

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Ордена Трудового
Красного Знамени Института химии силикатов им.
И. В. Гребенщикова Российской академии наук

д.т.н. _____

И. Ю. Кручинина

_____ 2020 г.

Заключение

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

Диссертация «Синтез, строение и свойства фаз в системе $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ »
выполнена в лаборатории структурной химии оксидов (ЛСХО) ИХС РАН.

В период подготовки диссертации соискатель Южно Валентина Анатольевна
работала в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена
Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И. В. Гребенщикова
Российской академии наук (с 2018 г. – в подчинении Министерства науки и высшего
образования Российской Федерации) в должности инженера-исследователя (2014-2015 г.),
младшего научного сотрудника (2015-2019 г.), научного сотрудника (с 2019 г. – по
настоящее время).

В 2014 г. окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования «Самарский государственный
университет» с присуждением квалификации «Химик» по специальности «Химия»
(диплом 106324 № 0419738).

С 01.09.2015 по настоящее время является аспирантом очной формы обучения по
специальности 02.00.04 – физическая химия (приказ № 99-к от 24.08.2015).

Справка об обучении (периоде обучения) и сдаче кандидатских экзаменов № 97-12
от 10.07.2020 г. выдана Федеральным государственным бюджетным учреждением науки
Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И. В.
Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН).

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук планируется к защите в совете Д 002.107.01, созданном при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук, Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор химических наук, Бубнова Римма Сергеевна. Работает главным научным сотрудником Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук, Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертационная работа Юхно Валентины Анатольевны на тему «Синтез, строение и свойства фаз в системе $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ » выполнена в соответствии с основными направлениями фундаментальных научных исследований Российской академии наук в рамках планов научных исследований ИХС РАН 2016–2018 г. «Разработка принципов доминирования анизотропии термических вибраций атомов в формировании кристаллической структуры, термических и оптических свойств» (уникальный номер темы: № 0097-2018-0002, № гос. регистрации: АААА-А16-116020210282-3), 2019–н/в «Кристаллохимические критерии создания новых оптических (нелинейно-оптических, лазерных, люминесцентных) материалов на основе боратов и боросиликатов» (уникальный номер темы: № 0097-2019-0013, № гос. регистрации: АААА-А19-119022290089-5). Проведенные исследования поддержаны грантами РФФИ №18-03-00679 А (автор – исполнитель проекта), №17-03-00887 А (автор – исполнитель проекта).

Актуальность

Актуальность диссертации Юхно В.А. по исследованию боросиликатов и боратов кальция обеспечивается высоким интересом к объектам исследования со стороны материаловедения в связи с широким применением в технике и электронике. Интерес к получению и изучению свойств данных веществ сохраняется на протяжении нескольких десятилетий благодаря использованию их в качестве люминофоров, низкотемпературных керамических материалов и биологически совместимых покрытий.

Личное участие автора в получении результатов, изложенных в диссертации

Личный вклад автора состоит в синтезе всех поликристаллических образцов и монокристаллов, определении параметров элементарных ячеек кристаллических фаз, обработке данных терморентгенографии и вычисления значений тензора термического расширения для всех образцов, уточнении кристаллических структур методом Ритвельда при повышенных температурах. Автор принимал участие в постановке задач и обработке результатов данных термического анализа. Обсуждение и интерпретация результатов

исследования, написание статей проводилось совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

Степень достоверности результатов проведенных исследований

Достоверность результатов обусловлена: использованием сертифицированной современной аппаратуры; расшифровкой и уточнением кристаллических структур; использованием *in situ* методов (терморентгенографии и термического анализа) для исследования термического поведения.

Научная новизна результатов исследования

1. Расшифрована кристаллическая структура низкотемпературного моноклинного полиморфа β - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$. Она образована боросиликатными цепями из связанных по вершинам полиэдров, частично заселенных по кислороду BO_3 и SiO_4 (заселенность позиций кислорода варьирует от 0.67 до 1). 2. Впервые на основе боросиликата $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ синтезированы три ряда новых твердых растворов: с гетеровалентными замещениями: ряд (I) $\text{Ca}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.74$), анионные замещения $\text{Si}^{4+}\text{O}_4 \rightarrow \text{B}^{3+}\text{O}_3$; ряды (II) $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_{x\Box 0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ и (III) $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Er}_{x\Box 0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$, допированные *REE*-ионом активатором ($3\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{REE}^{3+} + \Box$); определены пределы их изоморфной смесимости и фазовые переходы методами терморентгенографии, термического анализа, высокотемпературной рамановской спектроскопии. 3. Впервые уточнены кристаллические структуры допированных иттербием твердых растворов $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_{x\Box 0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ с $x = 0.2$ и 0.3 в ромбической сингонии, пр. гр. *Pnma*. 4. Впервые расшифрована кристаллическая структура низкотемпературного полиморфа β - $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ (моноклинная сингония, пр. гр. *P2₁/c*) по рентгендифракционным данным шестикратно двойникового кристалла. 5. Обнаружены полиморфные переходы $\gamma \leftrightarrow \beta' \leftrightarrow \alpha$ в $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$. Уточнена структура высокотемпературного α -полиморфа $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ при 600°C методом Ритвельда. 6. Впервые получены люминесцентные характеристики $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8:\text{REE}$, $\text{REE} = \text{Yb}$ и Er . 7. Впервые определены главные значения тензора термического расширения 11 боросиликатов и 5 боратов кальция.

Научная и практическая значимость

. Знание термического поведения и фазовых отношений боросиликатов (в т. ч. термического расширения) необходимо для создания новых материалов с заданными свойствами. Структурные данные для боросиликатов β - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_{x\Box 0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ ($x = 0.2$ и 0.3) и β - $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ включены в международную базу структурных данных Cambridge Crystal Structure Database (## 1997576, 1997659, 1997660, 1997580-CCSD) и используются в качестве примеров в курсах лекций по кристаллохимии (СПбГУ, ИХС РАН). Получены люминесцентные характеристики $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8:\text{REE}$, $\text{REE} = \text{Yb}$ и Er .

Ценность научных работ соискателя Южно В. А. заключается в том, что они вносят существенный вклад в терموкристаллохимию боратов и боросиликатов кальция. В системе $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ определены две новые кристаллические структуры ($\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ и $\beta\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$). На основе $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ синтезированы три новые серии твердых растворов, в которых обнаружены различные полиморфные переходы с изменением температуры и количества допирующего иона, получены их люминесцентные характеристики, что представляет как фундаментальный, так и практический интерес. Исследовано термическое поведение 11 боросиликатов и 5 боратов кальция, в т. ч. рассчитаны коэффициенты термического расширения, включая главные значения тензора, что также является важной характеристикой для функциональных материалов на их основе.

Специальность, которой соответствует диссертация

Диссертация Южно Валентины Анатольевны соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия (п. 1 – Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ, п. 2 – Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов, п. 5 – Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений).

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем

Основное содержание диссертационной работы представлено в 16 публикациях, включая 5 статей в рецензируемых научных журналах из Перечня ВАК и систем цитирования Web Of Science, Scopus, и тезисах 11 докладов.

Статьи в рецензируемых научных журналах:

1. Бубнова, Р.С. Кристаллическая структура низкотемпературной модификации $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, фазовый переход и термическое расширение обеих модификаций / Р.С. Бубнова, С.Н. Волков, **В.А. Южно**, М.Г. Кржижановская // Физика и химия стекла. – 2016. – Т. 42. – № 4. – С. 483-494.
2. **Южно, В.А.** Новые твердые растворы $\text{Ca}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ / В.А. Южно, М.Г. Кржижановская, Р.С. Бубнова // Физика и химия стекла. – 2017. – Т. 43. – № 5. – С. 547-550.

3. Volkov, S. β -Ca₁₁B₂Si₄O₂₂: Six-fold twinning, crystal structure and thermal expansion / S. Volkov, V. Yukhno, R. Bubnova, V. Shilovskikh // Zeitschrift für Kristallographie, Crystalline Materials. – 2018. – Vol. 233. – No. 6. – P. 379-390.

4. Yuhno, V.A. Novel solid solutions of Ca_{3-1.5x}Yb_xB₂SiO₈: Synthesis, crystal structure, luminescence and thermal properties / V.A. Yuhno, R.S. Bubnova, A.V. Povolotskiy, S.N. Volkov, I.E. Kolesnikov, M.G. Krzhizhanovskaya, V.L. Ugolkov // Solid State Sciences. – 2018. – Vol. 83. – P. 82-89.

5. Юхно, В.А. Новые твердые растворы Ca_{3-1.5x}Er_xB₂SiO₈: Синтез, фазовый переход под воздействием изоморфных замещений и температуры, термическое расширение и люминесцентные свойства полиморфов / В.А. Юхно, А.В. Поволоцкий, М.Г. Кржижановская, И.Е. Колесников, Р.С. Бубнова // Физика и химия стекла. – 2020. – Т. 46. – № 5. – С. 497-508.

Тезисы докладов научных конференций:

1. Юхно, В.А. Синтез, допирование и фазовый переход в боросиликате Ca₃B₂SiO₈ / В.А. Юхно, С.Н. Волков, М.Г. Кржижановская, Р.С. Бубнова // Конференция «Инновационно-технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо-Западного Региона России». – Санкт-Петербург, 2015. – С.75.

2. Юхно, В.А. Люминесцентные свойства и фазовый переход боросиликата Ca₃B₂SiO₈ / В.А. Юхно, С.Н. Волков, А.В. Поволоцкий, Р.С. Бубнова // VII Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования». – Екатеринбург, 2015. – С.137.

3. Юхно, В.А. Фазовый переход в Ca₃B₂SiO₈ / В.А. Юхно, С.Н. Волков, Р.С. Бубнова // Научная конференция «Неорганическая химия – фундаментальная основа материаловедения керамических, стеклообразных и композиционных материалов». – Санкт-Петербург, 2016. – С.16.

4. Юхно, В.А. β -Ca₃B₂SiO₈ и твердые растворы на основе / В.А. Юхно, С.Н. Волков, Р.С. Бубнова, М.Г. Кржижановская // Региональная конференция Инновационно-технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо-Западного Региона России. – Санкт-Петербург, 2016. – С. 118.

5. Волков, С.Н. Кристаллическая структура низкотемпературной модификации β -Ca₃B₂SiO₈, фазовый переход и термическое расширение низко- и высокотемпературной модификаций / С.Н. Волков, В.А. Юхно, Р.С. Бубнова, М.Г. Кржижановская // VIII Национальная кристаллохимическая конференция. – Суздаль, 2016. – С.238.

6. Юхно, В.А. Стабилизация ромбической модификации $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ ионами Yb и ее структура/ В.А. Юхно, С.Н. Волков, Р.С. Бубнова // Первый Российский кристаллографический конгресс. –Москва, 2016 – С. 113.
7. Горелова, Л.А. Температурная эволюция структурно-химической сложности боросиликатов кальция/ Л.А. Горелова, В.А. Юхно [et al.] // Первый Российский кристаллографический конгресс. – Москва, 2016. – С. 68.
8. Bubnova, R. Thermal Expansion of Alkaline-Earth Borates / R. Bubnova, V. Yuxhno, M.G. Krzhizhanovskaya, S. Filatov // 32nd European Crystallographic Meeting ECM 32. – Vienna, Austria, 2019. – P. 260.
9. Юхно, В.А. Синтез, строение и свойства люминофоров на основе $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8:\text{REE}$ ($\text{REE} = \text{Yb}, \text{Er}, \text{Eu}$). / В.А. Юхно, С.Н. Волков, И.Е. Колесников [et al.] // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Санкт-Петербург, 2019. –С.534
10. Юхно, В.А. Синтез, кристаллическая структура и термическое расширение боросиликата $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ / В.А. Юхно, С.Н. Волков, Р.С. Бубнова // Научные чтения Кристаллохимия в пространстве и времени. – Москва, 2019. – С.107
11. Юхно, В.А. Новые боросиликаты в системе $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$: кристаллические структуры, термические и люминесцентные свойства / В.А. Юхно, С.Н. Волков, Р.С. Бубнова // XVII Молодежная конференция ИХС РАН. – Санкт-Петербург, 2019. – С.120-121.

Диссертация Юхно Валентины Анатольевны на тему «Синтез, строение и свойства фаз в системе $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ » представляет собой самостоятельно выполненную автором научно-квалификационную работу, результаты которой обеспечивают решение важных фундаментальных и прикладных задач, вносят вклад в развитие физической химии оксидных систем. Она полностью соответствует критериям положения "О порядке присуждения ученых степеней" (вместе с "Положением о присуждении ученых степеней"), утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842 (ред. от 01.10.2018, с изм. от 26.05.2020), предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук.

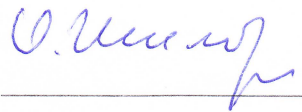
По результатам рассмотрения диссертации «Синтез, строение и свойства фаз в системе $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ » принято следующее заключение:

Диссертация «Синтез, строение и свойства фаз в системе $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ » Юхно Валентины Анатольевны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

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

На совместном заседании научно-методических советов ИХС РАН № 5 от «2» июля 2020 г. присутствовало 29 человек, в том числе членов-корреспондентов РАН – 1 чел., докторов наук – 5 чел., кандидатов наук – 14 чел. Результаты открытого голосования: «за» – 29 чел., «против» – нет, «воздержалось» – нет.

Председатель совместного
заседания научно-
методических советов ИХС
РАН



Шилова О.А., д.х.н., г.н.с., зам.
директора ИХС РАН по научной
работе

Секретарь заседания



Арсентьев М.Ю., к.х.н., ст.н.с.