



ОТЗЫВ

официального оппонента Сахабутдина Айрата Жавдатовича

на диссертацию Булыги Дмитрия Владимировича «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

На оппонирование представлены:

- диссертационная работа объемом 148 страниц со списком использованных источников, включающий 230 наименований;
 - автореферат диссертации объемом 18 страниц;
 - 21 печатная работа, включая: 11 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, из них 4 – в журналах, индексируемых в международных базах Scopus и WoS, 1 патент РФ.
-

Актуальность темы

Нанотехнологии и наноматериалы в настоящее время активно развиваются, что подтверждается ежегодным ростом числа научных публикаций, такие материалы обладают уникальными свойствами, например, высокая удельная поверхность, которая способствует ускорению химических реакций и повышению эффективности каталитических процессов. Дополнительно, наноматериалы демонстрируют новые свойства благодаря квантовым эффектам, что открывает перспективы для их применения в электронике (создание нанотранзисторов), медицине (разработка диагностических систем и нанокапсул для доставки лекарств) и энергетике (улучшенные солнечные батареи и аккумуляторы). Благодаря чему наноматериалы становятся мощным инструментом для разработки технологий, способствующих устойчивому развитию и улучшению качества жизни.

Диссертационная работа посвящена разработке и исследованию люминесцентных и фотокatalитических нанокристаллических материалов, синтезированных низкотемпературными жидкостными методами с использованием поливинилпирролидона. Люминесцентные материалы имеют широкий спектр применений в оптике и оптоэлектронике, начиная с задач коррекции спектра источников освещения до создания сверхмощных лазеров. Использование фотокаталитических материалов актуально в задачах очистки водных и воздушных сред. Важной задачей является уменьшение температуры синтеза материалов, что позволяет снизить затраты энергии и себестоимость промышленного производства нанокристаллических материалов.

Анализ содержания диссертации

Работа содержит 148 печатных страниц, 61 рисунок, и 22 таблицы, состоит из введения, обзора литературы, методической и экспериментальной части, заключения и списка используемой литературы, содержащего 230 библиографических ссылок.

Во *введении* приведено обоснование актуальности, научной новизны и практической значимости диссертационной работы, сформулированы цель, задачи и защищаемые положения.

В *первой главе* дан обзор литературных источников, охватывающий вопросы, связанные с темой исследования и исследуемыми в ходе работы материалами такими, например, как алюмоиттриевый гранат и оксид цинка. Особое внимание уделено подходам к изменению структуры и свойств таких материалов, и основным методам синтеза нанокристаллических материалов, в частности, низкотемпературным жидкостным методам синтеза.

Во *второй главе* изложена методическая часть, приведены описание методов синтеза и состава исследуемых образцов материалов. Перечислены и описаны методы исследования материалов, примененные в ходе работы, а именно: рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, оптические методы исследования материалов и др.

В *третий главе* изучены люминесцентные нанокристаллические материалы, синтезированные при помощи низкотемпературного полимерно-солевого метода с использованием поливинилпирролидона. В частности, исследованы такие материалы, как YAG:Yb³⁺, Gd₂O₃:Yb³⁺, YGdAG:Yb³⁺ и YGdAG:Ce³⁺. Изучено влияние изменения концентрации поливинилпирролидона в исходном растворе, ионов иттербия в синтезируемом материале, а также температуры синтеза на структуру и люминесцентные свойства получаемого YAG:Yb³⁺ материала. Предложено использование нанокристаллического Gd₂O₃:Yb³⁺ в качестве материала, позволяющего комбинировать магнитно-резонансную томографию с люминесцентной визуализацией живых тканей, что является весьма плодотворной идеей, но требующей значительной доработки для ее практической реализации. Оксид гадолиния, легированный иттербием, является малоизученным материалом, в диссертационной работе приведены экспериментальные данные его по стоксовой и антистоксовой люминесценции. Весьма полезным результатом является эффект уширения полосы люминесценции ионов иттербия в алюмоиттриевом гранате при замещении ионов Y³⁺ ионами Gd³⁺ и полученное оптимальное значение степени замещения для синтеза полимерно-солевым методом, при котором достигается максимальное значение уширения полосы люминесценции, что является практически важным результатом для разработки лазерной керамики на основе нанокристаллических порошков YGdAG:Yb³⁺.

В четвертой главе рассмотрены фотокаталитические материалы на основе оксида цинка, синтезированные при помощи модифицированного метода Печини, в котором, в отличие от полимерно-солевого метода в ходе синтеза используется лимонная кислота. Показано, что введение лимонной кислоты способствует внедрению ионов магния в структуру кристаллической решетки оксида цинка. Продемонстрировано влияние ввода данного компонента в исходный раствор на морфологию частиц синтезированного материала. Экспериментально доказано, что полученный таким способом материал демонстрирует высокую адсорбционную и фотокаталитическую активность.

В пятой главе продемонстрированы результаты практического применения активированных ионами редкоземельных металлов нанокристаллических порошков YAG, полученных по методам, описанным в главе 3. Показана возможность их применения при создании волоконных люминесцентных датчиков температуры для измерений в диапазоне 20-500 °С. Также, приведены другие разработки, имеющие практический характер: золь-гель композиция для упрочнения кварцевой керамики, люминесцентный материал для агротехнических применений и светопоглощающий органо-неорганический композит.

В заключении представлены выводы и перечислены основные результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы.

Степень достоверности и обоснованности научных результатов, представленных в диссертационной работе подтверждается экспериментальными данными, полученными с использованием современных и широко распространенных методов исследования материалов, и на сертифицированном оборудовании. Результаты согласуются с результатами, полученными и опубликованными ранее другими авторами. В работе удалено значительное внимание научному анализу и обоснованию необходимости развития рассматриваемого в работе метода синтеза. В первой главе подробно рассмотрены, систематизированы и обобщены основные результаты отечественных и зарубежных ученых, касающиеся разработки и практического применения методов, приведено достаточное количество ссылок на источники, полученные автором теоретические результаты убедительно подтверждены экспериментальными исследованиями.

Научная новизна диссертационной работы заключается в разработке методов модификации структуры нанокристаллических порошков YAG, синтезированных полимерно-солевым методом, включая варьирование концентрации поливинилпирролидона, температуры синтеза и нанесение золь-гель покрытия для предотвращения роста нанокристаллов. Впервые проведено исследование фазового состава порошков YAG с изоморфным замещением ионов иттрия гадолинием в диапазоне от 0 до 100%, что позволило синтезировать ме-

тастабильную фазу гадолиний-алюминиевого граната. Установлен эффект уширения полосы люминесценции иттербия в матрице YAG при введении гадолиния. Разработан и исследован люминесцентный наноматериал $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$ со средним размером частиц 30–40 нм, для которого получены спектры стоксовой и антистоксовой люминесценции. Создан новый эффективный фотокatalитический материал $\text{ZnO}-\text{MgO}$, синтезированный методом Печини с использованием поливинилпирролидона и лимонной кислоты, а его адсорбционные, фотокatalитические и люминесцентные свойства были детально изучены. Научная новизна подтверждается наличием патента РФ.

Несмотря на общую положительную оценку работы, имеется ряд замечаний:

1. В работе недостаточно обоснован выбор поливинилпирролидона в качестве стабилизатора.
2. Недостаточно обоснован выбор диапазона температуры синтеза порошков YAG и оксида цинка. Чем обусловлено большой разлине температур 1000 и 550 °C
3. В разделе 3.4.1 описан материал $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Yb}^{3+}$, однако не приводятся данные по квантовому выходу и времени жизни люминесценции, что не позволяет до конца оценить его люминесцентные свойства.
4. В работе не приведено название комбинированного оксида цинка и магния для обозначения $\text{ZnO}-\text{MgO}$, что было полезно, чтобы не возникало разнотчений.
5. Стр. 42. употребление термина «композит» для смеси, подвергаемой термообработке, выглядит неуместным, а в Таблице 3.1 следовало указать не массы ПВП в 400 мл раствора, а концентрации в массовых процентах.
6. Рисунок 5.3 (стр. 99): данные рентгеновской дифракции для составов $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ и $\text{YAG}:\text{Yb}^{3+}$ уже были приведены ранее в главе 3.
7. Работа не лишена ряда опечаток и орфографических замечаний, например, опечатка на стр. 91 в слове «модифицированного».

Заключение

Считаю, что указанные замечания не подвергают сомнению научную новизну, практическую ценность, основные выводы по результатам диссертационного исследования, а сама работа безусловно заслуживает положительной оценки. Диссертация представляет собой законченное научное исследование, заключающееся в синтезе и исследовании свойств фотоактивных оксидных нанокристаллических материалов с модифицированной структурой жидкостными методами с использованием поливинилпирролидона, что является решением ряда научно-практических задач, имеющих существенное значение для развития страны. Диссертация соответствует паспорту научной специальности 2.6.17. Материаловедение, соответствует всем критериям, установленным пп. 9–14 «Положения о присуждении

ученых степеней» для диссертаций, представленных на соискание ученой степени кандидата технических наук, а ее автор Булыга Дмитрий Владимирович заслуживает присвоения ученой степени кандидата технических наук.

Официальный оппонент, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Радиофотоника и микроволновые технологии» ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ» Айрат Жавдатович Сахабутдинов.

17 января 2025 г.

Подпись доктора технических наук,
профессора Айрата Жавдатовича Сахабутдинова
удостоверяю

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева – КАИ». Специальность, по которой защищена докторская диссертация: 05.11.07 – Оптические и оптико-электронные приборы и комплексы (2.2.6). Адрес: 420111, г. Казань, ул. К. Маркса, 10. Телефон: +7 (987) 290-18-64. Электронная почта: azhsakhabutdinov@kai.ru

Подпись Сахабутдинов А.Р.
зазеряю. Начальник управления
делопроизводства и контроля

