

На правах рукописи



ИВАНОВА Виктория Николаевна

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ
ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОТРУБОК И ПРОИЗВОДНЫХ ФТАЛОЦИАНИНА, ПИРЕНА
И ФЕНИЛКУМАРИНА**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель

доктор химических наук, профессор РАН Басова Тамара Валерьевна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук **Баннов Александр Георгиевич**
ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный технический университет»,
ведущий научный сотрудник

доктор химических наук, доцент **Вашурин Артур Сергеевич**
ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, г. Москва, ведущий научный сотрудник

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный университет»

Защита состоится «18» июня 2025 г. в 10.00 час.
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Академика Лаврентьева, д. 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:
<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovets/>

Автореферат разослан «15» апреля 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук,
доцент



А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Углеродные нанотрубки (CNT) являются важным классом неорганических материалов, привлекая значительный исследовательский интерес, в первую очередь благодаря своим уникальным электронным, проводящим и структурным свойствам. Вследствие Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий CNT склонны к неконтролируемой агрегации в суспензиях и, как следствие, к образованию пучков, что затрудняет изучение многих свойств CNT в виде тонких слоев. Для преодоления неконтролируемой агрегации и улучшения сенсорных характеристик CNT, таких как предел обнаружения, чувствительность, селективность и т.д., прибегают к нековалентной и ковалентной функционализации нанотрубок различными классами соединений, среди которых особое внимание уделяют полиароматическим молекулам, например, производным пирена, фенилкумарина, фталоцианинов металлов. Большое разнообразие полиароматических соединений и синтетических подходов к ковалентной и нековалентной функционализации углеродных нанотрубок позволяет получать материалы с заданными свойствами.

Среди полиароматических соединений большой интерес представляют фталоцианины металлов (MPc). Возможность варьирования заместителей во фталоцианиновом кольце позволяет использовать многочисленные способы ковалентной и нековалентной функционализации углеродных нанотрубок для получения новых гибридных материалов. Фталоцианины обладают высокой термической и химической стабильностью и проявляют значительный адсорбционно-резистивный сенсорный отклик при взаимодействии как с электронодонорными, так и с электроакцепторными газами. Однако MPc обладают низкой проводимостью, что ограничивает их применение в портативных устройствах для определения различных газов. Сочетание свойств углеродных нанотрубок (квазиодномерная электронная структура, более высокая проводимость по сравнению с фталоцианинами, большая площадь поверхности) и MPc (высокая чувствительность к различным газам-аналитам) приводит к созданию уникальных адсорбционно-резистивных газочувствительных систем.

Другим интересным классом наноуглеродных материалов являются 3D структуры на основе углеродных нанотрубок, перекрестно сшитых через различные молекулы-линкеры, в качестве которых также часто используются полиароматические молекулы. Предполагается, что получение 3D наноуглеродных структур окажет существенное влияние на свойства функциональных материалов на основе нанотрубок: растворимость, электропроводность, пористость и площадь удельной поверхности. Как следствие, такие 3D ансамбли CNT будут обладать интересными морфологическими, электрическими, адсорбционными и

сенсорными свойствами. В связи с этим исследование 3D материалов на основе углеродных нанотрубок представляет большой интерес ввиду возможности их использования в качестве более чувствительных адсорбционно-резистивных газовых сенсоров, чем сенсоры на основе исходных углеродных наноматериалов.

Степень разработанности темы исследования. Исследование и применение материалов на основе углеродных нанотрубок является широко развивающимся направлением в химии и материаловедении, а количество публикаций, посвященных получению новых материалов на основе CNT, исследованию их механических, проводящих, адсорбционных и сенсорных свойств неизменно увеличивается с каждым годом. В частности, количество публикаций, посвященных исследованию сенсорных свойств материалов на основе CNT, только в 2023 году составило более 1,5 тысяч. В литературе большое внимание уделяют получению гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок и фталоцианинов металлов. По сравнению с исходными нанотрубками гибридные материалы обладают лучшей диспергируемостью в растворе, что позволяет получать более однородные слои, обладающие улучшенными сенсорными характеристиками, такими как чувствительность, предел обнаружения и селективность. Гибридные материалы получают как нековалентной, так и ковалентной функционализацией нанотрубок. При нековалентном способе функционализации полиароматические молекулы связываются с углеродными нанотрубками посредством π - π -взаимодействий и ван-дер-ваальсовых контактов. Среди подходов для ковалентной функционализации CNT производными фталоцианинов наиболее часто используется реакция ацилирования. Другим способом получения материалов CNT-MPC является реакция циклоприсоединения, а именно реакция диполярного циклоприсоединения азометинида, модификация CNT функциональными группами (чаще всего $-N_3$ группами) с последующими реакциями амидирования, Соногашеры или Сузуки. Благодаря высокой проводимости гибридные материалы на основе CNT и MPC активно применяются в качестве адсорбционно-резистивных сенсоров на такие газы, как NH_3 , H_2S , NO_x , Cl_2 и другие. Несмотря на большое количество работ по исследованию сенсорных свойств производных фталоцианинов металлов и других полиароматических молекул, а также их гибридных материалов с углеродными нанотрубками, систематические исследования влияния молекулярной структуры молекул, которые используются для функционализации, на сенсорные свойства немногочисленны. В литературе практически отсутствуют работы по исследованию влияния типа функционализации углеродных нанотрубок различными молекулами на сенсорные свойства получаемых гибридных материалов. В литературе также крайне мало работ по получению и исследованию сенсорных свойств

3D материалов на основе CNT, в которых в качестве молекул-линкеров используются полиароматические молекулы.

Цель работы: получение и исследование сенсорных свойств гибридных материалов на основе одностенных углеродных нанотрубок (SWCNT) и производных фталоцианина, пирена и фенилкумарина.

Для достижения цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Получение гибридных материалов нековалентной функционализацией SWCNT производными ZnPc, содержащими 0, 1, 2 и 4 пиреновых заместителя (py), и производными CoPc, содержащими 1 и 16 пиреновых фрагментов, и их исследование методами СЭМ, ПЭМ, ИК-, КР-спектроскопии, ЭСП, ИСП-АЭС и ТГА.

2. Проведение сравнительного анализа адсорбционно-резистивного сенсорного отклика на аммиак гибридных материалов SWCNT/ZnPc- n *py ($n = 0, 1, 2, 4$) и SWCNT/CoPc- n *py ($n = 1, 16$) и исследование влияние количества пиреновых фрагментов во фталоцианиновом кольце на сенсорный отклик гибридных материалов.

3. Получение гибридных материалов ковалентной и нековалентной функционализацией SWCNT производными пирена (py), фенилкумарина (PhC1, PhC2), фталоцианинов кремния (SiPc), кобальта (CoPc) и цинка (ZnPc) и их исследование методами СЭМ, ПЭМ, ИК-, КР-спектроскопии, ЭСП и ТГА.

4. Проведение сравнительного анализа адсорбционно-резистивного сенсорного отклика слоев полученных гибридных материалов на аммиак и сероводород и исследование влияния типа функционализации (нековалентный, ковалентный) SWCNT на их сенсорные свойства.

Научная новизна. Методом нековалентной и ковалентной функционализации углеродных нанотрубок получены новые гибридные материалы SWCNT с производными пирена, фенилкумарина, фталоцианинов кремния, цинка и кобальта. На примере гибридных материалов SWCNT с фталоцианинами цинка с различным количеством пиреновых заместителей (от 0 до 4) показано, что с увеличением числа пиреновых заместителей в молекуле фталоцианина цинка наблюдается рост сенсорного отклика слоев гибридных материалов на аммиак. Установлено, что на сенсорный отклик слоев гибридных материалов влияет как природа полиароматической молекулы, так и тип функционализации. Найдена корреляция между степенью функционализации углеродных нанотрубок и величиной сенсорного отклика их слоев на аммиак. На примере углеродных нанотрубок с производными пирена и фенилкумарина показано, что гибридные материалы, полученные методом ковалентной функционализацией углеродных нанотрубок, обладали большей степенью функционализации и большим сенсорным откликом на аммиак, чем гибридные материалы, полученные методом нековалентной

функционализации. Установлено, что наибольшим сенсорным откликом обладали 3D гибридные материалы. Показано, что среди 3D гибридных материалов наиболее высоким сенсорным откликом на аммиак и сероводород обладал 3D материал SWCNT/CoPc-3D, в котором в качестве молекулы-линкера выступал фталоцианин кобальта с заместителями во фталоцианиновом кольце. Величина сенсорного отклика слоев SWCNT/CoPc-3D на аммиак была в 15-37 раз выше, чем отклик слоев исходных нанотрубок. Предел обнаружения аммиака составил 62 ppb, предел обнаружения сероводорода 18 ppb.

Теоретическая и практическая значимость. Выявлены закономерности изменения сенсорных свойств гибридных материалов в зависимости от природы полиароматической молекулы и типа функционализации углеродных нанотрубок этими молекулами. Это позволит целенаправленно выбирать методологию (тип функционализации) и исходные компоненты (полиароматические молекулы) для создания активных слоев с заданными сенсорными свойствами. Показана возможность применения гибридных материалов на основе SWCNT и полиароматических молекул в качестве активных слоев адсорбционно-резистивных сенсоров для определения низких концентраций аммиака и сероводорода (вплоть до 1-2 ppb) в присутствии диоксида углерода и паров ряда органических растворителей.

Методология и методы исследования. Методология исследования включала в себя получение гибридных материалов ковалентной и нековалентной функционализацией SWCNT производными фталоцианина, пирена и фенилкумарина, характеризацию полученных гибридных материалов и их слоев, исследование их адсорбционно-резистивного сенсорного отклика на аммиак и сероводород в интервале концентраций 1 - 50 ppb. Исследование полученных материалов и их слоев осуществлялось методами электронной микроскопии, колебательной спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения, атомно-эмиссионной спектроскопии и термogrавиметрического анализа.

На защиту выносятся:

- получение гибридных материалов методом ковалентной и нековалентной функционализации одностенных углеродных нанотрубок производными пирена, фенилкумарина и фталоцианина;
- данные по исследованию адсорбционно-резистивного сенсорного отклика слоев полученных гибридных материалов на аммиак и сероводород;
- результаты сравнительного анализа сенсорных свойств слоев гибридных материалов, полученных ковалентной и нековалентной функционализацией одностенных углеродных нанотрубок.

Личный вклад автора. Автором был проведен анализ большого количества литературных данных по теме диссертации. Автор самостоятельно синтезировал гибридные материалы, получал слои гибридных материалов и исследовал их адсорбционно-резистивные сенсорные свойства, проводил подготовку образцов для физико-химических методов анализа. Полиароматические молекулы для функционализации углеродных нанотрубок были синтезированы коллегами из Технического университета г. Гебзе (Турция), однако их идентификация и характеристика были выполнены в ходе совместной работы. Автор принимал участие в постановке цели и задач исследования, обработке полученных спектральных и расчетных данных, в обсуждении результатов работы, формулировке выводов, подготовке тезисов докладов. Обобщение полученных данных, подготовка статей по теме диссертации проводились совместно с научным руководителем и соавторами.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на V Школе-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» (ICFM-2019) (Новосибирск, 2019), Всероссийской конференции с международным участием «Химия элементоорганических соединений и полимеров 2019» (INEOS-2019) (Москва, 2019), 58-я международной научной студенческой конференции (МНСК-2020) (Новосибирск, 2020), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2020), IV Международном симпозиуме современное материаловедение в рамках XX Ежегодной молодежной конференции с международным участием ИБХФ РАН-ВУЗы (MMS-2020) (Москва, 2020), VIII Всероссийской школе-конференции молодых ученых «Органические и гибридные наноматериалы» (Иванова, 2021), the XII International conference on chemistry for young scientists (Mendeleev 2021)» (Санкт-Петербург, 2021), VI Школе-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» (ICFM-2022) (Новосибирск, 2023), XIII Всероссийской конференции с международным участием "Химия твердого тела и функциональные материалы - 2024" (Санкт-Петербург, 2024).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 статей в международных научных журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science, и 9 тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

Степень достоверности результатов исследования. Достоверность представленных результатов обеспечена высоким методическим уровнем проведения работы, применением комплекса высокочувствительных физико-химических методов исследования, таких как колебательная спектроскопия (ИК и КР), электронная спектроскопия поглощения,

термогравиметрия, ИСП-АЭС и микроскопия (СЭМ, ПЭМ), а также согласованностью с данными исследований других авторов. Публикации в рецензируемых международных журналах и обсуждение полученных результатов на российских и международных научных конференциях также подтверждают достоверность представленных данных.

Соответствие специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа соответствует п. 1. «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик»; п. 9. «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции» паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

Структура и объем работы. Работа изложена на 156 страницах, содержит 83 рисунка и 11 таблиц. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и выводов, а также списка литературы, содержащего 324 ссылки. Работа выполнялась в соответствии с планом НИР ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск). Результаты исследования были отмечены именной стипендией Правительства Новосибирской области (2024 г.) и стипендией имени академика А.В. Николаева за успехи в научной работе (2023-2024 уч. г.).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Введение включает в себя обоснование актуальности темы исследования, новизну работы с точки зрения ее теоретической и практической значимости, формулировку цели и задач исследования, положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации посвящена обзору литературы, в частности, кратко рассмотрены характеристики углеродных нанотрубок и их гибридных материалов, а также методы их исследования. Особое внимание уделено рассмотрению соединений, которые применяют для функционализации CNT, и методам функционализации. Более подробно рассмотрены гибридные материалы CNT с фталоцианинами металлов. Кроме того, проведен анализ работ, которые посвящены исследованию сенсорных свойств слоев гибридных материалов на основе нанотрубок и ароматических молекул и природы их взаимодействия с молекулами аналитов.

Во **второй главе** описаны методики получения фталоцианинов Co(II), Zn(II) и Si(IV), производных пирена и фенилкумарина и их гибридных материалов с SWCNT. Дано описание физико-химических методов исследования полученных соединений и их гибридных материалов. В

качестве методов идентификации фталоцианинов и производных пирена и кумарина использовались элементный анализ, ИК- и КР-спектроскопия, электронная спектроскопия поглощения (ЭСП), ^1H -ЯМР, ^{13}C -ЯМР, масс-спектрометрические измерения. Для характеристики гибридных материалов применяли методы ЭСП, ИК- и КР-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), термогравиметрического анализа (ТГА) и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). Описан метод получения слоев гибридных материалов и измерения их адсорбционно-резистивного сенсорного отклика.

Третья глава посвящена обсуждению полученных результатов и состоит из трех частей. Первая часть посвящена описанию гибридных материалов, полученных методом нековалентной функционализации SWCNT фталоцианинами Zn(II) и Co(II), содержащими различное количество пиреновых заместителей, и исследованию влияния количества этих заместителей на сенсорные свойства гибридных материалов. Во второй части описано исследование влияния типа функционализации SWCNT на сенсорные свойства слоев гибридных материалов, в которых в качестве полиароматических молекул выбраны производные пирена и фенилкумарина. В третьей части рассмотрены 3D гибридные материалы, полученные перекрестным «сшиванием» SWCNT фталоцианинами Si(IV), Co(II) и Zn(II).

Гибридные материалы, полученные методом нековалентной функционализации SWCNT фталоцианинами цинка и кобальта. Влияние количества пиреновых заместителей на сенсорные свойства гибридных материалов

Получены гибридные материалы SWCNT/ZnPc- n *ру ($n = 0, 1, 2, 4$) и SWCNT/CoPc- n *ру ($n = 1, 16$) нековалентной функционализацией SWCNT фталоцианинами цинка, содержащими от 0 до 4 пиреновых заместителей, и фталоцианинами кобальта, содержащими один и шестнадцать пиреновых фрагментов (рис. 1). Для подтверждения функционализации углеродных нанотрубок фталоцианинами цинка использовали КР-спектроскопию. На рис. 2 показаны КР-спектры SWCNT/ZnPc- n *ру в сравнении со спектрами исходных SWCNT. D и G-полосы в спектрах всех гибридных материалов, а также исходных нанотрубок наблюдались в области 1343 и 1590 см^{-1} соответственно. Отношение интенсивностей полос D к G (I_D/I_G) используют для контроля дефектности нанотрубок и модификации их поверхности различными молекулами и функциональными группами. Отношение I_D/I_G увеличилось с $0,04$ в спектре исходных SWCNT до $0,071$ - $0,075$ в спектрах SWCNT/ZnPc- n *ру, что свидетельствует об увеличении дефектности структуры за счет адсорбции фталоцианина на поверхности SWCNT. В КР-

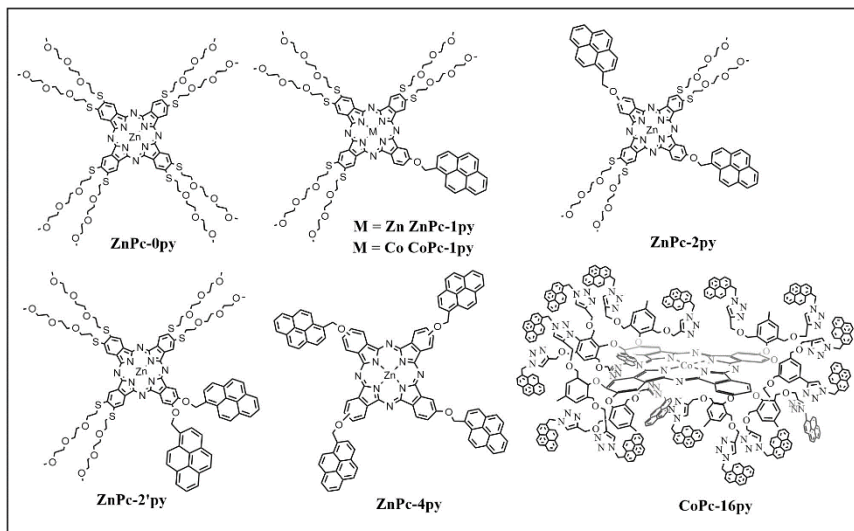


Рисунок 1. Фталоцианины цинка и кобальта, используемые для получения гибридных материалов методом нековалентной функционализации SWCNT.

в спектрах гибридных материалов также присутствуют полосы, соответствующие колебаниям связей в молекулах ZnPc (вставка на рис. 2). Функционализация SWCNT производными ZnPc косвенно подтверждалась с помощью СЭМ. На изображениях для всех гибридных материалов SWCNT/ZnPc-n*py (рис. 3) на поверхности нанотрубок видны равномерно распределенные агрегаты из молекул фталоцианина (вставка рис. 3в).

Количество ZnPc на поверхности нанотрубок определяли методом ИСП-АЭС по содержанию Zn в гибридном материале. Количество молекул ZnPc выше в случае ZnPc, содержащих пиреновые заместители, чем в случае ZnPc, содержащего только полиоксикалькильные цепи, однако корреляции между количеством адсорбированного фталоцианина и числом пиреновых заместителей обнаружено не было.

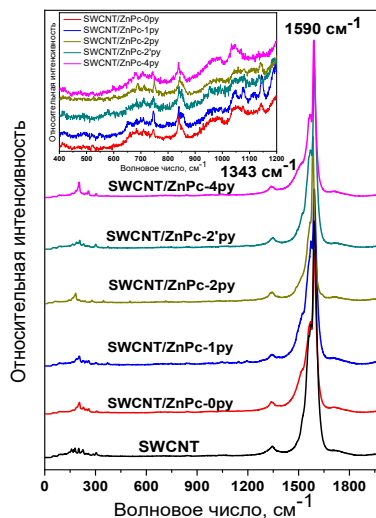


Рисунок 2. КР-спектры SWCNT и гибридных материалов SWCNT/ZnPc-n*py.

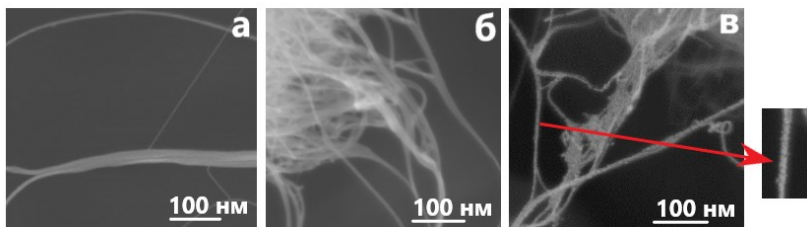


Рисунок 3. СЭМ изображения исходных SWCNT (а) и гибридных материалов SWCNT/ZnPs-0py (б) и SWCNT/ZnPs-4py (в).

Адсорбционно-резистивные сенсорные свойства слоев гибридных материалов исследовались посредством регистрации изменения электрического сопротивления сенсорных слоев при изменении состава газовой смеси в измерительной ячейке. Слои гибридных материалов получали центрифугированием их суспензий при фиксированных параметрах: объем аликвоты (15 мкл), скорость вращения подложки (2000 об/мин) и время вращения (60 с). Слои наносили на стеклянные подложки с Pt встречно-штыревыми электродами (рис. 4б). Далее подложка 7 (рис. 4а) помещалась в камеру 6 и осуществлялась продувка ячейки воздухом. Затем осуществлялся напуск газа-аналита 1 в общий поток газа-носителя 2 в течение 30 с. После ячейка продувалась током воздуха до возвращения сопротивления к исходному значению. Концентрация газа-аналита (аммиак, сероводород) контролировалась с помощью расходомеров 3. Измерения проводились при постоянном напряжении 10 В. Пределы обнаружения слоев гибридных материалов рассчитывали, как $3 \cdot \sigma / m$, где m – наклон калибровочного графика зависимости сенсорного отклика от концентрации в линейном диапазоне, σ – стандартное отклонение сенсорного отклика. Расчет проводился по данным для серии из 5 одинаковых слоев.

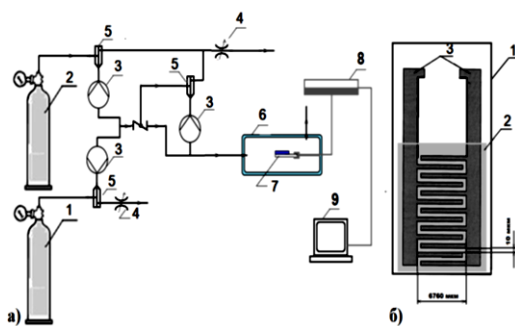


Рисунок 4. Схема установки для измерения сенсорного отклика (а): 1 – баллон с газом-аналитом, 2 – баллон с газом-разбавителем (воздухом), 3 – расходомер, 6 – ячейка, 7 – подложка, 8 – электрометр Keithley 236, 9 – компьютер. Схема подложки (б): 1 - стеклянная основа, 2 – чувствительный слой, 3 – платиновые встречно-штыревые электроды.

Все исследованные слои проявляли обратимый сенсорный отклик при комнатной температуре (рис. 5а). На рис. 5б представлены зависимости величины сенсорного отклика слоев (S_{resp}) SWCNT/ZnPc-n*py от концентрации аммиака; $S_{\text{resp}} = \frac{(R_i - R_0)}{R_0} \times 100\%$, где R_i – текущее сопротивление слоя при определенной концентрации газа-аналита, а R_0 – исходное сопротивление активного слоя до напуска газа-аналита. Показано, что величина сенсорного отклика на аммиак увеличивается в ряду SWCNT < SWCNT/ZnPc-0py < SWCNT/ZnPc-1py < SWCNT/ZnPc-2py < SWCNT/ZnPc-4py.

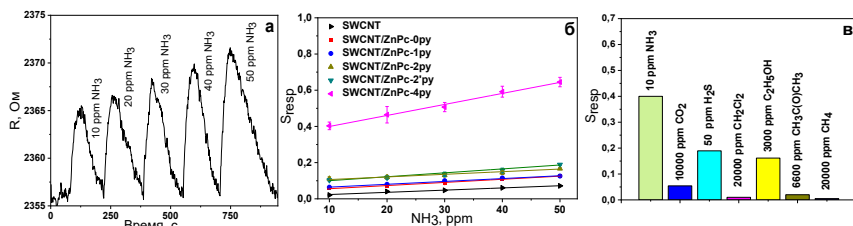


Рисунок 5. (а) – Адсорбционно-резистивный сенсорный отклик слоя SWCNT/ZnPc-4py на NH₃ (1-50 ppm). (б) – Зависимость сенсорного отклика SWCNT и гибридных материалов SWCNT/ZnPc-n*py (n = 0, 1, 2, 4) от концентрации NH₃ (10-50 ppm). (в) – Сенсорный отклик слоев SWCNT/ZnPc-4py на различные газы и пары летучих органических соединений.

На примере SWCNT/ZnPc-4py было показано, что изученные слои обладают низким пределом обнаружения NH₃, равным 0,4 ppm, что ниже предельно допустимой концентрации (ПДК) аммиака в воздухе рабочей зоны (28 ppm), согласно ГОСТ 12.1.005-88, и ниже содержания аммиака в выдыхаемом воздухе здорового человека (1 ppm). Также слои SWCNT/ZnPc-4py обладали малым временем регенерации 136 с при 50 ppm. Для исследования возможности селективности определения аммиака проводили измерения сенсорного отклика слоев SWCNT/ZnPc-4py на H₂S, CO₂ и пары летучих органических соединений (ЛОС) (рис. 5в). Было показано, что среди данных аналитов только H₂S является мешающим газом, поскольку сенсорный отклик на 10 ppm NH₃ был лишь в 2,4 раза выше, чем на 50 ppm H₂S.

Получены гибридные материалы на основе SWCNT и фталоцианинов кобальта CoPc-16py, содержащего шестнадцать пиреновых фрагментов, и CoPc-1py, содержащего один пиреновый заместитель (рис. 1). Обнаружено, что сенсорный отклик слоев SWCNT/CoPc-1py в 3-4 раза выше, чем у SWCNT/ZnPc-1py (рис. 6б). Показано, что увеличение количества пиреновых фрагментов в макрокольце CoPc гибридного материала до 16 (SWCNT/CoPc-16py) приводит к уменьшению пределов обнаружения NH₃ по сравнению с SWCNT/CoPc-1py у в 5 раз (рис. 6в) до 0,01 ppm.

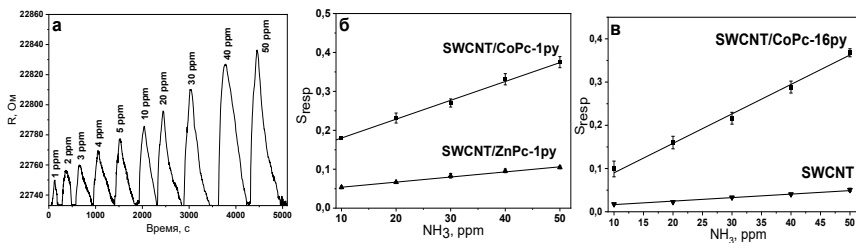


Рисунок 6. (а) – Сенсорный отклик слоев SWCNT/CoPc-1py на NH₃ (1-50 ppm).
 (б) - Зависимость сенсорного отклика слоев SWCNT/ZnPc-1py и SWCNT/CoPc-1py от концентрации NH₃ (10-50 ppm). (в) - Зависимость сенсорного отклика SWCNT и гибридного материала SWCNT/CoPc-16py от концентрации NH₃ (10-50 ppm).

Исследование влияния типа функционализации SWCNT производными пирена и фенилкумарина на сенсорные свойства слоев гибридных материалов

Получены новые гибридные материалы методами нековалентной («noncov») (SWCNT/py-noncov, SWCNT/PhC2-noncov) и ковалентной функционализации («cov») (SWCNT/PhC1-cov) SWCNT производными пирена (py, py2) и фенилкумарина (PhC1, PhC2). Ковалентная функционализация углеродных нанотрубок, предварительно модифицированных азидными группами (SWCNT-N₃), проводилась по реакции азид-алкинового циклоприсоединения Хьюсена. Для получения SWCNT/PhC1-cov использовалось производное фенилкумарина (PhC1), содержащее одну алкинильную группу (рис. 7). Для получения 3D материалов SWCNT/py2-3D и SWCNT/PhC2-3D перекрестным «сшиванием» нанотрубок в качестве молекул-линкеров использовались

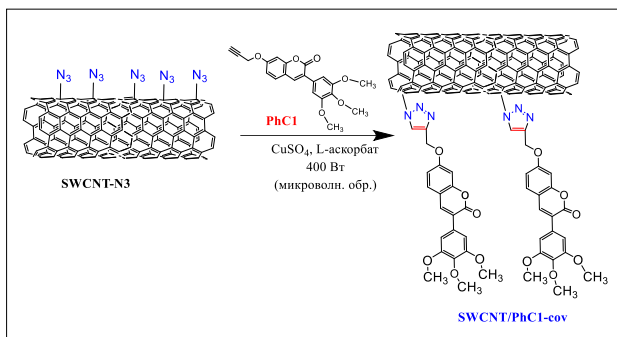


Рисунок 7. Схема получения SWCNT/PhC1-cov.

производные пирена (py2) и кумарина (PhC2), содержащие по две алкильные группы (рис. 8).

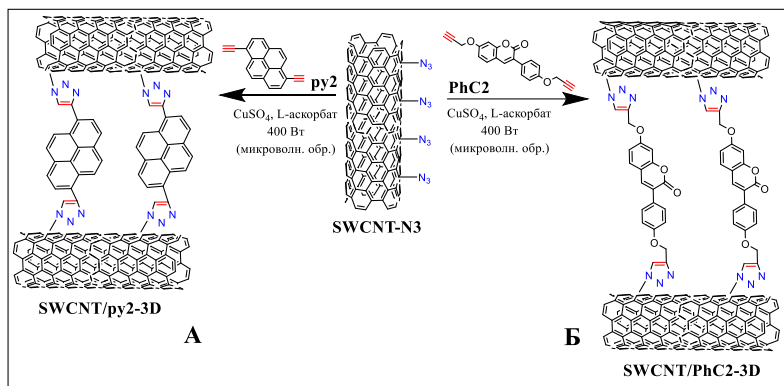


Рисунок 8. Схема получения 3D гибридных материалов SWCNT с производными пирена (А) и фенилкумарина (Б).

Для подтверждения образования ковалентной связи между углеродными нанотрубками и молекулами производных пирена и фенилкумарина использовали методы РФЭС, ИК, КР-спектроскопии. На рис. 9 для примера представлены ИК-спектры углеродных нанотрубок, PhC1, PhC2 и их гибридных материалов, полученных различными методами. В спектрах PhC1 и PhC2 полосы в области 1620-1470 см⁻¹ соответствуют колебаниям двойных связей в ароматическом кольце, а полосы при 1700 см⁻¹ валентным колебаниям С=О групп. В спектрах производных фенилкумарина наблюдаются полосы при 3248, 2115 и 655-710 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям С-Н в -С≡С-Н группе и -С≡С- и деформационным колебаниям -С≡С-Н группы соответственно. Эти колебания, а также валентные колебания азидной группы -N=N⁺=N- в SWCNT-N₃ исчезают в ИК-спектрах гибридных материалов SWCNT/PhC2-3D. В РФЭС-спектрах N1s гибридных материалов, полученных ковалентной функционализацией SWCNT, наблюдаются пики азота,

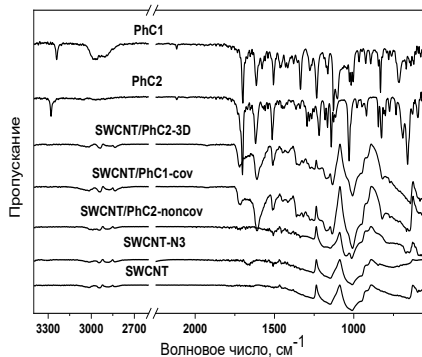


Рисунок 9. ИК-спектры SWCNT, SWCNT-N₃, PhC1, PhC2 и гибридных материалов с производными кумарина, полученных различными методами.

SWCNT, наблюдаются пики азота, 14

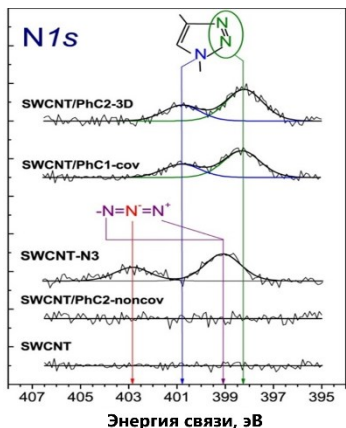


Рисунок 10. РФЭС-спектры N1s исходных SWCNT, SWCNT-N3 и гибридных материалов с производными фенилкумарина.

поверхности нанотрубок. Аналогичные изменения наблюдались и в спектрах гибридных материалов с производными пирена.

Для определения степени функционализации углеродных нанотрубок

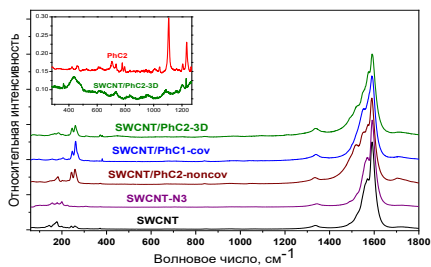


Рисунок 11. КР-спектры исходных SWCNT, SWCNT-N3 и гибридных материалов с производными фенилкумарина в диапазоне 70-1800 см^{-1} .

производными фенилкумарина и пирена применяли ТГА. По величинам потери массы SWCNT и гибридных материалов при 750 $^{\circ}\text{C}$ рассчитывалась степень функционализации как молярная доля полиароматических молекул в гибридном материале по формуле $\varphi = [\omega/M_1] / [(\omega/M_1) + (100-\omega)/M_2]$, где M_1 – молярная масса полиароматической молекулы, ω – процентная концентрация полиароматического соединения, M_2 – атомная масса углерода (табл. 1). Показано, что степень функционализации SWCNT молекулами производных пирена и кумарина выше в случае гибридных материалов, полученных методом ковалентной функционализации, при этом максимальной степенью функционализации обладали 3D гибридные материалы.

относящиеся к триазольному кольцу, при этом исчезают пики азота, относящиеся к азидным группам нанотрубок SWCNT-N3 (рис. 10).

КР-спектры (рис. 11) гибридных материалов содержат характерные для нанотрубок D и G-полосы в области 1340 и 1590 см^{-1} соответственно. Отношение I_D/I_G в спектре исходных углеродных нанотрубок имеет значение 0,04, в то время как для гибридных материалов SWCNT/PhC2-noncov, SWCNT/PhC1-cov и SWCNT/PhC2-3D составляет 0,07, 0,08 и 0,09 соответственно. Рост отношения интенсивностей I_D/I_G свидетельствует об увеличении дефектности структуры SWCNT после присоединения производных фенилкумарина к

производными фенилкумарина и пирена применяли ТГА. По величинам потери массы SWCNT и гибридных материалов при 750 $^{\circ}\text{C}$ рассчитывалась степень функционализации как молярная доля полиароматических молекул в гибридном материале по формуле $\varphi = [\omega/M_1] / [(\omega/M_1) + (100-\omega)/M_2]$, где M_1 – молярная масса полиароматической молекулы, ω – процентная концентрация полиароматического соединения,

Таблица 1

Сравнительная таблица величин степени функционализации гибридных материалов и сенсорного отклика на аммиак (30 ppm)

Материал	ϕ , %	S_{resp} 10 ppm	$S_{\text{resp}}/S_{\text{resp}}(\text{SWCNT})$ 10 ppm
SWCNT/PhC2-noncov	0,8	0,09	4
SWCNT/PhC1-cov	2,7	0,22	10
SWCNT/PhC2-3D	4,4	0,53	25
SWCNT/py-noncov	1,3	0,11	5
SWCNT/py2-3D	4,4	0,22	10

Зависимость сенсорного отклика от концентрации аммиака слоев гибридных материалов с производными пирена и фенилкумарина представлена на рис. 12. Сенсорный отклик гибридных материалов на аммиак в 2,5-25 раз выше по сравнению с сенсорным откликом исходных углеродных нанотрубок. При сравнении величин сенсорного отклика SWCNT/py2-3D и SWCNT/py-noncov (рис. 12а), а также SWCNT/PhC2-3D, SWCNT/PhC1-cov и SWCNT/PhC2-noncov (рис. 12б) обнаружено, что слои гибридных материалов, полученных методом ковалентной функционализации SWCNT, проявляют большую чувствительность к аммиаку, чем гибридные материалы, полученные методом нековалентной функционализации. Необходимо отметить, что величина сенсорного отклика коррелирует с количеством молекул производного фенилкумарина или пирена, адсорбированных на поверхности углеродных нанотрубок, то есть со степенью функционализации углеродного материала ϕ (табл. 1). Чем больше степень функционализации, тем больше величина сенсорного отклика на аммиак, что может быть связано с большим количеством центров адсорбции молекул-аналитов.

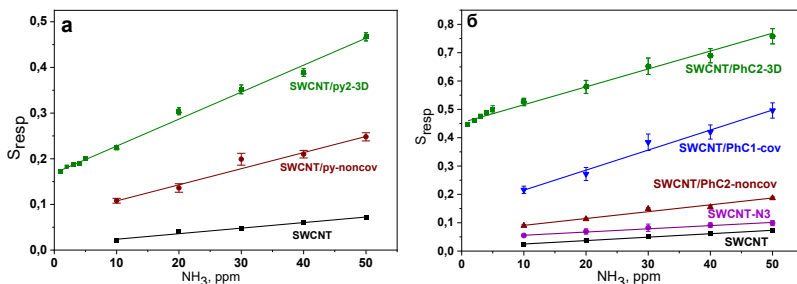


Рисунок 12. Зависимость сенсорного отклика от концентрации аммиака слоев гибридных материалов с производными пирена (а) и фенилкумарина (б).

3D гибридные материалы SWCNT с производными фталоцианина

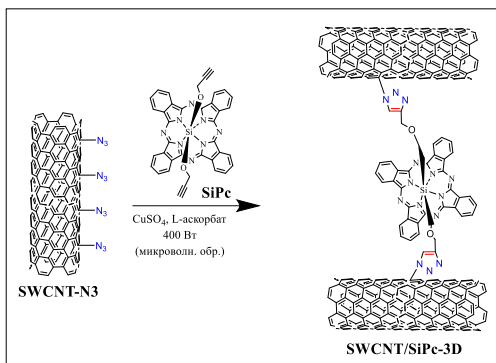


Рисунок 13. Схема получения 3D гибридного материала SWCNT/SiPc-3D.

кобальта и цинка (SWCNT/ZnPc-3D, SWCNT/CoPc-3D) (рис. 14).

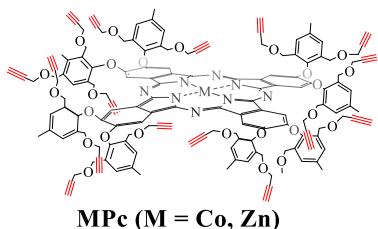


Рисунок 14. Структурная формула фталоцианинов кобальта и цинка, используемых для получения SWCNT/CoPc-3D и SWCNT/ZnPc-3D.

отклик на аммиак при комнатной температуре (рис. 15а, 16а). Как и в случае гибридных материалов с пиреном и фенилкумарином, сенсорный отклик на аммиак слоев гибридных материалов с производными фталоцианина был выше по сравнению с откликом исходных SWCNT: для SWCNT/SiPc-3D в 10-15 раз (рис. 15б), для SWCNT/ZnPc-3D в 5-8 раз и для SWCNT/CoPc-3D в 15-37 раз (рис. 16б). Сенсорный отклик слоев SWCNT/CoPc-3D на аммиак в 3 раза больше, чем для слоев SWCNT/ZnPc-3D.

Получены и исследованы два типа 3D материалов SWCNT с фталоцианинами металлов. В первом случае “пришивка” молекул осуществлялась через линкерные группы, находящиеся в аксиальных заместителях фталоцианина кремния (SWCNT/SiPc-3D, рис. 13), а во втором случае – через линкерные группы, находящиеся в периферийных заместителях макрокольца фталоцианинов

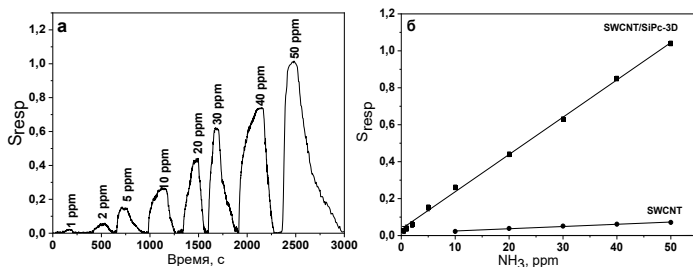


Рисунок 15. (а) – Адсорбционно-резистивный сенсорный отклик слоя SWCNT/SiPc-3D на NH₃ (1-50 ppm). (б) – Зависимость сенсорного отклика слоев SWCNT и SWCNT/SiPc-3D от концентрации аммиака.

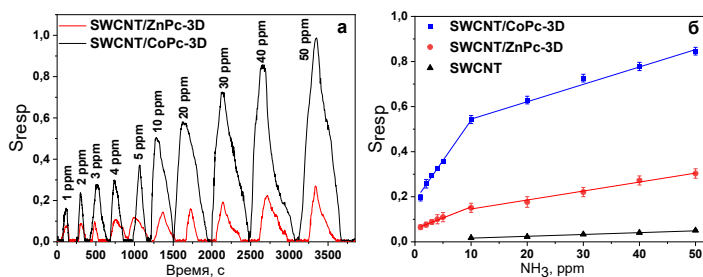


Рисунок 16. (а) – Адсорбционно-резистивный сенсорный отклик слоев SWCNT/CoPc-3D и SWCNT/ZnPc-3D при введении 1-50 ppm NH₃. (б) – Зависимость сенсорного отклика слоев SWCNT, SWCNT/CoPc-3D и SWCNT/ZnPc-3D от концентрации NH₃.

Была исследована чувствительность 3D гибридных материалов к сероводороду. Обнаружено, что присутствие малых концентраций сероводорода (< 5 ppm) в газовой смеси не оказывает влияния на сенсорный отклик слоев SWCNT/SiPc-3D на аммиак (рис. 17), однако дальнейшее увеличение концентрации сероводорода приводит к дополнительному увеличению сопротивления активного слоя и, как следствие, общего сенсорного отклика. Таким образом, показано, что H₂S при концентрациях выше 2 ppm является мешающим газом для обнаружения NH₃.

Сенсорный отклик слоев SWCNT/CoPc-3D на H₂S был в 3-9 раз больше, чем у слоев SWCNT/ZnPc-3D (рис. 18). В случае SWCNT/CoPc-3D и SWCNT/ZnPc-3D расчетные пределы обнаружения аммиака составили 0,06 и 0,15 ppm, а сероводорода – 0,02 и 0,07 ppm соответственно. Для SWCNT/SiPc-3D, пределы обнаружения сероводорода и аммиака были выше и составили 2,25 и 0,41 ppm соответственно.

Более детальное исследование сенсорных свойств, а именно возможности определения аммиака при различной влажности и в присутствии других газов и паров ЛОС было проведено на примере слоев

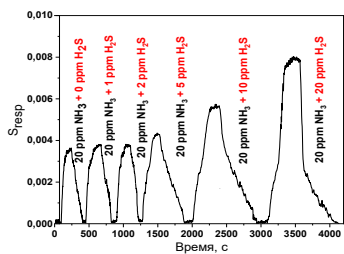


Рисунок 17. Адсорбционно-резистивный сенсорный отклик SWCNT/SiPc-3D на 20 ppm NH₃ в присутствии 1-20 ppm H₂S.

ячейку, содержащую 20 ppm NH₃, не приводит к существенному изменению сенсорного отклика на аммиак. Таким образом, аммиак можно успешно определять в присутствии CO₂.

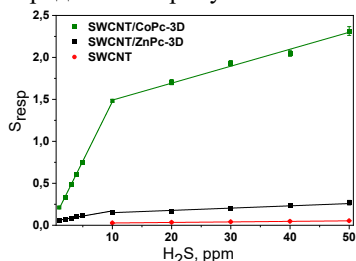


Рисунок 18. Зависимость сенсорного отклика слоев SWCNT/CoPc-3D и SWCNT/ZnPc-3D от концентрации H₂S.

сенсорный отклик снижался в 2-3

SWCNT/SiPc-3D. Сравнение сенсорного отклика на NH₃ с откликом на другие аналиты (рис. 19а) показало, что слой SWCNT/SiPc-3D не проявляет высокой чувствительности к парам таких ЛОС, как этанол, дихлорметан и ацетон, при этом H₂S является мешающим газом при определении аммиака.

Было проведено исследование сенсорного отклика слоев SWCNT/SiPc-3D на аммиак в присутствии CO₂ (рис. 19б). Напуск углекислого газа с концентрацией от 10000 до 50000 ppm в

Для исследования влияния влажности на сенсорный отклик на аммиак смесь воздуха с аммиаком продувалась через дистиллированную воду. Относительную влажность (RH) внутри камеры контролировали гигрометром МПЭ-202.013. Сенсорный отклик слоев SWCNT/SiPc-3D на NH₃, измеренный при относительной влажности 5, 25, 45 и 75%, показан на рис. 20. При RH 25% отклик на аммиак практически не отличался от сенсорного отклика, измеренного при RH 5%, однако при увеличении влажности выше 45% сенсорный отклик снижался в 2-3

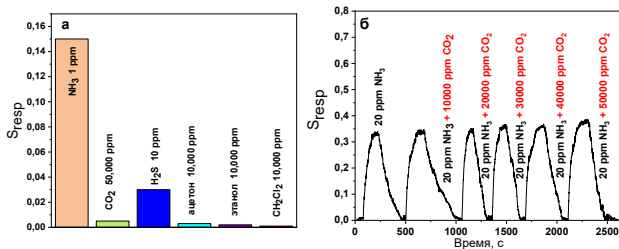


Рисунок 19. (а) – Диаграмма чувствительности слоев SWCNT/SiPc-3D к различным газам и парам ЛОС. (б) – Сенсорный отклик слоев SWCNT/SiPc-3D на NH₃ (20 ppm) в присутствии CO₂ (10000-50000 ppm).

отклика на NH_3 при увеличении влажности является, по-видимому, конкурирующая сорбция молекул воды и аммиака на поверхности гибридного материала. Следует отметить, что увеличение RH не оказывает заметного влияния на времена отклика и регенерации сенсора.

Таким образом, слои полученных 3D гибридных материалов SWCNT с фталоцианинами продемонстрировали низкие пределы обнаружения аммиака, времена отклика и регенерации, высокую селективность и возможность его определения при высокой влажности, что делает их перспективными материалами для использования в качестве активных слоев адсорбционно-резистивных газовых сенсоров в реальных условиях.

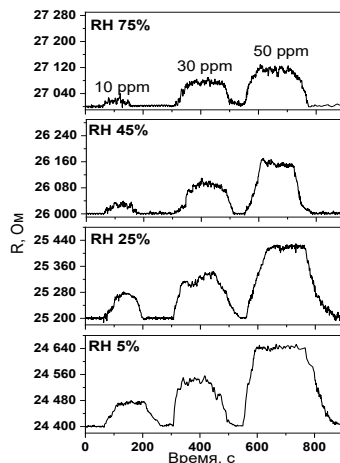


Рисунок 20. Сенсорный отклик слоев SWCNT/SiPc-3D на NH_3 (10, 30 и 50 ppm), измеренный при RH = 5, 25, 45 и 75%.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методом нековалентной функционализации одностенных углеродных нанотрубок получены и исследованы новые гибридные материалы SWCNT с фталоцианинами цинка и кобальта с различным количеством пиреновых заместителей SWCNT/ZnPc- n *py ($n = 0, 1, 2, 4$) и SWCNT/CoPc- n *py ($n = 1, 16$). Проведен сравнительный анализ адсорбционно-резистивного сенсорного отклика слоев SWCNT/ZnPc- n *py на аммиак в интервале концентраций от 10 до 50 ppm. Установлено, что величина их сенсорного отклика на аммиак увеличивается в ряду SWCNT < SWCNT/ZnPc-0py < SWCNT/ZnPc-1py < SWCNT/ZnPc-2py < SWCNT/ZnPc-2'py < SWCNT/ZnPc-4py. На примере SWCNT/ZnPc-4py было показано, что изученные слои обладают низким пределом обнаружения NH_3 равным 0,4 ppm. Установлено, что увеличение количества пиреновых фрагментов в заместителях в макрокольце CoPc-16py, входящего в состав гибридного материала SWCNT/CoPc-16py, до 16 приводит к уменьшению предела обнаружения NH_3 по сравнению с гибридным материалом SWCNT/CoPc-1py в 5 раз до 0,1 ppm.

2. Получены новые гибридные материалы методом ковалентной и нековалентной функционализации SWCNT производными пирена и фенилкумарина. Ковалентная функционализация углеродных нанотрубок, предварительно модифицированных азидными группами, проводилась по реакции азид-алкинового циклоприсоединения Хьюстена с использованием

производных фенилкумарина и пирена, содержащих по одной (для получения SWCNT/PhC1-cov) или по две (для получения SWCNT/py2-3D и SWCNT/PhC2-3D) терминальные алкинильные группы в молекуле. На примере гибридных материалов SWCNT с производными фенилкумарина показано, что степень функционализации 3D гибридного материала (4,4%) выше по сравнению с гибридными материалами, полученными методами ковалентной (2,7%) и нековалентной (0,8%) функционализации. Показано, что адсорбционно-резистивный сенсорный отклик гибридных материалов, полученных методом ковалентной функционализации SWCNT производными пирена и фенилкумарина на аммиак в 2-6 раз выше по сравнению с сенсорным откликом гибридных материалов, полученных методом нековалентной функционализации, при этом наибольший сенсорный отклик наблюдается для слоев 3D гибридных материалов SWCNT/py2-3D и SWCNT/PhC2-3D.

3. Получены новые 3D гибридные материалы SWCNT с фталоцианинами кремния, кобальта и цинка. Для получения гибридного материала SWCNT/SiPc-3D “пришивка” молекул осуществлялась через линкерные группы, находящиеся в аксиальных заместителях фталоцианина кремния, а для получения SWCNT/ZnPc-3D и SWCNT/CoPc-3D – через линкерные группы, находящиеся в заместителях макрокольца фталоцианинов кобальта и цинка. Наибольшей чувствительностью к аммиаку и сероводороду обладали слои SWCNT/CoPc-3D, при этом предел обнаружения аммиака составил 0,06 ppm, а предел обнаружения сероводорода – 0,02 ppm.

4. На примере SWCNT/SiPc-3D показано, что слои могут быть успешно использованы для обнаружения аммиака в присутствии CO₂ и паров летучих органических соединений, однако сероводород является мешающим газом. Исследовано влияние влажности на сенсорный отклик на аммиак. Установлено, что при увеличении относительной влажности от 5 до 25% чувствительность слоев к аммиаку не изменяется, тогда как при увеличении влажности до 45% и выше сенсорный отклик снижается в 2-3 раза.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Polyakov M.S., Ivanova V.N., Basova T.V., Saraev A.A., Köksoy B., Şenocak A., Demirbaş E., Durmuş M. 3D, covalent and noncovalent hybrid materials based on 3-phenylcoumarin derivatives and single walled carbon nanotubes as gas sensing layers // Applied Surface Science – 2020. - V. 504 – 144276.

2. Polyakov M.S., Ivanova V.N., Klyamer D.D., Köksoy B., Şenocak A., Demirbaş E., Basova T.V., Durmuş M. A Hybrid Nanomaterial Based on Single Walled Carbon Nanotubes Cross-Linked via Axially Substituted Silicon (IV) Phthalocyanine for Chemiresistive Sensors, Molecules – 2020. – V. 25 – 2073.

3. Krasnov P.O., Ivanova V.N., Basova T.V., Demirbaş E., Durmuş M. Carbon nanotubes functionalized with zinc(II) phthalocyanines: Effect of the expanded aromatic system and aromatic substituents on the binding energy // *Applied Surface Science* – 2021. – V. 574 – 149172.
4. Ivanova V., Klyamer D., Krasnov P., Kaya E. N., Sinem İ.K., Kostakoglu T., Durmuş M., Basova T. Hybrid materials based on pyrene-substituted metallo phthalocyanines as sensing layers for ammonia detection: Effect of the number of pyrene substituents // *Sens. Actuators B Chem.* – 2022. – V. 375. – 132843
5. Şenocak A., Ivanova V., Ganesan A., Klyamer D., Basova T., Makhseed S., Demirbas E., Durmuş M. Hybrid material based on single walled carbon nanotubes and cobalt phthalocyanine bearing sixteen pyrene moieties as a sensing layer for hydrogen sulfide detection // *Dyes Pigm.* – 2023. – V. 209 – 110903.
6. Krasnov P., Ivanova V., Klyamer D., Fedorov A., Basova T. Phthalocyanine-Carbon Nanotube Hybrid Materials: Mechanism of Sensor Response to Ammonia from Quantum-Chemical Point of View // *Chemosensors* – 2022. – V. 10 – 479.
7. Gurek A.G., Ivanova V., Klyamer D., Tunç, G., Dincer Gurbuz F., Atilla D., Sukhikh A., Basova T. Films of substituted zinc phthalocyanines as active layers of chemiresistive sensors for ammonia detection // *New J. Chem.* – 2023. – V. 47. – P. 19633-19645.
8. Ivanova V., Şenocak A., Klyamer D., Demirbas E., Makhseed S., Krasnov P., Basova T., Durmuş M. 3D hybrid materials based on zinc and cobalt phthalocyanine derivatives bearing terminal ethynyl substituents as active layers for chemiresistive gas sensors // *Sensors and Actuators B: Chemical* – 2024. – V. 398. – 134733.
9. Поляков М.С., Иванова В.Н., Басова Т.В. Структурные и сенсорные свойства 3D- и гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок и полиароматических молекул // V Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM–2019. 30 сентября – 4 октября 2019 г. – Новосибирск, 2020. С. 158.
10. Polyakov M.S., Ivanova V.N., Basova T.V. 3D-materials on the basis of carbon nanotubes and phthalocyanines // Всероссийская конференция с международным участием «Химия элементоорганических соединений и полимеров 2019» INEOS-2019. 18–22 ноября 2019 г. – Москва, 2019. С. 118.
11. Иванова В.Н. Структурные особенности и сенсорные свойства гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок и полиароматических молекул // 58-я международная научная студенческая конференция МНСК-2020. 10–13 апреля 2020 г. – Новосибирск, 2020. С. 11.
12. Иванова В.Н. Структурные особенности и сенсорные свойства 3D-материала на основе углеродных нанотрубок и молекул производного фталоцианина кремния // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». 10 - 27 ноября 2020 г. – Новосибирск, 2020. С. 54.

13. Иванова В.Н. Гибридные материалы на основе углеродных нанотрубок и полиароматических молекул: структурные особенности и сенсорные свойства // IV Международный симпозиум современное материаловедение (MMS-2020) в рамках XX Ежегодной молодежной конференции с международным участием ИБХФ РАН-ВУЗы «Биохимическая физика». 17 ноября 2020 г. – Москва, 2020. С. 72-73.
14. Иванова В.Н. Исследование сенсорных свойств гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок и производных фталоцианина цинка // VIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Органические и гибридные наноматериалы». 01-04 июля 2021 г. – Иваново, 2021. С. 133-134.
15. Ivanova V.N. Hybrid nanomaterials based on zinc phthalocyanine derivatives and single walled carbon nanotubes for chemiresistive sensors // The XII International conference on chemistry for young scientists «Mendeleev 2021». 6 - 10 September 2021. – Saint Petersburg, 2021. P. 403.
16. Иванова В.Н., Басова Т.В. Исследование сенсорных свойств гибридных материалов на основе одностенных углеродных нанотрубок и производных фталоцианина цинка // VI Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022. 12-16 октября 2022 г. – Новосибирск, 2022. С. 62.
17. Иванова В.Н., Басова Т.В. Получение и исследование сенсорных свойств гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок и фталоцианинов // XIII Всероссийская конференция с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2024». 16-20 сент. 2024 г. – Санкт-Петербург, 2024. С. 293.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность и глубокую признательность научному руководителю д.х.н., проф. РАН Басовой Т.В. за помощь в постановке целей и задач исследования, развитие профессиональных навыков, терпение и доброту. Автор благодарит к.х.н. Д.Д. Клямер за помощь и поддержку в работе, а также за запись КР-спектров, к.х.н. В.В. Волчек за помощь в проведении ИСП-АЭС, к.х.н. П.Е. Плюснина за проведение ТГА, к.ф.-м.н. П.О. Краснова (СФУ, г. Красноярск) за проведение квантово-химических расчетов, коллег из Технического университета Гебзе (Турция) за совместную работу. Отдельную благодарность автор выражает коллективу лаборатории 313 за помощь в работе и обсуждении результатов.

ИВАНОВА Виктория Николаевна

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ
ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОТРУБОК И ПРОИЗВОДНЫХ ФТАЛОЦИАНИНА, ПИРЕНА
И КУМАРИНА**