

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИХС РАН  
академик В. Я. Шевченко



«01» октября 2015 г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН)

Диссертация «Высокотемпературная кристаллохимия новых сложных боратов бария и боросиликатов стронция»

выполнена в лаборатории структурной химии оксидов ИХС РАН

В период подготовки диссертации соискатель Волков Сергей Николаевич работал в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук на должности инженер-исследователь (2014-2015 г.), научный сотрудник (с 2015 г. по настоящее время), является аспирантом очной формы обучения в аспирантуре ИХС РАН с 2014 г. по настоящее время.

В 2014 г. окончил Санкт-Петербургский государственный университет, геологический факультет, кафедру кристаллографии по специальности геология

Справка об обучении (периоде обучения) и сдаче кандидатских экзаменов №97-01 от 15.09.2015 г. выдана в 2015 г. Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук

Научный руководитель – доктор химических наук, Бубнова Римма Сергеевна

работает в должности заведующей лаб. Структурной химии оксидов

По результатам рассмотрения диссертации «Высокотемпературная кристаллохимия новых сложных боратов бария и боросиликатов стронция»

принято следующее заключение:

Диссертационная работа *Волкова Сергея Николаевича* на тему «*Высокотемпературная кристаллохимия новых сложных боратов бария и боросиликатов стронция*» выполнена в соответствии с основными направлениями фундаментальных исследований РАН в рамках планов научных исследований ИХС РАН (номера госрегистрации 01201052584 и 01201052584). Проведенные исследования поддержаны грантами (гранты РФФИ (12–03–31740-мол-а (руководитель); 14–03–32076-мол-а; 15–03–05845), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (мероприятие 1.1, соглашение № 8366); ПФИ ОХНМ (2012-2014).

**Личное участие автора в получении результатов, изложенных в диссертации**

Волковым С.Н. выполнен синтез большинства поликристаллических образцов и их рентгенофазовый анализ; поставлены задачи для 6 терморентгенографических экспериментов, осуществлен один из них ( $\text{Ba}_2\text{Vi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$ ) и обработаны все данные; выполнены исследования методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии боратов  $\text{BaViBO}_4$  и  $\text{Ba}_3\text{Vi}_2(\text{BO}_3)_4$ , интерпретированы полученные результаты. Волковым С.Н. получена основная часть монокристалльных рентгендифракционных данных, по которым им определены кристаллические структуры, в том числе несоразмерно-модулированные.

**Степень достоверности результатов проведенных исследований**

Достоверность научных результатов характеризуется их воспроизводимостью и надежностью благодаря: (1) использованию приборной базы ЦКП ИХС РАН и РЦ РДМИ СПбГУ; (2) изучению объектов *in situ* методами терморентгенографии и термического анализа; (3) расшифровке кристаллических структур соединений и твердых растворов; (4) обсуждению результатов с ведущими специалистами в соответствующих областях.

**Научная новизна результатов исследования**

В работе обнаружены два новых бората, две новые полиморфные модификации, новый тип полианиона, впервые исследованы боросиликаты с несоразмерно-модулированной структурой:

– В системе ВаО–Ві<sub>2</sub>О<sub>3</sub>–В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> обнаружены новые бораты Ва<sub>3</sub>Ві<sub>2</sub>(ВО<sub>3</sub>)<sub>4</sub> и Ва<sub>2</sub>Ві<sub>3</sub>В<sub>25</sub>О<sub>44</sub>, определена их кристаллическая структура и измерено термическое расширение. В структуре Ва<sub>2</sub>Ві<sub>3</sub>В<sub>25</sub>О<sub>44</sub> выявлен новый слоистый борокислородный полианион.

– Обнаружено термическое сжатие в оксоборате ВаВіВО<sub>4</sub>, сопровождающееся аномалиями температурной зависимости теплоемкости и диэлектрической восприимчивости.

– Обнаружены полиморфные превращения типа «порядок-беспорядок» боратов ВаNaRE(ВО<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, RE = Sc, Y, происходящие вследствие разупорядочения катионов Ва–Na.

– Выполнено первое уточнение несоразмерно-модулированных структур в классе боросиликатов: структура твердых растворов Sr<sub>3</sub>B<sub>2+x</sub>Si<sub>1-x</sub>O<sub>8-x/2</sub> описана как периодичная в (3+2)-мерном пространстве.

### **Научная и практическая значимость**

Структурные данные новых боратов Ва<sub>2</sub>Ві<sub>3</sub>В<sub>25</sub>О<sub>44</sub> (ICSD # 380533) и Ва<sub>3</sub>Ві<sub>2</sub>(ВО<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (ICSD # 189254) включены в международную базу структурных данных ICSD, сведения о несоразмерно-модулированных структурах твердых растворов Sr<sub>3</sub>B<sub>2+x</sub>Si<sub>1-x</sub>O<sub>8-x/2</sub>, x = 0.28, 0.53, 0.78 – в Кембриджскую базу структурных данных (CCDC # 1407468; 1407469; 1407470) и базу данных несоразмерно-модулированных структур Bilbao (B-IncStrDB # 11322EzrAh2); стандартная порошковая рентгенодифракционная картина Ва<sub>2</sub>Ві<sub>3</sub>В<sub>25</sub>О<sub>44</sub> депонирована в международную базу данных ICDD (PDF # 00–061–10690). Измеренные коэффициенты термического расширения сложных Ва-содержащих боратов дополняют базу данных коэффициентов термического расширения; опубликованные в работе материалы служат иллюстрациями в учебных пособиях, используемых на кафедре кристаллографии СПбГУ «Практическое руководство по терморентгенографии поликристаллов. Ч. I» (Р.С. Бубнова, М.Г. Кржижановская, С.К. Филатов, 2011) и «Терморентгенография поликристаллов. Ч. II» (Р.С. Бубнова, С.К. Филатов, 2013).

### **Ценность научных работ соискателя**

Ценность работы соискателя Волкова С.Н. заключается в том, что расширены сведения о фазовых отношениях в системе ВаО–Ві<sub>2</sub>О<sub>3</sub>–В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>, в том числе обнаружены два новых бората, один из которых (Ва<sub>3</sub>Ві<sub>2</sub>(ВО<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) относится к семейству боратов A<sub>3</sub>RE<sub>2</sub>(ВО<sub>3</sub>)<sub>4</sub> с люминесцентными свойствами. Несоразмерно-модулированные твердые растворы Sr<sub>3</sub>B<sub>2+x</sub>Si<sub>1-x</sub>O<sub>8-x/2</sub> представляют практический интерес в связи с люминесцентными свойствами крайних членов этого ряда, допированных редкими землями.

Разработанный с участием автора программный комплекс RТТ, предназначенный для обработки терморентгеновских экспериментальных

данных, апробирован на международной конференции ЕСМ2015, получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

### Специальность, которой соответствует диссертация

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в п. 1 – экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ.

### Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем

По материалам диссертации опубликовано 20 печатных работ, из них 6 статей, в том числе 6 статей в рецензируемых научных журналах из Перечня ВАК РФ, одно государственное свидетельство программы для ЭВМ и тезисы 17 докладов материалов научных национальных и международных конференций.

– Статьи:

1. **Волков, С.Н.** Термическое расширение и полиморфные превращение «порядок–беспорядок» в семействе боратов  $BaNaMe(BO_3)_2$ ,  $Me = Sc, Y$  / Филатов С.К., Бубнова Р.С., Уголков В.Л., Светлякова Т. Н., Кох А. Е. // Физика и химия стекла.–2012.–Т. 38.–С. 164–174.
2. Krivovichev, S.V. Preparation, crystal structure and thermal expansion of a novel layered borate,  $Ba_2Bi_3B_{25}O_{44}$  / R.S. Bubnova, **S.N. Volkov**, M.G. Krzhizhanovskaya, A.V. Egorysheva, S.K. Filatov // J Solid State Chem.–2012.–V. 196.–P. 11–16.
3. Шаблинский, А.П. Получение и исследование стеклокерамики в  $Sr_{1-x}Ba_xBi_2B_2O_7$  / И.А. Дроздова, **С.Н. Волков**, М.Г. Кржижановская, Р.С. Бубнова // Физика и химия стекла.–2012.–Т. 38.–№. 6.–С. 886–889.
4. **Volkov, S.N.** Synthesis, crystal structure and thermal expansion of a novel borate,  $Ba_3Bi_2(BO_3)_4$  / R.S. Bubnova, S.K. Filatov, S.V. Krivovichev // Z. Kristallogr.–2013.–№. 228.–P. 436–443.
5. **Volkov, S.** Incommensurate modulation and thermal expansion of  $Sr_3B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2}$  solid solutions / R. Bubnova, N. Bolotina, M. Krzhizhanovskaya, O. Belousova, S. Filatov // Acta Crystallogr.–2015.–B71.–P. 489–497.
6. **Волков, С.Н.**, Термическое поведение бората  $BaBiBO_4$  / Р.С. Бубнова, В.В. Залесский, А.В. Егорышева, В.Д. Володин, С.К. Филатов // Физика и Химия Стекла.–2015.–Т. 41.–№. 6.–С. 844–852.  
– Свидетельства на программу для электронных вычислительных машин
7. Свидетельство № 2015661205 Российская Федерация. Исследование термических преобразований кристаллической структуры по данным терморентгенографии - RietToTensor: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ / В. А. Фирсова, Р. С. Бубнова, **С. Н. Волков**, С. К. Филатов; заявитель и правообладатель Федеральное

государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН) - № 2015616211 ; заявл. 09.07.2015 ; зарегистр. 21.10.2015. – 1 с.

–Тезисы докладов на конференциях:

8. Filatov, S. Crystal structure and thermal expansion of a new layered borate  $Ba_2Bi_3B_{25}O_{44}$  / S. Krivovichev, R. Bubnova, M. Krzhizhanovskaya, A. Egorysheva, **S. Volkov** // Acta Crystallogr.–2010.–A66.–P. 48.
9. Filatov, S. Some new examples of high-temperature phases quenched at ambient conditions / **Volkov S.**, R. Bubnova., A.P. Shablinskii // Acta Crystallogr.–2013– A69.–P. 608–443.
10. **Волков, С.Н.** Синтез, кристаллическая структура и термическое расширение нового слоистого бората  $Ba_2Bi_3B_{25}O_{44}$  / С.В. Кривовичев, Р.С. Бубнова, М.Г. Кржижановская, А.В. Егорышева, С.К. Филатов // Тез. докл. XIII Всероссийской молодежной научной конференции ИХС РАН. С.Петербург, 9–10 июля 2012. С. 31–32.
11. **Волков, С.Н.** Синтез, кристаллическая структура и термическое расширение нового слоистого бората  $Ba_2Bi_3B_{25}O_{44}$  / С.В. Кривовичев, Р.С. Бубнова, М.Г. Кржижановская, А.В. Егорышева, С.К. Филатов // Тез. докл. IV Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования», Екатеринбург, 15–18 октября 2012. С. 105–106.
12. **Волков, С.Н.** Синтез, кристаллическая структура и термическое расширение нового бората  $Ba_3Bi_2(VO_3)_4$ . Р.С. Бубнова, С.К. Филатов, С.В. Кривовичев // Сб. тез. VII национальной кристаллохимической конференции, г. Суздаль, 17–21 июня 2013 г.
13. **Волков, С.Н.** Синтез, структура и термическое поведение новых боратов  $Ba_3Bi_2(VO_3)_4$  и  $BaBiVO_4$  // XIV Молодежная научная конференция ИХС РАН – 2013., г. Санкт-Петербург, 4–6 декабря 2013 г.
14. **Волков, С.Н.** Несоразмерно-модулированная структура и термическое расширение твердых растворов  $Sr_3B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2}$  / М.Г. Кржижановская, Н.Б. Болотина, Р.С. Бубнова, О.Л. Белоусова, С.К. Филатов // XVIII Международное совещание Кристаллохимия, рентгенография и спектроскопия минералов – 2014., г. Екатеринбург, 13–15 октября 2014 г., с. 35–36.
15. **Волков, С.Н.** Несоразмерно-модулированная структура и термическое расширение твердых растворов  $Sr_3B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2}$  // XV Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» – г. Санкт-Петербург, 10–12 декабря 2014 года, с. 43–44.
16. **Волков, С.Н.** Отрицательное тепловое расширение бората  $BaBiOVO_3$  / С.Н. Волков, Р.С. Бубнова, В.В. Залесский, А.В. Егорышева, В.Д. Володин,

С.К. Филатов // II Байкальский материаловедческий форум – г. Улан-Удэ, 29 июня –5 июля 2015 года, с. 40–42.

17. Филатов С.К. Формы упорядочения твердых растворов при понижении температуры / С.К. Филатов, А.П. Шаблинский, **С.Н. Волков**, Р.С. Бубнова // II Байкальский материаловедческий форум – г. Улан-Удэ, 29 июня –5 июля 2015 года, с. 138–139.

18. Шаблинский А.П. Процессы порядок-беспорядок в Vi-содержащих боратах щелочноземельных металлов / А.П. Шаблинский, **С.Н. Волков**, Р.С. Бубнова, С.К. Филатов // II Байкальский материаловедческий форум – г. Улан-Удэ, 29 июня –5 июля 2015 года, с. 128–129.

19. **Volkov, S.** Incommensurate modulation and thermal expansion of  $Sr_3B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2}$  solid solutions / R. Bubnova, N. Bolotina, M. Krzhizhanovskaya, O. Belousova, S. Filatov // Abstract of Aperiodic2015, Prague, Czech Republic, 2015, p.269–270.

20. Bubnova, R. Approach to determination the thermal expansion tensor and its interpretation / R.S. Bubnova, V.A. Firsova, **S.N. Volkov**, S.K. Filatov // Abstract of 29<sup>th</sup> European crystallographic meeting, Rovinj, Croatia, 2015, p.309.

Диссертация *Волкова Сергея Николаевича* на тему «*Высокотемпературная кристаллохимия новых сложных боратов бария и боросиликатов стронция*» представляет собой самостоятельно выполненную автором научно-квалификационную работу, результаты которой обеспечивают решение важных экспериментальных и прикладных задач, вносят вклад в развитие физической химии оксидных систем. Она полностью соответствует критериям Положения о порядке присуждения ученых степеней, предъявленным к кандидатским диссертациям.

Диссертация «*Высокотемпературная кристаллохимия новых сложных боратов бария и боросиликатов стронция*» Волкова Сергея Николаевича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Заключение рассмотрено и одобрено на совместном заседании научно-методических советов «Разработка новых принципов и методов синтеза материалов и химических продуктов (в том числе наноматериалов). Химическая энергетика и экология» и «Исследования в области наночастиц, наноструктур и нанокompозитов. Гибридные органо-неорганические системы» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук.

Присутствовало на заседании 33 чел., из них 9 докторов и 16 кандидат наук. Результаты открытого голосования: «за» – 31 чел., «против» – нет, «воздержалось» – 2 чел. (протокол № 8 от «22» сентября 2015г.).

Заключение рекомендовано к утверждению Ученым советом ИХС РАН от 30.09.2015 г., протокол № 7.

Председатель совместного  
заседания научно-методических  
советов ИХС РАН

  
(подпись)

Лапшин А.Е., д.х.н., зам.  
директора по научн.  
вопросам, зам. заведующего  
Лабораторией исследования  
наноструктур

Секретарь заседания

  
(подпись)

Кочина Т.А., д.х.н., проф.,  
зав. Лабораторией  
кремнийорганических  
соединений и материалов