

ОТЗЫВ

официального оппонента Кондратьевой Анастасии Сергеевны на диссертацию
Булыги Дмитрия Владимировича «Синтез фотоактивных оксидных
нанокристаллических материалов низкотемпературными жидкостными
методами с использованием поливинилпирролидона», представленную к защите
на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности

2.6.17 Материаловедение

Актуальность люминесцентных и лазерных материалов в современном мире обусловлена их широким спектром применения в различных областях науки и техники. Люминесцентные и лазерные материалы находят применение в медицине, в телекоммуникациях, при создании дисплеев и систем освещения и во многих других областях техники. Развитие новых технологий создания люминесцентных и лазерных материалов открывает возможности для инноваций, улучшает качество жизни и способствует научному прогрессу.

Особый интерес представляют оптические нанокристаллические материалы, одним из потенциальных преимуществ которых является использование более простых методов синтеза, чем для получения аналогичных монокристаллических материалов. Существуют задачи, в которых предпочтительно использование наноматериалов, например, для фотокатализа целесообразно использовать материалы с малым размером частиц и высокой величиной удельной поверхности.

Диссертационная работы Булыги Дмитрия Владимировича посвящена синтезу и исследованию свойств фотоактивных оксидных нанокристаллических материалов с модифицированной структурой жидкостными методами с использованием поливинилпирролидона.

В ходе выполнения диссертационной работы были решены следующие задачи:

1. Синтез люминесцентных нанокристаллических порошков на основе YAG и Gd₂O₃ полимерно-солевым методом, исследование их структуры и свойств, поиск методов контроля среднего размера нанокристаллов и люминесцентных свойств синтезированных материалов, а также исследование температурной зависимости интенсивности люминесценции, что является актуальным в задаче разработки люминесцентного датчика температуры.

2. Синтез фотокatalитических порошков на основе ZnO модифицированным методом Печини с использованием поливинилпирролидона и лимонной кислоты, исследование влияния лимонной кислоты на свойства синтезируемого материала.

3. Синтез золь-гель методом с использованием поливинилпирролидона и исследование свойств люминесцентных материалов системы $MgO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$, легированных марганцем.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы (Глава 1), методической части (Глава 2), трёх глав с результатами исследований и их обсуждением, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы. Работа содержит 148 страниц, 61 рисунок, 22 таблицы и 230 библиографических ссылок.

Во введении приведено обоснование актуальности работы, её научной и практической значимости, сформулированы цель, задачи, перечисленные выше, а также положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору данных, имеющихся в литературе по теме диссертации. Рассмотрены основные подходы и способы модификации структуры и свойств фотоактивных монокристаллических и нанокристаллических материалов. Представлен обзор низкотемпературных жидкостных методов синтеза наноматериалов.

Вторая глава представляет собой методическую часть, в которой перечислены и описаны методы синтеза, методы исследования материалов и оборудование, которое использовалось в ходе выполнения работы.

В Главе 3 автор приводит результаты экспериментов по синтезу жидкостным низкотемпературным полимерно-солевым методом нанокристаллических порошков алюмоиттриевого граната и исследованию их свойств. На примере нанокристаллических материалов $YAG:Yb^{3+}$ и $Gd_2O_3:Yb^{3+}$ показана возможность изменения среднего размера нанокристаллов за счет варьирования температуры синтеза и концентрации поливинилпирролидона, а также путем внедрения ионов гадолиния в кристаллическую структуру алюмоиттриевого граната. Было показано, что изоморфное замещение иттрия ионами гадолиния в структуре YAG позволяет уменьшить средний размер нанокристаллов. Также было проведено исследование наблюдаемых при таком замещении эффектов сдвига и уширения спектров люминесценции редкоземельных ионов в порошках $YAG:Ce^{3+}$ и $YAG:Yb^{3+}$ соответственно.

Глава 4 посвящена фотокаталитическим материалам на основе $ZnO-MgO$. Синтез материалов осуществлялся модифицированным методом Печини, схожим с полимерно-солевым методом, и предполагающим использование двух стабилизаторов: поливинилпирролидона и лимонной кислоты. Было показано, что увеличение концентрации лимонной кислоты позволяет изменять морфологию частиц синтезируемого материала, а также способствует входению ионов магния в структуру ZnO . Проведено исследование люминесцентных и фотокаталитических свойств синтезированных нанокристаллических порошков.

В Главе 5 рассмотрены оптические композиты с повышенным коэффициентом отражения в ИК области спектра, а также материалы системы

$\text{MgO-Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$, синтезированные низкотемпературным золь-гель методом с использованием поливинилпирролидона. Показано применение данной системы в качестве люминесцентного материала, а также для улучшения механических свойств кварцевой керамики. Потенциал применения в технике нанокристаллических порошков YAG показан на примере создания волоконного люминесцентного датчика температуры.

В заключении представлены основные выводы по диссертационной работе.

Научная новизна работы заключается в разработке новых методов синтеза фотоактивных нанокристаллических материалов, а именно нанокристаллических порошков YAG, YGdAG и Gd_2O_3 , активированных ионами редкоземельных металлов и фотокаталитического материала ZnO-MgO , детальном исследовании структуры и свойств полученных материалов. Достоверность и обоснованность результатов, научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, подтверждается согласованностью экспериментальных результатов, полученных при помощи различных методов исследования. Автор диссертации использует современное оборудование и широко известные методы исследования материалов. Кроме того, достоверность полученных данных и их интерпретации подтверждается публикациями в российских и международных рецензируемых научных изданиях, а также представлением материалов диссертации на научных конференциях. По теме диссертационной работы опубликовано 11 научных статей, тезисы 10 докладов на конференциях и 1 патент.

По диссертационной работе Булыги Дмитрия Владимировича имеются следующие замечания и вопросы:

1. В обзоре литературы несколько раз упоминается влияние разброса наночастиц по размерам на свойства формируемой керамики. Диаграммы разброса частиц по размерам не приведены в тексте работы. Хотелось бы получить комментарии автора по этому вопросу.
2. Таблица 3.2 содержит столбец под названием «Средний размер кристаллов, нм (метод Вильямсона-Холла)». В тексте работы отсутствует методика расчета по этому методу, нет описания мотивации данного расчета.
3. Ионы иттербия в структуре YAG находятся только в додекаэдрической координации, поскольку замещают ионы Y^{3+} . Тем не менее, кривая затухания люминесценции для YAG:Yb^{3+} , синтезированного при 900 °C, вероятно, представляет собой сумму двух экспонент. Какие-либо объяснения для этого явления или предположения отсутствуют.
4. Желательно провести хотя бы расчетную оценку содержания SiO_2 в композитах $\text{YAG:Yb}^{3+}/\text{SiO}_2$.
5. В работе не приведено исследование оптической ширины запрещенной зоны фотокаталитических материалов системы ZnO-MgO .

6. В работе не было экспериментально подтверждено наличие активных форм кислорода, генерируемых фотокаталитическими материалами, синтез которых описан в работе.
7. В разделе 5.3 описан материал системы MgO-Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂, однако в ходе исследования элементного состава синтезированных гелей № 1 и № 3 (таблица 5.6) оксид циркония обнаружен не был. Каковы причины данного явления?
8. Обращает на себя внимание отсутствие погрешностей для представленных величин. Особенно актуальным этот вопрос является в случае изучения кинетики разложения модельного красителя.

Заключение

Указанные вопросы и замечания не влияют на общую положительную характеристику работы и носят рекомендательный характер. Диссертация Булыги Дмитрия Владимировича представляет собой завершенное исследование, направленное на решение актуальных задач. Автореферат диссертации полностью отражает содержание работы, результаты проведенных исследований, выводы и публикации автора по теме диссертационной работы. Полученные результаты соответствуют поставленным цели и задачам. Тема и содержание диссертации соответствуют паспорту специальности 2.6.17 Материаловедение.

Диссертационная работа Булыги Дмитрия Владимировича соответствует требованиям, установленным пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17 Материаловедение.

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук,

Специальность: 2.2.3 – Технология и

оборудование для производства материалов

и приборов электронной техники,

Доцент кафедры функциональных микро- и наноматериалов,

Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования и
науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический
университет имени Ж.И. Алферова Российской академии наук»
194021, г. Санкт-Петербург, ул. Хлопина, д. 8, к. 3, лит. А

Кондратьева Анастасия Сергеевна
«29» января 2025 г.

Ведущий специалист по кадрам

Геннадий Петрович Кузнецов
«29» 01 2025



ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ