

«УТВЕРЖДАЮ»  
Директор Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Института общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова  
Российской академии наук (ИОНХ РАН)



член-корреспондент РАН  
В. К. Иванов

2020 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Южно Валентины Анатольевны:  
**«Синтез, строение и свойства фаз в системе  $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ »**,  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по  
специальности 02.00.04 – физическая химия

**Актуальность темы диссертационной работы.** Боросиликаты и бораты щелочноземельных металлов в последнее время привлекают к себе внимание как перспективные функциональные материалы с люминесцентными, нелинейно-оптическими и другими полезными свойствами, в частности, некоторые боросиликаты, среди которых  $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ , являются биосовместимыми материалами. Поиск и создание новых материалов на основе боросиликатов и боратов кальция невозможны без владения информацией о их фазообразовании, полиморфных превращениях, кристаллическом строении, а также данных о изоморфной емкости их кристаллических структур, что определяет актуальность темы диссертации.

Целью работы является поиск, синтез и исследование новых фаз, кристаллических структур и термического поведения боросиликатов и боратов системы  $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , а также анализ корреляций «состав – структура – термическое расширение». Данная цель достигнута диссертанткой благодаря грамотному выбору объектов и методов исследования. Объектами исследования являются ~ 35 составов –

фигуративных точек изучаемой системы, некоторые из которых уже известны как химические соединения, но их структурные данные отсутствовали. Три из них оказались полиморфами и были структурно охарактеризованы по данным монокристалльной и порошковой рентгеновской дифракции.

**Научная новизна и значимость результатов и выводов диссертационной работы.** Все экспериментальные результаты являются новыми. Особенно хочется отметить следующие результаты: расшифровку структур низкотемпературных полиморфов  $\beta$ - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$  и  $\beta$ - $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ , а также высокотемпературного  $\alpha$ - $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ; изучение  $\beta \leftrightarrow \alpha$  полиморфных переходов I рода в  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ , происходящих с повышением симметрии и снятием сверхструктуры; обнаружение и изучение полиморфных переходов  $\gamma \leftrightarrow \beta' \leftrightarrow \alpha$  в  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$  и уточнение структуры нового полиморфа  $\alpha$ - $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ; обнаружение и синтез образцов трех рядов новых твердых растворов с гетеровалентными замещениями (I)  $\text{VO}_3 \leftrightarrow \text{SiO}_4$  в ряду  $\text{Ca}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0.74$ ); (II)  $\text{Ca} \leftrightarrow \text{Yb} + \square$  в ряду  $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_{x/0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$  и (III)  $\text{Ca} \leftrightarrow \text{Yb} + \square$  в ряду  $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Er}_{x/0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ ; определение пределов их изоморфной смесимости и фазовых моноклинно-ромбических переходов, уточнение кристаллических структур допированных иттербием твердых растворов ряда (II) с  $x = 0.2$  и  $0.3$  в ромбической сингонии, пр. гр. *Rnma*, характеристика люминесцентных свойств  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8:\text{REE}$ , где  $\text{REE} = \text{Yb}$  и  $\text{Er}$ ; и исследование термического расширения 11 боросиликатов и 5 боратов кальция.

**Практическая значимость полученных автором результатов.** Новые структурные данные депонированы в международные базы данных, в частности депонированы в базу структурных данных CCDC и имеют соответствующие номера. Некоторые фазовые переходы и структуры могут использоваться в курсах лекций и войти в учебники по кристаллохимии как примеры. Получены новые люминофоры на основе твердых растворов  $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_{x/0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$  и  $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Er}_{x/0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ .

**Структура диссертация.** Диссертация состоит из введения; шести глав, основных результатов (заключения), списка публикаций диссертантки по теме диссертации, списков сокращений и условных обозначений и списка использованной литературы. Работа изложена на 129 страницах, содержит 59 рисунков, 26 таблиц и список использованной литературы из 121 источника.

**Во введении** автор обосновывает актуальность проблемы, формулирует цели, задачи исследования и выбранные подходы для их решения, что позволяет понять направленность отдельных этапов исследования; показывает научную новизну и практическую значимость полученных результатов.

**Первая глава** диссертации посвящена обзору имеющихся в литературе данных о кристаллическом строении и фазовых равновесиях в тройных системах  $MO-B_2O_3-SiO_2$ , где  $M = Ca, Sr$ , а также по термическому расширению боратов магния и бария. Приведенный обзор позволяет представить степень изученности материала и обосновать актуальность работы и сформулировать задачи исследования.

**Вторая глава** посвящена описанию методов синтеза и экспериментального оформления работы.

**В третьей главе** представлены результаты синтеза, экспериментов по изучению кристаллической структуры низкотемпературной модификации  $\beta-Ca_3B_2SiO_8$ . Показано, существование обратимого фазового перехода  $\beta \leftrightarrow \alpha-Ca_3B_2SiO_8$ . Определена структура  $\beta-Ca_3B_2SiO_8$  и установлено, что разупорядочение полиэдров  $TO_x$  ( $T = B, Si; x = 3-4$ ) является главным отличием низко- и высокотемпературной модификаций. Изучено термическое расширение двух модификаций боросиликата  $Ca_3B_2SiO_8$ . Установлено существование широкого ряда твердых растворов  $\beta-Ca_3B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2}$ ,  $0 < x < 0.74$ , и изучены их полиморфные превращения.

**В четвертой главе** изложены результаты экспериментов по допированию боросиликата  $Ca_3B_2SiO_8$  редкоземельными ионами  $Yb^{3+}$  и  $Er^{3+}$ . Установлено, что при малом количестве допанта твердые растворы имеют моноклинную сингонию и структурно подобны  $\beta-Ca_3B_2SiO_8$ . Увеличение содержания ионов  $REE^{3+}$  приводит к морфотропному переходу (моноклинный  $\leftrightarrow$  ромбический). При этом ромбические твердые растворы структурно подобны модификации  $\alpha-Ca_3B_2SiO_8$ . Также показано, что в синтезированных твердых растворах при увеличении температуры происходит полиморфный переход, аналогичный  $\beta \leftrightarrow \alpha-Ca_3B_2SiO_8$ . Обсуждается влияние гетеровалентного замещения  $Ca^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$  ( $Er^{3+}$ ) на кристаллическую структуру твердых растворов, а также температуру полиморфного перехода и положение морфотропного перехода. Подробно

описаны люминесцентные свойства твердых растворов и их зависимость от концентрации  $REE^{3+}$ .

**В пятой главе** представлены результаты синтеза, исследования кристаллической структуры и термического расширения низкотемпературной фазы боросиликата  $Ca_{11}B_2Si_4O_{22}$ . Исследованный в работе кристалл  $\beta$ - $Ca_{11}B_2Si_4O_{22}$  представлял собой двойник, образованный шестью доменами. Уточнение структуры  $\beta$ - $Ca_{11}B_2Si_4O_{22}$  показало, что боросиликат структурно подобен минералу сперриту,  $Ca_5(SiO_4)_2CO_3$ . Установлено, что незначительную анизотропию термического расширения  $\beta$ - $Ca_{11}B_2Si_4O_{22}$  можно объяснить ориентацией жестких  $[BO_3]$  групп в структуре, что соответствует основному принципу высокотемпературной кристаллохимии боратов.

**В шестой главе** представлены результаты исследования термического поведения четырех боратов кальция  $Ca_3B_2O_6$ ,  $Ca_2B_2O_5$ ,  $CaB_2O_4$ ,  $CaB_4O_7$ . Обнаружены полиморфные переходы  $\gamma \leftrightarrow \beta' \leftrightarrow \alpha$  в борате  $Ca_2B_2O_5$  и решена кристаллическая структура высокотемпературной фазы  $\alpha$ - $Ca_2B_2O_5$  при  $600^\circ C$ . Определены главные значения тензора термического расширения для всех синтезированных боратов. Опираясь на данные для боратов других щелочноземельных металлов (Mg, Sr, Ba) выявлены закономерности изменения температуры плавления и объемного термического расширения от содержания  $B_2O_3$ , радиуса катиона, структурной сложности, а также от остаточного заряда полианиона, рассчитанного на один полиэдр.

Оценивая диссертацию в целом, необходимо, прежде всего, отметить большой объем экспериментальных исследований.

**Достоверность** результатов работы подтверждается воспроизводимостью результатов и обеспечивается использованием современной аппаратуры и методов исследования в Ресурсных центрах СПбГУ; расшифровкой и уточнением кристаллических структур; использованием *in situ* методов (терморентгенографии, термического анализа, высокотемпературного комбинационного рассеяния) для исследования термического поведения.

**Степень обоснованности научных положений и выводов.** Основные результаты исследования боросиликатов кальция, представленные в

диссертации, обеспечиваются использованием комплекса взаимодополняющих методов исследования, выполненных на современном оборудовании (методы рентгеновской дифракции моно- и поликристаллов, терморентгенографии, термического анализа, спектроскопии, и др.). На этом основании научные положения и выводы диссертации представляются обоснованными и принципиальных возражений не вызывают. Выводы работы адекватно отражают ее содержание, в целом, обоснованы надежными экспериментальными результатами. Результаты работы могут быть рекомендованы для изучения и использования в профильных организациях, в частности в МГУ, СПбГУ и др.

Серьезных возражений по представленной работе нет, хотя, естественно, возникает ряд замечаний и пожеланий:

1. Все рассматриваемые в работе образцы боросиликатов были получены методом кристаллизации из расплава. При использовании этого метода велика вероятность получения метастабильных фаз. Однако в диссертации не указано, как автор подтверждал стабильность полученных соединений. Также, учитывая метод синтеза образцов и инконгруэнтный характер плавления синтезированных соединений было бы желательно подтвердить соответствие их состава приписываемому, но в работе отсутствует указание на подобную процедуру.

2. При описании полиморфных переходов в боросиликатах было бы полезно наряду с данными терморентгенографии показать также кривые ДСК. Особенно интересно было бы сравнить результаты этих методов для образцов ряда (I) твердых растворов  $\text{Ca}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ , а также точек со стехиометрией  $4\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  и  $5\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

3. Особый интерес вызывает выявленное в  $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\text{B}_2\text{SiO}_8$  подобие моноклинно-ромбических переходов под влиянием температуры (полиморфный переход) и при катионном замещении (морфотропный переход). Однако, в случае температурного перехода, параметры и объем элементарной ячейки соединения возрастают с повышением температуры, что, по-видимому, и вызывает переход; в случае морфотропного перехода катионы Ca замещаются меньшими по размеру ионами редкоземельных

элементов *REE*, в результате чего объем элементарной ячейки отчетливо уменьшается. Как можно объяснить данное несоответствие?

4. Есть несколько технических замечаний и замечаний по оформлению, приведем некоторые из них.
  - 4.1. В тексте встречаются неудачные словосочетания. Например, «повышение полимеризации», было бы лучше использовать «повышение степени полимеризации» или «повышение степени конденсации». Также не понятно, каким образом температура плавления и термическое расширение определяют «прочностные» свойства. Вероятно, вместо «прочностных» лучше было бы использовать другой термин.
  - 4.2. **С. 48, последний абзац.** К сожалению, на рисунках структуры (рис. 3.3, 3.4, 4.6) не обозначены атомы кислорода, соответственно довольно сложно увидеть вытянутые эллипсоиды O17-O20, упоминаемые при описании  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>B<sub>2</sub>SiO<sub>8</sub>.
  - 4.3. Выбранная проекция на **рисунке 5.6** для сопоставления  $\beta$ -Ca<sub>11</sub>B<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>22</sub> и сперрита Ca<sub>5</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> представляется неудачной, она ненаглядна, дополнительную наполовину заполненную позицию для Ca разглядеть сложно, значительно наглядней проекция на рис. 5.5. Не ясно, расщепляется ли кислород (O6 и O7) в тетраэдре SiO<sub>4</sub> в сперрите.

Перечисленные недостатки не снижают качества диссертации и не влияют на общую положительную оценку работы в целом.

Изложенный в диссертации материал представляет собой результаты законченной научно-квалификационной работы, новые результаты, полученные В.А. Юхно, оригинальны, обладают научной новизной и практически значимы, вносят вклад в кристаллохимию неорганических соединений, служат созданию физико-химических основ разработки новых функциональных материалов. Основные научные результаты и выводы достаточно широко освещены в печати (5 статей опубликованы в научных журналах, индексируемых международными базами данных Web of Science, Scopus, а также рекомендованных ВАК) и апробированы на международных, российских конференциях и симпозиумах.

Представленная диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия и 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, а ее автор, Южно Валентина Анатольевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв обсужден и одобрен на семинаре Лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН, протокол № 11/5 от 25.11.2020.

главный научный сотрудник  
Лаборатории синтеза функциональных материалов  
и переработки минерального сырья,  
ФГБУН Института общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН,  
доктор химических наук  
(02.00.04 – физическая химия)

А.В. Егорышева



Сведения о ведущей организации:  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова  
Российской академии наук (ИОНХ РАН)  
Адрес: 119991, Москва. Ленинский пр-т, 31  
Тел.: +7-495-9520787  
E-mail: info@igic.ras.ru