

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук
Насриддинова Абулкосима Фирузджоновича
на тему: «Материалы для газовых сенсоров на основе
нанокристаллических SnO₂ и In₂O₃, модифицированных
фотосенсибилизаторами»
по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела»

Диссертационная работа Насриддинова Абулкосима Фирузджоновича посвящена установлению закономерностей взаимодействия нанокристаллических оксидов металлов SnO₂ и In₂O₃, модифицированных органическими и неорганическими фотосенсибилизаторами, с газовой фазой при комнатной температуре в условиях облучения светом видимого диапазона. **Актуальность** проведенного исследования обусловлена важностью задачи поиска новых подходов к активации полупроводниковых материалов, взаимодействующих с газовой фазой, для создания газовых сенсоров резистивного типа. Задача мониторинга состава атмосферы с помощью миниатюрных и дешевых резистивных металлоксидных сенсоров, тем не менее, упирается в проблему энергоэффективности при активации полупроводникового материала за счет термического нагрева, что ограничивает автономность сенсорных систем. Альтернативная активация нанокристаллических оксидов с помощью фотонов показала свою эффективность, но, тем не менее, требует использования ультрафиолетового излучения, что имеет ряд ограничений. В настоящей работе основное внимание уделено исследованию фотосенсибилизаторов органической и неорганической природы, сопряженных с нанокристаллическим оксидом и участвующих в поглощении света

видимого спектрального диапазона и последующей передаче заряда/возбуждения полупроводниковой матрице для активации процессов взаимодействия с газовой фазой.

Научная новизна работы определяется тем, что впервые установлены взаимосвязи между составом, микроструктурой, фотоэлектрическими и газочувствительными характеристиками органо-неорганических гибридных материалов, включающих нанокристаллические оксиды SnO_2 и In_2O_3 и комплексы Ru(II) на основе производных 1H-имидазо[4,5-f][1,10] фенантролина, содержащих гетероциклические заместители. Впервые определены закономерности влияния модификаторов в виде наночастиц Pt, Au, Ag на состав поверхности, реакционную способность и сенсорные свойства нанокомпозитов $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ при детектировании летучих органических соединений. Проведение исследований методом ИК-спектроскопии *in situ* в атмосфере, содержащей целевые газы, позволило получить новую информацию о процессах, ответственных за формирование сенсорного отклика при детектировании оксидов азота и формальдегида. Полученные систематизированные данные и установленные корреляции имеют **существенное научное значение** в области химии твердого тела и **важное практическое значение** для создания новых чувствительных материалов для полупроводниковых газовых сенсоров.

Диссертационная работа Насриддинова А.Ф. объемом в 162 стр, имеет классическое построение: введение, обзор литературы, экспериментальная часть и разделы обсуждения результатов с заключениями и выводами. Литературный обзор содержит сведения о строении, физико-химических свойствах и фазовых диаграммах оксидов олова и индия, об их электронных свойствах, а также о механизмах формирования сенсорного отклика полупроводниковых материалов. Значительное внимание в литературном обзоре уделено особенностям

фотоактивации разнообразных полупроводниковых систем: металл-полупроводник, полупроводник-полупроводник и гибридных органо-неорганических систем. Экспериментальная часть содержит описание методик синтеза образцов оксидных нанокристаллических материалов и методов исследования их состава, параметров микроструктуры, оптических свойств, термической устойчивости и электрофизических свойств комплексом физико-химических методов, а также исследования сенсорных свойств синтезированных материалов по отношению к газам различной природы. Использование широкого набора самых современных инструментальных методов, равно как проведение большого объема работы на уникальных стендах для анализа взаимодействия с газовой фазой, существенно усиливают научную ценность работы

В ходе выполнения работы проведен значительный объем исследований: показано, что модификация поверхности полупроводниковых оксидов органическими красителями на основе комплексов Ru(II) с производными 1H-имидазо[4,5-f][1,10] фенантролина приводит к возникновению фоточувствительности и увеличению сенсорного сигнала в присутствии оксидов азота NO₂ и NO, причем природа гетероциклического комплекса влияет на величину фотоотклика и сенсорного сигнала по отношению к оксидам азота; *in-situ* исследование методом ИК-спектроскопии показало, что при адсорбции NO и NO₂ наблюдается появление полос поглощения, соответствующих NO_x⁻ группам, причем наиболее интенсивные полосы соответствуют бидентатным нитритным группам - NO₂⁻; исследование сенсорных свойств наноконпозитов SnO₂/TiO₂@M (M = Pt, Au, Ag) показало, что модификация SnO₂ оксидом титана позволяет существенно снизить рабочую температуру детектирования следовых количеств формальдегида за счет образования n-n-гетероконтакта на границе SnO₂/TiO₂ и увеличения количества хемосорбированного кислорода при переносе электронов через

гетерограницу; введение наночастиц золота и платины обеспечивает появление сигнала даже при комнатной температуре за счет понижения потенциальных барьеров нуклеофильного взаимодействия с молекулой анализируемого газа. Сенсоры, полученные на основе синтезированных нанокompозитов $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2@M$ ($M = \text{Pt}, \text{Au}$), продемонстрировали высокую селективную чувствительность при детектировании формальдегида в диапазоне концентраций ниже 1 ppm (по сравнению с другими летучими органическими соединениями). Особо следует отметить широкое применение в работе методов исследования *in-situ*, что, несомненно, позволило автору получить ряд уникальных результатов и предложить схемы процессов, ответственных за проявление газовой чувствительности разработанных сенсорных материалов.

Несомненно, что полученные результаты **достоверны**, что обусловлено использованием комплекса различных физико-химических методов для диагностики и исследования. Представленные **выводы обоснованы** результатами экспериментов.

По работе следует сделать следующие замечания:

1. Автор не рассмотрел возможность применения квантовохимических расчетов для моделирования процессов переноса заряда между органическими фотосенсибилизаторами и полупроводниковыми оксидами. Это позволило бы более аргументировано описать роль фотосенсибилизаторов в формировании сенсорного отклика при детектировании оксидов азота в условиях фотоактивации.

2. Несмотря на детальное исследование взаимодействия синтезированных материалов с детектируемыми газами методом *in situ* ИК-спектроскопии (DRFTS), в работе не проведено предварительное исследование состава собственно газовой фазы, в частности содержания остаточных паров воды в сухом воздухе и создаваемых газовых смесях.

Это может приводить к некоторой неопределенности в интерпретации полученных данных, касающихся природы регистрируемых полос поглощения в области $4000 - 3500 \text{ см}^{-1}$, отвечающих колебаниям гидроксильных групп.

3. Было бы полезно провести исследования материалов методом ИК-спектроскопии в конфигурации неполного внутреннего отражения (НПВО). Это позволило бы более однозначно установить, какие именно процессы происходят на поверхности чувствительных материалов, особенно в условиях влажного воздуха.

4. В диссертации и автореферате не приведена информация о долговременной стабильности фотоотклика и резистивного сенсорного сигнала гибридных материалов. Между тем, эта характеристика является исключительно важной для оценки перспективности синтезированных материалов для практического применения.


Высказанные не снижают общего высокого теоретического и экспериментального уровня работы. 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.

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

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор
научный руководитель Центра Компетенций НТИ Федерального
государственного бюджетного учреждения науки Федеральный
исследовательский центр проблем химической физики и медицинской
химии РАН

Добровольский Юрий Анатольевич

 25.11.2022

Контактные данные:

тел.: +7 (496) 522-16-57, e-mail: dobr@icp.ac.ru

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

Адрес места работы:

142432, Московская область, г. Черноголовка, проспект ак. Семенова, 1
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный
исследовательский центр проблем химической физики и медицинской
химии РАН, Центр Компетенций НТИ

Тел.: +7 (496) 522-16-57; e-mail: dobr@icp.ac.ru

Подпись сотрудника ФИЦ ПХФ и МХ РАН Ю.А. Добровольского удостоверяю:

Ученый секретарь ФИЦ ПХФ и МХ РАН
доктор химических наук



Б.Л. Психа

25.11.2022