

## ВІДГУК

Офіційного опонента – доктора фізико-математичних наук, професора, завідувачки відділу наноструктурних матеріалів імені Ю.В. Малюкіна Інституту сцинтиляційних матеріалів Національної Академії Наук України Єфімової Світлани Леонідівни на кваліфікаційне дослідження *«Розроблення методів синтезу нанорозмірних полімерних та полімер-неорганічних щіток зі спеціальними електрофізичними та оптичними властивостями»* Іжика Олега Борисовича, який здобуває науковий ступінь доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали»

**Актуальність теми виконаної роботи.** Дисертаційна робота Іжика Олега Борисовича присвячена розробленню та дослідженню нових підходів до створення пристроїв з керованими електрофізичними та оптичними властивостями на основі супрамолекулярних структур, які утворюються функціональними полімерними та полімер-неорганічними щітками на поверхні керамічних підкладок, наночастинок та двовимірних волоконних матеріалів (нанофайбер матів).

Зростання вимог до енергонакопичувальних та оптоелектричних пристроїв поряд з виснаженням ресурсів та негативним впливом на екологію зумовлює та спонукає пошук і створення нових нанокомпозитних матеріалів, які здатні забезпечити прогрес в цієї галузі. Аналіз сучасних літературних даних свідчить про пошук нових матеріалів здатних забезпечити високу ємність, стабільність та ефективність роботи, зменшити собівартість чи негативний вплив на екологію таких пристроїв, як літій-іонних батареї, суперконденсатори, сонячні панелі та різного роду фоточутливі сенсори. В цьому сенсі, наноматеріали, що являють собою наночастинки або нановолокна, вкриті зовнішньою неорганічною/органічною оболонкою або полімерні композитні плівки на плоских поверхнях чи на стінках пористих

матеріалів є досить перспективними та наразі активно вивчаються. Але технології створення таких наноматеріалів поки ще непозбавлені певних недоліків, наприклад, залишаються невирішеним питання надійності прищеплення плівок/оболонки до різних поверхонь, питання контролю фізико-хімічних та фізико-механічних властивостей отриманих матеріалів. Альтернативою, яка зараз активно досліджується, є створення на поверхнях (кераміка, метали та їх сплави, полімери, колоїдні частинки чи пористі матеріали) полімерних щіток.

Розроблення новітніх методів синтезу полімерних щіток та дослідження властивостей створених композитних наноматеріалів дає змогу отримати фундаментальні й прикладні знання щодо фізико-хімічних процесів, які відбуваються на інтерфейсі середовищ, що є критичною необхідністю при створенні різних функціональних матеріалів для пристроїв мікро/наноелектроніки, молекулярної енергетики в галузі збереження, накопичення, чи перетворення енергії, для різного виду сенсорів, оптичних застосувань. Отже, тема кваліфікаційної роботи є, *безумовно, актуальною*.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Кваліфікаційна робота виконана на кафедрі прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету «Львівська політехніка» в рамках виконання робіт ДБ/поліструктура «Полімер/неорганічні супрамолекулярні структури високорозгалужених зіркоподібних макромолекул для біомедицини, каталізу та енергетики» (2022-2023, Державний реєстраційний номер: 0122U000861) та міжнародного проекту CRDF № G-202206-68885 «Розумні поверхні для виробництва біопалива на основі мікроводоростей» (CRDF Global).

Нові факти, отримані здобувачем та їх **наукова новизна** полягають в тому, що:

- Вперше запропоновано та досліджено нові підходи до молекулярного

збирання на поверхнях полімерних та полімер-неорганічних супрамолекулярних структур поєднанням радикальних та нерадикальних реакцій функціональних полімерів – прекурсорів з бічними та кінцевими реакційними групами. Встановлено вплив природи, концентрації полімерів в розчинах та умов синтезу на морфологію, поверхневі характеристики, електрофізичні, енергонакопичувальні та оптичні властивості синтезованих полімерних та полімер-неорганічних супрамолекулярних структур.

- Вперше отримано багаточарові полімерні та полімер-неорганічні супрамолекулярні структури сандвічевої будови із функціональних гідрофобних та гідрофільних полімерних щіток та досліджено їх поверхневі властивості та морфологію.

- Вперше розроблено та досліджено новий підхід до отримання функціональних полімерних щіток та супрамолекулярних структур на їх основі на поверхні полімерних 1 та 2D волоконних матеріалів, отримуваних методом електроспінінгу та подальшими реакціями радикальної полімеризації, ініційованої з поверхні. Вперше встановлено перспективність застосування матеріалу ПБІ-t-ПВА для високо добротних конденсаторів завдяки досягненню комбінації високого значення діелектричної проникності з низькими значеннями діелектричних втрат.

- Вперше отримано супрамолекулярні структури наночастинок дисульфиду молібдену з іммобілізованими полімерними щітками поліДМАЕМ, допованими катіонами  $\text{Li}^+$  та встановлено залежності  $\text{Li}^+$  інтеркаляційного струму утворення, розрядної ємності, дифузії іонів літію та опору струмоперенесення у катодному матеріалі від товщини іоновмісної полімерної оболонки.

- Вперше розроблено метод інтеркаляції наночастинок  $\text{CsPbBr}_3$  в супрамолекулярні структури, що утворені функціональними полімерними щітками на поверхні, та досліджено їх люмінесцентні властивості. Запропоновано шляхи захисту наночастинок від агрегації та стабілізації люмінесцентних властивостей.

**Обґрунтованість і достовірність** наукових положень, висновків і рекомендацій, зроблених у роботі базуються на обробці значних масивів даних, використанні перевірених теоретичних моделей та доброму узгодженні отриманих результатів із експериментальними та теоретичними даними інших дослідників. Обґрунтування основних результатів та висновків кваліфікаційної роботи проведено з необхідною повнотою на основі аналізу як експериментальних, так і теоретичних даних, які одержано з використанням сучасного обладнання й сучасних експериментальних методів досліджень. Безумовно, сильною стороною роботи є використання низки сучасних методів, таких як сканувальна та трансмісійна електронна мікроскопія, малокутове рентгенівське розсіяння, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія та низки інших методів для аналізу структури синтезованих зразків та встановлення взаємозв'язку між структурою та властивостями супрамолекулярних структур, що досліджуються. Отримані результати мають чітку та наочну інтерпретацію, виконану з використанням сучасних уявлень у галузі природничих наук.

Одержані результати достатньою мірою обговорені на вітчизняних та міжнародних конференціях і висвітлені у провідних фахових наукових та міжнародних наукометричних виданнях, які входять до бази SCOPUS четвертого та другого кuartилів.

**Оцінка змісту дисертації, її завершеність.** Кваліфікаційна робота О.Б. Іжика складається зі анотацій на українській та англійській мовах, вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку цитованих джерел із 264 найменувань та 4 додатків. Повний обсяг роботи складає 212 сторінок, містить рисунки й таблиці.

У **вступі** обґрунтовано доцільність виконання досліджень та актуальність теми дисертаційної роботи, проаналізовано сучасний стан проблем, пов'язаних із темою дисертації, сформульовано мету і завдання роботи, представлено інформацію про об'єкти, предмети та методи досліджень, основні наукові та практичні результати, показана їх наукова

новизна і практична цінність. Висвітлено особистий внесок здобувача, відомості про апробацію результатів роботи та публікації за темою дисертації.

**У першому розділі** проведено аналіз літературних джерел, пов'язаних з темою кваліфікаційного дослідження. Детально проаналізовано сучасний стан проблем пристроїв накопичення та збереження енергії, оптичних пристроїв. Детальну увагу приділено основним фізичним проблемам і технологічним труднощам, що пов'язані з отриманням полімерних оболонок та плівок навколо наночатинок, які використовуються в матеріалах для зазначених пристроїв. Окремо відокремлюється проблема змочувальних властивостей пористих структур. Детально розглянуто полімерні щитки як один з перспективних підходів до модифікації поверхні супрамолекулярних структур; розглянуто методи їх синтезу та основні фізичні параметри.

Для вирішення завдань, що були поставлені у дисертаційній роботі, було застосовано ряд сучасних методів синтезу та фізичних методів, що дозволили досліджувати вплив зміни структури синтезованих матеріалів на їх властивості, а саме, еліпсометрія, атомно-силова мікроскопія, крайовий кут змочування, динамічне та статичне світлорозсіяння, малокутове рентгенівське розсіяння, віскозиметрія, метод Ребіндера, сканувальна та трансмісійна електронна мікроскопія, профілометрія, імпедансна спектроскопія, функціональний аналіз, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, перелік та опис яких також наведено у *другому розділі*.

Оригінальну частину роботи викладено в наступних трьох главах. Оцінюючи оригінальні розділи дисертації в цілому, хочу відзначити, що експериментальна частина роботи добре спланована та систематизована.

**Третій розділ «Конструювання полімерних щіток на поверхні»** присвячено розробці ефективних методів створення полімерних щіток на попередньо активованій поверхнях скляних підкладок та полімернеорганічних композитів з їх застосуванням. Автором було запропоновано три нові методи формування полімерних щіток на активованих скляних

підкладках. Перший метод полягає у формуванні ковалентно прикріпленої полімерної щітки на основі ПВП-МП. За першою методикою формували щітки ПВП, ПДМАЕМА, ПММА, ПММА-графт-ПКЕА зі сформованого шару щіток ПВП-МП, через термічний розклад групи МП. Висота отриманих щіток була у діапазоні 40÷62 нм, а їх шорсткість не перевищує 4 нм. Поверхні всіх типів плівок мали різну топологію, що пов'язано з природою прищепленого полімеру та особливостями формування плівок зі шару ПВП-МП. Змочувальні властивості щіток варіювалися залежно від гідрофільності/гідрофобності вибраних полімерів.

Другий спосіб полягав у формуванні реакційно-здатних щіток кополімерів. Використовувалися кополімери ПВП-ВВП-ГМА та було отримано щітки висотою 11,3 нм та щільністю пакування  $2,3 \text{ нм}^{-2}$ , що відповідає стану «густої щітки» та призводить до гідрофілізації поверхні від  $76^\circ$  до  $63^\circ$ .

Третій спосіб полягав у прищепленні металокомплексів на основі реакційно-здатного кополімеру. Було отримано щітки різної природи (ПВП, ПВП-графт-ПКЕА, ПДМАЕМА, ПГЕМА, ПЕГМА) з поверхні скла, висота яких становила 35÷131 нм, а шорсткість не перевищувала 8 нм.

Спільним для усіх трьох способів формування щіток було те, що вони відносяться до однієї групи методів «прищеплення до», тобто контроль над щільністю упакування, висотою, топологією поверхні, і відповідними фізичними властивостями, можна здійснювати через варіювання концентрації полімерного розчину, у середовищі якого відбувається незворотна адсорбція, змінюючи час хемосорбції, а також температуру, рН, чи полярність розчинника. Проведені всебічні дослідження фізичних характеристик отриманих щіток доводять можливість керування висотою, щільністю упакування, змочувальними властивостями щіток та підтверджують отримання щіток різної природи з унікальною топологією поверхні.

**Четвертий розділ «Застосування розроблених методів отримання полімерних щіток для модифікації поверхні нанофайбер-матів та наночастинок»** присвячено застосуванню методів, що були розроблені у

третьому розділі, для отримання щіток з поверхні нанофайбер-матів та наночастинок. Показано можливість отримання щіток ПГЕМА, ПДМАЕМА, ПВП та ПСТ з поверхні нанофайбер-матів на основі ПБІ. Встановлено, що зі зростанням часу полімеризації щіток ПГЕМА, діаметр волокон збільшується, шорсткість оболонки зменшується, а гідрофільність нанофайбер-матів зростає. Встановлено, що щітки ПГЕМА набрякають у воді, їх висота зростає, як прояв ефекту «виключеного об'єму». що ПБІ-t-ПВА нанофайбер-мати є гідрофільними, тоді як ПБІ – гідрофобними. Формування коротких щіток ПГЕМА призводить до гідрофобізації матів, а прищеплення довгих щіток – до їх гідрофілізації. Запропонований метод формування функціональних щіток на поверхні нанофайберів через використання реакційно-здатних кінцевих фрагментів МП телехелатного t-ПВА, відкриває можливості для отримання композитних нановолокон зі структурою ядро-оболонка, що володіють контрольованими поверхневими властивостями.

Досліджено отримання щіток ПДМАЕМА з поверхні наночастинок  $\text{MoS}_2$  хемосорбційно активованих щітками ОМК. Досліджено вплив рН-середовища на розмір та полідисперсність наночастинок  $\text{MoS}_2$ , отриманих гідротермальним синтезом, та оптимальні умови для забезпечення їх унімодалності. Встановлено, що підвищення концентрації мономеру в реакційній суміші обумовлює формування товстішої оболонки ПДМАЕМА, причому, розмір частинок зростає із збільшенням полімерного шару на їх поверхні, а зміни розміру частинок відбуваються практично без зміни їх полідисперсності.

**В п'ятому розділі «Електрофізичні, оптичні властивості композитних матеріалів та тонких плівок»** наведено результати дослідження електрофізичних або оптичних властивостей нанокompозитів/композитних плівок, отриманих у третьому та четвертому розділі. Встановлено, що модифіковані щітками ПДМАЕМА нанофайбери-мати ПБІ-t-ПВА, мають менший опір та вищу діелектричну проникність порівняно з ПБІ-нанофайберами, і характеризуються релаксаційним

механізмом поляризації типу Джоншера, на відміну від вихідних ПБІ-нанофайберів з Дебаївським типом поляризації. Досліджено процес інтеркаляції літію в катодний матеріал на основі немодифікованих наночастинок  $\text{MoS}_2$  та наночастинок з оболонкою ПДМАЕМА різної товщини. Проаналізовано залежність енергії Гіббса  $\text{Li}^+$ -інтеркаляційної струмоутворюючої реакції наночастинок  $\text{MoS}_2$  до та після поверхневої модифікації щітками ПДМАЕМА від різного ступеня гостьового навантаження. Встановлено, що розрядна ємність залежить від кількості прищепленого полімеру, і загалом сприяє її зростанню. досліджено люмінесцентні властивості наночастинок  $\text{CsPbBr}_3$  іммобілізованих на поверхню скла з привитим шаром ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА різної висоти. Встановлено, що модифікована поверхня краще змочується розчином прекурсору, що дозволяє отримати більш однорідний розподіл наночастинок по поверхні, а щітки додатково слугують темплатом для стабілізації наночастинок, пасивації їх поверхні та підвищенню їх вмісту.

**Дискусійні положення та побажання щодо вдосконалення змісту дисертації.** Зазначу, що дисертаційна робота виконана на високому науковому рівні і свідчить про високу фахову та кваліфікаційну підготовку здобувача. Однак, при загальній позитивній оцінці роботи, можна висловити наступні зауваження:

1. В розділі 3, досліджуючи в'язкість полімерів (рис.3.3, 3.13) автор наводить зміни приведеної в'язкості від концентрації полімерного розчину. Чому в'язкість полімерів зменшується при збільшенні концентрації полімеру? Відомо, що за рахунок взаємодії молекул полімеру з ростом їх концентрації у розчині в'язкість повинна збільшуватись.

2. Дискусійними є висновки стосовно покращення люмінесцентних властивостей наночастинок  $\text{CsPbBr}_3$ , які синтезовані з використанням щіток ПВП-ВЕР-ГМА-графт-ПЕГМА (стр. 116-167, розділ 5). Наведені на рис. 5.9 спектри фотолюмінесценції не є типовими для наночастинок  $\text{CsPbBr}_3$ , які, як відомо, характеризуються досить вузькими смугами з максимумом 520 нм, що



також наведено в публікації [262], яку цитує автор. Спектри представлені на рис.5.9 є широкими, що вказує на їх неоднорідність. Пояснення автора природи смуг люмінесценції не зовсім зрозумілі. Крім того, спостерігається значний вклад фону, що треба було корегувати, завдяки чому коректне порівняння інтенсивності люмінесценції зразків неможливе. Чи перевірявся вклад люмінесценції самих щіток (якщо він є)? Чи не пов'язана зміна сигналу люмінесценції (дискусійна) зі зміною концентрації наночастинок CsPbBr<sub>3</sub> в зразках із різною висотою щіток? Як це враховувалося?

3. На мою думку, наприкінці кожного розділу доцільно було навести посилання на публікації автора, в яких висвітлено основні результати цього розділу. Наприклад, результати опубліковані в *Ukr. J. Phys.*, vol. 65, no. 8, p. 670, Jul. 2020 важко ідентифікувати в тексті дисертації.

4. На мій погляд, кваліфікаційна робота перевантажена суто технологічними характеристиками вихідних та синтезованих матеріалів, що не є обов'язковим для спеціальності 105 Прикладна фізика і наноматеріали та мала б бути винесена у додатки. Також, на мою думку, велика кількість полімерів обрана здобувачем при виконанні роботи суттєво ускладнила його роботу та роботу опонентів щодо узагальнення та порівняння отриманих результатів. Чим був обумовлений вибір полімерів?

5. В той же час, деякі експериментальні данні, які характеризують створені матеріали, представлено в додатках, хоча обговорюються в тексті роботи. Так, на стр. 137, розділ 4, автор досліджує поверхню ПБІ-t-ПВА нанофайберів та аналізує положення смуг, характерних для різних елементів, що входять до складу полімерів (табл.4.2), але вихідні спектри, отримані за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) не наводяться навіть у додатку. Автор стверджує «результати РФЕМ свідчать, що кисень знаходиться ближче до поверхні». З чого це виходить? Крім того, не коректно вжито термін «рентгенівська фотоелектронна мікроскопія» замість сталого терміну «рентгенівська фотоелектронна спектроскопія» (анг. X-ray photoelectron spectroscopy), XPS).

6. Текст кваліфікаційної роботи не позбавлений технічних та стилістичних помилок. Текст підписів багатьох рисунків відірвано від рисунків (рис.3.1, 3.2 та інші), є розриви таблиць. Деякі рисунки замалі, що ускладнює сприйняття інформації. Наприклад, рис.4.9, на якому наведено ПЕМ зображення наночастинок MoS<sub>2</sub> та обговорюється їх структура.

Існують посилання на неіснуючий розділ 0: стр. 111 «див. п.0», стр.134 – посилання на розділ 0.

Зустрічаються описки: стр. 6: «Вимірювання... проводили на цифрового USB мікроскопа Ootdy DM-1600»; «Для змочування використовували води та метилен йодид».

Однак відзначені недоліки не знижують актуальності, достовірності й оригінальності одержаних в дисертаційній роботі результатів, їхнього практичного значення, не ставлять під сумнів достовірність і обґрунтованість основних положень, які виносяться на захист.

**Відсутність порушення академічної доброчесності.** Кваліфікаційне дослідження є самостійною науковою працею автора. Висновки, рекомендації та пропозиції, що характеризують наукову новизну кваліфікаційного дослідження, одержані автором особисто. При використанні праць інших вчених для аргументації актуальних положень дослідження вказано посилання на відповідні праці.

**Загальний висновок.** Кваліфікаційна наукова робота *«Розроблення методів синтезу нанорозмірних полімерних та полімер-неорганічних щіток зі спеціальними електрофізичними та оптичними властивостями»* Іжика Олега Борисовича за актуальністю, науковою новизною, загальним переліком отриманих результатів, а також їх взаємозв'язком та повнотою їх викладу в журнальних публікаціях та апробацією цілком відповідає вимогам «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України №44 від 12 січня 2022 року №44 зі змінами,

внесеними згідно з Постановою Кабінету Міністрів України №341 від 21 березня 2022 року, а також "Вимогам до оформлення дисертації", затверджених Наказом Міністерства освіти і науки України №40 від 12 січня 2017 року, а автор кваліфікаційної наукової роботи заслуговує присудження їй наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали».

**Офіційний опонент:**

Завідувачка відділу наноструктурних матеріалів ім. Ю.В. Малюкіна  
Інституту сцинтиляційних матеріалів  
Національної академії наук України,  
доктор фіз.-мат. наук, професор



Світлана ЄФІМОВА

Особистий підпис Єфімової С.Л.

**ЗАСВІДЧУЮ**

Учений секретар Інституту сцинтиляційних матеріалів  
Національної академії наук України  
кандидат технічних наук



Юрій ДАЦЬКО