

«УТВЕРЖДАЮ»



Ректор ФБГОУ ВПО «Санкт-Петербургский
государственный технологический
институт (технический университет)»
доктор технических наук, доцент

Шевчик

Шевчик А.П.

«23» сентября 2015 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу 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

Актуальность темы диссертационной работы

Высокая актуальность разработки новых неорганических пигментов пониженной токсичности связана с целым рядом причин. Во-первых, неорганические пигменты находят широкое применение: от решения промышленных задач, до бытового использования. В связи с этим, токсичность пигментов играет такую же важную роль, что и потребительские пигментные качества. Во-вторых, многотоннажное производство неорганических пигментов сопровождается аналогичными объемами утилизации. В связи с тем, что пигменты не поддаются вторичной переработке, их токсичность играет важную роль в отравлении окружающей среды в долгосрочной перспективе. В-третьих, ряд пигментов желтой гаммы основан на соединениях таких опасных элементов, как кадмий и свинец. К сожалению, для этих пигментов отсутствуют аналоги, сопоставимые по пигментным характеристикам и, что немаловажно, стоимости производства.

Работа М.А. Погосовой «Синтез и спектральные характеристики медьсодержащих кальциевых фосфатов со структурой апатита с частичным катионным замещением» предлагает пути решения этих проблем и, поэтому, является весьма актуальной.

Содержание, научная новизна, обоснованность и достоверность научных положений, результатов и выводов диссертации

Представленная работа, изложена на 253 страницах и содержит семь глав: введение, обзор литературы, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение, выводы, список цитированной литературы (содержит 186 наименований) и приложение. Во **введении** обоснована актуальность темы исследовательской работы, сформулированы цель и задачи работы, а также описана ее научная новизна и практическая значимость. В **обзоре литературы** приведено подробное и систематизированное изложение литературных данных, разносторонне освещающих предмет исследования. В **экспериментальной части** подробно описана методика синтеза исследуемых материалов, а также методы их физико-химического анализа. В главе **результаты и их обсуждения** представлены основные результаты, полученные автором в ходе выполнения большого объема теоретической экспериментальной работы. В связи с тем, что объем полученных результатов велик, в текущей главе они изложены в лаконичной форме, что позитивно отражается на их обсуждении, которое завершается **выводами**, обоснованными и соответствующими поставленным задачам. В полном объеме результаты исследовательской работы приведены в последней части — **приложении**. Таким образом, приложение является полноценной и ценной частью всей работы, а все полученные результаты занимают большую часть диссертации.

Широкий спектр химических составов исследуемых образцов, их комплексный физико-химический анализ и интерпретация полученных данных относятся к несомненным достоинствам данной работы. Отдельно стоит отметить глубокий обобщенный анализ, позволивший впервые определить новый хромофор в исследуемой системе. Особенно важно, что данный хромофор отвечает за желтый оттенок полученных материалов, что особенно важно в свете описанных выше проблем.

Результаты синтеза и исследования новых окрашенных материалов формируют **научную новизну** диссертационной работы.

Автором были впервые получены и детально проанализированы соединения 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 $\text{M} = \text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}$; $x = 0.4 - 1.9$; $y = 0.01 - 0.6$; $\text{Ca}_{10-\zeta}\text{Li}_\zeta(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-(x-\zeta)-\delta}\text{Li}_{(x-\zeta)}\text{Cu}_{y0}$ $x = 0.41 - 0.46$; $y = 0 - 0,6$.

Был впервые обнаружен и описан хромофор нового типа, сформированный ионами меди в позициях ионов кальция в структуре апатита. Этот хромофор отвечает за желтый оттенок полученных соединений, что особенно важно в контексте высокой токсичности современных неорганических пигментов этой цветовой гаммы.

Существенно расширены представления о направленном синтезе пигментов на основе гидроксиапатита с заданной окраской. В частности, описаны взаимное влияние катионного состава, на структуру и окраску полученных материалов.

Автором были установлены центры люминесценции европий-содержащих апатитов. Было показано, что в этих соединениях присутствует три центра люминесценции: два центра сформированы ионами Eu^{3+} в позиции $\text{Ca}(2)$ и отличающихся окружением, а также ионами Eu^{2+} в той же позиции. Автор привел подробное обоснование этим положениям, что особенно важно, в связи с тем, что литературные данные по этой теме противоречивы.

Было показано, что ионы лития занимают как катионную ($\text{Ca}(2)$), так и внутриканальную позицию, что нетипично для прочих катионов-заместителей.

Практическая значимость работы напрямую вытекает из полученных в ходе исследования результатов.

Автором были предложены новые возможности синтеза медьсодержащих апатитов с заданной окраской. Были получены образцы, окрашенные в темно-винные, голубые и песочные оттенки.

Открытие хромофора нового типа, придающего желтый оттенок полученным материалам, имеет большое значение для решения проблемы, связанной с токсичностью неорганических пигментов желтой гаммы.

Пигменты, обладающие люминесцентными свойствами, могут способствовать нахождению новых областей применения.

Спектральные и пигментные характеристики полученных материалов говорят о том, что их можно применять в качестве малотоксичных неорганических пигментов.

К работе имеются следующие замечания:

1. Разработка пигментов представляет собой исследовательскую работу, важную как в фундаментальном, так и в прикладном смысле. Однако автор не приводит в своей работе направленных исследований стабильности пигментных характеристик полученных материалов к воздействию факторов окружающей среды (влажность, свет, температура).
2. Для более точного определения химического состава полученных образцов следовало дополнительно использовать масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой для всего ряда образцов, а не только в случае легирования ионами лития.
3. Положения ионов лития в структуре апатита были установлены по данным прецизионной рентгеновской дифракции. Однако более корректное определение положения столь легкого элемента возможен на основании данных дифракции нейтронов.
4. Полученные образцы исследованы методом Рамановской спектроскопии, а данные по инфракрасным абсорбционным спектрам не приводятся, хотя последние могли бы быть вполне информативными. Не приводятся также в работе данные по магнитным и электрическим свойствам полученных образцов, которые также могут оказаться весьма интересными, поскольку они представляют собой, парамагнетики, т.е. содержат неспаренные электроны.
5. Не вполне ясно насколько полученные в результате многостадийного синтеза образцы однофазны – изотропны и однородны, нет ли в них примесей иных фаз, например непрореагировавших ингредиентов, и насколько воспроизводится состав и структура получаемых сложных твердых растворов замещения-внедрения в разных точках образцов ?

Представленные выше замечания носят рекомендательный характер и не умаляют общей высокой оценки диссертационной работы.

Общая оценка содержания диссертации

Результаты диссертационной работы опубликованы в 3 статьях в рецензируемых российских и зарубежных журналах, 1 монографии и в 16 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях. Содержание автореферата и публикаций достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.21 — химия твердого тела в п.2. «Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов»; п.5. «Изучение пространственного и электронного строения твердофазных соединений и материалов»; п.7. «Установление закономерностей «состав — структура — свойство» для твердофазных соединений и материалов»; п.8. «Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов».

Диссертационная работа Погосовой Мариам Александровны «Синтез и спектральные характеристики медьсодержащих кальциевых фосфатов со структурой апатита с частичным катионным замещением» является серьезной и законченной квалификационной работой, характеризующейся высокой научной и практической значимостью. Текст работы написан лаконично и четко, и оформлен с использованием объемного иллюстративного материала. Объем проделанной работы, глубокий и комплексный физико-химический и теоретический анализ, а также обоснованные выводы, фундаментальная и практическая значимость полностью соответствуют требованиям 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. Работа характеризует автора как самостоятельного квалифицированного специалиста, достойного степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 — химия твердого тела.

Диссертация рассмотрена, отзыв заслушан и одобрен на заседании кафедры физической химии Факультета химии веществ и материалов ФБГОУ ВПО «Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)»; протокол №2 от 22 сентября 2015 года.

д.х.н. проф.

Чарыков Н.А.

Председатель заседания,
зам. зав. каф., к.х.н., доц.

Проскурина О.В.



ФБГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Факультет химии веществ и материалов, кафедра физической химии
190013, Российская Федерация, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 26,
+7 (812) 494-93-39, <http://technolog.edu.ru/ru/>, office@technolog.edu.ru,
rector@technolog.edu.ru