

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Андреева Максима Николаевича на тему
«Влияние микро- и макрокомпонентов на окраску силикатных стекол»
по специальности 02.00.02 – «Неорганическая химия»

В представленной диссертационной работе проведено комплексное исследование 40 стекол из музеев России (исторических стекол, как называет их автор), которое впервые позволило объяснить их окраску, используя данные не только об их составе, но и о микроструктуре. С целью более глубокого выявления причин окраски, диссертант осуществил направленный синтез серии образцов в модельной системе, выбранных им на основе анализа составов исторических стекол. Понимание причин окраски аморфных неорганических материалов, представляющих собой сложные многокомпонентные системы, имеет как фундаментальное, так и прикладное значение не только для современного материаловедения, но и в свете конвергенции гуманитарных и естественных наук. Все это определяет актуальность выбранной темы.

Диссертационная работа состоит из литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов и выводов. Она изложена на 178 страницах и включает 287 литературных ссылок как на фундаментальные монографии, так и на публикации в научных журналах. Значительную долю представляют публикации последних 10 лет.

Название диссертации «Влияние микро- и макрокомпонентов на окраску силикатных стекол» нельзя назвать удачным, так как ничего другого кроме микро- и макрокомпонентов в состав стекла не входит, и проще и понятнее было бы дать название «Влияние химического состава на окраску силикатных стекол».

В литературном обзоре рассмотрены общие вопросы стеклообразного состояния вещества на примере силикатных систем, представлен анализ

стекол в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$, в основе которого лежит подход, основанный на использовании фазовых диаграмм. Эта часть обзора могла бы быть существенно сокращена, так как в ней автор пытается упомянуть о всех хорошо известных подходах к описанию структуры стекол, не всегда связанных с последующими разделами диссертации.

Важный раздел литературного обзора посвящен рассмотрению причин окраски стекол. В нем проблема окраски рассматривается несколько шире, чем требуется в дальнейшей работе. Так, рассмотрена окраска стекол ионами кобальта и никеля, которые в исследуемые стекла не вводились. В целом, литературный обзор информативен, он содержит 189 ссылок.

В особом разделе, следующим в работе после литературного обзора, автором обозначены конкретные проблемы, требующие решения и связанные со спецификой исследования исторических стекол.

В экспериментальной части диссертации описаны методы синтеза стекол в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ и $\text{M}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$, где М – щелочной металл, включая процессы вторичной термообработки, приводящие к возникновению или изменению окраски, а также методы характеристики образцов, исследования их оптических, термических свойств. Стекло как неорганический материал обладает не одним десятком функциональных свойств, важных для современного материаловедения. В данной работе автор сузил свою задачу, сконцентрировав все внимание на изучении только одного из оптических свойств данного материала, а именно, окраски, то есть поглощения и отражения в видимом диапазоне. Это ограничивает работу, но в то же время обосновано поставленной задачей выявления причин окраски исторических стеклообразных материалов.

В диссертационной работе использовано большое число методов, направленных как на определение элементного состава образцов (ИСП-АЭС, ИСП-МС), так и определение их микроструктуры (ПЭМ, СЭМ). Возникновение наногетерогенных областей подтверждено методом РМБР-

спектроскопии. Локальное окружение ионов красителя охарактеризовано методами ЭПР, синхротронными методами, а также оптическими спектрами. Оптическая спектроскопия являлась важнейшим методом тестирования стекол, что объясняется спецификой поставленной задачи. Важная роль при описании поглощения света наночастицами золота и золота-серебра в работе отведена расчетам методом компьютерного моделирования, которое осуществляли по специально написанной программе и сопоставляли рассчитанный спектр с экспериментальным.

Раздел, посвященный результатам исследования и их обсуждению, состоит из пяти глав. Первая глава рассматривает составы и микроструктуру исторических стекол. В ней на конкретных примерах показано, что окраска стекол одним и тем же ионным красителем зависит как от состава стеклофазы, так и от концентрации красителя, а также от микроструктуры материала. Диссертант внес существенный вклад в изучение микроструктуры исторических стекол, распространив этот подход на исследуемые им фрагменты русского исторического стекла XVIII – XIX вв. На основе исследованных составов им предложено проведение исследования в модельных системах, представляющих собой трехкомпонентные системы, в которые вводятся микрокомпоненты. Таким образом, в первой главе обсуждения результатов диссертант произвел обоснованный выбор модельных систем, в которых и проводился синтез стекол.

Вторая глава данного раздела посвящена рассмотрению стекол в системе $K_2O-PbO-SiO_2$, не содержащей каких-либо добавок в количестве до 1–2 масс.%, которые автор называет почему-то микрокомпонентами. Диссертантом подтверждено, что некоторые свойства в данной системе при последовательной замене оксида кремния на оксид свинца изменяются немонотонно, что связано со структурными изменениями в стеклофазе при переходе от областей с высоким содержанием диоксида кремния к более основным составам.

Введение в данную систему ионного красителя (меди) обсуждается в третьей главе данного раздела. В центре внимания находится окраска и ее зависимость как от состава стекла (соотношения компонентов), так и от концентрации красителя. В работе показано, что главной причиной изменения окраски стекол медным хромофором служит смещение фундаментального края поглощения вследствие изменения ширины запрещенной зоны. Данный вывод можно было бы подтвердить введением в стекло оксида цинка, который, не являясь хромофором, должен таким же образом сдвигать фундаментальный край, то есть влиять на окраску стекла.

В четвертой главе раздела рассмотрено явление окраски стекол, вызванное наночастицами золота. Показано, что скорость появления окраски, то есть образования наночастиц золота, определяется составом стеклофазы. Данную закономерность, выявленную в работе лишь на качественном уровне, диссертант объясняет структурными изменениями в стеклофазе.

Заключительная, пятая глава, посвящена синтезу и изучению свойств стекол в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ с эффектом дихроизма. Взяв за основу образец стекла античного кубка Ликурга, диссертант показал несостоятельность объяснения его оптических свойств только исходя из факта наличия в нем наночастиц. Произведя направленный синтез близкого по составу стекла с аналогичными оптическими свойствами, и изучив его микроструктуру, диссертант впервые выявил влияние фазового разделения микронного размера на дихроичные свойства стекол. В работе показано, что достижение фазового разделения при данном составе стекла возможно только при одновременном присутствии четырех микродобавок, выступающих в роли нуклеаторов кристаллизации, которые, впрочем, автор не называет нуклеирующими агентами. Тем не менее в работе содержится не только объяснение дихроичных свойств стекол, но и предложена методика их получения. Это может иметь практическое значение с целью расширения ассортимента производимых видов цветного стекла.

Основные результаты исследования опубликованы в рецензируемых научных журналах и представлены в виде докладов на конференциях. Научная новизна работы заключается в объяснении причин окраски сложных многокомпонентных систем, которыми являются исторические стекла, в том числе дихроизма некоторых античных стекол.

У оппонента имеются некоторые замечания по представлению работы и по используемой терминологии:

1. В литературном обзоре следовало бы привести дополнительное число примеров стекол с эффектом дихроизма.
2. Использование автором термина синергизм применительно к возникновению дихроичных свойств при одновременном введении в систему нескольких добавок, не вполне обосновано, так как синергетический эффект, по-сути, в работе не выявлен. Обнаружено лишь одновременное, синхронное действие добавок, приводящих к возникновению данного свойства.
3. Первые два вывода диссертационной работы заключаются в перечислении проведенной автором экспериментальной работы. Данную информацию не следовало относить к выводам. В выводе 5 («Показана важность вторичной термообработки стекла $K_2O \cdot 1.7PbO \cdot 8.5SiO_2$, допированного золотом и оксидом олова, при которой происходят структурные изменения в стеклофазе») следовало бы указать, о каких структурных изменениях идет речь. То же можно сказать и о выводе 6 – опять не объяснено, о каком фазовом разделении идет речь – о ликвационном или о кристаллизации, и если кристаллизации – то какой фазы? То же о выводе 7 – капли второй стеклофазы (речь идет о высокосиликатной?) Необходимо было более подробно описать явление фазового разделения в стеклах натриевокальциевосиликатной системы с указанием того, на какие фазы разделяется стекло при температурной обработке.

4. Есть опечатки по тексту диссертации: на стр. 138 фраза «Это соответствует» ничем более не продолжена; имеются опечатки, хотя в целом диссертация написана на хорошем уровне.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1 – 2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена, согласно положениям №5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова. Соискатель АНДРЕЕВ МАКСИМ НИКОЛАЕВИЧ заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия».

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов
Российского химико-технологического университета имени
Д.И. Менделеева

СИГАЕВ Владимир Николаевич:

Подпись

УДОСТОВЕРЯЮЩАЯ

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ

РХТУ им. Д.И. Менделеева



20.11.2019

Н.К. Калинин

Контактные данные:

Тел.: 7(495)495-38-86; e-mail: vlad.sigayev@gmail.com

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов»

Адрес места работы: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», кафедра химической технологии стекла и ситаллов, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9.