

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию

Полякова Максима Сергеевича

«Структурные особенности и сенсорные свойства мезогенных фталоцианинатов, их гибридных и композитных материалов с углеродными нанотрубками»

по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность темы диссертации

Пленки фталоцианинатов металлов используются в широком ряде областей: полупроводниковая техника, фотовольтаика, нелинейная оптика и других. При этом их применение в газовой сенсорике во многом связано со значительным изменением электрического сопротивления при адсорбции различных газов. В то же время одностенные углеродные нанотрубки тоже могут применяться в газовых сенсорах, но их отклик и предел детекции представляют низкие значения. Важной задачей с научной и практической точек зрения является получение гибридных и композитных материалов на базе фталоцианинов металлов и одностенных углеродных нанотрубок, обладающих повышенными адсорбционно-резистивными характеристиками.

Изучение физико-химических свойств и особенностей создания гибридных материалов путей ковалентной и нековалентной функционализации является одной из актуальных задач физической химии. В то же время важной задачей является создания композитных материалов, в которых основой является фталоцианинат с добавками небольших количеств одностенных углеродных нанотрубок.

В связи с этим, работа Полякова М.С., посвященная структурным особенностям и сенсорным свойствам мезогенных фталоцианинов, а также их гибридным и композитным материалам с углеродными нанотрубками, является несомненно **актуальной**.

ИНХ СО РАН
ВХ.М 15325.7
ОТ
09.01.19

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, основных результатов и выводов, и списка из 273 литературных источников, изложена на 143 страницах машинописного текста, содержит 66 рисунков и 20 таблиц.

Во введении приведены актуальность, степень разработанности темы исследования, цель и задачи работы, научная новизна, а также практическая значимость работы.

Первая глава (Литературный обзор) посвящена анализу опубликованных литературных данных. Литературный обзор является достаточно объемным, достаточно широко рассматривает вопросы синтеза комплексов фталоцианина и получения гибридных материалов углерод/комплексы фталоцианина. Рассмотрены вопросы влияния строения комплексов фталоцианина на их мезогенные свойства (влияние числа и длины заместителей, влияние разветвленности заместителей, влияние гетероатомов в заместителях). Детально рассмотрены опубликованные данные об адсорбционно-резистивных сенсорных свойствах углеродных материалов, таких как одностенные углеродные нанотрубки, графен, восстановленный оксид графена. Проведена оценка изменения сенсорных свойств гибридных материалов на базе углеродных нанотрубок с добавлением металлов (Pd, Pt) и оксидов металлов (NiO, Fe₂O₃). Указаны проблемные стороны в опубликованных данных, посвященных гибридным и композиционным материалам на базе замещенных комплексов фталоцианина и углеродными материалами. Литературный обзор заканчивается заключением и постановкой задачи исследования.

Положительной стороной литературного обзора является тщательность анализа опубликованных источников, представленных в очень обширном количестве, при этом литературный обзор непосредственно связан со структурой экспериментальной части.

Во второй главе (Экспериментальная часть) представлены характеристика исходных реагентов, используемых при синтезе, основное и вспомогательное оборудование, методы физико-химического анализа (ИК-спектроскопия, УФ-видимая спектроскопия, элементный анализ, масс-спектрометрия MALDI-TOF, КР-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, растровая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия). Представлены методики получения гибридных углеродных материалов с комплексами фталоцианина, получения композиций МРс/SWCNT. Описаны методы исследования адсорбционно-резистивных сенсорных свойств тонких слоев.

Третья глава (Результаты и их обсуждение) посвящена структурным особенностям и сенсорным свойствам мезогенных фталоцианинатов, а также из гибридных и композиционных материалов с углеродными наноматериалами (одностенные углеродные нанотрубки и восстановленный оксид графена). Приведена характеристика объектов исследования (фталоцианинаты). Проведено исследование жидкокристаллических свойств фталоцианинатов меди с алкильными и этиленгликолевыми заместителями, а также исследование структуры тетра-трет-бутилзащещенных фталоцианинатов цинка и нафталоцианинатов цинка. В динамическом режиме проведено исследование сенсорных свойств пленок фталоцианинатов по отношению к аммиаку в диапазоне рабочих концентраций 10–50 ppm. Раздел 3.2 посвящен гибридным материалам на базе одностенных углеродных нанотрубок и восстановленного оксида графена с фталоцианинатами меди и цинка. Методами спектроскопии поглощения, СЭМ, ПЭМ, КР-спектроскопии, ТГ проведена характеристика гибридных материалов. Установлены временные и концентрационные зависимости сенсорного отклика гибридных материалов на базе одностенных углеродных нанотрубок и восстановленного оксида графена. В разделе 3.3 приведены результаты получения и исследования композитных материалов на базе жидкокристаллических фталоцианинатов и одностенных углеродных нанотрубок. Проведена их характеристика и установлены временные и

концентрационные зависимости отклика композитных материалов. Важным аспектом является то, что в разделе 3.4 приведена оценка влияния относительной влажности воздуха, температуры на сенсорные свойства пленок на базе ЖК-фталоцианинатов и одностенных углеродных нанотрубок. Установлена селективность определения аммиака на данных пленках.

Научная новизна и достоверность полученных результатов

Предложены новые подходы к синтезу комплексов фталоцианина с различными заместителями. Методами ТГ/ДСК установлены термические свойства данных комплексов. Идентификация мезофаз проведена методом РФА и ПОМ.

Получены гибридные материалы с rGO и SWCNT с использованием методов нековалентной и ковалентной функционализации. Показано влияние степени функционализации углеродных материалов при введении различных заместителей на отклик гибридных материалов по отношению к аммиаку при комнатной температуре.

Впервые установлен ряд чувствительности газовых сенсоров с активными слоями композиционных материалов CoPc-py/SWCNT, H₂Pc-py/SWCNT, CuPc-py/SWCNT и впервые получены характеристики селективности таких пленок по отношению к аммиаку.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Эксперименты выполнены на высоком уровне с использованием современных физико-химических методов: ИК-спектроскопия, УФ-Вид. спектроскопия, КР-спектроскопия, ТГ/ДСК, РФА, АСМ, СЭМ, ПЭМ, ПОМ. Использованные приборы, реактивы и методы исследования адекватны намеченной цели и задачам. Полученные в работе результаты сопоставлены с известными данными, на которые в тексте диссертации имеются ссылки. Проведена статистическая обработка полученных результатов, установлены доверительные интервалы. Полученные результаты сопоставлены с уже известными опубликованными данными, на которые в тексте работы имеются соответствующие ссылки.

Обоснованность положений, выносимых на защиту и выводов по работе

Положения, выносимые на защиту, не вызывают возражений, обладают научной новизной, теоретически обоснованы и экспериментально доказаны. Выводы по работе соответствуют содержанию диссертации, не противоречат литературным данным, на которые имеются соответствующие ссылки в тексте диссертации, и базируются на экспериментальном материале.

Практическая значимость работы

Полученные результаты могут быть использованы в технологии создания газовых сенсоров аммиака.

Разработанные подходы получения гибридных и композиционных материалов на базе мезогенных фталоцианинатов с одностенными углеродными нанотрубками могут использоваться при оптимизации и совершенствовании технологических процессов нанесения тонких пленок активных материалов газовых сенсоров и биосенсоров.

Значение результатов диссертационной работы для науки и производства

Полученные в диссертационной работе Полякова М.С. результаты имеют высокое теоретическое и практическое значение для развития научных исследований по синтезу гибридных и композиционных материалов на базе мезогенных фталоцианинатов функционального назначения. Соискателем предложены новые фундаментальные подходы к функционализации одностенных углеродных нанотрубок и восстановленного оксида графита комплексами фталоцианов. Установлены оригинальные закономерности изменения отклика пленок фталоцианинатов при сорбции аммиака из воздушной среды. Используемые методы синтеза тонких пленок гибридных материалов на базе мезогенных фталоцианинов могут использоваться для масштабирования данного процесса в промышленности.

Подходы к созданию гибридных и композитных материалов на базе фталоцианинатов и одностенных углеродных нанотрубок могут быть успешно реализованы в лабораториях и промышленных предприятиях, занимающихся

созданием газовых сенсоров для контроля состояния окружающей среды и воздуха промышленных помещений.

Важность работы и полученных результатов для науки в определенной степени подтверждается публикациями в высоко-рейтинговых журналах, таких как RSC Adv., Sens. Actuators B, Synthetic Metals, Macroheterocycles, J. Porphyr. Phthalocyanines. По материалам диссертации опубликовано 5 статей, входящих в базу цитирования Web of Science. Результаты работы представлены на конференциях различного уровня и опубликованы в 4 тезисах докладов. Содержание автореферата соответствует содержанию основных идей и выводов диссертационной работы. Оформление диссертации и автореферата соответствует установленным требованиям; работа изложена логично и оформлена аккуратно.

В работе приведен достаточно большой объем экспериментальных и теоретических данных, представлена их полная интерпретация, однако по материалу диссертации можно сделать следующие замечания:

1. Глава 3, стр. 82. В таблице 13 приведены проводимости пленок фталоцианина цинка до и после их отжига. При этом никак не объяснено, почему проводимость $ZnNc(tBu)_4$ изменяется сильнее после отжига по сравнению с двумя другими образцами.

2. В главе 2 указывается, что при исследовании сенсорных свойств газом носителем являлся воздух. Достаточно широко известно, что сенсорные свойства материалов существенно зависят от относительной влажности воздуха. Автор не указал, какова была относительная влажность воздуха при его подаче в установку. Неизвестно также, менялся ли этот показатель в процессе исследования одного и того же сенсора, во времени.

3. Глава 2, стр. 84. На рисунке 35 показаны сенсорные кривые отклика. Из данных следует, что отклик $CuPc(SC_8H_{17})_4$ выше по сравнению с $CuPc(OC_8H_{17})_4$. В то же время никак не поясняется, почему отклик $CuPc(SC_{16}H_{33})_4$ ниже по сравнению с $CuPc(OC_{16}H_{33})_4$.

4. В работе достаточно часто связывают повышение отклика комплексов фталоцианинатов с ростом подвижности носителей заряда (например, стр. 87,

глава 3, «...чем неориентированные плёнки, что связывают с увеличением подвижности носителей заряда в таких полупроводниковых плёнках [124]»), но в то же время не приводятся данные подвижности носителей заряда для исследуемых пленок.

5. Глава 3, стр. 90. Автор указывает «...фотографии гибридного материала (рис.40б) на стенках нанотрубок хорошо различимы частицы адсорбированного металлокомплекса диаметром несколько нанометров». Однако приведены только СЭМ-изображения и при данном разрешении невозможно различить частицы размером несколько нанометров.

6. Глава 3, стр. 98. Автор указывает на более низкую адсорбционную емкость восстановленного оксида графена по сравнению с одностенными углеродными нанотрубками (ссылка на источник [263]). В то же время, по данным термогравиметрии восстановленный оксид графена имеет большую потерю массы при нагреве в инертной среде по сравнению SWCNT, и возможно имеет более развитую пористую структуру. Не совсем понятно, на чем основано предположение автора.

7. В главе 2 не указана удельная поверхность, либо другие статистические поровые характеристики для образца одностенных углеродных нанотрубок.

8. В главе 3, на стр. 115 автор указывает на то, что зависимость сенсорного отклика от концентрации аналита стремится к виду изотермы Лэнгмюра, а в области малых концентраций аналита зависимость описывается законом Генри. При этом константа адсорбции изотермы Лэнгмюра не приведена, не указано так же значение константы Генри, которые относятся к экспериментальным кривым.

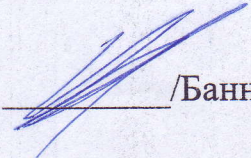
9. В главе 3, на стр. 117 автор привел данные изменения отклика пленок при температурах 20–100°C, но данные о стабильности отклика при многократном нагревании/охлаждении отсутствуют.

Сделанные замечания не являются принципиальными и не снижают общей положительной оценки диссертации. Поставленная цель была достигнута, а

задачи исследования выполнены в полном объеме. В работе представлен большой объем экспериментальных данных, интерпретация которых подтверждает обоснованность выводов и говорит о высоком научном уровне работы, представляемой к защите. Диссертационная работа Полякова М.С. представляет собой завершённую научно-квалификационную работу на актуальную тему, содержащую большой теоретический и экспериментальный материал с высокой научной новизной и практической значимостью. На основании исследований выполненных автором решена крупная научная проблема создания новых гибридных и композитных материалов на базе мезогенных фталоцианинатов и углеродных наноматериалов, которые могут быть использованы в качестве активных материалов высокочувствительных газовых сенсоров аммиака.

По объёму, актуальности, уровню научных и практических результатов, представленная к защите диссертационная работа «Структурные особенности и сенсорные свойства мезогенных фталоцианинатов, их гибридных и композитных материалов с углеродными нанотрубками» соответствует критериям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Поляков Максим Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Кандидат технических наук, доцент кафедры
химии и химической технологии
ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный
технический университет»
630073, г. Новосибирск, Пр. К. Маркса 20,
тел. +7-383-346-08-01, bannov@corp.nstu.ru


/Баннов Алекса

28.12.2018

Подпись Баннов АТ
ИИ ИИИ ИИ ИИИ ИИИ ИИИ