

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертацию *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»)

Развитие современного материаловедения идет по двум направлениям: разработка и создание новых материалов и усовершенствование известных, хорошо зарекомендовавших себя в прикладных областях. В последнем случае наиболее перспективным представляется «доработка» состава соединений, приводящая к улучшению качества веществ, и оптимизация свойств путем изоморфных замещений. С другой стороны, при реализации одинаковых или подобных эксплуатационных свойств у нескольких классов соединений встает проблема выбора, т.е. надо выбрать объект наиболее технологичный, низкой стоимости, нетоксичный, устойчивый к внешним воздействиям и пр. Диссертационная работа М.А.Погосовой посвящена решению именно этих вопросов: поиску альтернатив неорганических пигментов желтой гаммы, основанным на соединениях свинца, кадмия и хрома, с сопоставимыми функциональными свойствами и пониженным уровнем токсичности, обоснованию выбора гидроксипатита кальция в качестве матрицы — соединения не только нетоксичном, но и биосовместимом, цвет которого достигается добавлением минимальных количеств меди, а оттенки – введением небольшого количества активаторов (Bi^{3+} , La^{3+} , Eu^{3+} , Y^{3+} или Li^{+}), разработке условий получения и исследования характеристик материала с высокими пигментными характеристиками. С этих позиций, работа представляется весьма *актуальной, своевременной, востребованной и перспективной.*

Диссертационная работа состоит из *введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы и приложения.*

Во введении довольно логично и аргументировано объясняется необходимость изучения выбранных объектов исследования, представлена цель работы, сформулированы задачи, которые надо решить для ее достижения.

В главе «ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР» очень подробно, аргументировано, с критическим анализом представлены имеющиеся к началу работы сведения: даны понятия, которыми соискатель пользуется при описании работы, представлена ретроспектива неорганических пигментов разных цветов, начиная с античных времен, рассмотрены современные желтые пигменты (их состав, методы получения, преимущества и недостатки и области применения), а далее фактически речь идет уже об объектах, из которых обоснованно выбираются конкретные, которым посвящена диссертационная работа. Необходимо отметить, что автор диссертации очень грамотно «выстраивает» обработанные ею, проанализированные и систематизированные литературные данные, начиная со связи (а не со взаимосвязи!) пигментных характеристик с составом и кристаллической структурой.

Литературный обзор, включающий 186 ссылок довольно большого временного интервала (с 1939 г(!!!) по 2014 г, причем большинство работ 2010-2014 гг, т.е. включающие современные взгляды на данную проблему), выполненный по четкому плану (особенности кристаллической структуры и различные способы описания с дальнейшим рассмотрением частичного замещения ионов кальция на другие ионы, методы получения матрицы – апатитов, методы и результаты изучения характеристик фаз и свойств), очень качественно, полно, информативно и убедительно, позволяет М.А. Погосовой обоснованно выбрать направления исследований. Это, прежде всего, объекты исследования: окрашенные

медьсодержащие фосфаты со структурой апатита с их спецификой (окраска обусловлена замещением ионами меди протонов OH — групп), цветом которых можно варьировать изменением катионным замещением ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}_{1-x}\text{Cu}_x$ — малиновый, $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}_{1-x}\text{Cu}_x$ — фиолетовый, $\text{Ba}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}_{1-x}\text{Cu}_x$ — голубой) и условиями отжига (атмосфера кислорода способствует увеличению интенсивности окраски).

В главе «ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ» автором диссертации представлены методические подходы, которые использовались для получения образцов твердофазным методом, включающим отжиг порошков и керамик при различных температурах и в различных атмосферах (воздух и кислород), и методы их исследования. Среди последних необходимо прежде всего отметить рентгенодифракционный метод во всем его многообразии (качественный и количественный фазовый анализ, определение и уточнение параметров ячейки, полнопрофильный метод уточнения атомно-кристаллической структуры), который был основным, рентгеноспектральный микроанализ, спектроскопия в УФ-видимой области, спектроскопия комбинационного рассеяния света, цветометрия, а также, в отдельных случаях, применялась масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, люминесцентная спектроскопия, спектроскопия характеристических потерь энергии электронов, просвечивающая электронная микроскопия. Квалифицированный подход к выбору методов и качественное проведение экспериментов дает основание диссертанту в последующих главах обсуждать и интерпретировать полученные результаты и формулировать корректные выводы.

Глава «ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ» подводит очень кратко итоги проведенного изучения систем, причем все промежуточные результаты приведены в ПРИЛОЖЕНИИ в виде таблиц, зависимостей, номограмм, рисунков, спектрограмм, отдельных уточняющих пояснений, что позволяет проследить за ходом проведенного исследования и оценить сформулированные выводы. Необходимо отметить четкое представление обширного экспериментального материала по объектам (синтез и исследование кальциевого гидроксиапатита, синтез и исследование кальций-висмутовых гидроксиапатитов, синтез и исследование кальций-лантановых гидроксиапатитов, синтез и исследование кальций-европиевых гидроксиапатитов, синтез и исследование кальций-иттриевых гидроксиапатитов, синтез и исследование кальций-литиевых гидроксиапатитов), в рамках каждого объекта по условиям синтеза и атмосферы отжига (синтез в атмосфере воздуха, модифицирующий отжиг в атмосфере кислорода при 1100°C , модифицирующий отжиг в атмосфере кислорода при 900°C), а далее лаконично полученные каждым методом результаты, которые сопоставляются друг с другом и анализируются. В написании этого раздела проявился высокий профессионализм М.А.Погосовой, полное понимание и владение методами исследования, логика мышления и логика письменного представления результатов работы. В качестве основных результатов проведенного исследования можно отметить установление закономерностей изменения цветовых характеристик соединений в зависимости от химического состава и условий отжига, описание хромофора нового типа, впервые зафиксированного и описанного автором, анализ люминесцентных свойств европий-содержащих образцов, а также впервые синтезированные и исследованные литий-содержащие апатиты.

Далее автор диссертации формулирует «ВЫВОДЫ» по работе, которые обоснованы, подтверждены и полностью соответствуют поставленным задачам.

Научная новизна работы - впервые синтезированы и охарактеризованы (состав, строение, условия получения, свойства) твердые растворы состава $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x-y-\delta}\text{Cu}_y$ ($\text{M} = \text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}$; $x = 0.4 - 1.9$; $y = 0.01 - 0.6$) $\text{Ca}_{10-\zeta}\text{Li}_\zeta(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-(x-\zeta)-\delta}\text{Li}_{(x-\zeta)}\text{Cu}_y$ ($x = 0.41 - 0.46$; $y = 0 - 0.6$), среди которых получен хромофор нового типа, отвечающий за желтый оттенок фаз.

Практическая значимость работы – разработаны и созданы новые материалы, обладающие разнообразной окраской, которой можно управлять, и имеющие перспективы для применения в качестве неорганических пигментов пониженной токсичности.

Работа производит прекрасное впечатление как по методологии изучения, так и по применяемым методам, дополняющим и подтверждающим полученные результаты, которые могут быть рекомендованы к использованию в Новочеркасском политехническом университете, Тюменском, Самарском и Новосибирском государственных университетах, Институте химии СО РАН, а также научно-исследовательским институтам, занимающихся получением, исследованием и применением функциональных материалов, и учебным заведениям в курсах лекций по материаловедению, в частности, в Московском государственном университете тонких химических технологий имени М.В.Ломоносова.

К работе есть замечания:

1. Несмотря на то, что параметры элементарной ячейки являются своеобразным индикатором состава фаз, а в ряде случаев, и изменения структуры (искажения, формирования сверхструктур), довольно опасно делать серьезные выводы и сравнивать между собой параметры ячейки, сообщенные в литературе и полученные исследователем (см. литературный обзор). Даже для одного и того же образца параметры ячейки могут существенно отличаться, что связано не только с самим образцом (неоднородность состава, разная подготовка образца к съемке и др.), но и с условиями дифракционного эксперимента (излучение, область углов, количество рефлексов и их выборка, программы обработки данных и т.д.).

2. Представленные выводы о замещении ионами лития и меди (необходимо отметить, что ионы Cu^{2+} относятся к ян-теллеровским ионам со своей спецификой!) ионов кальция в кристаллической структуре апатита противоречат теории изоморфной смесимости компонентов. Отсюда и некорректные первоначальные модели для полнопрофильного метода и фразы типа «Отсутствие ионов меди в катионных позициях было установлено по результатам анализа заселенностей позиций Ca(1) и Ca(2), равных 1 в рамках 3σ » (стр. 70 и далее). Хотелось бы увидеть грамотное предположение о местонахождении этих ионов в структуре апатита, тем более, что в литературе такие сведения есть, правда, для других классов соединений.

3. В табл. П-4 приведена уточненная заселенность кислорода с явно завышенной точностью и без стандартного отклонения. В табл. П-3 и далее приводятся абсолютно одинаковые тепловые параметры с одинаковыми стандартными отклонениями для атомов кислорода и для атомов меди, а в ряде случаев (табл. П-7) они совпадают по значению с тепловыми параметрами кальция, тепловые параметры «дефектного» и «недефектного» кислорода оказались одинаковыми, что быть не должно. Действительно, есть корреляция между заселенностью позиции и тепловыми параметрами, что осложняет процесс уточнения даже по монокристалльным данным, но выбираемые стратегия и тактика уточнения должны приводить к разумным числам.

5. Не приведены R_p и R_{wp} для всех фаз многофазных образцов. Не даны в диссертации «термохимические», или «кристаллохимические радиусы», O_2^{2-} , OH^- , хотя в работе идет речь о замещении этих группировок на отдельные атомы и о наблюдаемых при этом изменениях параметров элементарной ячейки (см. напр. стр. 92, 108)

6. Абсолютно непонятным, даже несмотря на приведенное объяснение, остался вывод «...уточнение содержания европия в позиции Ca(2) было зафиксировано на номинальном уровне», хотя уточнение заселенности позиции уверенно демонстрирует, что заселенность ~70% (стр. 104), как и логичное изменение параметров ячейки, о чем написано далее.

В заключении надо отметить еще раз не только *востребованность, научную и особенно практическую значимость* диссертации Погосовой М.А., но и последовательность, полноту и

ясный стиль изложения материала, профессиональный критический анализ собственных и литературных данных и прекрасный "химический язык".

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.21 ("Химия твердого тела") и удовлетворяет требованиям ВАК РФ п. 9 нового положения "О порядке присуждения ученых степеней", установленного Постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 г (п.1, п.7, п. 8, п. 9), предъявляемым к кандидатским диссертациям: *в научно-квалификационной работе представлены результаты изучения комплексом методов впервые синтезированных нетоксичных твердых растворов $Ca_{10-x}M_x(PO_4)_6O_2H_{2-x-y-\delta}Si_y$ ($M = Bi^{3+}, La^{3+}, Eu^{3+}, Y^{3+}$) в разных концентрационных интервалах, при разных условиях получения и обработки (температура, атмосфера), показана и обоснована возможность направленного изменения окраски медьсодержащих апатитов, что имеет важное значение в материаловедении функциональных объектов.*

Диссертационная работа актуальна и перспективна, выполнена на высоком уровне с использованием современных методов исследования, в ней есть новизна, практическая и научная значимость. Практически все результаты работы оригинальны, не имеют аналогов и своевременно опубликованы в 3-х статьях и 1 обзоре, многочисленных тезисах докладов. Автор диссертации Погосова М.А. безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 - «Химия твердого тела».

Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертации.

Профессор кафедры «Материаловедение и технология функциональных материалов и структур» Московского государственного университета тонких химических технологий имени М.В.Ломоносова,
доктор химических наук

Г.М.Кузьмичева

Кузьмичева Галина Михайловна
galina_kuzmicheva@list.ru
+7 (499) 246 46 85
Москва, 119571, пр. Вернадского, 86
МИТХТ им. М.В.Ломоносова

30.09.2015

Подпись Г. М. Кузьмичевой

УДОСТОВЕРЯЮ
Ученый секретарь
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

