

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук РАН, д.х.н., чл.-к. РАН

В.П. Федин

«29» марта 2016 г.



О Т З Ы В

ведущей организации на диссертационную работу Волкова Сергея Николаевича «**Высокотемпературная кристаллохимия новых сложных боратов бария и боросиликатов стронция**», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия в диссертационный совет Д. 002.107.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук.

Диссертационная работа С.Н. Волкова тематически вытекает из общего направления работ его руководителей, связанных с изучением высокотемпературной кристаллохимии минералов и родственных им неорганических соединений, обладающих функциональными физическими свойствами. Среди них центральное место занимают бораты и боросиликаты, которые являются одними из наиболее интересных и разнообразных по своему составу и кристаллохимии групп минералов и неорганических соединений, а также привлекательны как кристаллические и стеклообразные материалы с диэлектрическими, нелинейно-оптическими, люминесцентными и другими свойствами. **Актуальность темы исследования** рецензируемой диссертационной работы обусловлена недостаточной изученностью особенностей фазообразования, строения, термических превращений и свойств кристаллов боратов и боросиликатов щелочноземельных металлов и висмута, что делает получение новых фундаментальных данных о представителях этой группы соединений важной научной задачей.

Структура и содержание диссертации обычны: введение, обзор литературы (гл. 1), описание экспериментальной части работы (гл. 2), основные результаты работы (гл. 3–7), выводы и список цитируемой литературы (153 ссылки). Общий объем работы – 136 страниц текста с 58 рисунками и 22 таблицами.

Выбранная тема и задачи исследования сформулированы автором во **введении** и подкреплены **литературным обзором**, где описаны общие черты строения боросиликатных группировок и особенности высокотемпературной кристаллохимии боратов, а также приведены сведения о фазообразовании, строении и тепловом расширении соединений в системах $BaO-Bi_2O_3-B_2O_3$, $BaO-Na_2O-B_2O_3$ и $SrO-SiO_2-B_2O_3$. В связи с изучением в работе несоразмерной фазы переменного состава $Sr_3B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2}$ специальное внимание уделено истории, причинам образования и развитию методов определения и уточнения несоразмерно-модулированных структур.

Вторая глава диссертации традиционно посвящена описанию методов синтеза и исследования. Искомые соединения получены в работе с помощью твердофазных реакций, кристаллизации из расплава и высокотемпературной термообработки образцов, но, к сожалению, не указано использованное для этого оборудование. Полученные образцы исследованы методами порошковой дифрактометрии и терморентгенографии, монокристалльного РСА, ДСК, термогравиметрии, измерений электрофизических свойств и ГВГ.

В третьей и четвертой главах приведены результаты исследования строения и термических свойств новых боратов $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$ и ранее известного BaBiBO_4 , хотя, на наш взгляд, разделять этот материал на две главы не было необходимости. Изучены условия получения метастабильного $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$, определено его строение и показано расщепление позиций (Ba, Bi). По структурным данным уточнена формула бората $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$ нового структурного типа, содержащая сложный борокислородный анион с ориентационно разупорядоченными группами B_3O_6 . В широком интервале температур изучено строение, термическое поведение и электрофизические свойства BaBiBO_4 , выявлен фазовый переход, связанный с изменением ориентации групп BO_3 . Полученные в этих двух главах результаты уточняют данные о фазообразовании, синтезе, строении, структурной разупорядоченности и свойствах соединений системы $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$.

Пятая глава посвящена исследованию термической эволюции, фазовых переходов типа «порядок-беспорядок» и твердофазного разложения $\text{BaNaRE}(\text{BO}_3)_2$ ($RE = \text{Sc}, \text{Y}$). По данным терморентгенографии сделан вывод о сокращении вдвое параметров c ромбоэдрических ячеек при фазовых переходах в обоих соединениях, что автор связывает с разупорядочением катионов Ba^{2+} и Na^+ и их размещением в одной кристаллографической позиции.

В шестой главе впервые изучены несоразмерно-модулированные структуры твердого раствора $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ ($x = 0.28; 0.53; 0.78$), образующегося на разрезе $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8-\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ системы $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Структуры описаны в (3+2)-мерной пространственной группе $Pnma(0\beta\gamma)000(0\beta\gamma)000$ исходя из модели соразмерной структуры $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, доказана предпочтительность выбранного варианта по сравнению с альтернативной моделью (3+1) модулированного двойника. Показано, что модуляция в твердом растворе возникает из-за замещения $\text{SiO}_4 \rightarrow \text{BO}_3$ в боросиликатных цепочках структуры $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ с согласованным смещением катионов стронция и одного из атомов кислорода; при этом особую роль могут играть группы B_2O_5 , изолированные друг от друга в структуре $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$.

В седьмой главе собраны результаты измерений термического расширения изученных в работе боратов $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$, BaBiBO_4 , $\text{BaNaRE}(\text{BO}_3)_2$ ($RE = \text{Sc}, \text{Y}$) и боросиликатов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ ($x = 0.28, 0.53, 0.78$) по данным терморентгенографии. Определены коэффициенты и фигуры тензоров теплового расширения и показана их связь с анизотропией сильных и слабых связей и ориентацией борокислородных групп в соответствующих структурах. Установлено, что выявленные особенности на кривых температурных зависимостей параметров и объема элементарных ячеек соединений связаны со структурными перестройками, в частности, с процессами разупорядочения катионов.

Научная новизна диссертационной работы связана с тем, что уточнено фазообразование в системе $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$, выявлены два новых бората $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$, определены их структуры с новым типом борокислородного полианиона в последней. Впервые исследованы несоразмерно-модулированные структуры твердых растворов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ ($x = 0.28, 0.52, 0.78$), обнаружены полиморфные переходы в $\text{BaNaRE}(\text{BO}_3)_2$ ($RE = \text{Sc}, \text{Y}$), связанные с разупорядочением (Ba, Na). Впервые измерено тепловое расширение $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ba}_2\text{Bi}_3\text{B}_{25}\text{O}_{44}$, BaBiBO_4 , $\text{BaNaRE}(\text{BO}_3)_2$ ($RE = \text{Sc}, \text{Y}$), $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ ($x = 0.28, 0.52, 0.78$), найдены аномалии термического расширения и электропроводности у BaBiBO_4 , выявлены причины анизотропии теплового расширения и механизмы полиморфных превращений изученных фаз.

Практическая значимость. Одно из новых соединений, $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$, а также несоразмерно-модулированные твердые растворы $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ представляют интерес в качестве люминофоров. На наш взгляд, полученные в работе терморентгенографические данные полезны для поиска материалов с низким термическим расширением, а BaBiBO_4 и $\text{BaNaRE}(\text{BO}_3)_2$ ($RE = \text{Sc}, \text{Y}$) могут быть перспективны как твердые электролиты с кислородной и натрий-ионной проводимостью, соответственно. Структурные данные ряда изученных фаз включены в международные структурные и рентгенодифракционные базы данных, а

разработанный с участием автора программный комплекс RТТ внесен в государственный реестр программ для ЭВМ. Материалы диссертации могут также использоваться в учебных курсах по рентгенографии, неорганической химии, кристаллохимии и материаловедению.

Достоверность результатов работы определяется использованием современного оборудования, надежных экспериментальных методов и программных средств, их квалифицированного применения, апробирования полученных данных при их обсуждении с ведущими специалистами на российских и международных научных конференциях.

Оценивая представленную работу в целом, можно констатировать, что она содержит представительный материал по синтезу, исследованию строения, термического расширения и других свойств ряда кристаллических боратов и боросиликатов щелочноземельных металлов и висмута, что позволяет расширить и уточнить фундаментальные знания об этих фазах и их фазовых равновесиях. Особый интерес представляют уникальные данные о несоразмерно-модулированных твердых растворах $Sr_3B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2}$ ($x = 0.28, 0.52, 0.78$), что, безусловно, является одним из главных достижений работы и свидетельствует о способности автора решать труднейшие структурные задачи. Интересны также попытки интерпретации термического расширения изученных фаз с кристаллохимических позиций, что может послужить исходной основой для выявления связей «синтез-состав-структура-свойства» среди боратов и боросиликатов, их кристаллохимического дизайна и управления свойствами.

Однако, при всех достоинствах работы нельзя не отметить и ряд ее недостатков.

При написании литературного обзора диссертант широко использовал богатый материал своих руководителей (монография и более поздние обзорные статьи). С одной стороны, это облегчило задачу сформулировать программу своих исследований, а с другой – привело к тому, что количество материала явно преобладает над качеством, глубиной представления известной информации. Кристаллохимическая часть обзора выглядит сильно упрощенной, очень узко и схематично описана кристаллохимия боратов – только с точки зрения комплексов BO_3 и BO_4 . Мелькающие в тексте выражения типа «основа структуры – треугольники BO_3 » (с. 16 и ниже), игнорируют влияние на структуру других составляющих, таких, например, как крупный катион Ba^{2+} и стереохимически активный Vi^{3+} , что является очевидным упущением. К сожалению, этот же подход распространен и на структуры, изученные в работе. Структуры соединений в обзоре описаны очень скупо, почти ничего не сказано и о строении $Sr_2B_2O_5$ и $Sr_3B_2SiO_8$, что необходимо в качестве начального приближения для структурного исследования твердого раствора $Sr_3B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2}$. Отсутствует информация о строении $BaNaRE(BO_3)_2$ ($RE = Sc, Y$), фактически перенесенная в п. 5.3.1. Очень не хватает сводной таблицы (таблиц) кристаллографических данных и термических свойств соединений, детальных структурных рисунков, что сделало бы главу I информационно более насыщенной.

Не совсем удачна и структура работы, велико число глав, не всегда оправдано разделение материала. На наш взгляд, не было нужды в выделении материала пп. 1.3.4, 3.1.3, 4.2.4 и 5.3.4 в весьма короткие параграфы. Такие же небольшие параграфы 3.3, 4.3, 5.4 в конце соответствующих глав выглядят как промежуточные выводы, дублирующие основные результаты работы. Было бы целесообразно объединить элементы обсуждения из глав III, IV и V в отдельную обобщающую главу. Непривычна подача основных результатов диссертации, имеющих скорее форму аннотации, а не традиционных четких и обоснованных выводов. В то же время нет каких-то обобщающих положений или практических рекомендаций в отношении данных по термическому расширению исследованных фаз.

Из других, более мелких замечаний, отметим следующее.

- 1) В структуре $Vi_{24}B_2O_{29}$ типа силленита нет каркаса из тетраэдров ViO_4 (с. 17), все атомы висмута имеют зонтичную координацию.
- 2) На рис. 1.6, 1.8, 3.5 не указаны температуры проведения триангуляции системы $BaO-Vi_2O_3-B_2O_3$; на рис. 1.4 и 1.9 показаны не «кристаллические структуры», а их фрагменты; на рис. 2.3 не указана формула образца.

- 3) Расщепление позиций (Ba, Bi) на два близких компонента для структуры $Ba_3Bi_2(BO_3)_4$ не обосновано ни картами электронной плотности, ни сравнением с анизотропным уточнением «слитных» позиций, не даны стандартные отклонения и способ определения заселенностей (табл. 3.2, с. 54). Отсутствует описание структуры $Ba_3Bi_2(BO_3)_4$ в целом, рассмотрены только координации катионов.
- 4) В табл. 4.4 (с. 69) приведены связи Ba и Bi с атомом O4, хотя такого атома в табл. 4.3 нет.
- 5) Не рассмотрена возможность разупорядочения $(Ba, Na)_2(RE, Na)(BO_3)_2$ (п. 5.3.1). Вряд ли можно согласиться с тем, что новые полиморфные модификации являются твердыми растворами $(Ba, Na)_2RE(BO_3)_2$, поскольку здесь валовые пропорции атомов не меняются.
- 6) В тексте присутствует ряд неудачных или непонятных выражений: «ориентировка» (с. 7 и сл.) вместо «ориентация»; «в атмосферных условиях» (с. 11); «обобществленный тетраэдр» (с. 12); «подвергнута ...беспорядку» (с. 63); «атомно-молекулярная природа процесса» применительно к фазовому переходу в $BaNaSc(BO_3)_2$ (с. 79), «подвержена модуляции» (с. 99 и сл.).

Однако эти и некоторые другие недостатки, относящиеся главным образом к подаче и интерпретации материала, не снижают значимость основных результатов работы. Выводы работы соответствуют защищаемым положениям, автореферат и опубликованные работы правильно и полностью отражают главное содержание диссертации. Диссертант показал уверенное владение методами синтеза, исследования строения и свойств полученных им соединений и грамотно интерпретировал результаты проведенных исследований, что характеризует его как квалифицированного специалиста в области физической химии.

Результаты представленной работы могут быть использованы в образовательной и научно-исследовательской работе в ИОНХ РАН (г. Москва), ИГМ СО РАН, ИНХ СО РАН и ИХТТМ СО РАН (г. Новосибирск), ИХТТ УрО РАН (г. Екатеринбург), на химфаках и геофаках госуниверситетов Москвы, Санкт-Петербурга, Новосибирска, Екатеринбурга, Иркутска, в других научных, отраслевых и учебных учреждениях, деятельность которых связана с развитием физической химии и кристаллохимии боратов и боросиликатов.

В заключение отметим, что диссертация представляет собой **завершенное исследование** ряда новых кристаллических боратов бария-висмута и боросиликатов стронция и соответствует паспорту специальности **02.00.04 – физическая химия**. Диссертационная работа Сергея Николаевича Волкова отвечает требованиям пп. 9-14 (раздел II) «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013), а ее автор заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв на диссертацию и автореферат обсужден и одобрен на научном семинаре Отдела структурной химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук **28 марта 2016 г., протокол № 15**.

Отзыв ведущей организации о диссертации Волкова С. Н. составили:

Главный научный сотрудник
лаборатории кристаллохимии ИНХ СО РАН,
доктор физико-математических наук, профессор

 С.В. Борисов

Ведущий научный сотрудник
лаборатории кристаллохимии ИНХ СО РАН,
доктор химических наук

 Н.В. Подберезская

Ведущий научный сотрудник
лаборатории кристаллохимии ИНХ СО РАН,
доктор химических наук, профессор



С.Ф. Солодовников

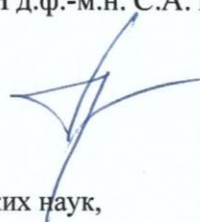
Зав. лабораторией кристаллохимии ИНХ СО РАН,
доктор физико-математических наук



С.А. Громилов

Подписи главного научного сотрудника д.ф.-м.н. С.В. Борисова, ведущего научного сотрудника д.х.н. Н.В. Подберезской, ведущего научного сотрудника д.х.н. С.Ф. Солодовникова и заведующего лабораторией кристаллохимии ИНХ СО РАН д.ф.-м.н. С.А. Громилова заверяю.

Ученый секретарь ИНХ СО РАН, д.х.н.



/О.А. Герасько/

Станислав Васильевич Борисов, доктор физико-математических наук,
01.04.18 - Кристаллография и кристаллофизика
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.

Нина Васильевна Подберезская, доктор химических наук, 02.00.04 – Физическая химия
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: podberez@niic.nsc.ru.

Сергей Федорович Солодовников, доктор химических наук, 02.00.01 – Неорганическая химия
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.

Сергей Александрович Громилов, доктор физико-математических наук, 02.00.04 – Физическая химия
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: grom@niic.nsc.ru.

Контактная информация:
630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3, ИНХ СО РАН
Телефон +7 (383) 330-94-66
podberez@niic.nsc.ru