

«УТВЕРЖДАЮ»



Проректор по науке
РХТУ им. Д.И. Менделеева
Тех.н., профессор

Р.А. Козловский

2026 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева) на диссертационную работу Евстропова Дмитрия Алексеевича «Синтез и исследование свойств нанопорошков и оптических керамических материалов на основе оксидов иттрия и гадолиния», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – Неорганическая химия

Актуальность темы исследования

Диссертационная работа Евстропова Тимофея Олеговича посвящена разработке методики получения порошков оксидов иттрия, гадолиния и их твердых растворов методами пиролиза аэрозолей и исследованию свойств керамик данных составов с целью их использования в качестве оптических материалов.

Актуальность выбранной темы обусловлена с одной стороны интересом к активным лазерным средам на основе прозрачных керамических материалов, в частности оксидам редкоземельных элементов, обладающих высокими теплофизическими и механическими свойствами, а с другой стороны – необходимостью разработки новых методик синтеза высокочистых субмикронных порошков для спекания данных керамических материалов.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, обеспечивается использованием современных методик исследования порошков и керамик (рентгенофазовый анализ,

сканирующая электронная микроскопия, дифференциально-сканирующая калориметрия, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, люминесцентная, ИК-, видимая и УФ- спектроскопия). Результаты работы в полной мере отражены в 3 научных статьях, рецензируемых РИНЦ и международными базами данных и представлены на 10 всероссийских и международных конференциях.

Научная новизна полученных результатов

Научная новизна работы заключается в разработке методики синтеза порошков оксидов редкоземельных элементов для спекания прозрачных керамик методами пиролиза аэрозолей и термодинамическом расчёте адиабатических температур и составов продуктов горения прекурсоров для данных методов. Автором показана возможность управления гранулометрическим составом и морфологией порошков, а также возможность получения из данных порошков прозрачной керамики, на примере состава $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$, с рекордным пропусканием на уровне 76% в видимом и 80% в ИК-диапазонах для керамических материалов на основе оксида гадолиния. Кроме того, большое внимание в работе уделено изучению фазового состава и теплофизических свойств керамик смешанных оксидов $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{O}_3$, а также легированных композиций $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,97(1-x)}\text{Gd}_{0,97x})_2\text{O}_3$. Показано, что для стабилизации кубической фазы необходимо введение более 30 мол.% Y_2O_3 , при этом в широком диапазоне изменения состава по гадолинию ($x = 0,2-0,7$) теплопроводность полученных керамик находится на уровне 5 Вт/(м·К). Спектроскопические характеристики исследованных легированных Tm^{3+} составов близки, при этом наблюдается уширение полос поглощения и вынужденного излучения для смешанного состава $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$, что благоприятно для генерации ультракоротких импульсов.

Практическая значимость полученных автором результатов

Практическая значимость работы заключается в том, что результаты исследования могут быть использованы для разработки промышленной технологии получения субмикронных порошков и оптической керамики на основе оксидов иттрия и гадолиния. Разработана методика синтеза нанопорошков оксидов иттрия и гадолиния и их твердых растворов методами пиролиза аэрозолей в пламени и пиролиза аэрозолей в реакторе с горячей стенкой. Разработана методика спекания прозрачной керамики на основе оксидов иттрия и гадолиния методом горячего прессования; установлено влияние технологических параметров процесса горячего прессования на оптическое пропускание керамики $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$. Результаты анализа теплопроводности керамик смешанных оксидов иттрия и гадолиния, в том числе легированных ионами тулия, могут быть использованы в качестве справочных данных при проектировании и изготовлении оптических и лазерных элементов. Данные о времени жизни и спектрах люминесценции ионов тулия в керамиках состава $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,97})_2\text{O}_3$, $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ и $(\text{Tm}_{0,03}\text{Gd}_{0,97})_2\text{O}_3$ могут быть использованы для разработки и моделирования твердотельных лазерных элементов для создания компактных и мощных лазеров ближнего ИК-диапазона.

Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы

Результаты диссертационной работы можно рекомендовать предприятиям реального сектора экономики РФ, включая предприятия ГК «Росатом», АО «Композит», ООО «Лазеруан», ФГБУН Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, АО «НПО ГОИ им. С.И. Вавилова».

Общая характеристика работы

Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, заключения и списка литературы из 174 наименований.

В первой главе приведён развёрнутый литературный обзор, охватывающий свойства керамик на основе оксидов иттрия и гадолиния, а также их твёрдых растворов. Рассмотрены основные методы получения высокодисперсных порошков оксидов РЗЭ, включая химическое осаждение, золь-гель технологию, самораспространяющийся высокотемпературный синтез и пиролиз аэрозолей, с акцентом на применение порошков в технологии прозрачной керамики. Проанализированы способы консолидации прозрачных керамик (горячее прессование, горячее изостатическое прессование, вакуумное спекание). Показано, что метод пиролиза аэрозолей является перспективным для получения порошков с управляемыми характеристиками, однако сведения о применении метода пиролиза аэрозоля для синтеза керамики РЗЭ в литературе отсутствуют.

Во второй главе детально описаны использованные материалы и реактивы, приведены принципиальные схемы лабораторных установок для синтеза порошков методами пиролиза аэрозоля в пламени (FSP) и в реакторе с горячей стенкой (SP). Изложены экспериментальные подходы к получению порошков (варьирование концентраций и соотношений компонентов, типов прекурсоров), методы их последующей обработки (отжиг, деагломерация, введение спекающей добавки LiF). Описаны методики спекания керамик методом горячего прессования, а также перечислены методы исследования порошков и керамик (СЭМ, БЭТ, РФА, ДСК, ИСП-МС, дилатометрия, исследование теплопроводности, оптическая и люминесцентная спектроскопия).

В третьей главе представлены результаты систематического изучения влияния типа распыляющего устройства (форсунка внешнего смешения, ультразвуковой распылитель, пневматический небулайзер), типа прекурсора (нитратные, ацетатонитратные, ацетилацетонатные, а также растворы нитратов с добавками глицина и карбамида) и способа организации горячей зоны (пламя пропан-воздух или трубчатая печь) на морфологию и гранулометрический состав порошков. Показано, что ультразвуковое распыление обеспечивает получение изометрических частиц с узким распределением по размерам, а применение карбамидного прекурсора приводит к формированию округлых частиц, в отличие от глицин-нитратных смесей, дающих «древовидную» структуру частиц. Установлено, что замена пламени на реактор с горячей стенкой снижает температуру синтеза, способствует получению аморфизированных порошков с более регулярной морфологией, однако требует введения стадии отжига порошков в муфельной печи для получения монофазных

порошков с кубической структурой.

Четвёртая глава посвящена исследованию химических превращений прекурсоров в процессе термолиза. Методом ДСК определены температуры экзотермических эффектов, соответствующих реакциям горения: для систем $Y(NO_3)_3$ -глицин и $Y(NO_3)_3$ -карбамид они составляют 259 и 321 °С, соответственно. С помощью термодинамических расчётов установлены адиабатические температуры реакций горения (до 2200 К для глицина и 2028 К для карбамида) и термодинамически обусловленный состав газообразных продуктов. Показано, что при использовании карбамидного прекурсора количество образующегося СО в 1,7–3 раза меньше, чем в случае глицина, что снижает вероятность загрязнения порошков углеродом. Предложены обобщённые уравнения реакций для FSP и механизм через гидролиз карбамида и осаждение оксокарбонатов для SP, что объясняет различия в морфологии частиц.

В пятой главе для выбранного прекурсора (нитрат РЗЭ-карбамид) исследовано влияние концентрации ионов REE^{3+} (0,1–0,88 моль/л), соотношения окислитель/восстановитель ($C(REE^{3+})/C(Urea)$ от 1:1 до 1:30), а также времени нахождения в горячей зоне на гранулометрические и морфологические свойства порошков, полученных методами FSP и SP. Установлено, что в методе SP при концентрации REE^{3+} менее 0,4 моль/л формируются плотные округлые частицы с размерами 400–620 нм, тогда как в FSP при аналогичных условиях образуются пористые частицы большего размера. Проведено сравнение порошков, синтезированных методами SP, FSP и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC). Показано, что SP-порошки обладают улучшенной изометрической морфологией, узким распределением по размерам и высокой химической чистотой, что делает их предпочтительными для получения прозрачной керамики.

В шестой главе представлены результаты комплексного исследования фазового состава, теплофизических и спектральных свойств керамик $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3$ и $(Tm_{0,03}Y_{0,97(x-1)}Gd_{0,97x})_2O_3$ ($x = 0-1$), полученных методом горячего прессования. Установлено, что кубическая фаза (пространственная группа $Ia\bar{3}$) сохраняется до $x \leq 0,7$, а при $x = 0,9-1$ образуется моноклинная фаза ($C2/m$). Впервые систематически измерена теплопроводность в диапазоне 50–300 К: максимальные значения получены для индивидуальных Y_2O_3 (12,8 Вт/(м·К) при 300 К) и кубического Gd_2O_3 (11,7 Вт/(м·К)), тогда как для твёрдых растворов в области $x = 0,2-0,7$ теплопроводность выходит на плато около 5 Вт/(м·К). Для легированных тулием образцов определены теплопроводность, сечения поглощения и вынужденного излучения, энергии фононов ($570-582 \text{ см}^{-1}$ для Gd-содержащих составов) и времена жизни люминесценции с уровня 3F_4 (от 3,58 до 1,91 мс), что свидетельствует о перспективности гадолиниевых матриц для создания лазеров ближнего ИК-диапазона.

В седьмой главе разработана методика получения прозрачной керамики состава $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$ методом горячего прессования с использованием порошков, синтезированных методом SP. Подробно обсуждено влияние спекающей добавки LiF

(1 вес.%), которая, как показано на кривых усадки, снижает температуру начала интенсивного уплотнения на 150–190 °С благодаря образованию эвтектического расплава на границах зёрен. Исследовано влияние температуры изотермической выдержки, времени приложения давления и постобработки (отжиг на воздухе, горячее изостатическое прессование) на оптическое пропускание керамики. Показано, что комбинация горячего прессования, ГИП-обработки (980 °С, 20 ч) и финишного отжига позволяет достичь пропускания 80% в ИК-диапазоне и 76% в видимой области спектра при толщине образца 1 мм, что близко к теоретически достижимому уровню и подтверждает высокое качество полученного материала.

Текст диссертационной работы заканчивается «**Заключением**», в котором сформулированы наиболее значимые результаты научной работы.

Апробация полученных результатов

Апробация работы подтверждается 3 публикациями в ведущих рецензируемых изданиях из перечня ВАК и международных баз Web of Science / Scopus. Дополнительно материалы диссертации отражены в 10 тезисах и трудах конференций различного уровня. Результаты исследования прошли всестороннее обсуждение на российских и международных научных мероприятиях.

Основные замечания и вопросы по работе

1. Представленный дизайн лабораторной установки, на которой получали основной продукт диссертационной работы, – нанопорошки смешанных оксидов, требует более тщательного описания конструкционных материалов и номенклатуры компонентов.
2. Заявленная автором в автореферате публикация №4 *Евстропов Т. О., Балабанов С.С., Пермин Д.А., Филофеев С.В., Косьянов Д.Ю., Курашкин С.В., Сорокин А.А., Прадед А.С., Попов П.А. Применение метода пиролиза аэрозоля для синтеза порошков и получения прозрачной керамики $(Tm_{0,03}Y_{0,485}Gd_{0,485})_2O_3$ // Неорганические материалы. 2026 (принята к печати, письмо из редакции от 16.09.2025)* не может быть зачтена в качестве показателя. Однако опубликованных работ по теме диссертации достаточно в соответствии с требованиями п. 13 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (в действующей редакции), для диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук.
3. Процесс стабилизации кубической фазы оксида гадолиния добавлением оксида иттрия (раздел 5.3.2.) нуждается в более детальной термодинамической оценке, которую целесообразно было бы сделать с помощью анализа диаграмм фазовых равновесий.
4. К сожалению, в данной диссертационной работе, защищаемой в Российской Федерации, используются англоязычные подписи и оформления рисунков, что противоречит правилам оформления диссертационных работ.

Указанные замечания не умаляют теоретической и практической ценности

диссертации.

Заключение

Диссертация написана грамотным научно-техническим языком; ключевые результаты исследования опубликованы в авторитетных научных российских и международных журналах, а также представлены на отечественных и зарубежных научных форумах. Размещенные на сайте диссертационного совета ННГУ им. Лобачевского текст диссертации и автореферат полностью соответствуют печатным версиям, при этом автореферат и опубликованные работы исчерпывающе раскрывают содержание диссертации.

Достоверность и новизна научных положений, выводов и практических рекомендаций, а также полученных данных не вызывает сомнений. Полнота исследований подтверждается наличием 3 статей в ведущих рецензируемых иностранных и российских журналах из перечня ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, индексируемых базах данных Web of Science и Scopus, 10 публикациях в сборниках тезисов и трудов всероссийских и международных конференций.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту научной специальности 1.4.1. – Неорганическая химия в пунктах «фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» (пункт 1); «дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами» (пункт 2); «взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» (пункт 4).

Диссертационная работа Евстропова Т.О. «Синтез и исследование свойств нанопорошков и оптических керамических материалов на основе оксидов иттрия и гадолиния» является завершённой научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная научная задача создания физико-химических и технологических основ получения порошков и керамики высокого оптического качества на основе смешанных оксидов иттрия и гадолиния, в том числе легированных тулием, для фотоники и оптоэлектроники, имеющая существенное значение для развития страны.

По актуальности, научной новизне, теоретической практической значимости и достоверности результатов диссертация полностью соответствует критериям, установленным пунктами 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор Евстропов Тимофей Олегович заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.1. – Неорганическая химия.


Отзыв подготовлен:

1. Профессором кафедры химии и технологии кристаллов, доктором химических наук, Петровой Ольгой Борисовной.

2. Доцентом кафедры химии и технологии кристаллов, доктором химических наук, Аветисовым Романом Игоревичем.

Диссертационная работа заслушана, отзыв обсужден и единогласно одобрен на заседании кафедры химии и технологии кристаллов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (протокол № 12 от 05.05.2026 г.).


Профессор кафедры химии и технологии кристаллов, д.х.н.

 Петрова Ольга Борисовна

Доцент кафедры химии и технологии кристаллов, д.х.н.

 Аветисов Роман Игоревич

Секретарь, ассистент кафедры химии и технологии кристаллов, к.х.н.

 Серкина Ксения Сергеевна



Почтовый адрес: 125047, г. Москва, Миусская пл. 9, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Тел. +7(495)496-67-81

Сайт: www.muctr.ru

E-mail: petrova.o.b@muctr.ru , avetisov.r.i@muctr.ru

Подписи профессора кафедры химии и технологии кристаллов, д.х.н. Петровой О.Б., доцента кафедры химии и технологии кристаллов, д.х.н. Аветисова Р.И., ассистента кафедры химии и технологии кристаллов, к.х.н. Серкиной К.С. заверяю.

Личную подпись

ЗАВЕРЯЮ
Ученый секретарь
ФХТУ им. Д.И. Менделеева
 / Н.А. Макаров /
4» 05.05.2026г.

