**«УТВЕРЖДАЮ»**

Заместитель директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук доктор технических наук, член-корреспондент РАН А.А. Вошкин

_____

«16» апреля 2025 г.

Заключение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Диссертация «Высокодисперсные нанокомпозиты на основе ZnO, модифицированные наночастицами $LnO_x$ (Ln=Ce, Pr, Eu), Pt, Pd и максена $Ti_2CT_x$, для хеморезистивных газовых сенсоров» выполнена в Лаборатории физикохимии керамических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

В период подготовки диссертации в 2021-2025 гг. соискатель Нагорнов Илья Алексеевич, 21.01.1999 г.р., обучался в аспирантуре ИОНХ РАН (очная форма), а также работал в ИОНХ РАН в должности младшего научного сотрудника с 2021 года.

Научный руководитель – д.х.н. Симоненко Елизавета Петровна, главный научный сотрудник, заведующая лабораторией физикохимии керамических материалов ИОНХ РАН.

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

**Целью настоящей работы** являлось установление влияния условий синтеза на микроструктуру и хеморезистивные свойства нанопорошков оксида цинка, а также выявление их селективности и чувствительности по отношению к практически важным газам-аналитам при модификации ZnO

компонентами различной химической природы. Для ее достижения были решены следующие **задачи:**

1. Разработка методик синтеза ZnO путем деструкции аква-бис-(2,4-пентандионато)цинка $[Zn(H_2O)(C_5H_7O_2)_2]$ (далее ацетилацетонат цинка) в спиртовых растворителях – *н*-бутанол, изоамиловый спирт, этиленгликоль без добавления дополнительного гидролизующего компонента, изучение влияния температуры и длительности термической обработки на состав и микроструктуру получаемых образцов с помощью комплекса современных физико-химических методов анализа.

2. Получение и исследование нанокомпозитов на основе оксида цинка, модифицированного наночастицами оксидов церия, празеодима, европия, платины, палладия и многослойного максена $Ti_2CT_x$ с содержанием от 0.5 до 3 % мол.

3. Формирование рецепторных слоев высокодисперного оксида цинка и нанокомпозитов на их основе на специализированных подложках методами dip-coating, трафаретной печати и пневматической микроэкструзионной печати.

4. Комплексное изучение сенсорных свойств наноматериалов состава ZnO, ZnO-$LnO_x$ (Ln = Ce, Pr, Eu), ZnO-Pt, ZnO-Pd и ZnO-$Ti_2CT_x$ (с содержанием модифицирующего компонента от 0.5 до 3 % мол.) по отношению к практически значимым неорганическим и органическим газам-аналитам.

**Степень разработанности темы исследования**

В научной литературе присутствует достаточное количество работ по изучению сенсорных свойств различных рецепторных наноматериалов на основе оксида цинка, в которых показана эффективность создания дефектов структуры путем изменения морфологии (варьируя методы синтеза) и модифицирования полупроводниковыми оксидами (содержащими катионы с большими радиусами и переменными степенями окисления), максенами и наночастицами благородных металлов. При этом,

в открытой печати не найдено информации о получении высокодисперсного ZnO путем сольвотермального синтеза при атмосферном давлении в растворах спиртов (*н*-бутанол, изоамиловый спирт, этиленгликоль) с применением в качестве прекурсора $[Zn(H_2O)(C_5H_7O_2)_2]$ без добавления гидролизующего агента. С целью реализации основанной на фундаментальных знаниях преимуществ газочувствительных материалов на основе полупроводниковых оксидов важно получить подробные и корректные взаимосвязи «синтез-структура-свойство», которые позволят тонко настраивать сенсорные свойства. Однако на данный момент универсальный механизм выбора полупроводниковых оксидов и допантов к ним отсутствуют. Известно, что сенсорные характеристики сильно зависят от методов синтеза полупроводниковых оксидов металлов и нанокомпозитов на их основе, а также методов нанесения чувствительных слоев на датчики. Поэтому для оценки эффективности модифицирования различными компонентами представляется рациональным фиксация метода получения высокодисперсного оксида цинка, так как в литературе зачастую сравнение газочувствительности происходит для очень разных по микроструктуре и составу материалов на основе ZnO. Разнообразие же предложенных в диссертации модифицирующих компонентов связано с необходимостью систематического расширения базы знаний, включающих взаимосвязи «синтез-структура-свойство», для формирования широкого набора газочувствительных материалов для последующего использования в мультисенсорной системе для экспресс-анализа сложных газовых сред.

**Методология и методы исследования**

Высокодисперсные порошки оксида цинка получались в результате термической обработки растворов ацетилацетоната цинка в спиртах (*н*-бутанол, изоамиловый спирт, этиленгликоль). Получение нанокомпозитов $ZnO\text{-}LnO_x$ (Ln = Ce, Pr, Eu) проводили в результате термообработки растворов ацетилацетонатов соответствующих металлов в *н*-бутаноле. Для декорирования ZnO наночастицами платины и палладия в присутствии диспергированного порошка ZnO осуществляли

термообработку растворов $H_2[PtCl_6]$ или $PdCl_2$ в среде этиленгликоля. Композиты $ZnO$-$Ti_2CT_x$ получали в результате синтеза $ZnO$ из *н*-бутанола в присутствии диспергированного многослойного максена $Ti_2CT_x$. Рецепторные слои на подложки наносились с применением методик dip-coating, трафаретной печати и пневматической микроэкструзионной печати. Анализ процессов деструкции $[Zn(H_2O)(C_5H_7O_2)_2]$ в различных спиртах выполняли методами колебательной и электронной спектроскопии. Фазовый состав порошков и покрытий определяли методами рентгенофазового анализа (РФА), КР-спектроскопии, микроструктуру – с помощью растровой электронной (РЭМ), просвечивающей электронной (ПЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ), локальные электрофизические свойства – Кельвин-зондовой силовой микроскопии (КЗСМ) и сканирующей емкостной микроскопии (СЕМ). Химическое состояние поверхности изучали с применением метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). При исследовании термического поведения порошков и трансформации их кристаллической структуры в результате термообработки использовали синхронный (ТГА/ДСК) термический анализ. Хемосенсорные свойства при детектировании различных аналитов изучали с использованием специализированной установки и газовой ячейки.

**Научная новизна** 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, а также получения нанокомпозитов $ZnO$ с наночастицами оксидов церия, празеодима, европия, платины, палладия и максена $Ti_2CT_x$, и в установлении эффекта указанных наноматериалов на их хеморезистивные свойства:

1. Впервые разработана методика получения нанокомпозита $ZnO$-$Ti_2CT_x$, содержащего 1-5 % мол. многослойного максена $Ti_2CT_x$,

комплексно изучены его хемосенсорные свойства на широкий круг аналитов ($NO_2$, CO, $NH_3$, $H_2$, $CH_4$, $C_6H_6$, $C_2H_5OH$, $C_3H_6O$) при рабочей температуре 200 °C.

2. Изучено влияние растворителя из класса спиртов (*н*-бутанол, изоамиловый спирт, этиленгликоль) и температуры термообработки раствора ацетилацетоната цинка на микроструктуру и сенсорные свойства полученного высокодисперсного ZnO. Установлено, что в одноатомных спиртах (*н*-бутаноле и изоамиловом спирте), образующаяся микроструктура сходна (стержневидная форма), однако существенно отличается от таковой для продуктов, полученных при термической обработке в этиленгликоле (агрегаты наночастиц в виде сфер или эллиптических параболоидов). Для всех полученных образцов ZnO можно констатировать повышенную чувствительность по отношению к $NO_2$ (при рабочих температурах 125-200 °C) и CO (при 200-275 °C).

3. В результате комплексного исследования хемосенсорных откликов полученных нанокомпозитов ZnO-$LnO_x$ (Ln = Ce, Pr, Eu), ZnO–Pt, ZnO–Pd и ZnO-$Ti_2CT_x$ на различные газы-аналиты установлены зависимости, связывающие их с химическим и фазовым составом, микроструктурой рецепторных материалов; для наиболее перспективных аналитов установлены их температурные и концентрационные закономерности.

**Теоретическая и практическая 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 работы обусловлена потребностью в детектировании содержания в атмосфере некоторых газообразных

примесей, эффективность же данного процесса значительно 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, а том числе в составе мультисенсорных датчиков.

**Специальность, которой соответствует диссертация.**

Диссертационная работа Нагорнова Ильи Алексеевича соответствует паспорту научной специальности 1.4.1- Неорганическая химия (отрасль науки – химические), в пунктах:

П.1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе.

П.4. Реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях.

П.5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.

**Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.**

Основные результаты исследования представлены в 10 статьях в рецензируемых изданиях, рекомендуемых Высшей аттестационной комиссией при Минобрнауки РФ, а также в 6 тезисах докладов на научных конференциях, включая международные.

**Апробация результатов**

Основные выводы были представлены на следующих конференциях:

- XII–XV Конференциях молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2022–2025 гг.),
- X Всероссийская конференция Керамика и композиционные материалы (Сыктывкар, 2021 г.),
- Седьмая международная конференция стран снг золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «ЗОЛЬ-ГЕЛЬ 2023» (Москва, 2023 г.).

Диссертационная работа Нагорнова Ильи Алексеевича «Высокодисперсные нанокомпозиты на основе ZnO, модифицированные наночастицами $LnO_x$ (Ln=Ce, Pr, Eu), Pt, Pd и максена $Ti_2CT_x$, для хеморезистивных газовых сенсоров» полностью соответствует требованиям пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых 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 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

**Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.**

Личный вклад диссертанта состоял в выполнении всего объема синтетической экспериментальной работы: проведение синтеза, выделение и очистка полученных веществ, поиск оптимальных методик синтеза, пробоподготовка образцов для их исследования физико-химическими методами, приготовление функциональных чернил для нанесения слоев. Им выполнен литературный обзор, посвященный теме исследования. Автор принимал участие в разработке задач и плана работы, интерпретации и анализе полученных данных, формулировании выводов.

**Степень достоверности результатов проведенных соискателем исследований, их апробация.**

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением комплекса современных методов исследования, согласованностью полученных данных между собой и с известными данными других исследователей. Сформулированные выводы и результаты научно обоснованы и соответствуют современным научным химическим представлениям.

**Ценность научных работ соискателя**.

Данная диссертация направлена на решение комплекса практически важных взаимосвязанных фундаментальных, технологических и прикладных задач. Исследование посвящено изучению закономерностей в области сольвотермального синтеза при атмосферном давлении

наноразмерного оксида цинка, его декорированию наночастицами оксидов РЗМ (церия, празеодима и европия), благородных металлов (Pt, Pd) и максеном $Ti_2CT_x$. Проведено всестороннее изучение хеморезистивных свойств полученных наноматериалов на прецизионной установке, включающее анализ их откликов по отношению к широкому ряду неорганических и органических газов-аналитов в большом интервале концентраций и температур, в том числе при различной влажности газовых смесей.

**По результатам рассмотрения диссертации постановили:**

1. Утвердить положительное заключение расширенного заседания лаборатории физикохимии керамических материалов по диссертации Нагорнова Ильи Алексеевича «Высокодисперсные нанокомпозиты на основе ZnO, модифицированные наночастицами $LnO_x$ (Ln=Ce, Pr, Eu), Pt, Pd и максена $Ti_2CT_x$, для хеморезистивных газовых сенсоров» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1- Неорганическая химия.
2. Рекомендовать диссертацию Нагорнова Ильи Алексеевича «Высокодисперсные нанокомпозиты на основе ZnO, модифицированные наночастицами $LnO_x$ (Ln=Ce, Pr, Eu), Pt, Pd и максена $Ti_2CT_x$, для хеморезистивных газовых сенсоров» к защите по специальности 1.4.1- Неорганическая химия (химические науки) на диссертационном совете 01.4.001.91 на базе ИОНХ РАН.
3. Рекомендовать диссертацию Нагорнова Ильи Алексеевича «Высокодисперсные нанокомпозиты на основе ZnO, модифицированные наночастицами $LnO_x$ (Ln=Ce, Pr, Eu), Pt, Pd и максена $Ti_2CT_x$, для хеморезистивных газовых сенсоров» к рассмотрению профильной секцией Учёного совета ИОНХ РАН.

Всего присутствовало 9 человек, из них 2 доктора химических наук и 4 кандидата химических наук.

Результаты голосования: «за» - 9 чел., «против» - 0 чел., «воздержались» - 0 чел.

Решение принято единогласно.

Протокол заседания лаборатории расширенного заседания лаборатории физикохимии керамических материалов № 2 от 16.04.2025 г.

Заведующая Лабораторией физикохимии керамических материалов ИОНХ РАН

д.х.н., гл.н.с. Симоненко Е.П.

Секретарь лабораторного коллоквиума Лаборатории физикохимии керамических материалов ИОНХ РАН

к.х.н., с.н.с Симоненко Н.П.