

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.

Одержання наноматеріалів різної структурної організації та функціональних (спеціальних) властивостей, разом з удосконаленням і створенням нових методів їх синтезу наразі є актуальним завданням фундаментальних і прикладних наук та належить до пріоритетних напрямів розвитку науки та техніки в Україні.

Серед широкого переліку наноматеріалів особливе місце займають наносистеми благородних металів (Ag, Au): моносистеми (дисперсії наночастинок (НЧ) Ag, Au), біметалічні конфігурації (дисперсії біметалічних наночастинок (Б-НЧ) і композити на їх основі через їх використання в медичній, косметичній та харчовій промисловостях, фотоніці, мікроелектроніці, фотокаталізу тощо.

На сьогоднішній день для наноматеріалів встановлено і доведено взаємозв'язок між: «методом синтезу» – «характеристиками наносистем» – «ступенем прояву властивостей» що, як наслідок, визначає сферу їх практичного застосування. Навіть незначні зміни умов експерименту суттєво впливають на параметри наночастинок, та змінюють властивості всієї наносистеми, що ускладнює, а іноді й унеможлиблює отримання наночастинок з контрольованими властивостями.

Особливо складними та невирішеними на даний час є низка проблем, на розв'язання яких спрямовані сучасні наукові дослідження. По-перше, це уніфікація методологічних підходів та технологій для синтезу наносистем різної структурної організації: монометалічних та біметалічних наносистем

структури «сплав», «ядро-оболонка» і композитів на їх основі. По-друге, розробка технологій одержання функціональних наноматеріалів: створення наносистем напередданого складу, структури та морфології з високим рівнем функціональних властивостей (антимікробні, фотокаталітичні, антиоксидантні тощо), як ефективних матеріалів для екокаталізу, матеріалів сенсорних систем медицини та харчової промисловості, фотокаталітичних матеріалів для знешкодження токсикантів, у складі споживчих товарів (косметичних засобах та засобах лікувальної косметики).

Результати досліджень науковців свідчать про перспективність та актуальність використання плазмово-рідинних методів синтезу для розв'язання проблем створення інноваційних технологій високоефективних функціональних матеріалів з широким спектром властивостей. Не зважаючи на наявні результати фундаментальних та прикладних досліджень надрідинних плазмових розрядів, умови його формування та застосування відрізняються за широким переліком параметрів, що, як відомо, істотно впливає на характеристики та властивості одержаних наносистем. Відтак, натепер, майже відсутня систематизована та узагальнена інформація щодо уніфікованих плазмохімічних технологій одержання функціональних матеріалів різної структурної організації – монометалічних та біметалічних наносистем (дисперсій наночастинок) структури «сплав», «ядро-оболонка» і композитів на їх основі з напередзаданим рівнем функціональних властивостей, зокрема антимікробною, (фото)каталітичною, антиоксидантною тощо. Це в сукупності зумовило необхідність проведення комплексних досліджень зі створення єдиних методологічних засад, теоретичних передумов і технологічних рішень плазмохімічного одержання наносистем моно- та біметалічних благородних металів (Ag і Au) і композитів на їх основі (модифікованих нанокompозитів титану (IV) оксидом); визначення технологічних особливостей синтезу в умовах дії плазмово-рідинного розряду, встановлення функціональних властивостей наносистем різного застосування.

Таким чином, розробка фізико-хімічних основ і технології плазмохімічного синтезу наносистем, що дозволяє уніфікувати одержання

наносистем благородних металів (Ag, Au) різної структурної організації: монометалічних та біметалічних дисперсій наночастинок структури «сплав», «ядро-оболонка» і нанокомпозитів на їх основі з наперед заданим та прогнозованим рівнем функціональних властивостей, зокрема антимікробною, (фото)каталітичною, антиоксидантною активністю, є актуальною науково-практичною проблемою, що визначила направлення дисертаційної роботи.

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

Робота виконана на кафедрі технології неорганічних речовин та екології відповідно до планів науково-дослідних робіт (НДР) ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», згідно із завданнями держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України: «Одержання нанорозмірних неорганічних сполук з водних розчинів під дією контактної нерівноважної низькотемпературної плазми» (№ ДР 0114U002487; 2014-2015 рр.); «Одержання новітніх композиційних матеріалів на основі плазмохімічно синтезованих нанорозмірних металовмісних сполук» (№ ДР 0117U001162; 2017-2018 рр.); «Розробка комплексних заходів по очищенню та знезараженню питної води» (№ ДР 0116U006895; 2017-2018 рр.); «Одержання нанодисперсних металічних, металоксидних матеріалів та нанокомпозитів на їх основі природоохоронного призначення» (№ ДР 0119U002242; 2019-2021 рр.); «Розробка новітніх поліфункціональних матеріалів для очищення і знезараження питної та стічних вод» (№ ДР 0119U002000; 2019-2021 рр.); «Створення функціонально керованих металічних, металоксидних та композитних наносистем різного призначення» (№ ДР 0122U001135; 2022-2024 рр.) та кафедральних НДР (№ ДР 0111U001123; 2016-2020 рр, № ДР 0116U001712 2021-2023 рр. «Фізико-хімічні основи нових методів одержання неорганічних та гібридних матеріалів, очищення стічних вод і переробки промислових відходів тощо»).

3. Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.

Зміст дисертації М.І. Скиби викладено з урахуванням існуючих теорій фундаментальних наук та надбання практики в технології та спеціальному

обладнанні плазмохімічних процесів неорганічних виробництв. Наукові положення і висновки, що сформульовані у дисертації, є достатньо обґрунтованими, та забезпечені використанням комплексом сучасних методів аналізу наноматеріалів. Обґрунтованість наукових положень, висновків дисертації та їх достовірність також виражається у чіткості фізико-хімічних передумов, покладених в основу проведених досліджень, коректності використаних методів розрахунку, відповідності теоретичних і дослідних даних, грамотній постановці всіх експериментів, опрацюванні їх результатів, а також кореляції низки результатів із відомими літературними даними.

Кожне положення наукової новизни знайшло своє переконливе підтвердження в стійко відтворюваних достовірних результатах експериментів різного масштабу.

Перспективність використання результатів дисертаційного дослідження, зокрема розроблених способів одержання наносистем різного складу, підтверджена патентами на винахід, а також впровадженням у виробництво «КНП Технологія», одержаним актом державної санітарно-епідеміологічної експертизи №12-2-18-2/7003 та розробленою технічною документацією ТУ У 20.4-44528312-001:2022 «Засіб косметичний антисептичний. Технічні умови».

4. Структура і зміст дисертації.

Дисертаційна робота складається з анотації двома мовами, вступу, семи розділів (один з яких є оглядовим, другий методичним, інші містять результати досліджень та апробацій), висновку, списку використаних джерел та додатків. Обсяг дисертації становить 507 сторінок друкованого тексту, 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. Основний зміст дисертації викладено у вигляді аналізу інформаційних джерел, характеристики та обґрунтування методів дослідження для реалізації висунутих ідей та їх експериментальну перевірку.

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

У першому розділі проаналізовано сучасний стан одержання, сфери практичного застосування і комерціалізації наносистем благородних металів (Ag, Au) та їх біметалічних композицій на світовому та вітчизняному ринках наноматеріалів. Основна увага приділена критичному аналізу наявних технологій одержання наносистем та характеристиці фізико-хімічних параметрів одержаних наносистем різними методами синтезу. Визначено принципові недоліки відомих методів. Детально розглянуто застосування плазмово-рідинних розрядів різних типів для синтезу наносистем. Висвітлено особливий вплив конфігурацій формування плазмового розряду на одержання наносистем, їх характеристики, властивості та його перспективність. На основі приведенного аналізу літератури автором окреслені основні завдання і можливі шляхи їх вирішення.

У другому розділі представлено характеристику вихідних реагентів та матеріалів, наведено методики синтезу наносистем та дослідження їх властивостей, серед яких: абсорбційна спектроскопія, використання спектрометра Zetasizer Nano ZS, методи просвічуючої та скануючої електронної мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу, метод рідинної хромато-мас-спектрометрії та ряду спеціальних методів і комп'ютерного моделювання з використанням ліцензійних програмних пакетів HyperChem Professional 8.0, GaussView 6., MNPВЕМ MATLAB. Також висвітлено методики визначення антиоксидантної, антимікробної, (фото)каталітичної та інших активностей одержаних наносистем.

У третьому розділі представлено результати досліджень плазмохімічного одержання наносистем срібла та характеристика їх фізико-хімічних властивостей.

Встановлено основні закономірності формування монометалічних наносистем металів (Ag) – дисперсій монометалічних наночастинок у водному

середовищі надрідинним плазмовим розрядом анодного типу. Доведено, що в результаті плазмової обробки середовища « $[Me^+ (Ag^+)]/[(СТАБ/відсутність СТАБ)]$ » формуються дисперсії наночастинок металів Ag. При плазмохімічному формуванні наносистем дисперсій наночастинок металів фіксується типова стадійність процесів зародження (нуклеації) та росту наночастинок металів. Продемонстровано, що для стабілізації утворюваних НЧ в умовах плазмохімічного синтезу можуть бути використані іоногенні стабілізатори (натрій цитрат, натрій альгінат, натрій карбоксиметилцелюлоза (КМЦ)), неіоногенні (полівініловий спирт (ПВП), полівінілпіролідон (ПВП)), неіоногенні поверхнево-активні речовини: полісорбати Tween-80, Tween-20, трет-октилфеніловий 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 реагенти з ряду досліджуваних стабілізаторів та екстрактів продуктів перероблення рослинної сировини не чинять додатковий внесок у відновлення Ag^+ (для систем « $(Ag^+)+відсутність (СТАБ)$ ») константа швидкості формування НЧ становить $k=0,4\div 0,43 \text{ хв}^{-1}$ ($R^2=0,98$); для системи « $(Ag^+)+(СТАБ-іоногенного/неіоногенного \text{ типу, екстракти перероблення рослинної сировини})$ » $k= 0,5-0,63 \text{ хв}^{-1}$ ($R^2=0,98$).

Показано, що перелік та значущість параметрів, які визначають фізико-хімічні характеристики наносистем під час плазмохімічного синтезу залежить від їх складу та типу стабілізатора. Розроблено науково-обґрунтований підхід до контрольованого одержання наносистем, який полягає у визначенні технологічних параметрів синтезу та виборі стабілізатора з ряду іоногенних/неіоногенних стабілізаторів та продуктів перероблення рослинної сировини (за показником ЗВФС та/або ЗВФ у екстрактах рослинної сировини), які забезпечують стабілізацію та контрольований ріст наночастинок. Показано, що застосування стабілізаторів певного типу дозволяє одержувати стабільні дисперсії наночастинок срібла з наступними характеристиками: індекс полідисперсності 0,2–0,4; $\lambda = 389-415 \text{ нм}$; $d_{cp} = 10-35 \text{ нм}$.

У четвертому розділі представлено результати досліджень плазмохімічного одержання наносистем золота та характеристика їх фізико-хімічних властивостей.

На підставі даних досліджень, аналогічних методології досліджень наносистем срібла, було встановлено, що загальні закономірності формування дисперсій наночастинок золота в умовах обробки розрядом плазми узгоджуються з тими, що виявлені для наносистем срібла. В результаті плазмової обробки середовища « (Au^{3+}) +стабілізатор (СТАБ)», « (Au^{3+}) /відсутність СТАБ» формуються дисперсії наночастинок металів золота. Як реагенти-стабілізатори наночастинок також були використані іоногенні/неіоногенні стабілізатори та продукти перероблення рослинної сировини: виноград (*Vitis*), апельсин (*Citrus*), яблуко (*Rosaceae*), банан (*Musaceae*). Встановлено, що критеріальні фактори, які впливають на формування, стабілізацію та характеристики наносистем золота при одержанні надрідинним плазмовим розрядом анодного типу при введенні стабілізаторів різних типів подібні тим, що були отримані для дисперсій наночастинок срібла.

Для групи іоногенних/неіоногенних стабілізаторів критеріальними є наступні фактори, що знижується в ряду: «тип стабілізатора» > «співвідношення $X_{[Au^{3+}]/[СТАБ]}$ » > «тривалість дії розряду плазми». Для групи стабілізаторів з ряду продуктів перероблення рослинної сировини винограду (*Vitis*), апельсину (*Citrus*), яблука (*Rosaceae*), банану (*Musaceae*) (підтверджено прогностичність показника загального вмісту поліфенольних сполук (ЗВФС/ЗВФ) як джерела сполук-стабілізаторів, що обумовлюють контроль росту НЧ та їх стабілізацію (середній розмір утворюваних НЧ 20,0–80,0 нм, ПД 0,27–0,5, дзета-потенціал від –20,0 до –27,0 мВ; ефективність дії досліджуваної сировини зменшується в ряду: виноград (*Vitis*) > апельсин (*Citrus*) > яблуко (*Rosaceae*) > банан (*Musaceae*), що корелює зі зменшенням екстрагованої кількості ЗВФ).

П'ятий розділ присвячено дослідженню плазмохімічного одержання та характеризації біметалічних наносистем благородних металів – дисперсій біметалічних наночастинок срібла Ag та золота Au конфігурацій типу «сплав»

(Ag-Au) та «ядро-оболонка» ($Au_{\text{ядро}}Ag_{\text{оболонка}}$, $Ag_{\text{ядро}}Au_{\text{оболонка}}$) надрідинним плазмовим розрядом анодного типу та встановлено параметри, що впливають на їх формування, стабілізацію та характеристики утворюваних наночастинок.

Доведено, що одержання конфігурацій біметалічних наночастинок типу «сплав» є подібними до одержання монометалічних наночастинок металів. Результатом обробки «водний розчин прекурсорів $[Me^+ (Ag^+, Au^{3+})/(СТАБ)]$ » є формування наночастинок, у яких метал знаходиться у нанорозмірному стані біметалічних композицій типу «сплав» Ag-Au. В той час як одержання конфігурацій біметалічних наночастинок типу «ядро-оболонка» ($Au_{\text{ядро}}Ag_{\text{оболонка}}$, $Ag_{\text{ядро}}Au_{\text{оболонка}}$) відрізняється від вище одержуваних і передбачає двостадійний синтез, а саме: формування монометалічного ядра та наступну обробку системи « $[MeHЧ_{\text{ядро}}/Me^+_{\text{оболонки}}]:[СТАБ]$ ». Встановлено, що розмір утворюваних Б-НЧ типу «ядро-оболонка» залежить від початкового розміру ядра НЧ і збільшується після формування оболонки ($r = r_{\text{ядро}} + r_{\text{обол}}$), а товщина оболонки може контролюватись від 10 нм до 70 нм шляхом збільшення концентрації Ag^+ або Au^{3+} .

Встановлена наступна значущість факторів, що впливає на формування, стабілізацію та характеристики біметалічних наносистем при одержанні надрідинним плазмовим розрядом при введенні стабілізаторів різних типів: для біметалічних наносистем типу «сплав» Ag-Au – «співвідношення $[Ag^+/Au^{3+}]$ (Ag:Au (5:1), Ag:Au (1:1), Ag:Au (1:5))» > «співвідношення $[Ag^+/Au^{3+}]:[СТАБ]$ » > «тип стабілізатора» > « $\tau_{\text{обр}}$ КНП»; для наносистем «ядро-оболонка» ($Au_{\text{ядро}}Ag_{\text{оболонка}}$) – «розмір НЧ ядра» > «тип стабілізатора НЧ ядра» > «співвідношення $[Au_{\text{ядро}}/Ag_{\text{оболонка}}]$ » > «тип стабілізатора при формуванні оболонки» > « $\tau_{\text{обр}}$ КНП».

Одержано стабільні дисперсії наночастинок з наступними характеристиками: Б-НЧ типу «сплав» – ПД=0,38–0,42, $\lambda = 435\text{--}520$ нм, $d_{\text{ср}} = 20\text{--}85$ нм; Б-НЧ типу «ядро-оболонка» ($Au_{\text{ядро}}/Ag_{\text{оболонка}}$ або $Ag_{\text{ядро}}/Au_{\text{оболонка}}$) – ПД=0,38–0,42, $\lambda = 450\text{--}540$ нм; $d_{\text{ср}}(\text{ядро}+\text{обол}) = 20\text{--}85$ нм.

Шостий розділ присвячено визначенню функціональній властивостей одержаних наносистем – антибактеріальним, (фото)каталітичним, антиоксидантним, оптичним тощо.

Спостерігається виражена антимікробна дія до грам-негативних штамів *E. coli* та *P. Aeruginosa* та грам-позитивного штаму *S. aureus*, антифунгіцидна дія до *C. albicans*. Встановлено, що інтенсивність прояву антимікробних властивостей залежить від складу дисперсій НЧ і знижується в ряду: $Ag \geq Au_{\text{ядро}} Ag_{\text{оболонка}} > Au-Ag_{\text{сплав}} > Au$; залежність від типу стабілізатора і знижується в ряду: $Ag_{\text{цит}} \geq Ag_{\text{виноград (Vitis)}} > Ag_{\text{кмц}} > Ag_{\text{альг}} \geq Ag_{\text{ПВП}} \geq Ag_{\text{ПВС}} > Ag_{\text{Tween}}$. Проведено дослідження антимікробної 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/см³. Показано, що антиоксидантна активність плазмохімічно одержаних наносистем із застосуванням вторинної рослинної сировини корелює з загальним вмістом поліфенольних сполук (ЗВФС), флавоноїдів (ЗВФ) та антиоксидантною активністю індивідуальних поліфенольних сполук екстрактів і зменшується в ряду: НЧ/виноград (*Vitis*) > НЧ/апельсин (*Citrus*) > НЧ/персик (*Prunus persica*) > НЧ/слива (*Prunus domestica*) > НЧ/яблуко (*Rosaceae*) > НЧ/банан (*Musaceae*).

Виявлено каталітичну активність НЧ до відновлення органічних сполук ряду: нітрофеноли (4-нітрофенол, 2-нітрофенол), індикатори/барвники (метиленовий синій, метилоранж, індигокармін (Е 132), барвник Е 124 (Понсо 4R)) за присутності відновника натрій боргідрату залежить від складу наносистем (НЧ) і знижується в ряду (за константою швидкості): $Au/Ag_{\text{ядро-оболонка}} > Au/Ag_{\text{сплав}} > Au > Ag$.

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 – «склад наносистеми» > «розмір $HЧ$ /розмір ядра»; оптичні – «склад наносистеми» > « $d_{ядра/оболонки}HЧ$ ».

У сьомому розділі продемонстровано використання плазмохімічно одержаних наносистем з визначеними функціональними активностями 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. В цілому за змістом дисертація є завершеною роботою, яка забезпечує суттєвий внесок у теоретичну складову науки та практику технології неорганічних речовин (технологія плазмохімічних процесів неорганічних виробництв).

Тема та зміст дисертації відповідають паспорту спеціальності 05.17.01 – технологія неорганічних речовин.

Розглянувши звіт перевірки на плагіат, рецензенти дійшли висновку, що дисертаційна робота Скиби Маргарити Іванівни є результатом самостійних досліджень здобувача і не містить елементів плагіату 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

Скибою М.І 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 $d_{cp} = 2-5$ нм, індексом полідисперсності (ПД) $0,2-0,25$, фазою коливань кількісного виходу наночастинок та подальшим їх ростом.

Автором вперше за допомогою комплексу сучасних фізико-хімічних методів аналізу доведено ефективність використання плазмового надрідинного розряду анодного типу для одержання стабільних моно- та біметалічних дисперсій благородних металів з контрольованими фізико-хімічними характеристиками (d_{cp} , ПД, дзета-потенціал). Для монометалічних наносистем срібла – помірнодисперсні (ПД= $0,2-0,4$) частинки сферичної форми з $\lambda = 389-415$ нм, середнім розміром НЧ $d_{cp} = 10-35$ нм, дзета-потенціал – $22-45$ мВ; для НЧ золота – помірнодисперсні (ПД = $0,25-0,35$) частинки сферичної форми з $\lambda = 535-860$ нм, середнім розміром НЧ $d_{cp} = 32-85$ нм, дзета-потенціал $(-32,0)-(-41,8)$ мВ; для біметалічних НЧ типу «сплав» – помірно дисперсні (ПД = $0,38-0,42$) з $\lambda = 435-520$ нм, середнім розміром НЧ $d_{cp} = 20-85$ нм, дзета-потенціал $-41,8$ мВ; для біметалічних НЧ типу «ядро-оболонка» ($Au_{\text{ядро}}/Ag_{\text{оболонка}}$ або $Ag_{\text{ядро}}/Au_{\text{оболонка}}$) помірнодисперсні (ПД= $0,38-0,42$) частинки сферичної форми з $\lambda = 450-540$ нм; середнім розміром НЧ $d_{cp} (\text{ядро+обол}) = 20-85$ нм, дзета-потенціал $-41,8$ мВ.

Скибою М.І. 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 контрольований ріст наночастинок; для біметалічних сполук типу «сплав» шляхом додаткового керування співвідношенням $\langle [Ag^+/Au^{3+}]:[СТАБ] \rangle$; для біметалічних сполук типу $\langle Me_{\text{ядро}}/Me_{\text{оболонка}} \rangle$ шляхом варіювання розміру НЧ ядра.

Автором вперше 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.

Скибою М.І. вперше 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 $[Au_{\text{ядро}}Ag_{\text{оболонка}}]$ »* *«тип стабілізатора»* *«тривалість обробки розрядом»*.

Автором обґрунтовано 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»> « $d_{cp}НЧ$ »; антиоксидантні властивості – «загальний вміст поліфенольних сполук (ЗВФС) та флавоноїдів (ЗВФ) в екстрактах рослинної сировини»; каталітичні властивості – «склад наносистеми» > «розмір $НЧ$ /розмір ядра»; оптичні властивості – «склад наносистеми» > « $d_{ядра/оболонки}НЧ$ ».

Вперше запропоновано плазмохімічний спосіб одержання нанокompозиту титан (IV) оксиду складу $TiO_2/Me=Ag-Au_{нч}$, в якому формування наночастинок відбувається безпосередньо в результаті дії надрідинного розряду на систему складу « $(Me^+)+СТАБ)/TiO_2$ ». Доведено, що плазмохімічно одержані нанокompозити титану (IV) оксиду складу $TiO_2/Me=Ag-Au_{нч}$ проявляють виражену антимікробну дію та збільшену фотокаталітичну активність в реакціях деструкції барвників та лікарських, ветеринарних засобів.

6. Практичне значення одержаних результатів

Отримані в роботі результати є важливими з прикладної точки зору. Зокрема, розроблено та впроваджено способи одержання наносистем благородних металів: монометалічних дисперсій наночастинок Ag, Au та їх біметалічних композицій «срібло/золото» типів «сплав», «ядро-оболонка» і композитів напівпровідникових наноструктур в умовах дії надрідинного плазмового розряду анодного типу із контрольованими фізико-хімічними властивостями. Розроблена технологія уніфікованого плазмохімічного одержання наносистем металів різної структурної організації з прогнозованим рівнем функціональних властивостей реалізована в умовах ТОВ «КНП-Технологія» (м. Дніпро).

На основі розробленого способу одержання наносистем реалізовано уніфікований короткотривалий одно- та двостадійний процес синтезу наночастинок Ag, Au та їх біметалічних композицій «срібло/золото» типів: «сплав», «ядро-оболонка» і композитів (напівпровідникових наноструктур) з низкою іоногенних/неіоногенних стабілізаторів та екстрактів продуктів

перероблення рослинної сировини, що максимально розширив сферу практичного використання наносистем.

Запропонований широкий ряд стабілізаторів наносистем Ag і Au дозволяє одержувати стабільні НЧ з контрольованими/прогнозованими функціональними властивостями (антибактеріальні, каталітичні, антиоксидантні тощо) для подальшого практичного застосування як активних компонентів лікувальної косметики, в технологіях очищення та знезараження водних середовищ різного складу, як агентів діагностики в медичній галузі тощо.

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 апробовано та впроваджено на вітчизняних підприємствах ТОВ «КНП-Технологія» (м. Дніпро), ТОВ «Луکیلук» (м. Київ), ТОВ «Лак-Санте» (м. Київ), ТОВ «Агроперемога-2000» (м. Дніпро), ТОВ «Дніпроолія» (м. Дніпро), ТОВ «Бердянський м'ясокомбінат» (м. Бердянськ), ТОВ «ФЛЮІД МЕНЕДЖМЕНТ СІСТЕМС» (м. Київ), ТОВ «Бердянський м'ясокомбінат» (м. Бердянськ)).

7. Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях

Основні результати дисертаційної роботи опубліковано в 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).

Аналіз друкованих праць дозволяє зробити висновок, що основні результати праці викладено повністю.

8. Мова та стиль дисертації

Дисертаційна робота написана державною мовою, поділ на розділи логічний і обґрунтований. Застосована в роботі термінологія є загально визнаною, 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

1. В літературному огляді (розділ 1) недостатньо приділено уваги сучасним досягненням в області синтезу біметалічних наночастинок типу «сплав» та типу «ядро-оболонка», особливостям їх одержання тощо. Також в постановці завдань не обґрунтовано необхідність одержання біметалічних наночастинок та чому саме таких типів.

2. В Розділі 2 (пункт 2.2.2) недостатньо детально представлені методики синтезу біметалічних наносистем.

3. В роботі приділено велику увагу вибору стабілізатору різних типів для стабілізації дисперсій наночастинок металів, але не висвітлено механізм стабілізації використовуваних різних представників стабілізаторів при їх формуванні. Також бажано було б провести аналіз властивостей отриманих наносистем в залежності від таких параметрів як типи електродів для плазмового розряду, відстані між електродами в рідині та надрідинній частині реактора і т.д.

4. Чим пояснюється характер залежностей, що наведені на рисунку 3.45? Адже оптичні спектри для дисперсій, зокрема для напівпровідника TiO_2 , мають дещо інших характер.

5. Не зовсім зрозуміло представлення результатів щодо створення нанокompозиту титану (IV) оксиду з наночастинками срібла у розділі, що присвячений плазмохімічному методу одержання наносистем срібла.

6. З Таблиць 3.15 та 4.7 не зовсім зрозуміло де значення $d_{\text{ср}}$, що отримані СЕМ, а де що одержані ПЕМ.

7. Розділ 5, в якому представлено одержання біметалічних сполук різного складу, потребує більш детального вивчення закономірностей формування структур типу «сплав» та «ядро-оболонка» з більш ретельним вивченням структур утворюваних в результаті синтезу із використанням різних типів стабілізаторів. Відомо, що тип стабілізатора та зміна ядра в структурах при формування $\text{Au}_{\text{ядро}}\text{-Ag}_{\text{оболонка}}$, $\text{Ag}_{\text{ядро}}\text{-Au}_{\text{оболонка}}$ обумовлює формування різних структур (іноді з поруватою оболонкою, іноді з «порожнистою» структурою в середині), тому не достатнім є дослідження біметалічної структури наносистем лише за зміною спектрів та даних ПЕМ.

8. Основний фокус дослідження щодо функціональних властивостей приділено вивченню антимікробним характеристикам, що і так добре вивчені для наносистем. Більш доцільно було б детально дослідити і інші властивості наносистем, що представлені в роботі ((фото)каталітичні, антиоксидантні тощо).

9. У загальних висновках, а саме в 7 та 8 висновках необхідно було б більш конкретно представити для яких саме благородних матеріалів та композитів розроблено принципів технологічні схеми їх одержання. У висновку 10 зазначено «Розроблені та впроваджені склади і технологія виготовлення косметичних засобів» – можливо розроблені та впроваджені рецептури?

10. Деякі скорочення не зовсім коректні та деякою мірою заплутують, наприклад, СТАБ (схожий з назвою з іншим стабілізатором – цетилтриметиламмоний бромід – СТАВ); не зовсім коректні терміни – питома поверхня або площа поверхні («...питомої поверхні модифікованих зразків свідчить, що площа поверхні...» стор. 253) замість більш коректного – питома площа поверхні; на підписі до рисунку 3.12 зазначено, що наведено

«...рентгеноструктурний аналіз твердої фази після зберігання для різних концентрацій...», що є не зовсім коректно; не вдалі назви для підпису деяких рисунків «Залежність зміни спектрів...», «Зміна спектрів...»; не зовсім вдала назва 7 розділу; зустрічаються незначні опечатки – по тексту опис табл. 4.4, а таблиця 4.5 тощо.

10. Відповідність автореферату змісту дисертаційної роботи

Реферат за структурою та технічним оформленням відповідає встановленим чинним вимогам 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» ($Au_{\text{ядро}}-Ag_{\text{оболонка}}$, $Ag_{\text{ядро}}-Au_{\text{оболонка}}$), композитів з їх використанням (нанокompозитів з титану (IV) оксидом складу $TiO_2/Me=Ag-Au_{\text{НЧ}}$) з прогнозованим рівнем функціональних властивостей (зокрема антимикробною, (фото)каталітичною, антиоксидантною тощо).

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.

Завідувач кафедри технології
неорганічних речовин, водоочищення
та загальної хімічної технології
КПІ ім. Ігоря Сікорського
д.т.н., професор



підпис гр. Тетяна ДОНЦОВА
ЗАСВІДЧУЮ
Відділ кадрів
 (Т. Киба)
підпис пр-ще

*Відрект кадрів 04.05.2023р.
до списку Д 08 078.02*



Відділ секретаря М.Ф. Македонська Н.П.