

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе Погосовой Мариам Александровны на тему: «Синтез и спектральные характеристики медьсодержащих кальциевых фосфатов со структурой апатита с частичным катионным замещением», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 — химия твердого тела

Диссертационная работа М.А. Погосовой посвящена синтезу и исследованию кальциевых фосфатов со структурой апатита с варьируемым катионным составом. В работе анализируются кристаллическая структура, химический состав и спектральные характеристики исследуемых материалов, подробно исследуется влияние катионного состава и условия синтеза на основную функциональную характеристику получаемых продуктов — окраску.

Актуальность работы

Стремительное развитие промышленности приводит в настоящее время, к сожалению, к росту выбросов загрязняющих веществ в окружающую среду. В связи с этим, актуальность разработки функциональных материалов с пониженной токсичностью растет с каждым годом. Пигменты — это тот вид материалов, который не поддается вторичной переработке. При этом мировой объем производства пигментов чрезвычайно велик. Таким образом, понижение токсичности подобных материалов, а также увеличение их цветового разнообразия и оптимизация основных пигментных характеристик (таких как атмосферостойчивость, светостойкость и пр.) являются актуальными задачами.

Материалы, описанные в работе М.А. Погосовой, основаны на таком биосовместимом и биорезорбируемом соединении, как гидроксиапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Окраска полученных соединений обусловлена наличием микроколичеств меди, а оттенок окраски — замещением ионов кальция на Bi^{3+} , La^{3+} , Eu^{3+} , Y^{3+} и Li^+ в количестве, редко достигающим 20%. Цвет полученных пигментов стабилен и не изменяется с течением времени. Отдельно стоит отметить устойчивость подобных структур во внешней среде: материалы устойчивы к перепадам температур, свету и растворяются только в сильных кислотах. Следует, что материалы со структурой апатита применяют в качестве матрицы для захоронения радиоактивных отходов, т.к. их кристаллическая структура стабильна даже при радиоактивном распаде доли катионов (технология СИНРОК). Это позволяет проводить захоронения подобной керамики без риска высвобождения радиоактивных элементов в ходе деградации матрицы в естественной среде. Представленная работа затрагивает также такие фундаментальные вопросы, как природа хромофоров, факторы, влияющие на их формирование, соотношение природы хромофора и спектральных характеристик материалов, подавляющее большинство которых было синтезировано впервые. Таким образом, представленная работа является в полной мере актуальной.

Структура диссертации

Диссертационная работа М.А. Погосовой изложена на 253 страницах и включает в себя введение, 3 основные части (обзор литературы, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение) выводы, список цитированной литературы (содержит 186 наименований) и приложение.

Введение

В данном разделе приведено обоснование актуальности темы диссертационной работы, сформулированы тема и задачи работы, а также представлены ее новизна и практическая значимость.

Обзор литературы

Этот раздел включает в себя описание неорганических пигментов основных цветов, небольшой исторический экскурс. Далее описаны пигментные характеристики и их взаимосвязь с функциональными свойствами неорганических пигментов. Представлено подробное описание кристаллической структуры апатита, включающее как самые первые описания, так и последние результаты, полученные методом нейтронной дифракции. Описаны различные кальциевые гидроксиапатиты с частичным катионным замещением, включая методы синтеза и некоторые результаты (химический состав, параметры элементарной ячейки a и c и пр.). Далее представлены методы синтеза материалов со структурой апатита и области их практического применения. Отдельная глава посвящена медьсодержащим гидроксиапатитам. В частности, рассматриваются особенности кристаллической структуры медьсодержащих гидроксиапатитов (ионы меди занимают не позицию катиона-металла, а позицию между атомами кислорода внутри гексагонального канала). Также описывается окраска медьсодержащих гидроксиапатитов и ее связь с матрицей гидроксиапатита ($M_5(PO_4)_3OH$, где $M = Ca, Sr, Ba$), а также с наличием ионов меди и их степенью окисления. Автором был проведен критический анализ большого объема литературных данных, которые были структурированы и подробно изложены. Литературный обзор включает в себя обобщающее обсуждение представленной информации, результаты которого лежат в основе формирования задач и методов, представленных в работе. Таким образом, литературный обзор представляет собой самостоятельную кропотливую теоретическую работу, освещающую особенности и проблемы в широкой области неорганического материаловедения, включающей в себя пигменты и материалы со структурой апатита.

Экспериментальная часть

В данном разделе представлено подробное описание методики твердофазного синтеза материалов, включающих синтез в порошковой и керамической форме. Детально описан ряд методов исследования полученных материалов: рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ (методом Ритвельда по порошковым данным; включает прецизионные данные), рентгеноспектральный микроанализ, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, спектроскопия в УФ-видимой области, КР-спектроскопия, люминесцентная спектроскопия, спектроскопия характеристических потерь энергии электронов, просвечивающая электронная микроскопия и цветометрия. Широкий диапазон исследованных соединений (54 образца различного химического состава), а также глубокий разносторонний анализ позволяют судить о высокой достоверности полученных результатов.

Результаты и их обсуждение

В разделе представлены результаты, полученные в ходе исследовательской работы, а также их частный и обобщенный анализ. Стоит отметить, что в данной части результаты приведены в итоговой форме, удобной для обсуждения. Внушительный массив результатов подробно изложен в разделе «Приложение». Таким образом, все приведенные результаты и их обсуждение занимают большую часть представленной работы. На основании всех полученных данных автору удалось подробно описать влияние катионного замещения и условий синтеза на два хромофора в медьсодержащих апатитах. При этом, если один из хромофоров (т.н. хромофор основного типа), сформированный глубоко окисленными ионами меди внутри гексагональных каналов структуры апатита, был известен и описан ранее, то второй был установлен автором на основании сравнительного анализа результатов, полученных в ходе всей работы. Так, было показано, что хромофор нового типа также сформирован ионами меди, занимающими катионные позиции структуры апатита. Хромофор нового типа отвечает за появление окраски желтого оттенка, что важно, ввиду высокой токсичности современных неорганических желтых пигментов, основанных на соединениях свинца и кадмия. Хромофор нового типа образуется только в медьсодержащих апатитах с частичным катионным замещением. Было установлено, что катионное замещение не приводит к смещению малиновой окраски, обусловленной наличием хромофора основного типа, а сопровождается ее подавлением.

Следует отметить, что спектры люминесценции апатитов, легированных европием, нетипичны для иных соединений европия. При этом, люминесценция позитивно сказывается на окраске апатитов, легированных европием и медью, за счет подавления малинового оттенка. В то же время, наличие люминесцентных свойств может расширить области применения подобных пигментов.

Считаю, что результаты исследований, представленные в работе, обладают фундаментальной новизной и практической направленностью.

Научная новизна работы:

1. Впервые синтезирован и исследован ряд соединений состава $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x-y-\delta}\text{Cu}_y$, где $\text{M} = \text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}$; $x = 0.4 - 1.9$; $y = 0.01 - 0.6$; $\text{Ca}_{10-\zeta}\text{Li}_\zeta(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-(x-\zeta)-\delta}\text{Li}_{(x-\zeta)}\text{Cu}_y$, $x = 0.41 - 0.46$; $y = 0 - 0.6$.
2. Впервые установлено образование хромофора нового типа, сформированного ионами меди, занимающими позиции катиона структуры апатита. Показано, что данный хромофор отвечает за желтый оттенок полученных материалов.
3. Определено влияние катионного замещения на хромофоры основного и нового типов. Установлен характер взаимосвязей состав и условия термообработки (температура, атмосфера) — структура — свойства.
4. Детальное исследование образцов, легированных европием, позволило установить центры люминесценции подобных материалов, данные по которым в литературе противоречивы.
5. Установлено, что ионы лития занимают как катионную, так и внутриканальную позицию, что не наблюдается при катионном замещении на прочие катионы, рассмотренные в работе.

Практическая значимость работы:

1. Спектральные характеристики, установленные и систематизированные для широкого диапазона химических составов, существенно расширяют представления о методах синтеза медьсодержащих апатитов с контролируемой окраской.

2. Впервые обнаруженный и охарактеризованный хромофор нового типа, отвечающий за желтый оттенок полученных материалов, говорит о возможном решении проблемы, связанной с высокой токсичностью современных неорганических пигментов желтой гаммы.

Большой объем экспериментальной работы, широкий диапазон химических составов и комплексный анализ полученных материалов с использованием ряда современных методов определяют научную новизну представленной работы. Выводы, завершающие работу, основаны на полученных результатах и полностью обоснованы.

Содержание диссертационной работы М.А. Погосовой обладает высокой **научной значимостью** как фундаментальное исследование: были синтезированы и исследованы новые соединения, на основе кальциевого гидроксипапатита; установлены взаимосвязи между химическим составом, условиями термообработки, кристаллической структурой и спектральными характеристиками полученных материалов. Полученные спектральные и пигментные характеристики формируют и практическую значимость: полученные материалы обладают разнообразной окраской и могут применяться в качестве неорганических пигментов пониженной токсичности.

Дополнительно стоит отметить оформление работы. Текст работы, разносторонне освещающий как литературные данные, так и исследования, проведенные автором, достаточно лаконичен и насыщен иллюстративным материалом. Наличие кратких исторических обзоров и справочной информации способствует более легкому восприятию представленной информации. В целом, работа представляет собой полноценный, распространенный и оформленный научный труд.

Касаясь отдельных замечаний и пожеланий необходимо отметить следующее:

1. Автором для уточнения химического состава полученных материалов были использованы такие методы, как рентгеноспектральный микроанализ и уточнения кристаллической структуры методом Ритвельда. Лишь в том случае, когда эти методы не могут дать объективной информации, а именно при легировании литием, был использован метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП – МС), отличающийся своей точностью. В тоже время метод ИСП – МС необходимо было использовать также для анализа материалов, легированных висмутом, так как при указанных параметрах синтеза оксиды висмута обладают заметной летучестью.

2. Установление положения ионов лития в кристаллической структуре на основании данных порошковой рентгеновской дифракции не вполне корректно. В пользу автора говорит то, что выводы основаны на результатах прецизионной рентгеновской дифракции, отличающейся высокой интенсивностью рентгенограмм и высокой точностью. Однако, более надежные данные могут быть получены при помощи нейтронной дифракции.

3. Авторы предположили, что в европийзамещенных материалах в кристаллической решетке наряду с Eu^{3+} может находиться некоторое количество ионов Eu^{2+} . Как известно, монооксид европия в отличие от Eu^{3+} является классическим магнитным полупроводником. В связи с этим было бы полезным исследовать магнитные характеристики этого пигмента.

4. В работе в ряде случаев отсутствуют сведения о погрешности полученных экспериментальных данных.

Тем не менее, приведенные замечания не могут повлиять на общую положительную оценку работы, которая сложилась на основании знакомства с диссертацией и публикациями автора. Работа представляется как оригинальное и законченное научное исследование, которое внесет значительный вклад в развитие новых представлений в химию твердого тела.

Результаты диссертационной работы М.А. Погосовой опубликованы в 3 статьях в рецензируемых российских и зарубежных журналах, 1 монографии и в 16 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях. Таким образом работа прошла достаточную апробацию. Содержание автореферата полностью отражает содержание диссертационной работы.

По итогам рассмотрения диссертационной работы можно заключить, что диссертация М.А. Погосовой «Синтез и спектральные характеристики медьсодержащих кальциевых фосфатов со структурой апатита с частичным катионным замещением» характеризуется высокой актуальностью и достоверностью полученных результатов, обладает научной и практической значимостью. Таким образом, работа полностью отвечает требованиям ВАК РФ для кандидатских диссертаций. Работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 № 842), а ее автор — Погосова Мариам Александровна — заслуживает степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 — химия твердого тела.

Официальный оппонент — доктор химических наук, Заведующий Центром коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов ИОНХ РАН

В.А. Кецко



119991, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 31,
т. 8 (495) 955-48-71, ketsko@igic.ras.ru