

Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0823U101193

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 08-11-2023

Статус: Наказ про видачу диплома

Реквізити наказу МОН / наказу закладу: №453 від 01 грудня 2023р.



II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Пилипко Вікторія Генадіївна

2. Viktoriia G. Pylypko

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: доктор філософії

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 102

Назва наукової спеціальності: Хімія

Галузь / галузі знань: природничі науки

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Хімія

Дата захисту: 15-11-2023

Спеціальність за освітою: хімія

Місце роботи здобувача: Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

Код за ЄДРПОУ: 02071240

Місцезнаходження: вул. Коцюбинського, буд. 2, Чернівці, 58012, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): ДФ 76.051.034 (ID 2350)

Повне найменування юридичної особи: Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

Код за ЄДРПОУ: 02071240

Місцезнаходження: вул. Коцюбинського, буд. 2, Чернівці, 58012, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію

Повне найменування юридичної особи: Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

Код за ЄДРПОУ: 02071240

Місцезнаходження: вул. Коцюбинського, буд. 2, Чернівці, 58012, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації: Українська

Коди тематичних рубрик: 31.17.15

Тема дисертації:

1. Хімічні взаємодії в системі $Mn^{2+} - S^{2-}$ – стабілізатор – розчинник як передумови синтезу напівпровідникових наноматеріалів
2. Chemical interactions in the system $Mn^{2+} - S^{2-}$ - stabilizer-solvent as prerequisites for the synthesis of semiconductor nanomaterials

Реферат:

1. 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. Проведено огляд методик синтезу з використанням стабілізуючих агентів L-цистеїну (L-цис), натрій цитрату (цитрат-іон) та

тіогліколевої кислоти (ТГК). Опрацьовано літературні джерела щодо одержання неметалічних наночастинок сірки. 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 етиленгліколовому розчинниках. Наведені методики синтезу для дослідження процесів комплексоутворення між катіоном Mn²⁺ та обраними лігандами L-цистеїном, ТГК та цитрат-іоном. Описані методики для синтезу наночастинок сірки у водному розчині та дослідження впливу різноманітних факторів на їх розміри, форму та фотолюмінесцентні властивості. Третій розділ присвячено опису та обговоренню результатів, одержаних під час дослідження хімічної взаємодії в системі MnCl₂ – Na₂S – стабілізатор – розчинник. Описано і проаналізовано процеси, які відбуваються в системі та характерні властивості одержаних продуктів. Вивчено вплив вмісту прекурсорів та рН середовища на характер взаємодії в системі MnCl₂ – Na₂S – 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. Оцінена можливість утворення різних за природою продуктів реакції в залежності від рН середовища. Виявлено що лужне середовище при синтезі НЧ MnS стабілізованих L-цистеїном збільшує інтенсивність фотолюмінесценції їх колоїдних розчинів. 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). Встановлено, що зростання координаційного числа досліджуваних стабілізуючих агентів з 2 до 6 не впливає на вигляд спектральних кривих поглинання при співвідношенні [Mn²⁺]: [S²⁻] = 1:1, але за співвідношення [Mn²⁺]: [S²⁻] = 1:2, відмічено помітний спектральний зсув у довгохвильову область, що підтверджує домінуючий вплив концентрації аніону S²⁻ на швидкість зародкоутворення та ріст НЧ MnS. На стадії утворення комплексу [Mn(Ligand)_n]ⁿ⁺ за рН ≥ 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). 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. Четвертий розділ присвячено опису та обговоренню результатів, одержаних під час синтезу наночастинок сірки. 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. Збільшення часу термообробки до 8 год сприяє суттєвому зростанню інтенсивності ФЛ одержаних наночастинок. Склад системи впливає на оптичні властивості одержаних НЧ сірки. Збільшення концентрації L-цистеїну сприяє зростанню інтенсивності поглинання за довжини хвилі 300 нм, натомість, збільшення концентрації натрій сульфіді 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.

2. This dissertation is devoted to the study of chemical interaction processes in the Mn²⁺ - S²⁻ - stabilizer-solvent system and their influence on the optical properties, size, and morphology of the final product of the semiconductor nanomaterial MnS, the possibility of obtaining NP sulfur in the L-cysteine - sodium citrate - Na₂S system and the regularities of chemical interaction in it. The first chapter analyzes the literature on the topic of the dissertation. The features of semiconductor MnS as a promising nanomaterial for use in various fields of science and technology are described. A review of synthesis methods using the selected stabilizing agents L-cysteine (L-cys), sodium citrate (citrate ion), and thioglycolic acid (TGA) is carried out. Literary sources on the preparation of non-metallic sulfur nanoparticles have been reviewed. The possibility of obtaining sulfur nanoparticles of different sizes and properties depending on the synthesis method and the selected precursors is

noted. The prospect of studying the selected object and the possibilities for wide application are mentioned. The second chapter describes the methods of experimental studies used in this thesis for the synthesis of MnS NPs in aqueous and ethylene glycol solvents. The synthesis methods for studying the processes of complexation between the Mn²⁺ cation and the selected ligands L-cysteine, TGA, and citrate-ion are presented. Methods for the synthesis of sulfur nanoparticles in aqueous solution and the study of the influence of various factors on their size, shape, and photoluminescent properties are described. The third chapter is devoted to the description and discussion of the results obtained during the study of chemical interaction in the MnCl₂ - Na₂S - stabilizer - solvent system. The processes occurring in the system and the characteristic properties of the resulting products are described and analyzed. The influence of the precursor content and pH of the medium on the nature of the interaction in the system MnCl₂ - Na₂S - stabilizer (L-cysteine, thioglycolic acid, sodium citrate) was studied. The conditions for the formation of MnS NPs stabilized by their molecules were established and the limit of the stabilizing effect of L-cysteine was estimated with increasing content of crystal-forming ions. The possibility of forming reaction products of different natures depending on the pH of the medium was evaluated. It was found that an alkaline environment in the synthesis of L-cysteine-stabilized MnS NPs increases the photoluminescence intensity of their colloidal solutions. The composition-property relationship for aqueous solutions of mixtures of manganese(II) ions and potential ligands of L-cysteine, thioglycolic acid, and citrate-ions at pH values close to irrelevant ones (7.6 : 5.5) was studied. It was found that an increase in the coordination number of the studied stabilizing agents from 2 to 6 does not affect the appearance of the spectral absorption curves at the ratio [Mn²⁺]: [S²⁻] = 1:1, but at the ratio [Mn²⁺]: [S²⁻] = 1:2, a noticeable spectral shift to the long-wavelength region was observed, which confirms the dominant effect of the S²⁻ anion concentration on the nucleation rate and growth of MnS NPs. At the stage of formation of the [Mn(Ligand)_n]ⁿ⁺ complex at pH ≥ 9 with SH-containing stabilizers, in contrast to citrates, new peaks in the absorption spectra at 320 nm (for L-cys) and 295 nm (for TGA) are observed. It has been found that the synthesis of MnS nanoparticles in ethylene glycol at temperatures above 353 K promotes the formation of MnS NPs with a small size dispersion and high PL properties. Post-synthesis heat treatment at temperatures ≥ 373 K for MnS NPs synthesized at lower temperatures can have a similar effect. Chapter 4 is devoted to the description and discussion of the results obtained during the synthesis of sulfur nanoparticles. It is shown that, depending on the composition of the system, the chemical interaction between the components occurs in different ways, and only the presence of all components ensures the formation of luminescent sulfur NPs. The synthesized NP sulfur is stable for at least seven months and has good PL properties with controlled emission depending on the excitation energy. An increase in the heat treatment time to 8 h contributes to a significant increase in the PL intensity of the obtained nanoparticles. The composition of the system affects the optical properties of the obtained sulfur NPs. An increase in the concentration of L-cysteine promotes an increase in the absorption intensity at a wavelength of 300 nm, while an increase in the concentration of sodium sulfide promotes the appearance of absorption maxima in the long-wavelength region of the spectrum in the range of 300-700 nm. Providing the system with a sufficient oxygen concentration is a prerequisite for obtaining low-frequency sulfur with good PL properties.

Державний реєстраційний номер ДіР: 0116U001447, 0118U000143

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки: Нові речовини і матеріали

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності: Освоєння нових технологій виробництва матеріалів, їх оброблення і з'єднання, створення індустрії наноматеріалів та нанотехнологій

Підсумки дослідження: Нове вирішення актуального наукового завдання

Публікації:

- 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.

- 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.
- 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).

Наукова (науково-технічна) продукція: методи, теорії, гіпотези

Соціально-економічна спрямованість:

Охоронні документи на ОПВ:

Винаходи, корисні моделі, промислові зразки

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.

Впровадження результатів дисертації: Планується до впровадження

Зв'язок з науковими темами: 0115U002227

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Фочук Петро Михайлович

2. Petro M. Fochuk

Кваліфікація: д.х.н., професор, 02.00.21

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

Код за ЄДРПОУ: 02071240

Місцезнаходження: вул. Коцюбинського, буд. 2, Чернівці, 58012, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Капуш Ольга Анатоліївна

2. Olha A. Kapush

Кваліфікація: к. х. н., 02.00.21

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0003-2643-1995

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Інститут фізики напівпровідників імені В. Є. Лашкарьова
Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05416952

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 41, Київ, 03028, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Беспалова Ірина Ігорівна

2. Iryna I. Bespalova

Кваліфікація: д. т. н., с.д., 05.02.01

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії
наук України

Код за ЄДРПОУ: 23756522

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 60, Харків, Харківський р-н., 61072, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Щербань Наталія Дмитрівна

2. Nataliia D. Shcherban

Кваліфікація: д. х. н., с.д., 02.00.04

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0001-8767-702X

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського
Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417213

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 31, Київ, 03028, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Рецензенти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Борук Сергій Дмитрович
2. Serhii D. Boruk

Кваліфікація: д. т. н., доц., 21.06.01

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0001-9087-8199

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

Код за ЄДРПОУ: 02071240

Місцезнаходження: вул. Коцюбинського, буд. 2, Чернівці, 58012, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

VIII. Заключні відомості

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
голови ради**

Зенкова Клавдія Юріївна

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
головуючого на засіданні**

Зенкова Клавдія Юріївна

**Відповідальний за підготовку
облікових документів**

Беспалько Руслан Іванович

Реєстратор

УкрІНТЕІ

**Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є
відповідальним за реєстрацію наукової
діяльності**



Юрченко Тетяна Анатоліївна