

АНОТАЦІЯ

Пилипко В.Г. Хімічні взаємодії в системі $Mn^{2+} - S^{2-}$ – стабілізатор – розчинник як передумови синтезу напівпровідникових наноматеріалів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 Хімія. – Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Міністерство освіти і науки України, Чернівці, 2023.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню процесів хімічної взаємодії в системі $Mn^{2+} - S^{2-}$ – стабілізатор-розчинник та їх впливу на оптичні властивості, розмір та морфологію кінцевого продукту напівпровідникового наноматеріалу MnS , можливості одержання НЧ сірки в системі L-цистеїн – натрій цитрат – Na_2S та закономірностей хімічної взаємодії в ній.

У **першому розділі** проводиться аналіз літературних джерел за темою дисертаційної роботи. Описуються особливості напівпровідникового MnS як перспективного наноматеріалу для застосування в різних галузях науки і техніки. Розглядаються наявні методики його синтезу та перелік речовин, що застосовуються в якості стабілізуючих агентів з метою одержання наночастинок різного розміру, форми і властивостей. Детально проведено огляд методик синтезу з використанням обраних стабілізуючих агентів L-цистеїну (L-цис), натрій цитрату (цитрат-іон) та тіогліколевої кислоти (ТГК). Відмічено вплив умов синтезу НЧ MnS , таких як концентрація попередників, рН середовища, природа розчинника (вода, етиленгліколь), температура. 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 промисловості. Підкреслюється важливість співвідношення та концентрації прекурсорів на швидкість проходження реакції та фотолюмінесцентні властивості одержаного продукту.

Опрацьовано літературні джерела щодо одержання неметалічних наночастинок сірки. Проаналізовано умови та методики синтезу, а також

перелік відомих прекурсорів. Відмічено можливість одержання наночастинок сірки різного розміру та властивостей в залежності від способу синтезу та обраних попередників. Відмічено перспективу дослідження обраного об'єкту та можливості для широкого застосування.

У **другому розділі** описуються методики проведених експериментальних досліджень використані у дисертаційній роботі для синтезу НЧ MnS, у водному та етиленгліколевому розчинниках. Наведені методики синтезу для дослідження процесів комплексоутворення між катіоном Mn^{2+} та обраними лігандами L-цистеїном, ТГК та цитрат-іоном з використанням методу ізомолярних серій (метод Остромисленського-Джоба) та за різного рН. Описано методики для дослідження впливу рН середовища, вмісту попередників, природи стабілізатора, температурної обробки, на оптичні властивості, розмір та морфологію НЧ MnS.

Описана розроблена дисертантом методика для синтезу наночастинок сірки у водному розчині. Подано методики використані для дослідження впливу температури синтезу, післясинтезової термообробки, складу системи та концентрації кисню в системі на розміри, форму та фотолюмінесцентні властивості одержаних наночастинок сірки.

Третій розділ присвячено опису та обговоренню результатів, одержаних під час дослідження хімічної взаємодії в системі $MnCl_2 - Na_2S$ – стабілізатор – розчинник. Описано і проаналізовано процеси, які відбуваються в системі та характерні властивості одержаних продуктів.

Детально вивчено вплив вмісту прекурсорів та рН середовища на характер взаємодії в 3-компонентній системі $MnCl_2 - Na_2S$ – стабілізатор (L-цистеїн, тіогліколева кислота, натрій цитрат). Встановлено умови утворення НЧ MnS, стабілізованих їх молекулами та оцінено межу стабілізуючої дії L-цистеїну при збільшенні вмісту кристал-формуєчих йонів ($[Mn^{2+}] \geq 7,5 \cdot 10^{-3} M$). Оцінена можливість утворення різних за природою продуктів реакції в залежності від рН середовища, зокрема $Mn(OH)_2$. Виявлено що лужне середовище при синтезі НЧ MnS стабілізованих L-цистеїном збільшує інтенсивність фотолюмінесценції їх колоїдних розчинів.

З використанням методу ізомолярних серій проведено дослідження взаємозв'язку склад-властивість для водних розчинів сумішей йонів мангану(II) та потенційних лігандів L-цистеїну, тіогліколевої кислоти та цитрат-іонів при значеннях рН, близьких до біорелевантних (7,6 ÷ 5,5). Сумарний вміст комплексоутворювача (к.у.) та лігандів (L) складав 0,02 та 0,05 М у сумішах з молярним співвідношенням [к.у.] : [L] від 9:1 до 1:9. Контроль за змінами у реакційній системі проводили шляхом вимірювання абсорбційних спектрів і спектрів фотолюмінесценції та рН розчинів.

Вивчення результатів одержаних оптичних досліджень дає можливість припустити, що всі обрані пасивуючі агенти утворюють нестійкі комплекси з йонами Мангану, що дозволяє використовувати їх для кінетичного контролю синтезу НЧ MnS осадженням із сульфідів.

Обробка даних абсорбційних спектрів розчинів йонів мангану (II) з тіолами L-цистеїном і тіогліколевою кислотою за методом ізомолярних серій показала відсутність одного чіткого максимуму на залежностях оптична густина – склад, що може бути наслідком дисоціації та нестабільності можливих комплексів або свідчить про утворення кількох малостабільних комплексів при надвишку к.у., що відповідає літературним даним.

Натомість на спектрах сумішей з цитрат-іонами з'являється нова у порівнянні зі спектром цитрат-іонів смуга, інтенсивність якої з часом зростає. На кривих залежностей інтенсивності поглинання за сталої довжини хвилі виявлено чіткий пік, положення якого у серії більш концентрованих розчинів відповідає складу 2:3. У серії розведених розчинів значення складу змінюється від близького до еквімолярного до складу із співвідношенням [к.у.] : [L] = 2:3. Дрейф положення максимуму на ізомолярній кривій у системі манган-цитрат з часом може вказувати також на зміну частки комплексів різного складу. Зроблено висновок про значно повільніший процес взаємодії йонів мангану (II) з тіолами, ніж із цитрат-іонами.

Методом ізомолярних серій встановлено, що в досліджуваних умовах (за співвідношень Mn^{2+} : Ліганд = 1:9 та 9:1) не утворюються стійкі комплексні сполуки.

Встановлено, що зростання координаційного числа досліджуваних стабілізуючих агентів з 2 до 6 не впливає на вигляд спектральних кривих поглинання при співвідношенні $[\text{Mn}^{2+}]: [\text{S}^{2-}] = 1:1$, але за співвідношення компонентів системи $[\text{Mn}^{2+}]: [\text{S}^{2-}] = 1:2$, відмічено помітний спектральний зсув у довгохвильову область, що підтверджує домінуючий вплив концентрації аніону S^{2-} на швидкість зародкоутворення та ріст НЧ MnS . При збільшенні концентрації йонів мангану та сульфід-іонів з 0,005М до 0,05М незважаючи на збереження співвідношення MnS : стабілізатор, відбувається швидка коагуляція частинок і випадання рожевого осаду MnS . Такий ефект пояснюється нестабільністю комплексів мангану зі стабілізуючими агентами.

На стадії утворення комплексу $[\text{Mn}(\text{Ligand})_n]^{n+}$ за $\text{pH} \geq 9$ із SH-вмісними стабілізаторами, на відміну від цитратів, спостерігається поява нових піків у спектрах поглинання за довжин 320 нм (для L-цис) і 295 нм (для ТГК), що може бути підтвердженням утворення відповідних комплексів. Аналіз спектрів поглинання продуктів взаємодії з сульфід-іонами за різних pH свідчить, що завдяки малій стійкості комплексів, ефективні радіуси одержаних НЧ MnS стабілізованих L-цис і ТГК практично однакові (3-5 нм), а стабілізованих цитрат-іоном менші (2-3 нм).

Встановлено що синтез наночастинок MnS в етиленгліколі за температури понад 353 К сприяє утворенню НЧ MnS з незначним розкидом за розміром та високими ФЛ властивостями. Схожого ефекту можна досягти післясинтезовою термообробкою за температур ≥ 373 К для НЧ MnS синтезованих за нижчих температур. Синтез в етиленгліколі підтверджує позитивний вплив термообробки за температур понад 353 К на люмінесцентні властивості НЧ MnS .

Четвертий розділ присвячено опису та обговоренню результатів, одержаних під час синтезу наночастинок сірки. Проведено дослідження закономірностей хімічної взаємодії у системі L-цистеїн – натрій цитрат – Na_2S .

Показано, що в залежності від складу системи хімічна взаємодія між компонентами відбувається по-різному і тільки наявність усіх компонентів забезпечує утворення люмінесцентних НЧ сірки. Синтезовані НЧ сірки

стабільні протягом щонайменше семи місяців та володіють хорошими ФЛ властивостями з керованим випромінюванням, що залежить від енергії збудження. Зміна довжини хвилі збудження від 300 до 405 нм призводить до батохромного зсуву піку ФЛ від 388 до 515 нм. Термообробка (ТО) протягом 8 год сприяє суттєвому зростанню інтенсивності ФЛ одержаних НЧ сірки. Форма НЧ є квазісферичною з розміром 10-20 нм після 4 год синтезу, але при збільшенні часу ТО до 8 год відбувається збільшення розміру НЧ до 15-45 нм з помітною тенденцією до об'єднання в довгі ланцюги з гідродинамічним діаметром 72 ± 10 нм.

Склад компонентів системи впливає на оптичні властивості одержаних НЧ сірки. Збільшення концентрації L-цистеїну у потрійній системі сприяє зростанню інтенсивності поглинання за довжини хвилі 300 нм, яку пов'язують з присутністю полісульфід-іонів в розчині з подальшим їх окисненням до НЧ сірки. Натомість, збільшення концентрації натрій сульфід у досліджуваній системі L-цистеїн – натрій цитрат – Na_2S , крім наявності піків в короткохвильовій області, сприяє появі максимумів поглинання в довгохвильовій області спектру в діапазоні 300 – 700 нм.

Забезпечення системи достатньою концентрацією кисню є необхідною умовою для одержання НЧ сірки з хорошими ФЛ властивостями. При цьому є неважливим обраний спосіб синтезу, якщо він дає можливість дотримуватися цієї вимоги.

Ключові слова: комплекси мангану, ліганди, тіогліколева кислота, цитрат, спектри поглинання, наночастинки, манган (II) сульфід, синтез, адсорбційні спектри, фотолюмінесценція, вплив рН, наночастинки сірки, натрій сульфід, L-цистеїн, спектри фотолюмінесценції.