

## ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

на дисертацію 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

### 1. Актуальність обраної теми дослідження

Сучасний розвиток технологій потребує постійного удосконалення вимірювачів величин різної природи, одним з найважливіших елементів яких є сенсори – первинні вимірювальні перетворювачі.

Для удосконалення існуючих або створення нових приладів електроніки, пристроїв та інформаційно-керуючих систем необхідне глибоке дослідження фізичних процесів, що обумовлюють принципи їх дії. Такі дослідження дозволяють визначити властивості і особливості фізичних явищ в перетворювачі та можливі способи керування такими процесами і пошук нових можливостей застосування.

Сенсори відіграють важливу роль у багатьох галузях науки і техніки, при проведенні численних досліджень, вимірювань, аналізів. Зокрема вони займають важливе місце у медичних, лабораторних та клінічних дослідженнях для визначення вмісту важливих аналітів у біорідинах – хімічні сенсори.

Серед аналітичних методів важливе місце займають люмінесцентні та електрохімічні методи дослідження. Зокрема хемілюмінесцентний аналітичний метод є надзвичайно високочутливим за рахунок використання сучасних фотоприймачів (ФЕП), що дає можливість реєструвати сигнал (випромінювання) на рівні одиниць фотонів за секунду. Головним недоліком хемілюмінесцентного аналізу є неможливість ефективного керування перебігом процесу. З іншого боку електрохімічний метод аналізу дозволяє виконувати керовані вимірювання, але у порівнянні з хемілюмінесцентним методом має низьку чутливість.

В дисертації розглядається метод електрогенерованої хемілюмінесценції (ЕХЛ), який оснований на генерації світла під час хімічної реакції між частками, що утворюються в електродних редокс процесах при електролізі. Такий метод поєднує переваги електрохімічного та хемілюмінесцентного методів аналізу.

Різна природа збуджуючого (струм) та аналітичного (світло) сигналів забезпечує високу чутливість детектування через низький рівень шумів. Одним із важливих напрямів розвитку сучасної ЕХЛ аналітики є застосування компактних, чутливих та селективних перетворювачів. Такими перетворювачами і є ЕХЛ сенсори. Властивості ЕХЛ сенсорів визначаються, в



першу чергу, властивостями їх робочого електрода, модифікованого функціональними структурами різного типу.

Отже, тема дисертаційної роботи Жолудова Ю.Т., що спрямована на розроблення ЕХЛ сенсорів на основі функціонально модифікованих електродів для проведення керованого аналізу, робить значний внесок у розв'язання важливої наукової проблеми – визначення фізичних механізмів і характеристик електрохемілюмінесцентних процесів на функціонально модифікованих електродах і є, безумовно, актуальною.

## **2. Обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації, їх достовірність**

Наукові положення в дисертаційній роботі базується на:

- системному характері досліджень та використанні відповідних методів досліджень та інструментарію;
- кореляції результатів, одержаних різними експериментальними методами з літературними даними або результатами чисельного комп'ютерного моделювання;
- ґрунтовному аналізі та порівнянні результатів власних експериментальних досліджень, запропонованих схем та моделей процесів, і літературних відомостей по відповідній тематиці.

Такий підхід дозволив отримати обґрунтовані наукові положення та висновки, а також підтверджує достовірність отриманих результатів.

## **3. Структура та зміст дисертаційної роботи**

Дисертаційна робота складається зі вступу, 8 розділів, висновків, переліку посилань та додатків, викладена на 359 сторінках і є завершеною науковою працею.

Структура дисертації та автореферату відповідають вимогам щодо оформлення докторських дисертацій відповідно до пп.10,13 «Порядку присудження наукових ступенів», затверджених Постановою КМУ від 24.07.2013 р №567.

У вступі наведено обґрунтування вибору теми дослідження, визначена мета і завдання дослідження, наукова новизні та практичне значення отриманих результатів, представлені відомості про висвітлення результатів дисертації в наукових виданнях.

Розділ 1 присвячений аналітичному огляду сучасного стану наукових досліджень явища електрогенерованої хемілюмінесценції, його аналітичного застосування, використанню модифікованих електродів, ЕХЛ сенсорам. В розділі показані перспективи розширення функціональних можливостей ЕХЛ сенсорів за рахунок використання функціонально модифікованих електродів.

В розділі 2 наведено перелік обладнання, що використовувалось при проведенні досліджень модифікованих електродів, його основні характеристики, описані методики виконання досліджень. В роботі використовувались електрохімічні, фотометричні, спектроскопічні, мікроскопічні методи, а також технологічне обладнання для функціональної модифікації електродів.

Розділ 3 присвячений електрохімічним та ЕХЛ дослідженням металевих та скловуглецевих електродів, вкритих плівкою легovanого електропровідного наноалмазу. Показані переваги застосування таких електродів як для електрохімічного, так і для ЕХЛ аналізу, що полягають у меншій величині ємнісних струмів, більш широкому діапазоні доступних потенціалів у водному середовищі, меншому рівні фонового сигналу ЕХЛ і кращому співвідношенні сигнал/шум для ЕХЛ сигналу.

Розділ 4 присвячений дослідженням ЕХЛ на електродах, вкритих полімерними плівками, легovanими органічними люмінофорами. Показано, що при використанні відповідних типів співреагентів (тетрафенілборат іон) та режиму електролізу (імпульсний електроліз) можлива надзвичайно ефективна генерація ЕХЛ сигналу на таких модифікованих електродах. Розглянуті механізми, що пояснюють таку поведінку, показані перспективи проведення прямого та непрямого ЕХЛ аналізу в таких системах.

В розділі 5 наведено результати досліджень сенсорних структур на основі нанокомпозитних полімерних плівок. Розглянуті процеси ЕХЛ на електродах, модифікованих полімерними плівками, що включають вуглецеві нанотрубки та люмінофор трисбїпіридилний комплекс рутенію ( $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ). Знайдений вплив нанотрубок на кінетику редокс процесів, ефективність та інтенсивність емісії ЕХЛ на таких електродах. В розділі розглянуті процеси ЕХЛ на електродах, модифікованих полімерними плівками з квантовими точками селеніду кадмію, показана можливість підсилення сигналу ЕХЛ за рахунок сенсїбілізації емісії малоефективних систем люмінесцентними напівпровідниковими наночастками.

Розділ 6 присвячений дослідженню двох нових типів ЕХЛ співреагентів, тетрафенілборату та амінопропіл діетаноламіну. На основі дослідження електрохімічних та ЕХЛ властивостей обох сполук, проведено дослідження спектрів емісії ЕХЛ та запропоновані механізми збудження ЕХЛ за участі обох сполук. Показані переваги обох ЕХЛ співреагентів над загальноживаним співреагентом – трипропіламіном.

В розділі 7 наведено результати розрахунків та моделювання процесів, що обумовлюють генерацію ЕХЛ в тонкошаровій кюветі ЕХЛ сенсора з робочим електродом, модифікованим електропровідною полімерною плівкою. Розглянуті процеси переносу енергії електронного збудження під час ЕХЛ процесу між шарами плівки, що містить органічні люмінофори. Розглянуто застосування моделі дифузійного переносу речовини в розчині для дослідження

та верифікації схем ЕХЛ процесів на приклади ЕХЛ системи зі співреагентом терафенілборатом при електролізі в режимі циклічної вольтамперометрії.

В розділі 8 продемонстровані приклади використання функціонально модифікованих електродів для визначення речовин-аналітів в розчині методом ЕХЛ. Показана можливість визначення деяких оксидантів (пероксид водню та гіпохлорит) за рахунок гасіння ними ЕХЛ на електроді, модифікованому полімерною плівкою з люмінофором і при використанні співреагенту тетрафенілборату. Продемонстровано можливість прямого та селективного ЕХЛ визначення амінокислоти триптофану в реакції зі співреагентом терафенілборатом на скловуглецевих електродах, модифікованих полімерною плівкою полівінілбутиралу.

Зміст дисертаційної роботи викладений послідовно і логічно, з використанням відповідної технічної термінології. Автореферат дисертації дає чітке розуміння основних наукових здобутків та положень, які наведені у дисертаційній роботі, обсяг і рівень проведеної здобувачем роботи.

#### **4. Новизна отриманих результатів для науки і практики**

**Наукова новизна** одержаних результатів полягає в наступному:

1. Досліджені фізичні властивості електродів, модифікованих легованими азотом алмазоподібними плівками, та виявлені переваги використання таких електродів над електродами зі скловуглецю для збудження ЕХЛ у розчині. Показано, що модифіковані електроди дозволяють отримувати радикал-рекомбінаційну ЕХЛ у водному середовищі та проводити електроліз при більш високих електродних потенціалах і таким чином дозволяють розширити номенклатуру аналітів, які можна детектувати методом ЕХЛ.

2. Підвищено чутливість сенсорів з використанням модифікованих електродів шляхом оптимізації умов збудження ЕХЛ завдяки вдосконаленню фізико-хімічної моделі процесу генерації ЕХЛ у плівках з молекулами люмінофорів у разі використання співреагенту тетрафенілборат іону.

3. Збільшено ефективність генерації ЕХЛ і чутливість визначення аналітів у системах з низькоефективними емітерами шляхом сенсibilізації емісії світла напівпровідниковими квантовими точками CdSe шляхом застосування вдосконаленої методики генерації ЕХЛ.

4. Доведена 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.

5. Знайдений аналітичний зв'язок між швидкістю переносу заряду крізь напівпроникну плівку на електроді, відстанню між електродами та кінетикою збудження ЕХЛ при електролізі прямокутними імпульсами за допомогою

вдосконаленої математичної моделі протікання процесів переносу речовини та заряду в тонкошаровому ЕХЛ сенсорі з модифікованим робочим електродом. Це дозволяє оптимізувати структуру та режим роботи ЕХЛ сенсору з модифікованим електродом

6. Визначено вплив кінетичних параметрів сигналу електролізу та наявність 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.

Всі положення і результати, висвітлені автором в пункті "наукова новизна" є новими і отримані вперше.

## **5. Практична цінність результатів дослідження**

Однією з беззаперечних переваг дисертаційної роботи Жолудова Ю.Т. є її практична спрямованість. Усі експериментальні, теоретичні та модельні дослідження орієнтовані на фізичні процеси генерації ЕХЛ в приладах для практичного застосування в аналітичній хімії – ЕХЛ сенсорах.

Отримані результати сприяють створенню нових та вдосконаленню існуючих типів первинних перетворювачів на основі явища електрогенерованої хемілюмінесценції для визначення якісного та кількісного складу розчинів – ЕХЛ сенсорів.

Показані переваги використання електродів, модифікованих легованими азотом алмазоподібними плівками, над скловуглецевими електродами. Такі електроди дозволяють отримувати радикал-рекомбінаційну ЕХЛ у водному середовищі, проводити електроліз при більш високих електродних потенціалах, збільшити номенклатуру аналітів.

Запропоновані такі схеми процесів ЕХЛ як:

- зі співреагентом тетрафенілборатом;
- в аналітичній системі для визначення триптофану;
- на модифікованих наноалмазом електродах
- на полімерних плівках з люмінофорами.

Такі схеми дозволяють оптимізувати параметри ЕХЛ сенсорів, розробляти нові типи ЕХЛ сенсорів, моделювати їх поведінку з метою прогнозування аналітичних характеристик.

Розроблена технологія виготовлення люмінесцентних нанокристалів CdSe методом лазерної фрагментації дозволяє ефективно створювати високочисті флуоресцентні наночастки без домішок прекурсорів і реагентів для виготовлення елементів оптоелектронної техніки та для аналітичних задач.

Дослідження дисертаційної роботи були проведені в рамках виконання низки науково-дослідних робіт та міжнародних наукових проектів, таких як:

- гранти Українського науково-технологічного центру;
- держбюджетні НДР;
- двосторонні міжнародні НДР (Україна-Китай та Україна-Німеччина);
- індивідуальні закордонні гранти (ДААД - Німеччина, CAS PIFI - Китай);
- грант Національного фонду досліджень України.

## **6. Наукові положення, розроблені особисто здобувачем**

Дисертантом особисто проведено постановку мети та задач дослідження, обробку результатів експериментальних досліджень та вимірювань в ЕХЛ системах на функціонально модифікованих електродах, а також вивчення властивостей і особливостей механізмів ЕХЛ процесів в досліджених системах. Дисертантом проаналізована можливість і запропоновано методику використання ЕХЛ на модифікованих електродах для аналізу окисників, сполук, що відносяться до класу третинних амінів, а також амінокислоти триптофану.

До найважливіших результатів дисертаційної роботи можна віднести наступні:

- показано можливість та переваги використання електродів, модифікованих легованими азотом наноалмазними плівками для збудження ЕХЛ у водних розчинах для розширення переліку можливих аналітів та чутливості їх детектування методом ЕХЛ;
- показано можливість створення ефективної ЕХЛ платформи на основі електродів, модифікованих плівками з люмінофором та співреагенту тетрафенілборату;
- розроблено методику селективного та чутливого ЕХЛ визначення амінокислоти триптофан з використанням співреагенту тетрафенілборат іону на функціонально модифікованому електроді.

## **7. Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях**

Наукові результати, які отримані в роботі, висвітлені у 49 публікаціях, з яких 23 статті у наукових фахових журналах України та інших держав і 26 публікацій у матеріалах наукових конференцій.

Результати досліджень опубліковані у наступних виданнях: «Analyst», «Journal of solid state electrochemistry», «Сенсорна електроніка і мікросистемні технології», «Радіотехніка», «Журнал нано- та електронної фізики», «Вісник Харківського національного університету ім. В.М. Каразіна. серія "фізика"», «Russian journal of electrochemistry», «Journal of nanoparticle research», «Analytical and bioanalytical chemistry», «Analytica chimica acta», «Electroanalysis», «Analytical chemistry», «Electrochimica acta», «Journal of electroanalytical chemistry», «Східноєвропейський журнал передових

технологій», «Радіоелектронні і комп'ютерні системи», «Системи обробки інформації».

Представлені результати досліджень, кількість публікацій та апробація матеріалів дисертації на конференціях відповідають вимогам.

## **8. Дискусійні положення та зауваження до дисертації**

Дисертаційна робота не позбавлена певних недоліків. Серед них можна зазначити наступні:

1. У вступі та аналітичному огляді не наведено чіткого та систематизованого обґрунтування вибору саме тих структур функціонально модифікованих електродів для ЕХЛ сенсорів, які розглядалися та досліджувалися в дисертаційній роботі.
2. Вважаю не дуже доречним представлення одного зі здобутків дисертанта як узагальнення та систематизація механізмів і характеристик ЕХЛ, що краще не виносити до здобутків дисертаційного дослідження на здобуття ступеня доктора наук.
3. На рисунках різних розділів інтенсивність ЕХЛ позначається по різному та з різними одиницями вимірювання: «Інтенсивність ЕХЛ, відн.од.», «Інтенсивність ЕХЛ, відліки», «Фотострум, нА», «Струм ФЕП, нА». Слід використовувати одноманітне позначення по всій роботі.
4. В підрозділі 4.2 відсутність помітного струму окислення люмінофору в плівках Ленгмюра-Блоджетт на електроді пояснюється низькою кількістю електроактивних молекул люмінофору в таких плівках. Для підтвердження достовірності такого пояснення слід надавати кількісну оцінку вмісту електроактивної речовини на поверхні електродів.
5. Наведена на рисунку 4.12 залежність інтегральної емісії ЕХЛ люмінофорів в залежності від структури композитних плівок Ленгмюра-Блоджетт має досить незрозумілий характер, проте в роботі не наведено ґрунтовного та вичерпного пояснення такої поведінки.
6. В роботі не описана методика, що використовувалася для визначення електропровідності легованих азотом алмазоподібних плівок, результати вимірювань якої наведені в підрозділі 3.1, табл. 3.1.
7. Рівняння для чисельного моделювання електродних процесів в підпункті 7.1.4 використовують функцію, що визначає швидкість редокс процесу на електроді з потенціалом  $E$  в часі при лінійно змінному електродному потенціалі, проте математичного формулювання цієї функції в підрозділі не наведено.

8. В дисертаційній роботі помітні граматичні та орфографічні помилки (неузгодженість у відповідних відмінках тощо).

Проте зроблені зауваження і побажання не впливають на загальний високий науковий рівень дисертації, не піддають сумніву основні наукові результати, отримані автором, та їх практичне значення.

## 9. Загальний висновок

В дисертації отримані нові наукові результати з розв'язання важливої наукової та прикладної проблеми по дослідженню процесів електрогенерованої хемілюмінесценції на функціонально модифікованих електродах. Розглянуто особливості фізико-хімічних процесів ЕХЛ на електродах, модифікованих легованими плівками наноалмазу, полімерними плівками з люмінофорами та наноструктурами. Визначені можливості практичного використання модифікованих електродів для аналізу вмісту певних аналітів в розчинах методом ЕХЛ. Зміст автореферату ідентичний основним положенням дисертації. В наукових публікаціях повністю викладені основні результати дисертації.

Вважаю, що за актуальністю теми, ступенем обґрунтованості і достовірності результатів, науковою новизною і практичним значенням дисертаційна робота Жолудова Юрія Тимофійовича «Електрохемілюмінесцентні сенсори на основі модифікованих функціональних електродів» є завершеною самостійною науковою працею, яка відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567 (із змінами, внесеними згідно з Постановою КМ № 656 від 19.08.2015, № 1159 від 30.12.2015), а її автор Жолудов Юрій Тимофійович заслуговує на присудження наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.01 - фізика приладів, елементів і систем.

Професор кафедри освітніх та інформаційних технологій  
Національного фармацевтичного університету МОЗ України  
доктор фіз.-мат. наук, професор

Станіслав ПОГОРЕЛОВ



Стігнук С. С. засвідчую:  
Пров. проф. Дверницька  
Засв. В. У. Дверницька