

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Мокрушина Артёма Сергеевича

**«Получение золь-гель методом тонких наноструктурированных плёнок состава  $ZrO_2-xY_2O_3$ ,  $CeO_2-xZrO_2$  и  $TiO_2-xZrO_2$  (где  $x = 0-50$  мол.%) и их хеморезистивные газочувствительные свойства при детектировании кислорода»**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Непрерывный прогресс в различных областях науки и техники, в частности в микроэлектронике и химической газовой сенсорике, предъявляет все более жесткие требования к используемым материалам. Для хеморезистивных сенсоров все более актуальным становится проблема повышения как чувствительности, так и селективности к отдельным газообразным анализам, что может найти свое применение в устройствах, называемых «электронным носом» и позволяющих одновременно детектировать несколько анализов. Наноразмерность чувствительных слоев в химических газовых сенсорах является обязательным требованием, поскольку их отклик определяется процессами, протекающими на поверхности частиц. В связи с этим разработка методов получения наноструктурированных тонких оксидных полупроводниковых пленок способствует развитию данной отрасли.

Известно, что индивидуальные оксиды  $TiO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $ZrO_2$  обладают большим количеством кислородных вакансий в своей кристаллической решетке, что позволяет их использовать в различных областях применения, в том числе и в газовой сенсорике для детектирования кислорода. Получение двойных систем  $TiO_2-ZrO_2$ ,  $CeO_2-ZrO_2$  и  $ZrO_2-Y_2O_3$  в нанодисперсном тонкопленочном состоянии позволяет увеличить количество кислородных вакансий и улучшить таким образом качественные характеристики при детектировании кислорода.

Поэтому разработка методов получения тонких плёнок оксидов металлов сложного состава  $TiO_2-ZrO_2$ ,  $CeO_2-ZrO_2$  и  $ZrO_2-Y_2O_3$  в нанодисперсном состоянии является актуальной задачей современной неорганической химии и материаловедения.

Для установления степени обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в работе, необходимо кратко проанализировать содержание диссертации. Работа изложена на 188 стр., содержит 70 рисунков, 43 формулы, 16 таблиц и состоит из введения, аналитического обзора литературы, экспериментальной части, результатов и обсуждений, выводов, списка публикаций по теме диссертации и списка использованных источников из 244 наименований.

В **первой главе** автор подробно рассмотрел основные типы кислородных газовых сенсоров и требования, предъявляемые к ним, физико-химические и газочувствительные свойства и методы получения индивидуальных  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , их двойных систем  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  и  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , а также потенциальные области их применения.

Во **второй главе** описаны использованные материалы, оборудование и физико-химические методы исследования, методы синтеза прекурсоров и оксидных наноматериалов – порошков и тонких плёнок.

**Третья глава** посвящена обсуждению основных результатов диссертационной работы.

В **разделе 3.1** подробно описано получение золь-гель методом порошков и тонких плёнок системы  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  с применением в качестве прекурсоров алкоксоацетилацетонатов соответствующих металлов. С помощью РФА и Раман-спектроскопии изучен их фазовый состав, где установлено, что с увеличением содержания оксида иттрия, как в порошках, так и в тонких плёнках происходит образование различных фаз: моноклинной, метастабильных тетрагональных, кубической и ромбоэдрической. Показано, что получаемые порошки и тонкие плёнки являются наноразмерными, средний размер составляющих их частиц уменьшается от  $57\pm 7$  до  $18\pm 3$  нм и от  $38\pm 4$  до  $13\pm 1$  нм в порошках и тонких плёнок, соответственно. При изучении хеморезистивных свойств полученных нанодисперсных тонких плёнок  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  установлено, что для составов, содержащих  $\text{Y}_2\text{O}_3$  от 5 до 50 мол. %, наблюдается отклик на кислород, который увеличивается с увеличением количества оксида иттрия в кристаллической решетке, а для  $\text{Y}_2\text{O}_3$  от 5 до 50% – наблюдается также резистивный отклик на водород.

**Раздел 3.2** посвящен получению порошков и тонких плёнок системы  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ . Установлено (по данным РФА и Раман-спектроскопии), что полученные при относительно низкой температуре  $500^\circ\text{C}$  наноматериалы образуют твердые растворы со структурой флюорита, что подтверждается выполнением закона Вегарда. С помощью полнопрофильного анализа рассчитаны параметры кристаллических решеток полученных порошков, оценен средний размер кристаллитов, который уменьшается от 17,7 до 6,4 нм при увеличении содержания  $\text{ZrO}_2$ . Изучение микроструктуры тонких плёнок  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  свидетельствует, что они образовали плотное покрытие на специализированных  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -подложках.

Диссертантом показано, что введение в кристаллическую структуру  $\text{CeO}_2$  катиона циркония позволило увеличить количество кислородных вакансий, что отразилось на чувствительности к кислороду. Плёнки, содержащие от 0 до 30 мол.%  $\text{ZrO}_2$ , показали хорошую чувствительность к кислороду при низкой рабочей температуре  $400^\circ\text{C}$ . Наибольший отклик продемонстрировала плёнка, содержащая 10 мол.%  $\text{ZrO}_2$ , а наилучшую селективность - с 20 мол.%  $\text{ZrO}_2$ . Важной частью работы является изучение влияния



влажности на получаемые сенсорные характеристики: при увеличении влажности наблюдается последовательное снижение рабочего сопротивления и величины отклика, а также времени отклика и времени восстановления.

В разделе 3.3 представлены результаты получения золь-гель методом и исследования порошков и тонких плёнок системы  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ . Изучен их фазовый состав и установлено, что тонкие плёнки, содержащие от 0 до 20 мол.%  $\text{ZrO}_2$ , имеют кристаллическую структуру анатаза, а плёнка  $\text{TiO}_2\text{-50 мол.}\%$   $\text{ZrO}_2$  является аморфной. Выявлен интересный факт, что, в отличие от порошка  $\text{TiO}_2\text{-40 мол.}\%$   $\text{ZrO}_2$  (который является рентгеноаморфным), тонкая плёнка соответствующего состава кристаллизовалась со структурой шриланкита  $\text{ZrTiO}_4$ , вследствие влияния подложки оксида алюминия. Определено, при введении в  $\text{TiO}_2$  10 мол.%  $\text{ZrO}_2$  происходит уменьшение среднего размера частиц по данным СЭМ от  $13\pm 2$  до  $9\pm 1$  нм. Установлено, что плёнки со структурой анатаза (0 и 10 мол.%  $\text{ZrO}_2$ ) имели высокую чувствительность к кислороду при низких рабочих температурах 400 и 450 °С. Введение в структуру 10 мол.%  $\text{ZrO}_2$  позволило увеличить величину отклика и снизить рабочую температуру детектирования до 350 °С, что является следствием более высокой дисперсности. Изучены кинетические свойства и селективность - плёнки обладали быстрым временем отклика и хорошей селективностью при детектировании кислорода.

В разделе 3.4 описанная ранее методика получения тонкой пленки состава  $\text{TiO}_2\text{-10}\%$  $\text{ZrO}_2$ , обладающей наилучшей чувствительностью к кислороду, адаптирована для высокотехнологичного нанесения с помощью принтера высокого разрешения. Показано, что применение данной модификации аддитивных технологий позволяет получить высокопористое покрытие со структурой анатаза и размером частиц ~11 нм, которое обладает хорошей чувствительностью и селективностью к кислороду при рабочих температурах 400 и 450 °С. Нанесение дополнительного слоя позволило увеличить сплошность получаемого покрытия, соответственно, снизить температуру детектирования до 350 °С и еще более повысить селективность.

Раздел 3.5 посвящен получению тонкой плёнки  $\text{TiO}_2$  с применением альтернативного газофазного метода молекулярного наслаивания. Особенностью данного 2D-наноматериала является то, что для него характерен высокий и воспроизводимый отклик на кислород при очень низких рабочих температурах детектирования 150-300 °С. Зависимость отклика от концентрации кислорода является линейной, в отличие от наноматериалов, описанных в предыдущих разделах и работающих при более высоких температурах. Важным также является выявленный факт того, что изменение влажности практически не влияет на величину отклика, но существенно влияет на кинетические характеристики, которые ухудшаются более чем в 4 раза.

В разделе 3.6 приводится сравнительный анализ чувствительности к кислороду тонких плёнок, полученных в данной диссертационной работе, а также с некоторыми аналогами, представленными в литературе. В результате выполненного анализа сделан вывод, что полученные плёнки, продемонстрировали хорошие характеристики при детектировании кислорода, сравнимые или превышающие аналоги, представленные в литературе.

Резюмируя, можно сказать, что сформулированные в диссертации **положения, выводы и рекомендации являются полностью научно обоснованными**, базируются на проанализированном и корректно обобщенном экспериментальном материале, полученном с привлечением современных физико-химических методов исследования.

**Научная новизна** работы состоит в разработке методов направленного золь-гель синтеза высокодисперсных наноматериалов сложного состава  $ZrO_2-xY_2O_3$  ( $x = 0-50$  мол.%),  $CeO_2-xZrO_2$  (где  $x = 0-50$  мол.%) и  $TiO_2-xZrO_2$  (где  $x = 0-50$  мол.%) как в виде порошков, так и в виде тонких плёнок. Показано влияние химического и фазового состава, микроструктуры и дисперсности на резистивные газочувствительные свойства при низкотемпературном детектировании кислорода. Впервые установлено, что шриланкит  $ZrTiO_4$  может быть использован в качестве рецепторного наноматериала в составе резистивного газового сенсора для детектирования водорода и кислорода при температуре  $450\text{ }^\circ\text{C}$ . Систематически исследована чувствительность тонкой плёнки  $TiO_2$ , полученной методом молекулярного наслаивания, продемонстрирована перспективность использования этого метода для получения чувствительного слоя для детектирования кислорода при низких температурах.

**Практическая значимость** диссертационной работы связана с возможностью использования полученных тонких оксидных плёнок для создания и миниатюризации газовых датчиков для детектирования содержания кислорода. Разработанные в рамках выполнения диссертационной работы методики могут быть использованы, как в автомобильной промышленности, так и во многих других, где требуется качественный и количественный контроль содержания кислорода в атмосфере.

**Достоверность полученных результатов** подтверждается применением адекватных и современных методов исследования, непротиворечивостью полученных различными методами данных.

Публикации отражают основное содержание работы и выполнены в авторитетных научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ. Результаты работы доложены и обсуждены на международных и российских научных конференциях.

Автореферат и публикации отражают основное содержание диссертационной работы.



По данной работе имеются некоторые замечания и вопросы:

1. При формулировке решаемых в работе задач в первой задаче написано, "исследование процесса получения растворов гетеролигандных прекурсоров - алкоксоацетилацетонатов циркония-иттрия, церия-циркония и титана-циркония; изучение гелеобразования при их гидролизе". Гелеобразование протекает не при гидролизе, а при последующей поликонденсации.
2. а) Вязкость измерялась с помощью ротационного вискозиметра. Указано, что скорость сдвига составляла 100 об/мин. Или это скорость вращения шпинделя? Более привычно выражать скорость сдвига в  $\text{с}^{-1}$ . Почему была выбрана именно эта скорость сдвига?  
б) На рис. 25 приведены зависимости динамической вязкости алкоксоацетилацетонатов циркония-иттрия от времени. Написано, что при включении 5 мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  процесс поликонденсации существенно замедляется по сравнению  $\text{ZrO}_2$ . Увеличение содержания  $\text{Y}_2\text{O}_3$  до 10-15 мол.% приводило к ускорению поликонденсации. Дальнейший рост содержания  $\text{Y}_2\text{O}_3$  вновь сопровождался замедлением скорости гелеобразования. В чем причина таких резких изменений?
3. На рис. 29 приведены микрофотографии пленок  $\text{ZrO}_2$ -8 мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , которые подвергались термообработке при 500, 750 и 1000 °С в течение 1 ч. Написано, что с увеличением температуры возрастала пористость пленок, но нет объяснения причин возникновения пористости.
4. В диссертации сказано, что материалы  $\text{ZrO}_2$ -50 мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  состояли из агломератов длиной 30-100 нм, сформированных из отдельных частиц со средним размером  $18 \pm 3$  и  $13 \pm 1$  для порошков и плёнок, соответственно. Как был определен размер агрегатов, особенно в пленках. По приведенным на рис. 33 микрофотографиям это определить невозможно. Аналогично, при описании рис. 65б указано, что тонкая пленка состоит из отдельных со средним размером  $34,9 \pm 3,1$  нм. Как при масштабной шкале 500 нм, можно определить размер с погрешностью 3,1 нм?

Приведенные замечания не отражаются на общей положительной оценке работы. Диссертация Мокрушина Артёма Сергеевича на тему «Получение золь-гель методом тонких наноструктурированных плёнок состава  $\text{ZrO}_2$ - $x\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ - $x\text{ZrO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ - $x\text{ZrO}_2$  (где  $x = 0-50$  мол.%) и их хеморезистивные газочувствительные свойства при детектировании кислорода» представляет собой законченное и целостное научно-квалификационное исследование, решающее важную задачу неорганической химии и материаловедения по разработке методов синтеза нанокристаллических газочувствительных пленок сложных оксидов в системах  $\text{ZrO}_2$ - $x\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ - $x\text{ZrO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ - $x\text{ZrO}_2$  ( $x = 0-50$  мол.%), которое по своей актуальности, практической значимости, научной новизне, объему и степени обоснованности полученных результатов соответствует

требованиям, установленным п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор А.С. Мокрушин достоин присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия.

Официальный оппонент, д.х.н., профессор  
кафедры наноматериалов и нанотехнологии  
РХТУ им. Д.И. Менделеева

*М.Ю. Королева*

Королева М.Ю.

13.05.2019

Подпись Королевой Марины Юрьевны заверяю.

*уверенный секретарь*



*(Н.К. Каминич)*

Почтовый адрес: 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

Тел./факс: +7 (499) 978-86-60

e-mail: mkoroleva@muctr.ru



### Сведения об оппоненте

по диссертационной работе Мокрушина Артёма Сергеевича на тему  
**«Получение золь-гель методом тонких наноструктурированных плёнок состава  $ZrO_2-xY_2O_3$ ,  $CeO_2-xZrO_2$  и  $TiO_2-xZrO_2$  (где  $x = 0-50$  мол.%) и их хеморезистивные газочувствительные свойства при детектировании кислорода»** представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 — неорганическая химия

Фамилия Имя Отчество оппонента	<b>Королёва Марина Юрьевна</b>
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.11 - коллоидная химия
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Ученое звание	Доцент
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»
Подразделение	Каф. наноматериалов и нанотехнологии
Занимаемая должность	Главный научный сотрудник, профессор
Почтовый индекс, адрес	125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9
Телефон	+7 (495) 495-2116
Адрес электронной почты	mkoroleva@muctr.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Koroleva M., Bidanov D., Yurtov E. Emulsions stabilized with mixed <math>SiO_2</math> and <math>Fe_3O_4</math> nanoparticles: mechanisms of stabilization and long-term stability // Phys. Chem. Chem. Phys., 2019, V. 21, p. 1536-1545</li> <li>2. Королева М.Ю., Быданов Д.А., Юртов Е.В. Стабилизация прямых эмульсий Пикеринга наночастицами <math>SiO_2</math>, модифицированными ПАВ // Коллоид. ж., 2019, Т. 81, № 1, с. 61-69</li> <li>3. Koroleva M., Nagovitsina T., Yurtov E. Nanoemulsions stabilized by non-ionic surfactants: stability and degradation mechanisms // Phys. Chem. Chem. Phys., 2018, V. 20, p. 10369-10377</li> <li>4. Королева М.Ю., Быданов Д.А., Паламарчук К.В., Юртов Е.В. Стабилизация прямых эмульсий наночастицами <math>SiO_2</math> и <math>Fe_3O_4</math> // Коллоид. ж., 2018, Т. 80, № 3, с. 300-307</li> <li>5. Королева М.Ю., Щербаков В.А., Хасанова Л.Х., Ракитин А.И., Широких С.А., Юртов Е.В. Устойчивость обратных высококонцентрированных эмульсий и структура высокопористого полистирола, полученного на их основе // Коллоид. ж., 2018, Т. 80, № 3, с. 290-299</li> <li>6. Koroleva M.Yu., Tokarev A.M., Yurtov E.V. Simulations of emulsion stabilization by silica nanoparticles // Mendeleev Communications, 2017, V.</li> </ol>

	<p>27, p. 518-520</p> <p>7. Koroleva M., Gorbachevski O., Yurtov E. Preparation and characterization of lipid microcapsules coated with SiO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell nanoparticles as carries for lipophilic drug delivery // Mater. Chem. Phys., 2017, Vol. 202, p. 1-6</p> <p>8. Королева М.Ю., Горбачевский О.С., Юртов Е.В. Парафиновые эмульсии, стабилизированные полимером, ПАВ и наночастицами // Теоретические основы химической технологии, 2017, Т. 51, № 1, с. 118-126</p> <p>9. Королева М.Ю., Фадеева Е.Ю., Шкинев В.М., Катасонова О.Н., Юртов Е.В. Синтез наночастиц гидроксиапатита методом контролируемого осаждения в водной фазе // Ж. неорг. химии, 2016, Т. 61, № 6, с. 710-716</p> <p>10. Koroleva M.Yu., Nagovitsina T.Y., Yurtov E.V. Properties of nanocapsules obtained from oil-in-water nanoemulsions // Mendeleev Communications, 2015, V. 25, p. 389-390</p>
--	---

Ученый секретарь РХТУ им. Д.И. Менделеева, к.т.н.



Калинина Н.К.