

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Ивановой Виктории Николаевны «Получение и исследование сенсорных свойств гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок и производных фталоцианина, пирена и фенилкумарина», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Актуальность темы исследования

Развитие химии углеродных материалов прежде всего связано с созданием материалов новых структурных типов, необходимых для электроники и сенсорики, характеризующихся заданными физико-химическими, механическими и эксплуатационными свойствами. Особое место среди широкого разнообразия углеродсодержащих материалов занимают углеродные нанотрубки. Разработка способов химической модификации углеродных нанотрубок и методов физико-химического анализа их свойств, наличие токопроводящих свойств позволяет создавать материалы, отличающиеся требуемой архитектурой, удельной площадью поверхности, высокой чувствительностью электрического отклика к физическим и химическим процессам, протекающим как на поверхности материала, так и его объёме. Это особенно ценно при создании современных сенсорных систем на летучие соединения, такие как аммиак, сероводород, оксиды азота, хлор и др., качественный и количественный контроль которых имеет важное практическое значение.

В этой связи диссертационная работа Ивановой Виктории Николаевны «Получение и исследование сенсорных свойств гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок и производных фталоцианина, пирена и фенилкумарина», которая ставит своей целью получение и исследование сенсорных свойств материалов на основе одностенных углеродных нанотрубок и производных полиароматических соединений является

актуальной, имеет научную новизну и практическую значимость, соответствующие уровню кандидатской диссертации.

Научная новизна исследования, полученных результатов и выводов

К основным достижениям, определяющим научную новизну работы, относятся результаты получения новых материалов методами ковалентной и нековалентной модификации углеродных нанотрубок. В работе получены серии двумерных и трехмерных материалов, содержащих нанотрубки, модифицированные производными пирена, фенилкумарина и фталоцианинатов кобальта, цинка и кремния, обладающие сенсорным откликом на летучие соединения. Автором показано влияние состава и структуры материала на эффективность сенсорного отклика на аммиак и сероводород. Выявлено, что для материала SWCNT/CoPc-3D предел обнаружения аммиака и сероводорода составил 62 и 18 ppb соответственно.

Соответствие работы паспорту научной специальности

Научные положения диссертации отражают паспорт специальности 1.4.4. Физическая химия в соответствии с формуляром специальности в направлениях исследований по следующим пунктам: 1. Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик; 9. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции.

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоит в участии в общей постановке задачи, во всех экспериментальных и теоретических этапах исследования, а также в обобщении, анализе и интерпретации результатов.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций

По содержанию диссертационной работы можно констатировать, что подходы и методы исследования выбраны корректно, в соответствии с поставленными задачами. Экспериментальные исследования выполнены с

применением современных методов анализа, включая термический анализ и микроскопию, а также ряд спектральных методов, что соответствует требованиям, предъявляемым к таковым, и свидетельствует об их достаточном научном уровне. Выводы по работе сделаны на основании полученных данных и являются обоснованными.

Апробация результатов работы

Основные научные результаты, полученные в данной диссертационной работе, отражены в 8 статьях в ведущих рецензируемых научных изданиях, входящих в Перечень ВАК и индексирующихся в международных базах цитирования Scopus и Web of Science, а также тезисах 9 докладов на профильных международных и российских, в том числе молодежных, конференциях.

Оценка содержания диссертации, ее завершенность

Диссертационная работа Ивановой Виктории Николаевны «Получение и исследование сенсорных свойств гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок и производных фталоцианина, пирена и фенилкумарина» характеризуется целостностью и направленностью исследований на решение поставленных задач. Работа имеет традиционную структуру, обладает внутренним единством и состоит из введения, трёх глав, заключения, включающего выводы по работе, а также списка цитируемой литературы. Работа изложена на 156 страницах машинописного текста, содержит 11 таблиц и 83 рисунка. Список литературы включает 324 наименования.

Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации.

Во введении автором хорошо обоснованы актуальность темы работы и выбор объектов исследования, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы цель, основные задачи работы, положения, выносимые на защиту, сведения о личном участии автора, апробации и публикациях по полученным результатам исследования.

В главе 1 автором приводится обзор литературы о современном состоянии исследований в выбранной предметной области и дается характеристика углеродных нанотрубок и способов их функционализации. Рассматриваются особенности и преимущества ковалентной и нековалентной модификации углеродных нанотрубок при получении соответствующих материалов. Отдельное внимание уделяется получению материалов с углеродными нанотрубками, содержащими привитые и адсорбированные фталоцианинаты металлов. Анализируется влияние способа получения материалов такого типа на их свойства, прежде всего сенсорные, в том числе и с позиции химизма взаимодействия аналита с материалом. В заключении автором делается некоторое обобщение и дается обоснование необходимости решения задач, поставленных в данном диссертационном исследовании.

Глава 2. Экспериментальная часть содержит информацию о перечне используемых химических реактивов и степени их чистоты, методах получения производных фталоцианина, кумарина и пирена, а также характеристиках индивидуальности полученных соединений. Существенная часть данного раздела посвящена подходам и методикам получения материалов на основе углеродных нанотрубок и соответствующих полиароматических соединений. В данной главе приведены сведения о методах физико-химических исследований, используемых в работе.

Глава 3. Обсуждение результатов включает в себя разделы, посвященные получению и исследованию, прежде всего изучению сенсорных свойств, различных материалов, синтезированных в данной работе. Так, автором были получены серии материалов путем нековалентной функционализации одностенных углеродных нанотрубок фталоцианинатами цинка и кобальта с различным количеством пиреновых заместителей, проведен сравнительный анализ адсорбционно-резистивного сенсорного отклика и показана закономерность изменения величины их сенсорного отклика на аммиак.

Далее автором получены и охарактеризованы новые гибридные материалы методом ковалентной и нековалентной функционализации углеродных нанотрубок (SWCNT) производными пирена и фенилкумарина. На примере материалов SWCNT с производными фенилкумарина автором показано, что степень функционализации 3D материала выше по сравнению с материалами, полученными методами ковалентной и нековалентной функционализации. При этом адсорбционно-резистивный сенсорный отклик материалов, полученных методом ковалентной функционализации SWCNT производными пирена и фенилкумарина, на аммиак в 2-6 раз выше по сравнению с сенсорным откликом для материалов, полученных методом нековалентной функционализации.

В заключении своего исследования автор переходит к новым 3D материалам с фталоцианинатами кремния, кобальта и цинка. Для получения материалов ею используются методы пришивки макроциклических молекул через линкерные группы, находящиеся в аксиальных заместителях, для фталоцианината кремния и линкерные группы, находящиеся в заместителях макрокольца, для фталоцианинатов кобальта и цинка. На основании результатов обширных исследований сенсорных свойств для полученных материалов делается вывод, что наибольшей чувствительностью к аммиаку и сероводороду обладают слои SWCNT/CoPc-3D, при этом предел обнаружения аммиака и сероводорода составил 0,06 и 0,02 м.д. соответственно. При этом для обнаружения аммиака сенсор может эффективно работать и в присутствии CO₂ или паров некоторых летучих органических соединений.

В выводах по исследованию обобщены основные результаты диссертационной работы, которые соответствуют поставленным цели и задачам исследования. Выводы следуют из полученных данных, являются обоснованными и взаимосвязанными.

В целом, диссертация производит благоприятное впечатление, но, вместе с тем, при ее прочтении возникают вопросы и замечания, которые, однако, не являются принципиальными и носят дискуссионный характер:

1) Автор в работе использует термин «гибридные материалы», но при этом, исходя из работы, при получении систем углеродная нанотрубка – органический компонент не происходит закономерного изменения структур компонентов, что свойственно для гибридных материалов. Как показала автор в своем исследовании, полученные ею системы характеризуются определенным уровнем физико-химических свойств, которые в совокупности обеспечивают использование этих материалов в качестве сенсоров, что в большей степени позволяет относить их к функциональным материалам, чем гибридным.

2) Во многих случаях при анализе сенсорного отклика для полученных материалов, автор не дает сравнения с собственным откликом, например, для металлофталоцианина, входящего в состав материала типа SWCNT/CoPc-3D. Учет наличия собственного сенсорного отклика компонентов системы, очевидно, необходим для корректной оценки ее совокупных сенсорных свойств. Наблюдается ли синергия свойств компонентов при включении их в материал по сравнению с их индивидуальным состоянием?

3) Выбор в качестве объекта исследования для получения материалов фталоцианината кремния в контексте настоящей работы требует дополнительных пояснений.

4) Проводилась ли оценка степени удерживания макроциклов в составе материалов при их нековалентном связывании с углеродными нанотрубками? В каком диапазоне соотношения макроцикл/носитель эта величина может считаться относительно постоянной?

5) В качестве ключевых методов идентификации получаемых материалов выбрана колебательная спектроскопия. Вместе с тем, анализ ИК- и КР-спектров приводится в основном на качественном уровне без проведения глубоких исследований изменений характеристических частот в спектре и построения каких-либо функциональных зависимостей, что в целом было бы весьма полезно для данной работы. Это же замечание можно отнести и к

результатам исследований методами микроскопии, используемыми в настоящей работе.

6) В экспериментальной части не представлена информация о подготовке проб и условиях проведения спектральных исследований, что затрудняет сравнение полученных в работе результатов между собой и данными, имеющимися в литературе.

7) В работе не приводятся сведения о равномерности распределения макроциклов по материалу, особенно это важно при нековалентной их иммобилизации в углеродных нанотрубках.

8) Может ли автор предположить механизмы процесса хемосорбции, обсуждаемого при анализе сенсорных свойств материала (на стр. 81-85 диссертации). Не ясно почему, по мнению автора работы, образование водородной связи аммиака с молекулой макроцикла преимущественно процессу молекулярного комплексообразования металл-лиганд. За счет чего достигается обратимость процесса взаимодействия сенсора с аналитом в данном случае? Не является ли наблюдаемое далее в работе снижение сенсорного отклика следствием насыщения реакционных центров металлофталоцианина за счет образования устойчивого молекулярного комплекса с аналитом? В этой связи, рассматривала ли автор возможность взаимодействия аммиака с двумя центрами сенсора? Наличие такой возможности косвенно подтверждают и результаты исследований влияния мешающих газов, представленные в настоящей работе.

9) В диссертации имеется небольшое количество опечаток, неудачных стилистических выражений и повторяющихся предложений.

Заключение

Диссертационная работа Ивановой Виктории Николаевны «Получение и исследование сенсорных свойств гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок и производных фталоцианина, пирена и фенилкумарина» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой автором решены актуальные научные задачи получения ряда

функциональных материалов, обладающих сенсорным откликом на летучие соединения. По научной новизне, актуальности, уровню и объему проведенных исследований, теоретической и практической значимости, достоверности полученных результатов диссертационная работа соответствует требованиям п.п. 9-11, 13, 14 Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор Иванова Виктория Николаевна заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Согласен на обработку персональных данных.

Официальный оппонент:

Вашурин Артур Сергеевич

доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия и 02.00.01 – Неорганическая химия), доцент

ведущий научный сотрудник Лаборатории
синтеза функциональных материалов и переработки
минерального сырья
ФГБУН Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН

119991. г. Москва, Ленинский проспект, 31

Тел.: +7 (495) 775-65-85 (доб. 1-12)

E-mail: vashurin@igic.ras.ru

19 мая 2025 г.

