

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук Насриддинова Абулкосима Фирузджоновича на тему: «Материалы для газовых сенсоров на основе нанокристаллических SnO_2 и In_2O_3 , модифицированных фотосенсибилизаторами» по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела»

Диссертация Насриддинова А.Ф. посвящена исследованию композитных сенсорных материалов на основе нанокристаллических оксидов SnO_2 и In_2O_3 и фотосенсибилизаторов, в качестве которых выбраны комплексные красители – координационные соединения рутения(II) на основе производных 1H-имидазо[4,5-f][1,10] фенантролина, содержащих гетероциклические заместители, а также диоксид титана TiO_2 и наночастицы благородных металлов Pt, Au, Ag.

Актуальность проведенного исследования обусловлена необходимостью решения задач создания материалов, обеспечивающих функционирование полупроводниковых газовых сенсоров при температурах, близких к комнатной. Традиционно, полупроводниковые сенсоры работают в условиях нагрева чувствительного слоя в диапазоне 250 – 500°C. Это приводит к высокому энергопотреблению датчиков, что затрудняет их интеграцию в мобильные и портативные устройства. Кроме того, высокие температуры провоцируют деградацию чувствительного материала, а также формируют риски, связанные с детектированием газов в пожароопасной и взрывоопасной атмосфере. Использование фотоактивации является перспективной альтернативой нагреву. При этом замена УФ-излучения на источник видимого диапазона может дополнительно уменьшить энергопотребление благодаря малой требуемой энергии питания. Для фотоактивации композита видимым светом, поскольку широкозонные полупроводниковые оксиды металлов являются оптически прозрачными в этом диапазоне спектра, в состав чувствительного материала автором вводились дополнительные компоненты – фотосенсибилизаторы, обеспечивающие поглощение излучения видимого диапазона спектра.

В качестве объектов исследования выбраны нанокристаллические оксиды SnO_2 и In_2O_3 , модифицированные неорганическими фотосенсибилизаторами и комплексными соединениями с азотсодержащими лигандами. В качестве фотосенсибилизаторов использованы наночастицы диоксида титана и благородных металлов (Pt, Au, Ag), а также комплексы Ru(II) на основе производных 1H-имидазо[4,5-f][1,10] фенантролина, содержащих гетероциклические заместители. Основное внимание в работе уделено исследованию взаимосвязей между составом, оптическими и сенсорными свойствами, а также реакционной способностью синтезированных материалов во взаимодействии с целевыми газами различной химической природы.

Научная новизна работы состоит в разработке методов получения гибридных материалов на основе нанокристаллических оксидов SnO_2 и In_2O_3 с комплексами рутения(II) на основе производных 1H-имидазо[4,5-f][1,10] фенантролина; выявлении зависимостей между их составом, микроструктурой, фотоэлектрическими и газочувствительными характеристиками. Важным достижением является и полученная новая информация о процессах, благодаря которым становится возможным низкотемпературное детектирование оксидов азота при импульсном облучении синим фотодиодом.

Впервые показано, что совместная модификация диоксида олова оксидом титана и наночастицами Au или Pt приводит к повышению чувствительности к летучим органическим соединениям (вплоть до десятков ppb HCHO) и возможности снизить рабочую температуру. Получена с применением *in-situ* ИК-спектроскопии информация о протекающих на поверхности процессах (окисления формальдегида), которые приводят к увеличению сенсорного отклика.

Работа изложена на 162 страницах, включает в себя введение, обзор литературы, экспериментальную часть с описанием методик синтеза и методов исследования, обсуждение результатов, заключение и выводы. Список цитируемой литературы содержит 326 наименований. В литературном обзоре дано описание структурных и электрофизических свойств SnO_2 и In_2O_3 , процессов фотоактивации и фотопроводимости широкозонных

полупроводниковых оксидов, механизмов формирования сенсорного сигнала полупроводниковых оксидов при взаимодействии с газами-окислителями и восстановителями, в том числе в условиях фотоактивации, рассмотрены основные пути улучшения селективности и уменьшения энергопотребления полупроводниковых газовых сенсоров с использованием фотоактивации. В заключительном разделе сформулированы выводы по литературному обзору и описаны поставленные в работе задачи. Экспериментальная часть посвящена описанию методик изготовления и исследования сенсорных материалов. Далее приводятся результаты исследования и их обсуждение.

Литературный обзор свидетельствует о хорошем знании работ в исследуемой области и высоком уровне подготовки автора. При выполнении работы использован комплекс современных методов исследования: рентгеновская дифракция, низкотемпературная адсорбция азота, рентгенофлуоресцентный анализ, ИК-Фурье спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, термогравиметрия с масс-спектральным анализом газообразных продуктов, спектроскопия поглощения в УФ- и видимой области, исследование спектральной зависимости фотопроводимости, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса, *in situ* ИК спектроскопия диффузного отражения (DRIFTS).

В ходе выполнения работы показано, что модификация поверхности полупроводниковых оксидов SnO_2 и In_2O_3 комплексами рутения(II) на основе производных 1H-имидазо[4,5-f][1,10] фенантролина, позволяет сместить диапазон оптической чувствительности широкозонных полупроводниковых оксидов в видимую область спектра, приводит к возникновению фоточувствительности и увеличению воспроизводимого сенсорного отклика при детектировании оксидов азота NO_2 и NO при комнатной температуре в условиях периодической подсветки синим светом. Исследование процессов, протекающих на поверхности полученных материалов в атмосфере NO и NO_2 *in-situ* методом ИК-спектроскопии позволило определить процессы, отвечающие за формирование сенсорного отклика гибридных материалов при детектировании NO_2 и NO . Установлено, что при детектировании оксидов

азота сенсорный сигнал немодифицированного оксида индия коррелирует с его удельной площадью поверхности, тогда как для композиционных материалов $\text{In}_2\text{O}_3\text{-RuTT}$ сенсорный сигнал растет с увеличением температуры прокаливания исходного In_2O_3 благодаря снижению в этом случае концентрации дефектов в кристаллической структуре полупроводника, которые играют роль ловушек для фотогенерированных электронов.

Исследования сенсорных свойств наноккомпозитов $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2@\text{M}$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Au}, \text{Ag}$) показали, что модификация SnO_2 оксидом титана позволяет снизить температуру детектирования формальдегида до 100°C , а введение наночастиц Pt обеспечивает появление сигнала даже при рабочих температурах 25°C и 50°C . Показано, что полученные наноккомпозиты проявляют высокую селективную чувствительность при детектировании формальдегида в диапазоне концентраций $<1 \text{ ppm}$.

Согласованность данных, полученных различными методами, подтверждает достоверность полученных результатов. Выводы обоснованы результатами экспериментов и отвечают цели и задачам исследования.

Оценивая диссертационную работу Насриддинова А.Ф. в целом, следует отметить, что работа производит хорошее впечатление. Выполнен большой объем экспериментальных исследований на высоком научном уровне. Новизна и практическая значимость проведенных исследований не вызывают сомнений. Результаты исследований полностью приведены в опубликованных статьях и тезисах в сборниках научных конференций.

При общей положительной оценке у оппонента возникли по диссертации А.Ф. Насриддинова следующие замечания и вопросы:

1. Комплексные соединения рутения с производными 1H-имидазо[4,5-f][1,10] фенантролина не вполне корректно называть органическими сенсibilизаторами. Чем вызван выбор именно координационного соединения рутения(II)? Каким образом контролировалась равномерность распределения данного фотосенсibilизатора во всем объеме пробы оксидов олова и индия, например, по глубине слоя? Изучалась ли долговременная стабильность датчиков на основе композиционных материалов, модифицированных координационными соединениями рутения, особенно под воздействием газов-окислителей?

2. Насколько корректным является перенос трактовки данных ЭПР-спектров образца SnO_2 , модифицированного ацетилацетонатом рутения(III), на полученные автором образцы, если и структура, и свойства использованных в диссертации комплексных модификаторов – гетеролептических комплексов рутения(II) на основе производных 1H-имидазо[4,5-f][1,10] фенантролина – очень значительно отличаются?

3. Каким образом выполнялось нанесение пленок на чипы? Позволяет ли данная методика обеспечить воспроизводимость характеристик – толщину, сплошность и сенсорные отклики материала?

4. Чем обусловлен выбор соотношений компонентов в композиционных материалах $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2@\text{M}$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Au}, \text{Ag}$)?

В работе присутствует небольшое количество опечаток, неудачных выражений, погрешностей в оформлении рисунков (например, гетероперехода, перенос заряда внутри металла, гетероциклическими, сенсорнотклика и т.п.), что, в общем, свойственно для объемных текстов и не портит общего положительного впечатления о представленном материале.

Высказанные замечания не имеют принципиального значения, носят рекомендательный характер и не ставят под сомнение достоверность полученных экспериментальных данных, научную значимость и корректность сделанных выводов.

Таким образом, в рамках диссертации поставлена и решена важная и актуальная научная задача, получены научные результаты, способствующие развитию химии твердого тела: разработаны методы получения перспективных сенсорных материалов на основе нанокристаллических SnO_2 и In_2O_3 , допированных фотосенсибилизирующими компонентами различной природы, которые способствуют получению хеморезистивных откликов при более мягких условиях – при меньших температурах или под воздействием излучения с большей длиной волны, что позволяет в перспективе снизить энергопотребление газовых датчиков на различные аналиты.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.15 – «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.

По моему мнению, соискатель Насриддинов Абулкосим Фирузджонович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела».

Официальный оппонент:

доктор химических наук,

главный научный сотрудник лаборатории химии легких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН

Симоненко Елизавета Петровна

16 ноября 2022 г.

Подпись руки
УДОСТОВЕРЯЮ
Зав. протокольным
отд. ИОИХ РАН



Контактные данные:

тел.: +7(495)954-41-16, e-mail: ep_simonenko@mail.ru

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

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31,

ФГБУН Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова
Российской академии наук

Тел.: +7(495)952-07-87, e-mail: info@igic.ras.ru