ОТЗЫВ
на автореферат кандидатской диссертации Мокрушина Артема Сергеевича
«Получение золь-гель методом тонких наноструктурированных плёнок состава ZrO\(_2\)-xY\(_2\)O\(_3\), CeO\(_2\)-xZrO\(_2\) и TiO\(_2\)-xZrO\(_2\) (где x = 0–50 мол.%) и их хеморезистивные газочувствительные свойства при детектировании кислорода», представлённой к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Диссертация Мокрушина А.С. развивает методы создания миниатюрных газовых сенсоров кислорода, оптимизирует состав материалов для получения наиболее эффективных сенсоров на основе систем ZrO\(_2\)-xY\(_2\)O\(_3\), CeO\(_2\)-xZrO\(_2\) и TiO\(_2\)-xZrO\(_2\) (где x = 0–50 мол.%), что включает развитие золь-гель методов с возможностью использования аддитивных технологий, а также включает тестирование метода молекулярного насыщения TiO\(_2\) для создания сенсоров. Стоит отметить, что несмотря на то, что исследования в этой области ведутся продолжительное время, актуальность развития данного направления не вызывает никаких сомнений.

Целью диссертационного исследования, которую сформулировал автор, является разработка методик золь-гель синтеза высокодисперсных оксидов ZrO\(_2\)-xY\(_2\)O\(_3\), 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\(_2\)-10моль.%ZrO\(_2\), а также изучение применимости метода молекулярного насыщения для получения тонкой плёнки TiO\(_2\) для детектирования кислорода. Чтобы достигнуть цели, автор поставил и решил несколько задач, главным образом ориентированных на исследование получения растворов гетеролигандных прекурсоров – алкоксоацетилакетонатов соответствующих металлов, их гелеобразование, и свойства полученных пленок и порошков, в т.ч. их применимость для ink-jet печати, и т.д.

Диссертационная работа соискателя состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, основных результатов и обсуждения, выводов и списка литературы. Во введении описывается актуальность работы, цель, научная новизна и практическая значимость результатов, сформулированные выносимые на защиту положения. В первой главе проанализировано содержание известных работ по тематике исследования, отражено современное состояние исследований в данной области. Во второй главе дано описание экспериментальных методов и подходов, использованных в работе.
В работе описано получение золь-гель методом порошков и тонких пленок ZrO2–xY2O3 (где x = 0–50 мол.% при температуре 750°C с использованием в качестве прекурсоров алкоксоацилациатонатов соответствующих металлов. Установлена связь содержания Y2O3 с размером получаемых частиц, обсужден механизм появления чувствительных свойств, а также показаны связь содержания оксида иттрия с чувствительностью к кислороду и водороду. Также представлены результаты по оптимизации синтеза и исследованию чувствительных свойств других указанных оксидов, рассмотрен механизм, селективность, а также влияние влажности на их отклик к кислороду. Выявлено, что наибольший отклик на кислород наблюдается для наноматериала состава CeO2–xZrO2 (x = 10 мол.%), а наилучшая селективность на O2 по сравнению с другими аналитами (H2, CO, CH4, NO2) свойственна материалу состава CeO2–xZrO2 (x = 20 мол.%).

Важным направлением в работе, по моему мнению, является показанная перспективность применения растворов алкоксоацилациатонатов металлов в качестве функциональных чернил для ink-jet печати высокого разрешения тонких наноструктурированных газочувствительных пленок состава TiO2–10 мол.%ZrO2 (в том числе многослойных), позволяющих получать хеморезистивный отклик на O2 (от 0.2%) при температурах 350–450°C.

Научная новизна данной работы связана с разработкой и оптимизацией методов получения керамических порошков для создания новых высокочувствительных сенсоров кислорода.

Учитывая изложенное в автореферате, можно заключить, что Мокрушин А.С. систематически проделал значительный объем работы, и обосновал полученные результаты. Тем не менее, к автореферату данной диссертации имеется несколько комментариев и вопросов:

(1) Комментарий – на стр. 8 указано, что в диссертации 6 глав. Видимо имеются в виду разделы главы 3.

(2) На протяжении всего автореферата обсуждается размер частиц, однако в тексте автореферата не указан какой метод использовался для их измерения и использовались ли для этого различные (независимые) методы?

(3) С чем связано уменьшение сопротивления при переключении газов с кратковременным изменением скорости потока (рисунок 2)? Или это катализитический или же другой эффект? Почему выбран аргон, а не азот (учитывался ли выбор газа при регулировке потока, так, например, в случае если использовались измерители расхода принцип действия которых связан с тепловым электронным регулятором - была ли поправка на теплоемкость газов (если бы использовался азот, то у азота и кислорода близкие коэффициенты)? Однако,
безусловно, для плёнок ZrO$_2$–xY$_2$O$_3$ с x=50 в наличие эффекта нельзя сомневаться.

(4) В автореферате не приводится сравнения с характеристиками известных сенсоров. Считаю, что необходимо это отразить при ответе.

(5) В выводе 5, появляется название «траfareтная» печать, однако, ранее название данного метода опущено. Использовался ли этот метод для получения всех покрытий в работе (за исключением тех, которые получены методом ink-jet или молекулярного настаивания)?

(6) Я считаю, что указанные комментарии и заданные вопросы – не оказывают существенного влияния на полученный результат, качество и значимость данной работы. В данной научно-квалификационной работе Мокрушин А.С. представил новые научно обоснованные технические, технологические решения и разработки в области газовых сенсоров кислорода, имеющие существенное значение для развития научного направления сенсорики и технического развития страны.

Автором диссертационного исследования опубликовано 26 работ, из которых 7 статей в рецензируемых журналах из перечня ВАК. Результаты работы были апробированы на ряде научных конференций. Считаю, что данная работа удовлетворяет требованиям, установленным ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а Мокрушин Артём Сергеевич, безусловно, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Старший научный сотрудник

Центр Фотоники и Квантовых Материалов,

Автономной некоммерческой образовательной организации высшего профессионального образования "Сколковский институт науки и технологий"

к.т.н. Федоров Ф.С., специальность 02.00.05 - электрохимия

tel. 8-903-384-94-67

e-mail: f.fedorov@skoltech.ru

адрес: 121205, Московская обл., Москва, улица Нобеля, 3.

Подпись Федорова Ф.С. подтверждаю

[Подпись и печать]