

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

ФЕДОТОВОЙ Ирины Геннадьевны

«Получение стекол системы $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ и исследование их свойств»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальностям 02.00.01 – неорганическая химия (химические науки)

По ряду функционально важных свойств низкотемпературные стекла на основе TeO_2 , особенно содержащие MoO_3 , относятся к числу перспективных оптических материалов. При правильном подборе состава они термически стабильны, химически устойчивы, характеризуются высокими значениями линейного и нелинейного показателя преломления. По этим причинам они представляют интерес для оптоэлектроники, волоконной и нелинейной оптики. В теллуритные стекла можно вводить в достаточном количестве ионы редкоземельных элементов, так что они могут использоваться и как лазерные среды для активных элементов лазеров и оптических усилителей излучения, и как материалы для изготовления магнитооптических элементов.

Из литературы известно, что усложнение состава стекол бинарной системы $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$ за счет введения в них значительных количеств V_2O_5 , CeO_2 , Bi_2O_3 , Ag_2O позволяет изменять термические, оптические, спектральные, магнитооптические и другие свойства получаемых трехкомпонентных стекол. Для повышения устойчивости расплавов теллуритно-молибдатных стекол к кристаллизации, казалось бы, следовало использовать добавки La_2O_3 , чтобы из полученных стекол можно было изготавливать волоконные световоды. Однако к началу диссертационной работы (2012 г.) в литературе не было никакой надежной информации об области стеклообразования в тройной системе $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ и о свойствах тройных стекол. Не были изучены и химические процессы, протекающие как в шихте, так и в расплаве стекол системы $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ в зависимости от способов их получения и от типа исходных химических реактивов. Поэтому разработка физико-химических основ получения стекол системы $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ оптического качества и исследование их свойств является своевременной и

важной задачей неорганической химии, а тема диссертационного исследования Федотовой И. Г. может быть признана актуальной.

Структура и содержание работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы из 127 наименований, 9 приложений. Объем работы составляет 146 страниц, включая 21 рисунок и 18 таблиц.

Во Введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулирована цель и поставлены задачи работы, которые следовало решить для ее достижения, указаны ее научная новизна и практическая значимость, приведены защищаемые положения, отражен личный вклад автора, указана информация о научной апробации результатов и о публикациях по теме работы.

Глава 1 диссертации представляет собой обзор литературы по методам получения и свойствам как двухкомпонентных теллуридно-молибдатных стекол, так и стекол с добавками V_2O_5 , CeO_2 , Bi_2O_3 , Ag_2O . Высказано предположение, что в качестве третьего компонента мог бы выступить и La_2O_3 . Описаны свойства TeO_2 , MoO_3 и La_2O_3 . Показано, какие сложные оксиды могут образовываться при их взаимодействии и какой интерес они могут представлять в качестве исходных соединений для синтеза стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$. Выявлены нерешенные проблемы их получения и исследования их свойств, что дало основания для формулировки целей и задач работы.

В главе 2 описываются способы синтеза и очистки исходных реактивов разной природы, способы получения из них стекол в системе $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$ и методы исследования их свойств.

В главе 3 описаны результаты экспериментов по получению и исследованию свойств стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - La_2O_3$. Представлены границы областей стеклообразования в указанной системе, описаны процессы, протекающие в ходе получения шихт разной природы и при их термической обработке, приводится информация о спектрах пропускания стекол, об их термических, спектральных и оптических свойствах, ширине запрещенной зоны, даются оценки концентраций Mo^{5+} которые могут приводить к снижению коротковолнового светопропускания.

Глава 4 посвящена обсуждению полученных результатов. Основное внимание

уделено зависимости свойств стекол от их состава, типа исходных реактивов и условий варки.

В Заключении сформулированы основные результаты работы.

В Приложения вынесены: рентгенограммы сложных оксидов теллура, молибдена и лантана (приложение 1), осадков и шихт (2); кривые ДСК стекол системы $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$, полученных из разных шихт (3), их спектры поглощения (4) и их представления в разных координатах (5 и 6); спектры ЭПР стекол системы $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ (7); индцированная рентгенограмма сложного оксида $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ (8) и зависимость температуры стеклования от состава стекла (9).

Научная новизна результатов диссертационной работы Федотовой И. Г. определяется следующим:

1. Разработаны способы получения сложных шихт разной природы, пригодных для синтеза стекол системы $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$. К ним относятся осадки, полученные действием аммиака на солянокислые растворы соединений теллура, молибдена и лантана; смеси неорганических кислот и солей теллура, молибдена и лантана, при нагревании разлагающиеся на бинарные оксиды – макрокомпоненты стекла; сложные оксиды теллура, молибдена и лантана
2. Определены границы областей стеклообразования в тройной системе $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ при варьировании макрокомпонентов в широких интервалах, определены их термические, оптические и спектральные свойства.
3. Показано, что коротковолновая граница пропускания стекол системы $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ смещается в длинноволновую область с ростом содержания MoO_3 в стекле. При этом наименее коротковолновой границей пропускания обладают стекла, полученные из ортотеллуровой кислоты, гептамолибдата аммония и нитрата лантана.
4. Установлено, что существенное влияние на пропускающую способность стекол системы $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ в видимой и ближней ИК областях спектра оказывает Mo^{5+} . Проведена количественная оценка его содержания в этих стеклах. Наиболее низким содержанием Mo^{5+} характеризуются стекла, синтезированные из неорганических кислот и солей, и стекла из сложных оксидов.

Результаты работы о сильной зависимости функционально важных свойств стекол системы $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{La}_2\text{O}$ от типа исходных реактивов, о способах получения реактивов, позволяющих получать стекла с улучшенными характеристиками, определяют **научную значимость работы**. В свою очередь, экспериментально найденные условия термической обработки, гомогенизирующего плавления и отжига прекурсоров различных химических классов, а также разработанные температурно-временные режимы варок стекол системы $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{La}_2\text{O}$ с повышенной пропускающей способностью в видимой и ближней ИК областях спектра представляют несомненную **практическую ценность** для разработки новых оптических материалов.

Достоверность результатов и обоснованность сделанных на их основе выводов сомнений не вызывают. Во-первых, исследуемые образцы синтезировались в авторитетных учреждениях из реактивов достаточно высокой степени чистоты, что дало возможность исследовать свойства самих стекол, а не их примесей. Во-вторых, в работе использован очень широкий набор экспериментальных методов исследования: ДТА, рентгенофлуоресцентный анализ, анализ исходных веществ и стекол методом АЭС-ИСП, ЭПР-спектроскопия, эллипсометрия. В-третьих, результаты работы продемонстрировали хорошую согласованность с литературными данными.

Диссертационная работа Федотовой И. Г. прошла хорошее **апробирование**. Основные ее результаты опубликованы в 5 статьях в журнале «Неорганические материалы», входящем в перечень изданий, рекомендованных ВАК, и в тезисах 10 докладов на конференциях всероссийского и международного уровня. По результатам работы получено 3 патента на изобретение.

Несмотря на высокий научный уровень диссертационной работы, она все же вызывает ряд вопросов, что вынудило оппонента сделать следующие **замечания**.

1. Непонятно, зачем в структуру диссертации при ее сравнительно небольшом объеме введено 9 приложений. Это осложняло чтение текста и уяснение его содержания, поскольку весь графический материал вынесен в приложения. Хотелось бы, например, видеть рисунок в тексте того или иного раздела, а его приходилось искать в соответствующем приложении.

2. В тексте встречаются примечания типа «добавляли в систему небольшой избыток водного раствора аммиака (азотной кислоты,...)». При этом в тексте не говорится, каким количественно был этот избыток и с какой целью он вводился в систему реагентов. Может, для обеспечения определенного значения водородного показателя? В каких химических реакциях и каким образом растворы указанных веществ участвовали? В препаративной химии подобные вопросы требуют ясных ответов.

3. Анализируя данные таблицы 6 по коэффициентам распределения компонентов в составе исходных растворов и в составе осадков, автор пишет: «Пропорциональное осаждение всех трех макрокомпонентов, при котором состав осадка в пределах погрешности анализа соответствует составу исходного раствора, наблюдается при $pH = 2$ и $pH = 4$, причем область пропорционального осаждения ограничена относительным содержанием лантана 25 мол. % и молибдена 30 мол. % (подчеркнуто оппонентом). При нарушении хотя бы одного из этих трех условий приводит к тому, что состав шихты не соответствует составу исходного раствора (здесь читатель сталкивается с легкой стилистической погрешностью).» Вопрос – ограничение снизу или сверху? Далее, казалось бы, случаю пропорционального осаждения того или иного компонента из раствора в осадок должно отвечать значение $\alpha = 1$. Как следует из таблицы, это условие выполняется для указанных элементов при значениях pH , равных и 2, и 3, и 4. Так, $\alpha = 1$ для Мо в исходном растворе с $pH = 2$ при 0.18 и 0.29 мольных долей (МД), в растворе с $pH = 3$ при 0.42 и 0.50 МД, в растворе с $pH = 4$ при 0.25 МД. Для La $\alpha = 1$ при 0.13 МД в растворе с $pH = 2$, при 0.25 МД в растворе с $pH = 3$, а в растворе с $pH = 4$ α отличается от 1 при любом содержании лантана в исходном растворе. К сожалению, на рисунок 11 в тексте нет ссылки, при ее наличии можно было бы сразу обратиться к нему, что, может быть, позволило бы понять то заключение, которое сделано автором и которое подчеркнуто оппонентом в процитированном фрагменте.

Указанные замечания не снижают общей высокой ценности работы и не влияют на её положительную оценку. Синтезировано и исследовано поистине огромное число стекол с разным соотношением основных компонентов. Считаю, что диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную по

актуальной тематике, обладающую методической, научной, и практической значимостью. Тексты самой диссертационной работы и ее автореферата изложены ясным научно-литературным языком. Диссертация характеризуется внутренним единством, ее тема, цели, задачи, выводы и защищаемые положения хорошо согласуются между собой. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертационной работы.

Соответствие диссертации установленным критериям. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия (химические науки) в пункте 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе».

На основании сказанного считаю, что рецензируемая диссертационная работа полностью соответствует критериям пункта 9 Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, отвечает специальности 02.00.01 – неорганическая химия (химические науки), а ее автор – ФЕДОТОВА Ирина Геннадьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Официальный оппонент -
заведующий кафедрой физики и химии
доктор физико-математических наук
по специальности 01.04.05 – оптика,
профессор по кафедре физики и химии,
e-mail: viarb@yandex.ru

Арбузов Валерий Иванович

18 апреля 2019 г.

Подпись Арбузова В.И. удостоверяю

Арбузов по персоналу - Алексеев Александр Александрович
кафедры физики и химии



Санкт-Петербургский государственный университет гражданской авиации. Россия, 196210, Санкт-Петербург, ул. Пилотов, д. 38, e-mail: info@spbguga.ru