

## ВИСНОВОК

про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів дисертації Пилипко Вікторії Геннадіївни за темою: «Хімічні взаємодії в системі  $Mn^{2+} - S^{2-}$  - стабілізатор-розчинник як передумови синтезу напівпровідникових наноматеріалів» на здобуття наукового ступеня доктора філософії  
галузі знань 10 Природничі науки  
спеціальності 102 Хімія  
освітньо-наукової програми «Хімія»

### 1. Обґрунтування вибору теми дослідження та її зв'язок із планами наукових робіт університету.

Наноструктуровані халькогеніди металів, зокрема Манган сульфід як один з найважливіших магнітних напівпровідників р-типу з великою шириною забороненої зони ( $E_g \approx 3,1\text{eV}$ ) є перспективним 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 мають хороші показники низької густини, помітних внутрішніх пустот та велику площу поверхні і можуть бути застосовані для адсорбції та розділення, каталізу, зберігання енергії та доставки ліків.

Нанорозмірний MnS використовується як оптичний, електричний та магнітний матеріал. Велика ширина ЗЗ MnS робить його перспективним для застосування в УФ-області спектра. MnS є антиферомагнітним при низькій температурі і (супер) парамагнітним при кімнатній температурі. Крім того, шарувата структура нанорозмірного гексагонального  $\gamma$ -MnS сприяє його використанню в якості матеріалу для електроду літій-іонного акумулятора або матеріалу для суперконденсатора.

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. І

хоча роль йона мангану (II) у багатьох життєво важливих біологічних процесах відома віддавна, але відомостей щодо закономірностей формування його комплексів із біодоступними лігандами L-цистеїном (L-цис), тіогліколевою кислотою (ТГК) та цитрат-іоном, а також оптичні властивості таких водних розчинів висвітлені мало, хоча вони є важливими для розуміння процесів синтезу НЧ манган сульфїду, в яких указані 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 є новим перспективним матеріалом для використання у різних галузях. Вони належать до нового класу неметалевих елементних НЧ і привертають увагу завдяки своїм унікальним оптичним властивостям, керованій емісії, водорозчинності, низькій токсичності та вартості.

Отже, дослідження хімічної взаємодії в системі  $Mn^{2+} - S^{2-}$  – стабілізатор – розчинник є надзвичайно важливим завданням з метою застосування одержаної інформації для подальшого синтезу нанорозмірного напівпровідникового матеріалу MnS та наночастинок сірки.

Дисертаційна робота виконувалася з 2017 по 2022 рр. 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, 2016-2018рр.), 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, 2018-2020рр.).

## **2. Формулювання наукового завдання, нове розв'язання якого отримано в дисертації.**

Дисертанткою у дисертаційній роботі було поставлене наукове завдання, яке полягало у дослідженні закономірностей хімічної взаємодії в системі  $Mn^{2+}$  –  $S^{2-}$  – стабілізатор – розчинник та їх впливу на оптичні властивості та морфологію кінцевого продукту напівпровідникового наноматеріалу MnS. Крім того, потрібно було дослідити взаємодію в системі L-цистеїн – натрій цитрат –  $Na_2S$  на предмет можливості одержання в ній НЧ сірки. На основі одержаних результатів досліджень сформульовано можливість одержання наночастинок MnS та сірки в досліджуваних системах та характеристика їх властивостей.

## **3. Наукові положення, розроблені особисто дисертантом, та їх новизна.**

У науковій роботі дисертанткою особисто вперше:

- розроблено методику синтезу наночастинок MnS з обраними прекурсорами у водному розчині;
- розроблено методику синтезу наночастинок MnS з обраними прекурсорами у етиленгліколі;
- вивчено впливи складу системи  $MnCl_2$  –  $Na_2S$  – стабілізатор на оптичні властивості та розмір наночастинок MnS;
- встановлено межі стабілізуючої дії L-цистеїну, тіогліколевої кислоти, цитрат-іону при синтезі нано-MnS в досліджуваних системах.
- методику синтезу для дослідження впливу рН на процес комплексоутворення між катіонами  $Mn^{2+}$  та лігандами (L-цистеїн, тіогліколева кислота, цитрат-іон) та оптичні властивості і розмір одержаних за вказаних умов наночастинок MnS;
- розроблено спосіб синтезу наночастинок сірки в потрійній системі L-цистеїн – натрій цитрат –  $Na_2S$  та вплив складу системи L-цистеїн – натрій цитрат –  $Na_2S$  на їх фотолюмінесцентні властивості, зокрема підтверджено ключову роль кисню під час синтезу наночастинок сірки.

## **4. Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій, які захищаються.**

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

- послідовними і логічними експериментальними дослідженнями з використанням сучасних методів таких як: 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 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.

### **5. Рівень теоретичної підготовки здобувача, його особистий внесок у розв'язання конкретного наукового завдання. Рівень обізнаності здобувача з результатами наукових досліджень інших учених.**

Дисертанткою продемонстровано високий науковий рівень обізнаності наявних наукових досліджень інших учених щодо досліджень процесів хімічної взаємодії між катіонами  $Mn^{2+}$  та  $S^{2-}$  у різних системах. Для розв'язання поставлених перед нею завдань здобувачка опрацьовувала доступні літературні джерела (здебільшого іноземні) та підсумувавши одержаний матеріал спільно з керівником спланувала, підготувала і провела відповідні синтези з використанням обраних як прекурсори речовин з подальшим вивченням властивостей одержаного продукту та причин і факторів, які зумовили їх появу. Одержані результати досліджень було опрацьовано і проаналізовано разом з науковим керівником д. х. н., проф. Фочуком П.М. та д. х. н., проф. Щербак Л.П.

### **6. Наукове та практичне (за наявності) значення роботи.**

Результати наукового дослідження мають практичний характер та можуть бути використані для синтезу наночастинок  $MnS$  та сірки. Наночастинок манган сульфїду знаходять широке застосування в оптоелектронїці, у фотокаталїзі, в медицині як біомаркери для діагностування, як матеріал композитів для виготовлення суперконденсаторів та електродів у Li-їонних батареях. Проведені у дисертаційному дослідженні синтези наночастинок  $MnS$  у водному розчині та етиленгліколі з використанням біосумісних лігандів таких як L-цистеїн, натрій цитрат і тїогліколева кислота дає можливість одержати наночастинок з високими фотолюмінесцентними властивостями, що сприяє їх потенційному застосуванню в медичних цілях.

Крім того,  $MnS$  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 і для конкретного застосування.

## **7. Використання результатів роботи (за наявності).**

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: С01В17/05. № u202105918; заявл. 21.10.2021; опубл. 02.03.2022, Бюл. № 9 (кн. 1). 108 с.

## **8. Повнота викладу матеріалів дисертації у публікаціях та особистий внесок здобувача в публікації, виконані у співавторстві.**

Головні результати дисертаційного дослідження опубліковані в 14 наукових працях, з них 3 статті у наукових фахових виданнях України, а одна стаття у науковому виданні України, яке включене до наукометричної бази даних Scopus і 9 тез доповідей у матеріалах всеукраїнських та міжнародних конференцій. Такий список публікацій підтверджує високий рівень апробації представлених на захист результатів. Зміст та обсяг публікацій відповідають темі дисертації та відображають отримані наукові результати і висновки, а також засвідчують їх новизну.

В опублікованих у співавторстві публікаціях здобувачу належить:

1. Пилипко В.Г., Крупко О.В. та Щербак Л.П. Оптичні властивості водних розчинів комплексів Мангану (II) з L-Цистеїном, тіогліколевою кислотою та цитрат-іоном. *Науковий вісник Чернівецького національного університету. Хімія.* 2019. № 818. С. 42-51.

Внесок здобувача: підготовка розчинів прекурсорів, планування і проведення синтезу, вимірювання спектрів оптичного поглинання та фотолюмінесценції, обробка одержаних даних та побудова графіків залежностей. Аналіз та обговорення одержаних результатів спільно з науковим керівником Щербак Л.П., підготовка матеріалів до статті з опрацюванням відповідних літературних джерел.

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.

Внесок здобувача: підготовка розчинів прекурсорів, планування і проведення синтезу, вимірювання рН розчинів на кожному етапі синтезу, вимірювання спектрів оптичного поглинання та фотолюмінесценції, обробка одержаних

даних та побудова графіків залежностей. Аналіз та обговорення одержаних результатів спільно з науковим керівником Фочуком П.М., опрацювання літературних джерел та підготовка матеріалів до статті.

3. 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.

Внесок здобувача: підготовка розчинів прекурсорів, планування і проведення синтезу, вимірювання рН розчинів на кожному етапі синтезу, вимірювання спектрів оптичного поглинання та фотолюмінесценції, обробка одержаних даних та побудова графіків залежностей. Аналіз та обговорення одержаних результатів спільно з науковим керівником Фочуком П.М., опрацювання літературних джерел та підготовка матеріалів до статті.

4. 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).

Внесок здобувача: розробка методики синтезу, підготовка розчинів прекурсорів, планування і проведення синтезу, відбір проб та вимірювання спектрів оптичного поглинання і фотолюмінесценції, обробка одержаних даних та побудова графіків залежностей. Аналіз та обговорення одержаних результатів спільно з науковим керівником Фочуком П.М., опрацювання літературних джерел та підготовка матеріалів до статті.

5. Pylypko V.G., Krupko O.V., Shcherbak L.P. Synthesis of  $(\text{Zn,Cd})_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  nanoparticles by an ion-exchange reaction. *The International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (Nano-2018)* (м. Київ, 27-30 серпня, 2018 р.);

Внесок здобувача: підготовка розчинів прекурсорів, планування і проведення синтезу, відбір проб та вимірювання спектрів оптичного поглинання і фотолюмінесценції, обробка одержаних даних та побудова графіків залежностей. Аналіз та обговорення одержаних результатів спільно з науковим керівником Щербак Л.П., опрацювання літературних джерел та підготовка тез на конференцію.

6. Пилипко В.Г., Крупко О.В., Щербак Л.П. Модифікація квантових точок сульфідів d-елементів\_L-цистеїном. *XX Українська конференція з неорганічної хімії* (м. Дніпро, 17-20 вересня, 2018 р.);

Внесок здобувача: підготовка розчинів прекурсорів, планування і проведення синтезу, відбір проб та вимірювання спектрів оптичного поглинання і фотолюмінесценції, обробка одержаних даних та побудова графіків залежностей. Аналіз та обговорення одержаних результатів спільно з науковим керівником Щербак Л.П., опрацювання літературних джерел та підготовка тез на конференцію.

7. Pylypko V.G. and Shcherbak L.P. Surface stabilization of the MnS nanoparticles. *XVII International Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XVII* (м. Івано-Франківськ, 20-25 травня, 2019 р.);

Внесок здобувача: підготовка розчинів прекурсорів, планування і проведення синтезу, відбір проб та вимірювання спектрів оптичного поглинання і фотолюмінесценції, обробка одержаних даних та побудова графіків залежностей. Аналіз та обговорення одержаних результатів спільно з науковим керівником Щербак Л.П., опрацювання літературних джерел та підготовка тез на конференцію.

8. V.M. Sklyarchuk, V.A. Gnatyuk, V.G. Pylypko, and T. Aoki. Schottky Diode Detectors with Low Leakage Current at High Operating Voltage. *The 18<sup>th</sup> International conference on global research and education in engineering for sustainable future inter – Academia 2019* (м. Будапешт, Угорщина, 4-7 вересня, 2019 р.);

Внесок здобувача: проведення дослідження шорсткості поверхні зразків методом атомно-силової мікроскопії. Аналіз та обговорення одержаних результатів спільно з науковим керівником Фочуком П.М., підготовка матеріалів за результатами дослідження для подання тез на конференцію.

9. Pylypko V.G. and Shcherbak L.P. The influence of carboxyl-containing ligands on the preparation and optical properties of MnS nanoparticles. *International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (Nano-2020)* (м. Львів, 26-29 серпня, 2020 р.);

Внесок здобувача: підготовка розчинів прекурсорів, планування і проведення синтезу, відбір проб та вимірювання спектрів оптичного поглинання і фотолюмінесценції, обробка одержаних даних та побудова графіків залежностей. Аналіз та обговорення одержаних результатів спільно з науковим керівником Щербак Л.П., опрацювання літературних джерел та підготовка тез на конференцію.

10. Strebezhev V.M., Fochuk P.M., Maslyanchuk O.L., Yuriychuk I.M., Pylypko V.G., Strebezhev V.V., Nychyi S.V., Bolotnikov A.E., and James R.B. Characterization of laser epitaxial layers and heterostructures on the base of CdTe and Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te crystal. *SPIE Optical "Engineering + Applications* (м. Сан-Дієго, США, 23-27 серпня, 2020 р.);

Внесок здобувача: проведення дослідження шорсткості поверхні зразків методом атомно-силової мікроскопії. Аналіз та обговорення одержаних результатів спільно з науковим керівником Фочуком П.М., підготовка матеріалів за результатами дослідження для подання тез на конференцію.

11. Pylypko V.G., Fochuk P.M. Interactions in MnCl<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>S-L-Cysteine. *XVIII Наукова конференція «Львівські хімічні читання - 2021»* (м. Львів, 31-02 травня-червня 2021 р.);

Внесок здобувача: підготовка розчинів прекурсорів, планування і проведення синтезу, вимірювання рН середовища на кожному етапі синтезу, вимірювання спектрів оптичного поглинання і фотолюмінесценції, обробка одержаних даних та побудова графіків залежностей. Аналіз та обговорення одержаних результатів спільно з науковим керівником Фочуком П.М., опрацювання літературних джерел та підготовка тез на конференцію.

12. Pylypko V.G., Krupko O.V. and Fochuk P.M. Effect of various capping agents on optical properties and stability of MnS nanoparticles. *XVIII International Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XVIII* (м. Івано-Франківськ, 11-16 жовтня, 2021 р.);

Внесок здобувача: підготовка розчинів прекурсорів, планування і проведення синтезу, вимірювання спектрів оптичного поглинання і фотолюмінесценції, обробка одержаних даних та побудова графіків залежностей. Аналіз та



обговорення одержаних результатів спільно з науковим керівником Фочуком П.М., опрацювання літературних джерел та підготовка тез на конференцію.

13. Pylypko V.G., Fochuk P.M. X-ray investigation of MnS nanocrystals. *Analysis of diffraction data in real space (ADD2022)* (м. Гренобль, Франція, 16-21 жовтня, 2022 р.);

Внесок здобувача: підготовка розчинів прекурсорів, планування і проведення синтезу, вимірювання спектрів оптичного поглинання і фотолюмінесценції, обробка одержаних даних та побудова графіків залежностей. Аналіз та обговорення одержаних результатів спільно з науковим керівником Фочуком П.М., опрацювання літературних джерел та підготовка тез на конференцію.

14. Пилипко В. Г., Фочук П. М., Щербак Л. П. Процес синтезу наночастинок сірки у водному середовищі: пат. 150582 Україна: С01В17/05. № u 202105918 ; заявл. 21.10.2021; опубл. 02.03.2022, Бюл. № 9 (кн. 1). 108 с.

Внесок здобувача: розробка способу синтезу наночастинок сірки, підготовка розчинів прекурсорів, планування і проведення синтезу, відбір проб для вимірювання спектрів оптичного поглинання і фотолюмінесценції, обробка одержаних даних та побудова графіків залежностей. Аналіз та обговорення одержаних результатів спільно з науковим керівником Фочуком П.М., опрацювання літературних джерел та підготовка матеріалів до оформлення патенту на корисну модель.

На підставі вивчення тексту дисертації здобувачки, її наукових праць та Протоколу контролю оригінальності дисертаційної роботи (перевірку наявності текстових запозичень виконано в антиплагіатній інтернет-системі Unichesk.com) встановлено, що дисертаційна робота виконана самостійно, текст дисертації не містить плагіату, а дисертація відповідає вимогам академічної доброчесності.

## **9. Апробація матеріалів дисертації.**

Результати дисертаційного дослідження було апробовано на наступних заходах:

- The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (Nano-2018) (м. Київ, 27 – 30 серпня, 2018 р.);

- XX Українська конференція з неорганічної хімії (м. Дніпро, 17-20 вересня, 2018 р.);
- XVII International Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XVII (м. Івано-Франківськ, 20-25 травня, 2019 р.);
- The 18<sup>th</sup> International conference on global research and education in engineering for sustainable future inter – Academia 2019 (м. Будапешт, Угорщина, 4-7 вересня, 2019 р.);
- International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (Nano-2020) (м. Львів, 26-29 серпня, 2020 р.);
- SPIE Optical “Engineering + Applications (м. Сан-Дієго, США, 23-27 серпня, 2020 р.);
- XVIII Наукова конференція «Львівські хімічні читання - 2021» (м. Львів, 31-02 травня-червень, 2021 р.);
- XVIII International Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XVIII (м. Івано-Франківськ, 11-16 жовтня, 2021 р.);
- Analysis of diffraction data in real space (ADD2022) (м. Гренобль, Франція, 16-21 жовтня, 2022 р.).

#### **10. Оцінка мови і стилю дисертації.**

Матеріал дисертаційного дослідження подається в науковому стилі мовлення, логічно та послідовно в порядку виконання поставлених завдань. Інформація легко сприймається завдяки доступному і зрозумілому викладенню.

#### **11. Відповідність змісту дисертації спеціальності з відповідної галузі знань, з якої вона подається до захисту.**

Дисертаційна робота Пилипко Вікторії Геннадіївни за темою: «Хімічні взаємодії в системі  $Mn^{2+} - S^{2-}$  – стабілізатор – розчинник як передумови синтезу напівпровідникових наноматеріалів» є завершеним науково-дослідним проектом під час якого було повністю виконано освітню і наукову складову освітньо-наукової рівня вищої освіти. Робота відповідає спеціальності 102 Хімія.

#### **12. Дотримання нормативних вимог щодо оформлення дисертації.**

Зміст, структура, оформлення дисертації та кількість публікацій

відповідають 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 КМУ від 12.01.2022 р. № 44, наказу Міністерства освіти і науки від 12.01.2017 р. № 40 «Про затвердження вимог до оформлення дисертації».

### 13. Рекомендація дисертації до захисту.

На розширеному засіданні кафедри хімії та експертизи харчової продукції навчально-наукового інституту біології, хімії та біоресурсів Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича, яке відбулося 11 вересня 2023 року, дисертанткою було представлено основні результати свого наукового дослідження у формі презентації з подальшою науковою дискусією після неї. На засіданні кафедри були присутні 4 доктори хімічних наук, серед яких: проф. Фочук П.М., проф. Кобаса І.М., проф. Лявинець О.С., доц. Халавка Ю.Б. та доктор технічних наук Борук С.Д., а також 7 кандидатів хімічних наук: Воробець М.М., Сачко А.В., Сема О.В., Дійчук В.В., Вержак Є.В., Копач О.В., Копач В.В. Оцінивши рівень подання матеріалу, основні наукові результати дисертації і наукові публікації, в яких вони були висвітлені, та внесок здобувача у всіх зарахованих за темою дисертаційного дослідження публікаціях, а також за результатами попередньої експертизи було підсумовано, що робота є завершеною науковою працею виконаною особисто здобувачем. Представлена робота має наукову новизну, практичне та теоретичне значення і відповідає поставленій меті та завданням. Висновки сформульовано на основі результатів власних досліджень і відповідають поставленим завданням. У дисертації відсутні порушення академічної доброчесності.

У рамках розширеного засідання кафедри було одногolosно прийнято рішення про рекомендацію роботи Пилипко Вікторії Геннадівни за темою: «Хімічні взаємодії в системі  $Mn^{2+} - S^{2-}$  – стабілізатор – розчинник як передумови синтезу напівпровідникових наноматеріалів» до захисту в разовій спеціалізованій вченій раді на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія.

Головуючий на засіданні  
кафедри хімії  
та експертизи харчової продукції  
Інституту біології, хімії та біоресурсів  
Чернівецького національного університету  
імені Юрія Федьковича  
доктор хімічних наук, доцент  
завідувач кафедри



Халавка Ю.Б.  
засідчу  
секретар Чернівецького національного  
університету імені Юрія Федьковича  
11 вересня 2023 р.

*Handwritten signature of Yuriy Halavka*

Юрій ХАЛАВКА