

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.021.01,
созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения
науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук по диссертации на соискание ученой степени
кандидата (доктора) наук

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от «05» июня 2019 г., протокол № 41

О присуждении Мокрушину Артёму Сергеевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «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» по специальности 02.00.01-неорганическая химия принята к защите 20 марта 2019 года, протокол №38, диссертационным советом Д 002.021.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31), приказ о создании диссертационного совета №105/нк от 11 апреля 2012 года.

Соискатель Мокрушин Артём Сергеевич, 1993 года рождения, в 2015 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», в 2019 году окончил аспирантуру (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук). Обучение в аспирантуре совмещал с работой в должности старшего лаборанта с высшим профессиональным образованием (с мая 2019 года – младший

научный сотрудник) в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук в лаборатории химии легких элементов и кластеров.

Диссертационную работу соискатель Мокрушин Артём выполнял в лаборатории химии легких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

Научный руководитель - **Симоненко Елизавета Петровна**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Официальные оппоненты:

Королёва Марина Юрьевна, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», кафедра наноматериалов и нанотехнологии.

Шилова Ольга Алексеевна, доктор химических наук, профессор, исполняющий обязанности заместителя директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет», в своем положительном заключении, утверждённом первым проректором ФГБОУВО «МИРЭА - Российский технологический университет» Прокоповым Николаем Ивановичем, составленном профессором кафедры неорганической химии ФГБОУВО «МИРЭА - Российский технологический университет», доктором химических наук Савинкиной Еленой Владимировной, указал, что соискатель успешно

справился с задачами исследования, и по своей новизне, объёму, научному и практическому значению диссертация Мокрушина Артёма Сергеевича соответствует пунктам 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК №842 от 24 сентября 2013 г. и отвечает всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор Мокрушин Артём Сергеевич заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Соискатель имеет 40 опубликованных работ, в том числе 26 работ по теме диссертации, из них – 7 статей, опубликованных в профильных рецензируемых научных журналах. В опубликованных диссертантом и соавтором работах полностью отражены основные результаты диссертационной работы (1. Simonenko E.P. A sol-gel synthesis and gas-sensing properties of finely dispersed $ZrTiO_4$ / E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, G.P. Kopitsa, **A.S. Mokrushin**, T. V. Khamova, S.V. Sizova, M. Khaddazh, N.V. Tsvigun, V. Pipich, Y.E. Gorshkova, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov // Mater. Chem. Phys. – 2019. – V. 225 – P. 347–357, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.12.102; 2. Simonenko E.P. Ink-jet printing of a TiO_2 -10% ZrO_2 thin film for oxygen detection using a solution of metal alkoxoacetylacetonates / E.P. Simonenko, **A.S. Mokrushin**, N.P. Simonenko, V.A. Voronov, V.P. Kim, S.V. Tkachev, S.P. Gubin, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov // Thin Solid Films – 2019. – V. 670. – P. 46–53, DOI: 10.1016/j.tsf.2018.12.004; 3. **Mokrushin A.S.** Microstructure, phase composition, and gas-sensing properties of nanostructured ZrO_2 - xY_2O_3 thin films and powders obtained by the sol-gel method / **A.S. Mokrushin**, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, K.A. Bukunov, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov // Ionics – 2019. – V. 25. – № 3. – P. 1259–1270, DOI: 10.1007/s11581 018 2820-z; 4. **Mokrushin A. S.** Oxygen Detection Using Nanostructured TiO_2 Thin Films Obtained by the Molecular Layering Method / **A.S. Mokrushin**, E.P. Simonenko, N. P. Simonenko, K.T. Akkuleva, V.V. Antipov, N.V. Zaharova, A. A. Malygin, K.A. Bukunov, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov // Appl. Surf. Sci. – 2019. – V. 463. – P. 197–202, DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.08.208; 5. **Mokrushin A. S.** Gas-sensing properties of nanostructured CeO_2 - $xZrO_2$ thin films obtained by the sol-gel method / **A.S.**

Mokrushin, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, K.A. Bukunov, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov // J. Alloy. Compd. – 2019. – V. 773. – № 2. – P. 197–202, DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.09.274; 6. Sevastyanov V.G. Sol-gel made titanium dioxide nanostructured thin films as gas-sensing material for oxygen detection / V.G. Sevastyanov, E. P. Simonenko, N.P. Simonenko, **A.S. Mokrushin**, V.A. Nikolaev, N.T. Kuznetsov // Mendeleev Commun. – 2018. – V. 28. – № 2. – P. 164–166, DOI: 10.1016/j.mencom.2018.03.018; 7. Simonenko N.P. Thin Films of the Composition 8% Y₂O₃–92% ZrO₂ (8YSZ) as Gas-Sensing Materials for Oxygen Detection / N.P. Simonenko, E.P. Simonenko, **A.S. Mokrushin**, V.S. Popov, A.A. Vasiliev, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov // Russ. J. Inorg. Chem. – 2017. – V. 62. – № 6. – P. 695–701, DOI: 10.1134/S0036023617060213), обоснована перспективность исследований, новизна подходов, актуальность и ценность полученных результатов для развития данной области знаний. Так, изученные закономерности изменения кристаллической структуры в системах ZrO₂–xY₂O₃, CeO₂–xZrO₂ и TiO₂–xZrO₂ (где x = 0–50 мол.%), полученных золь-гель методом при относительно низких температурах, могут быть использованы для прогнозирования фазового состава и концентрации дефектов (кислородных вакансий (V_o^{••}) и других) при изготовлении конструкционной и функциональной керамики на их основе (в том числе планарных компонентов), например, для использования в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ), катализе и др

На автореферат поступили отзывы доктора химических наук, профессора ФГБОУВО Санкт-Петербургского государственного университета (СПбГУ) **Лопатина Сергея Игоревича**; кандидата физико-математических наук, главного научного сотрудника **Волкова Ивана Александровича** и доктора физико-математических наук, директора физтех-школы электроники, фотоники и молекулярной физики **Иванова Виктора Владимировича** – сотрудников ФГАОУВО Московского физико-технического института (МФТИ); доктора химических наук, заведующего кафедрой химии твердого тела, профессора **Мурина Игоря Васильевича** и кандидата химических наук, доцента кафедры химии твердого тела **Глумова**

Олега Владимировича – сотрудников Института химии Санкт-Петербургского государственного университета (СПбГУ); кандидата технических наук, старшего научного сотрудника Центра Фотоники и Квантовых Материалов АНООВПО Сколковский институт наук и технологий **Фёдорова Фёдора Сергеевича**; кандидата химических наук, заведующего лабораторией композиционных и керамических функциональных материалов, старшего научного сотрудника ФГБУН Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук **Папынова Евгения Константиновича**, члена-корреспондента РАН, доктора химических наук, профессора Института химии Санкт-Петербургского государственного университета (СПбГУ) **Столяровой Валентины Леонидовны**, доктора химических наук, ведущего научного сотрудника ФГБУН Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук **Земсковой Ларисы Алексеевны**.

В поступивших отзывах отмечается новизна, актуальность, теоретическая и практическая значимость и ценность полученных результатов диссертационной работы. В качестве критических замечаний в отзывах на автореферат отмечены незначительные опечатки в тексте, некоторые единичные неточности в формулировках и терминах, желательность прояснения некоторых терминов, например, «зависимость отклика R_{O_2}/R_{Ar} от содержания O_2 в газовой смеси» и обоснования применения аргона в качестве инертного газа; необходимости прояснения имеются ли различия в фазовом составе и микроструктуре полученных наноструктурированных порошков и тонких плёнок полупроводниковых оксидов; необходимости сравнения свойств тонких пленок одинакового состава TiO_2 -10мол.% ZrO_2 , но нанесенных двумя методами (dip-coating и ink-jet печать); желательности более подробного изучения электрофизических свойств полученных наноматериалов, например, с помощью метода импедансной микроскопии; прояснения в каких экспериментах использовался метод трафаретной печати. Во всех отзывах отмечен частный характер замечаний, не влияющих на общую высокую оценку диссертационной работы, и соответствие диссертационной работы действующим требованиям, предъявляемым к работам такого уровня.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается профилем их специализации, близкой к теме диссертации, а также широкой возможностью дать объективную оценку всем аспектам диссертационной работы.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

1. *Разработаны* методы синтеза тонкоплёночных наноматериалов в системах $ZrO_2-Y_2O_3$, CeO_2-ZrO_2 и TiO_2-ZrO_2 как перспективных рецепторных компонентов хеморезистивных газовых сенсоров для детектирования кислорода при пониженных рабочих температурах (350–450°C); при этом *показана* эффективность применения в качестве прекурсоров гетеролигандных комплексов состава $[M(O_2C_5H_7)_x(OC_5H_{11})_y]$ (где $M = Zr^{4+}$ и Y^{3+} ; Ce^{3+} и Zr^{4+} ; Ti^{4+} и Zr^{4+}).

2. *Установлено*, что использование тонких плёнок двойных оксидных систем $ZrO_2-xY_2O_3$, CeO_2-xZrO_2 и TiO_2-xZrO_2 ($x = 0-50$ мол.%) сложного состава приводит к дополнительному образованию большего количества кислородных вакансий (V_o^{**}) по сравнению с индивидуальными оксидами ZrO_2 , CeO_2 и TiO_2 , что приводит к значительному улучшению резистивных газочувствительных свойств при детектировании кислорода.

3. *Выявлены* закономерности влияния состава оксидного рецепторного слоя, температуры детектирования и содержания кислорода на величину хеморезистивного отклика.

4. *Показана* перспективность применения растворов алкоксоацетилацетонатов металлов в качестве функциональных чернил для ink-jet печати высокого разрешения тонких наноструктурированных газочувствительных пленок состава $TiO_2-10\text{мол.}\%ZrO_2$ (в том числе многослойных), позволяющих получать хеморезистивный отклик на O_2 (от 0.2%) при температурах 350–450°C.

5. Впервые комплексно *исследована* чувствительность к кислороду тонкой плёнки TiO_2 , полученной методом молекулярного наслаивания.

Выявлено, что она позволяет детектировать кислород (0.2–10%) при низких рабочих температурах (150–300°C) с высоким откликом (R_{O_2}/R_{Ar}).

6. Установлена принципиальная возможность получения высокого и воспроизводимого хеморезистивного отклика на водород (200÷10000 ppm; $R_0/R = 1.5\div 5.5$) и кислород (1÷20%; $R_{O_2}/R_{Ar} = 1.8\div 3.5$) при температуре детектирования 450°C для нанесенной методом трафаретной печати плёнки нанокристаллического порошка $ZrTiO_4$, полученного золь-гель методом при температуре 700°C.

Применительно к проблематике диссертации:

1. Изучен фазовый состав порошков и тонких пленок состава $ZrO_2-xY_2O_3$ (где x – мол.%), полученных золь-гель методом при температуре 750°C (1 ч). Показано, что в зависимости от содержания оксида иттрия наряду с изменением фазового состава ($m(x=0) \rightarrow t'(x=5) \rightarrow t''(x=10) \rightarrow c(x=15) \rightarrow r(x=33)$) происходит уменьшение среднего размера частиц (СЭМ) в пленках с 38 ± 4 ($x=0$) до 13 ± 1 нм ($x=50$). Впервые продемонстрирована перспективность применения тонкопленочных оксидных наноструктур $ZrO_2-xY_2O_3$ в качестве рецепторных материалов в хеморезистивных газовых сенсоров при рабочих температурах 350–450°C на O_2 и H_2 .

2. Установлено, что полученные при температуре 500°C тонкие наноструктурированные плёнки CeO_2-xZrO_2 ($x = 0\div 30$ мол.%) позволяют регистрировать высокий воспроизводимый резистивный отклик на кислород в широком диапазоне концентраций 0.4–20% при относительно низкой рабочей температуре (400°C). При введении в структуру CeO_2 ионов Zr^{4+} в указанных условиях происходит образование твердого раствора со структурой флюорита с повышенным содержанием дополнительных кислородных вакансий и меньшим размером частиц, что способствует увеличению отклика на кислород. Наибольший отклик на кислород наблюдался для наноматериала состава CeO_2-xZrO_2 ($x = 10$ мол.%), а наилучшая селективность на O_2 по сравнению с другими аналитами (H_2 , CO , CH_4 , NO_2) свойственна для состава CeO_2-xZrO_2 ($x = 20$ мол.%).

3. Показано, что наноструктурированные плёнки составов $\text{TiO}_2-x\text{ZrO}_2$ ($x = 0$ и 10 мол.%), имеющие структуру анатаза (температура кристаллизации 500°C), обладают высоким воспроизводимым и селективным откликом на кислород (1–20%) при относительно низких рабочих температурах ($400, 450^\circ\text{C}$). Установлено, что при введении в структуру диоксида титана 10 мол.% ZrO_2 происходит уменьшение среднего размера частиц с 13 ± 2 до 9 ± 1 нм с сохранением фазы анатаза, что способствует увеличению отклика на кислород во всем концентрационном интервале и снижению температуры детектирования до 350°C . Выявлены зависимости величины отклика $R_{\text{O}_2}/R_{\text{Ar}}$ от содержания O_2 , рабочей температуры и состава рецепторного материала.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что разработанные методы получения тонких оксидных плёнок могут быть использованы для создания миниатюрных, энергоэффективных сенсорных устройств, способных селективно детектировать кислород. Такие устройства могут быть широко использованы, например: в автомобильной индустрии (контроль O_2 в выхлопных газах), для количественного контроля O_2 в помещениях и в узлах различных технологических процессов, в замкнутых помещениях (шахтах, подводных лодках), в медицине для ингаляции при интоксикации, в анестезиологии для использования кислорода с наркотическими анальгетиками, а также в процессе гипербарической оксигенации.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что работа обеспечивалась проведением исследований с использованием широкого ряда современных взаимодополняющих физико-химических методов анализа, постановкой воспроизводимых экспериментов в контролируемых условиях, а также отсутствием противоречий с данными, полученными другими авторами.

Личный вклад соискателя – Мокрушина Артёма Сергеевича принимал непосредственное участие в сборе и обработке литературных данных, на основании чего совместно с научным руководителем сформулированы цель и задачи исследования. Автором совместно с коллегами осуществлен золь-гель

синтез и анализ наноструктурированных порошков и тонких плёнок составов $ZrO_2-xY_2O_3$, CeO_2-xZrO_2 и TiO_2-xZrO_2 . Автором лично изучены газочувствительные свойства тонкопленочных наноматериалов, полученных методами золь-гель (dip-coating), ink-jet печати (совместно с ООО «АкКо Лаб»), молекулярного наслаивания (совместно с СПбГТИ(ТУ)). Автором совместно с руководителем и соавторами проведена интерпретация полученных экспериментальных данных; совместно с руководителем выполнено обобщение результатов и сформулированы выводы по работе.

Таким образом, *диссертация Мокрушина Артёма Сергеевича является научно-квалификационной работой, в которой решена важная задача неорганической химии* – созданы методы получения перспективных материалов для хеморезистивных газовых сенсоров – высокодисперсных оксидов состава $ZrO_2-xY_2O_3$, CeO_2-xZrO_2 и TiO_2-xZrO_2 ($x = 0-50$ мол.%) в виде порошков и тонких плёнок, обладающих газочувствительными свойствами при детектировании кислорода.

Диссертационная работа Мокрушина Артёма Сергеевича полностью соответствует паспорту специальности 02.00.01- неорганическая химия по формуле и областям исследований, а также критериям, установленным пп. 9 – 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842, а ее автор является высококвалифицированным специалистом и заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

На заседании от «05» июня 2019 г. диссертационный совет принял решение присудить Мокрушину Артёму Сергеевичу учёную степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **21** человека, из них **14** докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из **25** человек,

входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту - **нет** человек, проголосовали: за **20** , против **нет**, недействительных бюллетеней - **1** (протокол заседания счетной комиссии №17 от 05.06.2019).

Председатель диссертационного совета,
академик



Кузнецов Николай Тимофеевич

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Быков Александр Юрьевич

05.06.2019

