

**Рішення спеціалізованої вченої ради ДФ 76.051.034
про присудження ступеня доктора філософії**

Спеціалізована вчена рада ДФ 76.051.034 Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича, Міністерства освіти і науки України, м. Чернівці прийняла рішення про присудження ступеня доктора філософії галузі знань 10 Природничі науки на підставі прилюдного захисту дисертації «Хімічні взаємодії в системі $Mn^{2+} - S^{2-}$ – стабілізатор – розчинник як передумови синтезу напівпровідникових наноматеріалів» за спеціальністю 102 Хімія

«15» листопада 2023 року.

Пилипко Вікторія Геннадіївна 1980 року народження, громадянка України, освіта вища: закінчила у 2002 році Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича за спеціальністю Хімія

Працює завідувачем лабораторії в навчально-науковому центрі «Технологія функціональних матеріалів» навчально-наукового інституту біології, хімії та біоресурсів Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича, м. Чернівці з 2013 року і до цього часу.

Дисертацію виконано у Чернівецькому національному університеті імені Юрія Федьковича, МОН України, м. Чернівці.

Науковий керівник Фочук Петро Михайлович, доктор хімічних наук, професор, професор кафедри хімії та експертизи харчової продукції Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича.

Здобувач має 14,5 наукових публікацій за темою дисертації, основні результати відображені у 4,5 публікаціях. З яких: 1 стаття у фаховому виданні України, яке входить до міжнародної наукометричної бази даних Scopus, 1 стаття у науковому виданні проіндексованому у базах даних Scopus, яка віднесена до Q3 та прирівнюється до 2 публікацій, а також 2 публікації у наукових фахових виданнях України, які прирівнюються до 1,5. Крім того, 9 праць апробаційного характеру, а також 1 патент на корисну модель:

1. Пилипко В.Г., Крупко О.В. та Щербак Л.П. Оптичні властивості водних розчинів комплексів Мангану (II) з L-Цистеїном, тїогліколевою кислотою та цитрат-іоном. Науковий вісник Чернівецького національного університету. Хімія. 2019. № 818. С. 42-51.
2. Пилипко В. Г., Фочук П.М. Взаємодія компонентів у системі $MnCl_2-Na_2S-L$ -цистеїн. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2022. № 63. С. 63-73.
3. Pylypko V.G., Fochuk P.M. Obtaining of Luminescent Sulfur Nanoparticles in the L-Cysteine–Citrate–Sodium Sulfide System. Theoretical and Experimental Chemistry. 2023. 59(2), 120-125. (Scopus) Q3.
4. Pylypko V., Krupko O., Fochuk P. Influence of various capping agents on

optical properties and stability of MnS nanoparticles. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2022. 23(4), 678-685. (Scopus).

У дискусії взяли участь голова і члени спеціалізованої вченої ради та присутні на захисті фахівці:

Зенкова Клавдія Юріївна, доктор фізико-математичних наук, професор, професор кафедри оптики і видавничо-поліграфічної справи Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича. Без зауважень.

Щербань Наталія Дмитрівна, доктор хімічних наук, старший дослідник зі спеціальності 102 Хімія, провідний науковий співробітник відділу пористих речовин та матеріалів Інституту фізичної хімії імені Л.В. Писаржевського НАН України. Зауваження:

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 гідроксиду мангану (

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 K, після додаткової термообробки при 373 K?

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 – Na₂S 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 K

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.

Беспалова Ірина Ігорівна, доктор технічних наук, старший дослідник зі спеціальності 102 Хімія, провідний науковий співробітник відділу наноструктурних матеріалів імені Ю.В. Малюкіна Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України. Зауваження:

1. На сторінці 60 вказано, що «...Після змішування розчини гомогенізували за допомогою ультразвукової обробки (УЗО) протягом 8 хв за температури 323 К...». Які були параметри УЗО, а саме інтенсивність впливу? За 8 хвилин впливу УЗО відбувалося нагрівання/перегрівання розчину? Яким чином такий вплив враховувався?

2. У висновках до другого розділу (стор. 71) вказано, що «Для подальших досліджень властивостей одержаних розчинів з НЧ MnS і сірки використовували сучасні методи досліджень серед яких: оптична спектроскопія поглинання та ФЛ, метод кондуктометричного титрування, атомно-силова мікроскопія, сканувальна та просвічувальна електронні мікроскопії, рентгеноструктурний і енергодисперсійний аналізи». До того ж у розділі 2.5.2. «Структурні дослідження. Сканувальна та просвічувальна електронні мікроскопії. Атомно-силова мікроскопія» наведено опис відповідного обладнання. Але у роботі наведено здебільшого АСМ зображення наночастинок MnS та сірки, а також невелика кількість СЕМ зображень, але зовсім не наведено ПЕМ зображення для досліджуваних наночастинок. Результати ПЕМ досліджень не увійшли до дисертацій?

3. На сторінці 88 вказано, що «Додавання сульфід-іонів різко збільшує інтенсивність поглинання в діапазоні 200-270 нм, що свідчить про утворення НЧ MnS з шириною 33 близькою до 4,6 еВ внаслідок квантово-розмірних ефектів». Які саме квантово-розмірні ефекти? Чим вони обумовлені?

4. На Рис. 3.25 (стор.100) наведено рентгенограми порошків MnS стабілізованих різними лігандами. Бажано було б зазначити на рисунках які рефлекси до якої фази α -MnS чи γ -MnS відносяться, а також які рефлекси належать стабілізуючим речовинам. Яким чином наявність α -MnS або γ -MnS впливає на форму частинок та оптичні властивості зразків? Який фазовий склад у наночастинок MnS з найкращими оптичними параметрами?

5. Текст дисертаційної роботи має деяку кількість друкарських помилок та невпорядкованість введення скорочень. Наприклад, на стор. 18 «Велика ширина 33 MnS робить його перспективним для застосування в УФ- області

спектра», а скорочення наведено на стор. 33-34 як «Манган сульфід як один з найважливіших магнітних напівпровідників р-типу з великою шириною забороненої зони (33) ($E_g \sim 3,1\text{eV}$)...».

Капуш Ольга Анатоліївна, кандидат хімічних наук, старший наукового співробітник відділу оптики і спектроскопії Інституту фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України. Зауваження:

1. Посилатись на праці за темою дисертації варто в 3 та 4 розділі, оскільки на отриманих у цих роботах результатах базується дисертаційна робота. В дисертаційній роботі в 3 та 4 розділі приведено посилання лише на наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації та патент; а посилання на статті приведено в літературному огляді ([28],[45],[47],[81]).

Публікація під номером [81] в загальному списку літератури подана англійською мовою Pylypko, V., Fochuk, P. Obtaining of Luminescent Sulfur Nanoparticles in the L-Cysteine-Citrate-Sodium Sulfide System. Theoretical and Experimental Chemistry 2023, 1-6, а в додатку - ця ж публікація подана українською мовою [3] Пилипко В.Г., Фочук П.М. Одержання люмінесцентних наночастинок сірки в системі L-цистеїн - цитрат - сульфід натрію. ТЕХ. 2023. Т. 59. № 2. С. 108-113

2. В тексті дисертації трапляються деякі лексичні і стилістичні помилки та недоліки.

Переліком умовних позначень було б зручніше користуватись, якби терміни були наведені в алфавітному порядку та уніфіковані за типом розшифровки. Тому що виникає плутанина через те, що деякі скорочення ведуться від української, а деякі від англійської мови (ПЕМ - просвічувальна електронна мікроскопія, ТЕМ - також просвічувальна електронна мікроскопія).

3. В дисертації вказано, що НЧ MnS стабілізовані L-цистеїном, ТГК та цитрат-іонами. Доцільніше було б уніфікувати написання і вказувати не цитрат-іони, а цитрат натрію.

4. В тексті дисертаційної роботи по чергово зустрічаються терміни «іон» та «йон». Оскільки немає однозначної відповіді, який з цих термінів варто використовувати, то треба було б обрати один з них та використовувати лише його.

5. В роботі є невелика кількість граматичних помилок, опісок, похибок набору тексту та форматування.

Борук Сергій Дмитрович, доктор технічних наук, доцент, доцент кафедри хімії та експертизи харчової продукції Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича. Зауваження:

1. У розділі 3, де описані дослідження процесів комплексоутворення між катіоном Mn^{2+} та обраними лігандами (L-цис, тіогліколевою кислотою та цитрат-іоном), подано діаграми розподілу йонних форм лігандів в залежності

від рН середовища, проте пояснення до них подається тільки для ліганда L-цис, а про інші згадується аж у підрозділі 3.1.4.

2. У роботі зазначено, що методом кондуктометричного титрування проводились дослідження процесів комплексоутворення між катіоном Mn^{2+} та лігандом L-цистеїном. Чи проводились подібні дослідження для інших лігандів (тіогліколевої кислоти та цитрат-іону) і якщо так, то чому результатів цих досліджень немає в роботі?

3. Дослідження процесів комплексоутворення між катіоном Mn^{2+} та обраними лігандами (L-цис, тіогліколевою кислотою та цитрат-іоном) проводились кількома методами. З тексту важко зрозуміти, чи узгоджуються одержані результати між собою для всіх лігандів.

4. Для наночастинок MnS, синтезованих у етиленгліколі, наведено результати сканувальної електронної мікроскопії їх морфології в залежності від температури синтезу і післятермічної обробки. Проте для наночастинок MnS, синтезованих у воді, таких зображень не наведено.

5. У роботі детально описано процеси синтезу та оптичні характеристики одержаних частинок MnS, проте мало уваги приділено можливому застосуванню одержаного матеріалу, яке, зважаючи на його властивості, має значні перспективи.

6. У дисертації відмічено, що розмір наночастинок сірки та дзета-потенціал визначали за допомогою методу динамічного розсіювання світла, проте в роботі не наведені графіки розподілу розмірів, а лише письмово зазначено одержані усереднені результати.

7. У роботі відмічено, що після 4 годин синтезу наночастинок сірки проводили дослідження з використанням просвічувальної електронної мікроскопії, але відповідних зображень не наведено.

8. У дисертації присутні незначні описки. Крім того, наявні несуттєві помилки, такі як: неоформлена розірвана таблиця 2.9 на с. 68, поодинокі трапляється температура виражена в різних одиницях ($^{\circ}C$, K), описки в посиланнях літературних джерел.

Результати голосування:

«За» 5 членів ради,
«Проти» — членів ради.

На підставі результатів голосування спеціалізована вчена рада ДФ

76.051.034 присуджує Пилипко Вікторії Геннадіївні ступінь доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія.

Голова спеціалізованої
вченої ради ДФ 76.051.034



Клавдія ЗЕНКОВА

