«УТВЕРЖДАЮ»
Врио проректора по научной работе
_____ С.Н. Гончарова
«24» июня 2025 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Дальневосточный федеральный университет» (ДВФУ) на диссертацию Нагорнова Ильи Алексеевича на тему «Высокодисперсные нанокомпозиты на основе ZnO, модифицированные наночастицами LnOx (Ln=Ce, Pr, Eu), Pt, Pd и максена Ti2CTx, для хеморезистивных газовых сенсоров», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки)

Проведение исследований в области разработки новых рецепторных материалов на основе оксида цинка и изучение закономерностей, связывающих синтетические параметры и функциональные характеристики (в данном случае, хемосенсорные свойства), является **актуальной** и востребованой обществом задачей в связи со все повышающейся техногенной нагрузкой на окружающую среду. Современные тенденции в развитии газовых сенсоров направлены на разработку надежных, высокоточных и дешевых решений для мониторинга качества воздуха, выявления вредных примесей, а также неинвазивного диагностирования болезней. Представленная работа затрагивает важную проблему создания высокочувствительных и селективных материалов для хеморезистивных газовых сенсоров, необходимых для повышения точности и надежности экологического мониторинга и медицинских анализов. Несмотря на достаточно большой объем публикаций в области исследования возможностей использования оксида цинка в качестве рецепторных материалов для газовой сенсорики, отсутствуют систематические исследования, в которых достаточно полно изучено влияние

широкого круга различных по природе модифицирующих компонентов (оксидов металлов, наночастиц благородных металлов, максенов) при фиксации конкретного метода получения ZnO. Это позволяет отделить влияние на целевые характеристики именно природы и содержания добавки от особенностей микроструктуры, дисперсности, дефектности, примесного состава основного компонента, выделяя данное диссертационное исследование среди большого количества работ близкой тематики.

Научная новизна исследования заключается в выявлении особенностей синтеза слабоагрегированных нанокристаллических материалов на основе оксида цинка, полученного из $[Zn(H_2O)(C_5H_7O_2)_2]$ в качестве прекурсора без добавления дополнительного гидролизующего агента, в получении нанокомпозитов ZnO с наночастицами оксидов церия, празеодима, европия, металлических платины, палладия и представителя нового класса двумерных карбидов максена Ti_2CT_x, а также в установлении влияния состава и микроструктуры указанных наноматериалов на их хеморезистивные свойства. Полученные научные результаты открывают новые перспективы для дальнейших разработок и применения данных материалов в создании мультисенсорных схем, направленных на детектирование конкретных газов в многокомпонентных средах.

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. **Практическая значимость и ценность** работы обусловлена потребностью в детектировании содержания в атмосфере некоторых газообразных примесей, в то время как эффективность этого процесса в значительной степени определяется свойствами рецепторных материалов, используемых в сенсорных устройствах. Полученные вещества и разработанные высокотехнологичные подходы к нанесению покрытий могут послужить основой для создания хеморезистивных газовых сенсоров с

повышенной чувствительностью (прежде всего, по отношению к NO_2, ацетону и этанолу) и селективностью, в том числе в составе мультисенсорных датчиков. Кроме того, разработанные методики получения объектов исследования могут быть масштабированы для организации малотоннажного производства в рамках технологического цикла производства газовых датчиков на различные аналиты, в первую очередь, диоксид азота, низкие концентрации ацетона и этанола. Указанные обстоятельства определяют значимость полученных автором диссертации для развития соответствующих областей неорганической химии, материаловедения и смежных дисциплин.

Для установления **степени обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций** необходимо кратко проанализировать содержание диссертации. 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.

Введение включается в себя обоснование актуальности и степени разработанности исследования, в нем обосновывается важность разработки новых наноматериалов на основе оксида цинка для газочувствительных сенсоров, подчеркивая проблему низкой селективности и сложности в детектировании конкретных газов в многокомпонентных средах. Формулируются цель работы, задачи исследования, научная новизна работы, теоретическая и практическая значимости, описываются методология и методы исследования, использованные в работе, апробации результатов, раскрывается вклад автора, а также приводятся положения, выносимые на защиту.

Обзор литературы (Глава 1) включает очень подробный анализ существующих исследований в области синтеза и применения нанокомпозитов на основе ZnO в химической газовой сенсорике. Основное внимание уделяется описанию строения и свойств оксида цинка, методов его получения с применением в качестве ацетилацетоната цинка. Подробно

раскрыты особенности использования ZnO в химической газовой сенсорике. В отдельных подразделах систематизирована информация о методах получения и сенсорных свойствах композиционных материалах на основе ZnO, модифицированных оксидами металлов, наночастицами благородных металлов и максенов.

В экспериментальной части (Глава 2) подробно описаны оборудование и методики, используемые для синтеза нанокристаллического оксида цинка и нанокомпозитов на его основе, раскрыты методы нанесения сенсорных слоев, особенности процесса изучения хемосенсорных характеристик.

Глава 3 «Результаты и их обсуждение» разделена две крупных раздела, в которых детально представлен анализ полученных данных. В первом разделе выполнен сравнительный анализ микроструктуры и сенсорных свойств ZnO, синтезированного в различных растворителях (*н*-бутанол, изоамиловый спирт, этиленгликоль) и определены оптимальные условия синтеза для получения оксида цинка с высокой чувствительностью к NO_2 и CO. Отмечено, что микроструктура получаемых наночастиц ZnO, образующихся при термической обработке $[Zn(H_2O)(C_5H_7O_2)_2]$ в одноатомных спиртах, сходна между собой (сферическая при минимальных температурах процесса и стержневидная при температурах 145–185°C), но сильно отличается для ZnO, полученного в растворе этиленгликоля. Установлено, что различия в дисперсности, микроструктуре и, вероятно, в составе микропримесей оказывают влияние на сенсорные характеристики ZnO: чувствительность по отношению к газообразным аналитам, оптимальные температуры детектирования, чувствительности по отношению к изменению содержания воды в атмосфере.

Во втором разделе Главы 3 изучены особенности получения нанокомпозитов $ZnO\text{-}LnO_x$ (Ln – Ce, Pr, Eu), ZnO-Pt, ZnO-Pd, $ZnO\text{-}Ti_2CT_x$ и выявлено влияние модифицирования высокодисперсного оксида цинка указанными веществами на хеморезистивные свойства. Установлено, что

введение оксидов редкоземельных элементов может способствовать повышению селективности нанокомпозитов при определении CO, снижая чувствительность материала к NO_2, а также увеличивать устойчивость к изменению влажности. Введение наночастиц платины и палладия ожидаемо увеличило чувствительность по отношению к летучим органическим веществам (этанолу и ацетону, соответственно). Однако выявлено, что для материалов ZnO-Pd, содержащих на поверхности слой PdO, наблюдается очень низкий предел обнаружения – качественный отклик получен даже для 100 ppb ацетона, что может быть применено для разработки методик неинвазивной диагностики заболеваний.

Наиболее сложным и трудоемким с точки зрения синтеза является эксперимент по декорированию ZnO многослойным максеном Ti_2CT_x, получению которого предшествовала большая по синтезу исходного вещества – MAX-фазы Ti_2AlC. При этом, автору удалось разработать относительно низкотемпературную методику получения Ti_2AlC, всего при 1000-1000°C (в то время как в литературе рекомендованные температуры составляют ~1300-1400°C), а также исключить применение дорогостоящего оборудования – горячего пресса или установки искрового плазменного спекания. Удаление из состава исходной MAX-фазы слоев алюминия с применением *in situ* фтороводородной кислоты также требует хороших синтетических навыков и умения работать с токсичными реагентами.

В разделе «Выводы» кратко сформулированы основные результаты работы, подтвержденные экспериментальными данными.

Приведенная структура работы отражает глубокий и всесторонний подход к исследованию нанокомпозитов на основе нанокристаллического ZnO, раскрывающая перспективы их применения в инновационных технологиях мониторинга окружающей среды и здравоохранения.

Резюмируя, можно сказать, что сформулированные в диссертации **положения, выводы и рекомендации являются научно обоснованными**, базируются на объемном проанализированном и корректно обобщенном

экспериментальном материале, полученном с привлечением современных физико-химических методов исследования.

Автореферат и публикации **отражают основное содержание** диссертационной работы. 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.

Несмотря на положительные аспекты, имеется ряд **вопросов и замечаний**, которые возникли при ознакомлении с текстом работы:

1. Остается неясным, в связи с чем при изучении хемосенсорных свойств нанокомпозитов оксида цинка, декорированного благородными металлами (Pt и Pd), была выбрана столь высокая концентрация для водорода (1000 ppm), которая резко отличается от всех остальных концентраций газов-аналитов.

2. Нуждается в разъяснении тот факт, что при приготовлении паст для формирования газочувствительных покрытий применялся именно состав связующего на основе этилцеллюлозы и терпениола.

3. В качестве пожелания можно рекомендовать в развитие работы рассмотреть возможность адаптации разработанных методов синтеза для организации малотоннажного промышленного производства.

4. Поскольку при решении реальных задач в области химической газовой сенсорики предполагается, что состав газовой атмосферы гораздо более сложный, чем применяемые в диссертации модельные смеси, в дальнейшем было правильным более глубоко проработать аспект взаимного влияния сенсорных откликов при одновременном присутствии нескольких газов-аналитов.

Указанные замечания не затрагивают существа работы и не ставят под сомнение достоверность полученных экспериментальных данных, научную значимость и корректность сделанных выводов диссертационной работы.

Примером организаций, заинтересованных в результатах данной работы, могут служить: Национальный исследовательский центр

«Курчатовский институт», Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Государственный университет «Дубна», Воронежский государственный университет имени императора Петра I, Сколковский институт науки и технологий, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева и Дальневосточный федеральный университет, ООО С-Компонент.

Соответствие паспорту специальности: 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.

Результаты диссертационной работы И.А. Нагорнова могут использоваться при разработке и совершенствовании рецепторных материалов для газовых сенсоров, обеспечивая точность и быстроту определения опасных газов и их смесей. Возможные области применения включают экологический мониторинг, промышленность, медицинские исследования, а также пожарную безопасность. Применяемые методы исследования обеспечивают достоверность полученных результатов. В сочетании с актуальностью темы и значимостью полученных данных это дает набор качеств, необходимых для признания диссертации соответствующей установленным требованиям. В ней решены задачи по получению наноразмерных образцов оксида цинка и нанокомпозитов на его основе, которые имеют большое значение для неорганической химии. Разработанные и оптимизированные методики могут имеют перспективы масштабирования для получения крупных партий данных соединений. Установленные

зависимости структуры и свойств высокодисперсного оксида цинка от природы органических растворителей, температуры и длительности термической обработки растворов $[Zn(H_2O)(C_5H_7O_2)_2]$, закономерности между газовой чувствительностью материалов на основе ZnO и природой, методом получения и содержанием модифицирующих компонентов позволяют оптимизировать процесс создания функциональных материалов для хеморезистивных газовых сенсоров.

Таким образом, диссертационная работа Нагорнова И.А. представляет собой завершённую, самостоятельную научно-квалификационную работу, в которой исследованы особенности синтеза высокодисперсных нанокомпозитов на основе ZnO, проведен глубокий анализ их функциональных свойств и выявлены способы повышения их чувствительности и селективности к газам. Эксперименты выполнены тщательно, их обработка произведена качественно, что позволило сделать корректные и научно обоснованные выводы, диссертация же отвечает всем критериям научного исследования.

Заключение

На основании проведенного анализа можно утверждать, что диссертация Нагорнова И.А. по своей актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости и ценности, а также достоверности полученных результатов 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.

Диссертационная работа обсуждена, отзыв рассмотрен и одобрен на заседании департамента ядерных технологий, протокол № 10 от «18» июня 2025г.

И.о. директора Департамента О.В. Патрушева

18.06.2025

Отзыв подготовили:

канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории ядерных технологий Института наукоемких технологий и передовых материалов ФГАОУ ВО ДВФУ, buravlev.ii@dvfu.ru — Игорь Юрьевич Буравлев

канд. хим. наук, заведующий молодежной лаборатории рентгеноструктурных исследований и инжиниринга материалов Департамента ядерных технологий Института наукоемких технологий и передовых материалов ФГАОУ ВО ДВФУ, drankov.an@dvfu.ru — Артур Николаевич Драньков

Полное название ведущей организации: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Дальневосточный федеральный университет»
Почтовый адрес ведущей организации:
690922, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10, кампус ДВФУ
Тел.: 8 (423) 265 24 29; 8 (423) 243 34 72, www. dvfu.ru
Адрес электронной почты: rectorat@dvfu.ru

О.В. Патрушева, И.Ю. Буравлев, А.Н. Драньков

Подпись удостоверяю. Начальник отдела кадрового делопроизводства ДВФУ
"23" июня 2025

Приложение 1

к письму от 16.06.2025 № 12-06/1398

Сведения о ведущей организации

по диссертации Нагорнова Ильи Алексеевича

на тему «Высокодисперсные нанокомпозиты на основе ZnO, модифицированные наночастицами LnOx (Ln=Ce, Pr, Eu), Pt, Pd и максена Ti_2CT_x, для хеморезистивных газовых сенсоров», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.1. Неорганическая химия

Полное официальное название организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Дальневосточный федеральный университет»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФГАОУ ВО «ДВФУ»
Организационно-правовая форма организации	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Место нахождения организации	Российская Федерация, Приморский край, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10
Почтовый адрес организации	690922, Приморский край, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10
Телефон организации	8 (423) 265-24-29 8 (423) 243-34-72
Адрес электронной почты	rectorat@dvfu.ru
Адрес официального сайта организации в сети «Интернет»	https://www.dvfu.ru/

Приложение 2

к письму от 16.06.2025 № 12-06-1398

Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние пять лет (не более 15 публикаций):

1. Gurbatov S.O. Black Au-Decorated TiO 2 Produced via Laser Ablation in Liquid / Gurbatov S.O., Modin E., Puzikov V., Tonkaev P., Storozhenko D., Sergeev A., Mintcheva N., Yamaguchi S., Tarasenka N.N., Chuvilin A., Makarov S., Kulinich S.A., Kuchmizhak A.A. // ACS Applied Materials & Interfaces – 2021. – Т. 13 – № 5 – С.6522–6531.

2. Vasilyeva M.S. Plasma electrolytic synthesis and characterization of oxide coatings with MWO4 (M = Co, Ni, Cu) as photo-Fenton heterogeneous catalysts / Vasilyeva M.S., Lukiyanchuk I.V., Sergeev A.A., Sergeeva K.A., Ustinov A.Y., Tkachev V.V., Arefieva O.D. // Surface and Coatings Technology – 2021. – Т. 424 – С.127640.

3. Vasilyeva M.S. Ti/TiO2-CoWO4-Co3(PO4)2 composites: Plasma electrolytic synthesis, optoelectronic properties, and solar light-driven photocatalytic activity / Vasilyeva M.S., Lukiyanchuk I.V., Sergeev A.A., Ustinov A.Y., Sergeeva K.A., Kuryavyi V.G. // Journal of Alloys and Compounds – 2021. – Т. 863 – С.158066.

4. Lukiyanchuk I.V. Ti/TiO2/NiWO4 + WO3 composites for oxidative desulfurization and denitrogenation / Lukiyanchuk I.V., Vasilyeva M.S., Ustinov A.Y., Bryzhin A.A., Tarkhanova I.G. // Surface and Coatings Technology – 2022. – Т. 434 – С.128200.

5. Balatskiy D. TiO2-CoFe2O4 and TiO2-CuFe2O4 Composite Films: A New Approach to Synthesis, Characterization, and Optical and Photocatalytic Properties / Balatskiy D., Budnikova Y., Bratskaya S., Vasilyeva M. // Journal of Composites Science – 2023. – Т. 7 – № 7 – С.295.

6. Lukiyanchuk I.V. TiO2-WO3-Eu2(WO4)3 film heterostructures: Synthesis, luminescent, optoelectronic and photocatalytic properties / Lukiyanchuk I.V., Vasilyeva M.S., Steblevskaya N.I., Belobeletskaya M.V., Ustinov A.Y., Tkachev V.V., Budnikova Y.B., Rybalka A.A., Sergeeva K.A. // Journal of Alloys and Compounds – 2023. – Т. 955 – С.170318.

7. Wang Y. Fabrication and luminous properties of BaAl2O4-LuAG:Ce composite phosphor ceramics for solid-state laser lighting / Wang Y., Cheng Z., Ye J., Chen H., Hu C., Zhou Z., Chen Y., Yang Y., Kosyanov D.Y., Li J. // Optical Materials – 2024. – Т. 154 – С.115715.

8. Zemskova L.A. In situ Synthesis of Nano-CeO2 Composite with Chitosan / Zemskova L.A., Silant'ev V.E., Shlyk D.K. // Russian Journal of Inorganic Chemistry – 2024. – Т. 69 – № 4 – С.479–485.

9. Liu X. Spectrum regulation of YAG:Ce/YAG:Cr/YAG:Pr phosphor ceramics with barcode structure prepared by tape casting / Liu X., Zhu Y., Cheng Z., Wang Y., Tian F., Liu Z., Li W., Zhou G., Zou J., Kosyanov D.Y., Li J. // Journal of the American Ceramic Society – 2024. – T. 107 – № 2 – C.1061–1069.

10. Lukiyanchuk I.V. Plasma electrolytic formation of TiO2-VOx-MoOy-P2O5 coatings on titanium and their application as catalysts for the oxidation of S- and N-containing substances / Lukiyanchuk I.V., Tarkhanova I.G., Vasilyeva M.S., Yarovaya T.P., Ustinov A.Y., Vyaliy I.E., Kuryavyi V.G. // Materials Chemistry and Physics – 2024. – T. 311 – C.128520.

11. Budnikova Y.B. Plasma electrolytic preparation of film CoWO4/WO3 p-n heterostructures and their photocatalytic and electrochemical properties / Budnikova Y.B., Vasilyeva M.S., Lukiyanchuk I.V., Egorkin V.S., Tkachev V.V., Korochentsev V.V., Shlyk D.H., Arefieva O.D., Marchenko A.V., Myagchilov A.V. // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry – 2025. – T. 467 – C.116414.

12. Gurin M.S. Spark Plasma Sintering of Pristine and Transition Metal-Doped Ti2AlC MAX Phases / Gurin M.S., Shtarev D.S., Zavidovskiy I.A., Kolodeznikov E.S., Vyshnevyy A.A., Arsenin A. V., Bolshakov A.D., Syuy A. V. // Materials – 2025. – T. 18 – № 9 – C.1957.

Врио проректора по научной работе С.Н. Гончарова