ОТЗЫВ

официального оппонента 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**», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – Неорганическая химия (химические науки)

Актуальность. Представленная кандидатская диссертация Нагорнова Ильи Алексеевича посвящена разработке новых сенсорных материалов на основе оксида цинка, модифицированных наночастицами различной природы, для применения в качестве рецепторных слоев в хеморезистивных газовых сенсорах. Актуальность представленной работы обусловлена тем, что несмотря на достаточно большое количество исследований в области химической газовой сенсорики (в частности, с применением в качестве газочувствительных компонентов полупроводниковых оксидов металлов), в данном научно-техническом направлении до сих пор не сформулированы строгие критерии к выбору рецепторных материалов, которые бы позволили решить существующие проблемы: низкая селективность наиболее чувствительных материалов по отношению к конкретным газам-аналитам, резкое изменение их электропроводности при повышении влажности атмосферы, а также недостаточная энергоэффективность сенсорных элементов. Среди возможных путей решения этих проблем можно выделить направление по разработке и использованию совокупности материалов со значительно различающимися сенсорными свойствами с последующей обработкой получаемого массива данных современными математическими методами. Этот подход требует разработки методов получения широкого круга наноматериалов со значительно отличающимися характеристиками и корректного изучения их сенсорных свойств, что и выполнено

И.А. Нагорновым в его диссертационном исследовании на примере нанокомпозитов на основе оксида цинка.

Научная новизна диссертации заключается в разработке методик получения как индивидуального высокодисперсного оксида цинка с различной микроструктурой, так и композитов на его основе, включающих такие компоненты, как двумерный карбид титана (максен) состава Ti_2CT_x, наночастицы благородных металлов, оксидов церия, празеодима и европия, а также в выявлении закономерностей, связывающих условиях синтеза (для индивидуального ZnO), химический состав и содержание допанта (для нанокомпозитов) с их хеморезистивными свойствами. К области научной новизны, несомненно, следует отнести и зависимости получаемых откликов всех полученных наноматериалов на основе ZnO с природой и концентрацией газа-аналита и с температурой детектирования, что позволяет очертить технологические условия применимости образцов.

Теоретическая значимость работы определяется выявленными фундаментальными закономерностями «состав-строение-свойство (хеморезистивный отклик)», используя которые возможно предположить механизмы процессов, лежащих в основе работы адсорбционных газовых сенсоров.

Очевидная **практическая значимость и ценность** работы исследования заключается в том, что полученные результаты могут быть применимы в создании хеморезистивных газовых сенсоров, пригодных для массового производства и широкого использования в промышленности, экологии и здравоохранении. Материалы, полученные в рамках диссертационной работы, обладают достаточно высоким уровнем селективности и чувствительности к газам, что делает их перспективными для внедрения в реальный сектор экономики. Помимо этого, стоит отметить, что разработанные методики получения нанокомпозитов на основе ZnO могут быть адаптированы для промышленного внедрения без применения дорогостоящих установок.

Указанные обстоятельства определяют научную 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), включает 88 рисунков и 20 таблиц.

Во Ведении раскрыта актуальность выбранной темы, подчеркивается потребность различных отраслей в качественном и оперативном определении содержания токсичных и взрывоопасных газов в атмосфере. Сформулирована цель диссертационного исследования и поставлены задачи для ее осуществления. Обозначены положения, выносимые на защиту, раскрыты научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, описана методология исследования, указан вклад автора, даны сведения об апробации результатов, обоснована степень достоверности.

Раздел «Обзор литературы» включает анализ существующих сведений о синтезе и свойствах оксида цинка, его применении в газовых сенсорах, а также о представленных в литературных источниках методах модификации оксида цинка разнообразными допантами (включая оксиды металлов, наночастицы благородных металлов и максены). Отдельно освещаются различные методики синтеза оксида цинка, особое внимание уделено методам с использованием в качестве прекурсора гидрата ацетилацетоната цинка.

В главе «Экспериментальная часть» представлено подробное описание используемых реактивов и методик синтеза прекурсоров ($[Zn(H_2O)(O_2C_5H_7)_2]$, $[Ce(H_2O)_2(O_2C_5H_7)_3]$, $[Pr(H_2O)_2(O_2C_5H_7)_3]$ и $[Eu(H_2O)_2(O_2C_5H_7)_3]$), а также методов получения нанопорошков ZnO и композитов на его основе. Подробно описаны методики подготовки функциональных чернил, нанесения с их помощью сенсорных слоев (методы dip-coating, трафаретная печать, пневматическая микроэкструзия). Отдельно описана методика изучения сенсорных свойств полученных наноматериалов с

помощью специализированной газосмесительной и газоизмерительной установки.

В наиболее объемной **главе «Результаты и их обсуждение»** анализируется влияние условий синтеза на морфологию и сенсорные свойства нанопорошков оксида цинка. Особое внимание уделяется рассмотрению сенсорных характеристик нанокомпозитов ZnO с различными добавками (например, оксиды редкоземельных элементов (Ce, Pr, Eu), Pt, Pd, максен Ti_2CT_x) в отношении различных газов-аналитов. Приводятся данные по чувствительности и селективности разработанных сенсоров.

В частности, помимо установления влияния условий синтеза на микроструктуру образующегося ZnO в первом подразделе изучен механизм деструкции хелатного лиганда прекурсора $[Zn(H_2O)(O_2C_5H_7)_2]$ в зависимости от химической природы растворителя и температуры процесса. Показано, что для индивидуального оксида цинка, полученного сольвотермическим методом при атмосферном давлении, независимо от применяемого растворителя, свойственна повышенная чувствительность к NO_2 и CO. Однако для синтезированных при различных условиях образцов значительно различаются чувствительность, оптимальные температуры детектирования и отклик на изменение влажности.

Для полученных нанокомпозитов на основе оксида цинка, синтезированного с использованием н-бутанола, можно констатировать возможность варьирования (в некоторых пределах) таких важных параметров, как селективность и чувствительность, по отношению к влажности газового потока, путем выбора модифицирующих компонентов. Например, введение наночастиц платины и палладия приводит к повышению селективности по отношению к летучим органическим вещества, допирование ZnO оксидами РЗЭ приводит к некоторому подавлению чувствительности материалов по отношению к NO_2, что одновременно повышает селективность определения CO, а декорирование ZnO максеном Ti_2CT_x резко увеличивает чувствительность и селективность полученного нанокомпозита по отношению

к NO_2. Кроме того, для некоторых модификаторов отмечается положительная роль в повышении устойчивости сенсорного сигнала при изменении влажности среды.

В завершении содержательной части диссертации на основании систематизации и анализа полученных результатов сформулированы **Выводы**.

В отдельном разделе приведены публикации автора по теме диссертации.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и результатов. Резюмируя приведенные в диссертации данные, можно сказать, что И.А. Нагорновым проведен глубокий анализ полученных нанокомпозитов на основе оксида цинка с применением комплекса современных физико-химических методов исследования. Используемые методы синтеза материалов и исследования их свойств обеспечили высокую достоверность результатов, которые не противоречат современным научным представлениям в этой области исследований. Результаты работы прошли хорошую апробацию – они опубликованы в авторитетных научных изданиях и апробированы на ряде научных конференций различного уровня.

По тексту диссертации Нагорнова Ильи Алексеевича возникли следующие **вопросы и замечания**:

1) В диссертационном исследовании отсутствует обоснование выбора модификаторов ZnO, а именно: оксидов церия, празеодима и европия. Недостаточно подробно обсуждены изменения морфологии базового материала (ZnO) при его модифицировании. Возникает вопрос – выявлены ли закономерности в изменении его микроструктуры при использовании различных методов введения модификаторов.

2). Исходя из результатов диссертационной работы, можно ли один из использованных методов формирования хемосорбционных слоев читать предпочтительным?

3) Какую рабочую температуру сенсоров, в т.ч. на основе нескольких разработанных хеморезистивных материалов, можно считать оптимальной? Не будет ли снижение температуры увеличивать время отклика за счет замедления процессов десорбции?

4) Производилось ли сравнение параметров чувствительности полученных рецепторных слоев с литературными данными?

5) Присутствует незначительно количество орфографических ошибок (например, «а том числе..») и неудачных формулировок (например, «размер наночастиц платины увеличивается в среднем от одного атома до 11.86 нм»).

Высказанные замечания, тем не менее, не имеют принципиального значения, носят рекомендательный характер и не ставят под сомнение полученные экспериментальные данные, научную значимость и корректность сделанных выводов.

Диссертация полностью соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.1 – Неорганическая химия (химические науки): 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.

По моему мнению, представленная диссертационная работа Нагорнова И.А. представляет собой полноценную научно-квалификационную работу, в которой достигнуты актуальные научно-значимые результаты в области неорганической химии. Разработаны новые функциональные наноматериалы, выявлен ряд зависимостей: состав – структура – свойства, установлены важные закономерности в изменении их структуры и свойств, что позволило автору диссертации получить газорезистивные материалы с

заданными целевыми свойствами, перспективные для применения в газовых адсорбционных сенсорах.

Все вышеизложенное позволяет сделать заключение, что по актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости полученных результатов, кандидатская 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 (05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов), профессор, главный научный сотрудник лаборатории неорганического синтеза Филиала федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС)

Шилова Ольга Алексеевна

«20» июня 2025 г.

199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2

тел.: +7 (812) 325 21 13 (сл.), +7 921 342 41 71 (моб.)

e-mail: olgashilova@bk.ru

Подпись руки О.А. Шиловой заверяю

и.о. директора Филиала НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС

к.х.н. А.В. Здравков

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	Шилова Ольга Алексеевна
Шифр и наименование специальности, по которым защищена диссертация	05.17.11 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Ученое звание	Профессор
Полное название организации, являющейся основным местом работы	Филиал федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС)
Ведомственная принадлежность организации	Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
Занимаемая должность, структурное подразделение	Главный научный сотрудник лаборатории неорганического синтеза
Почтовый индекс, адрес	199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2
Телефон	+7 965 017 37 37
Адрес электронной почты	olgashilova@bk.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	[1] Shilova O.A., Kovalenko A.S., Nikolaev A.M., Khamova T.V., Kruchinina I. Yu., Kopitsa G.P. Investigation of the Structure and Properties of Magnetic Nanopowders of Magnetite–Maghemite Solid Solutions by SAPNS, Russ. J. Inorg. Chem. 69 (2024). 355–368. https://doi.org/10.1134/S0036023623603355. [2] M. V. Kalinina, N.Y. Fedorenko, M.A. Rubina, D.N. Suslov, Y.S. Andozhskaya, L.N. Efimova, O.A. Shilova, The Influence of High Porous Ceramic Implant Based on the ZrO_2–Y_2O_3–Al_2O_3 System on Vital Indications of Experimental Animals, Inorg. Mater. Appl. Res. 14 (2023) 325–330. https://doi.org/10.1134/S2075113323020235. [3] O.A. Shilova, T. V. Khamova, G.G. Panova, O.R. Udalova, A.M. Artemyeva, D.L. Kornyukhin, A.M. Nikolaev, A.S. Kovalenko, A.A. Sinel'nikov, G.P. Kopitsa, Sol-Gel-Derived Functional Coatings for Pre-Sowing Seed Treatment, Coatings 13 (2023) 1978. https://doi.org/10.3390/coatings13121978. [4] M. V. Kalinina, D.A. Dyuskina, N.Y.

Fedorenko, O.A. Shilova, Effect of Liquid-Phase Synthesis Method of Nanopowders on Microstructure and Physicochemical Properties of Ceramics in CeO_2–Sm_2O_3 System, Inorg. Mater. Appl. Res. 13 (2022) 501–507. https://doi.org/10.1134/S2075113322020186.

[5] S.I. Andronenko, A.M. Nikolaev, S.M. Suharzhevsky, A.A. Sinelnikov, A.S. Kovalenko, A.G. Ivanova, O.A. Shilova, Phase Composition and Magnetic Properties of Nanoparticles with Magnetite–Maghemite Structure, Ceramics 6 (2023) 1623–1631. https://doi.org/10.3390/ceramics6030099.

[6] A.S. Kovalenko, A.M. Nikolaev, T. V. Khamova, O.R. Udalova, A.S. Zhuravleva, G.P. Kopitsa, A.A. Sinel'nikov, N. V. Tsvigun, Y. V. Khomyakov, G.G. Panova, O.A. Shilova, Synthesis of Iron Oxide Magnetic Nanoparticles and Their Effect on Growth, Productivity, and Quality of Tomato, Glas. Phys. Chem. 47 (2021) S67–S74. https://doi.org/10.1134/S1087659621070063.

[7] M. V. Kalinina, D.A. Dyuskina, T. V. Khamova, L.N. Yefimova, I.Y. Kruchinina, O.A. Shilova, Effect of Synthesis Conditions on the Physicochemical Properties of Xerogels, Nanopowders, and Ceramic Materials in the CeO_2–Nd_2O_3 System, Inorg. Mater. Appl. Res. 15 (2024) 307–313. https://doi.org/10.1134/S2075113324020230.

[8] E.A. Dmitriyeva, B.M. Nurbaev, E.A. Bondar, A.S. Kovalenko, A.M. Nikolaev, O.A. Shilova, Structure and Properties of Thin Films Prepared on Flexible Substrates from $SnCl_4$-Derived Solutions, Coatings 14 (2024) 1343. https://doi.org/10.3390/coatings14101343.

[9] O.A. Shilova, A.S. Kovalenko, A.M. Nikolaev, S. V. Mjakin, A.A. Sinel'nikov, V.P. Chelibanov, Y.E. Gorshkova, N. V. Tsvigun, O.N. Ruzimuradov, G.P. Kopitsa, Surface and photocatalytic properties of sol–gel derived TiO_2@SiO_2 core-shell nanoparticles, J. Sol-Gel Sci. Technol. 108 (2023) 263–273. https://doi.org/10.1007/s10971-022-05943-5.

[10] M. V. Kalinina, D. A. Dyuskina, I. G. Polyakova, M. Yu. Arsent'ev, O. A. Shilova, Study of the Electrophysical Properties of Solid Solutions with a Perovskite Structure in La_2O_3–SrO–Ni(Co,Fe)$_2O_3$–δ Systems for Cathode Electrodes for Fuel Cells. Glass Phys. Chem. 49, (2023) 177–185. https://doi.org/10.1134/S1087659622601046

[11] O.L. Belousova, V.A. Kuznetsova, N.Y. Fedorenko, V.L. Ugolkov, T. V. Khamova, O.A. Shilova, Study on the Influence of Low Temperatures on the Physicochemical Properties of Xerogels, Powders and Ceramics Based on ZrO2, Glass. Phys. Chem. 49 (2023) 687–692. https://doi.org/10.1134/S1087659623600655.

[12] O.L. Belousova, A.N. Parunova, N.Y. Fedorenko, V.L. Ugolkov, T. V. Khamova, O.A. Shilova, Effect of Xerogel and Powder Synthesis Conditions on the Properties of Ceramics Based on t-

	ZrO2 in the ZrO2–CeO2–Al2O3 System, Glass Phys Chem 49, 664–671 (2023). https://doi.org/10.1134/S1087659623600667. [13] R. S. Abiev., A. M. Nikolaev, A. S. Kovalenko, Yu. E. Gorshkova., N. V. Tsvigun, A. E. Baranchikov, G. P. Kopitsa, O. A. Shilova One step synthesis of FeO_x magnetic nanoparticles in the microreactor with intensively swirling flows // Chem. Eng. Res. Design, 205 (2024) 335-342, https://doi.org/10.1016/j.cherd.2024.03.031. [14] E. A. Bondar', O. A. Shilova, I/ A. Lebedev, E. A. Dmitrieva, A. I. Fedosimova, A. S. Kovalenko, A. M. Nikolaev, S. A. Ibraimova, A. K. Shongalova, U. B. Isaeva, Composition and Morphology of transparent thin films prepared from Water–Ethanol Sols Based on Tin(IV) Compounds //Rus. J. Inorg. Chem. 70 (2025) 121–129. DOI: 10.1134/S0036023624602769. [15] O. A. Shilova, A. S. Kovalenko, T. V. Khamova, A. M. Nikolaev, S. V. Myakin, G. P. Kopitsa, O. R. Udalova, D. L. Kornyukhin, A. M. Artemyeva, A. S. Zhuravleva, G. G. Panova. Properties of Photocatalytically Active TiO_2 Nanoparticles and Prospects for Their Applications in Agriculture. In: Prakash, J., Cho, J., Ruzimuradov, O., Fang, D. (eds) Titanium Dioxide-Based Multifunctional Hybrid Nanomaterials. Engineering Materials. Springer, Cham. 2025. pp. 211–232. https://doi.org/10.1007/978-3-031-80625-4_9.

10.06.2025 г.

Шилова Ольга Алексеевна

Доктор химических наук (специальность 05.17.11 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов), главный научный сотрудник лаборатории неорганического синтеза Филиала федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС)
199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2.
Контактный телефон: +7 965 017 37 37, e-mail: olgashilova@bk.ru

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

Шилова Ольга Алексеевна

Подпись О.А. Шиловой заверяю
и.о. директора Филиала НИЦ «Курчатовский институт
– ПИЯФ – ИХС, к.х.н. А.В. Здравков