

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Шергина Александра Владимировича
«Физико-химические закономерности ионообменного синтеза и люминесценции порошков состава $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$ со структурой граната»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4. – Физическая химия

Актуальность темы диссертации

Диссертационная работа Шергина А.В. посвящена актуальной проблеме современного материаловедения и физической химии – разработке новых методов синтеза функциональных оксидных материалов с контролируемым составом и структурой.

Алюмоиттриевый гранат $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), активированный ионами Eu^{3+} , является одним из наиболее перспективных красных люминофоров для светодиодов, дисплейных технологий и сцинтилляционной техники. Однако традиционные методы синтеза (твердофазный, золь-гель, соосаждение) имеют принципиальные ограничения: либо требуют высоких температур и приводят к росту крупных агломератов, либо не обеспечивают точного контроля стехиометрии и гомогенности распределения активатора.

В этой связи предложенный автором ионообменный синтез с использованием оригинальной катионообменной матрицы на основе сульфированного полистирола представляет собой новое, физико-химически обоснованное решение. Он позволяет обеспечить атомарный уровень смешения катионов Y^{3+} , Al^{3+} и Eu^{3+} , снизить температуру кристаллизации и получить порошки с высокой чистотой фазы. А тема диссертации является **актуальной**, как с фундаментальной (установление закономерностей ионообменной сорбции многозарядных ионов и их влияния на люминесцентные свойства), так и с прикладной точки зрения (разработка технологичного метода получения высококачественных люминофоров).

Объем и структура диссертации

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Челябинский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ЧелГУ»). Диссертационная работа изложена на 124 страницах машинописного текста, содержит 48 рисунков и 10 таблиц, состоит из введения и 4 глав, выводов и списка литературы из 137 источников.

Первая глава (литературный обзор) дает полное и критическое представление о состоянии вопроса: рассмотрены структура YAG, люминесценция РЗЭ, теория Джадда-Оффельта, Литературный обзор создает благоприятное впечатление четкостью и последовательностью информации. Одним из положительных качеств литературного обзора можно отметить проведенную соискателем систематизацию всех известных методов синтеза (твердофазный, соосаждение, золь-гель, гидротермальный) и дано обоснование выбора ионообменного подхода.

Вторая глава (экспериментальная часть) детально описывает методики синтеза и исследования, включая авторские разработки по гравиметрическому определению Y и Al при совместном присутствии, что демонстрирует высокую методическую культуру автора.

Третья глава посвящена исследованию катионообменной матрицы и сорбционных процессов. Получены количественные характеристики матрицы ($\text{COE} = 4,11 \text{ мг-экв/г}$, коэффициент водопоглощения $97 \pm 1\%$), установлены оптимальные условия синтеза.

Четвертая глава является центральной и содержит наиболее интересные результаты: систематическое исследование влияния концентрации Eu^{3+} на структуру, локальную симметрию, параметры Джадда-Оффельта, кинетику затухания, квантовый выход и цветовые характеристики. Особого внимания заслуживает раздел 4.2.3, где на основе немонотонного поведения Ω_2 и R-фактора делается обоснованный вывод о кластеризации активатора.

Выводы полностью соответствуют поставленным задачам и логически вытекают из результатов.

Научная новизна и достоверность полученных результатов

Диссертация содержит несколько положений, которые можно охарактеризовать как новые и значимые для физической химии:

1. Впервые предложен и реализован подход к ионообменному синтезу нанопорошков YAG и YAG:Eu с использованием собственно синтезированной катионообменной матрицы – полистиролсульфокислоты, сшитой сульфоновыми мостиками.
2. Впервые определены оптимальные условия получения монофазных нанопорошков YAG с высоким выходом, при температуре пиролиза 850–1000 °С. Установлены закономерности влияния параметров ионообменного синтеза: времени сорбции, режимов термообработки на фазовый состав и морфологию продукта.

3. Впервые выявлен немонотонный характер изменения локальной симметрии окружения ионов Eu^{3+} с ростом их концентрации. Показано, что концентрационное тушение люминесценции при $x \geq 0,30$ а.е. связано не со статистическим распределением, а с кластеризацией ионов Eu^{3+} , инициированной пространственной неоднородностью распределения катионов на стадии ионообменной сорбции.
4. Определена критическая концентрация Eu^{3+} ($x = 0,20$ а.е.), при которой достигается оптимальное сочетание интенсивности и цветовых характеристик с максимальной чистотой красного цвета (74,1%).

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Эксперимент выполнен на достаточно высоком уровне. Автор использовал взаимодополняющие методы: состав и структуру исследовали методами ИК-спектроскопии с помощью спектрометра Shimadzu IRAffinity-1S, а также методом термогравиметрии с синхронным масс-спектроскопическим детектированием газообразных продуктов на приборе NETZSCH STA 409 PC Luxx с квадрупольным масс-спектрометром NETZSCH QMS 403C Aeolos. Фазовый состав, морфологию и размер частиц, люминесцентные характеристики порошков YAG, и YAG:Eu, полученных на катионообменной матрице, исследовали с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М, комплекса сканирующей электронной микроскопии Jeol JSM-7001F и спектрофлуориметра Horiba FluoroLog-3 соответственно. Обработку экспериментальных данных проводили с использованием специализированных программных пакетов Powder Cell, Origin, MS Excel. Это обеспечило получение непротиворечивых данных о составе, структуре, морфологии и оптических свойствах материалов.

Для описания сорбционных процессов применена модель Ленгмюра ($R^2 = 0,972$), для структурного анализа – метод Ритвельда с факторами недостоверности $R_{wp} < 15\%$, для люминесценции – теория Джадда-Оффельта. Это свидетельствует о высоком уровне статистической и физико-химической обработки и корректной обработке экспериментальных данных.

Полученные параметры кристаллической решетки YAG и параметры Джадда-Оффельта хорошо согласуются с известными литературными данными для схожих систем, что подтверждает надежность экспериментальной методики.

Результаты диссертационного исследования были изложены в 20 публикациях, в том числе 5 статьях в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в Web of Science и Scopus, 13 публикаций в сборниках материалов конференций и тезисах докладов на

международных и всероссийских конференциях. По результатам диссертационного исследования получен патент на изобретение и написана глава в учебно-методическом пособии. Таким образом, научные положения и выводы диссертации являются хорошо обоснованными и достоверными.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы состоит в развитии представлений о механизмах сорбции многозарядных катионов на сульфокатионитных матрицах в условиях совместного присутствия; роли кластеризации активатора в процессах концентрационного тушения люминесценции в нанокристаллических оксидах; применимости теории Джадда-Оффельта для количественной оценки локальных искажений в наноразмерных системах со структурой граната.

Практическая значимость заключается в разработке метода синтеза нанопорошков YAG:Eu на катионообменной матрице который позволяет:

- получать монофазные нанопорошки YAG:Eu с выходом $\sim 99\%$ при относительно низких температурах, по сравнению с твердофазным синтезом;
- контролировать стехиометрию и концентрацию активатора в широком диапазоне;
- получать твердые растворы $\text{Y}_{3-x}\text{Eu}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ с максимальной интенсивностью люминесценции и высокой чистотой красного цвета, достигающей значения 74,1%.

Обоснованность положений, выносимых на защиту, и выводов по работе

Положения, выносимые на защиту, не вызывают возражений, имеют научную новизну, обоснованы и экспериментально доказаны. Выводы по работе соответствуют содержанию диссертации, базируются на большом экспериментальном материале и не противоречат имеющимся литературным данным.

Оформление диссертации и автореферата соответствуют установленным требованиям, работа логично изложена и аккуратно оформлена. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертационной работы.

Несмотря на то, что в работе приведен большой объем экспериментальных и теоретических данных и их обстоятельная интерпретация и при общей положительной оценке работы, по материалу диссертации следует сделать ряд замечаний, которые, однако, не влияют на её высокий научный уровень:

1. **По кластеризации Eu^{3+} .** Вывод о кластеризации сделан на основе немонотонного поведения Ω_2 и R-фактора. Были ли проведены прямые эксперименты (например, ЭПР, EXAFS) для подтверждения образования кластеров, или этот вывод остаётся косвенным?
2. **По квантовому выходу.** Абсолютные значения квантового выхода (максимум $\sim 5\%$) невысоки по сравнению с коммерческими люминофорами. Чем это обусловлено – малым размером частиц, поверхностными дефектами или чем-то другим? Планируется ли оптимизация для увеличения квантового выхода?
3. **По цветовым характеристикам.** Как Вы интерпретируете полученные координаты цветности ($x = 0,605$, $y = 0,367$) в контексте локального окружения Eu^{3+} ? Связано ли это с недостаточно полной кристаллизацией матрицы или с особенностями ионообменного синтеза?
4. **По морфологии.** На СЭМ-изображениях (рис. 34, 35) видны плотные агломераты размером 2–10 мкм. Указаны ли пути предотвращения агломерации (например, использование ПАВ или ультразвука) для получения индивидуальных наночастиц?
5. **По термину "выход продукта".** В работе используется понятие "выход $\sim 99\%$ ". Из какого соотношения он рассчитывается – из массы конечного продукта к теоретической массе YAG , или по данным РФА (содержание фазы)? Желательно четко указать это в тексте.

Сделанные замечания не являются принципиальными, поскольку носят дискуссионный характер и не снижают общей положительной оценки диссертационной работы. В работе представлен достаточный объем экспериментальных и теоретических данных, грамотная интерпретация которых подтверждает обоснованность выводов и свидетельствует о высоком научном уровне представленной к защите работы.

Диссертационная работа Шергина Александра Владимировича «Физико-химические закономерности ионообменного синтеза и люминесценции порошков состава $\text{Y}_{3-x}\text{Eu}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ со структурой граната» представляет завершённую научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи – установление физико-химических закономерностей синтеза и люминесценции наноразмерных

люминофоров YAG:Eu с использованием оригинального ионообменного подхода.

По объему, актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, и качеству экспериментальных исследований диссертация полностью соответствует критериям, установленным пп. 9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013г. № 842 (в действующей редакции), а её автор, Шергин Александр Владимирович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия.

Официальный оппонент,
Рядун Алексей Андреевич,
кандидат физико-математических наук
старший научный сотрудник
лаборатории физико-химических
методов исследования газовых сред
ФГБУН Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН

«20» августа 2026г.

Рядун А.А.

Подпись А.А. Рядуна заверяю:
и.о. Учёного секретаря ИНХ СО РАН, к.х.н.



Филатов Е.Ю.

Контактная информация:

Почтовый адрес: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3,
ИНХ СО РАН

Телефон: +7 (383) 330-94-90

E-mail: ryadunalexey@mail.ru