

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Ян Лили, «Нанокристаллические материалы на основе  $WO_3$  для газовых сенсоров», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.21 – химия твёрдого тела.

Диссертационная работа Ян Лили посвящена определению условий синтеза и получению высокодисперсных материалов на основе  $WO_3$ , обладающих чувствительностью к основным загрязнителям воздуха, и установлению закономерностей влияния каталитических добавок  $PdO_x$  и  $RuO_y$  на концентрацию активных центров и реакционную способность оксида вольфрама.

Тема диссертации весьма актуальна, а проведенные исследования имеют значительное научное и практическое значение.

Оксид вольфрама  $WO_3$  достаточно широко известен в связи с его электрохромными и фотохромными свойствами. Его рассматривают как эффективный материал для электрохромных устройств и суперконденсаторов для различных приложений, в том числе интеллектуальных окон и устройств для хранения энергии.

Ещё одно применение ( $WO_3$ ) - использование в качестве чувствительных элементов в химических сенсорах основано на совокупности его фундаментальных химических и физических свойств. Оксид вольфрама (VI) является нестехиометрическим соединением, дефицит содержания кислорода в структуре реализуется за счет образования вакансий кислорода и катионов вольфрама в пониженных степенях окисления. Образующиеся дефекты формируют активные центры на поверхности, которые ответственны за высокую адсорбционную способность, а также определяют кислотные и окислительно-восстановительные свойства поверхности и реакционную способность материала во взаимодействии с газами различной химической природы.

Химические сенсоры на основе полупроводниковых оксидов металлов широко применяются для контроля производственных выбросов токсичных и взрывоопасных веществ в атмосферу, мониторинга качества воздуха в жилых и производственных помещениях, контроля физиологического состояния человека и качества продуктов питания. Принцип действия таких сенсоров основан на высокой чувствительности электропроводности полупроводниковых оксидов к составу окружающей среды в результате протекания окислительно-восстановительных реакций на поверхности.

Однако, одной из основных проблем химических сенсоров на основе полупроводниковых оксидов, в том числе оксида вольфрама, является их низкая селективность. Молекулы газов, близкие по окислительно-восстановительным свойствам (окислители – акцепторы электронов, восстановители – окисляющиеся на поверхности оксида хемосорбированным кислородом) вносят трудноопределимые вклады в формирование сенсорного сигнала. Учитывая, что

химические сенсоры используются для анализа состояния окружающей среды сложного состава в присутствии большого числа нетоксичных примесей, проблема селективности является ключевой во всех сферах применения сенсоров.

Эффективным методом повышения селективности газовых сенсоров является химическое модифицирование поверхности полупроводниковых оксидов. На практике, это реализуется введением добавок благородных металлов и их оксидов Au, PdO, RuO<sub>2</sub> в форме кластеров или наночастиц. Такой подход способствует направленному изменению адсорбционной и реакционной способности путем создания на поверхности WO<sub>3</sub> специфических активных центров.

Из-за особенностей материала, создать селективный сенсорный материал на основе WO<sub>3</sub> достаточно сложно, прежде всего, из-за лабильности поверхности высокодисперсного оксида вольфрама. Поэтому, весьма перспективным подходом могут быть результаты Ян Лили, связанные с исследованием концентрации активных центров на поверхности высокодисперсного WO<sub>3</sub> в зависимости от типа модификатора, которые могут дать практические рекомендации по выбору состава и условий получения высокодисперсного оксида вольфрама для селективных газовых сенсоров.

Всё это вместе представляется весьма перспективным направлением применения используемых в диссертации материалов включающих нанокристаллические WO<sub>3</sub>, модифицированные материалы WO<sub>3</sub>/Pd и WO<sub>3</sub>/Ru при создании газовых сенсоров для детектирования оксидов азота (NO, NO<sub>2</sub>), CO и NH<sub>3</sub> на уровне предельно допустимых концентраций.

Получены интересные научные результаты, из которых наиболее значимыми являются, вынесенные на защиту положения:

1. Методика воспроизводимого синтеза нанокристаллических WO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>/Pd, WO<sub>3</sub>/Ru, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> с контролируемыми параметрами микроструктуры.

2. Результаты комплексного исследования влияния условий синтеза на параметры микроструктуры, состав поверхности и электрофизические свойства нанокристаллических WO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>/Pd, WO<sub>3</sub>/Ru, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>.

3. Результаты исследования сенсорных свойств синтезированных материалов по отношению к неорганическим газам (NO, NO<sub>2</sub>, CO, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S) и органическим соединениям (этанолу, формальдегиду и ацетону) на уровне ПДКр.з.

Полученные результаты достигнуты с использованием современных физико-химических методов исследования, обсуждением полученных результатов на российских и международных научных мероприятиях, публикациями в ведущих рецензируемых научных журналах.

Качество и достаточность количества публикаций, включающих 3 научные статьи в рецензируемых научных журналах, участие на 7 всероссийских и международных конференциях в виде устных и стендовых докладов: международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2017-2020); 5th Euehems inorganic chemistry conference (EICC-5) (Москва, Россия, 2019), XVII конференция

молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: низкоразмерные функциональные материалы» (Звенигород, 2018), 17th International Meeting on Chemical Sensors – IMCS2018 (Австрия, 2018), также не вызывает сомнений.

Вместе с тем, на правах рецензента, хотелось бы отметить следующее:

1. Работа только выиграла бы, при упоминании наряду с большим количеством зарубежных авторов, отечественных авторов, таких как Волькенштейн Ф.Ф., а также специалистов ведущих лабораторий, занимающихся металлооксидной сенсорикой, например, лаборатория химической кинетики Научно-исследовательского физико-химического института им. Л.Я. Карпова и других школ из городов С-Петербурга, Воронежа, Саратова, Томска;

2. В качестве активных модификаторов, способствующих повышению селективности в сенсорном материале на основе  $WO_3$ , в работе закономерно использованы палладий и рутений. А какова роль «традиционного» модификатора в этом ряду - золота, и приведён ли он в качестве сравнения в обзоре литературы?

Возникшие у рецензента вопросы ни в коей мере не снижают общеположительного впечатления о работе.

Исходя из данных, представленных в автореферате, можно заключить, что диссертационная работа Ян Лили, «Нанокристаллические материалы на основе  $WO_3$  для газовых сенсоров» отвечает требованиям, предъявляемым Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.21 – «химия твердого тела» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Доцент кафедры теоретических  
основ материаловедения, Санкт-Петербургского  
технологического института (ТУ), к.ф.-м.н.  
Томаев Владимир Владимирович

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет)»  
190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26  
М.т: +7 (921) 941-87-17, e-mail: tvaza@mail.ru

*В. Томаев*

2.12.2020

