

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по исследовательской
и проектной деятельности

Федерального государственного
бюджетного образовательного

учреждения высшего образования

«Ивановский государственный университет»

канд. социол. наук,

Смирнова И.Н.

«24» апреля 2025 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет» на работу

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

Углеродные нанотрубки (CNT), благодаря псевдоодномерной электронной структуре, высокой проводимости и большой площади поверхности имеют существенный потенциал для широкого применения в науке и технике. Одной из перспективных областей их использования является химическая сенсорика. Среди актуальных путей улучшения характеристик сенсоров на основе углеродных нанотрубок можно выделить создание гибридных материалов CNT с полиароматическими молекулами. Модификация CNT полиароматическими молекулами может быть осуществлена как ковалентным, так и нековалентным способом. Разработка высокоэффективных сенсоров на токсичные газы с использованием таких гибридных материалов требует фундаментальных исследований взаимосвязи химического строения органического компонента, способа функционализации углеродных нанотрубок и свойств гибридных материалов, проявляемых в практических значимых процессах.

Несмотря на то, что наноуглеродные материалы широко исследуются, ежегодно появляются работы, посвященные получению их гибридных материалов с полиароматическими соединениями, включая фталоцианины металлов, в литературе по-

прежнему практически отсутствуют публикации, посвящённые изучению влияния типа функционализации углеродных нанотрубок полиароматическими молекулами на сенсорные свойства получаемых гибридных материалов. Стоит особо отметить, что работы, направленные на получение и изучение сенсорных свойств 3D материалов на основе углеродных нанотрубок, в которых в качестве молекул-линкеров используются полиароматические соединения, встречаются крайне редко. Таким образом, диссертационная работа Ивановой В.Н., которая посвящена получению ряда новых гибридных материалов методом ковалентной и нековалентной функционализации CNT молекулами производных пирена, фенилкумарина и фталоцианинов кремния (IV), кобальта (II) и цинка (II), а также их применению в качестве активных слоев адсорбционно-резистивных сенсоров на аммиак и сероводород, безусловно, **актуальна и имеет большое фундаментальное и практическое значение.**

Диссертационная работа Ивановой В.Н. изложена на 156 страницах, содержит 83 рисунка и 11 таблиц. Она состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, описания полученных результатов и их обсуждения, заключения, выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 324 ссылки.

Во **Введении** обосновывается актуальность темы исследования, степень ее разработанности, методы и подходы, сформулирована цель и задачи исследования, а также положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой литературный обзор по теме диссертации, в котором рассмотрены характеристики углеродных нанотрубок и гибридных материалов на их основе, методы функционализации углеродных нанотрубок, а также основные полиароматические соединения, применяемые для функционализации углеродных нанотрубок. Основное внимание уделено гибридным материалам на основе углеродных нанотрубок и фталоцианинов металлов, а также их применению в качестве адсорбционно-резистивных сенсоров. Обзор литературы охватывает 324 источника, из них 114 ссылок (35 %) – источники за последние 10 лет. Весь обзор занимает немногим более 30 % общего объема работы, что соответствует требованиям к кандидатской диссертации. Многие вопросы освещены критически, на основании чего делается вывод об отсутствии систематических исследований по заявленной тематике. Обоснована актуальность выбранного направления исследований.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальных методов и используемого оборудования. Следует особо подчеркнуть, что использованный комплекс физико-химических методов и приборное оснащение соответствуют современным требованиям и обеспечивают высокое качество полученных данных.

Третья глава посвящена описанию полученных результатов и состоит из трех разделов.

В первом разделе обсуждаются гибридные материалы, полученные методом нековалентной функционализации одностенных CNT (SWCNT) фталоцианинами цинка и кобальта с различным числом пиреновых заместителей, а также рассмотрено влияние количества данных заместителей на сенсорные характеристики полученных материалов.

Второй раздел посвящён сравнительному исследованию сенсорных свойств слоёв материалов, полученных с использованием ковалентной и нековалентной функционализации нанотрубок производными пирена и фенилкумарина.

В третьем разделе описаны 3D гибридные материалы, которые были получены по реакции азид-алкинового циклоприсоединения Хьюсгена между SWCNT, модифицированными азидными группами, и фталоцианинами кремния, кобальта и цинка, содержащими по две функциональные алкинильные группы.

Все полученные материалы были исследованы комплексом физико-химических методов, а именно методом электронной спектроскопии поглощения, ИК- и КР-спектроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, термогравиметрического анализа и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Полученные гибридные материалы были изучены в качестве слоев адсорбционно-резистивных газовых сенсоров и была доказана возможность определения ими низких концентраций аммиака и сероводорода (1–50 ppm). Исследование SWCNT с нековалентно связанными фталоцианинами цинка и кобальта выявило усиление сенсорного отклика гибридного материала на аммиак в 5–7 раз при увеличении числа пиреновых заместителей в макроцикле. Показано, что ковалентное присоединение производных пирена и фенилкумарина к поверхности SWCNT является более предпочтительным по сравнению с нековалентной модификацией при синтезе материала, чувствительного к адсорбции аммиака. Используемый метод ковалентного присоединения обеспечивает более высокую степень функционализации SWCNT производными пирена и фенилкумарина, что повышает сенсорный отклик материала в 2–6 раз по сравнению с аналогами, полученными методом нековалентной функционализации. 3D материалы, полученные в результате ковалентного присоединения производных пирена и фенилкумарина к двум SWCNT, показали наибольший сенсорный отклик на аммиак. Представлены два типа 3D материалов SWCNT с фталоцианинами, в которых линкерные группы находились в аксиальных или периферийных положениях макрокольца соответственно. Наибольшую чувствительностью к аммиаку и сероводороду показали

слои 3D материала с периферийно-замещенным фталоцианином кобальта. Расчетный предел обнаружения сенсором аммиака составил 0,062 ppm, а сероводорода – 0,018 ppm.

В **Заключении** описаны основные результаты диссертационной работы.

Научная новизна проведенного исследования не подлежит сомнению. Впервые с использованием методов как ковалентной, так и нековалентной функционализации получены и изучены гибридные материалы на основе SWCNT, модифицированных производными пирена, фенилкумарина и фталоцианинов Si(IV), Zn(II), Co(II). Установлено, что увеличение числа пиреновых заместителей (от 0 до 4) в молекулах фталоцианина цинка ведёт к повышению сенсорного отклика слоёв на аммиак. Доказано, что на сенсорный отклик слоев гибридных материалов влияет как природа полиароматической молекулы, так и тип функционализации. На примере углеродных нанотрубок, модифицированных производными пирена и фенилкумарина было показано, что гибридные материалы, полученные с помощью ковалентной функционализации углеродных нанотрубок, более чувствительны к аммиаку, чем материалы, полученные методом нековалентной функционализации. Установлено также, 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, в котором в качестве молекулы-линкера выступал фталоцианин кобальта с заместителями во фталоцианиновом кольце (SWCNT/CoPc-3D). Его сенсорный отклик на аммиак был в 15–37 раз выше, чем отклик слоев исходных нанотрубок.

Приведенные в работе квантово-химические расчеты показали природу взаимодействия аммиака с гибридными материалами на основе SWCNT и производных цинкового комплекса фталоцианина.

Представленное исследование имеет большое **практическое значение**. В ходе работы выявлены зависимости сенсорных характеристик полученных гибридных материалов от природы используемых полиароматических соединений и выбранного способа функционализации углеродных нанотрубок. Сделанные выводы позволяют рационально подходить к выбору способа функционализации углеродных нанотрубок полиароматическими молекулами для создания сенсорных слоёв с улучшенными характеристиками. Также показана возможность практического применения разработанных гибридных материалов на основе SWCNT в адсорбционно-резистивных сенсорах, предназначенных для регистрации малых концентраций аммиака и сероводорода в атмосфере, содержащей диоксид углерода и пары летучих органических растворителей.

Обоснованность научных положений и выводов подтверждается корректным подбором физико-химических методов исследования и детальным анализом экспериментальных данных. Надежность полученных результатов обеспечена применением современных аналитических методов и согласованностью с имеющимися литературными данными.

В результате проведенного анализа текста диссертации и автореферата Ивановой В.Н. можно утверждать, что **цель работы**, сформулированная во **Введении**, автором **достигнута**. Сделанные соискателем **заключение и выводы** аргументированы и достоверны. Они отражают объем, научную новизну и практическую значимость проведенного диссертационного исследования. Автореферат и опубликованные работы достаточно полно отражают основное содержание диссертации.

Диссертация и автореферат хорошо оформлены и содержат большое количество иллюстраций.

Результаты диссертационной работы опубликованы в 8 статьях в международных журналах, входящих в Перечень ВАК, а также представлены на 9 всероссийских и международных конференциях. Количество и уровень публикаций Ивановой В.Н. полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Помимо несомненных достижений, имеются следующие вопросы и **замечания по работе**:

Вопросы по диссертационному исследованию:

- 1) В работе было изучено влияние количества пиреновых заместителей на сенсорные свойства гибридных материалов. Было ли изучено как влияет природа комплексообразователя в металл-фталоцианинах, содержащих пиреновые заместители, на сенсорные свойства?
- 2) Были ли синтезированы фталоцианины Co(II), содержащие от 2 до 4 пиреновых заместителей, а также гибридные материалы на их основе с SWCNT? Какие в этом случае сенсорные свойства будут проявлять гибридные материалы SWCNT/CoPc-n*py?
- 3) Стр. 52–53. Чем обусловлен выбор структур для SWCNT/ZnPc-n*py ($n = 0, 1, 2, 4$) и SWCNT/CoPc-n*py ($n = 1$ и 16)? Имеются ли какие-либо данные по металлокомплексам фталоцианинов с числом пиреновых заместителей от 6 до 14?

Замечания:

1. В тексте используется обозначение Фталоцианины металлов. Более правильно использовать металл-фталоцианины.

2. Список используемых сокращений: сокращения приведены в английской аббревиатуре, а полное название (расшифровка) дается на русском языке. Было бы лучше расшифровку сначала привести на английском, а затем в скобках дать русский вариант.
3. Стр. 7. Написано «реакции циклоприсоединения», следует писать «реакция циклоприсоединения».
4. Стр. 13. Написано «в различных устройствах, полевых транзисторов [18] и сенсоров [19], надо: «...транзисторах и сенсорах».
5. Стр. 14. Написано «Нагрев образца на воздухе при 200 °С приводил», следует писать «приводит».
6. Стр. 16. Если для СЭМ и ПЭМ дана расшифровка обозначений, то в том же разделе для сокращения БЭТ такая расшифровка не приведена.
7. Стр. 17. «...использовать в качестве катализаторов [41,42], сенсоров [43–45], оптоэлектроники [46,47], надо было бы написать «.....в качестве материалов для оптоэлектроники [46,47].
8. Стр. 21. Непонятен рис. 3. Что на нем подразумевается под **A** и **B**. На рисунке оба бензольных кольца выглядят одинаково, а расшифровка **A** и **B** отсутствует.
9. Стр. 34. В схеме рис. 12 используется обозначение, видимо азида натрия, в виде NaN_3 / это не общепринятое обозначение, следовало бы его расшифровать.
10. Стр. 110. На рис. 66 представлены электронные спектры поглощения растворов SiPc , CoPc и ZnPc ... Неверно указан номер рисунка.
11. Некоторые ссылки на публикации оформлены неточно: см. например, ссылку 8 (Хубашеску, В.Н. Ковалентная функционализация углеродных нанотрубок: синтез, свойства и применение фторированных производных // Успехи химии. – 2011. – V. 80. – N 8. – P. 739–760.). Текст написан по-русски, а выходные данные – по-английски.
12. В ссылках 13, 21, 217, 258, 304, 305 указана только одна страница (Р. 945; Р. 73., Р. 102, Р. 6694, Р. 63), хотя в других ссылках указаны интервалы. Ссылки 22, 236, 238, 246, 321: – надо бы указать число страниц в статье. Ссылки 26, 80, 153, 208, 242, 252, 256, 302, 306, 310 не указаны страницы. Ссылка 34: не указаны том, номер. Ссылка 41: не указана разделительная запятая между фамилией и инициалами авторов, тогда как в большинстве случаев такая запятая имеется. Ссылки 51, 135, 139, 154, 163, 164, 200, 204, 225, 227, 228, 232, 232, 237, 240, 244, 245, 246, 248, 281, 298, 299, 300, 301, 303, 305, 313, 324: отсутствуют номера журналов. Ссылка 171: не указан год выпуска журнала.
13. Названия статей на иностранном языке выполнены то строчным, то прописным шрифтом.
14. В целом список литературы оформлен не по ГОСТу, предъявляемому к оформлению кандидатской диссертации.

Сделанные замечания не влияют на высокую оценку представленной диссертации.

Диссертационное исследование Ивановой Виктории Николаевны «Получение и исследование сенсорных свойств гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок и производных фталоцианина, пирена и фенилкумарина» является завершенной научно-исследовательской работой, которая соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия. В рецензируемой работе содержится решение научной задачи, имеющей важное значение для развития физической химии фталоцианинов и органической электроники. По новизне и актуальности полученных результатов, уровню обсуждения и практической значимости, представленная

диссертационная работа удовлетворяет критериям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в редакции от 20 марта 2021 г., а её автор, *Иванова Виктория Николаевна* заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв на диссертацию Ивановой В.Н. составлен проф. Усольцевой Н.В., заслушан, дополнен и утвержден на семинаре Научно-исследовательского института наноматериалов (НИИН) ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет» « 21 » апреля 2025 г., Протокол № 4.

Согласна на обработку персональных данных.

Усольцева Надежда Васильевна

Доктор химических наук

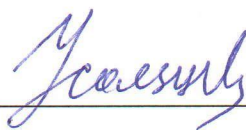
(02.00.04 – физическая химия), профессор,

Директор Научно-исследовательского

института наноматериалов

ФГБОУ ВО «Ивановский

государственный университет»



Н.В. Усольцева

« 21 » апреля 2025

153025, г. Иваново, ул. Ермака, д. 39

Ивановский гос. университет

Тел.: +7 (4932) 37-08-08

Электронная почта: nv_usoltseva@mail.ru

Подпись Усольцевой Н.В. заверяю.

Ученый секретарь

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный

университет»,

кандидат философских наук



Меликян Мерине
Акоповна

