

# ВІДГУК

офіційного опонента

д.т.н., професора Донцової Тетяни Анатоліївни  
на дисертаційну роботу МАЗУР Артура Сергійовича  
«ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ  
СТАБІЛІЗОВАНИХ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА»,  
представлену на здобуття ступеня доктора філософії  
за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія

## Актуальність теми

Дисертаційна робота присвячена розробленню засад керованого електрохімічного, соноелектрохімічного та мікроплазмового синтезу наночастинок срібла з наступною стабілізацією їх молекулами ПАР з прогнозованими розмірами та функціональними (зокрема антибактеріальними, фунгіцидними та біосумісними) властивостями. Актуальність представленої роботи обумовлена затребуваністю наноматеріалів на основі наночастинок срібла, які застосовуються у різних сферах людської діяльності, зокрема у хімії, електроніці, сільському господарстві, біології, медицині та фармацевтиці, а, отже, не викликає сумнівів. З цієї точки зору “зелений” синтез, що включає мінімізацію використання токсичних прекурсорів, стабілізаторів і відновників та їх заміну на рослинні екстракти, бактерії, гриби, водорості, дріжджі тощо є вкрай перспективним напрямком отримання сучасних наноматеріалів.

Серед різноманітних методів синтезу особливо багатообіцяючим є електроліз з використанням розчинних анодів, який забезпечує стабільність основного параметра синтезу – концентрацію йонів Аргентуму, та вважається “зеленим” методом у його виробництві. Поряд з цим, сучасні дослідження розширюють можливості електрохімічних процесів через використання імпульсного струму, ультразвуку та мікроплазми, створюючи гібридні технології та забезпечують широкі можливості контрольованого синтезу AgNPs. Тому, встановлення ключових закономірностей електрохімічного, соноелектрохімічного та мікроплазмового синтезу наночастинок срібла,

стабілізованих поверхнево-активними речовинами, з наперед заданим та прогнозованим рівнем функціональних властивостей, зокрема антимікробною, фунгіцидною та біосумісною, є актуальною науково-практичною задачею.

### **Структура роботи**

Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновку, списку використаних джерел інформації та 3 додатків; містить 83 рисунка та 19 таблиць. Загальний обсяг дисертації – 178 сторінок.

### **Аналіз змісту дисертаційної роботи**

*У вступі:* обґрунтовано вибір теми дослідження; представлено зв'язок роботи із науковими програмами, планами, темами; сформульовано мету, об'єкт, предмет та задачі дослідження; зазначено використані методи дослідження; подано наукову новизну та практичну значущість роботи; описано особистий внесок здобувача; представлені публікації та апробації за роботою.

*Перший розділ* містить критичний літературний огляд щодо основних властивостей та застосувань наночастинок срібла, а також методів їх синтезу. На підставі представленого огляду зроблено висновок про глобальний попит на наноматеріали на основі срібла, властивості якого суттєво залежать від геометрії наночастинок, зокрема розміру та форми, а також взаємодії зі стабілізуючими агентами. Доведено, що електрохімічний, соноелектрохімічний та мікроплазмовий методи синтезу AgNPs відповідають критеріям "зеленої хімії", основні закономірності яких є на сьогодні ще не достатньо вивченими.

*У другому розділі* представлена інформація щодо реактивів, матеріалів, приладів, які застосовувались у роботі, а також наведено схеми та описи методик синтезів наночастинок срібла за обраними методами та описані методи визначення їх властивостей.

*Третій розділ* описує синтез наночастинок срібла електрохімічним способом, де розглядаються вплив різних параметрів на властивості отриманих наночастинок, в результаті яких одержані наступні основні висновки: отримано енергію активацію ( $\approx 16,9-17,3$  кДж/моль) електрохімічного синтезу наночастинок срібла, що вказує на дифузійну складову анодних струмів розчинення та підтверджується значенням температурного коефіцієнта;

одержано константу швидкості електрохімічної реакції в умовах нестационарного підведення струму, яка майже у 10 разів вища порівняно з константою швидкості хімічного синтезу наночастинок срібла; встановлено, що розміри отриманих AgNPs знаходяться в діапазоні 2...30 нм.

У четвертому розділі розглядаються закономірності отримання наночастинок срібла у розчинах ПАР сонохімічним синтезом. В цьому розділі досліджувались вплив типу ПАР, величини струму тощо на розмір та антибактеріальну властивість наночастинок срібла. Встановлено, що: за соноелектрохімічного синтезу в розчинах обраних ПАР утворюються сферичні наночастинки срібла з розмірами 2...25 нм, які, як зазначається, є стабільними впродовж тривалого зберігання; вплив ультразвукового поля сприяє формуванню наночастинок срібла з більш як у три рази меншими розмірами та нижчою дисперсністю ( $2,4 \pm 0,8$  нм) порівняно з електрохімічним синтезом ( $8,3 \pm 3,9$  нм) за однакових умов; синтезовані наночастинки срібла виявляють виражену антимікробну дію проти штамів *Staphylococcus aureus* (Золотистий стафілокок), *Escherichia coli* (Кишкова паличка) та фунгіцидну дію проти грибка *Candida albicans*.

П'ятий розділ описує особливості мікроплазмового синтезу наночастинок срібла та запропоновану технологічну схему цим способом. Основні висновки цього розділу є те, що отримані наночастинки характеризуються високою стабільністю впродовж тривалого терміну зберігання та мають виражену антимікробну дію проти штамів *Staphylococcus aureus* (Золотистий стафілокок), *Escherichia coli* (Кишкова паличка) та фунгіцидну дію проти грибка *Candida albicans*.

Висновки до розділів і за результатами роботи сформульовані в цілому чітко та відповідають змісту дисертаційної роботи.

Список використаних джерел із 164 найменувань досить повний і включає вітчизняні та зарубіжні публікації.

Анотація відображає основний зміст дисертації та достатньо повно розкриває наукові результати та практичну цінність роботи.

## **Наукова новизна**

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

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

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

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

5. 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 AgNPs.

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

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

## **Практичне значення**

1. 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 мікроплазми.

2. Запропоновано ряд ПАР (натрію поліакрилат, рамноліпід, рамноліпідний біокомплекс, полівінліпіролідон), які забезпечують ефективну 20 стабілізацію наночастинок срібла під час електрохімічного синтезу та тривалого їх зберігання та сприяють «зеленим» технологіям.

3. 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.

4. Запропоновано варіант технологічної схеми мікроплазмового синтезу наночастинок срібла за використання розчинних анодів та безперервним 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.

#### **Достовірність результатів досліджень**

Достовірність результатів теоретичних досліджень підтверджується результатами відповідних експериментальних досліджень, що виконано на сучасному обладнанні, та підтверджуються їх відтворюваністю, узгодженістю, високим рівнем і обсягом наукових публікацій, апробацією матеріалів дисертації на вітчизняних та міжнародних конференціях.

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

Основні положення дисертації опубліковано в 9 статтях у наукових фахових зарубіжних виданнях, які індексуються у міжнародній наукометричній базі даних Scopus, 9 тезах доповідей на вітчизняних та міжнародних наукових конференціях; отримано 2 патенти України на корисну модель.

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.

### **Запитання, зауваження і побажання**

За дисертаційною роботою можна зробити наступні запитання, зауваження та побажання:

1. На сторінці 99 у висновках до розділу 3 зазначено, що оптимальний діапазон рН становить 8...10, але в тексті розділу (стор. 73) був обраний діапазон 7...10. Уточніть, будь ласка, так який діапазон оптимальний? До того ж, відсутні пояснення щодо вибору рН для розробки технологічної схеми, який обрано 8, а чому не 9 або 10?

2. Наведені рівняння 3.1-3.5 щодо механізму відновлення срібла в лужному середовищі є дуже цікавими та, як зазначає сам здобувач, «можуть бути» ними описані. Але ж, виникає питання, цей механізм якось доведений експериментальним шляхом?

3. На сторінці 90 зазначається, що «Новоутворені йони  $Ag^{2+}$  мають здатність до міграції уздовж полімерних ланцюгів, утворюючи металеві нанокластери  $Ag_x^+$ ». Як доказ здобувач вказує на наявність незначного піку оптичної густини в діапазоні 340–360 нм на УФ-видимих спектрах. Отже, таке запитання, чи досліджував здобувач наскільки стабільні у часі ці нанокластери та чи можна зробити якісь висновки щодо механізму перебігу процесу утворення наночастинок та/або його кінетики?

4. Не наведено пояснень, чому збільшення потужності під час соноелектрохімічного синтезу наночастинок срібла призводить до зменшення анодного та катодного струму? І чи досліджувався процес утворення наночастинок за меншої потужності? Можливо оптимальне значення знаходиться десь нижче?

5. В висновках до 4 розділу (висновок 2) зазначається, що «Синтезовані розчини наносрібла є стабільними протягом тривалого зберігання», але

досліджень в 4 розділі стосовного цього ствердження не наведено. Натомість, в 5 розділі рис. 5.4 (стор. 138) ілюструє дослідження щодо стабільності отриманих наночастинок срібла мікроплазмовим синтезом, яке свідчить про стабільність цих золів впродовж 1 місяця. Чи достатній саме такий період стабільності для золів наносрібла, якщо їх рекомендувати як комерційний продукт?

6. Наведена технологічна схема в розділі 5 стосується синтезу наночастинок срібла мікроплазмовим методом (стор. 145). Але, у загальному висновку 10 (стор.152) вказується, що розроблена принципова схема синтезу наночастинок срібла електрохімічним способом. Так яка саме схема та який саме метод покладено в розроблену схему синтезу наночастинок срібла?

7. У висновку 7 зазначено, що «Головними факторами впливу на морфологію та розміри наночастинок срібла є концентрація ПАР-стабілізатора та температура робочого розчину», але у висновку 3 наведено, що «Продемонстровано, що всі запропоновані методи синтезу в розчинах ПАР-стабілізаторів за використання розчинних анодів та нестационарного підведення струму дають змогу одержувати сферичні наночастинки срібла розміром до 30 нм з відносно однаковою геометрією». Тому таке зауваження, чи доречно у висновку 7 роботи акцент на морфології, якщо морфологія була в цілому однаковою в усіх випадках?

8. Здобувач використовував деякі реактиви кваліфікації «ч» (стор. 55), але в роботі зазначається, що використання отриманих наночастинок планується для медичних та біотехнологічних цілей. Яким чином це узгоджується?

9. Бажано б було у роботі використовувати систему СІ, наприклад, замість літрів – дм<sup>3</sup>, мл – см<sup>3</sup> та інше.

Наведені зауваження не впливають на загальне позитивне враження від роботи, яка виконана на високому науковому рівні.

### **Висновок про відповідність дисертації вимогам МОН**

Дисертаційна робота Мазур А.С. «Технологічні засади електрохімічного синтезу стабілізованих наночастинок срібла» за своїм змістом відповідає спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія (16 – Хімічна інженерія та біоінженерія). Дисертація є завершеною науково-дослідною роботою, яка

розв'язує важливу науково-практичну задачу – розроблення засад керованого електрохімічного, соноелектрохімічного та мікроплазмового синтезу наночастинок срібла з наступною стабілізацією їх молекулами ПАР з прогнозованими розмірами та функціональними (зокрема антибактеріальними, фунгіцидними та біосумісними) властивостями.

Отже, подана дисертаційна робота «Технологічні засади електрохімічного синтезу стабілізованих наночастинок срібла» Мазур А.С. відповідає спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія (16 – Хімічна інженерія та біоінженерія), відповідає 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

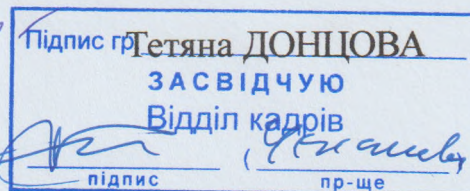
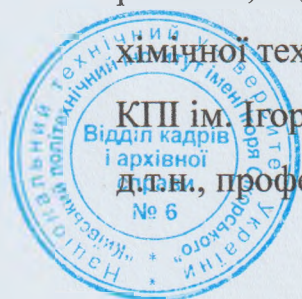
Завідувач кафедри технології неорганічних

речовин, водоочищення та загальної

хімічної технології,

КПІ ім. Ігоря Сікорського

д.т.н., професор



Підпис д.т.н., професора Донцової Т.А. засвідчую