

PACS: 78.60.-b, 82.45.-h, 61.46.+w

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2025.3.339802>

## ВПЛИВ СЕРЕДОВИЩА НА ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ ЕЛЕКТРОДІВ

Д. Ю. Мартинов<sup>1,2</sup>, <https://orcid.org/0009-0009-0330-5321>І. І. Беспалова<sup>2</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-9923-7563>Є. В. Шлейн<sup>3,4</sup>, <https://orcid.org/0009-0004-7463-8901>М. І. Сліпченко<sup>2,3</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-4242-4800>Ю. Т. Жолудов<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-3143-5280>

<sup>1</sup> Харківський національний університет радіоелектроніки,  
просп. Науки, 14, м. Харків, 61166, Україна  
e-mail: [martynov.d.yu@gmail.com](mailto:martynov.d.yu@gmail.com), [yuriy.zholudov@nure.ua](mailto:yuriy.zholudov@nure.ua)

<sup>2</sup> Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України,  
просп. Науки, 60, м. Харків, 61072, Україна  
e-mail: [ganina@isma.kharkiv.ua](mailto:ganina@isma.kharkiv.ua), [naukovets.big@gmail.com](mailto:naukovets.big@gmail.com),

<sup>3</sup> Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,  
вул. Кирпичова, 26, м. Харків, 61002, Україна  
e-mail: [schlein.elena@gmail.com](mailto:schlein.elena@gmail.com)

<sup>4</sup> Ганноверський університет Лейбніца,  
Велфенгартен 1, м. Ганновер, 30167, Німеччина

**Анотація.** У роботі досліджено специфічний вплив співреагентів та фонових електролітів на електрохемілюмінесцентні (ЕХЛ) властивості органічних та перовскітних люмінофорів. Показано, що перхлорат літію ( $\text{LiClO}_4$ ), який традиційно вважається інертним електролітом, здатний індукувати вимірювану ЕХЛ-емісію у плівках 9,10-дифенілантрацену/поліметилметакрилату (ДФА/ПММА), сформованих методом Ленгмюра–Блоджетт, навіть за відсутності класичних співреагентів. Висунуто кілька гіпотез цього явища, включно зі специфічною взаємодією катіонів  $\text{Li}^+$  із  $\pi$ -системою ДФА та можливою стабілізацією радикальних проміжних форм, що підкреслює неінертну роль солей літію у процесах ЕХЛ. Паралельно досліджено ЕХЛ-відгук плівок перовскітів  $\text{CsPbBr}_3$  у присутності пероксидисульфату ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) як катодного співреагента. Виявлено два процеси генерації ЕХЛ, розділені за потенціалом. Встановлено, що власна ЕХЛ перовскітів перевищує фонову емісію пероксидисульфату, характеризується стабільністю та відтворюваністю протягом понад 30 циклів електролізу. Морфологічні дослідження показали зміни поверхні плівок у процесі електролізу, що корелюють із динамікою сигналу. Спектральний аналіз підтвердив різницю між двома процесами та виявив часткове перекривання емісії електроліту із випромінюванням перовскітів, що забезпечує резонансне підсилення сигналу. Крім того, встановлено вплив кисню, який модулює інтенсивність і стабільність ЕХЛ. Отримані результати демонструють критичну роль електроліту, міжфазних процесів і морфології плівок у формуванні ЕХЛ та відкривають перспективи створення чутливих і стабільних люмінесцентних платформ для аналітичних і біосенсорних застосувань.

**Ключові слова:** електрохемілюмінесценція, 9,10-дифенілантрацен, перовскіт  $\text{CsPbBr}_3$ , перхлорат літію, пероксидисульфат, плівки Ленгмюра–Блоджетт, спектральний аналіз

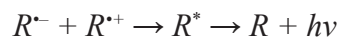
## Вступ

Електрохемілюмінесценція (ЕХЛ) – це гібридний аналітичний метод, що поєднує електрохімію та хемілюмінесценцію для генерації світлового сигналу [1]. Цей принцип базується на випромінюванні світла люмінофорами внаслідок високоенергетичних реакцій переносу електрона між частинками, які електрохімічно генеруються на поверхні електрода [2]. На відміну від фотолюмінесценції, ЕХЛ не потребує зовнішнього джерела збудження, що усуває інтерференцію від розсіяного світла та значно знижує фоновий сигнал [3]. Завдяки низькому фону та надзвичайній чутливості ЕХЛ забезпечує високе співвідношення «сигнал/шум», що робить її універсальним аналітичним інструментом [2]. Метод знайшов широке застосування в біосенсорах для виявлення білків, нуклеїнових кислот та інших аналітів у наднизьких концентраціях, медичній діагностиці, імуноаналізі та екологічному моніторингу [1, 2, 4-6]. Крім того, методи візуалізації на основі ЕХЛ забезпечують просторово роздільне картування біологічних та електрохімічних процесів [2]. Впровадження нових люмінофорів і стратегій співреагентного підсилення сигналу продовжує розширювати функціональні можливості ЕХЛ як потужного аналітичного інструмента [7].

У загальному випадку ЕХЛ ґрунтується на утворенні збуджених станів ( $R^*$ ) в результаті переносу електрона між радикальними іонами, генерованими електрохімічно. Ці збуджені стани релаксують до основного рівня з випромінюванням фотонів [1, 8]. Завдяки керованості окисно-відновних процесів, ЕХЛ демонструє надзвичайно низький рівень фонових сигналів та дозволяє проводити детекцію аналітів на рівні слідових концентрацій [2, 9].

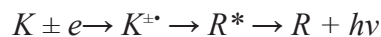
Існують два основні механізми генерації ЕХЛ-сигналу: **анігіляційний** та **співреагентний** [10].

**Анігіляційний механізм** передбачає генерування на електроді відновленої ( $R^-$ ) та окисненої ( $R^{+}$ ) форм люмінофора. Їх взаємодія – анігіляція – призводить до утворення збудженого стану ( $R^*$ ):



Механізм вимагає застосування циклічного потенціалу в обох напрямках, що обмежує його використання в практичних аналітичних системах [11].

**Сореагентний механізм** є домінуючим у практичних застосуваннях, він використовує жертвну сполуку – співреагент (К), який електрохімічно окиснюється або відновлюється на електроді з утворенням реактивного проміжного продукту (наприклад, радикала), що взаємодіє з люмінофором та переводить його в збуджений стан [1, 12]:



Перевагою є можливість реалізації при односпрямованому скануванні потенціалу, що спрощує експериментальну конфігурацію [2]. Серед типових окислювальних співреагентів: третинні аміни, зокрема три-н-пропіламін (ТПА), а також оксалати. Серед відновлювальних – пероксидисульфат ( $S_2O_8^{2-}$ ) або перекис водню. Утворені при цьому радикали, такі як  $ТПА^{\bullet}$  або  $SO_4^{\bullet-}$ , передають енергію люмінофору, забезпечуючи його збудження. [1, 8, 12]. Сореагентний підхід дозволяє значно підвищити інтенсивність ЕХЛ-сигналу, що особливо важливо для люмінофорів з низькою квантовою ефективністю в умовах анігіляційної ЕХЛ [2, 7]. Найпоширеніші механізми дії співреагентів поділяють на окисно-відновний та відновно-окисний [11]:

У **окисно-відновному механізмі**, типовому для трипропіламіну (ТПА), останній окиснюється на електроді до катіон-радикала  $ТПА^{+}$ , який швидко депротонується з утворенням нейтрального радикала  $ТПА^{\bullet}$ . Одночасно відбувається окиснення люмінофора (наприклад,  $Ru(bpy)_3^{2+}$ ). Подальша реакція між  $Ru(bpy)_3^{3+}$  та  $ТПА^{\bullet}$  призводить до утворення збудженого стану люмінофора  $Ru(bpy)_3^{2+*}$  з подальшим випромінюванням світла [1].

У **відновно-окисному механізмі**, характерному для пероксидисульфату ( $S_2O_8^{2-}$ ), останній відновлюється на катоді з утворенням сульфатного радикала  $SO_4^{\bullet-}$  – сильного окисни-

ка. Цей радикал здатен окиснити люмінофор до збудженого стану  $L^*$ , що також супроводжується випромінюванням фотона [1, 11]. Цей механізм часто реалізується у водному середовищі завдяки його сумісності з окисниками та доступності редокс-пар.

Ефективність ЕХЛ-систем, основаних на співреагентах, значною мірою залежить від потенціалів окиснення, стабільності проміжних радикалів, рівноваги депротонування, а також сумісності середовища [2, 11]. Важливою умовою успішної генерації сигналу є також іонне оточення, створене фоновим електролітом.

Фоновий електроліт не лише забезпечує провідність, а й суттєво впливає на ефективність ЕХЛ. Іонна сила, діелектрична проникність середовища та природа іонів здатні змінювати стабільність радикалів і електрохімічні властивості межі електрод–розчин [7, 13]. Наприклад, у середовищах з низькою діелектричною проникністю або високою іонною силою радикальні іони можуть асоціюватися з протіонами, що знижує квантовий вихід ЕХЛ. Крім того, зміна катіону здатна впливати на електричне поле подвійного шару і, відповідно, на кінетику переносу електрона – аналогічно катіонним ефектам у гетерогенному електрокаталізі. [7, 14] Особливу увагу привертає перхлорат літію ( $\text{LiClO}_4$ ), поширений електроліт у неводних системах, зокрема для літій-іонних батарей [15]. Водночас його роль в ЕХЛ у водному середовищі досі малодосліджена. Наявні роботи здебільшого вважають  $\text{LiClO}_4$  інертним тлом, що не бере участі у формуванні збудженого стану [16]. Проте спостереження стабільного ЕХЛ-сигналу в системах із єдиним електролітом  $\text{LiClO}_4$  суперечить таким уявленням і натякає на потенційно нові механізми або каталіз, пов'язаний з  $\text{Li}^+$ .

Окрім іонної сили, додавання ПАР або міцел змінює структуру мікросередовища, впливаючи на інтенсивність ЕХЛ залежно від взаємодій між люмінофором, сореагентом і середовищем [13]. Таким чином, ретельний добір сореагента й електроліту є ключовим для оптимізації ЕХЛ-систем. Незважаючи на наявні підходи, залишаються відкритими питан-

ня щодо ролі простих солей, зокрема  $\text{LiClO}_4$ , у зміні міжфазних процесів і стабілізації активних частинок. Подальше дослідження цих впливів відкриває перспективи вдосконалення аналітичних платформ на основі ЕХЛ.

Серед стандартних люмінофорів, що застосовуються в ЕХЛ, одним із основних є 9,10-дифенілантрацен (ДФА). Значна кількість досліджень присвячена вдосконаленню його властивостей шляхом хімічної модифікації. Зокрема, у [17] описано синтез наночасток ДФА та рубрену шляхом вприскування їхніх розчинів у водно-ацетонітрильне середовище: ДФА формує наностержні/дроти, а рубрен – сферичні частинки. Сульфонування обох сполук підвищує водорозчинність і чутливість до вірусів Зіку й Денга в діапазоні 1–10 PFU [18, 19]. На основі ДФА розроблено методи виявлення афлатоксину В1 – канцерогену штаму *Aspergillus parasiticus* [20], а також мікроРНК-141, маркера раку простати [21]. Використання скловугільного електрода, модифікованого плівкою ДФА/полівінілбутиралу, дозволяє детектувати тетрафенілборат у водному середовищі [22] відкриваючи перспективи створення компактних сенсорів для ЕХЛ-систем. Стабільна люмінесценція ДФА робить його цінним у фундаментальних дослідженнях механізмів ЕХЛ. Доведено, що ефективність процесу залежить від полярності середовища та стабільності іон-радикалів [23]. Для збереження властивостей ДФА у воді використовують інкапсуляцію в полістирольні наночастки [24] або інтеграцію в гібридну систему з електродом ДНК/ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . Остання забезпечує блакитне випромінювання за низької напруги завдяки триплет-триплетній енергетичній передачі та анігіляції [25], що відкриває можливості регулювання спектру та зниження енергоспоживання ЕХЛ-пристроїв. Крім того, ДФА характеризується високою квантовою ефективністю, фотовідбілювальною стабільністю та здатністю до прямого формування синглетного збудженого стану [26]. Його спектральні властивості можуть бути адаптовані шляхом допущення, що робить можливим створення мультиспектральних ЕХЛ-пристроїв [24].

Неорганічні перовскіти типу  $\text{CsPbBr}_3$  демонструють високий потенціал як люмінофори в ЕХЛ завдяки поєднанню виняткових оптичних властивостей: вузької смуги випромінювання, високого квантового виходу фотолюмінесценції (до 90%) і можливості тонкого спектрального налаштування через іонний склад [27, 28]. На відміну від органічних барвників, вони забезпечують високу селективність у багатокомпонентному аналізі. Нанокристали  $\text{CsPbBr}_3$  генерують ЕХЛ як за анігіляційним механізмом, так і за участі співреагентів. Наприклад, у присутності амінів, таких як 2-дибутиламіноетанол, спостерігається інтенсивне анодне випромінювання. Часткова заміна  $\text{Cs}^+$  на  $\text{Rb}^+$  у складі  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbBr}_3$  призводить до зсуву максимуму ЕХЛ-емісії з  $\sim 512$  до  $\sim 468$  нм [29].

Основним обмеженням залишається нестабільність  $\text{CsPbBr}_3$  у водному середовищі через деградацію під дією  $\text{H}_2\text{O}$  [30]. Для підвищення стабільності застосовують інкапсуляцію в гідрофобні або інертні матриці. Наприклад, включення в ковалентну органічну решітку, або COF, забезпечило формування стабільного нанокмполімеру, що випромінював у присутності аскорбінової кислоти на ІТО-електроді [31]. Перовскітні матеріали активно досліджуються в ЕХЛ-сенсорах: наноструктури з Ag-кластерами на броміді цетилтриметиламонію – для виявлення тетрациклінів [32],  $\text{LaCoO}_3$  з фотонними кристалами – для синтетичних канальонів [33],  $\text{CsPbBr}_3$  з N-легованими графеновими квантовими точками – для охратоксини А [34], комплекси  $\text{CsPbBr}_3$  з тетрадецилфосфоровою кислотою – для нітробензолу [35]. Нанозонди  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6@\text{CsPbBr}_3$  застосовували для аналізу бісфенолу [36], а  $\text{CsPbBr}_3$ , покриті молекулярно імпресованим кремнеземом – для визначення прометрину [37]. Також  $\text{FAPbBr}_3$  з  $\text{TiO}_2$  і вуглецевими нанотрубками використовувалися для визначення дофаміну [38], а модифікація  $\text{CsPbBr}_3$  ціанурою кислотою підвищувала ефективність і стабільність ЕХЛ [39]. Інкапсуляція перовскітних і вуглецевих квантових точок у цеолітовий каркас HZIF-8 дозволила створити зонд для аналізу активності по-

лінуклеотидкінази Т4 і скринінгу її інгібіторів [40]. У ряді робіт розглянуто ЕХЛ перовскітів із класичними співреагентами, зокрема, катодними, такими як пероксидисульфат [41, 42].  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  виступає ефективним співреагентом у редокс-механізмах, утворюючи при катодному відновленні радикал  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  – сильний окисник, здатний ініціювати ЕХЛ шляхом окиснення люмінофора, подібно до системи  $\text{H}_2\text{O}_2$ /люмінол [1, 7]. Водночас навіть без люмінофора пероксидисульфат продукує доволі інтенсивний фоновий сигнал. Досліджень цього ефекту обмаль: одна наукова група пов'язала його з впливом хемісорбованого кисню [43, 44]. Характер ЕХЛ взаємодії перовскітів із  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  досі залишається малодослідженим, особливо для «чистих» плівок без стабілізаторів, які можуть мати власну ЕХЛ або змінювати механізм (наприклад, олеїламін [45]). Тому вивчення ЕХЛ перовскітів без сторонніх домішок у системах із активними співреагентами є актуальним напрямом.

Отже,  $\text{CsPbBr}_3$  та споріднені йому перовскітні структури мають значний потенціал як випромінювачі ЕХЛ-сигналу. Їх застосування потребує раціонального вибору співреагентів і середовища, а також структурної стабілізації з використанням нанокмполімерних платформ. Такі підходи відкривають перспективи для створення чутливих ЕХЛ-систем у біологічному та аналітичному контекстах.

## 1. Методологія

### 1.1. Дослідження впливу літію

Електрохемілюмінесцентні (ЕХЛ) вимірювання проводили за допомогою кюветного модуля аналізатора «ЕЛАН-3D» [46], що включав джерело живлення (Hamamatsu C9525), електрохімічна станція (Autolab PGSTAT128N), фотоелектронний помножувач (Hamamatsu H10682-210), лічильник фотонів (“Pulsar”), світлонепроникний вимірювальний блок, балон з аргоном (Messer) та ЕХЛ-комірку. Як електроди використовували: робочий – індій-олово-оксидний (ІТО), порівняння – хлоридсрібний  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , допоміжний (протиелектрод) – пластина зі скловуглецю



[47]. Перед кожним вимірюванням розчин насичували аргonom протягом 10 хв для видалення розчиненого кисню. Після кожного експерименту протиелектрод очищали від продуктів електролізу шліфуванням з використанням порошку  $Al_2O_3$ . Сигнал ЕХЛ реєструвався у вольтах.

Модифікацію поверхні електродів здійснювали за допомогою установки для нанесення плівок методом Ленгмюра–Блоджетт (ванна LT-103, Microtestmachines Co). Морфологічні дослідження поверхонь проводили з використанням атомно-силового мікроскопа NT-206 (Microtestmachines Co).

Розчини люмінофорів (9,10-дифенілантрацен, ДФА) та полімерної матриці (поліметилметакрилат, ПММА) готували поетапно, враховуючи час набухання та повного розчинення, що критично впливає на морфологію, пористість плівки, ефективність іммобілізації люмінофорів і електронну проникність. Для стандартизації використовували попередньо висушені фіксанали в пластикових пробірках, що сприяло утворенню тонких шарів на стінках і полегшувало подальше розчинення. Методики приготування також детально описано в роботі [48] та в патенті [49].

## 1.2. Дослідження впливу пероксидисульфату

Електрохімічні та ЕХЛ вимірювання проводили із використанням вимірювального комплексу «ЕЛАН-1», до складу якого входила електрохімічна станція Autolab PGSTAT128N (Metrohm) у ролі потенціостата, фотопоможувач ФЕП-136 з  $SbNaKCs$  фотокатодом, джерело високої напруги Hamamatsu C9525, перетворювач струму в напругу (ПЧН) та світлонепроникна камера. Для дегазації розчинів застосовували аргон (Messer).

Вимірювання здійснювали у триелектродній електрохімічній комірі, яка складалася з робочого електрода (скловуглецевого диска діаметром 3 мм), шприцевого електрода порівняння  $Ag/AgCl$  та протиелектрода з платинової фольги. Електроди виготовляли самостійно: провідники монтували в тефлонові втулки з

різьбовим з'єднанням, які вгвинчували у корпус електродотримача з вмонтованим золотим пружинним контактом. Дослідження проводили методом циклічної вольтамперометрії, швидкість сканування потенціалу 100 мВ/с.

Приготування розчинів описано в роботі [50]. Підготовку перовскітних плівок здійснювали методом термостатичного висушування. На поверхню електрода наносили 5 мкл розчину перовскіту в диметилсульфоксиді (1 г/л), після чого його поміщували в термостатичну камеру з трубчастим нагрівним елементом, що підтримував температуру близько 60 °C поблизу електродної поверхні. Камера була оснащена вентиляцією та повільно обертовим диском, на якому фіксувався тримач з електродом. Процес сушіння тривав 10 хвилин згідно з таймером.

## 2. Результати та обговорення

### 2.1. Дослідження впливу літію

Дослідження впливу катіону літію на ЕХЛ було результатом дослідження фізико-хімічних властивостей плівок Ленгмюра–Блоджетт. З попередніх досліджень [16], а також інших джерел [51, 52], відомо про використання перхлорату літію ( $LiClO_4$ ) як фонового електроліту. Зокрема, у роботі [16] описано, що плівки ДФА, іммобілізовані в матриці ПММА та сформовані з десяти моношарів, демонстрували ЕХЛ у присутності 10 мМ трипропіламіну (ТПА) в розчині 0,1 М  $LiClO_4$ . Водночас літературні дані свідчать, що пара ТПА/ДФА не є ефективною для генерації ЕХЛ, оскільки не забезпечує утворення світлового сигналу через недостатність енергії радикалів ТПА<sup>•</sup> для збудження ДФА.

Вольтамперні дослідження та супутній ЕХЛ аналіз показали, що генерація ЕХЛ в системі на основі плівок ДФА/ПММА може відбуватись навіть за відсутності додаткових співреагентів у розчині. На рис. 1 подано вольтамперні криві та відповідний ЕХЛ-сигнал розчину  $LiClO_4$  при використанні модифікованого електрода. Для порівняння, на рис. 2 наведено вольтамперограми того самого роз-

чину за умов використання модифікованого та немодифікованого (чистого) електрода.

Як видно з наведених графіків, без участі специфічних співреагентів, здатних ініціювати збудження люмінофора, спостерігається

виразна ЕХЛ-емісія в області потенціалів близько 1,25 В. Емісія характеризується чітко вираженим максимумом та поступовим спадом інтенсивності (рис. 1). Вольтамперограми демонструють два окисно-відновні процеси

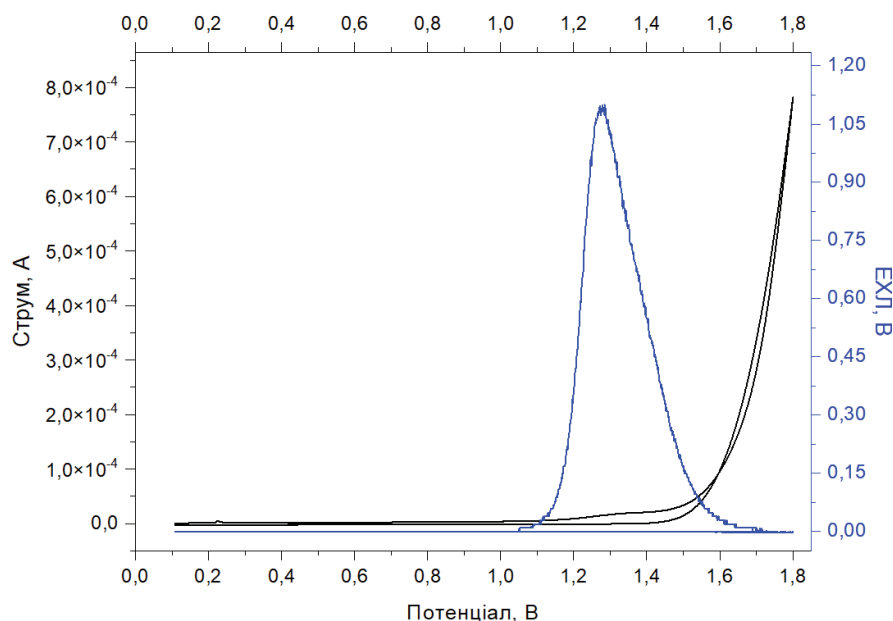


Рис. 1. Вольтамперограма (чорним) та ЕХЛ (синім) сигнал на ІТО електродах з плівкою ДФА/ПММА товщиною 2 моношари Y-типу у водному розчині 0,1235 М  $\text{LiClO}_4$ .

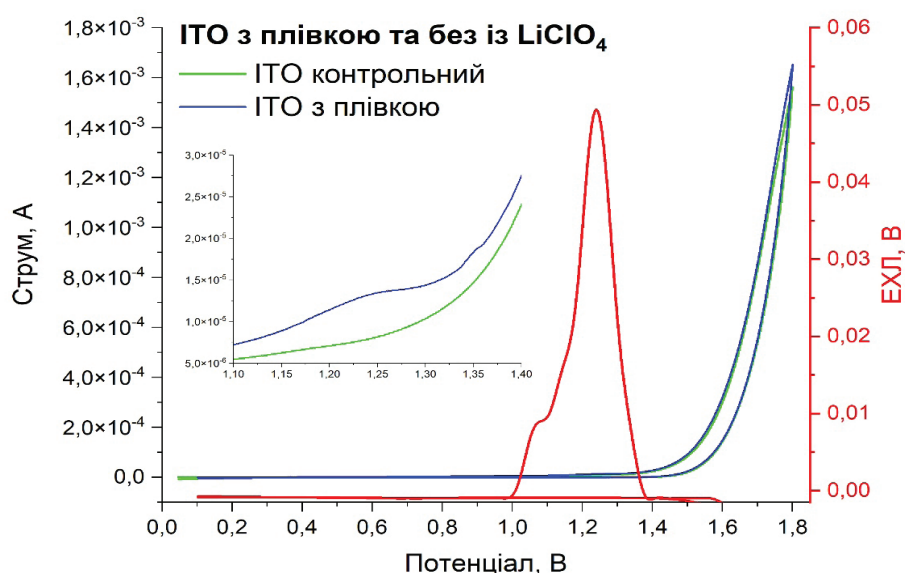
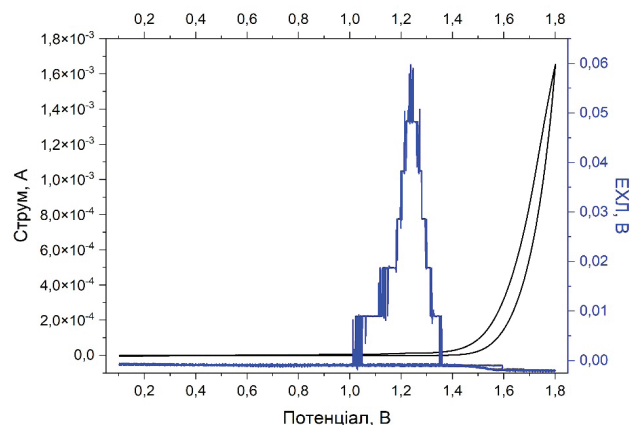


Рис. 2. Вольтамперограма, а також ЕХЛ інтенсивність (червоним), чистого ІТО-електроду (зеленим) та ІТО-електроду з плівкою ДФА/ПММА товщиною 2 моношари Y-типу у водному розчині 0,1270 М  $\text{LiClO}_4$ . Вставка: деталізація відгуку в області окиснення ДФА.

з піками струму в діапазоні 1,25–1,35 В, відсутніми у випадку чистого електрода (рис. 2). Ймовірно, ці процеси пов'язані з електрохімічною активацією компонентів плівки або взаємодією катіона літію з ароматичною системою ДФА. Розмитий «хвіст» ЕХЛ-емісії, що спостерігається протягом кількох циклів сканування, може бути зумовлений додатковими електрохімічними процесами у приелектродному шарі при потенціалі близько 1,35 В. Зокрема, не виключено участь продуктів попереднього окиснення, вторинними електрохімічними процесами, або утворення проміжних радикальних форм ДФА, які здатні до люмінесценції, чи продуктами попередніх реакцій, що накопичуються у приелектродному шарі за потенціалів понад 1,35 В.

Слід зазначити, що аналогічний ефект не фіксувався при використанні перхлорату натрію. Дослідження з перхлоратом калію не проводилися через його реакцію з тетрафенілборат-аніоном, який застосовується як співреагент для ДФА, з утворенням осаду. Таким чином, спостережуваний ефект, імовірно, є специфічним для катіона  $\text{Li}^+$ , який може взаємодіяти з плівкою ДФА/ПММА, змінюючи її електронні властивості або стабілізуючи заряджені стани люмінофора. Це узгоджується з літературними даними про здатність іонів  $\text{Li}^+$  до специфічної координації з  $\pi$ -системами, що може сприяти електронному переносу та генерації ЕХЛ-сигналу [53, 54]. Водночас слід враховувати, що можливим джерелом ЕХЛ-сигналу є присутність мікродомішок у складі  $\text{LiClO}_4$ , зважаючи на високу чутливість ЕХЛ-методу до слідів сторонніх речовин, навіть у реактивах високої чистоти. З метою виявлення можливих домішок, здатних ініціювати ЕХЛ у плівках ДФА/ПММА, кілька грамів перхлорату літію було дисперговано в толуолі – органічному розчиннику з високою розчинувальною здатністю щодо широкого спектра органічних сполук. Враховуючи низьку розчинність  $\text{LiClO}_4$  у толуолі, такий підхід дозволяв вилучити легкорозчинні органічні домішки. Однак навіть після цієї обробки спостерігався ЕХЛ-сигнал (рис. 3), що вказує на можливу участь

у процесі або катіона  $\text{Li}^+$ , або нерозчинних у толуолі домішок.



**Рис. 3.** Вольтамперограма (чорним) та ЕХЛ (синім) сигнал на ІТО-електроді з плівкою ДФА/ПММА товщиною 2 моносари Y-типу в водному розчині 0,1168 М  $\text{LiClO}_4$ . Сіль очищена толуолом.

Попри відсутність однозначного пояснення спостереженого явища, літературні дані свідчать про здатність іонів  $\text{Li}^+$  утворювати сольватні комплекси з молекулами розчинників, зокрема з ацетонітрилом [55], що супроводжується зсувами у високочастотній області ІЧ-спектрів [56] та може впливати на електрохімічну поведінку систем, особливо в приелектродному шарі. Крім того, іони літію характеризуються високою іонною рухливістю у водному середовищі, що також може змінювати кінетику електрохімічних процесів [57]. З огляду на мономолекулярну структуру плівки (два Y-шари) на електроді ІТО в водному розчині  $\text{LiClO}_4$ , доречно вважати, що катіон  $\text{Li}^+$  модифікує міжфазне електростатичне поле та стабільність заряджених проміжних форм ДФА, насамперед через структуру подвійного шару, а не через пряму координацію до  $\pi$ -системи. Поверхневі дефекти та кислотні по Льюїсу центри In/Sn на ІТО можуть додатково полегшувати інжекцію заряду у ЛБ-плівку й змінювати енергетичний ландшафт анігіляції, тоді як слабо координаційний аніон  $\text{ClO}_4^-$  формує іонні пари з  $\text{ДФА}^{+}$  і впливає на його життєздатність. За анодної поляризації потрібно враховувати конкуренцію з окисненням води: розчинений та електрохімічно утворений  $\text{O}_2$ , а

також активні кисневі форми, можуть як відкривати побічні окисні шляхи формування ДФА<sup>+</sup>, так і ефективно гасити збуджені стани та спричиняти деградацію плівки. Відтак ефективність ЕХЛ визначається спільною дією подвійного шару, поверхневих станів ІТО і реактивності водного середовища, тоді як роль Li<sup>+</sup> є переважно електростатично-сольватаційною.

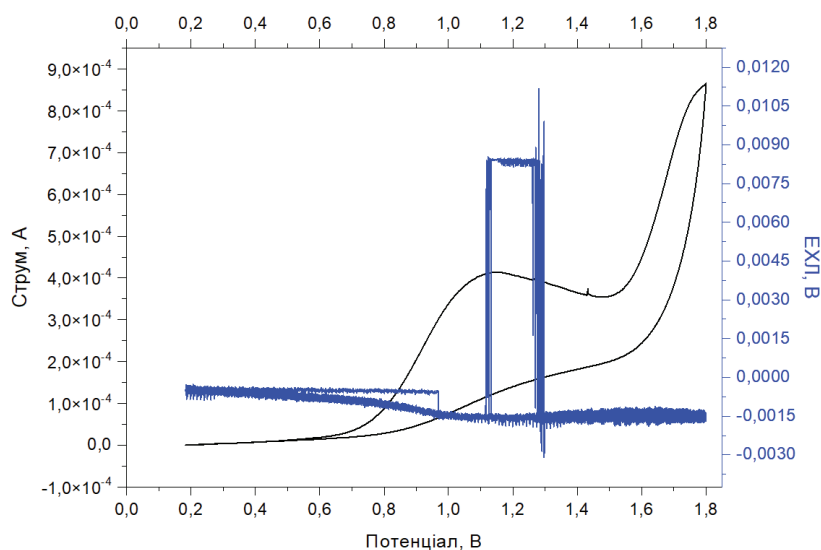
У роботі [16] було продемонстровано появу ЕХЛ-сигналу ДФА у присутності ТПА, незважаючи на те, що потенціал відновлення ТПА недостатній для прямого збудження ДФА в реакції з його катіон-радикалом. У межах нашого дослідження додавання ТПА до розчину LiClO<sub>4</sub> також спричиняло наявність ЕХЛ-сигналу, однак його амплітуда суттєво відрізнялась від сигналу у фоні без ТПА.

На рис. 4 подано результати для електрода з плівкою ДФА/ПММА товщиною 2 моношари Y-типу (форма кривої зумовлена цифро-аналоговим перетворенням сигналу). Як видно з рис. 4, максимум ЕХЛ-емісії відповідає ~1,2 В, що збігається з характеристиками чистого LiClO<sub>4</sub>. Попри невисоку інтенсивність, сигнал є стабільним і суттєво перевищує рівень шуму. Окисно-відновний процес починається при ~0,6 В і досягає максимуму біля 1,1 В. Таким чином, можна вважати, що дода-

вання в розчин ТПА лише пригнічує наявний ЕХЛ сигнал, спричинений катіонами Li<sup>+</sup>.

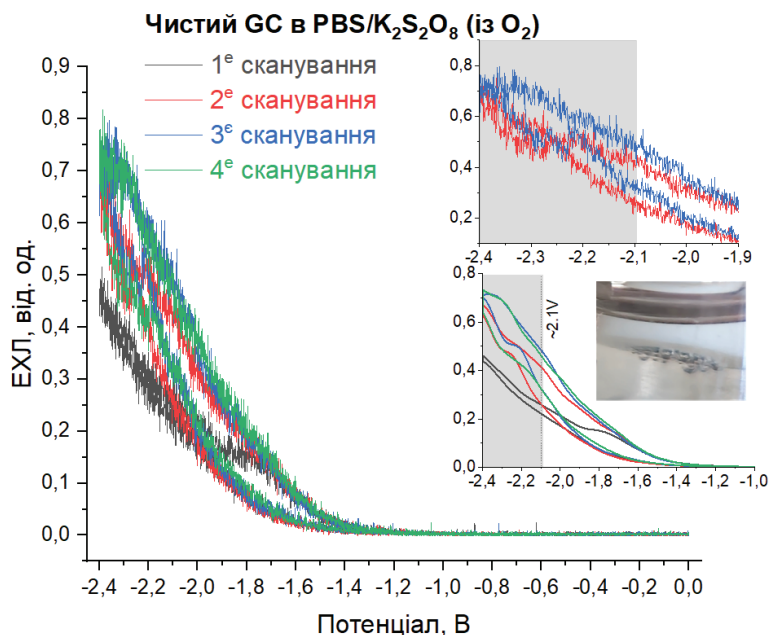
## 2.2. Дослідження впливу пероксидисульфату

Дослідження ЕХЛ перовскітів у системі з пероксидисульфатом як співреагентом виявили низку особливостей. Система характеризується високою фоновою ЕХЛ-активністю, яка виникає навіть на чистому електроді, та ще вищою інтенсивністю сигналу за наявності перовскітної плівки. На рис. 5 показано, що фоновий сигнал з'являється вже при -1,4 В, а після -2,1 В спостерігається різке зростання струму та стрибкоподібні зміни на зворотному ході. Це збігається з початком електролізу води, інтенсивним газоутворенням і появою бульбашок, імовірно через каталіз розкладу H<sub>2</sub>O радикальними продуктами відновлення S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>. Газовиділення впливає як на електродні процеси, так і на доступність люмінофорів, що призводить до нерівномірного ЕХЛ сигналу. Інтенсивність ЕХЛ зростає зі збільшенням негативного потенціалу, проте її максимуми обмежуються блокуванням поверхні бульбашками. Повторні цикли (до 20) сприяють стабілізації електрода, і сигнал збільшується в ~6 разів, досягаючи плато. На рис. 6 наве-

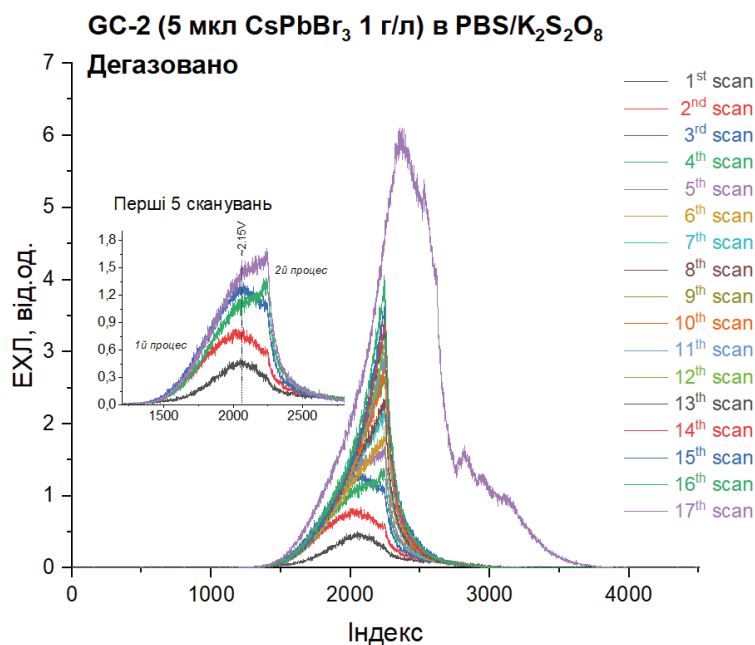


**Рис. 4. Вольтамперограма (чорним) та ЕХЛ (синім) сигнал на ІТО-електроді з плівкою ДФА/ПММА товщиною 2 моношари Y-типу в водному розчині 0,1711 М LiClO<sub>4</sub> та додаванням 3,8 мМ ТПА.**





**Рис. 5.** Графіки ЕХЛ для скловуглецевого контрольного електроду без плівки у розчині 0,1 моль/л  $K_2S_2O_8$  у ФБ, дегазований. На вкладених графіках зображені зміни в сигналі ЕХЛ в зоні активного росту бульбашок при розрядці фону, що починається приблизно після -2,1 В, та фотографія з прикладом бульбашок.



**Рис. 6.** Розгорнуті графіки ЕХЛ для скловуглецевого електроду з плівкою  $CsPbBr_3$ , отримані швидким висиханням, у розчині 0,1 моль/л  $K_2S_2O_8$  у ФБ, дегазований. На вкладеному графіку вказано перші 4 сканування у відповідному масштабі, та штрихованою лінією поділено орієнтовну зміну першого та другого ЕХЛ процесів при потенціалі 2,15 В.

дено ЕХЛ-відгук від електрода з плівкою, де ФЕП-сигнал подано як функцію потенціалу. Аналіз кривих демонструє динамічні зміни протягом циклів: на початку інтенсивність зростає до точки перегину ( $\sim -2,15$  В), після чого спадає. У наступних циклах сигнал після цієї точки знову посилюється, що вказує на зміну характеру однієї з реакцій. Таким чином, ЕХЛ проявляє двофазну поведінку: перший етап ( $-1,5 \dots -2,15$  В) залишається стабільним, другий (нижче  $-2,15$  В) суттєво змінюється з кожним циклом. Особливий інтерес становить 17-й цикл: при скануванні до  $-2,8$  В ЕХЛ зростає до  $-2,4$  В, далі спадає, але на зворотному ході знову зростає при  $-2,66$  В – фіксується новий сигнал післяходу. Це свідчить про участь довгоживучих радикалів, залишкових активних частинок, можливу рекомбінацію носіїв заряду чи сорбційно-десорбційні ефекти, активовані зміною потенціалу. Фоновий сигнал без плівки ускладнює оцінку ролі люмінофора, проте в присутності перовскіту інтенсивність істотно зростає, що вказує на активну участь

плівки у генерації або перенесенні енергії, а не лише на сенсibilізуючу функцію. Також розчинений кисень може гасити ЕХЛ або конкурувати в реакціях. Відзначено зміну форми кривих: на чистому електроді максимум сигналу зміщено до більш негативних потенціалів, тоді як з плівкою ЕХЛ починається раніше, а максимум досягається за менш від'ємних значень, що свідчить про зміну кінетики процесу.

Загалом, перовскітні плівки демонструють високу стабільність. Як видно з рис. 7, плівка витримує щонайменше 37 циклів сканування до різних негативних потенціалів із відтворюваним рівнем ЕХЛ сигналу. У порівнянні з чистим електродом вона забезпечує вищу інтенсивність, змінні форми кривих та зсув потенціалу початку сигналу. На початкових циклах спостерігається розділення двох ЕХЛ-процесів, причому другий поступово зростає за інтенсивністю. Згодом крива стає суцільною та зростаючою, досягаючи стабільного максимуму, який утримується щонайменше протягом 30 циклів. Аналогічні результати

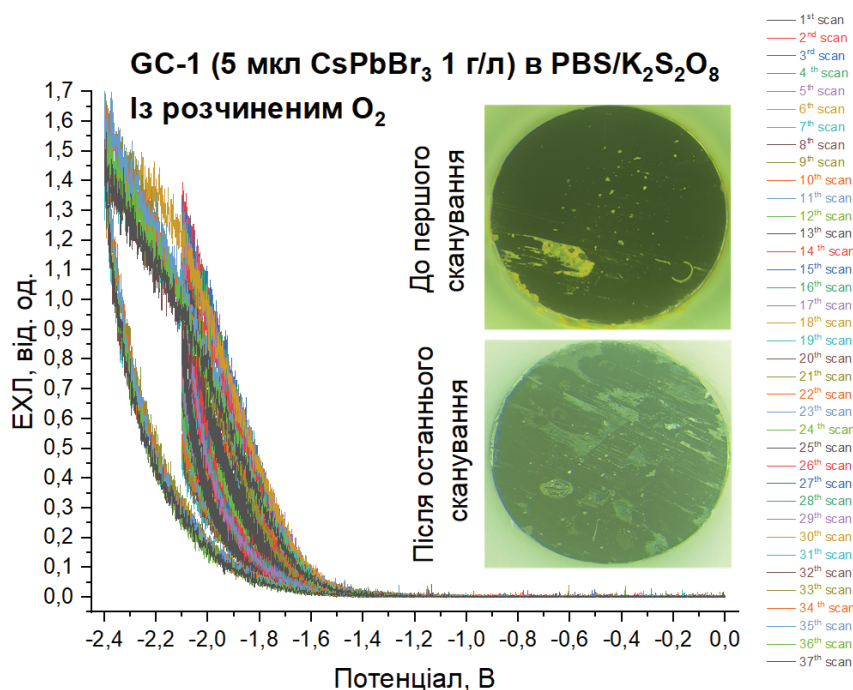
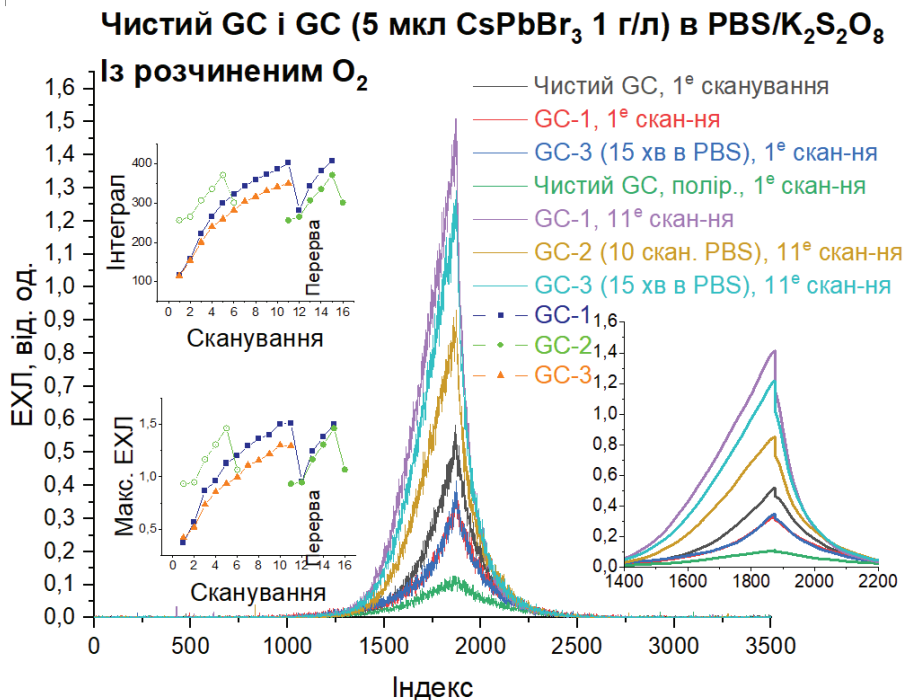


Рис. 7. Графіки ЕХЛ 37 сканувань для скловуглецевих електродів з плівкою  $\text{CsPbBr}_3$ , отримані швидким висиханням, у розчині  $0,1$  моль/л  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  у ФБ. Графік справа є розгорнутою версією лівого. На мікрофотографіях показані плівки цього електроду до початку сканувань та після останнього циклу, після цього електрод сканувався в анодній області з майже повною деструкцією плівки.

отримано і для перовскітів з вищим вмістом хлору: спостерігається гіпсохромний зсув люмінесценції в синю область. Порівняння першого і третього сканування також підтверджує наявність двох ЕХЛ-процесів. Ймовірно, перший пов'язаний із прямою взаємодією радикалів  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  з плівкою або електродом та впливом сорбованого кисню, тоді як другий може зумовлюватися накопиченням проміжних продуктів або зміною структури поверхні при повторному скануванні. Сталеві електроди ЕХЛ практично не дають; лише в діапазоні другого процесу фіксується слабкий сигнал, що майже відсутній у зоні першого.

Для глибшого розуміння ЕХЛ системи досліджено зміни стану плівки під впливом різних факторів. Оскільки плівка містить лише перовскіти, очікується її чутливість до гідролізу та деструкції у водному середовищі й під час електролізу. Три електроди було протестовано за різних умов: GC-1 сканувався зі співреагентом (вплив радикалів і продуктів його відновлення); GC-2 – у фосфатному

буфері без співреагенту (вплив електролізу води); GC-3 – лише занурений у буфер на 15 хв (вплив гідролізу). Як показано на рис. 8, інтегральна ЕХЛ-інтенсивність у GC-1 і GC-3 демонструє подібну тенденцію: сигнал зростає, але вже з третього циклу спостерігається спад, що вказує на часткове вимивання люмінофора через гідроліз. Електрод GC-2, який сканували у буфері 10 разів, показав сигнал, схожий на GC-1 після годинної експозиції на повітрі (між 10-м і 11-м скануванням). Це свідчить, що висихання призводить до зниження ЕХЛ, незалежно від наявності співреагенту. Водночас, попри спад, інтенсивність після висихання залишається вищою, ніж у першому скануванні. Такий ефект узгоджується з гіпотезою про хемisorбцію кисню на поверхні електрода під час електролізу пероксидисульфату [44]. Ймовірно, первинне підвищення сигналу пов'язане з взаємодією кисню та плівки, а подальше зростання – зі структурними змінами: електроліз сприяє утворенню пор і каналів, що покращує проникність плівки



**Рис. 8. Графік ЕХЛ для контрольного скловуглецевого чистого електрода та з плівкою CsPbBr<sub>3</sub>: електроду №1 (перше сканування), електроду №2 (мав 10 сканувань в розчині ФБ), електроду №3 (15 хвилин знаходився занурений в розчин ФБ) у розчині 0,1 моль/л K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> у ФБ. Для електродів вказано 1-е сканування в цьому розчині та 11-е. На вкладених графіках вказані залежності інтегралу кривих ЕХЛ та максимального значення ЕХЛ від сканувань, а також згладжені криві (фільтр FFT по 50 точках).**

для співреагенту. Цей ефект нагадує розбухання полімерів у розчинниках, сприяючи ефективнішому масопереносу. Плівка стає більш пористою, утворюючи зони для накопичення реагенту, і, ймовірно, зазнає хімічної модифікації. Таким чином, можна припустити, що перовскітна плівка хімічно змінюється, зокрема через включення кисню – шляхом заміщення бром, утворення вакансій в аніонній підґратці або гідролізу  $Pb^{2+}$ . Це потенційно змінює її електронну структуру та властивості.

Завдяки стабільності та відтворюваності ЕХЛ сигналу, а також чіткому розділенню процесів за потенціалом, з'являється можливість експериментально оцінити спектральні характеристики кожного з них. Один із підходів – використання кольорових фільтрів-монокроматорів, які вибірково пропускають певні ділянки спектра. Залежно від типу, фільтри можуть бути смуговими (вузька пропускна здатність) або широкосмуговими (наприклад, блокують синю частину, пропускаючи довші хвилі). Для спектрального аналізу ЕХЛ застосовано низку фільтрів, які відсікають синю область до певної довжини хвилі, дозволяючи оцінити вклад окремих ділянок спектра. Віднімання сигналів, зареєстрованих із двома різними фільтрами, дає змогу кількісно визначити частку випромінювання між відповідними довжинами хвиль. Такий підхід ефективний для наближеного спектрального аналізу без застосування складних спектрометрів, що є перевагою для портативних або бюджетних систем. Детальний опис підходу знаходиться в роботі [58]. Для селекції сигналу використовували довгохвильові фільтри: ЖС16 ( $\lambda > 450$  нм), ОС11 ( $>515$  нм), ОС14 ( $>550$  нм), КС11 ( $>595$  нм), КС15 ( $>630$  нм), КС18 ( $>660$  нм), а також смугові: ЗС1, ЗС11, СЗС21, СЗС8, СС8. Незважаючи на часткове перекриття, спектри пропускання фільтрів мають чітко окреслені максимуми при 504, 554, 594,5, 630 і 668 нм. Рівні пропускання для довгохвильових фільтрів співмірні, а для смугових – значно відрізняються; їхні максимуми становлять 530, 520, 490, 470 та 420 нм.

Максимальна інтенсивність сигналу в диференційних ЕХЛ сигналах спостерігається в зоні другого електрохімічного процесу, що відповідає короткохвильовій (високоенергетичній) емісії. Натомість у першому процесі переважає довгохвильове випромінювання. Для плівкової ЕХЛ внесок другого процесу більш виражений, тоді як у першому інтенсивність випромінювання після 595 нм стабілізується, що вказує на обмежену участь довгохвильових компонентів. ЕХЛ сигнали, зареєстровані через різні фільтри, були розділені на компоненти, що відповідають першому та другому електрохімічним процесам. Після інтегрування сигналів у відповідних потенціальних діапазонах для кожної пари сусідніх фільтрів обчислювали різницю інтегралів, нормовану на спектральне перекриття пропускання. У підсумку отримано наближені спектри ЕХЛ кожного процесу (рис. 9). Порівняння спектрів для чистого електрода та електрода з перовскітною плівкою демонструє суттєві відмінності: для плівкового електрода домінує другий процес з максимумом у зоні 500–600 нм, тоді як для чистого електрода – перший, із піком у короткохвильовій області ( $\sim 500$  нм), де для плівки спостерігається мінімум. Це вказує, що перший процес пов'язаний із генерацією високоенергетичних фотонів, ймовірно, за участі сорбованого кисню. Плівка перовскіту, очевидно, блокує цей механізм, обмежуючи доступ кисню або змінюючи його взаємодію. Не виключено також включення кисню до структури плівки через заміщення галогенів або вакансії, що виникають у процесі гідролізу. Другий процес, який проявляється за більш негативних потенціалів, накладається на перший, що може підсилювати сигнал у зоні спектрального перекриття (550–625 нм). Проте саме на електроді з плівкою фіксується найяскравіший внесок другого процесу, що підтверджує активну роль перовскіту в генерації ЕХЛ у цій ділянці спектра.

При використанні смугових фільтрів виявляються подібні закономірності, як і з широкосмуговими (рис. 10). На графіках спектр плівкового електрода позначено кружками,



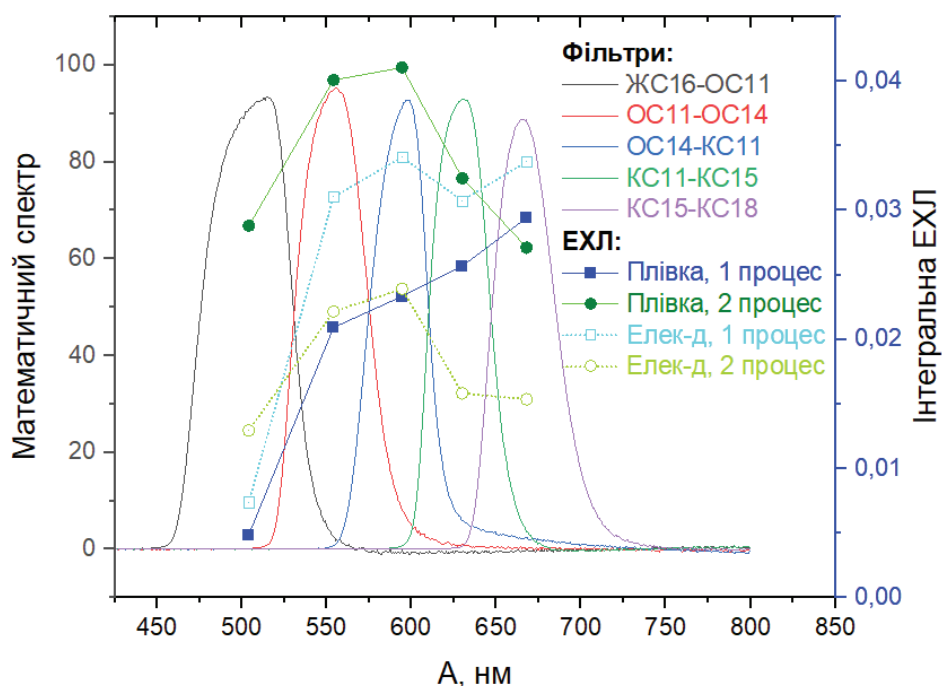


Рис. 9. Спектральний аналіз першого (квадрати) та другого (кружечки) процесів ЕХЛ на електроді з плівкою  $\text{CsPbBr}_3$  (заповнені маркери) та без плівки (порожні маркери).

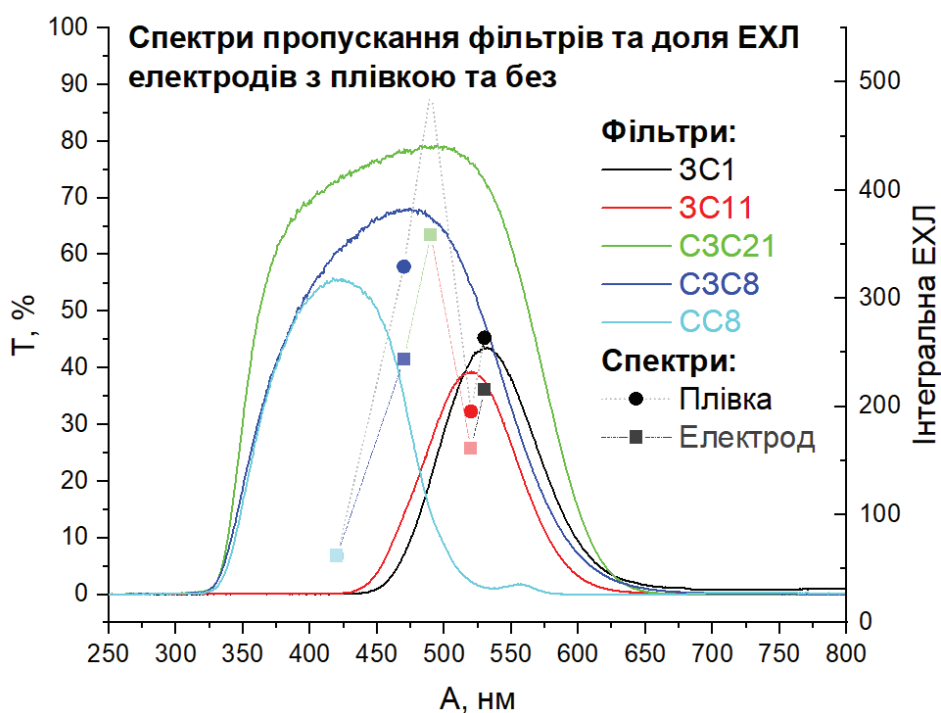


Рис. 10. Спектр ЕХЛ для контрольного електроду (квадрати) та з плівкою  $\text{CsPbBr}_3$  (кружечки) на фоні смуг пропускання відповідних смугових фільтрів. Кольори маркерів відповідають кольору відповідного спектру пропускання фільтрів.

а контрольного – квадратами. Фільтр СС8 (325–500 нм) дає майже однакову інтенсивність для обох електродів, що свідчить про фонову природу сигналу в цій зоні. Натомість у діапазоні 450–650 нм фіксуються відмінності: на довжині хвилі 530 нм плівковий електрод дає вищий сигнал, а для широкосмугового фільтра 325–625 нм різниця між електродами ще помітніша. Це підтверджує, що в зоні 420–520 нм плівка  $\text{CsPbBr}_3$  додає власне випромінювання, узгоджене з її емісійним максимумом. Незначне підвищення сигналу в червоній області для плівкового електрода може бути зумовлене пористістю плівки, що покращує сорбцію реагентів, або зниженою хемісорбцією кисню, яка впливає на перебіг реакцій. Отже, перший процес асоційований із взаємодією на поверхні, ймовірно – за участі кисню, а плівка знижує його інтенсивність. Натомість другий процес, пов'язаний із радикалами пероксидисульфату та люмінесценцією перовскітів, посилюється. Підвищення вмісту хлору в структурі плівки також збільшує загальний ЕХЛ-сигнал, що може свідчити про збіг спектру фонового випромінювання із емісійним профілем перовскітів. Таким чином, плівка не лише генерує власне світіння, а й здатна резонансно підсилювати фонову ЕХЛ у межах відповідного спектрального діапазону.

## Висновки

У даній роботі встановлено, що перхлорат літію ( $\text{LiClO}_4$ ), який традиційно вважається інертним фоновим електролітом, здатний генерувати електрохемілюмінесцентний сигнал у плівках ДФА/ПММА навіть за відсутності класичних співреагентів. Отримані результати свідчать про специфічну роль катіонів  $\text{Li}^+$  у взаємодії з  $\pi$ -системами органічних люмінофорів та можливість їх участі у стабілізації радикальних станів. Це демонструє, що прості солі можуть виступати активними учасниками ЕХЛ-процесів і визначати ефективність люмінесценції.

Дослідження системи  $\text{CsPbBr}_3$ /пероксидисульфат показало наявність двох процесів

катодної ЕХЛ, розділених за потенціалом. Перший процес ймовірно пов'язаний з інтенсивним фоновим сигналом пероксидисульфату, що виникає внаслідок утворення сульфатних радикалів та емісії збуджених форм молекул кисню. Другий процес більшою мірою асоційований з власною ЕХЛ перовскітних плівок і характеризується вищою інтенсивністю, стабільністю та відтворюваністю сигналу, який зберігається протягом понад 30 циклів електролізу.

Дослідження впливу деструкції плівки показали, що під час електролізу відбуваються структурні зміни плівок  $\text{CsPbBr}_3$ , які корелюють із динамікою ЕХЛ-сигналу: локальні перетворення поверхні сприяють формуванню активних ділянок генерації випромінювання. Спектральний аналіз засвідчив відмінності між емісією фонового процесу та випромінюванням перовскітів, а також їхнє часткове перекривання, що зумовлює резонансне підсилення сигналу. Крім того, встановлено вплив кисню, який модулює інтенсивність та стабільність ЕХЛ, виступаючи додатковим фактором у міжфазних процесах.

Отримані результати підкреслюють, що ЕХЛ у системах на основі перовскітів визначається поєднанням фонового сигналу співреагента та власної люмінесценції матеріалу, при цьому вирішальну роль відіграють морфологічні особливості плівки та умови електролізу. Це дозволяє краще зрозуміти механізми генерації ЕХЛ у перовскітних структурах та створює підґрунтя для розробки стабільних і високочутливих сенсорних платформ.

## Подяка

Роботу було виконано в рамках проєктів Національного фонду досліджень України «Підтримка досліджень провідних та молодих учених» (№ 2020.02/0390), держбюджетної НДР (№0124U000601), програми ВМВФ по створенню спільних Україно-Німецьких центрів передових досліджень в Україні (NanoScint).

## Список використаної літератури

- [1] W. Miao, 'Electrogenerated Chemiluminescence and Its Biorelated Applications', *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 7, pp. 2506–2553, Jul. 2008, doi: 10.1021/cr068083a.
- [2] G. Giagu *et al.*, 'From theory to practice: understanding the challenges in the implementation of electrogenerated chemiluminescence for analytical applications', *Microchim. Acta*, vol. 191, no. 6, p. 359, Jun. 2024, doi: 10.1007/s00604-024-06413-1.
- [3] S.-M. Yoo, Y.-M. Jeon, and S.-Y. Heo, 'Electrochemiluminescence Systems for the Detection of Biomarkers: Strategical and Technological Advances', *Biosensors*, vol. 12, no. 9, p. 738, Sep. 2022, doi: 10.3390/bios12090738.
- [4] L. Bouffier, S. Arbault, A. Kuhn, and N. Sojic, 'L'électrochimiluminescence : une méthode de choix pour la bioanalyse', *Innov. Technol.*, May 2018, doi: 10.51257/a-v1-p156.
- [5] H. Cui, F. Paolucci, N. Sojic, and G. Xu, 'Analytical electrochemiluminescence', *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 408, no. 25, pp. 7001–7002, Oct. 2016, doi: 10.1007/s00216-016-9837-9.
- [6] E. M. Gross, S. S. Maddipati, and S. M. Snyder, 'A Review of Electrogenerated Chemiluminescent Biosensors for Assays in Biological Matrices', *Bioanalysis*, vol. 8, no. 19, pp. 2071–2089, Oct. 2016, doi: 10.4155/bio-2016-0178.
- [7] R. Ishimatsu, 'Impacts of electrogenerated chemiluminescence mechanism on the emission spectra and intensities', *Anal. Sci.*, vol. 41, no. 5, pp. 511–522, May 2025, doi: 10.1007/s44211-025-00736-6.
- [8] L. Bouffier and N. Sojic, 'Chapter 1. Introduction and Overview of Electrogenerated Chemiluminescence', in *Detection Science*, N. Sojic, Ed., Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2019, pp. 1–28. doi: 10.1039/9781788015776-00001.
- [9] D. Liu, X. Zhang, J. Zhao, S. Chen, and R. Yuan, 'An ultrasensitive sensing platform for microRNA-155 based on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> quenched hydroxide-dependent ECL emission of PFO Pdots', *Biosens. Bioelectron.*, vol. 150, p. 111872, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.bios.2019.111872.
- [10] P. S. Francis, S. Knežević, C. F. Hogan, and N. Sojic, 'Terminology of Electrochemiluminescence Reaction Mechanisms', *ACS Electrochem.*, vol. 1, no. 7, pp. 1006–1013, Jul. 2025, doi: 10.1021/acselectrochem.5c00101.
- [11] X. Gou, Z. Xing, C. Ma, and J.-J. Zhu, 'A Close Look at Mechanism, Application, and Opportunities of Electrochemiluminescence Microscopy', *Chem. Biomed. Imaging*, vol. 1, no. 5, pp. 414–433, Aug. 2023, doi: 10.1021/cbmi.2c00007.
- [12] N. Sojic, S. Arbault, L. Bouffier, and A. Kuhn, 'Applications of Electrogenerated Chemiluminescence in Analytical Chemistry', in *Luminescence in Electrochemistry*, F. Miomandre and P. Audebert, Eds., Cham: Springer International Publishing, 2017, pp. 257–291. doi: 10.1007/978-3-319-49137-0\_8.
- [13] J. Ouyang and A. J. Bard, 'Electrogenerated Chemiluminescence. 50. Electrochemistry and Electrogenerated Chemiluminescence of Micelle Solubilized Os(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>', *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 61, no. 1, pp. 17–24, Jan. 1988, doi: 10.1246/bcsj.61.17.
- [14] K. M. Maness and R. M. Wightman, 'Electrochemiluminescence in low ionic strength solutions of 1,2-dimethoxyethane', *J. Electroanal. Chem.*, vol. 396, no. 1–2, pp. 85–95, Oct. 1995, doi: 10.1016/0022-0728(95)03926-8.
- [15] K. H. Khan, M. H. Bilal, J. Kressler, and H. Hussain, 'PEO/PEG-b-P(MA-POSS)/LiClO<sub>4</sub> blend solid polymer electrolyte for enhanced lithium-ion conductivity: fabrication, characterization, and electrochemical impedance spectroscopy', *J. Mater. Sci.*, vol. 58, no. 46, pp. 17557–17577, Dec. 2023, doi: 10.1007/s10853-023-09109-8.
- [16] Y. Zholudov, D. Snizhko, A. Kukoba, H. Bilash, and M. Rozhitskii, 'Aqueous electrochemiluminescence of polycyclic aromatic hydrocarbons immobilized into Langmuir–Blodgett film at the electrode', *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 2, pp. 360–363, Dec. 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2008.07.069.
- [17] K. M. Omer and A. J. Bard, 'Electrogenerated Chemiluminescence of

Aromatic Hydrocarbon Nanoparticles in an Aqueous Solution', *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 27, pp. 11575–11578, Jul. 2009, doi: 10.1021/jp901038h.

[18] D. Acharya *et al.*, 'An ultrasensitive electrogenerated chemiluminescence-based immunoassay for specific detection of Zika virus', *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 32227, Aug. 2016, doi: 10.1038/srep32227.

[19] P. Bastola, 'Electrogenerated Chemiluminescent Studies of 9, 10-Diphenylanthracene, Rubrene, Tris (2, 2'-Bipyridine) Ruthenium (II) Species, and Their Derivatives For Sensitive Detection of Biomolecules', PhD Thesis, the Graduate School, the College of Science and Technology, and the Department of Chemistry and Biochemistry at The University of Southern Mississippi, Southern Mississippi, 2017.

[20] X. Lv *et al.*, 'Aggregation-Induced Electrochemiluminescence Immunosensor Based on 9,10-Diphenylanthracene Cubic Nanoparticles for Ultrasensitive Detection of Aflatoxin B<sub>1</sub>', *ACS Appl. Bio Mater.*, vol. 3, no. 12, pp. 8933–8942, Dec. 2020, doi: 10.1021/acsabm.0c01201.

[21] J.-L. Liu, Z.-L. Tang, J.-Q. Zhang, Y.-Q. Chai, Y. Zhuo, and R. Yuan, 'Morphology-Controlled 9,10-Diphenylanthracene Nanoblocks as Electrochemiluminescence Emitters for MicroRNA Detection with One-Step DNA Walker Amplification', *Anal. Chem.*, vol. 90, no. 8, pp. 5298–5305, Apr. 2018, doi: 10.1021/acs.analchem.8b00209.

[22] Y. T. Zholudov and G. Xu, 'Electrogenerated chemiluminescence at a 9,10-diphenylanthracene/polyvinyl butyral film modified electrode with a tetraphenylborate coreactant', *The Analyst*, vol. 143, no. 14, pp. 3425–3432, 2018, doi: 10.1039/C8AN00889B.

[23] D. J. Vinyard, S. Su, and M. M. Richter, 'Electrogenerated Chemiluminescence of 9,10-Diphenylanthracene, Rubrene, and Anthracene in Fluorinated Aromatic Solvents', *J. Phys. Chem. A*, vol. 112, no. 37, pp. 8529–8533, Sep. 2008, doi: 10.1021/jp804418f.

[24] G. Guangmei, Z. Lin, and X. Chen, 'Electrochemiluminescence of

9,10-diphenylanthracene doped polystyrene beads in aqueous media', *Anal Methods*, vol. 3, no. 1, pp. 53–55, 2011, doi: 10.1039/C0AY00620C.

[25] R. Ozawa, H. Minami, K. Nakamura, and N. Kobayashi, 'Upconverted blue electrochemiluminescence of 9,10-diphenylanthracene with ultrafast response on photo-electro functional DNA/Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> hybrid electrode', *J. Mater. Chem. C*, vol. 9, no. 7, pp. 2252–2257, 2021, doi: 10.1039/D0TC05651K.

[26] R. M. Measures, 'Prospects for Developing a Laser Based on Electrochemiluminescence', *Appl. Opt.*, vol. 13, no. 5, p. 1121, May 1974, doi: 10.1364/AO.13.001121.

[27] Y. Huang, M. Fang, G. Zou, B. Zhang, and H. Wang, 'Monochromatic and electrochemically switchable electrochemiluminescence of perovskite CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals', *Nanoscale*, vol. 8, no. 44, pp. 18734–18739, 2016, doi: 10.1039/C6NR06456F.

[28] J. Xue *et al.*, 'Efficient Solid-State Electrochemiluminescence from High-Quality Perovskite Quantum Dot Films', *Anal. Chem.*, vol. 89, no. 16, pp. 8212–8216, Aug. 2017, doi: 10.1021/acs.analchem.7b02291.

[29] L. Chen, Q. Kang, Z. Li, B. Zhang, G. Zou, and D. Shen, 'Tunable electrochemiluminescence properties of CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanocrystals using mixed-monovalent cations', *New J. Chem.*, vol. 44, no. 8, pp. 3323–3329, 2020, doi: 10.1039/C9NJ05665C.

[30] Q. A. Akkerman, G. Rainò, M. V. Kovalenko, and L. Manna, 'Genesis, challenges and opportunities for colloidal lead halide perovskite nanocrystals', *Nat. Mater.*, vol. 17, no. 5, pp. 394–405, May 2018, doi: 10.1038/s41563-018-0018-4.

[31] J. Li *et al.*, 'Stable Halide Perovskite CsPbBr<sub>3</sub> Nanocrystals Assisted by Covalent–Organic Frameworks for Electrochemiluminescence Analysis in an Aqueous Medium', *Anal. Chem.*, vol. 96, no. 42, pp. 16783–16792, Oct. 2024, doi: 10.1021/acs.analchem.4c03392.

[32] Y. Chen, X. Zhong, Q. Yang, H. Chen, N. Hao, and S. Hu, 'A perovskite-based electrochemiluminescence aptasensor for



tetracycline screening', *Luminescence*, vol. 39, no. 3, p. e4717, Mar. 2024, doi: 10.1002/bio.4717.

[33] X. An *et al.*, 'Ultrasensitive electrochemiluminescence sensor for the detection of synthetic cannabinoids based on perovskite as coreaction accelerator and light-scattering effects of photonic crystals', *Anal. Chim. Acta*, vol. 1279, p. 341852, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.aca.2023.341852.

[34] J. Wei, L. Chen, X. Cai, W. Lai, X. Chen, and Z. Cai, '2D mesoporous silica-confined CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals and N-doped graphene quantum dot: A self-enhanced quaternary composite structures for electrochemiluminescence analysis', *Biosens. Bioelectron.*, vol. 216, p. 114664, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.bios.2022.114664.

[35] W.-X. Zhang, J.-S. Chen, X.-P. Liu, C.-J. Mao, and B.-K. Jin, 'An electrochemiluminescent sensor based on hydrophilic CsPbBr<sub>3</sub>/TDPA nanocrystals for sensitive detection of nitrobenzene', *Sens. Diagn.*, vol. 2, no. 2, pp. 445–456, 2023, doi: 10.1039/D3SD00007A.

[36] R. Sun *et al.*, 'Highly Electrochemiluminescent Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>@CsPbBr<sub>3</sub> Perovskite Nanoacanthospheres and Their Application for Sensing Bisphenol A', *Anal. Chem.*, vol. 94, no. 49, pp. 17142–17150, Dec. 2022, doi: 10.1021/acs.analchem.2c03494.

[37] R.-R. Zhang *et al.*, 'Ultrasensitive electrochemiluminescence sensor based on perovskite quantum dots coated with molecularly imprinted polymer for prometryn determination', *Food Chem.*, vol. 370, p. 131353, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.foodchem.2021.131353.

[38] X. Wang *et al.*, 'Enhancing electrochemiluminescence of FAPbBr<sub>3</sub> nanocrystals by using carbon nanotubes and TiO<sub>2</sub> nanoparticles as conductivity and co-reaction accelerator for dopamine determination', *Electrochimica Acta*, vol. 360, p. 136992, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2020.136992.

[39] Y. Yue *et al.*, 'Cyanuric Acid-Functionalized Perovskite Nanocrystals toward Low Interface Impedance, High Environmental Stability, and Superior

Electrochemiluminescence', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 16, no. 6, pp. 7531–7542, Feb. 2024, doi: 10.1021/acsami.3c13936.

[40] Y. Cao, Y. Zhou, Y. Lin, and J.-J. Zhu, 'Hierarchical Metal–Organic Framework-Confined CsPbBr<sub>3</sub> Quantum Dots and Aminated Carbon Dots: A New Self-Sustaining Suprastructure for Electrochemiluminescence Bioanalysis', *Anal. Chem.*, vol. 93, no. 3, pp. 1818–1825, Jan. 2021, doi: 10.1021/acs.analchem.0c04717.

[41] I. L. K. Sivakumar, V. B. Shettya, S. Paramasivam, M. K. Rao, S. Muthu, and S. Senthil Kumar, 'A review on perovskite-based nanocrystals as potential electrochemiluminescence emitters: challenges and future opportunities', *J. Mater. Chem. C*, vol. 12, no. 28, pp. 10390–10407, 2024, doi: 10.1039/D4TC01473A.

[42] H. Peng *et al.*, 'Cathodic electrochemiluminescence performance of all-inorganic perovskite CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals in an aqueous medium', *Electrochem. Commun.*, vol. 111, p. 106667, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.elecom.2020.106667.

[43] O. V. Reshetnyak, E. P. Koval'chuk, P. Skurski, J. Rak, and J. Błażejowski, 'The origin of luminescence accompanying electrochemical reduction or chemical decomposition of peroxydisulfates', *J. Lumin.*, vol. 105, no. 1, pp. 27–34, Sep. 2003, doi: 10.1016/s0022-2313(03)00094-2.

[44] O. V. Reshetnyak and E. P. Koval'chuk, 'A possible scheme of electrochemiluminescence generation on platinum cathodes in aqueous solutions of peroxydisulfates', *Electrochimica Acta*, vol. 43, no. 5–6, pp. 465–469, 1998, doi: 10.1016/s0013-4686(97)00138-2.

[45] Y. Cao *et al.*, 'Size-selected and surface-passivated CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanocrystals for self-enhanced electrochemiluminescence in aqueous media', *Nanoscale*, vol. 12, no. 13, pp. 7321–7329, 2020, doi: 10.1039/D0NR00179A.

[46] Y. Zholudov, D. Snizhko, A. Kukoba, and O. Bilash, 'Automated Electrochemiluminescent Analyzer for Research and Biomedical Assay', in *2021*

*IEEE 8th International Conference on Problems of Infocommunications, Science and Technology (PIC S&T)*, Kharkiv, Ukraine: IEEE, Oct. 2021, pp. 439–444. doi: 10.1109/PICST54195.2021.9772152.

[47] D. Snizhko, “‘Pulsar’ Photon Counter in Electrogenerated Chemiluminescent Measurements’, *PRZEGLĄD ELEKTROTECHNICZNY*, vol. 1, no. 7, pp. 31–36, Jul. 2021, doi: 10.15199/48.2021.07.0.

[48] D. Martynov, D. Snizhko, M. Slipchenko, and Y. Zholudov, ‘Technology of Electrochemiluminescence Sensors Based on Langmuir-Blodgett Films with Polycyclic Organic Phosphors’, in *2023 IEEE 4th KhPI Week on Advanced Technology (KhPIWeek)*, Kharkiv, Ukraine: IEEE, Oct. 2023, pp. 1–5. doi: 10.1109/KhPIWeek61412.2023.10312840.

[49] Martynov Danylo, ‘Method for depositing 9,10-diphenylanthracene films in polymethyl methacrylate matrix by the Langmuir-Blodgett method’, 152984, May 04, 2023, <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1734979/>

[50] ‘Enhancing the stability of perovskite nanocrystals in polyacrylate composites’, *Funct. Mater.*, vol. 31, no. 2, Jun. 2024, doi: 10.15407/fm31.02.252.

[51] G. J. Barbante, C. F. Hogan, A. Mechler, and A. B. Hughes, ‘Electrochemiluminescence of surface bound microparticles of ruthenium complexes’, *J Mater Chem*, vol. 20, no. 5, pp. 891–899, 2010, doi: 10.1039/B918799P.

[52] K. Brown, C. Gillies, P. Allan, and L. Dennany, ‘Does the salt really matter? Impact of the counterion upon ECL signal’, *Electrochimica Acta*, vol. 372, p. 137885, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.electacta.2021.137885.

[53] O. Allam and S. S. Jang, ‘Molecular Insights into Lithium-Ion Coordination and Morphology in Carbonate Polymer Electrolytes’, *Chem. Mater.*, p. acs.chemmater.5c01016, Aug. 2025, doi: 10.1021/acs.chemmater.5c01016.

[54] D. Penley, S. P. Vicchio, R. B. Getman, and B. Gurkan, ‘Energetics of Li<sup>+</sup> Coordination with Asymmetric Anions in Ionic Liquids by Density Functional Theory’, *Front. Energy Res.*, vol. 9, p. 725010, Oct. 2021, doi: 10.3389/fenrg.2021.725010.

[55] D. M. Seo, P. D. Boyle, O. Borodin, and W. A. Henderson, ‘Li<sup>+</sup> cation coordination by acetonitrile—insights from crystallography’, *RSC Adv.*, vol. 2, no. 21, p. 8014, 2012, doi: 10.1039/c2ra21290k.

[56] B. F. Minaev, T. O. Tlepbergenov, and Z. M. Muldakhmetov, ‘Calculation of the intensities of the infrared spectra of acetonitrile complexes with Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, and Mg<sup>2+</sup> cations by the CNDO/2 method’, *J. Appl. Spectrosc.*, vol. 30, no. 2, pp. 249–252, Feb. 1979, doi: 10.1007/BF00612860.

[57] O. Borodin, S.-D. Han, J. S. Daubert, D. M. Seo, S.-H. Yun, and W. A. Henderson, ‘Electrolyte Solvation and Ionic Association: VI. Acetonitrile-Lithium Salt Mixtures: Highly Associated Salts Revisited’, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 4, pp. A501–A510, 2015, doi: 10.1149/2.0891503jes.

[58] Y. Zholudov, N. Lysak, D. Snizhko, O. Reshetniak, and G. Xu, ‘Electrochemiluminescence analysis of tryptophan in aqueous solutions based on its reaction with tetraphenylborate anions’, *The Analyst*, vol. 145, no. 9, pp. 3364–3369, 2020, doi: 10.1039/D0AN00229A.

Стаття надійшла до редакції 04.09.2025 р.

PACS: 78.60.-b, 82.45.-h, 61.46.+w

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2025.3.339802>

## INFLUENCE OF THE MEDIUM ON THE ELECTROCHEMILUMINESCENT PROPERTIES OF MODIFIED ELECTRODES

*D. Yu. Martynov<sup>1,2</sup>, I. I. Bespalova<sup>2</sup>, E. V. Shlein<sup>3,4</sup>, M. I. Slipchenko<sup>2,3</sup>, Yu. T. Zholudov<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Kharkiv National University of Radio Electronics,  
14 Nauky Ave, Kharkiv, 61166, Ukraine

e-mail: [martynov.d.yu@gmail.com](mailto:martynov.d.yu@gmail.com), [yuriy.zholudov@nure.ua](mailto:yuriy.zholudov@nure.ua)

<sup>2</sup> Institute for Scintillation Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine,  
60 Nauky Ave, Kharkiv, 61072, Ukraine

e-mail: [ganina@isma.kharkiv.ua](mailto:ganina@isma.kharkiv.ua), [naukovets.big@gmail.com](mailto:naukovets.big@gmail.com)

<sup>3</sup> National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”,  
2b Kirpichova St, Kharkiv, 61002, Ukraine

e-mail: [schlein.elena@gmail.com](mailto:schlein.elena@gmail.com)

<sup>4</sup> Leibniz University Hannover,  
1 Welfengarten, Hannover, 30167, Germany

**Abstract.** This work investigates the specific influence of coreactants and background electrolytes on the electrochemiluminescent (ECL) properties of organic and perovskite luminophores. It is shown that lithium perchlorate ( $\text{LiClO}_4$ ), traditionally considered an inert electrolyte, is capable of inducing measurable ECL emission in 9,10-diphenylanthracene/polymethyl methacrylate (DPA/PMMA) films fabricated via the Langmuir–Blodgett technique, even in the absence of classical coreactants. Several hypotheses are proposed to explain this phenomenon, including specific interactions of  $\text{Li}^+$  cations with the  $\pi$ -system of DPA and the possible stabilization of radical intermediates, highlighting the non-inert role of lithium salts in ECL processes. In parallel, the ECL response of  $\text{CsPbBr}_3$  perovskite films in the presence of persulfate ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) as a cathodic coreactant was studied. Two ECL generation processes separated by potential were identified. It was established that the intrinsic ECL of perovskites exceeds the background emission of persulfate, and is characterized by stability and reproducibility over more than 30 electrolysis cycles. Morphological studies revealed surface changes of the films during electrolysis, correlating with the dynamics of the signal. Spectral analysis confirmed the difference between the two processes and revealed partial overlap of the electrolyte emission with the perovskite luminescence, enabling resonance signal enhancement. Furthermore, the influence of oxygen was established, modulating the intensity and stability of ECL. The obtained results demonstrate the critical role of the electrolyte, interfacial processes, and film morphology in the formation of ECL, opening prospects for the development of sensitive and stable luminescent platforms for analytical and biosensing applications.

**Keywords:** electrochemiluminescence, 9,10-diphenylanthracene,  $\text{CsPbBr}_3$  perovskite, lithium perchlorate, persulfate, Langmuir–Blodgett films, spectral analysis