваться для предотвращения инфекционных осложнений [9].

Переход от традиционных кальций-фосфатных (КФ) порошков к материалам со сложной функциональной архитектурой является актуальным направлением в биоматериаловедении [10]. Среди различных морфологий сферические микро- и наночастицы занимают особое место благодаря своим уникальным свойствам: высокой сыпучести, упрощающей хирургическое применение, большой удельной поверхности и способности к плотной упаковке [11].

Цель данной работы заключается в синтезе и исследовании свойств сферических композитов $TiO_2-P_2O_5/Y_2O_3$ на основе катионита Токем-250.

Методы

Композиты состава $TiO_2-P_2O_5/Y_2O_3$ получены при комбинировании золь-гель и темплатного методов синтеза. В качестве сферического шаблона использовали ионит Токем-250 (ООО «НПО Токем»). Токем-250 представляет собой макропористые сферические зерна со средним размером 0,9 мм на основе акрил-дивинилбензольной матрицы. Навески воздушно-сухих катионитов Токем-250 помещали в коническую колбу с 0,02 М раствором $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (х.ч., Новосибирский завод редких металлов) на 2–3 сут для достижения равновесия с последующей сушкой при 100°C. Далее высушенный катионит, насыщенный ионами Y^{3+} , погружали в золь на основе системы $TiO_2-P_2O_5$, полученный по золь-гель технологии [12, 13]. Для получения золя на основе системы $TiO_2-P_2O_5$ использовали тетрабутоксититан (ос.ч., Acros Organics BVBA), оксид фосфора(V) (ч., Китай) с соотношением компонентов 52 / 48 мас. % соответственно (в пересчете на оксиды) с концентрацией 0,1 моль/л, растворитель – бутиловый спирт (х.ч., АО «Экос-1»). Полученный раствор перемешивали до появления однородного прозрачного раствора и выдерживали в течении 2 сут. Изучение полной обменной и сорбционной емкости ионитов выполняли сорбционными методами [14]. Определение влагосодержания ионитов проводили по методике [15]. Определение содержания ионов Y^{3+} в растворах с концентрацией ~ 0,001 М и выше проводили методом комплексонометрического титрования с индикатором мурексид.

Температурные стадии формирования композитов были определены с помощью термического анализатора STA 449 F1 Jupiter, сопряженного с газовым масс-спектрометром QMS 403 Aeolos при нагреве до 1 000°C (скорость нагрева 10 град/мин) в потоке воздуха 100 мл/мин. ИК-спектры

порошков были получены с помощью Фурье-спектрометра Nicolet 6700 (Thermo Scientific) в области 400–4 000 см^{-1} .

Для определения кислотно-основных свойств поверхности образцов измеряли pH во времени погруженных в воду образцов с последующим определением pH_{равн}. Измерения pH проводили на pH-метре «Мультитест» с электродом марки ЭСК-10601/7. По методике, предложенной Kokubo [16], в растворе SBF (Simulated Body Fluid) исследована способность образцов образовывать кальций-фосфатный слой на поверхности. На 14 сут при постоянной температуре 37°C образцы были погружены в раствор SBF. Трилонометрическим титрованием определена концентрация ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (индикатор эриохром черный Т).

Элементный состав и морфологию поверхности исследовали на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM-3000 (Thermo Fisher Scientific) с приставкой ShiftED 3000 для микрорентгеноспектрального анализа.

Результаты

Для катионита Токем-250 исследованы физико-химические свойства. Полная обменная (ПОЕ) и сорбционная емкость (СЕ) – $9,75 \pm 0,27$ ммоль/г и $6,80 \pm 0,08$ ммоль-экв/г соответственно, влагосодержание $54,0 \pm 0,5\%$. Из значений ПОЕ и СЕ следует, что большая часть функциональных групп участвует в сорбционном процессе, и Токем-250 может быть использован в качестве сферического шаблона для получения композитов.

Для формирования каркаса материала со сферической формой частиц готовили агрегативно устойчивый золь. Созревание золей проводили при комнатной температуре в течение 3 сут. Установлено, что минимальное содержание оксида титана в системе должно быть 50 мас. % для формирования равномерного каркаса биоактивного материала [17], поэтому для системы $TiO_2-P_2O_5$ было выбрано соотношение компонентов 52 / 48 мас. % соответственно. Растворы пригодны для получения материалов до 6 сут при значениях вязкости 2–2,2 $\text{мм}^2/\text{с}$.

Полученные композиты представляют собой сферические гранулы, состоящие из Y_2O_3 , во внутренней части и внешнего слоя – пленки состава $TiO_2-P_2O_5$.

Условия и процессы, протекающие при формировании сферических материалов, можно проанализировать по результатам синхронного термического анализа (СТА) (рис. 1). Условно их можно разделить на три стадии.

Первая стадия до 400°C ($T_{\max} = 77^\circ\text{C}$, $E_{\text{акт}} = 52 \text{ кДж/моль}$) – происходит сгорание катионита с образованием воды и углекислого газа. Вторая стадия в интервале температур от 400 до 600°C – структура катионита разрушается, что сопровождается экзотермическим эффектом при 414°C ($E_{\text{акт}} = 159 \text{ кДж/моль}$). Помимо разрушения катионита, при температуре, большей 420°C, происходит разложение $Y(\text{NO}_3)_3$. Третья стадия в диапазоне от 600 до 1 000°C связана с переходом TiO_2 из аморфной фазы в рутильную и деструкцией полифосфатной сети (P_2O_5).

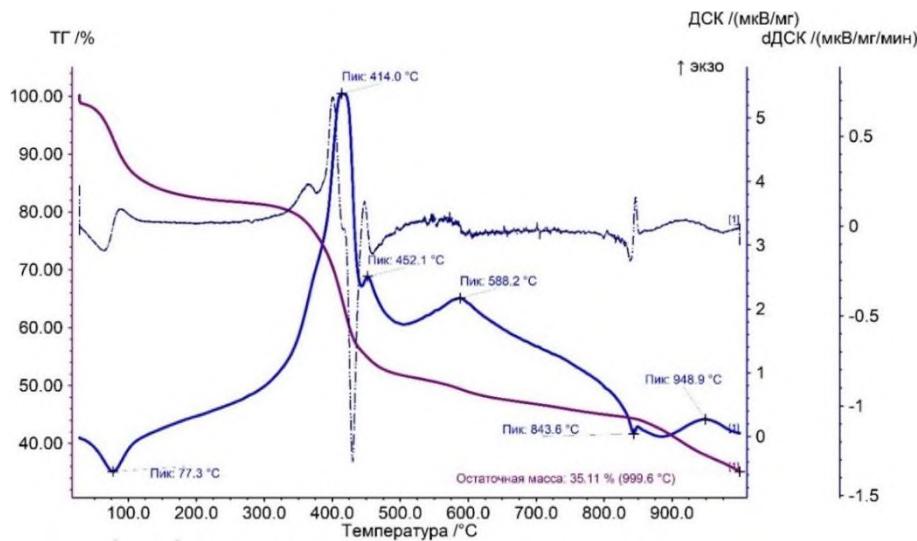


Рис. 1. Данные термогравиметрического анализа сферического композита $\text{TiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{/Y}_2\text{O}_3$ на основе катионита Токем-250

Методом ИК-спектроскопии была установлена структура сферических материалов при различных температурах отжига (рис. 2).

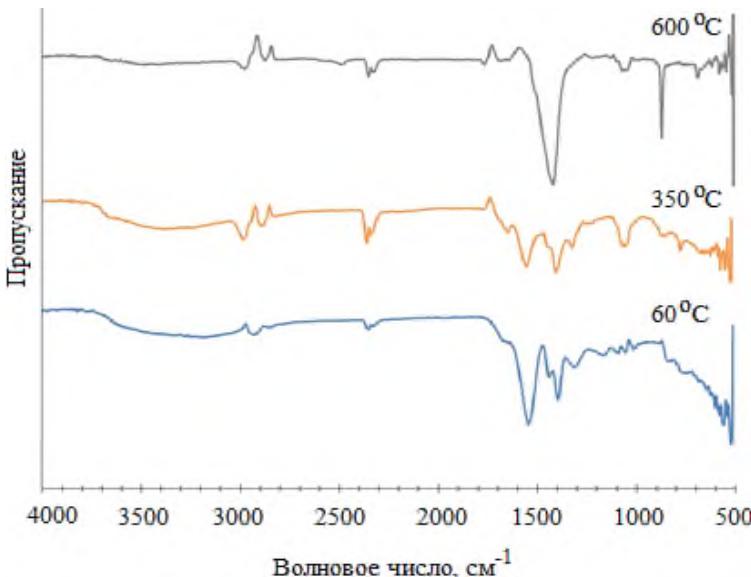


Рис. 2. ИК-спектры образцов, обработанных при различных температурах отжига

При более низких температурах присутствуют полосы, характерные для органических соединений. Полосы $1320, 1328 \text{ cm}^{-1}$ соответствуют колебаниям связи спиртов $-\text{OH}$, полосы $1541, 1542 \text{ cm}^{-1}$ – колебаниям карбоксилат-

аниона [18]. Присутствуют полосы, характерные для колебаний связи $Ti-O$ ($600-800\text{ cm}^{-1}$), с увеличением температуры обработки образцов интенсивность растет, что может быть связано с процессом кристаллизации TiO_2 , и при температуре 600°C фиксируются симметричные валентные колебания $Ti-O$ (750 cm^{-1}). Полосы поглощения при колебаниях 595 , 590 и 610 cm^{-1} соответствуют полосам поглощения связи $Y-O-Y$ [9].

Таким образом, температура отжига образцов необходима более 600°C . Для формирования композита и сохранения сферической формы композиты после сушки подвергались ступенчатой термической обработке при температурах 150 , 250°C , 350°C в течение 30 мин на каждой температурной ступени, при 600°C в течение 6 ч.

Согласно результатам растровой электронной микроскопии (РЭМ), ступенчатая термообработка образцов приводит к образованию композитов, повторяющих форму катионита, который используется как шаблон (рис. 3).

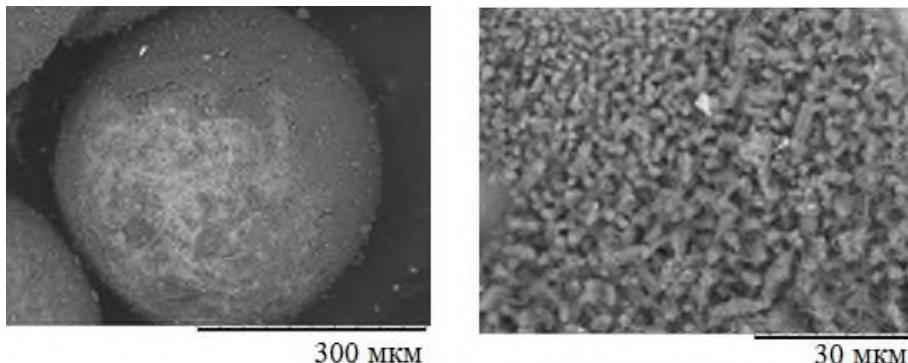


Рис. 3. Микрофотографии сферического композита $TiO_2-P_2O_5/Y_2O_3$ на основе катионита Токем-250 при различном увеличении

Поверхность образцов (рис. 3) пористая и шероховатая, что важно для закрепления биологических клеток на поверхности материалов при введении в биосреду.

Установлено, что элементы распределены по поверхности равномерно (рис. 4). Согласно результатам качественного МРСА анализа, поверхность и приповерхностные слои полученных образцов содержат элементы O , P , Ti , Y .

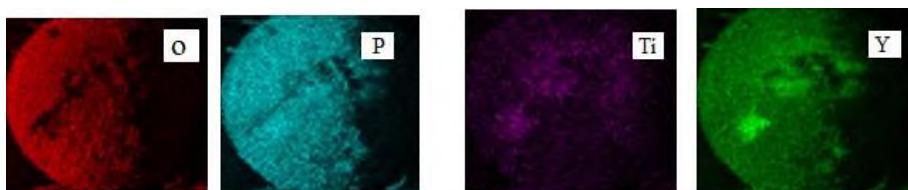


Рис. 4. Карты распределения элементов по поверхности композита $TiO_2-P_2O_5/Y_2O_3$ на основе катионита Токем-250

Помимо высокоразвитой поверхности, для практического применения важны кислотно-основные свойства поверхности материалов. Поверхностный заряд влияет на распределение ионов возле него при погружении в биосреду [16]. После введения образцов $\text{TiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{/Y}_2\text{O}_3$, отожженных при 600°C , в водный раствор, в первые несколько секунд pH резко увеличивается происходит десорбция гидроксильно-гидратного покрова из воздуха, в результате чего резко возрастает pH суспензии. После 8 мин значение pH стабилизируется ($\text{pH}_{\text{равн}} 10,3$), что свидетельствует о присутствии на поверхности образцов сильных аprotонных центров основного типа. Поскольку, по данным ИК-спектроскопии, в образцах, прокаленных при 600°C , не идентифицированы связи $\text{Ti}\text{--OH}$, то поверхность представляет собой основный центр Льюиса. Находясь в растворе, образцы основными центрами взаимодействуют с протонами молекул воды. Оставшиеся менее прочно связанные гидроксогруппы воды переходят в раствор, в связи с чем резко увеличивается основность среды. Схема механизма представлена на рис. 5 [19].

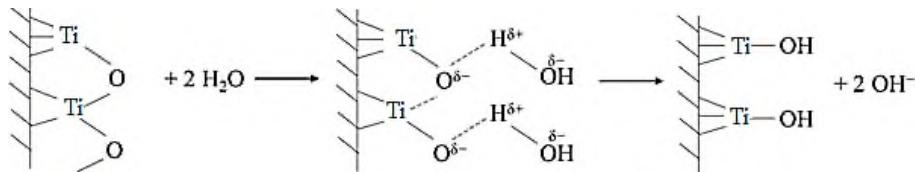


Рис. 5. Механизм взаимодействия молекул воды с центрами на поверхности материала

Таким образом, на поверхности образцов преобладают основные центры Льюиса, что способствует образованию аппатитоподобного слоя на поверхности образцов при погружении в биосреду [20]

Биоактивность материала, а именно его способность к образованию кальций-фосфатного слоя, исследовали *in vitro* в растворе SBF, следуя методике Кокубо [16]. Результаты, отображенные на рис. 6, демонстрируют кинетику сорбции ионов кальция и магния на поверхности образца.

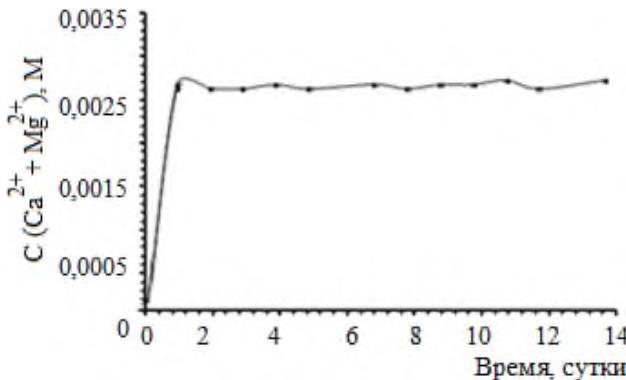


Рис. 6. Кривая осаждения ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на поверхности композита $\text{TiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{/Y}_2\text{O}_3$ на основе катионита Токем-250 после погружения в раствор SBF

Условно можно выделить две стадии осаждения ионов. Начальная стадия (первые сутки) характеризуется интенсивной адсорбцией ионов и повышением pH до 8,4, что связано с образованием гидроксильных групп и миграцией катионов щелочных и щелочноземельных металлов [12, 21]. Далее для сферического композита $TiO_2-P_2O_5/Y_2O_3$ на основе катионита Токем-250 концентрация ионов кальция и магния остается постоянной, но значение pH продолжает постепенно увеличиваться до 10, это может быть связано с наличием большого количества активных аprotонных центров основного типа.

Выводы

Проведено исследование процессов формирования сферических композитов на основе катионита Токем-250 для системы $TiO_2-P_2O_5/Y_2O_3$. Композиты получены при комбинированном золь-гель и темплатном методах синтеза. Катионит Токем-250 обладает высокой сорбционной способностью к ионам Y^{3+} , полная обменная емкость составляет $9,75 \pm 0,27$ ммоль/г, сорбционная емкость $6,80 \pm 0,08$ ммоль-экв/г. Установлены условия и процессы, протекающие при формировании сферических материалов. Для получения композиционных материалов с регулярной структурой, высокоразвитой поверхностью необходимо проводить ступенчатую термообработку: сушку при $60^{\circ}C$ с последующим отжигом при 150 , 250 , $350^{\circ}C$ в течение 30 мин при каждой температуре и 6 ч при $600^{\circ}C$. На поверхности образцов преобладают основные центры Льюиса, что благоприятно для практического применения.

Поверхностные ионы Ti^{4+} в сферическом композите $TiO_2-P_2O_5/Y_2O_3$ на основе Токем-250 обеспечивают его высокую биологическую активность, катализируя осаждение кальций-фосфатных соединений в биологических средах.

Список источников

1. Xue N., Ding X., Huang R., Jiang R., Huang H., Pan X., Min W., Chen J., Duan J.A., Liu P., Wang Y. Bone tissue engineering in the treatment of bone defects // *Pharmaceutics*. 2022. Vol. 15. P. 879–889.
2. Hou X., Zhang L., Zhou Z., Luo X., Wang T., Zhao X., Lu B., Chen F., Zheng L. Calcium phosphate-based biomaterials for bone repair // *Journal of Functional Biomaterials*. 2022. Vol. 13. Art. 187.
3. Wenting Z., Rui He, Ran Du, Bingyang Chu. Application and Potential of Nanobiomaterials in Bone Regeneration // *Journal of Biomaterials and Tissue Engineering*. 2024. Vol. 14. P. 1–20.
4. Wajda A., Goldmann W.H., Detsch R., Boccaccini A.R., Sitarz M. Influence of zinc ions on structure, bioactivity, biocompatibility and antibacterial potential of melt-derived and gel-derived glasses from $CaO-SiO_2$ system // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2019. Vol. 511 (1). P. 86–99.
5. Ткачук В.А., Лютова Е.С., Борилю Л.П., Бузаев А.А. Получение композитов $TiO_2-SiO_2-P_2O_5/ZnO$, исследование их свойств и возможностей применения в качестве биоматериала // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. 2024. Т. 67, № 5. С. 70–76.

6. Abdulkhalil A., Alshadidi A. An in vitro surface characterization and energy dispersive X-ray spectroscopy analysis to examine the impact of Y-TZP ceramic pretreatment with hot H₂SO₄, Nd: YAP laser, and Al₂O₃ on both surface texture and bond integrity // Journal of Biomaterials and Tissue Engineering. 2023. Vol. 13. P. 903–908.
7. Jinyu Wang, Sheng Li. Applications of rare earth elements in cancer: Evidence mapping and scientometric analysis // Frontiers in Medicine. 2022. Vol. 9. Art. 946100.
8. Пузырев И.С., Иванов М.Г., Крутикова И.В. Физико-химические свойства нанопорошков Al₂O₃ и Y₂O₃, полученных методом лазерного синтеза, и их водных дисперсий // Известия Академии наук. Серия химическая. 2014. № 7. С. 1504–1510.
9. Лебедева Ю.Е., Чайникова А.С., Щеголева Н.Е., Беляченко И.О., Турченко М.В. Синтез и исследование свойств золей оксида иттрия // Труды ВИАМ. 2023. № 2. С. 5–10.
10. Miyazaki T., Imanaka S., Akaike J. Relationship between valence of titania and apatite mineralization behavior in simulated body environment // Journal of The American Ceramic Society. 2021. Vol. 104 (7). P. 3545–3553.
11. Jeong J., Kim J.H., Shim J.H., Hwang N.S., Heo C.Y. Bioactive calcium phosphate materials and applications in bone regeneration // Biomaterials Research. 2019. Vol. 23. Art. 4.
12. Kozik V.V., Borilo L.P., Lyutov E.S., Brichkov A.S., Chen Lu-Wen, Izosimova E.A. Preparation of CaO@TiO₂-SiO₂ biomaterial with a sol-gel method for bone implantation // ACS Omega. 2020. Vol. 5. P. 27221–27226.
13. Shamsutdinova A.N., Kozik V.V. Obtaining and properties of thin films based on titanium, silicon and nickel oxides // Chemistry for Sustainable Development. 2016. Vol. 24 (5). P. 699–704.
14. Гудымович Е.Н., Киселева М.А., Скворцова Л.Н. Комплексонометрическое титрование. Томск, 2000. 58 с.
15. Чугунов А.С. Кислотно-основные свойства карбоксильного катионита Токем-200 при сорбции ионов щелочных металлов и аммония // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического Института (технического университета). 2015. № 29. С. 19–23.
16. Kokubo T., Kushitani H., Sakka S. Solutions able to reproduce in vivo surface – structure changes in bioactive glass – ceramic // Biomaterials. 1990. Vol. 24. P. 721–734.
17. Лютова Е.С., Солтанова А.О., Борило Л.П. Синтез биоактивных сферических композитов TiO₂-P₂O₅/CaO на основе катионита токем-250 // Цветные металлы. 2023. № 2. С. 22–29.
18. Мурашкевич А.Н., Лавицкая А.С., Баранникова Т.И., Жарский И.М. Инфракрасные спектры поглощения и структура композитов TiO₂-SiO₂ // Журнал прикладной спектроскопии. 2008. Т. 75, № 5. С. 724–728.
19. Екимова И.А., Минакова Т.С. Кислотно-основные и адсорбционные свойства поверхности оксидов и фторидов щелочноземельных металлов и магния // Ползуновский вестник. 2013. № 1. С. 67–71.
20. Brady J., Dürig T., Lee P. I., Li J.-X. Polymer Properties and Characterization // Developing Solid Oral Dosage Forms. 2017. Vol. 7. P. 181–223.
21. Wu S.C., Hsu H.C., Hsu S.K., Tseng C.P., Ho W.F. Effects of calcination on synthesis of hydroxyapatite derived from oyster shell powders // Journal of the Australian Ceramic Society. 2019. Vol. 55. P. 1051–1058.

References

1. Xue N., Ding X., Huang R., Jiang R., Huang H., Pan X., Min W., Chen J., Duan J.A., Liu P., Wang Y. Bone tissue engineering in the treatment of bone defects. *Pharmaceuticals*. 2022. Vol. 15. P. 879–889.
2. Hou X., Zhang L., Zhou Z., Luo X., Wang T., Zhao X., Lu B., Chen F., Zheng L. Calcium phosphate-based biomaterials for bone repair. *Journal of Functional Biomaterials*. 2022. Vol. 13. Art. 187.

3. Wenting Z., Rui He, Ran Du, Bingyang Chu. Application and Potential of Nanobiomaterials in Bone Regeneration. *Journal of Biomaterials and Tissue Engineering*. 2024. Vol. 14. P. 1–20.
4. Wajda A., Goldmann W.H., Detsch R., Boccaccini A.R., Sitarz M. Influence of zinc ions on structure, bioactivity, biocompatibility and antibacterial potential of melt-derived and gel-derived glasses from $CaO-SiO_2$ system. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2019. Vol. 511. No. 1. P. 86–99.
5. Tkachuk V.A., Lyutova E.S., Borilo L.P., Buzaev A.A. Poluchenije kompozitov $TiO_2-SiO_2-P_2O_5/ZnO$, issledovaniye ikh svoystv i vozmozhnostej primeneniya v kachestve biomateriala [Synthesis of $TiO_2-SiO_2-P_2O_5/ZnO$ composites, study of their properties and potential applications as biomaterial]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2024. Vol. 67. No. 5. P. 70–76.
6. Abdulkhalil A., Alshadidi A. An in vitro surface characterization and energy dispersive X-ray spectroscopy analysis to examine the impact of Y-TZP ceramic pretreatment with hot H_2SO_4 , Nd: YAP laser, and Al_2O_3 on both surface texture and bond integrity. *Journal of Biomaterials and Tissue Engineering*. 2023. Vol. 13. P. 903–908.
7. Jinyu Wang, Sheng Li. Applications of rare earth elements in cancer: Evidence mapping and scientometric analysis. *Frontiers in Medicine*. 2022. Vol. 9. Art. 946100.
8. Puzyrev I.S., Ivanov M.G., Krutikova I.V. Fiziko-khimicheskiye svoystva nanoporoshkov Al_2O_3 i Y_2O_3 , poluchennykh metodom lazernogo sinteza, i ikh vodnykh dispersiy [Physicochemical properties of laser-synthesized Al_2O_3 and Y_2O_3 nanopowders and their aqueous dispersions]. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya*. 2014. No. 7. P. 1504–1510.
9. Lebedeva Yu.E., Chaynikova A.S., Shchegoleva N.E., Belyachenkov I.O., Turchenko M.V. Sintez i issledovaniye svoystv zoley oksida ittriya [Synthesis and study of properties of yttrium oxide sols]. *Trudy VIAM*. 2023. No. 2. P. 5–10.
10. Miyazaki T., Imanaka S., Akaike J. Relationship between valence of titania and apatite mineralization behavior in simulated body environment. *Journal of The American Ceramic Society*. 2021. Vol. 104. No. 7. P. 3545–3553.
11. Jeong J., Kim J.H., Shim J.H., Hwang N.S., Heo C.Y. Bioactive calcium phosphate materials and applications in bone regeneration. *Biomaterials Research*. 2019. Vol. 23. Art. 4.
12. Kozik V.V., Borilo L.P., Lyutov E.S., Brichkov A.S., Chen Lu-Wen, Izosimova E.A. Preparation of $CaO@TiO_2-SiO_2$ biomaterial with a sol-gel method for bone implantation. *ACS Omega*. 2020. Vol. 5. P. 27221–27226.
13. Shamsutdinova A.N., Kozik V.V. Obtaining and properties of thin films based on titanium, silicon and nickel oxides. *Chemistry for Sustainable Development*. 2016. Vol. 24 (5). P. 699–704.
14. Gudymovich E.N., Kiseleva M.A., Skvortsova L.N. *Kompleksometricheskoye titrovaniye* [Complexometric titration]. Tomsk, 2000. 58 p.
15. Chugunov A.S. Kislotno-osnovnyye svoystva karboksilnogo kationita Tokem-200 pri sorbtsii ionov shchelochnykh metallov i ammoniya [Acid-base properties of carboxyl cation exchanger Tokem-200 during sorption of alkali metal and ammonium ions]. *Izvestiya SPbGTI (TU)*. 2015. No. 29. P. 19–23.
16. Kokubo T., Kushitani H., Sakka S. Solutions able to reproduce in vivo surface–structure changes in bioactive glass–ceramic. *Biomaterials*. 1990. Vol. 24. P. 721–734.
17. Lyutova E.S., Soltanova A.O., Borilo L.P. Sintez bioaktivnykh sfericheskikh kompozitov $TiO_2-P_2O_5/CaO$ na osnove kationita tokem-250 [Synthesis of bioactive spherical composites $TiO_2-P_2O_5/CaO$ based on cation exchanger tokem-250]. *Tsvetnye metally*. 2023. No. 2. P. 22–29.
18. Murashkevich A.N., Lavitskaya A.S., Barannikova T.I., Zharskiy I.M. Infrakrasnyye spektry pogloshcheniya i struktura kompozitov TiO_2-SiO_2 [Infrared absorption spectra and structure of TiO_2-SiO_2 composites]. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii*. 2008. Vol. 75. No. 5. P. 724–728.

19. Ekimova I.A., Minakova T.S. Kislotno-osnovnyye i adsorbsionnyye svoystva poverkhnosti oksidov i ftoridov shchelochnozemelnykh metallov i magniya [Acid-base and adsorption properties of the surface of oxides and fluorides of alkaline earth metals and magnesium]. *Polzunovskiy vestnik*. 2013. No. 1. P. 67–71.
20. Brady J., Dürig T., Lee P.I., Li J.-X. Polymer Properties and Characterization. *Developing Solid Oral Dosage Forms*. 2017. Vol. 7. P. 181–223.
21. Wu S.C., Hsu H.C., Hsu S.K., Tseng C.P., Ho W.F. Effects of calcination on synthesis of hydroxyapatite derived from oyster shell powders. *Journal of the Australian Ceramic Society*. 2019. Vol. 55. P. 1051–1058.

Сведения об авторах:

Лютова Екатерина Сергеевна – кандидат технических наук, доцент кафедры неорганической химии Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: lyutova.tsu@mail.ru

Агуленко Кристина Сергеевна – студент, лаборант Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: a20052005k@yandex.ru

Борило Людмила Павловна – доктор технических наук, заведующая кафедрой неорганической химии Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: borilo@mail.ru

Бузаев Александр Александрович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: buzaev92@icloud.com

Спивакова Лариса Николаевна – кандидат технических наук, научный сотрудник Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: borilo@inbox.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Lyutova Ekaterina S. – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Inorganic Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: lyutova.tsu@mail.ru

Agulenko Kristina S. – Student, Laboratory Assistant, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: a20052005k@yandex.ru

Borilo Lyudmila P. – Doctor of Technical Sciences, Head of the Department of Inorganic Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: borilo@mail.ru

Buzaev Alexander A. – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: buzaev92@icloud.com

Spivakova Larisa N. – Candidate of Technical Sciences, Researcher, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: borilo@inbox.ru.

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

*Статья поступила в редакцию 29.10.2025; принята к публикации 03.12.2025
The article was submitted 29.10.2025; accepted for publication 03.12.2025*