

ВІДГУК

офіційного опонента Лепіха Ярослава Ілліча

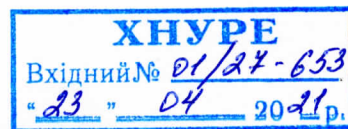
на дисертаційну роботу Жолудова Юрія Тимофійовича «Електрохемілюмінесцентні сенсори на основі модифікованих функціональних електродів», подану на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.01 – фізика приладів, елементів і систем

Актуальність теми дисертації

Оптичні та електрохімічні методи аналізу займають важливу роль у різноманітних дослідженнях, зокрема, медичних, лабораторних та клінічних. Серед оптичних методів люмінесцентні та особливо хемілюмінесцентні мають перевагу за параметром високої чутливості. При використанні хемілюмінесцентних методів за рахунок використання сучасних досконалих фотоприймачів стає можливим детектування відгуку системи на рівні одиниць фотонів за секунду. Серед головних недоліків оптичного метода є неможливість або складність керування ходом аналітичної реакції. Натомість електрохімічні методи дозволяють проводити аналіз за програмою, тобто є повністю керованими. Це забезпечує можливість повторювати експеримент та отримувати відтворювані результати. Недоліком електрохімічного методу аналізу є відносно низька у порівнянні з хемілюмінесцентним методом чутливість детектування. Метод електрохемілюмінесцентного або ЕХЛ аналізу певною мірою поєднує переваги обох зазначених методів та значною мірою вільний від їхніх недоліків. Сутність методу ЕХЛ полягає в генерації світла під час хімічної реакції між частками, що утворюються в електродних редокс процесах при проведенні електролізу розчину. Відсутність спонтанної ЕХЛ та різна природа збуджуючого та аналітичного сигналів (електричний та оптичний, відповідно) усуває наявність фонових шумів у аналітичному сигналі та дозволяє отримати дуже високу чутливість детектування.

У галузі електрохімічної та ЕХЛ аналітики є тенденція до мініатюризації аналітичних пристроїв, створення чутливих і селективних сенсорів, оснований на модифікації електродів функціональними структурами, зокрема люмінесцентними полімерними плівками, наночастками, електропровідними вуглецевими наноструктурами тощо. Це надає поштовх у розвитку ЕХЛ аналізу, зокрема сприяє розширенню номенклатури аналітів, підвищенню його селективності та достовірності.

Таким чином виникає проблема узагальнення та систематизації механізмів і характеристик електрохемілюмінесцентних процесів на



електродах, модифікованих різними функціональними покриттями, що необхідно для створення нових типів електрохемілюмінесцентних сенсорів для аналізу вмісту рідин. Тому тема дисертації Жолудова Ю.Т., що спрямована на розроблення наукових основ розробки, керування та проведення аналізу з використанням ЕХЛ сенсорів на основі функціонально модифікованих електродів є актуальною та своєчасною.

Оцінка змісту дисертаційної роботи, її завершеність

Дисертаційна робота Жолудова Ю.Т. складається з вступу, восьми розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків, що викладено загалом на 359 сторінках і є завершеною науковою працею.

У **вступі** автор обґрунтував актуальності теми дослідження, показав зв'язок роботи з науковими програмами та темами, зазначив мету і завдання дослідження дисертаційної роботи, сформулював наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, відомості щодо особистого внеску, апробації результатів на конференціях і семінарах, та їх публікації у наукових фахових виданнях.

В **першому розділі** роботи автором проаналізований сучасний стан в галузі аналітичного застосування явища ЕХЛ, розробки ЕХЛ сенсорів та їх аналітичного застосування. Розглянуто основи теорії електрогенерованої хемілюмінесценції з метою використання цього явища в ЕХЛ сенсорах для задач аналітичної хімії та біомедичного аналізу. Проведено аналіз сучасних тенденцій в галузі дослідження та аналітичного застосування явища ЕХЛ, а також нових технологій, які використовуються для модифікації електродів ЕХЛ сенсорів з метою вдосконалення їхніх властивостей та розширення функціональних можливостей.

Проаналізовано стан вирішення проблеми створення простих та ефективних ЕХЛ сенсорів та аналітичного ЕХЛ обладнання. Зроблено висновок про перспективність використання функціонально модифікованих електродів для розширення функціональних можливостей ЕХЛ сенсорів, класу речовин, які можуть визначатись методом ЕХЛ, переліку активних компонентів (люмінофорів та співреагентів), що можуть використовуватися для розробки аналітичних методів та сенсорів, і необхідність розроблення наукових основ електричних, оптичних та фізико-хімічних процесів, що протікають на електродах ЕХЛ сенсорів, модифікованих різними функціональними покриттями. На основі проведеного аналітичного огляду сформульовано мету та задачі дисертаційної роботи.

Другий розділ роботи присвячено опису обладнання та методик, використаних у роботі. Наведено перелік та характеристики потенціостатів, фотометричних модулів та розроблених аналітичних ЕХЛ комплексів, що використовувались для електрохімічних та ЕХЛ досліджень модифікованих електродів. Також наведено перелік та характеристики спектроскопічного обладнання для дослідження спектрів випромінювання та поглинання ЕХЛ систем та їх компонентів, мікроскопічного обладнання для досліджень структури модифікованих електродів, технологічного обладнання, що використовувалось для модифікації електродів.

В третьому розділі наведено результати досліджень електрохімічних та ЕХЛ процесів на металевих (молібден) та скловуглецевих електродах, модифікованих електропровідними алмазоподібними плівками, легованими азотом, що були отримані у плазмі тліючого розряду.

Наведені результати дослідження електрохімічних властивостей зразків легованого азотом наноалмазу на молібденовій підкладці показало, що кращі з отриманих зразків мають високу електрохімічну активність, покриття не мають наскрізних пор. При цьому, у порівнянні зі звичайними скловуглецевими електродами на алмазних електродах величина ємнісних струмів нижча, а робочий діапазон потенціалів ширший, тобто такі електроди мають суттєві переваги для електроаналітичного застосування.

Отримані результати ЕХЛ досліджень з люмінофором $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ для легованих алмазоподібних плівок на підкладках зі скловуглецю демонструють нижчий фоновий ЕХЛ сигнал в експериментах без співреагентів, та вищу інтенсивність ЕХЛ в експериментах зі співреагентом трипропіламіном у порівнянні зі звичайними скловуглецевими електродами. Тобто для модифікованих алмазом електродів досягається значно вище співвідношення сигнал / шум для ЕХЛ вимірювань. Також в розділі запропоновано модель процесів, що пояснюють такий характер ЕХЛ сигналу на алмазних електродах.

В четвертому розділі наведені результати дослідження спрямовані на визначення вольтамперометричних та ЕХЛ властивостей електродів з полімерними плівками різної природи з інкорпорованими люмінофорами. В розділі розглядаються полімерні плівки, отримані методом «спін-коутингу» та впорядковані плівки, отримані методом Ленгмюра-Блоджетт нанесення мономолекулярних шарів.

Показано, що електроди з плівками люмінофорів можуть бути ефективними емітерами ЕХЛ сигналу при використанні нових типів співреагентів, як аніон тетрафенілборату. Подібна ЕХЛ система може бути

основою для створення аналітичних ЕХЛ платформ нового типу, основаних на гасінні ЕХЛ сингалу аналітами.

Використання технології нанесення мономолекулярних шарів Ленгмюра-Блоджетт для формування композитних плівок, що мають змінний по своїй товщині склад, дозволило автору досліджувати деталі процесів взаємодії електрогенерованих іон-радикалів люмінофору в плівці зі співреагентом у розчині в залежності від глибини залягання шару з люмінофором в структурі плівки. Запропонований підхід на основі метода ЕХЛ показав високий потенціал для дослідження механізмів електрохімічних, дифузійних та оптичних процесів в упорядкованих плівках, легуваних електроактивними флуоресцентними сполуками та наноструктурами.

В п'ятому розділі автором наведено результати вольтамперометричних та ЕХЛ досліджень процесів у полімерних плівках з інкорпорованими наноструктурованими функціональними елементами у вигляді вуглецевих нанотрубок і люмінесцентних напівпровідникових нанокристалів. Показано, що додавання в полімерну матрицю полівінілового спирту з органічним люмінофором $Ru(bpy)_3^{2+}$ вуглецевих нанотрубок призводить до підвищення швидкості відгуку та інтенсивності ЕХЛ в реакціях зі співреагентами. Також в розділі показано перспективність застосування люмінесцентних нанокристалів для посилення гомогенної ЕХЛ низько ефективних систем та для генерації гетерогенної ЕХЛ в полімерних плівках на електроді.

Шостий розділ автор присвятив опису результатів досліджень нових типів співреагентів для генерації водної ЕХЛ. Зокрема наводяться властивості та механізм генерації ЕХЛ зі співреагентом тетрафенілборат іоном. Розглядається потенціал аналітичного застосування ЕХЛ систем на його основі для детектування різних катіонів у водних розчинах. Також показана принципова можливість генерації ЕХЛ у його реакціях як з катіоном, так і з дикатіоном люмінофора, розглянуті механізми цих процесів.

Також в розділі представлені результати дослідження генерації гомогенної ЕХЛ люмінофору $Ru(bpy)_3^{2+}$ з новим типом співреагента з класу третинних амінів - амінопропіл діетаноламіном. Показано більшу інтенсивність ЕХЛ за його участі на металевих електродах у порівнянні з іншими розповсюдженими співреагентами того ж класу - бутилдіетаноламіном та триптропіламіном. На основі кінетичних та спектроскопічних характеристик ЕХЛ сигналу показано тотожність механізму ЕХЛ з новим співреагентом та з добре відомим триптропіламіном.

В цьому розділі описані результати чисельного математичного моделювання процесів дифузійного масопереносу речовини в розчині та переносу і локалізації енергії електронного збудження у функціонально модифікованих електродах ЕХЛ сенсорів на основі тонкошарової комірки. Результати розрахунків дифузійного масопереносу в розчині з урахуванням швидкості переносу заряду крізь плівку на електроді показали, що кінетика ЕХЛ сигналу сильно залежить від співвідношення швидкостей цих процесів, а швидкість встановлення стаціонарного режиму ЕХЛ випромінювання і інтенсивність емісії ЕХЛ сильно залежать від міжелектродної відстані. Також в розділі описано підхід, завдяки якому зазначені моделі дифузійного масопереносу можуть використовуватися для верифікації механізмів ЕХЛ процесів в розчині. Цей підхід апробовано на ЕХЛ системі з новим співреагентом тетрафенілборат іоном.

Останній **восьмий розділ** присвячено результатам аналітичного застосування функціонально модифікованих електродів для ЕХЛ визначення низки модельних та реальних аналітів. Зокрема наведені відомості по ЕХЛ визначенню окисників (гіпохлорит іон та перекис водню) із використанням полімерних плівок з люмінофором 9,10-дифенілантраценом, модельного аналіту трипропіламіну із використанням впорядкованих плівок Ленгмюра-Блоджетт з люмінофором рубреном та незамінної амінокислоти триптофану із використанням полімерної плівки полівінілбутиралу на склоуглецевому електроді.

В цілому дисертація викладена грамотною технічною мовою. Матеріал структуровано, подано логічно та послідовно.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій та їх достовірність

Основні результати дисертаційної роботи є обґрунтованими та достовірними. Це забезпечується в цілому системним характером досліджень та використанням відповідних методів досліджень і інструментарію, використанням при формулюванні висновків як результатів власних досліджень, так і літературних відомостей по відповідній тематиці і їх ґрунтовним аналізом та порівнянням.

Наукова методологія та прикладні результати, викладені в дисертаційній роботі, дозволили вирішити важливу проблему узагальнення та систематизації механізмів і характеристик ЕХЛ процесів на електродах, модифікованих різними типами функціональних покриттів, що важливо для

створення нових типів вимірювальних елементів на основі явища електрогенерованої хемілюмінесценції для аналізу складу рідин.

Наукова новизна

Наукова новизна дисертаційної роботи сформульована у наступних положеннях:

- вперше показано переваги використання електродів, модифікованих легованими азотом алмазоподібними плівками, над електродами зі скловуглецю, для збудження ЕХЛ у розчині, що дозволяє отримувати радикал-рекомбінаційну ЕХЛ у водному середовищі та проводити електроліз при більш високих електродних потенціалах і таким чином розширити номенклатуру аналітів, які можна детектувати методом ЕХЛ;

- вдосконалено фізико-хімічну модель процесу генерації ЕХЛ у плівках з молекулами люмінофорів у разі використання співреагенту тетрафенілборат іону, що дозволило оптимізувати умови збудження ЕХЛ та підвищити чутливість сенсорів з використанням таких модифікованих електродів;

- вдосконалено методику генерації ЕХЛ у системах з низькоефективними емітерами шляхом сенсibiliзації емісії світла напівпровідниковими квантовими точками CdSe, що дає змогу підвищити ефективність генерації ЕХЛ і покращити чутливість визначення аналітів у таких системах;

- вперше продемонстровано можливість отримання багатокольорової ЕХЛ від кількох водонерозчинних люмінофорів, інкорпорованих у полімерні плівки на електроді, що суттєво розширює номенклатуру люмінофорів, які можуть бути застосовані для створення електрохемілюмінесцентних сенсорів, та розширити їхні функціональні можливості;

- набуло подальшого розвитку математичне моделювання процесів переносу речовини та заряду в тонкошаровому ЕХЛ сенсорі з модифікованим робочим електродом, що дозволило знайти зв'язок між швидкістю переносу заряду крізь напівпроникну плівку на електроді, відстанню між електродами та кінетикою збудження ЕХЛ при електролізі прямокутними імпульсами, що, в свою чергу, дозволяє оптимізувати структуру та режим роботи ЕХЛ сенсору з модифікованим електродом;

- вперше визначено вплив кінетичних параметрів сигналу електролізу та наявності напівпроникної полімерної плівки на електроді на ефективність генерації сигналу ЕХЛ в аналітичній системі амінокислота триптофан – співреагент тетрафенілборат іон, що дозволяє оптимізувати структуру

електроду та режим роботи ЕХЛ сенсору для визначення біологічно важливого аналіта триптофану та підвищити чутливість визначення аналіта.

Практична цінність результатів дисертаційної роботи.

Отримані результати досліджень роблять значний внесок в розвиток теорії і практики розробки та застосування хімічних сенсорів на основі явища електрогенерованої хемілюмінесценції. Досліджені нові типи функціонально модифікованих електродів та нові ЕХЛ системи дозволяють розширити перелік аналітичних задач, в яких можна застосовувати ЕХЛ сенсори. Також запропоновані підходи до створення ЕХЛ сенсорів з функціонально модифікованими електродами дають можливість вдосконалювати метрологічні характеристики існуючих ЕХЛ сенсорів та аналітичних ЕХЛ методик на їх основі. Отримані знання про властивості нових ЕХЛ систем та механізми процесів в них сприятимуть створенню нових ефективних типів ЕХЛ сенсорів, і тим самим формуванню нової інструментальної бази для аналізу рідин в галузях біомедичних досліджень, клінічної діагностики, аналізу навколишнього середовища.

Відповідність змісту автореферату основним положенням дисертації

Зміст автореферату повною мірою відображає основні положенням дисертації та дозволяє оцінити обсяг і якість виконаної здобувачем роботи. Результати наукових досліджень, за якими дисертант захистив кандидатську дисертацію, не увійшли до наукових положень, які виносяться на захист.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Робота за темою дисертації безпосередньо відповідає науковому напряму досліджень кафедри біомедичної інженерії Харківського національного університету радіоелектроніки «Хемі- та електрохемілюмінесцентні методи і засоби в медицині, оптоелектроніці і нанотехнологіях». Дослідження здобувача були проведені в рамках виконання низки науково-дослідних робіт та міжнародних наукових проектів, виконавцем або керівником яких був здобувач, зокрема:

- проект УНТЦ №4495 «New biophotonic method and nanostructure sensor instrument for diagnostics of tuberculosis active form»;
- проект УНТЦ №5067 «Development of novel nanophotonic technologies and devices for detection of dangerous and toxic organic substances in surrounding water objects»;

- держбюджетна НДР №255-1 «Нова концепція та спосіб побудови конструкції системи високої чутливості для контролю та діагностики біооб'єктів» (№ ДР 0011U002954);

- держбюджетна НДР №324-1 «Концепція «донор-акцепторної взаємодії» у розробці оптичного сенсора для визначення вибухонебезпечних нітроароматичних сполук» (№ ДР 0118U002063);

- держбюджетна НДР для молодих науковців №314-1 «Аналітична система для електрохемілюмінесцентного визначення потужних окисників у водних середовищах» (№ ДР 0116U006901);

- двостороння українсько-китайська НДР (договори № М/109-2019 та № М/97-2020) «Нові технології електрохемілюмінесцентного виявлення біологічно важливих флуоресцентних амінів без використання міток» (№ ДР 0119U102307 та 0120U104160);

- двостороння українсько-німецька НДР № ІВ-034 «Дослідження та розробка електродів, модифікованих вуглецевими нанотрубками для (біо)аналітичних застосувань за допомогою високошвидкісної електрохімії»;

- індивідуальний грант ДААД А/14/02402 «Synthesis of semiconductor nanocrystals using liquid phase laser ablation for electrochemiluminescent assays»;

- індивідуальний грант Академії наук Китаю для запрошених науковців CAS PIFI 2015VMB035 «Film modified electrodes for electrochemiluminescent sensor system»;

- грант НФДУ №2020.02/0390 «Новітні (електро)хемілюмінесцентні (біо)сенсорні платформи з лазерно-індукованими функціональними мікро- та наноструктурами».

Зауваження щодо змісту та оформлення дисертації

Не зважаючи на загальну позитивну оцінку дисертації, вона містить певні недоліки, зокрема, такі.:

1. У третьому розділі наведено результати досліджень методами циклічної вольтамперометрії та електронної мікроскопії вибірково, лише для окремих характерних зразків електродів з електропровідним алмазоподібним покриттям на молібденових підкладках, в той час як дані електропровідності та умов виготовлення наведені для всієї серії зразків. Для більш ґрунтовного підтвердження висновків по зв'язку умов виготовлення, електричного опору плівок та їх електрохімічних властивостей варто систематично наводити результати вольтамперометричного та мікроскопічного дослідження всіх виготовлених зразків електродів.

2. Наведені в третьому розділі пояснення поведінки ЕХЛ на алмазоподібних електродах на основі відомих властивостей алмазних електродів та відомого механізму використаної ЕХЛ системи $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -трипропіламін є внутрішньо несуперечливими, але для більшої достовірності їх необхідно додатково перевірити шляхом порівняння з результатами математичного моделювання з використанням моделей та рівнянь, наведених у розділі 7.

3. Показаний в розділі п'ять (рис. 5.1б) істотний зсув за потенціалом зворотної хвилі ЕХЛ відносно прямої і її більша інтенсивність на електродах без вуглецевих нанотрубок пояснені сповільненістю процесів у плівках за відсутності в них нанотрубок, але для більш детального вивчення цих причин треба дослідити вплив на ці характеристики швидкості сканування потенціалу електрода.

4. Запропонований в підрозділі 6.1.4 механізм ЕХЛ за участі співреагента тетрафенілборат іона є внутрішньо несуперечливим, але включає ряд стадій (6.8 та 6.9), деталі яких не можуть бути достовірно підтверджені на основі наявних даних по електрохімічній та ЕХЛ поведінці системи, і потребують додаткових досліджень незалежними методами.

5. У підрозділі 1.4.5 ЕХЛ система на основі електродів, модифікованих плівками ДФА/ПВБ зі співреагентом ТФБ характеризується як багатообіцяючий новий інструмент ЕХЛ електроаналізу. В той же час дослідження вказують на нестабільність згаданої ЕХЛ системи. Але в тексті роботи не наведено жодних рекомендацій про те, як усунути таку суттєву ваду цих модифікованих електродів для практичного використання в аналітиці.

6. Наведена в табл. 1.3 аналітичного огляду аббревіатура «ТНАР» не розшифрована в тексті і не включена до переліку умовних позначень, символів і скорочень.

7. В другому розділі «Експериментальні методи» не наведено характеристик потенціостата СНІ 660С та хемілюмінометра ВРСЛ-1КІС, які використовувалися в дослідженнях, описаних в підрозділах 6.2 та 8.3.

Зазначені зауваження, однак, не носять принципового характеру і не зменшують наукову новизну та практичну цінність результатів і висновків дисертаційного дослідження.

Висновки

В цілому дисертаційна робота Жолудова Юрія Тимофійовича є завершеною науковою працею, в якій отримано нові науково-обґрунтовані

результати, що є вагомими для розвитку наукових основ створення, керування роботою та проведення аналізу з використанням сенсорів на основі явища електрогенерованої хемілюмінесценції на функціонально модифікованих електродах.

В роботі вирішена важлива для науки і практики проблема узагальнення та систематизації механізмів і характеристик ЕХЛ процесів на електродах, модифікованих різними функціональними покриттями, що важливо для створення нових типів вимірювальних елементів для якісного та кількісного аналізу складу рідин на основі явища електрогенерованої хемілюмінесценції – ЕХЛ сенсорів.

Сформульовані в роботі наукові положення є повністю обґрунтованими. Актуальність та новизна висновків та рекомендацій роботи не викликають сумнівів.

Вважаю, що за актуальністю теми, ступенем обґрунтованості і достовірності результатів, їх наукової новизни і практичного значення дисертаційна робота «Електрохемілюмінесцентні сенсори на основі модифікованих функціональних електродів», представлена на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567 (зі змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ № 656 від 19.08.2015, №1159 від 30.12.2015), а її автор Жолудов Юрій Тимофійович заслуговує присудження наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.01 – фізика приладів, елементів і систем.

Директор Міжвідомчого науково-навчального фізико-технічного центру МОН та НАН України при Одеському національному університеті ім. І.І. Мечникова,
доктор фіз.-мат. наук, професор

Я.І. Лепіх

Підпис проф. Лепіха Я.І. засвідчую



Вчений секретар, к.х.н., доц

С.В.Курандо