

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Горбенко Юлії Юріївни на тему “Гібридні наноструктури на основі поліаренів та оксидних, карбонових і силіцієвих кластерів”, представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

Актуальність теми

Актуальною проблемою науки і технології у цей час є дослідження механізму формування і розробка нанорозмірних композиційних матеріалів на основі полімерів, легованих або наповнених неорганічними кластерами, оскільки такі композити виявляють унікальні магнітні, спектральні і електрохімічні властивості. Важливим науковим завданням при створенні високодисперсних та плівкових полімерних композитів з неорганічними наночастинками є розуміння природи взаємодії компонентів. Для цього необхідним є дослідження фізико-хімії як вихідних сполук, так і одержаних композитів, що може забезпечити контроль параметрів синтезованих матеріалів. Такі знання можуть бути одержані комплексним дослідженням кристалічної, молекулярної, надмолекулярної і електронної структури, виявлення взаємозв'язку структури з магнітними, електричними і оптичними властивостями наноматеріалів, пошуку шляхів застосування в системах експресного контролю і хімічного розпізнавання біологічних молекул, хімічної інженерії активних центрів протеїнів, які містять металічні іони. На вирішення таких завдань скеровані дослідження цієї роботи.

Підтвердженням актуальності обраної тематики досліджень є включення її до ряду держбюджетних науково-дослідних тем: “Механізм взаємодії компонентів, електронні та транспортні процеси у гібридних наносистемах полімер-напівпровідник” (2010–2011, 0109U002086), “Фізико-хімія гібридних наноструктур на основі спряжених полімерів, карбонових, магнітних нанокластерів та просторово-неоднорідних напівпровідників” (2012–2014, 0112U001294), “Гібридні наносистеми на основі кон'югованих полімерів та неорганічних напівпровідників з оптоелектронними і сенсорними властивостями” (2015–2017, 0115U003262), “Розроблення нових сенсорних середовищ для аналізу газів у харчовій і переробній промисловості” (2016–2017, 0116U004740), “Розроблення інтелектуальних сенсорних середовищ на основі спряжених полімерних систем для моніторингу стану доквілля” (2017–2018, 0117U001237), “Розроблення органо-неорганічних тонкоплівкових реверсивних структур для багатофункціональних газових сенсорів” (2018–2019, 0118U003496), “Механізм формування поліфункціональних наноматеріалів на основі спряжених полімерів та оксидних і карбонових нанокластерів” (2018–2020, 0118U003613), “Вплив структурної організації напівпровідників органічної природи на люмінісцентні та фотоелектричні параметри приладів органічної електроніки” (2019–2020, 0119U100259), “Оптимізація процесів формування полімер-напівпровідникових структур для пристроїв моніторингу газових

середовищ” (2020, 0120U102283), в яких здобувачка була виконавцем та відповідальним виконавцем.

Для встановлення особливостей процесу формування, структури, електронних та сенсорних властивостей гібридних наноструктур на основі поліаренів різної будови та їхніх композитів з оксидними, карбоновими і силіцієвими нанокластерами, що і зумовило мету роботи, Юлії Горбенко необхідно було вирішити ряд наукових завдань. А саме – встановити ефект легування ферумвмісними сполуками на кристалічну структуру, оптичні і електричні властивості, температурну динаміку парамагнітних центрів у спряжених полімерних системах; дослідити вплив матриці поліарену на кристалічну структуру і випромінювальні властивості оксидних нанокристалів в гібридних структурах полімер-напівпровідник; вивчити оптичні, електричні, сенсорні властивості поліаренів, легованих або наповнених карбоновими нанокластерами (фулерен, графен оксид, нанотрубки); створити чутливі елементи сенсорних пристроїв на поверхні поруватого кремнію та на основі поліаренів, наповнених силіцієвими нанокластерами. Цікавим завданням стало вивчення умов формування орґано-неорґанічних структур на основі оксидних нанокластерів (магнетит, барій цирконат) в матрицях поліаренів та розроблення методів поверхневої модифікації полімер-магнітних наночастинок люмінесцентними та електропровідними включеннями. На основі отриманих результатів потрібно було розробити методи отримання орґано-неорґанічних структур для застосування в сенсорних пристроях моніторингу газових середовищ у промисловості і довікллі та біомедичних досліджень.

Слід зауважити, що з поставленими завданнями здобувачка впоралась успішно, мета роботи досягнута. Виконана багатопланова і якісна робота, яка торкається вирішення ряду фундаментальних і прикладних питань та приємно вражає своєю насиченістю, кваліфікованим використанням сучасних взаємодоповнюючих методів дослідження, а також міждисциплінарним підходом до вирішення поставлених завдань.

Застосовуючи комплекс надійних фізико-хімічних підходів та сучасних фізичних методів дослідження, теоретичну обробку результатів, Юлія Горбенко здійснила велику за обсягом експериментальну роботу, логічно і чітко підпорядковану досягненню поставленої мети. Теоретичне узагальнення отриманих результатів в руслі сучасних теорій і понять фізичної хімії дало їй змогу сформулювати науково обґрунтовані висновки і положення, які і складають наукову цінність дисертації.

Наукова новизна

- Вперше реалізовано нові підходи до створення орґано-неорґанічних матеріалів з поліфункціональними властивостями шляхом використання електроактивних полімерних матриць та кластерів з просторово-неоднорідною структурою. Вперше запропоновано метод поверхневої модифікації полімер-магнітних частинок люмінесцентними мітками та електропровідними оболонками.

- Вперше виявлено вплив полімерної матриці полістирену на випромінювальні характеристики нанокристалів барій цирконату. Доведено, що зміна енергетичних характеристик спектрів випромінювання пов'язана зі змінами підструктури нанокристалів внаслідок взаємодії з матрицею полістирену.
- Встановлено особливу спінову динаміку парамагнітних центрів у модельних наносистемах на основі поламінотіазолу і поліортоанізидину, легованих ферум-вмісними сполуками, що виявляється у перерозподілі інтенсивності ЕПР спектрів зі зміною температури.
- Показано, що карбонові нанокластери можуть впливати на структуру і електронні властивості провідних полімерів унаслідок розділення зарядів, делокалізації носіїв чи діяти як електропровідні домішки в гібридних наноструктурах. Модифікація поверхні поруватого кремнію графен оксидом (ГО) та відновленим ГО зумовлює зміну спектрів фотолюмінесценції та вольтамперних характеристик.
- Виявлено, що введення нанокристалів поруватого кремнію в гібридні композити сприяє зростанню адсорбційної здатності та, відповідно, сенсорної чутливості наноструктур.

Достовірність отриманих результатів та обґрунтованість висновків.

Отримані в дисертаційній роботі Ю. Ю. Горбенко наукові положення і висновки є новими, теоретично і експериментально обґрунтованими, оскільки ґрунтуються на достатньо великому масиві експериментальних даних, отриманих з використанням надійних хімічних, фізико-хімічних і фізичних методів дослідження, і проаналізованих, виходячи з класичних засад фізичної хімії, електрохімії та сенсорики з урахуванням сучасного стану проблеми, тому їхня достовірність не викликає сумніву.

Достовірність та обґрунтованість викладених у дисертації наукових положень та висновків забезпечується фаховим вибором та застосуванням апробованих експериментальних методів дослідження, зокрема електрохімічних (циклічна вольтамперометрія), а також дослідження структури та властивостей сучасними фізичними методами – скануюча електронна, атомно-силова та трансмісійна електронна мікроскопія; ІЧ- з перетворенням Фур'є, ЕПР, УФ-видима оптична та енергодисперсійна дифракційна спектроскопія; X-променевий порошковий дифракційний аналіз, двоконтактний метод вимірювання питомого опору, фото- та катодолюмінесценція, результати яких добре узгоджуються між собою, всебічним кваліфікованим аналізом одержаних даних, що підтверджується високим рівнем і обсягом наукових публікацій, успішною апробацією матеріалів дисертації на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях.

Практична значимість роботи

На основі отриманих результатів запропоновано і захищено 7 патентами України (в т. ч. 2 на винахід) нові методи формування органо-неорганічних структур для застосування в сенсорних і електрооптичних пристроях. На модельних об'єктах показана можливість застосування

спряжених полімерних систем, легованих ферумвмісними сполуками як парамагнітних зондів або люмінесцентних міток для розробки новітніх діагностичних методів у медицині і біології.

Основні технологічні прийоми отримання газочутливих плівок на основі органічних і неорганічних напівпровідників пройшли успішну апробацію в макетах оптичних сенсорів в НУ “Львівська політехніка”, використовуються в ЛНУВМБТ ім. С. З. Гжицького у розробці сенсорів свіжості продуктів тваринництва. Отримані наукові результати і розроблені методики використовуються у навчальному процесі при викладанні курсів “Електропровідні полімери”, “Синтез і властивості полімерів і композитів” та для постановки нових лабораторних робіт.

Аналіз змісту дисертаційної роботи

Дисертаційна робота викладена на 183 сторінках друкованого тексту і складається із вступу, п'яти розділів, висновків та списку цитованої літератури (248 джерел), включає 88 рисунків, 11 таблиць, проілюстрована схемами хімічних реакцій. Побудова роботи традиційна – огляд літератури передуює опису основних експериментальних результатів та їх обговоренню, потім іде методика експерименту і три розділи оригінальних досліджень.

Перший розділ присвячений огляду сучасного стану досліджень гібридних наноструктур на основі спряжених полімерів та неорганічних кластерів, а також їхнього застосування як чутливих елементів сенсорних пристроїв. Узагальнено класифікацію та методи одержання нанокластерів. Здійснено аналіз відомостей про наносистеми на основі кон'югованих полімерів та ферумвмісних сполук, а також силіцієвих нанокластерів. Узагальнено відомості про фулерени, карбонові нанотрубки та графени як компоненти гібридних наноструктур. Проаналізовано електронні властивості кон'югованих полімерних систем. На основі проведеного огляду літератури сформовано мету дослідження.

У **другому розділі** наведено фізико-хімічні характеристики основних вихідних речовин і матеріалів та описано методики отримання зразків полімерних нанокомпозитів – полімеризаційного наповнення, в основі яких окиснювальна полімеризація аміноарену за наявності у реакційному середовищі нанорозмірного наповнювача (багатостінних карбонових нанотрубок (КНТ), ферумвмісних нанокластерів, або частинок SiO_2), електрохімічної полімеризації та хімічного осадження. Описано сучасні методи дослідження структури та властивостей синтезованих матеріалів.

Третій розділ присвячений дослідженню умов синтезу, структури і властивостей композитів на основі кон'югованих полімерних матриць різного типу, а саме – поліаніліну (ПАН), поліортоанізидину (ПоА), поліортотолуїдину (ПоТ), поліаміногіазолу (ПАТ) та магнітних ферумвмісних сполук (FeCl_3 , Fe_3O_4). Встановлено, що введення ферумвмісної сполуки на стадії синтезу суттєво змінює кристалічну структуру полімерів. Характер впливу допанта у значній мірі залежить від типу полімерної матриці і може приводити як до утворення повністю аморфної гібридної структури (ПоА/ FeCl_3), так і до формування острівків кристалічної фази та

навіть появи нової фази (ПАН/ FeCl_3). Кон'юговані поліарени, леговані FeCl_3 , як типові органічні напівпровідники, виявляють зменшення питомого опору зі зростанням температури. За лінійною ділянкою залежності $\lg(R/R_0)$ від $1/T$ в інтервалі $T = 294\text{--}404$ К розраховано значення енергії активації провідності яке залежно від типу допанта і спряженого поліарену знаходиться в межах $E_a = 0,27\text{--}0,80$ еВ. При дії ферумвмісних допантів відбуваються зміни положення максимумів оптичного поглинання і, відповідно, забарвлення плівок. Досліджено вплив полімерної матриці на емісійні властивості нанокристалів BaZrO_3 і виявлено появу нових смуг випромінювання, зокрема високоенергетичної при $E = 4$ еВ. Показано, що модифікація КЛ спектру в композитах, ймовірно, викликана структурними змінами нанокристалів під дією ПС – зменшенням параметра ґратки у композиті; хімічною взаємодією між ПС матрицею і наночастинками BaZrO_3 . Вперше отримано гібридні композити одночасно з магнітною, люмінесцентною і електропровідною функціями шляхом поверхневої модифікації полімер-магнітних наноканул люмінесцентними нанокристаллами BaZrO_3 і ПАН як електропровідним субстратом.

У **четвертому розділі** розглядаються результати досліджень впливу карбонових нанокластерів різної будови (C_{60} , КНТ, ГО, вГО) на структуру, електричні і оптичні властивості гібридних композитів. Показано, що фулерен може виступати активним акцептором електронів і діє як допант, що збільшує концентрацію вільних носіїв в структурах ПФА/ C_{60} . В системах електропровідний полімер/КНТ виявлено значне упорядкування структури та зміну енергії активації перенесення заряду, зумовлене карбоновими нанотрубками. Вперше знайдено, що модифікація поверхні поруватого кремнію графен оксидом та відновленим ГО зумовлює підвищення фоточутливості, зміщення спектрів фотолюмінесценції та суттєву зміну ВАХ. Показано, що модифікація полі-3,4-етилендіокситіофену графен оксидом приводить до формування композиційної структури ПЕДОТ/ГО та збільшення розміру структурних елементів. Розраховано параметри перенесення заряду в електрохромних плівках ПЕДОТ/ГО та доведено покращення швидкодії внаслідок легування полі-3,4-етилендіокситіофену графен оксидом. Описано зв'язок електричного потенціалу та оптичної густини функціональних плівок при різній довжині хвилі видимого світла.

У **п'ятому розділі** представлені результати досліджень сенсорних властивостей гібридних структур на основі провідних полімерів та неорганічних наночастинок до дії газів різної природи. Виявлено, що пари аміаку суттєво впливають на вигляд та параметри оптичних спектрів тонких плівок ПАН на прозорих поверхнях, отриманих методами електрохімічної та хімічної полімеризації. До того ж, додаткове легування поліаніліну невеликими кількостями карбонових нанотрубок зумовлює суттєву модифікацію кристалічної структури поліаміноарену, що може підвищити чутливість сенсорного матеріалу. Вперше встановлено, що введення 1–4% нанокластерів SiO_2 спричиняє підвищення електропровідності поліаніліну та забезпечує стабілізацію його властивостей до дії вологи, а також чутливість

до дії парів хлороводню. Виявлено, що характер оптичних змін в плівках ПоТ залежить від кислотно-основних властивостей газів, що детектуються, і це може бути використаним для селективного визначення основних і кислотних газів у промислових середовищах. Показано, що модифікація полі-3,4-етилендіокситіофену графен оксидом значно покращує (у 10 разів) сенсорні властивості плівок до дії нітроген (IV) оксиду. Доведено, що плівки на основі ПЕДОТ можуть бути використані для селективного визначення ДМФА при застосуванні як чутливі елементи оптичних сенсорів. Створено гнучкі сенсорні елементи на основі плівок полі-3,4-етилендіокситіофену з нанокристаллами поруватого кремнію та карбоновими нанотрубками, показано значні зміни їхніх електричних властивостей під впливом водяної пари та аміаку за кімнатної температури.

Висновки дисертаційної роботи ґрунтуються на широкому масиві експериментальних даних, логічно випливають із результатів роботи та об'єктивно відображають її зміст.

Як будь-яка нова, цікава робота, дисертація Юлії Горбенко викликає низку запитань, зауважень і побажань.

Зауваження і побажання до роботи.

1. Загальним зауваженням до роботи є її насиченість багатьма об'єктами дослідження, як полімерів, так і кластерів різної будови і хімічного складу. Вибір такого широкого кола речовин вимагає додаткової мотивації.
2. В методичній частині наведено структурні характеристики і фазовий склад нанокластерів барій цирконату, використаних для досліджень. При цьому виявлено, що матеріал містить карбонат барію. З роботи незрозуміло, чи впливають ці домішки на випромінювальні характеристики отриманих композитів.
3. В розділі 3 описано метод формування гібридних композитів одночасно з трьома функціями – магнітною, випромінювальною і електропровідною. Проте не зазначено, чим контролювали товщину хімічно осадженого шару електропровідного полімеру на поверхню нанокапсул магнетиту, чи мало це вплив на магнітну сприйнятливості композитів?
4. Не зовсім логічним і вимагає додаткового пояснення встановлений дисертанткою факт, що включення карбонових нанотрубок у провідні полімери спричиняє поліпшення параметрів перенесення заряду і одночасно – збільшення енергії активації провідності порівняно з вихідними полімерами.
5. Отримані в дисертації результати свідчать про можливість використання отриманих гібридних структур як чутливих елементів в резистивних та оптичних сенсорних пристроях. Натомість експлуатаційні характеристики таких сенсорів (реверсивність, стабільність, ресурс роботи та ін.) висвітлені недостатньо.

Висловлені зауваження ні в якій мірі не впливають на значимість основних положень і висновків дисертації, її наукової новизни та практичного значення. Одержані результати добре узгоджуються між собою, їх інтерпретація проведена в руслі сучасних уявлень в галузі фізичної хімії та суміжних областей науки.

Результати роботи повною мірою висвітлені у наукових працях, з них – 3 статті у фахових виданнях України, 7 статей опубліковані у виданнях, що включені до міжнародної наукометричної бази Scopus. Отримано 7 патентів України, у тому числі 2 – на винахід. Робота добре апробована на наукових конференціях самого різного рівня. Автореферат цілком відповідає змісту дисертації, відображає всі основні її положення. Все це дає підстави вважати, що дисертаційна робота Ю. Ю. Горбенко відповідає високому науковому рівню та оформлена згідно існуючих вимог.

Робота є завершеним в рамках поставлених завдань дисертаційним дослідженням, в якому отримані нові, науково обґрунтовані результати, які вирішують важливе наукове завдання встановлення особливостей процесу формування, структури, електронних та сенсорних властивостей гібридних наноструктур на основі поліаренів різної будови та їхніх композитів з оксидними, карбоновими і силіцієвими нанокластерами, що має істотне значення для фізичної хімії та вносить помітний вклад в електрохімію, нанохімію, сенсоріку та інші суміжні галузі.

Дисертація Юлії Горбенко на тему “Гібридні наноструктури на основі поліаренів та оксидних, карбонових і силіцієвих кластерів” за своєю актуальністю, вагомістю отриманих результатів та глибиною їхнього аналізу відповідає вимогам пунктів 9, 11, 12 “Порядку присудження наукових ступенів”, затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року зі змінами № 656 від 19.08.2015, № 1159 від 30.12.2015, № 567 від 27.07.2016, № 943 від 20.11.2019, а також вимогам Міністерства освіти і науки України до кандидатських дисертацій, а її авторка Горбенко Юлія Юріївна заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Офіційний опонент:

Доктор хімічних наук, доцент,
професор кафедри фізичної,
аналітичної та загальної хімії
Національного університету
“Львівська політехніка”

 О. І. Макота

Підпис д.х.н., доц. Макоти О.І. засвідчую
Вчений секретар
Національного університету
“Львівська політехніка”, к.т.н., доц.



 Р. Б. Брилинський