

ОТЗЫВ
ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА НА ДИССЕРТАЦИЮ

Юхно Валентины Анатольевны

«Синтез, строение и свойства фаз в системе $\text{CaO}-\text{Ba}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ »,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

02.00.04 – физическая химия.

Боросиликаты и бораты перспективны как оптические и люминесцентные материалы, имеющие широкую область применения. Связано это с их уникальными свойствами, в частности, широким диапазоном прозрачности, высокими значениями нелинейно-оптических коэффициентов, высоким порогом интенсивности разрушающего излучения и, конечно, с поразительным многообразием существующих структурных мотивов. Боросиликаты в качестве люминофоров в последнее время хорошо зарекомендовали себя благодаря таким превосходным свойствам как большая ширина запрещенной зоны и высокая энергия ковалентной связи. Шелочноземельные боросиликаты, допированные ионами редкоземельных элементов, являются на данный момент признанными перспективными люминофорами.

Диссертационная работа В.А. Юхно посвящена синтезу и систематическому исследованию боросиликатов и боратов системы $\text{CaO}-\text{Ba}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, а также анализу корреляций «состав – структура – термическое расширение» для изученных соединений. Для решения поставленных задач Валентина Анатольевна использовала комплекс методов: порошковую рентгеновскую дифрактометрию и монокристалльный рентгеноструктурный анализ, оптическую спектроскопию, спектроскопию комбинационного рассеяния. Поведение синтезированных соединений при высокой температуре изучено с использованием порошковой терморентгенографии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии и КР-спектроскопии.

Диссертационная работа В.А. Юхно является продолжением работ, проводимых исследовательскими группами по всему миру, по исследованию влияния состава боратов и боросиликатов на их структуру и свойства. Установление соответствующих фундаментальных закономерностей, заявленное как цель работы, представляет научный и практический интерес, а актуальность избранной диссертантом темы не вызывает сомнений.

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, изложения основных результатов и списка цитируемой литературы из 121 ссылки. Работа изложена на 129 страницах, содержит 59 рисунков и 26 таблиц.

Введение содержит обоснование актуальности выбора темы диссертационной работы, формулировку целей и задач исследования. Обоснованы научная новизна, теоретическая и

практическая значимость работы, сформулированы цель и задачи исследования. Представлены основные положения, выносимые на защиту. Отмечу, что формулировки второго и четвертого защищаемых положений нельзя признать удачными, в представленном виде их скорее можно отнести к результатам исследования.

Первая глава (литературный обзор) кратко описывает основы кристаллохимии боратов, боросиликатов и силикатов; далее приведен достаточно подробный обзор литературных данных по кристаллохимии систем $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, а также анализ термического поведения боратов и боросиликатов стронция. Порядка ради отмечу, что, кроме перечисленных в обзоре, известна еще одна модификация CaSiO_3 – моноклинный параволластонит (пр. группа $P2_1/a$). Собственно, именно он, а не триклинный волластонит, описан в статье [49], на которую ссылается соискатель. В результате литературного обзора Валентина Анатольевна заключает, что, несмотря на большое число работ по исследованию боратов и боросиликатов щелочноземельных металлов, боросиликаты кальция изучены мало. Кроме того, в литературе присутствуют и противоречивые сведения.

Во **второй главе** описаны методы синтеза и физико-химических исследований синтезированных соединений в системе $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Приведены методики обработки экспериментальных данных. Использованный соискателем комплекс экспериментальных и теоретических приемов для решения поставленных задач вполне обеспечивает необходимую достоверность и надежность представленных результатов. В качестве замечаний вынужден отметить следующее. В разделе 2.2.2. «Порошковая терморентгенография» приведена лишь «средняя скорость нагревания», которую определяют собственно скорость нагревания (отсутствующая в описании), время выдержки при заданной температуре (также неизвестное) и время накопления дифракционных данных (опять же неопределенное). Отсутствие перечисленных характеристик затрудняет оценку условий эксперимента. Не приведена погрешность определения температуры образца (случайная и систематическая). Выбранная скорость нагревания ($20^\circ\text{C}/\text{мин.}$) при термическом анализе (раздел 2.2.4) представляется завышенной: температура образца, имеющего относительно низкую теплопроводность, отстает от заданной, и температура всех термических эффектов завышается. Это подтверждает сравнение значений температуры перехода $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8 - \alpha\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ (раздел 3.3), полученных по данным ДСК ($490 \pm 5^\circ\text{C}$) и терморентгенографии (450°C – оценочно по рис.3.5 и 3.6).

Третья глава описывает результаты синтеза и изучения структуры и термического расширения боросиликата $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ и твердых растворов $\text{Ca}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ на его основе. Методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа определена структура низкотемпературной полиморфной фазы $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$. Учитывая, что синтез соединения

происходит в области существования высокотемпературной фазы, а при охлаждении образец испытывает фазовый переход 1-го рода с понижением симметрии от ромбической до моноклинной и образованием системы двойников, решение структурной задачи представляется непростым делом. В табл. 3.1 отсутствует число определяемых параметров, хотя принято его показывать. Следует также заметить, что значения заселенности атомных позиций, приведенные в табл. 3.2, соответствуют составу $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_9$, не сбалансированному по заряду. В оригинальной статье (Бубнова и др., 2016), в отличие от значений из табл. 3.2, в которой все позиции O-атомов заселены полностью, позиции O17–O20 имеют заселенность 3/4, что обеспечивает нужную стехиометрию. Проведено сопоставление структуры α - и β -фаз, объяснено возникновение несоизмерной сверхструктуры β -фазы. В описании фазового перехода (раздел 3.3) есть некое противоречие. При переходе $\beta \rightarrow \alpha$ изменение приведенных параметров $a_\beta/2$, b_β и $c_\beta/2$ составляют соответственно +0,29%, -0,07% и -2,08%. Учитывая, что величина $c_\beta/2$ максимальная из перечисленных, можно ожидать, что при переходе структура сжимается. Однако соискатель утверждает, что приведенный объем при переходе увеличивается на 1,67%. Вряд ли уменьшение угла β на $1,75^\circ$ (переход из моноклинной сингонии в ромбическую) способно обеспечить такое увеличение объема. По данным терморентгенографии вычислены тензоры теплового расширения β - и α -фаз, показана связь деформации боросиликатных псевдоцепочек и анизотропии термического расширения. Определена область существования твердых растворов $\text{Ca}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ на основе β - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$. Для гомогенных твердых растворов ($0 \leq x \leq 0,74$) определены параметры элементарной ячейки (э.я.), предложено объяснение отсутствию влияния состава на метрику э.я. при $x \geq 0,4$. В описании результатов изучения термического расширения твердого раствора $\text{Ca}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ присутствует описанная выше проблема несоответствия изменения приведенных параметров э.я. и приведенного объема.

Четвертая глава диссертации посвящена синтезу и изучению кристаллической структуры, а также термических и люминесцентных свойств твердых растворов $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{REE}_x\text{B}_2\text{SiO}_8$ (REE = Yb, Er). Методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа определена структура $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\text{B}_2\text{SiO}_8$ ($x = 0.2, 0.3$). Оба члена твердого раствора структурно подобны ромбической фазе α - $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$. Позиции Yb и Ca расщеплены; уточнена их заселенность, соответствующая схеме гетеровалентного замещения $3\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Yb}^{3+} + \square$. В описании влияния степени катионного замещения на структуру (раздел 4.4 «Фазовый переход под влиянием катионных замещений») присутствует путаница понятий. В данном случае имеет место не фазовый или полиморфный (происходящие при постоянном составе), а морфотропный переход, обусловленный именно закономерным изменением состава.

Выяснены области существования моноклинной и ромбической серий твердых растворов, определены зависимости параметров э.я. от состава. В серии $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Er}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ присутствует аналогичный морфотропный переход при изменении содержания Er, вновь названный полиморфным. Установлены области существования моноклинной и ромбической серий твердых растворов. Методом терморентгенографии установлено, что члены обеих моноклинных серий твердых растворов при нагревании испытывают обратимое полиморфное превращение в ромбическую α -фазу. Вынужден констатировать, что и в этом разделе есть та же проблема соотношения изменения параметров и объема э.я. при переходе из моноклинной фазы в ромбическую (рис. 4.5а). Дано объяснение анизотропии теплового расширения изученных соединений. Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния при изменении температуры (раздел 4.7) хорошо согласуются с результатами терморентгенографии. Изучены спектры поглощения и люминесценции $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$ и $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Er}_x\text{□}_{0.5x}\text{B}_2\text{SiO}_8$, дана их интерпретация.

Пятая глава посвящена изучению структуры и термического поведения боросиликата $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$. Синтезированные кристаллы представляли собой сложные двойники(шестерики); тем не менее, структурное решение было найдено. Проведенное сравнение с результатами уточнения порошкового профиля методом Ритвельда показало правильность структурной модели. Однако есть вопросы по данным эксперимента и уточнения, приведенным в табл. 5.1. Почему число накопленных и независимых рефлексов совпадает? Неужели накопление велось исключительно в независимой области (для моноклинной сингонии четверть обратного пространства)? Но, судя по диапазону h,k,l , накопление проведено в полной сфере. Весовой R-фактор ($wR(F^2) = 0,062$) определен по полному массиву или по наблюдаемым рефлексам? Проведено сопоставление сходных структур боросиликата $\beta\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ и минерала сперрита $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$. Определены характеристики термического расширения $\beta\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$.

Шестая глава описывает результаты изучения термического поведения боратов кальция $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$, CaB_2O_4 и CaB_4O_7 . Обнаружены два фазовых перехода в $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$, первый ($\gamma \leftrightarrow \beta'$) – первого рода, второй ($\beta' \leftrightarrow \alpha$) – второго. Методом Ритвельда определена структура $\alpha\text{-Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$; в качестве исходной модели использовались структурные характеристики $\alpha\text{-Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$. Сопоставлены термические характеристики боратов кальция с их структурой. Проведен анализ данных по термическому расширению боратов щелочноземельных металлов, полученных в настоящей работе, а также взятых из литературы. Выявлены закономерности изменения свойств от содержания B_2O_3 , радиуса катиона, структурной сложности, а также от остаточного заряда полианиона.

Основные результаты, приведенные в заключение диссертационной работы, представляются вполне обоснованными и корректно сформулированными (исключая терминологическую путаницу с полиморфным и морфотропным переходами в п. 3).

Следует отметить, что работа, выполненная В.А. Юхно, является законченным, самостоятельным и оригинальным исследованием. Исследования и анализ проведены на высоком научном уровне, с привлечением современных методов, достоверность которых не вызывает сомнения, а приведенные выше замечания не умаляют общего высокого впечатления. Полученные результаты вносят существенный вклад в развитие физической химии и кристаллохимии боратов и боросиликатов. По теме диссертации имеется пять публикаций в рецензируемых научных журналах из Перечня ВАК, а также 11 тезисов докладов на российских и международных конференциях. Автореферат и имеющиеся публикации полно отражают основное содержание работы, основные результаты и выводы.

Результаты диссертационного исследования соответствуют паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия (п.1 «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ» и п. 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений»).

Таким образом, диссертационная работа Юхно Валентины Анатольевны полностью соответствует требованиям, изложенным в пунктах 9–11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор Валентина Анатольевна Юхно, вне всякого сомнения, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент,

ведущий научный сотрудник лаборатории метаморфизма и метасоматоза ФГБУН Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,

доктор химических наук, специальность 02.00.04 – физическая химия



Сереткин Юрий Владимирович

27 ноября 2020 г.

630090 г. Новосибирск, просп. ак. Коптюга, д. 3/1,

Тел. +7 383 373-05-26 доб. 417; e-mail: yuvs@igm.nsc.ru

Подпись заверено 27.11.2020
Руководитель отдела по управлению кадрами
и трудовыми отношениями Рогов Ю.В. Рогова