

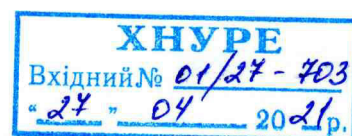
## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Жолудова Юрія Тимофійовича  
**«Електрохемілюмінесцентні сенсори на основі модифікованих  
функціональних електродів»**, представлену на здобуття наукового ступеня  
доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.01 – фізика приладів,  
елементів і систем

Актуальність дисертаційної роботи Жолудова Ю.Т. впливає з того, що вона спрямована на розроблення наукових основ створення, керування та проведення аналізу з використанням електрохемілюмінесцентних сенсорів на основі функціонально модифікованих електродів. Метод електрохемілюмінесцентного (ЕХЛ) аналізу є унікальним інструментом електроаналітичної хімії, який поєднує в собі переваги таких важливих та розповсюджених методів аналізу як електрохімічний та хемілюмінесцентний та значною мірою вільний від їхніх основних недоліків. Сутність методу ЕХЛ полягає в випромінюванні світла внаслідок екзоенергетичної реакції між частками, що утворюються в розчині під час електролізу. Різна природа збуджуючого та аналітичного сигналів, а саме електричний та оптичний, відповідно, суттєво знижує шуми та дозволяє отримати високе співвідношення сигнал/шум і, як результат, – високу чутливість детектування.

Створення мініатюрних аналітичних пристроїв – сенсорів, є сучасним трендом в галузі електрохімічної та ЕХЛ аналітики. Багато робіт спрямовано на створення чутливих і селективних сенсорів, оснований на модифікації електродів функціональними структурами, зокрема люмінесцентними полімерними плівками, люмінесцентними наночастинками, електропровідними вуглецевими наноструктурами тощо. Це надає поштовх у розвитку ЕХЛ аналізу, зокрема сприяє підвищенню його селективності та достовірності, розширенню кола речовин, які можна аналізувати.

Тому дисертація Жолудова Ю.Т., спрямована на вирішення проблеми 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, є актуальною та своєчасною роботою.

#### Оцінка змісту та завершеності дисертаційної роботи.

Дисертація містить вступ, вісім розділів, висновки, перелік використаних джерел та додатки. Робота викладена на 359 сторінках і є завершеною науковою працею.

У вступі обґрунтовано актуальності теми роботи, зазначено зв'язок роботи з науковими програмами та темами, мету і завдання дослідження, наукову новизну та практичне значення результатів роботи, відомості про публікацію результатів у наукових фахових виданнях, апробацію на конференціях. Розкрито особистий внесок автора, Жолудова Ю.Т., в отриманні результати.

У першому розділі проведений ґрунтовний аналіз явища ЕХЛ, його аналітичного застосування, розробки відповідного аналітичного обладнання, зокрема сенсорів. Розглянуто фізико-хімічні основи явища ЕХЛ та особливості його використання в галузях хімічного та біомедичного аналізу. Розглянуті сучасні тренди по застосуванню нових технологій для виготовлення функціональних електродів ЕХЛ сенсорів, їх властивості та функціональні можливості, а також дослідницьке та аналітичне застосування. Аналіз літератури показав перспективність використання функціонально модифікованих електродів для розширення функціональних можливостей ЕХЛ сенсорів. Це також стосується переліку речовин, що можуть бути аналітами, номенклатури люмінофорів та співреагентів для виготовлення ЕХЛ сенсорів, аналітичних методів на їх основі. Показано важливість розроблення наукових основ електричних, оптичних та фізико-хімічних процесів, що протікають на електродах ЕХЛ сенсорів, модифікованих різними функціональними покриттями. На основі проведеного огляду літератури автором сформульовано мету та задачі роботи.

У другому розділі наведено перелік та характеристики дослідницького (електрохімічного, ЕХЛ, фотометричного, спектроскопічного) та технологічного (ванна Ленгмюра-Блоджетт, спін-коутер) обладнання та методик, що використовувалися в роботі для електрохімічних та ЕХЛ досліджень модифікованих електродів, спектроскопічних досліджень ЕХЛ систем та їх компонентів та для модифікації електродів ЕХЛ сенсорів.

У третьому розділі викладено результати дослідження легованих азотом електропровідних алмазоподібних плівок на молібденових та скловуглецевих підкладках в якості електродів ЕХЛ сенсора, наведено їх електрохімічні та ЕХЛ властивості. Показані переваги таких алмазних електродів у порівнянні зі скловуглецевими для проведення електрохімічних та ЕХЛ досліджень.

Дослідження ЕХЛ в системі  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ /трипропіламін на легованих алмазоподібних електродах у порівнянні зі звичайними скловуглецевими електродами показали такі переваги нових електродів, як більш низький фоновий сигнал ЕХЛ та більш інтенсивний корисний аналітичний сигнал ЕХЛ. Це дає можливість більш чутливого детектування аналітів на таких модифікованих електродах. Також автором запропоновано схему ЕХЛ процесу, яка пояснює такі аналітичні властивості алмазних електродів.

В четвертому розділі наведено результати досліджень електродів, модифікованих полімерними плівками різної природи, що містять органічні люмінофори. В розділі розглядаються електрохімічні та ЕХЛ властивості полімерних плівок, отримані методом спін-коутингу та Ленгмюра-Блоджетт. Показана можливість ефективної генерації ЕХЛ в таких структурах зі співреагентом тетрафенілборат-іоном при використанні режиму імпульсного електролізу. Також в розділі наведено результати ЕХЛ досліджень композитних багат шарових плівок Ленгмюра-Блоджетт, які мають 2 різні люмінофори, інкорпоровані в різні полімерні мономолекулярні шари. Дослідження таких композитних структур у поєднанні з методом ЕХЛ продемонструвало потенціал для визначення особливостей процесів взаємодії окислених іонів люмінофору в плівці зі співреагентом у розчині в залежності від положення шару з

люмінофором в структурі плівки. Можливість спектрального розділення емісії двох різних люмінофорів в плівці також потенційно дає можливість досліджувати процеси переносу енергії електронного збудження в таких структурах при електролізі.

В п'ятому розділі викладено результати дослідження скловуглецевих та ІТО електродів, модифікованих полімерними плівками з інкорпорованими наноструктурами – вуглецевими нанотрубками і напівпровідниковими квантовими точками. Продемонстрований позитивний вплив інкорпорованих в полімерну плівку з органічним люмінофором вуглецевих нанотрубок як на електропровідність структур, так і на ЕХЛ відгук, що суттєво для використання подібних структур при побудові ЕХЛ сенсорів. Також в розділі викладено результати досліджень з використання квантових точок типу CdSe для посилення ЕХЛ сигналу (за рахунок сенсibiлізації) від малоефективних емітерів на прикладі ЕХЛ системи з триптофаном в якості емітера.

В шостому розділі викладено результати досліджень співреагентів для використання в ЕХЛ сенсорах з функціонально модифікованими електродами. Досліджені два типи співреагентів для збудження ЕХЛ у водному середовищі - іон тетрафенілборату та амінопропіл діетаноламін. Розглядається потенціал аналітичного застосування ЕХЛ систем на основі обох співреагентів, їх переваги над іншими відомими ЕХЛ співреагентами, що використовуються для побудови аналітичних ЕХЛ систем. На основі проведених досліджень електрохімічних, ЕХЛ та спектроскопічних властивостей та аналізу літературних відомостей запропоновані механізми процесів генерації ЕХЛ за участі обох співреагентів.

В сьомому розділі наведено математичні моделі та результати чисельного обчислення процесів у тонкошаровій кюветі ЕХЛ сенсорі з функціонально модифікованим робочим електродом. У моделі враховувалися процеси дифузійного переносу речовини в розчині, а також процеси переносу і локалізації енергії при збудженні ЕХЛ. Показані особливості кінетики ЕХЛ в таких сенсорах за рахунок взаємозв'язку двох процесів: дифузійного переносу в

розчині та переносу заряду крізь структуру модифікованого електрода. Також розглянуто вплив відстані між електродами тонкошарового сенсора на встановлення стаціонарного режиму емісії ЕХЛ. Наведено приклад використання зазначених моделей дифузійного переносу речовини в розчині для аналізу та підтвердження механізмів ЕХЛ процесів в тій чи іншій ЕХЛ системі на прикладі ЕХЛ системи зі співреагентом іоном тетрафенілборату, що є новим та недостатньо дослідженим співреагентом в галузі ЕХЛ аналітики.

В восьмому розділі наведено приклади аналітичного застосування функціонально модифікованих електродів для ЕХЛ детектування певних модельних та реальних аналітів. Показано приклад непрямого ЕХЛ визначення гіпохлориту та перекису водню за рахунок гасіння ЕХЛ в системі - полімерна плівка з люмінофором / співреагент тетрафенілборат іон. Особливої уваги вартує пряме ЕХЛ визначення незамінної амінокислоти триптофану на скловуглецевому електроді, та суттєвий вплив на нього напівпроникної полімерної плівки, нанесеної на електрод, що призводить до суттєвого збільшення інтенсивності аналітичного сигналу ЕХЛ та чутливості методу.

Завершується робота висновками, які відображають основні результати дисертаційної роботи.

Відносно **наукової цінності та новизни** дисертації необхідно відзначити наступне.

До важливих нових наукових результатів дисертації слід віднести:

1. Вдосконалення фізико-хімічної моделі процесу генерації ЕХЛ у плівках з молекулами люмінофорів зі співреагентом іоном тетрафенілборату, що дозволяє оптимізувати умови збудження ЕХЛ та підвищити чутливість сенсорів з використанням таких модифікованих електродів.

2. Демонстрацію переваг 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.

3. Вдосконалення методики генерації ЕХЛ в системах з низько ефективними емітерами шляхом сенсibiliзації емісії світла напівпровідниковими квантовими точками CdSe, що дає змогу підвищити ефективність генерації ЕХЛ і покращити чутливість визначення аналітів в таких системах.

4. Демонстрацію можливості генерації 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. Визначення впливу 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 аналіту триптофану та підвищити чутливість визначення цього аналіту.

6. Розвиток математичного 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.

Вважаю, що пункти наукової новизни сформульовані коректно. Їх ознаки відповідають кваліфікаційним вимогам.

Достовірність наукових результатів та обґрунтованість наукових положень, сформульованих в дисертаційній роботі забезпечена такими факторами:

В роботі використовуються сучасні методи проведення експериментальних досліджень, які повністю відповідають задачам, що вирішуються. Зокрема – методи циклічної та імпульсної вольтамперометрії, абсорбційної та люмінесцентної оптичної спектроскопії, атомно-силової та електронної мікроскопії. Проводиться адекватна статистична обробка експериментальних результатів та перевірка запропонованих схем ЕХЛ процесів шляхом порівняння з результатами чисельного моделювання.

#### Практична цінність роботи.

Реалізовані комп'ютерні моделі процесів дозволяють оптимізувати параметри та структури кювети ЕХЛ сенсора з модифікованими електродами, прогнозувати характер вольтамперометричного та ЕХЛ сигналу.

Запропонована технологія генерації квантових точок CdSe методом лазерної фрагментації дозволяє швидко і ефективно створювати високочисті люмінесцентні наночастинки, які мають потенціал застосування в оптоелектроніці та для розв'язання аналітичних задач.

Теоретичні й експериментальні результати роботи використано під час виконання робіт за проектами Українського науково-технологічного центру, держбюджетних НДР (включаючи НДР для молодих науковців), двосторонніх українсько-китайської та українсько-німецької НДР, гранту ДААД на дослідження в Німеччині, гранту Академії наук Китаю, гранту Національного фонду досліджень України.

#### Повнота опублікування результатів дисертації в наукових працях.

Всі основні результати та положення дисертаційної роботи висвітлені у 49 роботах, з них 23 статті у наукових журналах, 15 із яких у виданнях, що індексуються наукометричною базою Scopus (квартилі Q1 – 10 статей, Q2 – 2 статті, Q3 – 1 стаття, Q4 – 1 стаття), 26 – у матеріалах і тезах доповідей на міжнародних науково-технічних конференціях та семінарах. Всі представлені результати досліджень, кількість публікацій та апробація матеріалів дисертації на конференціях повністю відповідають вимогам МОН України.

При розгляді дисертаційної роботи Жолудова Ю.Т. виникли такі зауваження:

1. При аналізі використання квантових точок в якості сенсibilізаторів для ЕХЛ у п. «5.2 Сенсibilізація ЕХЛ квантовими точками» вказується, що перевагою квантових точок є те, що вони практично не мають електрохімічної активності і не вступають в ЕХЛ реакції. Але у наступному підрозділі «5.3 ЕХЛ в плівках з квантовими точками» вже спостерігається емісія ЕХЛ на ІТО електроді, модифікованому плівкою поліфлуорен з квантовими крапками CdSe. Таким чином виникає питання, за яких умов квантові точки є електрохімічно-активними, а за яких – нейтральними?

2. Дуже цікаві результати отримано щодо створення квантових точок методом лазерної абляції. Але поза увагою автора залишилося дуже важливе питання великого стоксового зсуву отриманих наночастинок. В той час як максимум поглинання розташований приблизно на 400 нм, максимум люмінесценції розташований на 655 нм (у деяких випадках він був зсунутий до синьої області). Такий значний стоксів зсув не є характерним для екситонних наночастинок, таких як квантові крапки (наприклад, можна порівняти з даними Рис. 5.9, де стоксів зсув десь 20-30 нм). Також, квантові точки, отримані лазерною абляцією демонструють велику ширину смуги люмінесценції (FWHM ~ 200 нм), що також відрізняється від даних для квантових точок, отриманих іншими методами. Яка причина особливостей люмінесценції отриманих у роботі квантових точок?

3. На додаток до попереднього питання, хочу зауважити, що більш коректною є оцінка ширини смуг поглинання та люмінесценції у енергетичних величинах, таких як  $\text{cm}^{-1}$  або eV, тому що ширина, виражена у довжинах хвиль не є пропорційною до ширини, вираженої у енергетичних величинах.

4. На мій погляд, літературний огляд (Розділ 1) є надто деталізованим і містить інформацію, яку можна було скоротити, наприклад п. 1.7 «Обладнання для ЕХЛ аналізу» не є необхідним розуміння результатів даної дисертації.



5. Спостерігається певна неузгодженість структури дисертаційної роботи і послідовності викладення матеріалу, внаслідок якої існують повтори деяких даних у різних розділах. Наприклад, схеми реакцій у розділі 4 збігаються зі схемами у розділі 6, а реакції у Розділі 3 (3.1 – 3.4) відповідають реакціям у Розділі 1 (1.5 – 1.8).

6. У дисертації також зустрічається описки та помилки. Наприклад, «ідеальної *поляризації*» (стор. 133), «неможливе без *дода* щонайменше 20%» (стор 142), «*ексциплекс*» замість «ексиплекс» на стор. 218, «рівняння 1 – 7» замість «рівняння 6.15 – 6.21», тощо.

Слід зазначити, що сформульовані зауваження не знижують цінності отриманих науково-практичних результатів та не впливають на загальну позитивну оцінку роботи.

Зміст роботи та послідовність викладення матеріалу відповідають меті, задачам та структурі досліджень. Дисертація написана грамотною технічною мовою у відповідності до прийнятої термінології, в достатній мірі проілюстрована та оформлена у відповідності до існуючих вимог. Повнота викладу всіх етапів дослідження, виконаних згідно поставлених задач, дає вичерпне уявлення про використані методи та одержані результати. Зміст автореферату по суті та за структурою відповідає тексту дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота Жолудова Ю.Т. «Електрохемілюмінесцентні сенсори на основі модифікованих функціональних електродів» за актуальністю, обґрунтованістю наукових положень, науковою та практичною цінністю, обсягом і рівнем одержаних результатів, повнотою їх викладення в опублікованих працях і за висновками повністю відповідає вимогам, які висуваються до дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за п. 10 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567, а її автор, Жолудов Юрій Тимофійович, заслуговує присудження йому

наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.01 – фізика приладів, елементів і систем.

**Офіційний опонент**

Заступник директора з наукової роботи

Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України,

доктор фізико-математичних наук,

старший науковий співробітник



О.В. Сорокін