

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНОБРНАУКИ РОССИИ

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
профессор РАН
Басова Тамара Валерьевна

Новосибирск – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список используемых сокращений	5
Общая характеристика работы.....	6
1. Литературный обзор	12
1.1. Краткая характеристика углеродных нанотрубок и их гибридных материалов и методы их исследования.....	12
1.1.1. Краткая характеристика углеродных нанотрубок.....	12
1.1.2. Методы исследования CNT и их гибридных материалов	15
1.2. Соединения, используемые для функционализации CNT.....	16
1.2.1. Фталоцианины металлов.....	18
1.3. Методы функционализации CNT	23
1.3.1. Нековалентная функционализация CNT.....	23
1.3.2. Ковалентная функционализация.....	25
1.3.3. 3D материалы.....	30
1.4. Гибридные материалы CNT с фталоцианинами металлов.....	33
1.5. Сенсорные свойства слоёв гибридных материалов.....	36
1.5.1. Сенсорные свойства гибридных материалов на основе CNT и ароматических молекул.....	38
1.5.2. Сенсорные свойства гибридных материалов на основе CNT и фталоцианинов металлов.....	39
1.6. Природа взаимодействия гибридных материалов CNT/MPc с молекулами аналитов	44
1.7. Заключение	49
2. Экспериментальная часть.....	50
2.1. Исходные реагенты.....	50
2.2. Синтез полиароматических соединений.....	51
2.2.1. Синтез фталоцианинов цинка	51
2.2.2. Синтез фталоцианинов кобальта	53

2.2.3.	Синтез фталоцианина кремния	56
2.2.4.	Синтез производного пирена.....	57
2.2.5.	Синтез производных фенилкумарина	57
2.3.	Получение гибридных материалов с углеродными нанотрубками.....	59
2.3.1.	Получение азидзамещённых углеродных нанотрубок	60
2.3.2.	Получение гибридных материалов методом нековалентной функционализации SWCNT	61
2.3.3.	Получение гибридных материалов методом ковалентной функционализации SWCNT	62
2.3.4.	Получение 3D гибридных материалов методом ковалентной функционализации SWCNT	63
2.4.	Методы идентификации соединений	66
2.5.	Методы исследования гибридных материалов	67
2.6.	Получение слоёв гибридных материалов	68
2.7.	Измерение адсорбционно-резистивного отклика слоев гибридных материалов	68
2.8.	Квантово-химические расчёты.....	70
3.	Результаты и обсуждение.....	72
3.1.	Гибридные материалы, полученные методом нековалентной функционализации SWCNT фталоцианинами цинка и кобальта. Влияние количества пиреновых заместителей на сенсорные свойства гибридных материалов.....	72
3.1.1.	Характеризация гибридных материалов	73
3.1.2.	Сенсорные свойства гибридных материалов SWCNT с фталоцианинами ZnPc-n*py (n=0, 1, 2, 4) и CoPc-n*py (n = 1, 16)	79
3.2.	Исследование влияния типа функционализации SWCNT производными пирена и фенилкумарина на сенсорные свойства слоев гибридных материалов	96
3.2.1.	Характеризация гибридных материалов SWCNT с производными пирена и фенилкумарина.....	96
3.2.2.	Сенсорные свойства гибридных материалов с производными пирена и фенилкумарина.....	103
3.3.	3D гибридные материалы SWCNT с фталоцианинами	109

3.3.1. Характеризация 3D гибридных материалов SWCNT с фталоцианинами	110
3.3.2. Сенсорные свойства 3D гибридных материалов SWCNT с фталоцианинами	114
Заключение.....	123
Основные результаты и выводы	125
Список литературы.....	127

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

MPc – фталоцианин металла

CVD – химическое осаждение из газовой фазы

CNT – углеродные нанотрубки

SWCNT – одностенные углеродные нанотрубки

DWCNT – двустенные углеродные нанотрубки

MWCNT – многостенные углеродные нанотрубки

py – пирен

MC – макроцикл

MALDI-TOF масс-спектрометрия – матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация с времяпролётной масс-спектрометрией

ИК – инфракрасная спектроскопия

ИСП-АЭС – атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой

КР – комбинационное рассеяние

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ТГА – термогравиметрический анализ

ЭСП – электронная спектроскопия поглощения

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ВЗМО – верхняя занятая молекулярная орбиталь

НСМО – нижняя свободная молекулярная орбиталь

ПДК – предельно допустимая концентрация

ДМФА – диметилформамид

ДМСО – диметилсульфоксид

ТГФ – тетрагидрофуран

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 слоёв. 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 электроноакцепторными 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, перекрёстно 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 азометинилида, модификация CNT функциональными группами (чаще всего $-N_3$ группами) с последующими реакциями амидирования, Соногаширы 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 влияния 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 бóльшим 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 слоёв с заданными сенсорными свойствами. Показана возможность применения гибридных материалов на основе SWCNT и полиароматических молекул в качестве активных слоёв адсорбционно-резистивных сенсоров для определения низких концентраций аммиака и сероводорода (вплоть до 1-2 ppm) в присутствии диоксида углерода и паров ряда органических растворителей.

Методология и методы диссертационного исследования.

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

На защиту выносятся:

- 1) получение гибридных материалов методом ковалентной и нековалентной функционализации одностенных углеродных нанотрубок производными пирена, фенилкумарина и фталоцианина;

- 2) данные по исследованию адсорбционно-резистивного сенсорного отклика слоев полученных гибридных материалов на аммиак и сероводород;
- 3) результаты сравнительного анализа сенсорных свойств слоёв 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. 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.).

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Краткая характеристика углеродных нанотрубок и их гибридных материалов и методы их исследования

В настоящее время в литературе известны и описаны различные типы углеродных материалов, такие как фуллерены [1], углеродные нанотрубки (CNT) и их упорядоченные слои [2], графен [3], графит [4], наноуглеродные волокна [5], углеродная бумага [6] и другие. Данная часть литературного обзора посвящена анализу работ по исследованию углеродных нанотрубок и гибридных материалов на их основе, при этом особое внимание будет уделено описанию именно тех материалов, которые использовались в качестве активных слоев химических сенсоров.

1.1.1. Краткая характеристика углеродных нанотрубок

В 1991 году Sumio Iijima с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения открыл нанотрубки, которые представляли собой нитевидные наноуглеродные кластеры, содержащие протяженную внутреннюю полость [7]. Большинство углеродных нанотрубок синтезируются путём дугового разряда, лазерной абляции или химического осаждения из паровой фазы. Нанотрубки в зависимости от условий их синтеза могут иметь один (SWCNT), два (DWCNT) или более (MWCNT) слоёв.

Одностенные углеродные нанотрубки — это тонкие, длинные цилиндры диаметром от 0,4 до нескольких десятков нанометров [8]. Многослойные углеродные нанотрубки имеют диаметр от 1,4 до 150 нм и состоят из нескольких концентрических трубок, разделенных примерно на 0,34 нм. В зависимости от метода получения и очистки их длина может составлять от ста нанометров вплоть до десятков и даже сотен микрометров. Следует отметить, что одностенные углеродные нанотрубки обладают некоторыми превосходными характеристиками по сравнению с MWCNT за счёт сравнительно меньшего размера и большей удельной поверхности SWCNT, что повышает их адсорбционную ёмкость и тем самым приводит к улучшению параметров газовых сенсоров. Одностенные углеродные нанотрубки состоят из двумерных графеновых листов, свёрнутых в цилиндры вдоль векторов (n, m) в плоскости графена, где n и m — целые числа. Нанотрубки с числами $n = m$ проявляют металлические свойства и квазиметаллические, если nm делится на 3. Другие нанотрубки являются полупроводниковыми. Полупроводниковые SWCNT проявляют свойства полупроводников p -типа, в которых дырки являются основными носителями заряда. Обычно коммерчески доступные SWCNT содержат смесь металлических и полупроводниковых

нанотрубок [9]. Примерно одна треть нанотрубок различного строения имеет металлический, в то время как остальные – полупроводниковый характер проводимости [10].

Разнообразные свойства нанотрубок, обусловленные их строением, вызывают растущий практический интерес у исследователей. Так, текстурные свойства, такие как площадь поверхности, объём пор и средний диаметр пор углеродных наноструктур, являются основными факторами, определяющими адсорбционную способность [11,12]. Электрические свойства отдельной SWCNT в значительной мере определяются её хиральностью, то есть углом отклонения графитовой плоскости относительно оси углеродной трубки [13]. По механическим и термическим свойствам углеродные нанотрубки превосходят большинство других материалов благодаря высокой прочности связей между атомами углерода в состоянии sp^2 -гибридизации, большой плотности упаковки атомов в гексагональной упаковке и отсутствию или малой концентрации дефектов структуры. Благодаря делокализованной π -сопряженной электронной системе SWCNT обладают превосходной электронной проводимостью [14]. При изгибе SWCNT проявляют исключительную эластичность и являются потенциально пригодными для применения в композитных материалах, которые требуют наличия анизотропных свойств. Теплопроводность индивидуальных SWCNT очень высока. Введение нанотрубок в полимеры заметно увеличивает их теплостойкость и теплопроводность [15]. Благодаря перечисленным свойствам углеродные нанотрубки используются в различных устройствах, применяемых в области оптоэлектроники [16], накопителях энергии [17], полевых транзисторов [18] и сенсоров [19]. Помимо механических и электронных свойств, нанотрубки обладают высокой пористостью, что делает их хорошими кандидатами для применения в качестве катализаторов, сенсоров, фильтров или молекулярных хранилищ [20].

CNT активно применяются в качестве активных слоёв электрохимических и адсорбционно-резистивных сенсоров [21–25]. Для использования в электрохимических сенсорах активный слой наносят на электроды из стеклоуглерода или других материалов, а для применения в адсорбционно-резистивных сенсорах его осаждают на встречно-штыревые металлические электроды или другие проводящие подложки.

Проводимость различных типов CNT определяется их симметрией и структурой [26]. Электропроводность полупроводниковых SWCNT может изменяться при адсорбции на их поверхности различных молекул, что приводит к изменению концентрации носителей заряда в SWCNT и позволяет использовать их в качестве активных слоёв адсорбционно-резистивных сенсоров для определения малых концентраций широкого ряда веществ. Адсорбция на

поверхности углеродных нанотрубок, которые обычно проявляют свойства полупроводников р-типа, газов-окислителей (например, O_2 , NO_2), являющимися акцепторами электронов, приводит к резкому росту проводимости SWCNT за счёт повышения концентрации носителей заряда (дырок). Напротив, при адсорбции газов-восстановителей (H_2 , NH_3) – доноров электронов – проводимость SWCNT уменьшается за счёт рекомбинации электронов исследуемого газа и дырок [27,28]. Данные явления лежат в основе применения нанотрубок в качестве газовых сенсоров.

Реализация первого химического сенсора на основе полупроводниковых SWCNT на токсичные газы была описана в 2000 году [19]. Авторы продемонстрировали воздействие небольших концентраций NO_2 и NH_3 на изменение проводимости слоёв углеродных нанотрубок: увеличение для оксида азота (IV) и уменьшение для аммиака. В работе было показано, что электрическое сопротивление отдельных полупроводниковых одностенных нанотрубок изменяется на величину до трех порядков в течение нескольких секунд при введении в измерительную ячейку NO_2 (200 ppm) или 1% NH_3 при комнатной температуре. После продувки ячейки чистым аргоном проводимость слоёв SWCNT медленно восстанавливалась в течение 12 часов благодаря десорбции газов. Нагрев образца на воздухе при $200^\circ C$ приводил к возвращению проводимости плёнки к исходной величине в течение 1 часа. Позднее была установлена возможность использования тонких слоёв SWCNT для определения малых концентраций NO_2 (40-100 ppb) в сухом воздухе с максимальным сенсорным откликом при $165^\circ C$ [29]. Описано применение транзисторных структур на основе нанотрубок в качестве сенсорных слоёв. На этом принципе разработаны сенсоры на различные газы, такие как NO_2 , NH_3 , O_2 , CO и CO_2 , пары H_2O [19,30]. На сегодняшний день изучены сенсорные характеристики SWCNT по отношению к целому ряду таких газов, как NH_3 , NO_2 , H_2 , CH_4 , CO , H_2S и O_2 [31,32] и паров органических растворителей [31].

Несмотря на многообещающее применение CNT в сенсорных устройствах, данные материалы имеют ряд недостатков, а именно сравнительно низкую чувствительность и селективность, длительное время восстановления [28]. Склонность к неконтролируемой агрегации нанотрубок вследствие ван-дер-ваальсовых взаимодействий часто затрудняет получение и исследование тонких слоёв углеродных нанотрубок. Поэтому для улучшения сенсорных характеристик используют функционализированные CNT. Функционализация может существенно изменять свойства нанотрубок, а именно приводить к увеличению или уменьшению удельной площади поверхности, размера пор или к изменению типа и количества функциональных групп на поверхности наноструктур [33]. Эти изменения, в свою очередь,

оказывают большое влияние на такие характеристики сенсоров на основе углеродных нанотрубок, как селективность, времена отклика и восстановления.

1.1.2. Методы исследования CNT и их гибридных материалов

Для характеристики углеродных нанотрубок и гибридных материалов на их основе используется ряд методов, такие как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), ИК- и КР-спектроскопия, а также более специализированные методы, такие как нейтронная дифракция, дифракция рентгеновского излучения, электронная спектроскопия поглощения, флуоресцентная спектроскопия.

Для определения химического состава поверхности или структуры CNT после ковалентной и нековалентной функционализации используют совокупность методов, так как ни один метод измерения не даёт полной характеристики и не является количественным. Из ИК-спектров можно получить информацию о функциональных группах на поверхности CNT путём наблюдения характерных колебательных мод. Однако ИК-спектроскопия не даёт количественной оценки концентрации функциональных групп, кроме того, в ИК-спектре полосы колебаний функциональных групп часто трудно различить из-за большого количества углерода в исследуемом материале [34,35].

В КР-спектрах углеродных нанотрубок имеются следующие характеристические полосы:

- 1) G-полоса, которая отвечает за оптические колебания соседних атомов углерода в решетке графенового слоя нанотрубки. Для полупроводниковых нанотрубок полоса представлена в виде дублета. Высокоинтенсивный пик (G^+ -полоса) – LO-мода, вызванная колебаниями атомов углерода вдоль оси нанотрубки, а менее интенсивный пик G-полосы (G^- -полоса) с меньшей частотой – TO-мода, связанная с колебаниями атомов углерода поперёк оси нанотрубки;
- 2) D-полоса, указывающая на несовершенство структуры, присутствие определённых дефектов в нанотрубках в виде аморфного углерода, sp^3 -углерода и т.д. По соотношению D- и G-полос можно сделать вывод о присутствии различного рода дефектов и качества нанотрубок. Для образцов с меньшим количеством дефектов соотношение D-полосы к G-полосе много меньше 1;
- 3) «Дыхательные» моды (RBM-radial breathing mode) в низкочастотной области, отвечающие за симметричные радиальные колебания атомов углерода. По частотам

колебаний RBM можно определить диаметр нанотрубок в соответствии с уравнением (1):

$$D = \frac{K}{\omega - 10} \quad (1),$$

где K – постоянная, равная $234 \text{ нм} \cdot \text{см}^{-1}$, ω – частота RBM, см^{-1} .

Из анализа полос I_D/I_G можно сделать вывод о структурных изменениях в результате функционализации. Необходимо отметить, что многие CNT могут иметь в составе аморфный углерод, адсорбированный на стенках, что также способствует появлению D-полосы [36–40].

Метод РФЭС дает информацию о химической структуре углеродных нанотрубок и наиболее широко используется при исследовании модификации поверхности CNT органическими соединениями или адсорбции газов [35]. Для определения наличия побочных продуктов и количества адсорбированных молекул на поверхность нанотрубок используют термогравиметрический анализ (ТГА). Помимо ТГА, для определения количества адсорбированных или “пришитых” молекул на поверхности CNT, а также для определения металлических примесей в CNT используют ИСП-АЭС. По содержанию металла в материале можно определить количество неорганических и органических молекул в гибридном материале. Преимуществами данного метода является его высокая точность и небольшое количество образца (менее 1 мг) для анализа. Однако данный метод исследования подходит только для гибридных углеродных материалов, содержащих в своём составе металлы [39].

Для исследования поверхности CNT и их гибридных материалов используется сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), которые позволяют измерять длину и диаметр CNT, а также наблюдать агрегацию нанотрубок, пористость и распределение молекул, адсорбированных на поверхности CNT. Поскольку CNT имеют большую площадь поверхности, для определения пористости и удельной площади поверхности материалов на основе углеродных нанотрубок используется метод БЭТ.

1.2. Соединения, используемые для функционализации CNT

Вследствие ван-дер-ваальсового взаимодействия углеродные нанотрубки склонны к агрегации в растворах, что приводит к образованию пучков и жгутов нанотрубок. Нанесение равномерных тонких слоёв агрегированных нанотрубок затруднено, что ограничивает ряд применений материалов на их основе. Известно, что образование агломератов нанотрубок приводит к ухудшению механических и электрических свойств по сравнению с теоретически предсказанными для отдельных CNT. Одним из способов улучшения свойств CNT является

их функционализация различными классами соединений. Благодаря синергетическому сочетанию свойств двух и более компонентов полученные гибриды являются перспективными материалами с уникальными характеристиками, что позволяет их активно использовать в качестве катализаторов [41,42], сенсоров [43–45], оптоэлектроники [46,47].

При рассмотрении большого семейства наноуглеродных материалов углеродные нанотрубки являются одними из наиболее привлекательных для получения функциональных и гибридных материалов для газовых сенсоров благодаря большой площади поверхности, высокой проводимости, значительной механической прочности и высокой адсорбционной ёмкости [48,49]. Успешное применение SWCNT в качестве сенсорных слоёв имеет ряд ограничений, например, отмечается низкая селективность углеродных материалов к газам-аналитам, низкая чувствительность и воспроизводимость, большие времена регенерации сенсорного отклика. Для преодоления этих ограничений прибегают к модификации или функционализации нанотрубок.

В литературе представлено множество работ, посвящённых модификации поверхности SWCNT различными функциональными группами [50,51] и соединениями, среди них металлические наночастицы [52], оксиды металлов [53,54], полимеры [55,56], фталоцианины металлов и другие органические соединения [57,58] с использованием методов как ковалентной, так и нековалентной функционализации. Эффективность функционализации была продемонстрирована на примере получения углеродных гибридных материалов для расслоения пучков нанотрубок и повышения устойчивости их суспензий [59,60], для увеличения сенсорной чувствительности, повышения каталитической активности и некоторых других свойств. Например, наночастицы металлов (например, Pt, Pd, Au), проявляющие каталитические свойства, широко используются для модификации поверхности углеродных нанотрубок, что приводит к существенному повышению их чувствительности при использовании в качестве активных слоёв адсорбционно-резистивных сенсоров [61]. В работе Окотруба А.В. и соавторов [62] поверхность углеродных нанотрубок функционализировали сульфидом молибдена MoS₂. Обеднение π -электронной системы приводило к понижению уровня Ферми углеродных нанотрубок, что обеспечивало возникновение полевой электронной эмиссии при меньшем приложенном напряжении. Еще в одной работе той же группы авторов нанотрубки функционализировали бромом для получения Br-DWCNT, который в дальнейшем можно модифицировать органическими соединениями [63].

Среди молекул, применяемых для функционализации углеродных нанотрубок, большой интерес представляют полиароматические соединения, такие как пирен, антрацен,

порфирины, фталоцианины, так как модификация нанотрубок данными молекулами может быть осуществлена как ковалентным, так и нековалентным способом. Среди полиароматических молекул наиболее привлекательными соединениями для функционализации углеродных нанотрубок являются фталоцианины металлов, поэтому далее более подробно рассмотрим данный класс соединений.

1.2.1. Фталоцианины металлов

С момента первого синтеза фталоцианина (Pc) Брауном и Черняк в 1907 году [64] и установления состава фталоцианинов Патриком Линстедом в 1929 году [65] были синтезированы и охарактеризованы тысячи новых производных фталоцианина и их комплексов с металлами (MPc). Благодаря возможности варьировать центральный атом металла, а также заместители в макрокольце и аксиальных положениях, фталоцианины характеризуются разнообразием молекулярного строения и физико-химических свойств. Благодаря своему строению, характеризующемуся наличием π -электронной сопряжённой системы, фталоцианины обладают высокой термической и химической стабильностью, а также уникальными оптическими и полупроводниковыми свойствами. Уникальные физико-химические свойства MPc позволяют применять их в качестве красителей [66,67], катализаторов окисления алканов, олефинов и ароматических соединений [68,69], фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии [70,71], транзисторов и сенсоров [72–74], в устройствах хранения данных [75,76], в фотоэлектрических устройствах для преобразования солнечной энергии [77–79].

В литературе имеется целый ряд работ, посвященных исследованию взаимосвязи между молекулярной структурой фталоцианинов и их химическими и физическими свойствами. Незамещённые и галогензамещённые фталоцианины обладают низкой растворимостью в большинстве органических растворителей. Они растворяются только в высококипящих ароматических растворителях, например, таких как 1-хлор- или 1-бромнафталин и хиолин. Еще одним эффективным растворителем является серная кислота в концентрациях более 8M, где растворимость достигается за счёт протонирования атомов азота. Однако протонирование атомов азота приводит к существенному изменению свойств макроцикла, что вносит ограничения в применение таких растворов. Причина низкой растворимости незамещённых фталоцианинов связана с их гидрофобной природой и плоским строением, приводящим к агрегации [80]. Высокая растворимость фталоцианинов необходима для исследования оптических свойств, получения плёнок растворными методами, то есть центрифугированием или методом Ленгмюра-Блоджетт. Следовательно, для обеспечения

растворимости МРС прибегают к введению различных заместителей в макрокольцо как в непериферические, так и периферические положения (рис. 1).

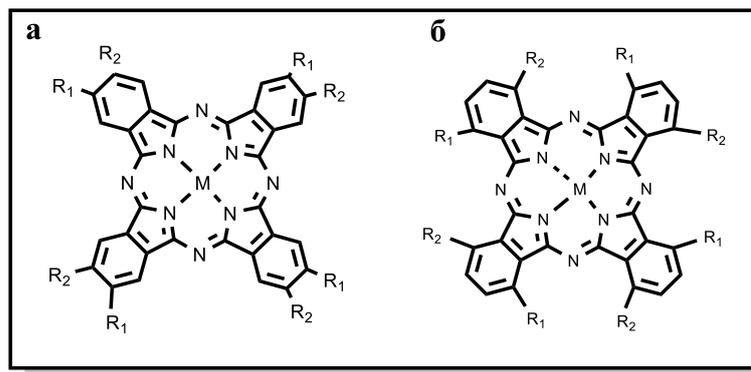


Рис. 1. Периферийно (а) и непериферийно (б) замещенные МРС.

Симметрично замещённые фталоцианины могут быть синтезированы при использовании двух подходов. Первый подход предполагает прямое замещение атомов водорода в периферийных или непериферийных положениях фталоцианина. Таким методом получают сульфозамещённые фталоцианины путём нагревания фталоцианинового макроцикла в олеуме или в хлорсульфоновой кислоте [81]. В результате реакции сульфирования образуется сложная смесь с различной степенью замещения. Разделение и очистка такого продукта является чрезвычайно сложным процессом. Другим подходом, который наиболее часто используется для получения замещённых фталоцианинов, является использование уже замещённых органических предшественников (фталоцитрилов, производных фталевого ангидрида, дииминоизоиндолина). Данный подход, в отличие от первого, позволяет легко контролировать количество заместителей во фталоцианиновом кольце. Так, из монозамещённых предшественников получают тетразамещённые фталоцианины, а из дизамещённых - октазамещённые фталоцианины. Кроме того, при синтезе октазамещённых фталоцианинов можно контролировать положение этих заместителей, например, из 4,5-дизамещённых фталоцитрилов получают 2,3,9,10,16,17,23,24-октазамещённые фталоцианины. Однако при синтезе тетразамещённых фталоцианинов из монозамещённых фталоцитрилов образуется смесь изомеров (рис. 2) [82]. Разделение изомеров возможно не для всех фталоцианинов и, как правило, часто с использованием специально разработанных колонок для высокоэффективной жидкостной хроматографии [83]. Поэтому для дальнейшего исследования и применения тетразамещённые фталоцианины часто используются в виде смеси изомеров. Для получения фталоцианинов с определенным изомерным составом были разработаны синтетические подходы. Например, чтобы реакция протекала по одному пути с образованием исключительно одного изомера, используют

объёмные заместители или ставят защитные группы в предшественниках фталоцианина [84,85].

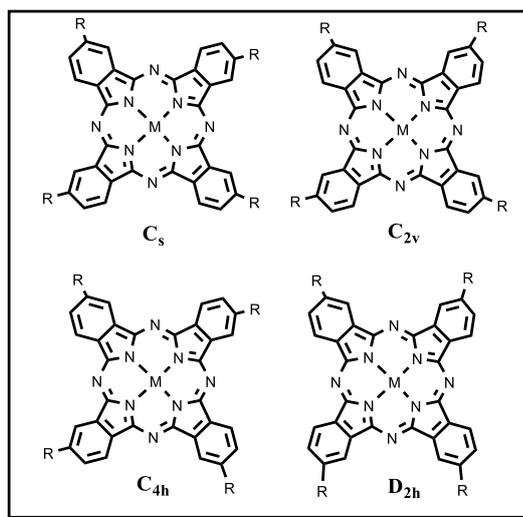


Рис. 2. Четыре региоизомера тетразамещённого MPcR₄.

Как и количество заместителей, положение заместителей (периферийное/непериферийное) оказывает существенное влияние на свойства фталоцианинов. Например, у непериферически замещённых фталоцианинов максимум Q-полосы в оптическом спектре поглощения сдвигается в длинноволновую область за счёт уменьшения разницы положения высшей занятой (ВЗМО) и низшей свободная (НСМО) молекулярных орбиталей [86]. Кроме того, в работе Усольцевой Н.В. [87] было показано, что непериферически окта-алкоксизамещённые фталоцианины не проявляют жидкокристаллические свойства, в то время как периферически замещённые фталоцианины являются мезогенными.

Симметрично замещенные фталоцианины используются для получения гибридных материалов с углеродными нанотрубками как нековалентной функционализацией, то есть адсорбцией молекул фталоцианинов на поверхности нанотрубок, так и ковалентной, то есть перекрестным «сшиванием», с образованием химической связи между заместителями фталоцианинов и нанотрубками, модифицированными функциональными группами [88].

Для ковалентной функционализации углеродных нанотрубок наиболее часто используют несимметрично замещенные фталоцианины, имеющие функциональные группы необходимые для «сшивки» с нанотрубками, только в одном из бензольных колец. Среди методов их получения наиболее часто используются следующие. Наиболее простым подходом к получению несимметричных замещенных фталоцианинов является циклическая тетрамеризация двух предшественников с различными заместителями (рис. 3) [89]. Основной

проблемой данного подхода является выделение желаемых фталоцианинов из смеси продуктов, состоящей из компонентов со схожими физическими и химическими свойствами.

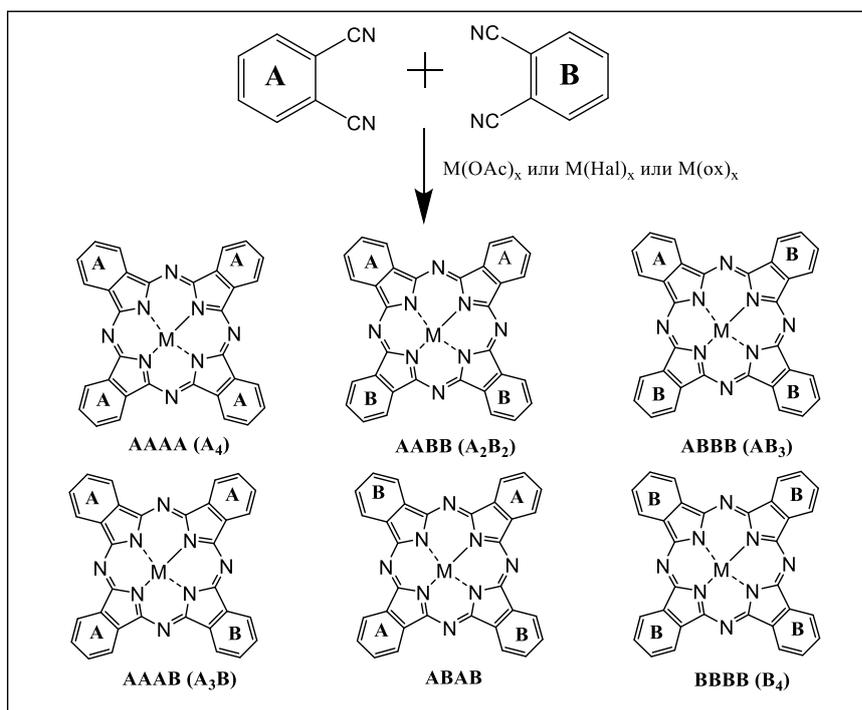


Рис. 3. Схема получения несимметрично замещенных фталоцианинов конденсацией фталонитрилов.

Другой подход для получения несимметрично замещенных фталоцианинов был описан Kobayashi и соавторами [90,91] и заключается в расширении кольца субфталоцианина до фталоцианина с использованием замещенных фталонитрилов или дииминоизоиндолинов с другим типом заместителей (рис. 4).

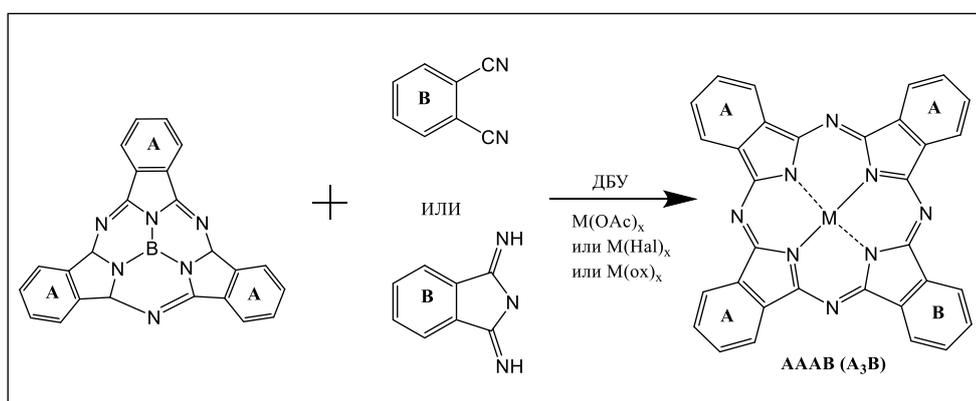


Рис. 4. Схема получения несимметрично замещенных фталоцианинов из субфталоцианинов.

Как и симметрично замещенные фталоцианины, несимметрично замещенные фталоцианины могут участвовать в нековалентной и ковалентной функционализации

углеродных нанотрубок и образовывать с ними гибридные материалы. Однако для осуществления перекрёстной «сшивки» нанотрубок, модифицированных функциональными группами, из четырёх типов несимметрично замещенных фталоцианинов (АААВ, ААВВ, АВАВ, АВВВ) обычно используются фталоцианины типа АВАВ (рис. 3).

Помимо количества и положения заместителей, тип заместителей также оказывает существенное влияние на растворимость, химические, оптические, полупроводниковые и жидкокристаллические свойства. Сначала в качестве заместителей использовались простые функциональные группы, например, электронодонорные, такие как амино-, алкокси-, алкильные группы [87,92–95], или электроноакцепторные, такие как сульфонильные и карбоксильные или фтор-заместители [96–98] и т.д. Затем разнообразие заместителей было расширено за счёт алкилтио- [99,100], перфторалкильных [101,102], алкилсульфонильных [101,103] и арилокси-заместителей [104,105], а также за счёт введения ароматических [106,107] или гетероароматических групп [108,109] и разнообразных объёмных заместителей [110,111]. Введение алкильных или алкоксигрупп в периферийные и непериферийные положения фталоцианинового кольца позволило создать ряд функциональных материалов, которые обладают множеством интересных и полезных свойств. Введение алкил- и алкокси-заместителей резко увеличивает растворимость фталоцианинов в органических растворителях. Многие исследования фталоцианинов с этими заместителями посвящены изучению жидкокристаллических (ЖК) фаз, процессов самоорганизации и получению упорядоченных тонких плёнок [112].

Разнообразие фталоцианинов позволяет широко варьировать их различные физико-химические свойства. Благодаря способности изменять свои свойства, такие как масса [113] и проводимость [114,115], а также оптические свойства (тушение флуоресценции, изменение поглощения) [116,117], при взаимодействии с различными аналитами фталоцианины металлов широко применяются как активные слои различных химических сенсоров. Среди большого разнообразия химических сенсоров адсорбционно-резистивные сенсоры привлекают значительное внимание благодаря своей способности обнаруживать различные газы или летучие органические соединения (ЛОС), высокой чувствительности, простоте измерения сенсорного отклика, портативности, дешевизне и совместимости с обычными электронными схемами постоянного тока. В качестве активных слоёв адсорбционно-резистивных сенсоров широко изучены фталоцианины меди(II) (CuPc) [118–120], цинка(II) (ZnPc) [121,122], кобальта(II) (CoPc) [123,124], свинца (PbPc) [125,126] и некоторых других металлов.

Структурное разнообразие фталоцианинов и их высокая чувствительность к различным газовым анализам, а также возможность введения различных функциональных групп способных к ковалентному и нековалентному взаимодействию с CNT позволяет получать гибридные материалы с заданными свойствами.

1.3. Методы функционализации CNT

1.3.1. Нековалентная функционализация CNT

Нековалентная функционализация нанотрубок обусловлена адсорбцией органических ароматических молекул или полимеров посредством π - π -взаимодействия, ван-дер-ваальсовых контактов и водородных связей между адсорбированными молекулами и нанотрубками. π - π -взаимодействия играют наиболее важную роль в методах нековалентной функционализации. Так как CNT имеют графитоподобную структуру, то молекулы пирена, антрацена, порфирина и других полиароматических соединений [127–129] взаимодействуют с поверхностью нанотрубок посредством π - π -взаимодействий (рис. 5).

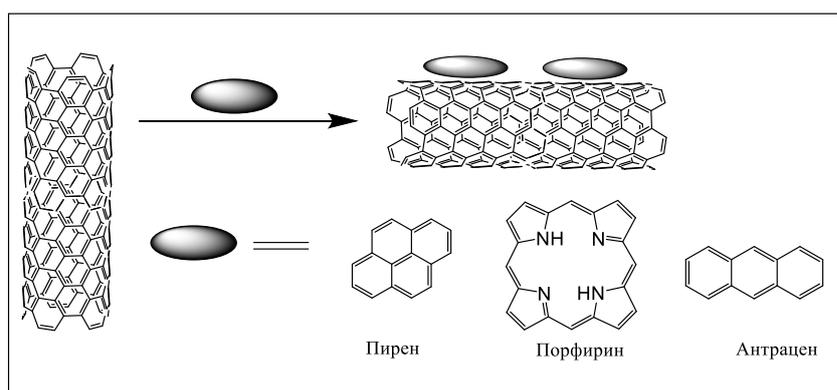


Рис. 5. Получение гибридных материалов нековалентной функционализацией CNT полиароматическими молекулами.

В большинстве случаев нековалентная функционализация является предпочтительным подходом для улучшения свойств CNT, поскольку она не вызывает нарушения электронной структуры исходных углеродных нанотрубок [130,131]. Ароматические соединения, такие как порфирины и производные пирена, адсорбируются на поверхности SWCNT посредством π - π взаимодействия. Пирен является полициклическим ароматическим углеводородом и имеет высокое сродство к поверхности нанотрубок [132]. Функционализация нанотрубок ароматическими молекулами с развитой π -системой способствует уменьшению агрегации нанотрубок и образованию устойчивых суспензий в органических растворителях при ультразвуковой обработке. В литературе имеется целый ряд примеров [133–135] использования производных пирена для модификации углеродных материалов и получению гибридных материалов различного типа.

Mengchan Dong и др. показали, что функционализация MWCNT гуминовыми кислотами (НА) позволяет получать более эффективную мембрану для удаления красителей по сравнению с необработанными MWCNT. Модификация MWCNT с помощью НА приводила к увеличению поверхностной электроотрицательности мембраны MWCNT и способствовала удалению красителей в процессе фильтрации [136].

Исследования нековалентной функционализации MWCNT полимерами, содержащими ароматические группы, а именно термопластичным полиуретаном (TPU), показали, что новый материал MWCNT/TPU обладает большой упругой деформацией (до 200%), высокой чувствительностью (коэффициент тензосенсора 14191,5 при деформации 170-200%) и отличной стабильностью (до 1000 циклов) [137]. Широкий диапазон измерительных частот 0,01-1 Гц был достигнут за счёт улучшенной дисперсии нанотрубок и взаимодействия полимер-нанонаполнитель. Другим примером полимера, который использовался для нековалентной функционализации нанотрубок, является поли-[9,9-диоктилфлуорен-N,N'-(1,4-фенилдиметил)бис(4-йоданилин)] (FO-N-PA). Функционализация FO-N-PA способствовала разделению нанотрубок, а также получению материала FO-N-PA@SWCNTs с высокой чувствительностью и селективностью к низким и высоким концентрациям аммиака [138].

Авторы работы [139] продемонстрировали влияние нековалентной функционализации MWCNT на чувствительность, селективность и время отклика сенсоров на их основе. Для этого MWCNT, предварительно модифицированные –COOH группами (MWCNT-COOH), были нековалентно функционализированы шестью молекулами различных типов (хлорид гидроксилamina, аминокислота, янтарная кислота, бромид цетилтриметиламмония, 8-гидроксиринальдин, хинолон) для создания активных слоёв сенсоров для обнаружения O₃. Показано, что по сравнению с MWCNT-COOH функционализированные нанотрубки проявляли обратимый сенсорный отклик, имели более высокую чувствительность и более короткое время отклика на O₃. Так, если в случае MWCNT-COOH время отклика составляло 40,7 с, а время регенерации – 417,1 с при комнатной температуре, то в случае MWCNT-COOH, нековалентно функционализированных янтарной кислотой, время отклика понижалось до 27,4 с, а хинолоном – до 4,8 с. В случае функционализации MWCNT-COOH молекулами аминокислоты время регенерации понижалось до 222,2 с.

В нескольких работах использовали порфирин для функционализации поверхности углеродных нанотрубок за счёт π-π-взаимодействий [140–142]. В работе [143] сообщено о создании массива адсорбционно-резистивных сенсоров на основе SWCNT и мезо-тетрафенилпорфиринов кобальта, никеля, цинка и меди. Данный массив сенсоров позволяет

классифицировать ЛОС по пяти классам: алканы, амины, кетоны, спирты и ароматические соединения.

Методика нековалентной функционализации углеродных нанотрубок полиароматическими соединениями состоит из следующих стадий:

- 1) Диспергирование суспензии углеродных нанотрубок в ультразвуковой бане;
- 2) Добавление по каплям раствора полиароматического соединения;
- 3) Диспергирование готовой суспензии;
- 4) Центрифугирование готовой суспензии в различных растворителях с целью удаления избытка неадсорбированного полиароматического соединения.

Нековалентная функционализация посредством адсорбции различных молекул на поверхности CNT является наиболее простым и доступным способом получения гибридных материалов на основе нанотрубок и способствует преодолению неконтролируемой агрегации углеродных нанотрубок и улучшению их сенсорных характеристик. Кроме того, нековалентная функционализация позволяет сохранить исходные механические и электронные свойства углеродных нанотрубок.

1.3.2. Ковалентная функционализация

Ковалентная функционализация CNT играет большую роль в улучшении сенсорных свойств материалов их основе. Для ковалентного связывания молекул поверхность углеродных материалов предварительно модифицируют посредством реакций окисления, фторирования, иодирования, азидирования или амидирования (рис. 6). Затем через полученные функциональные группы осуществляют ковалентное присоединение молекул путём различных химических реакций с образованием C-C, C-N и амидных связей [144–147]. Основной особенностью ковалентной функционализации является то, что она приводит к изменению гибридизации углерода от sp^2 до sp^3 и, как следствие, электронной структуры углеродных нанотрубок.

Наиболее распространённым методом, используемым для ковалентной функционализации нанотрубок, является окисление, которое приводит к образованию карбоксильных групп (-COOH) на их поверхности. Во время процесса окисления нанотрубки кипятят с обратным холодильником со смесью кислот H_2SO_4 и HNO_3 , иногда с применением обработки ультразвуком высокой мощности. Помимо смеси концентрированной серной и азотной кислоты используют такие окислители, как H_2O_2/H_2SO_4 , $KMnO_4/H_2SO_4$, $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$, O_2/H_2O . Карбоксильные группы CNT легко превращаются в хлорангидридные

при обработке SOCl_2 , а ацетилхлориды впоследствии связываются с аминами или спиртами [148–153]. Аналогично получению $-\text{COOH}$ групп на поверхности углеродных нанотрубок можно получать $-\text{OH}$ группы. Если для получения карбоксильных групп нанотрубки кипятят с обратным холодильником в смеси концентрированных серной и азотной кислоты в соотношении H_2SO_4 и HNO_3 3:1, то для получения гидроксогрупп нанотрубки кипятят в смеси кислот в соотношении 1,5:1 [150]. Также гидроксозамещенные нанотрубки получают кипячением в H_2O_2 при $100\text{ }^\circ\text{C}$ [154]. Далее при помощи реакции нуклеофильного замещения галогенсодержащими соединениями получают гибридные материалы. Например, в работе [144] реакцией нуклеофильного замещения SWCNT-OH с 1,2-дибромэтаном, 1,11-дибромундеканом и эпибромгидрином получали перекрестно «сшитые» углеродные нанотрубки. В работе [155] был разработан метод получения гибридных материалов на основе многостенных углеродных нанотрубок/графеновых нанопластинок посредством образования ковалентной связи. Сначала реакцией между поли-акрилоилхлоридами (PACl) и MWCNT-OH получали MWCNT-PACl, далее присоединяли полученное соединение к гидроксильным графеновым нанопластинкам. Однако использование концентрированных неорганических кислот в сочетании с обработкой ультразвуком высокой мощности является причиной создания большого количества дефектов на боковых стенках нанотрубок, а в некоторых случаях нанотрубки фрагментируются на более короткие. Эти эффекты могут привести к серьезному ухудшению механических, электрических и тепловых свойств материала [156].

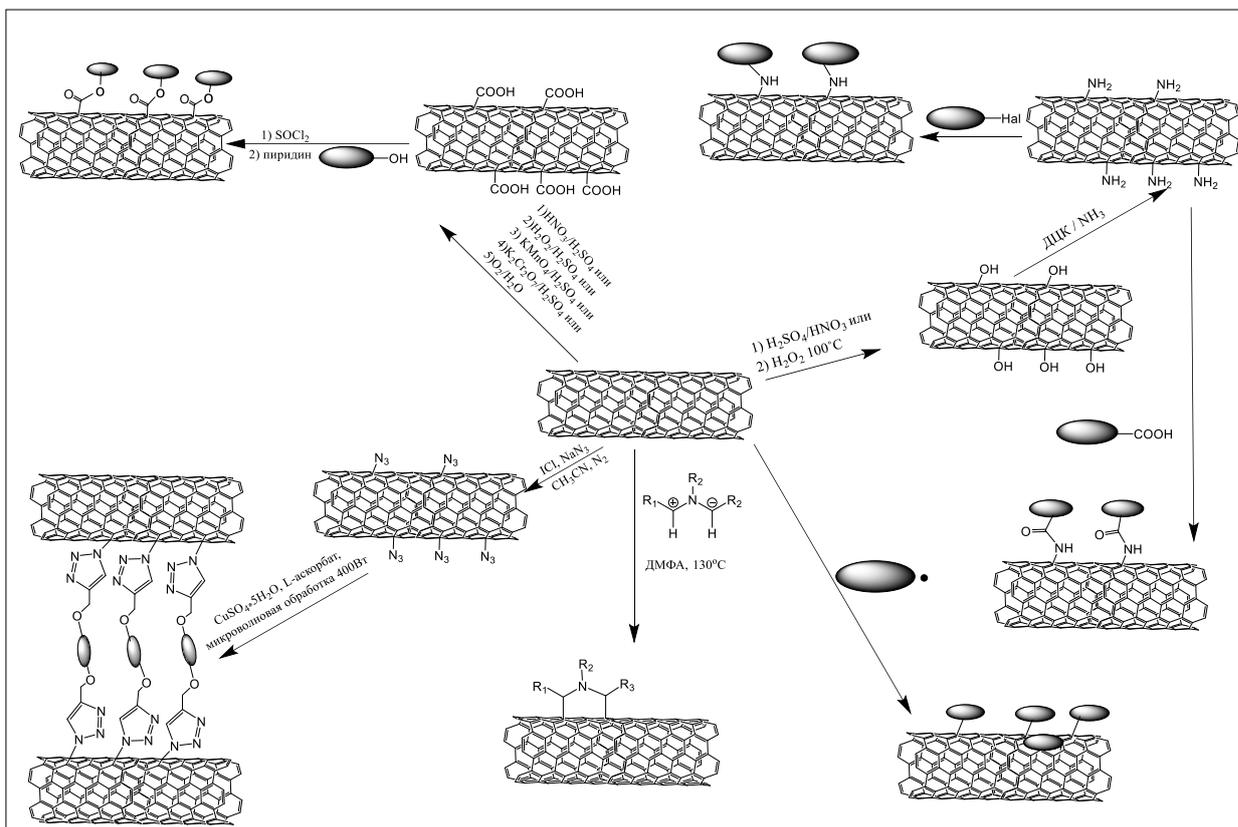


Рис. 6. Схема реакций ковалентной функционализации поверхности CNT.

Функционализация боковых стенок углеродных нанотрубок с образованием ковалентных связей с ароматическими соединениями чаще всего осуществляется путём добавления (R-)оксикарбонилнитренов. В работе [157] было показано, что образование азидокарбонатов этилбензола и пирена с углеродными нанотрубками (рис. 7) приводит к значительному увеличению растворимости в органических растворителях, таких как диметилсульфоксид (ДМСО) и хлористый метилен. В большинстве случаев наличие гетероатомов в боковых цепях, а также присутствие ароматических звеньев в полученных азидокарбонатах увеличивает растворимость CNT.

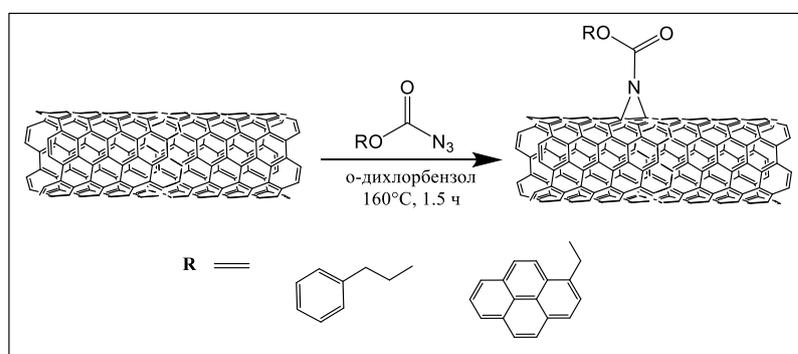


Рис. 7. Получение гибридов путём добавления (R)-оксикарбонилнитренов к CNT.

Первоначально разработанный метод для модификации C₆₀, 1,3-диполярное присоединение азометинилидов, получил распространение для функционализации углеродных нанотрубок ароматическими соединениями. Конденсация α-аминокислоты и альдегида при повышенной температуре приводит к образованию замещенных пирролидиновых фрагментов на поверхности CNT. Например, в работе [158] показан способ прикрепления пирена и 4-метоксибензальдегида к SWCNT путем образования азометинилидов (рис. 8).

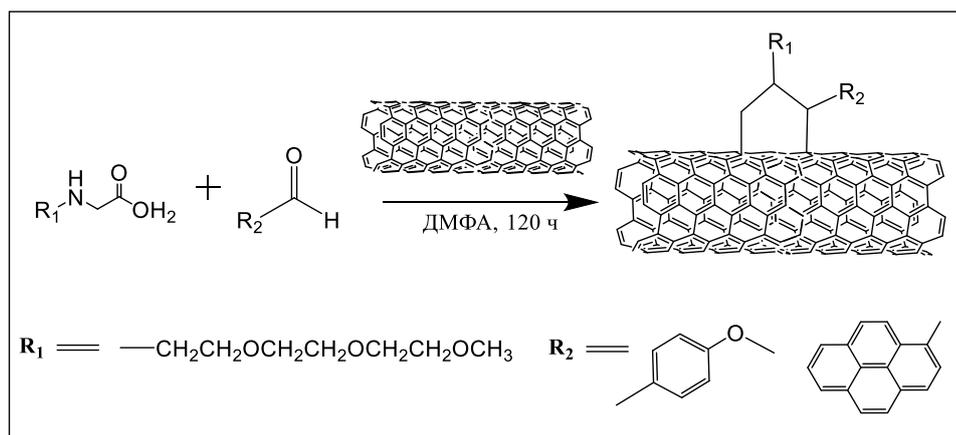


Рис. 8. Получение гибридов реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения азометинилидов.

В качестве ароматических соединений для модификации поверхности углеродных нанотрубок, часто используют соли арилдиазония. Электрохимическая модификация CNT солями арилдиазония позволяет осуществлять ковалентное присоединение без растворителя [159]. Степень функционализации можно напрямую регулировать с помощью приложенного потенциала. Электрохимическая модификация может быть полезна при превращении металлических SWCNT в полупроводниковые [160]. Помимо ароматических соединений с помощью солей диазония осуществляют ковалентное присоединение гетероароматических соединений. Например, в работе [161] SWCNT модифицировали различными пятичленными S- или N-гетероароматическими аминами методом на основе диазония. Однако соли диазония взрывоопасны.

Модификация CNT функциональными группами (чаще всего -N₃ группами) с последующими реакциями амидирования, Хьюсгена, Соногаширы или Сузуки [161–164] является надежной и удобной альтернативой известным методам функционализации с помощью солей диазония и окисления нанотрубок [165] (рис. 9). Данные методы универсальны и позволяют присоединять различные молекулы с сохранением электрических свойств CNT.

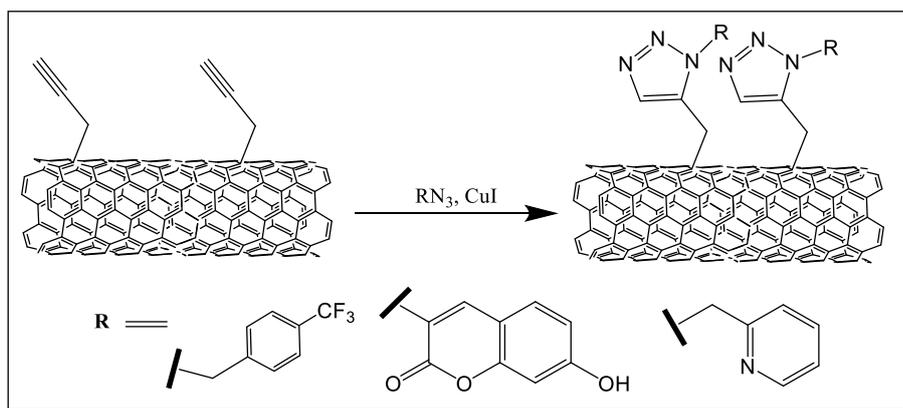


Рис. 9. Получение гибридных материалов реакцией азид-алкинового циклоприсоединения Хьюсгена.

Модификация нанотрубок успешно применяется для улучшения сенсорных свойств их слоёв по сравнению с активными слоями на основе исходных нанотрубок. В литературе упоминаются различные примеры повышения чувствительности и селективности активных слоёв с помощью ковалентного присоединения различных молекул. Так, авторы работы [166] предложили новый метод функционализации SWCNT, который улучшил производительность сенсора при обнаружении NH_3 , путём ковалентного присоединения поли-(*m*-аминобензолсульфоновой кислоты) к SWCNT (SWCNT-PABS). Сопротивление слоёв SWCNT-PABS возросло более чем в два раза по сравнению с исходными SWCNT. При воздействии NH_3 наблюдалось значительное изменение сопротивления, что позволило обнаружить NH_3 при концентрациях 5 ppm. Более того, сенсорные слои SWCNT-PABS быстро восстанавливают сопротивление до исходного значения при продувке азотом после напуска аммиака.

Другая группа исследователей [167] описала методику функционализации SWCNT полианилином (PANI). Сенсорные слои PANI-SWCNT показали линейную зависимость сенсорного отклика $\Delta R/R$ от концентрации NH_3 в диапазоне от 50 ppb_v до 3 ppm_v, что в 60 раз больше, чем у исходных SWCNT. Гибридный материал PANI-SWCNT показал хорошую воспроизводимость при многократном воздействии 10 ppm_v аммиака. Однако время регенерации активного слоя составляло нескольких часов.

В работе [168] массив сенсоров для определения паров летучих органических растворителей был получен путём ковалентной модификации поверхности MWCNT комплексами, обладающими различной чувствительностью к анализам. Модификация MWCNT заключалась в получении цвиттер-ионных комплексов с помощью 4-диметиламинопиридина (ДМАП) и дизамещённого ацетилендикарбоксилата. Данный подход позволил создавать разнообразные материалы посредством реакций нуклеофильного

замещения пиридиновых интермедиатов и спиртов. Внедрение функциональных групп на поверхность MWCNT значительно повысило чувствительность и селективность материалов к декану, пентанолу, а также хлороформу и этанолу.

Таким образом, ковалентная функционализация поверхности углеродных нанотрубок различными функциональными группами или молекулами является перспективным методом получения материалов для разработки активных слоёв сенсоров, обладающих высокой чувствительностью и селективностью, низким пределом обнаружения и воспроизводимостью. Ковалентная функционализация улучшает дисперсию нанотрубок и позволяет получить более устойчивые суспензии. В отличие от нековалентной функционализации химическое связывание функциональных групп или молекул на поверхности нанотрубок предотвращает вымывание компонента, используемого для модификации углеродных нанотрубок.

1.3.3. 3D материалы

Другим интересным классом наноуглеродных материалов для применения в качестве активных слоёв химических сенсоров являются 3D структуры на основе углеродных нанотрубок, перекрёстно сшитых через различные молекулы-линкеры. В литературе показано, что ковалентная «сшивка» одно- и двухслойных углеродных нанотрубок может быть осуществлена с использованием контролируемого электронного облучения при высоких температурах или функционализацией их поверхности различными молекулами при нагревании [169–172]. Для получения 3D-материалов на основе CNT используют как метод химического осаждения из газовой фазы (CVD) [173–175], так и реакции в растворах [176,177]. Таким образом, можно получить как 2D, так и 3D архитектурные ансамбли, состоящие из сетей нанотрубок в качестве строительных блоков. Объединение сетей CNT в двумерную (2D) и трехмерную (3D) архитектуру позволяет получить пористые материалы и улучшить их чувствительность за счёт увеличения площади активной поверхности таких материалов.

Анализ литературы показывает, что работ по получению 3D углеродных структур и исследованию их свойств крайне мало, хотя получение подобных материалов является актуальной и интересной задачей ввиду возможности их использования в качестве более ёмких газовых адсорбентов, а также адсорбционно-резистивных газовых сенсоров, чем сенсоры на основе исходных углеродных наноматериалов.

Согласно проведённому анализу литературы для получения 3D структур могут быть использованы методы химической функционализации и «сшивки» [145]. В течение последнего десятилетия для создания 3D структур несколькими исследовательскими группами использовались подходы ковалентной функционализации поверхности SWCNT с

помощью органических молекул-линкеров, связывающих SWCNT в упорядоченную 3D структуру [147]. Для создания таких 3D структур необходимо, чтобы молекула-линкер содержала две или несколько якорных групп. В этих работах поверхность углеродных нанотрубок сначала модифицировали функциональными группами, а затем их сшивали через функциональные группы с помощью молекул-линкеров. В качестве таких мостиковых групп чаще всего используются аминогруппы [178], азидные группы [179] и карбоксильные группы [144,175,180,181]. Упорядоченные 3D структуры SWCNT могут быть получены с использованием химической функционализации их поверхности с помощью различных аминов по реакции Сузуки (рис. 10), которая является одним из самых часто используемых способов получения углерод-углеродной ковалентной связи между органическими галогенидами (R_2-X ; $X = Cl, Br, I, OTf$; $R_2-I > R_2-OTf > R_2-Br \gg R_2-Cl$) и производными бороновой кислоты (R_1-BY_2 , $BY = B(OR)_2, 9-BBN, B(CHMeCHMe_2)_2$) с использованием катализаторов на основе палладия.

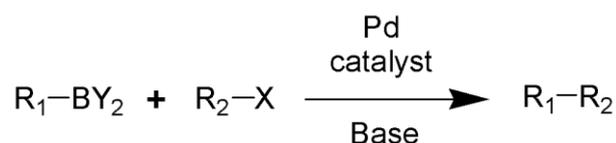


Рис. 10. Схема реакции Сузуки.

Другим способом «сшивки» углеродных нанотрубок с помощью органических молекул-линкеров является реакция Соногаширы – реакция кросс-сочетания винил- и арилгалогенидов ($R-X$) с терминальными алкинами ($\equiv R'$), катализируемая Pd и Cu. В процессе взаимодействия между sp^2 -углеродным атомом галогенида ($R-X$, $X = Cl, Br, I, OTf$; $I > OTf > Br \gg Cl$) и sp -углеродным атомом алкина образуется углерод-углеродная связь (рис. 11). Преимущество данной реакции перед другими реакциями кросс-сочетания состоит в отсутствии необходимости активировать одно из исходных соединений (субстратов реакции), то есть не нужно переводить алкин в металлоорганическое соединение.

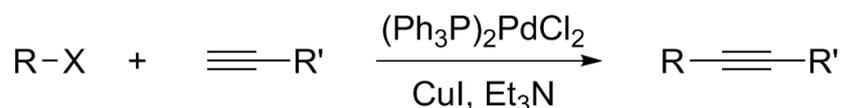


Рис. 11 Схема реакции Соногаширы.

Несмотря на то, что применение Pd-катализируемых реакций для образования углерод-углеродной связи достаточно хорошо изучено в синтетической органической химии, об их применении в химии углеродных нанотрубок упоминается лишь в нескольких работах [182–

184]. Кроме этого, известен способ ковалентной функционализации по реакции азид-алкинового циклоприсоединения через образование триазольного кольца [144,185,186].

Для получения перекрёстно сшитых SWCNT через образование амидных связей авторы работы [40] использовали тетрааминозамещённый фталоцианин никеля ($\text{NiPc}(\text{NH}_2)_4$), который ковалентно связывался с SWCNT, предварительно модифицированными СОСI группами. Этот гибридный материал проявлял электрокаталитические свойства в реакции окисления 2-меркаптоэтанола. Этой же группой авторов [187] был получен и другой 3D гибридный материал на основе нанотрубок, связанных через образование амидной связи. В этом случае гибридный материал был получен по реакции между углеродными нанотрубками, модифицированными фениламинными фрагментами $-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, с СоPc, содержащим четыре -СОСI заместителя. Полученный гибридный материал использовался для модифицирования электродов электрохимических сенсоров для определения диурона.

В работе [188] сообщалось о синтезе трёхмерного пористого электрокатализатора посредством самоорганизующихся строительных блоков из металлоорганических каркасов (MOF) на основе графена с помощью послойной техники. Полученный материал проявлял превосходную каталитическую активность в реакции восстановления кислорода.

Благодаря высокой пористости, плотности и теплопроводности, 3D структуры на основе углеродных нанотрубок могут применяться в качестве хранителей газов. Leonard и др. [172] продемонстрировали каркас на основе SWCNT для хранения водорода. Несмотря на то, что углеродные нанотрубки не имеют достаточной площади поверхности для хранения водорода из-за их агрегации и образования плотных жгутов, сборка 3D архитектуры с помощью ковалентной функционализации окисленных в серной кислоте SWCNT позволяет получить междоузельные пространства между нанотрубками. Полученный материал поглощает вдвое больше водорода на единицу площади поверхности, чем типичные макропористые углеродные материалы.

Для получения 3D-гибридных материалов, в которых нанотрубки сшиты друг с другом через молекулы фталоцианина, можно использовать те же методы, что и для ковалентной функционализации CNT, но молекула фталоцианина должна содержать не одну, а как минимум две линкерные группы. Например, Tawanda Mugadza и Tebello Nyokong получили серию трёхмерных углеродных наноматериалов с фталоцианинами кобальта(II) [180], железа(II) [172] и никеля(II) [40]. Материалы были синтезированы путём “сшивки” окисленных одностенных углеродных нанотрубок (SWCNT-COOH) с тетра-замещёнными

$\text{MPC}(\text{NH}_2)_4$ посредством образования амидных связей. Материалы демонстрировали высокую электрокаталитическую эффективность окисления 2-меркаптоэтанола, амитрола и диурона.

Таким образом, показано, что 3D-структуры на основе SWCNT обладают превосходными адсорбционными свойствами благодаря увеличению площади поверхности, обеспечиваемой трехмерной структурой. Высокая проводимость, большая пористость и высокая удельная площадь поверхности позволяют использовать 3D-SWCNT в качестве химических сенсоров и биосенсоров.

Поиск и исследование новых 3D-гибридных материалов на основе углеродных наноструктур с различными линкерами полиароматической природы является актуальной задачей. Предполагается, что использование 3D-наноуглеродных структур в качестве активных слоёв адсорбционно-резистивных сенсоров также приведёт к увеличению площади удельной поверхности материала и, как следствие, к уменьшению предела обнаружения определяемых газов и увеличению чувствительности слоёв по сравнению с сенсорами на основе нефункционализированных углеродных нанотрубок.

1.4. Гибридные материалы CNT с фталоцианинами металлов

Богатая химия фталоцианинов, заключающаяся в возможности варьирования заместителей в 16-ти положениях в макрокольце, длины алкильных заместителей, введения гетероатомов (S, O) и мостиковых групп в алифатических цепях, введения объёмных заместителей (например, краун-эфиров), расширения ароматического кольца и подбора подходящего центрального металла, позволяет широко изменять их различные физико-химические свойства, а также получать гибридные материалы, в том числе с углеродными нанотрубками.

Сообщалось о двух общих подходах к функционализации SWCNT молекулами MPC: путем нековалентного взаимодействия и ковалентной “пришивки” через различные функциональные группы. Первый подход отличается от второго простотой методики получения, при этом нанотрубки, нековалентно функционализированные фталоцианинами (MPC) демонстрируют высокую химическую стабильность, а также уникальные физико-химические, структурные и электронные свойства [189]. Адсорбция производных фталоцианина может происходить на поверхности как отдельных нанотрубок, так и их агрегатах.

Для ковалентной функционализации SWCNT наиболее часто используются реакции образования пептидной связи (рис. 12). Для этого проводят реакцию между карбокси- [59,190]

или аминзамещенными [191–193] углеродными нанотрубками и фталоцианинами, содержащими $-NH_2$ [190,194,195] или $-COOH$ [191,192] соответственно.

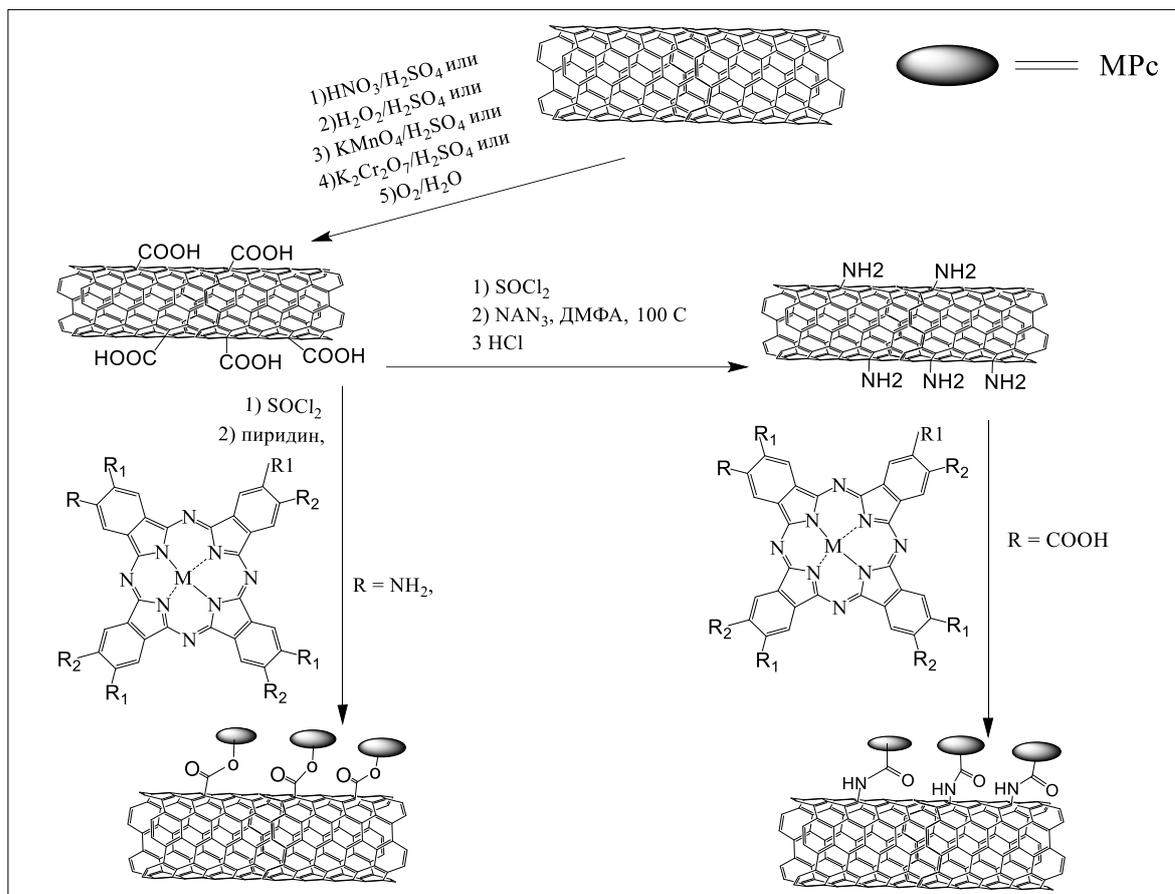


Рис. 12. Схема получения гибридных материалов CNT/MPc по реакции ацилирования.

Также по реакции нуклеофильного замещения можно получать гибридные материалы фталоцианинов с $-Cl$, $-Br$, $-OH$ заместителями в аксиальном положении с окисленными нанотрубками (рис. 13), хотя такие примеры немногочисленны.

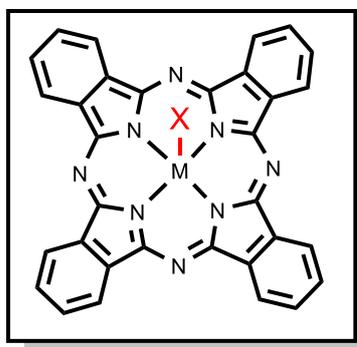


Рис. 13. Схематическое изображение фталоцианинов MXPc ($X = -Cl, -Br, -OH$) с заместителем в аксиальном положении

Так, например, в литературе описан способ получения гибридных материалов по реакции между SWCNT-COOH и аксиально-замещенным порфирином олова ($\text{Sn}(\text{OH})_2\text{DPP}$) [195], а также между SWCNT-OH и аксиально-замещенным порфирином кобальта (CoPPC1) [196]. Также в работе [197] представлен способ получения гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок и аксиально-замещенных фталоцианинов по реакции Соногаширы между 4-(2-триметилсилил)этиниланилин замещенными DWCNT и диаксиально замещенным фталоцианином кремния (рис. 14).

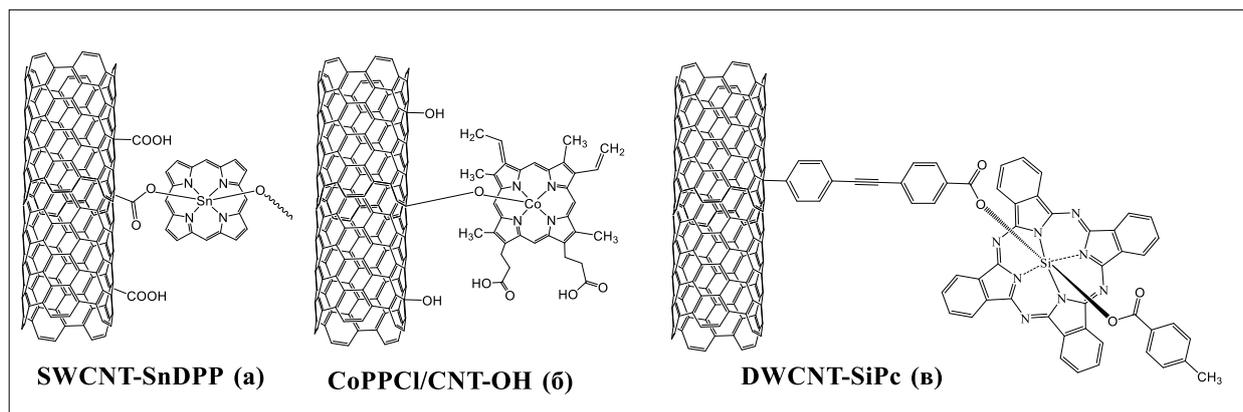


Рис. 14. Углеродные нанотрубки, функционализированные аксиально-замещенными производными порфиринов олова (а) и кобальта (б) и фталоцианина кремния (в).

Помимо присоединения МРс к углеродным нанотрубкам, содержащим функциональные группы, фталоцианины можно непосредственно присоединять к поверхности CNT по реакции прямого циклоприсоединения. Для этого сначала получают фталоцианины с заместителями, содержащими карбоксильные группы на конце. А затем получают азотин-илид конденсацией α -аминокислоты и карбонилсодержащего фталоцианина. Например, в работе Beatriz Ballesteros [36] (рис. 15а) получали формилсодержащий фталоцианин, который напрямую присоединяется к CNT посредством образования соответствующего азотин-илида по реакции с N-октилглицином.

В качестве основного недостатка реакций ацилирования и прямого циклоприсоединения отмечается неполная реакция всех функциональных групп на поверхности CNT, в результате чего количество МРс на поверхности углеродных нанотрубок не является максимально возможным. Среди большого количества органических реакций реакция азид-алкинового циклоприсоединения Хьюгенса между азидными и ацетиленовыми производными в присутствии катализатора Cu(I) представляет собой наиболее эффективное решение этой проблемы. Для реакции “click-chemistry” CNT предварительно модифицируют добавлением арилдиазониевых соединений. В работе [198] SWCNT модифицируют с

помощью 4-(триметилсилил)этиниланилина, после чего присоединяют производное фталоцианина цинка (ZnPc) с заместителями, содержащими азидную группу (рис. 15б). Вместо азидзамещенных фталоцианинов в реакцию Хьюсгена могут вступать также фталоцианины, имеющие терминальную алкинильную группу в заместителях, однако в этом случае нанотрубки предварительно модифицируют азидными группами [199].

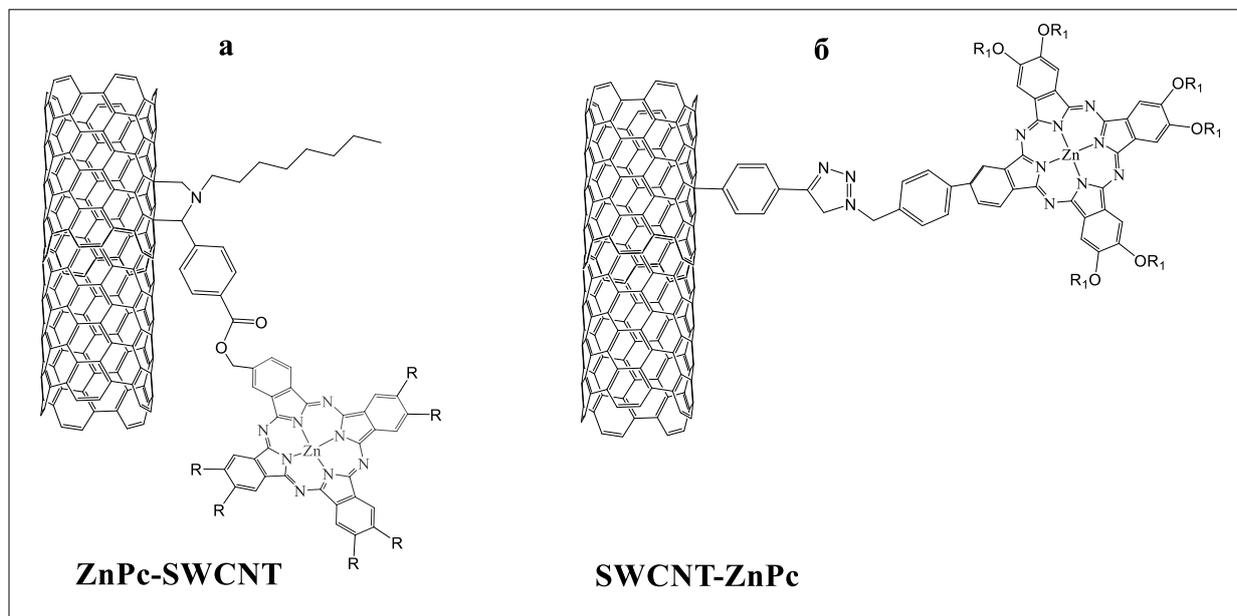


Рис. 15. Схема получения гибридных материалов с помощью образования азометинида (а) и реакции азид-алкинового циклоприсоединения Хьюсгена (б).

1.5. Сенсорные свойства слоёв гибридных материалов

Загрязнение окружающей среды является основной причиной нарушения природного баланса и представляет серьёзную угрозу для экосистемы. В данной работе основное внимание уделяется исследованию адсорбционно-резистивных газовых сенсоров на аммиак и сероводород. Обнаружение NH_3 необходимо в промышленных, медицинских и бытовых условиях. Большая часть аммиака в окружающую среду поступает от естественного распада навоза, мертвых растений и животных. Обычно он присутствует во всей атмосфере (вода, почва и воздух) в низких концентрациях (уровни ниже ppb). Кроме того, NH_3 является частью азотного цикла, основным вкладом человека в который является сельское хозяйство и сжигание ископаемого топлива. Аммиак является одним из наиболее распространённых загрязнителей воздуха в помещении и окружающей среде [200]. Вдыхание аммиака даже при низких концентрациях может вызвать кашель, а также раздражение носа и горла. Как правило, предельно допустимая концентрация должна быть ограничена 25-30 ppm. Нижний концентрационный предел распространения пламени (LEL) для смеси аммиака с воздухом составляет 15% [201].

Определение сероводорода (H_2S) также играет важную роль в здоровье и безопасности труда человека, а также в экологической обстановке городов. Сероводород - токсичный, коррозионный, зловонный и легковоспламеняющийся газ, который обычно образуется в результате бактериального разложения, добычи угля и процессов химического производства, в том числе производства серной кислоты и неорганических сульфидов, разложения нефти и природного газа [202–204]. Предел допустимой концентрации (ПДК) сероводорода в воздухе рабочей зоны установлен в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88 и равен 10 мг/м^3 [205]. Нос человека может обнаружить H_2S при концентрации более $1,5 \text{ ppm}$, а концентрация выше $2\text{--}5 \text{ ppm}$ уже оказывает неблагоприятное воздействие на дыхательную систему человека [206], в то время как при концентрации выше 100 ppm нос человека теряет чувствительность и способность чувствовать запах сероводорода.

Помимо применения датчиков для контроля загрязнения окружающей среды, использование химических сенсоров в медицине также играет важную роль. Одним из значимых направлений современной медицины считается неинвазивная диагностика. Актуальность данной проблемы определяется поиском безопасных методов обследования и щадящих методик забора материала для медицинских анализов, при которых пациент не испытывает боли, физического и эмоционального дискомфорта. В связи с этим в мире в последнее время растет интерес к исследованию состава выдыхаемого воздуха в качестве неинвазивного метода диагностики почечных, сердечно-сосудистых, бронхолёгочных, а также желудочно-кишечных и некоторых других заболеваний. Выводы о наличии того или иного заболевания или об изменениях обмена веществ можно сделать по изменению соотношения веществ, выделяемых при дыхании. Основное внимание в литературе уделяется исследованию сенсорных слоёв для детектирования ацетона, являющегося биомаркером диабета [207,208]. При этом работ по определению таких газов, как аммиак и сероводород, существенно меньше. Концентрация аммиака более 1 ppm указывает на почечную недостаточность при нефритах, атеросклерозе почечных артерий, токсических поражениях почек [209]. Тест на содержание аммиака в выдыхаемом воздухе также может применяться для контроля проведения гемодиализа при острой или хронической почечной недостаточности [210]. Клинических исследований обнаружения H_2S при респираторных заболеваниях, включая пневмонию, муковисцидоз и астму. Сероводород признан третьим важным биомаркером астмы и хронической обструктивной болезни легких (ХОБЛ), помимо оксида азота и оксида углерода [211–213]. У здоровых людей без каких-либо заболеваний желудочно-кишечного тракта концентрация H_2S в выдыхаемом воздухе не превышает $1,2 \text{ ppm}$ [214], а превышение содержания сероводорода может также указывать на галитоз [215].

Таким образом, необходима разработка эффективных сенсоров NH_3 и H_2S , работающих при комнатной температуре и обладающих высокой чувствительностью.

1.5.1. Сенсорные свойства гибридных материалов на основе CNT и ароматических молекул

Функционализация поверхности углеродных нанотрубок ароматическими соединениями может существенно изменять их свойства, приводить к увеличению или уменьшению удельной площади поверхности, объёма пор или к изменению типа и количества функциональных групп на поверхности наноструктур [33]. Эти изменения, в свою очередь, оказывают большое влияние на такие характеристики сенсоров на основе углеродных нанотрубок, как селективность, времена отклика и восстановления. Например, в работе [216] было показано, что сенсорный отклик активного слоя SWCNT, функционализированных 4-(гексафтор-2-гидроксиизопропил)анилином, на диметилметилфосфонат (24 ppm) был в 3,7 раза выше по сравнению с сенсором на основе немодифицированных нанотрубок. Также авторами показано улучшение селективности слоев гибридного материала при исследовании отклика на пары органических соединений, таких как гексан, толуол, бензол, этанол, дихлорметан, а также пары воды. Отмечалось понижение времен отклика (192 с) и регенерации (90 с), улучшилась воспроизводимость отклика при исследовании низких концентраций диметилметилфосфоната. В работе А. Gorshkova и др. [217] для улучшения сенсорных свойств SWCNT функционализировали ферментом N-бензилоксикарбонилглицином (Z-Gly-OH). Был измерен сенсорный отклик на NO_2 в интервале концентрации от 20 до 70 ppm. При концентрации NO_2 70 ppm время отклика составило 88с, а чувствительность сенсора – 26,58%. Сенсор на SWCNT/Z-Gly-OH демонстрировал лучшие сенсорные характеристики (время отклика и чувствительность), чем исходные SWCNT. Научная группа под руководством Liang Feng получила сенсор на основе углеродных нанотрубок, функционализированных полидофамином (ПДА) и покрытых полианилином (ПАНИ) [218]. Сенсор обладал высокой чувствительностью к NH_3 в диапазоне от 0,5 до 20 ppm с пределом обнаружения 38 ppb, а также селективностью к парам органических растворителей и стабильностью во время экспериментов.

Учитывая ароматическую природу ряда красителей, содержащих гетероатомы, гибридные материалы CNT-краситель представляют интерес для применения в адсорбционно-резистивных сенсорах. Например, тиазиновый краситель (нейтральный красный (NR)) имеет ароматическое кольцо с аминогруппой, которое может быть диазотировано и ковалентно присоединено к боковым стенкам CNT [219]. Пришитый ароматический краситель содержит гетероатомы, что делает его эффективным для обнаружения различных летучих органических

соединений (ЛОС). Показано, что CNT-NR обладал высокой селективностью по отношению к ацетону с сенсорным откликом 7,14% на 1000 ppm ацетона при комнатной температуре и временем отклика и регенерации 47 и 49 с соответственно.

Другим классом соединений-пигментов являются порфирины. Порфирины являются привлекательным выбором как для нековалентной функционализации CNT, так и для ковалентной функционализации. Порфирины перспективны для использования в высокочувствительных гравиметрических и оптических сенсорах, однако ввиду низкой проводимости порфирины являются плохими кандидатами для резистивных сенсоров. Получение гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок и порфиринов помогает решить проблему их низкой проводимости. Однако отмечается, что селективность полученных материалов была невысокой [143,168,220].

Среди полиароматических молекул одними из наиболее перспективных соединений для получения гибридных материалов с CNT являются фталоцианины металлов.

1.5.2. Сенсорные свойства гибридных материалов на основе CNT и фталоцианинов металлов

Фталоцианины металлов (MPc) относятся к классу молекулярных полупроводников, в зависимости от типа заместителей в ароматическом макроцикле они могут проявлять свойства как полупроводников p-, так и n-типа. Интересные физико-химические свойства фталоцианинов, такие как их высокая термическая и химическая стабильность, выделяют их на фоне других проводящих органических материалов. Однако высокое удельное сопротивление (сопротивление образца 0,10 ГОм) плёнок MPc по сравнению с сенсорами на основе наноструктурированных оксидов металлов является основным препятствием для практического использования сенсорных устройств на их основе [221]. Одним из путей, позволяющих преодолеть данное ограничение, является создание гибридных материалов на основе фталоцианинов и высокопроводящих материалов, наиболее часто углеродных нанотрубок или производных графена. Фталоцианины проявляют значительный адсорбционно-резистивный сенсорный отклик при взаимодействии как с электронодонорными, так и с электроноакцепторными газами [222]. В литературе описаны примеры использования гибридных материалов углеродных нанотрубок с фталоцианинами металлов в качестве активных слоёв адсорбционно-резистивных сенсоров на такие газы, как NH₃ [44,223,224], H₂S [225], NO_x [226], SO₂ [226], Cl₂ [227] и пары органических растворителей [225,228–230].

Авторы работы [231] получили гибридные материалы на основе многостенных углеродных нанотрубок (MWCNT) и фталоцианинов кобальта и меди. Было проведено исследование их сенсорных свойств на пары перекиси водорода концентрацией 50 ppm. Показано, что при добавлении H_2O_2 в измерительную ячейку сопротивление гибридных материалов возрастало, а величина относительного сенсорного отклика для MWCNT/CoPc и MWCNT/CuPc составила 3,8 и 24,2% соответственно. Сенсоры демонстрировали обратимые отклики и характеризовались малыми временами регенерации (около 3-х секунд). Однако в работе не приведены данные о сенсорной чувствительности исходных нанотрубок, а также отсутствуют данные о степени функционализации MWCNT молекулами фталоцианина.

На основе фталоцианина свинца и многостенных и одностенных углеродных нанотрубок, содержащих $-COOH$ группы, были синтезированы гибридные материалы PbPc/MWCNT-COOH и PbPc/SWCNT-COOH [232]. Сравнительный анализ сенсорных свойств на NH_3 в интервале концентраций от 3 до 80 ppm показал, что наибольший отклик наблюдался для гибридного материала с многостенными углеродными нанотрубками PbPc/MWCNT-COOH. Эти слои имели хорошую воспроизводимость сенсорного отклика при концентрации аммиака 10 ppm, время регенерации отклика составляло от 15 до 35 минут для заданного диапазона концентраций аммиака от 5 до 80 ppm.

Для разработки сенсоров на сероводород при комнатной температуре H. Wu и др. [233] получали материалы ковалентной функционализацией углеродных нанотрубок тетра- β -карбоксифенилоксифталоцианином кобальта(II) (cPcCo-B). Сенсоры cPcCo-B-aCNT обладали пористой поверхностью, что обеспечивало их высокую чувствительность с пределом обнаружения сероводорода 5 ppb.

Авторы работы [230] получили и исследовали гибридный материал на основе одностенных углеродных нанотрубок и тетразамещенного фталоцианина кобальта с заместителями $-CONHC_6H_5(CF_3)_2(OH)$. Ими было проведено исследование сенсорного отклика слоёв гибридного наноуглеродного материала на пары диметилметилфосфоната (DMMP). Авторы показали, что при введении фенильной и гексафторизопропанольной групп в состав заместителей фталоцианина кобальта наблюдается повышение растворимости получаемых гибридных материалов, улучшается адсорбция молекул фталоцианина к поверхности нанотрубок, и увеличивается сенсорный отклик. По данным термогравиметрии было рассчитано, что мольная доля фталоцианина в гибридном материале составляла 0,4%, а по сдвигу RBM (radial breathing modes) мод в КР-спектрах гибридных материалов относительно соответствующих полос в спектре исходных нанотрубок было

продемонстрировано наличие π - π -взаимодействия между исходными компонентами гибридного материала. Функционализация нанотрубок способствует увеличению чувствительности активных слоёв сенсоров благодаря созданию дополнительных центров адсорбции и увеличению общей площади поверхности.

В литературе представлен ряд работ, посвящённых исследованию увеличения чувствительности гибридных материалов к газам-аналитам. Обнаружено, что сенсорный отклик гибридных материалов МРс/CNT коррелирует со степенью функционализации, то есть с количеством молекул МРс, адсорбированных на поверхности CNT [234,235]. Чем больше степень функционализации гибридного материала, тем выше сенсорный отклик. Для повышения степени функционализации и улучшения взаимодействия фталоцианинов с углеродными нанотрубками прибегают к различным способам. Одним из них является использование CNT, содержащих дефекты Стоуна-Уэйлса [236,237]. В частности, Basiuk с соавторами показали [237], что фталоцианин H_2Pc адсорбируется на поверхности таких углеродных нанотрубок сильнее, чем на исходных бездефектных нанотрубках. Прочность связи МРс-CNT увеличивается на 2,01-6,31 ккал/моль в зависимости от хиральности CNT и ориентации дефектов. Другие исследователи для увеличения сенсорного отклика гибридных материалов прибегают к введению в макроцикл МРс дополнительных ароматических заместителей, например производных пирена (py) [238]. Bartelmess и соавторы [239] использовали H_2Pc и МРс с пиреновыми заместителями для получения стабильных в органических растворителях гибридных материалов. В предыдущих исследованиях нашей научной группы исследовалось влияние степени функционализации на сенсорный отклик на аммиак гибридных материалов на основе CNT и симметрично замещённого фталоцианина цинка ($ZnPc$) с полиоксиэтиленовыми цепями и несимметрично замещённого $ZnPc-Py$, содержащим один пиреновый заместитель вместо одного полиоксиэтиленового [240]. Показано, что $ZnPc-Py$ сильнее взаимодействует с SWCNT, чем $ZnPc$ без пиренового заместителя. Усиление взаимодействия приводит к увеличению степени функционализации и, как следствие, к увеличению адсорбционно-резистивного отклика на аммиак.

Ещё одним способом улучшения взаимодействия с углеродными нанотрубками является расширение ароматической системы молекулы, используемой для функционализации. Например, в работе [235] показано, что при переходе от гибридных материалов на основе CNT с трет-бутилзамещённым фталоцианином цинка $ZnPc(tBu)_4$ к гибриднему материалу с аналогичным нафталоцианиновым комплексом $ZnNc(tBu)_4$ наблюдалось увеличение степени функционализации CNT и чувствительности сенсора к аммиаку.

В табл. 1 для примера представлены характеристики описанных в литературе адсорбционно-резистивных сенсоров на аммиак на основе гибридных материалов углеродных нанотрубок и оксида графена, модифицированных фталоцианинами металлов. Такие сенсоры обладают довольно низкими пределами обнаружения и малыми временами отклика и регенерации по сравнению с аналогичными гибридами на основе углеродных материалов с наночастицами, оксидами и полимерами.

Таблица 1

Предел обнаружения аммиака, время отклика и регенерации слоёв углеродных материалов, модифицированных фталоцианинами металлов и полимерами

Чувствительный слой	Предел обнаружения, ppm	Линейный диапазон, ppm	Время отклика / регенерации, с	Ссылка
GO/CoPc	0.8	0.8–50	50 / 350 (50 ppm)	[241]
rGO/CuPc	0.8	0.8–50	50 / 250 (50 ppm)	[242]
G/PEDOT-PSS	10	5–20	138 / 63 (200 ppm)	[243]
SWCNT с тетра- α -(2,2,4-триметил-3-пентилокси)-фталоцианином меди(II)	0.15	0.15-40	>500/~200 (2.5 ppm)	[244]
SWCNT/CuPc	-	5-40	120 / -	[44]
MWCNT с тетра- α -изопентилокси-фталоцианином меди(II)	0.75	0.6-5 10-30	360 / 180 (10 ppm)	[245]
GO с тетра- β -амино-фталоцианином кобальта(II)	0.8	0.8-50 100-800	-/350 (50 ppm)	[241]
SWCNT/FO-N-PA	0.076	1-50	28 / 133 (1 ppm)	[138]
PET-NH ₂ -MWCNTs/PANI	1,1	33-100	47 / - (50 ppm)	[246]

Примечание: GO – оксид графена, rGO – восстановленный оксид графена, G - графен, PEDOT-PSS - поли(3,4-этилендиокситиофен)-поли(стиролсульфонат), FO-N-PA – поли-[9, 9-диоктилфлуорен-N,N'-(1,4-фенилдиметил)-бис-(4-иоданилин)], PET – полиэтилентерефталат, PANI - полианилин.

В то же время примеры сенсоров на сероводород на основе гибридных материалов углеродных нанотрубок и фталоцианинов металлов, в литературе отсутствуют, хотя показано, что углеродные материалы, модифицированные полимерами, наночастицами металлов и

оксидами металлов (табл. 2) обладают перспективными характеристиками. Необходимо отметить, что такие сенсоры на сероводород имеют довольно большие времена отклика и регенерации при комнатной температуре. В связи с этим изучение сенсорного отклика гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок и фталоцианинов металлов, является актуальной задачей.

Таблица 2

Предел обнаружения сероводорода, время отклика и регенерации слоев углеродных материалов, модифицированных полимерами и наночастицами или оксидами металлов

Чувствительные слои	Предел обнаружения, ppm	Линейный диапазон, ppm	Рабочая температура, °C	Время отклика / регенерации, с	Ссылка
SWCNT-P4VP-Pt-POM3	0.014	0.25-10	Комнатная	250 / 750 (100 ppm)	[138]
SWCNT-TEMPO	5	5-200	Комнатная	60 / 6000 (10 ppm)	[247]
G / Ag	0.1	0.1-50	60	360 / 20 (0,5 ppm)	[248]
SWCNT/AuNP	0.003	0.02-0.16	Комнатная	300 / -(0,2 ppm)	[249]
SWCNT	10	10-60	90	300 / 300 (100 ppm)	[250]
rGO / h-WO ₃	0.01	0.01-40	330	7 / 55 (10 ppm)	[251]
CNTs/SnO ₂ /CuO	<10	10-80	Комнатная	240 / 6000 (40 ppm)	[252]

Примечание: P4VP-Pt – поли(4-винилпиридин), POM3 – H₆[PV₃Mo₉O₄₀], TEMPO – 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил, AuNP – наночастицы золота, h-WO₃ – гексагональные нанолиты WO₃.

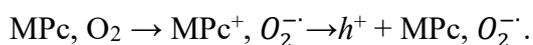
Таким образом, анализ литературы показывает, что сочетание свойств наноуглеродных материалов (квазиодномерная электронная структура, более высокая проводимость по сравнению с фталоцианинами, большая площадь поверхности) и МРС (высокая чувствительность к различным газам-аналитам) приводит к созданию адсорбционно-резистивных газовых сенсоров с улучшенными характеристиками [253,254]. Кроме того, углеродные нанотрубки могут быть организованы в 3D структуры, обладающие высокой проводимостью и развитой поверхностью. В сочетании с молекулами, обладающими высокой чувствительностью к газам-аналитам, например, фталоцианинами, они являются перспективными сенсорными материалами. Высокая проводимость, большая площадь поверхности, возможность функционализации углеродных нанотрубок различными методами позволяет получать материалы для высокочувствительных газовых сенсоров.

1.6. Природа взаимодействия гибридных материалов CNT/МРС с молекулами аналитов

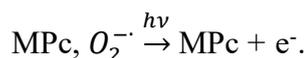
Для разработки чувствительных и селективных химических сенсоров важно понимать механизм сенсорного отклика гибридных материалов CNT/МРС и природу их взаимодействия с молекулами газов-аналитов. Анализ литературы показал, что работы по исследованию механизма сенсорного отклика гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок немногочисленны [255,256]. Большинство исследователей, ссылаясь друг на друга, дают лишь умозрительное описание механизма, основанного на переносе заряда между электроноакцепторной или электронодонорной молекулой аналита и молекулам фталоцианина, находящимся на поверхности CNT, что приводит к увеличению или уменьшению количества носителей заряда и вызывает изменение сопротивления активного слоя [241,257–259]. В большинстве работ эти выводы не были подтверждены ни экспериментальными исследованиями, ни теоретическими расчётами.

Для понимания механизма сенсорного отклика гибридных материалов CNT-МРС, необходимо рассмотреть природу проводимости в плёнках МРС. Ширина запрещенной зоны некоторых фталоцианинов слишком большая для того, чтобы их пленки обладали электропроводностью при комнатной температуре, поскольку при 300 К проводимость нелегированных фталоцианинов обычно составляет от 10^{-10} до 10^{-12} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ [260]. Легирование фталоцианинов кислородом резко повышает проводимость до уровня полупроводников. Следует отметить, что другие химические примеси, присутствующие во фталоцианинах металлов в результате синтеза, также могут способствовать повышению их проводимости [261,262].

Кислород действует как легирующая примесь в результате следующего процесса:



Под действием света или приложенного электрического поля происходит обратная реакция:



Для поликристаллических плёнок предполагается, что O_2 находится только на границе раздела воздух/МРС и на границах зёрен, поскольку в кристаллитах молекулы МРС плотно упакованы, что препятствует проникновению кислорода [261,262]. Образование комплексов с переносом заряда при взаимодействии O_2 с МРС на границе раздела воздух/МРС приводит к образованию частиц MPC^+ и O_2^- и переносу носителей заряда (дырок, h) по всему объёму

материала [263,264]. Образование $MPc^+ \cdot O_2^-$ было продемонстрировано в нескольких исследованиях методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [265,266]. Большинство исследователей считают, что взаимодействие с кислородом осуществляется через центральный катион металла, но существует и другое мнение, согласно которому O_2 адсорбируется на мостиковых атомах азота [267–269]. Адсорбированный кислород занимает лишь часть активных центров на плёнке, следовательно, взаимодействие с газами-аналитами может происходить по двум путям. Молекулы газов-аналитов могут либо связываться со свободными активными центрами на поверхности, либо замещать O_2 на уже занятых им центрах адсорбции. В большинстве работ указывается, что адсорбция молекул анализа происходит на центральном атоме MPc , но в некоторых работах указывается, что молекула анализа может адсорбироваться на макроцикле фталоцианина или его заместителях [270].

В плёнке фталоцианина металла перенос заряда может происходить несколькими способами: перенос заряда внутри одной молекулы MPc , между молекулами в стопке, перескок (прыжковый механизм) между молекулами в соседних молекулярных стопках [271]. В зависимости от направления приложенного электрического поля вклад различных способов может отличаться.

Некоторые исследователи в качестве объяснения механизма сенсорного отклика фталоцианинов на сильные окислители, такие как хлор, озон и диоксид азота, предлагают процесс переноса заряда. Молекулы этих газов захватывают электрон с молекулы фталоцианина, что приводит к перераспределению заряда в плёнке и изменению ее сопротивления. При этом в случае пленок фталоцианинов, которые ведут себя как полупроводники p -типа, а носителем заряда является дырка (h^+), при взаимодействии с газами-окислителями наблюдается увеличение проводимости. При высоких концентрациях газов такое взаимодействие часто является необратимым, так как сильные окислители, такие как озон, хлор и NO_2 , могут окислять фталоцианиновое кольцо [272]. Проводимость пленок фталоцианинов, которые ведут себя как полупроводники p -типа, понижается в присутствии газов-восстановителей, таких как аммиак или амины, что в литературе объясняется рекомбинацией электронно-дырочных пар при отдаче электрона молекулой анализа. Понижение проводимости пленок фталоцианинов также наблюдалось и в атмосфере широкого ряда паров, а именно ацетонитрила, ацетона, триметилфосфата и ДМСО, которые не являются сильными восстановителями [273,274].

Van Ewyk и др. предложили в качестве объяснения механизма сенсорного отклика образование комплекса с переносом заряда между фталоцианином и электронодонорными или

акцепторными газами [275]. Адсорбция молекул газа на поверхности полупроводника вызывает изменение уровня легирования полупроводника, изменяется заселённость потолка валентной зоны, что вызывает изменение проводимости [276–278]. Образование комплекса с переносом заряда авторы называют вторичным легированием полупроводникового слоя. Первичный процесс легирования осуществляется во время формирования полупроводникового чувствительного слоя путём включения легирующих ионов или кислорода. Тип проводимости (р или n) зависит от первичного легирования. Для материалов n-типа, например для перфторированного фталоцианина, проводимость возрастает при адсорбции газов-восстановителей и снижается в присутствии газов-окислителей [276,277].

Также в качестве механизма рассматривается процесс адсорбции молекул кислорода воздуха на поверхности гибридного материала с образованием форм O_2^- . Далее газ-аналит либо адсорбируется на свободных центрах, либо замещает адсорбированный кислород. Например, авторы работ [124,279] указывают, что при замещении кислорода молекулами аммиака протекает следующая реакция: $4NH_{3(g)} + 3O_{2(адс)}^- \rightarrow 2N_{2(g)} + 6H_2O_{(г)} + 6e^-$, однако авторы других работ [280,281] считают, что реакция с образованием NO ($4NH_{3(g)} + 5O_{2(адс)}^- \rightarrow 4NO_{(г)} + 6H_2O_{(г)} + 5e^-$) является более предпочтительной. В процессе замещения адсорбированного кислорода высвобождаются электроны, которые быстро перераспределяются, изменяя сопротивление гибридного материала.

Аналогичный механизм предлагается и для гибридных материалов CNT/MPc. В работе [223] исследовалось влияние тетра-β-трифторметилфеноксифталоцианина кобальта TfmproPcCo на сенсорные свойства гибрида MCNT/TfmproPcCo с использованием спектров РФЭС и измерения вольт-амперных кривых. В спектре 1s O гибридов MCNT@PPy/TfmproPcCo наблюдается пик O^{2-} , который указывает на адсорбированный из воздуха кислород O^{2-} на поверхности TfmproPcCo. Стоит отметить, что после напуска NH_3 в ячейку количество кислорода значительно уменьшалось. Кроме того, в данной работе было показано, что проводимость гибрида MCNT/TfmproPcCo выше по сравнению с чистыми нанотрубками. По мнению авторов, более высокая проводимость гибридного материала способствовала увеличению скорости переноса электронов, что приводило к быстрому сенсорному отклику и скорости регенерации сенсора. Высокий сенсорный отклик на NH_3 обеспечивался большой площадью поверхности гибридных материалов, высокой чувствительностью MPc к аммиаку, высокой электропроводностью CNT и быстрым переносом заряда между MPc и CNT [282].

При рассмотрении механизма сенсорного отклика гибридных материалов возникает вопрос о том, на каких активных центрах гибридного материала происходит адсорбция газа-

аналита, что является предметом дискуссий ряда исследователей [258,283,284]. В гибридных материалах CNT-MPC имеется несколько возможных центров взаимодействия молекулы аналита с материалом: CNT, центральный атом фталоцианина, атомы фталоцианинового макроцикла и заместители фталоцианина. В литературе в основном рассматривается случай взаимодействия аналита через центральный металл в молекуле фталоцианина [283,284]. Например, чтобы объяснить зависимость сенсорного отклика от природы центрального металла, Li с соавторами [241] оценили энергию связи между молекулой тетра-β-аминофталоцианина металла(II) aMPC и NH₃ в гибридном материале aMPC-GO в зависимости от центрального металла (M= Co, Cu, Ni, Fe) с помощью DFT расчетов с использованием функционала CAM-B3LYP с набором гибридных базисных наборов (LanL2DZ для металлов и 6-31g(d) для H, C и N). Энергия связи уменьшалась в ряду Co > Cu > Ni > Fe от 21,7 до 6,2 ккал/моль. В работе [282] было показано, что сенсорный отклик гибридных материалов TFPMPc/MWCNT с 2,9,16,23-тетраakis-(2,2,3,3-тетрафторпропокси)фталоцианином металла(II) (TFPMPc, M = Co, Zn, Cu, Pb, Pd и Ni) на аммиак уменьшается в ряду при M = Co > Zn > Cu > Pb > Pd ≈ Ni, что, по мнению авторов, указывало на то, что центральный металл фталоцианина играет решающую роль в чувствительности слоев CNT/MPC к аммиаку. Однако в данной работе не проводились исследования количества TFPMPc, адсорбированного на MWCNT.

Несмотря на то, что модель взаимодействия молекул аналитов, например аммиака, с фталоцианинами через центральный металл-комплексобразователь рассматривается наиболее часто, она имеет несколько спорных моментов. Во-первых, значения энергии связи NH₃ с некоторыми центральными металлами указывают на достаточно прочную связь. При такой энергии связи между NH₃ и MPC сенсорный отклик, скорее всего, был бы необратим при комнатной температуре, а согласно экспериментальным данным, описанным в ряде работ, он является обратимым [223,245,285]. Во-вторых, взаимодействие молекул аммиака с центральным катионом металла возможно только при наличии прямого доступа молекул аммиака к центральному металлу в молекулах фталоцианина. В поликристаллических пленках молекулы фталоцианинов упакованы в стопки с расстоянием между соседними молекулами 3,3–3,4 Å, при котором доступ молекул аммиака к центральному металлу, скорее всего, будет затруднен (размер молекулы аммиака 3,67 Å [286]). В гибридных материалах фталоцианины тоже могут образовывать агрегаты на поверхности нанотрубок или располагаться между двумя нанотрубками, что также может затруднять доступ молекул-аналитов к центральному металлу. На основании этих рассуждений было бы целесообразно рассмотреть другие центры

адсорбции молекул NH_3 , а именно мостиковые атомы азота и заместители, однако такие работы в литературе практически отсутствуют.

Важно отметить, что большинство упоминаний о механизме сенсорного отклика пленок фталоцианинов и природе взаимодействия с газами-аналитами носят лишь описательный характер. Имеется ряд работ, в которых для исследования этих процессов используются квантово-химические расчеты [282,287–290]. При этом работы, в которых природа взаимодействия с газами-аналитами исследуется с применением экспериментальных методов, немногочисленны. В работе Chia и др. [284] было изучено взаимодействие аммиака с пленками CuPc *in-situ* методами рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAS). Методами XAS и EXAFS было показано, что предположение о взаимодействии молекулы аммиака с центральным металлом Cu экспериментально не подтверждается. При этом данные EXAFS указывали на взаимодействие NH_3 с атомами углерода бензольного кольца и мостиковым атомом азота.

Также не стоит исключать возможность взаимодействия молекул газа-аналита с заместителями в молекуле MPc . Например, в работе [291] сравнивались КР-спектры пленок NiPcR_8 ($\text{R}=\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$) до и после напуска паров хлороформа в измерительную ячейку. Было показано, что в парах хлороформа в КР-спектрах пленок NiPcR_8 не наблюдалось изменений в области колебаний макроцикла ($500\text{--}1630\text{ см}^{-1}$), однако полосы, соответствующие валентным колебаниям C-H алкильных заместителей ($2600\text{--}2800\text{ см}^{-1}$), уширились и сдвигались в низкочастотную область, что можно объяснить Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями между атомами алкильного заместителя и электронодонорными атомами Cl в молекуле хлороформа. С другой стороны, изменение относительных интенсивностей колебаний макроцикла фталоцианина после напуска бензола говорит о том, что сенсорный отклик на ароматические соединения является следствием $\pi\text{--}\pi$ -взаимодействия ароматических молекул с сопряженным фталоцианиновым кольцом.

Таким образом, анализ работ по исследованию природы взаимодействия сенсорных слоев с молекулами аналитов и механизма сенсорного отклика показывает, что как в случае плёнок фталоцианинов, так и слоёв гибридного материала на основе нанотрубок в данной области исследования остается много дискуссионных моментов, а именно о центрах адсорбции газа-аналита, об изменении в зонной структуре материала активного слоя при адсорбции газа-аналита, о влиянии заместителей MPc на сенсорный отклик фталоцианинов и их гибридных материалов.

1.7. Заключение

Таким образом, на основе анализа литературы можно сделать следующие краткие заключения. Несмотря на довольно большое количество работ по использованию производных фталоцианинов металлов и других полиароматических молекул, а также их гибридных материалов с углеродными нанотрубками, в сенсорных устройствах, исследования влияния молекулярной структуры соединений, 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 представлено мало примеров использования в химических сенсорах 3D материалов на основе углеродных нанотрубок, в которых в качестве молекул-линкеров используются полиароматические молекулы. Имеются лишь единичные примеры 3D материалов, в которых в качестве молекул-линкеров выступают производные фталоцианина. В связи с этим систематическое исследование сенсорных свойств гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок и производных фталоцианина и других полиароматических молекул, полученных различными методами, является актуальной задачей.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные реагенты

1,8-Диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (ДБУ) – 98%, реактив Sigma-Aldrich.

2,4-Дигидроксибензальдегид – 98%, реактив Sigma-Aldrich.

3,4,5-Триметоксифенилуксусная кислота – 99%, реактив Sigma-Aldrich.

L-Аскорбат натрия – 99%, реактив Alfa Aesar.

N, N-Диметилформаид – реактив марки хч.

Азид натрия – 98%, реактив Merck.

Ацетат цинка – 99%, реактив Sigma-Aldrich.

Бром – 98%, реактив Sigma-Aldrich.

Дихлорметан – реактив марки хч.

Карбонат калия (безводный K_2CO_3) – 99,99%, реактив Sigma-Aldrich.

Метанол – реактив марки хч.

Монохлорид иода (ICl) – 98%, реактив Sigma-Aldrich.

Одностенные углеродные нанотрубки – 98%, реактив Sigma-Aldrich.

Пентагидрат сульфата меди (II) (тв. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) – 98%, реактив Merck.

Пирен – 98%, реактив Sigma-Aldrich.

Пропаргилбромид – 99%, реактив Acros.

Пропаргиловый спирт – 80 вес. % раствор в толуоле, реактив Acros.

Тетрахлорметан (CCl_4) – реактив марки хч.

Трифенилфосфинхлорид палладия ($PdCl_2(PPh_3)_2$) – 99%, реактив Sigma-Aldrich.

Этанол – реактив марки чда.

2.2. Синтез полиароматических соединений

Фталоцианины цинка ZnPc-0py, ZnPc-1py, ZnPc-4py, ZnPc, фталоцианины кобальта CoPc-1py, CoPc, а также производное пирена py2 были синтезированы коллегами из Технического университета г. Гебзе (Турция). Синтез ZnPc-2py, ZnPc-2'py, CoPc-16py, SiPc, PhC1, PhC2, а также характеристика этих соединений проводилась в ходе совместной работы с коллегами из Технического университета Гебзе.

2.2.1. Синтез фталоцианинов цинка

Фталоцианины цинка (ZnPc-0py, ZnPc-1py, ZnPc-2py, ZnPc-2'py, ZnPc-4py), используемые для нековалентной функционализации SWCNT для получения гибридных материалов SWCNT/ZnPc-0py, SWCNT/ZnPc-1py, SWCNT/ZnPc-2py, SWCNT/ZnPc-2'py, SWCNT/ZnPc-4py представлены на рис. 16. ZnPc-0py, ZnPc-1py, ZnPc-4py были синтезированы согласно описанным ранее методикам [292,293].

Синтез ZnPc-2py осуществлялся следующим образом:

4-(1-пиренилметокси)фталонитрил (100 мг, 0,28 ммоль), 4,5-бис(4,7,10-триоксаундекан-1-сульфанил)фталонитрил (405,7 мг, 0,84 ммоль), 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (ДБУ) (0,08 мл, 0,56 ммоль) и Zn(OAc)₂ (102 мг, 0,56 ммоль) кипятили с обратным холодильником в сухом н-пентаноле (5 мл) в течение 24 ч в атмосфере аргона. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и добавляли в н-гексан. Продукт зелёного цвета осаждали и собирали фильтрованием. Твёрдое вещество растворяли в дихлорметане и фильтровали для удаления неорганических примесей, а затем концентрировали. Полученный продукт очищали на колонке с силикагелем, используя в качестве элюента смесь растворителей дихлорметан/этанол (50:1). Выход: 67 мг (27%) [294].

Идентификация

ИК-спектроскопия (ν , см⁻¹): 3042 (алифатический-CH); 2919, 2869 (алифатический-CH); 1605 (Ar-C=N); 1377 (C-N); 1232 (C-O-C); 1097 (-OCH₃).

ЭСП (ДМФА): λ_{\max}/nm (log ϵ): 695(5,22), 621(4,51), 371(4,89).

¹H ЯМР (DMCO-d₆): δ = 9,23–7,72 (br d, 28H, Ar-H); 6.04 (br s, 4H, OCH₂); 4.01–3.96 (m, 8H, OCH₂); 3,74–3,69 (m, 8H, OCH₂); 3,67–3,57 (m, 16H, SCH₂, OCH₂); 3,55–3,51 (m, 8H, OCH₂); 3,51–3,46 (m, 8H, OCH₂); 3,15 (br s, 12H, OCH₃).

Масс-спектрометрия (MALDI-TOF), m/z: расчит. для C₉₄H₉₂N₈O₁₄S₄Zn: 1751,4. Найдено: 1751,8 [M]⁺, 1535,0 [M-метилпирен]⁺, 1321,5 [M-2(метилпирен)]⁺.

Синтез ZnPc-2'py осуществлялся следующим образом:

4,5-бис(1-пиренилметокси)фталонитрил (0,1 г, 0,206 ммоль), 4,5-бис(4,7,10-триоксаундекан-1-сульфанил)фталонитрил (0,970 г, 1,650 ммоль), 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (ДБУ) (1,5 мл, 0,91 ммоль) и $Zn(OAc)_2$ (0,202 г, 0,91 ммоль) кипятили с обратным холодильником в сухом н-пентаноле (5 мл) в течение 24 ч в атмосфере аргона. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и добавляли в н-гексан. Твердый продукт зеленого цвета осаждали, собирали фильтрованием и несколько раз промывали н-гексаном. Полученный продукт очищали на колонке с силикагелем, используя смесь растворителей дихлорметан/этанол (25:1) в качестве элюента. Выход: 87 мг (15%).

Идентификация

ИК-спектроскопия (ν , cm^{-1}): 3040 (алифатический-CH), 2961, 2918, 2870 (алифатический-CH), 1593 (Ar-C=N), 1371 (C-N), 1260 (C-O-C), 1085 (-OCH₃).

ЭСП (CH₂Cl₂): λ_{max}/nm (log ϵ): 710 (5,40); 703 (5,42); 632 (4,74); 370 (5,22).

¹H ЯМР (DMCO-d₆): δ = 8,54-7,20 (br d, 26H, Ar-H); 5,64 (br s, 4H, O-CH₂-pyrene); 5,42 (br s, 12H, OCH₂); 3,60 (br s, 36H, OCH₂, SCH₂); 2,60 (br s, 42H, OCH₂).

Масс-спектрометрия (MALDI-TOF), m/z: рассчит. для C₁₀₈H₁₂₀N₈O₂₀S₆Zn: 2107,9. Найдено: 1678 [M-2(метилпирен)]⁺.

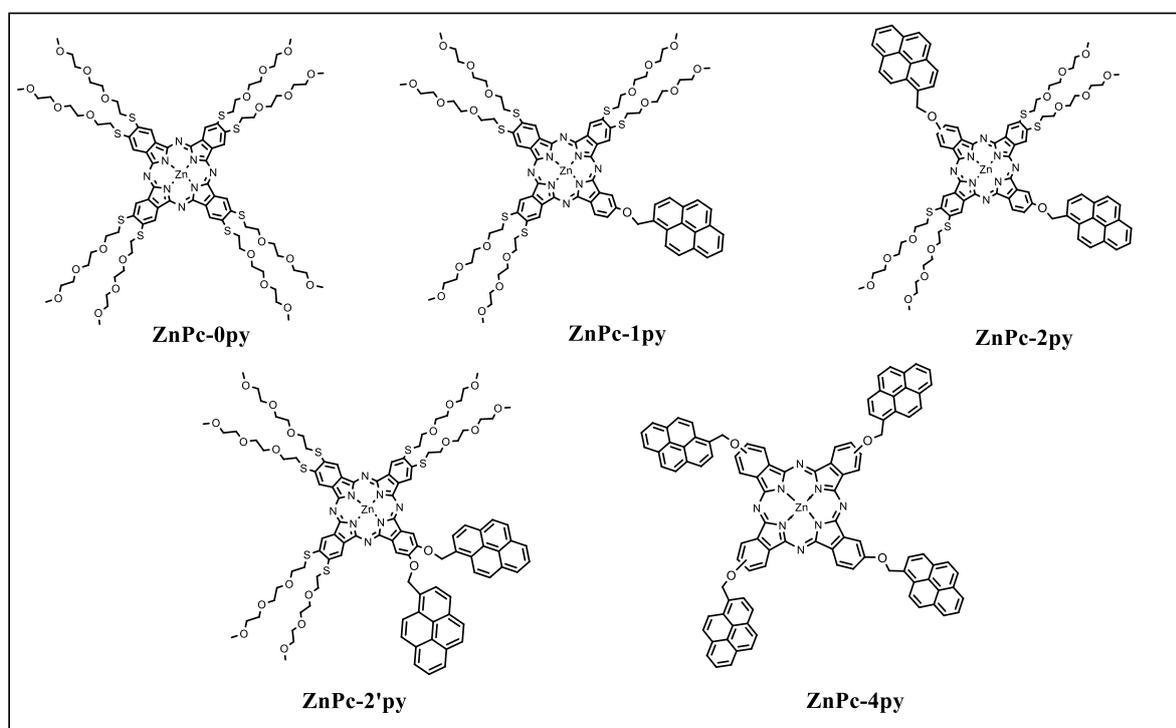


Рис. 16. Фталоцианины цинка, используемые для получения гибридных материалов методом нековалентной функционализации SWCNT.

Фталоцианин цинка (ZnPc) (рис. 17), используемый для ковалентной функционализации SWCNT для получения гибридного материала SWCNT/ZnPc-3D, был синтезирован согласно описанной ранее методике [295].

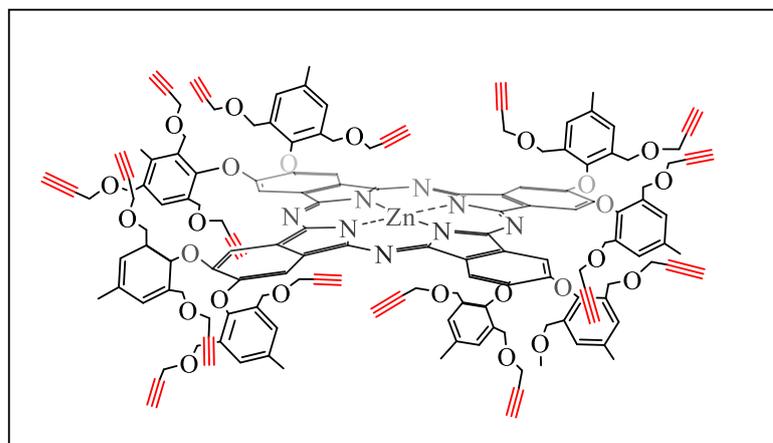


Рис. 17. Структурная формула фталоцианина цинка, используемого для получения 3D гибридного материала SWCNT/ZnPc-3D.

2.2.2. Синтез фталоцианинов кобальта

Фталоцианины кобальта (CoPc-1py, CoPc-16py), используемые для нековалентной функционализации SWCNT для получения гибридных материалов SWCNT/CoPc-1py, SWCNT/CoPc-16py, представлены на рис. 18. CoPc-1py был синтезирован согласно описанной ранее методике [234].

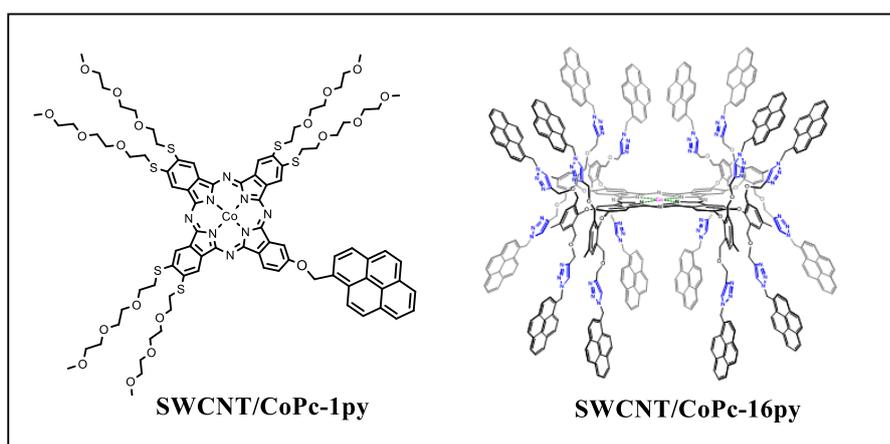


Рис. 18. Производные CoPc, используемые для получения гибридных материалов методом нековалентной функционализации SWCNT.

Синтез CoPc-16py состоял из четырёх основных стадий: (I) – функционализация производного п-крезола 1 пропаргильными группами с получением производного дипропаргил-п-крезола 2; (II) – получение пропаргилсодержащего фталонитрила 3 (рис. 19);

(III) – получение пропаргилзамещенного фталоцианина кобальта (CoPc) (2,3,9,10,16,17,23,24-октакис(4-метил-2,6-бис((проп-2-ин-1-окси)метил)фенокси) фталоцианин кобальта(II)) циклизацией пропаргилсодержащего фталонитрила 3 в присутствии ацетата кобальта и (IV) – получение пирензамещенного фталоцианина кобальта (CoPc-16py) (рис. 20). Соединения 2 и 3 были полностью охарактеризованы коллегами из Технического университета Гебзе (Турция) методами ЯМР, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (MALDI-TOF) и элементного анализа.

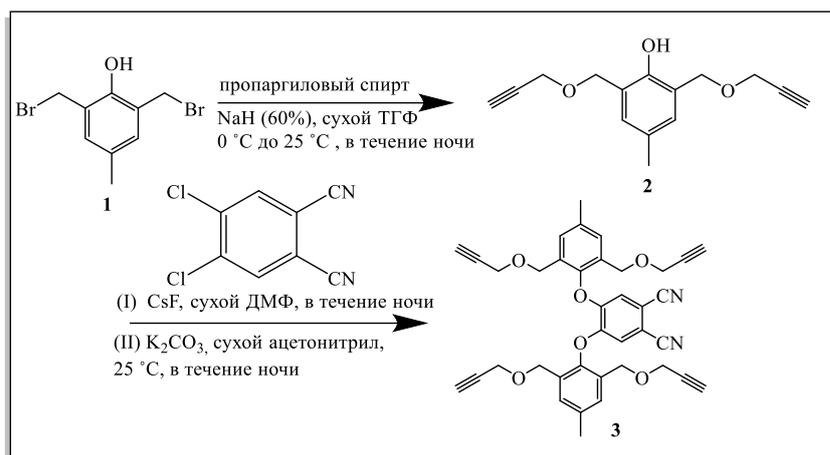


Рис. 19. Схема получения пропаргилзамещённого фталонитрила.

Третья стадия (рис. 19) осуществлялась следующим образом:

Смесь соединения 3 (2 г, 4,0 ммоль) и $\text{Co}(\text{OAc})_2$ (499 мг, 1,0 ммоль) растворяли в 3 мл пентанола. Затем к раствору добавляли катализатор N,N-диметилэтаноламин. Реакционную смесь грели при 140°C в течение 3 часов. Затем реакционную смесь осаждали метанолом. Твердый продукт темно-зеленого цвета (CoPc) отфильтровывали с использованием воронки Бюхнера и очищали на колонке с силикагелем, используя смесь растворителей EtOAc/DCM (1:19) в качестве элюента. Выход: 1,2 г (43%).

Идентификация:

ИК-спектроскопия (ν , cm^{-1}): 3427, 3285, 2917, 2852, 2114, 1611, 1456, 1349, 1198, 1095, 634.

^1H ЯМР (DMCO-d_6): δ = 8.57 (s, 8H); 7.29 (s, 16H); .86 (s, 32H); 3.49 (s, 32H); 1.88 (s, 16H); 1.60 (s, 24H).

^{13}C ЯМР (DMCO-d_6): δ = 150.66; 143.66; 137.10; 132.38; 131.68; 107.24; 105.39; 80.20; 77.44; 77.23; 77.02; 75.25; 68.12; 58.50.

Масс-спектрометрия (MALDI-TOF), m/z : расчит. для $C_{152}H_{128}N_8O_{24}Co$: 2509.6612.
Найдено: 2509.6380.

Элементный анализ расчит. для $C_{152}H_{128}N_8O_{24}Co$: С 69.90%, Н 4.95%. – N 4.26%.
Найдено: С 69.80%, Н 4.96%. – N 4.0%.

Четвертая стадия (рис. 20) осуществлялась следующим образом:

CoPc (350 мг, 0,1 ммоль) и 1-азидопирен (822 мг, 3,2 ммоль) растворяли в 50 мл безводного хлороформа. Затем к раствору добавляли CuI (10 моль%) и диизопропилэтиламин (106 мкл, 0,6 ммоль) и смесь кипятили с обратным холодильником в течение 12 часов. Затем реакционную смесь осаждали холодным гексаном и несколько раз промывали кипящим гексаном. Полученный продукт зеленого цвета сушили в вакуумной печи. Выход: 570 мг (87%).

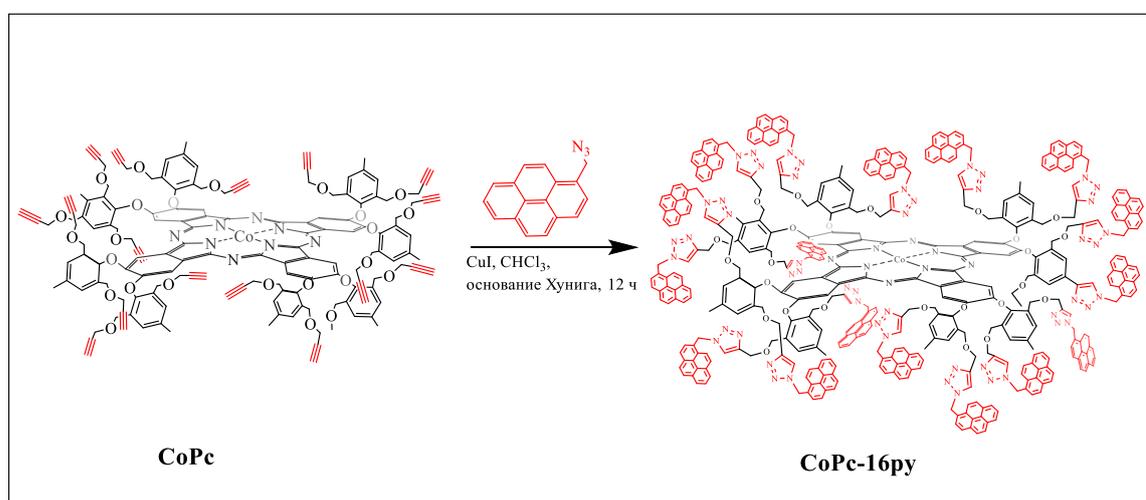


Рис. 20. Схема получения пирензамещённого фталоцианина кобальта CoPc-16py.

Идентификация:

ИК-спектроскопия (ν , cm^{-1}): 3435, 3137, 3041, 2919, 2862, 1918, 1721, 1603, 1455, 1356, 1414, 1270, 1198, 1090, 1045.

1H ЯМР (DMCO- d_6): δ = 98,58 (s, 8H); 7,36-8,41 (m, 176H); 4,55-5,22 (m, 96H); 2,35-2,49 (m, 24H).

^{13}C ЯМР (DMCO- d_6): δ = 147,7; 144,0; 135,2; 130,8; 129,9; 129,0; 127,7; 126,9; 126,4; 125,7; 124,9; 124,7; 124,2; 121,8; 106,5; 66,6; 63,2; 50,7; 20,9.

Масс-спектрометрия (MALDI-TOF), m/z : расчит. для $C_{94}H_{92}N_8O_{14}S_4Zn$: 1751,4.
Найдено: 1751,8 $[M]^+$, 1535,0 $[M-метилпирен]^+$, 1321,5 $[M-2(метилпирен)]^+$.

Элементный анализ расчит. для $C_{424}H_{304}N_{56}O_{24}Co+10H_2O$: С 74,82%, Н 4,80%. – N 11,52%. Найдено: С 74,42%, Н 4,44%. – N 11,19%.

Синтез и характеристика фталоцианина кобальта (CoPc) (рис. 21), используемого для ковалентной функционализации SWCNT для получения гибридного материала SWCNT/CoPc-3D, были описаны выше (III этап получения CoPc-16ру).

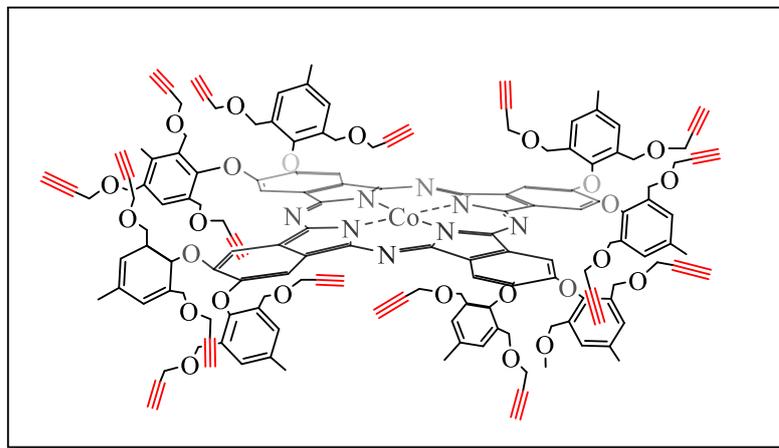


Рис. 21. Структурная формула фталоцианина кобальта, используемого для получения 3D гибридного материала SWCNT/CoPc-3D.

2.2.3. Синтез фталоцианина кремния

Фталоцианин кремния с заместителями в аксиальных положениях (SiPc, рис. 22), используемый для ковалентной функционализации SWCNT для получения гибридного материала SWCNT/SiPc-3D, был синтезирован согласно методике, описанной ниже:

200 мг (0,32 ммоль) $SiCl_2Pc$ и 0,376 мл (6,4 ммоль) пропаргилового спирта перемешивали в 15 мл сухого пиридина при температуре кипения с обратным холодильником в атмосфере аргона в течение 48 часов. По истечении этого времени реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и декантировали. Полученное твердое вещество отфильтровывали и несколько раз промывали горячей водой. Продукт очищали с помощью колоночной хроматографии, используя смесь растворителей хлороформ/этанол (99:1) в качестве элюента. Получен твердый продукт зеленого цвета. Выход: 30 мг (31%).

Идентификация:

ИК-спектроскопия (ν/cm^{-1}): 3261 (C≡C-H); 3010 (Ar-CH); 2990-2835 (алифатический-CH); 2110 (C≡C); 1518 (C=C); 1122 (Si-O).

ЭСП ($CHCl_3$): λ_{max}/nm ($\log \epsilon$): 677 (4,76); 611 (3,95); 362 (4,28).

1H -ЯМР (500 МГц, $CDCl_3$) δ ppm: 9,68-9,66 (m, 8H, Pс-H_a); 8,37-8,36 (m, 8H, Pс-H_b); 0,63 (s, 2H, -C≡CH); -0,99 (s, 4H, -CH₂).

Масс-спектрометрия (MALDI-TOF): 650 $[M]^+$, 595 $[M-OCH_2C\equiv CH]^+$.

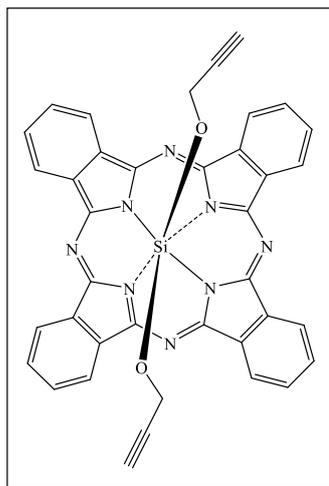


Рис. 22. Структурная формула фталоцианина кремния, используемого для получения гибридного материала SWCNT/SiPc-3D.

2.2.4. Синтез производного пирена

1,6-диэтинилпирен (ру2) был получен по реакции Соногаширы по методике, описанной в работе Ohshita [296], схема которой представлена на рис. 23:

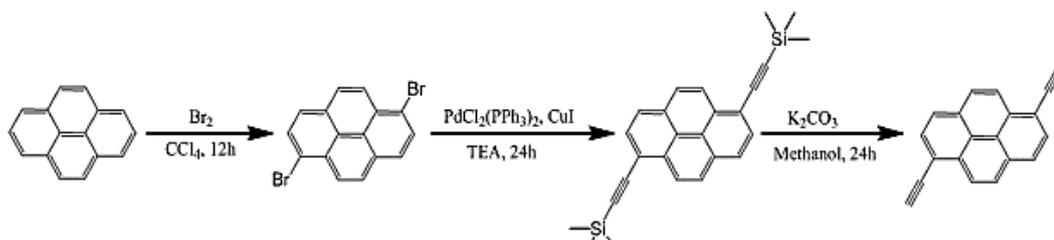


Рис. 23. Схема получения ру2.

Идентификация:

ИК-спектроскопия (ν/cm^{-1}): 3294 ($\equiv\text{CH}$); 3052 (Ar-CH); 2097 ($-\text{C}\equiv\text{CH}$); 1182 ($-\text{C}=\text{C}-\text{H}$).

^1H ЯМР (CDCl_3): $\delta = 3,59$ (s, 2H, $\text{HC}\equiv\text{C}$); 8,11 (d, $J = 9,18$ м.д., 4H, ArH); 8,15 (d, $J = 7,85$ м.д., 2H, ArH); 8,59 (d, $J = 9,11$ м.д., 2H, ArH).

Масс-спектрометрия (MALDI-TOF): m/z : рассчит. для $\text{C}_{20}\text{H}_{10}$: 250,29. Найдено: 250,23 $[M]^+$.

2.2.5. Синтез производных фенилкумарина

7-(пропилилокси)-3-(3',4',5'-триметоксифенил)кумарин (PhC1) был получен по методике, описанной в работе [295] (рис. 24):

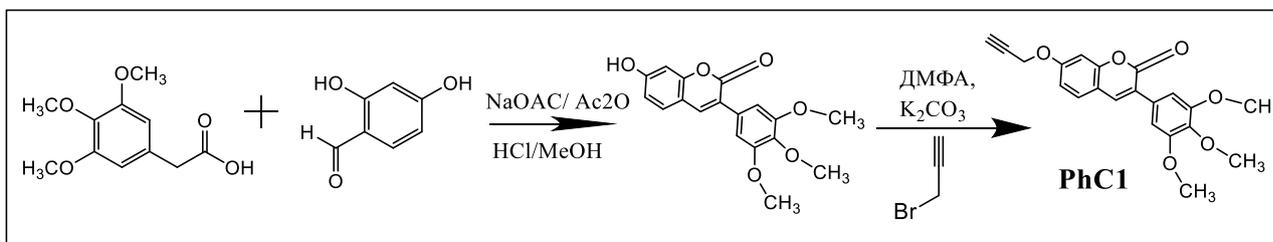


Рис. 24. Схема получения PhC1.

7-гидрокси-3-(3',4',5'-триметоксифенил)кумарин (400 мг, 1,218 ммоль) растворяли в 20 мл ДМФА и к раствору добавляли пропаргилбромид (0,02 мл, 1,827 ммоль). После перемешивания в течение 10 минут к раствору добавляли K_2CO_3 (252 мг, 1,827 ммоль). Реакционную смесь нагревали при $60^\circ C$ в течение 24 ч в атмосфере аргона. Затем полученную смесь выливали в ледяную воду. Осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили. Продукт очищали колоночной хроматографией с использованием дихлорметана в качестве элюента. Выход: 241 мг (57%).

Идентификация:

Электронная спектроскопия поглощения (ЭСП) (ТГФ, 1×10^{-5} М): λ_{max} : 344 нм.

ИК-спектроскопия (ν/cm^{-1}): 3260 ($\equiv CH$); 3035–3007 (Ar–CH); 2943–2829 (алифатический–CH); 1719 (C=O); 1607–1461 (–C=C); 1218–1121 (Ar–O–C).

1H ЯМР (500 МГц, $CDCl_3$): δ_H , м.д.: 7,76 (s, 1H, -H); 7,49 (d, 1H, $J = 8,5$ Гц, Ar-H); 7,00 (s, 1H, Ar-H); 6,96 (dd, 1H, $J = 8,7$ и $2,0$ Гц, Ar-H); 6,94 (s, 2H, Ar-H); 4,80 (d, 2H, $J = 1,88$ Гц, -CH₂); 3,93 (s, 6H, -OCH₃ 3); 3,90 (s, 3H, -OCH₃); 2,60 (s, 1H, $\equiv CH$).

Масс-спектрометрия (MALDI-TOF) (m/z) расчит. 366,37, найдено: $[M]^+$ 366,104.

7-пропинилокси-3-(п-пропинилоксифенил)кумарин (PhC2) получали по методике, описанной в работе Şenocak [296]:

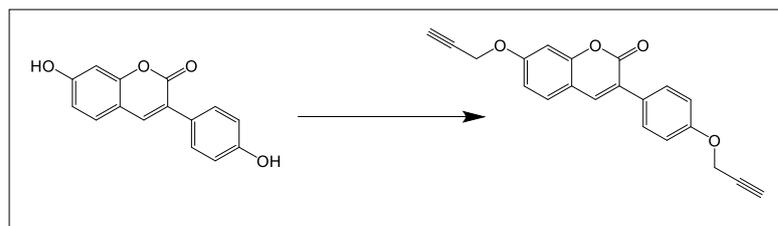


Рис. 25. Схема получения PhC2.

0,5 г (1,96 ммоль) 7-пропинил-3-(п-гидроксифенил)кумарина и 0,54 г (3,95 ммоль) безводного K_2CO_3 растворяли в 20 мл сухого ДМФА и перемешивали около 10 минут. При перемешивании в течение 20 минут по каплям добавляли 0,47 г (3,95 ммоль) пропаргилбромида, после чего реакционную смесь нагревали и перемешивали в течение еще 48 часов, а затем выливали в 50 мл смеси воды со льдом. Осадок отфильтровывали и несколько раз промывали дистиллированной водой, затем сушили под вакуумом. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, используя хлороформ в качестве элюента. Выход: 59 мг (91%).

Идентификация:

ИК-спектроскопия (ν/cm^{-1}): 3248 (-C=CH); 3098–3050 (Ar-CH); 2968–2942 (алифатический -CH); 2115 (-C≡C); 1700 (-C=O); 1620–1513 (-C=C).

Элементный анализ расчит. для $C_{21}H_{14}O_4$: C 76,35%; H 4,27%. Найдено: C 76,32%; H 4,24%.

Масс-спектрометрия (MALDI-TOF), m/z: расчит. для $C_{21}H_{14}O_4$: 330,33. Найдено: 330,10 $[M]^+$.

2.3. Получение гибридных материалов с углеродными нанотрубками

Для получения гибридных материалов использовались коммерчески доступные одностенные углеродные нанотрубки (SWCNT) (98%, $d = 0,7-1,4$ нм, реактив Sigma-Aldrich), полученные методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) (катализатор – Mo). Полученные гибридные материалы с указанием полиароматических молекул, используемых для функционализации SWCNT, и метода их функционализации перечислены в табл. 3.

Таблица 3

Гибридные материалы и полиароматические молекулы, используемые для функционализации SWCNT, и методы их функционализации

№	Гибридный материал	Полиароматическая молекула	Метод функционализации (нековалентная / ковалентная)	Ссылка на рисунок полиароматической молекулы (№ рис.)
1	SWCNT/py-noncov	py	Нековалентная	23
2	SWCNT/py2-3D	py2	Ковалентная	23

3	SWCNT/PhC2-noncov	PhC2	Нековалентная	25
4	SWCNT/PhC1-cov	PhC1	Ковалентная	24
5	SWCNT/PhC2-3D	PhC2	Ковалентная	25
6	SWCNT/ZnPc-0py	ZnPc-0*py	Нековалентная	16
7	SWCNT/ZnPc-1py	ZnPc-1*py	Нековалентная	16
8	SWCNT/ZnPc-2py	ZnPc-2*py	Нековалентная	16
9	SWCNT/ZnPc-2'py	ZnPc-2'*py	Нековалентная	16
10	SWCNT/ZnPc-4py	ZnPc-4*py	Нековалентная	16
11	SWCNT/CoPc-1py	CoPc-1*py	Нековалентная	18
12	SWCNT/CoPc-16py	CoPc-16*py	Нековалентная	18
13	SWCNT/SiPc-3D	SiPc	Ковалентная	22
14	SWCNT/CoPc-3D	CoPc	Ковалентная	21
15	SWCNT/ZnPc-3D	ZnPc	Ковалентная	17

2.3.1. Получение азидзамещённых углеродных нанотрубок

Для получения гибридных материалов методом ковалентной функционализации SWCNT сначала модифицировали азидными группами. SWCNT-N₃ (рис. 26) были получены по методике, описанной в работе [199]. Для этого 250 мг (3,84 ммоль) NaN₃ и 165 мг (1,01 ммоль) монохлорида йода растворяли в 25 мл ацетонитрила в атмосфере азота. Эту смесь перемешивали в течение 15 минут при 0°C с последующим добавлением 20 мг SWCNT к раствору. Реакцию проводили при комнатной температуре в течение 24 часов, затем смесь отфильтровывали. Твердый продукт промывали диметилформамидом и этанолом для удаления непрореагировавших соединений и сушили в вакууме.

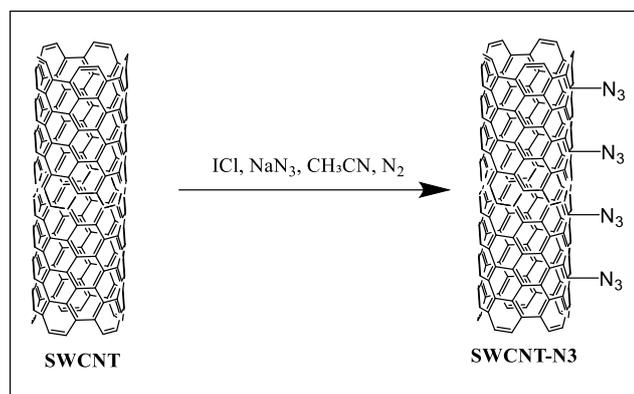


Рис. 26. Схема получения SWCNT-N3.

2.3.2. Получение гибридных материалов методом нековалентной функционализации SWCNT

Получение гибридных материалов SWCNT с производными пирена и фенилкумарина

Нековалентная функционализация SWCNT молекулами 7-пропилилокси-3-(п-пропилилоксифенил)кумарина (**PhC2**) или пирена (**py**) (Схема А и Б рис. 27 соответственно) осуществлялась по следующей методике. 120 мг (0,364 ммоль) 7-пропилилокси-3-(п-пропилилоксифенил)кумарина (**PhC2**) или 78 мг (0,364 ммоль) пирена (**py**) растворяли в 5 мл ДМФА и добавляли по каплям к суспензии SWCNT (20 мг) в 10 мл ДМФА. Полученную смесь обрабатывали ультразвуком (ультразвуковая ванна САПФИР 5,7, рабочая частота 35 кГц) в течение 60 минут. Полученные твёрдые продукты **SWCNT/py-noncov** и **SWCNT/PhC2-noncov** многократно центрифугировали (CENTRIFUGE CM-6M, $\omega=2,5$ об/мин, 5 мин), промывали дистиллированной водой, затем этанолом и дихлорметаном и высушивали под вакуумом [299].

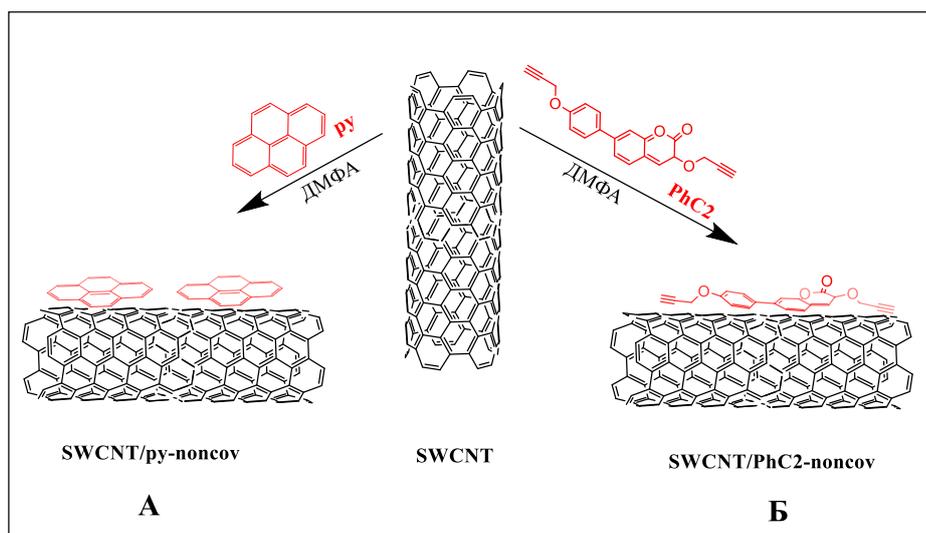


Рис. 27. Схема получения SWCNT/py-noncov и SWCNT/PhC2-noncov.

Получение гибридных материалов SWCNT с фталоцианинами цинка и кобальта

Нековалентная функционализация SWCNT молекулами фталоцианинов цинка, содержащих 0, 1, 2 или 4 пиреновых заместителя (**ZnPc-n*py**, $n = 0, 1, 2, 2', 4$), и фталоцианинов кобальта, содержащих 1 или 16 пиреновых заместителей (**CoPc-n*py**, $n = 1, 16$), осуществлялась по следующей методике:

4 мг фталоцианина цинка или кобальта (**ZnPc-n*py**, **CoPc-n*py**) растворяли в 1 мл ДМФА и подвергали ультразвуковой обработке в течение 15 минут (ультразвуковая ванна САПФИР 5,7, рабочая частота 35 кГц). Суспензию 1 мг SWCNT в 1 мл ДМФА обрабатывали ультразвуком в течение 15 минут. Раствор фталоцианина по каплям добавляли в суспензию SWCNT, полученную смесь обрабатывали ультразвуком в течение 60 минут. Полученные твёрдые продукты **SWCNT/ZnPc-n*py**, **SWCNT/CoPc-n*py** многократно центрифугировали, промывали в ДМФА, затем в этаноле и дихлорметане и высушивали под вакуумом [300,301].

2.3.3. Получение гибридных материалов методом ковалентной функционализации SWCNT

Получение гибридных материалов с производным фенилкумарина

Схема реакции между SWCNT-N3 и молекулами 7-(пропинилокси)-3-(3',4',5'-триметоксифенил)кумарина (**PhC1**), содержащими одну концевую алкинильную группу представлена на рис. 28. Для получения гибридного материала **SWCNT/PhC1-cov** 120 мг (0,072 ммоль) 7-(пропинилокси)-3-(3',4',5'-триметоксифенил)кумарина растворяли в 10 мл ДМФА и добавляли по каплям к суспензии SWCNT-N3 (20 мг) в 5 мл ДМФА. Полученную смесь обрабатывали ультразвуком (ультразвуковая ванна САПФИР 5,7, рабочая частота 35 кГц) в течение 60 минут, после чего добавляли в качестве катализатора твёрдый $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и L-аскорбат натрия в количестве 1 и 5 мол. % соответственно. Данную смесь подвергали микроволновой обработке (Monowave 100, 400 Вт) в течение 2 часов при температуре 60°C. Полученные твёрдые продукты **SWCNT/PhC1-cov** многократно центрифугировали (CENTRIFUGE CM-6M, $\omega=2,5$ об/мин, 5 мин), промывали в дистиллированной воде, затем в этаноле и дихлорметане и высушивали под вакуумом [299].

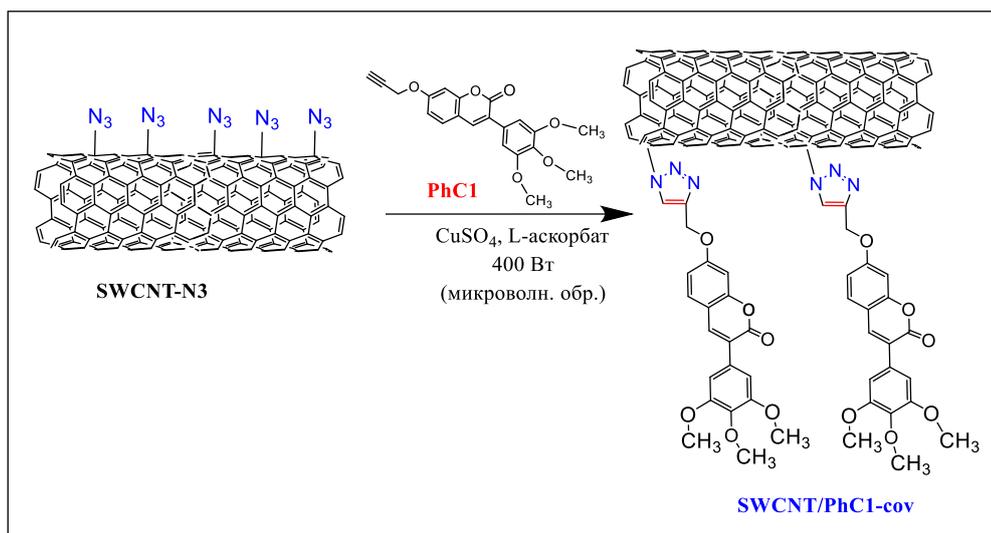


Рис. 28. Схема получения SWCNT/PhC1-cov.

2.3.4. Получение 3D гибридных материалов методом ковалентной функционализации SWCNT

Получение 3D гибридных материалов SWCNT с производными пирена и фенилкумарина

Для получения 3D материала методом ковалентной функционализации к SWCNT-N3 присоединяли молекулы 7-пропилиокси-3-(п-пропилиоксифенил)кумарина (**PhC2**) и 1,6-диэтинилпирена (**py2**), содержащих две концевые алкинильные группы в аксиальных положениях (рис. 29), согласно следующей методике: 30 мг (0,096 ммоль) PhC2 или 24 мг py2 (0,091 ммоль) растворяли в 2 мл диметилформамида и затем обрабатывали ультразвуком (ультразвуковая ванна САПФИР 5,7, рабочая частота 35 кГц) в течение 10 минут при комнатной температуре. Тем временем готовили суспензию 5 мг SWCNT-N3 в 3 мл диметилформамида и обрабатывали ультразвуком в течение 30 минут при комнатной температуре. Затем раствор PhC2 (или py2) добавляли к суспензии SWCNT-N3 по каплям. 1 мол. % пентагидрата сульфата меди(II) и 5 мол.% L-аскорбата натрия добавляли в реакционную смесь в качестве катализатора при комнатной температуре. Далее полученную смесь выдерживали при 80°C в течение 24 часов. Наконец, реакционную смесь дважды центрифугировали (CENTRIFUGE CM-6M, $\omega=2,5$ об/мин, 5 мин) последовательно с дистиллированной водой, этанолом и дихлорметаном, полученные продукты **SWCNT/py2-3D** и **SWCNT/PhC2-3D** сушили в вакууме [299].

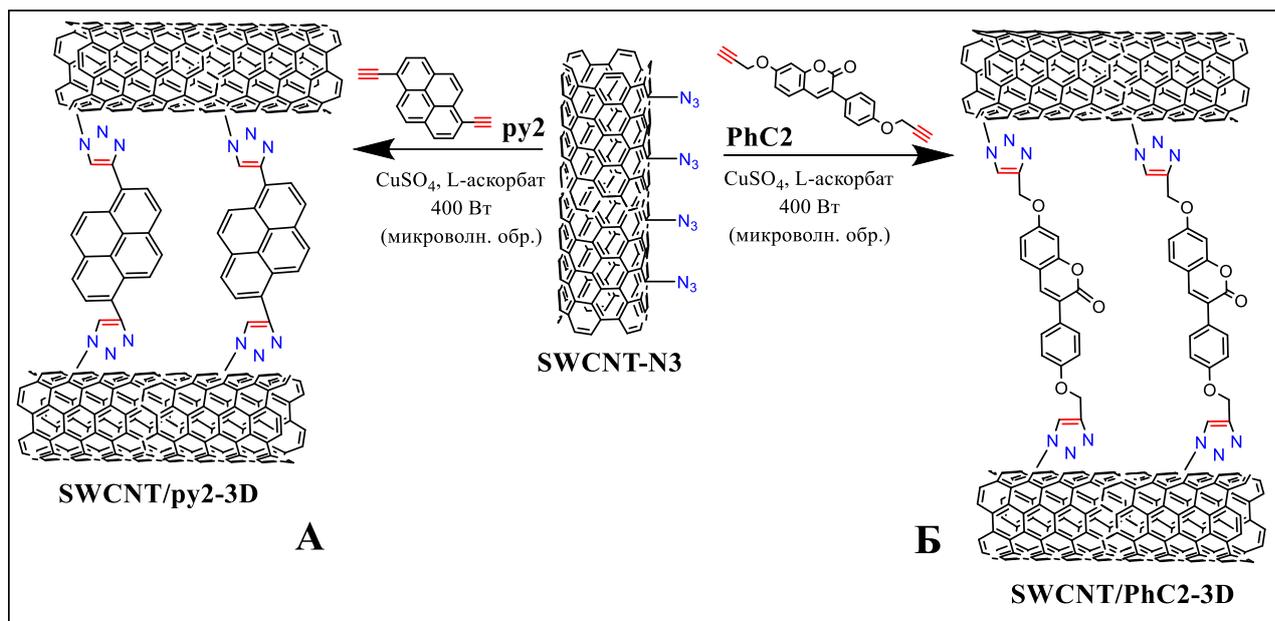


Рис. 29. Схема получения 3D гибридных материалов SWCNT с производными пирена и фенилкумарина.

“Пришивку” производных фенилкумарина и пирена к SWCNT-N3 подтверждали с помощью ИК-спектроскопии по исчезновению полос, относящихся к колебаниям азидных групп при 2100 см^{-1} , которые наблюдались в спектре исходных SWCNT-N3 и по исчезновению полос, относящимся к валентным колебаниям C-H в $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ и $-\text{C}\equiv\text{C}-$ группе и деформационным колебаниям $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ группы, которые наблюдались в спектре исходных py2 и PhC2. Также в спектрах некоторых гибридных материалов можно наблюдать характеристические колебания C-H-связи триазольного кольца.

ИК-спектроскопия SWCNT/py2-3D $\nu/\text{см}^{-1}$: 3289 (CH в триазольном кольце), 3070 (Ar-CH); 1576 (C=C); 1180 (C-C=C).

ИК-спектроскопия SWCNT/PhC2-3D $\nu/\text{см}^{-1}$: 3070 (Ar-CH); 1704 (C=O); 1602–1500 (C=C); 1180 (C-C=C).

Получение 3D гибридного материала SWCNT с SiPc, содержащим заместители в аксиальных положениях

5 мг одностенных углеродных нанотрубок, модифицированных азидными группами (SWCNT-N3), помещали в реакционную колбу ($V = 10$ мл) и добавляли 3 мл диметилформамида. Затем суспензию обрабатывали ультразвуком (ультразвуковая ванна САПФИР 5,7, рабочая частота 35 кГц) в течение 30 минут. Растворили 20 мг (0,031 ммоль) SiPc в 2 мл ДМФА. Раствор SiPc добавляли к суспензии SWCNT-N3 по каплям. Катализатор Cu(I) готовили путем смешивания 0,225 мг (0,0009 ммоль) пентагидрата сульфата меди (II) и 0,90 мг (0,0045 ммоль) L-аскорбата натрия в 1 мл дистиллированной воды и добавляли в

реакционную смесь. Смесь выдерживали при 90°C в течение ночи. Реакционную смесь промывали дистиллированной водой, этанолом и ацетоном, полученный продукт SWCNT/SiPc-3D (рис. 30) сушили под вакуумом при 50°C [302].

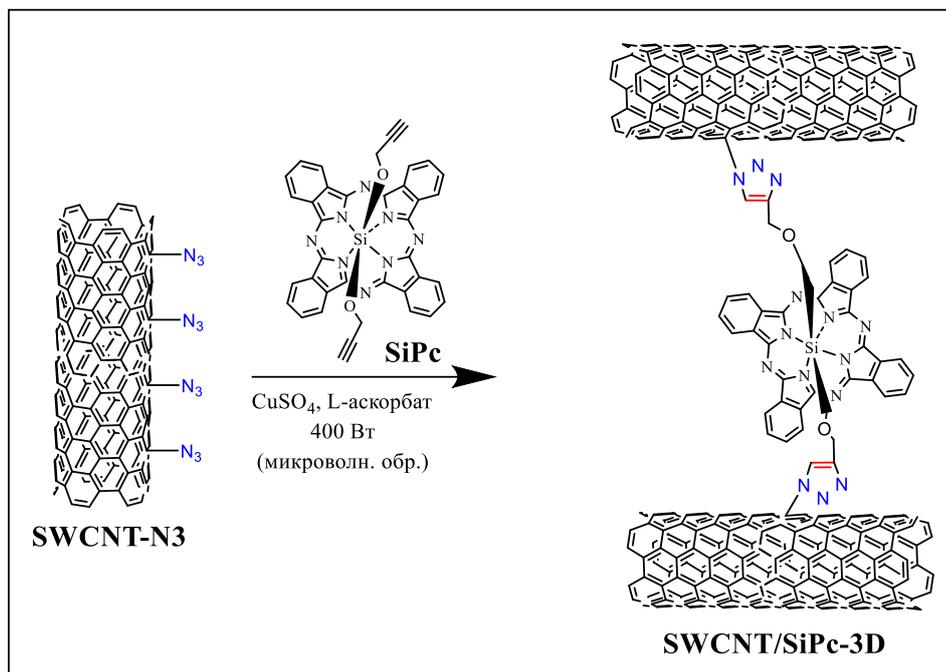


Рис. 30. Схема получения 3D гибридного материала SWCNT/SiPc-3D.

ИК-спектроскопия: (см⁻¹): 3030-3066 (Ar-CH); 2990–2835 (алифатический CH); 1518 (C=C); 1135 (C-C=C); 1122 (Si-O).

Получение 3D гибридных материалов SWCNT с CoPc и ZnPc, содержащими заместители в ароматическом кольце

Для приготовления 3D гибридного материала навеску CoPc (100 мг, 0,04 ммоль) или ZnPc (100 мг, 0,04 ммоль) растворяли в 5 мл ДМФА и обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 20 минут. Аналогично суспензию SWCNT-N3 (20 мг) в 5 мл ДМФА подвергали ультразвуковой обработке. Раствор CoPc (или ZnPc) по каплям добавляли к суспензии SWCNT-N3, перемешивая на магнитной мешалке. Затем к реакционной смеси по каплям добавляли CuSO₄·5H₂O (4,98 мг, 0,02 ммоль) и аскорбат натрия (19,8 мг, 0,1 ммоль) в 1 мл дистиллированной воды в качестве катализатора. После этого реакционную смесь нагревали до 90°C в течение ночи. Полученные SWCNT/CoPc-3D и SWCNT/ZnPc-3D (рис. 31) центрифугировали последовательно с дистиллированной водой, ДМФА и дихлорметаном для удаления непрореагировавших молекул CoPc или ZnPc и сушили под вакуумом [303].

ИК-спектроскопия: (см⁻¹): 3047-2805 (Ar-CH); 1738 (-C-O-C-), 1700-1000 (C=C).

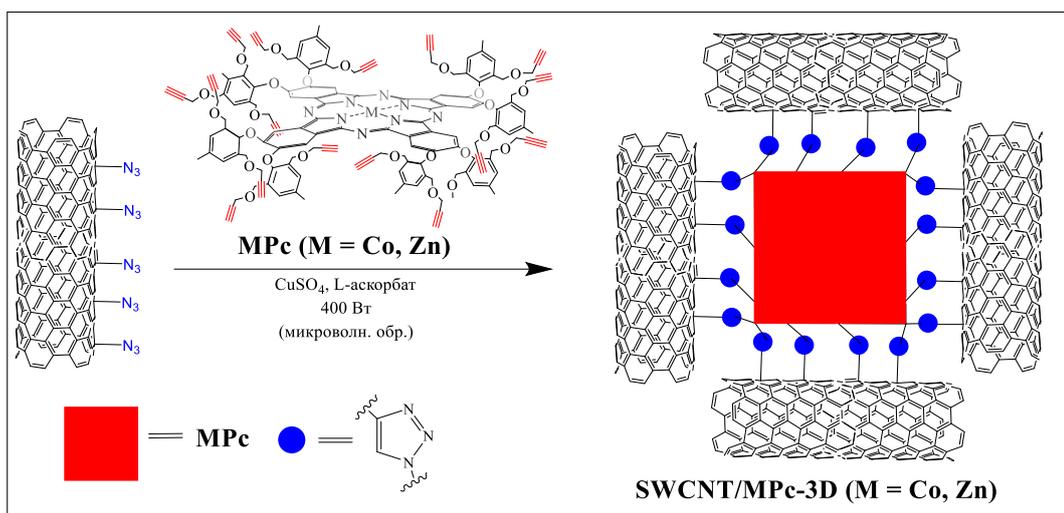


Рис. 31. Схема получения 3D гибридных материалов SWCNT с CoPc и ZnPc.

2.4. Методы идентификации соединений

Состав и строение PhC1, PhC2, py2, ZnPc-0py, ZnPc-1py, ZnPc-2py ZnPc-2'py, ZnPc-4py, SiPc, ZnPc, CoPc и полученных гибридных материалов были подтверждены методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, КР-спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения, ¹H-ЯМР, ¹³C-ЯМР и масс-спектрометрии.

Элементный анализ: Анализатор ThermoFinniganFlash 1112 (ThermoFisherScientific, Waltham, MA). Представленные данные анализов – среднее арифметическое значение двух-трёх аппаратных определений. Аппаратная ошибка составляет менее 1 %.

ИК-спектроскопия: ИК-спектрометр FT-IR Scimitar FTS 2000 с разрешением 1 см⁻¹ в области 4000–375 см⁻¹ в таблетках KBr.

КР-спектроскопия: КР-спектрометр LabRAMHoriba с CCD детектором (JobinYvon), 488 нм, линия Ar-лазера 20 мВт.

Электронная спектроскопия поглощения: спектрофотометр PG Instruments в диапазоне 190–1100 нм при комнатной температуре.

¹H-ЯМР: спектрометр Varian 500 МГц; внутренний стандарт – тетраметилсилан.

¹³C-ЯМР: спектрометр Bruker DPX 600 600 МГц.

Масс-спектрометрические измерения были проведены методом масс-спектрометрии MALDI-TOF (матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация с времяпролетным разделением) на приборе Bruker Daltonics - micrOTOF (Bremen, Germany) с использованием в качестве матрицы 2,5-дигидроксибензойную кислоту (DHB).

2.5. Методы исследования гибридных материалов

Спектральные методы исследования

Электронные спектры поглощения суспензий гибридных материалов (10^{-4} моль/л) были зарегистрированы на сканирующем спектрофотометре Shimadzu UV-VIS-2101 при комнатной температуре. ИК-спектры были сняты на ИК-Фурье спектрометре Vertex 80 в диапазоне 400-4000 см^{-1} . КР-спектры были зарегистрированы на спектрометре LabRAM Horiba с CCD детектором (Jobin Yvon) с возбуждением лазерной линией 488 нм аргонового лазера с мощностью 20 мВт.

Электронная микроскопия

Морфологию слоев гибридных материалов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на FEI-nova nanosem 200 при 5 кВ, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на JEM-2010 при 200 кВ.

Термогравиметрический анализ

Количество полиароматических молекул в гибридном материале определяли с помощью ТГА с использованием термовесов Mettler Toledo StarThermal Analysis System при скорости нагрева $10^\circ/\text{мин}$ и скорости потока азота 50 мл/мин. Масса навески составляла от 5 до 10 мг. Из данных потери массы рассчитывали степень функционализации согласно формуле (2) как мольную долю полиароматических молекул в гибридном материале:

$$\varphi = [\omega / M_1] / [(100-\omega) / M_2] \quad (2),$$

где M_1 – молярная масса полиароматической молекулы, ω – массовая доля полиароматической молекулы, а M_2 – атомная масса углерода [199].

Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой

Количество ZnPc-n*ру ($n = 0, 1, 2, 4$) в гибридном материале (ммоль / г) определяли по содержанию Zn методом ИСП-АЭС с использованием спектрометра высокого разрешения iCAP-6500 Duo (ThermoFisher Scientific, Waltham, MA). Для этого исследуемый гибридный материал растворяли в концентрированной серной кислоте. Затем растворы разбавляли деионизированной водой до объема 10 мл. Далее количество ZnPc-n*ру рассчитывали по содержанию Zn согласно формуле (3):

$$v_{\text{ZnPc}}/m_{\text{навески}} = [\omega / M_{\text{Zn}}] \cdot 1000 \quad (3),$$

где $v_{ZnPs}/m_{навески}$ – количество производного ZnPs в гибридном материале (ммоль/г), ω – содержание Zn в навеске, определяемое методом ИСП-АЭС (%), M_{Zn} – молярная масса (г/моль).

Рабочие параметры системы ИСП-АЭС: мощность электропитания 1150 Вт, расход аргона в распылителе 0,70 л/мин, охлаждение 12 л/мин.

2.6. Получение слоёв гибридных материалов

Слои гибридных материалов получали центрифугированием их суспензий (1,25 мг/мл в дихлорметане), полученных фильтрованием через 5-микронный нейлоновый фильтр, при фиксированных параметрах: объём аликвоты (15 мкл), скорость вращения подложки (2000 об/мин) и время вращения (60 с). Слои были нанесены на стеклянные подложки с Pt встречно-штыревыми электродами (DropSens, G-IDEPT10, расстояние между электродами – 10 мкм, константа ячейки – $0,0118 \text{ см}^{-1}$) (рис. 32б).

2.7. Измерение адсорбционно-резистивного отклика слоев гибридных материалов

Адсорбционно-резистивные сенсорные свойства тонких слоёв всех гибридных материалов были исследованы с помощью установки, схема которой представлена на рис. 32а. Измерение сенсорного отклика основывалось на регистрации изменения электрического сопротивления сенсорных слоёв при изменении состава газовой смеси в измерительной ячейке. Средняя толщина слоёв гибридных материалов, определенная методом спектральной эллипсометрии [199,235], составила $100 \pm 15 \text{ нм}$.

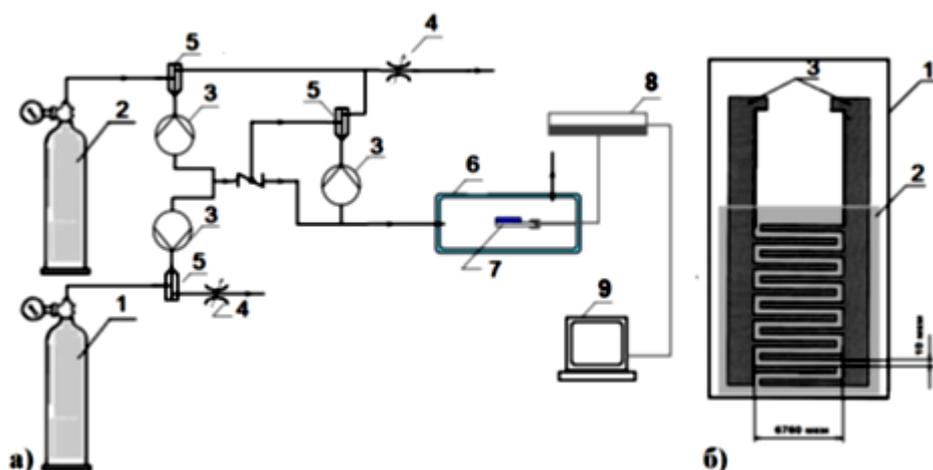


Рис. 32. Схема установки для измерения адсорбционно-резистивного сенсорного отклика (а): 1 – баллон с газом-аналитом, 2 – баллон с газом-разбавителем (воздухом), 3 – расходомер, 4 – дроссель, 5 – дозатор, 6 – ячейка, 7 – подложка с активным слоем, 8 – электрометр, 9 – компьютер. Схема подложки (б): 1 – стеклянная основа, 2 – нанесенный чувствительный слой, 3 – платиновые встречно-штыревые электроды.

Подложка 7 с нанесённым активным слоем помещалась в камеру 6 с внутренним объёмом 5 см³. Измерение сопротивления осуществлялось электрометром 8 (Keithley 236), а значения фиксировались на компьютере 9. В течение 30 минут осуществлялась продувка ячейки газом-носителем воздухом при постоянном потоке 300 мл/мин. Затем проводился напуск газа-аналита из баллона 1 в общий поток газа-носителя 2. Концентрация газа-аналита в конечной газовой смеси контролировалась с помощью расходомеров 3, включённых в автоматизированную систему подачи газов. В течение всего времени проведения эксперимента осуществлялась непрерывная регистрация тока, проходящего через чувствительные слои при постоянном напряжении 10 В. В зависимости от проводимого эксперимента сенсорный отклик регистрировался в двух различных режимах – динамическом и статическом. В случае динамического режима смесь газа-носителя и газа-аналита подавалась в камеру в течение 30 секунд при общей скорости потока 300 мл/мин, на 31-й секунде производилась продувка камеры чистым газом-носителем. Подача новой порции газа-аналита производилась только после того, как сопротивление плёнки возвращалось к исходному (базовому) значению. Статический режим применялся для измерения времени отклика и регенерации. Для определения времени отклика в камеру вводили газ-аналит в течение 30 с со скоростью потока 300 мл/мин, после подача газа-аналита и газа-носителя (воздух) прекращалась. Когда сопротивление плёнки достигало насыщения (стационарного значения), осуществлялась продувка ячейки газом-носителем до полного удаления газа-аналита и возвращения сопротивления чувствительных слоёв к исходному значению. Время отклика определялось как время, необходимое сенсору для достижения 90% от общего изменения сопротивления (от базового сопротивления до насыщения) при вводе газа-аналита. Время регенерации определялось как время, необходимое сенсору для возвращения 90% сопротивления от насыщения до базового сопротивления при продувке ячейки.

Сенсорный отклик датчика определялся как $S_{\text{resp}} = \frac{(R_i - R_0)}{R_0} \times 100\%$, где R_i – текущее сопротивление слоя при определенной концентрации газа-аналита, а R_0 – исходное сопротивление активного слоя до напуска газа-аналита. Погрешности, показанные на графиках, рассчитывались по результатам 3-5 измерений.

В качестве источника газов-аналитов использовались технически чистые (99,99%) сухие газы NH₃, CO₂, H₂, H₂S в баллонах («Чистые газы», Россия). Пары этанола, ацетона и дихлорметана генерировались путем испарения жидкостей с использованием испарителя, расположенного внутри испытательной камеры.

Относительную влажность (RH) внутри камеры контролировали при помощи измерителя влажности (MPE-202.013). Для исследования влияния рабочей температуры на

сенсорный отклик активных слоёв измерения проводились при различных температурах в диапазоне 25-80°C.

Пределы обнаружения слоёв гибридных материалов рассчитывали как $3 \cdot \sigma / m$ [304], где m – наклон калибровочного графика зависимости сенсорного отклика от концентрации в линейном диапазоне, σ – стандартное отклонение значений сенсорного отклика в линейном диапазоне. Расчет проводился по данным для серии из 5 одинаковых слоёв.

2.8. Квантово-химические расчёты

Для исследования природы взаимодействия аммиака с гибридными материалами на основе SWCNT и производных фталоцианинов цинка, а также зависимости энергии связи замещенных фталоцианинов цинка с углеродными нанотрубками от числа пиреновых заместителей были проведены квантово-химические расчеты. Для этого оценивалась энергия связи молекулы аммиака с гибридами SWCNT(10,0)/ZnPc-n*ру ($n = 0, 1, 2, 2', 4$) при помощи квантово-химического метода SCC-DFTB, выполненного с использованием кода DFTB+ [305,306], набора параметров ЗОВ (файлы Слейтера-Костера) [307,308] и метода DFT-D3 для коррекции дисперсионного взаимодействия [309,310]. Поскольку все структуры содержали только спаренные электроны, то спиновая поляризация, а также какие-либо ограничения симметрии не учитывались. В квантово-химических расчетах рассматривался фрагмент, содержащий нанотрубки длиной $12 \cdot a$, где a – длина элементарной ячейки SWCNT(10,0), и молекула макроцикла (MC) (фталоцианина) на поверхности нанотрубки. Также учитывалась периодичность всех структур вдоль оси углеродной нанотрубки. Согласно предыдущим исследованиям нашей научной группы [311,312], ориентация молекул MC выбиралась таким образом, чтобы обеспечивалось максимальное перекрытие между π -электронами MC и π -электронами углеродной нанотрубки, что соответствует наиболее энергетически выгодному положению. Для ускорения квантово-химических расчетов триоксиэтилентио-заместители в ZnPc-n*ру не рассматривались. В направлениях, перпендикулярных оси углеродной нанотрубки, был установлен вакуумный зазор величиной 60 Å. k-Точки первой зоны Бриллюэна выбирались сеткой $1 \times 1 \times 9$ (ось углеродной нанотрубки направлена вдоль оси z) согласно схеме Монкхорста-Пака [313]. Энергии связи (E_b) молекулы MC с SWCNT(10,0) были рассчитаны как разности энергий гибридной системы и ее компонентов:

$$E_b(\text{MC}) = E_{\text{SWCNT}(10,0)/\text{MC}} - E_{\text{SWCNT}(10,0)} - E_{\text{MC}} \quad (4).$$

Энергия связи одиночной молекулы аммиака с исследуемыми гибридными системами за счет образования координационной связи с атомом цинка оценивалась по уравнению 5:

$$E_b(\text{NH}_3) = E_{\text{SWCNT}(10,0)/\text{MC}/\text{NH}_3} - E_{\text{SWCNT}(10,0)/\text{MC}} - E_{\text{NH}_3} \quad (5).$$

Также рассматривалось взаимодействие четырёх молекул NH_3 с боковыми атомами МС в гибридной системе с образованием водородных связей. Удельная энергия связи $E_b(\text{NH}_3)_{\text{HB}}$ рассчитывалась согласно уравнению 6.

$$E_b(\text{NH}_3)_{\text{HB}} = \frac{1}{4}(E_{\text{SWCNT}(10,0)/\text{MC}/4\text{NH}_3} - E_{\text{SWCNT}(10,0)/\text{MC}} - 4E_{\text{NH}_3}) \quad (6).$$

Квантово-химических расчёты проведены к.ф.-м.н. Красновым Павлом Олеговичем (Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве объектов исследования нами были выбраны одностенные углеродные нанотрубки, которые благодаря своим полупроводниковым свойствам являются подходящими кандидатами для применения в адсорбционно-резистивных газовых сенсорах. Выбор производных пирена и фенилкумарина в качестве полиароматических молекул для функционализации углеродных нанотрубок основан на их доступности и низкой стоимости, а также возможности использования их производных как для нековалентной, так и ковалентной функционализации SWCNT. Фталоцианины металлов, используемые в данной работе для функционализации углеродных нанотрубок, хорошо изучены нашей научной группой и обладают высоким адсорбционно-резистивным сенсорным откликом на аммиак. Для получения гибридных материалов ковалентной функционализацией SWCNT выбрана реакция азид-алкинового циклоприсоединения Хьюсена. Данная реакция отличается высокой специфичностью, протекает с высоким выходом при достаточно мягких условиях, при этом образуются безвредные побочные продукты, которые могут быть легко удалены без привлечения хроматографических методов, что выгодно отличает этот метод на фоне известных реакций углеродных нанотрубок и солей диазония, а также окисления нанотрубок.

В качестве газов-аналитов в данной работе выбраны аммиак и сероводород, отличающиеся своей токсичностью. Сенсоры на аммиак и сероводород широко применяются для контроля загрязнения окружающей среды. В последнее время приобрели популярность исследования, направленные на разработку сенсоров для неинвазивной диагностики бронхолегочных и почечных заболеваний путем обнаружения низких концентраций NH_3 и H_2S в выдыхаемом воздухе.

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

Анализ литературных данных (раздел 1.2.1 и 1.4.) показывает, что заместители во фталоцианиновом кольце оказывают влияние не только на свойства самих фталоцианинов металлов, но и на свойства их гибридных материалов с углеродными нанотрубками. В данном разделе будет рассмотрено влияние количества пиреновых заместителей в молекуле фталоцианина металла, входящей в состав гибридного материала на основе SWCNT, на его чувствительность к таким газам-аналитам, как NH_3 и H_2S . Объектами исследования в данной части работы были выбраны материалы SWCNT/ZnPc- n *py ($n = 0-4$), полученные методом нековалентной функционализации одностенных углеродных нанотрубок производными

фталоцианина цинка, содержащими от 0 до 4 пиреновых заместителей во фталоцианиновом кольце (рис. 16). Также в данной части работы рассмотрены гибридные материалы на основе SWCNT и фталоцианина кобальта CoPc-16py, содержащего шестнадцать пиреновых фрагментов, и фталоцианина кобальта CoPc-1py, содержащего один пиреновый заместитель (рис. 18).

3.1.1. Характеризация гибридных материалов

*Гибридные материалы на основе SWCNT и производных ZnPc-n*py*

Гибридные материалы SWCNT/ZnPc-0py, SWCNT/ZnPc-1py, SWCNT/ZnPc-2py, SWCNT/ZnPc-2'py и SWCNT/ZnPc-4py были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), КР-спектроскопии, атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС).

Для подтверждения функционализации углеродных нанотрубок производными фталоцианина цинка использовался метод КР-спектроскопии. На рис. 33 показаны КР-спектры гибридных материалов SWCNT/ZnPc-n*py в сравнении со спектрами исходными SWCNT. На вставке к рис. 33б в увеличенном масштабе показан диапазон от 400 до 1200 см^{-1} для лучшей визуализации полос колебаний, принадлежащих фталоцианинам цинка. D и G-полосы в спектрах всех гибридных материалов, а также исходных нанотрубок наблюдались в области 1343 и 1590 см^{-1} соответственно.

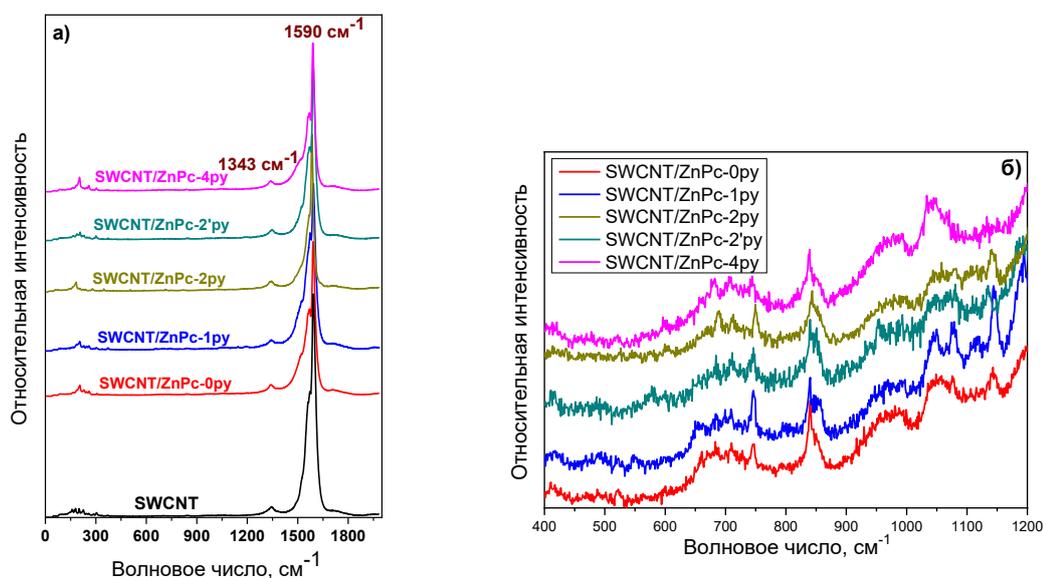


Рис. 33. (а) – КР-спектры SWCNT и гибридных материалов SWCNT/ZnPc-n*py в диапазоне от 0 до 2100 см^{-1} . (б) – КР-спектры гибридных материалов SWCNT/ZnPc-n*py в диапазоне от 400 до 1200 см^{-1} .

Соотношение интенсивностей полос D к G (I_D/I_G) используют для контроля дефектности исходных нанотрубок и модификации их поверхности различными молекулами, функциональными группами и т. д. [314]. Так как D-полоса отвечает за несовершенство sp^2 -гибридной углеродной структуры нанотрубок, наличие дефектов и аморфного углерода, то увеличение её интенсивности относительно G-полосы в спектрах SWCNT/ZnPc-n*ру по сравнению со спектром исходных одностенных углеродных нанотрубок свидетельствует об увеличении дефектности структуры за счёт адсорбции полиароматических молекул, в том числе производных фталоцианинов, на их поверхности [230,234]. 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. Сравнительно небольшое изменение соотношения интенсивностей I_D/I_G указывает на нековалентное взаимодействие производных ZnPc-n*ру с SWCNT. Кроме того, подтверждением функционализации нанотрубок является присутствие в КР-спектрах гибридных материалов полос, которые соответствуют колебаниям связей в молекулах ZnPc (рис. 33б). Характеристические колебания макроцикла фталоцианина в спектре гибридного материала несколько сдвинуты по сравнению с их положением в спектре соответствующего фталоцианина цинка в результате взаимодействия производных фталоцианина с SWCNT.

Помимо КР-спектроскопии функционализация SWCNT производными ZnPc косвенно подтверждалась с помощью сканирующей электронной микроскопии. На изображениях, полученных методом СЭМ (рис. 34), для всех гибридных материалов SWCNT/ZnPc-n*ру хорошо видны нанотрубки или их пучки, на поверхности которых наблюдаются агрегаты из молекул фталоцианина (вставка рис. 34д), равномерно распределенные по всей поверхности нанотрубок, что указывает на модификацию SWCNT производными ZnPc.

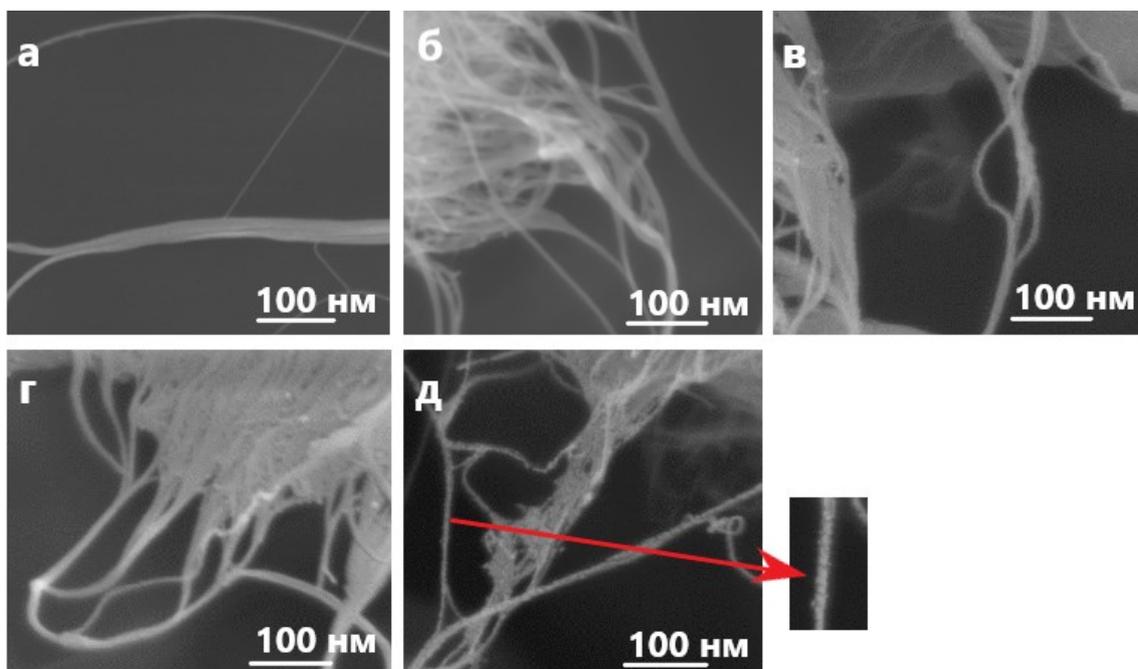


Рис. 34. СЭМ изображения исходных SWCNT (а) и гибридных материалов SWCNT/ZnPc-0py (б), SWCNT/ZnPc-1py (в), SWCNT/ZnPc-2py (г) и SWCNT/ZnPc-4py (д).

Количество ZnPc на поверхности нанотрубок определяли методом ИСП-АЭС по содержанию Zn в гибридном материале. По данным ИСП-АЭС количество ZnPc, рассчитанное по формуле (3), составляет $0,069 \pm 0,006$, $0,101 \pm 0,006$, $0,101 \pm 0,006$, $0,074 \pm 0,006$ и $0,072 \pm 0,006$ ммоль/г в SWCNT/ZnPc-0py, SWCNT/ZnPc-1py, SWCNT/ZnPc-2py, SWCNT/ZnPc-2'py и SWCNT/ZnPc-4py соответственно. Количество молекул ZnPc, адсорбированных на SWCNT, выше в случае ZnPc, содержащих пиреновые заместители, чем в случае ZnPc, содержащего только полиоксипиррольные цепи, однако корреляции между количеством адсорбированного фталоцианина и числом пиреновых заместителей обнаружено не было.

Согласно результатам квантово-химических расчётов, энергия связи молекулы фталоцианина с SWCNT(10,0) (E_b) составила -2,065, -3,004, -4,086, -3,905 и -5,677 эВ для SWCNT(10,0)/ZnPc-0py, SWCNT(10,0)/ZnPc-1py, SWCNT(10,0)/ZnPc-2py, SWCNT(10,0)/ZnPc-2'py и SWCNT(10,0)/ZnPc-4py соответственно. Увеличение E_b при введении большего числа пиреновых заместителей во фталоцианиновое кольцо ZnPc обуславливается дополнительным π - π взаимодействием между пиреновыми заместителями и поверхностью углеродных нанотрубок (рис. 35).

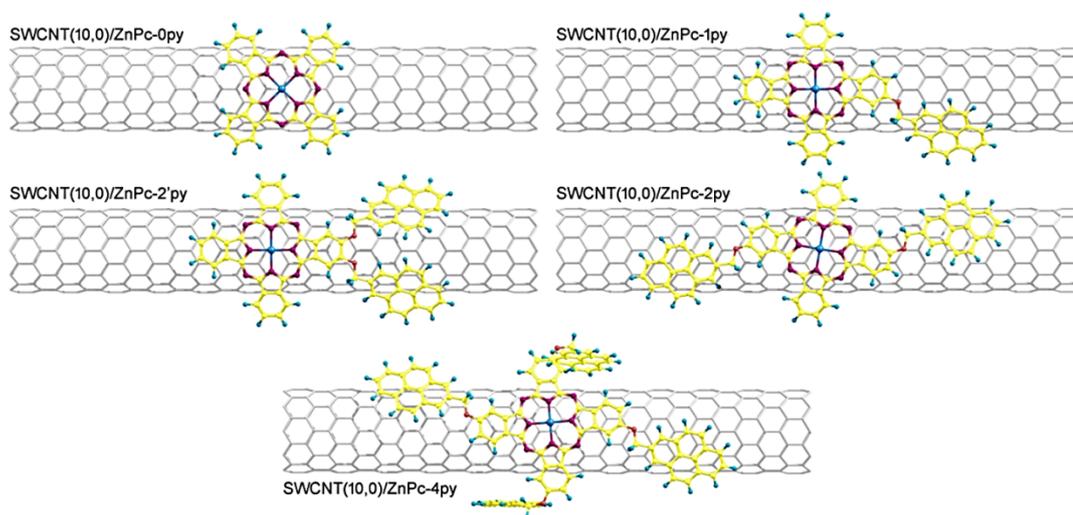


Рис. 35. Оптимизированная геометрия гибридных структур SWCNT(10,0)/ZnPc.

Несмотря на увеличение энергии связи между производными ZnPc и поверхностью SWCNT при добавлении большего числа пиреновых заместителей, количество ZnPc в гибридном материале не увеличилось. По-видимому, данный факт связан с большими размерами молекул и стерическими затруднениями, которые могут возникать при размещении молекул фталоцианинов на поверхности нанотрубки в виде монослоя.

Гибридные материалы на основе SWCNT и производных CoPc-1py, CoPc-16py

Гибридный материал SWCNT/CoPc-16py исследовали методами КР-спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. SWCNT/CoPc-1py был охарактеризован ранее Esra Nur Kaya и др. [234].

На рис. 36 показан КР-спектр гибридного материала SWCNT/CoPc-16py. КР-спектр SWCNT/CoPc-16py содержит две интенсивные полосы, относящиеся к нанотрубкам, а именно D-полосу при 1344 см^{-1} и G-полосу при 1584 см^{-1} . Отношение I_D/I_G в спектре SWCNT/CoPc-16py выше, чем в спектре исходных нанотрубок (рис. 33), и равно 0,24, что свидетельствует об адсорбции CoPc-16py на поверхности нанотрубок. Кроме того, в КР-спектре гибридного материала наблюдалось несколько полос, соответствующих колебаниям CoPc-16py (на рис. 36 отмечены звездочкой*).

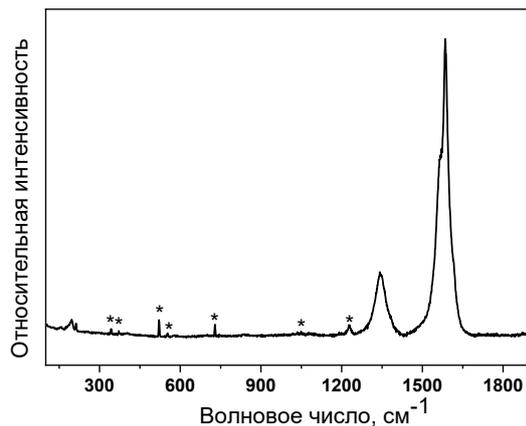


Рис. 36. КР-спектр SWCNT/CoPc-16ру. Звездочками (*) отмечены полосы, соответствующие колебаниям CoPc-16ру.

На рис. 37 показаны электронные спектры поглощения раствора CoPc-16ру и суспензии SWCNT/CoPc-16ру в ДМФА. В спектре раствора CoPc-16ру наблюдается пять полос в диапазоне от 300 до 800 нм, а именно при 314, 328, 345, 610 и 678 нм. Q-полоса при 678 нм соответствует π - π^* -переходу с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) на низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО) ароматического кольца [315]. Наличие полосы при 610 нм может быть связано с присутствием в растворе агрегированных форм молекул CoPc-16ру. Остальные пики соответствуют В-полосе, обусловленной переходом электрона с уровня a_{2u} на уровень e_g в ароматическом кольце CoPc-16ру, и полосам, относящимся к переходам в пиреновых заместителях [185,316]. Все эти полосы наблюдались и в спектре SWCNT/CoPc-16ру.

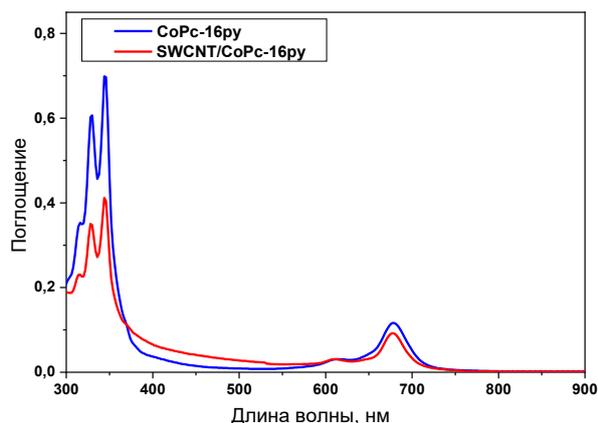


Рис. 37. Электронные спектры поглощения раствора CoPc-16ру и суспензии SWCNT/CoPc-16ру в ДМФА.

Фотографии SWCNT/CoPc-16ру, полученные методами СЭМ и ПЭМ, представлены на рис. 38. На фотографиях гибридного материала на поверхности нанотрубок видны агрегаты из

молекул фталоцианина кобальта (рис. 38а). На изображении ПЭМ (рис. 38б) также заметно, что стенки углеродных нанотрубок плотно покрыты агрегатами из молекул фталоцианина кобальта.

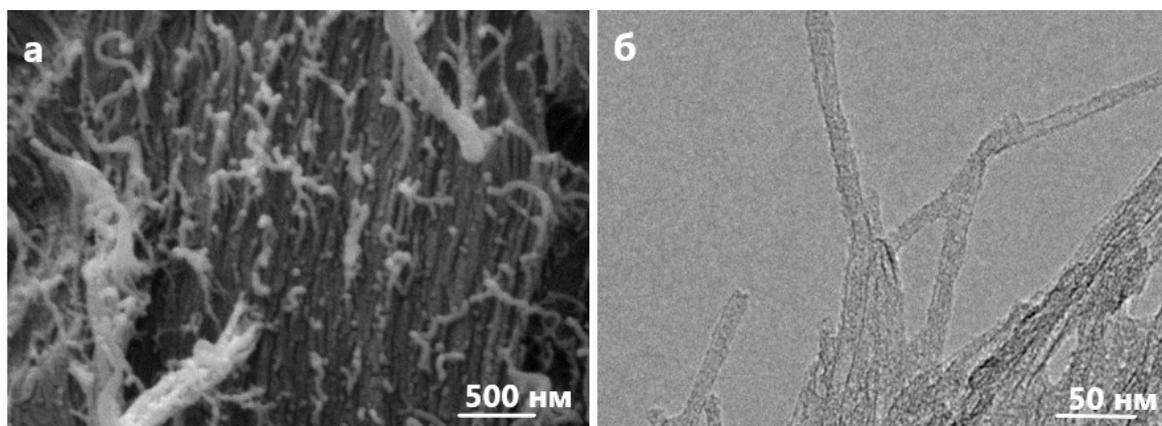


Рис. 38. СЭМ (а) и ПЭМ (б) изображения SWCNT/CoPc-16ру.

Степень функционализации (φ) SWCNT в SWCNT/CoPc-16ру определяли с помощью данных термогравиметрического анализа. Степень функционализации углеродных нанотрубок является важной характеристикой гибридного материала и используется для оценки количества полиароматических молекул на поверхности углеродных нанотрубок. Как видно из кривых ТГА (рис. 39), общая потеря массы (Δm) исходных SWCNT, SWCNT/CoPc-16ру и CoPc-16ру при 750°C составляли 4%, 41% и 53% соответственно. Потеря массы гибридного материала SWCNT/CoPc-16ру за счёт десорбции (или разложения) CoPc-16ру с поверхности нанотрубок составляет 37% (41%-4%). Массовая доля молекул производного фталоцианина кобальта в гибридном материале (ω , %) составляет 69% (37%/53%). Степень функционализации определяется как число атомов углерода SWCNT, приходящихся на одну молекулу фталоцианина. Согласно формуле (2), степень функционализации (φ , %) в гибридном материале SWCNT/CoPc-16ру составила 0,4%, то есть на одну молекулу CoPc-16ру приходится 250 атомов углерода, что сопоставимо с данными, полученными для других гибридных материалов [230]. Согласно данным ТГА, полученным Esra Nur Кауа [234,240], на одну молекулу CoPc-1ру приходится 276 атомов углерода. Следовательно, степень функционализации SWCNT/CoPc-1ру тоже равнялась 0,4%.

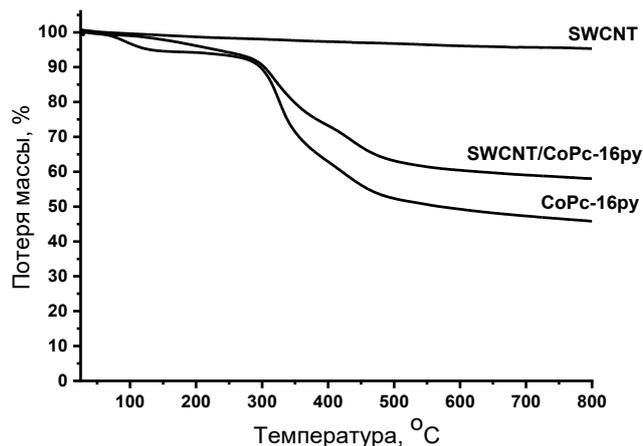


Рис. 39. Кривые потери массы SWCNT, CoPc-16py и гибридного материала SWCNT/CoPc-16py.

3.1.2. Сенсорные свойства гибридных материалов SWCNT с фталоцианинами ZnPc-n*py (n=0, 1, 2, 4) и CoPc-n*py (n = 1, 16)

Для исследования электропроводности слои SWCNT и гибридных материалов наносили на встречно-штыревые электроды.

*Исследование сенсорных свойств слоёв SWCNT/ZnPc-n*py*

Адсорбционно-резистивный сенсорный отклик на аммиак слоев SWCNT/ZnPc-0py, SWCNT/ZnPc-1py, SWCNT/ZnPc-2py, SWCNT/ZnPc-2'py и SWCNT/ZnPc-4py измерялся при комнатной температуре ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) и относительной влажности 10%. На рис. 40а для примера показано изменение сопротивления слоя SWCNT/ZnPc-4py при введении в ячейку различных концентраций NH_3 (10-500 ppm), достигаемых при разбавлении аммиака сухим воздухом. При адсорбции аммиака на поверхности гибридного материала сопротивление слоёв возрастает, после прекращения подачи NH_3 и продувки газовой ячейки воздухом аммиак десорбируется с поверхности активного слоя, и сопротивление возвращается к исходному значению R_0 (рис. 40б).

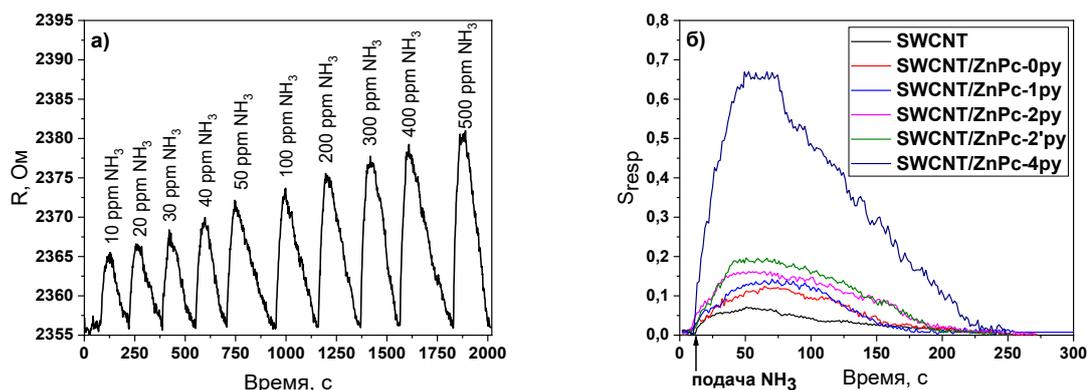


Рис. 40. (а) – Изменение сопротивления слоя гибридного материала SWCNT/ZnPc-4py при введении разных концентраций аммиака (10-500 ppm) в ячейку. (б) – Адсорбционно-резистивный сенсорный отклик слоёв SWCNT и SWCNT/ZnPc-n*py на аммиак (50 ppm).

Сравнение величин сенсорного отклика исходных нанотрубок SWCNT и гибридных материалов SWCNT/ZnPc-n*py (рис. 41а) показывает, что в случае гибридных материалов с фталоцианинами наблюдается увеличение сенсорного отклика по сравнению с исходными углеродными нанотрубками. Чем больше количество пиреновых заместителей в молекуле ZnPc, тем выше сенсорный отклик. На примере SWCNT/ZnPc-2py и SWCNT/ZnPc-2'py показано, что положение пиреновых заместителей во фталоцианиновом кольце при их одинаковом количестве почти не влияет на величину сенсорного отклика. Слои гибридного материала с фталоцианином цинка, содержащим наибольшее количество пиреновых заместителей (SWCNT/ZnPc-4py), демонстрируют максимальный сенсорный отклик, который в 9-18 раз выше в зависимости от концентрации, чем для слоёв исходных нанотрубок SWCNT, и в 5-6 раз выше, чем для активного слоя SWCNT/ZnPc-0py. На графике зависимости сенсорного отклика SWCNT/ZnPc-4py от концентрации аммиака (рис. 41б) наблюдается два линейных диапазона (1-10 ppm и 10-100 ppm). Чувствительность слоёв SWCNT/ZnPc-4py, определяемая по углу наклона прямых на данном графике, составила $0,28 \text{ ppm}^{-1}$ в диапазоне от 1 до 10 ppm и $0,04 \text{ ppm}^{-1}$ в диапазоне от 10 до 100 ppm.

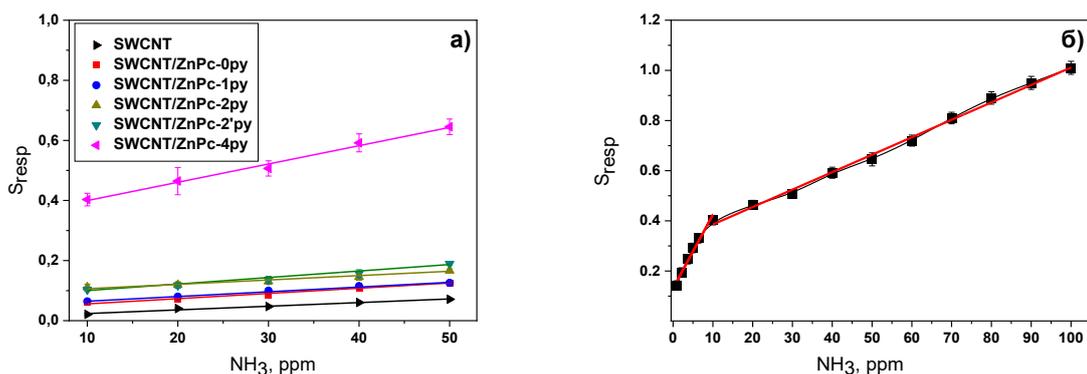


Рис. 41. (а) – Зависимость сенсорного отклика SWCNT и гибридных материалов SWCNT/ZnPc-0py, SWCNT/ZnPc-1py, SWCNT/ZnPc-2py, SWCNT/ZnPc-2'py и SWCNT/ZnPc-4py от концентрации NH_3 (10-50 ppm). (б) – Зависимость сенсорного отклика слоёв SWCNT/ZnPc-4py от концентрации аммиака (1-100 ppm).

Пределы обнаружения исследованных слоёв SWCNT/ZnPc-n*py ($n = 0, 1, 2, 2', 4$), определенные по графику в линейном диапазоне 10-50 ppm, составляют от 0,4 до 1,5 ppm (табл. 5), что значительно меньше предельно допустимой концентрации (ПДК) аммиака в воздухе рабочей зоны, установленной в соответствии с ГН 2.2.5.686-98 и равной 20 мг/м³ (28 ppm) [205].

*Исследование влияния количества пиреновых заместителей ZnPc-n*py на сенсорный отклик слоёв SWCNT/ZnPc-n*py*

Для объяснения полученной зависимости сенсорного отклика гибридных материалов от количества пиреновых заместителей во фталоцианиновом кольце были проведены квантово-химические расчёты при сотрудничестве с к.ф.-м.н. Красновым П.О. По мнению ряда исследователей [238–240], увеличение сенсорного отклика при функционализации углеродных нанотрубок ароматическими молекулами может быть связано как с появлением большего количества дефектов при их функционализации, так и с лучшим переносом заряда между нанотрубками из-за развитой π -электронной системы ароматических молекул на поверхности SWCNT. При этом вопрос о том, на каких активных центрах гибридного материала происходит адсорбция аммиака, являются предметом обсуждения [258,283,284]. В исследованных гибридных материалах имеется несколько возможных центров взаимодействия молекулы аммиака с материалом: SWCNT, атомы фталоцианинового макроцикла, центральный металл-комплексобразователь (Zn в данном случае) и атомы заместителей. Несмотря на большое количество работ, в которых предполагают, что центральный металл играет решающую роль во взаимодействии с аммиаком, как уже отмечалось выше (раздел 1.6), имеется несколько спорных моментов в данных суждениях. При

моделировании взаимодействия NH_3 с SWCNT-ZnPc-n*py ($n = 0, 1, 2, 4$) было показано, что абсолютное значение энергии связи $E_b(\text{NH}_3)$ аммиака с катионом цинка (рис. 42) уменьшается с $-0,826$ эВ до $-0,806$ эВ при увеличении количества пиреновых заместителей n от 1 до 4 (табл. 4), что не согласуется с увеличением в данном ряду сенсорного отклика на аммиак. Данные значения энергии связи указывают на достаточно сильное связывание, по своей природе близкое к химическому взаимодействию. При хемосорбции газа сенсорный отклик, скорее всего, был бы необратим при комнатной температуре. Однако, согласно экспериментальным данным, слои всех исследованных гибридных материалов демонстрируют полностью обратимый сенсорный отклик при комнатной температуре (рис. 40). Также для взаимодействия молекул аммиака с центральным катионом металла ($M = \text{Zn}$) необходимо наличие прямого доступа молекул аммиака к центральному металлу в молекулах фталоцианина. Согласно фотографиям СЭМ (рис. 34), производные фталоцианина цинка, скорее всего, образуют агрегаты на поверхности нанотрубок, что может затруднять прямой доступ NH_3 к центральному металлу. На основании этих рассуждений нами также были рассмотрены и другие центры адсорбции молекул NH_3 , а именно мостиковые атомы азота (рис. 43) и пиреновые заместители. Из-за неэквивалентности участков взаимодействия аммиака с мостиковыми атомами азота, рассматривали четыре положения и брали среднее значение по ним. В результате расчёта было показано, что значения $E_b(\text{NH}_3)_{\text{нв}}$ находятся в достаточно узком диапазоне от $-0,243$ до $-0,237$ эВ для SWCNT/ZnPc-0py , SWCNT/ZnPc-1py , SWCNT/ZnPc-2py и SWCNT/ZnPc-2'py . При этом значение энергии связи для гибридного материала с фталоцианином с четырьмя пиреновыми заместителями SWCNT/ZnPc-4py заметно больше и равно $0,258$ эВ (табл. 4). Данные величины энергии связи свидетельствуют об образовании водородных связей [317] между атомом азота аммиака и атомами водорода фталоцианинов, а также между атомами Н аммиака и мостиковыми атомами N макроцикла фталоцианинов. Более низкие значения энергии связи $E_b(\text{NH}_3)_{\text{нв}}$, чем при взаимодействии аммиака с центральным атомом металла, на наш взгляд, лучше согласуются с экспериментально наблюдаемым обратимым сенсорным откликом гибридных слоёв на аммиак при комнатной температуре.

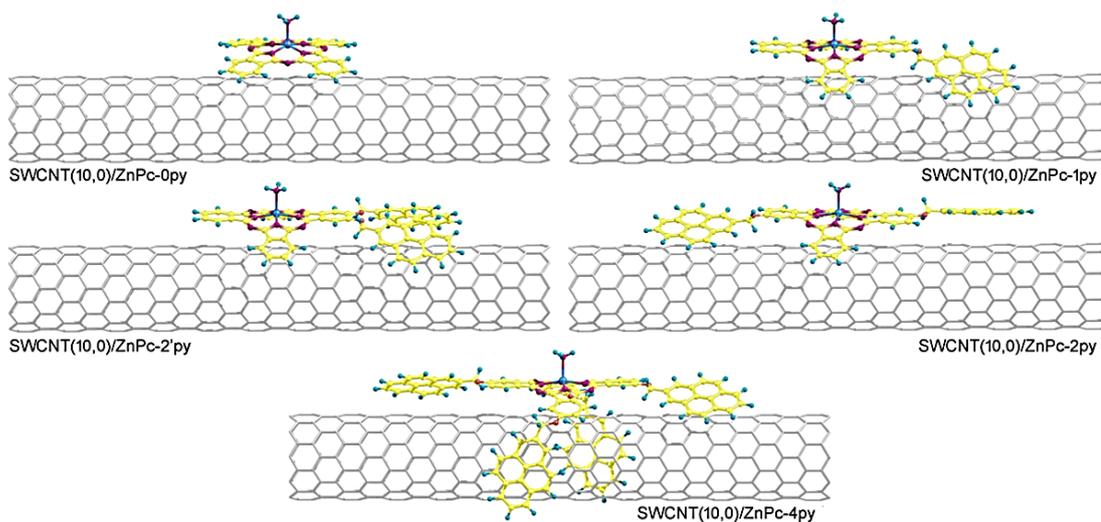


Рис. 42. Положения молекулы NH_3 , взаимодействующей с $\text{SWCNT}(10,0)/\text{ZnPc-n}^*\text{py}$ через атом цинка.

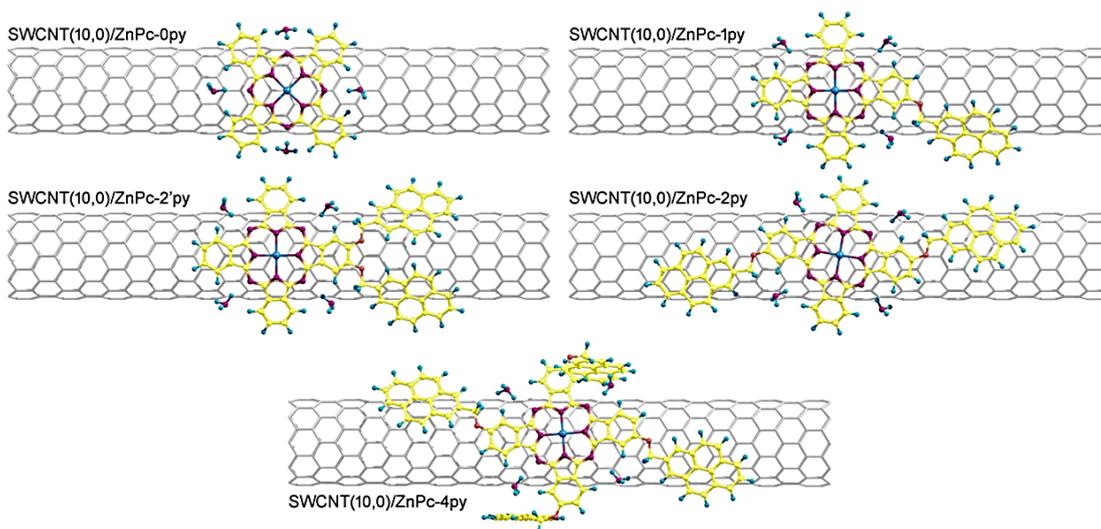


Рис. 43. Положения четырёх молекул NH_3 , взаимодействующих с $\text{SWCNT}(10,0)/\text{ZnPc-n}^*\text{py}$ через мостиковые атомы азота фталоцианина.

Помимо взаимодействия NH_3 через атом цинка и боковые атомы фталоцианинового макроцикла было рассмотрено взаимодействие через пиреновые заместители (рис. 44). Например, энергия связи аммиака с $\text{SWCNT}(10,0)/\text{ZnPc-1py}$ через пиреновый заместитель составила $-0,143$ эВ, что указывает на Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия и также не противоречит экспериментальному обратимому сенсорному отклику при комнатной температуре. Для сравнения энергия связи аммиака с чистыми нанотрубками $\text{SWCNT}(10,0)$ составила $-0,130$ эВ, что ниже, чем энергия связи аммиака с атомами фталоцианинового макроцикла. Таким образом, на наш взгляд, рассмотренная модель взаимодействия аммиака через мостиковые атомы азота фталоцианинового макроцикла и пиреновые заместители

наиболее корректно описывает экспериментальные исследования сенсорного отклика гибридных структур [311].

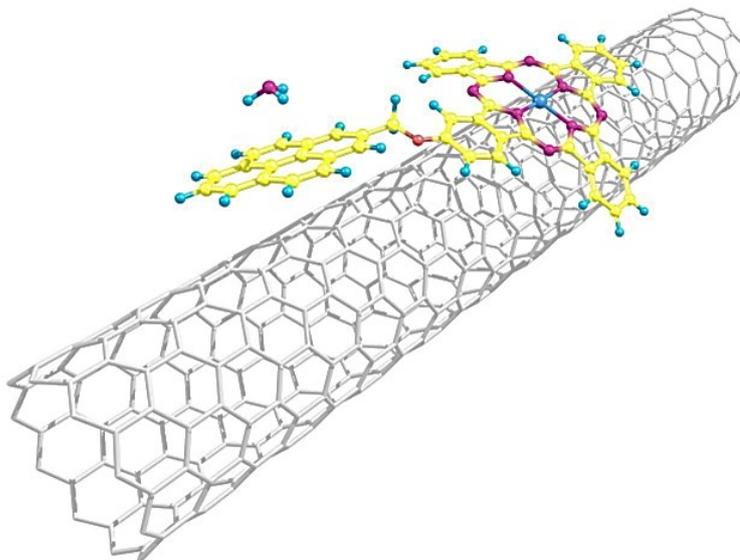


Рис. 44. Положение молекулы NH_3 , взаимодействующей с SWCNT(10,0)/ZnPc-1ру через пиреновый заместитель.

В дополнение к расчётам энергии связи молекул аммиака с гибридными материалами для объяснения наблюдаемых закономерностей изменения сенсорного отклика была проанализирована зонная структура гибридных материалов SWCNT(10,0)/ZnPc-n*ру (рис. 45).

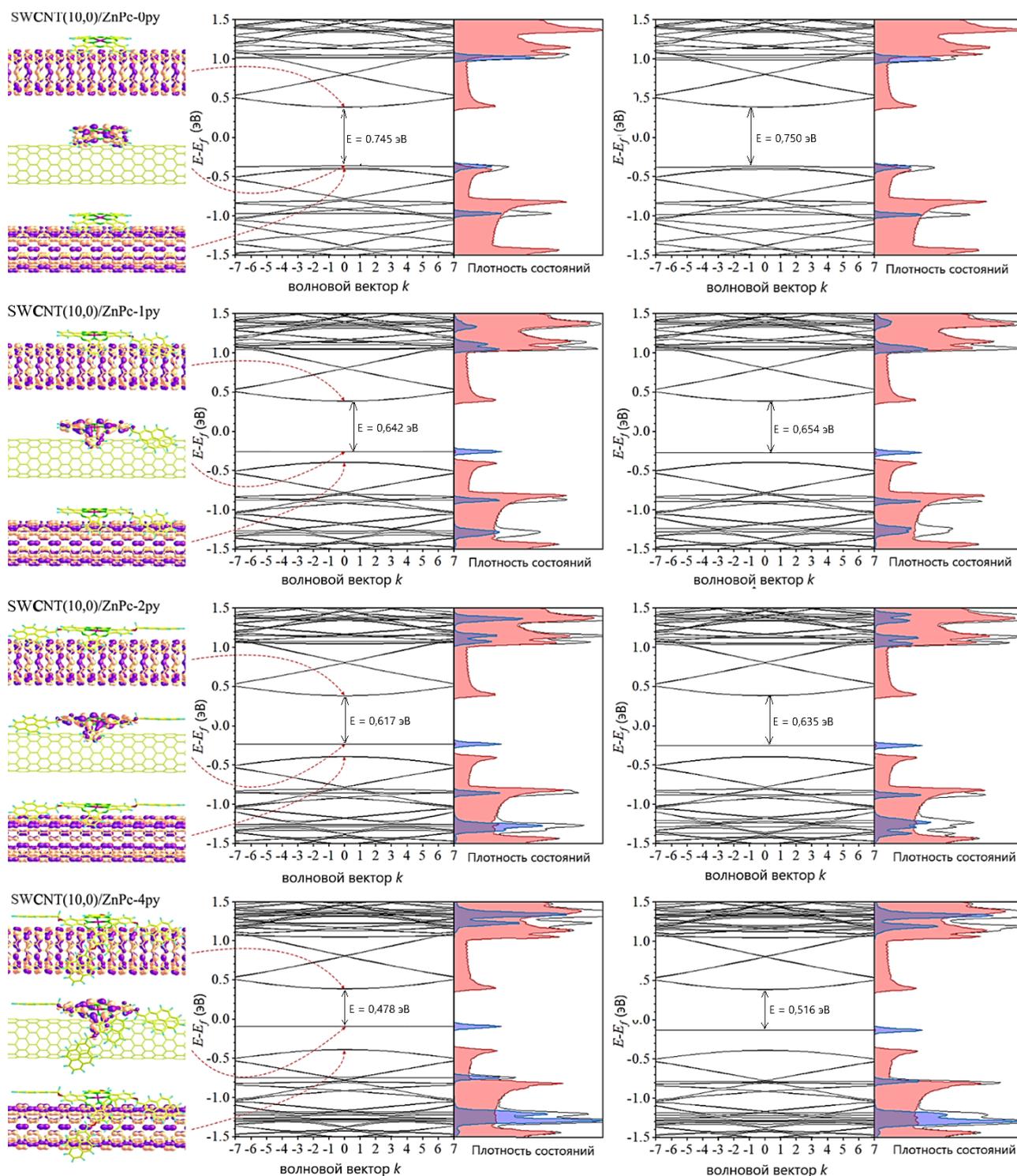


Рис. 45. Зонная структура и плотность состояний SWCNT(10,0)/ZnPc- n^* py (центр) и SWCNT(10,0)/ZnPc- n^* py/4NH₃ (справа); волновые функции электронов дна зоны проводимости, зоны, образованной орбиталями ZnPc- n^* py, и потолка валентной зоны гибридов без молекул аммиака (слева). В случае плотностей состояний черная линия – полная плотность состояний, а красные и синие пики – частичная плотность состояний атомов SWCNT(10,0) и ZnPc- n^* py по отдельности.

Дно зоны проводимости и потолок валентной зоны во всех структурах образованы орбиталями атомов углерода SWCNT(10,0), однако в запрещенной зоне находится уровень,

образованный орбиталями атомов фталоцианина. Электроны уровня, образованного орбиталями атомов ZnPc-n*py, не принимают непосредственного участия в электропроводности, так как данный уровень не гибридизуется с другими уровнями. При тепловом возбуждении электроны уровня, образованного орбиталями ZnPc-n*py, могут переходить в зону проводимости, при этом изменяя электропроводность SWCNT. Возможность перехода электронов с данного уровня в зону проводимости определяется разностью энергий между уровнем, образованным орбиталями ZnPc-n*py, и дном зоны проводимости. В случае гибридных материалов до взаимодействия с аммиаком величина этой разницы уменьшается с увеличением числа пиреновых заместителей фталоцианина цинка, что коррелирует с увеличением прочности связи между молекулами ZnPc-n*py и SWCNT(10,0) с увеличением n. При взаимодействии молекул аммиака с мостиковыми атомами азота фталоцианина происходит уменьшение разности энергий уровня, образованного орбиталями ZnPc-n*py, и дна зоны проводимости, что приводит к меньшей заселенности зоны проводимости и, как следствие, к уменьшению электропроводности. Чем больше пиреновых заместителей, тем меньше энергия примесного уровня [318].

Таким, образом, наличие в запрещенной зоне углеродной нанотрубки уровня, образованного орбиталями атомов ZnPc, играет важную роль в сенсорном отклике гибридных материалов на аммиак. При образовании водородных связей между молекулами NH₃ и мостиковыми атомами азота макроцикла энергия этого уровня уменьшается, и, как следствие, уменьшается заселённость зоны проводимости и электропроводность гибридных материалов, что коррелирует с ростом сопротивления слоев ZnPc-n*py в атмосфере аммиака, регистрируемого при исследовании сенсорного отклика. Чем больше пиреновых заместителей во фталоцианиновом кольце, тем больше изменение сопротивления слоя ZnPc-n*py при адсорбции аммиака.

Таблица 4.

Энергия связи (E_b) молекулы NH₃ с центральным катионом цинка ($E_b(\text{NH}_3)$) и мостиковым атомом азота ZnPc ($E_b(\text{NH}_3)_{\text{HВ}}$)

Структура	$E_b(\text{NH}_3)$, эВ	$E_b(\text{NH}_3)_{\text{HВ}}$, эВ
SWCNT(10,0)/ZnPc-0py	-0.826	-0.237
SWCNT(10,0)/ZnPc-1py	-0.816	-0.235

SWCNT(10,0)/ZnPc-2py	-0.812	-0.243
SWCNT(10,0)/ZnPc-2'py	-0.809	-0.239
SWCNT(10,0)/ZnPc-4py	-0.806	-0.258

Время отклика и регенерации слоёв SWCNT/ZnPc-n*py при воздействии 50 ppm NH₃ (рис. 40б) указано в табл. 5. Время отклика уменьшается с увеличением количества пиреновых заместителей в ZnPc гибридного материала и составляет 27-47 с, при этом время регенерации находится в пределах от 115 до 136 с. Более длительное время регенерации слоя SWCNT/ZnPc-4py может быть связано с большей энергией связи между молекулами NH₃ и боковыми атомами молекул ZnPc-4py по сравнению с ZnPc, содержащими меньшее количество пиреновых заместителей. Различное время отклика и регенерации также может быть связано с различиями в морфологии слоёв SWCNT, функционализированных молекулами разных фталоцианинов.

Таблица 5

Предел обнаружения, время отклика и регенерации SWCNT и гибридных материалов

Слой	Предел обнаружения, ppm	Время отклика, с (50 ppm NH ₃)	Время регенерации, с (50 ppm NH ₃)
SWCNT	2,8	40	130
SWCNT/ZnPc-0py	1,5	47	115
SWCNT/ZnPc-1py	1,4	45	115
SWCNT/ZnPc-2py	1,1	30	115
SWCNT/ZnPc-2'py	1,0	30	115
SWCNT/ZnPc-4py	0,4	27	136

Был проведен сравнительный анализ сенсорного отклика полученных гибридных материалов на аммиак с их откликом на сероводород. Сероводород, как и аммиак, также

является донором электронов и часто является мешающим газом при определении NH_3 . На примере SWCNT/ZnPc-4*ру показано, что сенсорный отклик на аммиак, измеренный в диапазоне концентраций от 10 до 50 ppm в 3-4 раза выше, чем на сероводород при тех же концентрациях (рис. 46а). Было также показано, что при определении аммиака в присутствии сероводорода его низкие концентрации (1-5 ppm) не оказывают существенного влияния на сенсорный отклик на NH_3 (рис. 46б). Однако высокие концентрации (>10 ppm) H_2S могут мешать обнаружению низких концентраций аммиака.

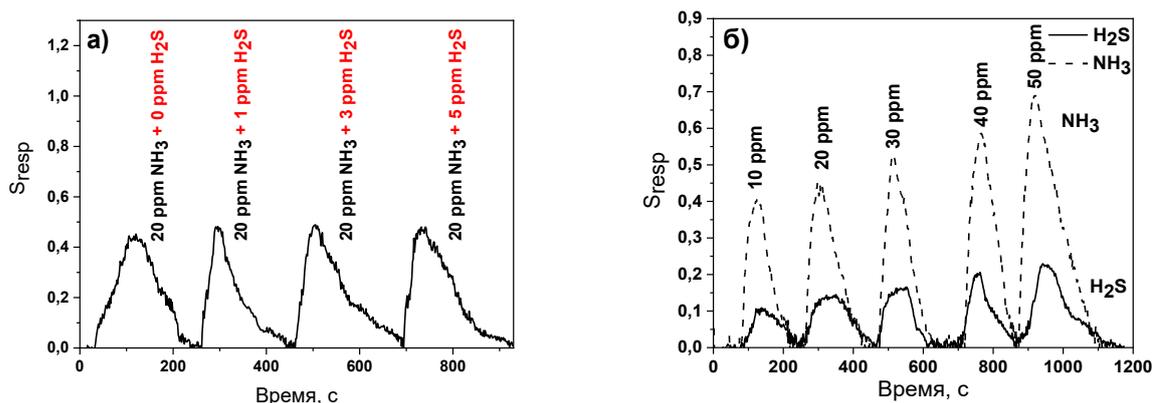


Рис. 46. (а) – Сенсорный отклик слоёв SWCNT/ZnPc-4ру на 20 ppm аммиака в присутствии 0, 1, 3, 5 ppm H_2S . (б) – Сенсорный отклик слоёв SWCNT/ZnPc-4ру на 10-50 ppm аммиака (штриховая линия) и сероводорода (сплошная линия).

Таким образом, было проведено исследование влияния количества пиреновых заместителей в ZnPc-n*ру на адсорбционно-резистивный сенсорный отклик слоев гибридных материалов SWCNT/ZnPc-n*ру на аммиак. Адсорбционно-резистивный сенсорный отклик увеличивался в ряду SWCNT < SWCNT/ZnPc-0ру < SWCNT/ZnPc-1ру < SWCNT/ZnPc-2ру ~ SWCNT/ZnPc-2'ру < SWCNT/ZnPc-4ру. Сенсорный отклик слоёв SWCNT/ZnPc-4ру был в 9-18 раз больше (в зависимости от концентрации), чем отклик слоёв исходных SWCNT, и в 5-6 раз выше, чем отклик слоёв SWCNT/ZnPc-0ру. При этом предел обнаружения аммиака слоями SWCNT/ZnPc-4ру составил 0,4 ppm, а время регенерации – 136 с.

Более детальное исследование сенсорных характеристик было проведено на примере слоёв SWCNT/ZnPc-4ру, которые среди изученных гибридных материалов обладали наибольшей чувствительностью к аммиаку.

Исследование влияния влажности на величину сенсорного отклика слоёв SWCNT/ZnPc-4ру

Сенсорный отклик слоёв SWCNT/ZnPc-4ру на NH_3 (1-50 ppm) измерялся при относительной влажности (RH) 20, 45 и 75% (рис. 47а). RH ниже 45% не оказывала существенного влияния на величину сенсорного отклика, однако при повышении RH выше 55% наблюдалось понижение сенсорного отклика. Например, при повышении влажности до 75% базовое сопротивление активного слоя увеличивалось (рис. 47б), а сенсорный отклик снижался в 1,5 раза. Можно предположить, что снижение сенсорного отклика связано с конкурирующим взаимодействием молекул аммиака и воды с активными центрами в слое. Следовательно, повышенная влажность может оказывать мешающее влияние при определении аммиака. Поэтому для определения аммиака при повышенной влажности необходимо строить калибровочные графики зависимости сенсорного отклика от концентрации при тех значениях влажности, при которых необходимо проводить измерения.

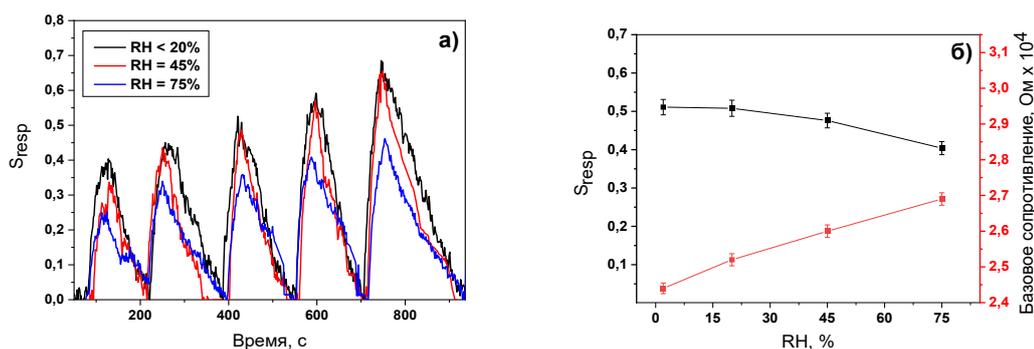


Рис. 47. (а) – Сенсорный отклик слоя SWCNT/ZnPc-4ру на аммиак (10-50 ppm), измеренный при различной относительной влажности (RH) 20, 45 и 75%. (б) – Изменение сенсорного отклика на 30 ppm аммиака и базового сопротивления слоя SWCNT/ZnPc-4ру в зависимости от относительной влажности.

Исследование влияния рабочей температуры на величину сенсорного отклика гибридных материалов

Рабочая температура также является важной характеристикой сенсора. Измерения сенсорного отклика слоёв SWCNT/ZnPc-4ру на аммиак проводили при температурах 25, 40, 60 и 80°C (рис. 48а). Нагрев измерительной ячейки до 60°C практически не оказывает влияния на сенсорный отклик на NH_3 , в то время как дальнейшее повышение температуры до 80°C приводит к увеличению сенсорного отклика на 15-35% по сравнению с сенсорным откликом, измеренным при комнатной температуре. Повышение рабочей температуры с 25 до 80°C оказывает влияние на кинетику процесса десорбции молекул аммиака с поверхности

гибридного материала, что приводит к уменьшению времени регенерации при напуске 50 ppm NH₃ со 135 до 123 с.

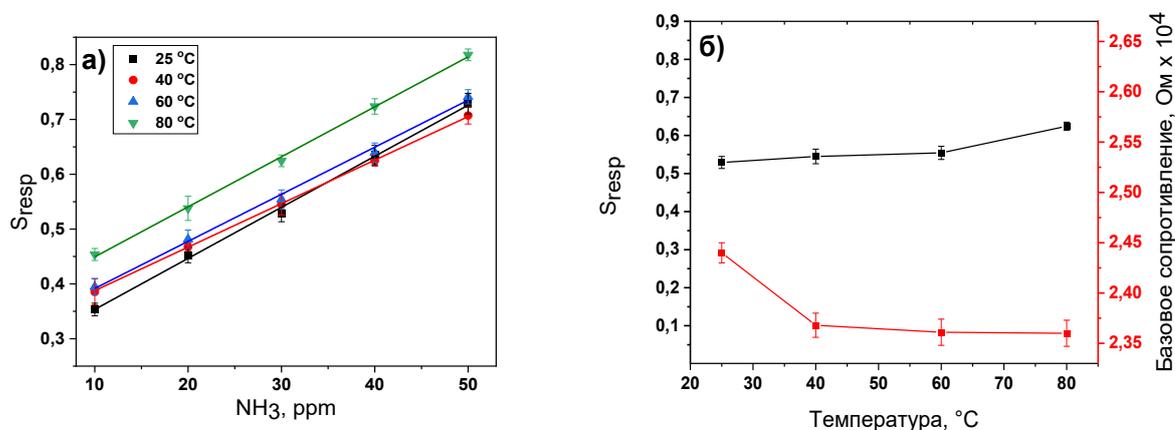


Рис. 48. (а) – Зависимость сенсорного отклика слоёв SWCNT/ZnPc-4ру от концентрации аммиака (10-50 ppm), измеренного при 25, 40, 60 и 80 °C. (б) – Зависимость сенсорного отклика на 30 ppm аммиака и базового сопротивления слоёв SWCNT/ZnPc-4ру от температуры.

Исследование влияния мешающих газов

Для исследования селективности слоёв SWCNT/ZnPc-4ру к NH₃ проводили измерения их сенсорного отклика на другие газы, такие как H₂S, CO₂, H₂S, CH₄ и пары органических растворителей (рис. 49а). Было показано, что среди данных аналитов H₂S является мешающим газом для определения малых концентраций аммиака, поскольку сенсорный отклик на 20 ppm NH₃ был лишь в 2,4 раза выше, чем на 50 ppm H₂S. Однако низкие концентрации сероводорода (< 10 ppm) не оказывают влияния на сенсорный отклик на аммиак. Чувствительность слоёв SWCNT/ZnPc-4ру к парам летучих органических растворителей и углекислому газу низкая. На рис. 49б показано, что при определении аммиака даже наличие высоких концентраций углекислого газа вплоть до 50000 ppm не оказывает существенного влияния на сенсорный отклик.

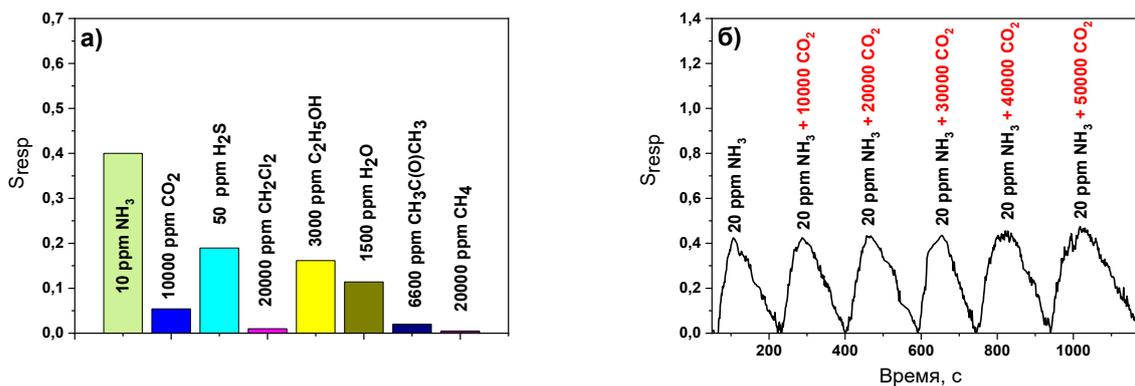


Рис. 49. (а) – Сенсорный отклик слоёв SWCNT/ZnPc-4ру на различные газы и пары летучих органических соединений. (б) – Сенсорный отклик слоёв SWCNT/ZnPc-4ру на аммиак (20 ppm) в присутствии CO_2 (10000-50000 ppm).

Стабильность сенсорных слоёв

Для исследования стабильности сенсора сенсорный отклик слоёв SWCNT/ZnPc-4ру измерялся через определенное время на протяжении 400 дней. На рис. 50 показано, что как сенсорный отклик на 30 ppm NH_3 , так и базовое сопротивление слоя изменялось не более чем на 15 % в течение 400 дней.

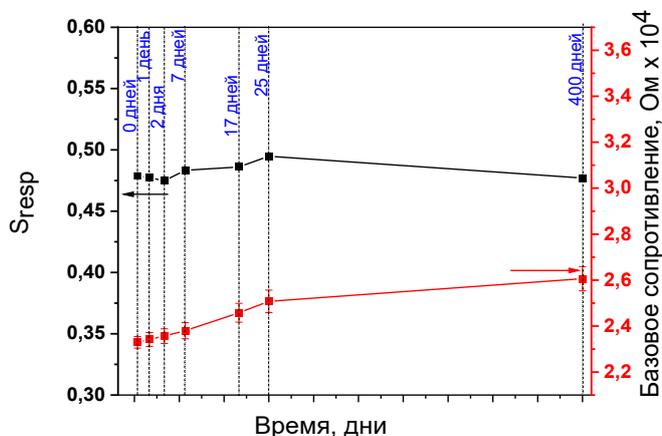


Рис. 50. Сенсорный отклик на 30 ppm аммиака и базовое сопротивление слоёв SWCNT/ZnPc-4ру через 1, 2, 7, 17, 25 и 400 дней.

Таким образом, было выполнено исследование влияние количества пиреновых заместителей во фталоцианиновом кольце ZnPc на сенсорные свойства их гибридных материалов, полученных методом нековалентной функционализации одностенных углеродных нанотрубок (SWCNT). Обнаружено, что величина адсорбционно-резистивного сенсорного отклика на аммиак увеличивалась в ряду SWCNT < SWCNT/ZnPc-0ру <

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 NH₃, равным 0,4 ppm, что значительно меньше предельно допустимой концентрации (ПДК) аммиака в воздухе рабочей зоны, установленной в соответствии с ГН 2.2.5.686-98 и равной 20 мг/м³ (28 ppm), и ниже содержания аммиака в выдыхаемом воздухе здорового человека (глава 1.5). Также слои SWCNT/ZnPc-4py обладали малым временем регенерации 136 с и селективностью определения аммиака в присутствии CO₂ и летучих органических растворителей.

Исследование сенсорных свойств слоёв SWCNT/CoPc-1py и SWCNT/CoPc-16py

Для исследования влияния центрального металла в молекулах МРс-1py на сенсорные свойства было проведено сравнительное исследование сенсорного отклика гибридных материалов SWCNT/МРс-1py, где М=Co, Zn.

Для исследования сенсорных свойств слои SWCNT/CoPc-1py, нанесённые на подложки с ВШЭ, подвергались воздействию 1-50 ppm NH₃ (рис. 51а). SWCNT/CoPc-1py демонстрирует обратимый сенсорный отклик на NH₃ при комнатной температуре. Как и в случае SWCNT/ZnPc-n*py, при напуске аммиака сопротивление слоя SWCNT/CoPc-1py возрастает и возвращается к исходному значению при продувке воздухом.

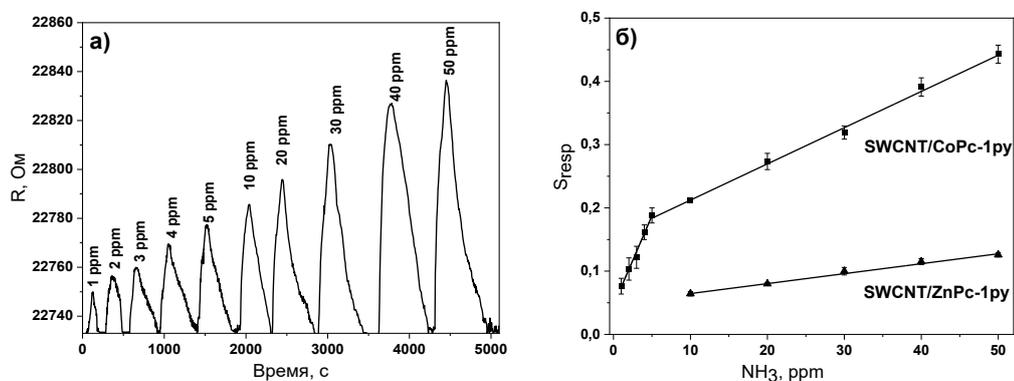


Рис. 51. (а) – Сенсорный отклик слоёв SWCNT/CoPc-1py на аммиак (1-50 ppm).
 (б) – Зависимость сенсорного отклика гибридных материалов SWCNT/ZnPc-1py и SWCNT/CoPc-1py от концентрации NH₃ (1-50 ppm).

На рис. 51б показана зависимость сенсорного отклика слоёв SWCNT/ZnPc-1py и SWCNT/CoPc-1py от концентрации аммиака, измеренная при комнатной температуре. Сенсорный отклик слоёв SWCNT/CoPc-1py в 3,5 раза выше, чем у его аналога с фталоцианином цинка SWCNT/ZnPc-1py. Более высокая чувствительность слоёв SWCNT/CoPc-1py к NH₃ может быть связана с большим количеством молекул CoPc-1py, адсорбированных на поверхности SWCNT, по сравнению с количеством ZnPc-1py в

SWCNT/ZnPc-1ру, как было показано выше с помощью данных ТГА и ИСП-АЭС. Эти данные согласуются с результатами других работ, в которых было показано, что слои фталоцианинов кобальта проявляют более высокую чувствительность к аммиаку по сравнению с аналогичными фталоцианинами цинка [319–321].

Ранее было показано, что сероводород является мешающим газом для определения аммиака, поэтому сенсорный отклик SWCNT/CoPc-1ру на сероводород был изучен более подробно. Аналогично сенсорному отклику на аммиак, напуск сероводорода в газовую ячейку приводит к увеличению сопротивления слоя гибридного материала, при продувке ячейки током воздуха сопротивление возвращается к исходному значению (рис. 52а).

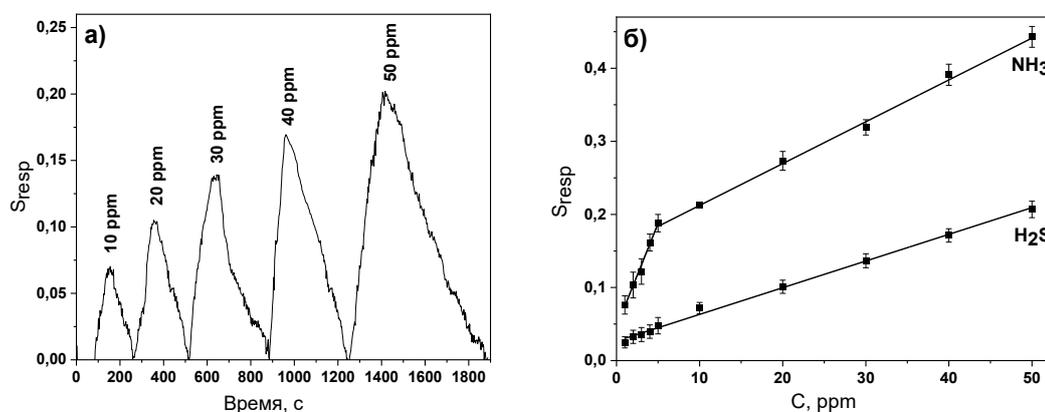


Рис. 52. (а) – Сенсорный отклик слоёв SWCNT/CoPc-1ру на сероводород (10-50 ppm).
(б) – Зависимость сенсорного отклика слоёв SWCNT/CoPc-1ру от концентрации NH_3 (1-50 ppm) и H_2S (1-50 ppm).

На рис. 52б приведено сравнение сенсорного отклика слоёв SWCNT/CoPc-1ру на H_2S и NH_3 в интервале концентраций 1-50 ppm при комнатной температуре. Видно, что сенсорный отклик на аммиак в 2-4 раза больше, чем на сероводород.

Выше на примере гибридных материалов с фталоцианинами цинка было показано, что сенсорный отклик возрастал при увеличении количества пиреновых заместителей во фталоцианиновом кольце. Поэтому было интересно проверить, как изменится сенсорный отклик слоев гибридного материала на основе SWCNT и фталоцианинов, содержащих еще большее количество пиреновых фрагментов. Для этого был исследован сенсорный отклик слоев гибридного материала с фталоцианином кобальта, содержащим шестнадцать пиреновых фрагментов (SWCNT/CoPc-16ру, рис. 18), на аммиак и сероводород (рис. 53а и рис. 53б соответственно).

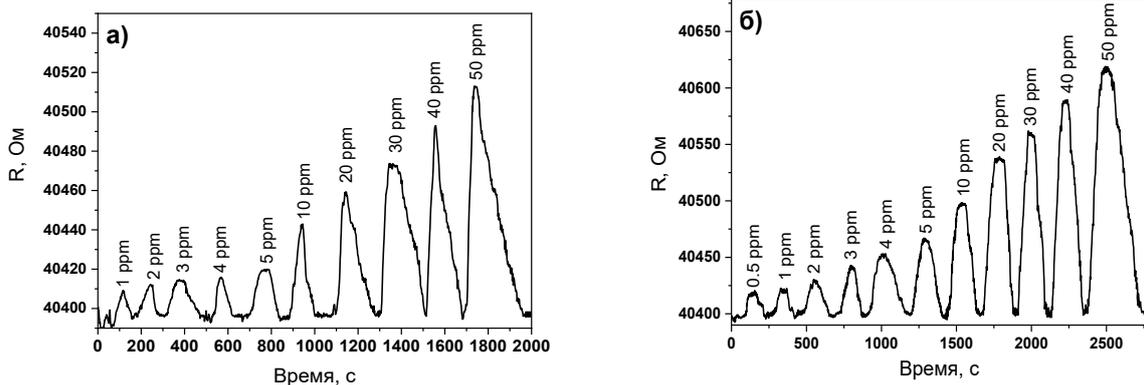


Рис. 53. Изменение сопротивления слоя SWCNT/CoPc-16ру при введении аммиака (1-50 ppm) (а) и сероводорода (0,5-50 ppm) (б) в ячейку.

На рис. 54 показаны зависимости сенсорного отклика слоёв SWCNT/CoPc-16ру от концентрации H_2S и NH_3 , измеренные при комнатной температуре. Сенсорные отклики слоёв исходных SWCNT также приведены для сравнения. Линейная зависимость сенсорного отклика от концентрации H_2S наблюдалась в диапазоне 0,1-10 ppm, тогда как в случае NH_3 линейная зависимость наблюдалась в диапазоне 1-50 ppm. Сенсорный отклик слоёв SWCNT/CoPc-16ру на H_2S и на NH_3 был в 9-11 в зависимости от концентрации и 5,5-7,5 раз соответственно выше, чем слоёв исходных SWCNT. Время отклика и регенерации слоёв SWCNT/CoPc-16ру были близки к их значениям для исходных SWCNT и составили 48 и 188 с при воздействии 10 ppm аммиака (рис. 55а) и 60 и 80 с при воздействии 10 ppm сероводорода (рис. 55б).

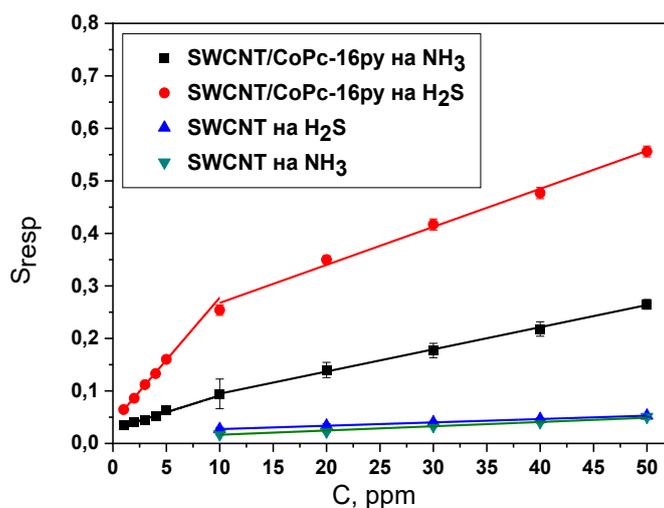


Рис. 54. Зависимость сенсорного отклика SWCNT и гибридного материала SWCNT/CoPc-16ру от концентрации NH_3 (1-5 ppm) и H_2S (0,1-50 ppm).

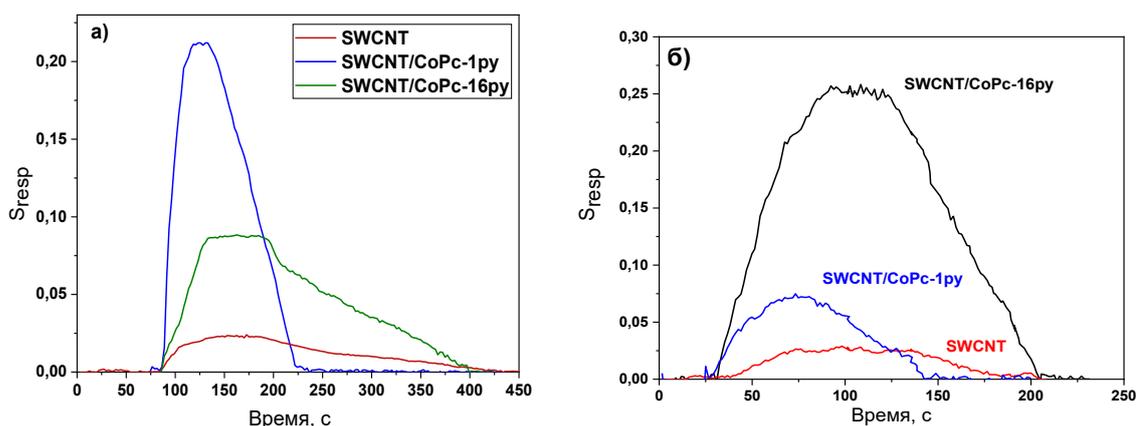


Рис. 55. Адсорбционно-резистивный сенсорный отклик слоёв SWCNT, SWCNT/CoPc-1py и SWCNT/CoPc-16py на аммиак (10 ppm) (а) и сероводород (10 ppm) (б).

Для сравнения сенсорных характеристик в табл. 6 представлено время отклика, время регенерации и предел обнаружения слоёв SWCNT/CoPc-1py и SWCNT/CoPc-16py при воздействии аммиака и сероводорода. Обнаружено, что увеличение количества пиреновых фрагментов во фталоцианиновом кольце гибридного материала до 16 (SWCNT/CoPc-16py) приводит к уменьшению пределов обнаружения H_2S и NH_3 по сравнению с гибридом SWCNT/CoPc-1py в 20 и 5 раз соответственно, при этом времена отклика и регенерации увеличиваются на 15-100 с.

Предел обнаружения H_2S слоёв SWCNT/CoPc-16py составил 38 ppb, что значительно меньше предельно допустимой концентрации (ПДК) сероводорода в воздухе рабочей зоны, установленной в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88 и равной 10 мг/м^3 , и ниже содержания сероводорода в выдыхаемом воздухе здорового человека (глава 1.5).

Таблица 6

Предел обнаружения, время отклика и регенерации гибридов на основе нанотрубок и производных фталоцианина кобальта

Слой	Время отклика, с		Время регенерации, с		Предел обнаружения, ppm	
	H_2S 10 ppm	NH_3 10 ppm	H_2S 10 ppm	NH_3 10 ppm	H_2S	NH_3
SWCNT/CoPc-1py	40	32	57	80	0,90	0,51
SWCNT/CoPc-16py	60	48	80	188	0,04	0,10

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

В предыдущем разделе 3.1 рассматривались гибридные материалы, полученные нековалентной функционализацией SWCNT молекулами фталоцианинов цинка и кобальта. В данном разделе рассматриваются гибридные материалы, полученные как методом нековалентной («noncov»), так и ковалентной функционализации («cov») поверхности SWCNT полиароматическими молекулами и исследуется влияние типа функционализации на сенсорный отклик слоев полученных материалов на аммиак. Особое внимание уделено 3D материалам, то есть материалам, в которых нанотрубки перекрёстно “сшиваются” молекулами-линкерами методом ковалентной функционализации. В качестве полиароматических молекул для функционализации углеродных нанотрубок были выбраны производные фенилкумарина (**PhC1**, **PhC2**) (рис. 24 и 25 соответственно) для получения гибридных материалов SWCNT/PhC2-noncov (рис. 27), SWCNT/PhC1-cov (рис. 28) и SWCNT/PhC2-3D (рис. 29) и пирена (**py**, **py2**) (рис. 23) для получения гибридных материалов SWCNT/py-noncov (рис. 27) и SWCNT/py2-3D (рис. 29).

3.2.1. Характеризация гибридных материалов SWCNT с производными пирена и фенилкумарина

Гибридные материалы были охарактеризованы методами ИК-, КР-спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения, термогравиметрического анализа (ТГА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Для подтверждения функционализации углеродных нанотрубок полиароматическими молекулами использовали методы ЭСП, ИК и КР-спектроскопии. Электронные спектры поглощения растворов производного пирена (py) и гибридных материалов с производным пирена (SWCNT/py-noncov, SWCNT/py2-3D) в дихлорметане ($C \approx 10^{-4}$ моль/л), а также производных фенилкумарина (PhC1, PhC2) и гибридных материалов с производными фенилкумарина (SWCNT/Ph2-3D, SWCNT/Ph1-cov, SWCNT/Ph2-noncov) в ДМФА представлены на рис. 56.

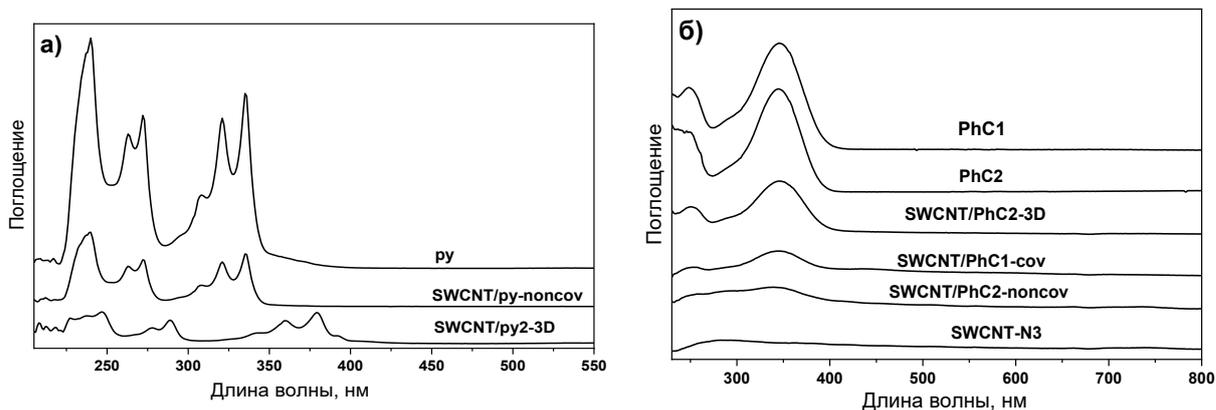


Рис. 56. (а) – Электронные спектры поглощения раствора 1,6-диэтинилпирена (py), суспензий SWCNT/py-noncov и SWCNT/py2-3D в дихлорметане. (б) – Электронные спектры поглощения растворов производных фенилкумарина PhC1 и PhC2, суспензий гибридных материалов с производными фенилкумарина в ДМФА.

В электронном спектре поглощения (рис. 56а) 1,6-диэтинилпирена (py) наиболее интенсивные полосы наблюдаются при 240 нм, относящиеся к переходам $S_0 \rightarrow S_4$, при 263, 272 нм, относящиеся к переходам $S_0 \rightarrow S_3$, и полосы при 321, 335 нм, относящиеся к переходам $S_0 \rightarrow S_2$ пирена [322]. В спектре поглощения SWCNT/py2-3D наблюдается значительный батохромный сдвиг максимумов поглощения на 45-50 нм, что связано с взаимодействием производных пирена и нанотрубок. В случае материала, полученного методом нековалентной функционализации, SWCNT/py-noncov значительного смещения полос не наблюдается.

Электронные спектры поглощения растворов производных фенилкумарина (PhC1, PhC2) и их гибридных материалов SWCNT/Ph2-3D, SWCNT/Ph1-cov, SWCNT/Ph2-noncov в ДМФА представлены на рис. 56б. В спектрах PhC1 и PhC2 наблюдаются характерные для кумаринов полосы поглощения при 245-247 нм и 344 нм, которые обусловлены хромофорными фрагментами, а именно сопряженными α -пироновым и бензольным кольцом. Более коротковолновая полоса поглощения относится к π - π^* -переходу бензольного кольца, тогда как длинноволновая полоса соответствует π - π^* -переходу α -пиронового фрагмента кумарина [323]. Вследствие π - π -взаимодействия при функционализации в спектрах гибридных материалов полосы смещаются до 249 нм и 350 нм соответственно. Интенсивность длинноволновой полосы в спектре SWCNT/PhC2-3D выше, чем в спектрах SWCNT/PhC2-noncov и SWCNT/PhC1-cov, что может быть связано с более высоким содержанием фенилкумарина.

На рис. 57 представлены ИК-спектры углеродных нанотрубок, 7-пропилиокси-3-(*p*-пропилиоксифенил)кумарина, 7-(пропилиокси)-3-(3',4',5'-триметоксифенил)кумарина и их гибридных материалов, полученных различными методами.

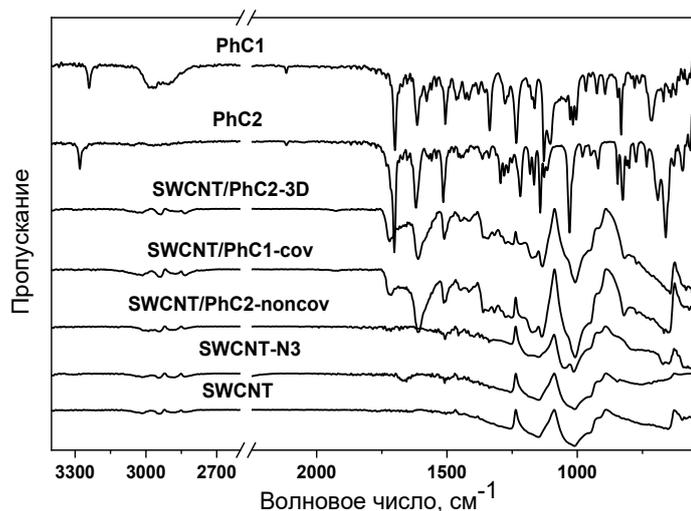


Рис. 57. ИК-спектры SWCNT, SWCNT-N3, PhC1, PhC2 и гибридных материалов с производными фенилкумарина, полученных различными методами.

Кумарины имеют следующие характеристичные полосы в ИК-спектрах. Полосы в области $1620\text{-}1470\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям двойных связей в ароматическом кольце, а полосы при 1700 см^{-1} – валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ групп в молекуле производного кумарина. В спектре фенилкумарина PhC2 наблюдаются полосы при 3248 , 2115 и $655\text{-}710\text{ см}^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям C-H в $-\text{C}\equiv\text{C-H}$ группе и $-\text{C}\equiv\text{C}-$ и деформационным колебаниям $-\text{C}\equiv\text{C-H}$ группы соответственно. Колебания алкинильных групп $-\text{C}\equiv\text{C-H}$ и $-\text{C}\equiv\text{C}-$ производного фенилкумарина и валентные колебания азидной группы $-\text{N}=\text{N}^+=\text{N}-$ в SWCNT-N3 исчезают в ИК-спектрах после образования гибридных материалов SWCNT/PhC2-3D и SWCNT/PhC1-cov методом ковалентной функционализации.

Помимо ИК-спектроскопии для подтверждения образования ковалентной связи информативными являются спектры РФЭС (рис. 58). В спектрах материалов, полученных ковалентной функционализацией SWCNT, наблюдаются пики азота, относящиеся к триазольному кольцу, при этом отсутствуют пики азота, относящиеся к азидным группам исходных нанотрубок.

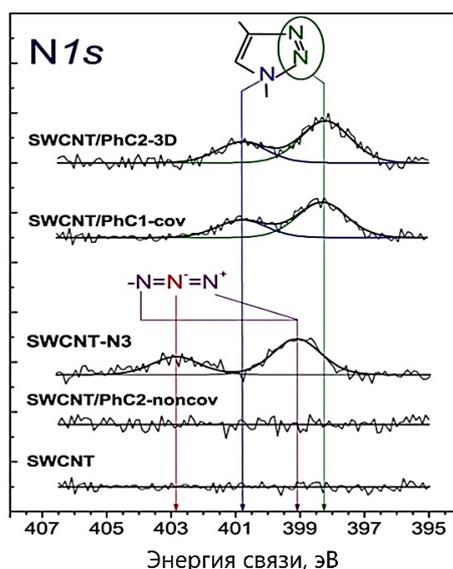


Рис. 58. Спектры РФЭС N1s исходных SWCNT, SWCNT-N3 и гибридных материалов с производными фенилкумарина.

Помимо ИК-спектроскопии и РФЭС для подтверждения функционализации углеродных материалов применяют КР-спектроскопию. КР-спектры исходных SWCNT, нанотрубок, модифицированных азидными группами SWCNT-N3 и их гибридных материалов с производными фенилкумарина и пирена представлены на рис. 59а, 59б.

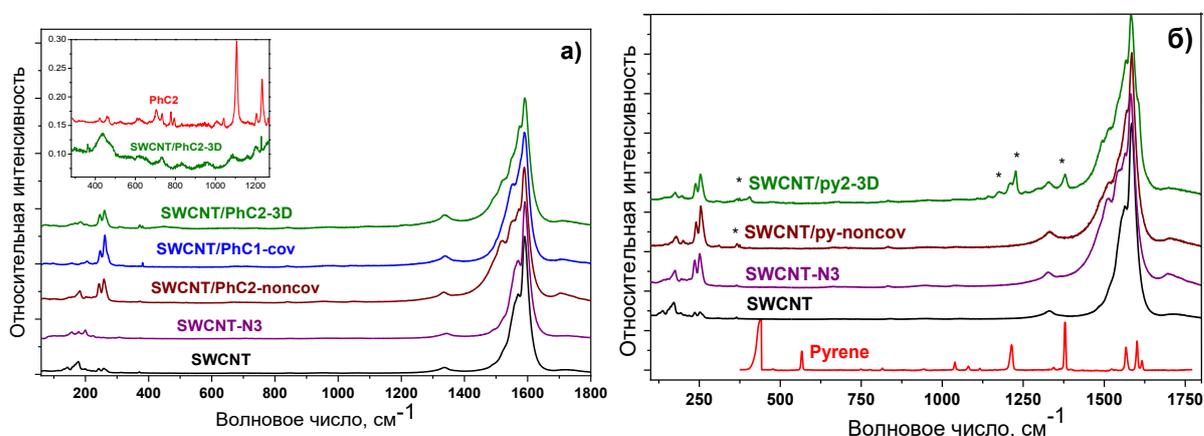


Рис. 59. (а) – КР-спектры исходных SWCNT, SWCNT-N3 и гибридных материалов с производными фенилкумарина в диапазоне 70-1800 см^{-1} . (б) – КР-спектры производного пирена и гибридных материалов с ним в диапазоне 70-1800 см^{-1} . * – полосы, соответствующие колебаниям пирена.

КР-спектры гибридных материалов как с производными фенилкумарина, так и пирена содержат характерные для нанотрубок D и G-полосы. Для материалов с производными фенилкумарина D-полоса наблюдается в области 1340 см^{-1} , а G-полоса в области 1590 см^{-1} . Соотношение интенсивностей D и G полос используется для контроля дефектности структуры

и оценки степени функционализации поверхности углеродных материалов. Соотношение I_D/I_G в спектре исходных углеродных нанотрубок имеет значение 0,04, в то время как для гибридных материалов SWCNT-N3, SWCNT/PhC2-noncov, SWCNT/PhC1-cov и SWCNT/PhC2-3D отношение I_D/I_G выше и составляет 0,07, 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 поверхности нанотрубок. Стоит отметить, что для гибридных материалов, полученных методом ковалентной функционализации, отношение I_D/I_G выше, чем в случае гибридных материалов, полученных методом нековалентной функционализации, что согласуется с данными литературных источников [185,186]. Наиболее высокое значение I_D/I_G соответствует 3D материалу. Наиболее интенсивные RBM моды нанотрубок наблюдаются при 177, 198 и 242 см^{-1} , что, согласно формуле 1, соответствует следующему распределению по диаметру нанотрубок: 1,4 нм, 1,2 нм, 1,0 нм. В результате функционализации SWCNT, RBM моды в КР-спектре SWCNT/PhC2-3D смещаются к 184, 244, 258 см^{-1} [324].

На рис. 59б КР-спектры гибридных материалов SWCNT/py-noncov и SWCNT/py2-3D сравниваются со спектрами исходных SWCNT и SWCNT-N3. В спектрах гибридных материалов полосы D и G наблюдаются при 1326 см^{-1} и 1582 см^{-1} . Отношение интенсивностей D и G полос I_D/I_G в спектрах гибридных материалов SWCNT/py-noncov и SWCNT/py2-3D составляет 0,08 и 0,12 соответственно. RBM-моды в спектре SWCNT/py2-3D при 176, 197, 240, 253 см^{-1} и SWCNT/py-noncov при 179, 200, 240, 251 см^{-1} сдвигаются относительно мод SWCNT. Данные изменения также указывают на функционализацию нанотрубок молекулами пирена.

Морфология слоёв гибридных материалов исследовалась методами сканирующей электронной и просвечивающей электронной микроскопии. СЭМ-изображения плёнок исходных SWCNT и гибридных материалов представлены на рис. 60. На фотографии SWCNT видны пучки нанотрубок диаметром до 20 нанометров. Поверхность слоёв 3D-гибридных материалов значительно отличается: наблюдаются крупные агрегаты из нанотрубок размером 100 нм и более, в которых отдельные пучки нанотрубок почти не просматриваются при данном увеличении.

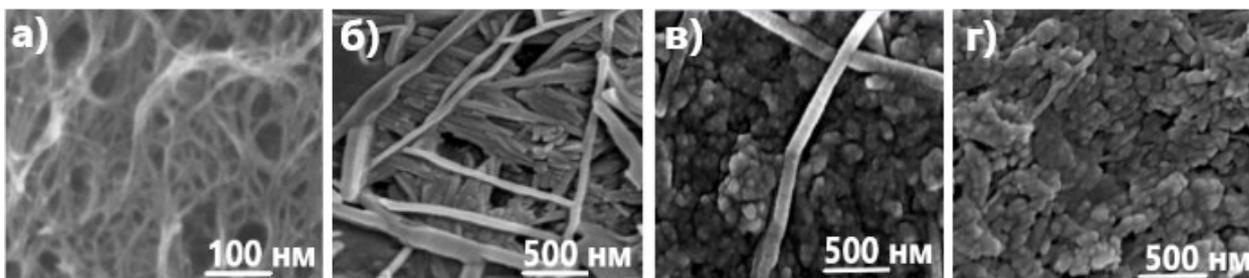


Рис. 60. СЭМ изображения исходных SWCNT (а) и гибридных материалов SWCNT/PhC1-cov (б), SWCNT/PhC2-3D (в), SWCNT/py2-3D (г).

Для более детального исследования структуры полученных 3D-материалов использовался метод просвечивающей микроскопии (рис. 61). На фотографиях, полученных методом ПЭМ, видны структуры из перекрестно сшитых нанотрубок.

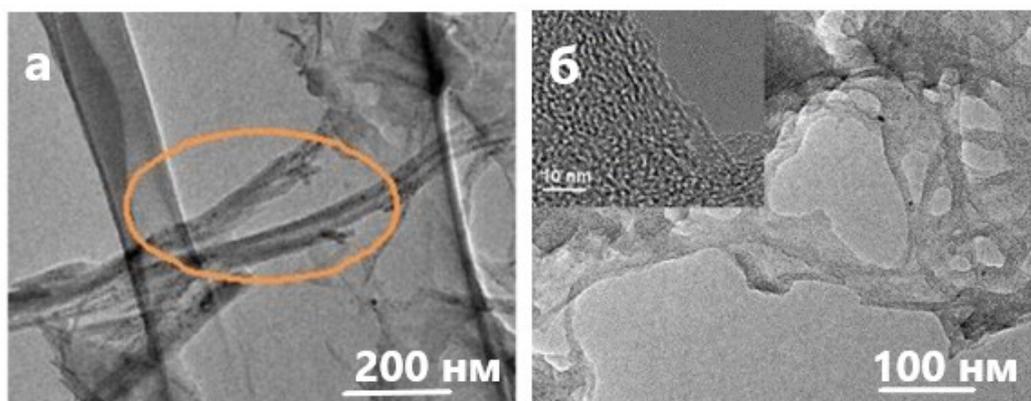


Рис. 61. ПЭМ изображения материалов SWCNT/PhC1-3D (а) и SWCNT/py2-3D.

Для определения степени функционализации углеродных нанотрубок производными фенолкумарина и пирена использовался термогравиметрический анализ. Степень функционализации (φ) рассчитывали по формуле 2. На рис. 62 показаны кривые потери массы для гибридных материалов с производными фенолкумарина и пирена.

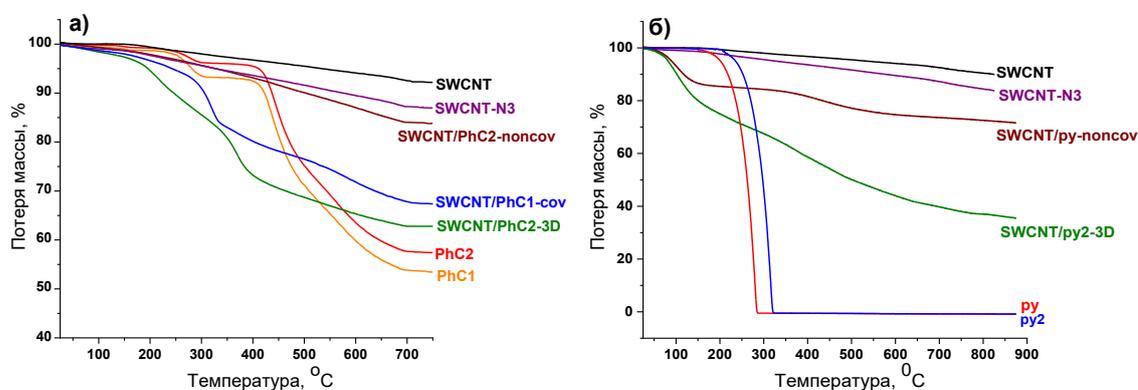


Рис. 62. Кривые потери массы SWCNT и их гибридных материалов с производными фенолкумарина (а) и пирена (б).

По данным ТГ анализа (рис. 62а) общая потеря массы (Δm , %) при 750°C для исходных PhC1, PhC2 и SWCNT составляет 48%, 44% и 9% соответственно, для SWCNT-N3 – 14%, а для гибридных материалов SWCNT/PhC2-noncov, SWCNT/PhC1-cov и SWCNT/PhC2-3D – 17%, 34% и 38% соответственно. Потеря массы гибридного материала SWCNT/PhC2-noncov за счёт десорбции PhC2 с поверхности нанотрубок составляет 8% (17%-9%), а для SWCNT/PhC1-cov и SWCNT/PhC2-3D за счёт отщепления молекул PhC1 и PhC2 – 20% (34%-14%) и 24% (38%-14%) соответственно. Массовая доля молекул фенилкумарина в SWCNT/PhC2-noncov (ω , %) составляет 18% (8%/44%), тогда как массовая доля 42% (20%/48%) была получена для SWCNT/PhC1-cov, и 55% (24%/44%) для SWCNT/PhC2-3D. Степень функционализации нанотрубок молекулами фенилкумарина, рассчитанная как мольная доля (ϕ , %), составила для SWCNT/PhC2-noncov – 0,8, для SWCNT/PhC1-cov - 2,7 и для SWCNT/PhC2-3D – 4,4.

Аналогично гибридным материалам с производными фенилкумарина были определены потеря массы (Δm), массовая доля (ω) и степень функционализации (ϕ) для материалов с производными пирена. Данные представлены в табл. 7, из которых видно, что степень функционализации углеродных материалов, полученных методом ковалентной функционализации, в несколько раз больше степени функционализации материалов, полученных методом нековалентной функционализации. Причём в случае функционализации SWCNT с использованием производного фенилкумарина, содержащего одну алкинильную группу, ϕ увеличивается примерно в 3 раза, а в случае функционализации с использованием производного фенилкумарина, содержащего две алкинильные группы, используемого для получения 3D-материала, ϕ увеличивается более чем в 5 раз по сравнению с гибридным материалом, полученным методом нековалентной функционализации.

Таблица 7

Потеря массы (Δm), массовая доля (ω) и степень функционализации (ϕ) гибридных материалов с производными пирена и фенилкумарина, определённые по данным ТГА при 750°C

	SWCNT/ py-noncov	SWCNT/ py2-3D	SWCNT/ PhC2-noncov	SWCNT/ PhC1-cov	SWCNT/ PhC2-3D
Δm , %	27	62	17	35	38
ω , %	18	48	18	42	55
ϕ , %	1,3	4,4	0,8	2,7	4,4

Таким образом, степень функционализации гибридных материалов, полученных ковалентной функционализацией SWCNT, больше, чем при использовании нековалентного способа функционализации нанотрубок, при этом максимальными значениями обладают 3D материалы.

3.2.2. Сенсорные свойства гибридных материалов с производными пирена и фенилкумарина

Полученные гибридные материалы были протестированы в качестве активных слоёв адсорбционно-резистивных сенсоров для определения газообразного аммиака в диапазоне концентраций от 10 до 50 ppm, а 3D материалы в диапазоне от 1 до 50 ppm. Аналогично предыдущей части работы слои исходных SWCNT и их гибридных материалов с PhC1, PhC2, py или py2 наносили на подложки с встречно-штыревыми электродами методом центрифугирования их суспензий для исследования сенсорного отклика на аммиак.

На рис. 63а и 64а представлен адсорбционно-резистивный сенсорный отклик (S_{resp}) слоёв гибридных материалов с производными пирена и фенилкумарина при введении в газовую ячейку различных концентраций NH_3 (10-50 ppm). Все гибридные материалы проявляют обратимый сенсорный отклик на NH_3 при комнатной температуре, то есть при введении аммиака (10-50 ppm) электрическое сопротивление активных слоёв возрастает, а при продувке воздухом возвращается к исходным значениям.

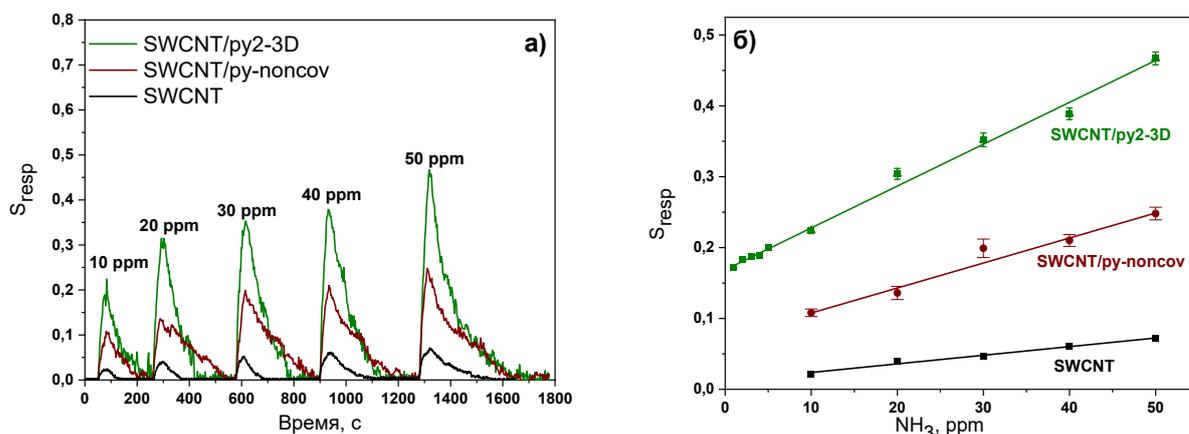


Рис. 63. (а) – Адсорбционно-резистивный сенсорный отклик слоёв SWCNT и их гибридных материалов с производным пирена при последовательном введении 10-50 ppm аммиака. (б) – Зависимость сенсорного отклика от концентрации аммиака.

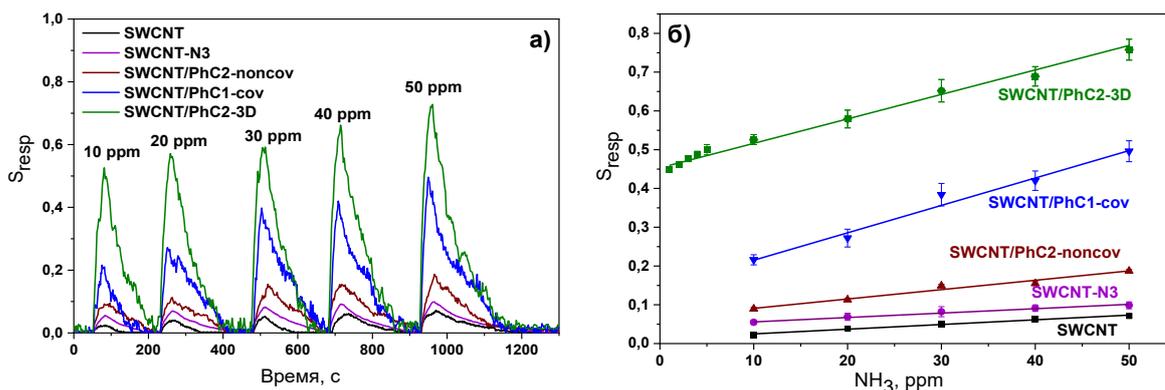


Рис. 64. (а) – Адсорбционно-резистивный сенсорный отклик слоёв SWCNT и их гибридных материалов с производными фенилкумарина при последовательном введении 10-50 ppm аммиака. (б) – Зависимость сенсорного отклика от концентрации аммиака.

Как было указано в главе 1.5, функционализация нанотрубок приводит к увеличению сенсорного отклика на NH₃. При сравнении величин сенсорного отклика SWCNT/PhC2-3D, SWCNT/PhC1-cov и SWCNT/PhC2-noncov, а также SWCNT/py2-3D и SWCNT/py-noncov (рис. 63б, 64б) обнаружено, что слои гибридных материалов, полученных методом ковалентной функционализации SWCNT, проявляют большую чувствительность к аммиаку, чем гибридные материалы, полученные методом нековалентной функционализации. При этом максимальная величина сенсорного отклика наблюдается для 3D материалов. 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 . Чем больше степень функционализации, тем больше величина сенсорного отклика на аммиак.

Выше было показано, что сероводород является мешающим газом при определении аммиака с помощью активных слоёв на основе гибридных материалов с фталоцианинами металлов. Поэтому также была проверена чувствительность слоев гибридных материалов с производными пирена и фенилкумарина к H₂S. Было показано, что в этом случае сероводород также является мешающим газом для определения аммиака (рис. 65), хотя его сенсорный отклик на H₂S в 2-7 раз ниже, чем на NH₃ при тех же концентрациях.

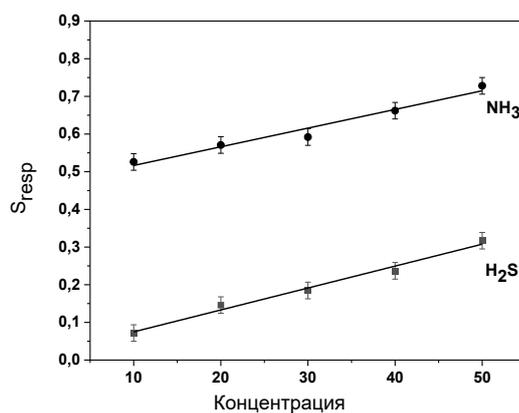


Рис. 65. Зависимость сенсорного отклика SWCNT/PhC2-3D от концентрации аммиака (10-50 ppm) и сероводорода (10-50 ppm).

Исследование влияния типа функционализации на сенсорный отклик слоёв гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок и производных пирена

Для объяснения влияния типа функционализации на сенсорный отклик гибридных материалов были проведены квантово-химические расчёты при сотрудничестве с к.ф.-м.н. Красновым П.О. Для объяснения природы взаимодействия аммиака с гибридным материалом были проанализированы зонные структуры гибридных материалов SWCNT(10,0)/py2-3D (рис. 66) и SWCNT(10,0)/py-npncov (рис. 68).

В случае SWCNT(10,0)/py2-3D в запрещённой зоне углеродных нанотрубок формируются два энергетических уровня (рис. 66). Один из них (красная линия на рис. 66) является частично заполненным и сформирован орбиталями атомов углерода нанотрубок, связанных с триазольным кольцом. Второй уровень (синяя линия на рис. 66), находящийся ниже, сформирован π -орбиталями атомов производного пирена.

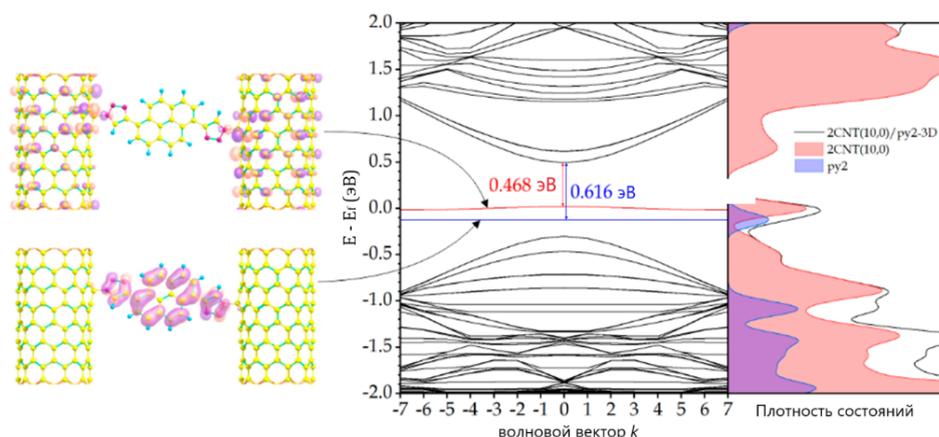


Рис. 66. Зонная структура SWCNT(10,0)/py2-3D (центр). Уровень, показанный красным цветом, сформирован орбиталями атомов углерода SWCNT(10,0), связанных с триазольным кольцом. Уровень, показанный синим цветом, образован π -орбиталями пирена.

Для рассмотрения зонной структуры гибрида после взаимодействия с аммиаком были выбраны четыре варианта расположения молекулы NH_3 (рис. 67): первые три через атомы производного пирена (ру2) и триазольного кольца, четвёртый – непосредственно с углеродной нанотрубкой. Энергии связи молекулы NH_3 во всех четырёх случаях достаточно невелики и составили 0,204 эВ для первого положения, 0,163 эВ для второго положения, 0,155 эВ и 0.129 эВ для третьего и четвертого положения соответственно.

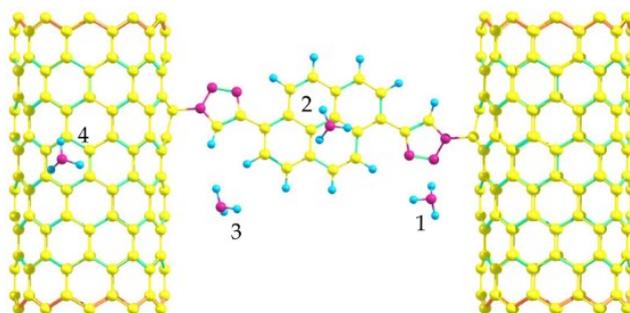


Рис. 67. Четыре положения молекулы NH_3 , взаимодействующей с SWCNT(10,0)/py2-3D: 1, 2, 3 через атомы производного пирена и триазольного кольца, 4 с углеродной нанотрубкой.

Так как энергия связывания аммиака с триазольным кольцом и пиреном выше, чем в случае взаимодействия с нанотрубкой, то центры адсорбции аммиака 1, 2, 3 являются более предпочтительными. Взаимодействие молекул NH_3 с SWCNT(10,0)/py2-3D приводит к понижению энергии «синего» уровня (рис. 66, в табл. 8 ΔE_1), что в свою очередь вызывает уменьшение заселенности дна зоны проводимости, так как вероятность перехода электронов при тепловом возбуждении с данного уровня становится ниже. Таким образом, понижение уровня, образованного π -орбиталями пирена, при взаимодействии аммиака с гибридом приводит к уменьшению проводимости гибрида. Положение же «красного» уровня (рис. 66, в табл. 8 ΔE_2) при взаимодействии аммиака с гибридом изменяется значительно слабее. Следовательно, можно предположить, что взаимодействие аммиака с пиреном определяет сенсорный отклик всей системы.

Таблица 8

Изменение энергии уровней при взаимодействии аммиака с SWCNT(10,0)/py2-3D

Положение молекулы NH_3	ΔE_1 , эВ	ΔE_2 , эВ
1	0,019	0,001
2	0,026	0,001

3	0,024	0,001
4	0,005	0,002

Примечание: ΔE_1 – изменение энергии уровня (синий), образованного π -орбиталями пирена, до и после взаимодействия с аммиаком. ΔE_2 – изменение энергии уровня (красный), образованного орбиталями атомов углерода SWCNT(10,0), связанных с триазольным кольцом, до взаимодействия аммиака и после.

При рассмотрении зонной структуры SWCNT(10,0)/py-nopcov (рис. 68) обнаружено, что уровень (показан синим цветом), сформированный π -орбиталями пирена, лежит в валентной области. Следовательно, вклад данного уровня в сенсорный отклик гибридного материала минимален.

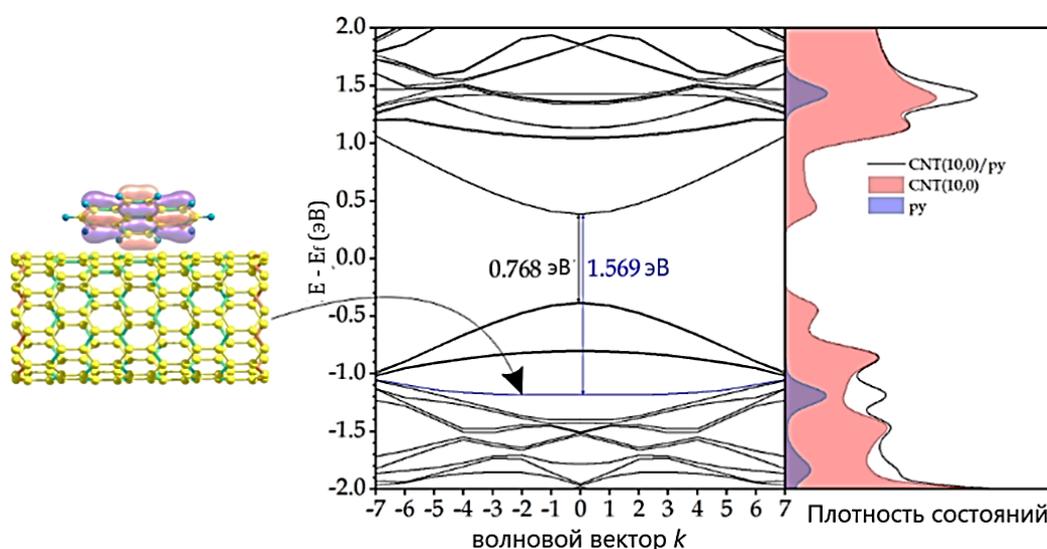


Рис. 68. Зонная структура SWCNT(10,0)/py-nopcov (центр). Синий уровень сформирован π -орбиталями пирена.

Для рассмотрения изменений в зонной структуре после взаимодействия аммиака с гибридным материалом SWCNT(10,0)/py-nopcov были смоделированы три положения молекулы NH_3 (рис. 68). В результате было показано, что «синий» уровень также смещается по энергии при адсорбции аммиака, однако энергетическая разность между данным уровнем и дном зоны проводимости в два раза больше ширины запрещённой зоны. Следовательно, сенсорный отклик всей системы определяется положением уровней, образованных атомами углерода SWCNT(10,0). Стоит отметить, что при адсорбции аммиака ширина запрещённой зоны увеличивается на 0.001-0.002 эВ. Данные изменения незначительны и могут не являться определяющими для объяснения увеличения сопротивления SWCNT(10,0)/py-nopcov при адсорбции аммиака. Тем не менее, столь малое изменение в зонной структуре гибридного материала SWCNT(10,0)/py-nopcov по сравнению с изменениями в зонной структурой

гибридного материала SWCNT(10,0)/py2-3D дает понимание, почему сенсорный отклик материалов, полученных различными методами, различается в 5 и более раз.

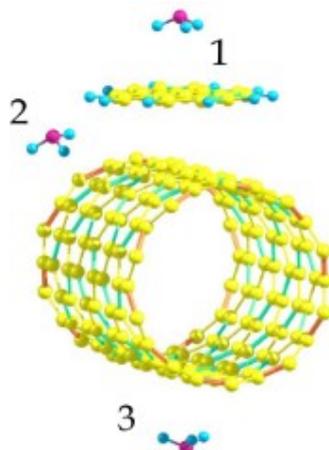


Рис. 69. Три положения молекулы NH_3 , взаимодействующей с SWCNT(10,0)/py-noncov: 1, 2 через атомы пиерна, 3 с углеродной нанотрубкой.

Сравнительный анализ сенсорных свойств гибридных материалов с производными пирена и фенилкумарина

Для сравнения сенсорных свойств слоёв гибридных материалов с производными пирена и фенилкумарина их характеристики сведены в табл. 9. Самый низкий предел обнаружения наблюдается для 3D материалов. Так, в случае SWCNT/py2-3D и SWCNT/PhC2-3D расчетные пределы обнаружения аммиака составили 0.83 и 0.67 ppm соответственно, что соответственно в 4,6 и 8 раз ниже, чем SWCNT/PhC2-noncov и SWCNT/py-noncov. При сравнении материалов, полученных методом ковалентной функционализации, а именно SWCNT/PhC1-cov и SWCNT/PhC2-3D, можно обнаружить, что 3D материал обладает пределом обнаружения аммиака в 2,4 раза ниже, чем SWCNT/PhC1-cov, при этом его время регенерации короче на 50 с.

Полученные значения пределов обнаружения намного ниже ПДК сероводорода (10 мг/м³) и аммиака (20 мг/м³) и концентрации аналитов в выдыхаемом воздухе здорового человека (1,2 ppm для сероводорода и 1 ppm для аммиака) [205], что делает эти материалы привлекательными для применения в качестве сенсоров на NH_3 и H_2S для контроля загрязнения окружающей среды и содержания в выдыхаемом воздухе для неинвазивной диагностики различных заболеваний.

Предел обнаружения NH₃, время отклика и регенерации гибридных материалов SWCNT с производными пирена и фенилкумарина

Слои	Время отклика, с (20 ppm NH ₃)	Время регенерации, с (20 ppm NH ₃)	Предел обнаружения NH ₃ , ppm
SWCNT/PhC2-noncov	30	165	5,5
SWCNT/PhC1-cov	30	181	1,6
SWCNT/PhC2-3D	30	131	0,67
SWCNT/py-noncov	30	277	3,8
SWCNT/py2-3D	30	126	0,83

Одной из важных характеристик сенсора является его время регенерации, то есть время, необходимое для возврата 90% сопротивления активного слоя до исходного значения. Так, при концентрации аммиака 20 ppm времена регенерации составили 165, 181 и 277 секунд для SWCNT/PhC2-noncov, SWCNT/PhC1-cov, SWCNT/Py-noncov соответственно. Для 3D материалов наблюдались еще более низкие времена регенерации: для SWCNT/py2-3D – 126 с, для SWCNT/PhC2-3D – 131 с, что делает 3D материалы еще более привлекательными для применения в качестве активных слоев адсорбционно-резистивных сенсорных устройств.

Был проведен сравнительный анализ удельной площади поверхности SWCNT/py2-3D, SWCNT/PhC2-3D и SWCNT, которая определялась по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) (адсорбция/десорбция N₂ при 77 К). Удельная площадь поверхности исходных SWCNT составила 835 м²г⁻¹, а у 3D-материалов площадь поверхности увеличивалась до 991 м²г⁻¹ для SWCNT/py2-3D и до 1019 м²г⁻¹ для SWCNT/PhC2-3D. Таким образом, согласно результатам БЭТ, 3D материалы имеют большую площадь поверхности, чем исходные SWCNT, что может способствовать адсорбции большего количества молекул аналита и тем самым приводить к увеличению сенсорного отклика.

3.3. 3D гибридные материалы SWCNT с фталоцианинами

В предыдущей главе было показано, что 3D материалы с производными пирена и фенилкумарина обладают наибольшим сенсорным откликом. Поэтому для сравнения нами

были получены и исследованы 3D гибридные материалы с фталоцианинами металлов. Для получения 3D материалов SWCNT в качестве молекул-линкеров использовались производные фталоцианина, в которых концевые алкинильные группы содержались как в аксиальных заместителях MPc (SWCNT/SiPc-3D) (рис. 30), так и в боковых заместителях макроцикла MPc (SWCNT/ZnPc-3D, SWCNT/CoPc-3D) (рис. 31).

3.3.1. Характеризация 3D гибридных материалов SWCNT с фталоцианинами

Как и в случае гибридных материалов с производными пирена и фенилкумарина, 3D материалы с фталоцианинами были охарактеризованы методами ИК-, КР-спектроскопии, ЭСП, термогравиметрического анализа (ТГА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

На рис. 66 представлены электронные спектры поглощения растворов SiPc, CoPc и ZnPc и суспензий SWCNT/SiPc-3D, SWCNT/CoPc-3D и SWCNT/ZnPc-3D. Спектр поглощения раствора SiPc в ДМФА (рис. 70а) содержит характерные для фталоцианинов Q и В полосы при 677 и 362 нм соответственно. В результате ковалентной функционализации SWCNT молекулами SiPc в спектре поглощения гибридного материала SWCNT/SiPc-3D наблюдается bathochromic сдвиг Q-полосы до 685 нм по сравнению со спектром SiPc. В спектре раствора CoPc в ДМФА Q-полоса наблюдается при 671 нм, а В-полоса – при 325 нм (рис. 70б).

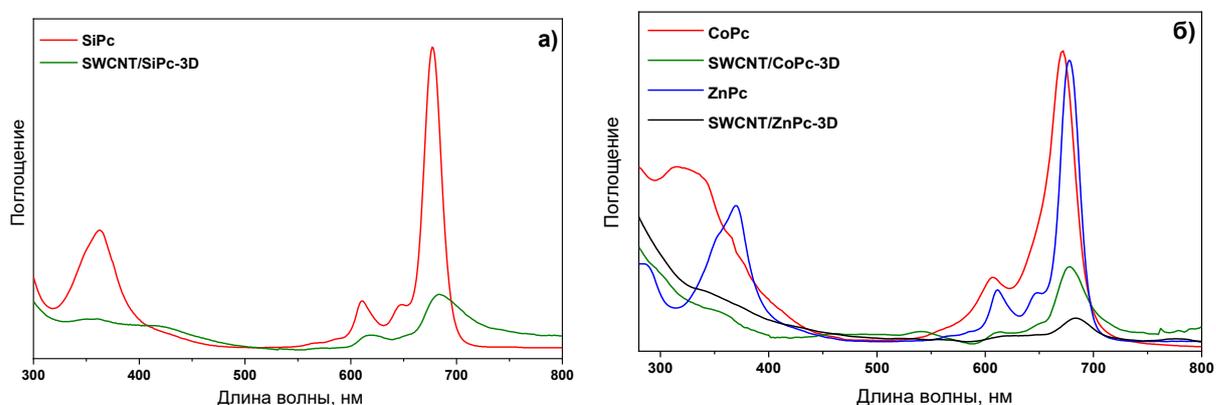


Рис. 70. (а) – Электронные спектры поглощения раствора SiPc и суспензии SWCNT/SiPc-3D в ДМФА. (б) – Электронные спектры поглощения растворов CoPc, ZnPc и суспензий SWCNT/CoPc-3D, SWCNT/ZnPc-3D в ДМФА.

В спектре суспензии гибридного материала SWCNT/CoPc-3D Q-полоса, обусловленная π - π^* -переходом с ВЗМО на НСМО ароматического кольца, также смещается в длинноволновую область до 679 нм. В спектре раствора ZnPc в ДМФА (рис. 70б) Q-полоса

наблюдается при 678 нм, а В-полоса – при 370 нм. В спектре суспензии гибридного материала SWCNT/ZnPc-3D Q-полоса расположена при 684 нм.

ИК-спектры SiPc и его гибридного материала SWCNT/SiPc-3D представлены на рис. 71а. В спектре фталоцианина кремния наблюдаются полосы при 3261 и 2110 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям Н-С в Н-С \equiv С и -С \equiv С-. Полоса, относящаяся к колебаниям азидной группы в SWCNT-N₃, наблюдается при 2106 см^{-1} . Пики, соответствующие колебаниям Н-С в -С \equiv С-Н и -С \equiv С- в SiPc и N₃-группы в SWCNT-N₃, исчезают в спектре SWCNT/SiPc-3D, что указывает на то, что между заместителями в SiPc и SWCNT-N₃ произошла «сшивка». Кроме того, в ИК-спектре гибридного материала SWCNT/SiPc-3D присутствуют полосы, относящиеся к колебаниям в молекуле SiPc, а именно при 2990-2835 см^{-1} (ν (алифатический CH)), 1518 см^{-1} (ν (C=C)), 1135 см^{-1} (δ (C-C=C)) и 1122 см^{-1} (ν (Si-O)).

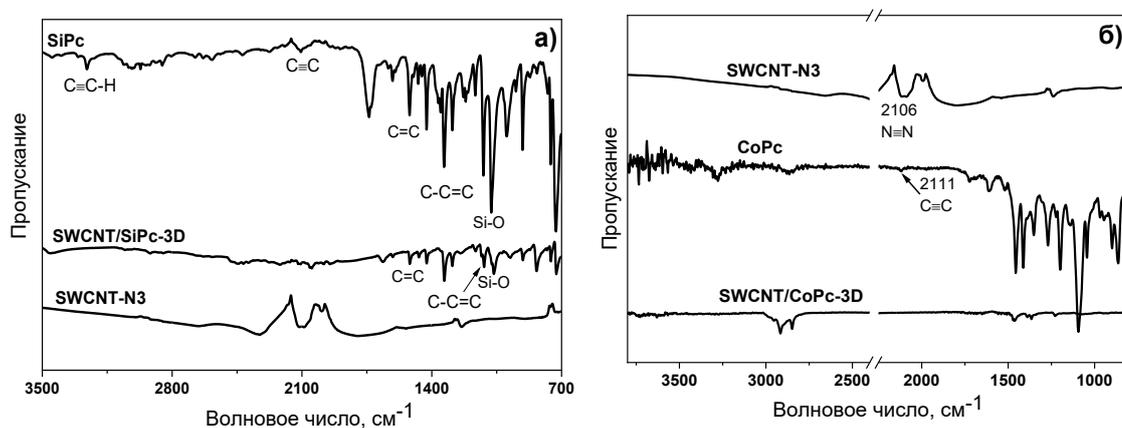


Рис. 71. (а) – ИК-спектры SiPc, SWCNT-N₃ и 3D-материала с SiPc. (б) – ИК-спектры CoPc, SWCNT-N₃ и SWCNT/CoPc-3D.

КР-спектры 3D гибридных материалов SWCNT с производными фталоцианина кремния, кобальта и цинка представлены на рис. 72а, 72б. В спектре SWCNT/SiPc-3D (рис. 72а) D- и G-полосы наблюдаются при 1328 см^{-1} и 1582 см^{-1} . Отношение интенсивностей I_D/I_G в спектре 3D-материала с фталоцианином кремния составило 0,16. D- и G-полосы в спектре SWCNT/CoPc-3D и SWCNT/ZnPc-3D (рис. 72б) наблюдаются при 1290-1400 см^{-1} и 1487-1655 см^{-1} , а отношение интенсивностей I_D/I_G составило 0,25 и 0,27 соответственно. Увеличение отношения интенсивностей D- и G-полос SWCNT/Zn-3D и SWCNT/CoPc-3D относительно полос SWCNT (рис. 33) свидетельствует об увеличении дефектности структуры при присоединении производных фталоцианина к поверхности нанотрубок. Наличие полос, относящихся к колебаниям фталоцианинового макроцикла, в КР-спектрах полученных 3D материалов также свидетельствует о функционализации нанотрубок.

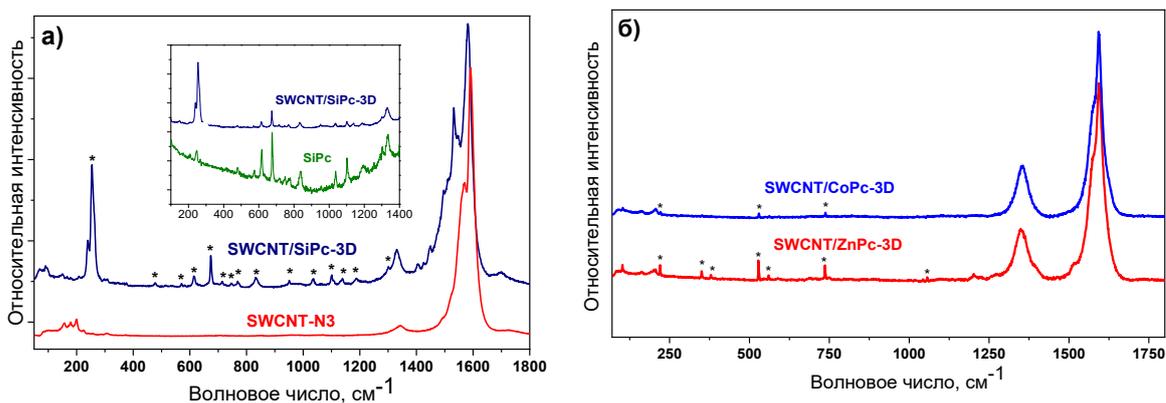


Рис. 72. (а) – КР-спектры SWCNT-N3 и SWCNT/SiPc-3D в области 70-1800 см⁻¹.
 (б) – КР-спектры SWCNT/ZnPc-3D и SWCNT/CoPc-3D в области 70-1800 см⁻¹.
 * – полосы, соответствующие колебаниям фталоцианинового макроцикла.

Фотографии слоёв 3D гибридных материалов, полученные методом сканирующей электронной и просвечивающей электронной микроскопии, представлены на рис. 73, 74. На изображениях СЭМ SWCNT/CoPc-3D и SWCNT/SiPc-3D (рис. 73а и 73б) просматриваются агломераты, состоящие из перекрёстно-сшитых углеродных нанотрубок, покрытых слоем фталоцианинов.

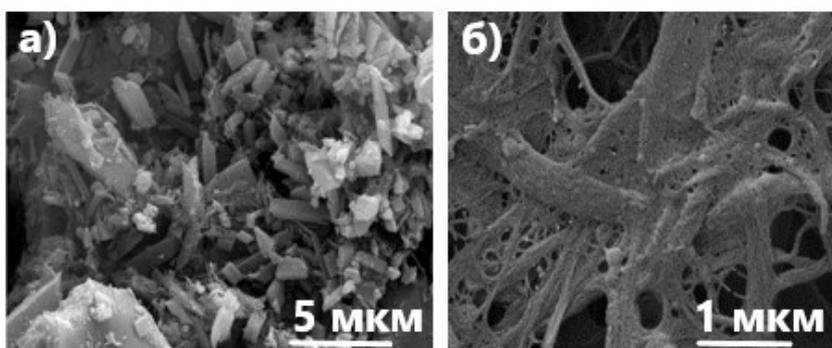


Рис. 73. СЭМ изображения гибридных материалов SWCNT/SiPc-3D (а) и SWCNT/CoPc-3D (б).

Для более детального исследования структурных особенностей полученных 3D материалов использовался метод просвечивающей микроскопии (рис. 74). На фотографиях, полученных методом ПЭМ, видны структуры из перекрестно сшитых нанотрубок.

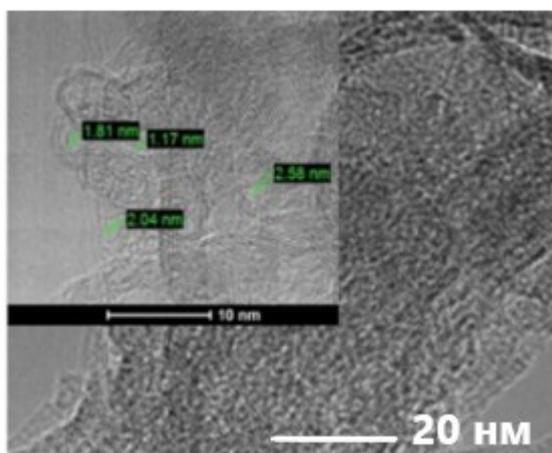


Рис. 74. ПЭМ изображения материалов SWCNT/SiPc-3D.

Для оценки степени функционализации углеродных нанотрубок фталоцианинами кремния (рис. 75а), цинка и кобальта (рис. 75б) был использован термогравиметрический анализ. Данные о потере массы (Δm), массовой доле (ω) и степени функционализации (φ) представлены в табл. 10. Количество молекул SiPc в SWCNT/SiPc-3D примерно в 4 раза больше, чем в описанных в литературе гибридных материалах, полученных ковалентной функционализацией SWCNT молекулами пиридинзамещенного фталоцианина цинка [192] и алкоксизамещенного фталоцианина цинка [88], и сравнимо с количеством молекул производных пирена и фенилкумарина в SWCNT/py2-3D и SWCNT/PhC2-3D. Количество фталоцианина кобальта в 3D-материале выше, чем фталоцианина цинка, что может быть связано с большей энергией взаимодействия CoPc с нанотрубками по сравнению с ZnPc [312]. Интересно, что количество SiPc, который содержал линкерные группы в аксиальных положениях, в гибридном материале оказалось в 5 раз больше, чем в гибридном материале с CoPc, и в 7 раз больше, чем с ZnPc, которые содержали линкерные группы в заместителях во фталоцианиновом кольце. Меньшее количество CoPc и ZnPc в 3D материалах может быть обусловлено стерическим фактором, т.е. трудностью близкого расположения молекул их производных, содержащих объемные заместители в макрокольце, на поверхности нанотрубок.

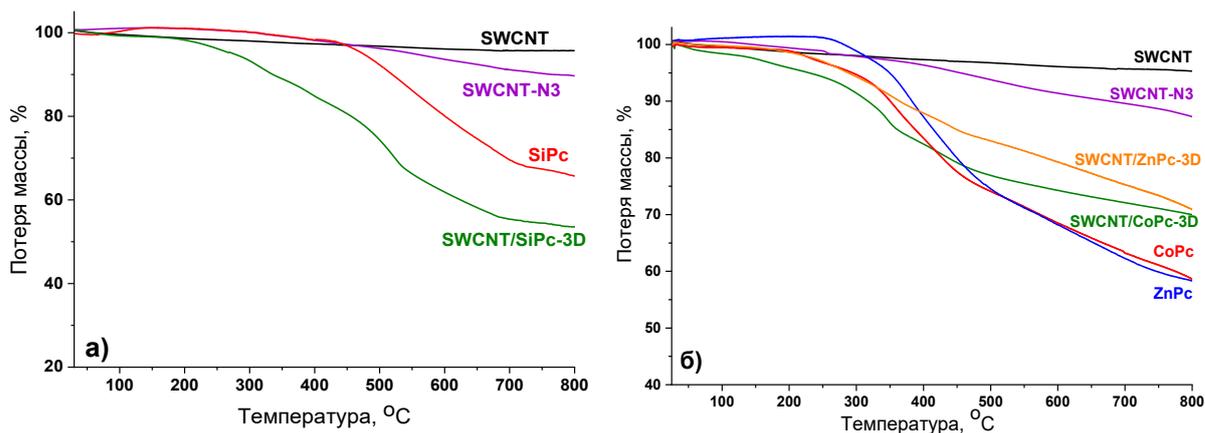


Рис. 75. (а) – Кривые потери массы SiPc, SWCNT, SWCNT-N3 и SWCNT/SiPc-3D. (б) – Кривые потери массы CoPc, ZnPc, SWCNT, SWCNT-N3, SWCNT/ZnPc-3D и SWCNT/CoPc-3D.

Таблица 10

Потеря массы (Δm), массовая доля (ω) и степень функционализации (ϕ) 3D гибридных материалов SWCNT с фталоцианинами кремния, кобальта и цинка, определённые по данным ТГА при 750°C

	SWCNT/SiPc-3D	SWCNT/CoPc-3D	SWCNT/ZnPc-3D
Δm , %	35	17	14
ω , %	52	45	36
ϕ , %	2,0	0,4	0,3

Несмотря на то, что наибольшая степень функционализации для материалов с производными пирена и фенилкумарина наблюдалась у 3D материалов, при сравнении материалов с фталоцианинами можно заметить, что степень функционализации SWCNT/CoPc-1py, SWCNT/CoPc-16py и SWCNT/CoPc-3D имеет примерно одинаковое значение. Отсутствие увеличения степени функционализации в ряду может быть связано с бóльшим количеством объемных заместителей, что затрудняет близкое расположение молекул фталоцианина.

3.3.2. Сенсорные свойства 3D гибридных материалов SWCNT с фталоцианинами

На рис. 76а, 77а представлен сенсорный отклик слоёв гибридных материалов SWCNT/SiPc-3D, SWCNT/CoPc-3D и SWCNT/ZnPc-3D на аммиак. Как и в случае гибридных материалов с пиреном и фенилкумаринном, сенсорный отклик слоёв гибридных материалов с

фталоцианинами был выше по сравнению с откликом исходных нанотрубок: для SWCNT/SiPc-3D в 10-15 раз в зависимости от концентрации, для SWCNT/ZnPc-3D в 5-8 раз и для SWCNT/CoPc-3D в 15-37 раз. Слои этих 3D материалов также демонстрируют полностью обратимый сенсорный отклик на аммиак при комнатной температуре. На рис. 76б, 77б показаны зависимости сенсорного отклика их слоёв от концентрации аммиака, измеренного при комнатной температуре.

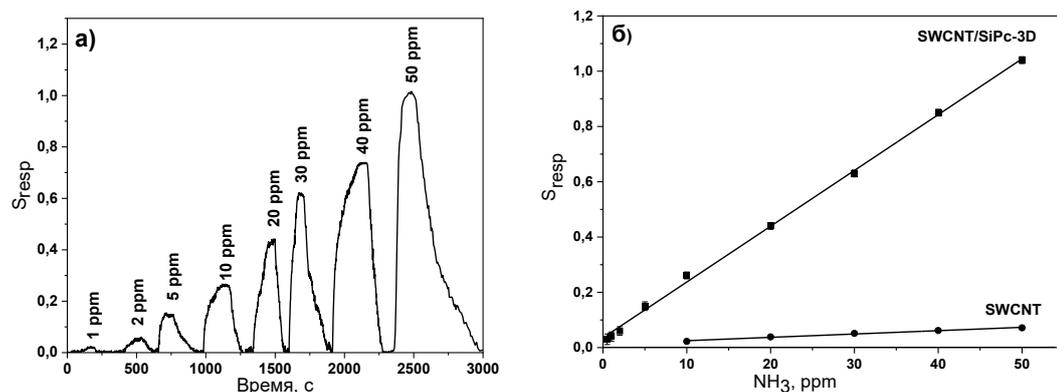


Рис. 76. (а) – Адсорбционно-резистивный сенсорный отклик слоя SWCNT/SiPc-3D при введении 1-50 ppm NH₃. (б) – Зависимость сенсорного отклика слоев SWCNT и SWCNT/SiPc-3D от концентрации аммиака.

Отклик слоёв SWCNT/CoPc-3D в 3-4 раза больше, чем для слоёв SWCNT/ZnPc-3D. Эти данные хорошо согласуются с результатами, представленными в главе 3.1, где было показано, что гибридные материалы с фталоцианином кобальта характеризовались более высокой чувствительностью к аммиаку, чем аналогичные гибридные материалы с фталоцианинами цинка. Аналогично материалам SWCNT/CoPc-1py и SWCNT/ZnPc-1py, полученным методом нековалентной функционализации SWCNT, SWCNT/CoPc-3D содержит большее количество фталоцианина, чем SWCNT/ZnPc-3D. В случае SWCNT/CoPc-3D и SWCNT/ZnPc-3D прослеживается корреляция степени функционализации SWCNT (φ) и сенсорного отклика: чем больше количество фталоцианина в гибридном материале, тем больше сенсорный отклик, что может быть связано с большим количеством центров адсорбции молекул-аналитов.

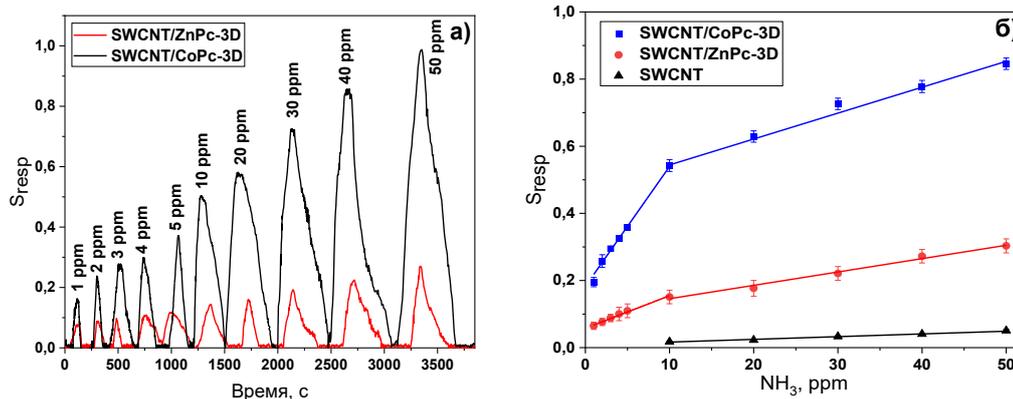


Рис. 77. (а) – Адсорбционно-резистивный сенсорный отклик слоёв SWCNT/CoPc-3D и SWCNT/ZnPc-3D при введении 1-50 ppm NH₃. (б) – Зависимость сенсорного отклика слоёв SWCNT, SWCNT/CoPc-3D и SWCNT/ZnPc-3D от концентрации аммиака.

Как и в случае SWCNT/CoPc-1py и SWCNT/ZnPc-1py, была исследована чувствительность 3D гибридных материалов к сероводороду. Как и все описанные выше слои, 3D материалы с MPc демонстрируют полностью обратимый сенсорный отклик на сероводород при комнатной температуре (рис. 78).

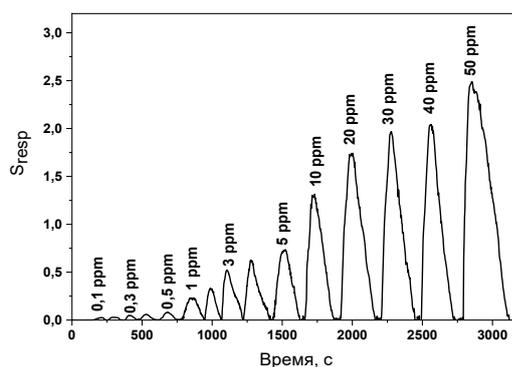


Рис. 78. Адсорбционно-резистивный сенсорный отклик слоёв SWCNT/CoPc-3D на 0,1-50 ppm сероводорода.

Обнаружено, что присутствие малых концентраций сероводорода (< 5 ppm) в газовой смеси не оказывает влияния на сенсорный отклик слоёв SWCNT/SiPc-3D на аммиак (рис. 79), 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.

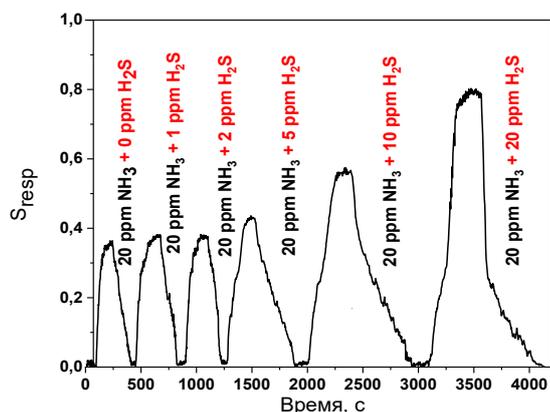


Рис. 79. Адсорбционно-резистивный сенсорный отклик SWCNT/SiPc-3D на 20 ppm аммиака в присутствии 1-20 ppm сероводорода.

На рис. 80 показана зависимость сенсорного отклика слоёв SWCNT/CoPc-3D и SWCNT/ZnPc-3D от концентрации аммиака (1-50 ppm) и сероводорода (0,1-50 ppm). Сенсорный отклик слоёв SWCNT/CoPc-3D на H₂S в 3-9 раз больше в зависимости от концентрации, чем у слоёв SWCNT/ZnPc-3D.

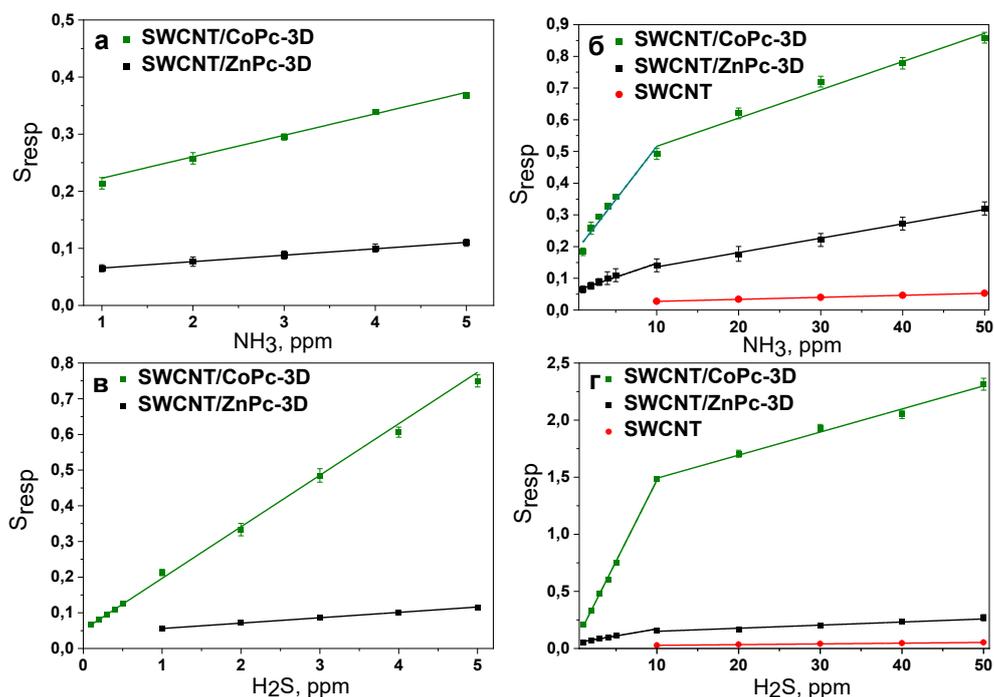


Рис. 80. (а), (б) – Зависимость сенсорного отклика слоёв SWCNT/CoPc-3D и SWCNT/ZnPc-3D от концентраций аммиака. (в), (г) – Зависимость сенсорного отклика слоёв SWCNT/CoPc-3D и SWCNT/ZnPc-3D от концентрации сероводорода.

При этом слои на основе SWCNT/ZnPc-3D имеют примерно одинаковую чувствительность к аммиаку и сероводороду. Предел обнаружения сероводорода (табл. 11) слоями SWCNT/CoPc-3D в 3,5 раза ниже, чем аммиака, и в 3,6 раза ниже, чем предел обнаружения сероводорода слоями SWCNT/ZnPc-3D.

Более детальное исследование сенсорных характеристик, а именно возможности определения аммиака при различной влажности и в присутствии различных газов, проводилось на примере слоёв SWCNT/SiPc-3D.

Исследование влияния влажности на величину сенсорного отклика слоёв SWCNT/SiPc-3D

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. Сенсорные отклики слоёв гибридного материала SWCNT/SiPc-3D на NH₃, измеренные при относительной влажности 5, 25, 45 и 75%, показаны на рис. 81. При RH 25% сенсорный отклик на аммиак практически не отличался от сенсорного отклика, измеренного при относительной влажности 5%, однако при увеличении влажности выше 45% сенсорный отклик снижался в 2-3 раза. Присутствие воды приводит к увеличению базового сопротивления слоёв с $2,4 \cdot 10^4$ до $2,7 \cdot 10^4$ Ом. Причиной уменьшения сенсорного отклика на NH₃ при увеличении влажности является, по-видимому, конкурирующая сорбция молекул воды и аммиака на поверхности гибридного материала [241]. Следует отметить, что увеличение RH не оказывает заметного влияния на времена отклика и регенерации сенсора.

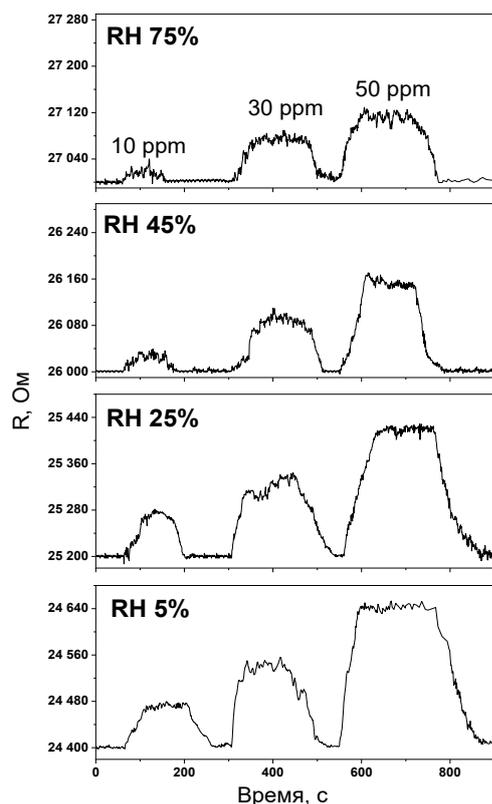


Рис. 81. Сенсорный отклик слоёв SWCNT/SiPc-3D на NH_3 (10, 30 и 50 ppm), измеренный при относительной влажности 5, 25, 45 и 75%.

Исследование сенсорного отклика SWCNT/SiPc-3D на другие газы

Было проведено исследование сенсорного отклика слоев SWCNT/SiPc-3D на другие газы и пары летучих органических соединений. Сенсорный отклик слоев SWCNT/SiPc-3D на NH_3 сравнивается с откликом на другие аналиты на рис. 82а. Можно видеть, что чувствительность слоёв SWCNT/SiPc-3D к аммиаку существенно выше, чем к CO_2 . Необходимо также отметить, что слои гибридного материала не проявляют высокой чувствительности к парам таких органических соединений, как этанол, дихлорметан, формальдегид и ацетон, при этом H_2S является мешающим газом при определении аммиака. Было проведено исследование сенсорного отклика слоёв SWCNT/SiPc-3D на аммиак в присутствии CO_2 (рис. 82б). Напуск углекислого газа с концентрацией от 10000 до 50000 ppm в ячейку, содержащую 20 ppm NH_3 , не приводит к существенному изменению сенсорного отклика слоёв гибридного материала SWCNT/SiPc-3D на аммиак. Таким образом, аммиак можно успешно определять в присутствии CO_2 .

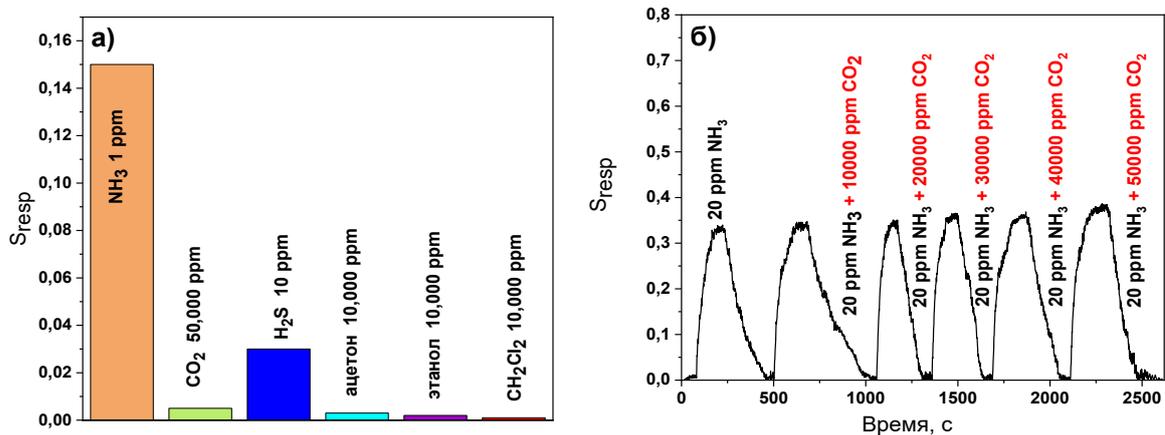


Рис. 82. (а) – Диаграмма чувствительности слоёв SWCNT/SiPc-3D к различным газам и парам органических растворителей. (б) – Сенсорный отклик слоёв SWCNT/SiPc-3D на аммиак (20 ppm) в присутствии CO_2 (10000-50000 ppm).

Сравнительный анализ сенсорных свойств исследованных 3D гибридных материалов с МРс (M = Si, Co, Zn)

Для сравнения сенсорных свойств слоёв 3D гибридных материалов с фталоцианинами кремния, кобальта и цинка их характеристики сведены в табл. 10. Времена отклика и регенерации сенсоров на основе 3D гибридных материалов с фталоцианинами были определены для 1 ppm NH_3 (рис. 79а) и H_2S (рис. 79б).

В случае SWCNT/CoPc-3D и SWCNT/ZnPc-3D расчетные пределы обнаружения (рис. 76, табл. 10) аммиака составили 0,06 и 0,15 ppm, а сероводорода – 0,02 и 0,07 ppm соответственно. Для 3D материала с фталоцианином кремния, в котором линкерные группы содержатся в аксиальных заместителях SiPc, пределы обнаружения сероводорода и аммиака были выше и составили 2,25 и 0,41 ppm соответственно. Полученные значения пределов обнаружения намного ниже ПДК сероводорода ($10 \text{ мг/м}^3 \approx 7 \text{ ppm}$) и аммиака ($20 \text{ мг/м}^3 \approx 28 \text{ ppm}$) и концентрации аналитов в выдыхаемом воздухе здорового человека (1,2 ppm для сероводорода и 1 ppm для аммиака) [205], что делает эти материалы привлекательными для применения в качестве активных слоев сенсоров на NH_3 и H_2S для контроля загрязнения окружающей среды и их определения в выдыхаемом воздухе в целях неинвазивной диагностики различных заболеваний.

Предел обнаружения, время отклика и регенерации слоев 3D гибридных материалов SWCNT с фталоцианинами цинка, кобальта и кремния

Слой	Время отклика, с		Время регенерации, с		Предел обнаружения, ppm	
	H ₂ S (1 ppm)	NH ₃ (1 ppm)	H ₂ S (1 ppm)	NH ₃ (1 ppm)	H ₂ S	NH ₃
SWCNT/SiPc-3D	69	43	42	43	2,25	0,41
SWCNT/CoPc-3D	70	20	45	30	0,02	0,06
SWCNT/ZnPc-3D	55	70	45	30	0,07	0,15

Сравнение сенсорных характеристик активных слоев на основе углеродных наноматериалов и оксидов металлов, фталоцианинов и полимеров, представленных в литературе (табл. 1 и 2 в главе 1.5) показывает, что 3D материалы на основе SWCNT и фталоцианинов металлов (SWCNT/CoPc-3D, SWCNT/ZnPc-3D, SWCNT/SiPc-3D) демонстрируют более высокую чувствительность к аммиаку и имеют в 8-150 раз более низкие пределы обнаружения. Время отклика и регенерации этих сенсоров при исследовании отклика на аммиак также значительно ниже, что отличает их на фоне остальных углеродных наноматериалов.

Кроме того, 3D материалы показывают высокий сенсорный отклик на сероводород, который является полностью обратимым при комнатной температуре. При сравнении со слоями углеродных нанотрубок, модифицированных полимерами или оксидами металлов (табл. 2), можно заметить, что сенсоры на основе изученных нами 3D материалов SWCNT с фталоцианинами имеют сопоставимый предел обнаружения, однако обладают меньшими временами отклика и регенерации уже при комнатной температуре. По сравнению с гибридными материалами SWCNT с производными пирена и фенилкумарина, представленными в табл. 9, 3D материалы с производными фталоцианина имеют более низкие пределы обнаружения аммиака.

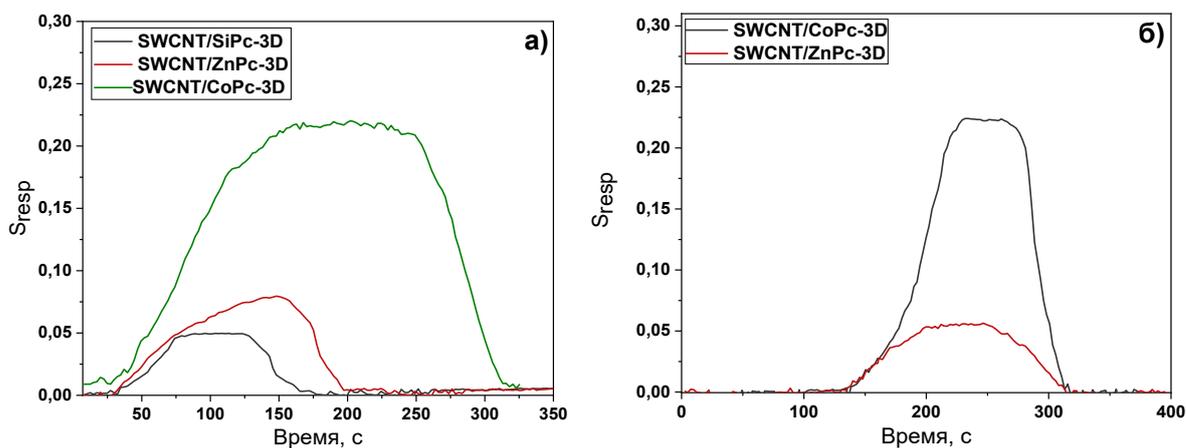


Рис. 83. (а) – Адсорбционно-резистивный сенсорный отклик слоёв SWCNT/SiPc-3D, SWCNT/ZnPc-3D и SWCNT/CoPc-3D на аммиак (1 ppm). (б) – Адсорбционно-резистивный сенсорный отклик слоёв SWCNT/SiPc-3D, SWCNT/ZnPc-3D и SWCNT/CoPc-3D на сероводород (1 ppm).

Как и в случае 3D материалов с пиреном и фенилкумарином, наблюдается увеличение удельной площади поверхности SWCNT/SiPc-3D ($1010 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$), определенной по методу БЭТ, по сравнению с исходными нанотрубками SWCNT ($835 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$). Таким образом, за счёт большей площади поверхности, лучшей агрегации в растворителях, позволяющей получать более однородные слои, полученные 3D материалы являются перспективными материалами для использования в качестве активных слоев адсорбционно-резистивных газовых сенсоров. Они демонстрируют сенсорный отклик на аммиак в 5-20 раз выше в зависимости от концентрации и на сероводород в 5-50 раз выше, чем исходные SWCNT.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате данной работы был получен ряд новых гибридных материалов методом ковалентной и нековалентной функционализации SWCNT молекулами производных пирена, фенилкумарина и фталоцианина. Для получения гибридных материалов ковалентной функционализацией SWCNT использовалась реакция азид-алкинового циклоприсоединения Хьюсена. Проведено исследование полученных гибридных материалов методами колебательной спектроскопии (ИК и КР), электронной спектроскопии поглощения, термогравиметрии и электронной микроскопии. Слои полученных гибридных материалов изучены в качестве слоев адсорбционно-резистивных газовых сенсоров для определения аммиака и сероводорода.

На примере гибридных материалов, полученных методом нековалентной функционализации SWCNT фталоцианинами цинка и кобальта с различным количеством пиреновых заместителей SWCNT/ZnPc- n *py ($n = 0, 1, 2, 4$) и SWCNT/CoPc- n *py ($n = 1, 16$) показано, что увеличение количества пиреновых заместителей во фталоцианиновом кольце приводит к увеличению адсорбционно-резистивного сенсорного отклика на аммиак, при этом сенсорный отклик слоёв SWCNT/CoPc-1py в 3,5 раза выше, чем у его аналога с фталоцианином цинка SWCNT/ZnPc-1py.

На примере SWCNT, модифицированных производными пирена и фенилкумарина, изучено влияние метода функционализации на адсорбционно-резистивный сенсорный отклик на аммиак. Показано, что степень функционализации углеродных нанотрубок молекулами производных пирена и фенилкумарина выше в случае гибридных материалов, полученных методом ковалентной функционализации. Показано, что при увеличении степени функционализации SWCNT наблюдается рост сенсорного отклика на аммиак. Так, гибридные материалы SWCNT с производными пирена и фенилкумарина, полученные методом ковалентной функционализации, обладали более высоким сенсорным откликом на аммиак, чем гибридные материалы, полученные методом нековалентной функционализации нанотрубок.

Получен ряд новых 3D гибридных материалов перекрестным «сшиванием» SWCNT молекулами производных пирена, фенилкумарина, фталоцианинов кремния, кобальта и цинка, которые содержали по две линкерные группы в молекуле. На примере гибридных материалов с производными фенилкумарина показано, что 3D материалы обладали большей степенью функционализации и большим сенсорным откликом на аммиак и сероводород, чем гибридные материалы, полученные методом ковалентной функционализации SWCNT, в которых

полиароматическая молекула присоединялась к углеродной нанотрубке через одну линкерную группу. Получены два типа 3D материалов SWCNT с молекулами производных фталоцианина. В первом случае “пришивка” молекул осуществлялась через линкерные группы, находящиеся в аксиальных заместителях фталоцианина кремния, а во втором случае – через линкерные группы, находящиеся в периферийных заместителях макрокольца фталоцианинов кобальта и цинка. Показано, что среди полученных 3D гибридных материалов наибольшей степенью функционализации и наилучшими сенсорными характеристиками обладали 3D материалы SWCNT/MPc-3D (M=Co, Zn), в которых в качестве молекул-линкеров выступали фталоцианины кобальта и цинка, содержащие терминальные алкильные группы в боковых заместителях макроцикла, при этом наибольшей чувствительностью к аммиаку обладали слои SWCNT/CoPc-3D. Слои полученных гибридных материалов продемонстрировали низкие пределы обнаружения, времена отклика и регенерации, высокую селективность определения аммиака и сероводорода, стабильность и воспроизводимость сенсорного отклика, а также возможность определения аналита при различной влажности, что показывает возможность их применения в качестве активных слоев адсорбционно-резистивных газовых сенсоров в реальных условиях.

Таким образом, показана возможность применения гибридных материалов на основе одностенных углеродных нанотрубок и полиароматических молекул в качестве активных слоёв адсорбционно-резистивных сенсоров для определения низких концентраций аммиака и сероводорода (вплоть до уровня ppb) в присутствии диоксида углерода и паров ряда органических растворителей. Выявленные закономерности изменения сенсорных свойств гибридных материалов в зависимости от природы полиароматической молекулы и типа функционализации углеродных нанотрубок этими молекулами будут способствовать целенаправленному выбору методологии (типа функционализации) и исходных компонентов (полиароматические молекулы) для создания активных слоёв с заданными сенсорными характеристиками.

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 ($n = 1, 16$). Проведён 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 NH₃ 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 NH₃ 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 Хьюсгена 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Eklund, P.C. Fullerenes // *J. Mater. Res.* – 1993. – V. 8. – N 8. – P. 2054–2097.
2. Cao, A., Dickrell, P.L., Sawyer, W.G., Ghasemi-Nejhad, M.N., Ajayan, P.M. Materials Science.: Super-compressible foamlike carbon nanotube films // *Science.* – 2005. – V. 310. – N 5752. – P. 1307–1310.
3. Geim, A.K. Graphene: Status and Prospects // *Science.* – 2009. – V. 324. – N 5934. – P. 1530–1534.
4. Chung, D.D.L. Review Graphite // *J. Mater. Sci.* – 2002. – V. 37. – N 8. – P. 1475–1489.
5. Li, Y.-L., Kinloch, I.A., Windle, A.H. Direct Spinning of Carbon Nanotube Fibers from Chemical Vapor Deposition Synthesis // *Science.* – 2004. – V. 304. – N 5668. – P. 276–278.
6. Endo, M., Muramatsu, H., Hayashi, T., Kim, Y.A., Terrones, M., Dresselhaus M.S. ‘Buckypaper’ from coaxial nanotubes // *Nature.* – 2005. – V. 433. – N 7025. – P. 476.
7. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature.* – 1991. – V. 354. – N 6348. – P. 56–58.
8. Хубашеску, В.Н. Ковалентная функционализация углеродных нанотрубок: синтез, свойства и применение фторированных производных // *Успехи химии.* – 2011. – V. 80. – N 8. – P. 739–760.
9. Rao, C.N.R., Voggu, R. Charge-transfer with graphene and nanotubes // *Mater. Today.* – 2010. – V. 13. – N 9. – P. 34–40.
10. Harutyunyan, A.R., Chen, G., Paronyan, T.M., Pigos, E.M., Kuznetsov, O.A., Hewaparakrama, K., Kim, S.M., Zakharov, D., Stach, E.A., Sumanasekera, G.U. Preferential Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes with Metallic Conductivity // *Science.* – 2009. – V. 326. – N 5949. – P. 116–120.
11. Gupta, V.K., Saleh, T.A. Sorption of pollutants by porous carbon, carbon nanotubes and fullerene- An overview // *ESPR.* – 2013. – V. 20. – N 5. – P. 2828–2843.
12. Ren, X., Li, J., Tan X., Wang, X. Comparative study of graphene oxide, activated carbon and carbon nanotubes as adsorbents for copper decontamination // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42. – N 15. – P. 5266–5274.
13. Eletsii, A. V. Carbon nanotubes // *Uspekhi Fizicheskikh Nauk.* – 1997. – V. 167. – N 9. – P. 945.

14. Banerjee, S., Hemraj-Benny, T., Wong, S.S. Covalent Surface Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes // *Adv. Mater.* – 2005. – V. 17. – N 1. – P. 17–29.
15. Kwon, Y.-K., Kim, P. Unusually High Thermal Conductivity in Carbon Nanotubes // *High Thermal Conductivity Materials* / ed. Shindé S.L., Goela J.S. – New York, NY: Springer New York, 2006. – P. 227–265.
16. Sgobba, V., Guldi, D.M. Carbon nanotubes—electronic/electrochemical properties and application for nanoelectronics and photonics // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – V. 38. – N 1. – P. 165–184.
17. Liang, Y., Li, Y., Wang, H., Dai, H. Strongly Coupled Inorganic/Nanocarbon Hybrid Materials for Advanced Electrocatalysis // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – N 6. – P. 2013–2036.
18. Tans, S.J., Verschueren, A.R.M., Dekker, C. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube // *Nature.* – 1998. – V. 393. – N 6680. – P. 49–52.
19. Kong, J., Franklin, N.R., Zhou, C., Chapline M.G., Peng S., Cho K., Dai H. Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors // *Science.* – 2000. – V. 287. – N 5453. – P. 622–625.
20. Nardecchia, S., Carriazo, D., Ferrer, M.L., Gutiérrez M.C., del Monte F. Three dimensional macroporous architectures and aerogels built of carbon nanotubes and/or graphene: synthesis and applications // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42. – N 2. – P. 794–830.
21. Luo, S.-X.L., Swager, T.M. Chemiresistive sensing with functionalized carbon nanotubes // *Nat. Rev. Methods Primers.* – 2023. – V. 3. – N 1. – P. 73.
22. Hu, C., Hu, S. Carbon Nanotube-Based Electrochemical Sensors: Principles and Applications in Biomedical Systems // *J. Sens.* / ed. Penza M. – Hindawi Publishing Corporation, 2009. – V. 2009. – P. 187615.
23. Meyyappan, M. Carbon Nanotube-Based Chemical Sensors // *Small.* – 2016. – V. 12. – N 16. – P. 2118–2129.
24. Merkoçi, A., Pumera, M., Llopis, X., Pérez, B., Del Valle, M., Alegret, S. New materials for electrochemical sensing VI: Carbon nanotubes // *TrAC, Trends Anal. Chem.* – 2005. – V. 24. – N 9. – P. 826–838.
25. Jacobs, C.B., Peairs, M.J., Venton, B.J. Review: Carbon nanotube based electrochemical sensors for biomolecules // *Anal. Chim. Acta.* – 2010. – V. 662. – N 2. – P. 105–127.
26. Zhou, Y., Fang, Y., Ramasamy, R.P. Non-Covalent Functionalization of Carbon Nanotubes for Electrochemical Biosensor Development // *Sensors.* – 2019. – V. 19. – N 2.

27. Travlou, N.A., Bandoz, T.J. Nanoporous carbon-composites as gas sensors: Importance of the specific adsorption forces for ammonia sensing mechanism // *Carbon* N Y. – 2017. – V. 121. – P. 114–126.
28. Zhang, T., Mubeen, S., Myung, N. V, Deshusses, M.A. Recent progress in carbon nanotube-based gas sensors // *Nanotechnol.* – 2008. – V. 19. – N 33. – P. 332001.
29. Li, J., Lu, Y., Ye, Q., Cinke, M., Han, J., Meyyappan, M. Carbon Nanotube Sensors for Gas and Organic Vapor Detection // *Nano Lett.* – 2003. – V. 3. – N 7. – P. 929–933.
30. Collins, P.G., Bradley, K., Ishigami, M., Zettl, A. Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes // *Science.* – 2000. – V. 287. – N 5459. – P. 1801–1804.
31. Kauffman D.R., Star A. Single-Walled Carbon-Nanotube Spectroscopic and Electronic Field-Effect Transistor Measurements: A Combined Approach // *Small.* – 2007. – V. 3. – N 8. – P. 1324–1329.
32. Lucci, M., Reale, A., Di Carlo, A., Orlanducci, S., Tamburri, E., Terranova, M.L., Davoli, I., Di Natale, C., D'Amico, A., Paolesse, R. Optimization of a NO_x gas sensor based on single walled carbon nanotubes // *Sens. Actuators B Chem.* – 2006. – V. 118. – N 1–2. – P. 226–231.
33. Bergmann, C.P., Machado, F., Editors, M. Carbon Nanostructures Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications. – 2015. – P. 11–32.
34. Pemble, M.E., Gardner, P. Vibrational Spectroscopy from Surfaces // *Surface Analysis – The Principal Techniques.* – 2009. – P. 333–390.
35. Brundle, C. R., Evans, Ch.A.Jr., Wilson, S.J. Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films // *Mater. Character. Series.* / ed. Fitzpatrick L.E. – Butterworth-Heinemann, 1992. – V. 5. –N 1 – P. 282-299.
36. Ballesteros, B., de la Torre, G., Ehli, C., Rahman, A.G.M., Agulló-Rueda, F., Guldi, D.M., Torres, T. Single-Wall Carbon Nanotubes Bearing Covalently Linked Phthalocyanines – Photoinduced Electron Transfer // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – N 16. – P. 5061–5068.
37. Casiraghi, C., Hartschuh, A., Qian, H., Piscanec, S., Georgi, C., Fasoli, A., Novoselov, K.S., Basko, D.M., Ferrari, A.C. Raman Spectroscopy of Graphene Edges // *Nano Lett.* – 2009. – V. 9. – N 4. – P. 1433–1441.
38. Dyke, C.A., Tour, J.M. Unbundled and Highly Functionalized Carbon Nanotubes from Aqueous Reactions // *Nano Lett.* – 2003. – V. 3. – N 9. – P. 1215–1218.

39. Wepasnick, K.A., Smith, B.A., Bitter, J.L., Fairbrother, H.D. Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2010. – V. 396. – N 3. – P. 1003–1014.
40. Mugadza, T., Nyokong, T. Synthesis, characterization and the electrocatalytic behaviour of nickel (II) tetraamino-phthalocyanine chemically linked to single walled carbon nanotubes // *Electrochim. Acta.* – 2010. – V. 55. – N 20. – P. 6049–6057.
41. Li H., Pan Y., Wang Z., Yu Y., Xiong J., Du H., Lai J., Wang L., Feng S. Coordination engineering of cobalt phthalocyanine by functionalized carbon nanotube for efficient and highly stable carbon dioxide reduction at high current density // *Nano Res.* – 2022. – V. 15. – N 4. – P. 3056–3064.
42. Wang, L., Pan, D., Zhou, M., Liang, Q., Li, Z. Effect of phthalocyanines supported carbon nanotube for the catalytic oxidation of benzyl alcohol // *Solid State Sci.* – Elsevier Masson, 2021. – V. 113. – P. 106546.
43. Porto, L.S., da Silva, D.N., Silva, M.C., Pereira, A.C. Electrochemical Sensor Based on Multi-walled Carbon Nanotubes and Cobalt Phthalocyanine Composite for Pyridoxine Determination // *Electroanal.* – 2019. – V. 31. – N 5. – P. 820–828.
44. Ridhi, R., Neeru, Gautam, S., Saini, G.S.S., Tripathi, S.K., Rawat, J.S., Jha, P. Amendment in sensing response of Single Walled Carbon nanotube (SWCNT) towards ammonia gas with copper phthalocyanine functionalization // *Mater. Today Proc.* – 2020. – V. 28. – P. 1759–1763.
45. Demir, E., Göktug, Ö., İnam, R., Doyduk, D. Development and characterization of iron (III) phthalocyanine modified carbon nanotube paste electrodes and application for determination of fluometuron herbicide as an electrochemical sensor // *J. Electroanal. Chem.* – 2021. – V. 895. – P. 115389.
46. Osama, R., Morsy, M., Al-Kamel, A.N., Mahmoud, E.A., Ashery, A., El-Sayed, A. Stimulating photodiode characteristics of hybrid ZnPc-MWCNTs // *J. Alloys Compd.* – 2022. – V. 891. – P. 161783.
47. Chen, Y., Yao, Q., Qu, S., Shi, W., Li, H., Chen, L. Significantly Enhanced Thermoelectric Properties of Copper Phthalocyanine/Single-Walled Carbon Nanotube Hybrids by Iodine Doping // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2021. – V. 13. – N 46. – P. 55156–55163.
48. Chopra, S., McGuire, K., Gothard, N., Rao, A.M., Pham, A. Selective gas detection using a carbon nanotube sensor // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – V. 83. – N 11. – P. 2280–2282.
49. Арутюнян, В. Газовые сенсоры на основе декорированных углеродных нанотрубок // *Известия НАН Армении. Физика.* – 2015. – P. 448–475.

50. Xu, X., Shen, Y., Yang, P. Building efficient thermal transport at graphene/polypropylene interfaces by non-covalent functionalized graphene // *Phys. Lett. A.* –, 2023. – V. 469. – P. 128766.
51. Czech, B., Oleszczuk, P., Wiącek, A. Advanced oxidation (H₂O₂ and/or UV) of functionalized carbon nanotubes (CNT-OH and CNT-COOH) and its influence on the stabilization of CNTs in water and tannic acid solution // *Environ. Pollut.* – 2015. – V. 200. – P. 161–167.
52. Liu, E., Zhang, X. Electrochemical sensor for endocrine disruptor bisphenol A based on a glassy carbon electrode modified with silica and nanocomposite prepared from reduced graphene oxide and gold nanoparticles // *Anal. Methods.* – 2014. – V. 6. – N 21. – P. 8604–8612.
53. Fu, D., Han, G., Chang, Y., Dong, J. The synthesis and properties of ZnO–graphene nano hybrid for photodegradation of organic pollutant in water // *Mater. Chem. Phys.* – 2012. – V. 132. – N 2–3. – P. 673–681.
54. Yao, Y., Miao, S., Liu, S., Ma, L.P., Sun, H., Wang, S. Synthesis, characterization, and adsorption properties of magnetic Fe₃O₄@graphene nanocomposite // *Chem. Eng. J.* –, 2012. – V. 184. – P. 326–332.
55. Zhou, Y., Jiang, Y., Xie, G., Wu, M., Tai, H. Gas sensors for CO₂ detection based on RGO–PEI films at room temperature // *Chin. Sci. Bull.* – 2014. – V. 59. – N 17. – P. 1999–2005.
56. Huang, T.-Y., Kung, C.-W., Wei, H.-Y., Boopathi, K.M., Chu, C.-W., Ho, K.-C. A high performance electrochemical sensor for acetaminophen based on a rGO–PEDOT nanotube composite modified electrode // *J. Mater. Chem. A Mater.* – 2014. – V. 2. – N 20. – P. 7229–7237.
57. Patolsky, F., Weizmann, Y., Willner, I. Long-Range Electrical Contacting of Redox Enzymes by SWCNT Connectors // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2004. – V. 43. – N 16. – P. 2113–2117.
58. Murthy, B.N., Zeile, S., Nambiar, M., Nussio, M.R., Gibson, C.T., Shapter, J.G., Jayaraman, N., Voelcker, N.H. Self assembly of bivalent glycolipids on single walled carbon nanotubes and their specific molecular recognition properties // *RSC Adv.* – 2012. – V. 2. – N 4. – P. 1329–1333.
59. He, N., Chen, Y., Bai, J., Wang, J., Blau, W.J., Zhu, J. Preparation and Optical Limiting Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes with π -Conjugated Metal-Free Phthalocyanine Moieties // *J. Phys. Chem. C.* –2009. – V. 113. – N 30. – P. 13029–13035.

60. Voggu, R., Rao, K.V., George, S.J., Rao, C.N.R. A Simple Method of Separating Metallic and Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes Based on Molecular Charge Transfer // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – N 16. – P. 5560–5561.
61. Allen, B.L., Kichambare, P.D., Star, A. Carbon Nanotube Field-Effect-Transistor-Based Biosensors // *Adv. Mater.* – 2007. – V. 19. – N 11. – P. 1439–1451.
62. Koroteev, V.O., Bulusheva, L.G., Asanov, I.P., Shlyakhova, E. V, Vyalikh, D. V, Okotrub, A. V. Charge Transfer in the MoS₂/Carbon Nanotube Composite // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – V. 115. – N 43. – P. 21199–21204.
63. Bulusheva, L.G., Okotrub, A. V, Flahaut, E., Asanov, I.P., Gevko, P.N., Koroteev, V.O., Fedoseeva, Yu. V, Yaya, A., Ewels, C.P. Bromination of Double-Walled Carbon Nanotubes // *Chem. Mater.* – 2012. – V. 24. – N 14. – P. 2708–2715.
64. Braun, A., Tcherniac, J. Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid // *Dtsch. Chem. Ges.* – 1907. – V. 40. – N 2. – P. 2709–2714.
65. Linstead, R.P., Robertson, J.M. The stereochemistry of metallic phthalocyanines // *J. Chem. Soc.* – 1936. – N 0. – P. 1736–1738.
66. Dahlen, M.A. The phthalocyanines a new class of synthetic pigments and dyes // *Ind. Eng. Chem.* – 1939. – V. 31. – N 7. – P. 839–847.
67. Christie, R., Abel, A. Phthalocyanine blue pigments // *Phys. Sci. Rev.* – 2021. – V. 6. – N 9. – P. 391–404.
68. Sorokin, A.B., Kudrik, E. V. Phthalocyanine metal complexes: Versatile catalysts for selective oxidation and bleaching // *Catal. Today.* – 2011. – V. 159. – N 1. – P. 37–46.
69. Sorokin, A.B., Mangematin, S., Pergrale, C. Selective oxidation of aromatic compounds with dioxygen and peroxides catalyzed by phthalocyanine supported catalysts // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2002. – V. 182–183. – P. 267–281.
70. Galstyan, A. Turning Photons into Drugs: Phthalocyanine-Based Photosensitizers as Efficient Photoantimicrobials // *Chem. Eur. J.* – 2021. – V. 27. – N 6. – P. 1903–1920.
71. Wang, A., Zhou, R., Zhou, L., Sun, K., Jiang, J., Wei, S. Positively charged phthalocyanine-arginine conjugates as efficient photosensitizer for photodynamic therapy // *Bioorg. Med. Chem.* – 2017. – V. 25. – N 5. – P. 1643–1651.
72. Melville, O.A., Lessard, B.H., Bender, T.P. Phthalocyanine-Based Organic Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2015. – V. 7. – N 24. – P. 13105–13118.
73. Bao, Z., Lovinger, A.J., Dodabalapur, A. Organic field-effect transistors with high mobility based on copper phthalocyanine // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – V. 69. – N 20. – P. 3066–3068.

74. Bouvet, M., Guillaud, G., Leroy, A., Maillard, A., Spirkovitch, S., Tournilhac, F.G. Phthalocyanine-based field-effect transistor as ozone sensor // *Sens. Actuators B Chem.* – 2001. – V. 73. – N 1. – P. 63–70.
75. Aziz, T., Sun, Y., Wu, Z.H., Haider, M., Qu, T.Y., Khan, A., Zhen, C., Liu, Q., Cheng, H.M., Sun, D.M. A flexible nickel phthalocyanine resistive random access memory with multi-level data storage capability // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2021. – V. 86. – P. 151–157.
76. Majumdar, H.S., Bandyopadhyay, A., Pal, A.J. Data-storage devices based on layer-by-layer self-assembled films of a phthalocyanine derivative // *Org. Electron.* – 2003. – V. 4. – N 1. – P. 39–44.
77. Wöhrle, D., Schnurpfeil, G., Makarov, S.G., Kazarin, A., Suvorova, O.N. Practical Applications of Phthalocyanines – from Dyes and Pigments to Materials for Optical, Electronic and Photo-electronic Devices // *Macrocyclics.* – 2012. – V. 5. – N 3. – P. 191–202.
78. Claessens, C.G., Hahn, U., Torres, T. Phthalocyanines: From outstanding electronic properties to emerging applications // *Chem. Record.* – 2008. – V. 8. – N 2. – P. 75–97.
79. Simon, J., Sirlin, C. Mesomorphic molecular materials for electronics, optoelectronics, iono-electronics: Octaalkyl-phthalocyanine derivatives // *Pure Appl. Chem.* – 1989. – V. 61. – N 9. – P. 1625–1629.
80. Kadish, K.M., Guillard, R., Smith, K.M. The porphyrin handbook: phthalocyanines: synthesis // *The Porphyrin Handbook* / ed. Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. – Amsterdam: Academic Press, 2012. – V. 15. – P. 365–369.
81. Патент РФ 99125053/04. Способ получения сульфозамещенных фталоцианинов // Патент России № 2181736 С2. 1999. Деркачева, В.М., Важнина, В.А., Кокорева, В.И., Лукьянец, Е.А. Государственный научный центр Российской Федерации "НИОПИК".
82. Sharman, W.M., Van Lier, J.E. Synthesis of Phthalocyanine Precursors // *The Porphyrin Handbook: Phthalocyanines: Synthesis.* – Academic Press, 2003. – V. 15. – P. 1–60.
83. Sommerauer, M., Rager, C., Hanack, M. Separation of 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrasubstituted Phthalocyanines with Newly Developed HPLC Phases // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – V. 118. – N 42. – P. 10085–10093.
84. Sommerauer, M., Rager, C., Hanack, M. Separation of 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrasubstituted Phthalocyanines with Newly Developed HPLC Phases // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – V. 118. – N 42. – P. 10085–10093.
85. Tejerina, L., Martínez-Díaz, M.V., Torres, T. Convergent Strategy for the Regioselective Synthesis of Nonaggregated α -Triaryl- β -carboxy Zinc Phthalocyanines // *Org. Lett.* – 2015. – V. 17. – N 3. – P. 552–555.

86. Bonegardt, D., Klyamer, D., Krasnov, P., Sukhikh, A., Basova, T. Effect of the position of fluorine substituents in tetrasubstituted metal phthalocyanines on their vibrational spectra // *J. Fluor. Chem.* – 2021. – V. 246. – P. 109780.
87. Usoltseva, N., Bykova, V., Kudrik, E., Shaposhnikov, G., Smirnova, A., Ananjeva, G., Nikolaev, I. Induction of Mesomorphic Properties in Non-Mesogenic Octa(decyloxy) phthalocyanines // *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2001. – V. 367. – N 1. – P. 509–516.
88. Kadem, B., Göksel, M., Şenocak, A., Demirbaş, E., Atilla, D., Durmuş, M., Basova, T., Shanmugasundaram, K., Hassan, A. Effect of covalent and non-covalent linking on the structure, optical and electrical properties of novel zinc(II) phthalocyanine functionalized carbon nanomaterials // *Polyhedron.* – 2016. – V. 110. – P. 37–45.
89. Wang, A., Long, L., Zhang, C. Synthesis of unsymmetrical phthalocyanines: a brief overview // *Tetrahedron.* – 2012. – V. 68. – N 11. – P. 2433–2451.
90. Kobayashi, N., Kondo, R., Nakajima, S., Osa, T. New route to unsymmetrical phthalocyanine analogs by the use of structurally distorted subphthalocyanines // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – V. 112. – N 26. – P. 9640–9641.
91. Dabak, S., Gül, A., Bekaroğlu özer. Hexakis(alkylthio)-Substituted Unsymmetrical Phthalocyanines // *Chem. Ber.* – 1994. – V. 127. – N 10. – P. 2009–2012.
92. Chen, M.J., Rathke, J.W., Sinclair, S., Slocum, D.W. Peripherally Substituted Phthalocyanines // *J. Macromol. Sci.Chem. A.* – 1990. – V. 27. – N 9–11. – P. 1415–1430.
93. Leznoff, C.C., McKeown, N.B. Preparation of substituted tetrabenzotriazaporphyrins and a tetranaphthotriazaporphyrin: a route to mono-meso-substituted phthalocyanine analogs // *J. Org. Chem.* – 1990. – V. 55. – N 7. – P. 2186–2190.
94. Leznoff, C.C., Vigh, S., Svirskaya, P.I., Greenberg, S., Drew, D.M., Ben-Hur, E., Rosenthal, I. Synthesis and photocytotoxicity of some new substituted phthalocyanines // *Photochem. Photobiol.* – 1989. – V. 49. – N 3. – P. 279–284.
95. Wöhrle, D., Krawczyk, G. Polymeric bound porphyrines and their precursors, 3. Photoredox properties of combined moieties of porphyrine and phthalocyanine, covalently bound to polystyrene // *Die Makromol. Chem.* – 1986. – V. 187. – N 11. – P. 2535–2544.
96. Hale, P.D., Pietro, W.J., Ratner, M.A., Ellis, D.E., Mark, S T.J. The electronic structure of substituted phthalocyanines: a Hartree-Fock-Slater study of octacyano- and octafluoro-substituted (phthalocyaninato)silicon dihydroxide // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – V. 109. – N 20. – P. 5943–5947.

97. Rajić, N.Z., Stojaković, D.R. Synthesis and Characterization of Some Nitro-Substituted Phthalocyanines of Nickel(II), Cobalt(II) and Copper(II) // *J. Coord. Chem.* – 1989. – V. 19. – N 4. – P. 295–301.
98. Uyeda, N., Kobayashi, T., Suito, E., Harada, Y., Watanabe, M. Molecular image resolution in electron microscopy // *J. Appl. Phys.* – 1972. – V. 43. – N 12. – P. 5181–5189.
99. Matsuda, H., Okada, S., Masaki, A., Nakanishi, H., Suda, Y., Shigehara, K., Yamada, A. Molecular structural view on the large third order nonlinearity of phthalocyanine derivatives // *SPIE Proceedings.* – 1990. – V. 1337. – P. 105–113.
100. Ogunbayo, T.B., Nyokong, T. Photophysical and photochemical properties of Ni(II), Pd(II) and Pt(II) aryloxo and alkylthio derivatised phthalocyanine // *J. Mol. Struct.* – 2010. – V. 973. – N 1–3. – P. 96–103.
101. Qiu, T., Xu, X., Qian, X. Fluorous biphasic oxidation of ethyl benzene and benzyl alcohol catalyzed by perfluoroalkyl phthalocyanine complexes // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2009. – V. 84. – N 7. – P. 1051–1055.
102. Qiu, T., Xu, X., Liu, J., Qian, X. Novel perfluoroalkyl phthalocyanine metal derivatives: Synthesis and photodynamic activities // *Dyes Pigm.* – 2009. – V. 83. – N 1. – P. 127–133.
103. Tylleman, B., Gbabode, G., Amato, C., Buess-Herman, C., Lemaur, V., Cornil, J., Aspe, G.R., Geerts, Y.H., Sergeev, S. Metal-Free Phthalocyanines Bearing Eight Alkylsulfonyl Substituents: Design, Synthesis, Electronic Structure, and Mesomorphism of New Electron-Deficient Mesogens // *Chem. Mater.* – 2009. – V. 21. – N 13. – P. 2789–2797.
104. Grate, J.W., Klusty, M., Barger, W.R., Snow, A.W. Role of selective sorption in chemiresistor sensors for organophosphorus detection // *Anal. Chem.* – 1990. – V. 62. – N 18. – P. 1927–1934.
105. Durmuş, M., Nyokong, T. Synthesis, photophysical and photochemical properties of aryloxy tetra-substituted gallium and indium phthalocyanine derivatives // *Tetrahedron.* – 2007. – V. 63. – N 6. – P. 1385–1394.
106. Barger, W.R., Snow, A.W., Wohltjen, H., Jarvis, N.L. Derivatives of phthalocyanine prepared for deposition as thin films by the Langmuir-Blodgett technique // *Thin Solid Films.* – 1985. – V. 133. – N 1–4. – P. 197–206.
107. Kutzler, F.W., Barger, W.R., Snow, A.W., Wohltjen, H. An investigation of conductivity in metal-substituted phthalocyanine Langmuir-Blodgett films // *Thin Solid Films.* – 1987. – V. 155. – N 1. – P. 1–16.
108. Fogel, Y., Kastler, M., Wang, Z., Andrienko, D., Bodwell, G.J., Müllen, K. Electron-Deficient N-Heteroaromatic Linkers for the Elaboration of Large, Soluble Polycyclic Aromatic

- Hydrocarbons and Their Use in the Synthesis of Some Very Large Transition Metal Complexes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – N 38. – P. 11743–11749.
109. Wöhrle, D., Meyer, G., Wahl, B. Polymere phthalocyanine und ihre vorstufen, 1. Reaktive oktafunktionelle phthalocyanine aus 1,2,4,5-tetracyanbenzol // *Die Makromol. Chem.* – 1980. – V. 181. – N 10. – P. 2127–2135.
110. Kobayashi, N., Lever, A.B.P. Cation or solvent-induced supermolecular phthalocyanine formation: crown ether substituted phthalocyanines // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – V. 109. – N 24. – P. 7433–7441.
111. Sirlin, C., Bosio, L., Simon, J., Ahsen, V., Yilmazer, E., Bekâröglu, Ö. Ion channel containing mesophases: structural characteristics of condensed phases of crown-ether-substituted phthalocyanines // *Chem. Phys. Lett.* – 1987. – V. 139. – N 3–4. – P. 362–364.
112. Durmuş, M., Lebrun, C., Ahsen, V. Synthesis and characterization of novel liquid and liquid crystalline phthalocyanines // *J. Porphyr. Phthalocyanines.* – 2004. – V. 08. – N 10. – P. 1175–1186.
113. Harbeck, S., Göçmen, S., Emirik, F., Öztürk, Z.Z., Ahsen, V., Gürek, A.G. Synthesis of branched alkoxy side chains containing phthalocyanine derivates and their application in mass sensitive QCM sensors // *Sens. Actuators B Chem.* – 2016. – V. 233. – P. 55–62.
114. Duruk, E.G., Yenilmez, H.Y., Altındal, A., Altuntaş Bayır, Z. Microwave-assisted synthesis of novel non-peripherally substituted metallophthalocyanines and their sensing behaviour for a broad range of Lewis bases // *Dalton Trans.* – 2015. – V. 44. – N 21. – P. 10060–10068.
115. Saini, R., Mahajan, A., Bedi, R.K., Aswal, D.K., Debnath, A.K. Solution processed films and nanobelts of substituted zinc phthalocyanine as room temperature ppb level Cl₂ sensors // *Sens. Actuators B Chem.* – 2014. – V. 198. – P. 164–172.
116. Kumawat, L.K., Mergu, N., Singh, A.K., Gupta, V.K. A novel optical sensor for copper ions based on phthalocyanine tetrasulfonic acid // *Sens. Actuators B Chem.* – 2015. – V. 212. – P. 389–394.
117. Spadavecchia, J., Ciccarella, G., Siciliano, P., Capone, S., Rella, R. Spin-coated thin films of metal porphyrin–phthalocyanine blend for an optochemical sensor of alcohol vapours // *Sens. Actuators B Chem.* – 2004. – V. 100. – N 1–2. – P. 88–93.
118. Wang, B., Zuo, X., Wu, Y., Chen, Z., He, C., Duan, W. Comparative gas sensing in copper porphyrin and copper phthalocyanine spin-coating films // *Sens. Actuators B Chem.* – 2011. – V. 152. – N 2. – P. 191–195.

119. Lee, Y.L., Sheu, C.Y., Hsiao, R.H. Gas sensing characteristics of copper phthalocyanine films: effects of film thickness and sensing temperature // *Sens. Actuators B Chem.* – 2004. – V. 99. – N 2–3. – P. 281–287.
120. Dogo, S., Germain, J.P., Maleysson, C., Pauly, A. Interaction of NO₂ with copper phthalocyanine thin films II: Application to gas sensing // *Thin Solid Films.* – 1992. – V. 219. – N 1–2. – P. 251–256.
121. Krichevsky, D.M., Zasedatelev, A. V., Tolbin, A.Y., Luchkin, S.Y., Karpo, A.B., Krasovskii, V.I., Tomilova, L.G. Highly transparent low-symmetry zinc phthalocyanine-based monolayers for NO₂ gas detection // *Thin Solid Films.* – 2017. – V. 642. – P. 295–302.
122. Collins, R.A., Mohammed, K.A. Electrical, structural and gas sensing properties of zinc phthalocyanine thin films // *Thin Solid Films.* – 1986. – V. 145. – N 1. – P. 133–145.
123. Sizun, T., Bouvet, M., Chen, Y., Suisse, J.M., Barochi, G., Rossignol, J. Differential study of substituted and unsubstituted cobalt phthalocyanines for gas sensor applications // *Sens. Actuators B Chem.* – 2011. – V. 159. – N 1. – P. 163–170.
124. Guo, Z., Wang, B., Wang, X., Li, Y., Gai, S., Wu, Y., Cheng, X. A high-sensitive room temperature gas sensor based on cobalt phthalocyanines and reduced graphene oxide nanohybrids for the ppb-levels of ammonia detection // *RSC Adv.* – 2019. – V. 9. – N 64. – P. 37518–37525.
125. Mockert, H., Schmeisser, S., Göpel, W. Lead phthalocyanine (PbPc) as a prototype organic material for gas sensors: comparative electrical and spectroscopic studies to optimize O₂ and NO₂ sensing // *Sens. Actuators B Chem.* – 1989. – V. 19. – N 2. – P. 159–176.
126. Hsieh, J.C., Liu, C.J., Ju, Y.H. Response characteristics of lead phthalocyanine gas sensor: effects of film thickness and crystal morphology // *Thin Solid Films.* – 1998. – V. 322. – N 1–2. – P. 98–103.
127. Crescenzo, D.A., Ettore, V., Fontana, A. Non-covalent and reversible functionalization of carbon nanotubes // *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2014. – V. 5. – P. 1675–1690.
128. Tsai, T.-J., Wang, P.-C. Preparation and characterization of aqueous dispersions based on single-walled carbon nanotubes functionalized with carboxyl anthracenes // 2017 12th International Microsystems, Packaging, Assembly and Circuits Technology Conference (IMPACT). – 2017. – P. 299–302.
129. Zhao, Y.-L., Stoddart, J.F. Noncovalent Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes // *ACC Chem. Res.* – 2009. – V. 42. – N 8. – P. 1161–1171.

130. Li, H., Song, S.I., Song, G.Y., Kim, I.I. Non-covalently functionalized carbon nanostructures for synthesizing carbon-based hybrid nanomaterials // *J. NanoSci. Nanotechnol.* – 2014. – V. 14. – N 2. – P. 1425–1440.
131. Kim, Li, H. Fabrication and Applications of Carbon Nanotube-Based Hybrid Nanomaterials by Means of Non-Covalently Functionalized Carbon Nanotubes // *Carbon Nanotubes* / ed. Bianco S. – Rijeka: IntechOpen, 2011. – P. Ch. 13.
132. Gao, Y., Shi, M., Zhou, R., Xue, C., Wang, M., Chen, H. Solvent-dependent fluorescence property of multi-walled carbon nanotubes noncovalently functionalized by pyrene-derivatized polymer // *Nanotechnol.* – 2009. – V. 20. – N 13. – P. 135705.
133. Petrov P., Stassin F., Pagnouille C., Jérôme* R. Noncovalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes by pyrene containing polymers // *Chem. Comm.* – 2003. – V. 3. – N 23. – P. 2904–2905.
134. Nakashima, N., Tomonari, Y., Murakami, H. Water-Soluble Single-Walled Carbon Nanotubes via Noncovalent Sidewall-Functionalization with a Pyrene-Carrying Ammonium Ion // *Chem Lett.* – 2002. – V. 31. – N 6. – P. 638–639.
135. Choi, J. A study on the effect of pyrene derivatives on the noncovalent sidewall functionalisation of carbon nanotube buckypapers // *Thin Solid Films.* – 2018. – V. 651. – P. 77–84.
136. Dong, M., Guo, J., Wang, Y., Gai, X., Xiong, X., Zeng, J., Wang, Y., Wu, Y. Humic acid non-covalent functionalized multi-walled carbon nanotubes composite membrane and its application for the removal of organic dyes // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2022. – V. 10. – N 2. – P. 107320.
137. Chen, Q., Li, Y., Xiang, D., Zheng, Y., Zhu, W., Zhao, C., Li, H., Han, H., Shen, Y. Enhanced Strain Sensing Performance of Polymer/Carbon Nanotube-Coated Spandex Fibers via Noncovalent Interactions // *Macromol. Mater. Eng.* – 2020. – V. 305. – N 2. – P. 1900525.
138. Du, H., Maimaitiyiming, X., Luo, Y., Obolda, A. A highly sensitive ammonia gas sensor based on non-covalent functionalized single-walled carbon nanotubes with Schiff Base polyphenylene polymer // *Sens. Actuators B Chem.* – 2023. – V. 394. – P. 134426.
139. Sun, Q., Wu, Z., Cao, Y., Guo, J., Long, M., Duan, H., Jia, D. Chemiresistive sensor arrays based on noncovalently functionalized multi-walled carbon nanotubes for ozone detection // *Sens. Actuators B Chem.* – 2019. – V. 297. – P. 126689.
140. Murakami, H., Nomura, T., Nakashima, N. Noncovalent porphyrin-functionalized single-walled carbon nanotubes in solution and the formation of porphyrin–nanotube nanocomposites // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – V. 378. – N 5–6. – P. 481–485.

141. Cheng, F., Adronov, A. Noncovalent Functionalization and Solubilization of Carbon Nanotubes by Using a Conjugated Zn–Porphyrin Polymer // *Chem. Eur. J.* – 2006. – V. 12. – N 19. – P. 5053–5059.
142. Satake, A., Miyajima, Y., Kobuke, Y. Porphyrin–Carbon Nanotube Composites Formed by Noncovalent Polymer Wrapping // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17. – N 4. – P. 716–724.
143. Liu, S.F., Moh, L.C.H., Swager, T.M. Single-Walled Carbon Nanotube–Metalloporphyrin Chemiresistive Gas Sensor Arrays for Volatile Organic Compounds // *Chem. Mater.* – 2015. – V. 27. – N 10. – P. 3560–3563.
144. Ozden, S., Narayanan, T.N., Tiwary, C.S., Dong, P., Hart, A.H.C., Vajtai, R., Ajayan, P.M. 3D macroporous solids from chemically cross-linked carbon nanotubes // *Small.* – Wiley-VCH Verlag, 2015. – V. 11. – N 6. – P. 688–693.
145. Romo-Herrera, J.M., Terrones, M., Terrones, H., Dag, S., Meunier, V. Covalent 2D and 3D Networks from 1D Nanostructures: Designing New Materials // *Nano Lett.* – 2007. – V. 7. – N 3. – P. 570–576.
146. Palma, M., Wang, W., Penzo, E., Brathwaite, J., Zheng, M., Hone, J., Nuckolls, C., Wind, S.J. Controlled Formation of Carbon Nanotube Junctions via Linker-Induced Assembly in Aqueous Solution // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – N 23. – P. 8440–8443.
147. Chiu, P.W., Duesberg, G.S., Dettlaff-Weglikowska, U., Roth, S. Interconnection of carbon nanotubes by chemical functionalization // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – V. 80. – N 20. – P. 3811–3813.
148. Yadav, M., Singh, K.D., Yadav, K.D., Sonkar, K.P., Gupta, R., Ganesan, V. Enhanced Four-Electron Selective Oxygen Reduction Reaction at Carbon-Nanotube-Supported Sulfonic-Acid-Functionalized Copper Phthalocyanine // *Chem. Phys. Chem.* – 2023. – V. 24. – N 19. – P. e202300117.
149. Chen, J., Zhu, M., Li, J., Xu, J., Han, Y.-F. Structure–Activity Relationship of the Polymerized Cobalt Phthalocyanines for Electrocatalytic Carbon Dioxide Reduction // *J. Phys. Chem. C.* – 2020. – V. 124. – N 30. – P. 16501–16507.
150. Benko, A., Duch, J., Gajewska, M., Marzec, M., Bernasik, A., Nocuń, M., Piskorz, W., Kotarba, A. Covalently bonded surface functional groups on carbon nanotubes: from molecular modeling to practical applications // *Nanoscale.* – 2021. – V. 13. – N 22. – P. 10152–10166.
151. Kareem, M.M., Kadem, B.Y., Mohammad, E.J., Atiyah, A.J. Synthesis, Characterization and Gas Sensor Application of New Composite Based on MWCNTs:CoPc:Metal Oxide // *Baghdad Sci. J.* – 2021. – V. 18. – N 2. – P. 0384.

152. Liu, Z., Zhang, R., Xu, F., Gao, Y., Zhao, J. Structure and electrochemical performance of LiFePO₄ cathode materials modified with carbon coating and metal doping // *J. Solid State Electr.* – 2022. – V. 26. – N 8. – P. 1655–1665.
153. Vasilevsky, P.N., Savelyev, M.S., Tolbin, A.Yu., Kuksin, A. V, Vasilevskaya, Y.O., Orlov, A.P., Shaman Y.P., Dudin A.A., Pavlov, A.A., Gerasimenko, A.Yu. Nonlinear Optical Response of Dispersed Medium Based on Conjugates Single-Walled Carbon Nanotubes with Phthalocyanines // *Photonics.* – 2023. – V. 10. – N 5.
154. Guan, J.F., Zou, J., Liu, Y.P., Jiang, X.Y., Yu, J.G. Hybrid carbon nanotubes modified glassy carbon electrode for selective, sensitive and simultaneous detection of dopamine and uric acid // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2020. – V. 201. – P. 110872.
155. Jia, Y., Yu, K., Qian, K. Facile approach to prepare multi-walled carbon nanotubes/graphene nanoplatelets hybrid materials // *Nanoscale Res. Lett.* – 2013. – V. 8. – N 1. – P. 243.
156. Bikiaris, D., Vassiliou, A., Chrissafis, K., Paraskevopoulos, K.M., Jannakoudakis, A., Docoslis, A. Effect of acid treated multi-walled carbon nanotubes on the mechanical, permeability, thermal properties and thermo-oxidative stability of isotactic polypropylene // *Polym. Degrad. Stab.* – 2008. – V. 93. – N 5. – P. 952–967.
157. Holzinger, M., Abraham, J., Whelan, P., Graupner, R., Ley, L., Hennrich, F., Kappes, M., Hirsch, A. Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with (R-)Oxycarbonyl Nitrenes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – N 28. – P. 8566–8580.
158. Georgakilas, V., Kordatos, K., Prato, M., Guldi, D.M., Holzinger, M., Hirsch, A. Organic Functionalization of Carbon Nanotubes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – N 5. – P. 760–761.
159. Ellison, M.D., Gasda, P.J. Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with 1,4-Benzenediamine Using a Diazonium Reaction // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112. – N 3. – P. 738–740.
160. Kooi, S.E., Schlecht, U., Burghard, M., Kern, K. Electrochemical Modification of Single Carbon Nanotubes // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2002. – V. 41. – N 8. – P. 1353–1355.
161. Leinonen, H., Lajunen, M. Direct functionalization of pristine single-walled carbon nanotubes by diazonium-based method with various five-membered S- or N- heteroaromatic amines // *J. Nanoparticle Res.* – 2012. – V. 14. – N 9. – P. 1064.
162. Barrejón, M., Arellano, L.M., D'Souza, F., Langa, F. Bidirectional charge-transfer behavior in carbon-based hybrid nanomaterials // *Nanoscale.* – 2019. – V. 11. – N 32. – P. 14978–14992.

163. Köksoy, B., Akyüz, D., Şenocak, A., Durmuş, M., Demirbas, E. Sensitive, simple and fast voltammetric determination of pesticides in juice samples by novel BODIPY-phthalocyanine-SWCNT hybrid platform // *Food Chem. Toxicol.* – 2021. – V. 147. – P. 111886.
164. Köksoy, B., Akyüz, D., Şenocak, A., Durmuş, M., Demirbaş, E. Novel SWCNT-hybrid nanomaterial functionalized with subphthalocyanine substituted asymmetrical zinc (II) phthalocyanine conjugate: Design, synthesis, characterization and sensor properties for pesticides // *Sens. Actuators B Chem.* – 2021. – V. 329. – P. 129198.
165. Desmecht, A., Hermans, S., Riant, O. Versatile Two-Step Functionalization of Nanocarbons: Grafting of Propargylic Groups and Click Post-Functionalization // *Chem. Open.* – 2017. – V. 6. – N 2. – P. 231–235.
166. Bekyarova, E., Davis, M., Burch, T., Itkis, M.E., Zhao, B., Sunshine, S., Haddon, R.C. Chemically Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes as Ammonia Sensors // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – N 51. – P. 19717–19720.
167. Zhang, T., Nix, M.B., Yoo, B.-Y., Deshusses, M.A., Myung, N.V. Electrochemically Functionalized Single-Walled Carbon Nanotube Gas Sensor // *Electroanal.* – 2006. – V. 18. – N 12. – P. 1153–1158.
168. Wang, F., Swager, T.M. Diverse Chemiresistors Based upon Covalently Modified Multiwalled Carbon Nanotubes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – N 29. – P. 11181–11193.
169. Shan, C., Zhao, W., Lu, X.L., O'Brien, D.J., Li, Y., Cao, Z., Elias, A.L., Cruz-Silva, R., Terrones, M., Wei, B., Suhr, J. Three-Dimensional Nitrogen-Doped Multiwall Carbon Nanotube Sponges with Tunable Properties // *Nano Lett.* – 2013. – V. 13. – N 11. – P. 5514–5520.
170. Hashim, D.P., Narayanan, N.T., Romo-Herrera, J.M., Cullen, D.A., Hahm, M.G., Lezzi, P., Suttle, J.R., Kelkhoff, D., Muñoz-Sandoval, E., Ganguli, S., Roy, A.K., Smith, D.J., Vajtai, R., Sumpter, B.G., Meunier, V., Terrones, H., Terrones, M., Ajayan, P.M. Covalently bonded three-dimensional carbon nanotube solids via boron induced nanojunctions // *Sci. Rep.* – 2012. – V. 2. – N 1. – P. 363.
171. Xie, B., Liu, Y., Ding, Y., Zheng, Q., Xu, Z. Mechanics of carbon nanotube networks: microstructural evolution and optimal design // *Soft. Matter.* – 2011. – V. 7. – N 21. – P. 10039–10047.
172. Leonard, A.D., Hudson, J.L., Fan, H., Booker, R., Simpson, L.J., O'Neill, K.J., Parilla, P.A., Heben, M.J., Pasquali, M., Kittrell, C., Tour, J.M. Nanoengineered carbon scaffolds for hydrogen storage // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – N 2. – P. 723–728.

173. Lepró, X., Vega-Cantú, Y., Rodríguez-Macías, F.J., Bando, Y., Golberg, D., Terrones, M. Production and Characterization of Coaxial Nanotube Junctions and Networks of CN_x/CNT // *Nano Lett.* – 2007. – V. 7. – N 8. – P. 2220–2226.
174. Ting, J.M., Li, T.P., Chang, C.C. Carbon nanotubes with 2D and 3D multiple junctions // *Carbon N Y.* – 2004. – V. 42. – N 14. – P. 2997–3002.
175. Suslova, E. V., Epishev, V. V., Maksimov, S. V., Maslakov, K.I., Isaikina, O.Y., Savilov, S. V. Gas-Phase Oxidation of Spark Plasma Sintered Products of Covalently Crosslinked Carbon Nanotubes // *Russian J. Phys. Chem. A.* – 2021. – V. 95. – N 7. – P. 1402–1410.
176. Abousalman-Rezvani, Z., Eskandari, P., Roghani-Mamaqani, H., Salami-Kalajahi, M. Functionalization of carbon nanotubes by combination of controlled radical polymerization and “grafting to” method // *Adv. Colloid. Interface Sci.* – 2020. – V. 278. – P. 102126.
177. Yuen, S.-M., Ma, C.-C.M., Chiang, C.-L., Teng, C.-C., Yu, Y.-H. Poly(vinyltriethoxysilane) modified MWCNT/polyimide nanocomposites—Preparation, morphological, mechanical, and electrical properties // *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* – V. 46. – N 3. – P. 803–816.
178. Mugadza, T., Nyokong, T. Covalent linking of ethylene amine functionalized single-walled carbon nanotubes to cobalt (II) tetracarboxyl-phthalocyanines for use in electrocatalysis // *Synth. Met.* – 2010. – V. 160. – N 19–20. – P. 2089–2098.
179. Ni, Y., Han, H., Volz, S., Dumitrică, T. Nanoscale Azide Polymer Functionalization: A Robust Solution for Suppressing the Carbon Nanotube-Polymer Matrix Thermal Interface Resistance // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – V. 119. – N 22. – P. 12193–12198.
180. Mugadza, T., Nyokong, T. Synthesis and characterization of electrocatalytic conjugates of tetraamino cobalt (II) phthalocyanine and single wall carbon nanotubes // *Electrochim. Acta.* – 2009. – V. 54. – N 26. – P. 6347–6353.
181. Kakade, B.A., Pillai, V.K. An efficient route towards the covalent functionalization of single walled carbon nanotubes // *Appl. Surf. Sci.* – 2008. – V. 254. – N 16. – P. 4936–4943.
182. Hajipour, A.R., Khorsandi, Z. Efficient Suzuki and Sonogashira coupling reactions catalyzed by Pd/DNA@MWCNTs in green solvents and under mild conditions // *Nanochem. Res.* – 2019. – V. 4. – N 2. – P. 132–139.
183. Zhang, J., Jiang, D. Interconnected multi-walled carbon nanotubes reinforced polymer-matrix composites // *Compos. Sci. Technol.* – 2011. – V. 71. – N 4. – P. 466–470.
184. Kumar, R., Rao, C.N.R. Assemblies of single-walled carbon nanotubes generated by covalent cross-linking with organic linkers // *J. Mater. Chem. A Mater.* – 2015. – V. 3. – N 13. – P. 6747–6750.

185. Şenocak, A., Göl, C., Basova, T. V., Demirbaş, E., Durmuş, M., Al-Sagur, H., Kadem, B., Hassan, A. Preparation of single walled carbon nanotube-pyrene 3D hybrid nanomaterial and its sensor response to ammonia // *Sens. Actuators B Chem.* – 2018. – V. 256. – P. 853–860.
186. Şenocak, A., Köksoy, B., Akyüz, D., Koca, A., Klyamer, D., Basova, T., Demirbaş, E., Durmuş, M. Highly selective and ultra-sensitive electrochemical sensor behavior of 3D SWCNT-BODIPY hybrid material for eserine detection // *Biosens. Bioelectron.* – 2019. – V. 128. – P. 144–150.
187. Mugadza, T., Nyokong, T. Electrochemical, microscopic and spectroscopic characterization of benzene diamine functionalized single walled carbon nanotube-cobalt (II) tetracarboxy-phthalocyanine conjugates // *J. Colloid. Interface Sci.* – 2011. – V. 354. – N 2. – P. 437–447.
188. Cai, S., Wang, R., Yourey, W.M., Li J., Zhang, H., Tang, H. An efficient bifunctional electrocatalyst derived from layer-by-layer self-assembly of a three-dimensional porous Co-N-C@graphene // *Beijing Sci. Bull.* – 2019. – V. 64. – N 14. – P. 968–975.
189. Bouanis, F.Z., Bensifia, M., Florea, I., Mahouche-chergui, S., Carbonnier, B., Grande, D., Léonard, C., Yassar, A., Pribat, D. Non-covalent functionalization of single walled carbon nanotubes with Fe-/Co-porphyrin and Co-phthalocyanine for field-effect transistor applications // *Org. Electron.* – 2021. – V. 96.
190. Nazeri, M.T., Javanbakht, S., Ramezani, M., Shaabani, A. A facile and green synthesis of cobalt phthalocyanine-conjugated multiwall carbon nanotube by the Ugi reaction: As an efficient CO₂ fixation catalyst // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* – 2022. – V. 136. – P. 104428.
191. Xu, H., Cai, H., Cui, L., Yu, L., Gao, R., Shi, C. Molecular modulating of cobalt phthalocyanines on aminofunctionalized carbon nanotubes for enhanced electrocatalytic CO₂ conversion // *Nano Res.* – 2022. – V. 16. – P. 3649–3657.
192. Chidawanyika, W., Nyokong, T. Characterization of amine-functionalized single-walled carbon nanotube-low symmetry phthalocyanine conjugates // *Carbon N Y.* – 2010. – V. 48. – N 10. – P. 2831–2838.
193. Karousis, N., Tagmatarchis, N., Tasis, D. Current Progress on the Chemical Modification of Carbon Nanotubes // *Chem. Rev.* – 2010. – V. 110. – N 9. – P. 5366–5397.
194. Li, X., Xu, W., Zhang, Y., Xu, D., Wang, G., Jiang, Z. Chemical grafting of multi-walled carbon nanotubes on metal phthalocyanines for the preparation of nanocomposites with high dielectric constant and low dielectric loss for energy storage application // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5. – N 64. – P. 51542–51548.

195. Xiong, L., Fu, X., Zhou, Y., Nian, P., Wang, Z., Yue, Q. Precise Site-Hydrophobicity Modulation for Boosting High-Performance CO₂ Electroreduction // *ACS Catal.* – 2023. – V. 13. – N 10. – P. 6652–6660.
196. Zhu, M., Chen, J., Huang, L., Ye, R., Xu, J., Han, Y.-F. Covalently Grafting Cobalt Porphyrin onto Carbon Nanotubes for Efficient CO₂ Electroreduction // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2019. – V. 58. – N 20. – P. 6595–6599.
197. Arellano, L.M., Martín-Gomis, L., Gobeze, H.B., Barrejón, M., Molina, D., Gómez-Escalonilla, M.J., Fierro, J.L.G., Zhang, M., Yudasaka, M., Iijima, S., D'Souza, F., Langa, F., Sastre-Santos, Á. Peripheral versus axial substituted phthalocyanine-double-walled carbon nanotube hybrids as light harvesting systems // *J. Mater. Chem. C Mater.* – 2015. – V. 3. – N 39. – P. 10215–10224.
198. Campidelli, S., Ballesteros, B., Filoramo, A., Díaz, D.D., De, La Torre, G., Torres, T., Rahman, G.M.A., Ehli, C., Kiessling, D., Werner, F., Sgobba, V., Guldi, D.M., Cioffi, C., Prato, M., Bourgoin, J.P. Facile decoration of functionalized single-wall carbon nanotubes with phthalocyanines via “click chemistry” // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – N 34. – P. 11503–11509.
199. Polyakov, M.S., Basova, T. V., Göksel, M., Şenocak, A., Demirbaş, E., Durmuş, M., Kadem, B., Hassan, A. Effect of covalent and non-covalent linking of zinc(II) phthalocyanine functionalised carbon nanomaterials on the sensor response to ammonia // *Synth. Met.* – 2017. – V. 227. – P. 78–86.
200. Fan, H., Cheng, Y., Gu, C., Zhou, K. A novel gas sensor of formaldehyde and ammonia based on cross sensitivity of cataluminescence on nano-Ti₃SnLa₂O₁₁ // *Sens. Actuators B Chem.* – 2016. – V. 223. – P. 921–926.
201. Gardner, R. Use of the Reciprocal Calculation Procedure for Setting Workplace Emergency Action Levels for Hydrocarbon Mixtures and their Relationship to Lower Explosive Limits // *Ann. Occup. Hyg.* – 2012. – V. 56. – N 3. – P. 326–339.
202. Milby, T.H., Baselt, R.C. Hydrogen sulfide poisoning: Clarification of some controversial issues // *Am. J. Ind. Med.* – 1999. – V. 35. – N 2. – P. 192–195.
203. Mahajan, S., Jagtap, S. Nanomaterials-Based Resistive Sensors for Detection of Environmentally Hazardous H₂S Gas // *J. Electron. Mater.* – 2021. – V. 50. – N 5. – P. 2531–2555.
204. Kumar, V., Majhi, S.M., Kim, K.H., Kim, H.W., Kwon, E.E. Advances in In₂O₃-based materials for the development of hydrogen sulfide sensors // *Chem. Eng. J.* –, 2021. – V. 404. – P. 126472.

205. ГОСТ 12.1.005-88. Межгосударственный стандарт. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. и введен в действие Постановлением Госстандарта СССР от 29.09.1988 N 3388: введен впервые : дата введения 1989-01-01 / подготовлен министерством здравоохранения СССР, Всесоюзным Центральным Советом Профессиональных Союзов. — ред. от 20.06.2000.
206. Wang, B., Wang, X., Guo, Z.J., Gai, S., Li, Y., Wu, Y. A highly sensitive ppb-level H₂S gas sensor based on fluorophenoxy-substituted phthalocyanine cobalt/rGO hybrids at room temperature // *RSC Adv.* – 2021. – V. 11. – N 11. – P. 5993–6001.
207. Rydosz, A. Sensors for Enhanced Detection of Acetone as a Potential Tool for Noninvasive Diabetes Monitoring // *Sensors.* – 2018. – V. 18. – N 7.
208. Saasa, V., Malwela, T., Beukes, M., Mokgotho, M., Liu, C.-P., Mwakikunga, B. Sensing Technologies for Detection of Acetone in Human Breath for Diabetes Diagnosis and Monitoring // *Diagnostics.* – 2018. – V. 8. – N 1.
209. Kim, K.H., Jahan, S.A., Kabir, E. A review of breath analysis for diagnosis of human health // *TrAC, Trends Anal. Chem.* – 2012. – V. 33. – P. 1–8.
210. Brannelly, N.T., Hamilton-Shield, J.P., Killard, A.J. The Measurement of Ammonia in Human Breath and its Potential in Clinical Diagnostics // *Crit. Rev. Anal. Chem.* – 2016. – V. 46. – N 6. – P. 490–501.
211. Suzuki, Y., Saito, J., Munakata, M., Shibata, Y. Hydrogen sulfide as a novel biomarker of asthma and chronic obstructive pulmonary disease // *Allergol. Int.* – 2021. – V. 70. – N 2. – P. 181–189.
212. Zhang, J., Wang, X., Chen, Y., Yao, W. Correlation between levels of exhaled hydrogen sulfide and airway inflammatory phenotype in patients with chronic persistent asthma // *Respirology.* – 2014. – V.19. – N 8. – P. 1165-1169.
213. Chung, K.F. Hydrogen sulfide as a potential biomarker of asthma // *Expert. Rev. Respir. Med.* – 2014. – V. 8. – N 1. – P. 5–13.
214. Fowler, H., Pichetshote, N., Hosseini, A., Takakura, W.R., Sedighi, R., Chang, C., Pimentel, M., Mathur, R., Rezaie, A., Joelson, A.M., Molinsky, R., Lebwohl, B. Therapy of inflammatory bowel disease // *Gastroenterology.* – 2000. – V. 118. – N 2. – P. 68–82.
215. Nakhleh, M.K., Quatredeniens, M., Haick, H. Detection of halitosis in breath: Between the past, present, and future // *Oral Dis.* – 2018. – V. 24. – N 5. – P. 685–695.
216. Kumar, D., Jha, P., Chouksey, A., Rawat, J.S.B.S., Tandon, R.P., Chaudhury, P.K. 4-(Hexafluoro-2-hydroxy isopropyl)aniline functionalized highly sensitive flexible SWCNT

- sensor for detection of nerve agent simulant dimethyl methylphosphonate // *Mater. Chem. Phys.* – 2016. – V. 181. – P. 487–494.
217. Gorshkova, A., Gorshkov, M., Tripathi, N., Tukmakov, K., Podlipnov, V., Artemyev, D., Mishra, P., Pavelyev, V., Platonov, V., Djuzhev, N.A. Enhancement in NO₂ sensing properties of SWNTs: A detailed analysis on functionalization of SWNTs with Z-Gly-OH // *J. Mat. Sci.: Mater. Electron.* – 2023. – V. 34. – N 2. – P. 102.
218. Wang, Z., Chang, J., Zhi, H., Li, C., Feng, L. A PDA functionalized CNT/PANI self-powered sensing system for meat spoilage biomarker NH₃ monitoring // *Sens. Actuators B Chem.* – 2022. – V. 356. – P. 131292.
219. Bensghaïer, A., Kaur, N., Fourati, N., Zerrouki, C., Lamouri, A., Beji, M., Mahajan, A., Chehimi, M.M. Diazonium chemistry for making highly selective and sensitive CNT-Neutral Red hybrid-based chemiresistive acetone sensors // *Vacuum.* – 2018. – V. 155. – P. 656–661.
220. Penza, M., Alvisi, M., Rossi, R., Serra, E., Paolesse, R., D'Amico, A., Natale, C. Di. Carbon nanotube films as a platform to transduce molecular recognition events in metalloporphyrins // *Nanotechnol.* – 2011. – V. 22. – N 12. – P. 125502.
221. Dong, Z., Kong, X., Wu, Y., Zhang, J., Chen, Y. High-sensitive room-temperature NO₂ sensor based on a soluble n-type phthalocyanine semiconductor // *Inorg. Chem. Commun.* – 2017. – V. 77. – P. 18–22.
222. Brunet, J., Pauly, A., Varenne, C., Lauron, B. On-board phthalocyanine gas sensor microsystem dedicated to the monitoring of oxidizing gases level in passenger compartments // *Sens. Actuators B Chem.* – 2008. – V. 130. – N 2. – P. 908–916.
223. Gai, S., Wang, B., Wang, X., Zhang, R., Miao, S., Wu, Y. Ultrafast NH₃ gas sensor based on phthalocyanine-optimized non-covalent hybrid of carbon nanotubes with pyrrole // *Sens. Actuators B Chem.* – 2022. – V. 357. – P. 131352.
224. Freddi, S., Marzuoli, C., Pagliara, S., Drera, G., Sangaletti, L. Targeting biomarkers in the gas phase through a chemoresistive electronic nose based on graphene functionalized with metal phthalocyanines // *RSC Adv.* – 2023. – V. 13. – N 1. – P. 251–263.
225. Prasongkit, J., Tangsukworakhun, S., Jaisutti, R., Osotchan, T. Highly sensitive and selective sensing of acetone and hydrogen sulfide using metal phthalocyanine – carbon nanotube hybrids // *Appl. Surf. Sci.* – 2020. – V. 532. – P. 147314.
226. Su, H.C., Tran, T.T., Bosze, W., Myung, N. V. Chemiresistive sensor arrays for detection of air pollutants based on carbon nanotubes functionalized with porphyrin and phthalocyanine derivatives // *Sens. Actuators Rep.* – 2020. – V. 2. – N 1. – P. 100011.

227. Sharma, A.K., Debnath, A.K., Aswal, D.K., Mahajan, A. Room temperature ppb level detection of chlorine using peripherally alkoxy substituted phthalocyanine/SWCNTs based chemiresistive sensors // *Sens. Actuators B Chem.* – 2022. – V. 350. – P. 130870.
228. Pauly, A., Brunet, J., Varenne, C., Ndiaye, A.L. Insight in the interaction mechanisms between functionalized CNTs and BTX vapors in gas sensors: Are the functional peripheral groups the key for selectivity? // *Sens. Actuators B Chem.* – 2019. – V. 298. – P. 126768.
229. Saxena, S., Srivastava, A.K., Srivastava, R., Kheraj, V. Metal-Phthalocyanine Functionalized CNTs Sensor for Chloroform Series // *European Journal of Engineering Science. and Technology.* – 2019. – V. 2. – N 3. – P. 70–80.
230. Wang, Y., Hu, N., Zhou, Z., Xu, D., Wang, Z., Yang, Z., Wei, H., Kong, E.S.W., Zhang, Y. Single-walled carbon nanotube/cobalt phthalocyanine derivative hybrid material: Preparation, characterization and its gas sensing properties // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21. – N 11. – P. 3779–3787.
231. Verma, A.L., Saxena, S., Saini, G.S.S., Gaur, V., Jain, V.K. Hydrogen peroxide vapor sensor using metal-phthalocyanine functionalized carbon nanotubes // *Thin Solid Films.* – 2011. – V. 519. – N 22. – P. 8144–8148.
232. Wang, B., Zhou, X., Wu, Y., Chen, Z., He, C. Lead phthalocyanine modified carbon nanotubes with enhanced NH₃ sensing performance // *Sens. Actuators B Chem.* – 2012. – V. 171–172. – P. 398–404.
233. Wu, H., Chen, Z., Zhang, J., Wu, F., He, C., Wang, B., Wu, Y., Ren, Z. Stably dispersed carbon nanotubes covalently bonded to phthalocyanine cobalt(II) for ppb-level H₂S sensing at room temperature // *J. Mater. Chem. A Mater.* – 2016. – V. 4. – N 3. – P. 1096–1104.
234. Kaya, E.N., Basova, T., Polyakov, M., Durmuş, M., Kadem, B., Hassan, A. Hybrid materials of pyrene substituted phthalocyanines with single-walled carbon nanotubes: structure and sensing properties // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5. – N 111. – P. 91855–91862.
235. Polyakov, M.S., Basova, T. V. Hybrid materials of zinc(II) tetra-tert-butylphthalocyanine and zinc(II) tetra-tert-butylphthalocyanine with single walled carbon nanotubes: Structure and sensing properties // *Macroheterocycles.* – 2017. – V. 10. – N 1. – P. 31–36.
236. Bolivar-Pineda, L.M., Basiuk, V.A. Interactions of metal phthalocyanines with Stone-Wales defects on single-walled carbon nanotubes: A theoretical study // *J. Appl. Phys.* – 2020. – V. 127. – N 2. – P. 025302.

237. Basiuk, V.A., Chávez-Colorado, E. Adsorption of free-base phthalocyanine on Stone-Wales defect-containing carbon nanotubes: A DFT study // *Diam. Relat. Mater.* – 2019. – V. 97. – P. 107443.
238. Rushi, A., Datta, K., Ghosh, P., Mulchandani, A., Shirsat, M. Tuning Coating Thickness of Iron Tetraphenyl Porphyrin on Single Walled Carbon Nanotubes by Annealing: Effect on Benzene Sensing Performance // *Phys. Status Solidi A.* – 2018. – V. 215. – N 18. – P. 1700956.
239. Bartelmess, J., Ballesteros, B., de la Torre, G., Kiessling, D., Campidelli, S., Prato, M., Torres, T., Guldi, D.M. Phthalocyanine–Pyrene Conjugates: A Powerful Approach toward Carbon Nanotube Solar Cells // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – N 45. – P. 16202–16211.
240. Kaya, E.N., Tuncel, S., Basova, T. V., Banimuslem, H., Hassan, A., Gürek, A.G., Ahsen, V., Durmuş, M. Effect of pyrene substitution on the formation and sensor properties of phthalocyanine-single walled carbon nanotube hybrids // *Sens. Actuators B Chem.* – 2014. – V. 199. – P. 277–283.
241. Li, Y., Wang, B., Yu, Z., Zhou, X., Kang, D., Wu, Y., Chen, Z., He, C., Zhou, X. The effects of central metals on ammonia sensing of metallophthalocyanines covalently bonded to graphene oxide hybrids // *RSC Adv.* – 2017. – V. 7. – N 54. – P. 34215–34225.
242. Li, X., Wang, B., Wang, X., Zhou, X., Chen, Z., He, C., Yu, Z., Wu, Y. Enhanced NH₃ Sensitivity of Reduced Graphene Oxide Modified by Tetra- α -Isopentyloxymetallophthalocyanine Derivatives // *Nanoscale Res. Lett.* – Springer New York LLC, 2015. – V. 10. – N 1.
243. Dehsari, H.S., Gavgani, J.N., Hasani, A., Mahyari, M., Shalamzari, E.K., Salehi, A., Taromi, F.A. Copper(II) phthalocyanine supported on a three-dimensional nitrogen-doped graphene/PEDOT-PSS nanocomposite as a highly selective and sensitive sensor for ammonia detection at room temperature // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5. – N 97. – P. 79729–79737.
244. Wang, B., Wu, Y., Wang, X., Chen, Z., He, C. Copper phthalocyanine noncovalent functionalized single-walled carbon nanotube with enhanced NH₃ sensing performance // *Sens. Actuators B Chem.* – 2014. – V. 190. – P. 157–164.
245. Kang, D., Wang, B., Wang, X., Li, Y., Chen, Z., He, C., Wu, Y. Stably dispersed metallophthalocyanine noncovalently bonded to multiwalled carbon nanotubes for ammonia sensing at room temperature // *Sens. Actuators B Chem.* – 2017. – V. 246. – P. 262–270.
246. Ma, J., Fan, H., Li, Z., Jia, Y., Yadav, A.K., Dong, G., Wang, W., Dong, W., Wang, S. Multi-walled carbon nanotubes/polyaniline on the ethylenediamine modified polyethylene

- terephthalate fibers for a flexible room temperature ammonia gas sensor with high responses // *Sens. Actuators B Chem.* – 2021. – V. 334. – P. 129677.
247. Bezdek, M.J., Luo, S.-X.L., Liu, R.Y., He, Q., Swager, T.M. Trace Hydrogen Sulfide Sensing Inspired by Polyoxometalate-Mediated Aerobic Oxidation // *ACS Cent. Sci.* – 2021. – V. 7. – N 9. – P. 1572–1580.
248. Ovsianytskyi, O., Nam, Y.S., Tsymbalenko, O., Lan, P.T., Moon, M.W., Lee, K.B. Highly sensitive chemiresistive H₂S gas sensor based on graphene decorated with Ag nanoparticles and charged impurities // *Sens. Actuators B Chem.* – 2018. – V. 257. – P. 278–285.
249. Panes-Ruiz, A.L., Riemenschneider, L., Moner, Al Chawa, M., Löffler, M., Rellinghaus, B., Tetzlaff, R., Bezugly, V., Ibarlucea, B., Cuniberti, G. Selective and self-validating breath-level detection of hydrogen sulfide in humid air by gold nanoparticle-functionalized nanotube arrays // *Nano Res.* – 2022. – V. 15. – N 3. – P. 2512–2521.
250. Lucci, M., Toschi, F., Guglielmotti, V., Orlanducci, S., Terranova, M.L. Role of the Material Electrodes on Resistive Behaviour of Carbon Nanotube-Based Gas Sensors for H₂S Detection // *J. Sens.* – 2012. – V. 2012.
251. Shi, J., Cheng, Z., Gao, L., Zhang, Y., Xu, J., Zhao, H. Facile synthesis of reduced graphene oxide/hexagonal WO₃ nanosheets composites with enhanced H₂S sensing properties // *Sens. Actuators B Chem.* – 2016. – V. 230. – P. 736–745.
252. Zhao, Y., Zhang, J., Wang, Y., Chen, Z. A Highly Sensitive and Room Temperature CNTs/SnO₂/CuO Sensor for H₂S Gas Sensing Applications // *Nanoscale Res. Lett.* – Springer, 2020. – V. 15. – N 1.
253. Bottari, G., De La Torre, G., Torres, T. Phthalocyanine-nanocarbon ensembles: From discrete molecular and supramolecular systems to hybrid nanomaterials // *ACC Chem. Res.* – 2015. – V. 48. – N 4. – P. 900–910.
254. Wang, J., Hu, Z., Xu, J., Zhao, Y. Therapeutic applications of low-toxicity spherical nanocarbon materials // *NPG Asia Mater.* – 2014. – V. 6. – N 2. – P. e84–e84.
255. Mendoza-Domínguez, C.U., Basiuk, V.A. Adsorption of yttrium bisphthalocyanine on pristine and defect-containing graphene models: A DFT study // *Diam. Relat. Mater.* – 2022. – V. 126. – P. 109051.
256. Basiuk, E. V., Huerta, L., Basiuk, V.A. Noncovalent bonding of 3d metal(II) phthalocyanines with single-walled carbon nanotubes: A combined DFT and XPS study // *Appl. Surf. Sci.* – 2019. – V. 470. – P. 622–630.

257. Ridhi, R., Neeru, Gautam S., Saini G.S.S., Tripathi S.K., Rawat J.S., Jha P. Study of the effect of orbital on interaction behaviour of SWCNT- metal phthalocyanines composites with ammonia gas // *Sens. Actuators B Chem.* – 2021. – V. 337. – P. 129767.
258. Nikolic, M.V., Milovanovic, V., Vasiljevic, Z.Z., Stamenkovic, Z. Semiconductor Gas Sensors: Materials, Technology, Design, and Application // *Sensors.* – 2020. – V. 20. – N 22. – P. 6694.
259. Dasari, B.S., Taube, W.R., Agarwal, P.B., Rajput, M., Kumar, A., Akhtar, J. Room Temperature Single Walled Carbon Nanotubes (SWCNT) Chemiresistive Ammonia Gas Sensor // *Sensors & Transducers J.* – 2015. – V. 190. – N 7. – P. 24-30.
260. Simon, J., André, J.-J., Lehn, J.M., Rees, Ch.W. Metallophthalocyanines // *Molecular Semiconductors: Photoelectrical Properties and Solar Cells* / ed. Simon J., André J.-J., Lehn J.M., Rees Ch.W. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1985. – P. 73–149.
261. Sadaoka, Y., Sakai, Y. Effect of purification on frequency dependence of the electrical properties of copper phthalocyanine discs // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2.* – 1976. – V. 72. – N 0. – P. 379–382.
262. Salzman, R.F., Xue, J., Rand, B.P., Alexander, A., Thompson, M.E., Forrest, S.R. The effects of copper phthalocyanine purity on organic solar cell performance // *Org. Electron.* – 2005. – V. 6. – N 5–6. – P. 242–246.
263. Ho, K.C., Tsou, Y.H. Chemiresistor-type NO gas sensor based on nickel phthalocyanine thin films // *Sens. Actuators B Chem.* – 2001. – V. 77. – N 1–2. – P. 253–259.
264. Wright, J.D. Gas adsorption on phthalocyanines and its effects on electrical properties // *Prog. Surf. Sci.* – 1989. – V. 31. – N 1–2. – P. 1–60.
265. Zwart, J., van Wolput, J.H.M.C. An E.S.R. study of the reaction of cobalt phthalocyanines with ammonia and dioxygen // *J. Mol. Catal.* – 1979. – V. 5. – N 1. – P. 51–64.
266. Yahiro, H., Naka, T., Kuramoto, T., Kurohagi, K., Okada, G., Shiotani, M. An EPR study on oxygen molecule adduct of Co(II)-phthalocyanines encapsulated into zeolites // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2005. – V. 79. – N 1–3. – P. 291–297.
267. Gould, R.D. Structure and electrical conduction properties of phthalocyanine thin films // *Coord. Chem. Rev.* – 1996. – V. 156. – P. 237–274.
268. Wright, J.D. Gas adsorption on phthalocyanines and its effects on electrical properties // *Prog. Surf. Sci.* – 1989. – V. 31. – N 1–2. – P. 1–60.
269. Guillaud, G., Simon, J., Germain, J.P. Metallophthalocyanines: Gas sensors, resistors and field effect transistors // *Coord. Chem. Rev.* – 1998. – V. 178–180. – N PART 2. – P. 1433–1484.

270. Kerp, H.R., Westerduin, K.T., van Veen, A.T., van Faassen, E.E. Quantification and effects of molecular oxygen and water in zinc phthalocyanine layers // *J. Mater. Res.* – 2001. – V. 16. – N 2. – P. 503–511.
271. Gattinger, P., Rengel, H., Neher, D., Gurka, M., Buck, M., van de Craats, A.M., Warman, J.M. Mechanism of Charge Transport in Anisotropic Layers of a Phthalocyanine Polymer // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – V. 103. – N 16. – P. 3179–3186.
272. Kumar, A., Singh, A., Debnath, A.K., Samanta, S., Aswal, D.K., Gupta, S.K., Yakhmi, J. V. Room temperature ppb level Cl₂ sensing using sulphonated copper phthalocyanine films // *Talanta.* – 2010. – V. 82. – N 4. – P. 1485–1489.
273. Bohrer, F.I., Sharoni, A., Colesniuc, C., Park, J., Schuller, I.K., Kummel, A.C., Trogler, W.C. Gas Sensing Mechanism in Chemiresistive Cobalt and Metal-Free Phthalocyanine Thin Films // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – N 17. – P. 5640–5646.
274. Bohrer, F.I., Colesniuc, C.N., Park, J., Ruidiaz, M.E., Schuller, I.K., Kummel, A.C., Trogler, W.C. Comparative Gas Sensing in Cobalt, Nickel, Copper, Zinc, and Metal-Free Phthalocyanine Chemiresistors // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – N 2. – P. 478–485.
275. van Ewyk, R.L., Chadwick, A. V, Wright, J.D. Electron donor–acceptor interactions and surface semiconductivity in molecular crystals as a function of ambient gas // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* – 1980. – V. 76. – N 0. – P. 2194–2205.
276. Janata, J., Josowicz, M. Conducting polymers in electronic chemical sensors // *Nat. Mater.* – 2003. – V. 2. – N 1. – P. 19–24.
277. Janata, J., Josowicz, M. Organic semiconductors in potentiometric gas sensors // *J. Solid State Electr.* – 2009. – V. 13. – N 1. – P. 41–49.
278. Janata, J. Organic semiconductors in molecular electronics // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2003. – V. 5. – N 23. – P. 5155–5158.
279. Wu, H., Chen, Z., Zhang, J., Wu, F., He, C., Ren, Z., Wu, Y. Manipulating Polyaniline Fibrous Networks by Doping Tetra-β-carboxyphthalocyanine Cobalt(II) for Remarkably Enhanced Ammonia Sensing // *Chem. Mater.* – 2017. – V. 29. – N 21. – P. 9509–9517.
280. Zhang, D., Jiang, C., Li, P., Sun, Y. Layer-by-Layer Self-assembly of Co₃O₄ Nanorod-Decorated MoS₂ Nanosheet-Based Nanocomposite toward High-Performance Ammonia Detection // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2017. – V. 9. – N 7. – P. 6462–6471.
281. Tai, H., Duan, Z., He, Z., Li, X., Xu, J., Liu, B., Jiang, Y. Enhanced ammonia response of Ti₃C₂T_x nanosheets supported by TiO₂ nanoparticles at room temperature // *Sens. Actuators B Chem.* – 2019. – V. 298. – P. 126874.
282. Liang, X., Chen, Z., Wu, H., Guo, L., He, C., Wang, B., Wu, Y. Enhanced NH₃-sensing behavior of 2,9,16,23-tetrakis(2,2,3,3-tetrafluoropropoxy) metal(II)

- phthalocyanine/multi-walled carbon nanotube hybrids: An investigation of the effects of central metals // *Carbon* N Y. – 2014. – V. 80. – N 1. – P. 268–278.
283. Ridhi, R., Singh, S., Saini, G.S.S., Tripathi, S.K. Comparison of interaction mechanisms of copper phthalocyanine and nickel phthalocyanine thin films with chemical vapours // *J. Phys. Chem. Solids*. – 2018. – V. 115. – P. 119–126.
284. Chia, L.S., Du, Y.H., Palale, S., Lee, P.S. Interaction of Copper Phthalocyanine with Nitrogen Dioxide and Ammonia Investigation Using X-ray Absorption Spectroscopy and Chemiresistive Gas Measurements // *ACS Omega*. – 2019. – V. 4. – N 6. – P. 10388–10395.
285. Wang, B., Wang, X., Li, X., Guo, Z., Zhou, X., Wu, Y. The effects of amino substituents on the enhanced ammonia sensing performance of PcCo/rGO hybrids // *RSC Adv*. – 2018. – V. 8. – N 72. – P. 41280–41287.
286. Nilsson, K.B. Coordination chemistry in liquid ammonia and phosphorous donor solvents // Doctoral thesis. – Dept. of Chemistry, Swedish University of Agricultural Sciences. – 2005.
287. Reji, R.P., Sivalingam, Y., Kawazoe, Y., Jayaraman, V.S. A quantum chemical assessment on the sensing ability of porphyrins and phthalocyanines towards volatile organic compounds using density functional theory investigations // *Mol. Syst. Des. Eng.* – 2024. – V. 9. – N 3. – P. 286–299.
288. Badran, H.M., Eid, K.M., Al-Nadary, H.O., Ammar, H.Y. DFT-D3 and TD-DFT Studies of the Adsorption and Sensing Behavior of Mn-Phthalocyanine toward NH₃, PH₃, and AsH₃ Molecules // *Molecules*. – 2024. – V. 29. – N 10.
289. Zou, D., Zhao, W., Cui, B., Li, D., Liu, D. Adsorption of gas molecules on a manganese phthalocyanine molecular device and its possibility as a gas sensor // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2018. – V. 20. – N 3. – P. 2048–2056.
290. Zhang, H., Ma, Y., Xiong, H., Deng, G., Yang, L., Nie, Z. Highly sensitive and selective sensing-performance of 2D Co-decorated phthalocyanine toward NH₃, SO₂, H₂S and CO molecules // *Surf. Interfaces*. – 2023. – V. 36. – P. 102641.
291. Basova, T., Kol'tsov, E., Ray, A.K., Hassan, A.K., Gürek, A.G., Ahsen, V. Liquid crystalline phthalocyanine spun films for organic vapour sensing // *Sens. Actuators B Chem.* – 2006. – V. 113. – N 1. – P. 127–134.
292. Tuncel, S., Kaya, E.N., Durmuş, M., Basova, T., Gürek, A.G., Ahsen, V., Banimuslem, H., Hassan, A. Distribution of single-walled carbon nanotubes in pyrene containing liquid crystalline asymmetric zinc phthalocyanine matrix // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43. – N 12. – P. 4689–4699.

293. Özçeşmeci, B., Gelir, A., Gül, A. Synthesis and photophysical properties phthalocyanine–pyrene dyads // *Dyes Pigm.* – 2012. – V. 92. – N 3. – P. 954–960.
294. Ivanova, V., Klyamer, D., Tunç, G., Gürbüz, F.D., Atilla, D., Gürek, A. G., Sukhikh, A., Basova, T. Films of substituted zinc phthalocyanines as active layers of chemiresistive sensors for ammonia detection // *New J. Chem.* – 2023. – V. 47. – N 42. – P. 19633–19645.
295. Husain, A., Ganesan, A., Ghazal, B., Durmuş, M., Zhang, X.-F., Makhseed, S. Dual-directional alkyne-terminated macrocycles: Enroute to non-aggregating molecular platforms // *Org. Chem. Front.* – 2019. – V. 6. – P. 3192.
296. Ohshita, J., Yoshimoto, K., Hashimoto, M., Hamamoto, D., Kunai, A., Harima, Y., Kunugi, Y., Yamashita, K., Kakimoto, M., Ishikawa, M. Synthesis of organosilanylene–pentathienylene alternating polymers and their application to the hole-transporting materials in double-layer electroluminescent devices // *J. Organomet. Chem.* – 2003. – V. 665. – N 1–2. – P. 29–32.
297. Şenocak, A., Kaya, E.N., Kadem, B., Basova, T., Demirbaş, E., Hassan, A., Durmuş, M. Synthesis and organic solar cell performance of BODIPY and coumarin functionalized SWCNTs or graphene oxide nanomaterials // *Dalton Trans.* – 2018. – V. 47. – N 29. – P. 9617–9626.
298. Şenocak, A., Köksoy, B., Demirbaş, E., Basova, T., Durmuş, M. 3D SWCNTs–coumarin hybrid material for ultra-sensitive determination of quercetin antioxidant capacity // *Sens. Actuators B Chem.* – 2018. – V. 267. – P. 165–173.
299. 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 // *Appl. Surf. Sci.* – 2020. – V. 504. – P. 144276.
300. Ivanova, V., Klyamer, D., Krasnov, D., Kaya, E.N., Kulu, I., Kostakoğlu, S.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.* – 2023. – V. 375. – P. 132843.
301. Şenocak, A., Ivanova, V., Ganesan, A., Klyamer, D., Basova, T., Makhseed, S., Demirbaş, 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. – P. 110903.
302. Polyakov, M., Ivanova, V., Klyamer, D., Köksoy, B., Şenocak, A., Demirbaş, E., Durmuş, M., Basova, T. A hybrid nanomaterial based on single walled carbon nanotubes cross-

- linked via axially substituted silicon (IV) phthalocyanine for chemiresistive sensors // *Molecules*. – 2020. – V. 25. – N 9.
303. 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 // *Sens. Actuators B Chem.* – 2024. – V. 398. – P. 134733.
304. Saadati, N., Abdullah, P., Zakaria, Z., Belin, S., Sany, T., Rezayi, M., Hassonizadeh, H. Limit of detection and limit of quantification development procedures for organochlorine pesticides analysis in water and sediment matrices // *Chem. Cent. J.* – 2013. – V. 7– N 1. – P. 63.
305. Elstner, M., Porezag, D., Jungnickel, G., Elsner, J., Haugk, M., Frauenheim, T., Suhai, S., Seifert, G. Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 58. – P. 7260.
306. Hourahine, B., Aradi, B., Blum, V., Bonafé, F., Buccheri, A., Camacho, C., Cevallos, C., Deshayes, M.Y., Dumitric, T., Dominguez, A., Ehlert, S., Elstner, M., Van Der Heide, T., Hermann, J., Irle, S., Kranz, J.J., Köhler, C., Kowalczyk, T., Kubař, T., Lee, I.S., Lutsker, V., Maurer, R.J., Min, S.K., Mitchell, I., Negre, C., Niehaus, T.A., Niklasson, A.M.N., Page, A.J., Pecchia, A., Penazzi, G., Persson, M.P., Åttilde;ezáč, J., Sánchez, C.G., Sternberg, M., Stöhr, M., Stuckenberg, F., Tkatchenko, A., Yu, V.W.Z., Frauenheim T. DFTB+, a software package for efficient approximate density functional theory based atomistic simulations // *J. Chem. Phys.* – 2020. – V. 152. – N 12.
307. Lu, X., Gaus, M., Elstner, M., Cui, Q. Parametrization of DFTB3/3OB for magnesium and zinc for chemical and biological applications // *J. Phys. Chem. B.* – 2015. – V. 119. – N 3. – P. 1062–1082.
308. Gaus, M., Goez, A., Elstner, M. Parametrization and benchmark of DFTB3 for organic molecules // *J. Chem. Theory Comput.* – 2013. – V. 9. – N 1. – P. 338–354.
309. Grimme, S., Ehrlich, S., Goerigk, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // *J. Comput. Chem.* – 2011. – V. 32. – N 7. – P. 1456–1465.
310. Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // *J. Chem. Phys.* – 2010. – V. 132. – N 15.
311. Krasnov, P.O., Ivanova, V.N., Basova, T. V. Carbon nanotubes functionalized with Zinc(II) phthalocyanines: Effect of the expanded aromatic system and aromatic substituents on the binding energy // *Appl. Surf. Sci.* – 2021. – V. 547. – P. 149172.

312. Krasnov, P.O., Basova, T. V., Hassan, A. Interaction of metal phthalocyanines with carbon zigzag and armchair nanotubes with different diameters // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – V. 457. – P. 235–240.
313. Monkhorst, H.J., Pack, J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B.* – 1976. – V. 13. – P. 5188–5192.
314. Jorio, A., Saito, R. Raman spectroscopy for carbon nanotube applications // *J. Appl. Phys.* – 2021. – V. 129. – N 2. – P. 1–27.
315. El-Nahass, M.M., El-Gohary, Z., Soliman, H.S. Structural and optical studies of thermally evaporated CoPc thin films // *Opt. Laser Technol.* – 2003. – V. 35. – N 7. – P. 523–531.
316. Barry, N.P.E., Therrien, B. Pyrene: The Guest of Honor // *Organic Nanoreactors: From Molecular to Supramolecular Organic Compounds* / ed. Samahe Sadjadi – Academic Press, 2016. – 421– P.461
317. Szalewicz, K. Hydrogen Bond // *Encyclopedia of Physical Science. and Technology* / ed. Robert A. Meyers. – Academic Press, 2003. – P. 505–538.
318. 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 – N 479 – P. 1-13.
319. Klyamer, D., Sukhikh, A., Gromilov, S., Krasnov, P., Basova, T. Fluorinated metal phthalocyanines: Interplay between fluorination degree, films orientation, and ammonia sensing properties // *Sensors.* – 2018. – V. 18. – N 7. – P. 1–15.
320. Klyamer, D., Bonegardt, D., Krasnov, P., Sukhikh, A., Popovetskiy, P., Basova, T. Tetrafluorosubstituted Metal Phthalocyanines: Study of the Effect of the Position of Fluorine Substituents on the Chemiresistive Sensor Response to Ammonia // *Chemosensors.* – 2022. – V. 10. – N 12. – P. 1–20.
321. Artuç, G.Ö., Altındal, A., Eran, B.B., Bulut, M. Synthesis, characterization and ethanol sensing properties of peripheral and non-peripheral tetrakis-(3,6-dihexyl-7-oxy-4-methylcoumarin)substituted zinc(II), cobalt(II), and copper(II) phthalocyanines // *Dyes Pigm.* – 2019. – V. 171. – P. 107741.
322. Duhamel, J. Internal Dynamics of Dendritic Molecules Probed by Pyrene Excimer Formation // *Polymers.* – 2012. – V. 4. – N 1. – P. 211–239.
323. Giri, R., Payal, R. Insights into the Electronic Properties of Coumarins: A Comparative Study // *Phys. Chem. Res.* – 2023. – V. 11. – N 2. – P. 267–286.

324. Aydin, M. Density functional theory studies on covalent functionalization of single-walled carbon nanotubes with benzenesulfonic acid // *Vib. Spectrosc.* – 2013. – V. 65. – P. 84–93.