



САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

SAMARA UNIVERSITY

федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева»

ул. Московское шоссе, д. 34, г. Самара, 443086
Тел.: +7 (846) 335-18-26, факс: +7 (846) 335-18-36
Сайт: www.ssau.ru, e-mail: ssau@ssau.ru
ОКПО 02068410, ОГРН 1026301168310,
ИНН 6316000632, КПП 631601001

Санкт-Петербургский
государственный
технологический институт
(технический университет)
Вх. 133 № от 03.02.2025

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по общим вопросам
доктор технических наук, доцент

М.А. Ковалев



24 января 2025 г.

24 ЯНВ 2025

№ 104-402

На № _____ от _____

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного автономного образовательного

учреждения высшего образования

«Самарский национальный исследовательский университет

имени академика С.П. Королева»

на диссертационную работу Булыги Дмитрия Владимировича на тему «Синтез
фотоактивных оксидных нанокристаллических материалов низкотемпературными
жидкостными методами с использованием поливинилпирролидона»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 2.6.17. - Материаловедение

Актуальность темы работы

Одной из наиболее важных задач современной неорганической химии и материаловедения является разработка новых технологий и методов синтеза функциональных материалов, включая оптические материалы. Диссертационная работа Булыги Дмитрия Владимировича посвящена разработке и синтезу фотоактивных нанокристаллических материалов низкотемпературными жидкостными методами с использованием поливинилпирролидона, а также исследованию их свойств.

Актуальность выбранной темы исследования связана с востребованностью нанокристаллических и композитных материалов. Такие материалы могут проявлять свойства, отличные от свойств традиционных материалов. Также методы их синтеза могут быть более простыми и менее энергозатратными по сравнению с методами, применяемыми при создании монокристаллических материалов. Востребованной задачей является создание отечественных оптически прозрачных лазерных керамик. Нанокристаллические порошки, полученные в ходе выполнения данной диссертационной

работы, могут быть использованы в качестве исходного сырья для получения таких материалов. Также актуальной задачей является разработка новых фотокаталитических материалов, способных разлагать органические загрязнители до соединений, более безопасных для окружающей среды.

Анализ содержания диссертационной работы

Диссертация состоит из 5 глав. Общий объем работы составляет 148 страниц, включая 61 рисунок и 22 таблицы. Список литературы содержит 230 наименований.

Во введении представлены подразделы, посвященные актуальности работы, степени разработанности темы исследования, научной новизне, теоретической и практической значимости, сформулированы цели и задачи работы, а также положения, выносимые на защиту.

В главе 1 описываются основные подходы к модификации структуры и свойств материалов, обобщены и проанализированы имеющиеся в литературе данные о материалах, синтез и исследование которых осуществлялись в ходе выполнения диссертационной работы. Рассмотрены различные методы синтеза нанокристаллических материалов, их преимущества и недостатки.

Глава 2 посвящена описанию используемого в работе оборудования, методов синтеза и исследования материалов.

Глава 3 посвящена исследованию нанокристаллических люминесцентных материалов, полученных жидкостными методами с использованием поливинилпирролидона. Было исследовано влияние параметров синтеза и состава исходных растворов на структуру, морфологию и люминесцентные свойства иттербий-содержащих нанокристаллических порошков алюмоиттриевого граната (АИГ) и оксида гадолиния (Gd_2O_3). Проведено исследование изоморфного замещения ионов иттрия ионами гадолиния в структуре АИГ, активированного иттербием и церием. Были установлены закономерности влияния изоморфного замещения Y^{3+} ионами Gd^{3+} на средний размер нанокристаллов, объем элементарной ячейки и спектры люминесценции ионов Yb^{3+} и Se^{3+} в нанокристаллических порошках АИГ, синтезированных полимерно-солевым методом с использованием поливинилпирролидона. Исследуемые эффекты влияния изоморфного замещения на спектры люминесценции являются полезными для создания новых люминесцентных и лазерных материалов.

В главе 4 рассмотрен синтез фотокаталитических материалов системы ZnO-MgO модифицированным методом Печини, имеющим сходства с полимерно-солевым методом и также предполагающим использование поливинилпирролидона в процессе синтеза. Установлено влияние изменения концентрации лимонной кислоты в исходном растворе на фазовый состав и морфологию нанокристаллических порошков ZnO-MgO. Было показано, что синтезированный материал обладает люминесцентными свойствами за счет наличия

дефектов в структуре ZnO, адсорбционными и свойствами за счет малого размера частиц и высокой удельной поверхности и высокой фотокаталитической активностью за счет генерации активных форм кислорода при УФ облучении.

В главе 5 приведены результаты работ по синтезу и исследованию свойств органо-неорганических светопоглощающих композитов на основе эпоксидной смолы и неорганических пигментов, синтезированных низкотемпературным методом с использованием поливинилпирролидона. Проведено исследование микротвердости и оптических свойств полученных композитов. В главе также представлены результаты работ по синтезу и исследованию материалов системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$, которые могут использоваться для пропитки и упрочнения кварцевой керамики, а также в качестве люминесцентного материала при легировании марганцем. Было показано, что пропитка кварцевой керамики вышеуказанной золь-гель композицией позволяет повысить прочность керамики на изгиб на 23%. Также в данной главе предложена конструкция люминесцентного волоконного датчика температуры с использованием нанокристаллических порошков алюмоиттриевого граната, синтез и исследование которых были представлены в Главе 3.

В заключении представлены выводы, основанные на наиболее важных экспериментальных результатах диссертационной работы и их анализе. Выводы полностью обоснованы и соответствуют цели и задачам, сформулированным в диссертационной работе.

Новизна исследования и полученных результатов, их значимость для развития отрасли науки

Новые данные, полученные в работе, представляют научный и практический интерес, а именно:

1. Разработаны методики низкотемпературного синтеза с использованием поливинилпирролидона фотоактивных нанокристаллических материалов, показаны возможности модификации их структуры и свойств при использовании таких методов. Показана возможность применения полученных материалов при создании волоконного люминесцентного датчика температуры.

2. Проведено исследование изоморфного замещения от 0 до 100 % ионов иттрия ионами гадолиния в структуре алюмоиттриевого граната, синтезированного полимерно-солевым методом. Получено оптимальное значение степени замещения, позволяющего достигнуть уширения полосы люминесценции иттербия, внедренного в структуру АИГ. Показано, что полимерно-солевой метод позволяет синтезировать нанокристаллические порошки алюмоиттриевого граната со 100 %-ным замещением ионов Y^{3+} ионами Gd^{3+} . Полученные нанокристаллические порошки могут быть использованы в качестве

люминесцентных материалов, а также при создании активных сред для лазеров, работающих в ИК диапазоне спектра.

3. Разработан люминесцентный нанокристаллический материал на основе оксида гадолиния, имеющий перспективы применения в визуализации живых тканей.

4. Разработана методика синтеза фотокаталитического материала ZnO-MgO с использованием лимонной кислоты, способствующей внедрению магния в структуру оксида цинка.

5. Разработана золь-гель композиция состава $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$, использование которой для пропитки кварцевой керамики позволяет улучшить ее механические свойства и повысить прочность на изгиб на 23 %. Исследован легированный марганцем люминесцентный материал того же состава. Показано, что введение ионов марганца наряду с введением в композицию фторидных добавок позволяет понизить температуру кристаллизации материала.

Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы

Представленные в работе фотоактивные нанокристаллические материалы можно рекомендовать к использованию в качестве фотокаталитических и люминесцентных материалов, в качестве сырья при синтезе лазерных керамических сред. Результаты работы рекомендуются к ознакомлению в таких организациях как ООО «НТО ИРЭ-Полус», ЗАО «НПФ Люминофор», АО «ЛЛС», ОАО «Катод» и других. Продолжение и развитие исследований, изложенных в диссертационной работе, помимо АО «НПО ГОИ им. С.И. Вавилова», может представлять интерес для научных групп, из институтов РАН и высших учебных заведений, в область научных интересов которых входит оптическое материаловедение.

Вопросы и замечания по диссертационной работе:

1. Чем обусловлен выбор Chicago Sky Blue в качестве модельного красителя для оценки фотокаталитических свойств ZnO-MgO ?
2. Спектры ИК поглощения на Рисунке 3.1 следовало нормировать на максимум для возможности более наглядной оценки наличия или отсутствия сдвигов полос поглощения.
3. В описании к Рисунку 3.6 утверждается, что форма кривых затухания люминесценции в образцах YAG:Yb^{3+} , синтезированных при 1000 и 1100 °С «близка к экспоненциальной», однако отклонение от экспоненты при временах, больших 5 мс никак не объясняется.
4. В рентгеновских дифрактограммах на Рисунке 3.11 некоторые пики не подписаны.
5. На Рисунке 4.6 отсутствуют значения относительной концентрации красителя в ходе фотолиза после 20 минут облучения.

6. Не указано, чему соответствует пик (620) в дифрактограммах из Рисунка 5.3.

Заключение

Несмотря на вышеизложенные вопросы и замечания, диссертационная работа Булыги Д.В. на тему «Синтез фотоактивных оксидных нанокристаллических материалов низкотемпературными жидкостными методами с использованием поливинилпирролидона», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук, является состоявшейся научно-квалификационной работой. Научная и практическая значимость поставленных задач и полученных результатов удовлетворяет требованиям ВАК, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук и изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней. Автор диссертационной работы, Булыга Дмитрий Владимирович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17. – Материаловедение.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры наноинженерии Самарского университета 23 января 2025 г., протокол № 6.

Отзыв подготовил:

Заведующий кафедрой наноинженерии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», доктор физико-математических наук по специальности 01.04.05 Оптика, доцент.

Павельев Владимир Сергеевич

24 января 2025 г.

Полное наименование: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»

Сокращенное наименование: Самарский университет

Почтовый адрес: 443086, г. Самара, Московское шоссе, д. 34

Веб-сайт: <https://ssau.ru>

Телефон: +7 (846) 335-18-26

E-mail: ssau@ssau.ru



Подпись Павельева В.С. удостоверяю
Заместитель секретаря Самарского университета
И.П. Васильева
24 января 2025 г.