ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Буланова Е.Н.
«Апатиты как химическая основа современных материалов:
синтез, строение, свойства», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности
1.4.1 – неорганическая химия

В последние десятилетия в России и зарубежом ведутся активные исследования свойств синтетических апатитов с различного рода замещениями, имеющими перспективы применения в различных областях жизнедеятельности человека. Лабильность кристаллической решетки апатита, склонной к замещениям как в анионной, так и в катионной подрешетках, позволяет получать разнообразный спектр материалов с новыми свойствами, зависящими от типа иона-заместителя, его положения и концентрации. В этой связи рецензируемая работа, посвященная выявлению взаимосвязи между составом, структурой и свойствами замещенных апатитов, представляет большой интерес для научного сообщества, поскольку в ней проводится систематизация знаний, имеющихся для отдельных вариантов замещений.

В своей работе Буланов Е.Н. провел детальное исследование структуры как индивидуальных соединений, так и различных серий твердых растворов апатита состава $M_{10}(TO_4)_6L_2$ с двойным и тройным изоморфизмом. Изучены пределы замещения, проанализированы термические и биологические свойства синтезированных материалов. На основании полученных данных для различных вариантов замещений выявлены зависимости угла поворота координационного полиэдра Ca1 от соотношения средних радиусов катионов в структуре апатита. Расчет коэффициентов линейного и объемного расширения в процессе нагрева позволил обнаружить особенности теплового расширения синтезированных материалов, которые зависят от типа замещения. Для ряда соединений обнаружено понижение симметрии, предшествующее этапу их высокотемпературного разложения. Выявленные температурные особенности - весьма важное достижение данной работы, т.к. это полезная информация, которая может использоваться при изготовлении керамических изделий из синтезированных соединений. Кроме того, автор синтезировал нетоксичные соединения перспективные для восстановления костной ткани, а также пигменты, которые можно использовать для эстетической косметологии, получил пористую керамику с высокими показателями трещиностойкости и твёрдости.

Опираясь на данные автореферата, можно полагать, что в своих исследованиях автор использовал большой комплекс аналитических методов и современное аналитическое оборудование. Несмотря на огромное количество литературы, опубликованной на данный момент по апатитовой тематике, выводы данной работы сделаны с учетом знаний, полученных другими авторами.

Автореферат докторской диссертации Буланова Е.Н. является цельным исследованием, содержит достоверные новые результаты, имеющие как фундаментальную, так и практическую значимость. Актуальность полученных данных не вызывает сомнения и подтверждается наличием публикаций в высокорейтинговых рецензируемых журналах.

В ходе прочтения автореферата возникли следующие вопросы:

1. На стр. 15 указывается, что в структуре соединения $Ca_8Bi_2(PO_4)_6O_2$ «ионы висмута преимущественно находятся в положении 6*h*, поскольку координационное число 9», соответствующее позиции 4*f*, «не характерно для них». Интересно, какая сила удерживает ионы висмута в позиции 6*h*, если известно, что катиону Bi^{3+} также не

характерно и КЧ=7 [В.С. Урусов. Теоретическая кристаллохимия,1987, с.98], соответствующее данной позиции? Далее автор сообщает, что при добавлении в данную структуру ионов Na^+ экспериментально зафиксировано их присутствие только в позиции 4*f*, хотя для Na^+ характерны оба упомянутые КЧ, поэтому он может присутствовать как в позиции 4*f*, так и в 6*h*.

2. Как известно, концентрация ионов в той или иной кристаллографической позиции определяется исходя из величины электронной плотности в данной позиции, усредненной по всей кристаллической решетке исследуемого материала. В табл. 2 автор указывает, что при x=1 и 2 в позиции 4*f* одновременно находятся 3 иона с взаимно противоположными отклонениями по числу электронов относительно кальция: натрий имеет меньшую электронную плотность, чем у кальция, а висмут, наоборот, большую. Три упомянутые иона, находясь в одной позиции, дадут некое усредненное значение электронной плотности, при этом избыток плотности, создаваемый малой концентрацией висмута, должен компенсироваться натрием. Каким образом автору удалось разделить вклад трех ионов в одну величину? Каким образом установлено, что в позиции 4*f* находится именно 3 иона, а не 2 или 1+вакансия? За счет чего получилась такая высокая точность определения довольно низкой концентрации ионов?
3. На стр.23 на рис. 17 показано, что в твердых растворах $(Ca_xPb_{1-x})_{10}(PO_4)_6Cl_2$ при x=0,5 наблюдается резкий скачек изменения коэффициента объемного теплового расширения, при этом значения соседних точек (x=0,25 и x=0,7) практически совпадают со значениями, конечных членов (x=0 и x=1) рассматриваемого ряда. Данное поведение автор объясняет «неэквивалентностью кристаллографических сайтов 4*f* и 6*h*», в которых идет замещение, т.к. при x=0,5 разные «катионы не могут быть распределены равномерно». В таком случае почему же эта неэквивалентность не проявляется при x=0,25 и x=0,7? Ведь это непрерывный ряд твердых растворов, в котором заместители случайным образом занимают одни и те же позиции. Если при x=0,5 заместители не могут распределиться равномерно, то почему это происходит при x=0,25 и x=0,7? Интересно, что противоположная динамика наблюдается автором в другой системе, $Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$ – $Pb_{10}(VO_4)_6Cl_2$, где в структуре апатита замещение идет в анионной подрешетке, в совершенно другой и единственной позиции (рис. 18). Очевидно, что эффект, наблюдаемый при x=0,5, должен иметь другое объяснение, связывающее эти системы. При этом возможно должна наблюдаться взаимосвязь рисунков 17 и 8.

Возникшие вопросы не снижают научной ценности проведенного исследования. Работа соответствует требованиям, установленным в п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 в актуальной редакции.

Автор диссертационного исследования Буланов Евгений Николаевич безусловно заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Юхин Юрий Михайлович _____
доктор химических наук (1.4.1-Неорганическая Химия), профессор
главный научный сотрудник,

заведующий лабораторией синтеза и физико-химического
анализа функциональных материалов
Института химии твердого тела и механохимии СО РАН

630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18, тел. (383) 233-24-10
e-mail: yukhin@solid.nsc.ru

Булина Наталья Васильевна
кандидат-физико-математических наук (01.04.07. Физика конденсированного состояния),
старший научный сотрудник
лаборатории синтеза и физико-химического
анализа функциональных материалов
Института химии твердого тела и механохимии СО РАН

630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18, тел. (383) 233-24-10
e-mail: bulina@solid.nsc.ru

Подписи г.н.с., д.х.н. Ю.М. Юхина и с.н.с. к.ф.-м.н. Н.В. Булиной заверяю.
Ученый секретарь ИХТТМ СО РАН, д.х.н.
Т.П. Шахтшнейдер
15.11.2024