

Голові разової спеціалізованої вченої
ради Інституту сцинтиляційних
матеріалів Національної академії наук
України,
члену-кореспонденту НАН України,
доктору фізико-математичних наук,
професору
ЄФІМОВІЙ Світлані Леонідівні

ВІДГУК

**Офіційного опонента, доктора фізико-математичних наук, професора, директора
Міжвідомчого науково-навчального фізико-технічного центру МОН і НАН України
при Одеському національному університеті імені І.І. Мечнікова
ЛЕПІХА Ярослава Ілліча
на дисертаційну роботу**

ВАСИЛЬКОВСЬКОГО Володимира Сергійовича

«Механізми формування та впливу нанокристалів перовскітів та лазер-індукованих
періодичних поверхневих структур на властивості електрохімічних аналітичних систем»,
подану до захисту у разову спеціалізовану вчену раду Інституту сцинтиляційних
матеріалів Національної академії наук України на здобуття ступеня доктора філософії за
спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали галузі знань 10 Природничі науки

Актуальність обраної теми дисертації.

Сучасний стан досліджень, які можуть забезпечити технологічні прориви в створенні нових електрохімічних аналітичних систем, а саме високоточних детекторів для різноманітних сфер застосування таких як екологія, біологія, медицина, фармація, ставить перед дослідниками нові завдання щодо розробки наукових засад цих систем. Дослідження наноструктур та технології їх отримання є актуальним науковим напрямком, що підтверджується різким зростанням чисельних публікацій за останні роки. Нанокристали зі структурою перовскіту, завдячуючи їх електрофізичним та хімічним характеристикам, мають високий потенціал у вирішенні прикладних проблем сучасних електрохімічних аналітичних приладів. Оскільки перовскітним матеріалам притаманні більш широкі електрофізичні та оптичні властивості, дослідження їх є актуальним науково-технічним завданням і їх розв'язанню присвячена майже половина розділів дисертації Васильковського Володимира.

Другим, на мій погляд, не менш важливим та актуальним напрямком дисертації є подальший розвиток перспективних методів функціоналізації поверхні електродних

матеріалів. У роботі вперше розвинуто спосіб обробки поверхні електродів для електрохемілюмінесцентних вимірювань з застосуванням лазерних технологій для створення самоорганізованих періодичних структур, а саме лазер-індукованих періодичних поверхневих мікро- і наноструктур (ЛППС). Лише в декількох наукових публікаціях останніх років, для задач дотичних до електрохімічних досліджень, тезово згадується використання ЛППС.

Загальна характеристика роботи та отриманих у ній результатів.

Незважаючи на те, що оглядові матеріали не включені до основних публікацій дисертанта, їх значення важко переоцінити. Саме робота над ними та публікація, особливо у журналі *Crystals* у 2023 році, дали можливість дисертанту чітко сформулювати завдання досліджень, окреслити ту проблематику, яка була покладена в основу фундаментальних та прикладних аспектів роботи.

Електрохімічні методи аналізу займають свою нішу у лабораторних дослідженнях і є важливими для багатьох специфічних сфер практичного використання. Саме електрохемілюмінесценція (ЕХЛ), як потужна аналітична методика, є в теперішній час одним з важливих напрямків у клінічній діагностиці, контролю на всіх етапах фармацевтичних виробництв, а також напрямку пов'язаною з екологічною безпекою. ЕХЛ аналізатори і їх подальше більш широке використання потребують вирішення встановлених недоліків з метою уникнення їх впливу на точність і якість вимірювань.

У першому розділі дисертантом на достатньо аргументованому рівні проведено аналіз ролі наноструктур в електрохімічних та електрохемілюмінесцентних аналітичних дослідженнях. Як висновок, було обґрунтовано важливість використання нанокристалів перовскітів в ЕХЛ аналізаторах. Суттєвим також є, на мій погляд, частина роботи дисертанта яка дозволила обґрунтувати доцільність застосування ЛППС в електроаналітичній хімії.

Другий розділ досліджень присвячений опису експериментальних методів щодо формування наноструктур хімічними методами, які широко використовуються багатьма колективами дослідників, так і фізичними методами, а саме із застосуванням методів лазерної абляції та специфічної лазерної обробки поверхні електродів. До переваг даного дисертаційного дослідження можна сміливо віднести широкий спектр різних способів характеристизації отриманих наноструктур, серед них можна виділити такі: методи мікроскопії, спектроскопії, а також рентгеноструктурний аналіз і рентгенівська фотоелектронна спектроскопія.

Дисертант в своїй роботі дав розгорнутий аналіз методів модифікації робочих електродів функціональними плівками а також обґрунтування вибору рідкого середовища для електрохімічних вимірювань, що є важливим етапом подальших

досліджень. Логічною є ця частина дисертації, яка послужила в подальшому для визначення найбільш оптимальних із описаних методів отримання функціональних плівок. Для розуміння подальших кроків у наукових дослідженнях, логічним є також опис електрохімічної аналітичної системи.

Третій розділ аргументовано пояснює важливість нанокристалів CsPbBr_3 в електрохемілюмінесцентних системах. Характеризація їх стабільності дозволила автору зробити правильні висновки стосовно сприятливих умов для проведення ЕХЛ досліджень водних розчинів. Вперше встановлено вплив короткотривалого УФ-опромінення тривалістю 20 с на отримання ЕХЛ сигналу. Висновки у даному розділі є логічними і важливими для визначення перспектив подальшого використання нанокристалів перовскітів у ЕХЛ системах.

Також, хочу відзначити, що іншим не менш важливим висновком, що логічно витікає їх роботи проведеної дисертантом, є формування нанокристалів оксидних перовскітів (CeAlO_3) методом імпульсної лазерної абляції без використання додаткових хімічних сполук, які є перешкодою для проходження електрохімічних реакцій.

Четвертий розділ дозволяє, на базі експериментальних досліджень дисертанта, краще розуміти вплив ЛППС на властивості електродів в електрохімічних системах. На мій погляд, всебічна характеристика скловуглецевих електродів, яка проведена з застосуванням методів сканувальної електронної мікроскопії та атомно-силової мікроскопії зробити висновки щодо топографії поверхні модифікованих електродів.

Завдання, яке було сформульовано дисертантом, по цьому напрямку дало можливість вперше встановити перспективність заміни скловуглецевих електродів, які є достатньо дорогими, на електроди з неіржавної сталі. Застосування ЛППС модифікації забезпечила запобігання гасінню люмінесценції поблизу поверхні електродів і відкрила перспективу використання більш дешевого матеріалу для створення електродів, що в свою чергу дозволяє подальше тиражування методу.

Наявність великої кількості, а саме восьми, висновків щодо результатів проведених наукових досліджень не є перебільшенням, а тільки підкреслює їх значимість. По кожному з поставлених завдань дисертант обґрунтовано, як загальними важливими науковими положеннями, так і конкретними, там де це можливо, кількісними характеристиками аргументував кожний з них.

Не викликає жодних заперечень та сумнівів наукова новизна дисертації, яка озонується, полягає у тому, що:

- Вперше зафіксовано процес «активації» НК CsPbBr_3 , з використанням короткотривалого УФ-опромінювання шляхом часткової десорбції олеїнової кислоти

з поверхні нанокристалів, що призвело до кращого доступу молекул співреагенту до поверхні нанокристалів під час електрохімічної реакції.

- Встановлено вплив довготривалого УФ-опромінення на стабільність НК CsPbBr_3 , яке призводить до руйнування кристалічної структури, зниження інтенсивності люмінесценції та зміщення максимумів поглинання та люмінесценції в залежності від часу УФ-опромінення.
- Встановлено механізми формування багатокомпонентних НК, як потенційних модифікаторів електродів, за допомогою методу імпульсної лазерної абляції, а саме механізми первинної та вторинної взаємодії лазерного променя з цільовим матеріалом та зі сформованими наночастинками відповідно.
- Встановлено залежність середнього розміру нанокристалів від температури плавлення цільового матеріалу. Встановлено, що лазерна абляція матеріалу відбувається більш ефективно у хлороформі ніж у водному розчині.
- Вперше синтезовано НК CeAlO_3 зі структурою перовскіту за допомогою методу імпульсної лазерної абляції та встановлено скорочення часу згасання люмінесценції у порівнянні з об'ємним матеріалом у 4 рази з 16 нс до 4 нс.
- Встановлено, що ЛППС модифікації збільшують ємнісний струм під час ЦВАМ з використанням електродів зі скловуглецю та неіржавної сталі через збільшення робочої поверхні електродів.
- Встановлено, що ЛППС модифікація електродів з неіржавної сталі запобігає негативному впливу металевої поверхні на люмінофори, що призводило до гасіння люмінесценції через затухання коливань диполів.

Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях

За тематикою дисертаційних досліджень автором опубліковано у рейтингових наукових виданнях кuartилію Q2 три основні статті, а також оглядова стаття, яка була важливою для постановки завдань досліджень. Всього приводиться 6 публікацій у наукових журналах, 5 з яких індексуються в базі Scopus, 4 з яких є основними. Доволі важливим є те, що апробація результатів досліджень пройшла на п'яти міжнародних конференціях.

Провівши аналіз змісту публікацій, їх обсяг та рейтинги наукових журналів, можна стверджувати, що вони повною мірою відображають результати дисертаційних досліджень. В основних розділах детально описані як процеси досліджень, так і застосовані методи, включаючи верифікацію результатів. Загальні наукові та практичні висновки є підтвердженням того, що завдання досліджень були повністю виконані.

Значущість дослідження для науки і практики.

Хочу зазначити також, що незважаючи на важливі фундаментальні результати досліджень, не менш суттєвим в роботі Васильковського Володимира є те, що підкреслює вже на теперішній час практичну значимість їх для подальшого використання в роботі по реалізації їх в електрохімічних аналітичних системах. Відзначу, що я згодний, що кожний з трьох практичних висновків заслуговує на гідну оцінку з боку тих, хто активно просуває такі системи для їх використання в різних сферах діяльності.

Дискусійні положення та зауваження до дисертації.

Разом з тим, в дисертаційній роботі Васильковського Володимира має місце декілька дискусійних моментів на які необхідно сформулювати позицію, а саме:

1. Розділ «Перелік наукових позначень» має дещо незвичну назву. Зважаючи на те, що в розділі міститься перелік використаних в роботі скорочень та позначень, краще було б назвати такий розділ «Перелік умовних позначень та скорочень».
2. В багатьох вольтамперограмах вісь абсцис позначено як «Напруга, В», в той час як для електрохімічних вимірювань більш коректним та загальноживаним є позначення «Потенціал, В» або «Потенціал робочого електрода, В», що має на увазі потенціал електрода, виміряний відносно використаного в роботі електрода порівняння.
3. В підрозділі 4.3.2 роботи використовуються поняття редокс-проб внутрішнього і зовнішнього типів, але не вказується, що це означає і якими саме властивостями редокс-проб обумовлено. Це потребує додаткового пояснення.

Відсутність порушень академічної доброчесності.

У дисертаційній роботі Васильковського Володимира і його наукових публікаціях не виявлено порушень академічної доброчесності, що підтверджено перевіркою на антиплагіат де співпадінь менше 3%, тобто всі результати є абсолютно новими і належать дисертанту та його колегам.

Загальний висновок та оцінка дисертації.

Таким чином, дисертаційна робота Васильковського Володимира Сергійовича «Механізми формування та впливу нанокристалів перовскітів та лазер-індукованих періодичних поверхневих структур на властивості електрохімічних аналітичних систем» є завершеною науковою працею в межах поставлених завдань, у якій розв'язана наукова проблема по встановленню впливу нанокристалів CsPbBr_3 зі структурою перовскіту і лазер-індукованих періодичних поверхневих мікро-та наноструктур на електрохімічні та електрохемілюмінесцентні властивості електродів електрохімічних аналітичних систем

та встановлення механізмів формування методом імпульсної лазерної абляції багатокомпонентних нанокристалів як потенційних модифікаторів електродів. Зауваження та дискусійні положення не є, на мій погляд, принциповими і не знижують загальне гарне враження від професійно виконаних досліджень здобувачем наукового ступеня доктора філософії.

Вважаю, що за актуальністю, новизною, рівнем і достовірністю отриманих наукових результатів дисертація Васильковського В.С. «Механізми формування та впливу нанокристалів перовскітів та лазер-індукованих періодичних поверхневих структур на властивості електрохімічних аналітичних систем» повністю відповідає всім 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 від 12 січня 2022 р. № 44, а її автор, Васильковський Володимир Сергійович, безумовно заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали галузі знань 10 Природничі науки.

Офіційний опонент:

доктор фізико-математичних наук,
професор, директор Міжвідомчого
науково-навчального
фізико-технічного центру
МОН і НАН України
при Одеському національному
університеті імені І.І. Мечнікова


(підпис)

Ярослав ЛЕПІХ

17.11.2023
(дата)

Підпис засвідчую:

Вчений секретар, к.х.н.


(підпис) М.П.


Світлана Курандо