

ВІДГУК
офіційного опонента на дисертаційну роботу
СКИБИ Маргарити Іванівни
«ПЛАЗМОХІМІЧНЕ ОДЕРЖАННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ
МОНО- ТА БІМЕТАЛІЧНИХ НАНОСИСТЕМ СРІБЛА І ЗОЛОТА»,
поданої на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук
за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин
16 – Хімічна та біоінженерія

Актуальність теми дисертаційної роботи.

Наноматеріалам і нанокомпозитам на їх основі притаманні унікальні властивості, які зумовлюють перспективи їх широкого застосування у найрізноманітніших галузях. Саме тому удосконалення та створення нових методів їх синтезу належить до актуальних завдань фундаментальної, а відтак, і прикладної наук, що забезпечило їм гідне місце серед пріоритетних напрямків розвитку науки і техніки в Україні.

Серед величезної кількості різноманітних за складом наночастинок вельми популярними стали наночастинки та нанокомпозити на основі срібла та золота, які самі володіють цілим комплексом специфічних фізико-хімічних властивостей, що спричинило значний попит на них на світовому ринку. Назараз чітко встановлено залежність структури, дисперсності, морфології і, як наслідок, комплексу властивостей наноматеріалів, їх від методу їх синтезу. Що вищий рівень функціональних властивостей наноматеріалів, зокрема, різної структурної організації (монометалічних, біметалічних, нанокомпозитів), то ширша сфера їх застосування як фотокаталізаторів, антимікробних та антиоксидантних засобів, матеріалів для сенсорних систем тощо. Варто додати, що наноматеріали дедалі більше застосовують у різноманітних технологіях, які застосовують в оборонній промисловості розвинених країнах світу та в Україні.

Серед великої кількості різноманітних процесів синтезу наноматеріалів, що

здійснюють за принципово різними за фізико-хімічною суттю методами, суттєвими перевагами володіють плазмово-рідинні, які своєю чергою охоплюють низку варіантів технологічного оформлення. Однак систематизації інформації щодо плазмохімічних технологій синтезу вказаних вище структур практично немає. Тому розроблення фізико-хімічних основ і технології плазмохімічного синтезу наносистем на основі шляхетних металів (золота та срібла) з різною структурною організацією (монометалевих дисперсій, типу «сплав», «ядро-оболонка», нанокомпозитів) із наперед заданими властивостями є вельми важливими та актуальними.

Тематика дисертаційної роботи відповідає науковому напрямку кафедри технології неорганічних речовин та екології та планам науково-дослідних робіт ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», а наукові дослідження, що склали предмет дисертаційної роботи, виконувались в межах держбюджетних 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 Oil 7U001162; 2017-2018 рр.); «Розробка комплексних заходів по очищенню та знезараженню питної води» (№ ДР0116Ш06895; 2017-2018рр.); «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»).

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, їхня достовірність і новизна.

Під час виконання дисертаційної роботи здобувачка отримала нові науково обґрунтовані теоретичні і експериментальні результати у сфері технології наносистем з різною структурною організацією (монометалічних, біметалічних, нанокомпозитів), на підставі яких розробила плазмохімічну технологію їх контрольованого синтезу, яка забезпечує формування заданого комплексу їх властивостей.

Робота Маргарити Скиби ґрунтується на всебічному дослідженні впливу параметрів синтезу наноматеріалів на їх фракційний склад, значення ζ -потенціалу, схильність до агрегатації, антимікробні, антиоксидантні, фотокаталітичні тощо властивості. Застосування під час виконання досліджень сучасних хімічних і фізико-хімічних (інструментальних) методів аналізу (УФ- та ІЧ-спектроскопія, потенціометрія, циклічна вольтамперометрія, методи динамічного розсіювання світла, просвічуючої та скануючої електронної мікроскопії, рентгенофазового, рентгеноструктурного, елементного аналізів, хроматографії, спектрофотометрії, хромато-мас-спектрометрії), виконані системні експериментальні дослідження, а також узагальнення результатів експериментальних досліджень дало змогу дисертантці одержати нові важливі наукові положення, що не суперечать загальновідомим науковим положенням, сформулювати обґрунтовані висновки та рекомендації. Новизна роботи підтверджується 11-ма патентами України, в тому числі 8 – на винахід і 3 – на корисну модель.

Отримані в дисертаційній роботі результати коректно оброблено, на підставі чого сформульовано чіткі висновки.

Наукова новизна. Дисертантка розвинула наукові уявлення про механізми та особливості формування наносистем плазмонних металів Ag та Au різної конфігурації під дією плазмового надрідинного розряду анодного

типу. Автором вперше: теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено наявність у механізмі утворення наносистем стадії монодисперсного стану з подальшим їх ростом; доведено ефективність використання плазмового надрідинного розряду для одержання наносистем плазмонних металів; встановлено роль реагентів-стабілізаторів у контролі морфології, дисперсності та забезпеченні заданих властивостей наносистем; проаналізовано вплив параметрів та умов плазмохімічного синтезу на формування та характеристики наносистем; визначено пріоритетність характеристик одержаних наносистем для прояву функціональних властивостей (антимікробних, антиоксидантних, каталітичних); показано ефективність плазмохімічного одержання метал-напівпровідникових наноструктур $Me_xO_y=TiO_2$ з моно- та біметалічними нанометалами різного складу та конфігурацій; зокрема, встановлено, що модифікування індивідуальної фази носія TiO_2 забезпечує суттєве збільшення фото каталітичної активності наносистем до барвників та антибіотиків; визначено пріоритетність характеристик одержаних напівпровідникових наноструктур $Me_xO_y=TiO_2$ з моно- та біметалічними нанометалами різного складу та конфігурацій для прояву фотокаталітичних властивостей.

Практичне значення дисертаційної роботи полягає у розробленні та впровадженні плазмохімічної технології одержання наносистем плазмонних металів монometалічних наночастинок Ag, Au та їх біметалічних композицій; розробленні способу здійснення короткотривалого процесу синтезу наносистем без застосування додаткових реагентів-відновників. Авторкою підтверджено доцільність застосування широкого ряду реагентів-стабілізаторів наносистем Ag і Au, що дало змогу одержати стабільні НЧ з контрольованими функціональними властивостями; одержано наносистеми плазмонних металів з контрольованими фізико-хімічними характеристиками НЧ срібла, золота біметалічних НЧ Au-Ag типу «сплав», « $Au_{\text{ядро}}/Ag_{\text{оболонка}}$ »; розроблено технологічну схему виробництва наносистем різного складу, яка реалізована на

виробництві ТОВ КНП-Технологія та ТОВ «РІДМЕДСИНТЕЗ». Розроблено та впроваджено склади і технологію виготовлення косметичних засобів з нанометалами з антимікробними/антиоксидантними властивостями (ТОВ «Луки-лук» (м. Київ)); розроблена технічна документація ТУ У 20.4-44528312-001:2022 «Засіб косметичний антисептичний; ТУ У 20.4-43561280-004:2020 «Засіб косметичний комплексної дії з наносріблом. Технічні умови». Одержано акти державної санітарно-епідеміологічної експертизи №12-2-18-2/7003. Сенсорні властивості наносистем металів апробовано для визначення пестицидів в агропродукції та інших речовинах, що підлягають визначенню та контролю у харчовій продукції (ТОВ «Агроперемога» (м. Дніпро), ТОВ «Дніпролія» (м. Дніпро), фотокаталітичного розкладання фармацевтичних речовин та барвників ТОВ «ФЛЮЇД МЕНЕДЖМЕНТ СИСТЕМС» (м. Київ); вони довели високу ефективність застосування як функціональних матеріалів.

Розроблені наукові та фізико-хімічні основи технології плазмохімічного одержання наносистем застосовано при розробці та впровадженні отримання наноматеріалів на ТОВ КНП-Технологія, на ТОВ «ФЛЮЇД МЕНЕДЖМЕНТ СИСТЕМС» (м. Київ), ТОВ «Луки-лук» (м. Київ), ТОВ «Агроперемога» (м. Дніпро), ТОВ «Дніпролія» (м. Дніпро), ТОВ «РІДМЕДСИНТЕЗ».

Результати дисертаційної роботи використовуються в навчальному процесі кафедри технології неорганічних речовин та екології ДВНЗ УДХТУ при підготовці бакалаврів та магістрів за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія».

Повнота викладу основних положень дисертації в опублікованих працях. За результатами дисертаційного дослідження Скиба М.І. опублікувала 75 наукових праць, у тому числі: 45 статей у наукових фахових виданнях (з яких 23 – у фахових виданнях України, 32 в періодичних виданнях, що індексуються наукометричною базою даних Scopus (10 статей належать до квартиля Q2, 15 – Q3), 5 монографій у співавторстві; 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).

Результати досліджень з кожного розділу експериментальної частини достатньо повно висвітлені у фахових наукових виданнях. Публікації та автореферат відображають основний зміст роботи.

Оцінка змісту дисертації.

Дисертація складається з анотації двома мовами, вступу, 7 розділів, висновку, списку використаних джерел (517 найменувань) та додатків. Повний обсяг дисертації 507 стор. друкованого тексту, основного тексту – 394 стор., містить 114 рисунків, 89 таблиць та 5 додатків 935 сторінок).

Окремі розділи структуровані, наприкінці кожного розділу наведено висновки та перелік друкованих праць, в яких опубліковано відповідні результати.

У **вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційного дослідження, сформульовано мету та завдання дисертації, наведено зв'язок з державними науковими програмами, висвітлено наукову та практичну цінність роботи, наведено загальну характеристику роботи, деталізовано особистий внесок здобувача.

У **першому розділі** наведено ґрунтовний аналіз науково-технічної та патентної літератури, зокрема проаналізовано основні тенденції та сучасний стан в наноіндустрії, комерціалізації наносистем шляхетних металів та їх наноконпозицій. Наведено порівняльну характеристику методів синтезу наночастинок та показано перспективність плазмово-рідинного методу синтезу НЧ із заданими властивостями. Наприкінці розділу сформульовано постановку задач дисертаційного дослідження.

У **другому розділі дисертації** подано характеристики прекурсорів та матеріалів, методики синтезу наносистем, аналізу реакційних середовищ, та дослідження властивостей наносистем як антиоксидантів, антимікробних агентів та фотокаталізаторів.

У третьому розділі наведено результати досліджень плазмохімічного синтезу монометалічних наносистем срібла та їх характеристики, а саме: аналіз змін смуг локалізованого поверхневого плазмонного резонансу (ЛППР) металу у спектрах поглинання; середній розмір наночастинок, розподіл за розміром, геометрична форма, стабільність тощо. Дослідження проводили у двох водних системах: без та за присутності стабілізатора (натрію цитрат, натрію альгінат, КМЦ, ПВС, ПВП, ПАР, а також жмихи плодово-ягідних відходів).

Виявлено загальні закономірності процесів: під час дії надрідинного розряду анодного типу на системи обох типів формуються наносистеми срібла; формування НЧ відбувається постадійно – нуклеація, утворення НЧ, їх подальший ріст. Водночас виявлено, що системи синтезовані без та за присутності стабілізаторів характеризуються різними розмірами, дисперсністю та стабільністю.

Особливу увагу було зосереджено на маловивченій стадії – кластероутворення, чому присвячено комплекс теоретичних та експериментальних досліджень. Зокрема встановлено, що за присутності стабілізаторів перетворення кластерів відбуваються повільніше; їх наявність визначає розмір кластерів і подальший ріст НЧ. Наявність стабілізатора забезпечує керованість росту та стабільність НЧ, а відтак і стабільних наносистем.

Встановлено, що для обох наносистем ступінь утворення наночастинок має екстремальний характер, а застосування різних типів стабілізаторів дає змогу контролювати розмірні характеристики наночастинок та забезпечує їх монодисперсність з формуванням стабільних наносистем по завершенню синтезу. Встановлено значущість факторів для синтетичних органічних і неорганічних сполук як стабілізаторів для забезпечення певних властивостей НЧ. Показано ефективність застосування жмихів як стабілізаторів НЧ, що зумовлено екстракцією поліфенолів.

Встановлено оптимальний режим плазмохімічного синтезу НЧ: тиск, сила

струму концентрація стабілізатора та його співвідношення з прекурсором.

Досліджено одержання композитного матеріалу – оксиду титану, модифікованого наносріблом, та його фотокаталітичні властивості.

У **четвертому розділі** подано результати досліджень плазмохімічного одержання та монометалічних наносистем золота та їх характеристику. Методика досліджень була аналогічною, як і для срібла. Як і для НЧ срібла, для золота характерна стадійність росту НЧ, зокрема, стадія кластероутворення, а перебіг процесу та характеристики НЧЗ також залежать від присутності в системі стабілізаторів.

Встановлено, що, на відміну від наносистем срібла, наносистеми золота, синтезовані без стабілізатора, агрегативно стійкіші, що зумовлено адсорбцією гідроксильних груп на поверхнях Au НЧ та електростатичним ефектом. Ріст наночастинок із моночастинок за присутності стабілізаторів сприяє формуванню наносистем з меншим, порівняно з нестабілізованими, середнім розміром.

Для систем «Au³⁺/відсутність СТАБ» виявлено формування додаткових піків в довгохвильовій області без змін інтенсивності поглинання, що спричинено агрегацією наночастинок. Але застосування стабілізатора дає змогу контролювати розмірні характеристики наночастинок у процесі їх синтезу та забезпечує їх стабільність.

На підставі встановлених технологічних параметрів синтезовано наносистеми з різними типами стабілізаторів з контрольованими фізико-хімічними характеристиками.

Одержано метал-напівпровідникові наноструктури оксиду титану, модифікованого нанозолотом та визначено їх характеристики.

У **п'ятому розділі** наведено результати досліджень плазмохімічного одержання та характеристики біметалічних наносистем плазмонних металів (Ag та Au). Досліджено головні закономірності формування біметалічних композицій срібла і золота конфігурацій типу «сплав» (Ag-Au) та «ядро-

оболонка» ($Au_{\text{ядро}}Ag_{\text{оболонка}}$, $Ag_{\text{ядро}}Au_{\text{оболонка}}$) під дією плазмового розряду, а також встановлено чинники, що впливають на їх формування, стабілізацію та характеристики.

Виявлено, що формування біметалічних структур типу сплав подібне до одержання монометалічних наносистем. Одержання конфігурацій біметалічних структур типу «ядро-оболонка» ($Au_{\text{ядро}}Ag_{\text{оболонка}}$, $Ag_{\text{ядро}}Au_{\text{оболонка}}$) відрізняється від вище описаних: воно відбувається як двостадійний процес. Як наслідок формуються наносистеми, у яких метал перебуває у нанорозмірному стані біметалічних композицій типу «ядро-оболонка».

Наносистемам типу «сплав» (НЧ Ag/Au) притаманний один максимум смуги ЛППР, розташований між максимумами смуг нанорозмірних моно металів. У наночастинок Б-НЧ типу «сплав» розмір залежить від відношення металів: при переважанні вмісту срібла розмірні характеристики близькі до монометалічного срібла, а при переважанні золота – моносистем золота.

В одержаних наночастинках максимум смуги ЛППР розташована біля смуг індивідуальних металів, які утворюють «оболонку», а поглинання «ядра» екранується поглинанням зовнішнього шару після закінчення формування оболонки. Встановлено, що розмір утворюваних НЧ типу «ядро-оболонка» залежить від початкового розміру ядра НЧ і збільшується після формування оболонки. Досліджено чинники/параметри, що впливають на формування, стабілізацію та характеристики наночастинок сплаву при одержанні надрідинним плазмовим розрядом катодного типу.

Встановлено значимість факторів, що впливають на формування, стабілізацію та характеристики (середній розмір НЧ, полідисперсність, дзета потенціал) біметалічних наносистем типу сплав Ag-Au та «ядро-оболонка».

Результати досліджень функціональних властивостей моно- та біметалічних наносистем та композитів подано у **шостому розділі**. Зокрема, досліджено антимікробні властивості наносистем срібла, золота, їх біметалічних композицій та композитів щодо грам-позитивних та грам-

негативних штамів бактерій. З'ясовано, що антимікробні властивості залежать від складу наносистеми і послаблюються в ряду $\text{AgНЧ} \geq \text{Au}_{\text{ядро}}\text{Ag}_{\text{оболонка}} > \text{Au-Ag}_{\text{сплав}} > \text{AuНЧ}$. Це підтверджує, що антимікробна дія головно зумовлена вивільненням іонів срібла. Тому здебільшого досліджували антимікробну дію наносистем срібла. Показано, що ця дія визначається складом наносистеми і залежать від дисперсності, дзета-потенціалу та швидкості вивільнення іонів срібла, яка залежить від типу стабілізатора. Визначено найбільш значимі фактори для прояву антимікробних властивостей різних наносистем.

Досліджено антиоксидантні властивості одержаних наносистем: радикалпоглинальну активність проявляють виключно наносистеми металів, одержані із використанням вторинних метаболітів рослинної сировини. Відтак встановлено найбільш значимі фактори для прояву антиоксидантних властивостей наносистем.

Виконано комплексні дослідження каталітичних властивостей наносистем срібла, золота, їх біметалічних композицій. Встановлено, що біметалічним наносистемам притаманна вища каталітична активність, порівняно з монометалічними.

Наведено результати дослідження сенсорних властивостей наносистем різного складу, а також їх фотокаталітичну активність, зокрема, нанокompatитів на основі титану оксиду.

У цьому розділі наведено принципові технологічні схеми одержання низки наносистем, а також результати дослідно-промислових випробувань синтезованих наноматеріалів у промислових умовах та впровадження розроблених матеріалів.

Підтверджено ефективність наносистем як антимікробних та антиоксидантних препаратів; впроваджено розроблені рецептури і технологію косметичних засобів, а також підтверджено токсиколого-гігієнічні показники безпеки та мікробіологічні властивості наносистем.

Переконливо продемонстровано ефективність використання сенсорних

властивостей наносистем в агропромисловому секторі, та фотокаталітичної активності в процесах очищення стічних вод від синтетичних барвників, фармацевтичних препаратів тощо.

Висновки загалом відображають одержані здобувачем найважливіші наукові і практичні результати.

Дисертація і автореферат оформлені згідно з вимогами.

Водночас під час ознайомлення з дисертацією та авторефератом дисертації виникла низка запитань та зауважень.

1. На схемі (с. 141, рис. 3.2) показано, що для реакцій іонів срібла у різних формах (Ag_2^+ , $\text{Ag}_2^+(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Ag}_2^+(\text{H}_2\text{O})_4$) з іонами Ag^+ значення ΔG є більшим за нуль, тобто реакція термодинамічно не можлива. Тому визначати значення ΔG подальших реакцій з іонами чи атомами срібла не доцільно.

2. Стор. 141. Наведено значення довжин зв'язків Ag-Ag і Ag-O для різних димерів срібла, однак було б доцільніше навести значення енергій цих зв'язків. Це дало б змогу точніше трактувати роль молекул води у формуванні кластерів та їх подальшому рості.

3. Стор. 143. Наведено аналіз можливих трикутних та чотирикутних структур срібла як зародків НЧ. Зокрема, вказано, що трикутні структури мають рівноцінні зв'язки між атомами/іонами срібла. Однак, якщо вважати, що ріст НЧС відбувається ступінчасто, як зазначено нижче, то утворення чотирикутної структури має відбуватись після розривання зв'язків Ag-Ag, що потребуватиме витрат енергії. Чи брали до уваги такий можливий перебіг росту НЧ?

4. Стор. 145. Вказано, що «...додавання Ag^+ до кластера срібла є більш вірогідним, ніж асоціація незаряджених частинок.», а також, що «За відсутності сильного відновника буде недостатньо Ag^0 і, отже, більше катіонів Ag^+ буде агрегувати для утворення заряджених кластерів». Водночас зазначається, що найбільш вірогідним шляхом формування НЧ срібла під дією КНП є: $\text{Ag}^0 + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_2^+ + \text{Ag}^0 \rightarrow \text{Ag}_3^+ + \text{Ag}^0 \rightarrow \text{Ag}_4^+$. Тобто у схемі показано, що ріст кластерів відбувається завдяки взаємодії кластерів-іонів з атомами срібла, а не з

іонами. Твердження, що «...більше катіонів Ag^+ буде агрегувати для утворення заряджених кластерів.» дещо сумнівний через дію електростатичних сил.

5. Стор. 149. У тексті варто було уточнити методику відбору проб для знімання спектрів та визначення концентрації іонів, наприклад, Ag^+ . Наприклад, якщо її визначали потенціометрично - за допомогою іон-селективного електрода, то встановлення його рівноважного потенціалу потребує певного часу, а впродовж 1 хв визначали 5 значень концентрації.

6. Стор. 160. «...вірогідно синтез НЧС ... базується на відновленні іонів металів Me^{n+} на катоді...». Однак завдяки виникненню гідратованих електронів під дією НКП відновлення іонів Ag^+ може відбуватись в об'ємі або на поверхні розчину.

7. Стор. 175. «...цитрат діє як відновник виключно при високих температурах синтезу ($\sim 90^\circ\text{C}$).... Температура ...у реакторі становить $33\pm 35^\circ\text{C}$.». Але це середня температура, а у зоні контакту плазми з розчином вона може сягати значно вищих значень, тому цитрат може відігравати роль відновника.

8. Стор. 175. Речення «Додаткова відновлююча за спостережуваними константами дія в досліджуваних плазмохімічних умовах при надлишку співвідношень, вірогідно, обумовлює окиснений радикал Цитрат ($-\text{H}\cdot$), що формується при плазмохімічній дії на розчин і відповідно дослідженням [383, 414] і є досить сильним окисником для внесення додаткового збільшення швидкості відновлення Ag^+ в системі» надто громіздке і з нього не зрозуміло, чи відіграє цитрат роль відновника іонів срібла.

9. Відповідно до діаграми Пурбе (рис. 3.1) за рН понад 8,0 переважатимуть срібла оксиди. Відповідно рН мало б впливати і на формування НЧС і за присутності в системі цитрату (стор. 180)

10. Стор. 240. «Загальне порівняння ефективності екстрагування ЗВФС та ЗВФ свідчить про перевагу плазмохімічного способу (на 10-15 %)....». Однак, для коректного порівняння, варто було навести питомі витрати енергії (наприклад, Дж/г або Вт/г) на вилучення галової кислоти різними методами.

11. Синтез НЧС, суміщений з екстракцією фенольних сполук із жмихів є

цікавим. Але під час екстракції фенольних сполук можливе відновлення іонів срібла на межі твердої фази (частинки жмиху) і розчину. А відтак, цікаво, чи можливе утворення НЧС, іммобілізованих на поверхні частинок жмиху?

12. Стор. 258. Зазначено, що додавання металевої складової (НЧС) дає змогу зміщувати максимум поглинання у видиму область. Для підтвердження цього варто було навести спектри поглинання вихідного та допованого сріблом TiO_2 .

13. Стор. 262. Не вдало сформульоване речення: «...відновленням Au^{3+} ...в результаті дії різних окисних сполук...». Варто було уточнити, що Au^{3+} перебуває у складі аніону AuCl_4^- .

14. Стор. 285, рис. 4.9. Не зрозуміло, чому зі збільшенням вмісту натрію цитрату за однакової початкової концентрації Au^{3+} спостерігається розширення області поглинання середовища і зміщення максимуму поглинання, хоча він не надто виражений (рис. 4.9 в), в довгохвильову область (рис. 4.9 г).

15. Під час дослідження синтезу наночастинок Ag-Au типу «сплав» авторкою було виявлено, що спершу відновлюється золото, а потім срібло. Тобто формально у такій НЧ співвідношення між металами мало б змінюватись за радіусом частинки: у центральній області – переважання золота, а на периферії – срібла?

16. У розд. 5.2 показано, що під час осадження золота на ядро у вигляді НЧ срібла, відбувається заміщення срібла золотом – відтак срібло іонізується. Чи має місце подібний процес у разі одержання НЧ типу сплав?

17. У розд. 6.2.1. показано, що НЧС відіграють роль каталізаторів перетворення нітрофенолів на амінофеноли. Потрібно було навести порівняльні дані щодо токсичної дії цих сполук, наприклад, ГДК.

18. Чи можлива деструкція високомолекулярних сполук-стабілізаторів у зоні катодної плями на поверхні розчину?

Водночас вказані вище зауваження не принципові і не зменшують наукову новизну та практичну цінність результатів, наведених у дисертаційній роботі.

Загальний висновок

Актуальність обраної теми дисертації, ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у роботі, їх достовірність і новизна, повнота їх викладу в опублікованих працях, значення отриманих результатів для науки і практики, зміст дисертації та її завершеність дає змогу зробити висновок, що дисертаційна робота Скиби М.І. на тему «Плазмохімічне одержання функціональних моно- та біметалічних наносистем срібла і золота» відповідає вимогам пп. 7 та 9 «Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук», затвердженому Постановою Кабінету Міністрів України від 17 листопада 2021 р. № 1197, а її 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,
завідувач кафедри хімії
і технології неорганічних речовин
Національного університету
«Львівська політехніка»



Зеновій ЗНАК

Підпис проф. Знака З.О. засвідчую

Вчений секретар
Національного університету
«Львівська політехніка»



Роман БРИЛИНСЬКИЙ