

ВІДГУК

Офіційного опонента – доктора хімічних наук, старшого дослідника, провідного наукового співробітника відділу пористих речовин та матеріалів Інституту фізичної хімії імені Л.В. Писаржевського Національної академії наук України Щербань Наталії Дмитрівни на кваліфікаційне дослідження *«Хімічні взаємодії в системі $Mn^{2+} - S^{2-}$ – стабілізатор – розчинник як передумови синтезу напівпровідникових наноматеріалів»* Пилипко Вікторії Геннадіївни, яка здобуває науковий ступінь доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія».

Актуальність теми виконаної роботи. Нанорозмірні халькогеніди металів, зокрема манган сульфід, який представляє собою магнітний напівпровідник р-типу з великою шириною забороненої зони, є перспективним для використання в сонячних панелях, паливних елементах, світло-випромінюючих діодах, датчиках сонячних батарей, суперконденсаторах, літій-іонних батареях, напівпровідникових каталізаторах та термоелектричних приладах.

В процесі синтезу MnS у присутності стабілізаторів має місце утворення комплексних сполук, будова і стійкість яких залежать від багатьох факторів та впливають на подальший хід синтезу. Відомості про закономірності формування комплексів мангану (II) з біодоступними лігандами, такими як L-цистеїн, тіогліколева кислота і цитрат-іон, а також оптичні властивості таких водних розчинів є обмеженими, незважаючи на їх важливе значення для розуміння процесів синтезу наночастинок манган сульфїду, в яких зазначені ліганди використовуються як попередники або стабілізатори.

Відомо, що у водних розчинах, що містять тіоли та сульфїди часто спостерігається утворення наночастинок сірки, квантових точок сірки, ядро/оболонка, пористих, гібридних та композитних наноструктур. Наночастинки сірки належать до нового класу неметалевих елементних наночастинок і є перспективними завдяки своїм унікальним оптичним властивостям, керованій емісії, водорозчинності, низькій токсичності та

вартості.

Таким чином, дослідження хімічної взаємодії в системі Mn^{2+} – S^{2-} – стабілізатор – розчинник є актуальним науковим завданням для здійснення керованого синтезу нанорозмірного напівпровідникового матеріалу MnS та наночастинок сірки.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі хімії та експертизи харчової продукції навчально-наукового інституту біології, хімії та біоресурсів Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича в межах гранту МОН України «Оптично активні матеріали на основі металічних та напівпровідникових нанокристалів, впроваджених в кристалічні та аморфні матриці» (номер державної реєстрації 0116U001447, 2016-2018рр.) та науково-дослідної роботи «Створення нових матеріалів для детекторів іонізуючого випромінювання та оптоелектроніки на основі твердих розчинів системи Cd-Mn-Te » (номер державної реєстрації 0118U000143, 2018-2020рр.).

Нові факти, отримані здобувачем та їх **наукова новизна** полягають в тому, що:

- вперше проведено комплексне дослідження хімічної взаємодії між компонентами системи MnCl_2 – Na_2S – стабілізатор (L-цистеїн, тіогліколева кислота, цитрат-іон) за кімнатної температури. Методом ізомольних серій вивчено кінетику взаємодії йонів Mn^{2+} зі лігандами L-цис, тіогліковою кислотою і цитрат-іоном шляхом вимірювання спектрів поглинання їх водних розчинів. Проаналізовано можливість утворення комплексів зі сталим співвідношенням Mn^{2+} : ліганд та їх стабільність. Проведено дослідження впливу pH на комплексоутворення між йонами Mn^{2+} та обраними лігандами;
- вперше проаналізовано вплив хімічної взаємодії в потрібній системі Mn^{2+} – S^{2-} – стабілізатор – розчинник на оптичні властивості, ріст та розміри утворених наночастинок MnS . Проведено порівняння особливостей стабілізуючої дії обраних як прекурсори водних розчинів L-цис, тіоглікової кислоти та цитрат-іонів. Вивчено вплив pH середовища та

вмісту кристал-формуєчих компонентів і стабілізатора L-цис на оптичні властивості продуктів, утворених у водних розчинах за кімнатної температури;

- вперше проведено дослідження в системі $\text{Mn}^{2+} - \text{S}^{2-} - \text{L-цистеїн} - \text{етиленгліколь}$. Вивчено вплив температури синтезу та постсинтетичної термообробки на фотолюмінесцентні властивості та морфологію одержаних наночастинок MnS ;
- вперше розроблено та запатентовано методику одержання наночастинок сірки внаслідок хімічної взаємодії в системі $\text{L-цистеїн} - \text{натрій цитрат} - \text{Na}_2\text{S}$. Описано визначальний вплив кисню для одержання наночастинок сірки з високою інтенсивністю фотолюмінесценції.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій забезпечена тим, що в роботі використано низку сучасних фізико-хімічних методів дослідження та проведено ґрунтовний аналіз отриманих результатів.

Оцінка змісту дисертації, її завершеність.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, визначено об'єкт, предмет і методи досліджень, позначено мету і завдання, вказано зв'язок із науковими програмами, наукову новизну одержаних результатів та особистий внесок здобувача.

Перший розділ містить ґрунтовний аналіз літературних джерел, пов'язаних з тематикою дисертаційного дослідження. У ньому подано основні результати, що стосуються проблематики дослідження, а також ким і коли вони були одержані.

У **другому** розділі описуються методики для синтезу НЧ MnS , у водному та етиленгліколевому розчинниках, а також методики, які використовувалися під час проведення експериментальних досліджень для виконання поставлених у дисертаційній роботі завдань.

У **третьому** розділі представлено опис та обговорення результатів, одержаних під час дослідження хімічної взаємодії в системі $\text{MnCl}_2 - \text{Na}_2\text{S} -$

стабілізатор – розчинник. Описано і проаналізовано процеси, які відбуваються в системі та характерні властивості одержаних продуктів.

Четвертий розділ присвячений опису та обговоренню результатів, одержаних під час синтезу наночастинок сірки і проведених досліджень закономірностей хімічної взаємодії у системі L-цистеїн – натрій цитрат – Na_2S .

Дисертаційні положення та побажання щодо вдосконалення змісту дисертації. Пилюк Вікторія Геннадіївна виконала значне за обсягом наукове дослідження, яке не містить суттєвих недоліків. Однак, незважаючи на загальне позитивне враження, до дисертаційної роботи виникли такі **зауваження та запитання**:

1) Авторка плутає рентгеноструктурний та рентгенофазовий аналіз (ст. 17, 71, 99). Порошкова рентгенівська дифракція дає можливість проводити рентгенофазовий, а не рентгеноструктурний аналіз. На рис. 3.25 наведено дифрактограми, а не рентгенограми.

2) На ст. 99 зазначено, що згідно з результатами рентгенофлуоресцентного аналізу, порошок MnS складається в середньому з 31,1 мас. % Mn , 20,3 мас. % S та 48,6 мас. % O . Однак, стандартні рентгенофлуоресцентні спектрометри (крім дуже дорогих) не дозволяють визначати легкі елементи, у тому числі Оксиген. У зв'язку з цим, чи достовірними є наведені результати? Якщо ж зразок дійсно містить стільки Оксигену, то вміст Мангану є недостатнім для утворення і сульфідів, і гідроксидів мангану (згідно з наведеними даними відношення $\text{Mn} : \text{S} : \text{O} = 1 : 1,1 : 5,4$).

3) В п. 3.8.1. підвищення інтенсивності фотолюмінесценції наночастинок MnS з ростом температури синтезу пов'язано із зміною морфології та розміру утворених частинок. Разом з тим, імовірно є також утворення інших кристалічних фаз. Чи досліджувалась кристалічна будова таких матеріалів? Чим обумовлено покращення ФЛ властивостей НЧ MnS , синтезованих за температур, нижчих за 353 К, після додаткової термообробки при 373 К?

4) На мою думку, недоречно говорити про дослідження впливу концентрації кисню під час синтезу наночастинок сірки в п. 4.2, оскільки концентрацію кисню не визначали і не варіювали, а синтез проводили «за

допомогою колбонагрівального гнізда чи в термостатованих умовах з використанням водяної бані».

5) З тексту роботи не зрозуміло, у чому полягає механізм дії L-цистеїну та натрій цитрату в потрійній системі L-цистеїн – натрій цитрат – Na_2S та що обумовлює хороші фотолюмінесцентні властивості утворених у таких системах наночастинок сірки.

6) Деякі висновки носять констатуючий характер і не пояснюють причини ефектів, які спостерігаються. Наприклад, у висновку 5 вказано, що «синтез наночастинок MnS в етиленгліколі за температури понад 353 К сприяє утворенню НЧ MnS з незначним розкидом за розміром та високими ФЛ властивостями», але імовірні причини не зазначаються.

7) Загалом робота добре вичитана, написана гарною українською мовою, однак трапляються друкарські помилки, наприклад, «адсорбційні спектри» замість «абсорбційні спектри» (ст. 6, 33, 80, 103), також в деяких реченнях пропущені розділові знаки.

Зроблені зауваження носять рекомендаційний характер і не зменшують наукової цінності та практичної значущості дисертаційної роботи.

Відсутність порушення академічної доброчесності. Кваліфікаційне дослідження є самостійною науковою працею автора. Висновки, рекомендації та пропозиції, що характеризують наукову новизну кваліфікаційного дослідження, одержані автором особисто. При використанні праць інших вчених для аргументації актуальних положень дослідження обов'язково вказано посилання на відповідні праці.

Загальний висновок. Кваліфікаційна наукова робота «Хімічні взаємодії в системі Mn^{2+} – S^{2-} – стабілізатор – розчинник як передумови синтезу напівпровідникових наноматеріалів» за актуальністю, науковою новизною, загальним переліком отриманих результатів, а також їх взаємозв'язком та повнотою їх викладу в журнальних публікаціях та апробацією цілком відповідає вимогам "Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії", затвердженого

Постановою Кабінету Міністрів України №44 від 12 січня 2022 року №44 зі змінами, внесеними згідно з Постановою Кабінету Міністрів України №341 від 21 березня 2022 року, а також "Вимогам до оформлення дисертації", затверджених Наказом Міністерства освіти і науки України №40 від 12 січня 2017 року, а авторка кваліфікаційної наукової роботи Пилипко Вікторія Геннадіївна заслуговує присудження їй наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія.

Офіційний опонент:

Докт. хім. наук, пров. наук. співр.
Інституту фізичної хімії
ім. Л.В. Писаржевського НАН України



Н.Д. Щербань

Підпис Н.Д. Щербань засвідчую:

Вчений секретар Інституту фізичної хімії
ім. Л.В. Писаржевського НАН України
канд. хім. наук



Л.Ю. Долгіх