

Отзыв официального оппонента

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

Актуальность темы диссертационной работы Валентины Анатольевны Юхно не вызывает сомнений: работа направлена на решение фундаментальной научной задачи – создания физико-химических основ и разработку кристаллохимических критериев для поиска новых функциональных материалов на основе боросиликатов и боратов кальция, а именно на синтез, исследование кристаллической структуры и свойств новых боросиликатов и фаз с неизвестной ранее структурой. В диссертационной работе изучены термические и спектрально-оптические свойства. Боросиликаты щелочноземельных металлов проявили себя как перспективные матрицы для люминофоров, некоторые боросиликаты кальция относятся к классу успешно используемых биосовместимых материалов.

Широкий спектр поставленных диссертанткой задач обусловил разнообразие примененных экспериментальных методов. Очевидно, что основным среди них является рентгеновская дифракция в широком интервале температур. Цель в значительной степени достигнута автором благодаря проведению фундаментальных исследований: начиная от оптимизации условий синтеза и роста монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа, включая расшифровку их кристаллических структур, исследование фазовых переходов, в частности полиморфных переходов, а также изучение спектроскопических свойств для некоторых фаз в широком спектральном диапазоне при повышенных температурах.

Научная новизна и значимость полученных результатов определяется, прежде всего, тем, что подобные работы ранее не проводились. По сути, диссертация направлена на развитие исследований фазовых преобразований кристаллов на структурном уровне в условиях переменных температур и/или химического состава, т. е. на выявление структурной природы термического расширения и фазовых переходов, что до сих пор встречается не часто. Полученные автором научные результаты являются новыми – пять новых структур, открыты новые фазовые переходы, предложена интерпретация их структурной природы и т.д.. Новые полиморфы и ряды твердых растворов, полученные под воздействием температуры или изменения химического состава, структурно охарактеризованы, данные депонированы в Кембриджскую базу структурных данных CSD.

Наиболее важными представляются следующие результаты:

Несомненным достоинством диссертации является ее цельность, в основном, работа посвящена систематическим исследованиям семейства фаз $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ – расшифровке кристаллической структуры низкотемпературного полиморфа $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ и обратимого фазового моноклинно-ромбического перехода I рода с повышением температуры и с изменением химического состава, происходящего в этом семействе. Автор показала, что в упорядоченном моноклинном полиморфе $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ с большой ячейкой (несколько неэквивалентных боросиликатных цепей) с возрастанием температуры происходит повышение симметрии и исчезновение сверхструктуры в ромбическом разупорядоченном (одна цепочка) α -полиморфе в результате возрастания тепловых вибраций атомов и подвижности атомов кислорода. На основе боросиликата $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ синтезированы три новых ряда твердых растворов, в которых в результате гетеровалентных замещений происходят аналогичные обратимые моноклинно-ромбические переходы I рода, обусловленные изменением размера ионов ($\text{Ca} \leftrightarrow \text{Yb}$, $\text{Ca} \leftrightarrow \text{Er}$) и анионных групп ($\text{SiO}_4 \leftrightarrow \text{VO}_3$).

Несомненной удачей можно считать расшифровку кристаллической структуры низкотемпературного полиморфа $\beta\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$, известного как перспективный биосовместимый материал. Однако за этой удачей стоит нелегкий труд по выращиванию монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа, как и в случае $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$.

Можно высоко оценить результаты анализа кристаллического строения боратов магния, кальция, стронция и бария разной размерности и строения в сопоставлении с их температурой плавления и термическим расширением. Представляется важным вывод о практически линейном понижении температуры плавления в зависимости от уменьшения величины остаточного заряда одного треугольного / тетраэдрического радикала в ряду боратов разной размерности, построенных из треугольников и тетраэдров. Чтобы проанализировать эти данные диссертантка определила термическое расширение пяти боратов, более того, уточнила структуру высокотемпературного полиморфа $\alpha\text{-Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ при $600\text{ }^\circ\text{C}$ методом Ритвельда.

Практическая значимость полученных результатов. Хочется отметить, что до сих пор, за исключением работ кафедры кристаллографии и ИХС РАН, публикуется не так много результатов исследований термического расширения кристаллических веществ, проводимых с расчетом главных значений тензора – важного для практики свойства, знание о котором необходимо при использовании материалов в условиях изменяемых температур. В настоящей работе определены главные значения тензора термического расширения 11 боросиликатов и 5 боратов кальция. Новые структурные данные для четырех боросиликатов депонированы в международную Кембриджскую базу структурных данных CSD.

Полученные автором результаты могут быть рекомендованы для изучения и использования в научно-исследовательской практике следующих организаций: Институт

неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН (Новосибирск), Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (Москва), Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе (Санкт-Петербург), Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Национальный Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Санкт-Петербургский государственный университет, Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" РАН (Москва), Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) и других научных и образовательных организациях РФ. Полученные в работе результаты представляют также большой интерес при разработке учебных курсов по вопросам современного материаловедения в физической химии твердого тела.

Степень достоверности экспериментальных результатов и обоснованности научных выводов, представленных в диссертации, обеспечивается использованием в качестве объектов исследования надежно охарактеризованных образцов, а также использованием взаимодополняющих, современных методов исследования рентгеноструктурного анализа и колебательной спектроскопии, терморентгенографии и термического анализа вплоть до комбинационного рассеяния света в широком интервале температур. На этом основании научные положения и выводы диссертации представляются обоснованными и принципиальных возражений не вызывают.

Оценка содержания диссертации, ее завершенности. В целом работа В.А. Южно является современным законченным научным исследованием. Совокупность результатов по изучению боросиликатов кальция, полученных в диссертационной работе, следует рассматривать как научное достижение в области физикохимии неорганических функциональных материалов.

Структура диссертации: диссертация начинается с введения, аналитический обзор литературы по теме диссертации приведен в главе 1, описание методов и подходов к синтезу и исследованиям изложены в главе 2, полученные результаты представлены в главах 3–6, основные результаты завершают текст диссертации, далее содержатся публикации по теме диссертации, список сокращений и условных обозначений, список использованной литературы (121 наименование).

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна, практическая значимость полученных результатов, перечислены методы экспериментальных исследований, использованные при выполнении данной научной работы, приведены положения, выносимые на защиту. **В первой главе** приведен обзор научной литературы по теме диссертации, выявлены пробелы в исследованиях, предшествующих данному исследованию, и сформулированы основные задачи. **В главе 2** изложены методы и подходы

к синтезу (твердофазный, кристаллизация из расплава) и исследованиям полученных образцов – порошковая (рентгенофазовый анализ, метод Ритвельда) и монокристаллическая (рентгеноструктурный анализ) дифракция, порошковая терморентгенография, термический анализ и термогравиметрия, оптическая спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния. В главе 3 подробно изложены результаты расшифровки структуры моноклинного полиморфа β -Ca₃B₂SiO₈, исследования термического полиморфного обратимого перехода $\beta \leftrightarrow \alpha$ -Ca₃B₂SiO₈, исследования ряда новых твердых растворов β -Ca₃B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2}, кристаллизующихся в моноклинной сингонии в интервале $0 < x < 0.74$ и переходящих в ромбические α -Ca₃B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2} с повышением температуры. С увеличением содержания В₂О₃ температура перехода повышается (490-540 °С). В главе 4 показано развитие исследований на основе боросиликата Ca₃B₂SiO₈: синтезированы две новые серии твердых растворов при замещениях Ca \leftrightarrow REE Ca_{3-1.5x}REE_x□_{0.5x}B₂SiO₈, где REE = Yb, Er, изучены $\beta \leftrightarrow \alpha$ -фазовые переходы, происходящие с изменением химического состава, выявлены области гомогенности, определены структуры двух твердых растворов, изучено термическое расширение обоих полиморфов и люминесцентные свойства. Глава 5 посвящена синтезу и исследованиям низкотемпературного полиморфа β -Ca₁₁B₂Si₄O₂₂: расшифровке кристаллической структуры, близкой по строению минералу сперриту Ca₅(SiO₄)₂CO₃, и термическому расширению. В главе 6 изложены результаты термического расширения боратов кальция и сопоставления полученных данных с термическим расширением боратов других щелочноземельных металлов и их кристаллическим строением. Выявлены закономерности: уменьшение величины остаточного заряда одного треугольного / тетраэдрического радикала приводит к практически линейному понижению температуры плавления и термического расширения в ряду боратов; примечательно, что появление в данных боратах тетраэдров, начиная с остаточного заряда 0.5 не нарушает линейности.

Хотелось бы с удовлетворением отметить большой объем работы, выполненный диссертанткой. Автором получено свыше 100 образцов (более 35 точек различного состава), все они охарактеризованы рентгенофазовым анализом, многие – термическим анализом и терморентгенографией; для фаз с неизвестной структурой определены кристаллические структуры, изучены люминесцентные свойства.

При ознакомлении с содержанием диссертации принципиальных замечаний не возникло, но появились некоторые вопросы и пожелания:

1. **С. 44.** При описании образцов со стехиометрией 4CaO–В₂О₃–SiO₂ и 5CaO–В₂О₃–SiO₂ желательно указать условия синтеза образцов в данной работе и в литературе.
2. **Относительно терминологии.** В диссертации при описании структур встречается термин «ориентационное упорядочение – разупорядочение», что разупорядочивается в структуре? Встречаются также «разупорядоченные цепи» и «псевдоцепи». Описания расплывчаты. Хотелось бы услышать от диссертантки, что под

этими терминами подразумевается, в диссертации предложенные определения неочевидны. Следовало бы начинать с точных определений. Несколько примеров:

– **С. 47, первый абзац.** При описании структуры моноклинного полиморфа β - $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{SiO}_8$ встречается фраза «... катионы В/Si разупорядочены по 8 независимым позициям», при этом возможны варианты разупорядочения, хотя здесь это, по видимому, означает, что атомы В и Si статистически занимают эти позиции, каждая в соотношении 0.67 В и 0.33 Si в соответствии со стехиометрией, что следовало бы указать. Заметим, это пояснение появляется, но только на 55 и 60 страницах диссертации.

– **С. 51, последний абзац.** При описании кристаллической структуры β - $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{SiO}_8$ используется термин «ориентационное упорядочение псевдоцепей». Там же появляется фраза «Образуя боросиликатные псевдоцепочки, группы TO_x не меняют свою ориентировку вдоль оси b в структуре β - $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{SiO}_8$, а меняют ее вдоль осей a и c , приводя к формированию сверхструктуры. ... Группы TO_x чередуют свою ориентировку вдоль оси b ». Фразы требуют пояснения.

– **С. 52, первый абзац:** «Способность боросиликатных полиэдров менять свою ориентировку ранее была обнаружена в твердых растворах $\text{Sr}_3\text{V}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$...». Что под этим подразумевается?

– **С. 63, последняя строка:** Описание структуры ромбических твердых растворов $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\text{V}_{2-x}\text{SiO}_8$ с $x = 0.2$ и 0.3 начинается фразой «основой структур являются разупорядоченные боросиликатные псевдоцепочки», требуется пояснение.

3. Есть несколько технических замечаний и замечаний по стилю, приведем одно из них.

– 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 в β - $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{SiO}_8$ ранее.

Приведенные замечания не снижают общего хорошего впечатления от диссертации в целом, они не затрагивают существа данной работы.

Резюме. В заключение необходимо сказать, что изложенный в диссертации материал представляет собой результат законченной квалификационной работы с перспективно поставленной и решенной фундаментальной научной задачей. Диссертационная работа В.А. Юхно представляет собой комплексное исследование боросиликатов кальция, глубокий анализ структурных преобразований кристаллов в процессе их термических фазовых переходов, базирующийся на монокристалльных и порошковых рентгенодифракционных данных. Это глубокое и детальное исследование причем его компоненты – физическая химия и кристаллохимия органично дополняют друг друга. В этом смысле работа представляется как современный подход к физико-химическим исследованиям, которые базируются на результатах численных методов анализа. Защищаемые положения и выводы работы научно обоснованы и убедительны, каждое из

