

## **ВІДГУК**

офіційного опонента

д.т.н., доц. Скиби Маргарити Іванівни

на дисертаційну роботу

Мазура Артура Сергійовича

«Технологічні засади електрохімічного синтезу стабілізованих наночастинок срібла»,

представлену на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – *Хімічні технології та інженерія* (галузь знань 16 – *Хімічна інженерія та біоінженерія*)

### **Актуальність теми**

На сьогоднішній день наночастинок срібла належить до числа найбільш комерціалізованих та одночасно досліджуваних наноматеріалів. Значний попит на ринку наноматеріалів та науковий інтерес саме до наночастинок срібла обумовлений унікальними властивостями, які їм характерні (зокрема антибактеріальними, фунгіцидними, біосумісними та ін.). Саме поліфункціональні властивості наночастинок срібла обумовлюють їх широке використання в різних галузях.

Відомою і добре встановленою наразі є залежність між: методом синтезу, характеристиками наночастинок срібла та їх властивостями. Саме підбір методу та параметрів синтезу дозволяє здійснювати «дизайн» на налаштування параметрів та властивостей наночастинок срібла. Актуальним наразі стає питання підбору «зелених» стабілізаторів та модифікованих-гібридних методів синтезу. Тому, незважаючи на значні досягнення наукової спільноти в області синтезу наночастинок срібла та дослідженні наразі їх властивості, розробка сучасних методів синтезу та удосконалення відомих, із одночасним забезпеченням керованості фізико-хімічних характеристик та властивостей наночастинок срібла, є актуальною науково-технічною проблемою.

Наразі відомо значну кількість методів синтезу, спрямованих як на покращення ефективності синтезу, так і на екологізацію процесу. Відтак серед різноманітних сучасних та традиційних методів синтезу перспективними залишаються електрохімічні процеси різної модифікації (використання імпульсного струму, ультразвуку та мікоплазми) формуючи гібридні технології для інтенсифікації процесу та забезпечення широких можливостей контрольованого синтезу та функціональними (зокрема антибактеріальними, фунгіцидними та біосумісними) властивостями.

Таким чином, дисертаційна робота Мазура А.С., яка направлена на розробку технологічних засад електрохімічного синтезу стабілізованих наночастинок срібла (а саме: електрохімічним, соноелектрохімічним та мікроплазмовим методами у розчинах ПАР-стабілізаторів), що дозволяє забезпечити керованість процесу та досягти прогнозованих антибактеріальних та фунгіцидних властивостей без сумніву є актуальною з теоретичної та практичної точки зору.

### **Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертаційній роботі.**

Результати досліджень викладені в логічній послідовності і досить повно. Наукові положення, висновки та рекомендації, сформульовані в дисертації є обґрунтованими і відповідають виконаним теоретичним та практичним дослідженням та розрахункам.

**Достовірність результатів досліджень.** Дослідження виконані з використанням сучасних методів та програмного забезпечення. Зміст та висновки дисертації Мазура Артура Сергійовича достовірно підтверджені з наукової та технічної точок зору. Всі наукові положення та висновки в роботі базуються на теоретичних обґрунтуваннях та підкріплені відповідними експериментальними дослідженнями. Також достовірність результатів дисертаційної роботи підтверджується апробацією основних положень роботи на науково-технічних конференціях, публікаціями у відкритому друку та успішними дослідно-промисловими випробуваннями.

**До основних наукових результатів дисертації слід віднести наступне:**

– Встановлено основні закономірності електрохімічного синтезу розчинів наночастинок срібла з використанням ПАР природного та синтетичного походження, що відповідають принципам “зелених” технологій;

– Досліджено анодне розчинення срібла у водних розчинах ПАР-стабілізаторів залежно від таких параметрів: концентрації, температури, рН середовища та швидкості розгортки анодного потенціалу;

– Встановлено основні фізико-хімічні закономірності електрохімічного, соноелектрохімічного та мікроплазмового синтезу розчинів наночастинок срібла за використання розчинних анодів;

– Виявлено закономірності впливу параметрів та умов електрохімічного синтезу на процес формування та фізико-хімічні характеристики наночастинок срібла;

– Досліджено кінетику електрохімічного, соноелектрохімічного та мікроплазмового синтезу наночастинок срібла у водних розчинах запропонованих ПАР-стабілізаторів. Виявлено, що формування AgNPs відбувається в приелектродному просторі і контролюється дифузією, а кінетичні параметри визначають розмір синтезованих Ag NPs;

– Встановлено швидкість досліджуваних методів синтезу наночастинок срібла. Продемонстровано, що вона зростає у такому ряді: електрохімічний метод < соноелектрохімічний метод < мікроплазмовий метод;

– Доведено, що наночастинок срібла, синтезовані електрохімічним, соноелектрохімічним та мікроплазмовим методом проявляють виражену антимікробну та фунгіцидну дію.

**Значимість отриманих результатів для науки і практичного використання.**

Практична значимість результатів роботи полягає в наступному:

– Встановлено основні параметри, що впливають на формування наночастинок срібла у водному середовищі електрохімічним, соноелектрохімічним та мікроплазмовим методом за використання розчинних

анодів, а саме: концентрація ПАР та температура робочого розчину, густина струму, потужність УЗ випромінювання та напруга за мікоплазми;

– Запропоновано ряд ПАР (натрію поліакрилат, рамноліпід, рамноліпідний біокомплекс, полівінлпіролідон), які забезпечують ефективну стабілізацію наночастинок срібла під час електрохімічного синтезу та тривалого їх зберігання та сприяють «зеленим» технологіям.

– Досліджено можливість застосування розчинних анодів для запропонованих електрохімічних методів синтезу наночастинок срібла, що забезпечує стабільну концентрацію йонів Аргентуму в робочому розчині, а отже підтримує однорідність формування наночастинок за розмірами, та підвищує екологічність процесу;

– Запропоновано варіант технологічної схеми мікроплазмового синтезу наночастинок срібла за використання розчинних анодів та бесперервним потоком електроліту, що забезпечує простоту та керованість процесу одержання розчину наночастинок срібла;

– Частина результатів дисертаційної роботи впроваджена в навчальний процес студентів освітньо–кваліфікаційного рівня «Магістр» з дисциплін “Хімія та технології наноматеріалів” та “Електрохімія наноматеріалів” кафедри хімії та технології неорганічних речовин Національного університету “Львівська політехніка”. Про практичну цінність результатів роботи також свідчать отримані патенти на корисні моделі № 142652 та № 147096.

#### **Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих працях.**

За результатами роботи здобувачем опубліковано 21 друковану працю, які відображають основні наукові результати: 9 статей в науково-технічних журналах, що проіндексовані міжнародною наукометричною базою даних Scopus; 10 тездоповідей на науково-технічних конференціях, 2 патенти на корисну модель.

Внесок здобувача в роботи, що опубліковані у співавторстві, зазначений у дисертаційній роботі.

Опубліковані матеріали повністю відображають зміст дисертації та відповідають вимогам пункту 8 порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії, затвердженого Постановою КМУ від 12.01.2022 р. №44.

### **Аналіз змісту дисертаційної роботи.**

Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, 5 розділів, висновків, списку використаної літератури (164 найменувань) та 2 додатків. Загальний обсяг дисертації становить 178 сторінок, містить 19 таблиць та 83 рисунки.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульована мета та основні задачі досліджень, вирішення яких дозволить досягти мети, наведена наукова новизна та практична цінність отриманих результатів, інформація щодо апробації результатів досліджень.

Перший розділ дисертаційної роботи присвячено літературному огляду щодо ряду питань: властивостей (біоцидні, оптичні, каталітичні) та застосування наночастинок срібла, характеристики методів синтезу наночастинок та їх стабілізації. Окремо розкрито питання особливостей електрохімічного синтезу наночастинок срібла (НЧ Ag) у водних розчинах та акцентовано увагу на впливі природи та концентрації ПАР, густини струму та температури робочого розчину на формування наночастинок та їх стабілізацію. На підставі викладеного огляду наукової літератури сформульована мета дисертаційної роботи та завдання, які необхідно вирішити для її досягнення.

У другому розділі дисертаційної роботи приведені опис об'єкту та методів досліджень, характеристики використаних матеріалів та реактивів, методів виготовлення експериментальних зразків та методів статистичної обробки результатів експериментів.

Третій розділ присвячений дослідженням синтезу наночастинок срібла у розчинах поверхнево-активних речовин за нестационарного підведення струму. Відтак здійснено встановлення ключових закономірностей електрохімічного синтезу наночастинок срібла, стабілізованих природнім мономерним

(рамноліпідом), та синтетичним полімерним ПАР (натрієм поліакрилатом). Здійснено розробку рекомендацій щодо раціональних умов контрольованого синтезу наночастинок срібла.

Четвертий розділ присвячено дослідженню наукових та технологічних аспектів соноелектрохімічного синтезу наночастинок срібла, стабілізованих рамноліпідом, рамноліпідним біокомплексом, натрієм поліакрилатом та полівінілпіролідом за використання розчинних анодів...

У п'ятому розділі було проведено аналіз основних аспектів мікроплазмового синтезу наночастинок срібла, стабілізованих натрієм поліакрилатом. Встановлено, що синтезовані розчини наночастинок срібла мають низьку фітотоксичність та виявляють ефективну антибактеріальну активність щодо кишкової палички *Escherichia Coli* і золотистого стафілокока *Staphylococcus aureus* та фунгіцидну активність щодо грибка *Candida albicans*. На основі експериментальних досліджень розроблено принципову технологічну схему одержання розчинів наночастинок срібла з прогнозованою геометрією й відповідно функціональними властивостями електрохімічним методом синтезу.

У висновка приведені загіні висновки до дисертаційної роботи.

В цілому, дисертацію написано технічно грамотною мовою. Робота оформлена відповідно до діючих вимог, охайно, містить багато рисунків і таблиць. Результати досліджень викладені в логічній послідовності і досить повно. Висновки дисертації є обґрунтованими і відповідають виконаним дослідженням.

Список використаних джерел із 164 найменувань досить повний, містить переважно закордонні публікації. Анотація відображає основний зміст дисертації і в достатній мірі розкриває наукові результати та практичну цінність роботи. Дисертація є завершеною науковою працею, а її оформлення відповідає встановленим вимогам МОН України.

### **Академічна доброчесність.**

Порушень академічної доброчесності в дисертації та наукових публікаціях, що містять наукові результати дисертації, не виявлені. Основні наукові результати, що винесені автором на захист, отримані самостійно і містяться в опублікованих роботах. У роботах, опублікованих у співавторстві, використані ідеї, положення та розрахунки, які є результатом особистих наукових пошуків.

### **Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих працях**

За темою дисертації опубліковано 18 наукових праць, 9 статей у періодичних виданнях іноземних держав, що включені до наукометричних баз Scopus, 9 матеріалів і тез доповідей на наукових конференціях різного рівня та 2 патенти України на корисну модель.

Опубліковані матеріали повністю відображають зміст дисертації та дають підстави вважати, що дисертаційна робота Мазура А.С. відображена у публікаціях високого рівня, які за кількісними ознаками відповідають існуючим кваліфікаційним вимогам до дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

### **Зауваження і побажання**

За дисертаційною роботою можна зробити наступні зауваження:

1. Чим обумовлено вибір досліджуваних концентрацій 0,5-2,0 г/л рамноліпиду (рис. 3.3), 1,0-10 г/л (рис. 3.17), 1-10 г/л (рис. 4.5) та ін? Чи можливим було додатково збільшити концентрацію речовин і швидкість розчинення срібла?

2. На підставі якого параметру (розподілення за розміром, середній розмір НЧ тощо) обирали технологічно доцільні концентрації стабілізаторів ( $C_{NaPA} = 5$  г/л,  $C_{RL} = 2$  г/л тощо) при різних типах електрохімічного синтезу та досліджуваних сполук. Чи має вплив кількість стабілізатора при подальшому дослідженні антибактеріальних властивостей?

3. Повідомляється, що досліджувані (натрій поліакрилат, рамноліпиду та ін.) сполуки виступають стабілізаторами і розчини стабільні протягом понад 24 годин. Доцільним було б визначити дзета потенціал синтезованих наночастинок

при застосуванні різних електрохімічних методів та типів стабілізаторів, або кінетику спектрів оптичної густини у часі зберігання.

4. Чи не визначали (розраховували) концентрацію саме наночастинок утворених в розчинах при різних досліджуваних електрохімічних способах, оскільки він залежить, як від концентрації прекурсорів, так і від розміру НЧ?

5. Який вплив зміни концентрації натрію поліакрилату при мікроплазмовому синтезі Ag НЧ у розчинах? У висновку до розділу (5.6) стор. 149 зазначається, що «Одержані розчини з  $\lambda_{\text{max}} = 410$  нм є стабільними впродовж тривалого зберігання». Який термін має на увазі автор 1 місяць-1 рік?

6. У роботі повідомляється, що всі досліджувані методи електрохімічного синтезу забезпечують синтез наночастинок срібла і останні виявляють виражену антимікробну дію проти різних штамів. Оскільки здійснюється порівняння методів електрохімічного синтезу доцільно було звести інформацію в єдину порівняльну таблицю.

7. По тексту зустрічаються значна кількість англійських слів табл. 5.4, NaPA, RL, RBC та PVP (стор. 151) та інші. Є недоліки оформлення дисертаційної роботи: зустрічаються друкарські, пунктуаційні та стилістичні помилки.

8. В науковій новизні зазначається «Встановлено основні закономірності електрохімічного синтезу розчинів наночастинок срібла з використанням ПАР природного та синтетичного походження, що відповідають принципам “зелених” технологій». В чому саме складова відповідності «зеленим технологіям»

9. Враховуючи назву роботи «Технологічні засади електрохімічного синтезу стабілізованих наночастинок срібла» доцільно було побудувати пункти наукової новизни в розрізі визначених залежностей «метод синтезу»-«параметри наночастинок»-«показники антимікробної активності»

10. В науковій новизні «Доведено, що наночастинок срібла, ...проявляють виражену антимікробну та фунгіцидну дію». Загалом це відомий факт, тому могли доцільно було привести кількісні показники (дотого ж вони є в роботі).



## Висновок

За результатами розгляду дисертаційної роботи Мазура А.С. «Технологічні засади електрохімічного синтезу стабілізованих наночастинок срібла», вважаю дисертацію завершеною науковою працею, яка вирішує важливу науково-практичну задачу – розроблення засад керованого електрохімічного, соноелектрохімічного та мікроплазмового синтезу наночастинок срібла стабілізованих молекулами ПАР, з прогнозованими розмірами та функціональними властивостями.

Подана дисертаційна робота Мазура А.С. «Технологічні засади електрохімічного синтезу стабілізованих наночастинок срібла» відповідає спеціальності 161 – *Хімічні технології та інженерія* (галузь знань 16 – *Хімічна інженерія та біоінженерія*) та вимогам до дисертацій на здобуття ступеня доктора філософії, а саме: вимогам пунктів 6, 7, 8 і 9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою КМУ від 12.01.2022 р. №44, а здобувач Мазур Артур Сергійович заслуговує на присудження ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – *Хімічні технології та інженерія*.

Офіційний опонент:

професор кафедри технології неорганічних речовин та екології, УДУНТ

д.т.н., доц.



Маргарита СКИБА

Підпис д.т.н., доц. Скиби М.І. засвідчую:

Т.в.о начальника відділу кадрів



Надія КРАВЧЕНКО