

Отзыв официального оппонента
на диссертацию Андреева Максима Николаевича
«Влияние микро- и макрокомпонентов на окраску силикатных стекол»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Стекла представляют собой важный класс современных функциональных материалов, одним из характерных свойств которых выступает поглощение света видимого диапазона излучения. Одна из задач современной неорганической химии заключается в синтезе материалов с заданными свойствами и в научном объяснении причин окраски неорганических веществ и материалов. С другой стороны, задача выявления причин окраски может быть применима и к широкому кругу исторических материалов, изучение которых комплексом современных физико-химических методов в нашей стране только начинается. В тоже время влияние химического состава добавок в стеклах на процесс формирования их окраски и свойства изучено недостаточно. Работа Андреева М. Н. посвящена актуальному вопросу – выявлению закономерностей влияния химического состава стекол на процесс формирования их свойств.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Диссертация работа изложена на 178 страницах и содержит 67 рисунков и 32 таблицы. Список цитируемой литературы включает 287 наименований.

Литературный обзор включает в себя основные сведения о стеклообразном состоянии вещества, рассмотрение фазовых равновесий в тройных системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$, описание областей устойчивости стекол в этих тройных системах. Большая часть литературного обзора посвящена анализу причин окраски силикатных стекол. В ней на конкретных примерах рассмотрено окрашивание стекол ионами и наночастицами переходных металлов, особое внимание уделено дихроизму в древних и современных стеклах. Объем и содержание литературного обзора свидетельствует о хорошей фундаментальной подготовке диссертанта в области неорганической химии. Данный раздел заканчивается логичной постановкой задач и выбором объектов исследования, в качестве которых автор использует как исторические стекла, так и стекла, синтезированные им в модельных системах. В целом литературный обзор содержит систематизированные и обобщенные данные о стеклообразном состоянии веществ и их окраске. Литературный обзор содержит необходимые данные для последующего их сравнения с литературными.

По мнению оппонента логичным и обоснованным является подход, согласно которому вначале выявляется природа окраски и ее связь с составом и микроструктурой стекла на примере исследования исторических стекол, а затем данное явление системно изучается в выбранных исходя из составов исторических стекол модельных системах. Для изучения составов и микроструктуры исторических стекол использован широкий набор современных физико-химических методов, включающий в себя атомно-эмиссионную спектроскопию и масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, изучение тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей (EXAFS, XANES), электронный парамагнитный резонанс, рентгенофазовый анализ, сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию. Благодаря использованию этих методов удалось впервые связать оптические свойства русских исторических стекол не только с их составом, но и с микроструктурой, но и дать научное объяснение их окраске.

В экспериментальной части работы автор приводит методы синтеза стекол (40 образцов). Для всех полученных стекол автор приводит необходимый материал по их составам и свойствам. В работе подробно исследованы стекла из тройных систем Na_2O - CaO - SiO_2 , K_2O - CaO - SiO_2 , K_2O - PbO - SiO_2 , а также их свойства. Диссертантом получены шесть серий стекол в системах Na_2O - CaO - SiO_2 и K_2O - PbO - SiO_2 , как без введения добавок, так и содержащие ионы меди, а также наночастицы золота. В системе K_2O - PbO - SiO_2 диссертантом изучена зависимость окраски и наногетерогенной структуры стекла от содержания оксида свинца. В одной из серий варьировался щелочной металл, что позволило проследить зависимость окраски ионного красителя от природы щелочного металла. Важным достоинством работы стало комплексное изучение наночастиц золота в стеклах с использованием как оптических спектров поглощения, так и электронной микроскопии. Компьютерное моделирование, основанное на использовании экспериментальных спектральных данных, выполненное по модели Друде-Зоммерфельда, доказало наличие оболочки из диоксида олова, которую не удалось однозначно охарактеризовать при помощи микроскопии. Тем самым, автор дал объяснение роли диоксида олова в синтезе наночастиц золота в стеклах.

В результате проведенных исследований автор получил следующие важные результаты, которые и составляют новизну работы:

1. Установлена локальная структура 40 исторических стекол.
2. Определены оптические свойства стекол в системе K_2O - PbO - SiO_2 с различным содержанием свинца и меди, а также свинца и золота.

3. Установлено влияние микрогетерогенной структуры стекла на окраску стекла с наночастицами золота.
4. Установлена взаимосвязь между составом, микроструктурой и оптическими свойствами стекол в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$.

Представленная работа имеет практическое значение. Полученные результаты представляют интерес для производства стекол, в том числе и с определенной окраской. Диссертационная работа представляет собой завершенное научно-квалификационное исследование в области неорганической химии, в центре внимания которого находятся силикатные стекла как один из важнейших неорганических материалов. В целом работа выполнена на высоком экспериментальном и научном уровне. Полученные результаты достоверны, прослеженные взаимосвязи между составом стекол, их микроструктурой и окраской соответствуют критериям новизны, а научные положения и выводы в полной мере обоснованы. Приведенные в работе новые экспериментальные данные по стеклам не вызывают сомнений, т.к. получены с использованием современных методов исследования. Все экспериментальные данные обсуждаются с привлечением разных областей знаний и не противоречат общепринятым представлениям химии твердого тела. Выводы работы вполне обоснованы. Работа грамотно написана и оформлена.

Автореферат и публикации (4 статьи и 13 тезисов докладов) полно и правильно отражают содержание диссертационной работы.

По работе можно сделать следующие замечания:

По диссертации имеются следующие замечания и пожелания:

1. Отсутствуют первичные экспериментальные данные по составам всех стекол, синтезированных в ходе работы. В экспериментальной части и обсуждении результатов приведены только данные о содержании лишь макрокомпонентов и обсуждаемых в тексте микрокомпонентов в пересчете на оксиды.
2. В работе подробно описана процедура получения стекол. Однако, из текста не ясно почему выбрана та или другая методика получения стекол с разными составами. Также не ясно получал ли автор гомогенные стекла при использовании описанных методик и как в работе контролировалась гомогенность стекол.
3. В тексте диссертации отмечается, что в процессе синтеза стекол наблюдали потерю свинца и калия. Контролировали ли такую потерю в процессе варки стекла и как это сказывалось на составе полученных стекол?
4. Из работы неясно, были ли получены прямые экспериментальные подтверждения формирования биметаллических наночастиц золото-серебро по типу «ядро-оболочка».

5. Определялись ли экспериментально размеры наночастиц в синтезированных стеклах или они только оценивались теоретически в результате расчетов.
6. В диссертации имеются ряд опечаток и неточных выражений. Например, на стр. 116 диссертации (рис. 43) трудно различимые кривые n на спектрах ЭПР.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация Андреева Максима Николаевича отвечает всем 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 Приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Андреев Максим Николаевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – «неорганическая химия».

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, профессор
Зав. лабораторией технологии функциональных материалов кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

ЛАЗОРЯК Богдан Иосипович

28 ноября 2019 г.

Контактные данные:

тел.: +7(495)939-21-38, e-mail: lazoryak@ctech.chem.msu.su

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация
02.00.01 – Неорганическая химия

Адрес места работы:

119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д.1, с.11,
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Тел.: +7(495)939-16-71; e-mail: dekanat@chem.msu.ru

