

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Буланова Евгения Николаевича «Апатиты как химическая основа современных материалов: синтез, строение, свойства», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия

Актуальность диссертационной работы Буланова Евгения Николаевича не вызывает сомнений: работа направлена на решение фундаментальной научной проблемы – разработку кристаллохимических и физико-химических основ получения новых апатитоподобных функциональных материалов с прогнозируемыми свойствами, которые применяются повсеместно от захоронения радиоактивных отходов до медицины благодаря многим уникальным свойствам.

Семейство апатита является одним из наиболее представительных благодаря уникальному многообразию химического состава и включает природные объекты и синтетические вещества. Долгое время природные апатиты были основой для создания фосфорных удобрений, что и сейчас остается наиболее значимой областью их применения. Однако за последнее время область применения существенно расширена: сейчас на основе этих фаз создаются ионные проводники, люминесцентные материалы, катализаторы органического синтеза, пигменты и биоматериалы, что говорит о высокой **практической значимости** исследований.

Имеющаяся в литературе информация о кристаллохимических явлениях в апатитах (полиморфизм, морфотропия), их термодинамических и теплофизических свойствах носит фрагментарный характер. Изучение апатитоподобных биоматериалов редко увязывается с кристаллохимией веществ, из которых они создаются, что мешает адекватно оценивать поведение этих материалов в реальных условиях и прогнозировать новые с улучшенными свойствами. В связи с этим представленное диссертационное исследование, посвященное системному анализу кристаллической структуры, физико-химических и биологических свойств новых соединений и твердых растворов со структурой апатита обладает высокой **теоретической значимостью**.

При этом глубокий анализ литературы (639 ссылок) и публикация результатов в ведущих профильных изданиях (более половины работ опубликованы в журналах Q1-2 по SJR) подтверждает **новизну** полученных результатов. Особо хочется отметить получение и систематизацию колоссального экспериментального материала по разнообразным изоморфным замещениям в катионных и анионных позициях апатитов и их термическому расширению и его интерпретацию.

Общая характеристика работы. Диссертационная работа Е.Н. Буланова «Апатиты как химическая основа современных материалов: синтез, строение, свойства» состоит из введения, обзора литературы (глава 1), описания экспериментальных подходов и методов исследования (глава 2), результатов работы и их обсуждения (главы 3–7), выводов, заключения, списка литературы (639 наименований) и пяти приложений. Объем диссертации составляет 369 страниц.

Во **введении** обсуждается актуальность темы исследования и ее разработанность, указаны цели и задачи, научная новизна полученных результатов, теоретическая и практическая значимость выполненной работы, методология и методы исследования, представлены выносимые на защиту положения, указана информация по апробации работы и о публикациях соискателя; представлена информация о финансировании исследований и наградах, полученных соискателем.

Обзор литературы (**глава 1**) сфокусирован на представленной в научной периодической печати информации, необходимой для уточнения или обоснования последующих выводов работы: рассматриваются подходы к описанию кристаллической структуры апатитов, их обусловленное высокой изоморфной емкостью многообразие, а также современные материалы на их основе.

В **главе 2** представлен широкий спектр современных физико-химических и медико-биологических методов исследования, примененных непосредственно к полученным в ходе работы апатитам. Из главы следует, что благодаря использованию современного научно-исследовательского оборудования, традиционных и новых уникальных методик, а также статистической обработки результатов можно быть уверенным в **высокой степени достоверности и обоснованности полученных результатов и сделанных выводов.**

Глава 3 содержит информацию о синтезе объектов исследования – известных и новых индивидуальных соединений со структурой апатита, а также рядах твердых растворов – обосновывается выбор твердофазного метода синтеза для получения апатитов, излагается ряд запатентованных автором способов получения биосовместимых веществ данного структурного типа.

В **главе 4** приводятся результаты исследования полиморфных превращений, изоморфных замещений и обсуждение явлений изодиморфизма и морфотропии, обосновывается новый взгляд на эти явления для структурного типа апатита.

Анализу результатов исследования теплового расширения более 50 фаз со структурой апатита посвящена **глава 5**. Большой экспериментальный материал позволил связать химический состав и особенности кристаллической структуры апатитов с основными характеристиками термических деформаций – коэффициентами линейного и объемного теплового расширения, а также параметром анизотропии расширения. Обнаруженные аномалии теплового расширения ряда твердых растворов объяснены возможными процессами упорядочения замещаемых ионов в структуре.

Результаты исследования температурных зависимостей изобарных теплоемкостей ряда апатитов, в том числе – с интерпретацией причин низкотемпературных переходов некоторых из них описаны в **главе 6**. Часть главы посвящена возможному применению результатов термодинамических расчетов для моделирования поведения апатитоподобных материалов в реальных условиях эксплуатации на примере внедрения ионов стронция Sr^{2+} в гидроксипатит кости.

Глава 7 сфокусирована на исследовании возможности улучшения свойств гидроксипатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ как основы биоматериалов путем создания

композитов с его участием (на примере композитов гидроксипатит-ZrO₂ и оксипатит-ZrO₂, а также систем гидроксипатит-хитозан и гидроксипатит-рыбный коллаген) и модификации химического состава вещества путем изоморфного внедрения биоактивных ионов висмута, натрия, фтора, ванадия. Для последних проведено исследование цитотоксичности и антибактериальной активности.

Итог исследованию подводят **выводы и заключение**, которые обобщают и суммируют полученные результаты.

К работе имеется несколько вопросов и замечаний:

1. В тексте диссертации и автореферата имеет место несогласованность между приведенными количественными данными. **Во введении (научная новизна)** указано «получение 70 соединений и твердых растворов, для которых проведено уточнение структуры», что предполагает уточнение 70 структур. На **защиту** выносятся «получение 30 соединений и более 100 твердых растворов, среди которых структура уточнялась для более 35 апатитов», что, в свою очередь, подразумевает получение более 130 соединений и уточнение 35 структур. В **выводах** работы «синтезировано более 100 фаз (более 30 индивидуальных соединений и более 70 составов твёрдых растворов)». В тексте автореферата (**с. 8**) указано, что «всего было получено более 100 индивидуальных соединений и твёрдых растворов со структурой апатита, более 70 из которых синтезированы и идентифицированы впервые», что предполагает уточнение (?) 70 структур. По-видимому, эта несогласованность обусловлена большим объемом эксперимента, но таких несовпадений в докторской диссертации желательно избегать.
2. В диссертационной работе доказательная база происходящих при высоких температурах структурных переходов иногда не очень ясна, поскольку опирается лишь на появление новых рефлексов. Табличных данных с результатами уточнения структур высокотемпературных полиморфов не приводится (в т. ч. в приложениях), а на рисунках представлены только экспериментальные дифракционные картины образцов (например, **рис. 4.6**). Какими структурными моделями описывались высокотемпературные полиморфы? Кроме того, при обсуждении наблюдаемых с температурой изменений в дифракционных картинах игнорируется возможность протекания иных высокотемпературных процессов, например, твердофазного разложения с образованием новых фаз, отсутствие которых можно было бы подтвердить результатами фазового анализа.
3. Текст диссертации (**с. 104–108**), автореферат (**с. 9**). Чем обусловлено разделение полиморфных переходов на протекающие с «понижением симметрии «гексагональная → моноклинная» и «изменением симметрии «гексагональная → ромбическая»? В обоих случаях происходит понижение симметрии. Относительно полиморфных переходов (**рис. 4.7**) в Ca₁₀(PO₄)₆Cl₂ и Sr₁₀(CrO₄)₆Cl₂: к какому роду, по мнению соискателя, относятся эти переходы?
4. Текст диссертации (**с. 111**): «Однако при -100 °С появился заметный дополнительный рефлекс при 24° угла 2θ», что автор связывает с образованием

сверхструктуры. Не проверяли ли, не мог ли данный рефлекс соответствовать фазе H_2O (лед), которая весьма часто наблюдается вблизи данных температур при проведении низкотемпературных измерений.

5. Текст диссертации (с. 188 и рис. 5.126). Не вполне убедительным выглядит заключение о структурной перестройке образца, поскольку не рассматривается возможность протекания других процессов (см. п. 2 выше). Проверялся ли фазовый состав образца при 923 К? Могут ли наблюдаемые на ТГА и дифракционной картине эффекты / изменения являться следствием предплавления образца?

6. С. 191, п. 5.3. «Этот факт может быть объяснён равенством тепловых колебаний замещающихся ионов.» Какие данные сопоставлялись? Изотропные параметры смещения атомов? В таблице 2 (приложение) они обозначаются V_{eq} , хотя обозначать изотропные параметры смещения атомов эквивалентными не корректно.

Глава 5. и Выводы. Слабо анизотропное тепловое расширение апатитов повсеместно описывается как изотропное, однако, изотропное расширение – характеристика кубических соединений, к которым изучаемые объекты не относятся.

7. Замечания по стилю, неудачные формулировки:

– Текст диссертации к рис. 4.6. Следовало бы указать, для каких температур приведены рентгенограммы высокотемпературных модификаций.

– С. 324. Стоило ли приводить 4–5 знаков после запятой при уточнении заселённости?

– Встречаются неудачные формулировки («способности мышьяка формировать структуру апатита не только в степени окисления +5, но и +3», «что для случая изоморфизма в положении M», «Составы ... продемонстрировали дифракционную картину» и др.).

Высказанные замечания и вопросы носят дискуссионный, уточняющий либо рекомендательный характер, не снижают значимости полученных результатов и не влияют на общую положительную оценку работы в целом.

Резюме. Изложенный в диссертации материал представляет собой результаты законченного исследования с перспективно поставленной задачей. Е. Н. Булановым по теме диссертации опубликовано свыше 30 статей в основном в высокорейтинговых рецензируемых журналах (Q1-2 по SJR), главы в двух монографиях, разработанные способы получения материалов защищены двумя патентами РФ.

Диссертационная работа Буланова Евгения Николаевича «Апатиты как химическая основа современных материалов: синтез, строение, свойства» соответствует паспорту специальности 1.4.1 – Неорганическая химия в части пунктов 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами; 3. Химическая связь и строение неорганических соединений; 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы; 8. Моделирование процессов, протекающих в окружающей среде, растениях и живых организмах, с участием объектов исследования неорганической химии.

Автореферат и публикации полно отражают содержание диссертации.

По своей актуальности, уровню исследований, научной и практической значимости, степени обоснованности научных положений, выводов и достоверности результатов диссертационная работа Буланова Евгения Николаевича полностью соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям согласно Положению о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 года в действующей редакции. Автор диссертации, Буланов Евгений Николаевич, заслуживает присвоения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Официальный оппонент

Главный научный сотрудник лаборатории СХО,
Филиал НИЦ "Курчатовский институт"-ПИЯФ-ИХС,
д.х.н.

Бубнова Р.С.

Бубнова Римма Сергеевна

доктор химических наук, специальность 02.00.04 – физическая химия,
Главный научный сотрудник лаборатории структурной химии оксидов,
Филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
– Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова
199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2

Контактные данные:

Тел.: (813)328-97-11, E-mail: rimma_bubnova@mail.ru

Я, Бубнова Римма Сергеевна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

05 декабря 2024 г.

Подпись Бубновой Р.С. (автора отзыва) заверяю

И.о. директора
филиала НИЦ "Курчатовский институт"-ПИЯФ-ИХС,
к.х.н.



Здравков А.В.