

«Утверждаю»

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им.

Н.С. Курнакова Российской академии наук

доктор химических наук,

член-корреспондент РАН В.К. Иванов

«05» марта 2019 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. И.С. Курнакова Российской академии 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» выполнена в Лаборатории химии лёгких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

В период подготовки диссертации в 2015-2019 г.г. соискатель Мокрушин Артём Сергеевич обучался в аспирантуре ИОНХ РАН (удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов №13/19). С 2015 г. – по настоящее время работает в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук старшим лаборантом с высшим профессиональным образованием.

Научный руководитель - доктор химических наук Симоненко Елизавета Петровна, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

Оценка выполненной соискателем работы.

В рамках диссертационной работы Мокрушином Артёмом Сергеевичем проанализировано содержание литературных работ по тематике исследования, отражающее 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 и методы синтеза ZrO_2 , CeO_2 и TiO_2 и двойных систем $ZrO_2-Y_2O_3$, CeO_2-ZrO_2 , TiO_2-ZrO_2 . В методической части диссертации описаны физико-химические методы анализа и приемы, примененные при выполнении экспериментов. Экспериментальная часть посвящена описанию методик получения наноструктурированных порошков и тонких пленок $ZrO_2-xY_2O_3$, CeO_2-xZrO_2 и TiO_2-xZrO_2 (где $x = 0-50$ мол.%) с применением золь-гель технологии на основе гетеролигандных комплексов состава $[M(O_2C_5H_7)_x(iOC_5H_{11})_y]$ (где $M = Zr^{4+}$ и Y^{3+} ; Ce^{3+} и Zr^{4+} ; Ti^{4+} и Zr^{4+}), выполняющих роль прекурсоров, а также установлению зависимостей хеморезистивной чувствительности к кислороду полученных 2D-наноматериалов от их элементного и фазового состава, микроструктуры, температуры детектирования и концентрации кислорода. Выполнена апробация прекурсоров – алкоксоацетилацетонатов титана-цикрония в качестве функциональных чернил для ink-jet печати высокого разрешения газочувствительной тонкой плёнки TiO_2-10 мол.% ZrO_2 . Установлена принципиальная возможность получения высокого и воспроизводимого хеморезистивного отклика на водород и кислород для толстой плёнки нанокристаллического $ZrTiO_4$, полученного золь-гель методом. Впервые комплексно исследована чувствительность к кислороду тонкой плёнки TiO_2 , полученной методом молекулярного наслаивания.

Рассматриваемое исследование является актуальным, поскольку в настоящее время существует потребность в создании энергоэффективных и миниатюрных газовых сенсоров, перспективных к встраиванию в портативную электронику для постоянного контроля газовой среды, в частности, содержания кислорода.

Выполненные в настоящей работе исследования по созданию тонкопленочных наноструктурированных рецепторных материалов на основе сложных оксидов $ZrO_2-Y_2O_3$, CeO_2-ZrO_2 , TiO_2-ZrO_2 показали возможность снижать температуру детектирования и повышать чувствительность к кислороду за счет направленного изменения количества дефектов (преимущественно кислородных вакансий V_o^{**}) в кристаллической структуре и благодаря высокой дисперсности наноматериалов.

В диссертации Мокрушина Артема 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» поставлены и решены практически значимые и актуальные проблемы неорганической химии, заключающиеся в разработке методик золь-гель синтеза 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 с применением гетеролигандных комплексов – алкоксоацетилацетонатов металлов и выявлении зависимостей их хеморезистивных свойств при детектировании кислорода от элементного и фазового состава, микроструктуры рецепторных материалов, от температуры детектирования и от концентрации кислорода в газо-воздушной смеси.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.

Автор работы 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.

Степень достоверности результатов проведенных исследований.

Достоверность полученных результатов обеспечивается проведением исследований с использованием широкого ряда современных взаимодополняющих физико-химических методов анализа, постановкой воспроизводимых экспериментов в контролируемых условиях, отсутствием противоречий с данными, полученными другими авторами.

Научная новизна результатов проведенных исследований.

Разработаны методики золь-гель синтеза 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.%) в виде наноструктурированных порошков и тонких плёнок, где в качестве прекурсоров использовались гетеролигандные комплексные соединения – алкоксоацетилацетонаты циркония-иттрия, церия-циркония и титана-циркония.

Для наноструктурированных тонких пленок составов $ZrO_2-xY_2O_3$ ($x = 5-50$ мол.%), CeO_2-xZrO_2 (где $x = 0-30$ мол.%) и TiO_2-xZrO_2 (где $x = 0, 10$ мол.%), полученных золь-гель методом (dip-coating), установлены закономерности, связывающие хеморезистивный отклик на кислород с его содержанием, температурой детектирования (400, 450°C) и составом рецепторного материала. Для 2D-наноматериалов состава $ZrO_2-xY_2O_3$ ($x = 33, 40, 50$ мол.%) выявлена возможность детектирования при температурах 350–450°C не только кислорода, но и водорода. Для рецепторных материалов TiO_2-xZrO_2 (где $x = 0, 10$ мол.%) определен факт, что при введении в диоксид титана 10 мол.% ZrO_2 происходит не только увеличение величины отклика на O_2 , но и снижение температуры детектирования до 350°C.

Изучена хеморезистивная чувствительность к кислороду и водороду при относительно низкой рабочей температуре (450°C) синтезированного золь-гель методом при температуре 700°C нанокристаллического порошка $ZrTiO_4$, нанесенного на специализированную подложку методом трафаретной печати.

С применением гетеролигандных прекурсоров (алкоксоацетилацетонаты

титана-циркония) в качестве функциональных чернил методом ink-jet печати получены наноструктурированные тонкие плёнки $\text{TiO}_2\text{-}10\%\text{ZrO}_2$, изучена их чувствительность к кислороду при относительно низких температурах (350–450°C).

Систематически исследована возможность применения тонкой плёнки TiO_2 , полученной методом молекулярного наслаивания, для детектирования кислорода при низких рабочих температурах (150–300°C).

Практическая значимость результатов проведенных исследований.

Методики 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. Изученные закономерности изменения кристаллической структуры в системах $\text{ZrO}_2\text{-}x\text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{-}x\text{ZrO}_2$ и $\text{TiO}_2\text{-}x\text{ZrO}_2$ (где $x = 0\text{--}50$ мол.%), полученных золь-гель методом при относительно низких температурах, могут быть использованы для прогнозирования фазового состава и концентрации дефектов (кислородных вакансий ($\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$) 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.

Ценность научных работ соискателя заключается в получении новых данных по особенностям формирования кристаллической структуры и морфологии наноструктурированных порошков и тонких пленок 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.%) при их получении с помощью золь-гель технологии (dip-coating и ink-jet печать) с использованием в качестве прекурсоров гетеролигандных комплексов – алкоксоацетилацетонатов соответствующих металлов, выявления закономерностей влияния состава оксидного рецепторного слоя

(нанесенного как методом dip-coating, так и путем струйной печати высокого разрешения), температуры детектирования и содержания O_2 на величину отклика R_{O_2}/R_{Ar} , а также в комплексном изучении чувствительности к кислороду и других сенсорных свойств тонкой наноструктурированной сплошной плёнкой TiO_2 , полученной методом молекулярного наслаивания.

Специальность, которой соответствует диссертация.

Диссертация Мокрушина Артёма Сергеевича соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия по формуле и областям исследований (П.1 - Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе, П.2 - Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами, П.5. - Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.).

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.

Результаты работы полностью опубликованы в 7 статьях в журналах из перечня рецензируемых научных журналов, включённых Высшей аттестационной комиссией России в список изданий, рекомендуемых для опубликования основных научных результатов диссертации на соискание учёной степени кандидата наук, 18 тезисах российских и международных конференций:

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. –, DOI: 10.1007/s11581-018-2820-z (<https://link.springer.com/article/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% Y_2O_3 –92% ZrO_2 (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.

В тексте автореферата и диссертации в случае заимствования присутствуют корректные ссылки на использованные источники (в том числе и на соавторов); отмечены работы, выполненные совместно с коллегами.

Таким образом, диссертация Мокрушина Артёма Сергеевича является научно-квалификационной работой, в которой решена важная задача неорганической химии – созданы методы получения 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, – перспективных материалов для хеморезистивных газовых сенсоров.

Работа Мокрушина Артёма Сергеевича полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842, предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Диссертационная работа «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» Мокрушина Артёма Сергеевича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01- неорганическая химия.

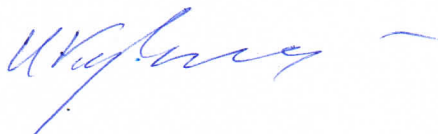
Заключение принято на заседании расширенного коллоквиума Лаборатории химии лёгких элементов и кластеров от 28 февраля 2019 г.

Присутствовало на заседании 18 человек, из них: докторов химических наук - 9, в том числе по специальности 02.00.01 - 8, кандидатов химических наук - 4.

Результаты голосования: «за» - 18 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел.


Протокол № 1 от 28 февраля 2019 г.

Председатель коллоквиума, Заведующий лабораторией химии лёгких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, академик



Кузнецов Н.Т.

Ученый секретарь коллоквиума лаборатории химии лёгких элементов и кластеров, ведущий научный сотрудник, доктор химических наук



Авдеева В.В.