



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНО И СИСТЕМНО ИНЖЕНЕРСТВО

КАТЕДРА „ИНЖЕНЕРНА ХИМИЯ”

инж. Борислава Бориславова Младенова

**ЗЕЛЕНИ МЕТОДИ ЗА СИНТЕЗ НА СРЕБЪРНИ
НАНОЧАСТИЦИ И ИНТЕГРИРАНЕТО ИМ В
КАТАЛИЗАТОРИ И МАТЕРИАЛИ С
АНТИБАКТЕРИАЛНИ СВОЙСТВА**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”
по научна специалност 5.10. Химични технологии (Процеси и апарати в химичната и
биохимичната технология)

Научни ръководители: проф. д-р Мария Кършева

доц. д-р Ивайло Хинков

Научно жури:

1. доц. д-р Людмил Фачиков - председател

2. проф. д-р Антон Момчилов - рецензент

3. проф. д-р Иван Пенчев - рецензент

4. проф. д-р Драгомир Янков

5. доц. д-р Ивайло Хинков

София, 2019

Дисертационният труд е написан на 147 страници, съдържа 71 фигури и 5 таблици. Цитирани са 151 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на научен съвет на научното звено на катедра „Инженерна химия”, състояло се на 11 март 2019 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 28 май 2019 г. от 10 часа в зала 210 (заседателна), сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересуващите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

Съдържание

I.	Увод.....	3
II.	Цели и задачи	5
III.	Експериментална част	6
IV.	Резултати и дискусия.....	7
1.	Синтез на сребърни наночастици в ултразвуково поле.....	7
2.	Синтез на сребърни наночастици в микровълново поле.....	13
3.	Зелен метод за синтез на сребърни наночастици с растителни екстракти	16
4.	Синтез на сребърни наночастици чрез полиолни процеси	18
5.	Приложения на сребърните наночастици	21
V.	Заключение	29
VI.	Приноси.....	32

I. Увод

Сребърните наночастици са обект на засилен изследователски интерес от страна на научните среди, тъй като предоставят нови възможности за различни изследвания в областта на нанотехнологиите и за откриване на потенциални приложения на тези наночастици в медицината, електрониката и в други области. Това налага да бъдат разработени по същество екологични („зелени“) процеси за синтез, чрез използване на естествени, възобновяеми и евтини суровини, водещи до намаляване на емисиите на парникови газове, до ограничаване на използването на токсични материали и допринасящи за развитието на устойчиви технологии.

В настоящия дисертационен труд са представени научни изследвания, описващи експериментални и теоретични анализи на синтез на сребърни наночастици чрез химическа редукция с участие на външни енергийни полета и „зелени“ методи, както и разработки, свързани с потенциалните приложения на получените наночастици, като антибактериални агенти или катализатори за редукция на кислород. Тази тематика беше първоначално започната в катедра „Инженерна химия“ към Химико Технологичния и Металургичен Университет (ХТМУ) в София, чрез разработване на методи за интегриране на сребърни наночастици в целулозни отливки с антибактериално действие. Дейността се разви и задълбочи, към изследване влиянието на микровълни и ултразвук върху процеса на синтез на наночастиците чрез химична редукция. Впоследствие бяха проучени възможностите за използване на „зелени“ и полиолни методи, позволяващи контролиране на формата и размера на частиците. Работата в това научно направление и области на приложения продължава и понастоящем в рамките на нови проекти, в които ХТМУ подготвя студенти и докторанти.

Въпреки че химическата редукция изглежда относително прост процес за синтез на сребърни наночастици е необходимо да си зададем няколко въпроса, свързани с този метод:

- Как се образуват сребърните частици и как структури могат да нарастват изотропно или анизотропно?
- Кои са работните параметри, от които зависи нарастването им и как те влияят върху формата и/или размерите на наночастиците?
- Каква роля играят външните енергийни полета (като микровълни или ултразвук) или светлината върху механизма на образуване на частиците?

- Защо в един и същ реактор, но при различни условия, се получават наночастици от сребро или от сребърен оксид?

В контекста на химичното инженерство, в началото си поставих за цел да определя основни зависимости между морфологията на сребърните наночастици (размери, форма, чистота...) и работните параметри чрез оптимизация на процеса на химическа редукция включвайки външни енергийни полета, както и да проуча нови възможности за „зелен“ синтез. Използвайки наличната материална база в катедра „Инженерна Химия“ в ХТМУ, както и възможностите за сътрудничество с други катедри в университета и научни институти в България, трябваше да се разработи методика, която комбинира синтеза и охарактеризиране на получените продукти, тълкуване на резултатите и разработване на подходящи теоретични модели. Беше установено сътрудничество със секция Електрохимия на литиевите елементи към Института по електрохимия и енергийни системи „Академик Евгени Будевски“ към Българската академия на науките, с които разработихме оригинален метод за приложение на сребърните наночастици като катализатор за редукция на кислород.

Дисертационният труд е разделен на три части. Първата представлява литературен обзор, включващ основни методи и техники за синтез на сребърни наночастици с различни форми и приложенията, които намират тези наноматериали. Във втората част са описани използваните техники за синтез в лабораторни условия, материалите, методите, използваната апаратура и последователността на работа. В последната част са представени и дискутирани резултатите от проведените изследвания. Чрез направения параметричен анализ при различните методи за синтез е бѐде показано влиянието на основни работни параметри върху количеството и качеството на получените наночастици. Представени са разработки, свързани с приложението на сребърните наночастици като антибактериални агенти и като катализатор за редукция на кислород.

II. Цели и задачи

Основната цел на настоящата работа е получаване и охарактеризиране на сребърни наночастици и техните потенциални приложения.

За изпълнението на тази цел, си поставихме следните задачи:

- Получаване на сребърни наночастици при различни методи на синтез,
- Сравнение на резултатите за получаване на наночастици при различни методи и работни условия,
- Изследване на получените частици като форма и размер,
- Влияние на работните условия върху размера и формата на получените частици,
- Приложение на частиците в различни области свързани с антибактериалните и/или каталитичните им свойства.

III. Експериментална част

В дисертационният труд са представени три метода за получаване на сребърни наночастици в лабораторни условия: 1) синтез с помощта на външни енергийни полета – ултразвук или микровълни; 2) „зелен“ синтез с растителни екстракти и 3) полиолен метод. Чрез направения параметричен анализ при различните методи за синтез е показано влиянието на основните работни параметри, както върху самия процес, така и върху количеството и качеството на получените крайни продукти.

Като прекурсор при синтеза на сребърни наночастици чрез химическа редукция в ултразвуково или микровълново поле е използван сребърен нитрат. Етилов алкохол и амонячна вода са използвани съответно като редуциращи и стабилизиращи агенти. За разрежител е използвана еднократно дестилирана вода. При „зеления“ синтез е използван сребърен нитрат, еднократно дестилирана вода и растителни суровини (липа, лайка, невен, лавандула и черна черница). При полиолните методи са използвани сребърен нитрат, етилен гликол, натриев хлорид, изсушен липов цвят, *Petol 56-3* и гума арабика.

Сребърните наночастици са охарактеризирани физикохимично с помощта на сканираща (СЕМ) и трансмисионна (ТЕМ) електронна микроскопия, както и други *ex-situ* техники като *UV-Vis* спектроскопия, и рентгеноструктурен анализ (*RDX*). Представен е метод за интегриране на сребърните наночастици в органични структури и последващи микробиологични анализи с цел изследване на антибактериалното действие на получените частици. Описан е също така оригинален метод за внедряване на сребърните наночастици в активния слой на газодифузионни електроди, използвани като катализатор за редукция на кислород.

IV. Резултати и дискусия

1. Синтез на сребърни наночастици в ултразвуково поле

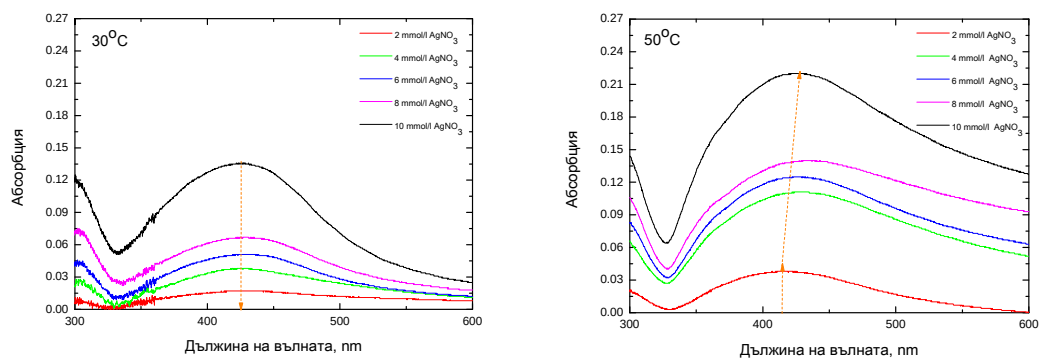
Установено е влиянието на основни работни параметри на процеса на синтез на сребърни наночастици чрез химическа редукция с ултразвук върху качеството и количеството на получените продукти е проведен параметричен анализ. Изследваните параметри бяха: концентрация на изходните вещества, време на престой в ултразвуковото поле, работна температура и стабилност на получените разтвори. Основният показател, който беше проследен както по време, така и след приключване на синтеза беше изменението на цвета на разтворите. Той дава информация за промяната в състава на реакционната смес, водеща до образуване на сребърни наночастици.

Жълтият цвят е характерен за наличие на сребърни наночастици със сферична форма. С увеличаване на времето на престой на разтворите в ултразвуковата вана беше наблюдавана последователна промяна в цвета: първо (след около 5 минути) те стават бледожълти и след приблизително 15 минути престой – тъмножълти.

Директната промяна на началните безцветни разтвори в сиви (без да се достигне до жълт цвят) се дължи на нежелани химични реакции, водещи до образуване на сребърен оксид. Тези частици имат черен цвят, сравнително едри са ($> 1\ \mu\text{m}$) и могат да бъдат забелязани с невъоръжено око.

- *Влияние на концентрацията на сребърен нитрат и на температурата*

На Фигура 1 е показано сравнение на *UV-Vis* спектрите на поглъщане, получени след анализ на две серии експерименти, при поддържане на постоянна температура в ултразвуковата вана съответно от 30°C и 50°C.



Фигура 1: Изменение на UV-Vis спектри с увеличаване на концентрацията на AgNO_3 при температура в ултразвуковата вана 30°C (вляво) и 50°C (вдясно).

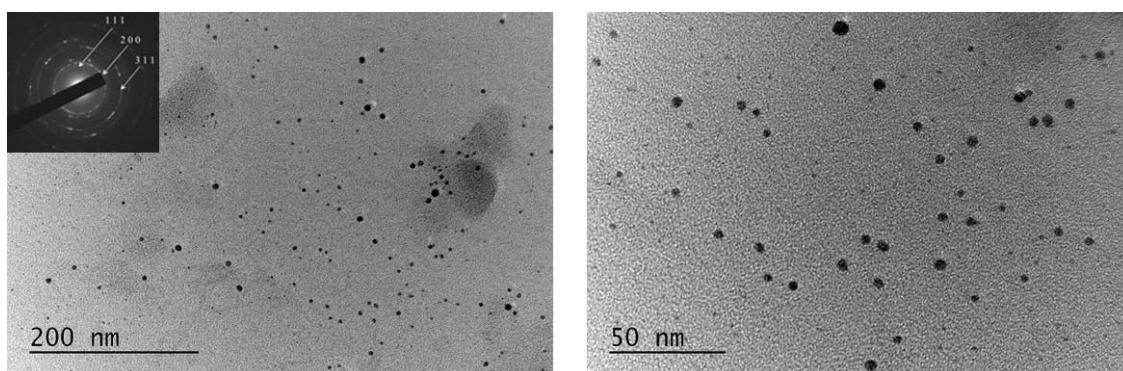
От тази фигура се вижда, че при всички изследвани разтвори е измерен типичен пик при дължина на вълната около 425 nm, характерен за наличие на сребърни наночастици със сферична форма. Максимумът на пиковите се увеличава с нарастване на концентрацията на сребърен нитрат от 2 mmol/l до 10 mmol/l и при двете работни температури. Ако бъдат сравнени поотделно спектрите, измерени за всяка една концентрация, се забелязва, че максимумът на пика е с близо два пъти по-ниска абсорбция при пробите, синтезирани при 30°C спрямо тези при 50°C . Това означава, че образуваните наночастици в разтвора са в по-малко количество при по-ниска температура (30°C). Не беше наблюдавано съществено изменение в цвета на разтворите, получени при 30°C (едва забележим жълтеникав оттенък), спрямо изходния безцветен разтвор и при петте използвани концентрации. В сравнение с тях, при работна температура от 50°C , крайните разтвори бяха оцветени съответно: 2 mmol/l – в светло жълто; 4 mmol/l и 6 mmol/l – в наситено жълто и 8 mmol/l – в тъмно жълто и 10 mmol/l – в сиво.

Увеличаването на температурата вероятно води до по-висока скорост на химичните реакции и съответно до по-бърз синтез на наночастици. При температури, надхвърлящи 50°C , процесът става трудно контролируем, води до окисление на среброто и получаване на частици от сребърен оксид с размери над 1 μm .

От друга страна беше установено, че при температура 50°C , увеличението на концентрацията на сребърен нитрат води до изместване на максимума на пика в посока към по-голяма дължина на вълната, респективно, до получаване на наночастици с по-

големи размери. Тази тенденция не беше забелязана при използване на работна температура от 30°C (Фигура 1).

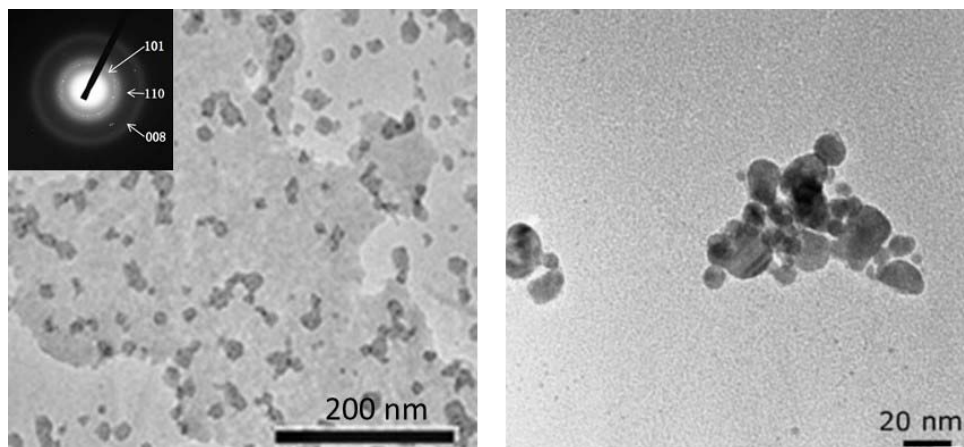
Получените разтвори, съдържащи сребърни наночастици, бяха охарактеризирани с помощта на трансмисионен електронен микроскоп (ТЕМ). На Фигура 2 са показани две снимки, направени върху проба от разтвор, получен при следните работни условия: 6 mmol/l воден разтвор на AgNO_3 , 0,8 % об. NH_4OH и 0,8 % об. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, при общ обем 100 ml, синтезиран за 6 минути в ултразвукова вана при температура 50°C. При увеличения съответно от 40 000 и 100 000 пъти се наблюдават единични сребърни наночастици с приблизително сферична форма и размери под 10 nm.



Фигура 2: ТЕМ снимки на сребърни наночастици, синтезирани с 6 mmol/l разтвор на AgNO_3 при 50°C. Вмъкнатата снимка представлява електронната дифрактограма.

Електронната дифрактограма показва наличие на концентрични пръстени, дължащи се на стенно центрирана кубична кристална решетка (Fm3m) на сребърните наночастици. Параметрите на елементарната клетка са: $a = b = c = 4,077 \text{ \AA}$.

На Фигура 3 са показани ТЕМ снимки на сребърни наночастици, синтезирани с 10 mmol/l разтвор на сребърен нитрат, 0,8 % об. NH_4OH и 0,8 % об. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в ултразвукова вана за 6 минути при температура 30°C.



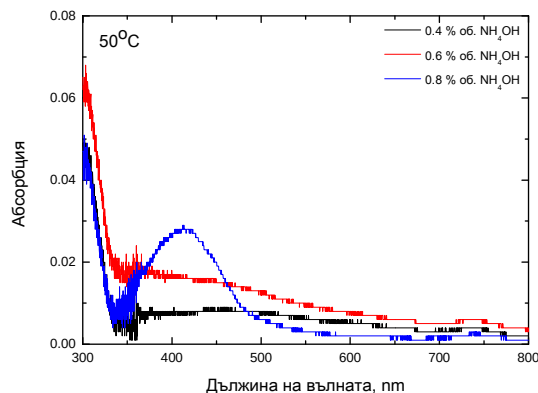
Фигура 3: ТЕМ снимки на сребърни наночастици, синтезирани с 10 mmol/l разтвор на AgNO_3 , при 30°C. Вмъкнатата снимка е от електронната дифрактограма.

От тази фигура се вижда, че концентрацията на единични сребърни наночастици е по-висока в сравнение с тези, показани на Фигура 2, което се дължи на по-голямото начално количество на сребърен нитрат в разтвора. Разпределението на частиците е относително равномерно. Установено беше наличие на отделни агломерати (Фигура III.4 – вдясно), съставени от частици с размери по-малки от 10 nm със сферична форма и частици с размери около 20 nm с неправилна форма.

В заключение, от проведените изследвания беше установено, че за да бъдат получени наночастици с по-малки размери е необходимо да бъдат използвани ниски начални концентрации на AgNO_3 (между 2 и 6 mmol/l) и работни температури до около 30°C. Тези условия обаче водят респективно до по-ниски добиви и до по-бавен синтез. Работните параметри в случая трябва да бъдат избрани, приемайки компромис между установените тенденции. За следващите експерименти бяха приети концентрации между 4 mmol/l и 6 mmol/l на AgNO_3 , при работна температура от около 50°C, поддържана в ултразвуковата вана, позволяваща по-бърз синтез.

- *Влияние концентрациите на амоняк и на етанол*

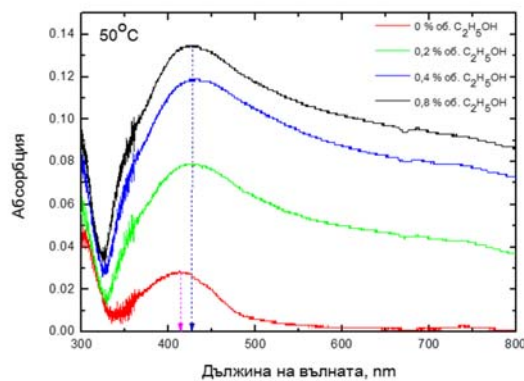
Следващите два параметъра, чието влияние върху процеса на синтез беше изследвано, бяха обемното процентно съдържание на NH_4OH и на $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в началните разтвори.



Фигура 4: UV-Vis спектри на разтвори, съдържащи сребърни наночастици, получени с 6 mmol/l разтвор на AgNO_3 , и съответно 0,4 % об.; 0,6 % об. и 0,8 % об. NH_4OH , в ултразвукова вана за 20 минути при температура 50°C .

Тази фигура показва, че за да бъдат синтезирани сребърни наночастици при така избраните работни параметри, е необходимо определено количество амониеви йони в разтворите. Наблюдава се пик при дължина на вълната около 425 nm при 0,8 % об. NH_4OH . Получения цвят на разтвора беше наситено жълт. При по-ниски концентрации на NH_4OH (съответно 0,4 % об. и 0,6 % об.) такъв пик не беше наблюдаван.

Установено беше, че сребърни наночастици могат да бъдат получени и без използване на етилов алкохол, действащ основно като редуктор. В негово отсъствие обаче времето за синтез се увеличава повече от двойно (15 минути вместо 6 минути).



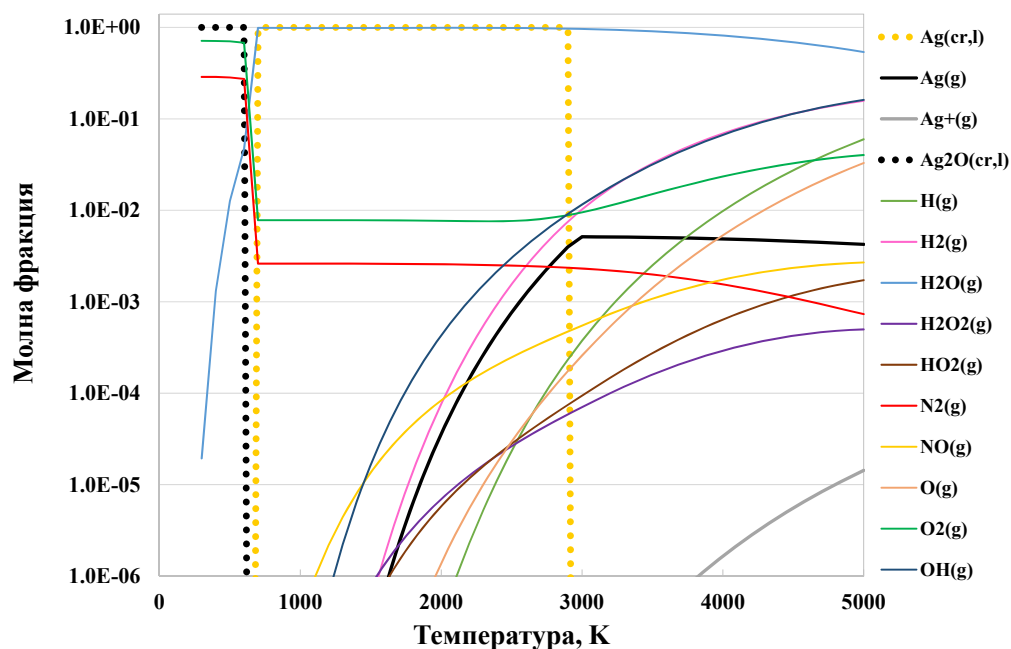
Фигура 5: Изменение на интензитета на абсорбция с увеличаване на концентрацията на етанол в разтвори, получени при работна температура 50°C .

- *Термодинамичен модел*

Използван е софтуерният продукт IvtanTHERMO, адаптиран за термодинамично моделиране на сложни химични системи. В програмата бяха заложени три изходни вещества в течно състояние (H_2O , NH_4OH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), както и едно вещество в твърдо състояние (AgNO_3) с начална концентрация 6 mmol/l. Обемните проценти на NH_4OH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ бяха зададени по 0,8 % об. за всяко вещество. Концентрациите отговарят на типичния начален състав на разтворите, използван при експериментите, описани по-горе.

В условия на термодинамично равновесие бяха изчислени 164 продукта (молекули, атоми и йони), получени от изходните вещества, както и термодинамичните им свойства при температури от 300 K до 5000 K и при постоянно налягане от 1800 atm. Големият брой продукти се дължи основно на образуваните въглеродородни съединения поради наличието на въглерод в сместа (от $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Това води до някои числени проблеми и затруднява анализа на получените резултатите. Поради тази причина симулации бяха направени, използвайки същите начални концентрации, но без да включваме етанол в системата. Етанолът участва основно като силен редуктор в началото на процеса. Също така, експериментално беше установено, че сребърни наночастици могат да бъдат получени и без неговото участие в системата (т. 1.2 от настоящата глава). Числените резултати показват, че въглеродът се свързва основно с кислород и води до образуване на CO и CO_2 (с молни части по-малки от 1×10^{-4}). Отсъствието на $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ не променя съществено молните части на основните видове в системата. Поради тази причина тук ще представим и дискутираме резултатите, получени с три изходни вещества: H_2O , NH_4OH и AgNO_3 .

На Фигура 6 е представено изменението на молните части на някои основни видове с увеличаване на температурата от 300 K до 5000 K.



Фигура 6: Изменение на молните части на някои основни видове в системата с увеличаване на температурата от 300 K до 5000 K.

От фигурата се вижда, че сребърният оксид $\text{Ag}_2\text{O}(\text{cr,l})$ се образува при температури до 600 K при условията, използвани за изчисляване на химичния състав на сместа, докато чистото сребро $\text{Ag}(\text{cr,l})$ е термодинамично стабилно между 700 K и 2900 K. При по-високи температури среброто съществува единствено под формата на $\text{Ag}(\text{g})$ и $\text{Ag}^+(\text{g})$. Молната част на водата $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ намалява с увеличаване на температурата над 3000 K за сметка на образуването на кислород $\text{O}_2(\text{g})$, на OH , азотни оксиди и йони.

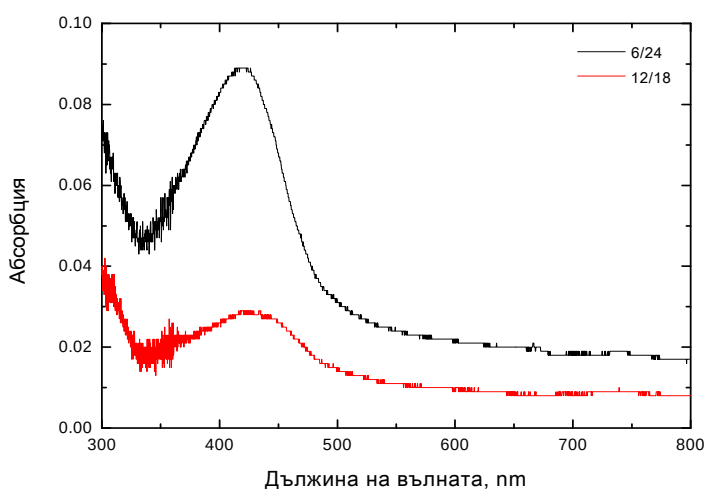
Представените числени резултати показват, че в условия на термодинамично равновесие, при имплозия на мехурчетата във водни разтвори на сребърен нитрат и амоняк се образува значително количество сребърни атоми, които впоследствие могат да се комбинират и да нараснат до наночастици. Хидратираните електрони, както и водородните радикали, чието присъствие в системата е установено от проведените симулации, оказват редуциращо действие върху сребърните йони до образуване на сребърни атоми.

2. Синтез на сребърни наночастици в микровълново поле

Беше установено, че когато разтворите бъдат подложени на непрекъснатото действие на микровълни, те бързо достигат до температура на кипене (за около 60 – 70

секунди при обем от 100 ml). Това води до значителни загуби, вследствие на изпаряването на течността. Тук, разбира се, трябва да бъде взет предвид работният обем на разтворите. Бяха направени тестове при различен цикъл на микровълново нагряване. Беше установено, че загубите от изпаряване на разтворите са около 5 % об. при цикъл 12/18 и са пренебрежимо малки при цикъл 6/24.

На Фигура 7 са представени *UV-Vis* спектрите на поглъщане, получени от разтвори на сребърни наночастици, синтезирани с 2 mmol/l AgNO_3 , 1 % об. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и 1 % об. NH_4OH , съответно при цикли 6/24 и 12/18, за време на престой 20 минути в микровълновата фурна.

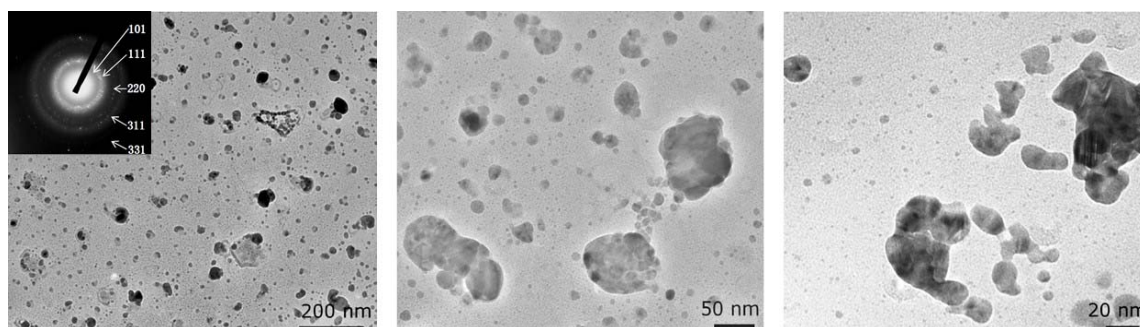


Фигура 7: Сравнение на UV-Vis спектри на поглъщане от разтвори на сребърни наночастици, синтезирани за 20 минути престой в микровълнова фурна с 2 mmol/l AgNO_3 , 1 % об. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и 1 % об. NH_4OH при цикъл 6/24 и при цикъл 12/18.

От тази фигура се вижда, че и при двата приложени цикъла е измерен пик с максимум при дължина на вълната около 420 nm. По-високи стойности на абсорбция при максимума на пика са измерени при цикъл 6/24. Този резултат може да бъде обяснен с по-бързото нагряване на разтвора при цикъл 12/18 и респективно по-бързото изпаряване на редуциращите и стабилизиращи агенти (амоняк и етанол), водещо до по-слаба редукция на сребърните йони.

Получените по този метод сребърни наночастици бяха охарактеризирани с помощта на трансмисионен електронен микроскоп. На Фигура 8 са показани ТЕМ снимки на продуктите, получени с 5 mmol/l AgNO_3 , 5 % об. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и 1 % об. NH_4OH ,

синтезирани за 20 минути в микровълново поле при цикъл 6/24. От направените снимки при различно увеличение се виждат както единични частици с приблизително сферична форма и с размери между 5 nm и 20 nm, така и по-големи агломерати (с размери под 100 nm).



Фигура 8: ТЕМ снимки, показващи сребърни наночастици, синтезирани в микровълново поле с 5 mmol/l AgNO₃. Вмъкнатата снимка е от електронната дифрактограма.

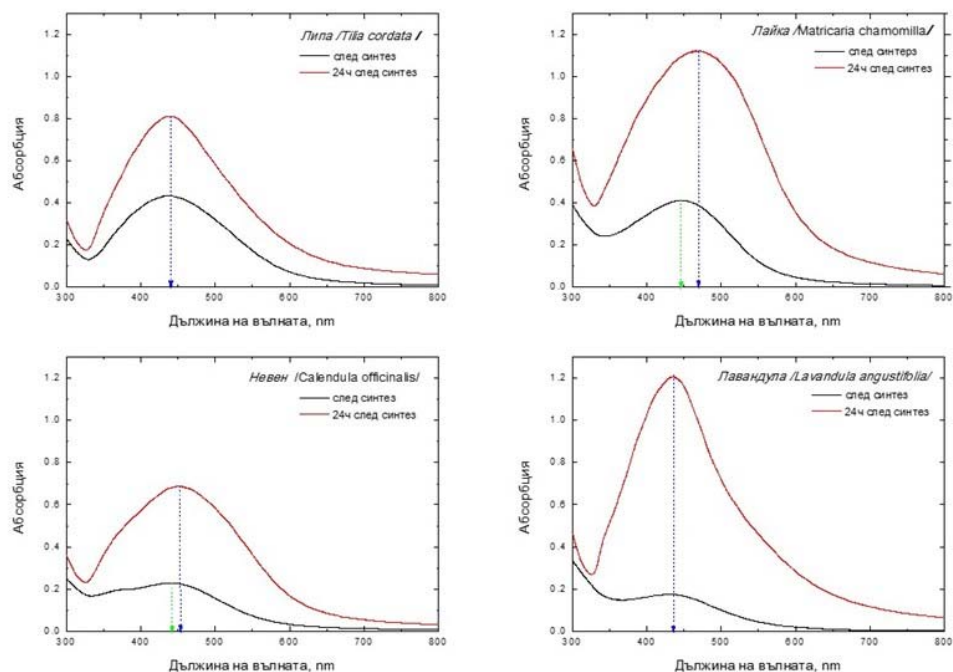
Електронната дифрактограма в случая показва, че получените наночастици имат стенно центрирана кубична кристална решетка с параметри на елементарната клетка $a = b = c = 4,08 \text{ \AA}$.

Проведеното изследване показва, че количеството и размерите на сребърни наночастици, получени чрез химическа редукция в микровълново поле се влияят основно от концентрациите на изходните реагенти: сребърен нитрат, етанол и амоняк. Установено е, че размерите на получените наночастици се увеличават с нарастване концентрацията на сребърен нитрат. Резултатите са кохерентни с получените при синтез в ултразвуково поле. Концентрацията на етилов алкохол, използван като редуктор, оказва съществено влияние върху процеса. Абсорбцията, измерена при UV-Vis спектрометричните изследвания е по-голяма при по-високи концентрации (5 % об.) на C₂H₅OH. Обемното съдържание на NH₄OH също оказва влияние на процеса. По-високите концентрации на амоняк водят до намаляване на измерената абсорбция, респективно, на количеството на получените наночастици. При обем на сместа от 100 ml, времето за синтез (около 20 минути) е близо два пъти по-дълго при използване на микровълни, в сравнение с редукцията с ултразвук (около 6 минути). Установено беше, че при нагряване на разтворите с микровълни е необходимо да се използва цикъл (период с и без нагряване) с цел да бъдат избегнати температурните градиенти и да не се достига до кипене на течността.

3. Зелен метод за синтез на сребърни наночастици с растителни екстракти

Основната задача на това изследване е да се демонстрират нови възможности за синтез на сребърни наночастици с помощта на „зелени“ редуциращи и стабилизиращи агенти. За целта бяха използвани екстракти от цветовете на четири широко разпространени билки: липа (*Tilia cordata*), лайка (*Matricaria chamomilla*), невен (*Calendula officinalis*) и лавандула (*Lavandula angustifolia*). Изследвани са основните фактори, оказващи влияние върху процеса на синтез с използване на два алтернативни източника на енергия: пряка слънчева светлина и/или ултразвук.

На Фигура 9 са показани *UV-Vis* спектри на поглъщане, снети при охарактеризиране на разтвори, синтезирани с екстракти от цветове на липа, лайка, невен и лавандула, подложени на пряка слънчева светлина за 60 минути след 24 часа престояване. Получените пикове с максимуми при дължина на вълната съответно ~ 436 nm, ~ 448 nm, ~ 440 nm и ~ 432 nm, съответстват на типичния повърхностен плазмонен резонанс при сребърни наночастици със сферична форма. Не беше наблюдавана промяна в цветовете на получените разтвори, съхранявани в светло помещение при стайна температура, двадесет и четири часа след синтеза.

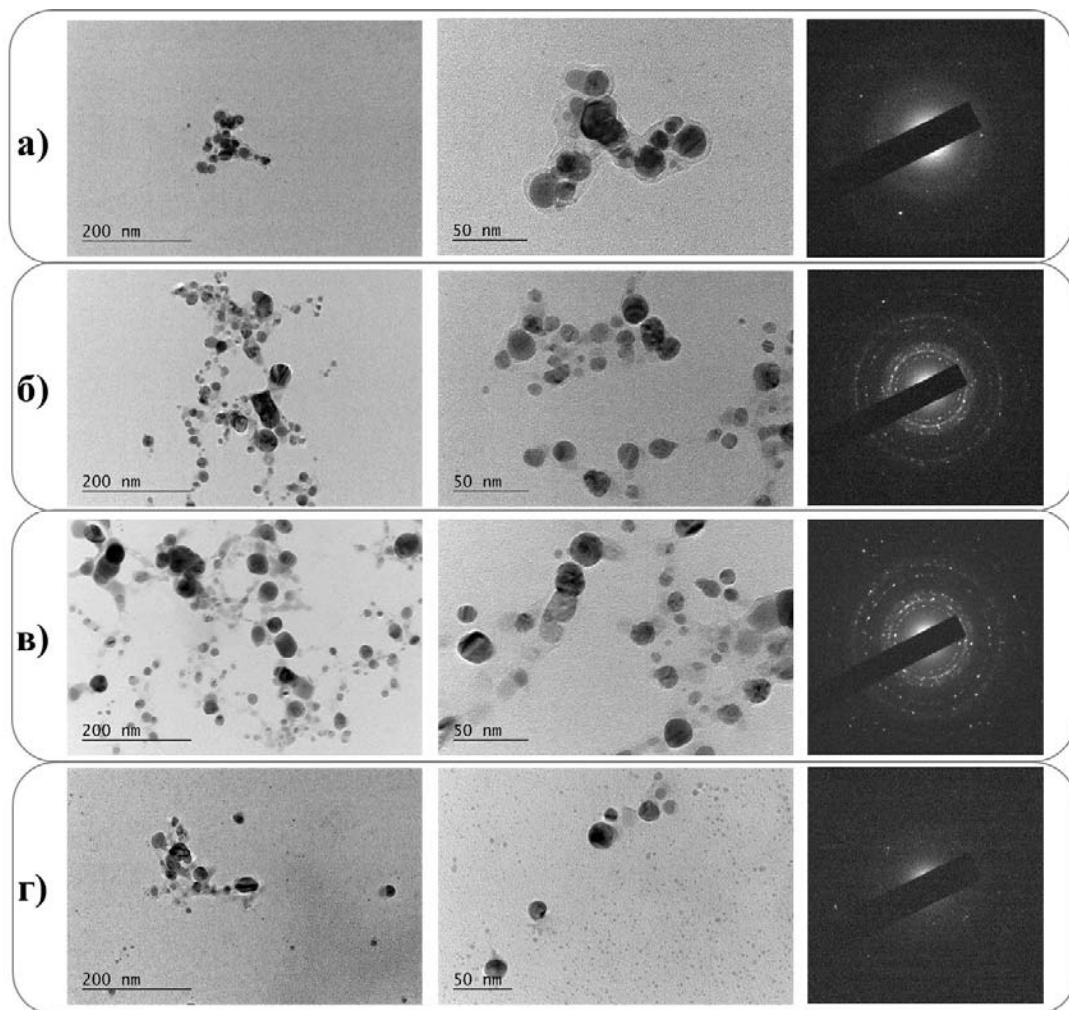


Фигура 9: *UV-Vis* спектри на сребърни наночастици синтезирани с 5 mmol/l воден разтвор на сребърен нитрат и екстракт от цвят на липа, лайка, невен и лавандула за 60 минути под пряка слънчева светлина и изменение на спектрите след 24 часа.

Увеличението на абсорбцията при тези максимуми след 24 часа показва, че химичните реакции в разтворите продължават повече от шестдесет минути и водят до образуване на по-голямо количество сребърни наночастици. При разтворите, получени с липа и лавандула не беше наблюдавано изместване на максимумите на пиковите при измервания след 24 часа. Това означава, че наночастиците не променят размерите си и не агломерират. Отклонението в посока по-голяма дължина на вълната при разтворите, синтезирани с лайка и невен, вероятно се дължи на увеличаване размерите на сребърните наночастици в тях и/или образуване на агломерати.

Получените резултати показват, че процесът на образуване на сребърни наночастици с помощта на растителни екстракти зависи силно от внесената енергия под формата на светлина, в случая слънчевата светлина.

Сребърните наночастици, получени с екстракти от липа, лайка, невен и лавандула бяха охарактеризирани с помощта на ТЕМ (Фигура 10) с цел да бъдат определени размерите и формата им. От направените снимки при различни увеличения се наблюдават отделни частици със сферична форма и размери между 5 nm и 30 nm, образували на места агломерати с размери около 100 nm. Забелязва се, че сребърните наночастици получени с екстракт от липа, са обвити в тънък, най-вероятно органичен слой, който би могъл да действа като капсулиращ агент по време на синтеза (Фигура 10(a)). Електронните дифрактограми показват концентрични пръстени, потвърждаващи кристалния характер на наночастиците.



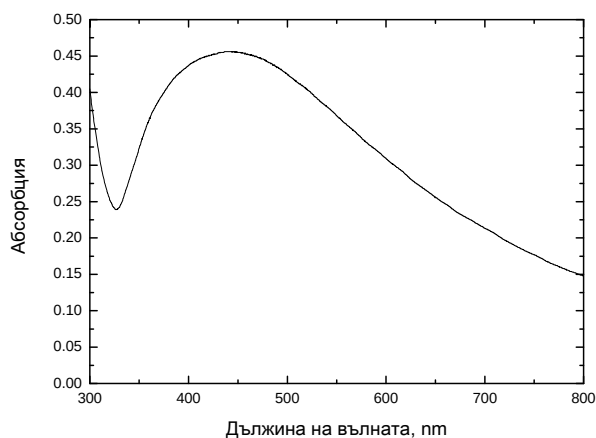
Фигура 10: ТЕМ снимки и съответните електронни дифрактограми на сребърни наночастици получени с цветен екстракт от: а) липа, б) лайка, в) невен и г) лавандула.

4. Синтез на сребърни наночастици чрез полиолни процеси

- *Полиолен процес с етилен гликол и растителен екстракт*

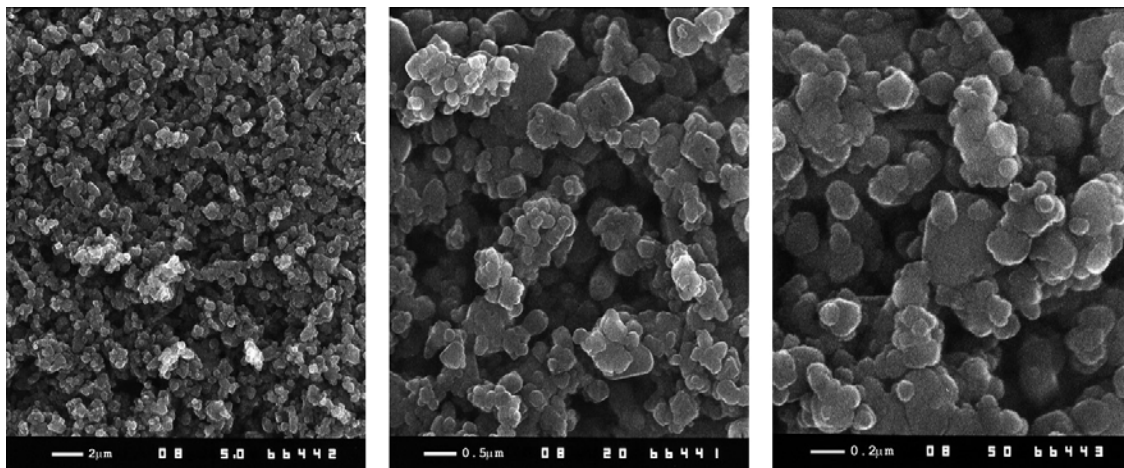
За целите на това изследване беше използван екстракт от липов цвят в етилен гликол ($\text{CH}_2\text{OH})_2$, както и сребърен нитрат, разтворен в етилен гликол. Получените продукти след синтеза бяха промити с изопропанол и отделени чрез центрофугиране.

На Фигура 11 е показан *UV-Vis* спектър на разтвор на изопропанол, съдържащ отделени чрез центрофугиране сребърни наночастици. На нея се наблюдава пик с максимум при дължина на вълната около 440 nm. Стръмният наклон на кривата между 440 nm и 800 nm показва полидисперсност на частиците в разтвора.



Фигура 11: UV-Vis спектър на разтвор на изопропанол, съдържащ отделени чрез центрофугиране сребърни наночастици.

Получените продукти бяха охарактеризирани с помощта на сканиращ електронен микроскоп. На Фигура 12 са представени СЕМ снимки, които показват, че повечето получени сребърни наночастици са с размери под 50 nm и имат предимно сферична форма, докато частиците с размери по-големи от 50 nm са с неправилна форма. Забелязва се също така, че получените продукти са образували различни агломерати с размери между 200 nm и 1000 nm.



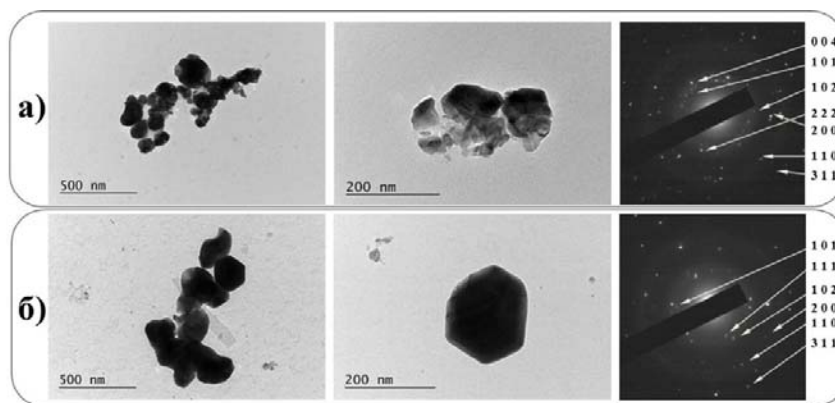
Фигура 12: СЕМ снимки на сребърни наночастици получени чрез полиолен метод с етилен гликол и екстракт от липов цвят.

Резултатите от проведените тестове показват, че растителните екстракти проявяват редуциращо действие в полиолна среда, но нямат капсулиращ ефект, който да доведе до анизотропно нарастване на сребърни наноструктури.

- *Полиолен процес с Petol 56-3 и гума арабика*

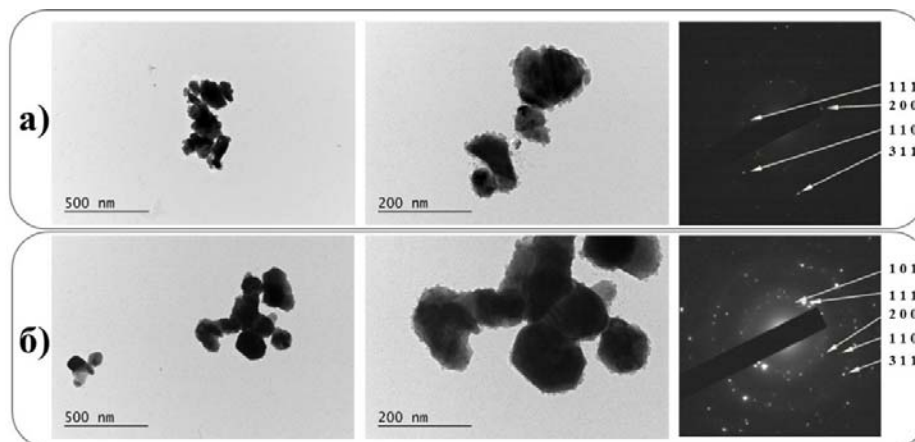
Тук ще бъдат представени резултатите, получени чрез полиолен метод с *Petol 56-3* като среда и гума арабика като стабилизиращо вещество. Бяха проведени експерименти с и без участие на гума арабика.

Снимките от проведения ТЕМ анализ (Фигура 13) показват, че при начална концентрация на AgNO_3 от 100 mmol/l, получените сребърни частиците са с неправилна форма и размери между 50 nm и 100 nm. При концентрация 300 mmol/l AgNO_3 , освен частиците с неправилна форма се наблюдават и единични частици с приблизително шестоъгълна форма и размери около 180 nm. Получените електронни дифрактограми и при двете проби показват наличие едновременно на стенно центрирана кубична кристална решетка с параметри на елементарната клетка $a = b = c = 4,085 \text{ \AA}$ и на хексагонална кристална решетка 4H с параметри на елементарната клетка $a = 2,886 \text{ \AA}$; $c = 10 \text{ \AA}$.



Фигура 13: ТЕМ снимки и съответните електронни дифрактограми на сребърни наночастици, синтезирани с *Petol 56-3*, и концентрация от а) 100 mmol/l AgNO_3 , и б) 300 mmol/l AgNO_3 , в разтворите, без участие на капсулиращи агенти.

Добавянето на гума арабика в разтворите не води до съществена промяна на размерите и формите на получените наночастици, както се забелязва от Фигура 14. Тук обаче, по стените на сребърните наноструктури наблюдаваме „полепнали“ фини частици с размери под 5 nm, които най-вероятно биха могли да се образуват от гума арабика.



Фигура 14: ТЕМ снимки и съответните електронни дифрактограми на сребърни наночастици, синтезирани с *Petol 56-3* и гума арабика при работна температура а) 140°C и б) 160°C.

Електронните дифрактограми в този случай отново показват наличие едновременно на стенно центрирана кубична и на хексагонална кристална решетка.

Обнадеждаващите резултати, получени от това предварително проучване показват някои неизследвани досега възможности за синтез на анизотропни сребърни наноструктури чрез полиолни процеси. Използването на полиоли с дълги въглеводородни вериги като *Petol 56-3*, в съчетание с подходящ избор на капсулиращи и стабилизиращи вещества, както и оптимални работни параметри (температура, концентрации, обороти на разбъркване и други) биха могли да доведат до получаване на сребърни наночастици с анизотропни форми и в частност с големи съотношения между диаметър и дължина.

5. Приложения на сребърните наночастици

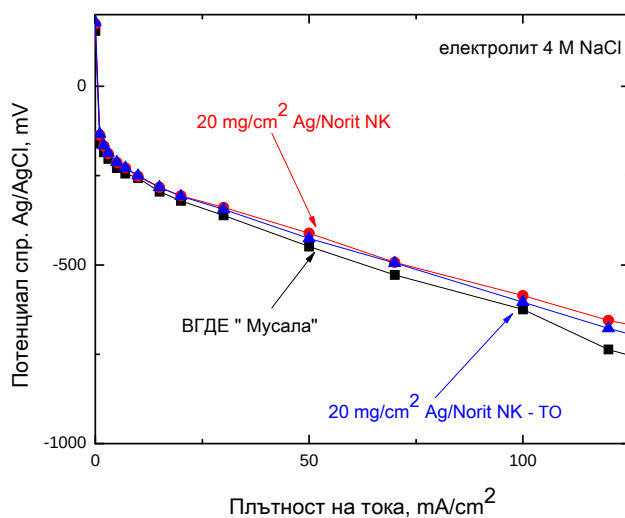
- Катализатори за въздушни газодифузионни електроди (ВГДЕ)

В настоящата работа са изготвени каталитични слоеве само от активен въглен (*Norit NK*) чрез нанасяне на сребърните наночастици върху активния въглен:

- Двустъпков метод (с и без термична обработка)
- Директен метод на синтез (ДМС) (с и без термична обработка)

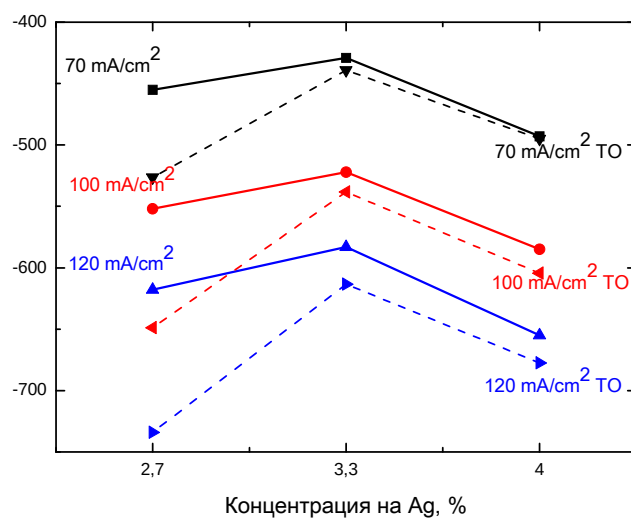
Изследване със сребърни наночастици, получени в ултразвуково поле

Снети са поляризационните зависимости на електроди с 4 т.% Ag наночастици преди и след термична обработка. Те са сравнени (Фигура 15) с тази на промишления ВГДЕ от „Мусала“ (5 т.% Ag). Може да се заключи, че електродите имат почти идентично електрохимично поведение.



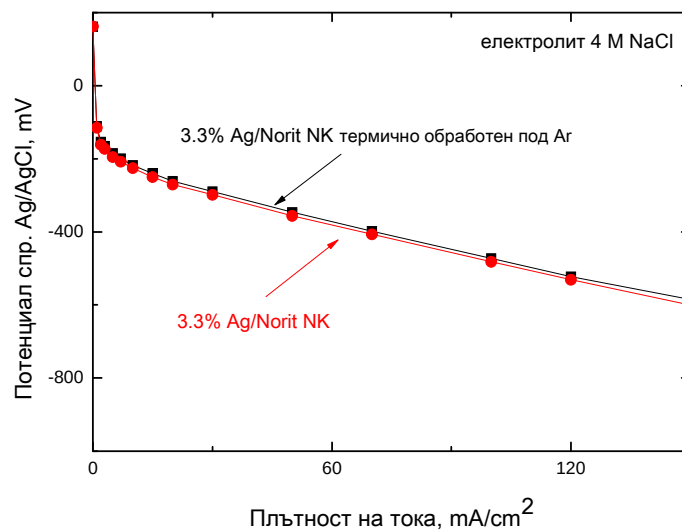
Фигура 15: Поляризационна зависимост на ВГДЕ със сребърни наночастици преди и след термична обработка и ВГДЕ „Мусала“.

На Фигура 16 е показана поляризацията на електроди с термично и нетермично обработени композити с три процентни съдържания на сребро – 2.7, 3.3 и 4 т.%.



Фигура 16: Сравнение на поляризацията на електроди с термично (с прекъснатата линия) и нетермично (с непрекъснатата линия) третиран композити при три токови плътности.

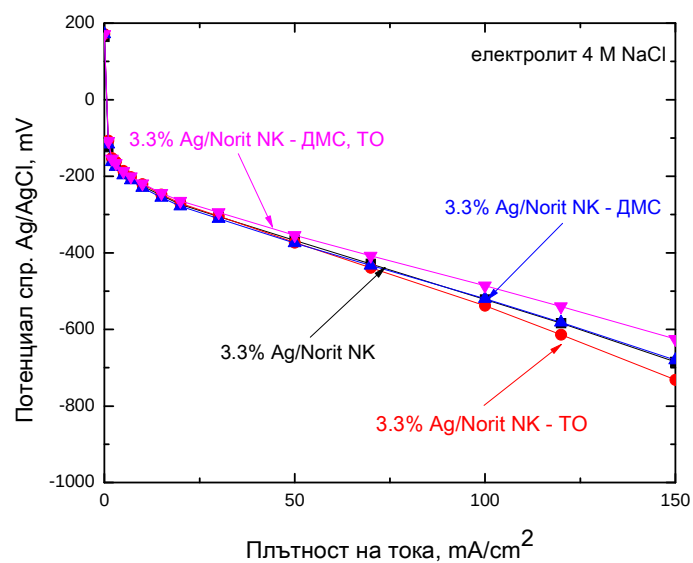
Най-вероятно за еднаквото време на термична обработка се оксидира приблизително еднакво количество сребро и затова електродът с 2,7 % Ag показва най-голяма разлика в потенциалите преди и след термична обработка при една и съща токова плътност. За потвърждаване на предположението за оксидация, композит с 3,3 % беше обработен термично под аргон. Бяха снети поляризационни зависимости на електрод с активен слой от този композит и сравнени с поляризационни зависимости на нетермично обработен композит, показани на Фигура 17.



Фигура 17: Поляризационни зависимости на термично обработен под аргон композит, сравнен с нетермично обработен.

Двата електрода имат почти идентично електрохимично поведение. Полученият резултат потвърждава предположението за частична оксидация на сребърните наночастици при обработка във въздушна среда.

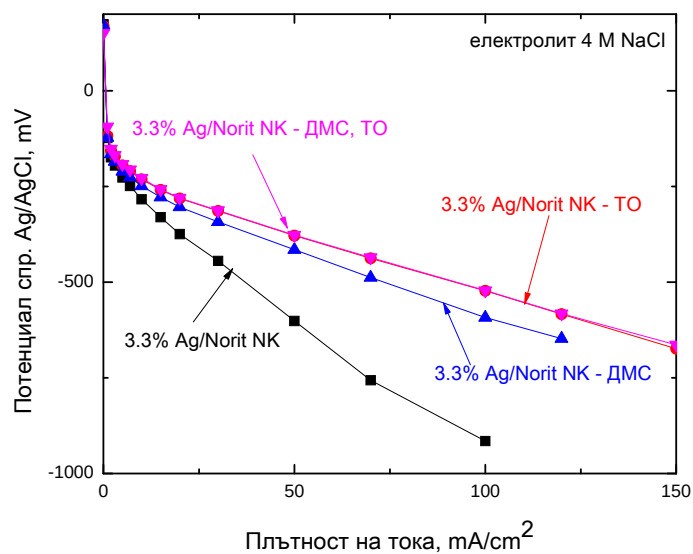
Поляризационни зависимости на електроди получени по директен метод на синтез (термично и нетермично обработен) са показани на Фигура 18. Те са сравнени с тези на електроди с композит, получен по двустъпковия метод. За разлика от поведението на електродите с композит (термично и нетермично обработен) получен по двустъпков метод в случая на директно получения композит електродът с термично обработения композит се поляризира по-малко, особено при по-високите токови плътности. Едно възможно обяснение на този резултат е, че голяма част от сребърните наночастици се синтезират върху неравномерната повърхност на частиците на аморфния въглерод и това ги предпазва до голяма степен от оксидация при последващата термичната обработка.



Фигура 18: Поляризационни зависимости на електроди с ДМС и двустъпково получени композити (термично и нетермично обработен).

Изследване със сребърни наночастици, получени в микровълново поле

Поляризационните зависимости на електроди с термично и нетермично обработен композит са представени на Фигура 19. Те са сравнени с тези на електроди с композит, получен чрез ДМС (термично и нетермично обработен). Интересно е да се отбележи, че електродът с нетермично обработен композит, получен по двустъпков метод показва нетипично голяма поляризация в сравнение с другите електроди. Едно правдоподобно обяснение на това поведение може да се свърже с морфологията и кристалността на получените сребърни наночастици в това поле, което се променя след термичната им обработка и така се подобряват каталитичните им свойства.



Фигура 19: Поляризационни зависимости на електроди с композити, получени чрез обработка с микровълни.

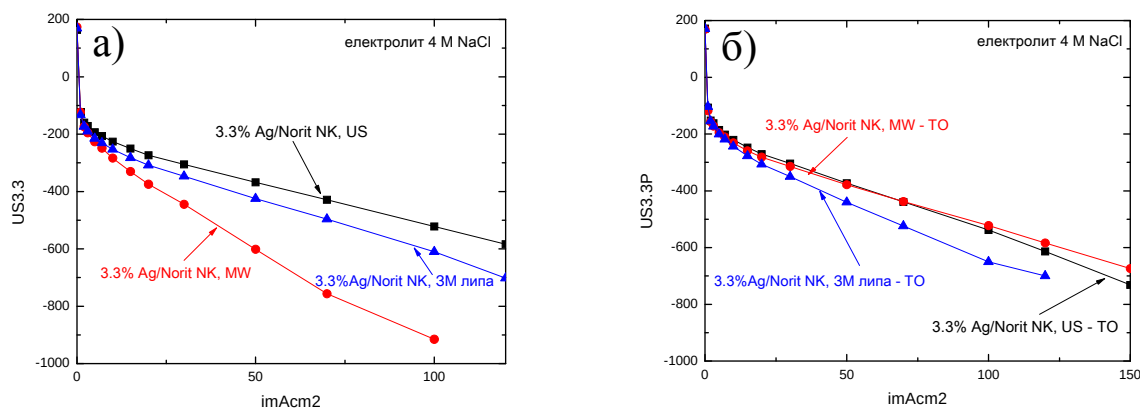
В противовес, композитът, получен по директния метод, има значително по-добро поведение. Това може да се обясни с присъствието на въглеродния материал по време на получаването на частиците. Той екранира в значителна степен въздействието на микровълните върху сребърните наночастици. Фактът, че след термична обработка на композита, електродът е с по-малка поляризация косвено доказва, че сребърните наночастици рекристализират и в резултат се подобрява електрохимичното поведение на електрода.

Изследване със сребърни наночастици, получени с растителни екстракти

За получаването на композити при тези методи на синтез се използваше само двустъпковият метод. Това се налага от условията на синтез тъй като се разчита на слънчевата радиация.

На Фигура 20(a) е сравнена поляризационната крива на електрод с нетермично обработен композит с тези на електроди с композити, получени чрез ултразвук и микровълни. Поляризацията на електрода с композит, получен чрез липов екстракт, е по-малка от този, получен с микровълни и по-голяма от този, получен чрез ултразвук.

На Фигура 20(б) са сравнени резултатите на термично обработени композити, получени по същите методи. Електрохимичното поведение на електрода с термично обработен композит от липов екстракт е почти идентично с този на нетермично обработения, получен с липа.



Фигура 20: Сравнение на поляризационната крива на електрод с композит, получен в екстракт от липа с електроди с композити, получени чрез US и MW (термично и нетермично обработени).

Друго приложение на сребърните наночастици е свързано с бактерицидното им действие.

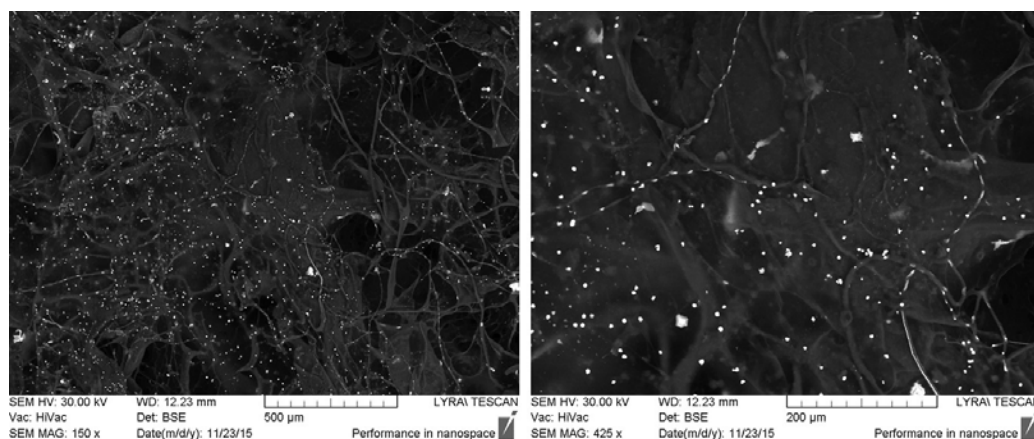
- Сребърни наночастици като антибактериални агенти в колагенови гъби

Основната цел на настоящото изследване е да бъдат интегрирани сребърни наночастици в лиофилизирана колагенова матрица и да бъде установено дали в получените продукти проявяват антибактериална активност.

Добавените в колагеновата дисперсия разтвори на сребърни наночастици бяха получени по метода на химическа редукция в микровълново поле. С цел да направим колагенови гъби с различно съдържание на сребърни наночастици в тях, към колагеновата дисперсия бяха прибавяни различни количества разтвор с наночастици.

На Фигура 21 са показани СЕМ снимки на лиофилизираните колагенови гъби, съдържащи сребърни наночастици. От тях се вижда, че частиците са относително

равномерно разпределени в структурата на гъбата, и са предимно адсорбирани върху колагеновите влакна.



Фигура 21: SEM снимки на колагенови гъби с интегрирани в тях сребърни наночастици.

Проведени бяха микробиологични тестове, използвайки два вида бактерии *Bacillus subtilis* (грам-положителни) и *Escherichia coli* (грам-отрицателна). Получените резултати, показват, че бактериите *Bacillus subtilis* се развиват върху контролна проба от чист колаген, (означена 0% об.), но при наличие на сребърни наночастици, пробите проявяват бактерицидно действие.

Бактерицидното действие на сребърните наночастици се увеличава с концентрацията им в изследваните разтвори, тъй като видимите пръстено-образни зони около пробите, които не съдържат бактерии, увеличават прогресивно периметъра си. Бактерии бяха наблюдавани единствено върху хранителната среда в петритата извън гореописаните зони.

Подобни резултати бяха получени и при изследванията с *Escherichia coli*, но при използване на по-голямо обемно съдържание на разтвор, съдържащ сребърни наночастици в колагеновата смес.

Тези предварителни изследвания са обнадеждаващи, тъй като показват че порести колагенови структури с интегрирани в тях сребърни наночастици, проявяват бактерицидно действие спрямо две бактерии (*Bacillus subtilis* и *Escherichia coli*) и биха могли да намерят потенциално приложение в медицината.

V. Заключение

Проведени са експерименти за синтез на сребърни наночастици по различни методи: чрез химическа редукция с ултразвук, чрез химическа редукция в микровълново поле, с помощта на „зелени“ редуциращи и стабилизиращи агенти, използвани като алтернатива на амоняк и етанол и чрез полиолен синтез.

Беше изследвано влиянието на основни работни параметри върху процеса на синтез на сребърни наночастици чрез химическа редукция с ултразвук върху качеството и количеството на получените продукти и върху самия процес, чрез параметричен анализ. Установено беше, че сребърни наночастици могат да бъдат получени без използване на етилов алкохол, действащ основно като редуктор. В негово отсъствие обаче времето за синтез се увеличава повече от двойно. Концентрацията на етанол в разтвора води до увеличение на количеството на получените сребърни наночастици. От проведените изследвания беше установено, че наночастици с по-малки размери, се получават при ниски начални концентрации на AgNO_3 и работни температури до около 30°C . Тези условия обаче водят респективно до по-ниски добиви и до по-бавен синтез. С цел да бъдат изяснени механизмите на химическа редукция с помощта на ултразвук, беше разработен математичен модел, с помощта на който беше изчислен химичния състав при термодинамично равновесие в среда, съдържаща вода, сребърен нитрат, амоняк и етанол в условията на въздействие на ултразвукови вълни.

За случая на синтез на сребърни наночастици в микровълново поле също беше изследвано влиянието на основни параметри, като концентрация на сребърния нитрат и на редуциращите и стабилизиращи агенти (NH_4OH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), време на престой в микровълново поле и цикъл при нагряването. Установено е, че количеството и размерите на сребърни наночастици, получени чрез този метод, се влияят основно от концентрациите на изходните реагенти, както и че при нагряване на разтворите с микровълни е необходимо да се използва цикъл (период с и без нагряване) с цел да бъдат избегнати температурните градиенти и да не се достига до кипене на течността.

Основната задача при получаване на сребърни наночастици с участие на растителни екстракти е да се демонстрират нови възможности за синтез на сребърни наночастици с помощта на „зелени“ редуциращи и стабилизиращи агенти, използвани като алтернатива на амоняк и етанол. За целта бяха използвани екстракти от цветовете на четири широко разпространени билки: липа, лайка, невен и лавандула, както и листа от черна черница. Резултатите от проведените експерименти показаха способността на

изследваните екстракти да действат като редуктори и стабилизиращи вещества при синтеза на сребърни наночастици, провеждан при стайна температура. Образуването и нарастването тези частици силно се влияе от слънчевата светлина. Установено е, че използването на ултразвук не оказва влияние върху процеса на синтез с екстракти от цветове на растения (липа, лайка, невен и лавандула) за разлика от екстрактите от листа на растения (черна черница).

Необходимо е в перспектива да бъдат направени анализи за определяне на химичния състав на растителните екстракти от цветове и от листа, с цел да бъде обяснено различното им действие като редуктори и стабилизиращи вещества в процеса на синтез на сребърни наночастици с или без участието на ултразвук.

Беше разработен полиолен метод, чиято основна цел беше да бъдат получени сребърни наночастици с анизотропна структура, като се използват някои неизследвани досега стабилизиращи и капсулиращи агенти. Бяха използвани два полиола: етилен гликол и *Petol 56-3*. Проведени са две групи експерименти с използване на полиолен синтез – едната – с използване на растителни екстракти, другата – с използване на гума арабика. Установено е, че растителните екстракти проявяват редуциращо действие в полиолна среда, но нямат капсулиращ ефект, който да доведе до анизотропно нарастване на сребърни наноструктури. Добавянето на гума арабика в разтворите не води до съществена промяна на размерите и формите на получените наночастици. Получените резултати са обнадеждаващи, и показват някои неизследвани досега възможности за синтез на анизотропни сребърни наноструктури чрез полиолни процеси. Използването на полиоли с дълги въглеродородни вериги като *Petol 56-3*, в съчетание с подходящ избор на капсулиращи и стабилизиращи вещества, както и оптимални работни параметри (температура, концентрации, обороти на разбъркване и др.) биха могли да доведат до получаване на сребърни наночастици с анизотропни форми и, в частност, с големи съотношения между диаметър и дължина.

- Електрохимичната реакция на редукцията на кислорода протича на трифазната граница газ/електролит/електрод върху активните центрове на катализатора на порестия активен слой, чиито пори са запълнени с електролит. Внасянето по подходящ метод (напр. адсорбция) на сребърни наночастици върху готовия активен слой би довело до по-равномерно разпределение на катализатора върху развитата повърхност на активния слой и до подобряване на каталитичната активност на електрода. Бяха използвани

два метода за адсорбция на сребърните наночастици върху масата на активния слой.

- Изследвани са сребърни наночастици, получени в ултразвуково поле, микровълново поле и с използване на растителни екстракти.
- Установено е, че получените с помощта на различни методи сребърни наночастици могат успешно да бъдат използвани като катализатор за редукция на кислород.

Изследвано е интегрирането на сребърни наночастици в лиофилизирана колагенова матрица с цел да бъде установено, дали получените продукти проявяват антибактериална активност. Проведени бяха микробиологични тестове с два вида бактерии. Получените резултати показват, че бактериите *Bacillus subtilis* се развиват върху контролна проба от чист колаген, но при наличие на сребърни наночастици, пробите проявяват бактерицидно действие, което се увеличава с концентрацията им. Подобни резултати са получени и при изследванията с *Escherichia coli*, но при използване на по-голямо обемно съдържание на разтвор, съдържащ сребърни наночастици в колагеновата смес. Тези предварителни изследвания са обнадеждаващи, тъй като показват че порести колагенови структури с интегрирани в тях сребърни наночастици, проявяват бактерицидно действие и могат да намерят потенциално приложение в медицината.

VI. Приноси

Основни приноси на дисертационният труд са:

1. Разработен е термодинамичен модел за синтез на сребърни наночастици в ултразвуково поле.
2. Създадени са нови „зелени“ методи за синтез на сребърни наночастици чрез слънчева светлина при използване на растителни екстракти от липа, лайка, невен и лавандула.
3. За първи път е осъществен директен синтез на сребърни наночастици върху въглеродна матрица при използването на външни енергийни полета.
4. Разработен е оригинален полиолен метод на синтез с използване на екстракт от липа.

Публикации по темата

1. B. Mladenova, M. Karsheva, I. Hinkov, T. Stankulov, G. Borisov, Y. Milusheva, R. Boukoureshlieva. Nano-sized Ag nanoparticles as catalyst in das-diffusion electrodes for ORR. *Bulgarian Chemical Communications*, 50(A), 114-118 (2018).
2. B. Mladenova, S. Diankov, M. Karsheva, S. Stankov, I. Hinkov. Plant mediated synthesis of silver nanoparticles using extracts from *Tilia Cordata*, *Matricaria Chamomilla*, *Calendula Officinalis* or *Lavandula Angustifolia* flowers. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 53(4), 623-630 (2018).

Доклади и постери

1. B. Mladenova, M. Karapancheva, S. Diankov, I. Hinkov, M. Karsheva. Synthesis of silver nanoparticles with Tilia blossom extracts in ethylene-glycol medium. *XV scientific poster session for young scientists, doctoral and full-time students*, University of Chemical Technology and Metallurgy, May 23, 2018, Sofia, Bulgaria.
2. B. Mladenova, S. Diankov, M. Karsheva, I. Hinkov. Green synthesis of silver nanoparticles by using natural plant extracts. Юбилейна научна конференция с международно участие „25 години инженерно франкофонско обучение в Химикотехнологичен и Металургичен Университет” 27.09.2017 – 29.09.2017, София.
3. B. Mladenova, V. Samichkov, S. Diankov, I. Hinkov, M. Karsheva. Silver nanoparticles incorporation into porous collagen sponges. *XIV scientific poster session for young scientists, doctoral and full-time students*, University of Chemical Technology and Metallurgy, May 19, 2017, Sofia, Bulgaria.
4. B. Mladenova, T. Stankulov, G. Borisov, Y. Milusheva, M. Karsheva, R. Boukoureshlieva. *Sofia electrochemical days 2017* May 10-13, 2017, Sofia, Bulgaria.
5. B. Mladenova, M. Yordanova, S. Diankov, M. Karsheva, I. Hinkov. Green synthesis of silver nanoparticles by using natural plant extracts. 30 години Институт по инженерна химия, Юбилейна младежка научна сесия “Младите в химията” 8-9 ноември 2016, София, България.
6. B. Mladenova, M. Karsheva, I. Hinkov, S. Diankov. Voie verte pour la synthèse de nanoparticules d'argent à partir des extraits de lime blossom (*Tilia L.*). *XIII scientific poster session for young scientists, doctoral and full-time students*, May 20, 2016, Sofia, Bulgaria.
7. B. Mladenova, M. Karsheva, S. Diankov, Y. Handzhiyski, V. Samichkov, I. Hinkov. Comparative study of silver nanoparticles synthesis in ultrasonic and microwave fields. Incorporation in bio varnish. *17th international workshop on nanoscience & nanotechnology*, November 27-28, 2015, Sofia, Bulgaria.
8. B. Mladenova, M. Karsheva, I. Hinkov, S. Diankov V. Samichkov. Bio varnish with silver nanoparticles-effective protection against bacteria. *XII Научна постерна сесия за млади учени, докторанти и студенти*. Май 22, 2015 София.