Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0824U002263

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 17-06-2024

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Смілик Віталій Олегович
2. Smilyk Vitaliy O.

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCHID ID: Не застосовується

Вид дисертації: доктор філософії

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 102

Назва наукової спеціальності: Хімія

Галузь / галузі знань: природничі науки

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Неорганічна і координаційна хімія, фізична хімія, електрохімія

Дата захисту: 12-09-2023

Спеціальність за освітою: мікро- та наноелектронні прилади та пристрої

Місце роботи здобувача:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Сектор науки: Не застосовується

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): ID 1785

Повне найменування юридичної особи: Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417383

Місцезнаходження: проспект академіка Палладіна, буд. 32/34, Київ, 03142, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Сектор науки: Академічний

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

Повне найменування юридичної особи: Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417383

Місцезнаходження: проспект академіка Палладіна, буд. 32/34, Київ, 03142, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Сектор науки: Академічний

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації: Українська

Коди тематичних рубрик: 31.15, 31.15.29.05, 31.15.33

Тема дисертації:

1. Фотоелектрохімічні та електрохромні властивості вольфраматів і ванадатів вісмуту та міді
2. Photoelectrochemical and electrochromic properties of bismuth and copper tungstates and vanadates

Реферат:

1. Дисертаційна робота присвячена встановленню впливу умов синтезу тонких покриттів на основі ванадатів та вольфраматів міді електрохімічними і хімічними методами, складу та структури на їх фотоелектрохімічні та електрохромні властивості. В дисертації розглянуто оригінальні підходи до синтезу та дослідження властивостей тонких покриттів, композитів та гетероструктур ванадатів та вольфраматів вісмуту та міді, які можуть бути використані в якості фотоанодів (ванадат вісмуту) та фотокатодів (ванадат міді) у фотоелектрохімічних комірках для розкладання органічних забруднювачів та фотоелектрохімічного виділення сонячного водню, сонячних елементів, смарт-стеклах, оптичних сенсорах (вольфрамат міді). Для

синтезу тонких покриттів ванадатів вісмуту, що були отримані електрохімічним осадженням використовували кислі розчини pH = 4,8 - 5 на основі ванадил сульфату і нітрату вісмуту. Формування ванадату вісмуту відбувається за рахунок анодного утворення іонів ванадієвої кислоти і вісмутил іонів існуючих при цьому pH. З аналізу поляризаційних кривих і діаграм Пурбе встановлено потенціали реакцій та визначено стадійність процесу електроосадження тонких покриттів BiVO4 . Зроблено висновок, що осадження тонких покриттів проходить по змішаному механізму, який включає в себе електрохімічну стадію окислення ванадил іона до H2VO4 - та взаємодію H2VO4 - з вісмутил іоном. Термогравіметричний і диференціально-термічний аналізи показали, що утворення кристалічних тонких покриттів відбувається при температурах більше 200°C. Це відповідає температурі розкладу гідроксидів на оксиди і воду, після чого вони кристалізуються. Було окремо осаджено гетероструктури і композити BiVO4 (WO3). Аналіз рентгенограмм порошків з тонких покриттів BiVO 4 та BiVO4 (WO3) після термообробки при 500°C показав, що вони складаються переважно з моноклінних BiVO4 та WO3 . Для вимірювання товщини таких тонких покриттів під час їх росту застосовувався метод двопроменевої інтерферометрії. Метод заснований на реєстрації інтерферограмм двох монохроматичних світлових променів з різними кутами відбиття від поверхні ростучої плівки. Оптична схема реєстрації включала в себе два кремнієвих фотоприймача, що фіксують інтенсивність двох променів, відбитих під різними кутами падіння □ 1 і □ 2 від зразка з ростучою плівкою. Дослідження впливу товщини тонких покриттів BiVO4 на квантовий вихід фотоструму показали, що товсті тонкі покриття (1-2 мкм) мають нижчий квантовий вихід у порівнянні з плівками товщиною 200 – 400 нм. Цей факт пояснюється фізичними властивостями полікристалічних тонких покриттів BiVO4 , а саме низькою електропровідністю. Збільшення товщини приводить до підвищення затрат енергії на рекомбінаційні втрати та збільшення їх електричного опору і, як результат, зменшується ефективність переносу заряду. При чому на тонких плівках більший вклад дає видиме світло в фотострум у порівнянні з плівками товщиною більше 500 нм, де ділянка максимального квантового виходу фотоструму припадає на ближнє ультрафіолетове випромінювання. Для підвищення ефективності цих тонких покриттів було отримано гетероструктуру BiVO4 з оксидом вольфраму. Встановлено, що за рахунок триоксиду вольфраму збільшується загальний показник квантового виходу, що пов'язано з електрокаталітичними властивостями WO3 . Було встановлено, що в плівках композитів BiVO4 з WO3 , на відміну від гетероструктур і тонких покриттів чистого BiVO4 , на спектральних характеристиках спостерігається більше значення квантового виходу фотоструму в області поглинання світла BiVO4 . Тонкі покриття Cu2O-Cu3VO4 отримані методом електрохімічного синтезу. Аналіз поляризаційних кривих та діаграм Пурбе для іонів міді та ванадію дозволив проаналізувати можливі реакції, що відбуваються під час осадження тонких покриттів. При потенціалах від 0 до -0,2 В в робочому розчині осаджувався переважно одновалентний оксид міді Cu2O з домішками Cu3VO4 . Завдяки вкладу оксиду міді, який в значній мірі переважає Cu3VO4 в синтезованих плівках, тонкі покриття фоточутливі при (320-750 нм) за участю (фотопереходів Cu+ -Cu2+) і показують p-тип провідності, що робить їх перспективними для використання спільно з BiVO4 у фотоелектрохімічних комірках для перетворення сонячної енергії у електричну. Вольфрамат міді був отриманий в дві стадії шляхом електрохімічного осадження на катоді Cu2O. Аналіз електрохромних властивостей тонких покриттів вольфрамату міді показав, що вони можуть бути перспективним електрохромним матеріалом, спектр забарвлення якого більш ширший за рахунок участі оксидних сполук міді порівняно з добре дослідженим електрохромним матеріалом на основі триоксиду вольфраму.

2. The dissertation work is devoted to establishing the influence of the conditions of synthesis of thin coatings based on copper vanadates and tungstates by electrochemical and chemical methods, composition and structure on their photoelectrochemical and electrochromic properties. The dissertation examines original approaches to the synthesis and investigation of the properties of thin coatings, composites and heterostructures of bismuth and copper vanadates and tungstates, which can be used as photoanodes (bismuth vanadate) and photocathodes (copper vanadate) in photoelectrochemical cells for the decomposition of organic pollutants and photoelectrochemical separation solar hydrogen, solar cells, smart glasses, optical sensors (copper tungstate). For the synthesis of thin coatings of bismuth vanadates obtained by electrochemical deposition, acidic solutions of pH

= 4.8 - 5 based on vanadyl sulfate and bismuth nitrate were used. The formation of bismuth vanadate occurs due to the anodic formation of vanadic acid ions and bismuthyl ions existing at this pH. Based on the analysis of polarization curves and Purbet diagrams, the reaction potentials were established and the stages of the electrodeposition process of thin BiVO4 coatings were determined. It was concluded that the deposition of thin coatings takes place according to a mixed mechanism, which includes the electrochemical stage of oxidation of the vanadyl ion to H2VO4- and the interaction of H2VO4- with the bismuthyl ion. Thermogravimetric and differential thermal analyzes showed that the formation of crystalline thin coatings occurs at temperatures above 200°C. This corresponds to the temperature of decomposition of hydroxides into oxides and water, after which they crystallize. Heterostructures and BiVO4(WO3) composites were deposited separately. Analysis of X-ray patterns of powders from thin coatings of BiVO4 and BiVO4(WO3) after heat treatment at 500°C showed that they consist mainly of monoclinic BiVO4 and WO3. To measure the thickness of such thin coatings during their growth, the method of two-beam interferometry was used. The optical registration scheme included two silicon photodetectors that record the intensity of two rays reflected at different angles of incidence □1 and □2 from a sample with a growing film. Studies of the influence of the thickness of thin BiVO4 coatings on the photocurrent quantum yield have shown that thick thin coatings (1-2 μm) have a lower quantum yield compared to films with a thickness of 200-400 nm. This fact is explained by the physical properties of polycrystalline thin BiVO4 coatings, namely low electrical conductivity. An increase in thickness leads to an increase in energy expenditure for recombination losses and an increase in their electrical resistance, and as a result, the efficiency of charge transfer decreases. At the same time, on thin films, visible light makes a greater contribution to the photocurrent compared to films with a thickness of more than 500 nm, where the region of the maximum quantum yield of the photocurrent falls on near-ultraviolet radiation. To increase the efficiency of these thin coatings, a heterostructure of BiVO4 with tungsten oxide was obtained. It was established that due to tungsten trioxide, the overall quantum yield index increases, which is related to the electrocatalytic properties of WO3. It was established that in the films of BiVO4 composites with WO3, in contrast to heterostructures and thin coatings of pure BiVO4, the spectral characteristics show a higher value of the photocurrent quantum yield in the region of light absorption of BiVO4. Thin Cu2O-Cu3VO4 coatings were obtained by electrochemical synthesis. The analysis of polarization curves and Purbet diagrams for copper and vanadium ions made it possible to analyze the possible reactions occurring during the deposition of thin coatings. At potentials from 0 to -0.2 V, mainly monovalent copper oxide Cu2O with impurities Cu3VO4 precipitated in the working solution. Due to the contribution of copper oxide, which largely dominates Cu3VO4 in the synthesized films, the thin coatings are photosensitive at (320-750 nm) with the participation of (Cu+-Cu2+ phototransitions) and show p-type conductivity, which makes them promising for use together with BiVO4 in photoelectrochemical cells for converting solar energy into electrical energy. Copper tungstate was obtained in two stages by electrochemical deposition on a Cu2O cathode. Analysis of the electrochromic properties of of copper tungstate thin coatings showed that they can be a promising electrochromic material, the color spectrum of which is wider due to the participation of copper oxide compounds compared to the well-researched electrochromic material based on tungsten trioxide.

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки: Енергетика та енергоефективність

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності: Освоєння нових технологій транспортування енергії, впровадження енергоефективних, ресурсозберігаючих технологій, освоєння альтернативних джерел енергії

Підсумки дослідження: Нове вирішення актуального наукового завдання

Публікації:

- 1. Smilyk, V. O.; Fomanyuk, S. S.; Rusetsky, I. A.; Kolbasov, G. Ya. Photoelectrochemical properties of films based on TiO2 nanotubes modified with BiVO4 and V2O5. Fr.-Ukr. J. Of Chem. 2018, 6 (1), 157-166.

(https://doi.org/10.17721/fujcV6I1P157-166)

- 2. Смілик, В. О.; Фоманюк, С. С.; Русецький, І. А.; Колбасов, Г. Я. Оптичні та фотоелектрохімічні властивості плівок на основі нанотрубок TiO2 та BiVO4. Укр. Хім. Журн. 2018, 84 (4), 109-113.
- 3. Smilyk, V. O.; Fomanyuk, S. S.; Kolbasov, G. Ya.; Rusetskyi, I. A.; Vorobets, V. S. Electrodeposition, optical and photoelectrochemical properties of BiVO4 and BiVO4/WO3 films. Research on Chemical Intermediates. 2019, 45 (8), 4149-4161. (https://doi.org/10.1007/s11164-019-03897-y)
- 4. Смілик, В. О.; Фоманюк, С. С.; Русецький, І. А.; Колбасов, Г. Я. Фотоелектрохімічні властивості плівок на основі ванадатів вісмуту та міді. Укр. Хім. Журн. 2019, 85 (10), 83-90. (https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.10.2019.83–90)
- 5. Смілик, В. О.; Фоманюк, С. С.; Колбасов, Г. Я.; Русецький, І. А.; Данілов, М. О. Електрохромні властивості вольфраматів вісмуту та нікелю. Укр. Хім. Журн. 2021, 87 (1), 3-12. (https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.01.2021.3-12)
- 6. Smilyk, V. O.; Fomanyuk, S. S.; Rusetskyi, I. A.; Danilov, M. O.; Kolbasov, G. Ya. Electrochromism in CuWO4 and WO3 thin films synthesized by combined electrochemical and chemical methods. Ionics. 2022, 28, 4011-4023. (https://doi.org/10.1007/s11581-022-04607-2)
- 7. V.O. Smilyk; S.S. Fomanyuk; I.A. Rusetskyi; M.O. Danilov; G.Ya. Kolbasov. Comparative analysis of electrochromic properties of CuWO4•WO3, Bi2WO6•WO3 and WO3 thin films. Chemical problems. 2022, V.4 (20), P. 289–296. (https://doi.org/10.32737/2221-8688-2022-3-289-296)
- 8. Vitaliy Smilyk; Yuliia Voloshanovska; Vadym Galaguz; Oleksandr Ivanenko; Olha Medvezhynska. Highly efficient functional materials for modern electrochemical devices. J. Serb. Chem. Soc. 2022, V.88 (3), P. 283–300. (https://doi.org/10.2298/JSC220729082S) 8. Vitaliy Smilyk; Yuliia Voloshanovska; Vadym Galaguz; Oleksandr Ivanenko; Olha Medvezhynska. Highly efficient functional materials for modern electrochemical devices. J. Serb. Chem. Soc. 2022, V.88 (3), P. 283–300. (https://doi.org/10.2298/JSC220729082S)

Наукова (науково-технічна) продукція:

Соціально-економічна спрямованість:

Охоронні документи на ОПІВ:

Впровадження результатів дисертації: Планується до впровадження

Зв'язок з науковими темами:

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Колбасов Геннадій Якович

2. Hennadii Y. Kolbasov

Кваліфікація: д. х. н., професор, 02.00.05

Ідентифікатор ORCHID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417383

Місцезнаходження: проспект академіка Палладіна, буд. 32/34, Київ, 03142, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Сектор науки: Академічний

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Овчаров Михайло Леонідович
2. Mykhailo Ovcharov

Кваліфікація: к. х. н., 02.00.04

Ідентифікатор ORCHID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417213

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 31, Київ, 03028, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Сектор науки: Академічний

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Ліннік Оксана Петрівна
2. Oksana Linnik

Кваліфікація: д. х. н., с.д., 02.00.04

Ідентифікатор ORCHID ID: 0000-0003-0499-8157

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 03291669

Місцезнаходження: вул. Генерала Наумова, буд. 17, Київ, 03164, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Сектор науки: Академічний

Рецензенти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Солопан Сергій Олександрович
2. Serhii O. Solopan

Кваліфікація: д. х. н., старший науковий співробітник, 02.00.01

Ідентифікатор ORCHID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417383

Місцезнаходження: проспект академіка Палладіна, буд. 32/34, Київ, 03142, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Сектор науки: Академічний

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Яремчук Галина Григорівна
2. Halyna Yaremchuk

Кваліфікація: к. х. н., старший науковий співробітник, 02.00.04

Ідентифікатор ORCHID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417383

Місцезнаходження: проспект академіка Палладіна, буд. 32/34, Київ, 03142, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Сектор науки: Академічний

VIII. Заключні відомості

Власне Прізвище Ім'я По-батькові голови ради Омельчук Анатолій Опанасович

Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні	Омельчук Анатолій Опанасович
Відповідальний за підготовку облікових документів	Надія Іваха
Реєстратор	УкрІНТЕІ
Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є відповідальним за реєстрацію наукової діяльності	Юрченко Тетяна Анатоліївна