

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФИРО им. В.А.Котельникова РАН
Д.ф.-м.н. Смирнов В.М.



«10» марта 2017 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Крутиковой Ирины Владимировны

«Получение и исследование свойств агрегативно устойчивых концентрированных водных дисперсий нанопорошков (Eu³⁺, Nd³⁺):Y₂O₃ и Al₂O₃, изготовленных методом лазерного испарения материала», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Объем диссертации составляет 131 страницу, включая 38 рисунков, 11 таблиц, 24 формулы, 13 схемы список литературы, содержащий 157 наименований. Диссертация представляет собой законченное научное исследование, посвященное исследованию свойств водных дисперсий нанопорошков оксидов иттрия, алюминия и иттрий-алюминиевого граната, полученных испарением материала мишени под действием излучения иттербиевого волоконного лазера.

Актуальность темы работы определяется выбором объектов исследования. Нанопорошки оксида иттрия, алюминия и иттрий-алюминиевого граната являются исходным материалом для спекания оптических керамик, обладающих высоким светопропусканием в видимой и ИК-области спектра, высокой термо- и химической стойкостью, и являющихся перспективным материалом для твердотельных лазеров, люминофоров и скинитляторов. В тоже время, одной из существенных проблем нанопорошковой технологии является оптимизация методов получения и компактирования порошков. Совершенствование данных стадий технологического процесса является предпосылкой высокого качества конечных керамических материалов. Метод испарения материала под действием лазерного излучения и последующей конденсации паров позволяет получать слабо агрегированные сферические частицы со средним размером 10÷15 нм и узким диапазоном дисперсии, обеспечивая при этом высокую производительность и низкие удельные энергозатраты. Однако даже в случае слабо агломерированных сферических наночастиц их компактирование затруднительно, поскольку агломерация нанопорошков, обусловленная высокой составляющей поверхностной энергии, приводит к формированию неоднородностей плотности внутри компакта и, при последующем спекании, пор внутри керамики. Среди известных методов компактирования нанопорошков одним из перспективных является метод шликерного литья дисперсий нанопорошков. Реализация технологии шликерного литья требует необходимых знаний

об основных характеристиках нанопорошка как дисперсной фазы, в частности распределение наночастиц по размерам, наличие активизирующих и загрязняющих примесей, обусловленных методом получения наночастиц, а также о реологических свойствах и устойчивости дисперсий. В связи с этим диссертационная работа Крутиковой И.В., посвященная разработке способов получения агрегативно устойчивых низковязких концентрированных водных дисперсий нанопорошков оксидов иттрия и алюминия, полученных методом лазерного испарения мишени, является актуальной и своевременной.

Научная новизна. В научной литературе представлено большое число работ по теме исследования диссертационной работы. На этом фоне диссертацию И.В. Крутиковой отличают следующие новые моменты:

1. Впервые показано, что на поверхности полученного методом лазерного испарения нанопорошка оксида иттрия, легированного ионами редкоземельных элементов (Eu^{3+} , Nd^{3+}), помимо адсорбированной воды и нитратов присутствуют CO_3^{2-} группы, а на поверхности нанопорошка оксида алюминия - NO_3^- и NO_2^- группы, образованные в результате хемосорбции газов CO_2 , NO_2 и NO .

2. Обнаружено, что прокаливание нанопорошков оксида иттрия при $T > 750$ °С на воздухе приводит к полному удалению карбонатных и нитрогрупп, однако, после охлаждения до комнатной температуры и экспонировании на воздухе при нормальных условиях происходит повторная сорбция H_2O и CO_2 с образованием карбонатов, при этом содержание сорбированного углерода прямо пропорционально удельной поверхности нанопорошка и составляет порядка 0.1 мг/м².

3. Впервые установлено, что водные дисперсии нанопорошков ($\text{Nd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$): Y_2O_3 и Al_2O_3 , полученных методом лазерного синтеза, эффективно стабилизируются с помощью дисперсанта «Dolapix CE-64». Оптимальным количеством дисперсанта является 1 мг на 1 м² поверхности нанопорошка, при этом, стабилизация дисперсий нанопорошков оксида алюминия достигается при $\text{pH} < 3$ и $\text{pH} > 8$, а дисперсий нанопорошков оксида иттрия – при $\text{pH} > 8,5$. Вязкость стабилизированной водной 60 масс. %-ой дисперсии $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ не превышает 700 МПа·с, для $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ и Al_2O_3 - 90 МПа·с при концентрации нанопорошка 60 масс. % и 50 масс. %, соответственно.

4. Впервые установлено, что водные дисперсии нанопорошков $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ эффективно стабилизируются с помощью полиаметакрилата аммония («Darvan CN»). Оптимальным количеством дисперсанта является диапазон концентраций $1 \div 1.5$ мг/м². Максимальное абсолютное значение ζ -потенциала достигается при $\text{pH} 10.5$ и составляет ~ 24 мВ, при этом, вязкость для 55 масс. % водной дисперсии NDY не превышает 500 мПа·с при скорости сдвига ≥ 450 с⁻¹.

5. Впервые установлено, что при синтезе наноразмерных прекурсоров для получения иттрий-алюминиевого граната из органо-неорганических производных иттрия и алюминия, наименее

агломерированным является прекурсор, полученный с использованием наноразмерного порошка оксида алюминия и ацетилацетоната иттрия.

Научная и практическая ценность диссертационной работы.

Результаты диссертационной работы закладывают научные основы технологии получения высококонцентрированных водных дисперсий нанопорошков оксидов иттрия и алюминия, полученных методом лазерного испарения материала. Разработанные способы стабилизации водных дисперсий данных нанопорошков будут использованы в коллоидных методах компактирования высокоплотных керамических материалов, в том числе оптической керамики.

Достоверность результатов исследования определяется использованием современных аттестованных методик и поверенных средств измерений. Полученные в работе результаты демонстрируют хорошее согласие с результатами экспериментов других исследователей и не противоречат современным теоретическим представлениям.

По диссертации имеются следующие замечания:

1. Приведен интересный экспериментальный материал по стабилизации суспензий оксида иттрия с различными легирующими примесями. Однако не ясно из текста получены или нет шликеры, которые были бы пригодны для шликерного литья и литья лент с качеством удовлетворяющим требованиям к керамическим компактам.
2. В суспензиях оксида иттрия исследовано влияние добавки оксида алюминия. Эффект в целом положительный, автор детально исследовал суспензии с уровнем добавки до 1 мас. %. В то время представляющему наибольший интерес составу, соответствующему стехиометрии алюмоиттриевого граната уделено значительно меньше внимания и опять нет констатации факта применимости исследованных шликеров для получения компактов.
3. Шликеры оксида алюминия, в том числе стабилизированные Darvan CN и Dolapix CE 64 достаточно хорошо известны. Автор использовал порошки с очень малым размером частиц, однако не провел детального сравнения своих, безусловно интересных, результатов с известными из литературы.

Заключение. Диссертационная работа Крутиковой Ирины Владимировны «Получение и исследование свойств агрегативно устойчивых концентрированных водных дисперсий нанопорошков (Eu^{3+} , Nd^{3+}): Y_2O_3 и Al_2O_3 , изготовленных методом лазерного испарения материала» является законченным научным исследованием по актуальной теме. Результаты исследований, представленные в диссертации, вносят существенный вклад в решение актуальной проблемы оптимизации методов получения и компактирования нанопорошков, полученных методом лазерного испарения материала. По теме диссертации опубликовано 18 печатных работ, в том числе 7 статей в журналах из перечня ВАК, включая 2 публикации в журналах, индексируемых Scopus и Web of Science, подана 1 заявка на патент. Автореферат диссертации в полной мере отражает ее содержание.

Результаты, представленные в диссертационной работе, могут быть использованы в научных учреждениях, занимающихся изучением вопросов стабилизации дисперсий нанопорошков оксидов металлов. В частности, результаты исследования могут представлять интерес для специалистов, занимающихся разработкой и изготовлением прозрачных керамических материалов.

Диссертационная работа соответствует критериям, установленным пп.9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, И.В. Крутикова, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертация обсуждена на заседании семинара ФИРЭ им. В.А. Котельникова РАН (21отдел) по направлению “Технология новых материалов и структур для радиотехники и электроники”. Семинар одобрил положительный отзыв на диссертационную работу И.В. Крутиковой от ведущей организации, протокол от «10» марта 2017 г.

Кравченко Валерий Борисович
Председатель Семинара по направлению “Технология новых материалов и структур для радиотехники и электроники”,
Зав. отделом новых материалов и структур для радиотехники и электроники
Д.т.н., профессор
тел (496) 565-24-06
e-mail: vbk219@ire216.msk.su
почтовый адрес: 141190, Фрязино, Московской обл., пл. Введенского, д.1

Копылов Юрий Леонидович
Секретарь Семинара направлению “Технология новых материалов и структур для радиотехники и электроники”,
Зав. лабораторией микро- и нано- технологий
К.ф.-м.н., старший научный сотрудник,
тел (903) 220-51-18
e-mail: yk215@ire216.msk.su
почтовый адрес: 141190, Фрязино, Московской обл., пл. Введенского, д.1