

## **ВІДГУК**

офіційного опонента на дисертаційну роботу

**Скиби Маргарити Іванівни**

**«Плазмохімічне одержання функціональних**

**моно- та біметалічних наносистем срібла і золота»,**

подану на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук  
за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

### **1. Актуальність теми дисертаційної роботи.**

Одними із пріоритетних напрямків розвитку науки та техніки в Україні є створення та застосування технологій отримання наноматеріалів, функціональних і композиційних матеріалів. Серед широкого переліку наноматеріалів окрему категорію становлять дисперсії благородних металів різної структурної організації і нанокомпозити на їх основі. Також, за останніми даними маркетингових досліджень вони належать до категорії з високим рівнем виробництва і комерціалізації в різних галузях виробництв. До актуальних питань напряму належать питання створення нових та удосконалення існуючих методів синтезу, що дозволяють розв'язати питання функціональної обмеженості наносистем і керувати складом, структурою та морфологією з високим рівнем різних функціональних властивостей. Перспективними та конкурентоспроможними вважаються процеси, які базуються на технологіях з використанням плазмових розрядів. Варіювання складу рідкої фази та умов проведення процесів дозволяють керувати складом одержаних продуктів та їх властивостями. Проте застосування плазмохімічного методу одержання нанодисперсій благородних металів потребує комплексних теоретичних та експериментальних досліджень, спрямованих на встановлення закономірностей впливу умов і режимів синтезу на їх фізико-хімічні та функціональні властивості.

Отже, дисертаційна робота Скиби М.І., що присвячена вирішенню науково-технічної проблеми створення фізико-хімічних основ і технології уніфікованого плазмохімічного одержання наносистем металів (Ag, Au) різної

структурної організації: дисперсій монометалічних наночастинок (Ag, Au), дисперсій біметалічних наночастинок типу «сплав» та «ядро-оболонка, композитів з їх використанням ( $Me_xO_y=TiO_2/Me=Ag-Au_{Hc}$ ) з контролюваним рівнем функціональних властивостей є актуальною та своєчасною.

## **2. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Доцільність та своєчасність дисертаційної роботи Скиби М.І. підтверджує її зв'язок з темами науково-дослідних робіт (НДР), які виконувались за безпосередньою участю автора на кафедрі технології неорганічних речовин та екології ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», згідно з планами держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України (серед яких у двох НДР Скиба М.І була керівником): «Одержання нанорозмірних неорганічних сполук з водних розчинів під дією контактної нерівноважної низькотемпературної плазми» (№ ДР 0114U002487; 2014-2015 pp.); «Одержання новітніх композиційних матеріалів на основі плазмохімічно синтезованих нанорозмірних металовмісних сполук» (№ ДР 0117U001162; 2017-2018 pp.); «Розробка комплексних заходів по очищенню та знезараженню питної води» (№ ДР 0116U006895; 2017-2018 pp.); «Одержання нанодисперсних металічних, металоксидних матеріалів та нанокомпозитів на їх основі природоохоронного призначення» (№ ДР 0119U002242; 2019-2021 pp.); «Розробка новітніх поліфункціональних матеріалів для очищення і знезараження питної та стічних вод» (№ ДР 0119U002000; 2019-2021 pp.); «Створення функціонально керованих металічних, металоксидних та композитних наносистем різного призначення» (№ ДР 0122U001135; 2022-2024 pp.).

## **3. Ступінь обґрутованості та достовірності наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.**

Ступінь обґрутованості наукових положень, висновків і рекомендацій в дисертаційній роботі М.І. Скиби, є достатньо високою та базується на аналізі літературних джерел за даною проблемою, гармонійній постановці теми й задач дослідження, зіставленні та критичному аналізі отриманих результатів у

порівнянні з результатами інших дослідників, базуються на достатньо великому масиві експериментальних даних забезпечуються застосуванням цілого ряду сучасних методів дослідження, відтворюваністю результатів, їх взаємоузгодженістю.

Достовірність та обґрунтованість викладених у дисертації наукових положень і висновків забезпечується фаховим вибором та застосуванням апробованих та надійних експериментальних методів отримання дисперсій наночастинок металів та визначенням фізико-хімічних властивостей отриманих нанометалів з використанням взаємодоповнюючих експериментальних і розрахункових методів. Достовірність результатів досліджень також підтверджена актами випробувань в виробничих умовах.

#### **4. Структура і зміст дисертації.**

Дисертаційна робота складається з вступу, 7 розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Зміст основної частини викладений на 394 сторінках друкованого тексту, містить 114 рисунків, 89 таблиць, список використаних і 5 додатків, що відповідає чинним вимогам до докторських дисертацій. Необхідно зазначити логічну, послідовну будову дисертаційної роботи, що представлена викладенням результатів експериментальних і теоретичних досліджень – одержання та характеристика дисперсій монометалічних наночастинок (Ag, Au), дисперсій біметалічних наночастинок типу, визначення їх функціональних властивостей, практика застосування в різних галузях.

**У вступі** обґрунтовано актуальність роботи, запропоновано мету і задачі дослідження, висвітлено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів. Також охарактеризовано особистий внесок здобувача у наукових публікаціях, де викладено основний зміст роботи.

**У першому розділі** представлено критичний аналіз наявних методів одержання дисперсій наночастинок Ag, Au різного складу (моно- та біметалічних). Представлено досвід закордонних фахівців щодо застосування плазмово-рідинних розрядів різних типів для синтезу дисперсій наночастинок

благородних металів. На основі приведеного огляду літератури аргументовано мету та основні завдання роботи.

**У другому розділі** представлено характеристику вихідних реагентів та матеріалів, наведено методики синтезу наносистем та дослідження їх властивостей та методики визначення антиоксидантної, антимікробної, (фото)кatalітичної та інших активностей одержаних наносистем.

**У третьому розділі** представлено результати досліджень плазмохімічного одержання дисперсій наночастинок срібла та характеристика їх фізико-хімічних властивостей. Представлено основні закономірності плазмохімічного формування дисперсій наночастинок Ag. Доведено, що в результаті плазмової обробки водного розчину солі аргентума та різних стабілізаторів формуються стабільні дисперсії наночастинок металів Ag. Продемонстровано, що для стабілізації утворюваних НЧ в умовах плазмохімічного синтезу можуть бути використані стабілізатори (натрій цитрат, натрій альгінат, натрій карбоксиметилцелюлоза (КМЦ)), (полівініловий спирт (ПВП), полівінілпіролідон (ПВП)), полісорбати Tween-80, Tween-20, третоктилфеніловий ефір поліетиленгліколю Trixton-100) та продукти перероблення рослинної сировини (відходи): виноград (*Vitis*), апельсин (*Citrus*), персик (*Prunus persica*), слива (*Prunus domestica*), яблуко (Rosaceae), банан (Musaceae).

Встановлено, що перелік та значущість параметрів, які визначають фізико-хімічні характеристики наносистем під час плазмохімічного синтезу залежить від їх складу та типу стабілізатора. Розроблений науково-обґрунтований підхід до контролюваного одержання наносистем, що полягає у визначенні технологічних параметрів синтезу та виборі стабілізатора з ряду іоногенних/неіоногенних стабілізаторів та продуктів перероблення рослинної сировини, які забезпечують стабілізацію та контролюваний ріст наночастинок. Грунтуючись на встановлених технологічно доцільних умовах синтезу, одержано дисперсії наночастинок з різними типами стабілізаторів з контролюваними фізико-хімічними характеристиками. Також із застосуванням плазмохімічного синтезу одержано композитний матеріал – модифікований наносріблом титан

(IV) оксид і доведено, що в одержаному композиті наночастинки розташовані на поверхні модифікованого титан (IV) оксиду.

**У четвертому розділі** представлено результати досліджень плазмохімічного одержання дисперсій наночастинок золота та характеристика їх фізико-хімічних властивостей. Проведений комплекс аналогічних досліджень продемонстрував, що загальні закономірності формування дисперсій наночастинок золота в умовах обробки розрядом плазми узгоджуються з тими, що встановлено для наносистем срібла. Продемонстровано, що подібно одержанню дисперсій НЧ срібла, застосування різних типів стабілізаторів дозволяє контролювати розмірні характеристики наночастинок під час синтезу та забезпечує їх стабільність. Грунтуючись на встановлених технологічно доцільних умовах синтезу, одержано дисперсії наночастинок з різними типами стабілізаторів з контролюваними фізико-хімічними характеристиками.

**У п'ятому розділі** представлено результати досліджень плазмохімічного одержання дисперсій біметалічних наночастинок срібла Ag та золота Au конфігурацій типу «сплав» (Ag-Au) та «ядро-оболонка» ( $\text{Au}_{\text{ядро}}\text{Ag}_{\text{оболонка}}$ ,  $\text{Ag}_{\text{ядро}}\text{Au}_{\text{оболонка}}$ ) та характеристика їх фізико-хімічних властивостей. Доведено, що одержання наночастинок типу «сплав» є подібними до одержання монометалічних наночастинок металів. В той час як одержання конфігурацій біметалічних наночастинок типу «ядро-оболонка» ( $\text{Au}_{\text{ядро}}\text{Ag}_{\text{оболонка}}$ ,  $\text{Ag}_{\text{ядро}}\text{Au}_{\text{оболонка}}$ ) відрізняється від вище одержуваних і передбачає двостадійний синтез, а саме: формування монометалічного ядра та наступну обробку системи  $\langle[\text{MeH}\text{Ч}_{\text{ядро}}/\text{Me}^+_{\text{оболонки}}]:[\text{СТАБ}]\rangle$ . Одержано стабільні дисперсії наночастинок з наступними характеристиками: Б-НЧ типу «сплав» –  $\text{ІПД}=0,38-0,42$ ,  $\lambda = 435-520$  нм,  $d_{\text{ср}}=20-85$  нм; Б-НЧ типу «ядро-оболонка» ( $\text{Au}_{\text{ядро}}/\text{Ag}_{\text{оболонка}}$  або  $\text{Ag}_{\text{ядро}}/\text{Au}_{\text{оболонка}}$ ) –  $\text{ІПД}=0,38-0,42$ ,  $\lambda = 450-540$  нм;  $d_{\text{ср}(\text{ядро+обол})}=20-85$  нм.

**У шостому розділі** представлено результати визначення низки властивостей плазмохімічно одержаних нанодисперсій та композитів. Приведено данні, що свідчать про виражену antimікробну активність нанодисперсій до грам-негативних штамів *E. coli* та *P. Aeruginosa* та грам-позитивного штаму *S. aureus*, антифунгіцидна дія до *C. albicans*. Проведено дослідження antimікробної

ефективності та одержано висновок щодо безпечності наносистем (показники токсичності, токсиколого-гігієнічні показники безпеки): звіт «ЕКОГІНТОКС» ДП «Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л.І. Медведя МОЗ України».

Встановлено, що антиоксидантна активність дисперсій наночастинок проявляється виключно при використанні як стабілізаторів екстрактів продуктів перероблення рослинної сировини: виноград на рівні ~50–90% для концентрацій наносистем 0,12-1,5 мг/мл. Продемонстровано каталітичну активність НЧ до відновлення органічних сполук ряду: нітрофеноли, індикатори/барвники (метиленовий синій, метилоранж, індигокармін (Е 132), барвник Е 124 (Понсо 4R)) за присутності відновника натрій боргідрату

Науково обґрунтовано і експериментально підтверджено залежність функціональних властивостей наносистем від їх фізико-хімічних характеристик та складу. Продемонстровано, що плазмохімічно одержані композити проявляють вищу фотокatalітичну активність в реакціях деструкції барвників, лікарських та ветеринарних засобів. Прояв antimікробних властивостей композитів корелює з відповідними показниками дисперсій наночастинок.

**У сьомуому розділі** результати використання плазмохімічно одержаних наносистем з визначеними властивостями в різних галузях діяльності людини. Розроблено узагальнені технологічні схеми, які дозволяють реалізувати розроблені технологічні процеси, наведено техніко-економічне обґрунтування одержання наносистем за запропонованою технологією. Також наведені результати дослідно-промислових випробувань в умовах виробництв та впроваджень розроблених матеріалів.

**Висновки** зроблені за проведеними Скибою М.І. дослідженнями охоплюють весь обсяг отриманих результатів і є достовірною.

**В додатках** роботи приведено акти дослідно-промислового апробування/впровадження та нормативні акти, розрахунок економічного ефекту.

Тема та зміст дисертації відповідають паспорту спеціальності 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. Оформлення дисертаційної роботи в цілому відповідає чинним вимогам.

Звіт перевірки на plagiat, дисертаційної роботи Скиби Маргарити Іванівни свідчить, що робота не містить елементів plagiatу та запозичень, фальсифікації. Використані ідеї, результати та тексти інших авторів мають посилання на відповідне джерело. (Програма перевірки: Unichech, ID файлу: 1012220825 (17.10.22 р.) Оригінальність – 86,4%, відсоток схожості – 13,6% (джерела посилань з Інтернету, Бібліотеки).

## **5. Наукова новизна отриманих в роботі результатів, сформульованих положень та висновків**

**У дисертації вперше одержані такі наукові результати:**

– розвинені наукові уявлення про механізми та особливості формування монометалічних наносистем благородних металів Ag та Au під дією надрідинного плазмового розряду анодного типу. Теоретично із застосуванням методу квантової хімії обґрунтовано та експериментально підтверджено наявність в механізмі утворення та росту наночастинок етапів утворення стабільних кластерів  $Ag_n$  ( $n=4$ ), як проміжних форм у процесі нуклеації за умов гомогенного зародження металевих частинок та короткотривалої стадії монодисперсного стану наносистеми з наночастинками металу розміром  $d_{cp} = 2 \div 5$  нм, індексом полідисперсності (ПД)  $0,2 \div 0,25$ , фазою коливань кількісного виходу наночастинок та подальшим їх ростом.

– доведено ефективність використання плазмового надрідинного розряду анодного типу для одержання стабільних моно- та біметалічних дисперсій благородних металів з контролюваними фізико-хімічними характеристиками ( $d_{cp}$ , ПД, дзета-потенціал). Для монометалічних наносистемсрібла – помірнодисперсні (ПД=0,2–0,4) частинки сферичної форми з  $\lambda = 389\text{--}415$  нм, середнім розміром НЧ  $d_{cp}= 10\text{--}35$  нм, дзета-потенціал  $-22 \div -45$  мВ; для НЧ золота – помірнодисперсні (ПД=0,25–0,35) частинки сферичної форми з  $\lambda = 535\text{--}860$  нм, середнім розміром НЧ  $d_{cp}= 32\text{--}85$  нм, дзета-потенціал  $-32,0 \div -41,8$

мВ; для біметалічних НЧ типу «сплав» – помірно дисперсні ( $\Pi\Delta=0,38-0,42$ ) з  $\lambda = 435-520$  нм, середнім розміром НЧ  $d_{cp}=20-85$  нм, дзета-потенціал  $-41,8$  мВ; для біметалічних НЧ типу «ядро-оболонка» ( $Au_{ядро}/Ag_{оболонка}$  або  $Ag_{ядро}/Au_{оболонка}$ ) помірнодисперсні ( $\Pi\Delta=0,38-0,42$ ) частинки сферичної форми з  $\lambda = 450-540$  нм; середнім розміром НЧ  $d_{cp(ядро+обол)}=20-85$  нм, дзета-потенціал  $-41,8$  мВ.

- запропоновано науково-обґрунтовані принципи одержання монометалічних наносистем з керованими фізико-хімічними характеристиками в умовах плазмохімічного синтезу, що полягають у підборі технологічних параметрів синтезу та стабілізатора з ряду іоногенних/неіоногенних стабілізаторів та екстрактів продуктів перероблення рослинної сировини, що забезпечують стабілізацію та контролювання ріст наночастинок; для біметалічних сполук типу «сплав» шляхом додаткового керування співвідношенням  $\langle [Ag^+/Au^{3+}]:[СТАБ] \rangle$ ; для біметалічних сполук типу « $Me_{ядро}/Me_{оболонка}$ » шляхом варіювання розміру НЧ ядра.

- розроблено теоретично обґрунтований та експериментально підтверджений науковий підхід до використання екстрактів продуктів перероблення рослинної сировини при надрідиному плазмохімічному синтезі наносистем як джерела сполук-стабілізаторів. Принцип вибору стабілізатора базується на оцінці загального вмісту фенольних сполук (ЗВФС) / загального вмісту флавоноїдів (ЗВФ) в екстрактах рослинної сировини як прогностичного та порівняльного показника розмірних параметрів (розподілення за розмірними НЧ, середній розмір НЧ) та стабільності одержуваних наносистем. Виявлено кореляцію між розмірними характеристиками наночастинок та ЗВФС/ЗВФ: збільшення кількості ЗВФС/ЗВФ обумовлює формування менших за розміром НЧ та більш стабільних дисперсій.

- здійснено аналіз впливу параметрів та умов плазмохімічного синтезу на процес формування та фізико-хімічні характеристики наносистем. Визначено, що перелік та значущість параметрів синтезу залежить від складу наносистеми. Показано, що для монометалічних дисперсій НЧ Ag та Au знижується в ряду: «тип стабілізатора» > «співвідношення  $[Me^+]:[СТАБ]$ » > «тривалість обробки розрядом плазми»; для біметалічних дисперсій НЧ типу «сплав» Ag-Au

знижується в ряду: «співвідношення  $[Ag^+/Au^{3+}]$ » > «співвідношення  $[Ag^+/Au^{3+}]:[СТАБ]$ » > «тип стабілізатора» > «тривалість обробки розрядом»; для наносистем типу «ядро-оболонка» знижується в ряду: «розмір НЧ ядра» > «тип стабілізатора ядра» > «співвідношення  $[Au_{ядра}Ag_{оболонка}]$ » > «тип стабілізатора» > «тривалість обробки розрядом».

- обґрутовано та експериментально підтверджено залежність функціональних властивостей наносистем від їх фізико-хімічних характеристик та складу. Визначено пріоритетність впливу характеристик одержаних наносистем на повноту прояву їх функціональних властивостей: антимікробні властивості – «склад наносистеми» > «дзета-потенціал» >  $d_{cp}HЧ$ ; антиоксидантні властивості – «загальний вміст поліфенольних сполук (ЗВФС) та флавоноїдів (ЗВФ) в екстрактах рослинної сировини»; каталітичні властивості – «склад наносистеми» > «розмір HЧ/розмір ядра»; оптичні властивості – «склад наносистеми» >  $d_{ядра/оболонки}HЧ$ .

- запропоновано плазмохімічний спосіб одержання нанокомпозиту титан (IV) оксиду складу  $TiO_2/Me=Ag-Au_{НЧ}$ , в якому формування наночастинок відбувається безпосередньо в результаті дії надрідинного розряду на систему складу « $(Me^+)+СТАБ/TiO_2$ » і одержаніnanoструктури представлені імпергованими НЧ на поверхні зразків титан (IV) оксиду. Доведено, що плазмохімічно одержані нанокомпозити титан (IV) оксиду складу  $TiO_2/Me=Ag-Au_{НЧ}$  проявляють виражену антимікробну дію та збільшенну фотокаталітичну активність в реакціях деструкції барвників та лікарських, ветеринарних засобів.

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

Практична значимість даної роботи не викликає сумнівів і полягає в розробці технології уніфікованого плазмохімічного одержання наносистем металів різної структурної організації з прогнозованим рівнем функціональних властивостей, що реалізована в умовах ТОВ «КНП-Технологія» (м. Дніпро).

Про практичну цінність результатів роботи свідчать: одержаний акт державної санітарно-епідеміологічної експертизи №12-2-18-2/7003; розроблена технічна документація ТУ У 20.4-44528312-001:2022 «Засіб косметичний

антисептичний. Технічні умови»; одержані 11 патентів України (8 патентів на винахід та 3 патенти на корисну модель); висновок щодо безпечності одержаних наносистем (показники токсичності, токсиколого-гігієнічні показники безпеки): звіт «ЕКОГІНТОКС» ДП «Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л.І.Медведя МОЗ України».

Результати дисертаційної роботи впроваджені в навчальний процес кафедри технології неорганічних речовин ти екології ДВНЗ УДХТУ при підготовці здобувачів освіти за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія.

## **7. Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях**

Зміст і основні результати дисертаційної роботи повною мірою висвітлені у 75 наукових працях, з них: 45 статей у наукових фахових виданнях, (з яких 23 – у фахових виданнях України, 32 – в періодичних виданнях, що індексуються наукометричною базою даних Scopus, серед яких, відповідно до класифікації Scimago Journal and Country Rank, 10 статей належать до другого квартиля (Q2), 15 статей до третього квартиля (Q3); 5 монографій у співавторстві у колективних монографіях вітчизняного видавництва; 1 розділ у монографії закордонного видавництва; 8 патентів України на винахід, 3 патенти України на корисну модель; 13 тез і текстів доповідей на міжнародних і вітчизняних конференціях (з яких 2 індексуються наукометричною базою даних Scopus).

Таким чином можна вважати, що дисертаційна робота відображення у публікаціях високого рівня, які за кількісними ознаками відповідають існуючим кваліфікаційним вимогам до докторських дисертацій.

## **8. Мова та стиль дисертації**

Дисертаційна робота написана державною мовою, поділ на розділи логічний і обґрутований. Застосована в роботі термінологія є загальновизнаною, стиль викладення результатів теоретичних і практичних

досліджень, нових наукових положень, висновків забезпечує їх сприйняття. Результати проілюстровано рисунками, фотоматеріалами та графіками.

## **9. Дискусійні положення та зауваження щодо дисертаційної роботи**

### **9.1 Ілюстративний матеріал автореферату:**

- 9.1.1 Посилання на рис. 3 в (с.15) помилкове, така позиція відсутня
- 9.1.2 Рисунки 4, 5 – не читаються
- 9.1.3 На рис. 7 титан помилково позначено як Т.
- 9.1.4 На рис.14 - в тексті останніх рядків помилково вказано  $r_{\text{ядра}}$  замість  $r_{\text{оболонки}}$
- 9.1.5 Рисунок 15 - помилково пронумеровано як «Рисунок 18», числові позначення на ньому не читаються, зображення з літерою б) - не інформативне.

### **9.2 Публікації здобувача :**

- 9.2.1 В пункті «Публікації» вказано наявність **45** статей, «...з яких **23** у фахових виданнях України, **32** – у періодичних виданнях, що індексуються наукометричною базою Scopus»
- 9.2.2 Заявлено 8 патентів України на винахід, 3 патенти України на корисну модель, тоді як у «Списку публікацій здобувача» як корисну модель позначено лише один патент (№ 59).
- 9.2.3 В публікації № 30 помилково двічі вказано її належність до фахових видань.
- 9.2.4 Посилання на один і той же журнал мали би бути однаковими - № 23 та 48, 45 та 47.

### **9.3 Стилістичні зауваження.**

- 9.3.1 Зустрічаються не зовсім вдалі конструкції, зокрема «...формування ..у водному середовищі...з водних розчинів» (с.5), «монометалічними металами» (с.32), «послідуочим» (с.15) – а мало би бути «наступним»,

«просвічуючої» та «скануючої» (с.11) - тоді як суфікси «-уч» та «-юч» не рекомендовані для вживання українським правописом та ін.

9.3.2 Досить важко сприймається текст в тому випадку, коли одне речення складається з 13 рядків та навіть 18!

#### **9.4 Методичні аспекти:**

- 9.4.1 Доцільним, на мій погляд, було би навести механізм синтезу металевих наносусpenзій – якщо однією з напівреакцій є відновлення іонів металів, то природі іншої спряженої напівреакції зовсім не приділено уваги. Крім того, необхідно пояснити природу інкорпорації НЧ золота і срібла до складу титан (IV) оксиду при синтезі нанокомпозиту в умовах дії надрідинного плазмового розряду анодного типу.
- 9.4.2 В методичній частині роботи мало би бути описано склад розчинів електролітів, з яких відновлюються іони  $\text{Ag}^+$  та  $\text{Au}^{3+}$ . Якщо стосовно аргентумвмісних розчинів вказано що це розчин нітрату срібла, то склад розчинів, які містять іони  $\text{Au}^{3+}$ , не наведено, як і склад розчинів «водний розчин прекурсорів  $[\text{Me}^+(\text{Ag}^+, \text{Au}^{3+})/(\text{СТАБ})]$ ».
- 9.4.3 Зовсім не приділено уваги способу організації біметалічних систем типу «ядро-оболонка», оскільки теза «Одержання конфігурацій біметалічних наночастинок типу «ядро-оболонка» передбачає двостадійний синтез, а саме : формування монометалічного ядра та наступну обробку системи  $[[\text{MeHЧ}_{\text{ядро}}/\text{Me}^+_{\text{оболонка}}] : [\text{СТАБ}]]$  нічого не пояснює. Дійсно, склад розчину, в чому полягає двостадійність, що передбачено наступною обробкою – залишилось таємницею.
- 9.4.4 Крім того, не надано інформацію стосовно того, яким чином відбувалось регулювання співвідношення компонентів у складі системи «сплав», що «відповідає заданому при синтезі»?

#### **9.5 Наукова новизна роботи**

Не зовсім обґрунтованими вбачаються деякі пункти наукової новизни, які декларуються здобувачем, зокрема :

- 9.5.1 Пункт №3 «Запропоновано науково-обґрунтовані принципи одержання монометалічних наносистем з керованими фізико-хімічними характеристиками в умовах плазмохімічного синтезу, що полягає у підборі технологічних параметрів та стабілізатора з ряду іоногенних/неіоногенних стабілізаторів...». А раніше це не було відомо?
- 9.5.2 Пункт №5 : «Вперше здійснено аналіз впливу параметрів та умов плазмохімічного синтезу на процес формування та фізико-хімічні характеристики наносистем»? Далі – конкретика.
- 9.5.3 Пункт №6 : «Науково обґрунтовано та експериментально підтверджено залежність функціональних властивостей наносистем від їх фізико-хімічних характеристик та складу». Невже вперше?

## **9.6 Практичне значення результатів.**

9.6.1 Враховуючи основний напрямок роботи, що направлений на розробку плазмохімічної технології одержання нанометалів, дисертанту слід було б визначити вплив параметрів формування плазмового розряду на закономірності утворення наночастинок (типів/розмір/форма електродів, різний відстані електродів в рідині та над рідинною частиною реактора). Також необхідно було розглянути процеси, що відбуваються на межі розподілу фаз та електроді, зануреному у водне середовище більш детально.

9.6.2 Не достатньо обґрунтованим є вибір стабілізаторів з відходів переробки рослинної сировини, а сам: виноград (*Vitis*), апельсин (*Citrus*), персик (*Prunus persica*), слива (*Prunus domestica*), яблуко (*Rosaceae*), банан (*Musaceae*).

9.6.3 У розділі 6 при дослідженні антиоксидантних властивостей нанодисперсій продемонстровано, що наночастинкисрібла, стабілізовані із використанням відходів рослинної сировини, проявляютьвищу в порівнянні з

чистими екстрактами антиоксидантну активність, проте не розкрито причину такого явища.

9.6.4 Не достатнім є кількість досліджень у розділі 6 при синтезі біметалічних наночастинок різної структури. Відтак, не визначено чіткої залежності параметрів «умови плазмохімічного синтезу – товщина «оболонки», що ставить під сумнів керованість процесу синтезу таких структур. Не достатнім є дослідження що підтверджують формування рівномірної структури «сплав» в даних умовах.

Відмічені недоліки не применшують теоретичної та науково-практичної цінності дисертаційної роботи.

## **10. Відповідність автореферату змісту дисертаційної роботи**

Реферат за структурою та технічним оформленням відповідає встановленим чинним вимогою. В рефераті відображені основні результати дисертаційної роботи та наукові здобутки автора. За змістом реферат ідентичний до тексту дисертаційної роботи.

## **11. Загальний висновок щодо відповідності дисертації встановленим вимогам**

Дисертаційна робота Скиби Маргарити Іванівни ««Плазмохімічне одержання функціональних моно- та біметалічних наносистем срібла і золота», є завершеною науковою працею, в якій отримано нові наукові та практичні результати щодо вирішення науково-прикладної проблеми створення фізико-хімічних основ і технології уніфікованого плазмохімічного одержання наносистем металів (Ag, Au) різної структурної організації: дисперсій монометалічних наночастинок (Ag, Au), дисперсій біметалічних наночастинок типу «сплав» (Ag-Au) та «ядро-оболонка» ( $\text{Au}_{\text{ядро}}\text{-Ag}_{\text{оболонка}}$ ,  $\text{Ag}_{\text{ядро}}\text{-Au}_{\text{оболонка}}$ ), композитів з їх використанням (нанокомпозитів титан (IV) оксиду складу  $\text{TiO}_2/\text{Me=Ag-Au}_{\text{НЧ}}$ ) з прогнозованим рівнем функціональних властивостей.

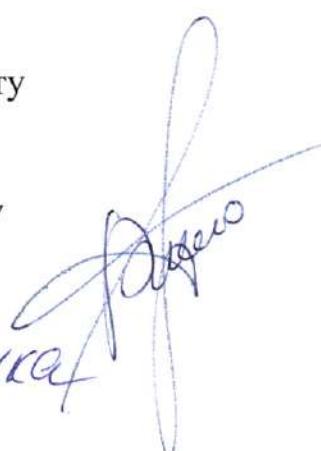
Дисертація Скиби М.І. за своєю актуальністю, науковою новизною, обґрунтованістю та достовірністю наукових положень, за отриманими новими

науково обґрунтованими результатами, висновками, практичними рекомендаціями та реалізацією сприяє вирішенню проблеми у технології неорганічних речовин (зокрема технології плазмохімічних процесів неорганічних виробництв).

Робота за своїм науковим рівнем та практичною цінністю, змістом та оформленням повністю відповідає вимогам пп. 7, 8, 9 «Порядок присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук», затвердженому Постановою Кабінету Міністрів України від 17 листопада 2021 р. № 1197 та паспорту спеціальності 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. Автор Скиба Маргарита Іванівна заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин.

Офіційний опонент:

доктор технічних наук, професор,  
директор навчально-наукового інституту  
хімічних технологій та інженерії  
Національного технічного університету  
«Харківський політехнічний інститут»



Ігор РИЩЕНКО

