

Отзыв
на автореферат диссертации
Булыги Дмитрия Владимировича
«СИНТЕЗ ФОТОАКТИВНЫХ ОКСИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМИ ЖИДКОСТНЫМИ МЕТОДАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА»
на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 2.6.17. Материаловедение

Диссертация Булыги Д.В. посвящена синтезу фотоактивных оксидных нанокристаллических материалов, при этом под термином «фотоактивный» тут понимаются такие свойства материалов, как способность их к фотолюминесценции и проведению фотокаталитических реакций. «Общим знаменателем» синтеза является использование поливинилпирролидона в качестве стабилизатора и органического топлива. Спектр синтезированных образцов достаточно широк: от люминесцирующих кристаллов YAG-Gd₂O₃, допированных (или частично замещенными) редкоземельными металлами - через фотокатализатор на основе ZnO-MgO - до композитов на основе оксидов магния, алюминия, циркония, кремния, легированных марганцем.

При прочтении работа Булыги Д.В. вызывает разочарование отсутствием единого логического стержня (за исключением, разве что, использования поливинилпирролидона). По сути, диссертация представляет собой подборку коротких работ (уровня выпускных квалификационных), распределенных по разделам со своими локальными методами, интерпретациями и выводами. После прочтения работы не получается сформулировать какой либо глобальный вывод, что же полезного с точки зрения новых знаний или новых технологий было получено Автором и как это можно использовать в дальнейшем. (Разве что сенсор температуры, безусловно, заслуживает внимания.) Не отражен в работе также и личный вклад Автора при таком количестве соавторов в некоторых публикациях (до 10 соавторов), по материалам которых представлена Диссертация.

Работа вызывает настолько много вопросов, комментариев и замечаний, что ниже будут озвучены только самые значимые из них.

Из замечаний по Положениям, выносимым на защиту, являются следующие:

- 1) Положение 2 является полностью несостоятельным: никакого «уширения полосы люминесценции иттербия на 13%» при замещении «ионами гадолиния до 40% ионов иттрия», согласно рисунку 3.16 Диссертации не наблюдается. Из рисунка 3.16 отчетливо видно простое перераспределение интенсивности люминесценции между полосами 1025 и 1032 нм (кстати, первая из указанных полос даже не оговаривается в тексте, хотя видна в спектрах люминесценции). При этом, из-за нормировки спектров непонятно: падает ли интенсивность пика 1032 нм, или растёт интенсивность пика 1025 нм в ходе перераспределения, или происходят оба явления. Наличие подставки (т.н. «фона») и повышенного разброса точек кривой 3 рисунка 3.16 говорит о том, что интенсивность люминесценции данного образца (при 60% замещении) просто мала, а на картинке представлены результаты некорректной (неграмотной) нормировки на максимальное значение (т.е. без предварительного вычитания «фона»). И непонятно, как были определены значения «полуширины полосы» (состоящей из двух полос), зависимость которых представлена на врезке того же рисунка, и как было вычислено значение 13%, на которое произошло «уширение». Очевидно, что по неграмотно обработанным кривым, представленным на рисунке 3.16 Диссертации, с небрежно выполненной интерпретацией нельзя сделать корректный вывод. Поэтому Положение 2 является ошибочным.

- 2) Положение 3 не подтверждено. То, что синтезирована смесь двух оксидов цинка и магния, не говорит о внедрении магния в структуру оксида цинка. В дифрактограммах полученного образца (рисунок 4.1 диссертации или рисунок 5 Автореферата) отлично видны рефлексы оксида цинка и оксида магния. В ходе рассуждений в тексте фраза «Интенсивность этих пиков мала», подразумевающая рефлексы оксида магния, ничем не подкреплена. Хотя отношение интенсивностей доминирующих рефлексов оксида цинка и оксида магния, согласно таблице 4.2 Диссертации (или табл. 2 Автореферата), варьируется в диапазоне 13-17 (что в нулевом приближении соответствует доли магния 6-8%), что, в общем-то, не является удивительным для исходно заложенной доли магния в 10% масс, которая не имеет подтверждений. Поэтому по данным РФА нельзя утверждать, что магний вошел в структуру ZnO. Для этого существуют методы определения элементного состава. Также сомнительна спекуляция по поводу уменьшения параметра с кристаллической решетки оксида цинка в ходе т.н. «внедрения магния», хотя из таблицы 4.2 Диссертации (или табл. 2 Автореферата) видно, что отношение c/a сохраняется равным $c/a=1,6$ для синтезированных порошков и равно отношению c/a оксида цинка из справочника (JCPDS 01-070-8072). Очень сомнительной также является схема замещения цинка магнием с сохранением решетки оксида цинка (рисунок 5 Автореферата), потому что магний имеет другую электронную конфигурацию, а сам оксид магния формирует кубическую решетку. Фотокаталитическая активность синтезированного объекта (по разложению модельного красителя) также не подтверждена. Представленная единственная (!) кривая «фотокаталитического разложения» на рисунке 4.6 диссертации (или рис. 7 Автореферата) не является доказательством активности образца. Ее небольшое отклонение от кривой темновой адсорбции может быть связано с простой фотоадсорбцией красителя на поверхности порошка. Представленные в работе дальнейшие расчеты скорости «фотокаталитической реакции» просто не имеют смысла, и, тем более, не имеет смысла утверждение, что единственное (!) полученное значение скорости $0,062 \text{ мин}^{-1}$ «свидетельствует о высокой фотокаталитической активности синтезированного материала». Таким образом, Положение 3 не имеет под собой ни одного доказательства.

Общие глобальные замечания.

- 3) Поскольку работа посвящена синтезу новых материалов, то комплекта образцов, указанного в той же таблице 3.1 Диссертации, явно недостаточно для формулировки выводов, представленных в диссертации для этого комплекта (как, впрочем, и для всех последующих образцов). Как минимум, необходимо производство нескольких партий образцов каждого вида, выполненных независимо по строго определенным рецептам (полученным, возможно, в ходе предварительных поисковых опытов), как и дальнейшее определение свойств по строго отработанным идентичным процедурам. Все получаемые параметры (численные характеристики) должны быть систематизированы и внесены в таблицы с указанием погрешностей. После чего может быть проведен дальнейший анализ данных и сделаны конкретные выводы. В противном случае, выводы работы носят лишь локальный характер (т.е. для конкретной партии образцов). Описание методов синтеза также требует детализации (т.е., как минимум, указания точных количеств используемых реагентов, а не скрываться за фразой «массы которых рассчитаны согласно стехиометрическому соотношению»).

- 4) На протяжении всей работы значения параметров, используемых для анализа и поиска корреляций или изменений (отклонений), приведены без указания погрешностей, что недопустимо и ставит под сомнение достоверность выводов об изменении того или иного параметра в ходе изменений условия синтеза. Так же стоит отметить неоправданно большое количество знаков после десятичной точки в значениях представляемых параметров, которое просто не имеет смысла.
- 5) Выбор полуширины дифракционного максимума рентгенограммы образцов не является достаточным для определения размера наночастиц получаемых образцов, так полуширина связана с «областью когерентного рассеяния», в которую дают вклад не только размер частиц, а ряд других нарушений кристаллической решетки. Поскольку одним из основных параметров, анализируемых в данной работе, является размер получаемых частиц, то определение их величин должно производиться не из полуширины дифракционного максимума, а методом просвечивающей электронной микроскопии с последующим анализом ансамбля частиц и презентацией распределения по размерам, из которого можно получить средний размер. В дополнение, полезным будет и применение метода БЭТ определения удельной поверхности и пористости дисперсных образцов.
- 6) Также необходимо представить результаты анализов элементного состава для всех образцов методами волнодисперсионной и/или энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, а не полагаться на состав исходя из исходных соотношений реагентов (соотношения которых из работы так и остались неизвестными).

Остальные возникшие замечания являются менее существенными и, на фоне вышеизложенного, не имеет смысла их озвучивать.

Таким образом, работа Булыги Д.В. в том виде, к котором она представлена, не может считаться законченным исследованием. Прошу членов Диссертационного Совета учесть вышеизложенные комментарии при рассмотрении диссертации Булыги Д.В.

Доцент кафедры фотоники
Санкт-Петербургского государственного университета
кандидат физико-математических наук
Михайлов Руслан Вячеславович



(Михайлов Р.В.)

ruslan.mikhaylov@spbu.ru

199504, Санкт-Петербург,
Университетская наб. 7/9
Санкт-Петербургский государственный университет



13.02.2025

