

ОТЗЫВ
официального оппонента на диссертационную работу
Бирюкова Ярослава Павловича
«Бораты Fe(II,III), Lu и Ba: синтез, кристаллическая структура, термические,
магнитные и люминесцентные свойства»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность темы диссертации. Диссертационная работа Я.П. Бирюкова направлена на исследование терموкристаллохимии боратов железа смешанной валентности и новых двойных боратов бария и лютетия, ранее крайне мало изученных. Бораты железа обладают многими полезными свойствами и широко известны, главным образом, за счет проявляемых ими магнитных свойств; например, система BaO–Lu₂O₃–V₂O₅ перспективна для разработки и создания новых матриц для люминофоров. Следует подчеркнуть, что исследование боратов железа смешанной валентности осложнено ограниченными возможностями дифракционных методов. Применение мёссбауэровской спектроскопии в совокупности с рентгеновской дифракцией позволяет решить эту проблему. Конкретно, рецензируемая работа посвящена получению новых и известных боратов систем FeO–Fe₂O₃–V₂O₅ и BaO–Lu₂O₃–V₂O₅, исследованию их кристаллического строения, термических, магнитных и спектрально-оптических свойств.

Цели работы определили выбор разнообразных методов исследования. Основным методом служит порошковая рентгеновская дифракция. Следует отметить, что независимое использование терморентгенографии, термомёссбауэровской спектроскопии, а также термического анализа, привело к разработке оригинального подхода, заключающегося в изучении происходящих в этих боратах, с ростом температуры, магнитных фазовых переходов, процессов окисления Fe²⁺ до Fe³⁺. Число таких комплексных исследований, представленных в литературе, невелико, и несомненно, что результаты автора являются определенным достижением, особенно в методической части.

Научная новизна и значимость. Диссертантом были исследованы четыре бората системы FeO–Fe₂O₃–V₂O₅: изучено термическое поведение каждого из них, для трёх измерены магнитные свойства, уточнены кристаллические структуры двух природных боратов – для природных боратов смешанной валентности вонсенита и халсита – уточнены кристаллические структуры, для которых определено распределение катионов Fe²⁺ и Fe³⁺, а также Sn⁴⁺ по позициям структуры с использованием данных мёссбауэровской спектроскопии, показано, что окисление Fe²⁺ до Fe³⁺ приводит к разложению минералов на α-Fe₂O₃ и варвикита (Mg,Fe)²⁺Fe³⁺(BO₃)O.

Система $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ перспективна для поиска новых материалов, обладающих, преимущественно, люминесцентными свойствами, в частности, в данной системе диссертантом обнаружены и структурно охарактеризованы два новых бората, моноклинный нового структурного типа $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$ и кубический $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$, а также измерены люминесцентные свойства ряда твердых растворов $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}:\text{Eu}$ и на его основе мож красноизлучающий люминофор. Особо следует отметить исследование серии полиморфных переходов в LuVO_3 в бинарной системе $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. Диссертант предложил последовательность переходов π (псевдоволластонитоподобный полиморф) \leftrightarrow VT (незакаливаемый высокотемпературный) \leftrightarrow β (кальцитоподобный).

Практическая значимость. Большинство боратов, исследованных в диссертации, перспективны для практических приложений (элементы мессбауэровских источников синхротронного излучения, электродные материалы в газовых сенсорах, люминофоры и др.), причем некоторые из них уже применяются; они также могут находить применение и в условиях переменных температур. Соответственно, знание термических свойств указанных материалов является необходимым для выявления фундаментальных зависимостей «состав–структура–свойства».

(1) Хорошие результаты дает развиваемый в рецензируемой работе подход, в котором привлекается нескольких *in situ* методов (терморентгенография, термомессбауэровская спектроскопия и пр.) для исследования влияния температуры на процессы магнитных фазовых переходов и окисления переходных металлов в боратах, в частности, для оксобората халсита впервые установлена критическая температура $T_c \approx 110$ °C, до которой соединение частично магнитоупорядочено, что позволяет предположить о перспективности халситоподобных соединений как магнитных материалов. (2) В системе $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ получены два новых бората, для одного из них получена серия твердых растворов $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ ($x = 0.01\text{--}0.375$). При накачке 312 нм с увеличением концентрации ионов европия координата цветности CIE смещается из синей области в сторону красной, лучший квантовый выход 17% демонстрирует образец с $x = 0.18$. Можно ожидать, что бораты обоих семейств, $\text{REE}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ и $\text{REE}_3\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$ могут являться перспективными матрицами для новых люминофоров. (3) Данные о кристаллических структурах $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$ и вонсенита (уточненной при 25 и 125 °C) депонированы в базу структурных данных CCDC (The Cambridge Crystallographic Data Centre): № 1917796, 2004063 и 2009803. (4) Рассчитанные коэффициенты термического расширения, включая главные значения тензора, включены в базу данных TENSORBASE.

Достоверность результатов результатов и выводов настоящей работы обусловлена: (1) выполнением экспериментов с использованием современной

сертифицированной аппаратуры, преимущественно оборудования Ресурсных центров СПбГУ; (2) воспроизводимостью результатов; (3) изучением термического поведения исследуемых боратов *in situ* методами (терморентгенография, термический анализ, спектроскопические методы) и хорошей сходимостью их данных между собой; (4) расшифровкой и уточнением кристаллических структур, в том числе и при различных температурах.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, главы, посвященной описанию экспериментальных методик; двух глав, посвященных исследованию соединений двух систем; основных результатов (выводов); перечня сокращений и условных обозначений (21 наименование), списка цитируемой литературы (136 источников) и приложения со списком работ автора в количестве 32. Работа состоит из 158 страниц, 82 рисунков и 51 таблицы.

В **Главе 1** приводятся основные принципы кристаллохимии боратов и оксоцентрированной кристаллохимии, обзор литературных данных по фазовым отношениям в системах $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, приводятся структурные данные и описываются кристаллическое строение, свойства известных боратов этих систем, а также их поведение при высоких температурах и давлениях (для которых имеются). В заключении ставятся основные задачи исследования.

Глава 2 посвящена описанию используемых в работе методов синтеза и исследования веществ. Соединения были получены методами твердофазных реакций и кристаллизацией из расплава. Подробно описаны основные методы исследования, которые можно отнести к порошковой рентгенографии: терморентгенография и уточнение структур по порошкам методом Ритвельда (в широком диапазоне температур), также привлекались монокристалльный рентгеноструктурный анализ, термический анализ, низко- и высокотемпературная мёссбауэровская спектроскопия, определение химического состава методом энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа, спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская), измерение люминесценции.

Главы 3 и 4 включают обсуждение основных экспериментальных результатов в каждом из подразделов глав. **Глава 3** посвящена исследованию боратов системы $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$: FeBO_3 , Fe_3BO_6 , вонсенита и халсита с идеализированной формулой $\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$. Приводятся данные, полученные разными методами, главным образом, методами терморентгенографии и низко- и высокотемпературной мёссбауэровской спектроскопии, связанные с исследованием химического состава, кристаллического строения, магнитных фазовых переходов и процессов окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, дается интерпретация результатов. В **Главе 4** изложены результаты исследования двойных и

тройных боратов системы $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3$: изучено термическое поведение полиморфов β -, π - и VT-LuVO_3 , $\text{LuVa}_3\text{V}_9\text{O}_{18}$, обнаружены, синтезированы и структурно охарактеризованы два новых бората $\text{Lu}_5\text{Va}_6\text{V}_9\text{O}_{27}$ и $\text{Lu}_2\text{Va}_3\text{V}_6\text{O}_{15}$, а также серия твёрдых растворов на основе последнего, допированного Eu^{3+} ($x = 0.01\text{--}0.375$). Исследовано термическое расширение каждого из перечисленных боратов, расшифрованы и уточнены кристаллические структуры двух новых боратов, измерены люминесцентные свойства ряда твёрдых растворов, получен неплохой квантовый выход.

Работа завершается представлением **основных результатов** (выводов).

С содержанием диссертации связаны некоторые вопросы и замечания:

1. Какими методами определялся химический состав природных и синтезированных боратов? Отличался ли химический состав природных боратов (вонсенита и халсита) в данной работе от состава в более ранних работах.
2. По-видимому, в диссертационной работе Я. П. Бирюкова впервые параллельно использованы методы терморентгенографии и термомёссбауэровской спектроскопии. В диссертации упоминания о подобных комплексных работах нет (?). Действительно ли такие исследования не проводились предшественниками? Одновременно хотелось бы увидеть некоторое объяснение расхождений в температуре превращений, зафиксированных по терморентгеновским (например, для вонсенита окисление начинается около 280°C , судя по графику) и термомёссбауэровским (для вонсенита около 230°C) данным. Полезно было бы также оценить погрешность данных о температурах превращений, измеренных разными методами.
3. Сопоставление рисунков 40 и 44 (изменение фазового состава вонсенита и халсита с температурой соответственно) показывает, что количество вонсенита не изменяется практически до 600°C , в то время как количество халсита начинает уменьшаться приблизительно с 300°C , при этом растёт содержание Fe_2O_3 . Как это можно объяснить?
4. Хотелось бы получить более развернутые комментарии к предлагаемой последовательности полиморфных переходов в LuVO_3 , учитывая незакаливаемость VT-LuVO_3 .
5. В системе $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3$ получены данные по термическому расширению нескольких боратов. Было бы интересно сопоставить зависимость термического расширения от размера и валентности катионов.

Сделанные замечания не затрагивают основного содержания и результатов работы, представляющей собой законченное научное исследование. Диссертационная работа производит хорошее впечатление. Материал изложен логично и последовательно, текст оформлен аккуратно. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации. Защищаемые положения основаны на результатах работы. Результаты исследований, представленные в работе, опубликованы в девяти статьях в научных журналах, индексируемых международными базами данных Web of Science, Scopus, а также рекомендованных ВАК, из которых наиболее высокорейтинговыми являются Acta Crystallographica A и B, Materials Chemistry and Physics и Solid State Sciences, в которых опубликованы 6 статей.

Представленная диссертационная работа «Бораты Fe(II,III), Lu и Ba: синтез, кристаллическая структура, термические, магнитные и люминесцентные свойства» соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия и 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, а ее автор, Бирюков Ярослав Павлович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

А. Тойка

Тойка Александр Матвеевич
Доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), профессор,
заведующий кафедрой химической термодинамики и кинетики
Института химии, Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет» (СПбГУ)
198504, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский проспект, д. 26,
Институт химии, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»
тел./факс: +7 (812) 428-40-52; e-mail: a.toikka@spbu.ru

Я, Тойка Александр Матвеевич, даю согласие на обработку своих персональных данных.

А. Тойка

/ Тойка Александр Матвеевич /

25. 11. 2020

Людмила Кудряшова Тойка А. М.
Удостоверен

ЗАМЕСТИТЕЛЬ НАЧАЛЬНИКА
УПРАВЛЕНИЯ КАДРОВ
ГУОРП
ОС СУВОРОВА

Л. Кудряшова
25. 11. 2020