ОТЗЫВ

официального оппонента

о диссертационной работе Нагорнова Ильи Алексеевича

на тему «ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ZnO, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦАМИ LnO_x (Ln=Ce, Pr, Eu), Pt, Pd И МАКСЕНА Ti_2CT_x, ДЛЯ ХЕМОРЕЗИСТИВНЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.1. – Неорганическая химия (химические науки)

Актуальность и степень разработанности темы. Диссертационная работа Нагорнова Ильи Алексеевича направлена на решение актуальной проблемы создания высокочувствительных и селективных газовых сенсоров для мониторинга, в частности, вредных веществ в атмосфере. Всё возрастающая потребность в таких недорогих и портативных устройствах обусловлена необходимостью контроля за экологической обстановкой и, соответственно, охраной здоровья населения в условиях постоянного роста числе промышленных предприятий и единиц автотранспорта, обеспечивающих поступление в городскую атмосферу различных токсичных выбросов, например, оксидов азота, CO и др. Как известно, на эффективность реализации функциональных свойств значительно влияет состав, микроструктура, примесный состав применяемых наноматериалов. Работа Нагорнова И.А. вносит значительный вклад в решение этой проблемы, предлагая новые подходы к синтезу и модификации оксида цинка – перспективного материала для газовой сенсорики.

Научная новизна исследования заключается в установлении влияния условий получения высокодисперсного ZnO из гидрата ацетилацетоната цинка при сольвотермальной обработке раствора последнего в одно- и многоатомных спиртах (на примере н-бутилового, изоамилового спиртов и

этиленгликоля) на характеристики продукта (в том числе и чувствительность к содержанию в воздухе некоторых газов). Кроме того, в рамках диссертационного исследования выявлено влияние модифицирования оксида цинка наночастицами разной природы (Pt, Pd, многослойного максена Ti_2CT_x и LnO_x, где Ln=Ce, Pr, Eu) на селективность и чувствительность при детектировании особенно важных газообразных аналитов, причем для нанокомпозита ZnO-Ti_2CT_x хеморезистивные свойства исследованы впервые.

Теоретическая значимость выполненных исследований заключается в установлении закономерностей «состав-строение-свойства» для рецепторных наноматериалов на основе ZnO, ориентируясь на требования повышенной чувствительности к некоторым газообразным аналитам, селективности и стабильности работы сенсорного элемента. Это позволит в дальнейшем прогнозировать эффективность модифицирования других полупроводниковых оксидов металлов указанными компонентами. **Практическая значимость и ценность** работы определяется возможностью использования полученных результатов для создания компактных, недорогих и высокочувствительных газовых сенсоров, способных детектировать широкий спектр вредных веществ, в том числе оксиды азота, угарный газ, аммиак и летучие органические соединения. Разработанные материалы и методы синтеза могут быть использованы в различных областях, от контроля за экологической обстановкой до медицинской диагностики. Высокая чувствительность и селективность полученных сенсоров, особенно к оксидам азота, открывает перспективы для их применения в системах мониторинга качества воздуха, в автомобильной промышленности и других отраслях. Указанные обстоятельства определяют значимость полученных автором диссертации для развития соответствующих областей неорганической химии, материаловедения и смежных дисциплин.

Диссертация Нагорнова И.А. изложена на 204 страницах и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка литературы (197 наименований, более 50% из которых опубликованы в последние 10 лет), включает 88 рисунков и 20 таблиц.

Во введении обосновывается актуальность темы исследования, связанная с проблемой качественного и быстрого определения содержания токсичных и взрывоопасных газов в атмосфере. Сформулированы цель и задачи работы, раскрыты научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследования, основные положения, выносимые на защиты, описаны методы и методология работы, представлена апробация результатов исследования, выделен личный вклад автора.

Обзор литературы посвящен анализу существующих данных по синтезу и свойствам оксида цинка, его применению в газовой сенсорике, а также модификации оксида цинка различными добавками (оксиды металлов, наночастицы благородных металлов, максены). Рассмотрены различные методы синтеза оксида цинка и нанокомпозитов на его основе. На основании анализа литературных данных сформулированы наиболее перспективные направления исследований в данной области.

В экспериментальной части описаны используемые реагенты и методики синтеза прекурсоров (ацетилацетонатов цинка, РЗЭ), а также получения нанопорошков ZnO и композитов на его основе с применением сольвотермального синтеза при атмосферном давлении. Развернуто излагаются методы нанесения сенсорных слоев (dip-coating, трафаретная печать, пневматическая микроэкструзионная печать) и методика исследования сенсорных свойств полученных наноматериалов.

В главе «Результаты и их обсуждение» представлены и обсуждаются результаты исследования. Так, в первом разделе установлено, что замена растворителя – одноатомных спиртов на этиленгликоль – ведет к кардинальному изменению микроструктуры формирующегося ZnO:

сферическая и стержневидная форма (в зависимости от температуры и длительности термообработки) частиц изменяется на крупные агрегаты сложной формы. При этом наблюдается и некоторое различие в сенсорных свойствах, в частности, для продуктов, полученных в среде этиленгликоля, отмечено уменьшение чувствительности к влажности атмосферы.

В следующем разделе обобщены данные по влиянию модифицирования нанопорошка ZnO, синтезированного в среде н-бутанола, на хемосенсорные свойства. Интересно, что несмотря на низкие, до 5 мол.%, количества LnO_x не происходит формирование твердого раствора на основе фазы вюрцита, а образуются нанокомпозиты ZnO-LnO_x. При этом для всех изученных составов за счет формирования барьера Шоттке происходит увеличение сопротивления покрытий, поэтому комплексное изучение газовой чувствительности выполнено лишь для минимального содержания LnO_x.

Введение в состав рецепторного материала наночастиц благородных металлов (Pt, Pd) позволило установить, что даже их минимальное количество (0.5-1 мол.%) в составе нанокомпозитов ZnO-Pt(Pd) резко повышает их чувствительность по отношению к этанолу и ацетону. Причем для покрытий ZnO-Pd, для которых установлено наличие на поверхности частиц палладия его оксида PdO, выявлен очень низкий предел детектирования.

Методика получения композита ZnO-Ti_2CT_x отличалось от таковой для ZnO-Pt(Pd): модифицирующий компонент не наносился на уже полученные наночастицы ZnO, а осуществлялось выращивание стержневидного оксида цинка на диспергированных в н-бутаноле частицах многослойного максена Ti_2CT_x, что связано со сложным и многоступенчатым получением последнего. Для образовавшегося нанокомпозита отмечена существенное повышение как чувствительности, так и селективности по отношению к диоксиду азота, что может быть объяснено влиянием сразу нескольких факторов, включая увеличение удельной площади поверхности (а, следовательно, и увеличением числа центров адсорбции и скорости диффузии газов в объеме рецепторного слоя), образованием гетероперехода и, вероятно, частичным изменением

химического состава поверхности за счет появления функциональных поверхностных групп максена.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и результатов подтверждаются использованием комплексного подхода, включающего современные физико-химические методы анализа (рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия, растровая электронная микроскопия с энергодисперсионным рентгеноспектральным анализом, атомно-силовая микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, инфракрасная спектроскопия, термический анализ). Полученные данные согласуются между собой и с литературными данными, что свидетельствует о высокой достоверности результатов.

Основное содержание диссертационной работы представлено и апробировано на 6 российских и международных конференциях и опубликовано в 10 статьях в журналах, индексируемых в международных наукометрических базах Scopus и Web of Science. Публикации и автореферат достаточно полно отражают содержание диссертации.

Несмотря на высокую оценку диссертационной работы Нагорнова Ильи Алексеевича возникли некоторые **вопросы** и **комментарии**:

1. В диссертации и автореферате отсутствует объяснение того факта, что при модификации ZnO оксидами РЗЭ (Ce, Pr, Eu) не произошло формирование твердых растворов.

2. В разделах, посвященных описанию получения и характеристик нанокомпозитов ZnO-Pd не указано, выполнялось ли автором определение полноты превращения хлорида палладия в палладий/оксид палладия. Кроме того, полезным было бы обсуждение роли PdO, образовавшегося на поверхности частиц палладия, в механизме детектирования.

3. В работе показано, что изменение температуры синтеза в пределах 125 – 185°C влияет на чувствительность нанокристаллического ZnO. Рабочие температуры детектирования, в ряде случаев, выше температур синтеза. Как это влияет на долговременную стабильность получаемых материалов?

4. Для удаления органических фрагментов образцы подвергали дополнительному отжигу, температуру которого определяли по положению первого экзотермического эффекта на кривой ДСК. Однако, судя по данным термогравиметрии, некоторая потеря массы образцов наблюдается и при более высоких температурах. Исходя из этого, было бы правильным для контроля полного удаления органической примеси с поверхности образцов использовать методы ИК- или КР-спектроскопии.

5. В работе встречаются досадные оплошности. Так в таблице 11 (стр.108) приведены данные о хеморезистивных газочувствительных свойствах покрытий на основе ZnO, синтезированного в различных условиях. Сравнить эти свойства не представляется возможным, т.к. детектирование газов проводили также в разных условиях. Явно завышена точность оценки размеров кристаллитов и параметров элементарной ячейки синтезированного ZnO (табл. 13, стр. 116). Не указана погрешность определения работы выхода (табл. 14, стр. 117).

Указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования, не ставят под сомнение полученные экспериментальные данные или корректность сделанных выводов, а носят исключительно рекомендательный характер.

Результаты научных исследований, представленные в рассматриваемой диссертационной работе, могут быть использованы при исследованиях в области неорганической химии, химии твердого тела и материаловедения в следующих организациях: Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Московском государственном университете

им. М.В. Ломоносова, Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, Институте химии растворов им. Г.А.Крестова РАН, Государственном университете "Дубна", Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Саратовском государственном техническом университете им. Ю.А. Гагарина, Сколковском институте науки и технологий, Воронежском государственном университете им. императора Петра I, а также в других научных центрах и университетах, занимающихся разработкой и исследованием газовых сенсоров.

Диссертация полностью **соответствует следующим пунктам паспорта специальности** 1.4.1 – неорганическая химия: 1) Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе; 4) Реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях; 5) Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.

Диссертационная работа «Высокодисперсные нанокомпозиты на основе ZnO, модифицированные наночастицами LnO_x (Ln=Ce, Pr, Eu), Pt, Pd и максена Ti_2CT_x, для хеморезистивных газовых сенсоров» Нагорнова И.А. представляет собой законченную, целостную научно-квалификационную работу, в которой решены актуальные и важные задачи для неорганической химии, а именно: разработка новых высокочувствительных и селективных газовых сенсоров на основе оксида цинка, модифицированного наночастицами различного состава. Работа выполнена на высоком методическом уровне, полученные результаты обладают значительной научной новизной и практической ценностью.

Все вышеизложенное позволяет сделать заключение, что по актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости и ценности, а также достоверности полученных результатов диссертация Нагорнова Ильи Алексеевича полностью соответствует критериям,

изложенным в пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении учёных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) от 29 марта 2024 года, а ее автор, Нагорнов И.А., **заслуживает** присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Доктор химических наук (1.4.4. – физическая химия),
главный научный сотрудник лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российский академии наук (ИОНХ РАН)

Егорышева Анна Владимировна

19 июня 2025 г.

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31

тел. +7(495)7756585 доб. 2-47

e-mail: anna_egorysheva@rambler.ru

Подпись руки Егорышевой А.В.
УДОСТОВЕРЯЮ
Зав. протокольным отд. ИОНХ РАН

Сведения об оппоненте

по диссертационной работе **Нагорнова Ильи Алексеевича** на тему: «Высокодисперсные нанокомпозиты на основе ZnO, модифицированные наночастицами LnO_x (Ln=Ce, Pr, Eu), Pt, Pd и максена Ti_2CT_x, для хеморезистивных газовых сенсоров», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – Неорганическая химия (химические науки)

Фамилия Имя Отчество оппонента	Егорышева Анна Владимировна
Шифр и наименование специальности, по которым защищена диссертация	1.4.4. Физическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Ученое звание	
Полное название организации, являющейся основным местом работы	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Занимаемая должность, структурное подразделение	Главный научный сотрудник лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья
Почтовый индекс, адрес	119991, Москва, Ленинский пр., д. 31
Телефон	+7 (495)775-65-85 (доб.247)
Адрес электронной почты	anna_egorysheva@rambler.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	[1] A. V. Egorysheva, S. V. Golodukhina, K.P. Plukchi, L.S. Razvorotneva, A. V. Khoroshilov, O.G. Ellert, Phase Equilibria in the La_2O_3-(Ni/Co)O-Sb_2O_5 Systems in the Subsolidus Region, Russ. J. Inorg. Chem. 69 (2024) 1163–1173. https://doi.org/10.31857/S0044457X24080095. [2] A. V. Egorysheva, S. V. Golodukhina, L.S. Razvorotneva, E.Y. Liberman, A. V. Chistyakov, A. V. Naumkin, O.G. Ellert, CO Oxidation Catalysts Based on the Complex Antimonates of La_2O_3–CoO–Sb_2O_5 System, Russ. J. Inorg. Chem. 69 (2024) 1607–1618. https://doi.org/10.1134/S0036023624602563. [3] A. V. Egorysheva, E.F. Popova, O.G. Ellert, E. V. Khramov, S.Y. Kottsov, E.S. Kulikova, Structural Features of Mg-Containing Solid Solutions Based on Y_2FeTaO_7, Russ. J. Inorg. Chem. 69 (2024) 1995–2002. https://doi.org/10.1134/S0036023624603234. [4] A. V. Egorysheva, S. V. Golodukhina, K.R. Plukchi, L.S. Razvorotneva, A. V. Khoroshilov, O.G. Ellert, Subsolidus Phase Equilibria in the La_2O_3–(Ni/Co)O–Sb_2O_5 Systems, Russ. J. Inorg. Chem. 69 (2024) 1229–1239. https://doi.org/10.1134/S0036023624601107. [5] P.A. Ryabochkina, S.A. Khrushchalina, S.V.

Golodukhina, A.D. Taratynova, I.A. Yurlov, A.V. Egorysheva, Up-conversion luminescence and broadband white-light emission in $La_{1-x}Er_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$, $Bi_{1-x}Er_xGeSbO_6$, J. Lumin. 255 (2023) 119569. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119569.

[6] A. V. Egorysheva, O.G. Ellert, E.F. Popova, D.I. Kirdyankin, Y. V. Maksimov, Weak ferromagnetism in a diamagnetically diluted sublattice of Fe^{3+} ions in solid solutions $Y_{2-x}Fe_{1+x}TaO_7$ (x = 0 –0.2) with pyrochlore-like structure, Mendeleev Commun. 33 (2023) 519–521. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2023.06.025.

[7] A. V. Egorysheva, O.G. Ellert, E.Y. Liberman, S. V. Golodukhina, O. V. Arapova, P.A. Chistyakova, A. V. Naumkin, Catalytic Oxidation of Methane over $PdO/LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm) Catalysts, Russ. J. Inorg. Chem. 67 (2022) 2127–2139. https://doi.org/10.1134/S0036023622601349.

[8] P.A. Ryabochkina, A. V. Egorysheva, S. V. Golodukhina, S.A. Khrushchalina, A.D. Taratynova, I.A. Yurlov, Synthesis and photoluminescence properties of novel $LaGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$: Eu^{3+}, Dy^{3+}, Tb^{3+} and $BiGeSbO_6$: Eu^{3+}, Dy^{3+}, Tb^{3+} phosphors, J. Alloys Compd. 886 (2021) 161175. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161175.

[9] A.V. Egorysheva, O.G. Ellert, E.F. Popova, A.V. Tyurin, A.V. Khoroshilov, D.I. Kirdyankin, K.S. Gavrichev, Heat capacity, thermodynamic and magnetic properties of the pyrochlore-like compounds RE_2FeTaO_7, J. Chem. Thermodyn. 161 (2021) 106565. https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.106565.

[10] V.O. Veselova, O.M. Gajtko, V.D. Volodin, A. V. Egorysheva, Effect of different organic additives on the shape, size and scintillation properties of $Bi_4Ge_3O_{12}$ powders synthesized by the microwave-hydrothermal method, Adv. Powder Technol. 32 (2021) 175–185. https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.11.028.

[11] O.G. Ellert, E.F. Popova, D.I. Kirdyankin, V.K. Imshennik, E.S. Kulikova, A. V. Egorysheva, Structure and Unusual Magnetic Properties of Mg-Containing Solid Solutions Based on Y_2FeTaO_7, Журнал неорганической химии 68 (2023) 1339–1347. https://doi.org/10.31857/S0044457X23600937.

[12] A.V. Egorysheva, S.V. Golodukhina, S.A. Khrushchalina, P.A. Ryabochkina, A.D. Taratynova, I.A. Yurlov, Comparative study of luminescent properties of $Bi_{1-x}Pr_xGeSbO_6$ and $La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ (x = 0–0.5) solid solutions with rosiaite structures, J. Lumin. 232 (2021) 117869. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117869.

[13] Фазовые равновесия в системе Sm_2O_3–Fe_2O_3–Ta_2O_5, структурные переходы и магнитные свойства твердого растворf $Sm_{2-x}Fe_{1+x}TaO_7$, Журнал неорганической химии (2022). https://doi.org/10.31857/S0044457X22100452.

[14] В.О. Веселова, И.А. Юрлов, П.А. Рябочкина, О.В. Белова, Т.Д. Дудкина, А.В. Егорышева, Синтез и

	люминесцентные свойства нанокристаллических твердых растворов $(1-x)ZrO_2-xEr_2O_3$ (x = 0.015–0.5), Журнал неорганической химии 65 (2020) 1168–1173. https://doi.org/10.31857/S0044457X20090214.

Егорышева Анна Владимировна

Доктор химических наук (специальность 1.4.4. Физическая химия), главный научный сотрудник лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
119991, Москва, Ленинский пр., д. 31
Контактный телефон: +7 (495)775-65-85 (доб.247),
e-mail: anna_egorysheva@rambler.ru

Согласен на обработку персональных данных, связанную с работой диссертационного совета 01.4.001.91.

Егорышева Анна Владимировна

Подпись руки Егорышевой А.В.
УДОСТОВЕРЯЮ
Зав. протокольным отд. ИОНХ РАН