

**О Т З Ы В**  
**официального оппонента**

**на диссертацию Мокрушина Артема 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»,**  
**представленную на соискание учёной степени кандидата химических**  
**наук по специальности: 02.00.01 – неорганическая химия**

**Актуальность.** Диссертационная работа А.С. Мокрушина направлена на решение проблемы дальнейшей миниатюризации электронной аппаратуры, в частности металлооксидных адсорбционных газовых сенсоров или, как их вполне справедливо называет автор диссертации – хеморезистивных газочувствительных датчиков на кислород. Поставленная цель достигается за счет использования золь-гель технологии, позволяющей на основе алкоксоацетилацетонатов получать пленкообразующие золи, пригодные для нанесения методом ink-jet печати высокого разрешения наноразмерных газочувствительных слоев на основе сложных оксидных систем ( $ZrO_2-xY_2O_3$ ,  $CeO_2-xZrO_2$  и  $TiO_2-xZrO_2$ ). Таким образом, тематика диссертации А.С. Мокрушина, несомненно, актуальна. Она соответствует направлению «Индустрия наносистем» из перечня приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации, а также пунктам из перечня критических технологий Российской Федерации (Указ Президента РФ от 07.07.2011 N 899 (ред. от 16.12.2015): «Технологии получения и обработки функциональных наноматериалов» и «Технологии создания электронной компонентной базы и энергоэффективных световых устройств».

**Степень обоснованности научных положений и выводов.** В рамках представленной диссертации автор выделил 4 научных положения, связанных (1) с установлением взаимосвязей между условиями синтеза зольей

на основе алкоксоацетилацетонатов металлов и кристаллической структурой и морфологией поверхности получаемых наноструктурированных порошков и тонких плёнок в системах  $ZrO_2-xY_2O_3$ ,  $CeO_2-xZrO_2$  и  $TiO_2-xZrO_2$  при их получении методами dip-coating и ink-jet; (2) с выявлением влияния состава оксидного рецепторного слоя, температуры детектирования и содержания  $O_2$  на величину отклика  $R_{O_2}/R_{Ar}$ ; (3) с получением новых экспериментальных данных о влиянии рабочих температур и влаги на чувствительность и селективность при детектировании кислорода плёнкой  $TiO_2$ , полученной методом молекулярного наслаивания; (4) с определением влияния концентрации  $O_2$ , рабочей температуры и числа рецепторных слоёв ( $TiO_2-10$  мол.%  $ZrO_2$ ) для пленок, нанесенных методом ink-jet.

Для защиты каждого научного положения в тексте диссертации приведены экспериментальные данные, которые подробно проанализированы, в т.ч. в сравнении с известными литературными данными. Следует отметить, что А.С. Мокрушин в конце обзора литературы и в конце каждого раздела главы 3 («Результаты и обсуждение») приводит заключение, что позволяет лучше осмыслить большой экспериментальный материал и подробный авторский анализ результатов. Таким образом, степень обоснованности научных положений диссертации А.С. Мокрушина не вызывает сомнения.

Общие Выводы по диссертации состоят из 7 пунктов. Все выводы по работе полностью соответствуют материалу диссертации и вполне обоснованы представленным экспериментальным материалом и его анализом.

**Достоверность результатов и выводов.** Достоверность результатов и выводов не вызывает сомнения. Методы и подходы, результаты эксперимента, анализ результатов подробно описаны в диссертационной работе. Она содержит достаточное количество рисунков и таблиц (70 рисунков, 16 таблиц). Результаты работы получены в ходе выполнения



государственного задания ИОНХ РАН и целого ряда грантов РФФИ 2014-2018 г.г., с использованием современного оборудования.

Для изучения состава, структуры и газовых характеристик полученных материалов был использован целый ряд взаимодополняющих методов исследования, позволивших выполнить поставленные задачи по идентификации состава экспериментальных образцов, морфологии их поверхности и установлению хеморезистивных газочувствительных характеристик.

**Научная новизна и значимость.** Все выводы, сделанные по диссертации, можно признать новыми. Получены новые фундаментальные данные о закономерностях изменения кристаллической структуры в системах  $ZrO_2-xY_2O_3$ ,  $CeO_2-xZrO_2$  и  $TiO_2-xZrO_2$  (где  $x = 0-50$  мол.%) в зависимости от объектов исследования (порошки и пленки) и от методов их формирования (dip-coating, ink-jet и молекулярное наслаивание). Можно отметить, что, несмотря на то что исследуемые пленки, в основном, являются рентгеноаморфными, автору удалось проанализировать их фазовый состав, благодаря использованию спектроскопии Рамана.

Обнаружена взаимосвязь между фазовым составом и резистивными свойствами синтезированных пленок и порошков в достаточно широком температурном диапазоне, при относительно низких рабочих температурах ( $150-450^\circ$ ), при использовании кислорода и водорода, а также некоторых других газов.

Диссертация А.С. Мокрушина построена таким образом, что автор все время сравнивает свойства порошков и пленок одного и того же состава, в т.ч. полученных различными способами. При этом наглядно показаны различия, как в структуре, так и в газовой чувствительности полученных на их основе образцов.

В рамках диссертационной работы в качестве основного метода синтеза была использована золь-гель технология. Для формирования

материалов использовался ряд методик – dip-coating, ink-jet печать, молекулярное наслаивание.

Заключения и Выводы по диссертации А.С.Мокрушина отличаются новизной и являются научно-значимыми. Эти выводы и заключения важны как для развития неорганической химии сложных оксидов, так и для направленного синтеза этих соединений и материалов на их основе золь-гель методов и методом молекулярного наслаивания.

**Практическая значимость работы.** Практическая значимость результатов работы не вызывает сомнения. Особо следует отметить, что все разработанные газочувствительные слои, как полученные по традиционной толсто пленочной технологии, так и по тонкопленочным технологиям – dip-coating и прецизионной ink-jet, нацелены на использование при достаточно низких для сенсоров на кислород температурах (до 350-450°C). Однако оборотной стороной низкой рабочей температуры адсорбционных сенсоров является замедление процесса десорбции детектируемых газов и дрейф параметров, на что диссертант указывает на стр. 102. По-видимому, в этом направлении могут быть продолжены исследования тонкопленочных сенсоров на основе сложных оксидов.

Практически значимым достижением А.С. Мокрушина является оптимизация технологии получения порошков и пленок (состав, температура термообработки и др.), которая обеспечила наибольшую чувствительность, селективность и воспроизводимость получаемых характеристик газочувствительных слоев. В то же время, в качестве недостатка можно отметить отсутствие патента на изобретение или на полезную модель, несмотря на новизну полученных данных и их патентоспособность.

В целом, особенно перспективны для создания миниатюрных, энергоэффективных газовых металлооксидных сенсоров на кислород являются разработанные в ходе выполнения диссертации тонкопленочные варианты сенсоров.



**Оценка содержания диссертации, ее завершенности, подтверждение публикаций автора.** Структура диссертации – традиционная. Она состоит из Введения, которое повторяет содержание автореферата, что характерно для большинства современных диссертаций, обзора литературы, методической части и основной части – главы, в которой изложены, анализируются и обсуждаются экспериментальные результаты. Эта глава состоит из 6 разделов. Приятное впечатление произвела глава 6, в которой производится сравнительный анализ характеристик всех тонкопленочных газочувствительных слоев, полученных автором диссертации различными методами, в том числе в сравнении с лучшими известными аналогами. Все данные сведены в обобщающую таблицу 16.

Список литературы состоит из 244 наименований.

Диссертация написана хорошим научным языком, грамотно, орфографических ошибок и опечаток чрезвычайно мало. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.

В качестве замечания можно отметить некоторые неудачные фразы, которых немного, например: «*пленка, кристаллизованная...*» (с.87, 88, 89), «*высокодисперсное покрытие ...*» (с. 91, с. 126).

Материалы диссертации А.С. Мокрушина достаточно хорошо апробированы. Они докладывались и обсуждались на международных и российских научных конференциях. По материалам диссертации опубликованы 7 статей, входящих в перечень ВАК и международные базы данных Web of Science и Scopus.

**По существу содержания диссертации возникли следующие замечания:**

1. Несмотря на то, что большинство рассуждений о высокой газовой чувствительности сложных оксидов строится на механизме, связанном с наличием кислородных вакансий и дефектов в их кристаллической решетке,

концентрация этих вакансий оценивается только косвенно, исходя из известных представлений о влиянии легирующих элементов с меньшим катионным радиусом и/или с меньшей степенью окисления. Неплохо было бы оценить дефицит по кислороду, хотя бы, исходя из данных рентгенофазового анализа, или представить данные об ионной или электронной электропроводности разработанных материалов.

2. Считаю, что не совсем правильно говорить о «чернилах» для прецизионной 2D печати (ink-jet), как об истинных растворах (с. 65).

3. В разделе 3.3. на стр. 126 диссертант ошибочно утверждает, что пленка  $\text{TiO}_2\text{-xZrO}_2$  ( $x=50$  мол. %) закристаллизовалась в соответствии со структурой шриланкита ( $\text{TiZrO}_4$ ), тогда как до этого на стр. 125-126 указывается, что кристаллическая структура была обнаружена лишь при  $x=40$  мол. %  $\text{ZrO}_2$ .

Перечисленные выше вопросы и замечания не затрагивают основных положений и выводов диссертации А.С. Мокрушина. Работа производит хорошее впечатление объемом выполненных экспериментов, тщательным анализом полученных данных, научной и практической значимостью достигнутых результатов.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ.** На основании вышеизложенного считаю, что диссертационная работа Артема Сергеевича Мокрушина на тему «Получение золь-гель методом тонких наноструктурированных плёнок состава  $\text{ZrO}_2\text{-xY}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2\text{-xZrO}_2$  и  $\text{TiO}_2\text{-xZrO}_2$  (где  $x = 0\text{--}50$  мол.%) и их хеморезистивные газочувствительные свойства при детектировании кислорода» является законченной научно-квалификационной работой на актуальную тему, отличающейся научной новизной и практической значимостью; совокупность результатов диссертации А.С. Мокрушина можно квалифицировать как решение научно и практически значимых задач неорганической химии оксидов и материалов на их основе, синтезированных методом золь-гель технологии и молекулярного наслаивания. Диссертация

соответствует требованиям пунктов 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, соответствует паспорту специальности (а именно: пунктам 1, 2, 4 и 5), а ее автор, Артем Сергеевич Мокрушин заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.01 – неорганическая химия.

И.о. заместителя директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН),  
доктор химических наук по специальности 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, профессор

Ольга Алексеевна Шилова

14 мая 2019 г.

Адрес ИХС РАН: наб. Макарова, д. 2, 199034, Санкт-Петербург, Россия  
тел.: +7 (812) 325 21 13 (сл.), +7 921 342 41 71 (моб.)  
e-mail: [olgashilova@bk.ru](mailto:olgashilova@bk.ru)

Подпись руки О.А. Шиловой удостоверяю:

Врио директора ИХС РАН, д.т.н. И.Ю. Кручинина





### 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>Шилова Ольга Алексеевна</b>
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Ученое звание	Профессор
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук
Подразделение	Лаборатория неорганического синтеза
Занимаемая должность	ИО заместителя директора по научной работе
Почтовый индекс, адрес	199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д.2
Телефон	+7 (812) 325-2113
Адрес электронной почты	<a href="mailto:shilova.oa@iscras.ru">shilova.oa@iscras.ru</a>
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. K. M.Sukhyy, Y. P.Gomza, E. A Belyanovskaya., V. V. Klepko, O. A. Shilova, M. P. Sukhyy, “Resistive humidity sensors based on proton-conducting organic–inorganic silicophosphates doped by polyionenes”, <i>J. Sol-Gel Sci. Technol.</i>, vol. 74, no 2, pp. 472-481, 2015</li> <li>2. O. A.Shilova, N. N.Gubanov, V. A.Matveev, Bayramukov V. Yu., and Kobzev A. P. Composition, structure, and morphology of the surface of nanodimensional platinum containing films obtained from sols, <i>Glass Phys. Chem.</i>, vol. 42, no. 1, pp. 78–86, 2016.</li> <li>3. M. V. Kalinina, O. A. Shilova, E. A. Vasil’eva, L. V. Morozova, and T. V. Khamova, “Porous ceramics based on the <math>ZrO_2(Y_2O_3)-Al_2O_3</math> system for filtration membranes,” <i>Glas. Phys. Chem.</i>, vol. 42, no. 4, pp. 408–413, 2016.</li> <li>4. M. Y. Arsent’ev, L. V. Morozova, O. A. Shilova, T. V. Khamova, T. I. Panova, M. V. Kalinina, and I. A. Drozdova, “Synthesis and study of mesoporous xerogels and nanopowders of a metastable solid solution <math>97ZrO_2-3Y_2O_3</math> for the fabrication of catalyst substrates,” <i>Glas. Phys. Chem.</i>, vol. 42, no. 3, pp. 277–283, 2016.</li> <li>5. P. A. Tikhonov, I. A. Drozdova, L. V. Morozova, M. V. Kalinina, and O. A. Shilova, “Electroconducting ceramics based on <math>In_2O_3</math>, <math>CdO</math>, and <math>LaCrO_3</math>,” <i>Glas. Phys. Chem.</i>, vol. 43, no. 3, pp. 276–281, 2017.</li> <li>6. O. A. Shilova, N. N. Gubanova, A. G. Ivanova, M. Y. Arsent’ev, V. A. Ukleev, “Composition and structure of platinum-containing thin composite films prepared from silica sols” <i>Rus. J. Inorg. Chem.</i>, vol: 62, no 5, pp. 645-653, 2017.</li> </ol>



7. L. V. Morozova, M. V. Kalinina, and O. A. Shilova, "Preparation and properties of porous ceramics based on alumomagnesium spinel and zirconium dioxide," *Inorg. Mater. Appl. Res.*, vol. 8, no. 5, pp. 781–787, 2017.
8. A. S. Galushko, A. G. Ivanova, M. S. Masalovich, O. A. Zagrebelnyy, G. G. Panova, I. Y. Kruchinina, and O. A. Shilova, "An overview of the functional ceramic and composite materials for microbiological fuel cells," *J. Ceram. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 4, pp. 433–454, 2017.
9. S. A. Lermontov, M. V. Kalinina, L. V. Morozova, I. G. Polyakova, A. N. Malkova, O. A. Shilova, and N. Y. Koval'ko, "Synthesis and comparative studies of xerogels, aerogels, and powders based on the  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $CeO_2$  system," *Glas. Phys. Chem.*, vol. 43, no. 4, pp. 368–375, 2017.
10. Galushko A.S., Ivanova A.G., Masalovich M.S., Zagrebelnyy O.A., Panova G.G., Kruchinina I.Yu., Shilova O.A., "An Overview of the Functional Ceramic and Composite Materials for Microbiological Fuel Cells", *J. Ceram Sci. Technol.*, vol. 8, no 4, pp. 433-454, 2017.
11. Kalinina, M.V., Morozova L.V., Egorova T.L., Arsenyev M.Y., Khlamov I.I., Tikhonov P.A., Shilova O.A., "Composite materials based on oxides of d and f elements and carbon layers", *Inorg. Mater.: Appl. Res.*, vol. 8, no 2, 2017.
12. V. Morozova, M. V. Kalinina, I. A. Drozdova, and O. A. Shilova, "Preparation and Characterization of Nanoceramics for Solid Oxide Fuel Cells," *Inorg. Mater.*, vol. 54, no. 1, pp. 79–86, 2018.
13. T. V. Khamova, O. V. Frank-Kamenetskaya, O. A. Shilova, V. P. Chelibanov, A. M. Marugin, E. A. Yassenko, M. A. Kuz'mina, A. E. Baranchikov, and V. K. Ivanov, "Hydroxyapatite/Anatase Photocatalytic Core–Shell Composite Prepared by Sol–Gel Processing," *Crystallogr. Reports*, vol. 63, no. 2, pp. 254–260, 2018.
14. T. V. Khamova, M. Y. Arsent'ev, L. V. Morozova, N. Y. Koval'ko, S. V. Myakin, O. A. Shilova, M. V. Kalinina, and T. P. Maslennikova, "Comparative Study of Powders Based on the  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $CeO_2$  System Obtained by Various Liquid Phase Methods of Synthesis," *Glas. Phys. Chem.*, vol. 44, no. 5, pp. 433–439, 2018.
15. N. Y. Kovalko, A. S. Dolgin, L. N. Efimova, M. Y. Arsent'ev, and O. A. Shilova, "Liquid-Phase Synthesis and Investigation of Powders Based on Zirconium Dioxide," *Glas. Phys. Chem.*, vol. 44, no. 6, pp. 626–631, 2018.

И.о. зам. директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН),  
 доктор химических наук по специальности 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, профессор Ольга Алексеевна Шилова

26 марта 2019 г.

Подпись руки О.А. Шиловой заверяю  
 Зам. директора по научной работе ИХС РАН, к.х.н. А.В. Здравков

