

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

Одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) являются перспективным материалом для функциональных приложений. Поскольку тематика научных исследований таких материалов постепенно сдвигается в сторону их практического применения, то необходима разработка новых подходов к модификации свойств ОУНТ под определенные области применения. Одной из таких областей является газовая сенсорика. Для газовых сенсоров ОУНТ обладают некоторой ограниченной чувствительностью, хотя эта область очень интересна для применения последних. Одним из путей по преодолению ряда ограничений и повышению сенсорных характеристик является их функционализация. Наибольший интерес представляет функционализация полиароматическими молекулами, например, производными пирена, фенилкумарина, фталоцианинов металлов. Разнообразие таких соединений может значительно улучшить функциональные характеристики сенсоров, сделать их более чувствительными, быстрыми и стойкими к воздействию окружающей среды.

В этой связи работа Ивановой В.Н., посвященная получению новых гибридных материалов на базе УНТ и производных фталоцианина, пирена и фенилкумарина, **несомненно**, является актуальной.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения,

основных результатов и выводов, а также списка из 324 использованных литературных источников. Изложена на 156 страницах машинописного текста, содержит 83 рисунка, 11 таблиц.

В разделе Общая характеристика работы представлена актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы, методология и методы диссертационного исследования.

Первая глава посвящена анализу опубликованных литературных данных. Литературный обзор оставляет хорошее впечатление по глубине и широте анализа источников. Приведена краткая характеристика углеродных нанотрубок, методы получения гибридных материалов на их основе. Представлены результаты исследований по методам нековалентной и ковалентной функционализации углеродных нанотрубок. Представлен обзор сенсорных свойств гибридных материалов на базе углеродных нанотрубок и ароматических молекул, фталоцианинов металлов. В заключении к главе 1 сформулированы основные задачи работы.

Во второй главе представлена характеристика исходных реагентов, используемых при синтезе, основное и вспомогательное оборудование, методы физико-химического анализа (ИК-спектроскопия, элементный анализ, масс-спектрометрия MALDI-TOF, КР-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, растровая электронная микроскопия, термогравиметрия, и др.). Представлены методики получения гибридных материалов на базе ОУНТ и производных фталоцианина, пирена и фенилкумарина. Описаны методы исследования адсорбционно-резистивных сенсорных свойств полученных материалов.

В третьей главе представлены данные по исследованию гибридных материалов, полученных нековалентной функционализацией ОУНТ фталоцианинами цинка и кобальта; показано влияние типа функционализации ОУНТ производными пирена и фенилкумарина на

сенсорные свойства слоев гибридных материалов; получены 3D гибриды с ОУНТ и фталоцианинами и исследованы их сенсорные характеристики.

В разделе Заключение проведено обобщение полученных данных.

В разделе Основные результаты и выводы приведены выводы по всей работе.

Научная новизна и достоверность полученных результатов

Научная новизна заключается в создании новых гибридных материалов для газовых сенсоров с использованием нековалентной и ковалентной функционализации углеродных нанотрубок с производными пирена, фенилкумарина, фталоцианинов кремния, цинка и кобальта. Получены зависимости о влиянии числа пиреновых заместителей (от 0 до 4) в функционализированных ОУНТ на сенсорный отклик слоев гибридных материалов по отношению к аммиаку. Впервые установлена корреляция между степенью функционализации углеродных нанотрубок и величиной сенсорного отклика их гибридных пленок на аммиак.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Эксперименты выполнены на высоком уровне с использованием современных физико-химических методов: ИК-спектроскопии, КР-спектроскопии, ТГА, СЭМ, ПЭМ, MALDI-TOF и других. Используемые 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. 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. Выводы по работе соответствуют содержанию диссертации, не противоречат литературным данным, на которые имеются соответствующие ссылки в тексте диссертации,

и базируются на результатах экспериментов и моделирования (например, моделирование положений молекулы аммиака при адсорбции на поверхности гибридного материала SWCNT(10,0)/py-nopcov).

Практическая значимость работы

Полученные результаты могут быть использованы в технологии создания газовых сенсоров аммиака. Разработанные подходы получения гибридных материалов на базе одностенных углеродных нанотрубок 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 Ивановой В.Н. результаты имеют высокое теоретическое и практическое значение для развития научных исследований по синтезу гибридных и композиционных материалов на базе полиароматических соединений функционального назначения и углеродных наноматериалов. Соискателем предложены новые фундаментальные подходы к функционализации одностенных углеродных нанотрубок фталоцианинами Zn(II) и Co(II). Установлены оригинальные закономерности изменения отклика пленок гибридных при сорбции аммиака из воздушной среды с различной относительной влажностью воздуха и также при температуре. Используемые методы синтеза тонких пленок гибридных материалов могут использоваться для масштабирования данного процесса в промышленности.

Подходы к созданию гибридных материалов на базе производных фталоцианина, пирена, фенилкумарина 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, в задачах анализа газов выделяемых почвами, а также в ветеринарии.

Важность работы и полученных результатов для науки в определенной степени подтверждается публикациями в высокорейтинговых журналах, таких как Applied Surface Science, Molecules, Sens. Actuators B Chem., Dyes Pigm., Chemosensors и других. Материалы диссертации опубликованы в 8 печатных работах в международных научных журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science и всесторонне апробированы на всероссийских и международных конференциях (9 тезисов).

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертационной работы. Оформление диссертации и автореферата соответствует установленным требованиям; работа изложена логично и оформлена аккуратно.

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

1. Стр. 74. Указано, что «Соотношение интенсивностей полос I_D/I_G увеличилось с 0,04 в спектре исходных SWCNT до 0,071-0,075 в спектре SWCNT, функционализированных производными ZnPc». Не понятно, может ли данное изменение I_D/I_G быть вызвано ультразвуковой обработкой, а не только функционализацией ОУНТ производными ZnPc?

2. Значительную роль в формировании относительной чувствительности газовых сенсоров играет толщина пленки и доступность всех ее участков для сорбции аммиака. Различалась ли толщина и морфология пленок гибридных материалов на базе ОУНТ, исследуемых в работе? Могло ли это повлиять на характеристики сенсоров?

3. В работе много обсуждается изменение времени отклика/времени регенерации сенсоров при использовании различных гибридных материалов, однако не проведено сравнение этих характеристики и самого отклика S_{resp} с

ними. Как взаимосвязаны эти характеристики? Может ли повышение одной характеристики улучшать другую или наоборот снижать? Например, было указано, что «Время отклика уменьшается с увеличением количества пиреновых заместителей в ZnPc гибридного материала», но не указано как меняется ли при этом S_{resp} .

4. Стр. 109. В работе указано, что у 3D-гибридных материалов удельная площадь поверхности выше, чем у исходных ОУНТ. Вносит ли это существенный вклад в повышение характеристик сенсоров или большее значение имеет химический состав поверхности гибридов, нежели их текстурные характеристики?

5. Стр. 118. Для 3D-материалов указано, что увеличение относительной влажности воздуха не оказывает заметного влияния на времена отклика и регенерации сенсора, хотя отклик изменился с увеличением влажности. Причина данного эффекта не указана.

Замечания по тексту работы:

1. Погрешность измерения температуры, при которой проводили испытания датчиков приведена, а для относительной влажности воздуха она отсутствует (стр. 79).
2. Во всей работе характеристика сенсора «предел обнаружения» употребляется 25 раз, но формула, в соответствии с которой проводили ее расчет, не приведена.
3. Стр. 86: «...регистрируемого».

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.

В целом, диссертационная работа Ивановой Виктории Николаевны «Получение и исследование сенсорных свойств гибридных материалов на

основе углеродных нанотрубок и производных фталоцианина, пирена и фенилкумарина» представляет завершённую научно-исследовательскую работу, которая соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия.

По своей новизне и актуальности полученных результатов, уровню обсуждения и практической значимости, представленная диссертационная работа полностью соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям, представленным на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Иванова Виктория Николаевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Ивановой Викторией Николаевной, и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент:

Ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией химической технологии функциональных материалов Новосибирского государственного технического университета, доктор химических наук (2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ)

Баннов Александр Георгиевич _____

23.05.2025

Контактные данные: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский государственный технический университет», 630073, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса 20, 5 корпус, тел. 8-383-346-08-01, e-mail: bannov_a@mail.ru; bannov@corp.ntu.ru

ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ
Начальник отдела кадров
ФГБОУ ВО НГТУ

