

ВІДГУК

Офіційного опонента – доктора технічних наук, старшого дослідника, провідного наукового співробітника відділу наноструктурних матеріалів імені Ю.В. Малюкіна Інституту сцинтиляційних матеріалів Національної Академії Наук України Беспалової Ірини Ігорівни 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. Дисертаційна робота Пилипко Вікторії Геннадіївни присвячена дослідженню процесів хімічної взаємодії в системі $Mn^{2+}-S^{2-}$ – стабілізатор-розчинник та впливу стабілізатора на оптичні властивості, розмір та морфологію напівпровідникового нанорозмірного MnS, а також можливості одержання наночастинок сірки в системі L-цистеїн – натрій цитрат – Na_2S та закономірностей хімічної взаємодії в такий системі.

Актуальність обраної теми зумовлено наявним останнім часом прогресом у інженерії й, як наслідок, досить активним використанням нанорозмірних матеріалів таких як MnS в сучасних пристроях, наприклад, для сонячної енергетики, для зберігання енергії та у термоелектричних системах, а також наночастинок MnS мають динамічне біомедичне використання у якості біосенсорів та платформ для доставки біологічно активних речовин. Отже на даний час спостерігається інтенсивний пошук та вдосконалення методів отримання нанорозмірних матеріалів на основі MnS зі заздалегідь прогнозованими структурними та оптичними параметрами. Про таке активне всебічне дослідження процесів формування структури, оптичних властивостей та використання наноструктурованих матеріалів на основі MnS свідчить стрімке зростання кількості публікацій за останні 10 років, яке на сьогодні становить понад 600 статей у рік згідно тематичному аналізу у базі публікацій SCOPUS. До

того ж досить важливим є підхід в отриманні неорганічних наночастинок, який може базуватися на положеннях «зеленої хімії», серед яких: використання нетоксичних вихідних речовин; оптимізація кількості та співвідношення компонентів; зменшення кількості стадій синтезу; зменшення кількості побічних продуктів; тощо.

Отже, дослідження процесів хімічної взаємодії в системі $Mn^{2+}-S^{2-}$ – стабілізатор-розчинник у водному середовищі є надзвичайно важливим завданням, яке дозволяє отримати масив даних, застосування котрих дасть можливість отримувати нанорозмірний напівпровідниковий матеріал MnS з необхідними структурними та оптичними параметрами, а також буде інформативним для розуміння процесів формування 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 під керівництвом 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, 2016-2018рр.), та 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, 2018-2020рр.).

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 кімнатних температур. 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;

- 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 водних розчинів L- цистеїну, тіогліколевої кислоти та цитрат-іонів. Вивчено вплив рН середовища та вмісту кристал-формуючих компонентів і стабілізатора L- цистеїну на оптичні властивості продуктів, утворених у водних розчинах за кімнатної температури;

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

- вперше розроблено та запатентовано методику одержання наночастинок сірки внаслідок хімічної взаємодії в системі L-цистеїн – натрій цитрат – Na_2S . Встановлено, що в залежності від складу системи хімічна взаємодія між компонентами відбувається по-різному і тільки наявність усіх компонентів забезпечує утворення стабільних люмінесцентних наночастинок сірки. Досліджено вплив складу компонентів системи на оптичні властивості наночастинок сірки. Описано визначальний вплив концентрації кисню для одержання наночастинок сірки з високою інтенсивністю фотолюмінесценції.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій, зроблених у роботі базуються на всебічності проведених досліджень та аналізі великого масиву даних. Вони узгоджуються з відомими закономірностями і не викликають заперечень. Кожен розділ роботи закінчується висновками, формулюванням наукових положень та практичних рекомендацій, які в достатній мірі обґрунтовані.

Обґрунтування основних результатів та висновків дисертаційної роботи проведено з необхідною повнотою на основі аналізу як експериментальних, так і теоретичних даних, які одержано з використанням сучасного обладнання й сучасних експериментальних методів та методик. Безумовно, сильною стороною

роботи є спільне використання спектроскопічних методів та методів електронної мікроскопії (SEM та АСМ) для з'ясування взаємозв'язку між структурою та оптичними параметрами наночастинок, що досліджувались. Отримані результати мають чітку та наочну інтерпретацію, виконану з використанням сучасних уявлень у галузі природничих наук.

Одержані результати достатньою мірою обговорені на вітчизняних та міжнародних конференціях і висвітлені у провідних фахових наукових та міжнародних наукометричних виданнях, які входять до бази SCOPUS, а саме, Theoretical and Experimental Chemistry (Q3) та Physics and Chemistry of Solid State (Q4).

Оцінка змісту дисертації, її завершеність. Дисертаційна робота В.Г. Пилипко складається зі анотацій на українській та англійській мовах, вступу, 4 розділів, загальних висновків, списку цитованих джерел із 183 найменувань та 1 додатку. Повний обсяг роботи складає 158 сторінки, містить рисунки й таблиці. Принципових зауважень до оформлення дисертації немає.

У **вступі** обґрунтовано доцільність виконання досліджень та актуальність теми дисертаційної роботи, проаналізовано сучасний стан проблем, пов'язаних із темою дисертації, сформульовано мету і завдання роботи, представлено інформацію про об'єкти, предмети та методи досліджень, основні наукові та практичні результати, показана їх наукова новизна і практична цінність. Висвітлено особистий внесок здобувачки, відомості про апробацію результатів роботи та публікації за темою дисертації.

У **першому розділі** проведено аналіз літературних джерел, пов'язаних з темою дисертаційного дослідження. А саме описуються особливості напівпровідникового MnS як перспективного нанорозмірного матеріалу для застосування в різних галузях науки і техніки. Розглядаються особливості наявних методики отримання наночастинок MnS й сірки вплив різноманітних чинників розмір, форму й оптичні властивості зазначених матеріалів. Значна увага приділяється механізму взаємодії між вихідними речовинами та їх впливу на оптичні характеристики, розмір та морфологію одержаного продукту з подальшим потенційним застосуванням в певній галузі.

Другий розділ містить опис методик, експериментальних досліджень використаних у дисертаційній роботі для синтезу наночастинок MnS, у водному та етиленгліколевому розчинниках. Описано методики для дослідження впливу таких чинників як рН середовища, вміст вихідних речовин, природа стабілізатора, режим температурної обробки, на розмір, морфологію наночастинок MnS та на оптичні властивості.

Описано розроблену дисертанткою методику отримання наночастинок сірки у водному розчині та наведено методики використані для дослідження впливу температури синтезу, термообробки, складу системи та концентрації кисню в системі на розміри, форму та люмінесцентні властивості наночастинок сірки.

У роботі, було застосовано ряд сучасних методів та методик, що дозволило всебічно досліджувати структуру наноструктурованих зразків та вплив зміни структури на їх оптичні властивості, перелік та опис яких також наведено у другому розділі.

У **третьому розділі** описано і проаналізовано процеси, які відбуваються в системі $\text{MnCl}_2\text{-Na}_2\text{S}$ – стабілізатор-розчинник, наведено масиви отриманих даних, проведено всебічне обговорення результатів.

А саме, детально вивчено вплив вмісту прекурсорів та рН середовища на характер взаємодії в 3-компонентній системі $\text{MnCl}_2\text{ – Na}_2\text{S}$ – стабілізатор (L-цистеїн, тіогліолева кислота, натрій цитрат). На основі дослідження оптичних характеристик наночастинок MnS показано, що всі обрані пасивуючі агенти дозволяють використовувати їх для кінетичного контролю синтезу наночастинок MnS осадженням із сульфідів. Також визначено оптимальні параметри (вихідні речовини, співвідношення компонентів системи, рН середовища, режими термообробки та інше) для отримання наночастинок MnS з найкращими люмінесцентними властивості.

Четвертий розділ присвячено опису та обговоренню результатів, що до наночастинок сірки. Проведено дослідження закономірностей хімічної взаємодії у системі L-цистеїн – натрій цитрат – Na_2S . Виявлено оптимальні

умови формування наночастинок сірки, які стабільні протягом щонайменше семи місяців та мають інтенсивну люмінесценцію. Показано, що термообробка зразків протягом 8 год сприяє суттєвому зростанню інтенсивності люмінесценції одержаних наночастинок сірки, але при цьому відбувається збільшення розміру наночастинок з 10 нм до 45 нм. Встановлено, що склад компонентів системи впливає на оптичні властивості одержаних наночастинок сірки. Визначено, що достатньою кількістю кисню у системі є необхідною умовою для отримання наночастинок сірки з необхідними параметрами люмінесценції.

Оцінюючи оригінальні розділи дисертації, хочу відзначити, що експериментальна частина роботи добре спланована та систематизована.

Дискусійні положення та побажання щодо вдосконалення змісту дисертації. Зазначу, що дисертаційна робота виконана на високому науковому рівні і свідчить про високу фахову та кваліфікаційну підготовку здобувачки. Однак, при загальній позитивній оцінці роботи, можна висловити наступні 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 ЗЗ 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 бо 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 ЗЗ 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 (ЗЗ) ($E_g \approx 3,1\text{eV}$)...».

Однак відзначені недоліки не знизують актуальності, достовірності й оригінальності одержаних в дисертаційній роботі результатів, їхнього практичного значення, не ставлять під сумнів достовірність і обґрунтованість основних положень, які виносяться на захист.

Відсутність порушення академічної доброчесності. Кваліфікаційне дослідження є самостійною науковою працею авторки. Висновки, рекомендації та пропозиції, що характеризують наукову новизну кваліфікаційного дослідження, одержані авторкою 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» Пилипко Вікторії Геннадіївни 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 заслуговує присудження їй наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія».

Офіційний опонент:

Провідний науковий співробітник
відділу наноструктурних матеріалів
ім. Ю.В. Малюкіна
Інституту сцинтиляційних матеріалів
НАН України,
д.т.н., ст.досл.

Ірина БЕСПАЛОВА

підпис Беспалової І.І. засвідчую:

Учений секретар
Інституту сцинтиляційних матеріалів
НАН України,
к. т. н., ст.досл.



Юрій ДАЦЬКО