

РЕЦЕНЗИЯ

**на дисертационния труд на инженер Борислава Бориславова
Младенова на тема „Зелени методи за синтез на сребърни наночастици
и интегрирането им в катализатори и материали с антибактериални
свойства” за придобиване на образователната и научна степен
„доктор” по научната специалност 5.10 Химични технологии
(Процеси и апарати в химичната и биохимичната технология)
от професор доктор Иван Пенчев Пенчев**

Представената ми за рецензия дисертация представлява изследване на различни методи за получаване и охарактеризиране на сребърни наночастици, както и изучаване на някои от техните приложения.

В последните няколко десетилетия се наблюдават голям брой научни и научно приложни изследвания на различните методи за получаване на наночастици с наноразмери на различни материали, поради специфичните свойства на тези частици и различните им практически приложения. Това прави темата на предложената ми за рецензия дисертация изключително актуална.

Дисертацията е написана на 147 машинописни страници. Тя се състои от теоретична част, която представлява всъщност литературния обзор, експериментална част, представяща основните използвани методи и частта, в която са представени основните получени резултати и тяхното обсъждане,

Литературният обзор се основава на 150 източника. От тях най-голям брой 89 са след 2010 година, 32 са между 2000 и 2009 година, 8 – между 1990 и 2000 година и 21 – преди 1990 година. Това е напълно обяснимо, като се има предвид, че както беше отбелязано по-горе изследванията, свързани с получаването и охарактеризирането на наночастиците се развива бурно през последните няколко десетилетия.

В литературния обзор са разгледани подробно различните методи за получаване на сребърните наночастици. Представени са физичните методи за синтез на сребърни наночастици, основани на различни начини на смилане, както и на сублимация на сребро при високи температури и лазерна аблация и плазмените методи. Подробно са представени и различните химични методи за синтез на сребърните наночастици-редукция във водни разтвори, методът на „Tollens”, полиолните методи. Представени са и възможностите за ускоряване на редукцията чрез въздействието на външни енергийни полета – ултразвук и микровълни. Представени са и методите за фотокаталитична редукция и различните електрохимични методи за синтез на сребърните наночастици. Основно внимание в литературния обзор е отделено на биологичните „зелени” методи за получаване на сребърни наночастици, при които се използват растителни суровини, плесени или бактерии. Основните резултати от литературата за „зелен синтез” са систематизирани в таблица 1.1, в която са представени резултатите от 56 научни публикации. Значителна част от литературния обзор е посветена на механизма на образуване на сребърни наночастици чрез химична редукция, в която са представени начините и механизмите за получаването на сребърни наночастици с различна кристална форма.

Голямо място в литературния обзор е отделено и на методите за охарактеризиране на металните наночастици. Представен един от най-често използваните методи – *UV-Vis* спектроскопията. Разгледно е Динамичното разсейване на светлината като метод за определяне на размерите на наночастиците и разпределението

им по размери. Разгледани са също Сканиращата електронна спектроскопия, Трансмисионната електронна спектроскопия, както и рентгеновата дифракция.

Литературния обзор завършва с преглед на основните практически приложения на сребърните наночастици. Представени са приложенията в електрониката и оптиката, като антибактериални агенти и като катализатори.

В резултат на подробния литературен обзор са формулирани основните цели на дисертацията:

Получаване на сребърни наночастици с помощта на различни методи, охарактеризиране на получените частици и сравнение на резултатите при различните методи и условия.

Приложение на получените сребърни наночастици като антибактериални агенти и катализатори.

Сравнени са следните методи за синтез на сребърни наночастици:

- синтез чрез химична редукция във външни енергийни полета

Използван е като прекурсор $AgNO_3$, като редуциращ агент C_2H_5OH и като стабилизиращ агент амонячна вода. Като източници на външни енергийни полета са използвани ултразвукова вана и микровълнова печка.

- „Зелен” синтез с растителни екстракти

Използван е като прекурсор $AgNO_3$ и водни екстракти от различни растителни суровини-цветове от билки (липа, лайка, невен, лавандула), листа от черница

- Синтез чрез полиоолни методи

Като прекурсор е използван $AgNO_3$ в комбинация с полиетиленгликол $NaCl$ и изсушен липов цвят, катои $AgNO_3$ с *Petol 56-3* гуми арабика.

Получените чрез различните методи на синтез частици са охарактеризирани със следните методи- ултравиолетова спектроскопия, сканираща електронна спектроскопия, трансмисионна електронна спектроскопия и рентгенова дифракция.

Изследвани са и две възможности за приложение на получените сребърни наночастици:

- катализатори за въздушни газодифузионни електроди, които се използват в метало-въздушни електрохимични източници на ток, като са изследвани поляризационните характеристики на получените въздушни газодифузионни електроди.

- анти бактериални продукти с интегрирани сребърни наночастици. За микробиологичните изследвания са използвани микроорганизмите *Escherichia coli* и *Bacillus subtilis*.

Основните резултати от експерименталните изследвания могат да бъдат систематизирани по следния начин;

Изследвано е влиянието на концентрацията на $AgNO_3$ и на температурата на наночастиците чрез химичен метод в ултразвуково поле. Показно е, че температурата влияе върху броя на образуваните наночастици, тъй като с повишаване на температурата се ускорява химичната реакция. Установено е, че за да се получат наночастици с по-малки размери е необходимо да се използват разтвори с по-ниски концентрации на $AgNO_3$, както и факта, че за да се получат по-високи добиви е необходимо да се поддържа температура от $50^{\circ}C$. Установено е също така, че за определяне на оптимални условия на синтез е необходимо да се търси компромис между времето на синтез и размера на получени частици.. Показано е също така, че оптималното време на престой в ултразвуковата вана е между 6 и 18 минути.

Разработен е термодинамичен модел за изчисляване на химичния състав при синтез в ултразвукова вана. С помощта на числените резултати, получени от моделирането е показано, че в условията на химично равновесие при имплозията на мехурчетата, получени във водните разтвори на $AgNO_3$ и амоняк, се образуват голям брой сребърни атоми, които биха могли да се комбинират и да образуват наночастици.

Направен е параметричен анализ на продуктите получени чрез химична редукция в микровълново поле. Изследвани са концентрацията на $AgNO_3$ на етанола и амонячната вода, времето на престой в микровълновата фурна и цикъла на нагряване. Установено е, че непекъснатото действие на микровълните за около 60-70 секунди води до изпаряване на течността и значителни загуби. Като оптимални са избрани условията при цикъл на действие на полето 6/24 и обем на разтворите 100 ml. В резултат на проведените експерименти за влиянието на изходните реагенти е установено, че размерите на образуваните сребърни наночастици се увеличават с увеличаване на концентрацията на $AgNO_3$, което съответства и на резултатите, получени в ултразвуково поле. Показано е също така, че повишаване на концентрацията на амоняка водят до намаляване на количеството на образуваните наночастици. Установено е, освен това, че времето на синтез при използване на микровълни е два пъти по-голямо от това при синтез в ултразвуково поле.

При зеления синтез на сребърни наночастици са сравнени два различни източника на енергия – слънчева светлина и ултразвук. В резултат на проведените експерименти е показано влиянието на количеството внесена светлина, като за сравнение са проведени контролни експерименти при отсъствие на светлина. Проведени са експерименти в условията на ултразвук, както и комбинирано въздействие на ултразвуково поле и пряка слънчева светлина. В резултат на проведените опит е показано, че при условията на зелен синтез използването на ултразвук не проявява същия ефект, както при експериментите проведени с амонячна вода. За сравнение са проведени и експерименти с екстракт от листа на черна черница.

От анализа на получените резултати е установено, че екстрактите от цветовете на липа, лайка, невен и лавандула действат като редуктори и стабилизиращи вещества при синтеза на сребърните наночастици. Показано е, също така, силното влияние на слънчевата светлина върху синтеза на сребърните наночастици. Установено е и, че ултразвуковото поле не влияе върху синтеза на сребърните наночастици.

С цел получаването на сребърни наночастици с нишковидна форма е приложен полиолен метод на синтез.

Изследван е метод на синтез с полиетилен гликол екстракт от липов цвят. Получените резултати показват, че синтезираните сребърни наночастици имат сферична форма т.е., че растителните екстракти нямат необходимия капсулиращ ефект, който да доведе до търсеното анизотропно нарастване на наночастиците.

Изследван е синтез на сребърни наночастици с *Petol 56-3* и гumi арабика. Показано е, че добавянето на гumi арабика не води до съществени промени на размерите и формата на образуваните наночастици. В резултат на резултатите от полиолния синтез дисертантката стига до заключението, че би могло да се търси възможността за използването на полиоло с дълги вериги в съчетание с подходящо избрани капсулиращи и стабилизиращи вещества биха могли да доведат до получаването на сребърни наночастици с анизотропни форми и евентуално до частици с нишковидна форма.

Като беше посочено изследвани са две възможни приложения на получените сребърни наночастици- като катализатори за редукция на кислород и като агенти с антибактериално действие. Използвани са два метода за интегриране на сребърните

наночастици върху активен въглен и директен метод за синтез (с и без термична обработка).

Извършени са експерименти за интегриране на наночастици, получени схимечен синтез в ултразвуково поле, върху търговски активен въглен *Norit NK* с умерена специфична повърхност от 600 m²/g. Изследвани са поляризационните характеристики на два типа газодифузионни електроди с интегрираните сребърни наночастици. Показано е, че внасянето на 4% сребро в електрода води до подобряване на поларизационните му характеристики. Освен това проведените в течение на 16 дни изследвания показват, че електроди не променят своите характеристики и работят стабилно във времето. Проведените експерименти със сребърни наночастици, нанесени върху въглеродна хартия, поляризацията на електрода е по-голяма. Сравнени са характеристиките на електроди получени чрез двата различни метода. Показано е, че за разлока от поведението на електродите с композит получен по двустъпков метод, електродът получен чрез директен синтез с термично обработен композит се поляризира по-малко.

От направеното сравнение докторантката стига до заключение, че сребърните наночастици могат да бъдат използвани като катализатори за редукция на кислород независимо от метода на получаване. Проведени са изследвания и със сребърни частици получени с растителни екстракти.

Другото приложение на синтезираните сребърни наночастици, което е обект на настоящата дисертация е като агенти с антибактериална активност. За целта е изследвана възможността за интегриране на наночастиците в колагенова матрица. Изследвана е структурата на колагеновите гъби с интегрирани сребърни наночастици. Направените СЕМ снимки на лиофилизирани колагенови гъби показват относително равномерно разпределение на наночастиците в структурата на гъбата.

Проведени са микробиологични тестове на получените гъби. От получените резултати е показано, че при тестовите с бактерията *Bacillus subtilis* гъбите с интегрирани сребърни наночастици проявяват определено бактерицидно действие, което се засилва с увеличаването на концентрацията им. При опитите с *Escherichia coli* е установено, че бактерициден ефект започва да се проявява при проби със съдържание на сребърни наночастици над 15%.

Обобщавайки представените в дисертацията експериментални резултати и тяхното обсъждане мога да заключа следното. Извършена е голяма по обем работа за синтезиране на сребърни наночастици по три различни метода, за тяхното охарактеризиране със съвременни методи и за приложението им в електрохимията и микробиологията. Считаю, че докторантката е усвоила съвременни методи за синтеза на наночастиците и тяхното охарактеризиране, както и за приложението и, най-вече в електрохимията. В същото време в изложението се чувства известен дисбаланс като делът на електрохимичното приложение в дифузионните газовъздушни електроди е несъизмеримо голям в сравнение с методите за синтез и най-вече микробиологичното приложение. В текста има и някои стилистични и езикови неточности като например «увеличаване на температурата» вместо «повишаване на температурата». Тези забележки в никакъв случай не променят цялостното ми много положително отношение към дисертацията.

Имах възможност да следя отблизо работата ми на инж. Борислава Младенова по време на изработване на дисертационния ѝ труд. Тя се прояви като изключително упорит, трудолюбив и настойчив човек. Считаю, че основните резултати от дисертацията са нейн личен принос.

Основните приноси на дисертацията са научно-приложни. Те могат да бъдат обобщени по следния начин:

Изследвани са химични методи за синтез на сребърни наночастици във външни енергийни полета. Предложени са «зелен» методи за синтез на сребърни наночастици с използването на екстракти от растителни суровини – липа, каика невен и лавандула под действието на слънчева светлина. Използван е нов полиолен метод за синтез на сребърни наночастици с екстракт от липа. Осъществен е директен синтез на сребърни наночастици върху въглеродна матрица във външни енергийни полета.

Резултатите от дисертационния труд са публикувани в две научни статии- в *Bulgarian Chemical Communication* и *Journal of Chemical Technology and Metallurgy* и са представени в 8 постера и доклада.

Авторефератът е на 32 машинописни страници. Той напълно съответства на съдържанието на дисертационния труд.

Заключение:

В предложената ми за рецензия дисертация е извършена огромна като по количеств, таки и по обхват на изследванията експериментална работа. При това са използвани съвременни методи за синтез на получените материали и тяхното охарактеризиране. Всичко това ми дава основание с пълна увереност да предложа на почитаемото научно жури да присъди на инженер Борислава Бориславова Младенова образователната и научна степен «доктор» по научната специалност 5.10 «Химични технологии (Процеси и апарати в химичната и биохимичната технология).

София 07.05.2019

Рецензент:

/ Иван Пенчев/