

## УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института неорганической химии  
им. А.В. Николаева Сибирского отделения  
Российской академии наук

Д.х.н. \_\_\_\_\_ К.А. Брылев

« 3 » \_\_\_\_\_ 2025 г.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Семинара отдела структурной химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Диссертация Ивановой Виктории Николаевны на тему «Получение и исследование сенсорных свойств гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок модифицированных производными фталоцианина, пирена и фенилкумарина» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия выполнена в лаборатории химии летучих координационных и металлорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН).

Иванова Виктория Николаевна в 2020 г. окончила ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (Новосибирский государственный университет, НГУ) по специальности – фундаментальная и прикладная химия, в период подготовки диссертации с 1 августа 2020 г. по 31 июля 2024 г. обучалась в очной аспирантуре ИНХ СО РАН, в настоящий момент работает младшим научным сотрудником в лаборатории химии летучих координационных и металлорганических соединений ИНХ СО РАН.

Научный руководитель – д.х.н., проф. РАН Басова Тамара Валерьевна, работает главным научным сотрудником, заведующим лаборатории химии летучих координационных и металлорганических соединений ИНХ СО РАН.

**На семинаре отдела присутствовали:** 43 сотрудника отдела и приглашенные, в том числе 6 докторов наук, членов диссертационного совета 24.1.086.01 (д.ф-м.н. Громилов С.А., д.ф-м.н. Козлова С.Г., д.т.н. Сапрыкин А.И., д.х.н. профессор РАН Басова Т.В. (руководитель), д.х.н., профессор Игуменов И.К., д.х.н. Булушева Л.Г.), 3 доктора наук (д.х.н. Колесов Б.А., Н.В., д.х.н. Морозова Н.Б., д.х.н. Баннов А.Г. – НГТУ (рецензент)) и 32 кандидата наук (к.х.н. Первухина Н.В., к.х.н. Корольков И.В., к.х.н. Комаров В.Ю., к.х.н. Куратьева Н.В., к.ф-м.н. Сухих А.С., к.х.н. Юдин В.Н., к.х.н. Зверева В.В., к.ф-м.н. Коротаев Е.В., к.ф-м.н. Крючкова Н.А., к.ф-м.н.

Пищур Д.П., к.ф-м.н. Рыжиков М.Р., к.х.н. Садыков Е.Х., к.ф-м.н. Сыроквашин М.М., к.ф-м.н. Трубина С.В., к.ф-м.н. Шевень Д.Г., к.ф-м.н. Комаровских А.Ю., к.ф-м.н. Рядун А.А., к.ф-м.н. Рахманова М.И., к.х.н. Гусельникова Т.Я., к.х.н. Петрова Н.И., к.х.н. Полякова Е.В., к.х.н. Скиба Т.В., к.х.н. Цыганкова А.Р., к.х.н. Жерикова К.В., к.х.н. Клямер Д.Д., к.х.н. Стабников П.А., к.х.н. Шутилов Р.А., к.х.н. Уркасым Самара., к.х.н. Бонегардт Д.В., к.х.н. Викулова Е.С., к.х.н. Доровских С.И., к.ф-м.н. Семушкина Г.И.

**СЛУШАЛИ:** доклад сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук Ивановой Виктории Николаевны на тему «Получение и исследование сенсорных свойств гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок модифицированных производными фталоцианина, пирена и фенилкумарина», представленный на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Рецензент – д.х.н., проф. Баннов Александр Георгиевич, старший научный сотрудник лаборатории химической технологии функциональных материалов Новосибирского государственного технического университета, профессор кафедры химии и химической технологии Новосибирского государственного технического университета.

**Вопросы задавали:** д.х.н. Булушева Л.Г. (У вас исходные трубки – это пучки. А когда вы функционализуете их – это отдельные трубки или тоже пучки? Как сопротивление самих трубок влияет на сенсорный отклик? Какая у вас толщина покрытия? Что такое отдельный слой, какова его толщина? Каким методом вы наносите материал на подложку? Какой основной элемент, который у вас работает как сенсор? Что является центрами адсорбции? Каким образом передается электрический сигнал? За счет чего происходит рекомбинация электронно-дырочных пар? Что такое гибридный материал, в чем его гибридность? Вы только констатируете факты, нет понимания, почему это происходит?); д.т.н. Сапрыкин А.И. (Какие нанотрубки вы используете? Как проводимость нанотрубок влияет на сенсорные свойства, прямая зависимость или нет? Вы пытались использовать графеновые материалы? Какова цена нанотрубок?); к.ф-м.н. Пищур Д.П. (Как вы определяли предел обнаружения? Позволяет ли точность прибора определить такую величину? Ваши величины напрямую измерить нельзя. Если вы меняете нанотрубки, вы получите совсем другие параметры. Надо указывать исходные характеристики трубок); к.х.н. Цыганкова А.Р. (Почему на графиках прямая меняет наклон, и по какому участку прямой вы определяли параметры? Проводили ли вы сравнение с литературными источниками? Корректно ли сравнение данных, если оно проводилось в разных диапазонах измерения? Как можно сравнивать данные, полученные при разных температурах?); д.х.н. Колесов Б.А. (Раньше вы использовали просто фталоцианины, а теперь добавляете нанотрубки для основы. Какие характеристики улучшились? Что лучше для практического применения? Ни одной цифры на графиках не видно.); д.ф-м.н. Козлова С.Г. (Вы сопротивление измеряете при каких напряжениях? Почему аммиак и сероводород являются конкурирующими газами?).

По результатам рассмотрения диссертации «Получение и исследование сенсорных свойств гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок модифицированных производными фталоцианина, пирена и фенилкумарина» принято следующее заключение.

Диссертационная работа Ивановой В.Н. выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук в период с 2020 по 2024 гг.

Диссертационная работа выполнялась по тематикам НИР: V.44.4.3. «Научные основы газофазных процессов формирования наноструктурированных гибридных и композиционных пленочных материалов и наночастиц, развитие возможностей спектральных методов изучения структуры и свойств» (AAAA-A17-117040610360-1) и FWUZ-2021-0006 «Фундаментальные основы получения и физико-химические свойства новых монокристаллических, наноструктурированных, гибридных и композиционных функциональных материалов» (121031700314-5).

**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.

**Актуальность темы.** Углеродные нанотрубки 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 электроакцепторными газами. Однако МРС 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 МРС (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 сшитые 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.

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

**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 функционализации углеродных нанотрубок, обладали большей степенью функционализации и большим сенсорным откликом на аммиак, чем гибридные материалы, полученные методом нековалентной функционализации. Установлено, что наибольшим сенсорным откликом обладали 3D гибридные материалы. Показано, что среди 3D гибридных материалов наиболее высоким сенсорным откликом на аммиак и сероводород обладал 3D материал SWCNT/CoPc-3D, в котором в качестве молекулы-линкера выступал периферийно-замещенный фталоцианин кобальта. 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.

**Положения, выносимые на защиту:**

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

**Степень достоверности результатов исследований.** 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.

**Результаты могут быть использованы** в следующих организациях: Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (Новосибирск); Национальный исследовательский Томский государственный университет (Томск); Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (Москва); Институт химии СПбГУ (Санкт-Петербург); Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова (Москва); Новосибирский государственный университет (Новосибирск); Национальный медицинский исследовательский центр им. академика Е.Н. Мешалкина (Новосибирск); Научно-исследовательский институт пульмонологии (Новосибирск).

**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.

**Полнота опубликования результатов.** 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.

**Ценность научных работ соискателя.** Закономерности изменения сенсорных свойств гибридных материалов в зависимости от природы полиароматической молекулы и типа функционализации углеродных нанотрубок этими молекулами позволит целенаправленно выбирать методологию (тип функционализации) и исходные компоненты (полиароматические молекулы) для создания активных слоёв с заданными сенсорными свойствами. Значимость подтверждается публикациями в международных журналах, рецензируемых в базах данных Scopus и Web of Science.

#### **Статьи в рецензируемых научных журналах**

1. Polyakov, M.S., Ivanova, V.N., Basova, T.V., Saraev, A.A., Köksoy, B., Şenocak, A., Demirbaş, E., Durmuş, M., 3D, covalent and noncovalent hybrid materials based on 3-phenylcoumarin derivatives and single walled carbon nanotubes as gas sensing layers // Applied Surface Science – 2020. - V. 504 – P. 144276.
2. Polyakov, M.S., Ivanova, V.N., Klyamer, D.D., Köksoy, B., Şenocak, A., Demirbaş, E., Basova, T.V., Durmuş, M., «A Hybrid Nanomaterial Based on Single Walled Carbon Nanotubes Cross-Linked via Axially Substituted Silicon (IV) Phthalocyanine for Chemiresistive Sensors», Molecules- 2020. – V. 25 – P. 2073.
3. Krasnov, P.O., Ivanova, V.N., Basova, T.V., Demirbaş, E., Durmuş, M., Carbon nanotubes functionalized with Zinc(II) phthalocyanines: Effect of the expanded aromatic system and aromatic substituents on the binding energy// Applied Surface Science – 2021. – V. 574 – № 149172 – P. 1-7.
4. Ivanova V., Klyamer D., Krasnov P., Kaya E. N., Sinem İ. K., Kostakoglu T., Durmuş M., Basova T. Hybrid materials based on pyrene-substituted metallo phthalocyanines as sensing layers for ammonia detection: Effect of the number of pyrene substituents // Sens. Actuators B Chem. – 2022. – V. 375. – N 132843. – P. 1-13.
5. Şenocak A., Ivanova V., Ganesan A., Klyamer D., Basova T., Makhseed S., Demirbas E., Durmuş M. Hybrid material based on single walled carbon nanotubes and cobalt phthalocyanine bearing sixteen pyrene moieties as a sensing layer for hydrogen sulfide detection // Dyes Pigm. – 2023. – V. 209 – N 110903– P. 1-10.
6. Krasnov P., Ivanova V., Klyamer D., Fedorov A., Basova T. Phthalocyanine-Carbon Nanotube Hybrid Materials: Mechanism of Sensor Response to Ammonia from Quantum-Chemical Point of View // Chemosensors – 2022. – V. 10 – N 479 – P. 1-13.



7. Gurek A. G., Ivanova V., Klyamer D., Tunç, G., Dincer Gurbuz F., Atilla D., Sukhikh A., Basova T. Films of substituted zinc phthalocyanines as active layers of chemiresistive sensors for ammonia detection // *New J. Chem.* – 2023. – V. 47. – P. 19633-19645.
8. Ivanova V., Şenocak A., Klyamer D., Demirbas E., Makhseed S., Krasnov P., Basova T., Durmuş M. 3D hybrid materials based on zinc and cobalt phthalocyanine derivatives bearing terminal ethynyl substituents as active layers for chemiresistive gas sensors // *Sensors and Actuators B: Chemical* – 2024. – V. 398. – N 134733.

**Материалы диссертационной работы, представленные на конференциях:**

1. Поляков М.С., Иванова В.Н., Басова Т.В. Структурные и сенсорные свойства 3D- и гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок и полиароматических молекул // V Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM–2019. 30 сентября – 4 октября 2019 г. – Новосибирск, 2020. С. 158.
2. Polyakov M.S., Ivanova V.N., Basova T.V. 3D-materials on the basis of carbon nanotubes and phthalocyanines // Всероссийская конференция с международным участием «Химия элементоорганических соединений и полимеров» INEOS-2019. 18–22 ноября 2019 г. – Москва, 2019. С. 118.
3. Иванова В. Н. Структурные особенности и сенсорные свойства гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок и полиароматических молекул // 58-я международная научная студенческая конференция МНСК-2020. 10–13 апреля 2020 г. – Новосибирск, 2020. С. 11.
4. Иванова В.Н. Структурные особенности и сенсорные свойства 3D-материала на основе углеродных нанотрубок и молекул производного фталоцианина кремния // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». 10 - 27 ноября 2020 г. – Новосибирск, 2020. С. 54.
5. Иванова В.Н. Гибридные материалы на основе углеродных нанотрубок и полиароматических молекул: структурные особенности и сенсорные свойства // IV Международный симпозиум современное материаловедение (MMS-2020) в рамках XX Ежегодной молодежной конференции с международным участием ИБХФ РАН-ВУЗы «Биохимическая физика». 17 ноября 2020 г. – Москва, 2020. С. 72-73.
6. Иванова В.Н. Исследование сенсорных свойств гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок и производных фталоцианина цинка // VIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Органические и гибридные наноматериалы». 01-04 июля 2021 г. – Иваново, 2021. С. 133-134.
7. Ivanova V.N. Hybrid nanomaterials based on zinc phthalocyanine derivatives and single walled carbon nanotubes for chemiresistive sensors // The XII International conference on chemistry for young scientists «Mendeleev 2021». 6 - 10 September 2021. – Saint Petersburg, 2021. P. 403.
8. Иванова В.Н., Басова Т. В. Исследование сенсорных свойств гибридных материалов на основе одностенных углеродных нанотрубок и производных фталоцианина цинка // VI Школа-

конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022. 12-16 октября 2022 г. – Новосибирск, 2022. С. 62.

9. Иванова В.Н., Басова Т.В. Получение и исследование сенсорных свойств гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок и фталоцианинов // XIII Всероссийская конференция с международным участием «Химия твёрдого тела и функциональные материалы – 2024». 16-20 сентября 2024 г. – Санкт-Петербург, 2024. С. 293.

**Решение о рекомендации работы к защите.** Автор диссертации является сложившимся исследователем, способным самостоятельно ставить, решать и представлять научные задачи. Научные положения и выводы, выполненной Ивановой В.Н. работы, не вызывают сомнения. Диссертация удовлетворяет требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

В обсуждении работы выступили: д.ф.-м.н. Козлова С.Г., д.х.н., Булушева Л.Г., д.т.н. Сапрыкин А.И., д.х.н. Басова Т.В. (руководитель), д.х.н. Баннов А.Г. – НГТУ (рецензент).

В ходе обсуждения работы было отмечено, что диссертационная работа **Ивановой Викторией Николаевны** выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Работа отвечает требованиям п. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемых ВАК РФ к кандидатским диссертациям. Из доклада непонятно, если уменьшается предел обнаружения, меняются ли другие характеристики материала? Параметры нанотрубок необходимо указать. Пределы обнаружения ваших материалов надо сравнивать с литературными данными, полученными для аналогичных материалов.

Руководитель диссертанта д.х.н. Басова Т.В. отметила самостоятельность, трудолюбие, целеустремленность и высокий научный уровень диссертанта.

В качестве замечания высказано пожелание заменить использование англоязычных терминов, дословно переведенных на русский язык, на общепринятые русские термины. Исправить ошибки и опечатки, более подробно осветить физику процессов, подкорректировать название диссертации.

**ПОСТАНОВИЛИ:** диссертация **Ивановой Викторией Николаевны** на тему «**Получение и исследование сенсорных свойств гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок модифицированных производными фталоцианина, пирена и фенилкумарина**» рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Заключение принято на заседании семинара отдела структурной химии ИНХ СО РАН. Присутствовало на заседании 43 чел. Результаты голосования «за» – 43 чел., «против» – нет, «воздержались» – нет, протокол № 1 от 27 января 2025 г.

Председатель семинара, зав. отделом  
структурной химии, д.ф.-м.н.



Светлана Геннадьевна Козлова

Секретарь семинара, с.н.с. лаб. физической  
химии конденсированных сред, к.ф.-м.н.



Светлана Владимировна Трубина