

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Веселовой Варвары Олеговны «Получение высокодисперсного $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ для сцинтилляционных применений», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела

Создание эффективных детекторов на основе сцинтилляционных материалов, обладающих малыми временами высвечивания, является одним из важных и востребованных направлений современного материаловедения. Этим определяется **актуальность и практическая значимость** темы диссертационной работы Веселовой Варвары Олеговны. Вместе с тем разработка направленных методов синтеза высокодисперсных керамических и композитных сцинтилляторов должна позволить повысить их функциональные характеристики.

Цель работы состояла в разработке физико-химических основ направленного синтеза материалов на основе высокодисперсного $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO), модифицированного катионами РЗЭ, и создании на его основе новых композитных сцинтилляционных материалов. Для ее достижения был решен комплекс взаимодополняющих научных задач, включающий:

- исследование влияния параметров синтеза высокодисперсного BGO на микроструктуру и фазовый состав продукта реакции, где в качестве методов получения искомой фазы были использованы синтез в расплаве солей, соосаждение из водных растворов, синтез методом возникающих реагентов и гидротермальный синтез с микроволновым воздействием;
- сравнительное исследование люминесцентных и сцинтилляционных свойств высокодисперсных образцов BGO с различной микроструктурой со свойствами объемного аналога;
- синтез высокодисперсного BGO, модифицированного катионами РЗЭ, и исследование их люминесцентных и сцинтилляционных свойств;
- создание новых композитных сцинтилляционных материалов на основе высокодисперсного BGO для детектирования потоков ионизирующих излучений.

Научная новизна работы определяется следующими основными результатами исследования, которые выносятся на защиту:

1. Анализ влияния условий синтеза (синтез в расплаве солей, соосаждение из водных растворов, метод возникающих реагентов и гидротермально-микроволновой метод) на фазовый состав и микроструктуру высокодисперсных порошков BGO, а также результаты синтеза высокодисперсных твердых растворов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x)_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, Ln= Pr, Nd, Er, и Yb ($x= 0.004-0.05$) гидротермально-микроволновым методом.
2. Результаты исследования спектрально-кинетических характеристик радио- и фотолюминесценции высокодисперсного BGO, в том числе активированного РЗЭ, с различной микроструктурой.
3. Способ получения высокодисперсного BGO с улучшенным временным разрешением радиолуминесценции.
4. Методы иммобилизации дисперсного BGO в объеме аэрогелей на основе SiO_2 и на подложке из кварца. Результаты исследования структуры полученных материалов и их сцинтилляционных свойств.

Проделанный большой объем синтетической работы, комплексная аттестация фазового состава и морфологии полученных материалов с использованием современных взаимодополняющих методов исследования позволяет считать полученные результаты **достоверными** и **надежными**, а сформулированные выводы по результатам работы - **обоснованными**. Важную роль в успешном проведении экспериментальных исследований сыграл тщательный анализ литературы по использованию различных синтетических подходов для получения высокодисперсных материалов на основе BGO, что позволило усовершенствовать известные методы синтеза и систематизировать информацию о влиянии параметров проведения эксперимента на получение конечного продукта заданной морфологии. Вместе с тем критический анализ результатов ранее проведенных исследований позволил автору обосновать **цель** исследования и сформулировать основные **задачи** для ее достижения.

Практическая значимость работы определяется востребованностью полученных результатов при создании миниатюрных сцинтилляционных детекторов, в том числе для регистрации слабых потоков ионизирующих излучений, а также устройств для радиоэкологического мониторинга, например, для измерения объемной альфа-активности радона.

Результаты, полученные в работе, могут быть рекомендованы к использованию в ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, Институте химии твердого тела УрО РАН, Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН, Институте физики твердого тела РАН, Федеральном исследовательском центре проблем химической физики и медицинской химии РАН, Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН, Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургском государственном университете, а также в организациях, разрабатывающих устройства для детектирования ионизирующих излучений.

Материалы диссертационной работы опубликованы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, и апробированы на российских и международных научных конференциях.

Диссертационная работа изложена на 120 страницах машинописного текста, иллюстрирована 49 рисунками и 9 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 168 наименований. Работа состоит из введения, трех глав (обзор литературы, экспериментальная часть и глава, посвященная обсуждению полученных результатов), выводов и списка цитируемой литературы.

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследований, указаны научная новизна работы, её теоретическая и практическая значимость, использованные методы исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, апробация работы, а также личный вклад автора.

Первая глава диссертационной работы посвящена обзору литературы, в котором проведен анализ литературных данных по основным физико-химическим характеристикам фазы $\text{ViGe}_3\text{O}_{12}$ и методам ее синтеза, а также рассмотрены сведения о сцинтилляционных и люминесцентных свойствах материалов на основе высокодисперсного BGO. По окончании обзора литературы проведено обобщение литературных данных и выбраны перспективные направления, позволяющие улучшить функциональные характеристики данного материала за счет использования различных синтетических подходов.

Во **второй главе** приведено детальное описание методик синтеза объектов исследования, а также экспериментальные методы изучения их физико-химических

свойств, включая измерение сцинтилляционных и фотолюминесцентных характеристик.

Третья глава диссертации посвящена обсуждению результатов получения однофазного высокодисперсного ВГО с использованием различных синтетических подходов: синтез в расплаве солей, соосаждение из водных растворов, метод возникающих реагентов и гидротермально-микроволновой метод, а также анализу характеристик радиолюминесценции и спектрально-кинетических характеристик фотолюминесценции высокодисперсного ВГО с различной микроструктурой, в том числе и ВГО, модифицированного добавками РЗЭ. В заключительной части главы приведено обсуждение методик создания композитных материалов на основе полученного ВГО.

Среди **полученных результатов** наиболее значимыми являются следующие:

1. Разработка методов синтеза однофазного высокодисперсного ВГО с заданной микроструктурой и определение условий его получения с размером ОКР ~ 50 нм.
2. Установление закономерностей фазообразования при синтезе высокодисперсного ВГО методом соосаждения и зависимости скорости его кристаллизации от концентрации прекурсоров.
3. Изучение кристаллизации ВГО в системе $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-GeO}_2\text{-H}_2\text{O-NH}_4\text{OH}$ при гидротермально-микроволновом воздействии показало, что введение в систему дополнительных агентов различной природы (ПАВы, полиолы, хелатирующие агенты) позволяет снизить продолжительность (с 1 ч до 15 мин) и температуру (с 200 до 140°C) синтеза. Также установлено, что введение в реакционную смесь хелатирующего агента (ЭДТА) позволяет снизить размер агрегатов и получить изотропные частицы ВГО с ОКР ~ 50 нм.
4. Анализ спектрально-кинетических характеристик радиолюминесценции полученного высокодисперсного ВГО показал сокращение длительности высвечивания радиолюминесценции по сравнению с монокристаллом. Также установлено сокращение длительности люминесценции высокодисперсного ВГО при возбуждении α -частицами по сравнению с монокристаллом.
5. Получены дисперсные твердые растворы $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x)_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Er}, \text{и Yb}$; $x = 0.004\text{-}0.05$), при исследовании которых в случае Pr впервые установлено сокращение время затухания фото- и радиолюминесценции с ростом концентрации

Pr^{3+} . Показано, что сокращение времени высвечивания люминесценции происходит за счет переноса энергии электронного возбуждения от матрицы BGO к ионам Pr^{3+} по резонансному механизму с участием перехода ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$.

6. Разработаны методы иммобилизации высокодисперсного BGO в объеме SiO_2 -аэрогелей и на кварцевой подложке, в результате чего созданы новые композитные сцинтилляционные материалы для детектирования потоков ионизирующих излучений.

По окончании представления результатов исследования автор проводит обобщение, делая **выводы**, что демонстрирует умение систематизировать и обобщать накопленный экспериментальный материал.

Однако при ознакомлении с текстом работы возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. При использовании солей кристаллогидратов в качестве исходных реагентов для растворных методов синтеза проводили ли уточнение влагосодержания или определение концентрации соответствующих катионов после приготовления растворов (например, методом комплексонометрического титрования)?
2. Регистрируемые сцинтилляционные или люминесцентные характеристики исследуемых материалов на основе BGO зависят от дисперсности получаемых порошков. Проводили ли определение характера распределения частиц по размерам получаемых материалов? Что можно сказать о его влиянии на время высвечивания?
3. Следует пояснить, каким образом осуществлялся расчет времени высвечивания из кинетических кривых затухания сцинтилляций при исследовании радиолюминесценции полученных образцов BGO (рис. 31)?
4. Каким образом выбирали времена задержки при регистрации спектров люминесценции, приведенных на рис. 33-35?
5. Что подразумевается под термином «активированные РЗЭ» применительно к образцам твердых растворов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x)_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Er}, \text{и Yb}; x = 0.004-0.05$)? В чем заключался эффект активации катионами РЗЭ кинетики затухания люминесценции?

Указанные замечания не снижают значимости диссертационного исследования, выполненного на высоком научном уровне.

Диссертация соответствует специальности 1.4.15. Химия твердого тела в пунктах 1, 2, 7 и 8. По актуальности темы, достоверности экспериментальных результатов, обоснованности и значимости выводов диссертационная работа «Получение высокодисперсного $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ для сцинтилляционных применений» соответствует критериям, указанным в пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении учёных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук» от 11 мая 2022 г., предъявляемых к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук. Автор работы, Веселова Варвара Олеговна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела (Химические науки).

Официальный оппонент:
кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник
лаборатории инженерии материалов для твердотельных устройств
отдела функциональных материалов для химических источников энергии
ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии РАН

 Лысков Николай Викторович

17.05.2024

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация: 1.4.15. Химия твердого тела

Адрес места работы:
142432, Московская область, город Черноголовка, проспект академика Семенова, 1,
ФИЦ ПХФ и МХ РАН
Тел.: +7 (496) 522-16-14; e-mail: lyskov@icp.ac.ru

Согласен на обработку персональных данных.

Подпись Н.В. Лыскова заверяю
Ученый секретарь ФИЦ ПХФ и МХ РАН
доктор химических наук



Лысков Николай Викторович

Б.Л. Психа

Сведения об оппоненте

по диссертационной работе **Веселовой Варвары Олеговны** на тему:
«Получение высокодисперсного $\text{Vi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ для сцинтилляционных применений»,
представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.15. Химия твердого тела (химические науки)

Фамилия Имя Отчество оппонента	Лысков Николай Викторович
Шифр и наименование специальности, по которым защищена диссертация	1.4.15 – Химия твердого тела
Ученая степень и отрасль науки	Кандидат химических наук
Полное название организации, являющейся основным местом работы	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (г. Черноголовка)
Занимаемая должность	Ведущий научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	142432, Московская область, город Черноголовка, проспект академика Семенова, 1, ФИЦ ПХФ и МХ РАН
Телефон	+7 (496) 522-16-14
Адрес электронной почты	lyskov@icp.ac.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Anna Shlyakhtina, Nikolay Lyskov, Egor Baldin, Dmitriy Stolbov, Igor Kolbanov, Alexander Shatov, Anna Kasyanova, Dmitriy Medvedev. Impact of Ln cation on the oxygen ion conductivity of $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ (Ln = Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) tungstates // <i>Ceramics International</i>, 2024, Vol. 50, pp. 704-713. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.10.149</p> <p>2. Orlova Ekaterina; Morkhova Yelizaveta; Egorova Anastasia; Kabanov Artem; Baldin Egor; Kharitonova Elena; Lyskov Nikolay; Yapaskurt Vasilii; Alekseeva Olga; Voronkova Valentina; Korona Daniil. Extensive research of conductivity in the fluorite-like $\text{KLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ (Ln = La, Pr, Nd) rare earth molybdates: theoretical and experimental data // <i>Physical Chemistry Chemical Physics</i>, 2024, Vol. 26, pp. 7772-7782. https://doi.org/10.1039/D3CP06134E</p> <p>3. Ю.О. Добровольский, Н.В. Лысков, Г.Н. Мазо. Влияние способа формирования катода на основе Pr_2CuO_4 на электрохимические характеристики планарного ТОТЭ электролит-несущей конструкции // <i>Электрохимия</i>, 2023, т. 59, № 12, с. 843–855. https://doi.org/10.31857/S0424857023120046</p> <p>4. Ekaterina I. Orlova, Timofei A. Sorokin, Egor</p>

- D. Baldin, Elena Yu. Zakharova, Elena P. Kharitonova, **Nikolay V. Lyskov**, Vasiliy O. Yapaskurt, Valentina I. Voronkova. The fluorite-like $\text{LiSm}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ ceramics: Synthesis and conductivity // *Journal of Solid State Chemistry*, 2023, Vol. 324, Iss. 124078, pp. 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.124078>
5. Шляхтина А.В., **Лысков Н.В.**, Колбанев И.В., Воробьева Г.А., Щеголихин А.Н., Воронкова В.И. Особенности фазообразования и свойств соединений $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11 - 0.22$) // *Электрохимия*, 2023, т. 59, № 1, с. 68–78. DOI: 10.31857/S042485702301022X
6. Ekaterina Orlova, Timofei Sorokin, Alexander Antipin, Elena Kharitonova, **Nikolay Lyskov**, Nataliya Sorokina, Valentina Voronkova. Structural features and physical properties of tetragonal Ln_2MoO_6 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}$) oxymolybdates doped with cadmium atoms // *Cryst. Growth Des.*, 2023, Vol. 23, Iss. 1, P. 473-479. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c01127>
7. **Н.В. Лысков**, А.И. Котова, Д.И. Петухов, С.Я. Истомина, Г.Н. Мазо. Новый электрохимически активный и стабильный электрод на основе молибдата празеодима для симметричных ТОТЭ // *Электрохимия*, 2022, т. 58, № 11, с. 746-755. DOI: 10.31857/S0424857022110093
8. Ekaterina I. Orlova, Yelizaveta A. Morkhova, Anastasia V. Egorova, Elena P. Kharitonova, **Nikolay V. Lyskov**, Valentina I. Voronkova, Artem A. Kabanov, Alexey A. Veligzhanin, Natalia A. Kabanova. Mechanism of conductivity in the rare earth layered Ln_2MoO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) oxymolybdates: theoretical and experimental investigations // *J. Phys. Chem. C*, 2022, Vol. 126, pp. 9623-9633. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c01837>
9. **N.V. Lyskov**, A.N. Shchegolikhin, D.N. Stolbov, I.V. Kolbanev, E. Gomez, J.C.C. Abrantes, A.V. Shlyakhtina, Study of oxygen-ion conductivity and luminescence in the $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ system: impact of local heterogeneity // *Electrochim. Acta*, 2022, Vol. 403, N. 139632, pp. 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139632>
10. Andrey O. Zhigachev, Vyacheslav V. Rodaev, Darya V. Zhigacheva, **Nikolay V. Lyskov**, Mariya A. Shchukina. Doping of scandia-stabilized zirconia electrolytes for intermediate-temperature solid oxide fuel cell: a review // *Ceramics International*, 2021, Vol. 47, Iss. 23, pp. 32490-32504.
11. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.285>
[25.08.2021](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.285)
12. **Н.В. Лысков**, М.З. Галин, К.С.

	<p>Напольский, И.В. Росляков, Г.Н. Мазо. Повышение электрохимической активности границы $\text{Pr}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{CuO}_4$/пористый слой $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ при инфильтрационном введении Pr_6O_{11} // Электрохимия, 2021, т. 57, № 11, с. 670-678. DOI: 10.31857/S042485702110008X</p> <p>13. A.V. Shlyakhtina, N.V. Lyskov, A.N. Shchegolikhin, I.V. Kolbanev, S.A. Chernyak, E.Yu. Konyseva. Valence state of europium and samarium in $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (Ln = Eu, Sm) based oxygen ion conductors // Ceramics International, 2021, Vol. 47, Iss. 19, pp. 26898-26906. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.0</p> <p>14. V.A. Morozov, S.M. Posokhova, S.Ya. Istomin, A.A. Savina, B.S. Redkin, N.V. Lyskov, D.A. Spassky, A.A. Belik, B.I. Lazoryak. $\text{KTb}(\text{MoO}_4)_2$ green phosphor with K^+-ion conductivity: Derived by different synthesis routes // Inorg. Chem., 2021, Vol. 60 (13), pp. 9471-9483. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00597</p> <p>15. С.Я. Истомин, Н.В. Лысков, Г.Н. Мазо, Е.В. Антипов. Электродные материалы на основе сложных оксидов d-металлов для симметричных твердооксидных топливных элементов // Успехи химии, 2021, т. 90, №6, с. 644-676. https://doi.org/10.1070/RCR4979</p>
--	--

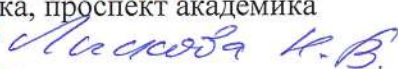
Ведущий научный сотрудник
 лаборатории инженерии материалов для твердотельных устройств
 отдела функциональных материалов для химических источников энергии
 ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
 медицинской химии РАН, кандидат химических наук



 Лысков Н.В.
 «17» мая 2024 г.

ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
 медицинской химии РАН

Почтовый адрес: 142432, Московская область, город Черноголовка, проспект академика
 Семенова, 1, ФИЦ ПХФ и МХ РАН
 Тел.: +7 (496) 522-16-14; e-mail: lyskov@icp.ac.ru

Собственноручную подпись
 Сотрудника 
 УДОСТОВЕРЯЮ
 Сотрудник
 Канцелярии 