

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Горбенко Юлії Юріївни «Гібридні наноструктури на основі поліаренів та оксидних, карбонових і силіцієвих кластерів», подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

### **Актуальність теми дисертації.**

Створення та дослідження гібридних нанокомпозитів на основі електропровідних органічних спряжених полімерів (СП) з нанорозмірними неорганічними сполуками різних класів (графенові матеріали, вуглецеві нанотрубки, оксиди, халькогеніди, карбіди, нітриди d-металів та ін.) набувають широкого розвитку у всьому світі, що зумовлено низкою притаманним їм функціональних властивостей (висока провідність, електрохімічна активність, люмінесценція, чутливість та селективність як сенсорних матеріалів тощо). В той же час розробка нових ефективних підходів до одержання зазначених нанокомпозитів, встановлення фундаментальних закономірностей для прогнозування фізико-хімічних параметрів таких систем, можливості їхнього цілеспрямованого регулювання і використання залишається актуальним завданням.

Дисертаційна робота Ю.Ю. Горбенко, що виконана в галузі фізичної хімії гібридних наноструктур на основі СП є безперечно актуальною як в теоретичному, так і в практичному плані оскільки спрямована на встановлення особливостей процесу формування, структури, електронних та сенсорних властивостей гібридних наноструктур на основі поліаренів різної будови та їхніх нанокомпозитів з оксидними, карбоновими і кремнієвими кластерами з метою отримання органо-неорганічних матеріалів з модульованими електронними властивостями для застосування в електрооптичних і сенсорних пристроях.

Створення нанокомпозитів на основі СП з поліфункціональними властивостями, що значно розширює коло можливого використання таких матеріалів, є нетривіальним завданням. В дисертаційній роботі, де даному питанню приділяється значна увага, запропоновано підходи до отримання та проведено комплексну фізико-хімічну характеристизацію гібридних матеріалів, які мають електропровідні та магнітні, електропровідні та люмінесцентні, а також електропровідні, люмінесцентні та магнітні функції одночасно. В роботі також досліджено вплив різних чинників (хімічної природи СП, типу нанорозмірних вуглецевих матеріалів, умов формування та ін.) на оптичні, електричні та сенсорні властивості поліаренів, допованих або наповнених вуглецевими нанокластерами. Такі наносистеми завдяки великій площі поверхні, гнучкості, високій електро- і теплопровідності, хімічній стабільності, можуть застосовуватися при виготовленні сенсорних датчиків, фотодетекторів, енергозберігаючих та енергоперетворюючих пристроїв, фотоелектричних сонячних комірок, тощо. Іншим важливим завданням, яке вирішуються у дисертаційній роботі, є розроблення та оптимізація фізико-хімічних основ формування органо-неорганічних структур для застосування в оптичних та

резистивних сенсорних пристроях моніторингу газових середовищ у промисловості і доквіллі, а також для біомедичних досліджень. Варто зазначити, що чутливі елементи комерційних сенсорних пристроїв виготовляють переважно на основі дорогих напівпровідників та оксидів металів. У зв'язку з цим, створення датчиків селективного виявлення газів на основі плівок СП, завдяки низькій вартості, простоті конструкції, технологічності та сумісності з гнучкими підкладками, є привабливою альтернативою, що відповідає вимогам сьогодення.

Актуальність дисертаційної роботи підтверджується також тим, що представлені в ній дослідження виконувались в рамках дев'яти держбюджетних тем кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка (0109U002086, 0112U001294, 0115U003262, 0116U004740, 0117U001237, 0118U003496, 0118U003613, 0119U100259, 0120U102283) і були підтримані міжнародними грантами (Польської Академії Наук, № 507492438; Німецького Федерального Міністерства з освіти і науки, № 01DS13013) та Стипендією Кабінету Міністрів України для молодих вчених.

### **Ступінь обґрунтованості і достовірності наукових положень, висновків, рекомендацій.**

Наукові положення та висновки дисертаційної роботи Ю.Ю. Горбенко є теоретично та експериментально обґрунтованими. Достовірність наукових положень і висновків не викликає сумнівів та забезпечується застосуванням при трактовці експериментальних даних як комплексу взаємодоповнюючих високоінформативних фізико-хімічних методів дослідження (скануюча електронна, атомно-силова та оптична мікроскопія, ІЧ-спектроскопія з перетворенням Фур'є, УФ-видима спектроскопія, спектроскопія ЕПР, рентгенофазовий аналіз, вимірювання питомого опору, циклічна вольтамперометрія, вольтамперні характеристики, фото- і катодолюмінесценція, електрохімічні дослідження тощо), так і кваліфікованим використанням сучасних теоретичних уявлень. Підтвердженням високого рівня обґрунтованості і достовірності наукових положень і висновків є також публікація основних результатів роботи у міжнародних фахових виданнях, а також їхня апробація на міжнародних та вітчизняних конференціях.

Висновки дисертації є чітко сформульованими та повністю відповідають поставленій меті роботи.

### **Повнота відображення результатів роботи в опублікованих працях.**

Опубліковані праці у повній мірі відображають основні положення дисертаційної роботи. За матеріалами дисертації опубліковано 10 статей (7 – включені до наукометричної бази даних Scopus, 3 – у фахових виданнях України які входять у перелік ДАК України), 1 розділ монографії у закордонному видавництві, 27 тез доповідей і матеріалів конференцій, а також 6 статей і 7 патентів України, які додатково відображають наукові положення дисертації.

### **Наукова новизна.**

Наукова новизна проведеного дослідження полягає в наступному:

- Із використанням ряду органічних електропровідних полімерів та неорганічних кластерів з просторово-неоднорідною структурою реалізовано нові підходи до створення гібридних матеріалів з поліфункціональними властивостями. Зокрема, вперше запропоновано метод поверхневої модифікації частинок магнетит/полістирен люмінесцентними мітками ( $\text{BaZrO}_3$ ) і поліаніліном (ПАН) з отриманням нанокompозиту з магнітними, люмінесцентними і електропровідними властивостями одночасно.
- Вперше виявлено, що взаємодія  $\text{BaZrO}_3$  з матрицею полістирену призводить до зміни підструктури неорганічних нанокристалів, що впливає на випромінювальні характеристики бар'єр цирконату.
- Для допованих  $\text{FeCl}_3$  поліамінотіазолу (ПАТ) і полі-о-анізидину (ПоА) встановлено ефект перерозподілу інтенсивностей спектрів ЕПР зі зміною температури, який обумовлений особливостями спінової динаміки парамагнітних центрів в таких наносистемах.
- Показано можливість керування структурою та електронними властивостями поліаренів за рахунок їхнього модифікування вуглецевими нанокластерами різної природи, які сприяють розділенню зарядів, делокалізації носіїв, або діють як електропровідні домішки. Також встановлено вплив модифікування поверхні поруватого кремнію графен оксидом (ГО) та відновленим ГО (вГО) на характер спектрів фотолюмінесценції та вольтамперних характеристик.
- Вперше встановлено, що введення нанокристалів поруватого кремнію в гібридні композити на основі полі-3,4-етилендіокситіофену (ПЕДОТ) та вуглецевих нанотрубок (ВНТ) сприяє зростанню адсорбційної здатності та, відповідно, сенсорної чутливості зазначених наноструктур.

### **Практична значимість результатів дослідження.**

Отримані в дисертаційній роботі Ю.Ю. Горбенко важливі та цікаві наукові результати поряд з теоретичною безумовно мають і високу практичну значимість. Насамперед це стосується розроблених методів формування гібридних структур на основі СП для застосування в сенсорних і електрооптичних пристроях (пріоритет і новизну розробок захищено 2 патентами України на винахід та 5 патентами України на корисну модель).

Варто відзначити результати, що одержані для композитів на основі поруватого кремнію, модифікованого ГО та вГО (підвищення фоточутливості, зміщення спектрів фотолюмінесценції, суттєва зміна ВАХ), що мають значний потенціал при розробці оптоелектронних пристроїв, зокрема фотоприймачів. Важливими для розроблення новітніх сенсорних систем медико-біологічного профілю, моніторингу стану довкілля, для потреб харчової промисловості тощо є результати, що отримані для композитів на основі ПАН та наночастинок модифікованого  $\text{SiO}_2$  – перспективних чутливих матеріалів для використання у

резистивних та оптичних газових сенсорах в реальних умовах експлуатації; виявлений для плівок полі-о-толуїдину (ПоТ) газохромний ефект, який може стати основою для конструювання оптичних датчиків селективного розпізнавання газів різної природи з можливістю контролю концентрації шкідливих викидів у атмосферу та свіжості харчової продукції; значне поліпшення сенсорної чутливості полімерних плівок ПЕДОТ при модифікуванні наночастинками ГО, завдяки збільшенню питомої площі поверхні та пришвидшеній дифузії аналіту. Перспективними для розробки новітніх діагностичних методів у медицині і біології безперечно є СП, леговані залізовмісними сполуками (як парамагнітні зонди або люмінесцентні мітки).

Поряд з можливістю використання результатів роботи при створенні сучасних пристроїв різного функціонального призначення, практична значимість також підтверджується використанням отриманих в дисертації наукових результатів і розроблених методик у навчальному процесі, а також для постановки нових лабораторних робіт.

### **Аналіз змісту дисертації та ідентичності змісту автореферату і основних положень дисертації.**

Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків і списку використаних літературних джерел (248 найменувань). Роботу викладено на 183 сторінках друкованого тексту, вона містить 11 таблиць та 88 рисунків. Основний зміст дисертації викладено логічно – послідовно розглядаються підходи до одержання полімерних та гібридних матеріалів, їхня фізико-хімічна характеристика та обговорення функціональних властивостей.

У **першому розділі** (огляд літератури) розглянуто сучасні досягнення в галузі одержання, дослідження фізико-хімічних характеристик та функціональних властивостей гібридних наноструктур на основі СП та неорганічних нанокластерів різної природи (залізовмісних, вуглецевих, кремнієвих тощо). Кваліфіковане використання узагальнень та аналізу цитованих праць дозволило зробити висновок про актуальність встановлення взаємозв'язку між умовами синтезу, структурою і властивостями відомих та нових наноматеріалів даного типу, що потребує з'ясування фізико-хімічних закономірностей та механізму формування зазначених гібридних наноструктур різного функціонального призначення.

У **другому розділі** наведено фізико-хімічні характеристики вихідних речовин і матеріалів, використані відомі та оригінальні експериментальні методики отримання полімерних та гібридних матеріалів, а також методики дослідження структури та властивостей синтезованих матеріалів за допомогою низки фізико-хімічних методів.

**Третій розділ** дисертаційної роботи присвячений обговоренню результатів дослідження умов синтезу, будови та властивостей композитів поліаренів різного типу (ПАН, ПоА, ПоТ, ПАТ, ПЕДОТ) з магнітними залізовмісними сполуками та люмінесцентними нанокластерами  $\text{BaZrO}_3$ , а також гібридного матеріалу з магнітною, люмінесцентною і електропровідною функціями одночасно – інкапсульованого полімерними оболонками

нанодисперсного  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , модифікованого  $\text{BaZrO}_3$  і електропровідним полімером. Зокрема, авторкою розглянуто вплив типу СП на зміни його кристалічної структури при введенні в полімерну матрицю  $\text{FeCl}_3$  та встановлено утворення повністю аморфної гібридної структури у випадку композитів на основі ПоА і поява нової фази для ПАН/ $\text{FeCl}_3$ ; за допомогою методу ЕПР виявлено новий ефект в температурній поведінці магнітних центрів у наносистемах поліаміноарен/магнітний допант – зі зміною температури відбувається перерозподіл інтенсивностей ліній у спектрі ЕПР іонів  $\text{Fe}^{3+}$  в матрицях ПоА і ПАТ; виявлено, що досліджені СП несуттєво впливають на характер випромінювання нанокластерів  $\text{BaZrO}_3$  в той час як полістирольна матриця спричиняє значну зміну спектра катодолюмінесценції  $\text{BaZrO}_3$ , що може бути викликано змінами субструктури нанокристалів під дією полімера.

У **четвертому розділі** розглянуто результати досліджень щодо впливу вуглецевих нанокластерів різної будови ( $\text{C}_{60}$ , ВНТ, ГО, вГО) на структуру, електричні і оптичні властивості їх гібридних композитів зі СП. Зокрема, за допомогою ряду взаємодоповнюючих методів дослідження доведено, що допування поліфенілацетилену (ПФА) фулереном зумовлює утворення носіїв заряду поляронного типу та розподіл заряду між донором (полімер) та акцептором ( $\text{C}_{60}$ ) в наноструктурах ПФА/фулерен; показано, що завдяки структурному упорядкуванню полімерних ланцюгів під дією ВНТ має місце поліпшення параметрів перенесення заряду у відповідних композитах, порівняно з немодифікованими СП. Важливим для проектування фотоприймачів та інших оптоелектронних пристроїв на основі нанокристалів поруватого кремнію є встановлена здатність плівок ГО та вГО пасивувати поверхню поруватого кремнію, модифікувати спектр фотолюмінесценції та змінювати електричні параметри в режимах змінного та постійного струму. Цікавим є результат отриманий для електрохромної композиційної плівки ПЕДОТ/ГО щодо можливості керування зміною оптичної густини при певній довжині хвилі за допомогою зміни значення електродного потенціалу за спеціальним законом, наприклад, за різних швидкостей і діапазонів розгортки потенціалу.

У **п'ятому розділі** досліджено сенсорні властивості гібридних структур на основі спряжених полімерів (ПАН, ПоТ, ПЕДОТ) та неорганічних наночастинок (ВНТ,  $\text{SiO}_2$ ) до дії газів різної природи ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , толуол, ДМФА,  $\text{H}_2\text{O}$ ). Зокрема, встановлено, що введення в склад кислотно-допованого ПАН невеликої кількості ВНТ (0,64 мас. %) підвищує ступінь кристалічності плівки, що може збільшити чутливість сенсорного матеріалу, а введення наночастинок модифікованих кремнеземів (1-4 мас.%) – забезпечує стабільність опору відповідних композитів ПАН- $\text{SiO}_2$  в умовах високої вологості, а також зумовлює чутливість до дії парів  $\text{HCl}$ ; для тонких плівок ПоТ на поверхні  $\text{SnO}_2$  виявлений різний характер газохромного ефекту для  $\text{NH}_3$  та  $\text{HCl}$ , що може стати основою для конструювання оптичних датчиків селективного розпізнавання газів різної природи; показано, що модифікація ПЕДОТ наночастинами ГО, зумовлює поліпшення на порядок сенсорної чутливості полімерних плівок щодо парів  $\text{NO}_2$ , завдяки збільшенню питомої площі поверхні та пришвидшеній дифузії аналіту; встановлено значні зміни електричних властивостей гнучких сенсорних

елементів на основі ПЕДОТ з нанокристаллами поруватого кремнію та ВНТ під впливом водяної пари та аміаку при кімнатній температурі.

Зміст дисертації відповідає паспорту спеціальності 02.00.04 – фізична хімія. Автореферат за змістом є ідентичним щодо тексту, основних положень та висновків дисертації. Дисертація та автореферат оформлені відповідно до вимог МОН України.

Загалом дисертаційне дослідження здійснено на високому науковому рівні. Детальне ознайомлення з дисертацією показало, що її авторка досягнула мети роботи і успішно виконала поставлені в ній наукові завдання. Аналіз отриманих даних і висновки роботи, які об'єктивно відображають її зміст, є ґрунтовними, що засвідчує високу кваліфікацію здобувачки.

### **Зауваження та побажання до дисертаційної роботи.**

По даній роботі мають місце наступні зауваження та побажання.

1. Яким чином на основі енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії показано, що хімічний склад неорганічного компонента відповідає стехіометричній формулі  $\text{BaZrO}_3$  і  $\text{BaCO}_3$  (стор. 72)? На мій погляд, з наведеного профілю розподілу елементів (рис. 3.16) такий висновок є неможливим.
2. Зроблений у роботі висновок про те, що «введення ферумвмісної сполуки на стадії синтезу суттєво змінює кристалічну структуру полімерів поліанілінового ряду» (стор. 58) не є очевидним на основі наведених даних рентгенофазового аналізу. У випадку ПоА такі зміни не викликають сумнівів. Однак різниця в дифрактограмах для ПоТ та ПоТ/ $\text{FeCl}_3$  практично відсутня, а дифрактограма ПАН (ступінь кристалічності якого може змінюватися в широких межах) в роботі не приведена, що унеможлиблює порівняння з ПАН/ $\text{FeCl}_3$ .
3. Відомо, що в ІЧ-спектрі ГО наявні інтенсивні характеристичні смуги поглинання, які пов'язані з присутніми в його структурі кисеньвмісними групами різної природи (карбонільними, карбоксильними, гідроксильними та ін.). Такі смуги повинні були б присутніми і в спектрі ПК/ГО, зокрема, в області  $1300\text{-}1730\text{ см}^{-1}$  (можливо з перерозподілом інтенсивностей та зміщенням положення внаслідок взаємодії ГО з ПК). Чим пояснити практичну відсутність даних смуг, за винятком смуги С-О при  $1100\text{ см}^{-1}$ , в спектрі ПК/ГО (рис. 4.11)?
4. Гібридну плівку ПЕДОТ/ГО в роботі отримували шляхом електрохімічної полімеризації відповідного мономера в присутності дисперсії ГО за умов сканування потенціалу в області  $-0,5\div 1,3\text{ В}$  (рис. 4.16). Однак при потенціалах  $-0,4\div -0,5\text{ В}$  (відн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) можливе часткове необоротне відновлення ГО. Тобто в результаті електрохімічного синтезу за даних умов може бути одержана плівка не ПЕДОТ/ГО, а ПЕДОТ/вГО (хоча із невисоким ступенем відновлення графен оксиду). Для підтвердження відсутності необоротного часткового відновлення ГО необхідно було б провести дослідження методом циклічної вольтамперометрії нанесеної на електрод плівки ГО,

використовуючи той самий електроліт (за відсутності мономеру) та область розгортки потенціалу.

5. Кристалічна структура ПАН та композиту ПАН з ВНТ змінюється після дії на такі матеріали аміаку (зокрема, збільшується ступінь кристалічності) і залишається незмінною після термообробки для видалення  $\text{NH}_3$  (розділ 5.1). В такому разі сенсорні властивості зазначених матеріалів повинні також дещо змінюватися при повторному використанні. Чи спостерігався даний ефект? Якщо ні – це потребує пояснень, а якщо так – відображення в тексті дисертації.
6. В роботі констатується як відомий факт, що «поліанілін, легований хлоридною кислотою, є дуже чутливим до вмісту вологи і його електропровідність значно підвищується у вологому середовищі» (стор. 120). В той же час, представлена на рис. 5.12 залежність питомого опору від вологості навпаки свідчить про значне зниження електропровідності полімеру при вологості  $> 70\%$ .
7. Характер спектру оптичного поглинання ПАН/Р-2.1 (рис. 5.13) вказує на те, що полімер у складі композиту займає проміжний стан між основою та сіллю емеральдіну, тобто ступінь допування ПАН є набагато меншим ніж  $50\%$ . ІЧ спектр такого композиту також не дозволяє однозначно віднести ПАН до солі емеральдіну через відсутність характеристичної інтенсивної смуги при  $\sim 1140 \text{ см}^{-1}$ , що є «маркером» допованого ПАН. Тобто ефективний оптичний сенсорний відгук такого композиту на пари хлороводню обумовлений в більшому ступені допуванням полімеру під час його витримки в  $\text{HCl}$ , а не збільшенням площі контакту сенсорного середовища з аналітом та властивостями поверхні модифікатора. Це також відноситься і до отриманого хімічною полімеризацією ПоТ, який, відповідно до рис. 5.17, є недопованим або слабодопованим і саме цим, а не меншим ступенем окиснення полімерного ланцюга, відрізняється від електрохімічно осадженого полімеру.
8. Зауваження щодо оформлення роботи. З 1 жовтня 2019 р. набув чинності національний стандарт України «ДСТУ 2439:2018 Хімічні елементи та прості речовини. Терміни та визначення основних понять, назви й символи», який, зокрема, унормовує українські назви хімічних елементів для застосування у науці, освіті та промисловості. Відповідно до зазначеного стандарту хімічним елементам повернули назви, які довгі роки були традиційними в українській мові, наприклад «азот», «водень», «вуглець», «залізо», «кисень», «кремній». У зв'язку з цим, використання у роботі таких назв елементів як «Карбон», «Ферум», «Силіцій» та ін. є недоречним. Текст дисертації викладено гарною науковою мовою, але зустрічаються нечисленні друкарські та стилістичні помилки. Не варто також поряд з загальноприйнятим терміном «спряжені полімери» використовувати «кон'юговані полімери», що є іншомовним аналогом і не є традиційним в українській мові. З тієї ж причини невдалими, на мій погляд, є терміни «ЕПР спектр», «ЕПР спектроскопія», які, до речі, використовуються у роботі разом з правильними «спектр ЕПР», «спектроскопія ЕПР», а також «Х-променева», який варто замінити на «рентгенівська».


Висловлені зауваження і побажання не мають принципового значення, не ставлять під сумнів основні наукові висновки і положення, а також не впливають на загальну високу оцінку рівня дисертаційної роботи, її теоретичної цінності та практичної значущості.

Дисертація Юлії Юріївни Горбенко «Гібридні наноструктури на основі поліаренів та оксидних, карбонових і силіційових кластерів» є завершеною науковою роботою, в якій на основі великого масиву експериментальних даних отримані нові науково обґрунтовані результати, що мають суттєве значення для фізичної хімії і в сукупності вирішують наукове завдання – встановлення взаємозв'язку між особливостями формування органо-неорганічних наносистем на основі СП та оксидних, вуглецевих і кремнієвих кластерів, їхньою структурою, електронними та функціональними властивостями.

Дисертація за своєю актуальністю, науковою новизною, високим науковим рівнем, практичним значенням отриманих результатів, обґрунтованістю основних положень та висновків повністю відповідає вимогам п.п. 9, 11, 12, 13 "Порядку присудження наукових ступенів", затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24.07.2013 р. (зі змінами, внесеними згідно з Постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12.2015 р. та № 567 від 27.07.2016 р.), а її автор – Юлія Юріївна Горбенко – заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Офіційний опонент:

Старший науковий співробітник  
Інституту фізичної хімії  
ім. Л.В. Писаржевського НАН України  
канд. хім. наук

 Я.І. Курись

