

Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0823U101374

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 20-11-2023

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:



II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Васильковський Володимир Сергійович

2. Vasytkovskyi Volodymyr Serhiyovych

Кваліфікація: 105

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: доктор філософії

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 105

Назва наукової спеціальності: Прикладна фізика та наноматеріали

Галузь / галузі знань:

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: 105 Прикладна фізика та наноматеріали

Дата захисту: 22-12-2023

Спеціальність за освітою: мікро- та наносистемна техніка

Місце роботи здобувача: Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 23756522

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 60, Харків, Харківський р-н., 61072, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): ДФ 3134

Повне найменування юридичної особи: Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 23756522

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 60, Харків, Харківський р-н., 61072, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію

Повне найменування юридичної особи: Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 23756522

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 60, Харків, Харківський р-н., 61072, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації: Українська

Коди тематичних рубрик: 29.41.01

Тема дисертації:

1. Механізми формування та впливу нанокристалів перовскітів та лазер-індукованих періодичних поверхневих структур на властивості електрохімічних аналітичних систем
2. Mechanisms of formation and influence of perovskite nanocrystals and laser-induced periodic surface structures on the properties of electrochemical analytical systems

Реферат:

1. Дисертаційна робота присвячена встановленню механізмів впливу нанокристалів (НК) зі структурою перовскіту та лазер-індукованих періодичних поверхневих структур (ЛППС) на електрохемілюмінесцентні (ЕХЛ) та електрохімічні властивості електродів електрохімічних аналітичних систем. Досліджено механізми формування методом імпульсної лазерної абляції багатокомпонентних НК, які мають потенціал їх застосування в електрохімічних аналітичних системах в якості модифікаторів поверхні робочих електродів. Електрохімічні методи досліджень відіграють важливу роль та мають значні перспективи в аналітичних дослідженнях завдяки таким властивим їм перевагам, як чутливість, простота використання, універсальність та швидкість. Електрохімічні аналітичні системи потребують не лише покращення вищезазначених

параметрів, а й підвищення точності, стабільності, відтворюваності результатів вимірювань, реакційної здатності електродів, а також розширення переліку речовин які можливо детектувати, тощо. У класичних електрохемілюмінесцентних аналітичних системах широко використовуються скловуглецеві поліровані електроди у комбінації з плівками які можуть містити обмежений перелік люмінофорів. У свою чергу, відомі люмінофори є стабільними не у всіх ЕХЛ системах через те, що вони можуть деградувати впродовж багаторазових вимірювань, а також мають обмежений перелік аналітів з якими вони взаємодіють.

Формування та дослідження нових матеріалів з покращеними властивостями, для модифікації електродів електрохімічних аналітичних систем, можуть забезпечити розширення переліку речовин, що можуть бути детектовані, та підвищити інтенсивність електрохемілюмінесцентної реакції поблизу поверхні робочого електроду. Застосування наноструктур для модифікації робочих електродів є також перспективним способом вирішення проблеми нестабільності люмінофорів у рідинах під час циклічної вольтамперометрії. Застосування матеріалів зі структурою перовскіту відкриває нові можливості в задачах електроаналітичної хімії. Нанокристали перовскітів знаходять все більш широке застосування у сферах оптоелектроніки, сонячній енергетиці, переробці шкідливих сполук, розщеплення води і мають перспективи використання у електрохімічних аналітичних системах завдяки їх сильній та стійкій люмінесценції. Завдяки особливостям кристалічної структури, НК зі структурою перовскіту мають унікальні оптичні та електрофізичні властивості які можна налаштувати шляхом зміни складу матеріалу. Найчастіше, НК перовскітів синтезують хімічними методами, наприклад, методами hot-injection (укр. гарячої інжекції) та ligand assisted reprecipitation (укр. переосадження за допомогою лігандів, LARP). НК перовскітів які отримані хімічними методами, для електрохімічних досліджень рідин, притаманні недоліки: нестабільність у полярних розчинах, які мають широке застосування для ЕХЛ досліджень біологічних зразків; а також негативний вплив на ЕХЛ вимірювання з боку лігандів, які формують НК, на речовини які приймають участь електрохімічній реакції. Вищезазначені недоліки НК перовскітів можливо усунути використанням наступних підходів: шляхом підвищення реакційної здатності хімічно-синтезованих НК УФ-опроміненням з подальшою їх стабілізацією за допомогою полімерів; шляхом формування НК перовскітів методом імпульсної лазерної абляції. Для дослідження стабільності та електрохімічних властивостей НК перовскітів було використано неорганічні НК CsPbBr₃ зі структурою перовскіту, синтезовані методом LARP. З метою отримання інформації про стабільність, структурні та оптичні характеристики НК CsPbBr₃ під впливом УФ-опромінення, було використано наступні методи: просвічуюча електронна мікроскопія (ПЕМ), УФ-Вид спектроскопія, ЦВАМ, ЕХЛ вимірювання. Перед модифікацією робочих електродів, поверхню НК CsPbBr₃ було «активовано» короткотривалим УФ опромінюванням та стабілізовано шляхом їх інкорпорації в полімер поліметілметакрелат (ПММА). Стабілізовані НК CsPbBr₃ в подальшому були застосовані для модифікації полірованих скловуглецевих робочих електродів у вигляді тонких плівок за допомогою методів spin-coating та drop-casting. Встановлено переваги методу spin-coating для формування функціональних плівок з товщиною яка не перешкоджає проходженню ЕХЛ реакції та з рівномірним розподіленням наночастинок по поверхні електроду. Електрохімічні властивості робочих електродів, модифікованих функціональними плівками з НК CsPbBr₃, було досліджено методами ЦВАМ у фосфатному буферному розчині. Проведені ЕХЛ вимірювання з використанням модифікованих електродів дозволили встановити, що ефект «активації» НК CsPbBr₃ за допомогою короткотривалого УФ випромінювання забезпечує отримання стабільного ЕХЛ сигналу зі співреагентом трипропіламіном, який виступає в якості біологічної речовини яка детектується.

2. The dissertation is devoted to establishing the mechanisms of influence of nanocrystals (NCs) with perovskite structure and laser-induced periodic surface structures (LIPSS) on electrochemiluminescent (ECL) and electrochemical properties of electrodes of electrochemical analytical systems. The mechanisms of formation of multicomponent NCs by pulsed laser ablation, which have the potential for their use in electrochemical analytical systems as modifiers of the surface of working electrodes, are studied. Electrochemical research methods play an important role and have significant prospects in analytical research due to their inherent advantages such as sensitivity, ease of use, versatility and speed. Electrochemical analytical systems need not only improvement of the above parameters but also increase of accuracy, stability, reproducibility of measurement results, reactivity of

electrodes, as well as expansion of the list of substances that can be detected, etc. In classic electrochemiluminescent analytical systems, glassy carbon polished electrodes are widely used in combination with films that can contain a limited list of luminophores. In turn, known luminophores are not stable in all ECL systems due to the fact that they can degrade during repeated measurements, and also have a limited list of analytes with which they interact. The formation and research of new materials with improved properties for modification of electrodes of electrochemical analytical systems can provide an expansion of the list of substances that can be detected and increase the intensity of the electrochemiluminescence reaction near the surface of the working electrode. The use of nanostructures to modify working electrodes is also a promising way to solve the problem of the instability of luminophores in liquids during cyclic voltammetry. The use of materials with a perovskite structure opens up new possibilities in the tasks of electroanalytical chemistry. Perovskite nanocrystals are increasingly used in the fields of optoelectronics, solar energy, processing of harmful compounds, water splitting applications and have prospects for use in electrochemical analytical systems due to their strong and stable luminescence. Due to the peculiarities of the crystal structure, NCs with a perovskite structure have unique optical and electrophysical properties that can be adjusted by changing the material composition. Most often, perovskite NCs are synthesized by chemical methods, for example, hot-injection and ligand-assisted reprecipitation (LARP). Perovskite NCs synthesized by chemical methods for electrochemical studies of liquids have inherent disadvantages: instability in polar solutions, which are widely used for ECL studies of biological samples; as well as the influence on the ECL measurement from the ligands that form NCs, on the substances that participate in the electrochemical reactions. The above-mentioned disadvantages of perovskite NCs can be eliminated using the following approaches: by increasing the reactivity of chemically synthesized NCs with UV irradiation followed by their stabilization with the help of polymers; by forming perovskite NCs by pulse laser ablation technique. To study the stability and electrochemical properties of perovskite NCs, inorganic CsPbBr₃ NCs with a perovskite structure, synthesized by the LARP method, were used. In order to obtain information about the stability, structural and optical characteristics of CsPbBr₃ NCs under the influence of UV irradiation, the following methods were used: transmission electron microscopy (TEM), UV-Vis spectroscopy, cyclic voltammetry, ECL measurements. Before the modification of the working electrodes, the surface of the CsPbBr₃ NPs was "activated" by short-term UV irradiation and stabilized by their incorporation into the polymethyl methacrylate (PMMA) polymer. Stabilized CsPbBr₃ NPs were subsequently used to modify polished glassy carbon working electrodes in the form of thin films using spin-coating and drop-casting methods. The advantages of the spin-coating method for the formation of functional films with a thickness that does not prevent the passage of the ECL reaction and with a uniform distribution of nanoparticles on the electrode surface have been established. The electrochemical properties of the working electrodes modified with functional films of CsPbBr₃ NCs were investigated by the CVAM method in a phosphate buffer solution. ECL measurements using modified electrodes made it possible to establish that the effect of "activation" of CsPbBr₃ NCs with the help of short-term UV irradiation provides a stable ECL signal with the co-reagent tripropylamine, which acts as a biological substance that is detected. In order to obtain stable NCs with a perovskite structure by the method of pulsed laser ablation, the conditions for the synthesis of multicomponent crystalline nanostructures were investigated and formed.

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки: Нові речовини і матеріали

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності: Освоєння нових технологій виробництва матеріалів, їх оброблення і з'єднання, створення індустрії наноматеріалів та нанотехнологій

Підсумки дослідження: Нове вирішення актуального наукового завдання

Публікації:

- V. Vasylovskiy, T. Skrypnik, Y. Zholudov, I. Bespalova, A. Sorokin, D. Snizhko, O. Slipchenko, B. Chichkov, M. Slipchenko, "Electrochemiluminescence and stability of cesium lead halide perovskite nanocrystals", Journal

of Luminescence, 261 (2023) 119932

- V. Vasylykovskiy, I. Bespalova, A. Evlyukhin, Y. Zholudov, I. Gerasymov, D. Kurtsev, D. Kofanov, O. Slipchenko, M. Slipchenko, and B. Chichkov, "Laser synthesis of cerium-doped garnet nanoparticles", *Nanomaterials* 13 (2023) 2161
- V. Vasylykovskiy, I. Bespalova, O. Gryshkov, M. Slipchenko, S. Tkachenko, P. Arhipov, I. Gerasymov, Y. Zholudov, Z. Zhao, A. Feldhoff, A. Sorokin, O. Slipchenko, B. Grynyov and B.Chichkov, "Laser generation of CeAlO₃ nanocrystals with perovskite structure", *Applied Physics A*, 129 (2023) 714
- В. Васильковський, Ю. Жолудов, Д. Сніжко, Я. Гнілицький, М. Сліпченко, К. Музика, «Скловуглецеві електроди з лазер-індукованими періодичними поверхневими структурами для електрохімічного аналізу», *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*, 20 (2023) 51

Наукова (науково-технічна) продукція: матеріали; методи, теорії, гіпотези

Соціально-економічна спрямованість: створення принципово нової продукції (матеріалів, технологій тощо) для забезпечення експортного потенціалу та заміщенню імпорту

Охоронні документи на ОПВ:

Впровадження результатів дисертації: Планується до впровадження

Зв'язок з науковими темами: 0221U106561

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Сліпченко Микола Іванович
2. Mykola Slipchenko

Кваліфікація: д.ф.-м.н., професор, 01.04.01

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 23756522

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 60, Харків, Харківський р-н., 61072, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Лепіх Ярослав Ілліч

2. Yaroslav Lepikh

Кваліфікація: д.ф.-м.н., професор, 01.04.10

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0001-6769-835X

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Код за ЄДРПОУ: 02071091

Місцезнаходження: вул. Дворянська, буд. 2, Одеса, 65082, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Єрмоленко Ірина Юріївна

2. Iryna Yermolenko

Кваліфікація: д. т. н., 05.17.03

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-5496-9621

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"

Код за ЄДРПОУ: 02071180

Місцезнаходження: вул. Кирпичова, буд. 2, Харків, Харківський р-н., 61002, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Рецензенти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Лисецький Лонгін Миколайович

2. Longin Lisetski

Кваліфікація: д.ф.-м.н., професор, 01.04.14, 01.04.15

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0003-4341-832X

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 23756522

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 60, Харків, Харківський р-н., 61072, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Семінько Владислав Вікторович

2. Seminko Vladyslav

Кваліфікація: д. ф.-м. н., 01.04.10

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 23756522

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 60, Харків, Харківський р-н., 61072, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

VIII. Заключні відомості

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
голови ради**

Єфімова Світлана Леонідівна

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
головуючого на засіданні**

Єфімова Світлана Леонідівна

**Відповідальний за підготовку
облікових документів**

Сорокін Олександр Васильович

Реєстратор

УкрІНТЕІ

**Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є
відповідальним за реєстрацію наукової
діяльності**



Юрченко Тетяна Анатоліївна