



УТВЕРЖДАЮ
Первый проректор
ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский
технологический университет»
Прокопов Н.И.

29 апреля 2019 года

Отзыв

ведущей организации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА – Российский технологический университет" о 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 к защите на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия в диссертационный совет Д002.021.01 на базе Федерального государственного учреждения науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук» (ИОНХ РАН)

Диссертационная работа Мокрушина А.С. посвящена золь-гель синтезу высокодисперсных сложных оксидов состава $ZrO_2-xY_2O_3$, CeO_2-xZrO_2 и TiO_2-xZrO_2 (где $x = 0-50$ мол.%) в виде нанокристаллических порошков и тонких плёнок, выявлению закономерностей, определяющих хеморезистивные свойства соединений, а также исследованию возможностей ink-jet печати и метода молекулярного наслаивания для получения газочувствительных тонких плёнок. Подобные соединения вызывают большой интерес как материалы химических газовых сенсоров. Использование золь-гель метода позволяет получать наноструктурированные плёнки со строго заданным составом. В качестве прекурсоров для синтеза сложных оксидов состава были выбраны гетеролигандные комплексные

соединения – алкоксоацетилацетонаты соответствующих элементов. Изучение закономерностей образования высокодисперсных сложных оксидов и установление взаимосвязей между их составом, строением и физико-химическими свойствами имеет большой научный и прикладной интерес. Автор убедительно показал актуальность научного направления, в рамках которого выполнена данная работа.

Для предсказания полезных свойств высокодисперсных оксидов необходимо накопление экспериментального и теоретического материала. Для исследований диссертантом были выбраны сложные оксиды циркония-иттрия, церия-циркония и титана-циркония. Цель работы сформулирована как разработка методик золь-гель синтеза высокодисперсных оксидов $ZrO_2-xY_2O_3$, CeO_2-xZrO_2 и TiO_2-xZrO_2 в виде нанокристаллических порошков и тонких плёнок, исследование влияния элементного и фазового состава и микроструктуры соответствующих 2D-наноматериалов на хеморезистивные отклики на кислород, адаптация разработанной методики для ink-jet печати газочувствительного слоя состава $TiO_2-10\text{мол.}\%ZrO_2$, а также изучение применимости метода молекулярного наслаивания для получения тонкой плёнки TiO_2 для детектирования кислорода. Она в целом отражает общее направление работы и конкретизирует выбор объектов исследования.

Задачи, поставленные для достижения указанной цели, сформулированы как исследование процесса получения растворов гетеролигандных прекурсоров – алкоксоацетилацетонатов циркония-иттрия, церия-циркония и титана-циркония; изучение гелеобразования при их гидролизе; получение высокодисперсных оксидов $ZrO_2-xY_2O_3$, CeO_2-xZrO_2 и TiO_2-xZrO_2 золь-гель методом в виде порошков и тонких плёнок (dip-coating), изучение их фазового состава, микроструктуры, газочувствительных свойств; выявление закономерностей влияния на отклики R_{O_2}/R_{Ar} состава и микроструктуры полученных 2D-наноматериалов, температуры детектирования и содержания O_2 , изучение селективности; апробация раствора прекурсора – алкоксоацетилацетоната титана-циркония в качестве функциональных чернил для получения газочувствительной плёнки состава $TiO_2-10\%ZrO_2$; определение чувствительности к кислороду при различных рабочих температурах, исследование селективности к O_2 по сравнению с другими газами-аналитами; получение на специализированной подложке тонкой наноструктурированной плёнки TiO_2 методом молекулярного наслаивания, исследование её фазового состава, микроструктуры, установление зависимости отклика R_{O_2}/R_{Ar} от содержания O_2 в газовой смеси при различных температурах детектирования, изучение селективности.

Для получения высокодисперсных порошков и тонких плёнок применён золь-гель метод, в качестве прекурсоров использованы гетеролигандные прекурсоры класса алкоксоацетилацетонатов металлов; нанесение тонких плёнок осуществлялось методом dip-coating, тонкой плёнки TiO_2 – метод молекулярного наслаивания, для ink-jet печати плёнки TiO_2 -10% ZrO_2 использован принтер высокого разрешения. Анализ растворов прекурсоров при золь-гель синтезе осуществлялся с применением ИК- и УФ-спектроскопии, гравиметрии, а процессов гелеобразования при их гидролизе – методом ротационной вискозиметрии. Термическое поведение гидролизованных влагой воздуха ксерогелей изучалось с применением совмещенного ДСК/ТГА/ДТА в интервале от 20 до 1000°C. Фазовый состав образцов изучался с применением рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеивания. Микроструктура продуктов исследовалась с использованием сканирующей электронной микроскопии. Газочувствительные свойства изучались на специально разработанной прецизионной установке. Поставленные в работе задачи требовали от исследователя глубокого изучения теории в области неорганической и физической химии, а также практических навыков синтеза и исследования сложных оксидов. Можно отметить, что А.С. Мокрушин успешно справился с этими задачами.

Диссертационная работа представлена в традиционной форме и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и обсуждения, выводов, списка литературы (244 наименования). Диссертационная работа изложена на 188 страницах, иллюстрирована 70 рисунками и содержит 16 таблиц. Оформление диссертации соответствует предъявляемым требованиям.

Во **введении** рассмотрено современное состояние проблемы, дано обоснование актуальности темы диссертационного проекта, отмечена научная новизна и практическая значимость результатов, сформулированы выносимые на защиту положения.

В **литературном обзоре (глава 1)** приведен наукометрический анализ тематики, отражено современное состояние исследований в данной области. Рассмотрены основные типы химических газовых сенсоров, механизмы детектирования кислорода и других газов-аналитов; требования, предъявляемые к кислородным полупроводниковым хеморезистивным газовым сенсорам; основные физико-химические и газочувствительные свойства ZrO_2 , CeO_2 и TiO_2 и двойных систем ZrO_2 - Y_2O_3 , CeO_2 - ZrO_2 , TiO_2 - ZrO_2 ; проанализированы альтернативные области их применения. Особое внимание уделено методам синтеза наноматериалов на основе

диоксидов циркония, церия и титана. Сделано краткое обобщение выявленных в ходе анализа литературных данных проблем.

Экспериментальная часть работы (глава 2) включает описание исходных веществ, методик синтеза сложных оксидов и методов исследования.

Глава 3 посвящена полученным результатам и их обсуждению.

Диссертантом были исследованы фрагменты систем $ZrO_2-Y_2O_3$, CeO_2-ZrO_2 , TiO_2-ZrO_2 . Порошки и тонкие плёнки $ZrO_2-xY_2O_3$, CeO_2-xZrO_2 и TiO_2-xZrO_2 ($x = 0-50$ мол.%) были получены золь-гель методом. В качестве прекурсоров были использованы алкоксоацетилацетонаты соответствующих металлов, синтезированные путем термической обработки раствора ацетилацетонатов, взятых в необходимых соотношениях, в изоамиловом спирте, в результате чего происходило частичное деструктивное замещение хелатных лигандов на алкоксо-фрагменты с образованием гетеролигандных комплексов. Гидролиз прекурсоров осуществлялся влагой воздуха. После сушки ксерогели прокачивали на воздухе при $750^\circ C$ для получения $ZrO_2-xY_2O_3$ или $500^\circ C$ для получения CeO_2-xZrO_2 и TiO_2-xZrO_2 .

Исследовано влияние химического состава полученных оксидов на их фазовый состав (методами рентгенофазового анализа и Раман-спектроскопии) и микроструктуру (метод сканирующей электронной микроскопии).

Рассмотрены механизмы детектирования кислорода, водорода и других газов полученными оксидами.

Показана перспективность применения тонкоплёночных наноструктур $ZrO_2-xY_2O_3$, CeO_2-xZrO_2 и TiO_2-xZrO_2 в качестве рецепторных материалов резистивных газовых сенсоров на кислород при рабочих температурах около $400^\circ C$. Отмечена возможность использования плёнок $ZrO_2-xY_2O_3$ и $ZrTiO_4$ для детектирования водорода, а $ZrTiO_4$ – и как индикатора влажности. Исползованная золь-гель технология позволяет значительно миниатюризировать рецепторные слои газовых сенсоров.

Для получения тонкой (2х- и 3х-слойной) плёнки $90\%TiO_2-10\%ZrO_2$ был применён метод печати высокого разрешения с использованием раствора алкоксоацетилацетонатов циркония-титана в качестве функциональных чернил. Установлено, что полученный однофазный (структура анатаза) ажурный 2D-материал дает высокий селективный и воспроизводимый отклик при детектировании кислорода в широком диапазоне концентраций (0.2–20%). Для трехслойного покрытия удалось добиться снижения рабочей температуры до $350^\circ C$.

Для получения тонкой плёнки TiO_2 использован также метод молекулярного наслаивания на подложку Al_2O_3 (предварительно вакуумированной при температуре 200°C и обработанной парами воды) путём многократной и попеременной обработки подложки парами тетрахлорида титана и дистиллированной воды при остаточном давлении около 103 Па и температуре 220°C (450 циклов). После нанесения покрытия образцы дополнительно подвергались термической обработке при температуре 350°C (1 ч). Полученная наноструктурированная плёнка (кристаллическая структура анатаза) показала высокий воспроизводимый отклик на кислород в диапазоне концентраций 0.2–10% при низких рабочих температурах $150\text{--}300^\circ\text{C}$. Показано, что влажность не влияет на величину отклика, но сильно влияет на кинетические процессы.

Проведён сравнительный анализ хеморезистивной чувствительности на кислород оксидных тонких плёнок составов $\text{ZrO}_2\text{--}x\text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{--}x\text{ZrO}_2$, $\text{TiO}_2\text{--}x\text{ZrO}_2$, полученных с применением сочетания методов золь-гель технологии и dip-coating, пленки состава $\text{TiO}_2\text{--}10$ мол.% ZrO_2 , полученной с применением методов золь-гель технологии и ink-jet печати, плёнки состава TiO_2 , нанесенной с применением метода молекулярного наслаивания, а также некоторых других аналогов, представленных в литературе и обладающими наилучшими характеристиками. В результате выполненного анализа сделан вывод, что тонкопленочные наноматериалы, которые стали объектами исследования в данной работе, показали хорошие сенсорные характеристики при детектировании кислорода, сравнимые или превышающие свойства аналогов, описанных в литературе.

Диссертация завершается списком **выводов**.

К числу наиболее значимых результатов работы диссертанта можно отнести:

1. установление возможности использования золь-гель синтеза для получения высокодисперсных оксидов состава $\text{ZrO}_2\text{--}x\text{Y}_2\text{O}_3$ (где $x = 0, 5, 10, 15, 20, 33, 40, 50$ мол.%), $\text{CeO}_2\text{--}x\text{ZrO}_2$ (где $x = 0, 5, 10, 20, 30, 50$ мол.%) и $\text{TiO}_2\text{--}x\text{ZrO}_2$ (где $x = 0, 10, 20, 40, 50$ мол.%) в виде наноструктурированных порошков и тонких плёнок с использованием в качестве прекурсоров гетеролигандных комплексных соединений – алкоксоацетилацетонатов циркония-иттрия, церия-циркония и титана-циркония;
2. определение условий формирования тонких плёнок методами dip-coating, ink-jet печати и молекулярного наслаивания;
3. установление зависимости фазового состава и микроморфологии от химического состава оксидов;

4. обнаружение корреляций между составом и строением полученных оксидов и хеморезистивной чувствительностью образованных ими плёнок к кислороду и другим газам;
5. использование полученных соединений для создания газовых сенсоров.

Интерпретация полученных результатов, а также выводы носят непротиворечивый характер.

Диссертационная работа удовлетворяет критериям новизны и практической значимости. Полученные автором экспериментальные данные дополняют и расширяют имеющиеся сведения о сложных оксидах, образующихся в системах $ZrO_2-Y_2O_3$, CeO_2-ZrO_2 , TiO_2-ZrO_2 . Представленные новые данные об условиях образования высокодисперсных оксидов состава $ZrO_2-xY_2O_3$ (где $x = 0, 5, 10, 15, 20, 33, 40, 50$ мол.%), CeO_2-xZrO_2 (где $x = 0, 5, 10, 20, 30, 50$ мол.%) и TiO_2-xZrO_2 (где $x = 0, 10, 20, 40, 50$ мол.%) представляют научную новизну работы и могут быть использованы при проведении НИР в области неорганической химии, а также при исследовании родственных систем и разработке методов получения тонких плёнок с заданными свойствами. Кроме того, указанные данные могут быть использованы в общих и специальных химических курсах, а также в соответствующих справочниках, обзорах и монографиях. Полученные результаты следует рекомендовать для использования в лабораториях и на предприятиях, связанных с производством газосенсорных систем, а также в МГУ им. М.В. Ломоносова, Институте тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА, РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН.

По работе имеется ряд замечаний и вопросов:

1. Запись формул соединений в виде $ZrO_2-xY_2O_3$ и т.п. затрудняет восприятие их состава. До того момента, когда наряду с такой формулой была написана формула соединения в традиционном виде ($ZrTiO_4$) оставалось неясным, что такое x : массовая доля оксида во всей системе или по отношению к 100%-ному содержанию только данного оксида. Более удобным было бы использование традиционных формул типа $La_2Zr_2O_7$.

2. В рассматриваемых системах содержание второго компонента изменялось от 0 до 50%. Возникает вопрос: почему не больше (до 100%)?

3. В работе подробно изучено влияние соотношения металлов в исходной реакционной смеси на фазовый состав и свойства продуктов. Однако хотелось бы знать, оказывает ли влияние на продукты степень замещения лигандов (ацетилацетонат на алкогольят) в исходных комплексах. Не ясно, что происходит с лигандами в бутоксотитане в присутствии

ацетилацетонатов. Идет ли в этом случае замещение лигандов, в какой степени, как это влияет на свойства продуктов?

4. В работе приведены размеры частиц, определенные методом СЭМ. Определяли ли размеры кристаллитов по дифрактограммам? Каковы корреляции по результатам двух методов?

5. Сравнение свойств полученных соединений и их аналогов, представленных в литературе, является корректным только в том случае, если измерения проводились в одинаковых условиях. Газочувствительные характеристики аналогов были взяты из литературы или были получены на тех же установках, что и для синтезированных в работе соединений?

6. Имеются отдельные неисправленные опечатки; на некоторых рисунках надписи очень мелкие (практически не читаются), присутствует как русский, так и английский текст.

Сделанные замечания не меняют общей положительной оценки представленной работы. Результаты диссертационной работы Мокрушина А.С. могут использоваться для обоснования методов синтеза сложных оксидов, проявляющих газочувствительные свойства, и тем самым способствовать решению проблемы получения новых материалов для детектирования газов. Применяемые методы исследования обеспечивают достоверность получаемых результатов. В сочетании с актуальностью темы и значимостью добытых данных это дает набор качеств, необходимых для признания диссертации соответствующей установленным требованиям. В ней решены задачи по получению сложных оксидов в виде тонких плёнок, которые имеют существенное значение для неорганической химии. Разработанные и оптимизированные методики могут успешно применяться для получения крупных партий данных соединений. Полученные зависимости свойств плёнок сложных оксидов от условий синтеза прекурсоров и способа нанесения позволяют оптимизировать процесс создания хеморезистивных газочувствительных материалов. Таким образом, работа соответствует условиям пп. 9–14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842. Работа соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия (пп. 1, 2, 5). В целом, не вызывает сомнений тот факт, что по научному уровню и объему проведенных исследований Мокрушина А.С. достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Основные положения и результаты диссертации опубликованы, они прошли апробацию на конференциях. Текст автореферата полностью отражает содержание опубликованных работ и самой диссертации.

Диссертационная работа рассмотрена на заседании кафедры неорганической химии Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА (протокол № 9 от «11» апреля 2019 г.). Отзыв составлен профессором кафедры неорганической химии, доктором химических наук Савинкиной Е.В.

Профессор кафедры неорганической химии
ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»,
доктор химических наук
(02.00.01 – неорганическая химия)



Савинкина Елена Владимировна

ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»
119571 Москва, проспект Вернадского 86, тел. +7 499 600-82-02
e-mail: savinkina@mirea.ru

Сведения о ведущей организации

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

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	РТУ МИРЭА
Почтовый индекс, адрес организации	119454, г. Москва, Проспект Вернадского, д. 78
Веб-сайт	https://www.mirea.ru/
Телефон	+7 (499) 215-65-65
Адрес электронной почты	rector@mirea.ru
Список основных публикаций работников структурного подразделения, в котором будет готовиться отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none">1. E. V. Savinkina, L. N. Obolenskaya, G. M. Kuzmicheva, I. D. Morozov, and R. G. Chumakov, "Effects of peroxy precursors and annealing temperature on properties and photocatalytic activity of nanoscale titania," <i>J. Mater. Res.</i>, Vol. 33, №. 10, pp. 1422–1432, 2018.2. A. S. Kuzovlev, E. V. Savinkina, V. V. Chernyshev, M. S. Grigoriev, and A. N. Volov, "Copper and palladium complexes with substituted pyrimidine-2-thiones and 2-thiouracils: Syntheses, spectral characterization, and X-ray crystallographic study," <i>J. Coord. Chem.</i>, Vol. 69, №. 3, pp. 508–521, 2016.3. Л. Н. Оболенская, А. А. Гайнанова, Г. В. Кравченко, Г.М. Кузьмичева, Е.В. Савинкина, Е.Н. Доморощина, А.М. Зыбинский, А.В. Подбельский, "Нанокompозиты на основе диоксида кремния разной природы с функциональными наночастицами диоксида титана", <i>Российские нанотехнологии</i>. Т. 11, № 1-2. С. 32–42. 2016.4. G. M. Kuzmicheva, E. V. Savinkina, L. N. Obolenskaya, Y. V. Zubavichus, V. Y. Murzin, V. V. Podbelskiy, and N. V. Sadovskaya, "Synthesis of Mn-

sensitized TiO₂ nanoparticles: influence of sequence of reagents on phase composition and photocatalytic activity," *J. Nanoparticle Res.*, Vol. 17, №. 10, pp. 1–12, 2015.

5. E. V. Savinkina, L. N. Obolenskaya, G. M. Kuzmicheva, E. N. Kabachkov, A. A. Gainanova, Y. V. Zubavichus, V. Y. Murzin, N. V. Sadovskaya, "Introduction of peroxy groups into titania: preparation, characterization and properties of the new peroxy-containing phase," *CrystEngComm*, Vol. 17, №. 37, pp. 7113–7123, 2015.

6. E. Savinkina, L. Obolenskaya, and G. Kuzmicheva, "Efficiency of sensitizing nano-titania with organic dyes and peroxy complexes," *Appl. Nanosci.*, Vol. 5, №. 1, pp. 125–133, 2015.

7. E. V. Savinkina, D. V. Golubev, and M. S. Grigoriev, "Synthesis and structural characterization of polyiodides of rare-earth urea complexes: Crystal structures of [Ho(Ur)₇][I₃]₃ and [Pr(Ur)₈][I₅][I₃]₂[I₂]," *J. Coord. Chem.*, Vol. 68, №. 23, pp. 4119–4129, 2015.

8. П. А. Демина, А. М. Зыбинский, Г. М. Кузьмичева, Л. Н. Оболенская, Е. В. Савинкина, Н. А. Прокудина, Адсорбционная способность образцов с нанокатализатором по извлечению из водных сред ионов, содержащих Nb(V) и Ta(V). *Кристаллография*, Т. 59. № 3. С. 477–477, 2014.

9. P. A. Demina, A. N. Kuz'michev, A. M. Tsybinsky, L. N. Obolenskaya, G. M. Kuz'micheva, E. N. Domoroshchina, and E. V. Savinkina, Synthesis, characterization and adsorption behavior of Mo(VI) and W(VI) ions on titanium dioxide nanoparticles containing anatase modification. *Applied Nanoscience*, Vol. 4, №. 8, pp. 979–987, 2014.

Первый проректор

«29» апреля 2019 г.



Прокопов Н.И.