

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе Деркачевой Елены Сергеевны «Структурные и фазовые превращения в боросиликатах системы  $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$  в широком интервале температур», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Е.С. Деркачевой относится к области физической химии и посвящена структурному исследованию фазовых превращений в практически значимых неорганических материалах, которыми являются боросиликаты. Работа продолжает исследования боросиликатных систем, успешно проводимые в последние годы в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН.

Объекты диссертации – это новые твердые растворы на основе боросиликатов лейцитового типа, а именно твердые растворы изоморфного замещения  $K \rightarrow Cs, Na$  в структуре боролейцита  $KBSi_2O_6$  и образцы борополлицита  $CsBSi_2O_6$ , допированного барием.

В работе проведен синтез твердых растворов, изучено их строение, термическое расширение и исследованы трансформации структуры при фазовых переходах. Исследования проведены в широком температурном интервале от комнатной температуры до  $1000^\circ\text{C}$ . В результате получен большой экспериментальный материал о структуре твердых растворов. обнаружены редкие обратимые термические полиморфные переходы, выявлены фазовые переходы, при которых происходят композиционные деформации, обусловленные катионным замещением, и фазовые переходы с полиморфными превращениями, обусловленные изменением температуры.

**Актуальность работы** определяется, тем, что объекты исследования – относятся к материалам с низким термическим расширением, высокой химической инертностью, механической прочностью и термической устойчивостью. В силу этого

стеклообразные и стеклокерамические боросиликатные материалы широко используются в производстве термостойкой посуды для химических лабораторий, а также матриц для захоронения радиоактивных отходов.

В ряду боросиликатов щелочных металлов вплоть до настоящего времени продолжают обнаруживать все новые и новые соединения. Изоморфное катионное замещение как изовалентное, так и гетеровалентное, это путь модификации и оптимизации свойств материалов. Объекты исследования благодаря гибкости цеолитоподобного тетраэдрического каркаса и склонности к полиморфным переходам являются перспективной базой для модификации состава, структуры и следовательно модификации функциональных свойств. Поэтому синтез новых твердых растворов, исследование их структуры, термических свойств и границ фазовой устойчивости важны и актуальны как в фундаментальном аспекте, так и для практических приложений. Именно на решение этих задач направлена диссертационная работа. В этом смысле актуальность темы диссертационной работы неоспорима. Литературный обзор по своему содержанию и форме представляет большой самостоятельный интерес и всецело подчеркивает актуальность и востребованность исследований по теме диссертационной работы.

В ходе **экспериментального изучения** в диссертационной работе были синтезированы 140 образцов боросиликатов методами твердофазного и гидротермального синтеза и методом кристаллизации из стекла, проведено рентгенодифракционное исследование поликристаллических образцов, изучены *in situ* фазовые превращения методами терморентгенографии поликристаллов, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии и дилатометрии в сопоставлении с методом отжига и закалки. Изучено термическое расширение в широком интервале температур для боросиликатов и твердых растворов на их основе

**Теоретическое исследование** включало уточнение кристаллических структур 20 соединений и твердых растворов по рентгенодифракционным данным для порошкообразных образцов, при этом применялся полнопрофильный структурный анализ по методу Ритвельда. С кристаллохимических позиций проведен анализ трансформаций структуры при полиморфных фазовых переходах, включающий рассмотрение температурной зависимости параметров элементарной ячейки и рассмотрение ориентационной преемственности полиморфных фаз. Проведен анализ влияния изоморфного катионного замещения на структуру и фазовые превращения, с учетом подобия термических и химических (композиционных) деформаций

Использованные в работе методы и современный уровень приборной базы обеспечили надежность полученных данных и свидетельствуют о комплексном подходе к исследованию сложных объектов. Исследования проведены с использованием комплекса физико-химических методов, включающих рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, терморентгенографию,

методы термического анализа и калориметрии (термогравиметрию, дифференциально-сканирующую калориметрию, дилатометрию).

Комплексное использование методов терморентгенографии и термического анализа определяют несомненную научную новизну работы, достоверность полученных результатов, обоснованность выводов, сделанных на их основе.

Цель и задачи работы, способы решения и полученные результаты свидетельствуют о том, что диссертация Е.С. Деркачевой вносит существенный экспериментальный и теоретический вклад в актуальное направление современных исследований в области физической химии и структурного анализа сложных силикатных систем..

**К наиболее научно значимым и новым результатам** относятся:

- Все данные о структуре большого числа соединений и твердых растворов в широком температурном интервале.

- Впервые обнаруженная для  $\text{KBSi}_2\text{O}_6$  серия редких с симметричных позиций обратимых термических полиморфных переходов I рода  $I 4 3d \leftrightarrow P21/a \leftrightarrow Ia3 d$ , происходящих при незначительном изменении параметров и объема элементарной ячейки

- Полиморфные переходы в боросиликатах  $\text{KBSi}_2\text{O}_6$ , допированных натрием, реализующиеся в последовательности, отличающейся от фазовых превращений  $\text{KBSi}_2\text{O}_6$ .

- Детальное описание фазовых переходов в различных концентрационных интервалах в ряду твердых растворов в системе боросиликатов  $\text{KBSi}_2\text{O}_6$ – $\text{CsBSi}_2\text{O}_6$ , определение температур переходов, теплового расширения полиморфных фаз, выявление фаз с наименьшим тепловым расширением.

- Выявленное подобие термических и химических (композиционных) деформаций и вычисленные эквиваленты этих деформаций для полиморфных фаз в ряду твердых растворов в системе  $\text{KBSi}_2\text{O}_6$ – $\text{CsBSi}_2\text{O}_6$ .

- Границы термической устойчивости и механизм разложения твердых растворов боросиликатов, связь изменения параметров элементарной ячейки с образованием вакансий в позиции щелочного катиона, приводящих к деградации структуры твердых растворов.

- Факт стабилизации структуры  $\text{KBSi}_2\text{O}_6$  путем незначительных вариаций химического состава фаз, вызванных особенностями методов синтеза.

**Конкретная практическая значимость результатов** обусловлена тем, что полученные результаты могут быть использованы для оптимизации температурных режимов синтеза и условий эксплуатации боросиликатных стекол, особенно в качестве покрытий. Особое значение имеют данные о термическом расширении боросиликатов, как материалов с низким термическим расширением.

Результаты работы также являются материалом для баз справочных данных и могут быть использованы в образовательном процессе при подготовке

специалистов по направлениям «Химия». «Химия, физика и механика материалов».

Из приведенного анализа содержания диссертации следует высокая оценка **научной значимости** диссертации Е.С. Деркачевой как фундаментального исследования, в котором получены новые экспериментальные и теоретические данные о структуре и фазовых превращениях в боросиликатных стеклах. Безусловна и **практическая значимость** диссертации Е.С. Деркачевой, результаты которой необходимы для инноваций в технологиях стекольного и керамического производства. Полученные данные **надежны и достоверны**, Интерпретация, основные выводы и заключения, обоснованы.

Диссертация написана четко, ясно, хорошо оформлена, иллюстративный материал информативен. Работа в целом является тщательно подготовленным, аккуратно проведенным научным исследованием.

По тексту работы возникают некоторые вопросы и замечания:

1. Из каких соображений координационное число в  $I\bar{4}3d$ -группе увеличено до 15 по сравнению с  $Ia\bar{3}d$ -группой? И как это соотносится с изменением координационных чисел калия в гидротермальном боросиликате  $KBSi_2O_6$ ?

2. В обзоре на рис. 1.18 приведены изменения структурных параметров, начиная от параметра решетки до длин и углов связей в рядах  $K_{1-x}Rb_xBSi_2O_6$  и  $Rb_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$ . Хотелось бы знать мнение автора, как соотносятся данные этого рисунка с данными рис. 4.1 и 4.8 в исследуемом ряду  $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$ . В частности, при каких значениях параметра решетки  $a$  происходит обратимый  $I\bar{4}3d$ -кубическо  $\leftrightarrow$   $Ia\bar{3}d$ -кубический фазовый переход, насколько близки значения в этих рядах.

3. Данные терморентгенографии прекрасно иллюстрируют обратимость полиморфного перехода «монокл.  $\leftrightarrow$  кубич.»  $KBSi_2O_6$ , однако из приведенных данных ДСК и дилатометрического исследования (рис 3.6 и 3.7) этого не следует. Возникает вопрос: если есть возможности получить прецизионные данные о структурных переходах с помощью термодифрактометрии, есть ли смысл в дилатометрических исследованиях, дающих информацию лишь о макроповедении образца? Более того данные о температурах, полученные разными методами в ряде случаев не согласуются. При сравнении разных методов немало важна идентичность скорости нагрева. Была ли она одинакова для всех трех методов?

4. В диссертации большое внимание уделено оценке погрешностей структурного исследования, однако нет погрешностей оценки температур методом ДСК. Более того допущена неточность в методике описания синхронного термического анализа - по тексту указан держатель ДСК+ТГ, а ниже говорится о записи кривых (ДТА, ДДТА ТГ.), хотя запись таких кривых возможна при использовании другого держателя (ДТА+ТГ).

5. Не общепринятым образом представлены графические данные термогравиметрического анализа (рис.3.12), что не позволяет проследить получение численных значений потери массы. Кроме того остается непонятно, за счет какого процесса уменьшается масса.

Приведенные замечания не отражаются на общей положительной оценке диссертации, выполненной как тщательное фундаментальное исследование, решающее важные задачи физической химии.

Текст автореферата соответствует содержанию диссертации. Работа прошла достаточную апробацию – 18 докладов на российских и международных научных конференциях. По результатам работы опубликовано 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Таким образом, работа Е.С. Деркачевой на тему: «Структурные и фазовые превращения в боросиликатах системы  $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$  в широком интервале температур» обладает всеми необходимыми элементами: актуальность, достоверность, новизна, научная и практическая значимость результатов, и отвечает всем квалификационным признакам ВАК РФ для кандидатских диссертаций. Выводы и рекомендации достаточно обоснованы. Реферат и публикации полно отражают содержание диссертации. Работа соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в «Положении о порядке присуждения ученых степеней» (пп. 9), утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., и ее автор, Деркачева Елена Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент –

Профессор кафедры химической термодинамики и кинетики,  
директор ресурсного центра «Термогравиметрические и  
калориметрические методы исследования»  
доктор химических наук, профессор



Зверева Ирина Алексеевна

ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский  
государственный университет»  
199034, г. Санкт-Петербург,  
Университетская наб., д.7/9  
Тел. (812)-4284051,  
e-mail: irina.zvereva@spbu.ru

16.03.2015



Получено рукоп  
Зверева И.А.  
уверенно  
написанные ОИ - 1  
Суд Зверева И.А.  
17.03.2015