

## О Т З Ы В

на автореферат диссертации Е.В. Деркачевой

«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

Боросиликаты привлекают внимание как химически стойкие кристаллические, стеклокерамические и стеклообразные материалы с высокими термомеханическими характеристиками, которые, в частности, могут использоваться для фиксации радионуклидов. Одним из наиболее интересных из них является семейство щелочных боросиликатов с цеолитоподобной структурой типа лейцита, отличающихся способностью к дисторсионным фазовым переходам. Дальнейшему изучению термических превращений и изоморфных замещений в боросиликатах на основе  $KBSi_2O_6$  и  $CsBSi_2O_6$  посвящена диссертационная работа Е.В. Деркачевой. Для решения поставленных задач ею использован твердофазный и гидротермальный синтезы, терморентгенография поликристаллов, ДСК и другие виды термического анализа *in situ*, методом Ритвельда уточнены кристаллические структуры ряда полученных образцов. В результате автором получены и изучены термические свойства нескольких десятков образцов составов  $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$  и  $K_{1-x}Na_xBSi_2O_6$ , для полученных фаз выявлены цепочки дисторсионных полиморфных переходов и закономерности влияния температуры и степени замещения на тонкие изменения структуры, определены коэффициенты термического расширения, исследованы деградация и термическое разложение твердых растворов  $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$ . Показано, что последовательность фазовых переходов и степень искажения структуры зависят от метода синтеза образцов, природы щелочного иона, степени замещения и температуры. Получено экспериментальное свидетельство большей термической стабильности высокотемпературных фаз  $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$  с симметрией  $Ia\bar{3}d$  по сравнению с фазами, имеющими пр. гр.  $I\bar{4}3d$ , установлена корреляция между термическим расширением этих твердых растворов и увеличением объема кубической ячейки за счет замещения калия на цезий. Данная работа вносит существенный вклад в рассмотрение динамики твердофазных переходов в сложных оксидных соединениях на уровне конкретных структурных перестроек. Несомненно, что закономерности изменения структуры и полиморфных переходов исследованных фаз в зависимости от их состава и температуры можно использовать в качестве тонкого инструмента стабилизации и «настройки» функциональных свойств этих и других лейцитоподобных боросиликатных материалов. Полученные автором данные представляются обоснованными и достоверными, не вызывают сомнений их научная новизна и практическая значимость.

В то же время остается неясным, насколько подробно были охарактеризованы полученные образцы, определялся ли их химический состав и содержание воды. Слишком объемными представляются формулировки основных результатов работы, тогда как в тексте и выводах совершенно выпущены из виду данные исследования образцов  $CsBSi_2O_6 \cdot Ba$ , хотя об их получении сообщено на с. 6. В качестве иных замечаний отметим отсутствие в автореферате значений параметров ячейки моноклинной фазы  $KBSi_2O_6$ , а также числа рефлексов при уточнении структур  $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$  (табл. 2); не даны векторные (матричные) соотношения ячеек моноклинной и кубической фаз  $KBSi_2O_6$ . Курьезными выглядят составы исходных образцов  $(16.67-y)K_2O \cdot yNa_2O \cdot 16.67B_2O_3 \cdot 66.66SiO_2$  и  $(16.67-y)Cs_2O \cdot yBaO \cdot 16.67B_2O_3 \cdot 66.66SiO_2$ ,



которые можно было бы записать как  $(1-y)K_2O \cdot yNa_2O \cdot B_2O_3 \cdot 4SiO_2$  и  $(1-y)Cs_2O \cdot yBaO \cdot B_2O_3 \cdot 4SiO_2$ , явно неудачна фраза «происходит скачкообразная непрерывная деформация...» (с. 16).

Отмеченные недочеты, однако, не умаляют достоинств и общей высокой оценки работы, которая представляет собой законченное актуальное исследование. Результаты диссертации широко представлены на научных конференциях и вошли в солидный список из 22 публикаций. По актуальности, новизне, научной и практической значимости работа полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым ВАК России к кандидатским диссертациям («Положение о порядке присуждения ученых степеней», утвержденное Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842), а ее автор Деркачева Елена Сергеевна несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Вед. научн. сотр. лаборатории кристаллохимии  
ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН, д. х. н., проф.


С.Ф. Солодовников

Гл. н. с. лаборатории кристаллохимии  
ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН, д. ф.-м. н., проф.

С.В. Борисов

Солодовников Сергей Федорович, ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева  
СО РАН, 630090 Россия, г. Новосибирск, просп. Ак. Лаврентьева, д. 3  
тел.: +7 (383) 330-94-66, E-mail: solod@niic.nsc.ru.

Борисов Станислав Васильевич, ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева  
СО РАН, 630090 Россия, г. Новосибирск, просп. Ак. Лаврентьева, д. 3  
тел.: +7 (383) 330-94-66, E-mail: borisov@niic.nsc.ru.

Подпись *С.Ф. Солодовникова и С.В. Борисова*  
заверяю   
и.о. научный секретарь ИНХ СО РАН  
17 " марта 2015 г.