

## РЕЦЕНЗІЯ

доктора технічних наук, доцента,  
доцента кафедри хімії та експертизи харчової продукції  
Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича  
Борука Сергія Дмитровича  
на дисертаційне дослідження Пилипко Вікторії Геннадіївни  
«Хімічні взаємодії в системі  $Mn^{2+} - S^{2-}$  – стабілізатор – розчинник  
як передумови синтезу напівпровідникових наноматеріалів»

### Актуальність дисертаційного дослідження

Наноструктуровані халькогеніди металів, зокрема, манган сульфід, є перспективними для використання в багатьох галузях науки і техніки, а саме: сонячних панелях, паливних елементах, світло-випромінюючих діодах, датчиках сонячних батарей, суперконденсаторах, літій-іонних батареях, напівпровідникових каталізаторах та термоелектричних приладах. Крім того, порожнисті наноструктуровані халькогеніди металів можуть бути застосовані для адсорбції та розділення, каталізу, зберігання енергії та доставки ліків. Завдяки своєму поліморфізму  $MnS$  є привабливим об'єктом, як для фундаментальних, так і для прикладних досліджень.

Під час синтезу  $MnS$  йони  $Mn^{2+}$  зв'язуються з молекулами стабілізатора, утворюючи комплексні сполуки, будова і стійкість яких залежать від багатьох факторів та впливають на подальший хід синтезу. Зрозуміло, що вивчення процесів комплексоутворення між катіоном  $Mn^{2+}$  та лігандами (L–цистеїном, тіогліколевою кислотою, цитрат-іоном) є важливим завданням для успішного синтезу. Крім того, відомо, що йонні форми обраних лігандів у водному розчині є рН – залежними. Зважаючи, на це, дослідження закономірностей проходження процесів, які відбуваються на різних етапах синтезу і визначають властивості кінцевого продукту – манган сульфід – є достатньо актуальними.

Відомо, що водні розчини тіолів та сульфідів часто використовуються для синтезу наночастинок та квантових точок сірки. Наночастинки сірки є новим перспективним матеріалом для використання у різних галузях. Вони належать до нового класу неметалевих наночастинок і привертають увагу завдяки своїм

унікальним оптичним властивостям, керованій емісії, водорозчинності, низькій токсичності та вартості.

Зважаючи на все вищезгадане проведене в дисертаційній роботі Пилипко В.Г. дослідження хімічної взаємодії в системі  $Mn^{2+}-S^{2-}$  – стабілізатор – розчинник є актуальним і перспективним у застосуванні для подальшого синтезу нанорозмірного напівпровідникового матеріалу MnS та наночастинок сірки.

### **Зв'язок роботи з державними 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 під керівництвом спочатку доктора хімічних наук, професора Щербак Л.П. в межах гранту МОН України «Оптично активні матеріали на основі металічних та напівпровідникових нанокристалів, впроваджених в кристалічні та аморфні матриці» (номер державної реєстрації 0116U001447, 2016-2018pp.), а в подальшому під керівництвом доктора хімічних наук, професора Фочука П.М. в межах науково-дослідної роботи «Створення нових матеріалів для детекторів іонізуючого випромінювання та оптоелектроніки на основі твердих розчинів системи Cd-Mn-Te» (номер державної реєстрації 0118U000143, 2018-2020pp.).

Тему дисертації затверджено Науково-технічною радою Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича (протокол № 12 від 21 листопада 2017 року, з уточненнями – протокол № 8 від 30 вересня 2022 року).

### **Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків, рекомендацій, сформульованих у дисертації.**

Обґрунтованість і достовірність одержаних результатів та зроблених на їх основі висновків зумовлені:

– послідовними експериментальними дослідженнями з використанням сучасних методів: оптична спектроскопія поглинання та фотолюмінесценції, просвічувальна і сканувальна мікроскопії, атомно-силова мікроскопія, рентгеноструктурний та енергодисперсійний аналізи;

- багаторазовими повтореннями експериментальних досліджень та контрольними експериментами з метою відтворення одержаних результатів;
- порівнянням одержаних результатів дослідження з іншими опублікованими дослідженнями;
- оприлюдненням результатів досліджень у фахових публікаціях та у наукових журналах, які індексуються в базах даних Scopus та/або WoS, а також їх апробацією на наукових конференціях.

Основні положення дисертації, висновки та рекомендації є обґрунтованими та достовірними і базуються на основі значного об'єму експериментально одержаної інформації. Результати досліджень опрацьовані сучасними методами аналізу одержаних експериментальних даних.

### **Структура дисертації**

Дисертаційна робота складається з анотації, змісту, переліку умовних позначень, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел, який налічує 183 найменування, та додатку зі списком публікацій здобувачки за темою дисертації (4 статті та 9 тез конференцій). Загальний обсяг роботи – 158 сторінок.

Основні результати дисертації у повній мірі відображені у публікаціях.

### **Наукова новизна**

Результати і висновки дисертації, які становлять наукову новизну, включають наступні аспекти:

1. Вперше проведено комплексне дослідження хімічної взаємодії між компонентами системи  $MnCl_2 - Na_2S$  – стабілізатор (L-цистеїн, тіогліколева кислота, цитрат-іон) за кімнатних температур. Методом ізомолярних серій вивчено кінетику взаємодії йонів  $Mn^{2+}$  зі лігандами L-цис, тіогліколевою 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 рН на комплексоутворення між йонами  $Mn^{2+}$  та обраними лігандами;

2. Вперше проаналізовано вплив хімічної взаємодії в потрійній 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, тіогліколевої кислоти та цитрат-іонів. Вивчено вплив рН середовища та вмісту кристал-формуєчих компонентів і стабілізатора L-цис на оптичні властивості продуктів, утворених у водних розчинах за кімнатної температури;

3. Вперше проведено дослідження в системі  $Mn^{2+} - S^{2-} - L$ -цистеїн – етиленгліколь. Вивчено вплив температури синтезу та післясинтезової термообробки на фотолюмінесцентні властивості та морфологію одержаних наночастинок MnS;

4. Вперше розроблено та запатентовано методику одержання наночастинок сірки внаслідок хімічної взаємодії в системі L-цистеїн – натрій цитрат –  $Na_2S$ . Встановлено, що тільки наявність усіх компонентів забезпечує утворення стабільних люмінесцентних НЧ сірки. Досліджено вплив складу компонентів системи на оптичні властивості наночастинок сірки. Описано визначальний вплив концентрації кисню для одержання наночастинок сірки з високою інтенсивністю фотолюмінесценції.

### **Практичне значення одержаних результатів.**

Результати наукового дослідження мають практичний характер та можуть бути використані для синтезу наночастинок MnS та сірки. Проведені у дисертаційному дослідженні синтези наночастинок MnS у водному розчині та етиленгліколі з використанням біосумісних лігандів таких як L-цистеїн, натрій цитрат і тіогліколева кислота, дають можливість одержати наночастинок з високими фотолюмінесцентними властивостями, що сприяє їх потенційному застосуванню в медичних цілях.

MnS завдяки своєму поліморфізму є цікавим для фундаментальних досліджень. В залежності від умов синтезу можна керувати одержанням певної структурної модифікації, а, відповідно, і властивостями, що дає можливість проводити цілеспрямований синтез з одержанням продукту із наперед прогнозованими властивостями для конкретного застосування.

Одержані результати лягли в основу патенту на корисну модель: Пилипко В. Г., Фочук П. М., Щербак Л. П. Процес синтезу наночастинок сірки у водному середовищі: пат. 150582 Україна: C01B17/05. № u202105918; заявл. 21.10.2021; опубл. 02.03.2022, Бюл. № 9 (кн. 1). 108 с.

**До дисертації виникли наступні 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 ( $^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{K}$ ), описки в посиланнях літературних джерел.

Однак, висловлені зауваження не применшують наукові досягнення дисертації Пилипко В.Г. та не впливають на висновок про належний рівень дослідження і його загальну позитивну оцінку.

#### **Відомості про дотримання академічної доброчесності.**

Дисертаційне дослідження Пилипко В. Г. є оригінальною науковою працею, а при використанні джерел інших наукових робіт обов'язково вказуються посилання на них. У роботі відсутні ознаки порушення академічної доброчесності.

#### **Загальний висновок.**

Дисертаційна робота Пилипко Вікторії Геннадіївни «Хімічні взаємодії в системі  $\text{Mn}^{2+} - \text{S}^{2-}$  – стабілізатор – розчинник як передумови синтезу напівпровідникових наноматеріалів», подана на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія за її актуальністю, науково-теоретичним рівнем, новизною постановки та розв'язання проблеми, практичним значенням отриманих результатів відповідає пунктам 6,7,8,9 «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 від 12 січня 2022 р. № 44 (із змінами, внесеними згідно з Постановою Кабінету Міністрів України № 341 від 21.03.2022 р.).

Публікації відповідають вимогам і повністю відображають результати дослідження. Тематика виконаних досліджень відповідає спеціальності 102 Хімія, галузі знань 10 Природничі науки.

Вважаю, що Пилипко Вікторія Геннадіївна заслуговує на присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія.

Рецензент:

доктор технічних наук, доцент,  
доцент кафедри хімії та  
експертизи харчової продукції

Чернівецького національного

університету імені Юрія Федьковича

Сергій БОРУК

