

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационния труд на инж. Борислава Младенова, редовен докторант в ХТМУ, катедра „Инженерна химия“ на тема “ЗЕЛЕНИ МЕТОДИ ЗА СИНТЕЗ НА СРЕБЪРНИ НАНОЧАСТИЦИ И ИНТЕГРИРАНЕТО ИМ В КАТАЛИЗАТОРИ И МАТЕРИАЛИ С АНТИБАКТЕРИАЛНИ СВОЙСТВА” за присъждане на образователната и научна степен “Доктор”.

Рецензент: д-р Антон Ангелов Момчилов, професор в ИЕЕС – БАН.

Борислава Бориславова Младенова е учила в профилирана гимназия с изучаване на чужди езици „Свети Методий” - София, където е завършила средното си образование. Приета е в ХТМУ – София и завършва бакалавърска степен в катедра „Инженерна химия“ през 2013 г. През 2013-2014г. следва и завършва магистратура в същата катедра. От 2015 г е приета за редовен докторант в катедрата с ръководители проф. д-р Мария Кършева и доц. д-р Ивайло Хинков. Неин консултант в електрохимичните изследвания е доц. д-р Р. Букурещлиева.

Нанотехнологиите са съвременно направление, занимаващо се с получаване на наночастици от различни вещества, допълнителната им обработка, както и приложението им в различни области на човешката дейност. Това се дължи на проявата на някои техни специфични свойства. Най-популярни в това отношение са въглеродните материали. Освен тях много метални частици и техни различни образувания (нишки и др.) също намират много различни приложения. Среброто е един от тези метали. Освен използването му като валута и в бижутерията, то намира приложения в електротехниката и електрониката, а също така и в медицината поради антисептичните си свойства. Едно негово специфично приложение е, че проявява каталитични свойства към някои химични процеси. Всъщност сребърни частици се използват повече от сто години като сребърни колоиди, макар и не под името «нано». Всички тези приложения дават основни актуалността на темата на дисертацията да е в посока получаване на сребърни наночастици и тяхното приложение в медицината и като катализатор за електрохимична редукция на кислород.

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

Направен е задълбочен научен обзор на съвременното състояние на проблема като са разгледани различни методи на синтез, както и характеристиките на получените частици. Много добро впечатление прави, че съотношението обем/повърхност на частиците е свързано с промяната на техните свойства. Направена е добра класификация на частиците в зависимост от формата им. Различните методи на синтез са обобщени и специфицирани както от източника на сребро за синтез, т.н. „down-up” и “up-down”, така и за

получаването им като физични, химични и др. Разгледан е механизъм на образуване на частиците чрез химична редукция. Разгледани са факторите, влияещи върху двете основни скорости – на зародишообразуване и на нарастване на големината на отделната частица. Обърнато е внимание на методи на синтез, при които частиците са с форма, различна от сферичната. Специално внимание е обърнато на методите за синтез, които ще бъдат използвани и от дисертанта. Особено впечатлява направената систематизация на вида на сребърните наночастици, получени чрез биологични методи в зависимост от използваната част на растението. Разгледано е влиянието на светлината с различна дължина на вълната върху процеса на образуване на Ag наночастици. Изброени и описани са основните методи за изучаването им по форма, размер и разпределение, структура и др.

Въз основа на изводите от обзора ясно и точно са формулирани поставените цел и задачи на дисертационния труд.

Избрани са три метода на синтез на Ag частици, някои от тях с придружени с вълново въздействие. Подбрани са точни физикохимични методи за охарактеризирането на частиците. Приложените охарактеризиращи техники ясно показват, че е налице изпълнението на образователната част по време на изследователската дейност. Нещо повече, една от дейностите на докторанта е свързана с получаване на познания и в областта на електрохимията. Изследвани са възможни приложения на тези частици за електрохимична редукция на кислород и тестове за бактерицидното им действие върху микроорганизми. Те са подбрани много точно, съобразявайки се със свойствата и размера на сребърните наночастици.

Описанието на резултатите от синтезите е разделено според използвания метод. За химичните методи допълнително е използвано вълново въздействие (ултразвук и микровълново лъчение) като са обобщени параметрите, оказващи влияние на свойствата на получените частици. Разработен е модел за въздействието на ултразвуковото поле за получаването на сребърните наночастици. Изучена е стабилността на получения продукт във времето след синтеза. Направен е параметричен анализ и охарактеризиране на частиците от химичен синтез с микровълново облъчване.

За синтез на сребърни наночастици с растителни екстракти са използвани цветове от липа, невен, лавандула и лайка. Проучени са параметрите, оказващи влияние върху получения продукт. Установена е капсулираща обвивка при използване на екстракт от липа от ТЕМ снимките. Също така е показано, че ултразвуковото въздействие върху разтвори с растителен екстракт няма същия ефект, както при химичната редукция. Разработен е полиолен синтез в две разновидности – с използване на растителен екстракт и с използване на Petol 56-3 и гума арабика. Доказано е, че при този метод се получават частици в две кристалографски структури – кубична и хексагонална. Също така морфологията на част от частиците е различна от сферичната.

Сребърните наночастици, получени във вълново поле чрез химична редукция и чрез т.н. «зелени» методи са използвани за катализатор на

електрохимична редукция на кислород във ВГДЕ. Среброто катализира този процес чрез 4 електронна реакция. Каталитичната му активност е близка до тази на платината. Разработен е оригинален метод за получаването на композитна катализаторна маса. Определено е оптималното количество сребро в композита за катализиране на процеса в неутрални електролити.

Антибактериалната активност на сребърните наночастици е проверена чрез внедряването им в колагенови гъби. Изготвени са четири различни процента сребърни частици. Използвани са срещу два вида бактерии *Bacillus subtilis* (грам-положителни) и *Escherichia coli* (грам-отрицателна). Установено е, че бактерицидното действие започва още при 5 % за първата бактерия, докато за грам-отрицателната явно бактерицидно действие е установено при 15 %.

В заключението са обобщени получените резултати от изследванията и са направени някои изводи. Дадени са и някои насоки за по-нататъшни изследвания.

Приносите в дисертационния труд са формулирани точно и отразяват новите и оригинални постижения в него – термодинамичен модел на ултразвуков синтез, нови зелени методи на синтез, директен синтез на композитен катализатор, разработен оригинален полиолден синтез.

Авторефератът отговаря по същество на дисертацията. Прави добро впечатление сполучливото обобщаване на електрохимичните резултати от дисертацията в автореферата.

Според мен по-нататъшно развитие на изследванията трябва да се търси в получаването на частици с хексагонална структура и такива с анизотропна морфология, както и възможните им приложения.

Познавам лично дисертанта и имам добри впечатления за работа и. Нещо повече, приложението на Ag наночастиците като катализатор допринесе за нейни познания и в областта на електрохимията. Бил съм и рецензент на нейна публикация, включена в дисертационния труд. Затова, без да омаловажавам приносът на нейните научни ръководители, смея да твърдя, че работата, отразена в дисертационния труд, е в голяма степен лично дело на дисертанта.

Основната част от резултатите в дисертационния труд са оформени и отразени в две публикации като едната е в списание с импакт фактор. Участвала е с доклади и постери в три международни и пет национални конференции. Смятам, че това напълно покрива изискванията за защита на дисертационен труд.

Към дисертацията имам следните забележки от общ характер:

- Изпуснати или в повече запетайки, напр. стр. 15 (11 дис.), р. 3 отдолу нагоре, стр. 69, р. 6, стр. 72, р.1; различен изказ, напр. стр.12 (7 дис.) и стр. 72, р. 4 и 10 - в началото се говори от първо лице, а след това в

- безлична форма; 16 (12 дис.), р. 4 след първата запетайка може да бъде изпусната думата „използавани“, 21 (17 дис.), р. 15 е написано :“...платинен...“, по-добре „платинов“, чуждицата „синтез“ е използвана в мъжки род (стр. 20, р. 3) или в женски (стр. 22, 1); изпуснати или грешно изписани букви – стр. 52, р. 1, стр. 52, р. 9 и др.; стр. 38, р. 19 – подлогът не е в пълен член;
- Стр. 16 (12 дис.), р. 1 „Наносребро“ е използвано..., коларголтът все още се използва;

По съществото на работата имам следните забележки:

- В автореферата при тълкуването на резултатите, дадени на фиг. 1, не е указано времето на синтез за двете температури;
- Стр. 37, в реакцията водната молекула е неутрална, а не $2\text{H}_2\text{O}^+$;
- За мен втората част на увода звучи малко странно с поставянето на въпроси като задачи и описание на процеса на работа по дисертационния труд, има повторение на описанието на използваните методи в теоретична и експериментална части, също така въвеждащите части към части II и III не е необходима; по-сполучливо е да се формулират изводи на база на получените резултати вместо заключение;
- На стр. 77, р. 7 отдолу нагоре е употребено понятието „хидратирани електрони“, което за мен е непонятно;
- На фиг. III.3 и III.4 десните снимки са с различно увеличение.

Въпроси по същество:

- В теоретичната част е описано използването на аргон или азот за премахване на разтворения кислород. Вие използвали ли сте този метод?
- Дали тънкият обвивен слой на Ag частици спомага срещу агрегирането, защото такъв извод не е направен?
- Защо фракцията под 0.25 мкм на листата от черница е отстранена?
- На стр. 87, фигури III.19 и III.20, както и стр. 90, фиг. III.23 има и пик преди 400 nm. На какво се дължи?

- Защо е показано получаването на колагенова гъба след като за експериментите е използван разтвор, от който се получава гъбата?
- Центрофугирането при полиолните методи не спомага ли за агломерацията на частиците?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Независимо от забележките, повечето от които са фактологични, граматични и стилови, дисертационният труд представлява по обем и по качество на изпълнението сериозно научно изследване за получаването на сребърни наночастици по различни методи. Направено е пълно охарактеризиране на частиците – морфологично, разпределение по размер и структурно. Изследвани и са доказани възможностите за приложението им като катализатори за електрохимична редукция на кислород и като бактерициден агент. Всичко това ми дава основание с убеденост и удоволствие да препоръчам на уважаемите членове на Научното жури да гласуват за присъждането на образователната и научна степен „доктор” по професионално направление 4.2. Химически науки, научна специалност 5.10 Химични технологии (Процеси и апарати в химичната и биохимичната технология) на ас. инж. Борислава Бориславова Младенова.

05.05.2019 г.

Антон Момчилов