

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу  
**СНІЖКА ДМИТРА ВІКТОРОВИЧА**  
«Концепція побудови сенсорних систем  
з використанням нанофотонних та наноелектрохімічних технологій»,  
що подана на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук  
за спеціальністю 05.27.06 – технологія, обладнання та виробництво  
електронної техніки

### **Актуальність теми дисертації її зв'язок з науковими програмами**

Підвищений інтерес дослідників до удосконалення існуючих і розробки нових сенсорних систем обумовлено необхідністю розширення можливостей аналітичних і фізико-хімічних методів аналізу для вирішення цілої низки практичних щоденних завдань, зокрема здійснення ефективного екологічного моніторингу, визначення і контролю токсикантів, клінічних досліджень, в тому числі в режимі експрес-тестів та ін. Серед основних вимог, що висувуються до сенсорів, варто виділити зниження концентраційної межі визначення речовин, селективність, розширення номенклатури речовин, що можуть визначатися сенсорною системою, можливість застосування в «польових умовах», розширення областей застосування. Такий стан речей обумовлює пошук нових шляхів удосконалення методів аналізу, найбільш перспективним з яких вважається інтеграція мікро-, нано-, електрохімічних технологій та хемілюмінесцентного аналізу у формат сенсорних систем. Очевидно, що реалізація такої трансформації технологій потребує нових підходів до конструювання сенсорних систем, а також удосконалення існуючих та розробки нових інструментарію та апаратурного оформлення.

З огляду на це, дисертаційна робота Сніжка Дмитра Вікторовича, яка спрямована на створення концепції сенсорних систем із застосуванням нано-, фотонних та електрохімічних технологій і розробку технологій інструментарію для проведення досліджень методами високошвидкісної потенціометрії та електрогенерованої хемілюмінесценції, безсумнівно, є актуальною і своєчасною.

Дисертаційні дослідження Сніжка Д.В. є логічним продовженням робіт наукової школи під керівництвом доктора фізико-математичних наук, професора Рожицького Миколи Миколайовича, основним напрямом досліджень якої є розробка новітніх хемі- та електрохемілюмінесцентних методів і засобів в медицині, оптоелектроніці і нанотехнологіях.



Актуальність дисертаційної роботи і вагомість отриманих результатів підтверджується тим, що вона виконувалась відповідно до планів науково-дослідних робіт в межах *держбюджетних тем МОН України*: «Новий метод та концепція побудови конструкції високочутливої системи для контролю та діагностики біооб'єктів» (№ 0011U002954), «Концепція молекулярного розпізнавання на основі штучного рецептора та його застосування для виготовлення пристроїв для визначення речовин» (№ 0115U002428), «Аналітична система для електрохемілюмінесцентного визначення потужних окисників у водних середовищах» (№ 0116U006901), «Концепція «донор-акцепторної взаємодії» у розробці оптичного сенсора для визначення вибухонебезпечних ароматичних сполук» (№ 0118U002063); *Державного фонду фундаментальних досліджень*: «Надшвидка вольтамперометрія, теорія та принципи застосування» (№ 0114U007139); *Науково-технологічного центру в Україні*: «Дослідження і розробка тонкого шарового електрохемілюмінесцентного датчика за принципом «лабораторія на чипі» з алмазоподібними електродами для виявлення жовчні пігменти в біорідинах» (# 4180), «Новий біофотонний метод та інструмент на базі наноструктурованого датчика для діагностики активних форм туберкульозу» (# 4495), «Розробка нових нанофотонних технологій та пристроїв для виявлення небезпечних і токсичних органічних речовин у водних об'єктах навколишнього середовища» (# 5067), «Новітні (електро)хемілюмінесцентні (біо)сенсорні платформи з лазерно-індукованими функціональними мікро- та наноструктурами» (грант Національного фонду досліджень України №2020.02/0390); *міжнародних наукових проєктів*: «Дослідження та розробка електродів, що модифіковано вуглецевими нанотрубками, за допомогою методики надшвидкого електрохімічного аналізу для (біо)аналітичних застосувань» (Німецько-український проєкт № ІВ-034 у співпраці з Технічним університетом м. Ільменау), «Розробка бездротової мікроаналітичної електрохемілюмінесцентної системи» (індивідуальний грант RIFI 2015VTB030).

Переконливим доказом актуальності роботи, її світового рівня та вагомості отриманих результатів є одержання дисертантом індивідуального гранту (RIFI 2015VTB030) на проведення досліджень за ініціативою з міжнародного співробітництва президента Академії наук Китаю для запрошеного науковця за темою «Розробка бездротової мікроаналітичної електрохемілюмінесцентної системи» (Державна лабораторія електроаналітичної хімії інституту прикладної хімії, м. Чанчунь, Китайської академії наук).

### **Загальна характеристика роботи, її структура та зміст**

Дисертація складається з анотації двома мовами, вступу, шести розділів з висновками, загальних висновків, списку використаних джерел і додатків. Робота викладена на 396 сторінках; містить 132 рисунки і 30 таблиць по тексту; список використаних літературних джерел із 425 найменувань; 3 додатки. Автореферат за змістом ідентичний до тексту, основних положень та висновків дисертації.

У *вступі* обґрунтовано вибір теми дисертації, її актуальність, сформульовано мету і основні завдання, висвітлено наукову новизну та практичне значення результатів, одержаних в дисертаційній роботі; зазначені об'єкт і предмет дослідження; перелічені методи досліджень, що використовувались при виконанні роботи; детально описано особистий внесок здобувача; наведено перелік конференцій, на яких обговорювались результати наукових досліджень дисертанта; показано зв'язок проведених досліджень з держбюджетними науково-дослідними роботами, які виконувались на кафедрі біомедичних електронних пристроїв і систем Харківського національного університету радіоелектроніки, та з міжнародними науковими проектами.

У *першому розділі* автором наведено характеристики електрохімічних потенціостатів і розглянуто різні методи їх побудови. На підставі комплексного аналізу науково-технічної інформації проведено оцінку та висвітлено переваги і недоліки різних підходів до конструювання потенціостатів. Показано необхідність розробки надшвидкого потенціостату, як інструментального забезпечення аналітичних методів електрохімічного аналізу у швидкісних режимах роботи. За результатами проведених теоретичних досліджень дисертантом обґрунтовано нову концепцію надшвидкого потенціостату, що базується на принципах відсутності міжкаскадного зворотного зв'язку для компенсації омичного падіння напруги, використанні місцевого зворотного зв'язку в каскаді, що задає потенціал, для контролю коефіцієнта підсилення на високих швидкостях розгортки потенціалу та використання місцевого зворотного зв'язку для забезпечення компенсації омичного падіння напруги в каскаді виміру струму. Запропоновано шляхи усунення недоліків і обмежень сучасних потенціостатів, що працюють в режимі надшвидкої розгортки потенціалу, та запропоновано електричну схему надшвидкого потенціостату, відповідно до сформульованих принципів.

*Другий розділ* містить детальний опис запропонованої автором технології виготовлення мікро- та ультра мікроелектродів з діаметром робочої поверхні  $\varnothing 42\text{--}6$  мкм і  $\varnothing 500$  нм, відповідно, та результати їх тестування у модельній окислювально-відновній електрохімічній реакції.

*Третій розділ* присвячено обговоренню результатів модифікації поверхні електродів різними способами: одержання легованих азотом алмазоподібних покриттів на різних підкладках, формування конденсованих мономолекулярних плівок органічних сполук методом Ленгмюра-Блоджетт та модифікація поверхні електродів вуглецевими нанотрубками. За результатами вольтамперометричних досліджень встановлено, що поведінка електродів з покриттям Та-С:N, нанесеним при тиску азоту  $1 \cdot 10^{-3}$  Торр, порівняна з платиновим електродом. Аналіз результатів серії експериментів з використанням оптичної, атомно-силової мікроскопії та комп'ютерного моделювання розміщення молекул електрохемілюмінофорів у ленгмюрогенних матрицях – стеариновій кислоті і поліметилметакрилату дозволили дисертанту запропонувати технологію надтонких органічних плівок з електрохемілюмінофорами (рубреном і піридинієвим комплексом рутенію) на прозорих струмопровідних електродах, що забезпечує їх застосування як сенсорних елементів при визначенні речовин у водних розчинах і суттєво розширює аналітичні можливості сенсорів з використанням методу ЕХЛ аналізу. Запропоновано технологічний процес функціоналізації електродів вуглецевими нанотрубками з використанням ліпоєвої кислоти та експериментально доведено каталітичні властивості таких електродів у електрохімічній реакції окислення аскорбінової кислоти, що забезпечує зменшення межі її визначення, порівняно з традиційними електродними матеріалами.

*Четвертий розділ* присвячено розгляду теоретичних і практичних аспектів реєстрації оптичного випромінювання з фотонних сенсорів. Автором проведено порівняльний аналіз методів реєстрації оптичного сигналу за допомогою сенсорів кольору, фотоелектронного помножувача оптичного сигналу сенсорів і метод ЕХЛ мікроскопії. Сформульовано принципи візуалізації за допомогою ЕХЛ; обґрунтовано переваги використання ЕХЛ мікроскопії в біоаналізі як для паралельного дослідження декількох зразків, так і багатьох компонентів в одній пробі; в імуноаналізі для виявлення та ідентифікації білків-біомаркерів та ін. Розроблено систему ЕХЛ з використанням сенсорного бездротового чипу, з'єданого з фотокамерою, та проведено дослідження системи в модельній ЕХЛ реакції.

Побудовано калібрувальні графіки для композитного каналу та окремих кольорових каналів. Представлені результати показали високий потенціал матричного КМОН фотодатчика з бездротовим сенсорним чипом з матрицею електродів для застосування при проведенні аналітичних досліджень.

У *п'ятому розділі* наведено характеристику розроблених аналітичних систем для досліджень та прикладного використання розроблених технологій: колориметру «С 1001», комплексу для ЕХЛ досліджень «ЕЛАН-3D», апарату «Spark» для інтеграції ФЕП до сенсорних систем, швидкісного лічильника імпульсів «Pulsar» і експериментального обладнання для проведення досліджень методами надшвидкої вольтамперометрії та ЕХЛ. Обговорено взаємодію складових елементів кожного приладу, особливості використання відповідних детекторів та їх інтеграцію до сенсорних систем. Розроблено експериментальну установку для проведення ЕХ та ЕХЛ досліджень в режимі надшвидкої розгортки потенціалу з використанням програмно-апаратного комплексу реєстрації фотонів, що дозволило інтегрувати фотометричне та електрохімічне обладнання і забезпечило реалізацію методу електрогенерованої хемілюмінесценції.

У *шостому розділі* наведено результати досліджень функціональності виготовленого за запропонованими технологіями інструментарію при проведенні досліджень методами високошвидкісної потенціометрії та електрогенерованої хемілюмінесценції. Запропоновано використання п'єзоелектричного ультразвукового перетворювача як генератора сонохемілюмінесценції, що забезпечило можливість візуального виявлення аскорбінової кислоти з лінійним діапазоном 1–40 мкМ та межею виявлення 0,35 мкМ та виявлення супероксиддисмутази в лінійному діапазоні 0,05–2,0 мкг/мл з межею визначення 0,018 мкг/мл. Експериментально доведено ефективність розробленого біосенсору на основі хемілюмінесценції для проведення аналізу за принципом «тест на місці». Показано, при застосуванні смартфона, як детектору, розроблений біосенсор дозволяє виявляти гемін у крові до 20 нМ, при застосуванні ФЕП межа визначення геміну знижується до 0,22 нМ. Аналіз результату застосування електродів, модифікованих та-С:N, при визначенні триптофану та етилформіату методом ЕХЛ підтверджують високу ефективність одержаних матеріалів.

В *додатках* наведено акт впровадження результатів дисертаційної роботи в навчальний процес, протокол випробування зразків мікроелектродів і список публікацій дисертанта.

## Наукова новизна дослідження та одержаних результатів

Вперше запропоновано:

– концепцію побудови надшвидкого потенціостату для реалізації високошвидкісних методів електрохімічного аналізу з використанням мікро-, ультрамікро- та наноелектродів, як сенсорів, яка базується на принципах внутрішньокаскадних зв'язків, компенсації омичного падіння в модулі перетворення струм-напруга та застосування режиму повторювача на високих частотах для підсилювача, що керує протиелектродом сенсора;

– концепцію побудови сенсорної системи за принципом «тест на місці» із застосуванням п'єзоелектричного активатора аналітичної хемілюмінесцентної реакції, що забезпечує формування активних форм кисню безпосередньо в зразку і дозволяє проводити аналітичну реакцію без застосування додаткових речовин.

Набули подальшого розвитку:

– метод електрохімічного аналізу, що використовує розроблені за новою технологією мікроелектроди та ультрамікроелектроди для аналізу речовини, що відрізняється від існуючих більш технологічними конструкцією сенсора та способом його виготовлення та включає можливість дослідження окремих молекул або часток;

– метод електрохімічного аналізу, що базується на поєднанні методу електрогенерованої хемілюмінесценції та застосування мікроелектродів і наноелектродів, який дозволяє проводити дослідження кінетики швидкісних електрохімічних процесів за рахунок реєстрації емісії світла, що супроводжує електрохімічну реакцію з високою часовою та просторовою роздільною здатністю;

– метод електрогенерованої хемілюмінесценції, що включає розробку аналітичного методу та відповідної фізико-хімічної моделі процесів взаємодії співреагенту з електрохемілюмінофором, що описує механізм генерації аналітичного сигналу в сенсорній ЕХЛ системі, та відрізняється застосуванням нової композиції речовини для аналізу рідких зразків з високою чутливістю та низькою межею визначення.

Вдосконалено:

– підхід до конструювання сенсорних систем, що використовує реєстрацією зображення сенсорного елемента, та відрізняється від існуючих кращими метрологічними властивостями системи за рахунок оптимізації варіативності аналітичного сигналу відносно параметрів сенсорного елемента та умов проведення аналітичної реакції.

### **Значення одержаних результатів для науки та практики**

Практична значущість роботи для хімічної, медичної, фармацевтичної, харчової промисловостей полягає в створенні науково-технологічних засад конструювання сенсорних систем із застосуванням нанофотонних і наноелектрохімічних технологій, що дозволило

вперше запропонувати:

– конструкцію та спосіб виготовлення мікроелектрода, що відрізняється використанням гільзи як технологічного елемента, який забезпечує поєднання провідників у електроді;

– конструкцію та спосіб виготовлення ультра мікроелектрода, що відрізняється формуванням робочої поверхні електрода субмікронного розміру шляхом витягування робочого кінця, що розплавлено;

розвинути:

– метод електрогенерованої хемілюмінесценції, що включає розробку нових технологій аналізу на базі цього явища для визначення біологічно значущих компонентів рідких проб, таких як етилформат, триптофан.

– метод хемілюмінесценції, що включає розробку нових технологій аналізу на базі цього явища для визначення біологічно значущих компонентів рідких проб, таких як аскорбінова кислота, супероксид-дисмутаза, гемін, тирозиназа;

розробити та провести апробацію експериментальної сенсорної системи для проведення електрохімічних та електрохемілюмінесцентних досліджень у високошвидкісних режимах поляризації.

Науково-технічна новизна розробок підтверджена 3-ма патентами України на винахід.

Теоретичні матеріали та практичні результати дисертаційної роботи використовуються в навчальному процесі Харківського національного університету радіоелектроніки під час викладання курсів «Біомедичні прилади, комплекси, технології та системи. Частина 1. Лабораторна та аналітична техніка», «Нанотехнології в біомедичній інженерії».

### **Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, викладених у дисертації, їх достовірність**

Наукові положення і висновки, сформульовані в дисертації, є добре обґрунтованими і базуються на результатах комплексу теоретичних і експериментальних досліджень.

Достовірність наукових положень і результатів дисертації забезпечується взаємно узгодженими результатами експериментів, виконаних із застосуванням сучасних фізичних, фізико-хімічних методів

досліджень, зокрема циклічної вольтамперометрії, оптичної, атомно-силової і сканувальної електронної мікроскопії, хемілюмінесцентного аналізу та комп'ютерного моделювання; точністю вимірювань, статистичною обробкою даних і підтверджується апробацією досліджень на міжнародних і всеукраїнських конференціях.

Загальні висновки ґрунтуються на отриманих особисто здобувачем результатах, віддзеркалюють наукову новизну і практичну значущість роботи і містять нові наукові положення.

#### **Повнота викладення результатів роботи в опублікованих працях**

Основний зміст дисертації викладено у 56 наукових працях, зокрема: 20 статей у провідних фахових виданнях України та закордонних фахових виданнях відповідно до вимог МОН, серед яких 11 – у виданнях, що входять до наукометричної бази Scopus; 36 – у матеріалах конференцій.

Оприлюднення основної частини матеріалу дисертації у високо рейтингових виданнях, таких як Talanta, Analytical Chemistry, Electrochimica Acta (Q1), Journal of Analysis and Testing (Q2), а також h-індекс = 4 свідчать про міжнародний рівень роботи та визнання досліджень Сніжка Д.В. у науковому світі.

Аналіз опублікованих праць дає підстави вважати, що вони повною мірою відбивають основні положення дисертації.

#### **Оцінка мови, стилю та оформлення дисертації та автореферату**

Дисертацію написана державною мовою.

Тема дисертації відповідає паспорту спеціальності 05.27.06 – технологія, обладнання та виробництво електронної техніки.

Дисертація та автореферат оформлені відповідно до вимог ДАК України та наказу Міністерства освіти та науки України № 40 від 12.01.2017р.

#### **Зауваження до дисертаційної роботи**

1. Рознесення матеріалу щодо аналізу науково-технічної інформації по розділам значно ускладнює сприйняття матеріалу та розуміння концепції досліджень. Доцільно було б винести цю інформацію в окремий (перший) розділ, що дозволило б дисертанту більш зрозуміло окреслити коло проблемних питань, які потребують вирішення, і показати системність проведених досліджень.



2. Текст абзацу другого у п. 1.1 (стор. 44) і абзацу першого у п. 1.2 (стор. 93) повністю повторюють один одного.
3. На стор. 49 тексту дисертації автор зазначає, що «для здійснення поляризації розчину за певною програмою зміни потенціалу на межі розчин-робочий електрод можливості поляризації протиелектрода мають бути більшими, щоб забезпечити відповідне додавання зазначених сигналів.». Термін «поляризація» в електрохімії відноситься до електроду, отже виникає питання, що автор мав на увазі, використовуючи термін «поляризація розчину».
4. Текст дисертації містить низку речень, з яких незрозуміло, про що йдеться, зокрема «Повторювач застосовується для узгодження.», «Для обраної схемотехнічної реалізації вона складає» (стор. 116), «Таким чином, відносно висока концентрація  $Ru(bpy)_3^{2+}$ , що запобігає отриманню низької межі виявлення сореагенту ТПА.» (стор. 219); «Так в залежності від аналітичної реакції коефіцієнт перетворення може змінюватися в діапазоні від до .» (стор. 260)
5. В коментарях до рис. 2.6 повністю переписаний текст підпису до цього рисунку.
6. У п. 2.4 при наведенні методики тестування золотих мікроелектродів зазначено: «У якості такої системи обрано систему з двох речовин калій фероцен та калій фероціанат заліза  $K_3Fe(CN)_6$  та  $K_2Fe(CN)_6$ .». Використання назв речовин є некоректним, згідно з номенклатурою це калій гексаціаноферат(III) та калій гексаціаноферат(II).
7. Останній абзац висновків до 2 розділу сформульовано наступним чином: «Амплітуда відгуку зразків мікроелектродів на рівні 1% високу відтворюваність діаметра мікродоту в діаметрі робочої дискової поверхні мікроелектрода.» Що мав на увазі автор під терміном «амплітуда відгуку», якщо критерієм відповідності, судячи з тексту дисертації, була відтворюваність потенціалів анодного і катодного піків вольтамперограми електроду у тестовому розчині? І яким чином відтворюваність потенціалу може свідчити про відтворюваність діаметру електроду?
8. Назва п. 3.1.3 «Наноструктурні дослідження алмазоподібних покриттів атомно-силовим мікроскопом» є дещо некоректною. Дослідження можуть бути або теоретичні, або емпіричні. У підрозділі представлені результати досліджень морфології поверхні матеріалу основи та

алмазоподібних покриттів методом атомно-силової мікроскопії, тому варто було б сформулювати назву відповідно до змісту підрозділу.

9. У п. 3.3.2. автор вказує, що другим кроком процедури модифікації «Після промивання вологі субстрати негайно занурювали в розчин для хімічної обробки (етанольний розчин ліпоевої кислоти). Вони знаходились у розчині два дні при кімнатній температурі.» Незрозуміло, хімічну обробку здійснювали лише в світлий (денний) час доби або мається на увазі експозиція тривалістю 48 годин. Чим обумовлена саме така тривалість експозиції?
10. В дисертаційній роботі представлено низку технічних рішень із зазначенням основних технологічних операцій. На мою думку, доцільним було б винести цю інформацію в додатки у вигляді, наприклад, технологічних інструкцій
11. *Загальні зауваження:*
  - на рисунок 3.28 немає посилання в тексті дисертації;
  - частина представлених рисунків мають підписи російською мовою (рис. 1.8; 1.10; 1.14), підписи на значній частині рисунків зроблені англійською мовою;
  - в тексті дисертації та при побудові рисунків автор використовує різні розмірності, зокрема для густини струму  $\text{мкА/мм}^2$ ,  $\text{мА/см}^2$ , що ускладнює аналіз представлених результатів. Більш коректним було б використання однієї шкали розмірності, принаймні, в межах одного розділу.
  - зустрічаються технічно некоректні вислови: «часток» замість «частинок», «тіосечовина» замість «карбаміду»; «сумування додаткового сигналу»; «циклічної лінійної розгортки потенціалу»; «калібрувальна крива», тоді як експериментальні точки апроксимовані лінійною залежністю; «нанотехнологічний перетворювач» (виглядає сумнівним, що розроблено перетворювач нанотехнологій); «Розумні дослідження також представлені в [24-25]» (бувають нерозумні дослідження?).

Зроблені зауваження не впливають на високий науковий рівень та практичну цінність дисертаційної роботи, яка справляє позитивне враження.

### Загальні висновки

Дисертаційна робота Сніжка Д.В. «Концепція побудови сенсорних систем з використанням нанофотонних та наноелектрохімічних технологій» є завершеним науковим дослідженням. Одержані нові науково обґрунтовані результати, які в сукупності забезпечують розв'язання важливої науково-практичної проблеми створення концепції сенсорних систем з використанням нано-, фотонних та електрохімічних технологій, з урахуванням прикладних аспектів застосування.

За змістом, рівнем виконання, новизною одержаних наукових результатів, їх практичною значущістю дисертаційна робота Сніжка Д.В. відповідає вимогам п.п. 9, 10, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567, та всім вимогам МОН України до докторських дисертацій, а її автор **Сніжко Дмитро Вікторович** заслуговує на присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.27.06 – технологія, обладнання та виробництво електронної техніки.

#### Офіційний опонент:

доцент кафедри фізичної хімії

Національного технічного університету

«Харківський політехнічний інститут»,

старший дослідник,

доктор технічних наук (05.17.03)

Ірина ЄРМОЛЕНКО

Підпис І.Ю. Єрмоленко засвідчую:

Вчений секретар НТУ «ХПІ»

доктор технічних наук, професор



Олександр ЗАКОВОРОТНИЙ