

## ОТЗЫВ

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

Боросиликатные системы представляют значительный научный и технологический интерес – они перспективны в качестве магнитооптических сред для лазеров, детекторов нейтронного излучения, низкотемпературных керамических материалов, широко используемых при производстве тонких пленок, жидкокристаллических матриц, сенсоров, а также материалов с низкими коэффициентами термического расширения (для твердотопливных элементов). Одной из важных областей приложений кристаллических боросиликатов является их использование в качестве матриц для люминофоров. В частности, щелочноземельные боросиликаты, допированные ионами редкоземельных элементов, являются перспективными люминофорами. Однако, не достаточно изученными являются строение и свойства фаз в системе  $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Диссертационное исследование В. А. Юхно посвящено решению **актуальной** задачи – изучению кристаллических структур, а также термических и люминесцентных свойств боросиликатов кальция в зависимости от химического состава.

В рассматриваемой работе приведены сведения о впервые расшифрованных кристаллических структурах ряда боратов (низкотемпературной модификации моноклинного  $\beta\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ , низкотемпературного полиморфа  $\beta\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ ). Автором впервые синтезированы на основе боросиликата  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$  три ряда новых твердых растворов с гетеровалентными замещениями: ряд **(I)**  $\text{Ca}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0.74$ ) с анионным замещением  $\text{Si}^{4+}\text{O}_4 \rightarrow \text{B}^{3+}\text{O}_3$ ; ряды **(II)**  $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\text{B}_{2-0.5x}\text{SiO}_8$  и **(III)**  $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Er}_x\text{B}_{2-0.5x}\text{SiO}_8$ , допированные *REE*-ионом активатором ( $3\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{REE}^{3+} + \square$ ). Для них определены пределы изоморфной смесимости, и исследованы методами терморентгенографии, термического анализа, высокотемпературной рамановской спектроскопии фазовые переходы. Диссертант также уточнил кристаллические структуры допированных иттербием твердых растворов  $\text{Ca}_{3-1.5x}\text{Yb}_x\text{B}_{2-0.5x}\text{SiO}_8$  с  $x = 0.2$  и  $0.3$ , высокотемпературного  $\alpha$ -полиморфа  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$  при  $600^\circ\text{C}$ . В. А. Юхно открыла полиморфные переходы  $\gamma \leftrightarrow \beta' \leftrightarrow \alpha$  в  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ . Ею впервые установлены люминесцентные характеристики  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ : *REE*, *REE* = Yb и Er. Кроме того, автор диссертации впервые определила компоненты тензора термического расширения 11 боросиликатов и 5 боратов кальция.

Содержательный научный труд В. А. Южно инициирует различные вопросы, размышления и пожелания. Ограничусь одним пожеланием диссертанту. Мне представляется исключительно интересным факт гетеровалентного анионного изоморфизма  $(\text{Si}^{4+}\text{O}_4)^{4-} \leftrightarrow (\text{B}^{3+}\text{O}_3)^{3-}$ , экспериментально установленный автором. Это новый интересный пример явления диагонального сходства элементов в Периодической Системе Д.И. Менделеева. Однако, почему, как и при каких условиях такой изоморфизм вообще возможен? Ведь бор и кремний в свободном и связанном состояниях весьма различны в химическом отношении, а указанные анионы имеют различную геометрию, энергетику и размеры. Чтобы подчеркнуть различие, достаточно отметить, что атом бора – кайносимметрик, а атом кремния – некаиносимметрик. Скорее можно было бы ожидать сходство структурной химии соединений бора и ближайшего его группового аналога – алюминия. Однако по свидетельству А. Уэллса<sup>1</sup> структурная химия соединений бора существенно отлична от структурной химии соединений алюминия. Разнообразная стереохимия соединений бора обусловлена, прежде всего, тремя компланарными связями. С кремнием его “роднит” способность образовывать четыре тетраэдрические связи, например, как в ионах типа  $\text{BX}_4^-$ . Давно известны подобные примеры, например,  $\text{MBF}_4$  ( $\text{M}=\text{Na}, \text{Cs}, \text{Tl}$ ) и многие другие структуры с четырех координированным бором. Точка зрения диссертанта о природе рассматриваемого изоморфизма (хотя бы на качественном уровне) была бы важной и уместной. Мне представляется также, что был бы уместен в диссертации и широкий обзор сравнительной структурной химии соединений с бор- и кремний-содержащими анионами с целью выяснения причин и факторов рассматриваемого гетеровалентного изоморфизма.

В целом, диссертационная работа производит очень хорошее впечатление – она логична, все положения, основные результаты и выводы детально аргументированы. Защищаемые научные положения широко освещены в высокорейтинговой международной и российской научной печати.


Научный труд Валентины Анатольевны Южно я рассматриваю как развитие идей замечательной российской научной школы по физической химии и кристаллохимии боратов и боросиликатов, возглавляемой выдающимися профессорами Станиславом Константиновичем Филатовым и Риммой Сергеевной Бубновой.

---

<sup>1</sup> А. Уэллс. Структурная неорганическая химия. В 3-х томах. Т.3.М.: Мир, 1988, стр.163.

Таким образом, можно заключить, что в рецензируемой научно-квалификационной работе В. А. Южно содержится решение актуальной научной задачи, имеющей важное теоретическое и практическое значение для развития материаловедения, физической химии боросиликатных систем и других областей химии и химической технологии.

Диссертационная работа «Синтез, строение и свойства фаз в системе  $\text{CaO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ », отвечает всем требованиям Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 за № 842, а её автор, Валентина Анатольевна Южно заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Профессор кафедры общей химии и технологии силикатов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия),  
профессор  Таланов Валерий Михайлович

Подпись профессора В.М. Таланова заверяю  
Ученый секретарь Совета вуза  
17.11.2020 г.



Н.Н. Холодкова

(Адрес: 346428 Новочеркасск, Просвещения 132, ЮРГПУ (НПИ), интернет-сайт организации <https://www.npi-tu.ru/> Тел.: (86352)55105,  
E-mail: [valtalanov@mail.ru](mailto:valtalanov@mail.ru))

Я, Таланов Валерий Михайлович, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку