

Отзыв официального оппонента
Агафонова Александра Викторовича
на диссертационную работу Ян Лили
«Нанокристаллические материалы на основе WO₃ для газовых сенсоров»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 химия
твёрдого тела

Актуальность темы. За последние несколько десятилетий ядовитые, легковоспламеняющиеся, взрывоопасные и выхлопные газы вызывают серьезное загрязнение воздуха, которое очень вредно как для окружающей среды, так и для здоровья человека. Поэтому технология обнаружения газов привлекает большое внимание в научных и промышленных областях для надежного мониторинга качества воздуха. Среди разнообразных газовых датчиков, основанных на различных типах регистрации концентрации, резистивные датчики газа пользуются большой популярностью благодаря своим выдающимся чувствительным свойствам, а также преимуществам низкой стоимости, простоты изготовления и простых измерений. Принцип их работы основан на изменении сопротивления чувствительного слоя, возникающего в результате реакции поверхности с адсорбированными молекулами целевого газа. Таким образом, материалы, обладающие наибольшим резистивным откликом, играют решающую роль в создании чувствительных сенсоров. Необходимо отметить, что в последние годы значительный интерес ученых привлекли газовые сенсоры из материалов на основе оксидов вольфрама(VI). Обладая значительной чувствительностью (например, чувствительность газового сенсора на основе Bi₂WO₆ в 3 раза выше, чем у мезопористого газового сенсора на основе ZnO), данные материалы имеют существенный недостаток, связанный с низкой селективностью к детектируемым молекулам газов. Преодоление этой проблемы может быть осуществлено модификацией поверхности путем формирования специфических активных центров. Перспективными модификаторами считаются наночастицы и кластеры благородных металлов или их оксидов. Однако пути и приёмы модифицирования недостаточно разработаны и создание селективных сенсоров на основе оксидов вольфрама является актуальной научной задачей. Решению актуальной проблемы, связанной с разработкой нанокристаллических материалов на основе WO₃ для газовых сенсоров посвящена диссертация Ян Лили.

Целью работы Ян Лили являлось определение условий синтеза и получение высокодисперсных материалов на основе WO₃, обладающих чувствительностью к основным загрязнителям воздуха, и установление закономерностей влияния каталитических добавок PdOx и RuOy на концентрацию активных центров и реакционную способность оксида вольфрама.

Для достижения указанной цели автору было необходимо решить следующие задачи: определить условия получения высокодисперсных WO₃, WO₃/Pd, WO₃/Ru, а также вольфрамата висмута Bi₂WO₆, с контролируемыми параметрами микроструктуры полупроводникового оксида и размерами кластеров модификаторов; установить закономерности изменения кристаллической структуры, микроструктуры, состава поверхности полученных материалов в зависимости от условий синтеза и термообработки; определить влияние модификаторов (PdOx и RuOy) на концентрацию активных центров и реакционную способность WO₃; охарактеризовать сенсорные свойства материалов WO₃, WO₃/Pd, WO₃/Ru, Bi₂WO₆ при детектировании NO₂, CO, H₂S, NH₃, летучих органических соединений (VOCs).

Научная новизна и практическая значимость результатов диссертации. В результате решения поставленных задач Ян Лили были получены ряд научных результатов, обладающих научной новизной и практической значимостью. Среди них, по мнению официального оппонента, можно выделить следующие, решающие важные для химии твёрдого тела научные проблемы:

- разработан метод внедрения каталитических добавок и определение концентрации активных центров на поверхности высокодисперсного оксида вольфрама;
- установлены закономерности влияния температурой обработки в ходе синтеза на параметры микроструктуры, состав поверхности и формы хемосорбированного кислорода на поверхности WO₃;
- показано, что в результате взаимодействия с адсорбированными газами меняется степень окисления ионов и уровень концентрации электронов в кристаллических зернах полупроводника, что влияет на

чувствительность газового сенсора на основе WO_3 по отношению к NO_2 и NO , а WO_3/Pd и WO_3/Ru по отношению к CO и NH_3 ;

-впервые определена концентрация активных центров на поверхности Bi_2WO_6 , установлено влияние условий синтеза (соотношения $\text{Bi}:\text{W}$, тип прекурсора вольфрама, термическая обработка) на состав поверхности и сенсорные свойства Bi_2WO_6 при детектировании NO_2 , CO , H_2S , NH_3 , летучих органических соединений (VOCs)). С использованием *in situ* ИК спектроскопии определены процессы, ответственные за формирование сенсорного отклика Bi_2WO_6 по отношению к этанолу.

Практическая значимость полученных результатов заключается в том, что в результате работы был получен ряд перспективных материалов, представляющих практический интерес для создания на их основе резистивных сенсоров для детектирования активных газов (NO , NO_2 , CO и NH_3) на уровне предельно допустимых концентраций.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов, сделанных в диссертации, не вызывает у официального оппонента сомнений. Научные положения и выводы, сделанные в диссертации Ян Лили базируются на результатах прямого эксперимента, выполненного с применением современного научного оборудования, методологически обоснованной постановке задачи, грамотного проведения синтетических работ и подбора экспериментальных методик, статистической обработки результатов экспериментов, показавшей высокую воспроизводимость данных. Выводы по результатам проведенного исследования сделаны на базе современных представлений химии твердого тела применительно к созданию сенсорных устройств.

Краткая характеристика основного содержания диссертации. Диссертационная работа Ян Лили построена в классическом варианте, ее структура включает следующие разделы: введение, обзор литературы, экспериментальную часть, результаты и обсуждение, а так же выводы и список литературы. Диссертация написана на 148 страницах, содержит 90 рисунков, 7 таблиц и 181 ссылку на литературные источники.

Во введении обосновывается актуальность темы диссертационного исследования. Описываются некоторые особенности объектов исследования и существующие проблемы, ограничивающие возможности их практического применения, отмечаются сложности возникающие при исследовании активных центров на поверхности наночастиц. Далее формулируется цель и основные задачи работы; характеризуется степень новизны полученных результатов, освещаются публикации и апробация результатов. Приводятся сведения об объеме и структуре работы.

Раздел «Обзор литературы» составляет 30% от содержательной части диссертации. В нем автор рассматривает физико-химические свойства WO_3 и Bi_2WO_6 , принципы работы газовых сенсоров, а так же описывает особенности WO_3 и Bi_2WO_6 как перспективных материалов для сенсорики. Проведенный критический анализ литературных источников позволил автору провести постановку задачи исследования.

В разделе Экспериментальная часть, составляющем 10% от содержательной части работы, автором изложены методики синтеза WO_3 и Bi_2WO_6 изложена методика модифицирования поверхности WO_3 добавками PdOx и RuOy . Кратко описаны методы исследования состава и микроструктуры материалов, включающие: рентгеновскую дифракцию, низкотемпературную адсорбцию азота, рентгенофлуоресцентный анализ, электронную микроскопию и дифракцию, рентгеноспектральный микроанализ, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, ИК Фурье спектроскопию поглощения, термопрограммируемое восстановление водородом, термопрограммируемую десорбцию аммиака, спектроскопию электронного парамагнитного резонанса. Описаны используемые методы изучения взаимодействия материалов с газовой фазой, включающие резистивное исследование сенсорных свойств и ИК Фурье спектроскопию диффузного отражения. Автором использовано современное промышленное оборудование, подробное описание которого имеется в паспортах приборов.

Раздел Результаты и обсуждение составляет около 60% от содержательной части работы. Он написан на основе опубликованных в периодических научных изданиях статей автора, о чем в тексте даются соответствующие ссылки. В этом разделе последовательно рассматриваются особенности структуры и свойств материалов резистивных сенсоров, демонстрируются особенности влияния их структуры, свойств поверхности и окислительного состояния ионов на величину резистивного отклика.

Проделанный анализ полученных экспериментальных данных позволил автору определить условия синтеза нанокристаллического WO_3 с контролируемым размером кристаллических зерен 8 - 35 нм и удельной площадью поверхности 2- 35 m^2/g , а также нанокристаллического WO_3 , модифицированного кластерами $PdOx$ и $RuOy$. Разработан метод синтеза нанокристаллического Bi_2WO_6 , сформированного из пластинок толщиной 10-20 нм. При этом установлено, что высокая чувствительность WO_3 к оксидам азота обусловлена присутствием координационно ненасыщенных катионов W^{5+} на поверхности WO_3 . Показано, что повышение температуры отжига приводит к уменьшению концентрации W^{5+} на поверхности WO_3 , что вызывает снижение сенсорного отклика триоксида вольфрама при детектировании NO и NO_2 при 100 °С. Подтверждено, что модифицирование поверхности WO_3 каталитическими кластерами способствует увеличению его селективности при детектировании газов восстановителей. Установлено, что введение $PdOx$ способствует увеличению сенсорной чувствительности к CO при комнатной температуре, а введение $RuOy$ приводит к повышению сенсорной чувствительности WO_3 к NH_3 при 200 °С. Эти эффекты обусловлены специфическим окислением CO и NH_3 с участием $PdOx$ и $RuOy$, соответственно. Выявлено, что по сравнению с WO_3 , вольфрамат висмута Bi_2WO_6 характеризуется меньшей концентрацией центров W^{5+} , что приводит к практически полной потере чувствительности по отношению к электронному акцептору NO_2 . В то же время, Bi_2WO_6 демонстрирует более высокий сигнал при детектировании газов восстановителей, в том числе летучих органических соединений.

Основные результаты диссертации опубликованы в трех статьях в высокоимпактных журналах, цитируемых в международных базах данных, и доложены на многочисленных Российских и международных конференциях. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Замечания.

Диссертационная работа лишена принципиальных недостатков, но имеется ряд вопросов и замечаний:

1. На взгляд рецензента, выбор объектов исследования обоснован недостаточно. Не показано место оксидов вольфрама и вольфрамата висмута в ряду других полупроводниковых материалов, используемых для создания резистивных сенсоров. В чем преимущество выбранных материалов, а в чем они уступают другим известным твердофазным сенсорам.
2. Было бы желательно, чтобы автор в диссертации показала, в чем разработанные ею материалы опережают другие известные материалы для сенсоров, в том числе используемые на практике.
3. При экспериментальном исследовании синтезированных порошков материалов автор применила метод низкотемпературной адсорбции для изучения морфологии поверхности синтезируемых материалов, однако не привела результаты о форме и размере пор в частицах синтезированных продуктов. Такие данные были бы важны, поскольку пористая структура обеспечивает высокое отношение поверхности к объему.
4. При модификации поверхности частиц оксида вольфрама оксидами рутения и палладия, автор, как написано в диссертации, использует метод пропитки. Однако, термин пропитка здесь не подходит. По существу, используемый прием представляет собой адсорбцию солей палладия и рутения на поверхности частиц вольфрама при испарении воды из растворов в суспензиях WO_3 , содержащих соответствующие соли, и последующего отжига.
5. Можно ли привлечь представления о формировании гетероструктур и межфазной поляризации при модификации поверхности оксида вольфрама наночастицами оксидов палладия и рутения для обоснования эффекта увеличения чувствительности сенсоров на основе оксида вольфрама?
6. Имеются незначительные опечатки, не снижающие восприятия материала диссертации.

Сделанные замечания и заданные вопросы не снижают общего высокого мнения оппонента о диссертационной работе Ян Лили.

Заключение

Оценивая работу в целом, можно заключить, что диссертация Ян Лили «Нанокристаллические материалы на основе WO_3 для газовых сенсоров», представленная на соискание ученой степени кандидата

химических наук является законченной научно-квалификационной работой, отвечающей требованиям, установленным 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. Диссертация оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова. В своей работе Ян Лили решила важную научную задачу - выявила особенности влияния условий синтеза и модификации поверхности высокодисперсных частиц WO_3 и Bi_2WO_6 наночастицами оксидов рутения и палладия на пространственное и электронное строение твердофазных материалов, применительно к созданию высокоэффективных резистивных сенсоров на активные газы. Она заслуживает присуждения искомой ученой степени – кандидата химических наук по специальности 02.00.21-химия твердого тела.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник
лаборатории химии гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии растворов имени Г.А.Крестова Российской академии наук

Агафонов Александр Викторович

30.11.2020

Контактные данные:

Тел. +79051071492, e-mail: ava@isc-ras.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
02.00.01 – неорганическая химия, 02.00.04 – физическая химия

Адрес места работы:

153045, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов имени Г.А. Крестова
Российской академии наук ,
лаборатория химии гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем
Тел.: +7(4932) 336265; e-mail: ava@isc-ras.ru

Подпись сотрудника А.В. Агафопова удостоверяю:

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии растворов имени Г.А. Крестова Российской академии наук Иванова К.В.

