

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 рецензента

**доктора фізико-математичних наук, професора,
провідного наукового співробітника ІСМА НАН України
ЛИСЕЦЬКОГО Лонгіна Миколайовича**

на дисертаційну роботу

МАРТИНОВА Данила Юрійовича

**«Перспективні наноструктури для електрохемілюмінесцентних сенсорів»,
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. Електрохемілюмінесцентні сенсори знаходять все більш широке застосування в сучасних технологіях моніторингу довкілля та виробничих процесів в окремих галузях промисловості, зокрема, харчової та фармацевтичної. При цьому ключовим моментом є забезпечення функціонального поєднання люмінофорів як специфічних хімічних речовин з поверхнею електродів, на яких повинна відбуватися відповідна електрохімічна реакція. Пошук і випробування оптимальних систем «електрод-люмінофор», як актуальний науковий напрямок, широко висвітлюється в низці публікацій в усьому світі. Вповні логічним і адекватним внеском у вирішення цієї проблеми є і рецензована дисертаційна робота Данила Мартинова. Вельми цікавим є творче поєднання кількох зовні не зв'язаних підходів, а саме – вельми популярний останніми роками метод обробки поверхонь LIPSS (лазерно-індуковані періодичні просторові структури), поряд з цим – останнім часом трохи підзабуті, але все ще перспективні плівки Ленгмюра-Блоджетт, а також використання новітнього класу

люмінесцентних матеріалів – наноструктур на основі перовскітів. Вибір і комплексне застосування цих трьох підходів в межах єдиної методології свідчить про те, що задачі і методи цього дослідження органічно вписані в сучасну картину розвитку цієї науково-технічної проблеми. Тобто, дисертація Данила Мартинова є безумовно актуальною і цікавою в багатьох як наукових, так і прикладних аспектах, і повністю відповідає обраному науковому напрямку.

Загальна характеристика роботи та отриманих у ній результатів. Робота викладена за класичною схемою і складається з 4-х розділів.

У **першому** розділі систематизовано теоретичні уявлення про механізми ЕХЛ та охарактеризовано сучасний стан електрохемілюмінесцентних досліджень. Детально висвітлено сучасні підходи до цілеспрямованої модифікації електродних поверхонь для регулювання міжфазних процесів, що має визначальне значення для оптимізації характеристик індукованого випромінювання. Особливо треба відзначити проведений дисертантом ґрунтовний аналіз особливостей різних типів люмінофорів з точки зору їх застосовності для ЕХЛ, який викликає і більш загальний інтерес з точки зору інших застосувань цих сполук. Сформульовані висновки до розділу чітко корелюють з задачами роботи.

У **другому** розділі детально розглянуто формування плівок Ленгмюра-Блоджетт на електродах, спрямовано модифікованих для отримання оптимальних електрохемілюмінесцентних відгуків.

Вельми цікавим моментом є значна увага, приділена дослідженню змочуваності поверхні електродів методом сидячої краплі. Це дозволило реалізувати спрямоване нанесення молекул люмінофорів із забезпеченням оптимальних характеристик хемілюмінесценції.

Основним завданням була оцінка фізико-хімічних властивостей ЛБ-плівок різного складу для забезпечення максимальної чутливості та стабільності для подальшого застосування. Принциповим було визначення оптимального сореагента (аналіта), який би забезпечував ЕХЛ-сигнал з отриманими сенсорами. Автор пропонує в цій ролі тетрафенілборат натрію (ТФБН), що детально обґрунтовано великою серією відповідних експериментів.

Треба також відзначити детальні дослідження фотолюмінесцентних властивостей отримуваних сенсорів методом твердофазної флуориметрії. На жаль, низка експериментальних деталей винесена в Додаток А5, де також виклад, на мій погляд, дещо конспективний. Проте, застосування низки інших методів (атомно-

силової мікроскопії, вольтамперометрії тощо) свідчать про досить повну характеристику поверхні електродів, використаних в роботі.

В цілому проведення узагальнення результатів експериментальних досліджень плівок Ленгмюра–Блоджетт дозволило досить чітко сформулювати оптимальні умови формування сенсорних структур для ЕХЛ вимірювань.

Третій розділ присвячено застосуванню лазерно-індукованих періодичних поверхневих наноструктур (LIPSS) для задач електрохемілюмінесценції.

Детально розглянуто і проаналізовано застосування LIPSS як методу керованої наноструктуризації поверхонь. Розглянуто низку конкретних задач отримання високочутливих та селективних платформ для ЕХЛ-аналізу з використанням різних класів люмінофорів, що стало значним кроком в розвитку аналітичних методів хемілюмінесценції.

Так, цікавим результатом був істотний вплив формування LIPSS на поверхні електродів на інтенсивність ЕХЛ-сигналу у випадку використання певних люмінофорів, зокрема, 9,10-дифенілантрацену (ДФА). як люмінофора. Для пояснення цього ефекту було висловлено припущення, що наноперіодична структура підвищує ефективність генерації збудженого стану – вельми цікавий результат, який, безумовно, викличе і теоретичні, і експериментальні продовження і узагальнення. Особливо стабільні та інтенсивні ЕХЛ-сигнали було отримано з координаційним комплексом Ru(phen) як люмінофором та ТПА як сореагентом, що можна розглядати як конкретну рекомендацію для практичного застосування. Важливим моментом були виявлені в роботі особливості скловуглецевих електродів – для них LIPSS-модифікація поверхні призводила до зростання інтенсивності ЕХЛ в понад 30 разів внаслідок відсутності пасивації електродної поверхні продуктами електрополімеризації, і збільшення активної площі, спричинене LIPSS, виявлялося в максимальній мірі. Для інших систем зростання було менш відчутним (у 7 разів), але теж значним. Як необхідний для коректного обґрунтування контрольний експеримент, надано порівняльні дані для сталевих електродів - в усіх випадках ЕХЛ-сигнал був істотно слабшим або майже відсутнім.

В **четвертому** розділі подано певний внесок до чергового етапу розвитку відносно нової і досить плідної наукової ідеї про можливість заміни хімічно нестабільних (і часто проблемних з точки зору їх синтезу) органічних люмінофорів на певні наночастинки неорганічних сполук, які могли б вповні забезпечити відповідні люмінесцентні характеристики. В попередніх роботах авторів тієї ж

наукової школи було вже висвітлено можливе застосування наночастинок перовскітів для електрохемілюмінесценції. Науковою новизною цієї роботи можна вважати вперше проведене дослідження ЕХЛ- властивостей перовскітних плівок CsPbBr_3 , сформованих без стабілізуючих добавок безпосередньо на поверхні електродів. Також виявлено вплив умов висушування на морфологію та ЕХЛ-активність плівок – вища інтенсивність та швидкодія відгуку забезпечується прискореним висиханням, тоді як повільне висихання сприяє кращій фотолумінесценції, але гіршим характеристикам ЕХЛ. Подальші дослідження, детально викладені в роботі, показали позитивну роль пероксидисульфату як потенційного сореагента, що може сприйматися як певний внесок роботи в технологічні аспекти створення ефективних хемілюмінесцентних сенсорів.

В цілому можна вважати, що поставлена мета роботи – розробка та обґрунтування підходів до цілеспрямованої модифікації електродних поверхонь плівками, сформованих методом Ленгмюра–Блоджетт, лазерно-індукованими періодичними структурами та перовскітними плівками для підвищення ефективності електрохемілюмінесцентних процесів і створення нових сенсорних платформ – в цілому досягнута, за кожним аспектом поставлених завдань є конкретні здобутки і наукові результати, і рецензована дисертація, безумовно, є кроком вперед в розвитку цього наукового напрямку, і конкретні завдання дисертації треба вважати виконаними в повному обсязі.

Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях. Основні результати роботи викладено в 4 статтях, проіндексованих в базах даних Scopus та переліку категорій А і Б. Окрім проведеної апробації роботи на багатьох міжнародних наукових конференціях з опублікованими тезами доповідей здобувача (які викликали значний інтерес світової наукової спільноти), треба відзначити і наявність патенту (Спосіб нанесення плівок 9,10-дифенілантрацену в матриці поліметилметакрилату методом Ленгмюра-Блоджетт: пат. 152984 Україна: МПК С23С 14/00 / Жолудов Ю. Т., Мартинов Д. Ю., Сніжко Д. В.; заявник і патентовласник Мартинов Д. Ю. – № u202204560; заявл. 05.12.2022; опубл. 03.05.2023, Бюл. № 18/2023), що, на мою думку, знімає певні сумніви щодо кількості публікацій в квартилях і однозначно свідчить про широкі перспективи практичного застосування результатів роботи.

Значущість дослідження для науки і практики. Головним практично важливим результатом роботи є значне розширення можливостей використання

електрохемілюмінесценції завдяки все більшому вдосконаленню електродів – як застосуванням нових методів формування активних шарів, так і використанням нових класів люмінофорів. Запропоновані в роботі відповідні методи значною мірою доведені до практичного застосування і показали низку потенційних переваг в порівнянні з відомими. З суто наукової точки зору, дуже важливими є і результати з плівок Ленгмюра-Блоджетт як нове відродження дещо підзабутих підходів, і новий напрямок застосувань методу LIPSS, який інтенсивно розвивається у світі, а також і виявлені нові стимули до досліджень наночастинок перовскітів різних типів, які є одними із загальновизнаних перспективних матеріалів сучасних нанотехнологій.

Дискусійні положення та зауваження до дисертації. Детальний аналіз дисертації викликає також і певні питання та зауваження.

1. Автор занадто багато деталей експериментів переніс у додатки. Тим самим зникла різниця між стандартними методиками і творчим внеском особисто дисертанта в постановку експериментів. Конкретний приклад – дещо незрозумілий рис. А3, яким автор спробував замістити детальний аналіз π – А діаграм для використаних люмінофорів. Все ж – які критерії відбору органічних люмінофорів для забезпечення оптимального плівкоутворення і хемілюмінесцентних властивостей?
2. В роботі фактично відсутній загальний огляд літератури, тобто, виклад наявного state-of-art цього вельми перспективного наукового напрямку з безпосереднім виходом на задачі роботи. Є короткі літобзори перед кожним розділом, але справжнього обґрунтування задач і новизни фактично нема (хоча я, як рецензент-фахівець, цю новизну бачу, вона є, просто недосконало сформульована).
3. Значний інтерес викликає Додаток В7. Отриманий автором досвід застосування оптичних фільтрів для кращої ідентифікації сигналу має значення і для зовсім інших питань, зокрема, селективного детектування шкідливого і корисного ультрафіолету. Хотілося б на захисті почути особисту думку автора щодо можливих подальших застосувань цих результатів.
4. Формулювання наукової новизни має дещо констатуючий характер. Так, вибір 9,10-дифенілантрацену (ДФА) не супроводжується в тексті детальним аналізом «конкурентів» - чому саме цей люмінофор? Так само з впливом катіону Li^+ - а чому натрій з калієм для цих задач не підходять? Також дещо невдалим виглядає винесення до наукової новизни віднайдення стабільної

катодної ЕХЛ перовськітних плівок CsPbBr_3 із пероксидисульфатом як сореагентом – це більш схоже на цікавий практичний результат, а не наукове досягнення.

Вказані зауваження не є істотними і не знижують загальну позитивну оцінку роботи. Робота в цілому справляє позитивне враження і свідчить про успішну роботу молодих українських вчених в нинішній непростій ситуації.

Відсутність порушень академічної доброчесності. Жодних ознак можливого плагіату або інших порушень академічної доброчесності не виявлено.

Загальний висновок та оцінка дисертації. Вважаю, що за актуальністю, новизною, рівнем і достовірністю отриманих наукових результатів дисертація Мартинова Данила Юрійовича «Перспективні наноструктури для електрохемілюмінесцентних сенсорів» 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, Мартинов Данило Юрійович, безумовно заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали галузі знань 10 Природничі науки.

Офіційний опонент:

Лонгін ЛИСЕЦЬКИЙ