

Міністерство освіти і науки України  
Національний університет «Львівська політехніка»

Міністерство освіти і науки України  
Національний університет «Львівська політехніка»

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**МАЗУР Артур Сергійович**

УДК 66.091.3:[544.164+546.57](043.5)

## **ДИСЕРТАЦІЯ**

### **ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ СТАБІЛІЗОВАНИХ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА**

161 – хімічні технології та інженерія

16 – хімічна інженерія та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ А.С. Мазур

Науковий керівник д.т.н., проф., КУНТИЙ Орест Іванович

Львів – 2024

## АНОТАЦІЯ

*Мазур А.С.* Технологічні засади електрохімічного синтезу стабілізованих наночастинок срібла. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія – Національний університет «Львівська політехніка», Міністерство освіти і науки України, Львів, 2024.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню актуальної науково-технічної проблеми розроблення засад керованого електрохімічного, соноелектрохімічного та мікроплазмового синтезу наночастинок срібла стабілізованих молекулами ПАР, з прогнозованими розмірами та функціональними (зокрема антибактеріальними, фунгіцидними та біосумісними) властивостями.

На підставі проведеного аналізу джерел інформації продемонстровано глобальний попит на наночастинки срібла у різних галузях, зокрема в медицині, фармації, косметології, каталізі, текстильній промисловості тощо. Здійснено огляд властивостей наночастинок срібла та їх застосування у відповідних галузях. Наведено порівняння методів синтезу наночастинок срібла та зазначено перспективність та конкурентоспроможність електрохімічних методів, зокрема через контрольованість, економічність та відповідність принципам “зелених” технологій. У першому розділі описано особливості електрохімічного синтезу AgNPs 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.

Проведено дослідження електрохімічного синтезу наночастинок срібла, стабілізованих мономерною ПАР природнього походження (рамноліпідом) та полімерною синтетичною ПАР (натрієм поліакрилатом) за використання жертвовного аноду, та визначено основні параметри процесу. Також проведено

дослідження анодної поведінки срібла у розчинах зазначених поверхнево-активних речовин.

Встановлено, що ефективне розчинення срібла відбувається за потенціалів 0,4...1 В, з утворенням розчинних комплексів  $[AgRL]^+$  та  $[Ag_mPA]^{(n-m)-}$ , а швидкість розчинення збільшується за рахунок підвищення концентрації реагентів та температури. Значення енергії активації ( $E_A \approx 16,9$  кДж/моль у розчині RL та  $\approx 17,3$  кДж/моль у розчині NaPA) та температурних коефіцієнтів ( $\gamma \approx 1,5-2,5$  %/град) електрохімічного розчинення срібла у розчинах відповідних ПАР вказують, що утворення наночастинок срібла здійснюється в електродному просторі і обмежене дифузією. Встановлено, що анодне розчинення срібла є швидшим за катодне відновлення, а за нестационарного підведення струму швидкість процесу значно зростає. За допомогою УФ-Вид спектроскопії оцінено спостережувані константи швидкості зародження та росту наночастинок срібла залежно від температури та концентрації досліджуваних ПАР-стабілізаторів. Досліджено кінетику утворення AgNPs в розчині для електрохімічної ( $k = 0,0092$  хв<sup>-1</sup>) та хімічної ( $k = 0,0028$  хв<sup>-1</sup>) складової процесу. Встановлено оптимальний діапазон рН для електрохімічного синтезу наночастинок срібла. Показано, що одержані наночастинок мають розміри у діапазоні 2...30 нм, і демонструють високу стабільність та антимікробну активність по відношенню до випробуваних штамів бактерій (*Staphylococcus aureus* (Золотистий стафілокок) та *Listeria monocytogenes* (Лістерія)) та низьку фітотоксичність, що робить їх ефективними та безпечними для використання в медицині та агросекторі.

Наведено результати досліджень впливу основних параметрів на синтез наночастинок срібла соноелектрохімічним методом у розчинах досліджуваних ПАР методом циклічної вольтамперометрії. Дослідження проводились із використанням розширеного спектру мономерних природних (рамноліпід та рамноліпідний біокомплекс) та полімерних синтетичних (натрію поліакрилат та полівінілпіролідон) ПАР-стабілізаторів. Встановлено, що синтез в ультразвуковому полі призводить до формування сферичних наночастинок у діапазоні розмірів 2...25 нм ( $\varnothing_{сер} \approx 4,7$  нм), що мають значно менші розміри

та нижчу дисперсність ( $d = 2,4 \pm 0,8$  нм) порівняно з електрохімічним методом ( $d = 8,3 \pm 3,9$  нм) за однакових умов проведення досліду. Проведення електрохімічного синтезу в ультразвуковому полі значно збільшує швидкість анодного розчинення срібла і знижує енергію активації цього процесу. Також виявлено, що зміна температури та концентрації стабілізаторів впливає на розмір наночастинок: збільшення температури призводить до збільшення їх розмірів, тоді як збільшення концентрації стабілізаторів зменшує їх.

Проведено дослідження мікроплазмового синтезу наночастинок срібла, стабілізованих натрієм поліакрилатом, і виявлено, що цей процес є значно швидшим порівняно з електрохімічним та соноелектрохімічним методом. Мікроплазмовий синтез AgNPs здійснювався в розчині ПАР-стабілізатора з використанням вольфрамового катода за 250 В з утворенням кулястих наночастинок розміром 2...20 нм. Встановлено, що константа швидкості процесу майже в десять разів вища за аналогічну константу в електрохімічному процесі. За допомогою аналізу УФ-Вид спектрів оптичної густини підтверджено високу стабільність отриманих розчинів наночастинок срібла після довготривалого зберігання. Дослідження також показало, що процес формування AgNPs є процесом першого порядку залежно від концентрації  $\text{AgNO}_3$ , а концентрація  $\text{Ag(I)}$  має вирішальне значення для швидкості синтезу.

Наночастинки, синтезовані як соноелектрохімічним так і мікроплазмовим методом, виявили високу антимікробну і фунгіцидну активність проти збудників нозокоміальних інфекцій (*Staphylococcus aureus* (Золотистий стафілокок), *Escherichia coli* (Кишкова паличка) та грибок *Candida albicans*), що підкреслює їхній потенціал у біомедичному застосуванні.

На основі результатів досліджень запропоновано принципову технологічну схему синтезу колоїдних розчинів наночастинок срібла та обґрунтовано вибір основного обладнання.

У додатках наведено акт впровадження наукових результатів роботи у навчальний процес кафедри хімії і технології неорганічних речовин Національного університету "Львівська політехніка".



*Ключові слова:* електрохімічний синтез, соноелектрохімічний синтез, мікроплазма, наночастинки срібла, дисперсії, стабілізатори, властивості наносистем, кінетика.

## SUMMARY

*Mazur A.S.* Technological principles of electrochemical synthesis of stabilized silver nanoparticles. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Dissertation for the Doctor of Philosophy degree in specialty 161 – chemical technologies and engineering – Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2024.

The dissertation is devoted to solving the current scientific and technical problem of developing principles for the controlled synthesis of silver nanoparticles by electrochemical, sonoelectrochemical, and microplasma methods. These nanoparticles are stabilized with surfactant molecules and are characterized by predicted sizes and specific functional properties, including antibacterial, fungicidal, and biocompatible properties.

Based on the analysis of information sources, the global demand for silver nanoparticles in various industries, including medicine, pharmacy, cosmetology, catalysis, and the textile industry, is evident. This thesis provides an overview of the properties of silver nanoparticles and their applications in these sectors. It also compares the methods of synthesizing silver nanoparticles, highlighting the promising and competitive advantages of electrochemical methods, particularly their controllability, economy, and alignment with the principles of 'green' technologies. The first chapter describes the peculiarities of the electrochemical synthesis of AgNPs in aqueous solutions, focusing on the effects of the nature and concentration of surfactants, current density, and temperature of the working solution on the formation and stabilization of silver nanoparticles. Based on the review of scientific literature presented, the dissertation defines the goal of the research and the tasks that must be addressed to achieve it.

A study was conducted on the electrochemical synthesis of silver nanoparticles stabilized by a natural monomeric surfactant (rhamnolipid) and a synthetic polymeric surfactant (sodium polyacrylate) using a sacrificial anode. During this study, the main parameters of the process were determined. Additionally, the anodic behavior of silver in solutions containing these surface-active substances was also studied.

It was established that the effective dissolution of silver occurs at potentials between 0.4 and 1 V, with the formation of soluble complexes  $[\text{AgRL}]^+$  and  $[\text{Ag}_m\text{PA}]^{(n-m)-}$ . The rate of dissolution increases with higher concentrations of reagents and temperature. The activation energy values ( $E_A \approx 16.9$  kJ/mol in RL solution and  $\approx 17.3$  kJ/mol in NaPA solution) and temperature coefficients ( $\gamma \approx 1.5\text{--}2.5\%$  per degree) for the electrochemical dissolution of silver in solutions of the corresponding surfactants indicate that the formation of silver nanoparticles occurs in the electrode space and is limited by diffusion. It was established that the anodic dissolution of silver is faster than the cathodic reduction, and the process's speed increases significantly with a non-stationary current supply. Using UV-Vis spectroscopy, the rate constants for the nucleation and growth of silver nanoparticles were evaluated, depending on the temperature and concentration of the investigated surfactant stabilizers. The kinetics of AgNP formation in solution were studied for the process's electrochemical ( $k = 0.0092 \text{ min}^{-1}$ ) and chemical ( $k = 0.0028 \text{ min}^{-1}$ ) components. The optimal pH range for the electrochemical synthesis of silver nanoparticles has been established. The obtained nanoparticles have sizes in the range of 2...30 nm and demonstrate high stability and antimicrobial activity in relation to the tested strains of bacteria (*Staphylococcus aureus* and *Listeria monocytogenes*) and low phytotoxicity, which makes them effective and safe for use in medicine and agriculture.

The results of studies on the influence of key parameters on the silver nanoparticles synthesis by sonoelectrochemical method are presented. These studies utilized cyclic voltammetry in solutions containing various surfactants. The research employed a wide range of surfactant stabilizers, including monomeric natural surfactants (rhamnolipid and rhamnolipid biocomplex) as well as polymeric synthetic surfactants (sodium polyacrylate and polyvinylpyrrolidone). It was established that synthesis in an ultrasonic field leads to

the formation of spherical nanoparticles within the size range of 2 to 25 nm ( $\varnothing_{\text{average}} \approx 4.7$  nm). These nanoparticles are significantly smaller and show lower dispersion ( $d = 2.4 \pm 0.8$  nm) compared to those produced by the electrochemical method ( $d = 8.3 \pm 3.9$  nm) under the same experimental conditions. Conducting electrochemical synthesis in an ultrasonic field significantly increases the anodic dissolution rate of silver and reduces the activation energy of this process. It was also found that a change in temperature and concentration of stabilizers affects the size of nanoparticles: an increase in temperature leads to an increase in their size. In contrast, an increase in the concentration of stabilizers decreases them.

A study was conducted on the synthesis of silver nanoparticles stabilized with the sodium polyacrylate using microplasma. The study found that this process is faster than electrochemical and sonoelectrochemical methods. The synthesis was done in a solution of a surfactant stabilizer using a tungsten cathode at 250 V, and it resulted in the formation of spherical nanoparticles with a size range of 2 to 20 nm. The study established that the rate constant of the process is almost ten times higher than that of the electrochemical process. The silver nanoparticle solutions were found to be highly stable even after long-term storage, as confirmed by means of UV-Vis analysis of optical density spectra. The study also revealed that the formation process of AgNPs is a first-order process that depends on the concentration of  $\text{AgNO}_3$ , and the concentration of  $\text{Ag(I)}$  is crucial for the synthesis rate.

Nanoparticles synthesized by both the sonoelectrochemical and microplasma methods showed high antimicrobial and fungicidal activity against pathogens of nosocomial infections (*Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* and the fungus *Candida albicans*), which emphasizes their potential in biomedical applications.

Based on the research results, a basic technological scheme for the synthesis of colloidal solutions of silver nanoparticles is proposed, and the choice of the main equipment is substantiated.

The appendices contain the act of introducing the scientific results of the work into the educational process of the Department of Chemistry and Technology of Inorganic Substances of the Lviv Polytechnic National University.

*Key words:* electrochemical synthesis, sonoelectrochemical synthesis, microplasma, silver nanoparticles, dispersions, stabilizers, properties of nanosystems, kinetics.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

*Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:*

1. Kuntiyi, O. I., Kytsya, A. R., Bondarenko, A. B., Mazur, A. S., Mertsalo, I. P., & Bazylyak, L. I. (2021). Microplasma synthesis of silver nanoparticles in PVP solutions using sacrificial silver anodes. *Colloid and Polymer Science*, 299(5), 855–863. <https://doi.org/10.1007/s00396-021-04811-y>
2. Shepida, M., Kuntiyi, O., Sukhatskiy, Y., Mazur, A., & Sozanskyi, M. (2021). Microplasma Synthesis of Antibacterial Active Silver Nanoparticles in Sodium Polyacrylate Solutions. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2021, 1–11. <https://doi.org/10.1155/2021/4465363>
3. Shepida, M. v., Sozanskyi, M. A., Sukhatskiy, Yu. v., Mazur, A. S., & Kuntiyi, O. I. (2021). Sonoelectrochemical synthesis of silver nanoparticles in polyvinylpyrrolidone solutions. *Chemistry, Technology and Application of Substances*, 4(1), 82–87. <https://doi.org/10.23939/ctas2021.01.082>
4. O. Kuntiyi, M. Shepida, M. Sozanskyi, Y. Sukhatskiy, A. Mazur, A. Kytsya, & L. Bazylyak. (2021). Sonoelectrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles in Sodium Polyacrylate Solution. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 11(4), 12202–12214. <https://doi.org/10.33263/BRIAC114.1220212214>
5. Kuntiyi, O., Mazur, A., Kytsya, A., Karpenko, O., Bazylyak, L., Mertsalo, I., Pokynbroda, T., & Prokopalo, A. (2020). Electrochemical synthesis of silver nanoparticles in solutions of rhamnolipid. *Micro & Nano Letters*, 15(12), 802–807. <https://doi.org/10.1049/mnl.2020.0195>
6. Bazylyak, L., Kytsya, A., Karpenko, O., Prokopalo, A., Pokynbroda, T., Mazur, A., & Kuntiyi, O. (2020). Synthesis of silver nanoparticles using the rhamnolipid biocomplex of microbial origin. *Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry*, 61(2), 404. <https://doi.org/10.30970/vch.6102.404>

7. Mertsalo, I. P., Mazur, A. S., Kuntiyi, O. I., & Zozulya, H. I. (2020). Electrochemical Preparation of Silver Polyacrylate Solutions Intended for the Synthesis of Silver Nanoparticles. *Materials Science*, 55(5), 716–723. <https://doi.org/10.1007/s11003-020-00363-8>
8. Kuntiyi, O. I., Kytsya, A. R., Mertsalo, I. P., Mazur, A. S., Zozula, G. I., Bazylyak, L. I., & Topchak, R. V. (2019). Electrochemical synthesis of silver nanoparticles by reversible current in solutions of sodium polyacrylate. *Colloid and Polymer Science*, 297(5), 689–695. <https://doi.org/10.1007/s00396-019-04488-4>
9. Mertsalo, I. P., Bondarenko, A. B., Mazur, A. S., & Kuntiyi, O. I. (2019). Anode behavior of silver in the solution of rhamnolipid. *Chemistry, Technology and Application of Substances*, 2(2), 7–11. <https://doi.org/10.23939/ctas2019.02.007>

#### ***Матеріали конференцій:***

1. Artur Mazur, Mariana Shepida, Galyna Zozulya, Orest Kuntiyi. (2023). Synthesis of Gold Nanoparticles by Sonogalvanic Replacement in Sodium Polyacrylate Solutions. IEEE 13 International Conference “Nanomaterials: Applications & Properties” (IEEE NAP-2023), Bratislava, Slovakia, 10–15 September, 2023, p. 01nss-15.
2. Zozulya G.I., Kuntiyi O.I., Shepida M.V., Mazur A.S. (2022) Obtaining of CO<sub>2</sub> conversion catalytic activity electrodes Cu/AuNPs by galvanic replacement. Abstracts of the International Conference: “Nanotechnology and Nanomaterials NANO–2022”, Lviv, Ukraine, 25–27 August, 2022, p. 385.
3. Мазур, А. (2021). Одержання нанорозмірних частинок срібла у водному розчині рамноліпиду електрохімічним методом. XVIII Наукова Конференція «Львівські Хімічні Читання – 2021», УЗ4.
4. Бондаренко, О., Мазур, А., Леськів, Ю., Киця, А., Кунтий, О. (2019) Синтез наночастинок срібла методом катодного контактного тліючого розряду в розчинах полівінілпіролідону. Зб. тез доповідей XVII наукової конференції “Львівські хімічні читання”, Львів, Україна, 2-5 червня, 2019, с. У19.
5. Kuntiyi, O. I., Kytsya, A. R., Bazylyak, L. I., Bondarenko, A., Mazur, A. S., Koretska, N. I., Zayarnyuk, A. M. (2019) Synthesis of silver nanoparticles by contact

glow discharge electrolysis in sodium polyacrylate (NaPA) solutions. Abstracts of the International Conference: “Nanotechnology and Nanomaterials NANO–2019”, Lviv, Ukraine, 27–30 August, 2019, p. 51.

6. Artur Mazur, Alona Bondarenko, Mariia Mandych, Bohdan Taranenko, & Marko Pankiv. (2018). Electrochemical synthesis of silver nanoparticles solution stabilized by polyacrylate and rhamnolipid. Conference of Young Scientists at EastWest Chemistry Conference, 40–41.

7. Kuntiy, O. I., Kytsya, A. R., Karpenko, O. V., Zozula, G. I., Mazur, A. S. (2018) Electrochemical synthesis of silver nanoparticles using surfactants of glycolipid nature. Abstracts of the International Conference: “Nanotechnology and Nanomaterials NANO–2018”, 2018, Kyiv, Ukraine, 27–30 August, p. 89.

8. Мазур, А., Зозуля, Г., Киця, А., Мандич, М., Леськів, Ю., Бондаренко, О. (2018) Електрохімічне одержання колоїдних розчинів наночастинок срібла стабілізованих поліакрилатом. Зб. праць VIII Українського з'їзду з електрохімії, Львів, Україна, 04–07 червня, 2018, с. с. 106 – 108.

9. Кунтий, О., Киця, А., Карпенко, О., Мазур, А. (2018) Електрохімічний синтез “розчинів” наночастинок срібла, стабілізованих синтетичними та природними ПАР. Зб. праць VIII Українського з'їзду з електрохімії, Львів, Україна, 04–07 червня, 2018, с. с. 402 – 404.

10. Мазур А. С., Мандич М. В, Леськів Ю. Ю. (2018). Електрохімічне одержання розчинів наночастинок срібла стабілізованих поліакрилатом. VII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 89.

### ***Патенти на корисну модель:***

1. Пат. № 147096. Україна. Спосіб одержання наночастинок срібла. Сухацький Ю. В., Шепіда М. В., Созанський М. А., Мазур А. С., Кунтий О. І., Карпенко О. В., Покинсьброда Т. Я., Прокопало А. М., заявн. Національний університет “Львівська політехніка”. – u202007960; заявн. 14.12.2020; опубл. 07.04.2021.

2. Пат. № 142652. Україна. Спосіб одержання колоїдних розчинів стабілізованих наночастинок срібла. Кунтий О. І., Бондаренко А. Б., Мазур А. С., Зозуля Г. І., Мерцало І. П., Киця А. Р., Карпенко О. В., Базиляк Л. І., заявн. Національний університет “Львівська політехніка”. – u201910790; заявн. 31.10.2019; опубл. 25.06.2020.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ .....	15
ВСТУП .....	16
РОЗДІЛ 1. НАНОЧАСТИНКИ МЕТАЛІВ: ПЕРЕДОВА НАНОХІМІЇ ТА МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА. ОГЛЯД ДЖЕРЕЛ ЛІТЕРАТУРИ .....	22
1.1. Наночастинки срібла: властивості та застосування .....	26
1.1.1. Біоцидні властивості .....	26
1.1.2. Каталітичні властивості .....	28
1.1.3. Оптичні властивості .....	29
1.1.4. Електричні та термічні властивості .....	30
1.1.5. Біосумісність та токсичність наночастинок срібла .....	31
1.2. Характеристика методів синтезу AgNPs та їх порівняння .....	32
1.2.1. Фізико-хімічні методи синтезу .....	33
1.2.2. Вплив ПАР на синтез наночастинок .....	38
1.2.3. Біологічні методи синтезу .....	40
1.3. Електрохімічний синтез наночастинок срібла: основні принципи ...	41
1.3.1. Соноелектрохімічний синтез наночастинок срібла .....	50
1.3.2. Мікроплазмовий синтез наночастинок срібла .....	51
1.4. Висновки до розділу .....	53
РОЗДІЛ 2. ВИХІДНІ СПОЛУКИ, МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ .....	55
2.1. Характеристика реактивів, матеріалів та приладів .....	55
2.1.1. Хімічні реактиви .....	55
2.1.2. Матеріали .....	56
2.1.3. Прилади .....	57



2.2. Методика проведення аналізів .....	58
2.2.1. Спектрофотометричні дослідження розчинів AgNPs .....	58
2.2.2. Трансмисійна електронна мікроскопія синтезованих AgNPs ...	59
2.2.3. Встановлення антимікробної активності та фітотоксичності AgNPs .....	59
2.3. Методика проведення досліджень та опис лабораторних установок .	61
2.3.1. Дослідження анодної поведінки срібла в розчинах ПАР .....	62
2.3.2. Електрохімічний та соноелектрохімічний синтез стабілізованих розчинів AgNPs та нестационарного підведення струму .....	63
2.3.3. Електрохімічний синтез стабілізованих розчинів AgNPs за реверсного струму .....	65
2.3.4. Мікроплазмовий електрохімічний синтез колоїдних розчинів AgNPs .....	66
РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА У РОЗЧИНАХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН ЗА НЕСТАЦІОНАРНОГО ПІДВЕДЕННЯ СТРУМУ .....	68
3.1. Електрохімічний синтез AgNPs у розчині рамноліпиду .....	68
3.1.1. Анодна поведінка срібла у розчинах рамноліпиду .....	69
3.1.2. Синтез AgNPs у розчинах RL за нестационарного електролізу ..	75
3.2. Синтез AgNPs у розчинах натрію поліакрилату за реверсного струму .....	84
3.2.1. Анодна поведінка срібла у розчинах NaPA .....	84
3.2.2. Синтез AgNPs у розчинах NaPA за реверсного струму .....	89
3.3. Антибактеріальна активність синтезованих наночастинок срібла ...	96
3.4. Висновки до розділу .....	99

РОЗДІЛ 4. СОНОЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА У РОЗЧИНАХ ПАР .....	102
4.1. Соноелектрохімічний синтез AgNPs у розчині натрію поліакрилату .	102
4.2. Соноелектрохімічний синтез AgNPs у розчині рамноліпиду та рамноліпідного біокомплексу .....	113
4.3. Соноелектрохімічний синтез AgNPs у розчині полівінілпіролідону .	118
4.3.1. Анодна поведінка срібла у розчинах полівінілпіролідону . . . .	119
4.3.2. Соноелектрохімічний синтез AgNPs у розчинах ПВП за нестационарного електролізу .....	122
4.4. Антибактеріальна активність синтезованих наночастинок срібла . . .	125
4.5. Висновки до розділу .....	132
 РОЗДІЛ 5. МІКРОПЛАЗМОВИЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА . . .	134
5.1. Мікроплазмовий синтез AgNPs у розчинах натрію поліакрилату . . . .	134
5.2. Мікроплазмовий синтез AgNPs у розчині натрію поліакрилату за дії ультразвукового поля .....	139
5.3. Мікроплазмовий синтез AgNPs у розчинах полівінілпіролідону за використання розчинних анодів .....	140
5.4. Антибактеріальна активність синтезованих наночастинок срібла . . . .	143
5.5. Технологічна схема одержання наночастинок срібла мікро- плазмовим методом .....	145
5.6. Висновки до розділу .....	148
 ВИСНОВКИ .....	150
 СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ .....	153
 ДОДАТОК А. Акт впровадження в навчальний процес .....	174
ДОДАТОК Б. Звіти науково-дослідних проєктів .....	175

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

E – електродний потенціал, В;

I – струм, мА;

i – густина струму, мА/дм<sup>2</sup>;

t – температура, °С;

T – температура, К;

R – універсальна газова стала, Дж/(моль·К);

C – концентрація речовини, моль/л;

k – константа швидкості реакції, хв<sup>-1</sup>;

E<sub>A</sub> – енергія активації, кДж/моль;

τ – тривалість електролізу, с;

ЦВА – циклічна вольтамперометрія;

N – кількість циклів ЦВА;

ПАР – поверхнево активна речовина;

NaPA – натрію поліакрилат;

PVP – полівінілпіролідон;

RL – рамноліпід;

RBK – біокомплекс рамноліпиду;

MNPs – металеві наночастинки;

MNCLs – металеві нанокластери;

AgNPs – наночастинки срібла;

AgNCLs – нанокластери срібла;

ТЕМ – трансмісійна електронна мікроскопія;

УФ-Вид – спектрофотометрія в області ультрафіолетового та видимого світла;

МБК – мінімальна бактерицидна концентрація;

МІК – мінімальна інгібуюча концентрація;

КУО – колонієутворююча одиниця.

## ВСТУП

### **Обґрунтування вибору теми дослідження.**

На поточному етапі розвитку, нанотехнології стають все більш значущими у різних сферах людської діяльності, зокрема у хімії, електроніці, сільському господарстві, біології, медицині та фармацевтиці. Наночастинки срібла, насамперед їх колоїдні розчини, є одним із найбільш затребуваних наноматеріалів. З огляду на це, в останнє десятиліття особливу увагу приділяють їх синтезу й, насамперед, “зеленому” синтезу, що включає мінімізацію використання токсичних прекурсорів, стабілізаторів і відновників, їх заміну на рослинні екстракти, бактерії, гриби, водорості, дріжджі тощо. Притому, зважаючи на розмірний ефект, що і впливає на функціональні властивості AgNPs, однією з умов сучасних технологій є забезпечення керованого формування форми та розмірів наночастинок, тобто їх геометрії.

Серед різноманітних методів синтезу особливо багатообіцяючим є електроліз за використання розчинних анодів, який забезпечує стабільність основного параметра синтезу – концентрацію йонів Аргентуму, та вважається "зеленим" методом у виробництві. Поряд з цим, сучасні дослідження розширюють можливості електрохімічних процесів через використання імпульсного струму, ультразвуку та мікроплазми, створюючи гібридні технології для інтенсифікації процесу та забезпечення широких можливостей контрольованого синтезу AgNPs.

Однак, широке впровадження цих методів обмежене через нестачу даних щодо параметрів процесу. Так, дослідження анодної поведінки срібла, кінетика утворення наночастинок та їхні антибактеріальні властивості є важливими у теоретичному та прикладному аспекті. 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 проблемою, що визначила направлення дисертаційної роботи.

### **Зв'язок роботи із науковими програмами, планами, темами.**

Тематика дисертаційного дослідження відповідає науковому напрямку кафедри хімії і технології неорганічних речовин Національного університету “Львівська політехніка”: “Електрохімія функціональних металевих і напівпровідникових наноматеріалів та нанокомпозитів”. Дисертація виконувалась в межах науково-дослідної роботи МОН України “Керований електрохімічний синтез металевих наночастинок і наноструктурованих матеріалів” (номер держреєстрації 0118U000268) та проєкту НФДУ "Дизайн поліфункціональних наноструктурованих моно- та біметалів з електрокаталітичними й антимікробними властивостями" (номер держреєстрації 0121U111303).

### **Мета і завдання дисертаційної роботи.**

Метою дисертаційної роботи було розроблення принципів керованого синтезу наночастинок срібла електрохімічним, соноелектрохімічним та мікроплазмовим методами у розчинах ПАР-стабілізаторів за використання розчинних анодів з прогнозованими антибактеріальними та фунгіцидними властивостями.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

- дослідити анодну поведінку срібла у розчинах ПАР-стабілізаторів, а саме: натрію поліакрилату, рамноліпиду, рамноліпідного біокомплексу та полівінілпіролідону для встановлення можливості їх використання в електрохімічному синтезі з використанням розчинних анодів;
- встановити основні закономірності формування наночастинок срібла у водному середовищі електрохімічним, соноелектрохімічним та мікроплазмовим методом за використання розчинних анодів;
- виявити головні чинники, що впливають на електрохімічне, соноелектрохімічне та мікроплазмове формування, стабільність та фізико-хімічні характеристики наночастинок срібла (середній розмір, розподіл за розміром, форма тощо), а саме густину струму, тривалість електролізу, значення потенціалу, частоту ультразвукового випромінювання тощо;

- встановити вплив стабілізаторів різних типів, а саме мономерних ПАР природного походження та синтетичних полімерних ПАР на морфологічні характеристики наночастинок срібла, а саме на середній розмір, розподілення за розміром та форму;
- встановити фітотоксичність, бактерицидну та фунгіцидну активність синтезованих розчинів наночастинок срібла;
- на основі експериментальних досліджень розробити принципову технологічну схему одержання наночастинок срібла з використанням електрохімічного (мікроплазмового) методу синтезу.

**Об'єкт дослідження:** електрохімічні та хімічні процеси в об'ємі електроліту та на міжфазових межах, що проходять під час синтезу наночастинок срібла у розчинах ПАР-стабілізатора, за нестационарного електролізу, в полі ультразвуку та мікроплазмового електролізу.

**Предмет дослідження:** керований синтез наночастинок срібла електрохімічним, соноелектрохімічним та мікроплазмовим методами у розчинах ПАР з антибактеріальною активністю за використання розчинних анодів.

**Методи дослідження:** циклічна вольтамперометрія, хроноамперометрія, спектрофотометрія в області ультрафіолетового та видимого світла, трансмісійна електронна мікроскопія, визначення мінімальної бактерицидної концентрації, визначення мінімальної інгібуючої концентрації, визначення фітотоксичного ефекту.

### **Наукова новизна отриманих результатів.**

Вперше реалізовано комплекс експериментальних досліджень електрохімічних методів синтезу наночастинок срібла за нестационарного підведення струму та застосування розчинних анодів, у результаті чого:

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

2. Виявлено ключові закономірності анодного 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. Встановлено кінетичні закономірності 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 одержаних результатів.**

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, полівінлпіролідон), які забезпечують ефективну

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.

### **Особистий внесок здобувача.**

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі різноманітних джерел інформації, на підставі чого сформульовано мету та завдання дисертаційного дослідження. Здобувач особисто провів експериментальні дослідження та проаналізував отримані результати. Одержані результати склали основу для підготовки до опублікування наукових праць. Автору належать головні положення, що виносяться на захист.

Постановку мети та формулювання завдань дисертаційної роботи, планування досліджень й обговорення отриманих результатів, а також підготовку наукових праць до опублікування було здійснено під керівництвом д.т.н., проф. Кунтого Ореста Івановича.



Здобувач висловлює подяку співавторам публікацій, а саме д.х.н., ст. досл., Киці Андрію Романовичу, к.т.н., доц. Зозулі Галині Іванівні та к.т.н., асист., Шепіді Мар'яні Володимирівні.

### **Апробація результатів дисертації.**

Результати дисертаційних досліджень доповідалися та опубліковані на вітчизняних та міжнародних наукових конференціях: VII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (2018 р., м. Київ, Україна); Conference of Young Scientists at EastWest Chemistry Conference (2018 р., м. Львів, Україна); VIII Український з'їзд з електрохімії (2018 р., м. Львів, Україна); XVII наукова конференція «Львівські хімічні читання» (2019 р., м. Львів, Україна); International Conference «Nanotechnology & Nanomaterials» (NANO–2018) (2018 р., м. Київ, Україна); International Conference «Nanotechnology & Nanomaterials» (NANO–2019) (2019 р., м. Львів, Україна); XVIII Наукова конференція «Львівські хімічні читання» (2021 р., м. Львів, Україна); International Conference «Nanotechnology & Nanomaterials» (NANO–2022) (2022 р., м. Львів, Україна); IEEE 13th International Conference Nanomaterials: Applications and Properties (NAP 2023) (2023 р., м. Братислава, Словаччина).

### **Публікації.**

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

### **Структура і обсяг дисертації.**

Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, висновку, списку використаних джерел інформації та 2 додатків; містить 83 рисунка та 19 таблиць. Загальний обсяг дисертації – 178 стор.

## РОЗДІЛ 1. НАНОЧАСТИНКИ МЕТАЛІВ: ПЕРЕДОВА НАНОХІМІЇ ТА МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА. ОГЛЯД ДЖЕРЕЛ ЛІТЕРАТУРИ.

Інтенсивний розвиток науки та нанотехнологій в останні десятиліття сприяв значному прогресу у синтезі та застосуванні наноматеріалів. Ці матеріали, розміри яких знаходяться у діапазоні 1-100 нм [1], якісно відрізняючись від своїх макроскопічних аналогів, демонструють унікальні фізико-хімічні властивості, які відкривають нові можливості у наукових та практичних аспектах [2-5]. Беззаперечним є факт розширення практичного застосування нанотехнологій, про що свідчить стрімке зростання кількості відповідних зареєстрованих патентів у всьому світі (рис. 1.1 а) та звіти дослідників [5] (рис. 1.1 б).

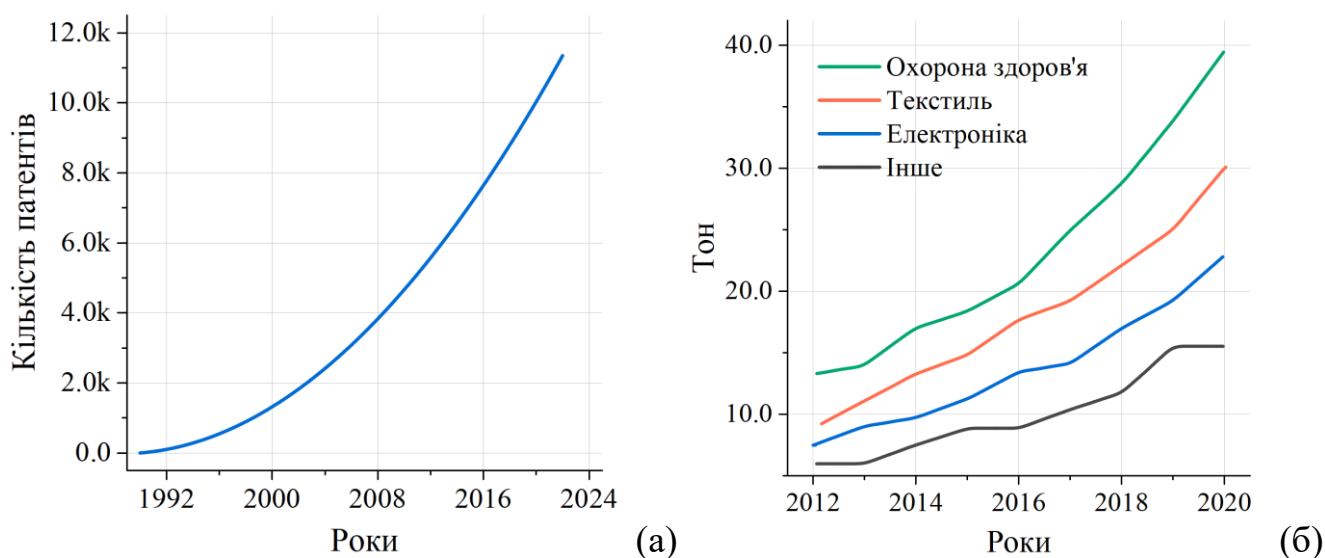


Рис. 1.1. Усереднена кількість патентів у сфері нанотехнологій зареєстровані патентними відомствами США, Європи та Японії (а) та зміна світової потреби в наноматеріалах на основі срібла (б) [5].

Наночастинки металів не є сучасним феноменом, оскільки їх застосування можна відслідкувати ще з античних часів, коли колоїдні золото та срібло використовувались у вітражах для декоративних цілей [4]. Проте, систематичні наукові дослідження та застосування MNPs розпочалися лише у XX столітті, коли вчені почали осмислювати їх властивості. Значний імпульс в дослідженні

нанорозмірних металевих об'єктів відбувся на зламі ХХ-ХХІ століть завдяки інтенсивному розвитку передових інструментальних методів досліджень, зокрема спектроскопії та електронної мікроскопії, що відображається в активному зростанні кількості наукових публікацій на цю тему (рис. 1.2).

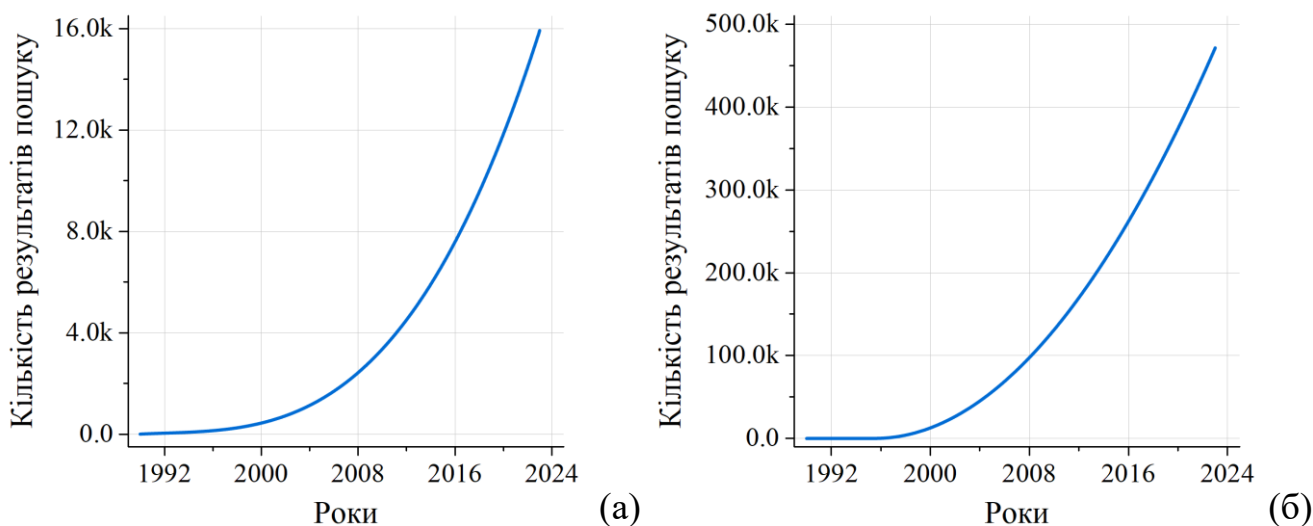


Рис. 1.2. Усереднена кількість результатів пошуку за ключовими словами «metal nanoparticles» в базах даних наукових видавництвах Springer, ACS Publications, Wiley та Nature (а) та наукових базах даних Google Scholar, PubMed та Web of Science (б).

Унікальні функціональні властивості наночастинок металів, такі як підвищена антибактеріальна [6-8] та каталітична активність [9], а також унікальні оптичні [10] та магнітні [11] характеристики, напряму залежать від їхньої форми, розміру, співвідношення площі поверхні до об'єму, заряду та питомої площі поверхні. Ці аспекти суттєво впливають на розвиток різних наукових та промислових напрямків.

Широкий спектр застосувань MNPs охоплює численні галузі. У медицині вони використовуються як антисептичні засоби [7, 8], в системах доставки ліків [12, 13], діагностиці та лікуванні інфекційних [14, 15] і онкологічних [16] захворювань. Доведена можливість їх застосування для боротьби з забрудненням навколишнього середовища [17, 18] і для розв'язання проблем енергетики [19].

У галузях електроніки та фотоніки [20] широкі дослідження наночастинок сприяють інноваціям у розробці сонячних батарей та освітлювальних пристроїв.

Включення наночастинок металів до різноманітних матеріалів покращує характеристики останніх, що сприяє розробці новітніх композитних матеріалів [21]. MNPs також застосовуються в медицині та промисловості для створення антимікробних, захисних та самоочисних поверхонь [22]. У галузі сенсорних технологій наночастинки використовуються для виготовлення газових датчиків [23] і біосенсорів [24] з високим рівнем точності та чутливості. В аграрному секторі наночастинки металів застосовуються для підвищення ефективності агрохімікатів, стійкості сільськогосподарських культур [25-27] сприяючи впровадженню методів точного землеробства.

Важливо зазначити, що консенсус щодо переважаючої або провідної сфери застосування наночастинок металів, як і наноматеріалів загалом (рис. 1.3), відсутній, оскільки узагальнені дані різняться. Проте, як зазначалось вище, беззаперечним є факт розширення практичного застосування наночастинок металів. Отже, можна зробити висновок, що всебічні дослідження з удосконалення методів одержання, аналізу характеристик, властивостей та застосування MNPs у різних сферах, є актуальними та затребуваними у світі.

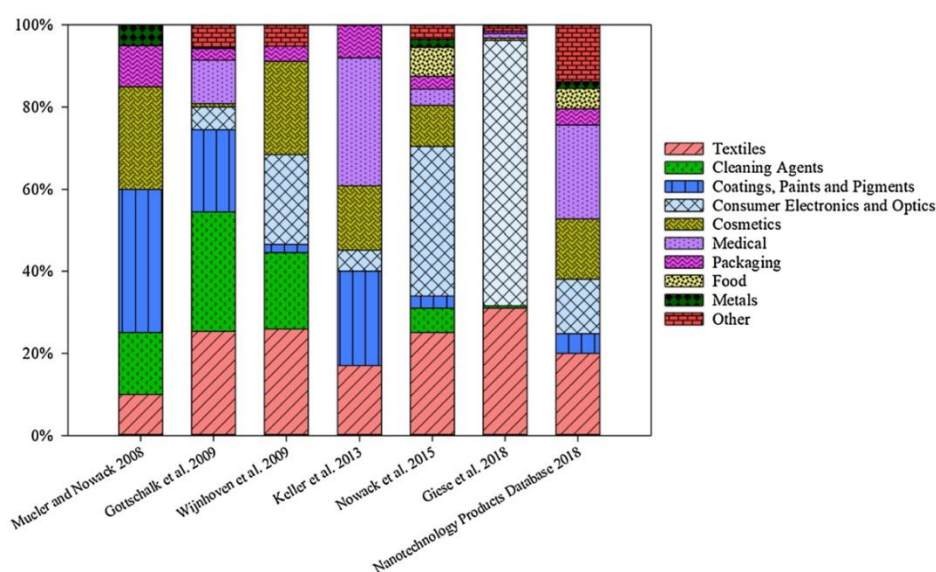


Рис. 1.3. Ринковий попит на комерціалізовані наноматеріали за сферами застосування [28]

Наночастинки срібла привертають значну увагу як у науковому співтоваристві, що підтверджується значною кількістю публікацій за цією тематикою, так і у сфері технологічних інновацій (рис. 1.4). Так, згідно бази даних Google Scholar, з загальної кількості ( $\approx 3,15$  млн.) публікацій, що мають ключове слово "nanoparticles", майже два мільйони статей зосереджені на наночастинках срібла, тобто містять ключові слова "silver nanoparticles", що складає близько 65%. У дослідженнях [3, 5, 29] здійснено аналіз та огляд наноматеріалів, визначено їх рівень комерціалізації за такими критеріями, як технологічна зрілість, виробничі обсяги, ефективність та прогнози росту ринку. Зокрема, продемонстровано високу комерціалізацію і попит на ринку на наносрібло у зв'язку з сучасними технологічними досягненнями та перспективами застосування. Такий високий інтерес до наночастинок срібла зумовлений їх унікальними властивостями, універсальністю, широким спектром потенційних застосувань та оптимальним співвідношенням ціни та якості.

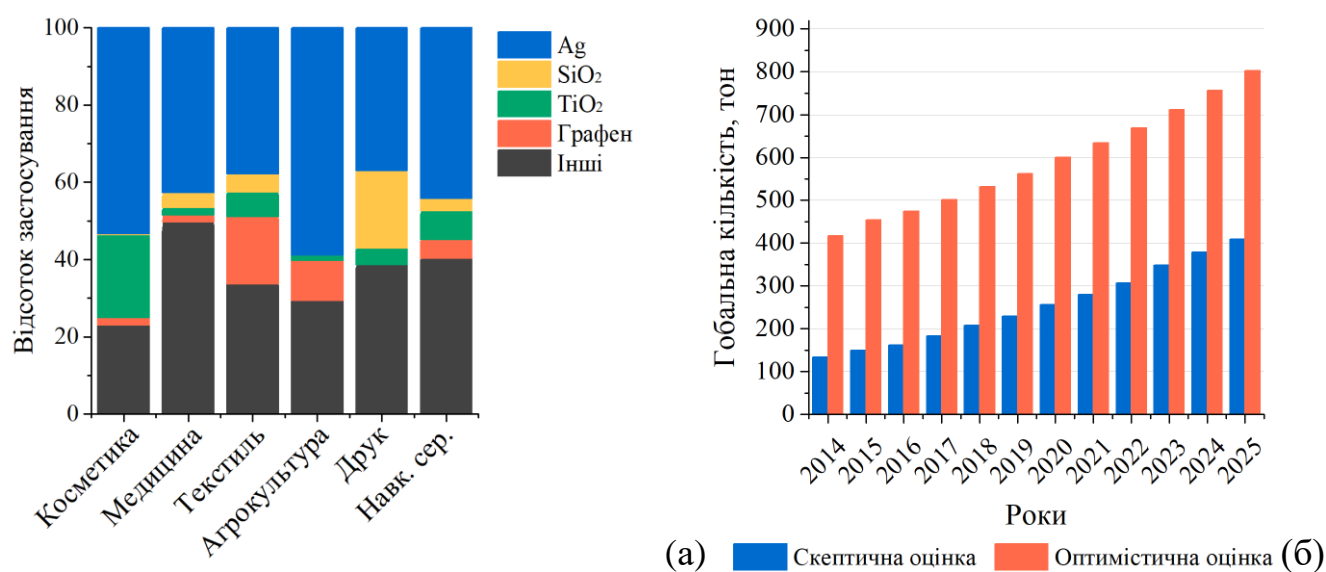


Рис. 1.4. Використання AgNPs у порівнянні з деякими іншими наноматеріалами в світовій нанопромисловості за певними галузями (<https://product.statnano.com>) (а) та оцінка світового ринку наночастинок срібла [29] (б)

## 1.1. Наночастинки срібла: властивості та застосування

Наночастинки срібла вирізняються унікальними фізико-хімічними та біологічними властивостями, що робить їх придатними для застосування у різних галузях [5, 30] (рис. 1.5).



Рис. 1.5. Галузі застосування наночастинок срібла [30]

Висока електропровідність та термостабільність наночастинок срібла є важливими для електроніки та матеріалознавства, а хімічна активність робить їх ефективними каталізаторами. В біологічному контексті, AgNPs мають антибактеріальні, антифунгіцидні, антивірусні властивості та можуть інгібувати ангіогенез, що відкриває перспективи в лікуванні онкологічних захворювань. Отже, AgNPs знаходять широке застосування у медицині, фармацевтиці, біотехнологіях, електроніці, матеріалознавстві та інших галузях.

### 1.1.1. Біоцидні властивості

Результати досліджень антибактеріальних властивостей наночастинок срібла вказують на їх високу ефективність проти широкого спектру патогенних

мікроорганізмів. Ці дослідження підкреслюють, що AgNPs володіють значною антибактеріальною, антимікотичною та антивірусною активністю. Це зумовлено їх високою реактивністю та здатністю негативно впливати на клітинні мембрани, а саме порушувати клітинні процеси, що призводить до загибелі мікроорганізмів. Така активність наночастинок є предметом численних досліджень [30-38], що підтверджують їх потенціал як ефективних агентів у боротьбі з інфекціями.

Біоцидні властивості наночастинок срібла можуть бути пояснені за допомогою ряду механізмів. У деяких дослідженнях стверджується [31, 32], що основний з цих механізмів полягає в електростатичній адгезії наночастинок на бактеріальних клітинних мембранах, що призводить до структурної модифікації останніх та подальшої загибелі бактерій. Також було виявлено, що важливу роль у цьому процесі відіграє вивільнення іонів срібла, які можуть взаємодіяти з клітинними мембранами, що призводить до пошкодження та руйнування останніх [31, 33]. Окрім того, встановлено, що наночастинки срібла здатні інгібувати передачу сигналів та ріст грамнегативних бактерій через дефосфорилювання пептидних субстратів на тирозинових залишках ДНК [31, 33]. Отже, можна зробити висновок, що антибактеріальна дія наночастинок срібла включає в себе синергію фізичної взаємодії, іонного вивільнення та впливу на різні клітинні процеси, зокрема окислювальний стрес, апоптоз та пошкодження ДНК [34].

Окремі дослідження виявили, що геометричні характеристики наночастинок срібла істотно впливають на їх антибактеріальну та протигрибкову активність [34]. Встановлено, що менші наночастинки (5-10 нм) демонструють вищу антибактеріальну активність завдяки здатності не лише адсорбуватись на поверхні, а й проникати в клітини, індукувати руйнівні процеси всередині них, впливати на мітохондріальний транспорт електронів та інші клітинні функції. Крім того, автори стверджують, що малі наночастинки здатні виводитися через нирки, що знижує ризик токсичності. Форма наночастинок також має значення. Так, дослідження показали, що найефективнішими проти бактерій є усічені пірамідальні, за ними йдуть сферичні та стрижневі наночастинки [34].

Застосування біоцидних властивостей наночастинок срібла охоплює широкий спектр галузей, включаючи медицину, стоматологію та матеріалознавство. В медицині AgNPs демонструють значний потенціал у молекулярній діагностиці, терапевтичних заходах та розробці медичного обладнання [35]. У стоматології акцент робиться на використанні композитних матеріалів з наночастинками срібла для боротьби проти бактерій, таких як *Streptococcus mutans* та *Lactobacillus* [36]. В матеріалознавстві розробляються антибактеріальні покриття, що містять наночастинки срібла, для застосування на різних поверхнях, таких як синтетична шкіра, де вони демонструють ефективність та термічну стабільність [37, 38].

Узагальнюючи, варто зазначити, що немає консенсусу щодо механізму антибактеріальної дії наночастинок металів, проте можна стверджувати, що така активність AgNPs є наслідком комплексної взаємодії множини механізмів, що забезпечує їх високу ефективність. Такі особливості роблять наночастинки срібла перспективними у використанні для боротьби з бактеріальними та грибковими інфекціями у найрізноманітніших галузях.

### 1.1.2. Каталітичні властивості

Значний інтерес до каталітичних властивостей наночастинок срібла в науковій спільноті зумовлений широким спектром їх потенційних застосувань. Встановлено, що каталітична активність AgNPs істотно залежить від їх морфології та характеристики поверхні, зокрема від середнього розміру, форми, та дисперсійності, зокрема, зменшення розміру наночастинок до 5 нм значно підвищує їх каталітичну активність [39].

Використання наночастинок срібла у каталізі стає все більш різноманітним, охоплюючи такі напрямки, як фотокаталіз, електрокаталіз та комплексні каталітичні реакції [10, 39-45]. Показано синергічний ефект між електронно-багатим срібним ядром та електронно-дефіцитною поверхнею наночастинки, в стабільному металорганічному каркасі на основі тіолу, що сприяє ефективності каталітичних реакцій [41]. Особливий інтерес викликають гібридні системи



на основі наночастинок срібла, такі як мікрогелі. Вони виявили високу активність у реакціях каталітичного відновлення [42]. Також досліджено застосування AgNPs для деградації органічних барвників та відновлення 4-нітрофенолу, демонструючи їхній внесок у галузь екологічної хімії [43, 44].

У дослідженні [45] описано використання наночастинок срібла для рідиннофазного окиснення кумену молекулярним киснем. Порівняльний аналіз показав, що AgNPs мають селективність 80% за гідропероксидом кумену, аналогічно до AuNPs. Продемонстровано механізм каталітичної дії AgNPs, ключовою стадією якого є утворення аддукта «пероксильний радикал – наночастинка», який сприяє продовженню реакції.

### 1.1.3. Оптичні властивості

Однією з характерних особливостей нанорозмірних металевих частинок є їх взаємодія з електромагнітним випромінюванням, яка виявляється у явищі поверхневого плазмонного резонансу [46]. Це явище є універсальним для багатьох MNPs, оскільки виникає внаслідок взаємодії електромагнітної хвилі з електронами провідності металу, які, відповідно до теорії електронного газу, вільно пересуваються в металі.

Сфера застосування AgNPs, з огляду на їх оптичні характеристики, є різноманітною та охоплює галузі, такі як матеріалознавство, каталіз, еко та біомедичні технології. Дослідження вказують на тісний зв'язок між оптичними властивостями наночастинок срібла, їх морфологією та хімічним складом, які значною мірою визначають їх функціональність та потенційні застосування [47]. Завдяки їх унікальним оптичним властивостям, зокрема локалізованому поверхневому плазмонному резонансу, AgNPs можуть бути застосовані в біомедичному маркуванні та візуалізації, фототермічній терапії та оптичному зондуванні [47]. Також досліджена можливість їх використання у розробці оптичних датчиків із зептомольною чутливістю, що відкриває нові можливості в точному виявленні та аналізі [48]. Оптичні характеристики наночастинок срібла

знайшли застосування у плазмонно-посилений флуоресценції, генерації синглетного кисню та поверхнево-посиленому комбінаційному розсіюванні (SERS), демонструючи їхню універсальність у різноманітних оптичних та спектроскопічних дослідженнях [49]. Окрім того, оптичні характеристики наночастинок срібла використовуються у розробці гнучких електродів, фотокаталізаторів та систем очищення води, що сприяє їх застосуванню у екологічно чистих технологіях [48, 50, 51].

#### 1.1.4. Електричні та термічні властивості

Електричні властивості наночастинок срібла, зокрема висока електропровідність, ЛППР та можливість корегування електричної поведінки завдяки геометричним характеристикам є об'єктом значного наукового інтересу. Ці характеристики обумовлюють їхнє використання у великому спектрі галузей, зокрема в матеріалознавстві, електроніці та біотехнологіях.

Висока електропровідність наночастинок срібла сприяє їх застосуванню як електропровідні чорнила, пасти та покриття, значно підсилюючи електричні характеристики готового продукту. Це відкриває шляхи для інновацій у сферах гнучкої електроніки, сенсорної техніки та електропровідних тканин [52-55]. Дослідження застосування наночастинок срібла у виробництві композитних матеріалів та полімерних нанокомпозитів виявили їхній потенціал у підвищенні електропровідності та механічних характеристик цих матеріалів [55, 56]. Здатність регулювати електричну поведінку наночастинок за рахунок модифікації їх розміру та форми відкриває нові можливості для їх використання у сферах оптоелектроніки, фотодетекторів та плазмонних пристроїв [57, 58].

Відомо, що AgNPs демонструють високу теплопровідність, що є ключовим фактором для їх застосування у таких сферах, як електроніка, каталіз, сенсорика та розробка антимікробних матеріалів. Їх термічна стабільність є важливою для забезпечення надійності у різноманітних температурних умовах. Показано, що термічні характеристики наночастинок срібла відіграють критичну роль у

їх інтеграції в полімерні нанокompозитні матеріали, оскільки вона дозволяє зберегти термічні властивості базового матеріалу [59].

Дослідження термічних методів синтезу наночастинок срібла, особливо під час процесів екструзії, відкривають нові перспективи їх застосування у полімерних композитах без компромісу щодо теплових характеристик [60]. Також важливим аспектом є забезпечення термічної стабільності наночастинок срібла під час їх іммобілізації на синтетичних матеріалах, наприклад штучній шкірі, що сприяє покращенню стабільності матеріалу та його антимікробних властивостей [61].

### **1.1.5. Біосумісність та токсичність наночастинок срібла**

Варто звернути увагу на існуючі дослідження та звіти, які свідчать про негативний вплив наносрібла на людей і навколишнє середовище, що наштовхує на усвідомлення важливості міркувань про біосумісність і токсичність AgNPs під час оцінки їх потенційного застосування.

Результати досліджень свідчать про можливі токсичні властивості наносрібла, такі як цитотоксичний вплив на клітинні структури [62, 63], репродуктивну токсичність [64], а також вплив на водні біосистеми [65]. Важливо відзначити, що значна частина цих досліджень була виконана *in vitro* та за умов високих концентрацій наночастинок. Отже, існує актуальна потреба в проведенні додаткових досліджень *in vivo* для детального вивчення та підтвердження висновків щодо токсичності наносрібла, з метою їх ефективного та безпечного застосування у майбутньому.

Розуміння токсикології наночастинок срібла сприяє розробці більш безпечних наноматеріалів та ефективних стратегій оцінки ризиків, що є ключовим для їх безпечного застосування та регулювання. Так дослідження токсичності наночастинок срібла виявили фактори, котрі впливають на цитотоксичність та окислювальний стрес, сприяючи розробці ризико-орієнтованих підходів у застосуванні наночастинок металів, і, зокрема, AgNPs [66-68].

Біосумісність наночастинок срібла, важлива для медицини та екології, є об'єктом активних досліджень. Виявлено, що AgNPs, синтезовані за допомогою екологічно чистих методів, наприклад за допомогою грибів або рослинних екстрактів, мають високу біосумісність, що робить їх ідеальними для біомедичних застосувань [69]. Досліджуються також біосумісні полімерні покриття для зменшення потенційної токсичності AgNPs, зокрема при контакті зі шкірою [70]. Оцінка біосумісності охоплює застосування цих наночастинок у системах доставки лікарських засобів та технологіях загоєння ран, підтверджуючи їх безпеку і ефективність [71, 72].

Загалом, оцінка біосумісності та токсичності наночастинок срібла є фундаментальною для визначення їх придатності для широкого спектру застосувань. Хоча зусилля були спрямовані на підвищення біосумісності наночастинок срібла для біомедичних цілей, їх потенційна токсичність та вплив на навколишнє середовище залишаються ключовими аспектами, що вимагають ретельного вивчення. Важливим є досягнення балансу між використанням їх корисних властивостей та мінімізацією токсичних ефектів, що потребує ретельних досліджень, розробок, тестувань та відповідності регуляторним стандартам для забезпечення безпеки та ефективності під час застосування.

## 1.2. Характеристика методів синтезу AgNPs та їх порівняння

У контексті широкого використання наночастинок металів у різних областях науки та техніки, розроблено значну кількість методів їх одержання, які, в свою чергу, можна поділити на дві основні категорії: методи «top-down» (або ж диспергаційні методи) та «bottom-up» (або ж конденсаційні методи) (рис. 1.6).

Конденсаційні методи передбачають формування наноструктур шляхом послідовного з'єднання атомів, що призводить до утворення нанокристалів. У свою чергу, диспергаційні методи базуються на подрібненні великих об'єктів до нанорозмірних.

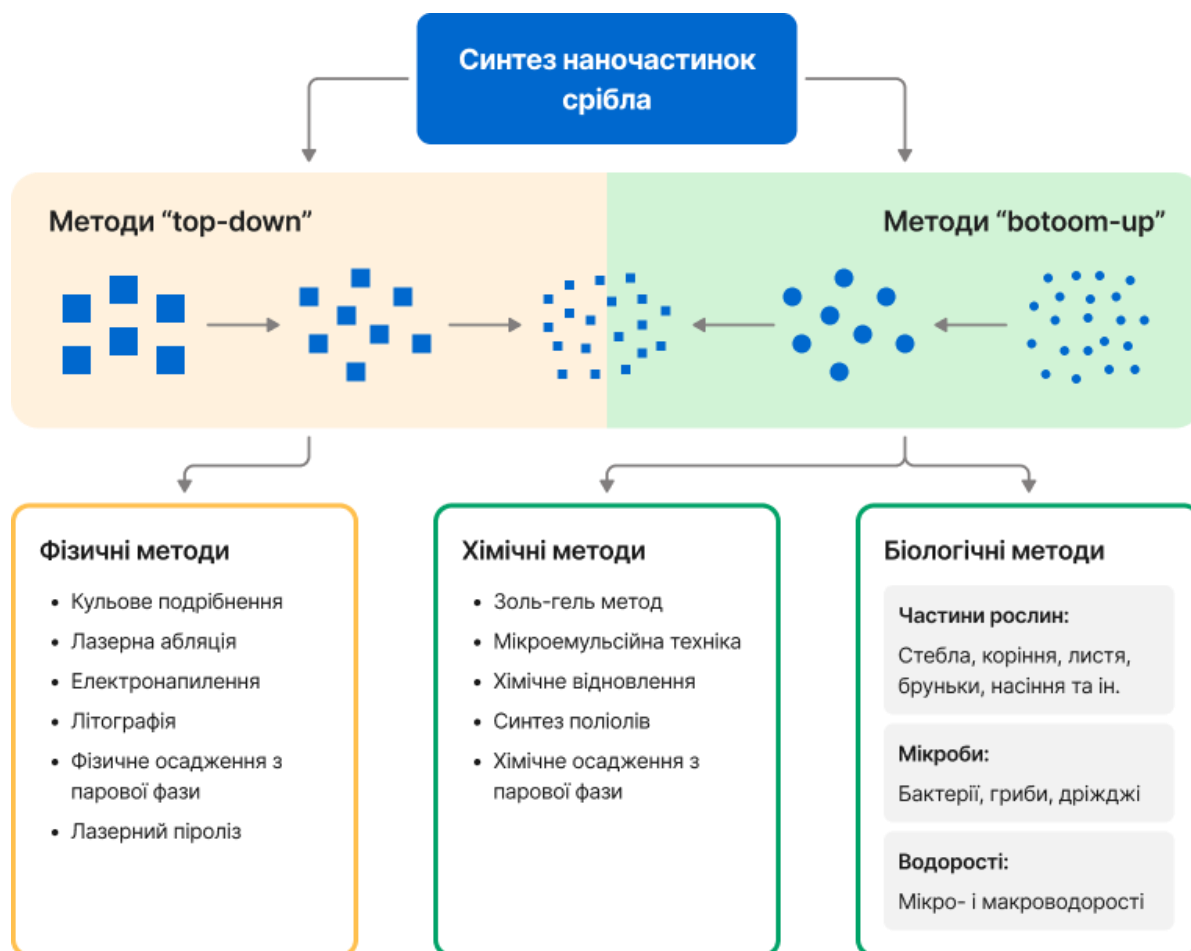


Рис. 1.6. Схема методів синтезу наночастинок срібла [30].

Іншим підходом до категоризації методологій синтезу MNPs може бути розділення усієї сукупності методів синтезу на три основні категорії: фізичний, хімічний і біологічний синтез (рис. 1.6). Основна відмінність між фізичними та хімічними методами синтезу наночастинок срібла полягає в тому, що у фізичних методах ступінь окиснення металу залишається незмінною, тоді як хімічні методи невід'ємно передбачають протікання окисно-відновних реакцій, незалежно від механізму формування наночастинок.

### 1.2.1. Фізико-хімічні методи синтезу

Фізичні, або ж диспергаційні, способи отримання нанорозмірних об'єктів представлені широким спектром методів, зокрема лазерною абляцією [73], літографією [74], кульовим подрібненням [75], плазмовою дугою [76], імпульсною

лазерною десорбцією [77], розпилювальним піролізом [78], електронним опроміненням [79], напиленням [80], термічним випаровуванням [81], дифузійним полум'ям [82] та ін.

Для прикладу, лазерна абляція індукує утворення плазмової фази з атомів Ag, яка формує наночастинки різного розміру через іонну трансформацію срібла. Синтез AgNPs здійснюється через конденсацію нанокрапель срібла в охолоджувальному рідкому середовищі. Іншим фізичним методом є піроліз розпиленням, де нітрат срібла і декстран (або полівініловий спирт) розпилюються ультразвуковими хвилями в атмосфері азоту для запобігання окиснення AgNPs.

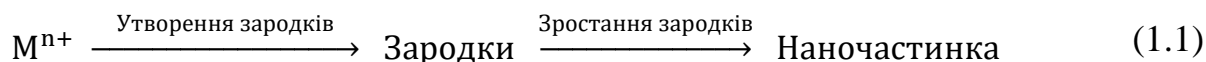
Для зменшення розміру наночастинок використовуються різні види енергії, такі як світлова у методі лазерної абляції [73], механічна в методі кульового млину [75], тепла при фізичному осадженні з парової фази [81], а також електрична у методі електричної дуги. Щоб запобігти повторній агрегації AgNPs, застосовують стабілізатори, зокрема, у методі лазерної абляції використовується полівінілпіролідон як електроліт та стабілізатор.

Фізичні методи, зокрема лазерна абляція та фізичне осадження з парової фази, вимагають значних енергетичних витрат і використання складного, дорогого обладнання, що обмежує їхню доступність для малих дослідницьких груп та стартапів через високі капітальні витрати. Ці методи також складні в масштабуванні для промислового виробництва, обмежуючи комерціалізацію AgNPs. Також одним з недоліків диспергаційних методів є утворення полідисперсних порошоків, які потребують додаткової обробки. У порівнянні, конденсаційні методи надають переваги у термінах контрольованого синтезу наноструктур з мінімальною кількістю дефектів та прогнозованими властивостями [83].

Хімічні способи синтезу наночастинок також представлені численними методами: золь-гель методом [84], хімічним відновленням [39], хімічним осадженням [85], мікроемульсійною технікою [86], та поліольним синтезом [87].

Фундаментальні етапи хімічного синтезу наночастинок металів, зокрема їх нуклеація в гомогенному середовищі, є предметом інтенсивних досліджень і,

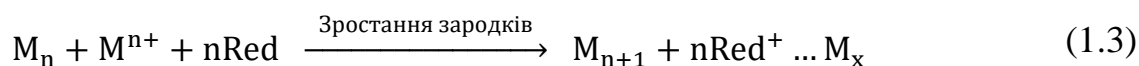
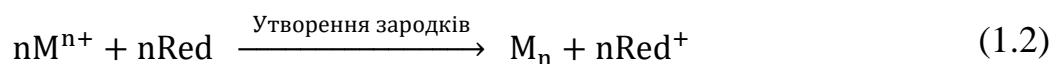
в загальному, можуть бути проілюстровані первинним формуванням зародків та їхнім подальшим зростанням (1.1).



Рушійною силою реакцій, які відбуваються в такій системі, можуть бути будь-які фактори, які спричиняють відновлення йонів металу. З наведеної схеми можна зробити висновок, що основними чинниками, які визначають характеристики отримуваних наночастинок металів, є концентрації прекурсорів металів, відновників і стабілізаторів, а також термодинамічні параметри процесів.

У хімічному синтезі MNPs основними компонентами зазвичай є прекурсори металів, відновники та стабілізатори. Для відновлення йонів срібла використовуються різноманітні відновники, включаючи елементарний водень [88], пероксид водню [89], натрію цитрат, етилен гліколь, натрію борогідрид, тіогліцерину борогідрид, меркаптоетанол, реактив Толленса та диметилформамід [90]. Добре відомо, що відновлені атоми срібла агломеруються в кластери, проте, цей процес можна регулювати за допомогою блокуючих та стабілізуючих агентів. Щоб запобігти агрегації наносрібла та контролювати ріст наночастинок металів за формою та розміром синтез MNPs у розчинах переважно здійснюють у присутності поверхнево активних речовин, які виконують роль стабілізаторів, таких як полівінілпіролідон, полівініловий спирт, поліетиленгліколь, хітозан, олеїламін, а також певні цукри, полісахариди та органічні кислоти [90].

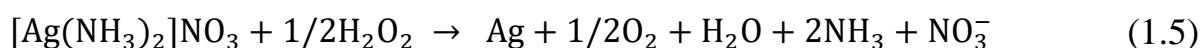
Хімічний синтез наночастинок металів, незалежно від складу та природи органічних компонентів, є комплексним процесом [91]. Для кращого розуміння цей процес варто деталізувати представивши його наступними етапами:



Початковим етапом процесу є відновлення йонів металу до стабілізованих кластерів (1.2), які подальшою взаємодією з йонами  $M^+$  та відновником у розчині призводять до формування атомів срібла на поверхні наночастинок, що сприяє

зростанню останніх (1.3). Такий процес можна вважати завершальним, коли присутність стабілізатора у достатній кількості перешкоджає агломерації, даючи можливість збільшенню розміру частинок виключно через приріст з поверхні. Такий механізм синтезу забезпечує високу стабільність колоїдних розчинів наночастинок металу, малий розмір частинок та їх вузьке розподілення за розмірами. У випадку обмеженої кількості стабілізатора, що не в змозі запобігти агрегації, процес призводить до формування колоїдів з нестабільною структурою, частинками більшого діаметру та ширшим діапазоном розмірів (1.4).

Так у роботі [89] досліджено синтез наночастинок срібла за допомогою пероксиду водню як відновника іонів  $\text{Ag}^+$ . Встановлено, що за умови нейтрального або кислого рН процес відновлення йонів Аргентуму протікає дуже повільно. Натомість у лужному середовищі, яке створювалось додаванням аміаку ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{H}_2\text{O}_2$  виступає ефективним відновником йонів  $\text{Ag}^+$  (1.5).



Згідно з класичною теорією нуклеації формування зародка відбувається миттєво після досягнення певного значення перенасичення розчину атомами срібла (1.6).



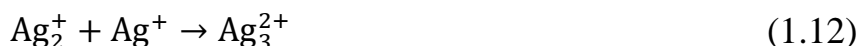
Водночас, оскільки накопичення критичної концентрації  $\text{Ag}^0$  лімітується хімічними перетвореннями (1.5) – формування зародків можна представити як послідовність реакцій (1.7).



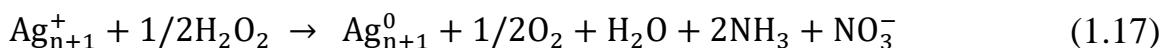
Однак, згідно з [92], в реальних системах під час формування наночастинок срібла, в розчинах зафіксовані короткоживучі інтермедіати. Також в [92] дослідниками запропонована схема ступеневого формування наночастинок срібла, яка включає приєднання катіона  $\text{Ag}^+$  до атома або незарядженого кластера срібла з подальшим відновленням утвореного поліатомного катіона (1.8-1.15).





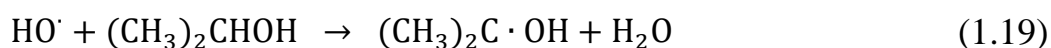


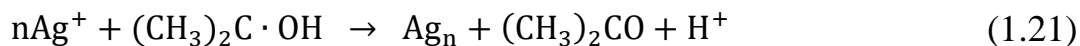
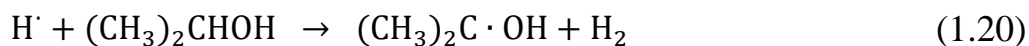
Тому, як альтернативу до класичного підходу формування зародків, і, як наслідок, нанокластерів і наночастинок, варто розглядати послідовність елементарних перетворень (1.16-1.17), базуючись на рівнянні (1.5):



Зазначені проміжні кластери помічені на досліджуваних спектрах за  $\lambda_{\text{max}} = 300 \dots 360$  нм. Також продемонстровано [92], що за високих швидкостей відновлення більшість йонів  $\text{Ag}^+$  швидко трансформуються в нейтральні атоми  $\text{Ag}^0$  (1.9, 1.11). Проте, за низьких швидкостей відновлення атоми  $\text{Ag}$  утворюють зв'язки з йонами  $\text{Ag}^+$  та зарядженими частинками через хімічні реакції (1.10, 1.12-1.15), що дозволяє керувати розміром синтезованих AgNPs.

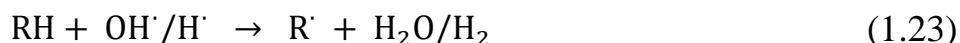
У дослідженні [93] демонструється інтенсифікація процесу синтезу наночастинок срібла завдяки відновленню йонів  $\text{Ag}^+$  радикалами, що утворюються внаслідок гамма-опромінення пропанольних розчинів прекурсорів срібла. Було продемонстровано, що принциповими наслідками високоенергетичного впливу на реакційне середовище є іонізація та збудження молекул розчинника, що ініціює утворення реактивних форм, здатних відновлювати іони  $\text{Ag}^+$ : гідратовані електрони ( $e^-_{\text{aq}}$ ) (1.18), водневі ( $\text{H}^\bullet$ ) та гідроксильні радикали ( $\text{OH}^\bullet$ ) (1.19-1.21), пероксид водню та іони гідроксонію. Реакції, що відбуваються, каталізують формування адсорбованих атомів срібла та нанокластерів, які з часом зростають за рахунок асоціації нових адатомів та коалесценції кластерів (1.3).





Синтез AgNPs за допомогою гамма-опромінення має кілька значних обмежень: висока вартість обладнання, складність забезпечення радіаційної безпеки та складність при масштабуванні процесу.

Необхідно також зазначити перспективність застосування ультразвуку для інтенсифікації синтезу наночастинок металів, зокрема срібла [94]. Він відкриває нові можливості для підвищення ефективності процесу, оскільки під його впливом у робочому розчині також можливе утворення вільних радикалів (1.22, 1.23), які сприяють відновленню іонів срібла.



Хімічний синтез наночастинок, незважаючи на вищий рівень контролю над їх характеристиками, також має власні недоліки. Використання токсичних прекурсорів у цих процесах створює серйозні проблеми в контексті екології та здоров'я людини, вимагаючи суворих заходів безпеки та ефективних стратегій утилізації відходів. Також, важливими є питання відтворюваності, безпеки та відповідності нормативним стандартам. Це є критичним для досліджень та промислового застосування, що вимагають адаптації до постійно змінюваних регуляторних вимог.

### 1.2.2. Вплив ПАР на синтез наночастинок

В чистому вигляді нестабілізовані наночастинок металів у розчині термодинамічно та кінетично нестабільні. Вони схильні до агломерації, що негативно впливає на їхні характеристики, спричиняє осадження та обмежує терміни зберігання препаратів. Вплив розчинників на колоїдну стабільність MNPs у водних розчинах може бути пояснений за допомогою теорії Дерягіна-Ландау-Фервея-Овербека. Згідно з цією теорією, агрегація наночастинок відбувається через екранування їх поверхневого заряду, що призводить до порушення рівноваги

між Ван дер Ваальсовими силами притягання та електростатичними силами відштовхування, зі зсувом у бік збільшення впливу сил притягання [95]. Така поведінка підкреслює критичну необхідність використання речовин-стабілізаторів, які здатні до ефективної адсорбції на поверхні наночастинки, у процесах синтезу стабільних колоїдних розчинів.

Зазвичай як стабілізатори виступають органічні поверхнево активні речовини з молекулами дифільної природи, які містять атоми з електродонорними властивостями. Для наночастинок срібла часто використовують речовини, молекули яких містять атоми Нітрогену та Оксигену [90, 96]. Подібні атоми забезпечують формування донорно-акцепторних зв'язків, внаслідок чого на поверхні наночастинок здатні утворюватись комплекси, які ефективно запобігають агломерації нанокластерів і наночастинок до субмікронних та мікронних розмірів.

В дослідженні [39] продемонстровано механізм утворення комплексів між іонами  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NH}_3$  і аніонами поліакрилату. Встановлено, що загальне сповільнення швидкості реакції відновлення пов'язане, перш за все, з уповільненням ініціації процесу через міцне утворення комплексних сполук іонів срібла з  $\text{NH}_3$  та ПАК ( $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{PAA}]$ ), що зменшує кількість вільних іонів срібла для відновлення. Поліакрилатна кислота діє як сильний комплексоутворювач, створюючи стабільніші зв'язки, ніж у комплексі діамінсрібла(I), що було продемонстровано за допомогою циклічної вольтамперометрії.

В літературі описані три основні механізми стабілізації наночастинок: електростатичний, стеричний та їх комбінація [97]. Електростатична стабілізація базується на адсорбції заряджених молекул або іонів на поверхні наночастинок, що надає поверхні наночастинки однорідний електричний заряд (рис. 1.7 а). Цей заряд призводить до виникнення сил відштовхування між частинками, що не дозволяють наближатися надто близько і агрегуватися. Така стабільність зумовлена кулонівськими силами відштовхуванням між однаково зарядженими частинками дисперсії. Стерична стабілізація забезпечується за рахунок фізичного бар'єру, створеного адсорбованими молекулярними шарами, які запобігають зближенню частинок до відстані, необхідної для агрегації. Цей механізм особливо

ефективний у неполярних розчинниках, де електростатична стабілізація менш ефективна (рис. 1.7 б). Електростерична стабілізація, що ґрунтується на поєднанні електростатичних і стеричних ефектів, використовує електричні заряди на кінцях полімерних ланцюгів, що дозволяє зберігати частинки на “безпечній” відстані.

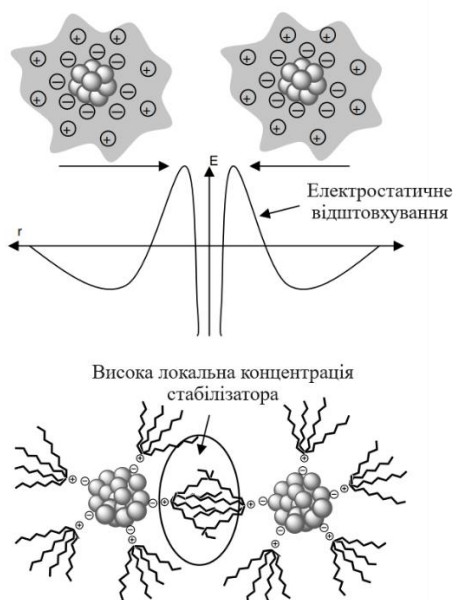


Рис. 1.7. Принципова схема електростатичної стабілізації (а) та стеричної стабілізації (б) [97]

### 1.2.3. Біологічні методи синтезу

Синтезовані наночастинки мають широкий спектр застосування; тому їх економічне та екологічно безпечне виробництво набуває особливої актуальності. В сучасному світі спостерігається зростаючий попит на розвиток сталих методів виготовлення NPs, що передбачає мінімізацію використання шкідливих хімічних сполук. У зв'язку з цим, фокус наукових досліджень та розробок зміщується від традиційних фізичних та хімічних підходів до застосування принципів «зеленої» хімії та біологічних процесів у синтезі наночастинок [51, 98]. Біологічний метод синтезу NPs, завдяки своїй нетоксичності та економічності, вважається одним з найбільш перспективних підходів.

Численні дослідження демонструють перевагу "зеленого" синтезу наночастинок срібла порівняно з традиційними хімічними та фізичними методами. Біологічні методи отримання AgNPs, що включають використання природних

екстрактів з рослин та мікроорганізмів [98-102], виокремлюються завдяки їх здатності мінімізувати утворення шкідливих побічних продуктів. Біосинтез за допомогою цих екстрактів привертає увагу завдяки наявності різноманітних фітохімічних сполук, присутніх в природних екстрактах (полісахариди, поліфеноли, вітаміни, аміди, алкалоїди, терпеноїди, таніни, органічні кислоти та ароматичні дикарбонові кислоти), які не лише відновлюють іони  $\text{Ag}^+$  до  $\text{AgNPs}$ , але й виконують функції стабілізації та зниження токсичності [101, 102].

Проте, біологічний метод синтезу  $\text{AgNPs}$  також має свої виклики. Основними недоліками є потреба в дотриманні високих асептичних умов під час синтезу, низький вихід, неоднорідні розміри частинок, складні процедури екстракції, сезонна та регіональна доступність сировини та інші труднощі, які необхідно подолати для практичного виробництва та застосування зелених синтезованих наноматеріалів. Дослідники вважають, що підвищення виходу нанорозмірних металевих частинок, використання недорогої сировини та простих енергоощадних технологій є напрямками досліджень, необхідних у майбутньому в цьому сегменті, а зелений синтез нанорозмірних металів має широку перспективу та великий потенціал для розвитку.

### **1.3. Електрохімічний синтез наночастинок срібла: основні принципи**

Використання електрохімічних процесів є одним з обнадійливих методів для керованого та масштабованого виробництва наночастинок металів, який можна класифікувати як "зелений". Основною перевагою цього методу є використання електронів для відновлення йонів Аргентуму, генерація яких є контрольованою. Таким чином, отримані водні розчини  $\text{MNP}$ s містять лише стабілізовані наночастинки металів і стабілізатор, що є критично важливим для їх застосування в певних сферах, зокрема в медицині [103].

Метод синтезу наноструктурованих моно- та біметалевих колоїдів був вперше запропонований у 1994 році на прикладі паладію та нікелю [104, 105]. Цей підхід ґрунтується на застосуванні електролізера з розчинним анодом та стабілізатором,

наприклад тетраалкіламоній бромідом, в органічному розчиннику, такому як тетрагідрофуран.

Загальний процес електрохімічного синтезу було запропоновано розділити на п'ять елементарних етапів (рис. 1.8):

1. Електрохімічне розчинення жертвовного металевго анода;
2. Міграція іонів  $Me^{n+}$  до катода;
3. Відновлення йонів металу на катоді;
4. Утворення металевих наночастинок шляхом зародження та зростання;
5. Затримка процесу росту – стабілізація частинок захисними агентами.

Автори припускають, що під час синтезу на електродах перебігають такі електрохімічні та фізико-хімічні процеси з формування стабілізованих NPs:

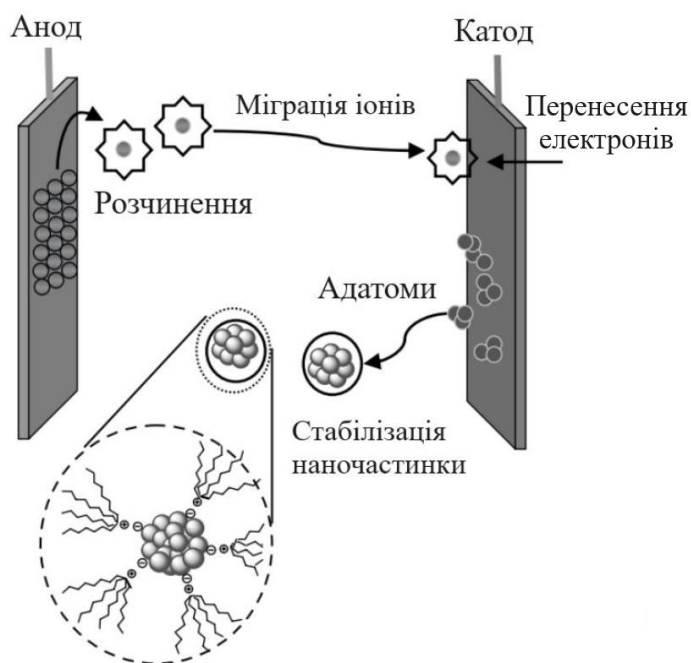
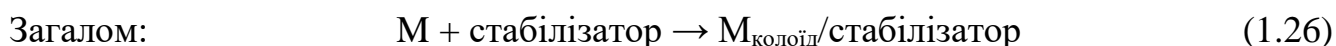
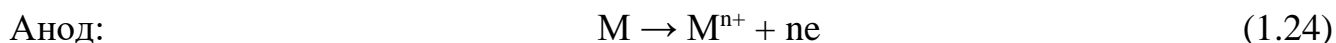


Рис 1.8. Принципова схема одержання MNPs електрохімічним методом у розчині стабілізатора [97].

Дослідники мали змогу зробити припущення, що основною особливістю електрохімічного методу синтезу наночастинок металів є можливість контролювати розмір наночастинок за рахунок впливу на швидкість катодної

реакції (1.25), шляхом регулювання параметрів електролізу, зокрема густини струму. Цей метод був успішно застосований при дослідженні утворення ряду монометалевих наночастинок органозолів та гідрозолів, включаючи Pd [104-106], Ni [105], Ag [107], Au [108], тощо.

У дослідженні [105] проведені перші експерименти, метою яких було встановити залежності розмірів металевих наночастинок від різних параметрів електролізу, що, найвірогідніше, є ключем до можливості синтезу наночастинок металів з заданою геометрією. В контексті синтезу наночастинок паладію, стабілізованих тетраалкіламонієм в органічних розчинниках, було розглянуто вплив різних факторів: густини струму; відстані між електродами; характеристик стабілізатора та температури.

Густина струму є ключовим електрохімічним параметром, що регулює швидкість синтезу та контроль розмірів металевих наночастинок. Вплив  $i_{\text{cathode}}$  на електрохімічний синтез наночастинок залежить від енергії зародження та росту. Наприклад, висока густина струму сприяє нуклеації, тоді як низька — росту наночастинок [105]. У випадку PdNPs, збільшення катодної густини зменшує розмір наночастинок з 4,8 нм до 1,4 нм при зміні значень від 0,15 до 5  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . У неводних середовищах густина струму може досягати вищих значень через більшу електрохімічну стійкість розчинників порівняно з водою, що дозволяє контролювати розміри та форми наночастинок більш ефективно. Також зі збільшенням щільності струму спостерігається зміна плазмонного піку, що свідчить про зменшення розмірів частинок, наприклад, для AgNPs збільшення густини струму з 5 до 50  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  зсуває пік поглинання від 440 до 405 нм [109]. Однак, варто зазначити, що процес формування, агрегації та росту нанокластерів під час електрохімічного відновлення має свої унікальні особливості. Ці процеси включають не лише електрохімічну кінетику, але й кінетику хімічного синтезу наночастинок металів [110].

Досліджено використання прекурсорів металів під час електрохімічного методу синтезу MNPs (табл. 1.1). Так у дослідженні [111] було проаналізовано метод отримання наночастинок платини Pt шляхом електрохімічного відновлення

платини на індій-олов'яному оксидному (ІТО) скляному електроді у середовищі 1-бутил-3-метилімідазолію гексафторфосфату ( $\text{BmimPF}_6$ ), використовуючи як прекурсор  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Встановлено, що процес відновлення  $\text{PtCl}_6^-$  на поверхні електрода ініціює формування адатомів платини  $[\text{Pt}^0]_{\text{ad}}$ . Значущість стабілізатора  $\text{BmimPF}_6$  у цьому процесі полягає в забезпеченні електростатичної та стеричної стабілізації колоїдних наночастинок Pt, що сприяє їхньому переходу в однорідний колоїдний розчин. Стабілізаційний механізм зумовлений адсорбцією комплексу  $[(\text{Bmim})_x(\text{PF}_6)_{1-x}]^-$  на поверхні сформованих наночастинок, проте, водночас, висока енергія Гіббса їх поверхні сприяє адсорбції наночастинок на електроді.

У дослідженні показано, що динаміка процесів синтезу та осадження наночастинок платини корелює зі швидкістю сольватації та нуклеації адатомів  $[\text{Pt}^0]_{\text{ad}}$ , якою можна керувати прикладаючи різні потенціали відновлення  $\text{PtCl}_6^-$  (рис. 1.9). При застосуванні високого потенціалу перенапруги (-2.8 В) спостерігається активне формування адатомів платини в приелектродному шарі, що пригнічує стабілізацію та "розчинність" наночастинок в розчині стабілізатора, сприяючи їх осадженню на ІТО електроді. Проте, при нижчому потенціалі (-1.8 В)  $[\text{Pt}^0]_{\text{ad}}$  здатні якісно стабілізуватися, що веде до утворення однорідної дисперсії.

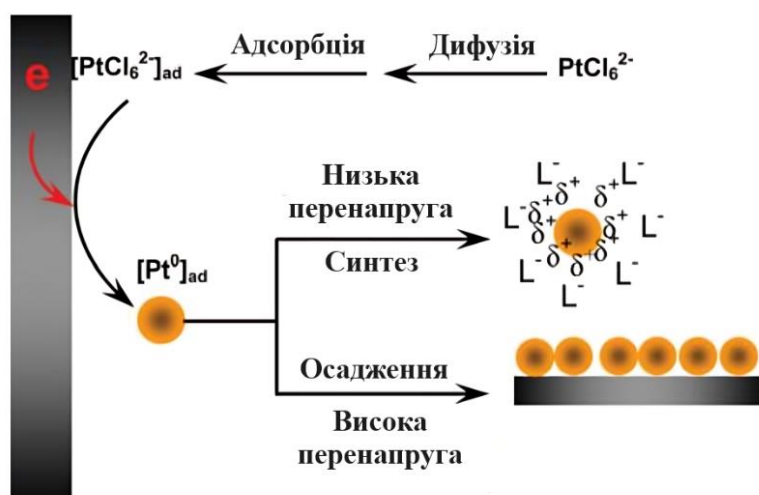


Рис. 1.9. Схематичне зображення процесів електрохімічного синтезу та осадження наночастинок Pt у іонних рідинах з потенціал-керованим механізмом [111]

Це дослідження підтверджує можливість регулювання процесу синтезу та осадження наночастинок металів в залежності від параметрів електрохімічної системи. Тим не менш, такий метод має спільний недолік з методом синтезу MNPs



шляхом хімічного відновлення, а саме труднощі, пов'язані з підтриманням стабільної концентрації прекурсора в робочому розчині. Цей аспект суттєво ускладнює можливість масштабування процесу.

Як було показано вище, механізм формування стабілізованих наночастинок металів методом електрохімічного відновлення має ключову відмінність в порівнянні з методом хімічного відновлення. Цей процес ініціюється на поверхні електрода, де прекурсор металу відновлюється на катоді з утворенням атомів металу за рахунок трансферу електронів від електрода до іонів металу в розчині. Подальша агрегація цих атомів, утворює нанокластери, або ж зародки. Ця стадія є ключовою для визначення геометричних параметрів наночастинок. Невпорядкований рух атомів, які відзначаються високою надлишковою поверхневою енергією (НПЕ) по поверхні катода призводить до їх спонтанної агломерації. Присутність поверхнево-активних речовин (ПАР) з електроннодонорними атомами може знижувати НПЕ, сповільнюючи або навіть зупиняючи агрегацію на рівні первинних нанокластерів, що разом з молекулами (іонами) ПАР формують стабілізовані структури, як це демонструється у дослідженнях [107, 108, 111].

Ріст нанокластерів підтримується неперервним відновленням іонів металу та їх інтеграцією до існуючих кластерів. Збільшення розмірів нанокластерів може призвести до їх агрегації через збільшення сил Ван-дер-Ваальса та зниження поверхневого заряду, що зумовлено великою кількістю поверхневих атомів та зменшенням співвідношення площі поверхні до об'єму. Якщо ж поверхневий заряд не збільшується пропорційно до розміру нанокластера або наночастинки, ефективна щільність поверхневого заряду зменшується, підвищуючи ризик агрегації. Паралельно можливий процес Оствальдівського визрівання [112], коли менші кластери розчиняються та відкладаються на більших, що сприяє більш однорідному розподілу частинок за розмірами, проте збільшує їх середній розмір.

Система досягає рівноваги між ростом та розчиненням, завершуючись формуванням стабільних наночастинок, розмір та форму [113] яких можна регулювати за допомогою контролю електрохімічних параметрів. Критичний

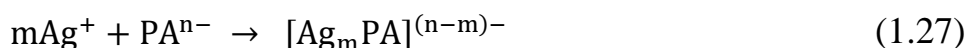
розмір стабілізованого нанокластера чи наночастинки значною мірою залежить від електродонорних властивостей молекули (іона) стабілізатора та його концентрації, що впливає на зниження НПЕ та термодинамічну можливість росту нанокластерів. Електрохімічне відновлення катіонів металів на поверхні нанокластера (наночастинки) енергетично вигідне, тому вплив густини струму на розміри стабілізованих наночастинок, який визначає швидкість формування адатомів на поверхні катода, потрібно розглядати, в першу чергу, у контексті впливу ПАР.

Вплив відстані між електродами на формування стабілізованих наночастинок металу описано лише у досить малій кількості робіт [105, 114], де електроліз здійснювали за гідростатичних умов. Автори показали, що відстань – це один із чинників, які впливають на розміри наночастинок. Це може бути пов'язано з тим, що відстань між електродами в електрохімічній комірці впливає на розподіл електричного поля в реакційному об'ємі. Більша відстань може призвести до більш однородного електричного поля, що потенційно забезпечить більш рівномірне зародження і ріст наночастинок. Окрім того, очевидним є той факт, що це може бути зумовлено тим, що формування нанокластерів і наночастинок можливе за рахунок хімічного відновлення іонів металу речовинами, які є в розчині: ПАР та молекулами органічних розчинників, особливо враховуючи сповільнення міграції іонів до катода внаслідок збільшення відстані між ними.

Як було описано у розділі 1.2.1, реакції (1.7-1.9), які ініціюють утворення радикалів, спричиняють утворення адатомів  $[Ag^0]_{ad}$  та нанокластерів (1.1). Останні впродовж часу "ростуть" за рахунок приєднання адатомів та з'єднання між собою (1.2). Отже, за стаціонарного електролізу, електрохімічному відновленню іонів металу, що утворились на розчинному аноді, передує формування адатомів і нанокластерів за хімічного відновлення в об'ємі розчину. Тому відстань між електродами можна вважати тотожною тривалості зазначеного процесу. За гідродинамічного режиму цей фактор практично нівелюється.

Електрохімічне формування стабілізованих наночастинок металів за використання розчинних анодів відрізняється від хімічного відновлення. Так, утворення іонів  $M^+$ , тобто іонізація на аноді (1.24), за стаціонарного

електролізу відбувається неперервно, швидкість якої залежить від анодної густини струму. Процеси комплексоутворення, формування адатомів на катодній поверхні та нанокластерів і наночастинок в розчині відбуваються неперервно. Зокрема в дослідженні [115] продемонстровано механізм утворення комплексів між іонами  $\text{Ag}^+$  і аніонами поліакрилату (1.27) протягом анодного періоду (1.24), відновлення іонів  $\text{Ag}^+$  (1.28) у катодному періоді (1.25), а також зародження адатомів  $[\text{Ag}^0]_{\text{ad}}$ , формування кластерів і наночастинок срібла.



Показано, що концентрація комплексів у розчині залишається сталою та низькою, що сприяє стабільному формуванню нанокластерів і наночастинок. Відомо, що ріст нанокластерів відбувається швидко, з нижчою енергією активації, у порівнянні з процесом нуклеації [103]. Отже, за сталих анодній та катодній густинах струму, розміри стабілізованих нанокластерів та наночастинок залежать від типу, структури та природи стабілізатора, а також його електродонорних властивостей, через які відбувається адсорбція молекули ПАР на поверхні частинки. Ці властивості також впливають на катодну поляризацію при формуванні адатомів. Втім, в літературі досі бракує даних про вплив типу стабілізатора на розміри наночастинок, що можна пояснити відносно невеликим вибором стабілізаторів, які використовують в електрохімічному синтезі (табл. 1.1).

Під час хімічного синтезу стабілізованих наночастинок металів температура відіграє ключову роль на трьох основних етапах їх формування: відновлення іонів металу (1.2), нуклеація атомів у нанокластери та агломерація нанокластерів у стабілізовані наночастинки (1.3). За електрохімічного синтезу AgNPs, основною рушійною силою першої стадії (1.25) є катодна густина струму. З підвищенням температури в електрохімічному синтезі, через катодну деполяризацію, зростає оптимальна густина струму і швидкість відновлення. Температура також впливає на анодну деполяризацію, збільшуючи оптимальні анодні густини струму.

Збільшення температури призводить до збільшення швидкості зародження, сприяючи формуванню більшої кількості дрібніших наночастинок через збільшену

кінетичну енергію, що сприяє нуклеації. Температура також впливає на дифузійні коефіцієнти іонів або атомів, збільшуючи їх при вищих температурах, що може посилити транспортування матеріалу до зростаючих наночастинок, впливаючи на кінетику їхнього росту та, як наслідок, на їхній кінцевий розмір [115-117].

Так, під час електрохімічного синтезу AuNP у водних розчинах, що містять поверхнево-активні речовини ТТАБ за температур 25, 40 і 60 °С, середні розміри наночастинок становлять відповідно 8,3, 34,5 і 53,8 нм [116]. У той же час максимумами поглинання в спектрах зсуваються в бік вищих значень, 521, 530 і 538 нм.

Розміри електрохімічно синтезованих наночастинок металів визначаються співвідношенням швидкості утворення зародків до швидкості їх росту, що залежить від типу і концентрації металевого іона, щільності струму, ПАР, та температури. Ці чинники впливають на тривалість електролізу та ріст частинок, що ілюструє систематичне обмеження в дослідженнях залежності між тривалістю електролізу та розміром наночастинок, через що розглядається лише загальна тенденція збільшення розміру частинок із часом. Для прикладу, розміри наночастинок Ag під час електрохімічного синтезу протягом 2, 5 і 10 хв становлять відповідно 14,1 нм, 15,8 нм і 20,6 нм [118].

Таблиця 1.1

## Умови електрохімічного синтезу наночастинок срібла.

MNPs	Прекурсор	Стабілізатор	Режим електролізу	Розмір, нм	Літ.
AgNPs	AgNO <sub>3</sub>	PVA	$i = 25 \text{ mA/cm}^2$ , н. у.	10...20	[119]
		СТАВ, [BMIM]Cl	$i = 1,5...3,5 \text{ mA/cm}^2$ , н. у.	4...13	[120]
		-	$E = 0.0...-0.6 \text{ В}$	8...50	[121]
		Альгінат натрію	$i = 5...50 \text{ mA/cm}^2$ , н. у.	10...30	[122]
		PVP	$E = 0,35 \text{ В}$ , н. у.	7...14	[123]
		PEG	$i = 40 \text{ mA/cm}^2$ , н. у.	20...30	[124]
		PVA та CHI	$E = 90 \text{ В}$	$\approx 10$	[125]
	Розчинні анооди	[R <sub>4</sub> N]Br в AN	$i = 1,3...6,9 \text{ mA/cm}^2$ , н. у.	2...7	[126]
		Pluronic® f127	$E = 20 \text{ В}$ , н. у.	$\leq 100$	[127]
		PVP	$I = 5...10 \text{ mA}$ , н. у.	10...55	[128]
		Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub>	CVA, н. у.	$\approx 30$	[129]
		Цитрат натрію	$E = 12 \text{ В}$ , н. у.	20±5	[107]
			$E = 9 \text{ В}$ , н. у.	7±3	[130]
		Хітозан	$E = 2 \text{ В}$ , UV $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ нм}$ , н. у.	2...16	[131]
		<i>Camellia sin.</i>	$E = 4...14 \text{ В}$	$\approx 34$	[132]
		-	$E = 20 \text{ В}$ , $\nu = 3...300 \text{ Гц}$ , $t = 20...95 \text{ }^\circ\text{C}$	2...20	[133]
			$E = 0,6...1,0 \text{ В}$ , н. у.	$\leq 20$	[134]
		Pluronic® f68	$E = 20 \text{ В}$ , н. у.	$\approx 10$	[135]
		NaPA	$E = 6 \text{ В}$ , $\nu = 1, \text{ Гц}$ , $t = 40...60 \text{ }^\circ\text{C}$	2...12	[115]
		RL	CVA, $t = 40...60 \text{ }^\circ\text{C}$	2...20	[117]

### 1.3.1. Соноелектрохімічний синтез наночастинок срібла

Застосування ультразвуку для інтенсифікації процесу синтезу наночастинок є перспективним напрямком досліджень. Соноелектрохімічне формування AgNPs, подібно до електрохімічного або хімічного методу, зазвичай проводиться у розчинах, що містять прекурсор відповідних металів та ПАР-стабілізатори.

На сьогодні існує кілька підходів до введення ультразвукової складової в електрохімічний процес. Найпростіший метод полягає у зануренні електрохімічної комірки в ультразвукову ванну. У свою чергу це може призвести до нерівномірного розподілу ультразвукової енергії та зниження її ефективності в робочій зоні. Технологічний прогрес у розробці ультразвукових рупорів (горнів) дозволяє зосередити ультразвукову енергію безпосередньо на поверхні електрода в електрохімічній комірці, забезпечуючи високу інтенсивність та можливість регулювання відстані між горном і електродом.

У науковій літературі описано три основні методи соноелектрохімічного синтезу AgNPs: комбінація імпульсного електролізу та ультразвуку [136]; поєднання імпульсного [137] або циклічного [138] електролізу зі стаціонарним ультразвуком; синтез за постійного електродного потенціалу або густини струму та ультразвукових параметрів [139].

Кавітаційний ефект, тобто порушення суцільності рідини, спричинений ультразвуком сприяє значному впливу на процеси, що відбуваються в об'ємі електроліту, у подвійному електричному шарі та на поверхні електродів. У той час, як в об'ємі електроліту відбувається типовий сонохімічний синтез наночастинок срібла, який описано в розділі 1.2.3, товщина дифузійного шару електрода в ультразвуковому полі зменшується. Останнє викликає значну інтенсифікацію масоперенесення, прискорюючи електрохімічні реакції та сприяючи швидкій нуклеації та формуванню дрібніших наночастинок порівняно з синтезом без використання ультразвуку.

Більшість відомих соноелектрохімічних методів синтезу AgNPs базуються на використанні солей  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Ag}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  та  $\text{AgClO}_4$  (табл. 1.2) для відновлення іонів

Аргентуму. Проте забезпечити їх стабільну концентрацію і, відповідно, алгоритм процесів відновлення (1.22) та (1.23) складно. Застосування розчинного срібного аноду, так само як і за класичного електрохімічного синтезу, виявилось перспективним для забезпечення стабільної концентрації іонів  $\text{Ag}^+$  і високої ефективності соноелектрохімічного синтезу, де процеси анодного розчинення срібла та катодного відновлення іонів металу відбуваються у балансі, створюючи оптимальні умови для формування стабілізованих наночастинок срібла невеликого розміру.

Таблиця 1.2

Умови соноелектрохімічного синтезу наночастинок срібла.

MNPs	Прекурсор	Стабілізатор	Режим електролізу	Розмір, нм	Літ.	
AgNPs	$\text{Ag}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	PVP	$i = 70 \text{ мА/см}^2$ , $\nu_{\text{уз}} = 20 \text{ Гц, н. у.}$	20...25	[140]	
	$\text{AgClO}_4$		ЦВА, $\nu_{\text{уз}} = 40 \text{ Гц}$ , $P_{\text{уз}} = 50 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ , н. у.	7...10	[139]	
	$\text{AgNO}_3$	SDS	$i = 20 \text{ мА/см}^2$ , $P_{\text{уз}} = 100 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ , н. у.	$\approx 20$	[136]	
	Розчинні аноли	-	-	ЦВА, $\nu_{\text{уз}} = 20 \text{ Гц}$ , $P_{\text{уз}} = 100 \text{ Вт, н. у.}$	2...20	[141]
		NaPA	-	ЦВА, $\nu_{\text{уз}} = 22 \text{ Гц}$ , $P_{\text{уз}} = 62,5 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ , н. у.	4...30	[138]
		RL	-		1...3	[142]
		PVP	-		-	[143]

### 1.3.2. Мікроплазмовий синтез наночастинок срібла

Мікроплазмовий електроліз – відносно новий і ефективний метод синтезу металевих наночастинок [144-146], який забезпечує контроль, швидкість і технологічність процесу. Вирізняючись низькою температурою і високою концентрацією електронів, мікроплазма ідеально підходить для виробництва

колоїдних розчинів з використанням стабілізаторів і відповідає вимогам "зелених" технологій, оскільки не потребує реагентів-відновників.

Однією з характеристик мікроплазми при тліючому розряді є утворення у водних розчинах гідратованих електронів ( $e^-_{aq}$ ), радикалів ( $H^\bullet$ ,  $HO^\bullet$ ,  $R^\bullet$ ), іонів ( $H_3O^+$ ,  $OH^-$ ) та сполук ( $H_2O_2$ ), де перелік утворених речовин залежить від складу розчину. Природа газового середовища також впливає на склад цих елементів, оскільки газові компоненти активно взаємодіють у процесах, що відбуваються як у газовій, так і у рідкій фазах [147] (рис. 1.10).

Встановлено, що природа газового середовища впливає на склад продуктів у газовій та рідкій фазах [147]. Наприклад, у атмосфері повітря утворюються сполуки нітрогену ( $NO$ ,  $NO_2$ ,  $HNO_2$ ,  $HNO_3$ ), які можуть негативно впливати на відновлення металів і формування нанокластерів.

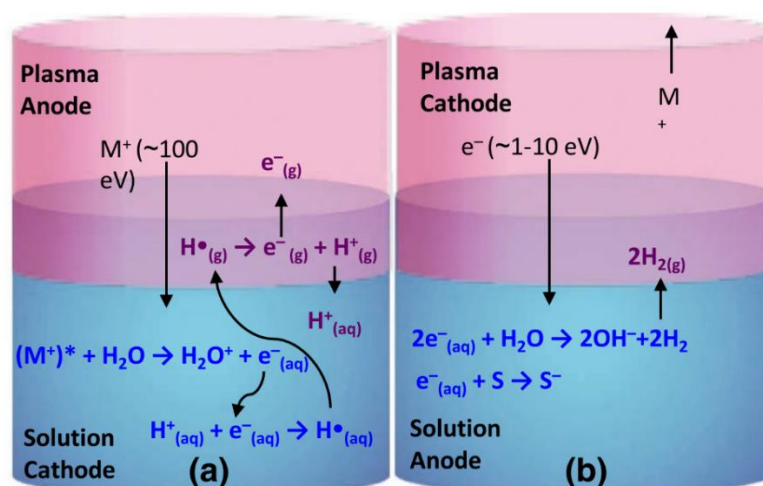


Рис. 1.10. Схема запропонованих процесів перенесення заряду в конфігураціях рідкий катод (плазмовий анод) (а) і рідкий анод (плазмовий катод) (б)

Проведення синтезу в атмосфері інертного газу ефективно знижує утворення побічних продуктів, тому переважно використовується середовище аргону [146]. Також досліджена можливість застосування суміші газів, зокрема комбінації інертних газів з відновними газами, таких як  $He/H_2$ ,  $Ne/H_2$ ,  $Ar/H_2$ ,  $Ar/CH_4$  [148].



Таблиця 1.3

Умови мікроплазмового синтезу наночастинок срібла.

MNPs	Прекурсор	Стабілізатор	Режим електролізу	Розмір, нм	Літ.
AgNPs	AgNO <sub>3</sub>	SC	30 кВ, 9.1 кГц	5...18	[149]
		PVA	1500-2500 В	10±7	[150]
		PEC, SDS	1100 В	9...30	[151]
		-	6000 В	8...12	[152]
		-	50 кГц і 2.5 мкс, 3500 В	≈ 20	[153]
	Розчинні аноди	PVP	175–275	5...10	[154]
	-	-	3.8 кВ, 5 кГц	25...350	[155]

#### 1.4. Висновки до розділу 1

На основі проведеного огляду літератури можна зробити висновки, які дають змогу визначити мету і завдання досліджень дисертаційної роботи.

1. Існує глобальний попит на наноматеріали на основі срібла, зокрема колоїдні розчини наночастинок срібла, що підтверджує значну актуальність дослідження електрохімічного синтезу AgNPs у середовищі поверхнево-активних речовин.

2. Фізико-хімічні властивості наночастинок срібла суттєво залежать від їхньої геометрії, зокрема розміру та форми, а також від їх взаємодії зі стабілізуючими агентами. Отже, досягнення контрольованості синтезу AgNPs є ключовим завданням для досягнення найкращих прикладних характеристик наночастинок та конкурентоспроможності.

3. Електрохімічний, соноелектрохімічний та мікроплазмовий методи синтезу AgNPs відповідають критеріям "зеленої хімії", оскільки вони виключають необхідність використання токсичних реагентів-відновників і дозволяють застосування нетоксичних стабілізаторів, забезпечуючи високу чистоту та безпечність кінцевого продукту.

4. Незважаючи на широке застосування ПАР для стабілізації металевих наночастинок, потенціал їх використання в електрохімічному синтезі AgNPs залишається недостатньо вивченим. Специфіка впливу типу сурфактантів на електродні процеси та параметри електролізу, такі як концентрація стабілізатора, температура розчину, рН, та час електролізу на морфологію наночастинок, вимагає подальших досліджень.

5. Огляд наявних публікацій вказує на недостатність даних щодо детального вивчення анодної поведінки срібла в середовищі поверхнево-активних речовин, що виступають в ролі стабілізаторів AgNPs. Ця прогалина у знаннях ускладнює розробку технологічних принципів для ефективного синтезу колоїдних розчинів наночастинок срібла за допомогою електрохімічних методів з використанням розчинних анодів.

6. Дослідження біологічної активності колоїдних розчинів AgNPs, є критично важливим у контексті їх потенційного застосування в біомедицині, фармацевтиці та біотехнології. Важливість цього дослідження зумовлена необхідністю оцінки цитотоксичності та антимікробних властивостей.

## РОЗДІЛ 2. ВИХІДНІ СПОЛУКИ, МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

### 2.1. Характеристика реактивів, матеріалів та приладів

#### 2.1.1. Хімічні реактиви

- Натрію поліакрилат,  $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COONa})]_n$  марки «ч» (CAS – 9003-04-7;  $M = 2000,0$  г/моль). Поліакрилат-аніон виконував функцію стабілізатора наночастинок срібла у процесі їх синтезу та під час тривалого зберігання розчинів.
- Полівінілпіролідон,  $[\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}]_n$  марки «ч» (CAS – 9003-39-8). Виконував функцію стабілізатора AgNPs у процесі їх синтезу та під час тривалого зберігання розчинів.
- Рамноліпід,  $\text{C}_{32}\text{H}_{58}\text{O}_{13}$  (CAS – 4348-76-9;  $M = 650,8$  г/моль). ПАР природного (біологічного) походження. Виконував функцію стабілізатора AgNPs у процесі їх синтезу та під час тривалого зберігання розчинів.
- Поверхнево-активний рамноліпідний біокомплекс, продукт біосинтезу бактеріального штаму *Pseudomonas* sp. PS-17, до складу якого входять рамноліпіди і полісахариди – ПАР природного (біологічного) походження. Виконував функцію стабілізатора AgNPs у процесі їх синтезу та під час тривалого зберігання розчинів.
- Нітратна кислота,  $\text{HNO}_3$  марки «ч» (CAS – 7697-37-2;  $M = 63,0$  г/моль;  $C = 60\%$ ). Використовувалась для травлення срібних електродів.
- Натрію гідроксид,  $\text{NaOH}$  марки «ч.д.а.» (CAS – 1310-73-2;  $M = 39,9$  г/моль;). Використовувався для створення та коригування необхідного рН середовища в процесі синтезу AgNPs.
- Натрію ацетат,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  марки «ч.д.а.» (CAS – 127-09-3;  $M = 82,0$  г/моль). Виконував функцію струмопровідного та буферного додатку для створення, коригування та підтримування необхідного рН середовища в процесі синтезу AgNPs.

- Калію нітрат,  $\text{KNO}_3$  марки «ч.д.а.» (CAS – 7757-79-1;  $M = 101,1$  г/моль). Виконував функцію іонного провідника у капілярі Лугіна та електроліту для електрода порівняння.
- Агар-агар,  $[\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_9]_n$  марки «ч» (CAS – 9002-18-0). Застосовувався для створення стійкої гелевої матриці, що дозволяє іонам переміщуватись, одночасно перешкоджаючи конвективному перемішуванню електролітів у капілярі Лугіна.
- Ізопропанол,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  марки «ч.д.а.» (CAS – 67-63-0;  $M = 60,1$  г/моль). Виконував функцію розчинника для очищення електродів між дослідами.
- Бідистилят. Використовувався для приготування робочих розчинів.
- Монодистилят. Використовувався для промивання лабораторного посуду, та електродів.

### 2.1.2. Матеріали

- Срібні пластини (99,9 мас. %). Застосовувались як розчинні аноди під час електрохімічного синтезу наночастинок срібла.
- Срібний циліндр (99,9 мас. %). Застосовувався як робочий електрод під час вольтамперометричних та хроноамперометричних досліджень.
- Платинові пластини (99,9 мас. %). Використовувались як протиелектроди під час досліджень анодної поведінки срібла.
- Хлоридсрібний електрод ЭСП-10101/3,5 ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) – електрод порівняння в розчині  $\text{KNO}_3$  (3,5 М) з'єднаний з електрохімічною коміркою капіляром Лугіна. Використовувався для створення опорного потенціалу при проведенні електрохімічних досліджень та синтезі AgNPs.
- Фторопластова (політетрафторетиленова) стрічка. Застосовувалась для ізоляції електродів під час проведення дослідів у водних розчинах ПАР.
- Лабораторний посуд: термостатована двостінна ємність, стакани, мірні колби, циліндри тощо. Набір хімічно-термостійкого посуду застосовувався для приготування та подальшого зберігання розчинів.

### 2.1.3. Прилади

- MR1502D (Masteram, Україна) – джерело постійної напруги в діапазоні 0...15 В і струму в діапазоні 0...2 А. Використовувалось для подачі відповідної напруги на електроди під час синтезу AgNPs.
- MТech PGP-550M (MТech, Україна) – потенціостат-гальваностат для широкого спектру електрохімічних досліджень. Використовувався для дослідження анодної поведінки срібла у водних розчинах досліджуваних стабілізаторів.
- Bandelin Sonopuls HD 2200.2 (Bandelin, Німеччина) – ультразвуковий випромінювач магнітострикційного типу (гомогенізатор). Використовувався як джерело УЗ коливань під час соноелектрохімічного синтезу AgNPs.
- DEKANG Shenzhen DeKang Electronic Cleaning типу ДК-600П (DEKANG, Китай) – мультичастотна ультразвукова ванна. Використовувалась як джерело УЗ коливань під час соноелектрохімічного синтезу AgNPs.
- CORIO C-BT5 (JULABO, Німеччина) – циркуляційний нагрівальний термостат. Використовувався для підтримання заданої температури робочого розчину в електрохімічній комірці.
- ММ-7П (Просто Прилад, Україна) – магнітна мішалка з підігрівом. Застосовувалась для постійного перемішування робочого розчину під час електрохімічного синтезу AgNPs.
- RADWAG AS 220.R2 (RADWAG, Польща) – аналітичні ваги 1-го класу точності. Використовувались для приготування робочих розчинів.
- рН-301 (ПБФ ДЕСКК, Україна) – рН-метр лабораторний. Використовувався для визначення рН робочого розчину досліджуваної ПАР.
- MAPADA UV-3100 PC (MAPADA, Китай) – УФ/вид-спектрофотометр з спектральним діапазоном довжин хвиль 190-1100 нм. Використовувався для спектрофотометричних досліджень синтезованих розчинів наночастинок срібла.
- JEOL JEM-I230 (JEOL, Японія) – трансмісійний електронний мікроскоп з напругою прискорення 40-120 кВ та збільшувальною здатністю x200-x1,200,000.

Використовувався для дослідження морфології та розмірних характеристик синтезованих AgNPs.

## **2.2. Методика проведення аналізів**

### **2.2.1. Спектрофотометричні дослідження розчинів AgNPs**

Спектрофотометричні дослідження розчинів наночастинок срібла проводились за допомогою спектрофотометра MAPADA UV-3100 PC. Для цього використано кварцеві кювети з довжиною оптичного шляху 10 мм. Кювети перед вимірюваннями заповнювались досліджуваними розчинами AgNPs або ж розчином порівняння до відмітки. Як розчин порівняння використано дистильовану воду або іншу речовину, зокрема розчин стабілізатора, на основі якого була приготована відповідна серія розчинів. Далі, кювети поміщали у відповідний відсік спектрофотометра та проводили вимірювання залежності оптичного поглинання (абсорбції) розчинів від довжини хвилі. Операції із запуском вимірювання на приладі виконано на персональному комп'ютері, що був під'єднаний до спектрофотометра за допомогою USB. Програмне керування спектрофотометром, отримання/відображення масиву даних та спектральних кривих на координатній сітці здійснено за допомогою програмного забезпечення MetaSpec Pro. Зйомку спектральних залежностей проводили в діапазоні довжин хвиль 190-1100 нм з кроком 1 нм. У випадку, якщо окремі розчини із серії мали піки з максимумом абсорбції більше за 2,3-2,4, то така серія розчинів розводилась у 2 рази дистильованою водою чи розчином речовини-стабілізатору, на основі якої була приготована відповідна серія розчинів. Це було зроблено для зменшення похибки вимірювання, оскільки при більш високих значеннях оптичного поглинання можливе спотворення спектральної кривої внаслідок наближення до верхньої межі вимірювання приладу (відхилення від закону Бугера-Ламберта-Бера).

### 2.2.2. Трансмісійна електронна мікроскопія синтезованих AgNPs

Для детального аналізу морфології та розмірних характеристик синтезованих наночастинок срібла застосовувався метод трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ). Дослідження здійснювались за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа моделі JEM-1230, що працює при прискорювальній напрузі 80 кВ. Цей метод дозволяв отримувати зображення наночастинок з достатньо високою роздільною здатністю, що є критично важливим для точного вимірювання їх розмірів та вивчення форми. Для подальших ТЕМ досліджень зразки були підготовлені шляхом нанесення 0,05 мкл золю наносрібла на спеціальну вуглецеву сітку. Даний процес проводився при кімнатній температурі, що сприяло рівномірному розподілу та висиханню золю на сітці.

Діаметри синтезованих AgNPs були визначені шляхом порівняння розмірів окремих наночастинок з масштабними позначками, присутніми на ТЕМ-зображеннях, за допомогою програмного забезпечення Inconico Screen Calipers 4.0. Для глибшого дослідження геометричних параметрів отриманих наночастинок, зокрема лінійних розмірів, діаметрів та площ, а також для фільтрації шумів, підвищення контрастності зображень і кількісного аналізу, включаючи визначення концентрації наночастинок у розчині, було застосовано програмне забезпечення ImageJ 1.54. Такий підхід дозволив точно виміряти розміри частинок і побудувати відповідні гістограми.

### 2.2.3. Встановлення антимікробної активності та фітотоксичності AgNPs

Антимікробна активність синтезованих AgNPs була досліджена проти типових збудників інфекційних захворювань людей та патогенів рослин.

*Staphylococcus aureus* ATCC 25923 (Золотистий стафілокок, грам-позитивні бактерії), *Escherichia coli* ATCC 25922 (Кишкова паличка, грам-негативні бактерії) та *Candida albicans* ATCC 885-653 (гриби) використовувались як тестові штами типових збудників нозокоміальних внутрішніх інфекцій людини. Суспензії

(густина суспензій дорівнює 0,5 одиниць за шкалою Мак-Фарленда) з тестовими штамами кожного виду мікроорганізмів попередньо готувались за допомогою приладу Densi-La-Metr. У контейнер, що містить 1 см<sup>3</sup> суспензії з певним випробувальним штамом, додавались 9 см<sup>3</sup> колоїдного розчину синтезованих AgNPs. Через 1, 6, 18 і 48 годин експозиції проводились пересівання системи, що складалась із суспензії зі специфічним тестовим штамом та колоїдного розчину AgNPs, стабілізованого розчином відповідного ПАР, на чашках Петрі з твердим селективним середовищем. Як живильне середовище для *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* та *Candida albicans* використовувались агар жовтосолений, агар Ендо та агар Сабуро, відповідно.

Антимікробна активність синтезованих AgNPs проти стандартних патогенів рослин, зокрема *Xanthomonas campestris* ATCC 13951 та *Agrobacterium tumefaciens* ATCC 4720, була оцінена на основі визначення мінімальної інгібуючої концентрації (МІК) та мінімальної бактерицидної концентрації (МБК). МІК визначається як найменша концентрація антимікробних агентів, що здатна інгібувати видимий ріст мікроорганізмів після їх інкубації в умовах 37 °С протягом 20 годин на мікротитраційних планшетах з круглим дном, що містять 24 лунки. Методика визначення МБК включала посів субкультур на агарові пластини в середовищі без антимікробних інгібіторів з кожної пробірки, використаної для визначення МІК, з подальшою інкубацією за температури 37 °С впродовж 20 годин.

Фітотоксикологічна оцінка досліджуваних розчинів AgNPs здійснювалась за схожістю насіння та значенням фітотоксичного ефекту (FE) з використанням як тест-об'єктів *Lepidium sativum* (Крес-салат). Фітотоксичний ефект визначався у відсотках до довжини кореневої системи за формулою (2.1).

$$FE = \frac{L_x - L_0}{L_0} \cdot 100 \quad (2.1)$$

де  $L_0$  – середня довжина кореня рослини в контрольному середовищі;  
 $L_x$  – середня довжина кореня рослини за впливу досліджуваного розчину наночастинок.



Насіння (по 50 штук у 4-х повторах) замочували 3 години у 3 мл розчинів AgNPs та пророщували 7 днів у чашках Петрі на фільтрувальному папері. Схожість перевірялась на 3-й день.

### 2.3. Методика проведення досліджень та опис лабораторних установок

В огляді літератури було зазначено, що відновлення срібла відбувається ефективніше в розчинах з лужним середовищем, тому було досліджено вплив рівня рН на анодну поведінку та синтез наночастинок срібла.

Об'єм розчину натрію ацетату або NaOH, необхідний для створення відповідного рН робочого розчину, був визначений на основі теоретичних розрахунків, представлених на (рис. 2.1 а та б), відповідно до формули (2.2). Для розрахунку концентрації гідроксид-іонів, утворених в результаті дисоціації натрію ацетату, було застосовано рівняння (2.3). Уточнення розрахункових значень рН здійснювалась за допомогою рН-метра моделі рН-301.

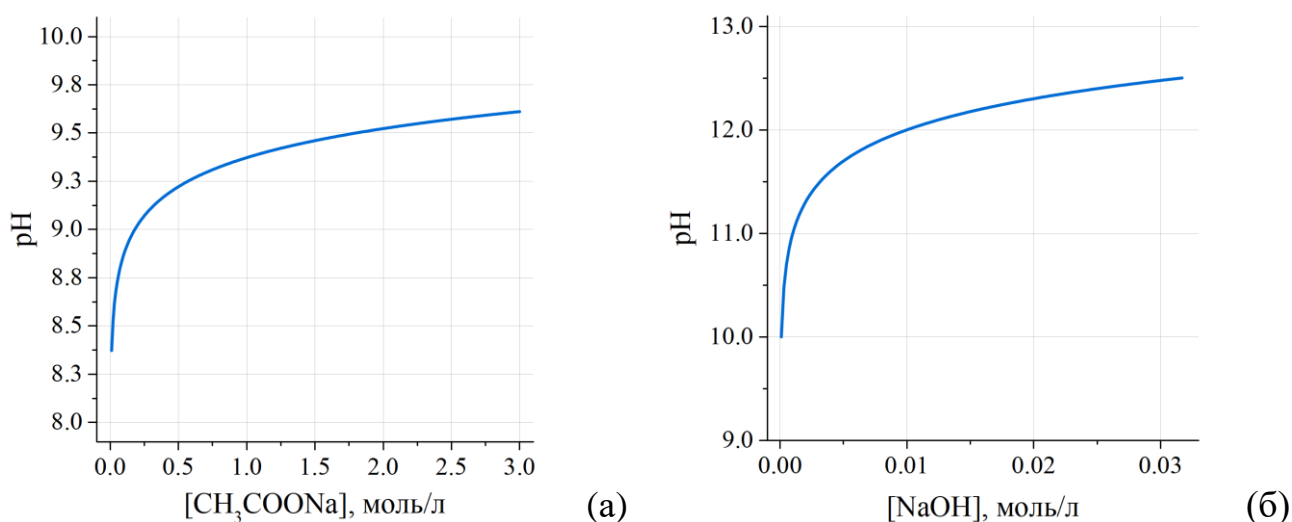


Рис. 2.1. Теоретично розрахована залежність рН розчину від концентрації NaAc (а) та NaOH (б)

$$\text{pH} = 14 - (-\log C_{\text{OH}^-}) \quad (2.2)$$

$$C_{\text{OH}^-} = \left\{ \frac{10^{-14} \cdot C_{\text{CH}_3\text{COONa}}}{K_a} \right\}^{1/2} \quad (2.3)$$

де  $C_{\text{OH}^-}$  – концентрація гідроксид-іону;  $C_{\text{CH}_3\text{COONa}}$  – концентрація натрію ацетату;  $K_a$  – константа дисоціації ацетатної кислоти ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ).

Зведення та аналіз експериментальних даних, підготовку та обробку діаграм, побудову лінійних регресійних моделей, визначення нормального розподілу для гістограм, а також виконання усіх теоретичних розрахунків було здійснено з використанням програмного пакету OriginPro 2015.

### 2.3.1. Дослідження анодної поведінки срібла в розчинах ПАР

Анодна поведінка срібла досліджувалась у водних розчинах ПАР на установці, схема якої наведена на (рис. 2.2).

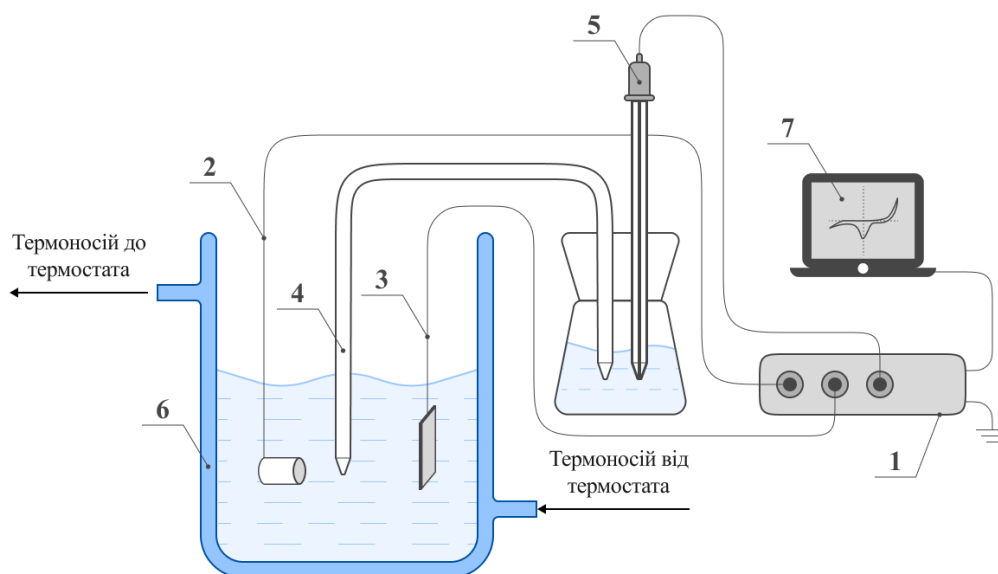


Рис. 2.2. Схема установки для дослідження анодної поведінки срібла у розчинах ПАР: 1 – потенціостат; 2 – робочий електрод; 3 – протиелектрод; 4 – капіляр Лугіна; 5 – електрод порівняння; 6 – термостатована електрохімічна комірка з робочим розчином ПАР; 7 – комп'ютер

Дослідження були виконані за допомогою потенціостатичних і гальваностатичних методів (циклічною вольтамперометрією та хроновольтамперометрією). Стаціонарні та нестаціонарні циклічні поляризаційні

криві було отримано за допомогою потенціостату MTech PGP-550M у термостатованій трьохелектродній електрохімічній комірці об'ємом 250 мл. Реєстрування залежностей струму від потенціалу здійснювалось за допомогою аналого-цифрового перетворювача та комп'ютера. Як робочий електрод для зняття циклічних кривих використовувався торець циліндра зі срібла чистотою 99,9 % діаметром 5 мм, бокова поверхня якого була ізольована фторопластовою стрічкою. Перед кожним експериментом робочу поверхню електрода піддавали травленню у 20 % розчині нітратної кислоти, поліруванню за допомогою паперу, а потім промиванню етанолом та дистильованою водою.

Циклічні вольтамперні криві знімалися за швидкостей розгортки потенціалу 1...100 мВ/с. Як допоміжний електрод застосовувалась платинова пластина (99,9 %), як порівняльний – хлорид-срібний електрод з містком Лугіна, що містить  $\text{KNO}_3$ . Поляризація срібного електрода здійснювалась у діапазоні потенціалів  $E = -1,0 \dots +1,0 \text{ V}$ .

Анодна поведінка срібла була досліджена шляхом аналізу стаціонарних анодних поляризаційних кривих в координатах електрохімічної кінетики. Параметри (величини потенціалів і струмів), що характеризують кінетику електрохімічних реакцій на границі розділу метал-розчин були визначені за допомогою графічного методу.

### **2.3.2. Електрохімічний та соноелектрохімічний синтез стабілізованих розчинів AgNPs та нестационарного підведення струму**

Електрохімічний синтез колоїдних розчинів наночастинок срібла проводився з застосуванням стандартної триелектродної електрохімічної комірки об'ємом 100 мл та потенціостату-гальваностату MTech PGP-550M (циклічні вольтамперометричні дослідження) (рис. 2.3). Ізотермічні умови соноелектрохімічного синтезу колоїдних розчинів наночастинок срібла були забезпечені за допомогою термостата моделі CORIO C-BT5.

Срібні пластини (99,9 мас. %,  $S = 14,4 \text{ см}^2$ ) використовувались як робочий та допоміжний електроди. Як електрод порівняння використано  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , з'єднаний капіляром Лугіна (містить  $1 \text{ моль/дм}^3 \text{ KNO}_3$ ) з електрохімічною коміркою. Перед кожним скануванням робочий електрод полірувався за допомогою суспензії глинозему ( $0,5 \text{ мкм}$ ), після чого промивався етанолом і дистильованою водою. Швидкість розгортки потенціалу під час всіх ЦВА-досліджень становила  $20 \text{ мВ/с}$  в діапазоні  $E = +1,5 \dots -1,5 \text{ В}$ . Дослідження синтезу наночастинок срібла здійснювались в розчинах натрію поліакрилату та рамноліпиду за  $\text{pH} = 8,0 \dots 9,5$ ;  $t = 20 \dots 60 \text{ }^\circ\text{C}$  і за концентрації  $\text{NaPA} = 1 \dots 10 \text{ г/дм}^3$  та  $\text{РЛ} = 1 \dots 4 \text{ г/дм}^3$ .

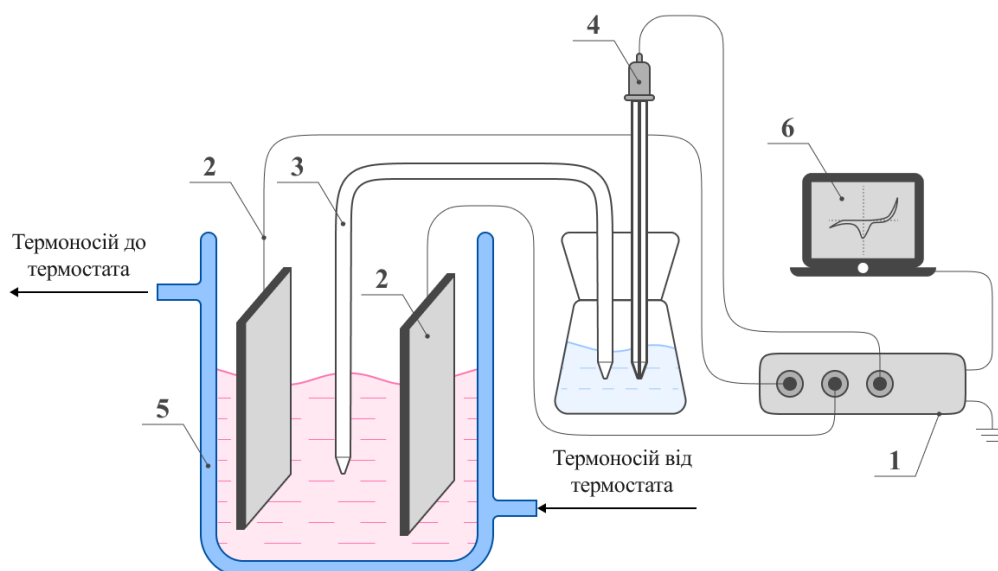


Рис. 2.3. Схема електрохімічної установки для одержання колоїдних розчинів  $\text{AgNPs}$ . 1 – потенціостат; 2 – срібні електроди; 3 – капіляр Лугіна; 4 – електрод порівняння; 5 – термостатована електрохімічна комірка з робочим розчином; 6 – комп'ютер

Для соноелектрохімічного синтезу колоїдних розчинів наночастинок срібла до описаної вище установки додавався ультразвуковий випромінювач магнітострикційного типу Bandelin Sonopuls HD 2200.2 (рис. 2.4).

Частота ультразвукового випромінювання була встановлена на рівні 22 кГц, тоді як корисна питома потужність ультразвукового випромінювання задавалась у діапазоні 40...62,5 Вт/дм<sup>3</sup>.

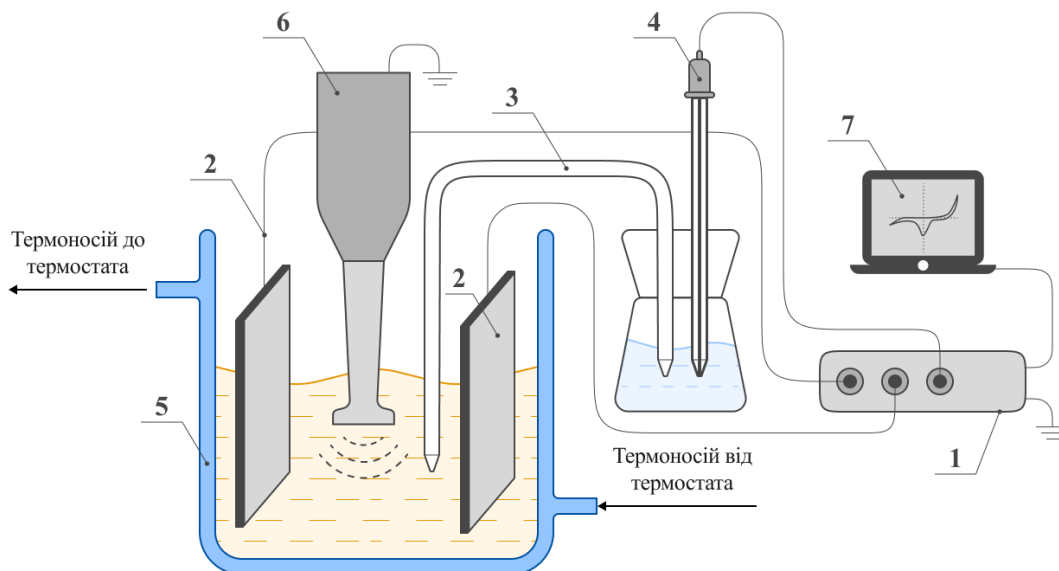


Рис. 2.4. Схема соноелектрохімічної установки для одержання колоїдних розчинів AgNPs. 1 – потенціостат; 2 – срібні електроди; 3 – капіляр Лугіна; 4 – електрод порівняння; 5 – термостатована електрохімічна комірка з робочим розчином; 6 – УЗ-випромінювач магнітострикційного типу (гомогенізатор); 7 – комп'ютер

### 2.3.3. Електрохімічний синтез стабілізованих розчинів AgNPs за реверсного струму

Синтез наночастинок срібла за реверсного підведення струму було здійснено у двохелектродному електролізері (рис. 2.5). У дослідженні застосовували дві срібні пластини з чистотою 99,9% та площею поверхні 14,4 см<sup>2</sup>, які виконували функцію анода та катода. Електроди були занурені в електролізер, заповнений 100 мл розчину поверхнево-активної речовини у дистильованій воді. Електроліз проводився з неперервним перемішуванням за допомогою магнітної мішалки в діапазоні температур від 20 до 60 °С. Встановлена напруга в системі складала 6 В,

при частоті зміни полярності струму 1 Гц. Синтезовані розчини AgNPs зберігались в скляних колбах при кімнатній температурі, захищені від впливу світла.

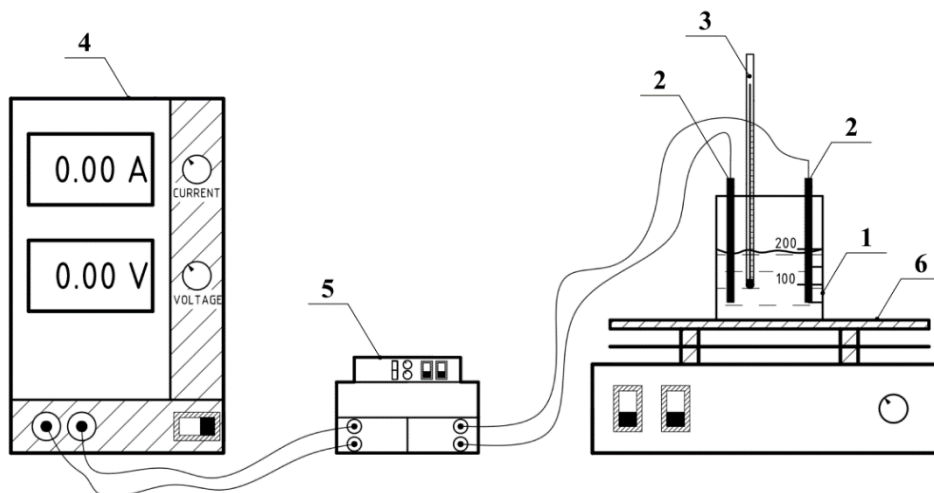


Рис. 2.5. Схема установки для електрохімічного синтезу AgNPs у розчинах ПАР за використання розчинних анодів і реверсного струму. 1 – реактор; 2 – срібні електроди; 3 – термометр; 4 – блок живлення; 5 – реле зміни полярності, 6 – магнітна мішалка з підігрівом

#### 2.3.4. Мікроплазмовий електрохімічний синтез колоїдних розчинів AgNPs

Синтез наночастинок срібла мікроплазмовим методом проводився за використання установки, що зображена на рис. 2.6.

В електролізері, заповненому 100 мл робочого розчину ПАР, знаходились два срібних аноди, у випадку синтезу за використання розчинних анодів, або ж один платиновий анод (як показано на рисунку), розміщені і закріплені на відстані 4 см один від одного. У центрі електролізера закріплювався вольфрамовий катод (дріт діаметром 0.1-0.3 мм) на глибині 3-5 мм.

За безперервного перемішування (600-800 об/хв) з допомогою магнітної мішалки при 20 °С вмикався струм і задавалась напруга в діапазоні  $U = 175...250$  В до початку утворення розряду на катоді (катодної мікроплазми), як зображено на рис.2.7.

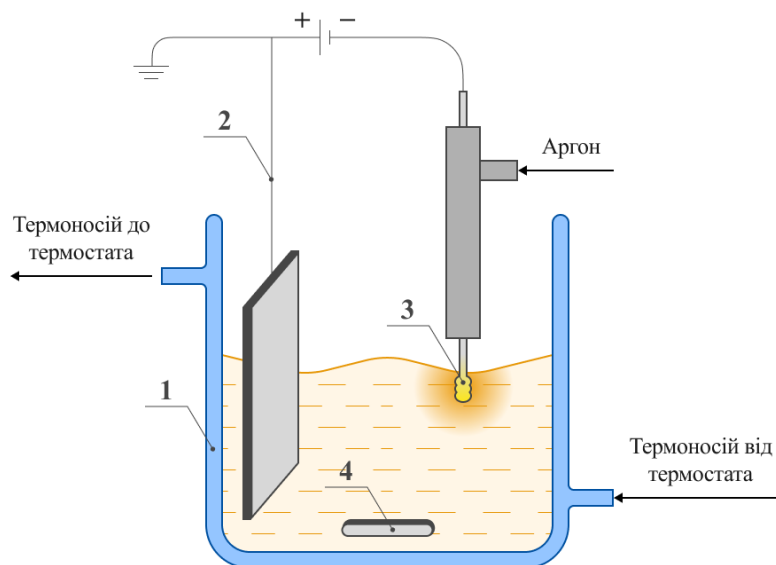


Рис. 2.6. Установка для проведення мікроплазмового електролізу:  
 1 – термостатований електролізер; 2 – платиновий (або ж срібний) анод;  
 3 – вольфрамовий катод; 4 – якір магнітної мішалки

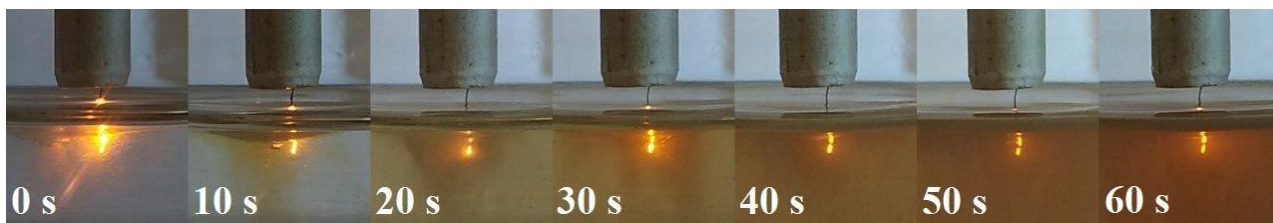


Рис. 2.7. Зображення тліючого розряду в розчині стабілізатора у часі

Мікроплазмовий синтез колоїдних розчинів наночастинок срібла з застосуванням УЗ випромінювання проводився в ультразвуковій ванні Jeken (Codyson) PS-40A за 20 °C. Решта операцій проводились так само, як описано вище.

### РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА У РОЗЧИНАХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН ЗА НЕСТАЦІОНАРНОГО ПІДВЕДЕННЯ СТРУМУ

Огляд наукових публікацій на тему отримання наночастинок срібла показав значний потенціал електрохімічного методу синтезу AgNPs. Зокрема, як було зазначено, особливо ефективним є електроліз з розчинними анодами, який забезпечує постійну концентрацію йонів  $\text{Ag}^+$ , що є однією з умов стабільності процесів формування наночастинок і неперервності синтезу. Відтак, основною метою цього розділу є встановлення ключових закономірностей електрохімічного синтезу наночастинок срібла, стабілізованих природнім мономерним (рамноліпідом), та синтетичним полімерним ПАР (натрієм поліакрилатом), і розробка рекомендацій щодо раціональних умов контрольованого синтезу наночастинок срібла.

Електрохімічний синтез AgNPs проводився з використанням розчинних анодів і нестационарного підведення струму. Тому попередньо досліджувалась анодна поведінка срібла в розчинах рамноліпиду та натрію поліакрилату для встановлення ефективності жертвних анодів у широкому діапазоні концентрації ПАР і температур. Синтезовані розчини наночастинок срібла досліджувались методом спектрофотометрії та ТЕМ-мікроскопії, а також проводились тестування на антибактеріальну активність.

#### 3.1. Електрохімічний синтез AgNPs у розчині рамноліпиду

Рамноліпіди – підклас біоповерхнево-активних речовин, що складаються з полісахаридних або пептидних залишків, з'єднаних з гідрофобними хвостовими групами на основі жирних кислот (рис. 3.1 а). Це екологічно безпечні ПАР-стабілізатори, отримані анаеробною ферментацією штаму *Pseudomonas aeruginosa* з використанням рослинної сировини. Рамноліпіди не тільки не токсичні та не шкідливі для довкілля, але також володіють хорошими властивостями



емульгування, змочування, піноутворення та попередню антибактеріальну активність [156]. Також відомо, що молекули рамноліпиду містять карбоксильні електродонорні групи (рис. 3.1 б), здатні до утворення зв'язків за донорно-акцепторним механізмом з йонами металу, що сприяє комплексоутворенню. Окрім цього рамноліпиди схильні накопичуватися на аноді, знижуючи поверхневий натяг розчину та сприяючи стеричній стабілізації AgNPs.

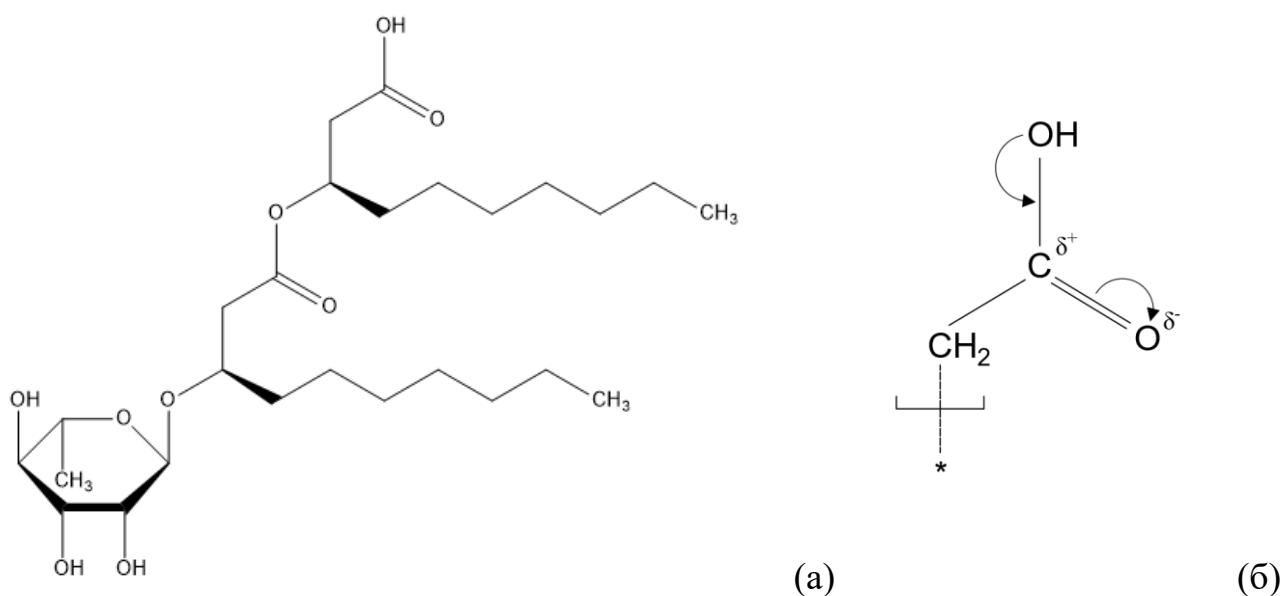
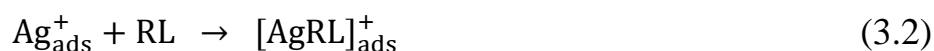
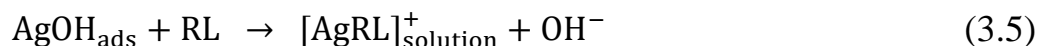


Рис. 3.1. Структурна формула моно-рамноліпиду (а) [156, 157] та схема розподілу електронної густини в карбоксильній групі молекули рамноліпиду (б) [157]

### 3.1.1. Анодна поведінка срібла у розчинах рамноліпиду

Зважаючи на електродонорні властивості молекули рамноліпиду, які сприяють формуванню комплексів з йонами Аргентуму ( $[AgRL]^+$ ), та враховуючи підвищену ефективність відновлення срібла в лужному середовищі, електрохімічні та хімічні процеси на поверхні срібного анода і в приелектродному шарі за  $pH \geq 7$  можуть бути зображені за допомогою відповідних основних реакцій:





Відповідно до наведених рівнянь, швидкість анодного розчинення срібла (значення  $I_{\text{anode}}$ ) до значення потенціалів виділення кисню ( $> 1,1 \text{ В}$ ) буде залежати насамперед від таких параметрів: 1) концентрації  $\text{RL}$  (3.2, 3.5), 2)  $\text{pH}$  робочого розчину (3.2, 3.3), 3) температури (3.1-3.5). Значення  $I_{\text{anode}}$  залежить також від швидкості розгортки анодного потенціалу ( $v$ ), що може вказувати на характер процесів у приелектродному шарі під час перебігу реакцій (3.2-3.5). Тому, дослідженню залежності  $I_{\text{anode}}$  від  $C_{\text{RL}}$ ,  $\text{pH}$  і  $t$ , передував вибір значення  $v$ .

### Вплив швидкості розгортки потенціалу.

Характер кривих залежності анодного струму від потенціалу ( $I_{\text{anode}}-E$ ) у діапазоні швидкостей його розгортки  $1 \dots 100 \text{ мВ/с}$  змінюється не значно ( $\Delta \approx 0,12 \text{ мА}$ ) (рис.3.2 а), що вказує на однорідність електродних процесів за різних значеннях  $v$ . Така розбіжність у значеннях анодних струмів за  $v = 1$  та  $v = 100 \text{ мВ/с}$  вказує на дифузійний характер процесу анодного розчинення срібла.

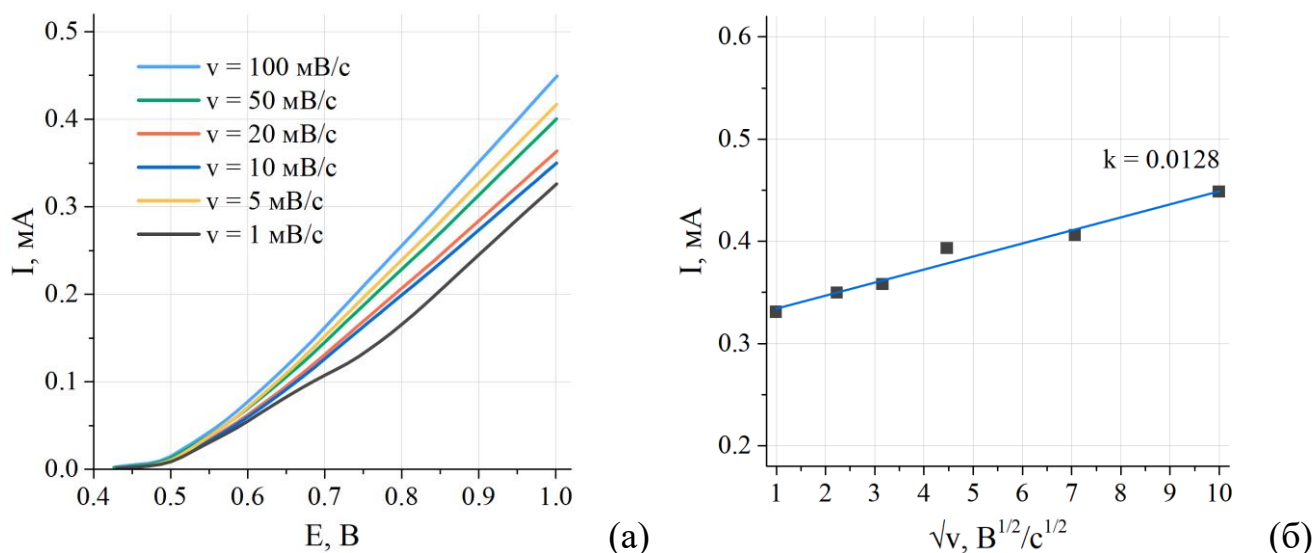


Рис. 3.2. Анодна поляризація срібла в розчині рамноліпиду за різної швидкості сканування потенціалу (а) та залежність пікового анодного струму від кореня швидкості сканування (б).  $C_{\text{RL}} = 0,5 \text{ г/л}$ ,  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 8$

Додатковим підтвердженням переважаючої дифузійної складової анодного процесу служить лінійна залежність зміни анодного пікового струму (за  $E = 1$  В) від кореня швидкості розгортки потенціалу (рис. 3.2 б). Це дає змогу стверджувати, що реакційна швидкість обмежена, в першу чергу, швидкістю дифузії реагентів до та від поверхні електрода, а не кінетикою хімічної реакції або адсорбцією.

Зважаючи на невеликі відмінності у величинах  $I_{\text{anode}}$  при швидкостях 1...100 мВ/с, а також той факт, що більшість досліджень у літературі зосереджені на швидкості 20 мВ/с, подальші дослідження було вирішено проводити саме за такої швидкості розгортки анодного потенціалу.

### Вплив концентрації рамноліпиду.

Встановлено, що зі збільшенням концентрації рамноліпиду, анодні струми, що є індикатором швидкості розчинення срібла, зростають (рис. 3.3). Це узгоджується з рівнянням (3.2), відповідно до якого, швидкість анодного розчинення срібла пропорційна до концентрації поверхнево-активних речовин. Основна причина цього полягає в збільшенні доступної кількості реагенту для ефективного зв'язування Аргентуму у комплекс, що запобігає утворенню нерозчинного  $\text{AgOH}$  та сприяє розчиненню останнього анода, а отже і збільшенню швидкості електрохімічної реакції.

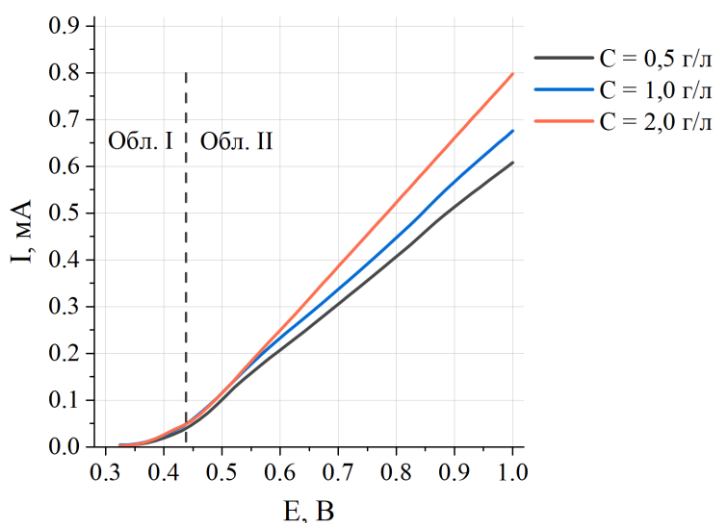


Рис. 3.3. Анодна поляризація срібла в розчині рамноліпиду за різних концентрацій.  $t = 20$  °С,  $\text{pH} = 8$ ,  $v = 20$  мВ/с

Збільшення струму з ростом концентрації ПАР може додатково вказувати на дифузійний характер процесу. Зі збільшенням концентрації реагентів, дифузійний потік до електрода зростає, що сприяє подальшому збільшенню струму.

Анодні поляризаційні криві можна умовно розділити на дві області: малих (I) ( $E = 0,32 \dots 0,43$  В) і великих (II) ( $E > 0,43$ ) струмів (рис. 3.3) (табл. 3.1). У широкому діапазоні концентрацій RL поляризаційні криві у другій області практично лінійні, що відповідає активному анодному розчиненню срібла. Проте, приріст анодних струмів не є прямо пропорційним приросту концентрації ПАР. Це зумовлено, насамперед, дифузійними обмеженнями: підведенням молекул рамноліпиду до подвійного електричного шару, їх адсорбцією на поверхні анода та десорбцією комплексів  $[AgRL]_{ads}^+$  з наступним транспортуванням у подвійний електричний шар та об'єм розчину. У I-й області малі значення анодних струмів можна пояснити значною перенапругою анодної поляризації. Вона зумовлена адсорбцією, насамперед, молекул води, аніонів  $OH^-$  та комплексу  $[AgRL]_{ads}^+$  на поверхні срібного електрода. Збільшення значень  $E$ , тобто позитивного заряду анода, пришвидшує десорбцію  $[AgRL]_{ads}^+$  та адсорбцію нових молекул рамноліпиду, що, в свою чергу, сприяє збільшенню швидкостей реакцій (3.2, 3.4, 3.5).

Таблиця 3.1

Електрохімічні характеристики срібла за анодної поляризації у розчині рамноліпиду за різної концентрації ( $t = 20$  °С,  $pH = 8$ ,  $v = 20$  мВ/с)

$C_{RL}$ , г/л	I область			II область		
	$E$ , В	$I$ , мА	$i$ , мА/см <sup>2</sup>	$E$ , В	$I$ , мА	$i$ , мА/см <sup>2</sup>
0,5	$E_0 \dots 0,43$	0,038	0,19	0,43...1,0	0,038...0,61	0,19...3,11
1,0		0,045	0,23		0,045...0,68	0,23...3,47
2,0		0,048	0,25		0,048...0,79	0,25...4,03

### Вплив значення рН.

Збільшення рН робочого розчину в діапазоні 7...10 призводить до суттєвого підвищення анодних струмів (за  $E = 1$  В –  $I_{anode} = 0,52 \dots 0,95$  мА,  $\Delta = 0,43$  мА) без зміни характеру поляризаційних кривих (рис. 3.4). Цей ефект зумовлений як

підвищенням електропровідності розчину, так і прискоренням анодної реакції (3.3). Однак, з ростом концентрації йонів  $\text{OH}^-$  в розчині, реакція утворення  $\text{AgOH}_{\text{ads}}$  може стати домінуючою, що призводить до пасивного розчинення срібного анода за  $\text{pH} = 11$  і  $12$  (рис. 3.4), оскільки розчинення  $\text{AgOH}_{\text{ads}}$  з утворенням рамноліпідного комплексу  $[\text{AgRL}]^+_{\text{solution}}$  (3.5) відбувається повільніше ніж реакція (3.2). Також, варто зазначити, що великі значення  $\text{pH}$  спричиняють затримку доставки  $\text{RL}$  у приелектродний шар через взаємодію рамноліпиду з пасивуючим шаром  $\text{AgOH}_{\text{ads}}$ , а йони  $\text{OH}^-$ , як конкуруючі, здатні витіснити  $\text{RL}$  і домінувати за граничних значень, що є сповільнюючим фактором. Відтак, реакція (3.5) стає лімітуючою, проте її швидкість також залежить від концентрації рамноліпиду. Окрім того можлива пасивація електрода внаслідок накопичення нерозчинних твердих продуктів на поверхні електрода, зокрема аргентуму(I) оксиду, що утворюється розкладанням аргентуму(I) гідроксиду у воді. Встановлено, що за  $\text{pH} = 7 \dots 10$  спостерігається лише активне анодне розчинення срібла в досліджуваному діапазоні концентрацій рамноліпиду, що спонукало продовження досліджень саме в такому діапазоні  $\text{pH}$ .

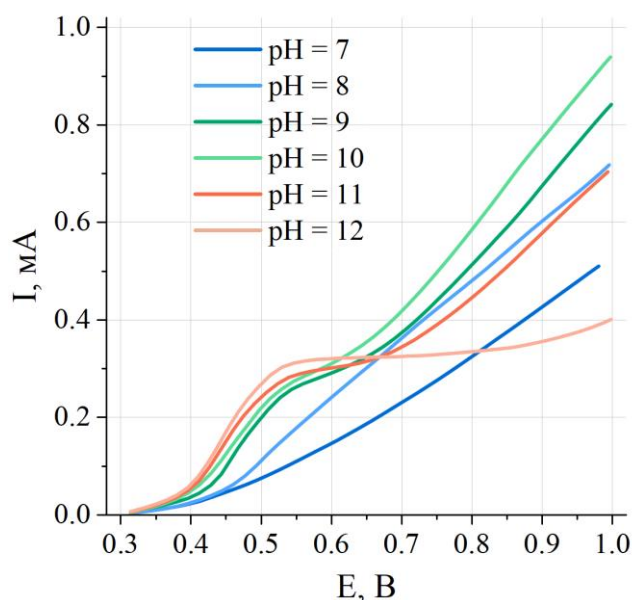


Рис. 3.4. Анодна поляризація срібла в розчині  $\text{RL}$  за різного рівня  $\text{pH}$ .  
 $C_{\text{RL}} = 1$  г/л,  $t = 20$  °C,  $v = 20$  мВ/с

### Вплив температури.

Зі збільшенням температури в діапазоні  $20 \dots 50$  °C спостерігається збільшення значення величини струму анодного піку (за  $E = 1,0$  В) в 2 рази (рис. 3.5 а,

табл. 3.2), що вказує на прискорення процесу анодного розчинення срібла. Це прискорення можна пов'язати з кількома факторами: зі збільшенням електропровідності через зниження опору, зумовленого зменшенням в'язкості робочого розчину, а також з інтенсифікацією дифузії за рахунок збільшення кінетичної енергії молекул та йонів, що сприяє кращому масоперенесенню.

Ефективна енергія активації ( $E_A$ ) реакції електрохімічного розчинення срібла варіюється в межах 15,9...17,9 кДж/моль при  $E = 1$  В (рис. 3.5 б). Вона була обчислена на основі аналізу поляризаційних кривих за рівнянням (3.6) у температурному діапазоні 20...50 °С, за концентрацій рамноліпиду 0,5...2 г/л. Такі значення додатково підкреслюють дифузійний характер процесу анодного розчинення срібла, вказуючи на те, що обмеженням для процесу є дифузія реагентів до поверхні анода та відведення продуктів реакції. Результати також підтверджують можливість відносно швидкого перебігу реакції розчинення срібла за стандартних умов.

$$E_A = -R \cdot \text{tg}\alpha \quad (3.6)$$

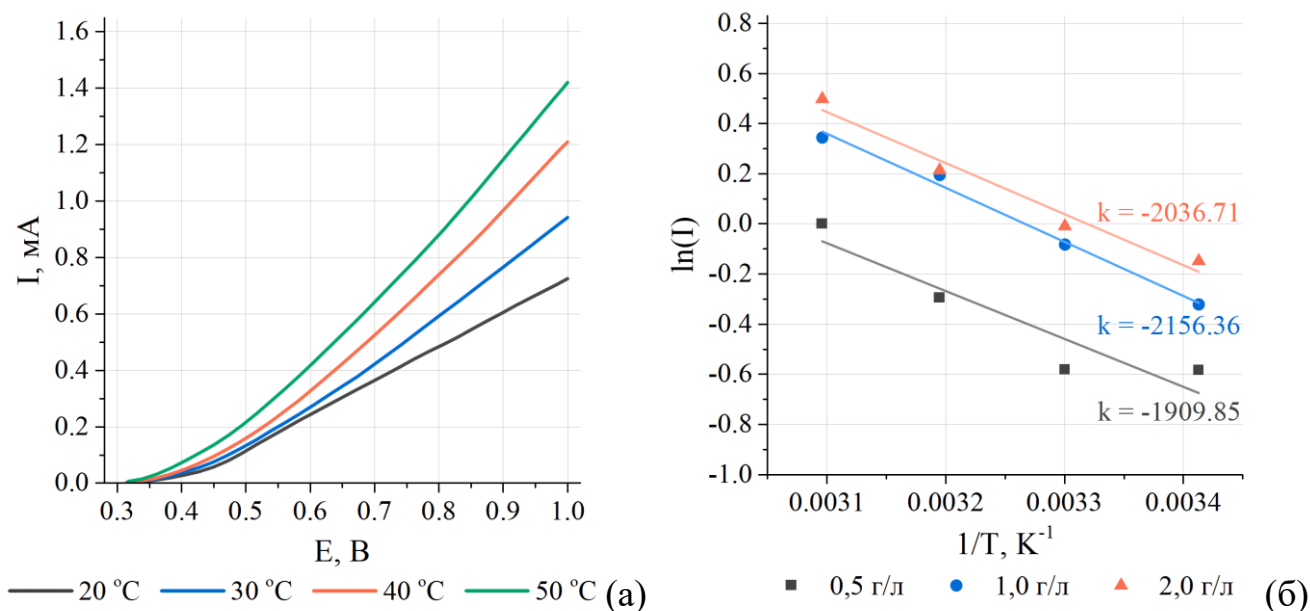


Рис. 3.5. Анодна поляризація срібла в розчині рамноліпиду за різної температури (а) та залежність логарифму величини струму від зворотної температури за  $E = 1,0$  В (б).  $C_{RL} = 1$  г/л,  $pH = 8$ ,  $v = 20$  мВ/с

Дослідження анодної поведінки срібла у розчинах рамноліпиду дали можливість виявити наступне: 1) температура, рівень рН та концентрація розчину рамноліпиду є ключовими факторами, що впливають на швидкість анодного розчинення срібла; 2) у водному розчині рамноліпиду відбувається активне розчинення срібла за потенціалів  $E = 0,43 \dots 1$  В з практично лінійною швидкістю з утворенням розчинного комплексу  $[AgRL]^+$ ; 3) з підвищенням концентрації рамноліпиду та температури спостерігається зростання анодних струмів і швидкості розчинення срібла; 4) значення енергії активації в діапазоні потенціалів  $0 \dots 1$  В, що складає  $15.9 \dots 17.9$  кДж/моль, та лінійна залежність анодного пікового струму від кореня швидкості розгортки потенціалу свідчать про дифузійний характер процесу; 5) у діапазоні концентрацій рамноліпиду від 0,5 до 2,0 г/л і температурах від 20 до 50 °С досягаються достатньо високі густини анодних струмів (табл. 3.2), що відповідає технологічним швидкостям синтезу рамноліпідних комплексів Аргентуму.

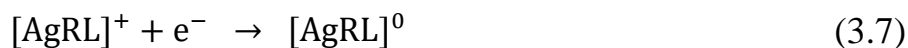
Таблиця 3.2

Значення анодних густин струмів розчинення срібла ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) в розчинах рамноліпиду за різної концентрації та температури. рН = 8,  $v = 20$  мВ/с.

t, °С	C <sub>RL</sub> , г/л		
	0,5	1,0	2,0
20	0,558	0,725	0,862
30	0,549	0,921	0,991
40	0,745	1,210	1,232
50	0,992	1,411	1,646

### 3.1.2. Синтез AgNPs у розчинах RL за нестационарного електролізу

Під час електрохімічного синтезу наночастинок срібла з використанням розчинних анодів у розчинах рамноліпиду, після формування комплексу  $[AgRL]^+$  solution згідно з реакцією (3.4), відбувається відновлення йонів, стабілізованих рамноліпідом, згідно з рівнянням (3.7).



Утворені адсорбовані атоми у нейтральних комплексах  $[\text{AgRL}]^0$  є нестійкими, внаслідок чого вони агрегуються в стабілізовані рамноліпідом нанокластери та, в подальшому, наночастинки. Оскільки синтез проводився за нестационарного підведення струму, окрім анодної поведінки срібла встановлювався вплив умов електролізу, зокрема, різної концентрації рамноліпиду та температури робочого розчину, на здійснення зазначених процесів методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА). Також, в рамках цього дослідження було вивчено, як ці фактори впливають на розміри синтезованих AgNPs.

Аналіз кривих, одержаних методом ЦВА, вказує на істотну залежність як процесу анодного розчинення, так і катодного відновлення срібла від концентрації поверхнево-активних речовин (рис. 3.6). У діапазоні концентрацій рамноліпиду 0.5...2.0 г/л, за  $E = 1.0$  В, було зафіксовано зростання анодного струму від 7,53 до 24,20 мА, що вказує на збільшення швидкості розчинення срібла більше ніж у 3 рази. Показано, що швидкість катодного відновлення також збільшується пропорційно до швидкості анодного розчинення срібла. Так, максимальні значення катодного струму при  $E = 0,1$  В зросли від 2,77 до 10,01 мА (у 3 рази), а за  $E = -1,5$  В – від 3,84 до 8,14 мА (у 2 рази).

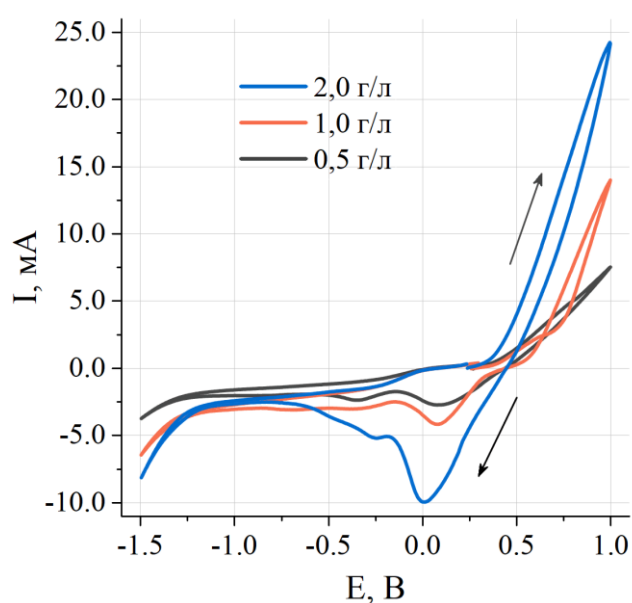


Рис. 3.6. ЦВА срібла в розчині рамноліпиду за різних концентрацій.  
 $t = 40$  °C,  $\text{pH} = 8$ ,  $v = 20$  мВ/с



Встановлено, що зі збільшенням температури в діапазоні 40...60 °С значення катодних струмів залежать від електродного потенціалу. Так, за  $E = -1,5$  В значення катодного струму зростають від 7,09 до 11,25 мА (у  $\sim 1.5$  рази) з підвищенням температури (рис.3.7) аналогічно до поведінки анодного струму. За  $E = 0.1$  В приріст струмів відновлення дещо більший – від 3,06 до 6,13 мА (у 2 рази), що вказує на змішаний дифузійно-кінетичний характер впливу температури на катодну реакцію (3.5).

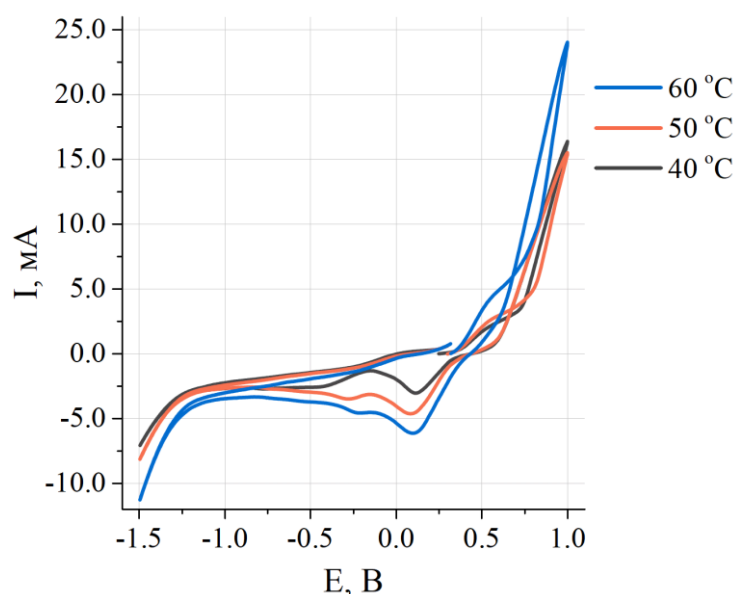


Рис. 3.7. ЦВА срібла у розчині рамноліпиду за різної температури.

$$C_{RL} = 1 \text{ г/л}, \text{pH} = 8, v = 20 \text{ мВ/с}$$

За проведення хроноамперометрії в розчині стабілізатора (рис. 3.8 а) було встановлено, що значення струму змінюється незначно ( $\pm 0,2$  мА), що вказує на відносно стабільний перебіг електрохімічних процесів на поверхні срібного електрода. З цього також можна зробити висновок, що вміст у розчині рамноліпиду під час анодної поляризації запобігає пасивації аноду, як передбачалося вище (3.2.1, 3.3.2), і стабілізує швидкість розчинення срібла. Це забезпечує можливість контрольованого насичення розчину йонами  $Ag^+$ , що, у свою чергу, дозволяє контролювати утворення комплексів  $[AgRL]^+$ . Стабільність анодного розчинення

срібла у розчині рамноліпиду також підтверджується відтворюваністю характеру кривих ЦВА протягом 15 циклів (рис. 3.8 б).

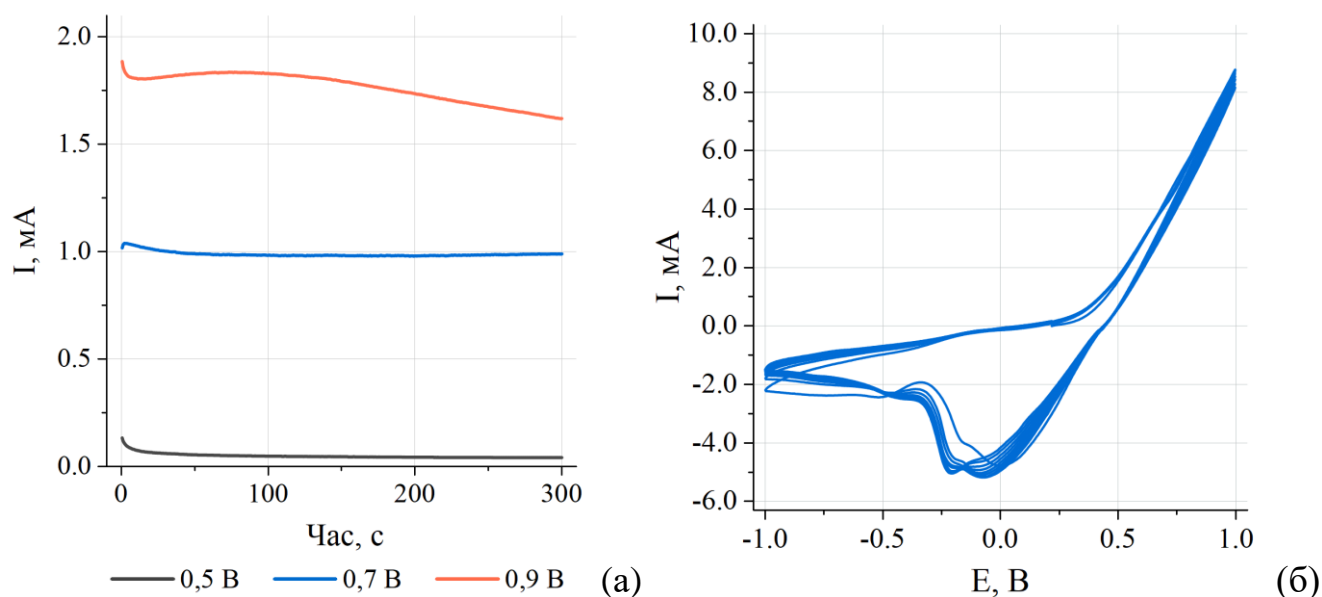


Рис. 3.8. Хроноамперометрія срібла у розчині рамноліпиду за різного потенціалу (а) та 15 циклів ЦВА срібла у розчині рамноліпиду (б) за  $v = 20$  мВ/с.  $C_{RL} = 1$  г/л,  $t = 40$  °С, рН = 8

Значення максимуму та площа піку поглинання розчинів AgNPs ( $\lambda \approx 420$  нм) зі збільшенням циклів ЦВА змінюються не значно (рис.3.9 а), що свідчить про стабільність у часі формування наночастинок приблизно однакових розмірів та форми. Встановлено, що приріст оптичної густини, що тотожно концентрації AgNPs у розчині, вирівнюється після 6-го циклу (рис.3.9 б), тобто після досягнення у розчині необхідної для катодного відновлення концентрації  $[AgRL]^+$ .

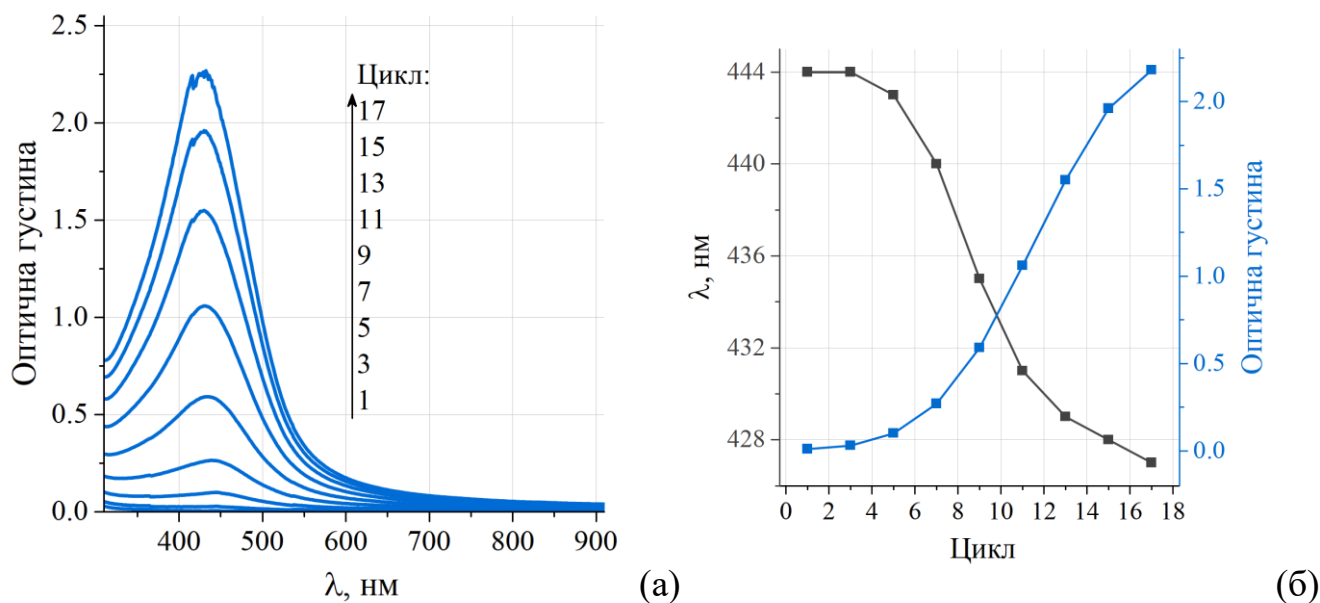


Рис. 3.9. Зміна оптичної густини розчину AgNPs за збільшення кількості циклів ЦВА (а) та графік співвідношення оптичної густини даного розчину до довжини хвилі (б).  $C_{RL} = 1$  г/л,  $t = 40$  °С, рН = 8

Візуальне спостереження за кольором синтезованого розчину після завершення експерименту (рис. 3.10 а) та 24-годинної інкубації у темряві за кімнатній температурі (рис. 3.10 б), виявило збільшення його насиченості.



Рис. 3.10. Фотографії одержаного розчину AgNPs за різної тривалості синтезу (5...25 хв) (а) та після 24 годинної експозиції без доступу світла (б)

Такі спостереження дають підстави стверджувати, що процес анодного розчинення срібла (3.1-3.5) відбувається швидше, ніж катодне відновлення (3.5), що свідчить про те, що паралельно з електрохімічними процесами відбувається також хімічний процес, який є значно повільнішим, але його впливом не можна знехтувати.

Відомо, що рамноліпід проявляє відновні властивості [157], та зважаючи на випереджаючу швидкість анодного розчинення срібла (3.1) над швидкістю катодного відновлення (3.6) іонів  $[\text{AgRL}]^+$ , про що свідчить більша величина анодних струмів розчинення срібла у порівнянні з катодними струмами відновлення, можна зробити висновок, що під час електрохімічного синтезу AgNPs має місце процес хімічного відновлення. Встановлено кінетичні параметри швидкості для загального процесу (рис. 3.9) та для його хімічної частини (рис. 3.11).

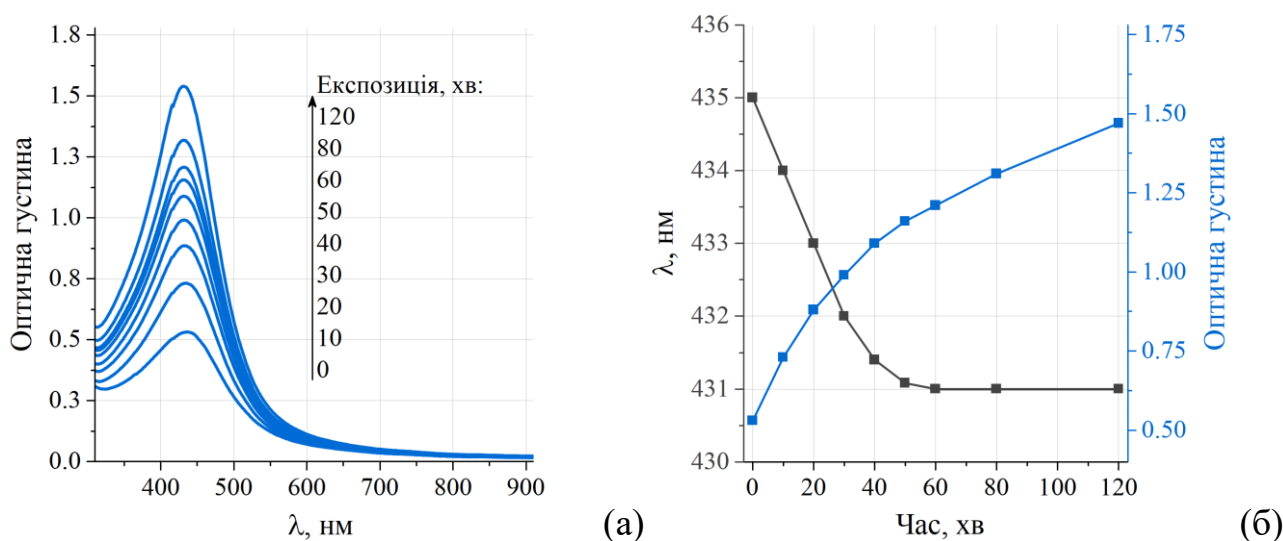


Рис. 3.11. Зміна оптичної густини розчину AgNPs за термостатування після 9 циклів ЦВА ( $v = 20$  мВ/с) (а) та графік взаємовідношення оптичної густини даного розчину до довжини хвилі (б).  $C_{\text{RL}} = 1$  г/л,  $t = 40$  °С,  $\text{pH} = 8$

Показано (рис. 3.12 б), що розрахована швидкість хімічної складової загального процесу ( $0,0028$  хв $^{-1}$ ) у 3 рази менша від розрахованої швидкості сумарного процесу ( $0,0092$  хв $^{-1}$ ) (рис. 3.12 а).

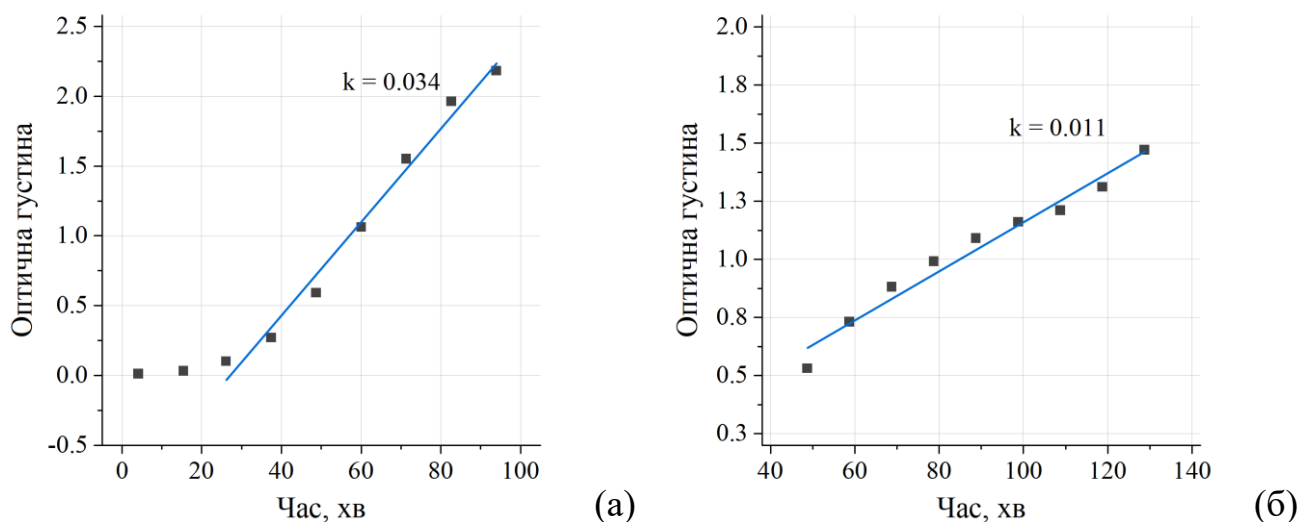


Рис. 3.12. Залежність зростання максимуму оптичної густини від часу для електрохімічної (а) та хімічної (б) складової процесу.  $C_{RL} = 1$  г/л,  $t = 40$  °С,  $pH = 8$

ТЕМ дослідження показали, що за концентраціях рамноліпиду від 0.5 до 2.0 г/л і температурах від 40 до 60 °С, використовуючи метод ЦВА при потенціалах від 1.0 до -1.5 V, утворюються колоїдні розчини сферичних наночастинок срібла з діапазоном розмірів 2...20 нм (рис. 3.13, рис. 3.14). Було виявлено, що збільшення концентрації рамноліпиду в розчині призводить до зменшення розмірів наночастинок срібла та звуження діапазону їх розподілу (рис. 3.13), що може бути зумовлено обмеженням їх росту через підвищений вміст молекул рамноліпиду та їх міцел.

З іншого боку, з підвищенням температури спостерігається збільшення середнього розміру AgNPs та розширення їх діапазону розмірів (рис.3.14), що можна пояснити активізацією десорбційних процесів. Це, в свою чергу, послаблює донорно-акцепторну взаємодію між рамноліпідними молекулами та наночастинами, зменшуючи ефективність стабілізації. Також, за вищих температурах зростає частка хімічного відновлення іонів срібла, що відбувається переважно на поверхні існуючих нанокластерів і частинок, сприяючи їх подальшому росту.



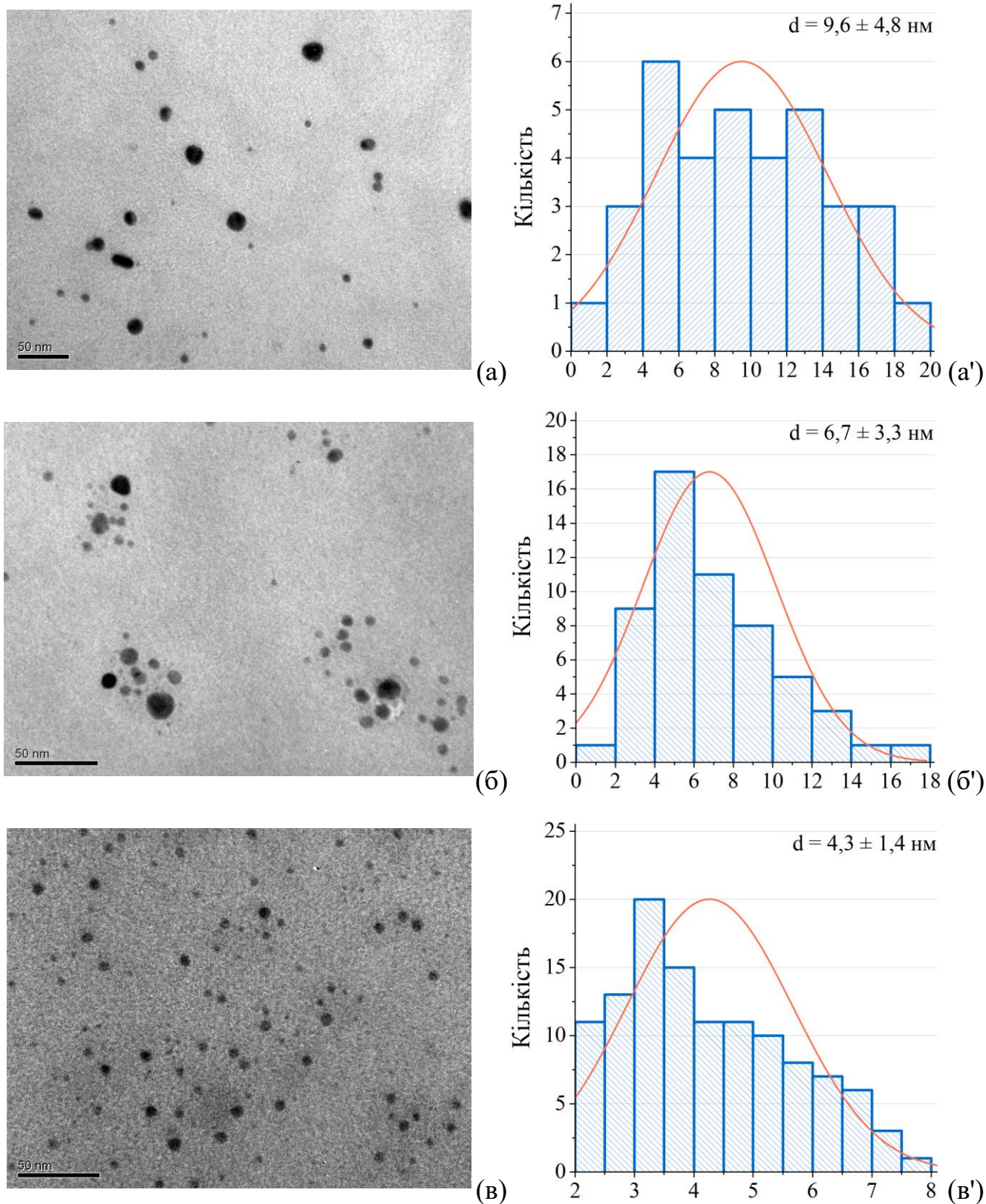


Рис. 3.13. TEM зображення AgNPs у розчині рамноліпиду за  $C_{RL} = 0,5$  (а), 1 (б), 2 (в) г/л та гістограми розподілу розмірів AgNPs за відповідних концентрацій (а', б', в' відповідно).  $t = 40$  °C



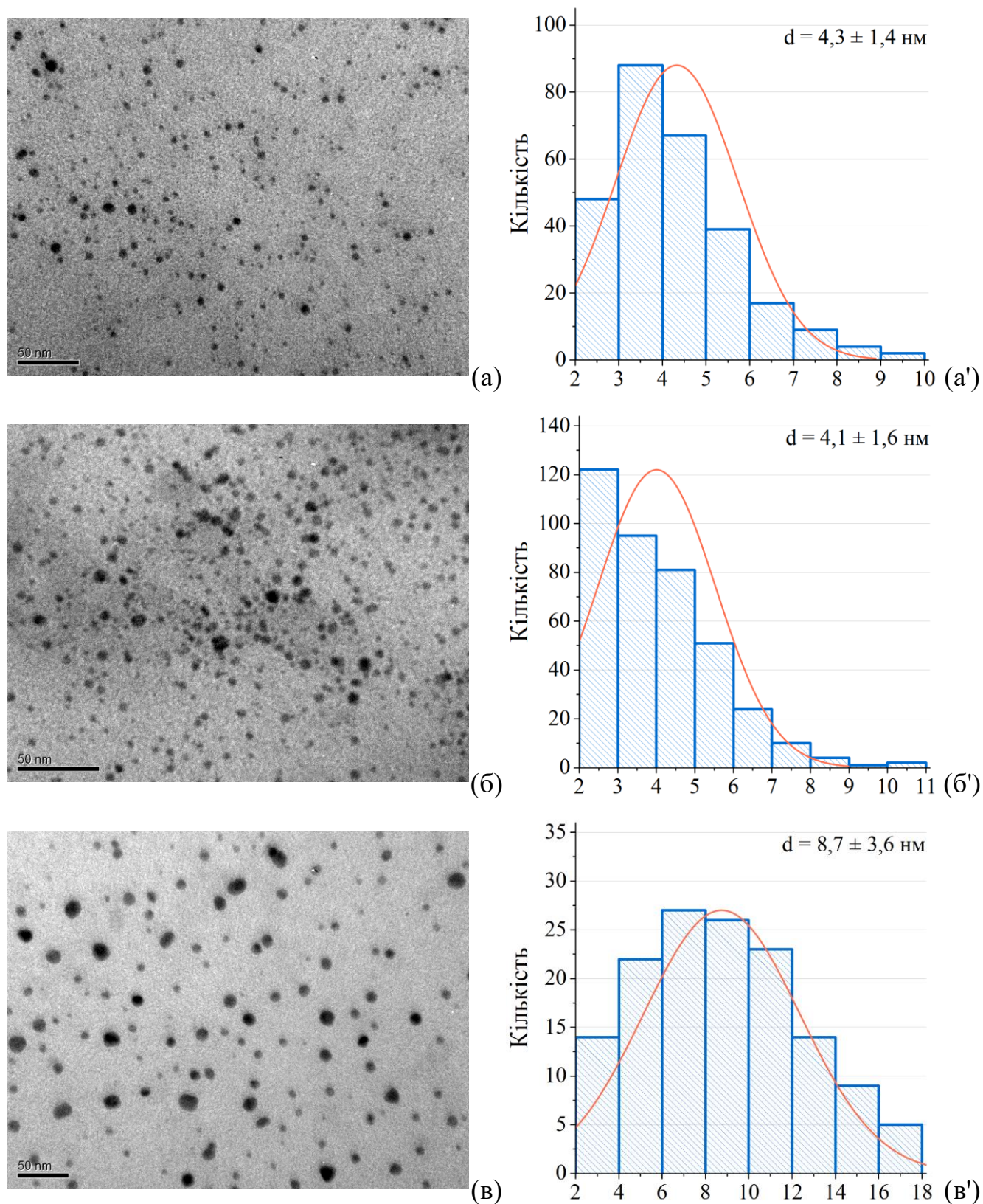


Рис. 3.14. ТЕМ-зображення AgNPs у розчині рамноліпиду за  $t = 40$  (а), 50 (б), 60 °С (в) та гістограми розподілу розмірів AgNPs за відповідних температур (а', б', в' відповідно).  $C_{RL} = 2,0$  г/л

### 3.2. Синтез AgNPs у розчинах натрію поліакрилату за реверсного струму

Натрію поліакрилат – синтетичний полімер, який знайшов широке застосування завдяки своїм водопоглинаючим властивостям. Його нетоксичність дає змогу використовувати його у виробництві гігієнічних виробів, згущувачів та матеріалів, що затримують воду. У контексті застосування як стабілізатора, NaPA огортає наночастинки металу, формуючи навколо них шар полімерних ланцюгів, що запобігає їх агломерації та забезпечує стеричну стабілізацію. Ефективність натрію поліакрилату як стабілізатора пояснюється його високою молекулярною масою та здатністю його карбоксильних електродонорних груп (рис. 3.15) зв'язуватися з поверхнею металевих наночастинок, створюючи захисний та диспергуючий шар навколо кожної частинки.

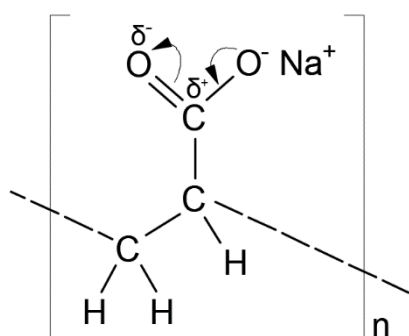
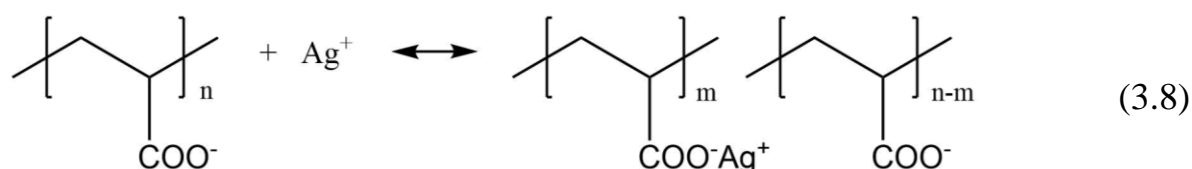


Рис. 3.15. Структурна формула натрію поліакрилату

#### 3.2.1. Анодна поведінка срібла у розчинах NaPA

Встановлено, що анодна гілка поляризаційних кривих має дві анодні області потенціалів розчинення срібного електрода: I ( $E = 0,05 \dots 0,43$  В) – область малих струмів і II ( $E > 0,43$  В) – область великих значень струму (рис. 3.16) (табл. 3.3). II область характеризується практично лінійним зростанням величини анодного струму з підвищенням значення потенціалу. Такий характер кривих відповідає активному анодному розчиненню срібла за реакцією (3.8).





Дуже малі значення анодних струмів у I-й області (0,11 ...0,32 мА) можна пояснити анодною перенапругою, що зумовлена адсорбцією аніонів  $\text{РА}^-$  на поверхні срібного анода. На це також вказує приріст значень густин струмів у цій області потенціалів поляризації за збільшення концентрації  $\text{NaPA}$  від 1 до 10 г/л лише на 0,04 мА/см<sup>2</sup>.

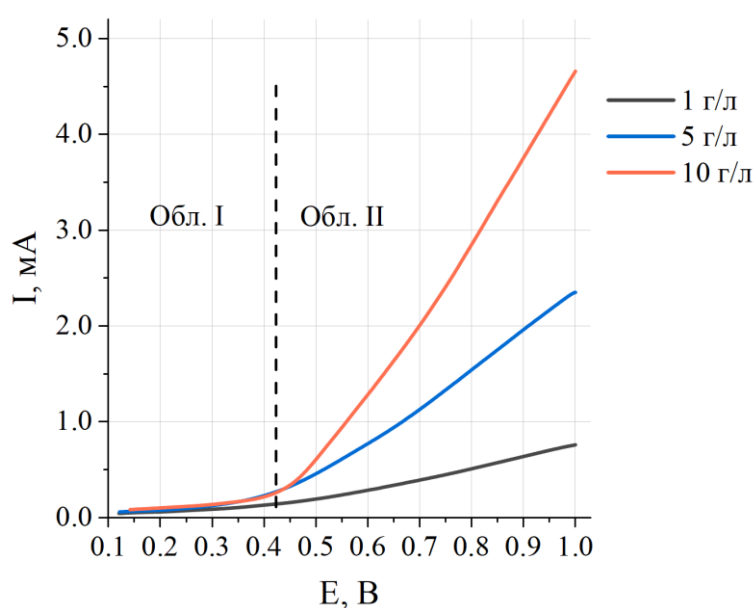


Рис. 3.16. Анодна поляризація срібла в розчині натрію поліакрилату за різних концентрацій.  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 9$ ,  $v = 20 \text{ мВ/с}$

Таблиця 3.3

Електрохімічні характеристики срібла за анодної поляризації у розчині натрію поліакрилату за різної концентрації.  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 9$ ,  $v = 20 \text{ мВ/с}$ .

$C_{\text{NaPA}}$ , г/л	I область		II область	
	E, В	I, мА	E, В	I, мА
1	-0,05...0,38	0,11	0,38...1,0	0,11...0,73
5	-0,05...0,41	0,20	0,41...1,0	0,20...2,3
10	-0,05...0,43	0,32	0,43...1,0	0,32...4,6

Встановлено, що збільшення концентрації NaPA від 1 до 10 г/л також спричиняє зміщення потенціалу початку розчинення срібла (табл. 3.2). Відтак час, протягом якого відбувається поляризація електрода до 0,4 В (20 с), є, за своєю суттю, індукційним періодом перед його електрохімічним розчиненням у розчині NaPA.

### Вплив концентрації.

Дослідження показали, що зі зростанням концентрації натрію поліакрилату в розчині відбувається пропорційне підвищення анодного струму розчинення срібла (рис. 3.17) (табл. 3.2), що вказує на прискорення процесу анодного розчинення металу. Таке підвищення анодного струму можна пояснити більш ефективним утворенням розчинних комплексів між аніонами поліакрилату та йонами Аргентуму, що сприяє їхньому швидкому видаленню з поверхні електрода. Додатково підвищення концентрації стабілізатора в приелектродному просторі зменшує ризик пасивації. Зрештою, збільшення концентрації полімеру забезпечує вищу електропровідність розчину, що сприяє ефективнішому перенесенню заряду.

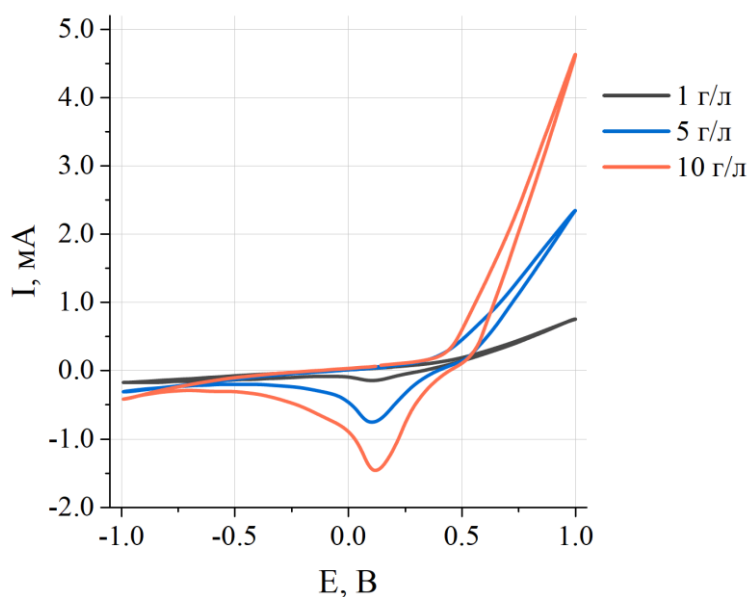
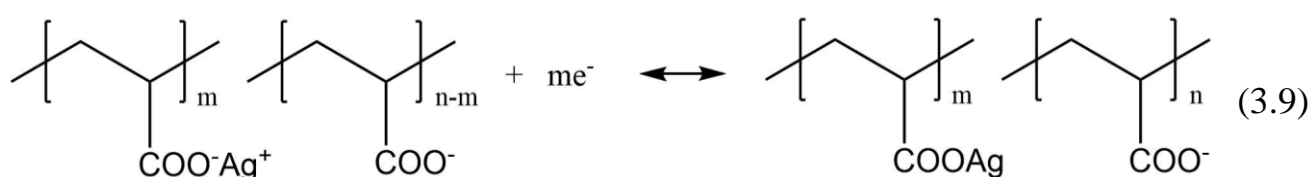


Рис. 3.17. ЦВА срібла в розчині натрію поліакрилату за різних концентрацій.

$t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 9$ ,  $v = 20\text{ мВ/с}$

Струми на катодній гілці відповідають відновленню поліакрилатного комплексу Аргентуму (3.9), який утворився за анодного розчинення срібла (3.8). Притім за реакцією (3.8) утворюються адатоми, які локалізовані на О-донорних фрагментах полімерного ланцюга. У подальшому з них, вірогідно, формуються стабілізовані поліакрилат-аніоном нанокластери та наночастинки. Пік перебігу реакції (3.8) ( $E \approx 0,15$  В) зростає пропорційно значенням анодних струмів (рис.3.17), що тотожно збільшенню концентрації NaPA та швидкості розчинення срібла. Так, за його вмісту 1, 5 і 10 г/л анодні максимуми  $I_{\text{cathode}}$  дорівнюють 0,2, 0,8, та 1,5 мА відповідно.



Підтвердженням кількісного анодного розчинення срібла за  $E \approx 0,4$  В з наступним відновленням поліакрилатних комплексів (3.7) є ЦВА у розчині NaPA за потенціалів  $E = -0,3 \dots 0,3$  В (рис. 3.18). Так, порівняно з ЦВА в діапазоні  $-0,5 \dots 0,5$  В, відсутній пік зі значеннями струмів кількісного відновлення йонів Аргентуму на катодній гілці. Отже, форми представлених циклічних кривих підтверджують, що за поляризації срібного електрода у розчині NaPA  $E_0 \dots 0,4$  В відбуваються процеси, не пов'язані з іонізацією срібла, а за потенціалів  $0,4 \dots 1,0$  В – з іонізацією та активним розчиненням.

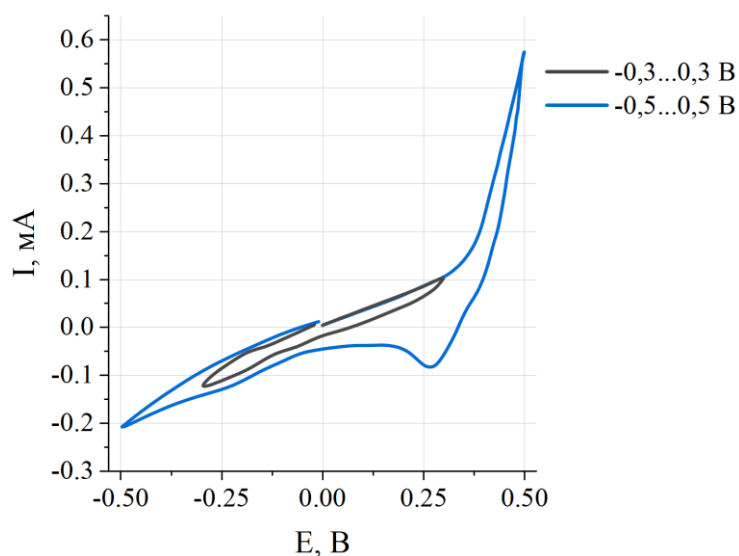


Рис. 3.18. ЦВА срібла в натрію поліакрилату за різних діапазонів розгортки потенціалу.  $C_{\text{NaPa}} = 5$  г/л,  $t = 40$  °С,  $\text{pH} = 8$ ,  $v = 20$  мВ/с

### Вплив температури.

Виявлено, що вплив температури на анодне розчинення срібла у розчинах натрію поліакрилату дещо неоднозначний. Так, її підвищення від 20 до 30 °С спричиняє зростання анодного струму розчинення срібла майже удвічі (рис. 3.19) без зміни характеру ЦВА кривих. Це свідчить про перехідну область перебігу такого процесу.

Показано, що виявлена закономірність спостерігається в широкому діапазоні концентрацій NaPA (1...10 г/л). Проте приріст наступних 10 °С призводить до зростання анодних струмів лише на 10...20 %, вказуючи на дифузійний фактор впливу температури. Ефективна енергія активації,  $E_A$ , визначена за  $E = 1,0$  В за тангенсом нахилу прямих, одержаних за різних концентрацій NaPA, в координатах  $\ln I - 1/T$  (рис. 3.19) і формули (3.6) дорівнює 15,7...18,8 кДж/моль підтверджує дифузійний характер струмів анодного розчинення срібла.

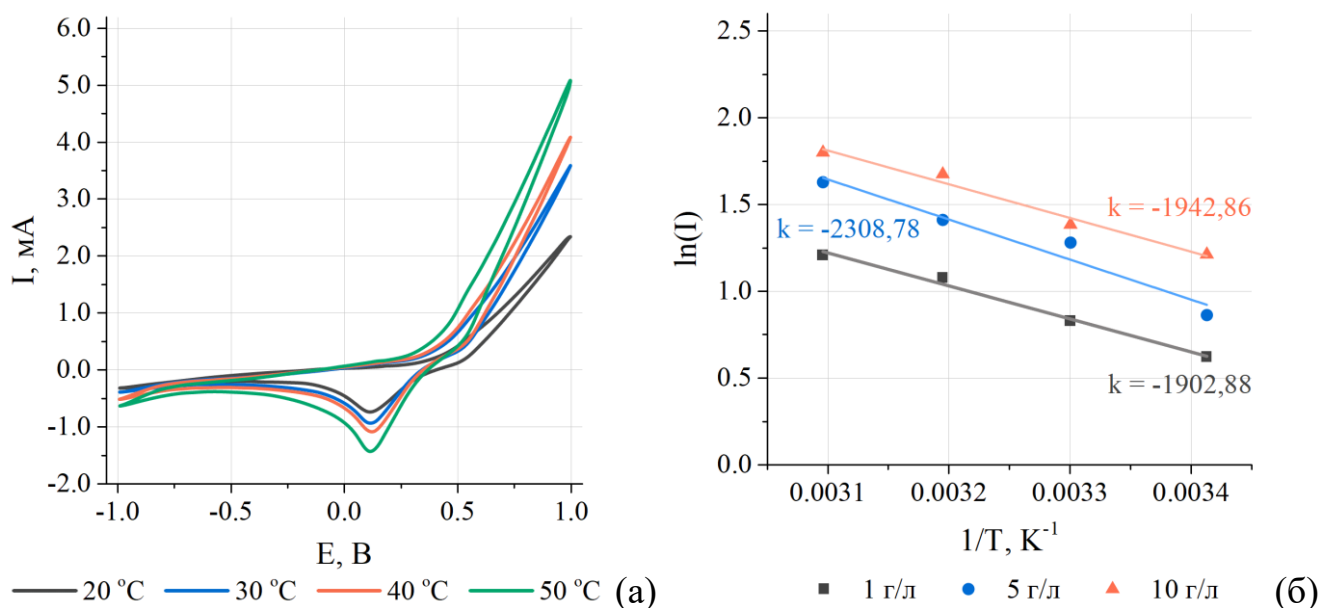


Рис. 3.19. ЦВА срібла в розчині натрію поліакрилату за різної температури (а) та залежність логарифму величини струму від зворотної температури за  $E = 1.0$  В (б).  $C_{NaPA} = 5$  г/л,  $pH = 9$ ,  $v = 20$  мВ/с

При проведенні хроноамперометрії в розчині стабілізатора (рис. 3.20 а) було встановлено, що значення величини сили струму змінюється незначно ( $\pm 0,2$  мА), що вказує на стабільний перебіг електрохімічних процесів на поверхні срібного електрода. З цього також можна зробити висновок, що вміст у розчині натрію поліакрилату під час анодної поляризації запобігає пасивації аноду, як передбачалося вище, і стабілізує швидкість розчинення срібла, забезпечуючи можливість контрольованого насичення розчину йонами  $\text{Ag}^+$ , що, у свою чергу, дозволяє контролювати утворення комплексів  $[\text{Ag}_m\text{PA}]^n$ . Стабільність анодного розчинення срібла у розчині натрію поліакрилату також підтверджує відтворюваність характеру кривих ЦВА протягом 10 циклів (рис. 3.20 б).

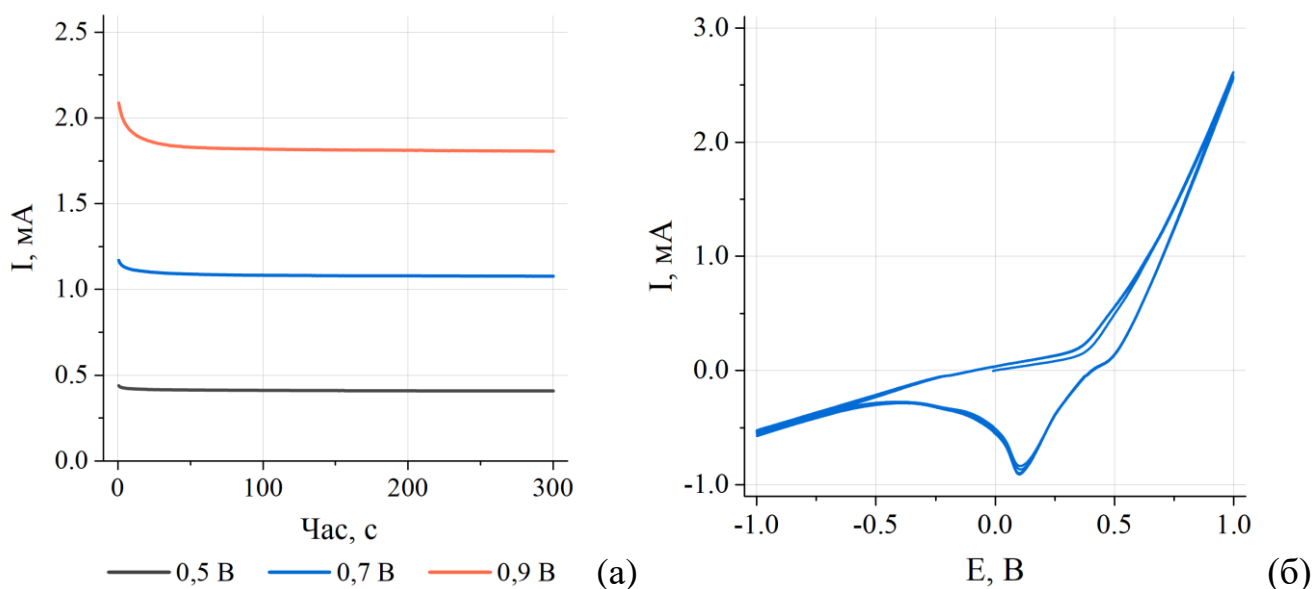


Рис. 3.20. Хроноамперометрія срібла у розчині натрію поліакрилату за різного потенціалу (а) та 10 циклів ЦВА срібла у розчині натрію поліакрилату (б) за  $v = 20$  мВ/с.  $C_{\text{NaPA}} = 5$  г/л,  $t = 20$  °С,  $\text{pH} = 9$

### 3.2.2. Синтез AgNPs у розчинах NaPA за реверсного струму

Встановлено, що приріст максимуму поглинання є практично лінійним (рис.3.8), що свідчить про стабільність анодних (3.7) та катодних (3.8) процесів, а також формування нанокластерів і наночастинок. Це також є підставою вважати

дотримання “балансу” між анодним розчиненням срібла та катодним відновленням комплексу  $[Ag_mPA]^{(n-m)-}$ .

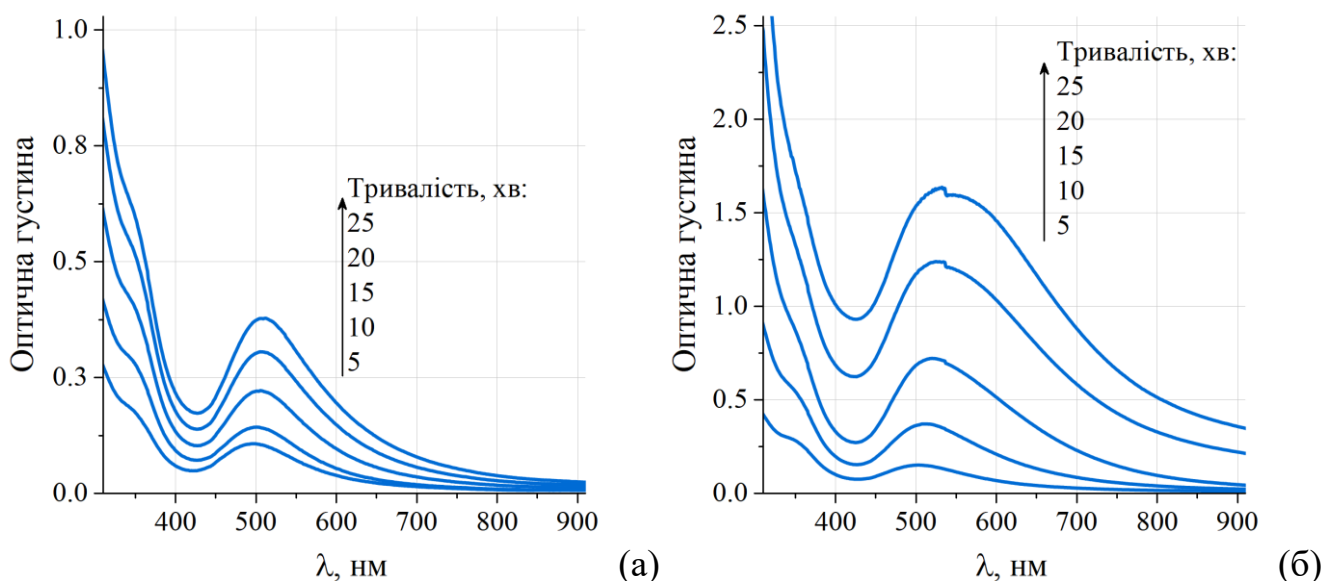


Рис. 3.21. Зміна оптичної густини розчину AgNPs за різної тривалості досліду та концентрацій ПАА.  $C_{NaPA} = 2$  (а), 4 (б) г/л,  $t = 40$  °С,  $pH = 8$

Атоми срібла, які адсорбуються на полімерних матрицях, є термодинамічно нестабільними та реагують з йонами  $Ag^+$ , що призводить до формування йонів  $Ag^{2+}$ . Новоутворені йони  $Ag^{2+}$  мають здатність до міграції уздовж полімерних ланцюгів, утворюючи металеві нанокластери  $Ag_x^+$ , стабілізовані за допомогою  $COO^-$ . Це явище корелює з характерним піком оптичної густини в діапазоні 340–360 нм на УФ-Вид спектрах [158] (рис. 3.21).

Швидкість нуклеації ( $\lambda_{max} \approx 350$  нм, що відображає концентрацію кластерів  $Ag_x^+$ ) та швидкість росту ( $\lambda_{max} = 490$ – $530$  нм, що вказує на концентрацію сформованих наночастинок срібла) були розраховані на основі аналізу УФ-Вид спектрів. Встановлено, що обидві швидкості демонструють зростання зі збільшенням температури, що узгоджується з попередніми даними ЦВА (рис. 3.19). Розрахована, за допомогою рівняння Арреніуса (рис. 3.22 а), енергія активації становить 15 та 23 кДж/моль для процесів нуклеації та росту наночастинок AgNPs відповідно. Такі результати дають додаткові підстави

стверджувати, що процеси як нуклеації, так і росту AgNPs є обмеженими дифузією та відбуваються у приелектродному просторі.

Показано, що збільшення концентрації натрію поліакрилату спричиняє помітне зростання швидкості нуклеації та росту наночастинок. Зокрема формальні порядки реакції становлять 1,7 та 2,5 для нуклеації та росту AgNPs відповідно (рис. 3.22 б).

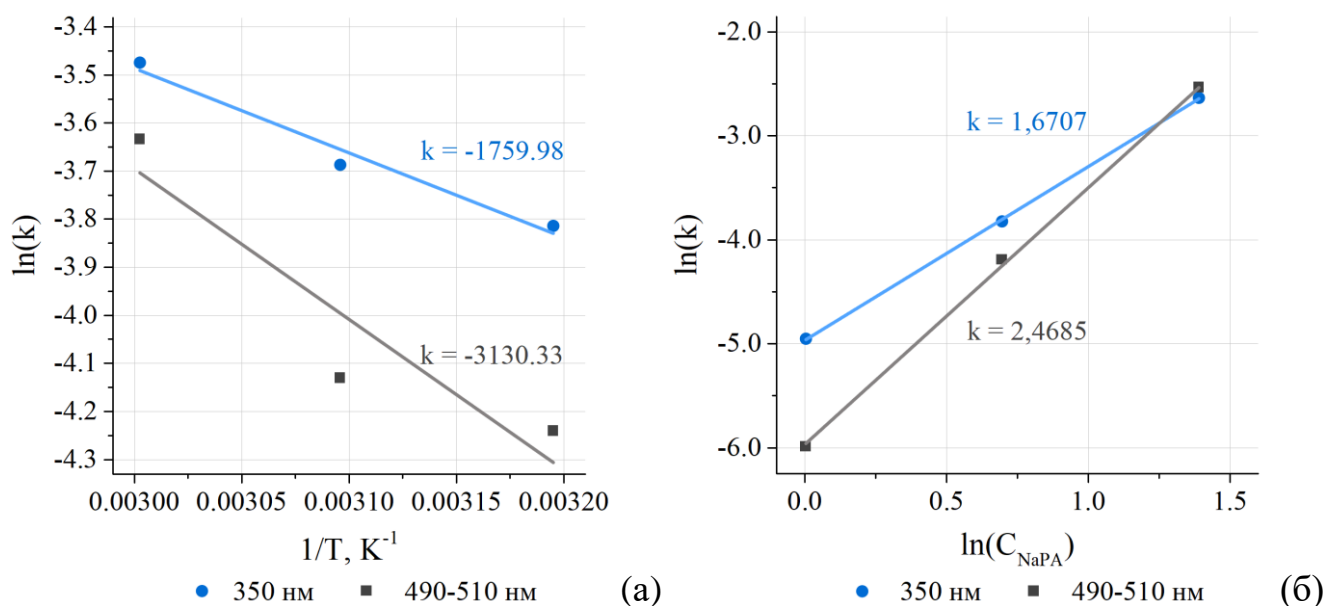


Рис. 3.22. Залежності спостережуваних швидкостей зародження та росту AgNPs від температури (а) та концентрації NaPA (б) в Арреніусових та логарифмічних координатах відповідно.  $C_{NaPA} = 2$  г/л (а),  $t = 40$  °С, рН = 8

Встановлено, що в процесі електролізу максимум поглинання (490-520 нм) зміщається у довгохвильову область (рис. 3.24 а). Така закономірність спостерігається й за хімічного відновлення [115], що зумовлено специфікою впливу полімерного стабілізатора на локалізацію утворених нанокластерів і наночастинок (рис. 3.23).

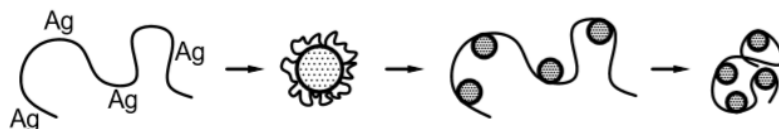


Рис. 3.23. Схема формування та агломерації наночастинок за участі натрію поліакрилату

Показано, що швидкість зростання максимуму поглинання (тотожно концентрації AgNPs) практично пропорційна концентрації NaPA (рис. 3.24 б). Це може вказувати на лімітуючу стадію загального процесу електрохімічного синтезу – реакцію (3.6).

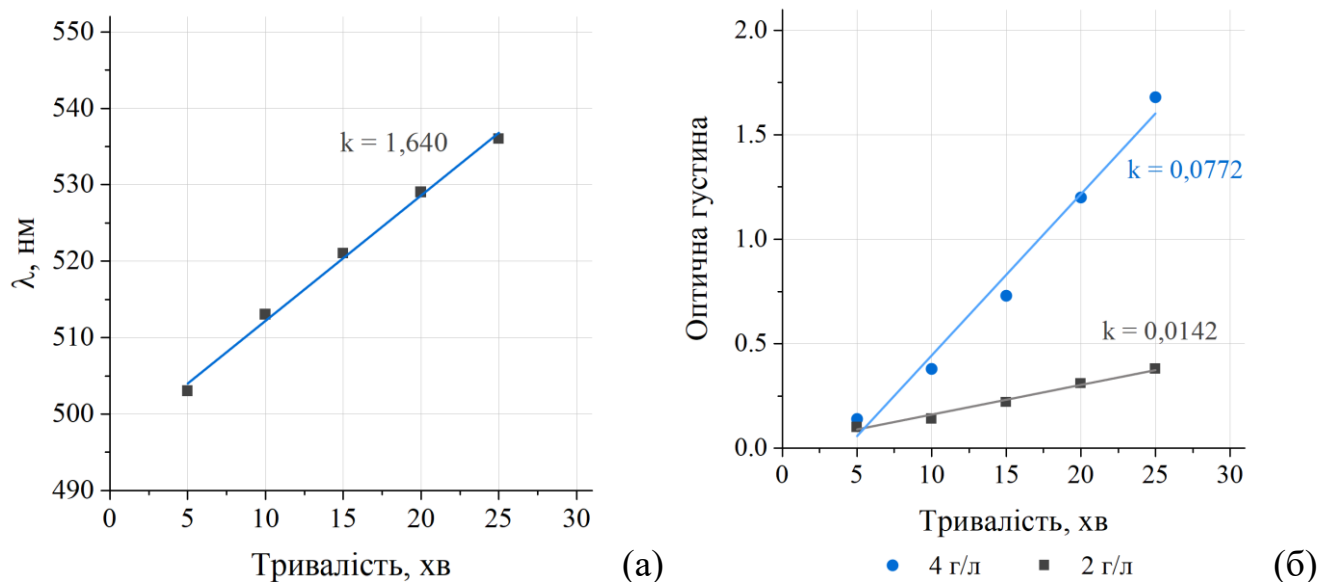


Рис. 3.24. Залежність зміщення максимуму поглинання за  $C_{NaPA} = 4$  г/л (а) та залежність зростання максимуму оптичної густини від часу за різної концентрації натрію поліакрилату (б).  $t = 40$  °С,  $pH = 8$

ТЕМ дослідження показали, що за концентрацій нарію поліакрилату від 1,0 до 4,0 г/л і температурах від 40 до 60 °С утворюються колоїдні розчини сферичних наночастинок срібла з діапазоном розмірів 2...30 нм (рис. 3.25, рис. 3.26). Встановлено, що збільшення концентрації NaPA в розчині призводить до збільшення розмірів наночастинок срібла, що вірогідно пов'язано з особливістю стабілізації даного ПАР. З підвищенням температури також спостерігається збільшення середнього розміру AgNPs та розширення їх діапазону розмірів (рис.3.26), що можна пояснити активізацією десорбційних процесів.



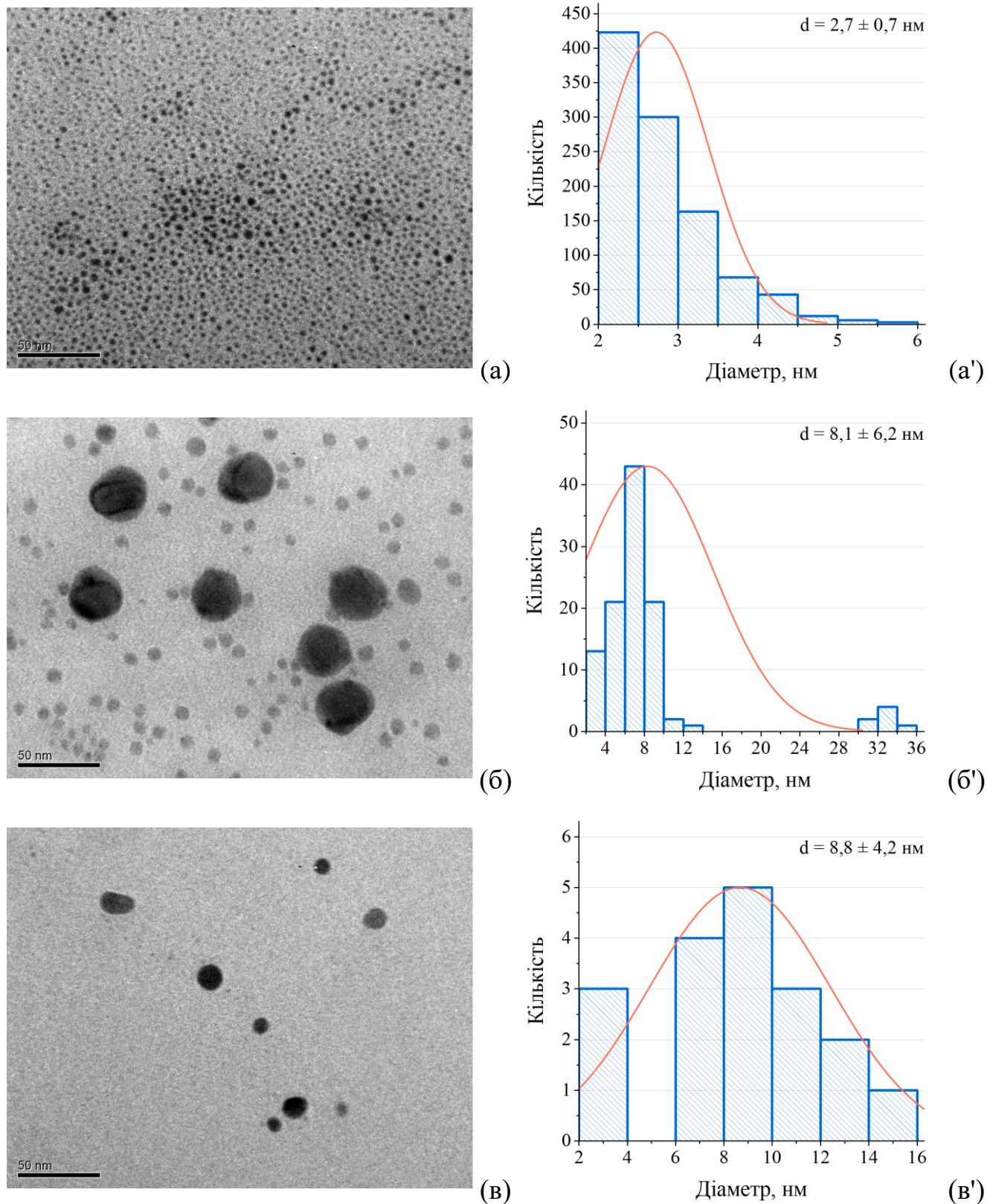
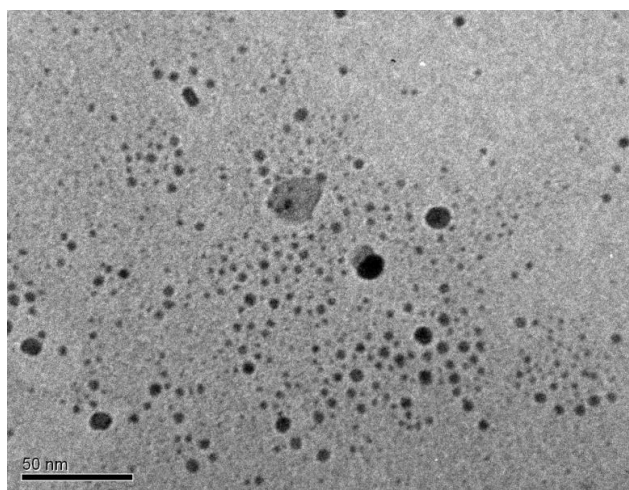
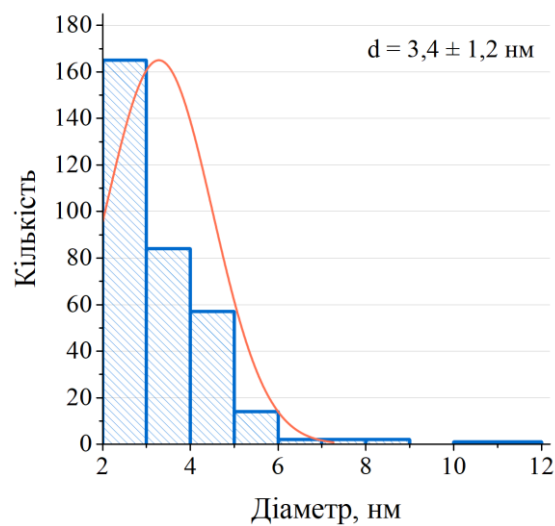


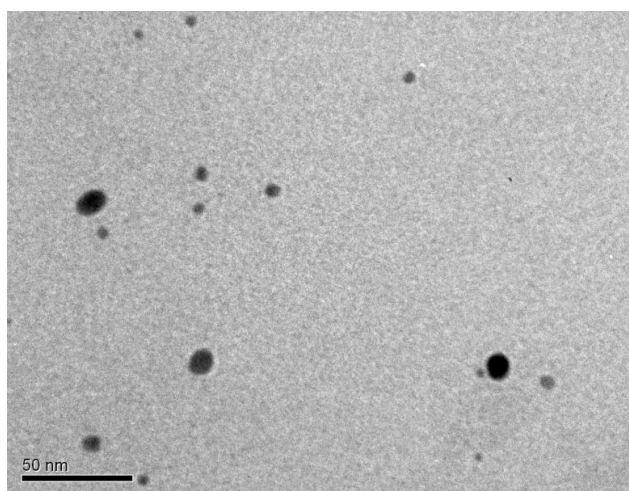
Рис. 3.25. TEM зображення AgNPs у розчині натрію поліакрилату за  $C_{NaPA} = 1$  (a), 2 (b), 4 (c) г/л та гістограми розподілу розмірів AgNPs за відповідних концентрацій (a', б', в' відповідно).  $t = 40$  °C



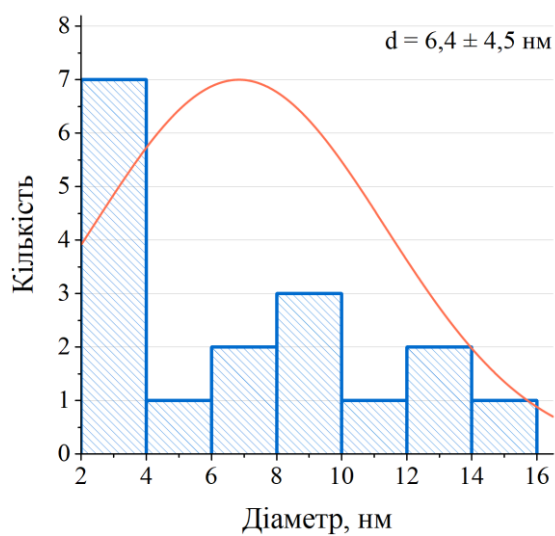
(a)



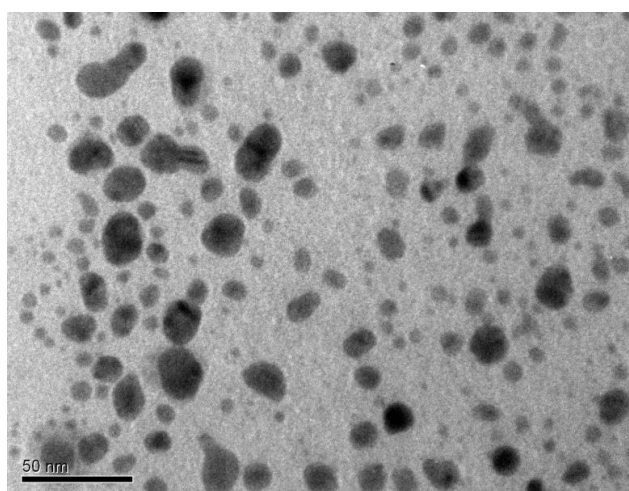
(a')



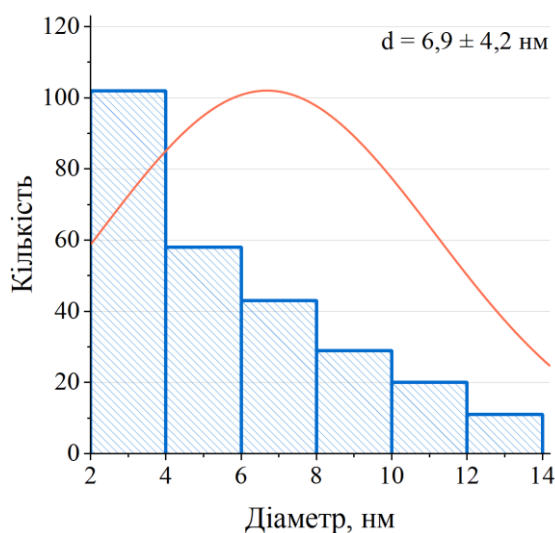
(б)



(б')



(в)



(в')

Рис. 3.26. ТЕМ-зображення AgNPs у розчині натрію поліакрилату за  $t = 40$  (а),  $50$  (б),  $60$  °C (в) та гістограми розподілу розмірів AgNPs за відповідних температур (а', б', в' відповідно).  $C_{\text{NaPA}} = 2$  г/л



Візуальне спостереження за кольором синтезованого розчину, після завершення експерименту (рис. 3.27 а) та 24-годинної інкубації у темряві при кімнатній температурі (рис. 3.27 б), виявило зміну кольору розчину та збільшення його насиченості. Така зміна кольору може бути пояснена агломерацією та локалізацією наночастинок срібла впродовж доби.

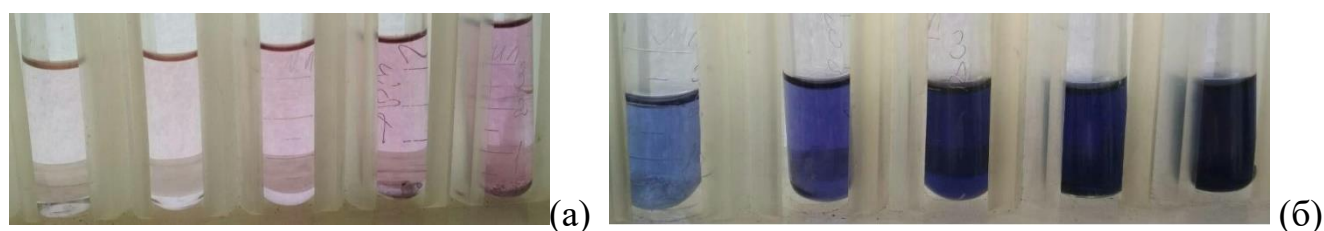


Рис. 3.27. Фотографії одержаного розчину AgNPs за різної тривалості синтезу (5...25 хв) (а) та після 24 годинної експозиції без доступу світла (б)

Аналіз спектрофотометричних кривих досліджуваного розчину AgNPs (рис. 3.28) показав зміну значення та збільшення площі максимумів поглинання. Зростання величини піку поглинання вказує на збільшення концентрації AgNPs у розчині внаслідок остаточного відновлення йонів  $\text{Ag}^+$ , а розширення площі та зсув максимуму поглинання вказує на зміни в розмірах та агрегацію наночастинок, що може бути викликано процесами Оствальдівського визрівання, Ван-дер-Ваальсовими силами або електростатичною взаємодією.

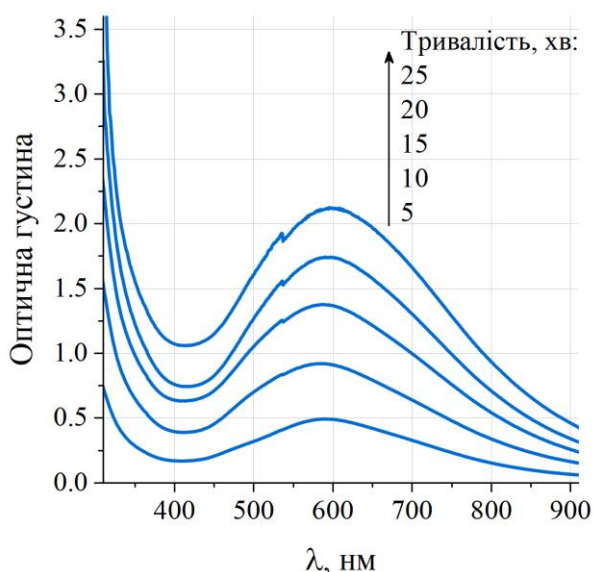


Рис. 3.28. Зміна оптичної густини розчину AgNPs за різної тривалості дослідів після 7-ми денної інкубації.  
 $C_{\text{NaPA}} = 4 \text{ г/л}$ ,  $t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 8$

Попередні дослідження також отримали підтвердження через спостереження більшої кількості агломератів наночастинок (рис. 3.29). Однак, агломерація наночастинок може бути зумовлена також специфікою підготовки зразків для TEM досліджень.

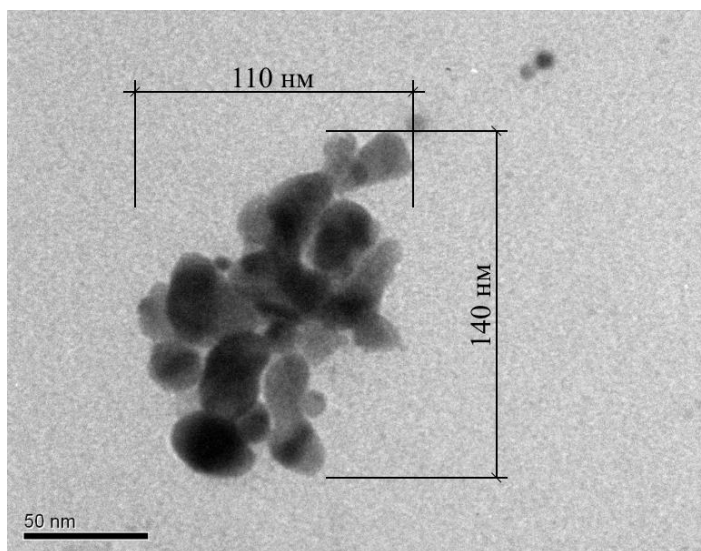


Рис. 3.29. TEM-зображення агломерату AgNPs у розчині натрію поліакрилату.

$$C_{\text{NaPA}} = 2 \text{ г/л}, t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$$

### 3.3. Антибактеріальна активність синтезованих наночастинок срібла

Антибактеріальну активність колоїдних розчинів наносрібла AgNPs-NaPA попередньо випробовували відносно таких тест- мікроорганізмів: *Listeria monocytogenes* (Лістерія), *Staphylococcus aureus* ATCC 3568-P (Золотистий стафілокок), *Mycobacterium tuberculosis*, (туберкульоз) (табл. 3.4-3.6). Досліджено також антимікробну активність (антибактеріальну, протигрибкову) наночастинок AgNPs-RL (розчини AgNPs з RL концентрації 2 г/л) та оцінено їх фітотоксичність (за впливом на досліджувану рослину *Lepidium sativum*). Визначено мінімальні інгібіторні (МІК) та мінімальні бактерицидні (МБК) концентрації препаратів AgNPsRL проти фітопатогенів *Xanthomonas campestris* та *Agrobacterium tumefaciens* (табл. 3.7).

Таблиця 3.4

Антибактеріальна активність колоїдних розчинів наносрібла відносно  
тест- мікроорганізму *Listeria monocytogenes* (Лістерія)

	Робоча концентрація колоїдного розчину наносрібла, %					
	1			6		
Час експозиції, год	1	3	24	1	3	24
Антибактеріальна дія	+	-	-	-	-	-

(+) – ріст присутній, бактерицидна дія слабо виражена;

(-) – виражена бактерицидна дія.

Таблиця 3.5

Антибактеріальна активність колоїдних розчинів наносрібла відносно  
тест- мікроорганізму *Staphylococcus aureus* ATCC 3568-P (Золотистий стафілокок)

	1 % - дезінфекційний робочий розчин			
Час експозиції, год	0	1	2	24
Кількість КОУ/мл	51000	2400	2000	-
Візуальна оцінка росту	-	-	-	-

(+) – інтенсивність та характер росту в досліді аналогічно контролю;

(-) – ріст непередбачений

Таблиця 3.6

Антибактеріальна активність колоїдних розчинів наносрібла відносно  
тест- мікроорганізму *Mycobacterium tuberculosis* (Паличка Коха)

№	Дослід. штам	Контроль штаму без обробки Ag	Обробка розчином Наносрібла (хв)	Конц. розчину, %				
				0	3	5	10	20
1	H 37 RV	+	30		+	+	+	-
2	H 37 RV	+	60		+	+	+	-
3	№ 3698	+	30		+	+	+	-
4	№ 3698	+	60		+	+	+	-

(+) – присутній ріст *Mycobacterium tuberculosis*;

(-) – відсутній ріст *Mycobacterium tuberculosis*.

Таблиця 3.7

## Антимікробна активність AgNPs у розчинах рамноліпиду

Мікроорганізми	AgNPs, C <sub>RL</sub> = 2 г/л	
	МІК	МБК
<i>Xanthomonas campestris</i>	1:128	1:64
<i>Agrobacterium tumefaciens</i>	1:64	1:32

Було встановлено, що досліджувані препарати виявили слабку фунгіцидну дію відносно досліджуваних штамів грибів *Fusarium oxysporum*, *Rhizostonia cerealis*, *Alternaria alternata* у межах досліджуваних концентрацій.

Як було зазначено у огляді літератури, фітотоксичність – важливий показник для практичного використання препаратів. Було встановлено, що досліджені розчини наночастинок срібла не гальмували проростання насіння водяного кресу, однак вони мали низьку фітотоксичну дію на саджанці садових кресів. Встановлено, що препарат AgNPs у розчині рамноліпиду має низьку токсичність – фітотоксичний ефект спостерігався за вищих концентрацій (> 1:16), що означає прояв низької токсичності досліджуваного препарату (табл. 3.8).

Таблиця 3.8

## Фітотоксичний ефект AgNPs у розчинах рамноліпиду

Розведення	Проростання насіння, %	Довжина пагона, см	Фітотоксичний ефект, %	Рівень токсичності	
Контрольний розчин (H <sub>2</sub> O)	86	1,70±0,03	–	–	
AgNPs	1:0	88	1,41±0,02	17	низький
	1:2	90	1,45±0,03	15	низький
	1:4	98	1,46±0,03	14	низький
	1:8	92	1,45±0,03	15	низький
	1:16	92	1,62±0,03	5	низький
	1:32	84	1,71±0,03	–	–

	1:64	86	1,80±0,04	–	–
	1:100	90	1,76±0,03	–	–
	1:200	88	1,75±0,03	–	–
	1:300	90	1,73±0,03	–	–
	1:400	92	1,72±0,03	–	–
	1:500	86	1,72±0,03	–	–

### 3.4. Висновки до розділу

У 3 розділі було проведено аналіз основних закономірностей електрохімічного синтезу наночастинок срібла, стабілізованих рамноліпідом та натрієм поліакрилатом за використання жертовного аноду. На підставі виконаних досліджень можна сформулювати такі головні висновки:

1. У водному розчині рамноліпиду та натрію поліакрилату активне розчинення срібла відбувається в межах потенціалів  $E = 0,4...1$  В з утворенням розчинних  $[AgRL]^+$  та  $[Ag_mPA]^{(n-m)-}$  відповідно.

2. Оптимальний діапазон рН для процесу електрохімічного синтезу наночастинок срібла становить 8...10.

3. Зі збільшенням концентрації досліджуваних ПАР та підвищенням температури зростають анодні струми  $i$ , відповідно, швидкість розчинення срібла.

4. Енергія активації електрохімічної реакції становить  $\approx 16,9$  кДж/моль для анодного розчинення срібла у розчині рамноліпиду та  $\approx 17,3$  кДж/моль у розчині натрію поліакрилату, що вказує на дифузійну складову анодних струмів розчинення. Значення температурного коефіцієнта при досліджуваних концентраціях ПАР  $\approx 1,5-2,5$  %/град, що підтверджує дифузійну природу струмів розчинення.

5. Швидкість анодного розчинення срібла є більшою за швидкість катодного відновлення іонів  $[AgRL]^+$  та  $[Ag_mPA]^{(n-m)-}$ , отже має місце процес

хімічного відновлення ( $k = 0,0028 \text{ хв}^{-1}$ ), проте його швидкість у 3 рази менша від швидкості електрохімічного відновлення ( $k = 0,0092 \text{ хв}^{-1}$ ).

6. Під час проведення синтезу в умовах нестационарного підведення струму, константа швидкості процесу ( $k = 0,0264 \text{ хв}^{-1}$ ) виявляється майже у 10 разів вищою порівняно з константою швидкості хімічного синтезу наночастинок срібла ( $k = 0,0022 \text{ хв}^{-1}$ ) за ідентичних умов реакції.

7. Розміри отриманих AgNPs знаходяться в діапазоні 2...30 нм ( $\text{Ø}_{\text{ср}} \approx 6,1 \text{ нм}$ ).

8. Кінетичні параметри процесу синтезу визначають розмір отриманих наночастинок срібла. Середні розміри наночастинок срібла зменшуються зі збільшенням спостережуваної швидкості зародження, а полідисперсність AgNPs збільшується зі зменшенням співвідношення спостережуваних темпів зародження та зростання.

9. Синтезовані розчини наночастинок срібла мають значну антимікробну активність по відношенню до випробуваних штамів бактерій: МІК – 0,16...0,32 г/л та МВК – 0,32...0,65 г/л.

10. Одержані AgNPs мають низьку токсичність – фітотоксичний ефект спостерігався у більш високих концентраціях (1:16), а це означає, що синтезований препарат має низький рівень токсичності.

### **Основні матеріали розділу опубліковані у таких працях:**

Статті:

Kuntyi, O. I., Kytsya, A. R., Mertsalo, I. P., Mazur, A. S., Zozula, G. I., Bazylyak, L. I., & Topchak, R. v. (2019). Electrochemical synthesis of silver nanoparticles by reversible current in solutions of sodium polyacrylate. *Colloid and Polymer Science*, 297(5), 689–695. <https://doi.org/10.1007/s00396-019-04488-4>

Mertsalo, I. P., Bondarenko, A. B., Mazur, A. S., & Kuntyi, O. I. (2019). Anode behavior of silver in the solution of rhamnolipid. *Chemistry, Technology and Application of Substances*, 2(2), 7–11. <https://doi.org/10.23939/ctas2019.02.007>



Мерцало І. П., Мазур А. С., Кунтий О. І., & Зозуля Г. І. (2019). Електрохімічне одержання розчину аргентуму поліакрилату для синтезу наночастинок срібла. *Фізико-Хімічна Механіка Матеріалів*, 5, 96–102.

Kuntiyi, O., Mazur, A., Kytsya, A., Karpenko, O., Bazylyak, L., Mertsalo, I., Pokynbroda, T., & Prokopalo, A. (2020). Electrochemical synthesis of silver nanoparticles in solutions of rhamnolipid. *Micro & Nano Letters*, 15(12), 802–807. <https://doi.org/10.1049/mnl.2020.0195>

Патенти:

Пат. № 147096. Україна. Спосіб одержання наночастинок срібла. Сухацький Ю. В., Шепіда М. В., Созанський М. А., Мазур А. С., Кунтий О. І., Карпенко О. В., Покинсьброда Т. Я., Прокопало А. М., заявн. Національний університет “Львівська політехніка”. – u202007960; заявн. 14.12.2020; опубл. 07.04.2021.

Пат. № 142652. Україна. Спосіб одержання колоїдних розчинів стабілізованих наночастинок срібла. Кунтий О. І., Бондаренко А. Б., Мазур А. С., Зозуля Г. І., Мерцало І. П., Киця А. Р., Карпенко О. В., Базиляк Л. І., заявн. Національний університет “Львівська політехніка”. – u201910790; заявн. 31.10.2019; опубл. 25.06.2020.

## РОЗДІЛ 4. СОНОЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА У РОЗЧИНАХ ПАР

Аналіз наукових публікацій на тему синтезу нанодисперсій срібла продемонстрував високий потенціал соноелектрохімічного методу синтезу AgNPs. Цей гібридний метод, який поєднує ультразвукову обробку та електрохімічні процеси, демонструє декілька ключових переваг порівняно з традиційним електрохімічним підходом. По-перше, це значно сприяє масоперенесенню біля електродів. По-друге, впливає на швидкість і, за певних умов, на механізм електрохімічних реакцій. По-третє, сприяє зниженню товщини дифузійного шару на електроді. Як було доведено в розділі 3, зменшення товщини дифузійного шару є критичним аспектом для забезпечення ефективності та стабільності синтезу AgNPs у присутності стабілізаторів. Тому, метою даного розділу є встановлення ключових принципів соноелектрохімічного синтезу наночастинок срібла, стабілізованих природними мономерними (рамноліпідом, рамноліпідним біокомплексом), та синтетичними полімерними ПАР (натрієм поліакрилатом, полівінілпіролідом). У свою чергу це передбачає детальний аналіз наукових і технічних особливостей соноелектрохімічного формування AgNPs і розробку рекомендацій щодо раціональних умов контрольованого синтезу наночастинок срібла, стабілізованих зазначеними агентами.

Для соноелектрохімічного синтезу AgNPs використовувались розчинні аноди, нестационарне підведення струму та ультразвук з частотою 40 кГц та потужністю 40 Вт/дм<sup>3</sup>. Отримані колоїдні розчини наночастинок срібла досліджувались за допомогою спектрофотометрії та ТЕМ-мікроскопії, а також були протестовані на антимікробну та фунгіцидну активність.

### 4.1. Соноелектрохімічний синтез AgNPs у розчині натрію поліакрилату

У процесі соноелектрохімічного синтезу наночастинок срібла за нестационарного підведення струму, зокрема за допомогою циклічної

вольтамперометрії, в розчинах натрію поліакрилату та за умови використання розчинних анодів, проходять реакції формування комплексів  $[(Ag^+)_mPA]^{(n-m)-}$  (3.6) та їх подальше відновлення до нанокластерів  $[(Ag^0)_mPA]^{(n-m)-}$  (3.7). Кількість атомів срібла ( $m$ ) у структурі нанокластерів, а також їхні розміри, залежать від тривалості процесу відновлення, концентрації йонів поліакрилату та температури робочого середовища. Вказаний процес зростання нанокластерів характеризується багатоетапністю, формуванням проміжних стадій, на яких утворюються позитивно заряджені проміжні кластери  $Ag_x^+$ , як це було показано у розділі 3.

Встановлено, що у присутності ультразвукового поля спостерігається інтенсифікація електрохімічних процесів під час анодного та катодного періоду. Так, зареєстровано зростання інтенсивності анодних струмів розчинення срібла на майже 30 % (рис. 4.1), що в свою чергу сприяє підвищенню швидкості утворення прекурсора  $[(Ag^+)_mPA]^{(n-m)-}$  за реакцією (3.6), необхідного для синтезу наночастинок срібла. Такий ефект зумовлений деполяризаційною дією ультразвукових хвиль, які активізують дифузійні процеси в приелектродному шарі.

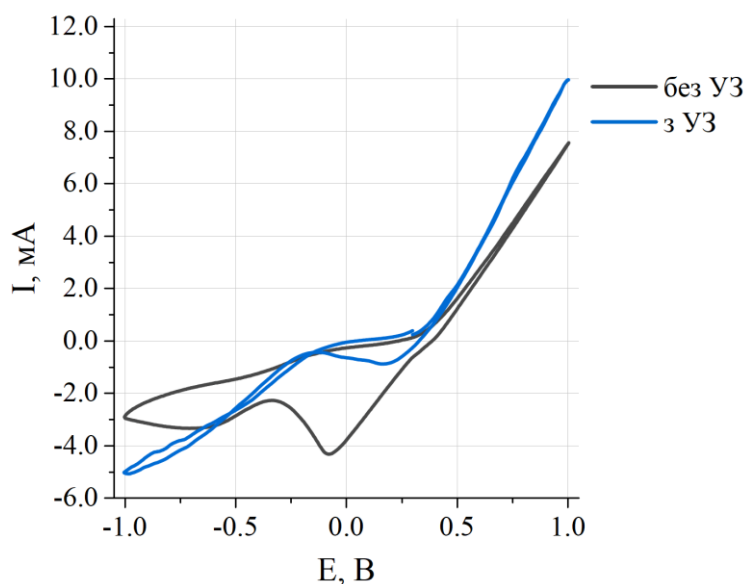


Рис. 4.1. ЦВА окисно-відновних процесів срібла у розчині NaPA в УЗ полі та без нього.  $C_{NaPA} = 5$  г/л,  $t = 20$  °C,  $pH = 8$ ,  $v = 20$  мВ/с

Дослідження показали, що вплив ультразвукового поля сприяє формуванню наночастинок срібла із суттєво меншими розмірами та вужчим діапазоном дисперсності (рис. 4.2 а та а') порівняно з наночастинками, синтезованими електрохімічним методом без застосування ультразвуку (рис. 4.2 б та б').

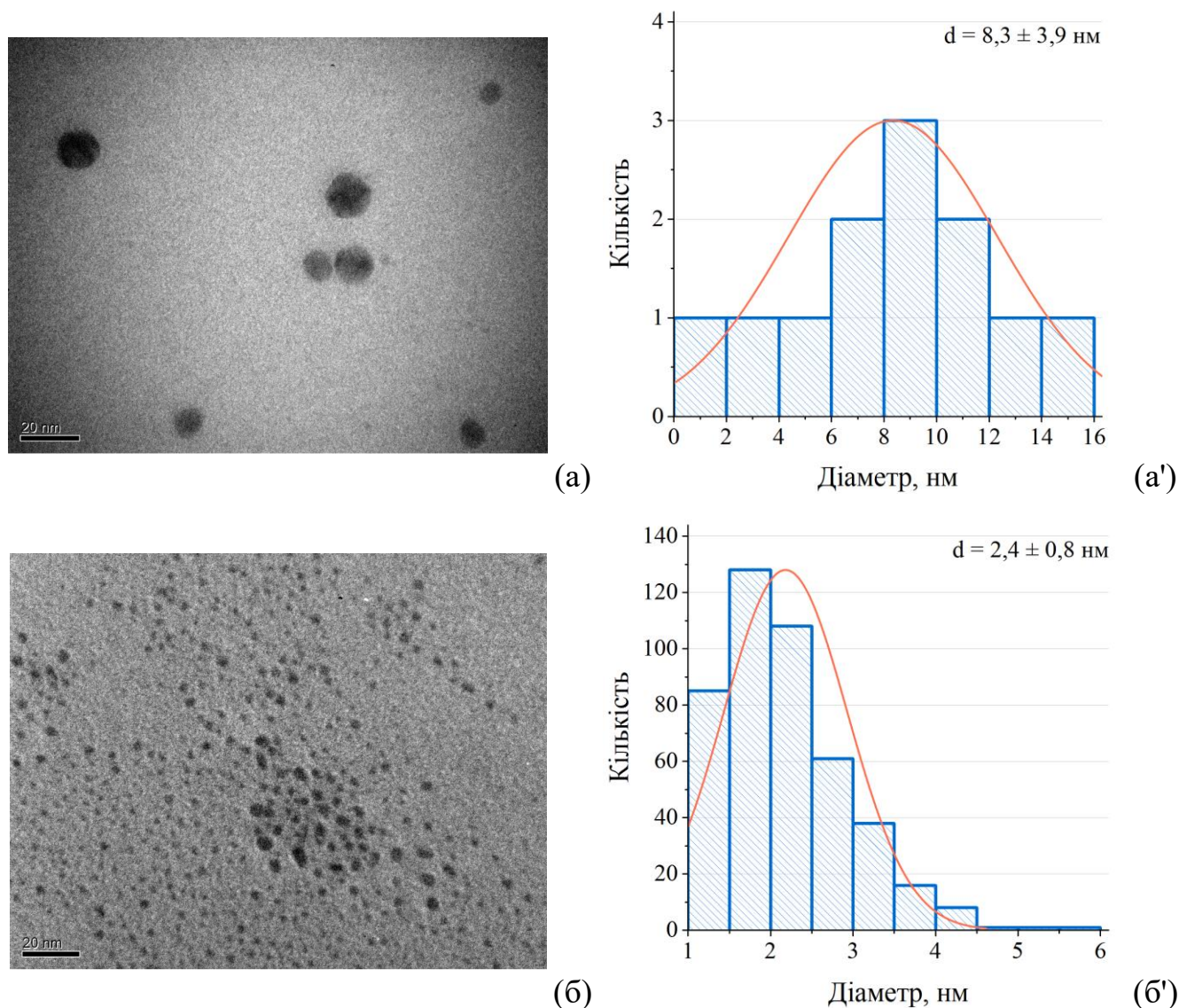


Рис. 4.2. ТЕМ зображення AgNPs у розчині натрію поліакрилату синтезованих без УЗ поля (а) та в ньому (б) та гістограми розподілу розмірів AgNPs синтезованих без УЗ поля (а') та в ньому (б').  $C_{\text{NaPA}} = 5 \text{ г/л}$ ,  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Це зумовлено прискоренням процесів масоперенесення в об'ємі розчину, що веде до збільшення швидкості хімічних та електрохімічних реакцій. Внаслідок цього, реакції відновлення іонів  $\text{Ag}^+$  проходять за більших швидкостей, що сприяє інтенсифікації процесу зародкоутворення й, отже, формування нанокластерів.

Встановлено, що використання ультразвуку істотно активізує хімічне відновлення іонів  $[(\text{Ag}^+)_m\text{PA}]^{(n-m)-}$ , що сприяє утворенню наночастинок срібла (рис. 4.3 а та б). Показано (рис. 4.3 а' та б'), що швидкість зародження наночастинок ( $\lambda = 350 \text{ нм}$ ) приблизно в два рази вища за швидкість їх росту ( $\lambda = 500 \text{ нм}$ )

як у випадку електрохімічного, так і соноелектрохімічного синтезу AgNPs. Також, на основі аналізу швидкості нуклеації та росту наночастинок срібла, зроблено висновок, що швидкість соноелектрохімічного синтезу ( $k = 0,0016 \text{ хв}^{-1}$ ) перевищує швидкість електрохімічного процесу ( $k = 0,0002 \text{ хв}^{-1}$ ) майже у 8 разів (рис. 4.3 а' та б').

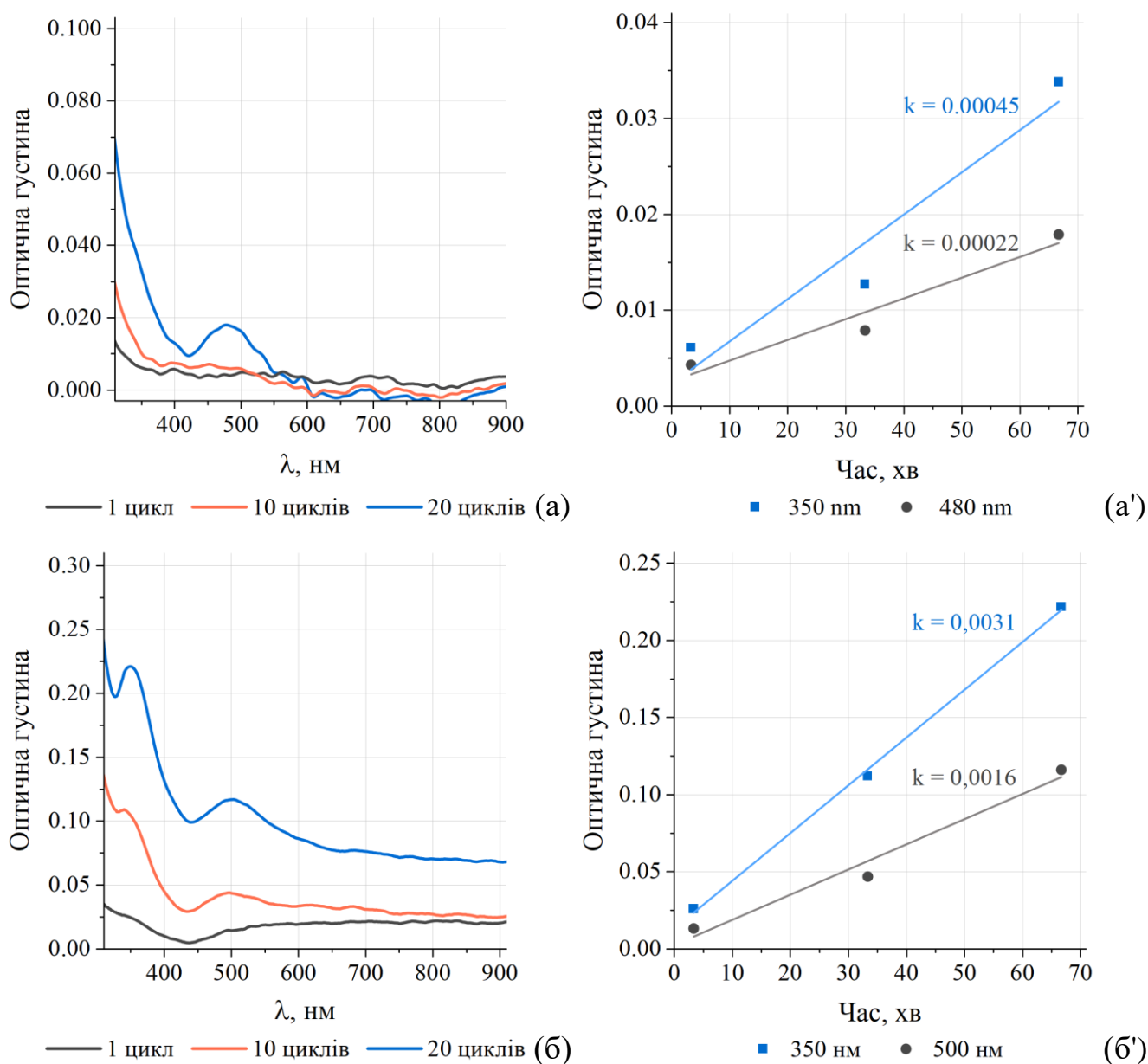
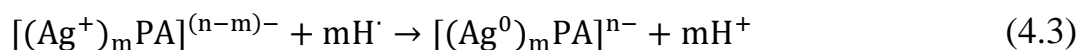
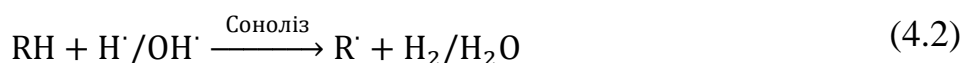


Рис. 4.3. Зміна оптичної густини розчину AgNPs за різної тривалості дослідження без УЗ поля (а) та в ньому (б) та залежності оптичної густини при 350 нм і 500 нм від часу без УЗ поля (а') та в ньому (б').  $C_{\text{NaPA}} = 5 \text{ г/л}$ ,  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 8$

Цей феномен зумовлений тим, що одночасно з електрохімічним відновленням у катодному періоді (3.7), відбувається також відновлення за допомогою радикалів, які утворюються під час сонолізу води та розкладу органічних сполук. Важливу роль в цьому процесі відіграють радикали  $\text{H}\cdot$  (4.1) та  $\text{R}\cdot$  (4.2), котрі можуть утворюватись за рахунок сонолізу прекурсорів. Отже, сонохімічне відновлення йонів  $\text{Ag}^+$  за допомогою радикалів може бути представлене серією реакцій (4.3, 4.4).



Встановлено, що потужність УЗ випромінювача впливає на процес соноелектрохімічного синтезу AgNPs у розчині натрію поліакрилату. Аналіз ЦВА (рис. 4.4) демонструє, що з підвищенням потужності УЗ випромінювача спостерігається зниження значень величини як анодних так і катодних струмів. Отже, для оптимізації умов синтезу і подальшого дослідження процесу доцільно використовувати мінімально можливу потужність УЗ ( $P = 40 \text{ Вт/дм}^3$ ).

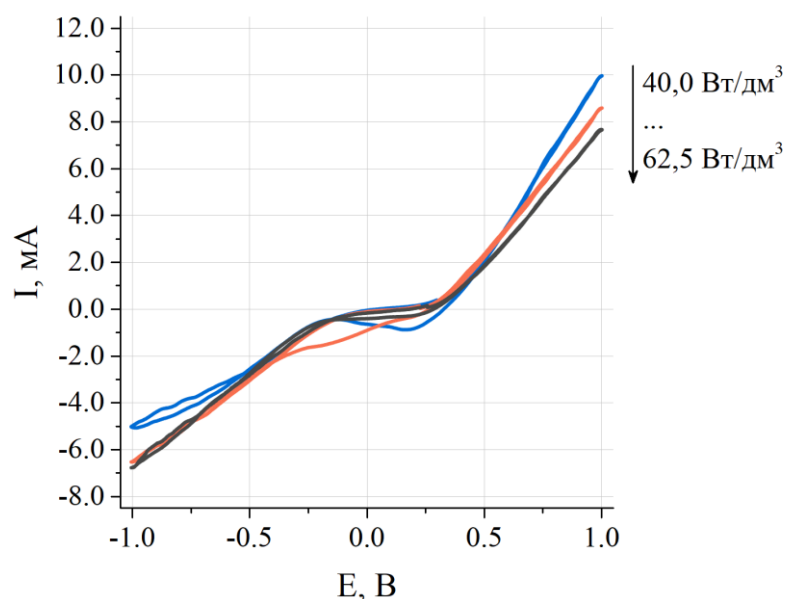


Рис. 4.4. ЦВА срібла в розчині натрію поліакрилату за різної потужності УЗ випромінювання.  $C_{\text{PVP}} = 5 \text{ г/л}$ ,  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 8$ ,  $v = 20 \text{ мВ/с}$



З розділу 3 відомо, що основними факторами, що впливають на процес синтезу наночастинок срібла нестационарним електролізом за використання жертвних електродів, є температура та концентрація ПАР.

Підвищення концентрації NaPA, які є полімерними лігандами, сприяє анодній реакції (3.6). Це спричиняє збільшення анодних струмів (рис. 4.5 а) і, відповідно, генерацію складних йонів  $[(Ag^+)_mPA]^{(n-m)-}$ . Оскільки такі комплекси є прекурсорами AgNPs, підвищення концентрації NaPA є ефективним фактором збільшення швидкості соноелектрохімічного синтезу наночастинок (рис. 4.5 б).

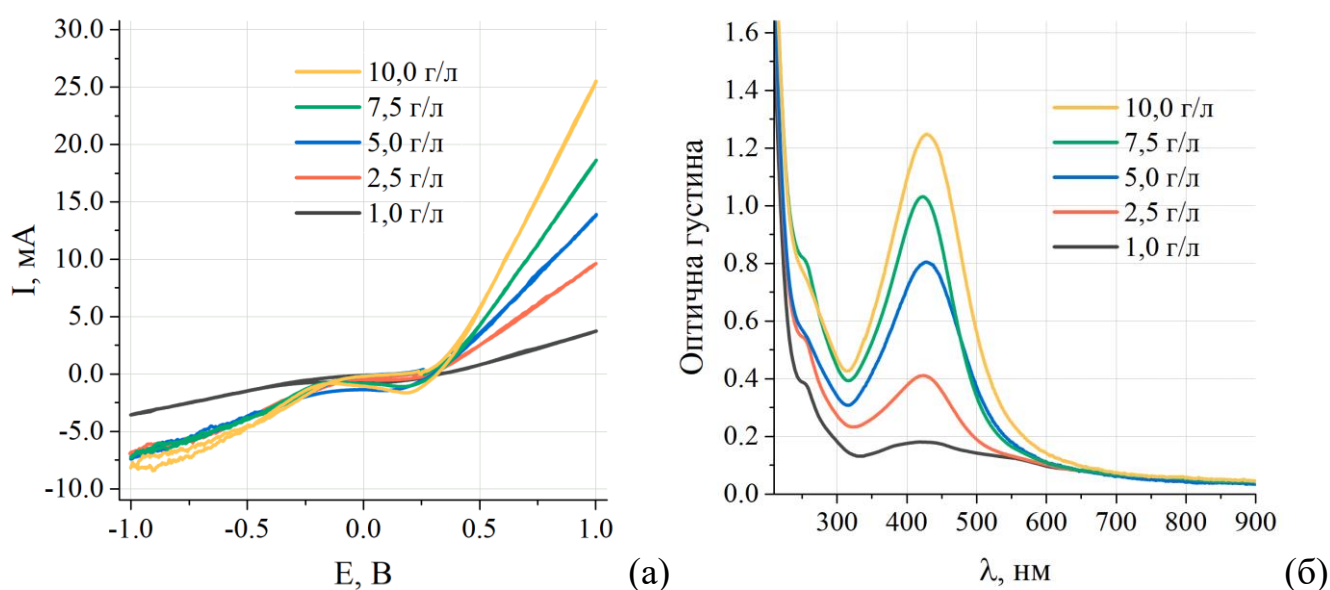


Рис. 4.5. ЦВА срібла в розчині натрію поліакрилату (а) та зміна оптичної густини розчину AgNPs (б) за різних концентрацій ПАР.  $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 8$ ,  $v = 20\text{ мВ/с}$

Встановлено, що зростання температури на  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  веде до збільшення значень анодних струмів, причому це збільшення не перевищує 40 % (рис. 4.6 а), що вказує на переважаючий дифузійний характер процесу. Аналогічна закономірність спостерігається також за електрохімічного синтезу, про що було зазначено в попередньому розділі.

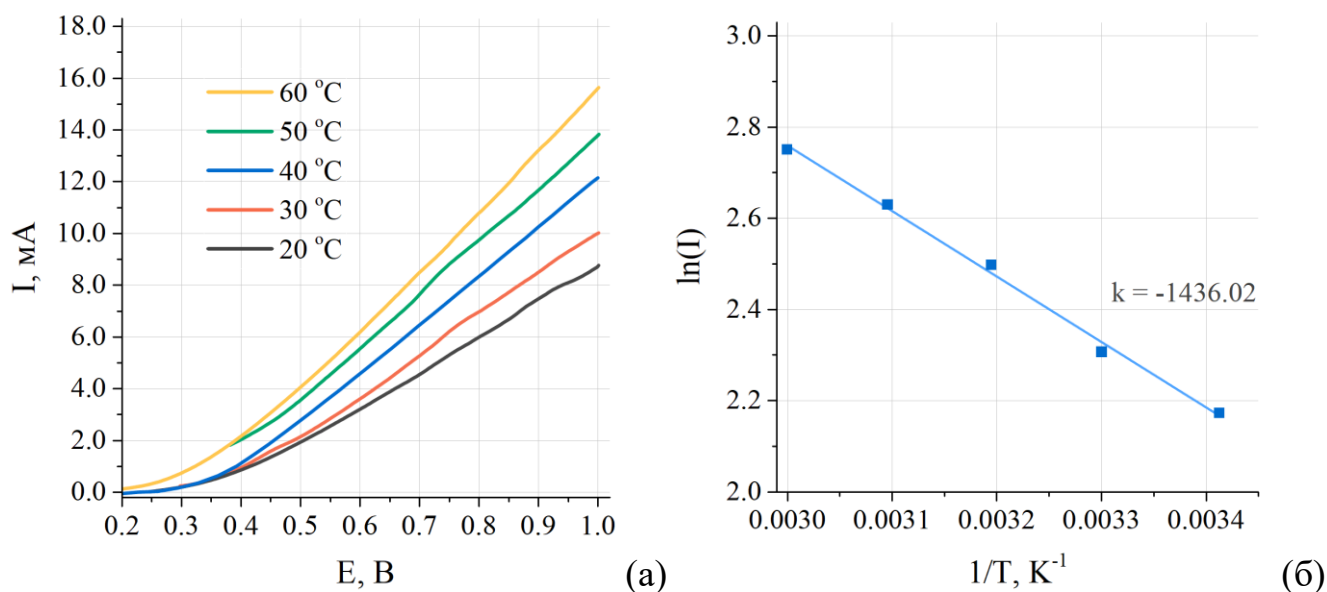


Рис. 4.6. Анодна поляризація срібла в розчині натрію поліакрилату за різної температури (а) та залежність логарифму величини струму від зворотної температури за  $E = 1.0$  В (б).  $C_{\text{NaPA}} = 5$  г/л,  $\text{pH} = 8$ ,  $v = 20$  мВ/с

Розрахована ефективна енергія активації анодного розчинення срібла становить  $E_A = 11,2$  кДж/моль за  $E = 1$  В, що додатково свідчить про дифузійний механізм процесу. Варто зазначити, що соноелектрохімічне розчинення срібла має енергію активації у 1,5 рази нижчу, ніж електрохімічне розчинення срібла ( $E_A = 18,8$  кДж/моль) за аналогічних умов. Це свідчить про вищу швидкість перебігу реакції (3.6) в рамках соноелектрохімічного процесу.

У контексті зниження енергії активації анодного розчинення срібла, яке характеризується як дифузійний процес, важливо відмітити, що однією з ключових характеристик соноелектрохімічного синтезу наночастинок у розчині є значне зростання температури та тиску в областях колапсу кавітаційних бульбашок, що призводить до об'ємного нагрівання розчину за рахунок теплопровідності. Підвищення ефективності дифузії, тепло- і масообміну є одним із основних (первинних) ефектів ультразвукової (акустичної) кавітації.

Вплив температури на кінетику формування AgNCs та AgNPs є значно вираженим лише у температурному діапазоні 20...40 °C (рис. 4.7). Спостерігається, зростання оптичної густини за 350 та 500 нм приблизно в 1,5 та 3 рази відповідно.



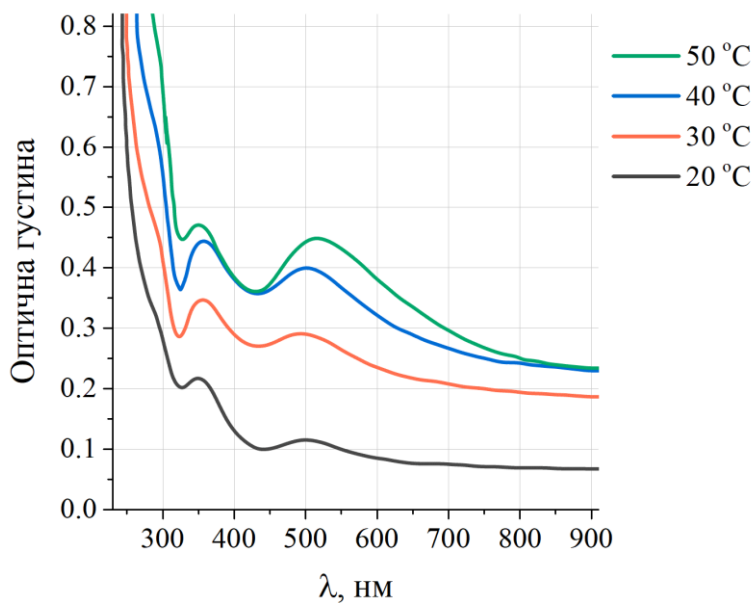


Рис. 4.7. Зміна оптичної густини розчину AgNPs за різної температури.  
 $C_{\text{NaPA}} = 5$  г/л, рН = 8,  $v = 20$  мВ/с

Помірне зростання швидкості утворення AgNCs та AgNPs також спостерігається в діапазоні температур 40...50 °C. Однак, додаткове збільшення температури не призводить до подальшого зростання інтенсивності піку за  $\lambda = 500$  нм, тоді як максимум за  $\lambda = 350$  нм переформатовується в "плече", що може свідчити про прискорення трансформації AgNCs в AgNPs з підвищенням температури. Більше того, довготривалий диспергувальний вплив УЗ на розчини наночастинок срібла стимулює появу некомпенсованих зарядів на їх поверхнях, ведучи до збільшення поверхневої енергії наночастинок.

Під час проведення хроноамперометрії в розчині стабілізатора (рис. 4.8 а) було встановлено, що значення струму змінюється незначно ( $\pm 0,5$  мА), що вказує на відносно стабільний перебіг електрохімічних процесів на поверхні срібного електрода. З цього також можна зробити висновок, що вміст у розчині стабілізатора та ультразвукове випромінювання під час анодної поляризації запобігає пасивації аноду та стабілізує розчинення срібла. Під час численних циклів вольтамперометрії в УЗ полі значення анодних струмів, що відповідають розчиненню срібла (3.6), незначно змінюються (рис. 4.8 б). Також, як було показано на спектрах вище (рис. 4.2), максимумами оптичної густини при 350 нм та 500 нм, які відповідають нанокластерам та наночастинок срібла відповідно, не зміщуються впродовж багатьох циклів. Отже соноелектрохімічний синтез AgNPs є стабільний у часі.

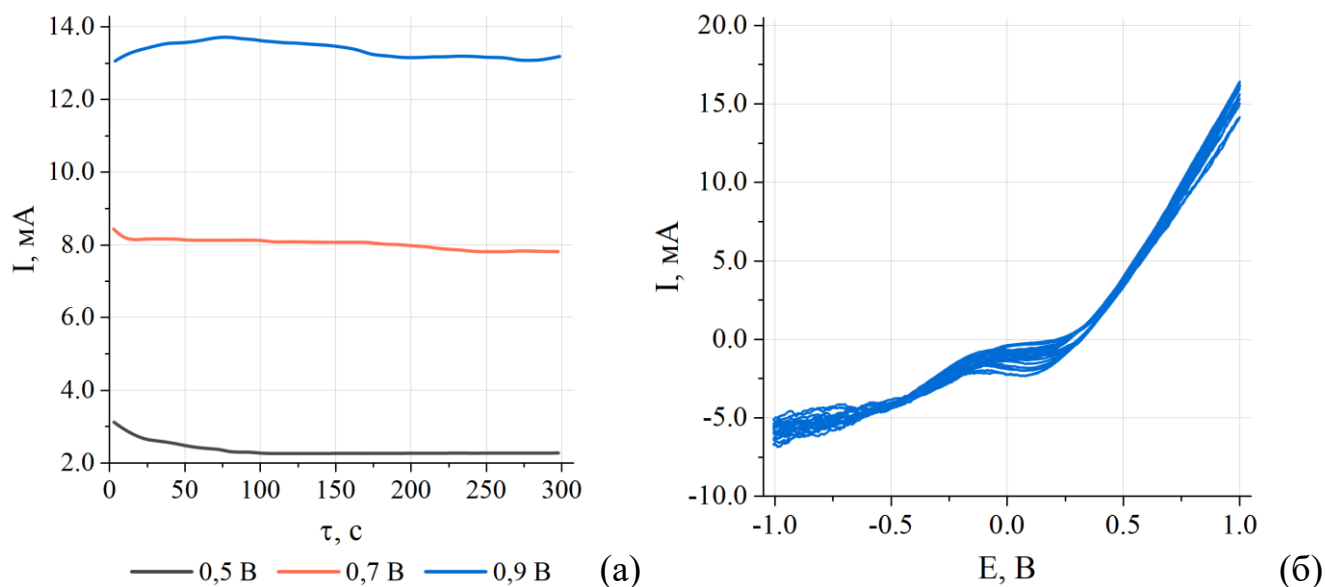
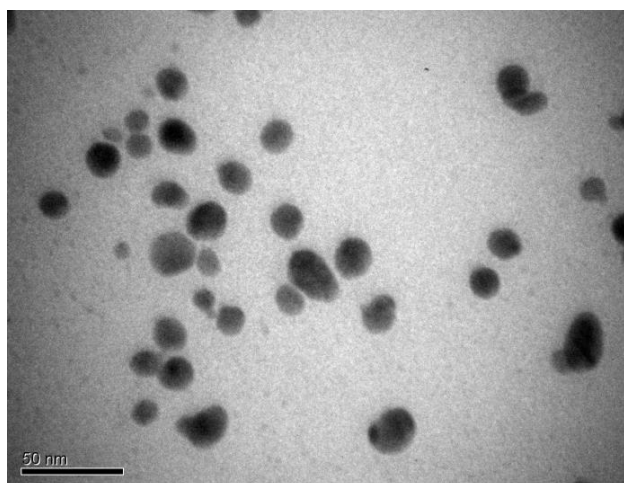
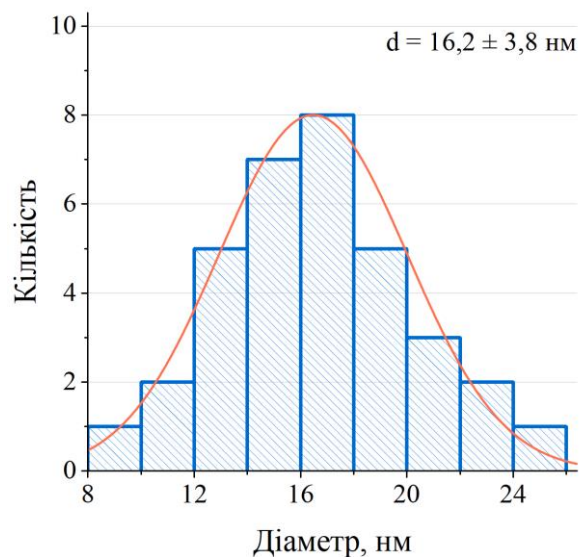


Рис. 4.8. Хроноамперометрія срібла у розчині натрію поліакрилату за різного потенціалу (а) та 15 циклів ЦВА срібла у розчині натрію поліакрилату (б) за  $v = 20$  мВ/с.  $C_{\text{NaPA}} = 5$  г/л,  $t = 20$  °С,  $\text{pH} = 8$

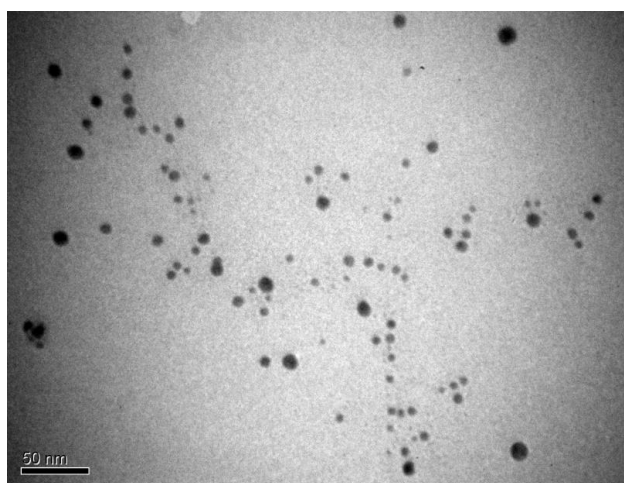
ТЕМ дослідження показали, що зі збільшенням концентрації поліакрилатних іонів спостерігається тенденція до зменшення розміру та полідисперсності AgNPs (рис. 4.9). Це зумовлено підвищенням ефективності стабілізації наночастинок і характерно як для хімічного, так і для електрохімічного методів синтезу наночастинок металів. Аналогічна закономірність спостерігається також за електрохімічного синтезу наночастинок срібла.



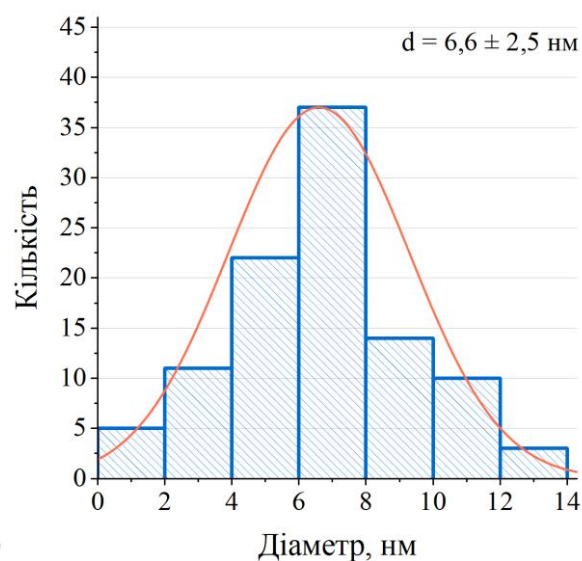
(a)



(a')



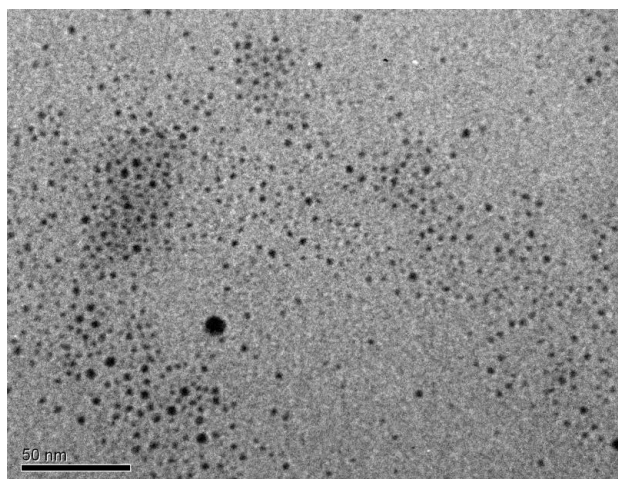
(б)



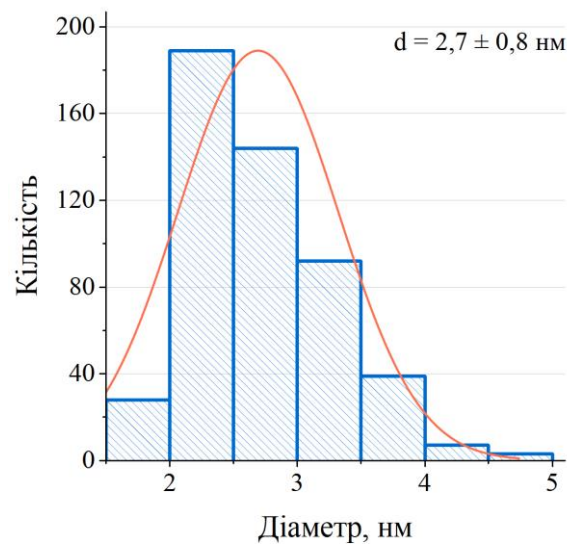
(б')

Рис. 4.9. TEM зображення AgNPs у розчині натрію поліакрилату за  $C_{\text{NaPA}} = 1$  (а) та 5 (б) г/л та гістограми розподілу розмірів AgNPs за відповідних концентрацій (а' та б' відповідно).  $t = 50$  °С,  $E = 0,9$  В

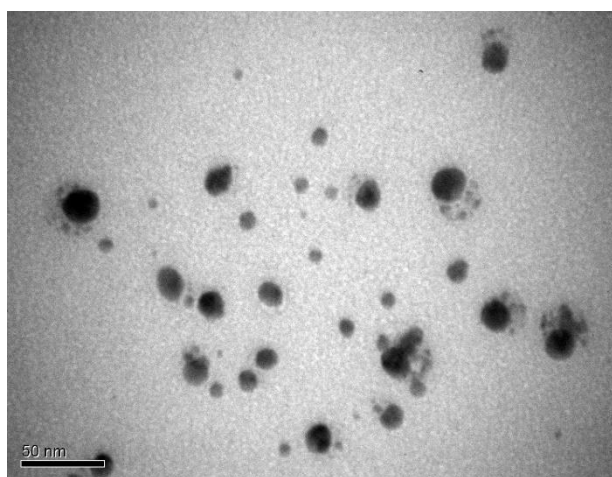
Продемонстровано, що з підвищенням температури спостерігається збільшення середнього розміру AgNPs та незначне розширення їх діапазону розмірів (рис. 4.10), що можна пояснити активізацією десорбційних процесів та особливістю впливу ультразвукового випромінювання на процес синтезу.



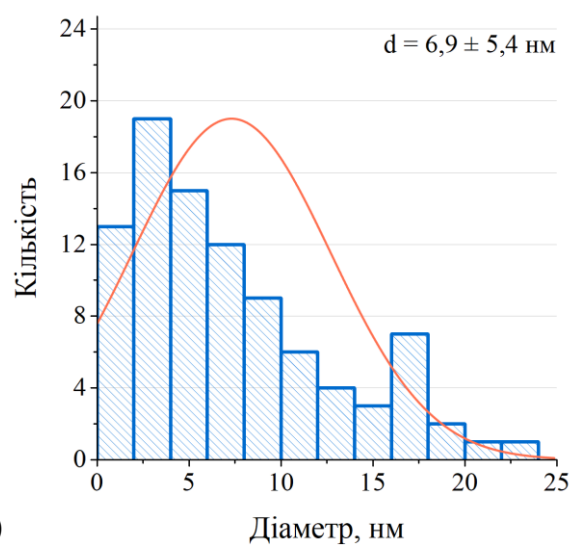
(a)



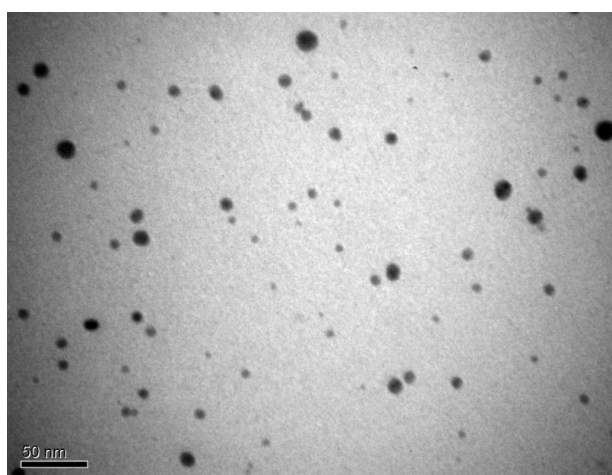
(a')



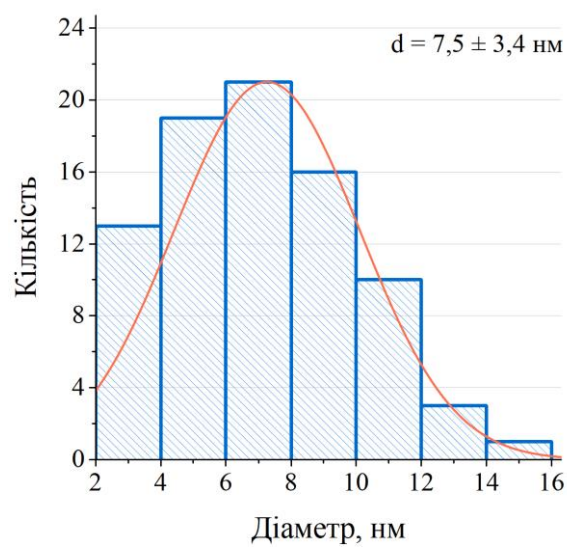
(б)



(б')



(в)



(в')

Рис. 4.10. ТЕМ зображення AgNPs у розчині натрію поліакрилату за  $t = 20$  (а),  $30$  (б),  $50$  °C (в) та гістограми розподілу розмірів AgNPs за відповідних температур (а', б', в' відповідно).  $C_{\text{NaPA}} = 5$  г/л,  $E = 0,9$  В



Встановлено, що за температури 20 °С диспергувальна дія кумулятивних високошвидкісних мікроструминок (вторинний ефект ультразвукової кавітації), які виникають на завершальному етапі сплескування кавітаційних бульбашок, зумовлює рівномірний розподіл зародків  $Ag^0$  в об'ємі розчину, сприяє утворенню нанокластерів срібла та їх подальшому повільному перетворенню в наночастинки. Тому за наявності стабілізатора (натрію поліакрилату) спостерігали синергетичний ефект зазначених факторів (диспергувальної дії та наявності стабілізатора) у створенні стеричних перешкод і, відповідно, енергетичного бар'єру для протидії силам Ван-дер-Ваальса між наночастинками, що утруднювало їх агломерацію (~ 80% наночастинок з розмірами у діапазоні 2...4 нм, рис. 4.10 а та а').

За вищої температури (30 і 50 °С, рис. 4.10) інтенсивність десорбції молекул ПАР (натрію поліакрилату) з поверхні нанокластерів і наночастинок срібла суттєво зростає, а величини реологічних характеристик розчину (в'язкості, густини) зменшуються, що підвищує ймовірність зіткнення нанокластерів і наночастинок в об'ємі розчину.

#### **4.2. Соноелектрохімічний синтез AgNPs у розчині рамноліпиду та рамноліпідного біокомплексу**

Встановлено, що зі збільшенням концентрації рамноліпиду, анодні густини струмів, що тотожно швидкості розчинення срібла, зростають (рис. 4.11 а), що зумовлено швидкістю анодного розчинення металу, яка пропорційна концентрації поверхнево-активної речовини (3.2). У широкому діапазоні концентрацій РЛ поляризаційні криві мають лінійний характер в анодній області, отже відповідають активному анодному розчиненню срібла. Концентрація рамноліпиду в розчинах значно впливає на спектри поглинання. На основі аналізу результатів спектроскопії встановлено, що зі зміною концентрації водного розчину РЛ (рис. 4.11 б) приріст максимумів оптичної густини практично лінійний, що свідчить про стабільність утворення наночастинок срібла.

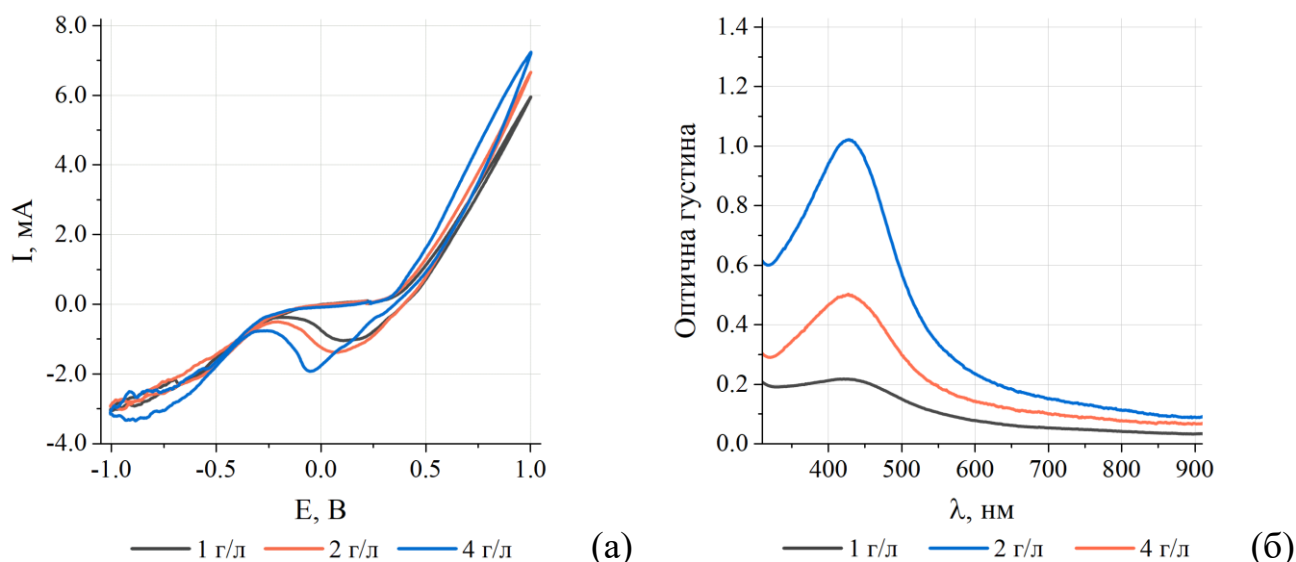


Рис. 4.11. ЦВА срібла в розчині рамноліпиду (а) та зміна оптичної густини розчину AgNPs (б) за різних концентрацій ПАР.  $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 8$ ,  $v = 20\text{ мВ/с}$

З підвищенням температури спостерігається тенденція до збільшення значень анодних густин струмів (рис. 4.12). Проте чіткої лінійної залежності анодних густин струмів відносно температури немає, що зумовлено одночасною дією багатьох факторів, серед яких: збільшення електропровідності, покращення дифузії, послаблення адсорбції молекул РЛ на анодній поверхні.

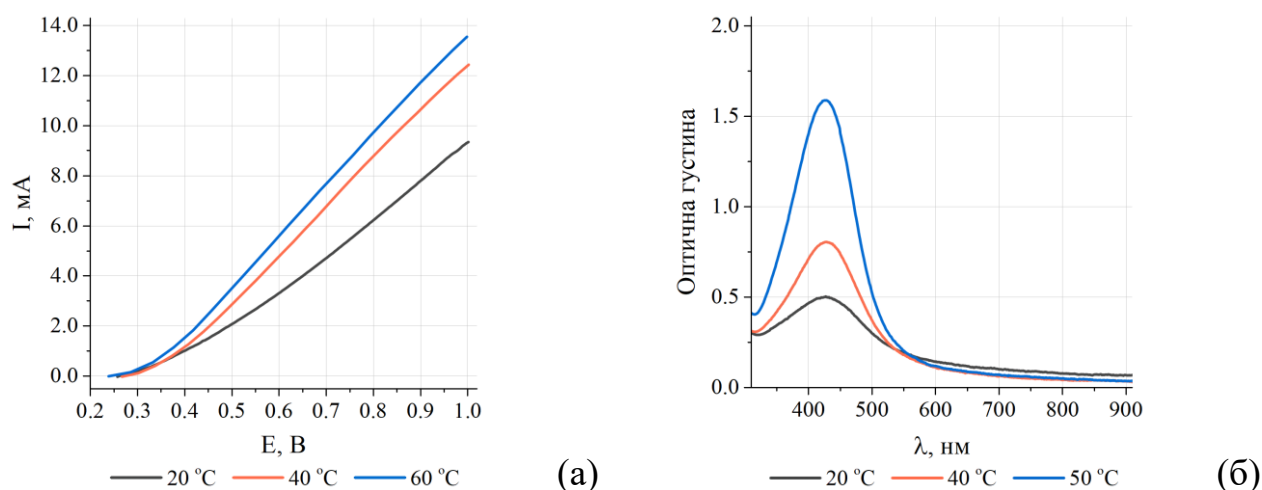
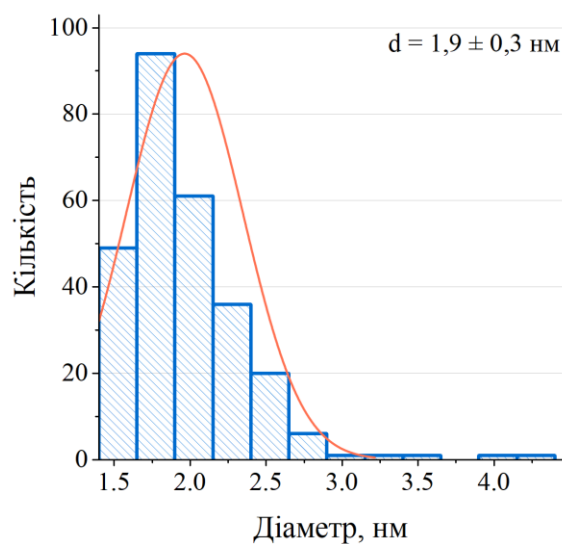
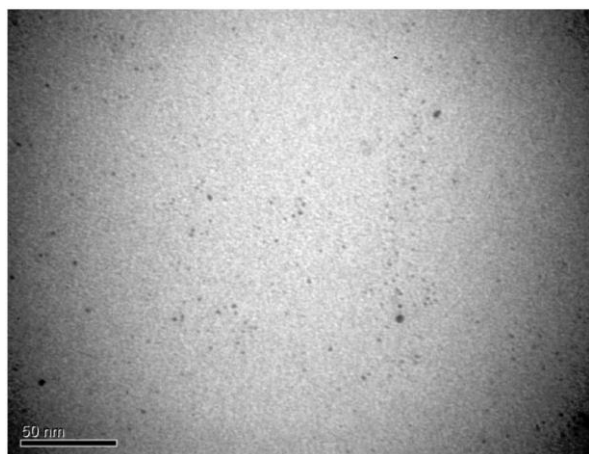
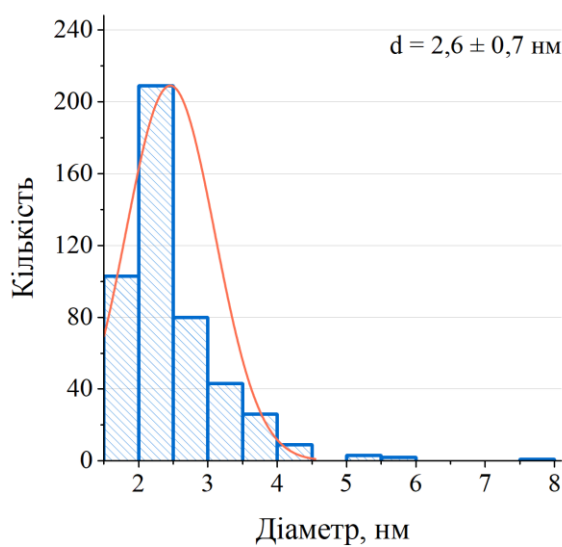
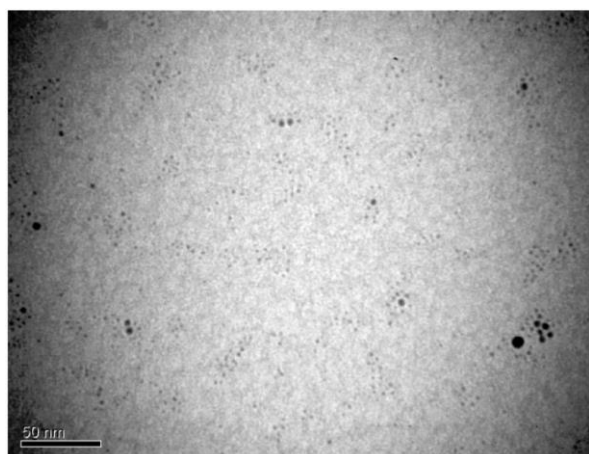


Рис. 4.12. Анодна поляризація срібла в розчині рамноліпиду (а) та зміна оптичної густини розчину AgNPs (б) за різної температури.  $C_{\text{RL}} = 2\text{ г/л}$ ,  $\text{pH} = 8$ ,  $v = 20\text{ мВ/с}$



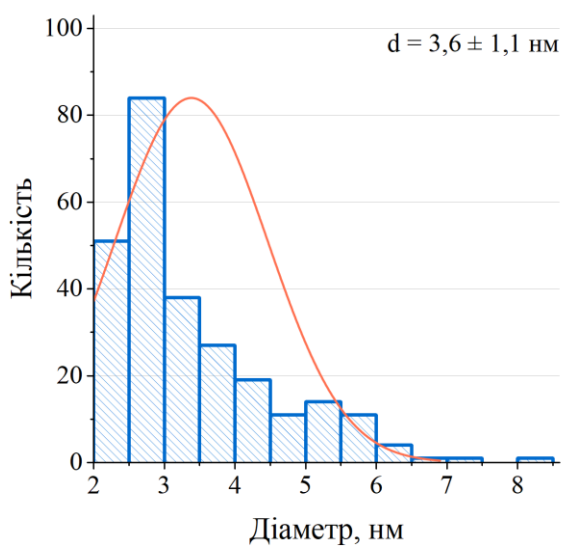
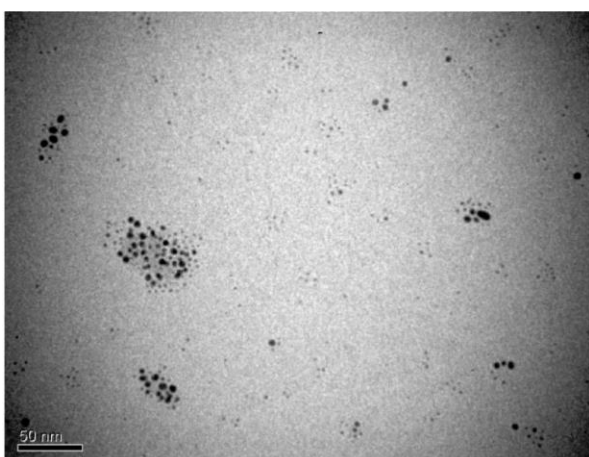
(a)

(a')



(б)

(б')



(в)

(в')

Рис. 4.13. ТЕМ-зображення AgNPs у розчині рамноліпиду за  $t = 20$  (а),  $40$  (б),  $60$  °C (в) та гістограми розподілу розмірів AgNPs за відповідних температур (а', б', в' відповідно).  $C_{RL} = 2.0$  г/л

Аналіз температурної залежності розміру наночастинок під час соноелектрохімічного синтезу виявив, що в діапазоні температур 20...60 °C суттєвого збільшення розмірів чи полідисперсності наночастинок не спостерігається (рис. 4.13). На противагу цьому, для електрохімічного синтезу температура має виражений вплив (рис. 3.13). Застосування ультразвуку забезпечує швидше протікання реакцій відновлення срібла, що сприяє майже повному відновленню іонів  $[AgRL]^+$  під час катодної фази циклічної вольтамперометрії, фокусуючись на процесі нуклеації та перешкоджаючи значному зростанню розмірів наночастинок срібла.

Вибір рамноліпідного біокомплексу для стабілізації наночастинок срібла впливає з розвитку концепції застосування рамноліпідів у цій ролі. РБК представляє собою «покращену» форму рамноліпідів, яка, крім основних чистих рамноліпідів, включає додаткові біологічно активні компоненти. Ці компоненти можуть бути як природньо синтезованими тими ж мікроорганізмами, так і інтродукованими ззовні. Завдяки цьому комплексному підходу, рамноліпідний біокомплекс забезпечує не тільки унікальні властивості рамноліпідів, але й можливість їх модифікації за потреби, що може сприяти підвищенню ефективності зниження поверхневого натягу, покращенню стабілізації наночастинок, а також збільшенню біодеградабельності та біосумісності [159].

У широкому діапазоні концентрацій РБК поляризаційні криві мають лінійний характер в анодній області, отже відповідають активному анодному розчиненню срібла (рис. 4.14, а). Концентрація РБК в розчинах значно впливає на спектри поглинання. Проаналізувавши результати спектроскопії встановлено, що зі зміною концентрації водного розчину РБК (рис. 4.14 б) приріст максимумів практично лінійний, що свідчить про стабільність утворення AgNPs.



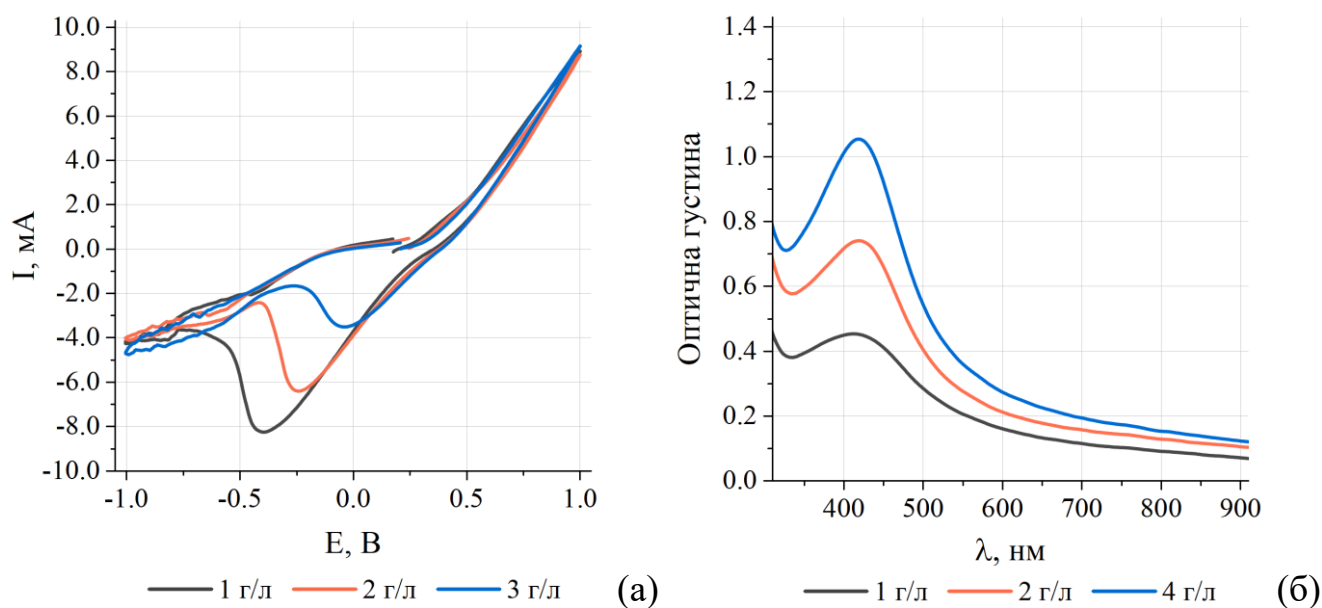


Рис. 4.14. ЦВА срібла в розчині рамноліпідного біокомплексу (а) та зміна оптичної густини розчину AgNPs (б) за різних концентрацій ПАР.  
 $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 8$ ,  $v = 20\text{ мВ/с}$

З підвищенням температури спостерігається тенденція до збільшення значень анодних струмів (рис. 4.15, а) та, як наслідок, концентрації AgNPs (рис. 4.15 б).

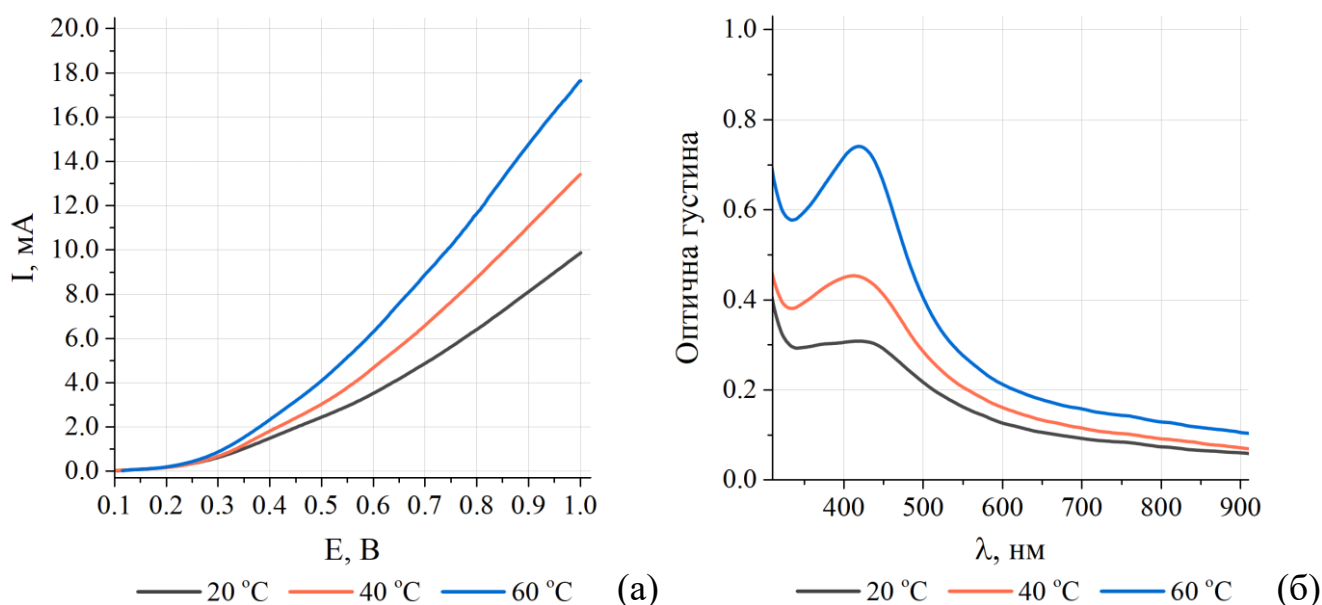


Рис. 4.15. Анодна поляризація срібла в розчині рамноліпідного біокомплексу (а) та зміна оптичної густини розчину AgNPs (б) за різної температури.

$$C_{\text{RBC}} = 2\text{ г/л}, \text{pH} = 8, v = 20\text{ мВ/с}$$

Спостерігається стабільність характеру циклічних вольтамперограм впродовж 15 циклів (рис. 4.16 а) та постійне лінійне зростання максимуму абсорбції спектрів поглинання розчинів AgNPs, стабілізованих рамноліпідним біокомплексом (рис. 4.16 б), з підвищенням часу електролізу: з 5 до 10 хвилин на 0,185 відносних одиниць, з 10 до 15 хвилин на 0,275 відносних одиниць, і з 15 до 25 хвилин на 0,411 відносних одиниць. Це підтверджує стабільне утворення наночастинок срібла через анодне розчинення металу та катодне сонохімічне відновлення радикалами, забезпечуючи незмінність умов реакції та однорідність процесу синтезу.

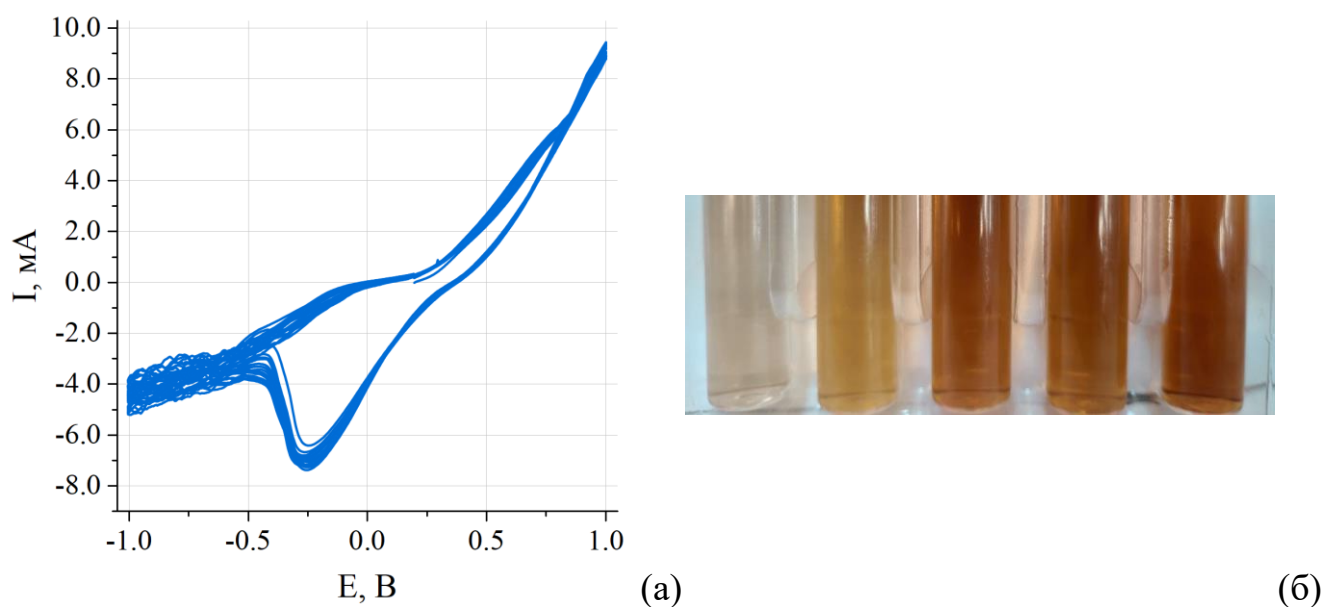


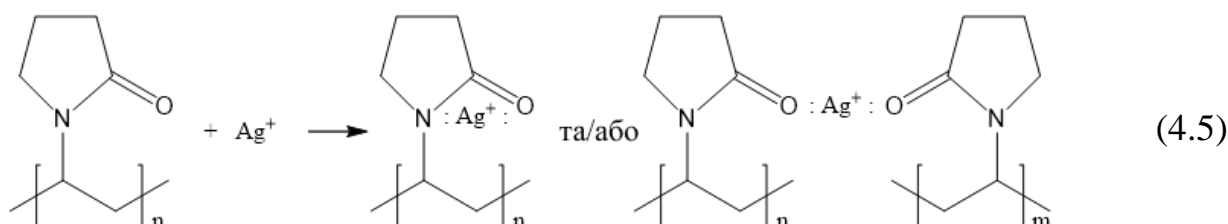
Рис. 4.16. 15 циклів ЦВА срібла у розчині рамноліпідного біокомплексу за  $v = 20$  мВ/с (а) та фотографії одержаного розчину AgNPs за різної тривалості синтезу.  $C_{RBC} = 2$  г/л,  $t = 20$  °С,  $pH = 8$

### 4.3. Соноелектрохімічний синтез AgNPs у розчині полівінілпіролідону

Полівінілпіролідон – синтетичний полімер, було використано як стабілізатор, що здатен забезпечувати високу стабільність, контроль над розміром і формою наночастинок, а також здатен запобігти їх агломерації завдяки ефективній адсорбції на їх поверхні [160]. В контрасті з натрієм поліакрилатом,

який забезпечує стабілізацію за рахунок електростатичного відштовхування і має обмеження щодо розчинності в органічних розчинниках, ПВП пропонує більш широкі можливості застосування завдяки своїй універсальності і сумісності з різними середовищами.

Електродонорні атоми O та N фрагмента піролідону полімерної молекули PVP можуть утворювати зв'язки з йонами  $\text{Ag}^+$  за донорно-акцепторним механізмом:  $\text{O}:\text{Ag}^+$  та/або  $\text{N}:\text{Ag}^+$ . Тому в розчинах PVP утворюються комплекси з бідентатним лігандом із такими варіантами локалізації  $\text{Ag}^+$  у полімерному ланцюгу (4.5).



Незалежно від методу синтезу AgNPs у розчинах PVP – хімічного чи електрохімічного на катодній поверхні, утворені внаслідок відновлення атоми  $\text{Ag}^0$  об'єднуються у нанокластери (AgNCLs) та AgNPs за схемою  $[\text{Ag}_n^0\text{PVP}]_{\text{solution}} \rightarrow \text{AgNCLs} \rightarrow \text{AgNPs}$ . Останні стабілізуються за рахунок донорно-акцепторного зв'язування з атомами argentum  $\text{O}:\text{Ag}^0$  та/або  $\text{N}:\text{Ag}^0$  з утворенням поверхневих комплексів. Стабілізації сприяє також стеричний фактор, зумовлений полімерним ланцюгом молекули PVP.

### 4.3.1. Анодна поведінка срібла у розчинах полівінілпіролідону

#### Вплив концентрації.

Встановлено, що зі збільшенням концентрації полівінілпіролідону в робочому розчині спостерігається зниження анодних струмів (рис. 4.17 а), що, насамперед, зумовлено підвищенням в'язкості розчину (рис. 4.17 б). Зменшення струмів також може бути пояснено формуванням комплексу між PVP та іонами срібла  $[\text{Ag}_n\text{PVP}]_n^+$  у двох станах: адсорбованому та розчиненому, де міжмолекулярне та внутрішньомолекулярне зшивання призводить до збільшення розмірів комплексу з підвищенням концентрації PVP. Це, в свою чергу, впливає

на зменшення рухливості таких комплексів, що уповільнює дифузію в прианодній зоні та впливає на кінетику електрохімічних процесів.

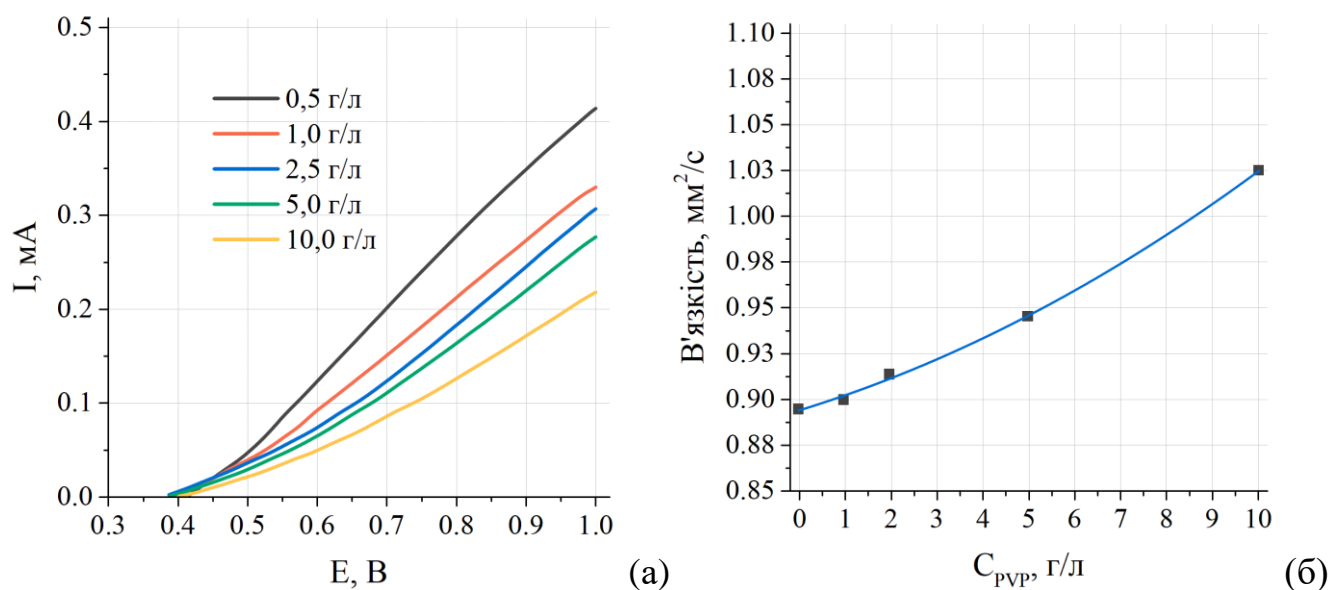


Рис. 4.17. Анодна поляризація срібла в розчині полівінілпіролідну за різних концентрацій за  $v = 20$  мВ/с (а) та залежність в'язкості розчину від концентрації PVP (б).  $t = 20$  °С, рН = 8

### Вплив температури.

Швидкість анодного розчинення срібла в розчинах PVP прогнозовано зростає з підвищенням температури (рис. 4.18). Притім приріст анодних струмів на кожні 10 °С, окрім інтервалу 30...40 °С, дорівнює приблизно 20 %, що свідчить про переважаючий дифузійний характер перебігу анодного розчинення. Дифузійний характер підтверджує також значення ефективної енергії активації ( $E_A = 15,8$  кДж/моль), що розраховане з нахилу прямих, одержаних в Арреніусових координатах ( $\ln I - 1/T$ ) з поляризаційних кривих за формулою (3.4).

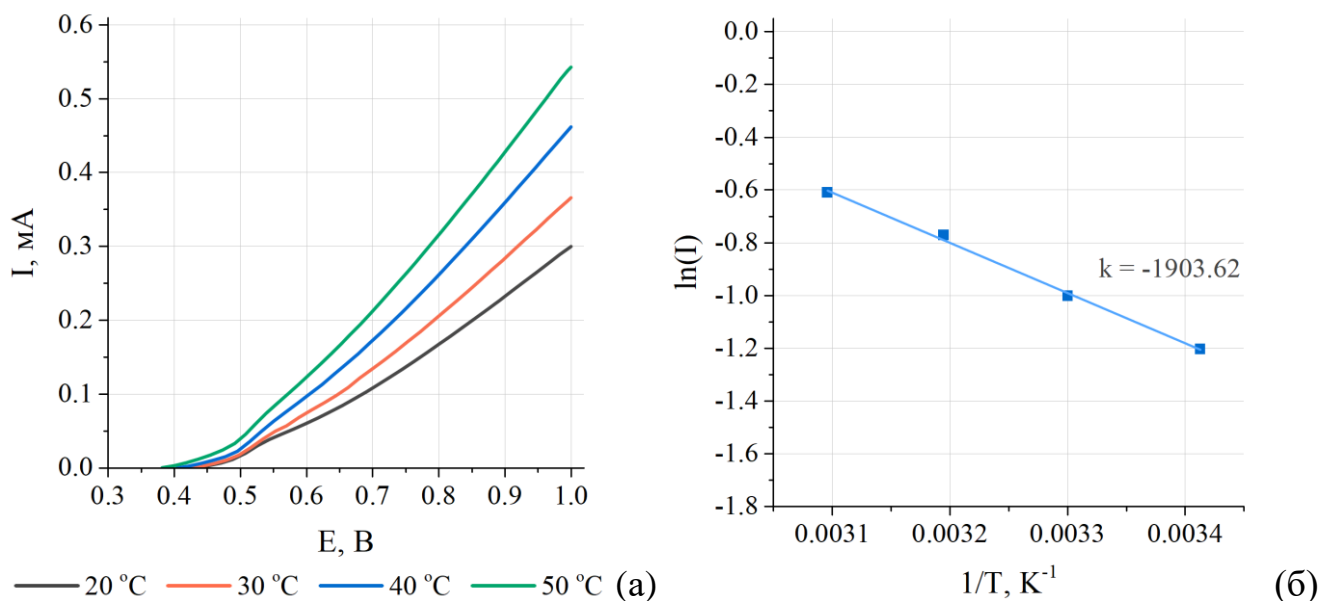


Рис. 4.18. Анодна поляризація срібла в розчині полівінілпіролідону за різної температури (а) та залежність логарифму величини струму від зворотної температури за  $E = 1,0$  В (б).  $C_{PVP} = 5$  г/л,  $pH = 8$ ,  $v = 20$  мВ/с

Продемонстровано, що значення анодних струмів мало змінюється в часі (рис. 4.19), що свідчить про стабільність процесів за тривалого електролізу у розчинах полівінілпіролідону.

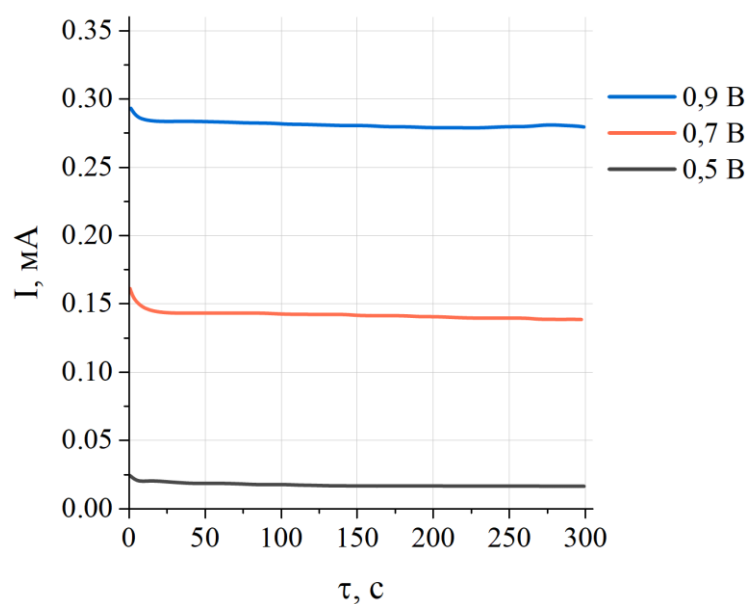


Рис. 4.19. Хроноаперометрія срібла у розчині натрію поліакрилату за різного потенціалу.  $C_{PVP} = 5$  г/л,  $t = 20$  °С,  $pH = 8$ ,  $v = 20$  мВ/с

Отже, анодне розчинення срібла в розчинах полівінілпіролідону в діапазоні концентрацій ПАР 0,5...10 г/л і температури 20 °С за  $E = 1$  В відбувається за катодних густин струму 25...50 мА/см<sup>2</sup> (2.5...5.0 А/дм<sup>2</sup>). Це тотожно розчиненню 10...20 г срібла за 1 А·год електричного струму за анодної площі 1 дм<sup>2</sup>. Зважаючи на достатньо великі значення густин струму активного анодного розчинення, можна розглядати систему з застосуванням PVP як технологічну в аспекті електрохімічного синтезу комплексів  $[Ag_nPVP]_n^+$  прекурсорів одержання стабілізованих наночастинок срібла.

#### 4.3.2. Соноелектрохімічний синтез AgNPs у розчинах ПВП за нестационарного електролізу

Встановлено, що соноелектрохімічний синтез AgNPs у розчині полівінілпіролідону в ультразвуковому полі сприяє збільшенню значень катодних струмів (рис. 4.20). Відтак швидкість процесу анодного розчинення срібла є на 30% більшою порівняно з електрохімічним синтезом без дії ультразвуку.

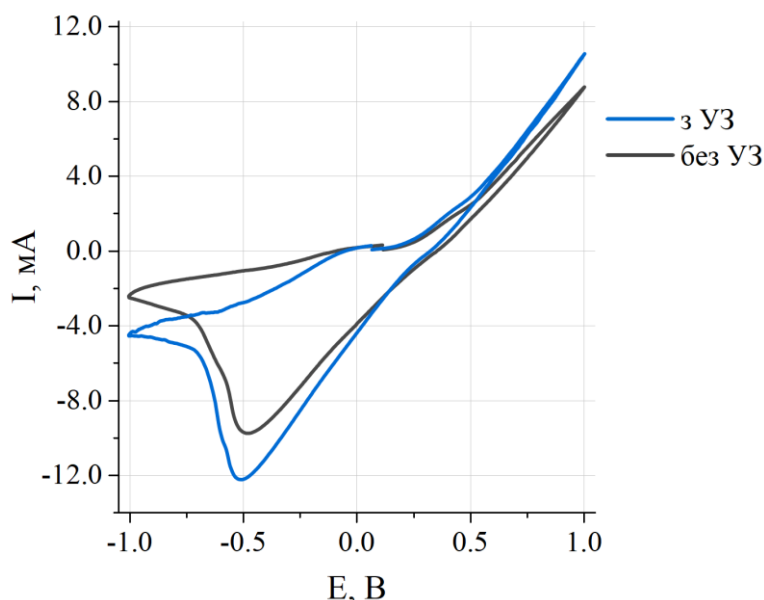


Рис. 4.20. ЦВА окисно-відновних процесів срібла у розчині полівінілпіролідону в УЗ полі та без нього.  $C_{PVP} = 2$  г/л,  $t = 20$  °С,  $pH = 8$ ,  $v = 20$  мВ/с

Продемонстровано, що зі збільшенням концентрації PVP значення анодних струмів спадають, що також було показано у розділі 4.3.1. Так, в діапазоні концентрації 1...4 г/л (рис. 4.21) така закономірність підтверджується.

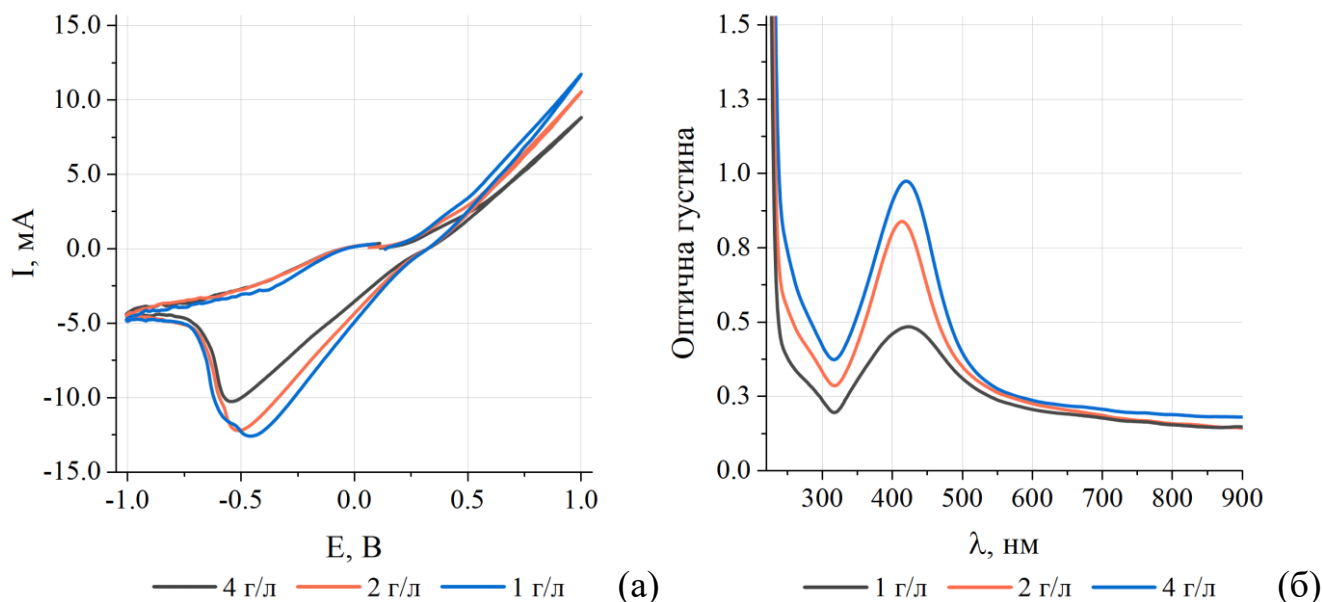


Рис. 4.21. ЦВА срібла в розчині полівінілпіролідону (а) та зміна оптичної густини розчину AgNPs (б) за різних концентрацій ПАР.

$$t = 20 \text{ }^\circ\text{C}, \text{ pH} = 8, v = 20 \text{ мВ/с}$$

Збільшення в'язкості з підвищенням концентрації полівінілпіролідону спричиняє часткове блокування анодної поверхні та ускладнення дифузійних процесів у приелектродному шарі. Проте високі концентрації стабілізатора в розчині, як відомо з літератури, сприяють формуванню малих за розміром наночастинок. Тому фактор концентрації ПАР часто застосовують як фактор керування розмірами AgNPs. У подальших дослідках ми використовували  $C_{\text{PVP}} = 2 \text{ г/л}$ .

У розчинах PVP приріст значень струмів в інтервалі 20...60 °C становить 10..15 mA та вказує на дифузійний характер процесів (рис. 4.22).

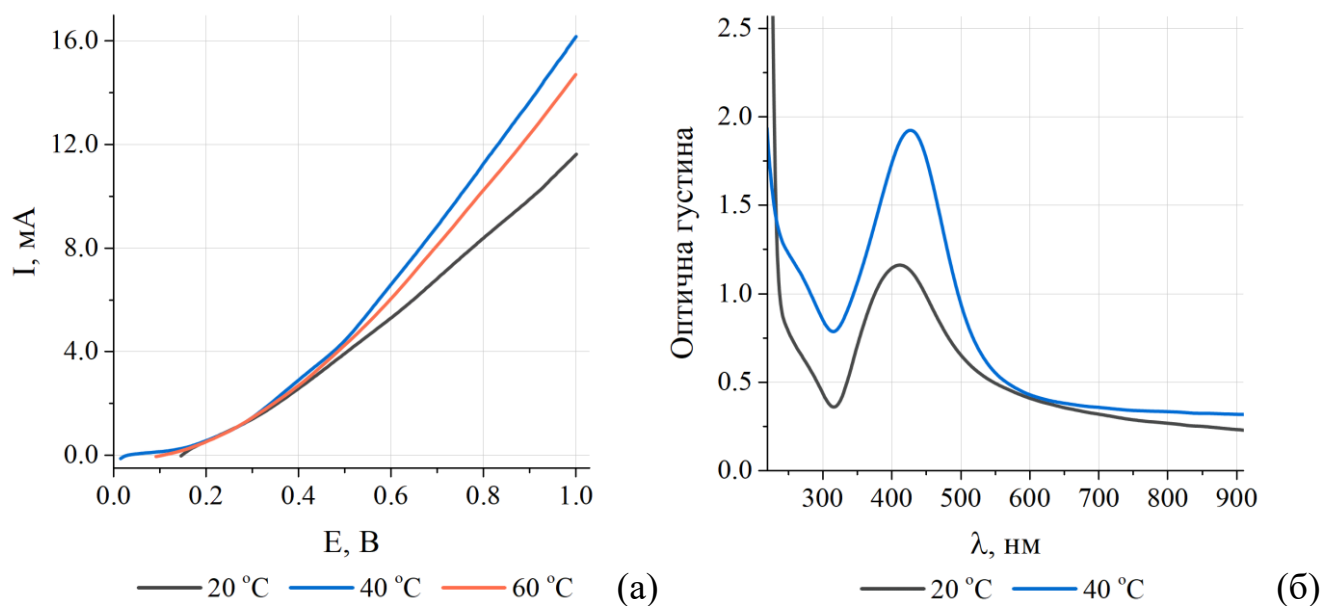


Рис. 4.22. Анодна поляризація срібла в розчині полівінілпіролідону (а) та зміна оптичної густини розчину AgNPs (б) за різної температури.

$$C_{\text{PVP}} = 2 \text{ г/л}, \text{ рН} = 8, \nu = 20 \text{ мВ/с}$$

Приріст величини абсорбції розчинів наночастинок срібла, стабілізованих полівінілпіролідом (рис. 4.23 а), за збільшення тривалості електролізу від 5 до 10 хв. становить 1,155 відн. од., від 10 до 15 хв. – 1,380 відн. од., від 15 до 20 хв. – 2,113 відн. од., тобто є постійним упродовж синтезу, що забезпечує стаціонарний процес електролізу.

Встановлено, що процес соноелектрохімічного синтезу AgNPs у розчині PVP є стабільним в часі. Про це свідчить відсутність зміщення піку максимуму поглинання ( $\lambda_{\text{max}} \approx 415 \text{ нм}$ ) та відтворюваність кривих циклічної вольтамперометрії впродовж 15 циклів (рис. 4.23 б).



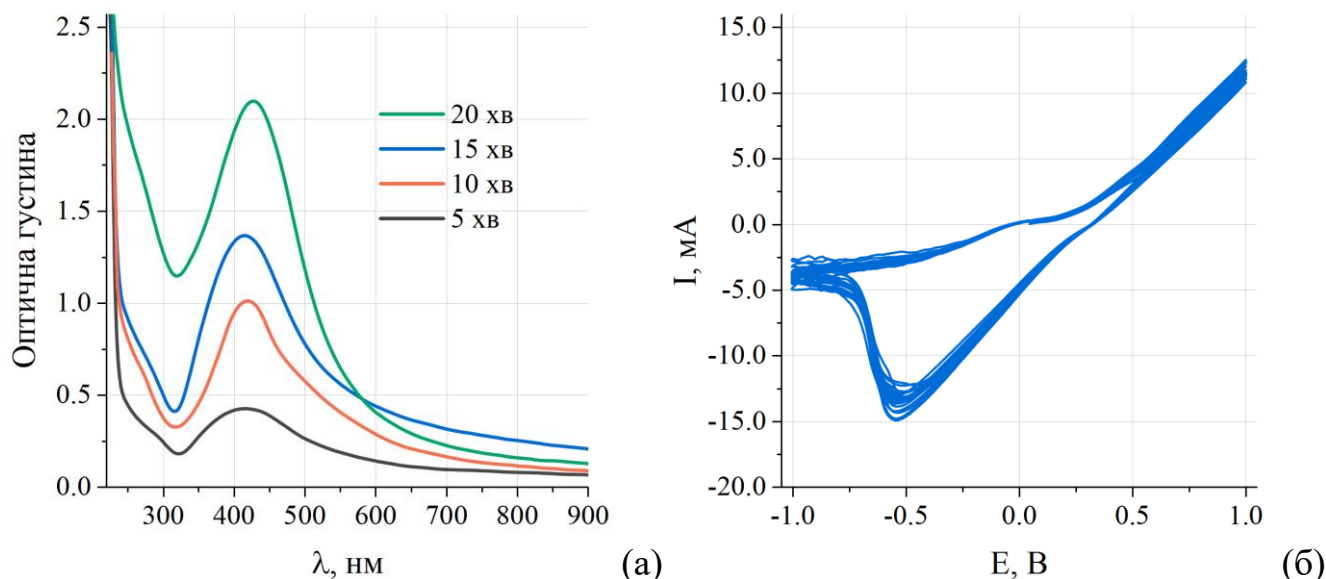


Рис. 4.23. Спектральні залежності оптичного поглинання AgNPs, синтезованих в УЗ полі (а) та 15 циклів ЦВА срібла у розчині полівінілпіролідону (б).

$$C_{\text{PVP}} = 2 \text{ г/л}, t = 20 \text{ }^\circ\text{C}, \text{pH} = 8, v = 20 \text{ мВ/с}$$

#### 4.4. Антибактеріальна активність синтезованих наночастинок срібла

Дослідження антибактеріальної активності проти грам-позитивних бактерій *Staphylococcus aureus* ATCC № 25923 (Золотистий стафілокок) та грам-негативних бактерій *Escherichia coli* ATCC № 25922 (Кишкова паличка), а також фунгіцидної активності проти *Candida albicans* ATCC 885-653, для колоїдних розчинів наночастинок срібла, стабілізованих за допомогою: 1) розчину натрію поліакрилату; 2) розчину рамноліпідного біокомплексу; 3) розчину рамноліпиду, представлені у таблицях 4.1-4.4.

Таблиця 4.1

Антибактеріальна активність синтезованих соноелектрохімічним методом колоїдних розчинів AgNPs, стабілізованих розчином NaPA.  $C_{NaPA} = 5$  г/л,  $t = 20$  °С

Штам мікроорганізмів	Тривалість експозиції, год.	Чисельність мікроорганізмів, КУО/см <sup>3</sup>	Дезінфекційна дія
<i>S. aureus</i> ATCC 25923	1	150	–
	6	не виявлено	+
	18	не виявлено	+
	48	не виявлено	+
<i>E. coli</i> ATCC 25922	1	не виявлено	+
	6	не виявлено	+
	18	не виявлено	+
	48	не виявлено	+
<i>Candida albicans</i> ATCC 885-653	1	не виявлено	+
	6	не виявлено	+
	18	не виявлено	+
	48	не виявлено	+

КУО – колонієутворюючі одиниці;

(+) – виражена антибактеріальна (дезінфекційна) дія (ріст мікроорганізмів відсутній);

(–) – відсутність антимікробної (дезінфекційної) дії (наявний ріст мікроорганізмів).

Таблиця 4.2

Антибактеріальна активність синтезованих соноелектрохімічним методом за колоїдних розчинів AgNPs, стабілізованих розчином NaPA.  $C_{\text{NaPA}} = 5 \text{ г/л}$ ,  $t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$

Штам мікроорганізмів	Тривалість експозиції, год.	Чисельність мікроорганізмів, КУО/см <sup>3</sup>	Дезінфекційна дія
<i>S. aureus</i> ATCC 25923	1	180	–
	6	3	–
	18	не виявлено	+
	48	не виявлено	+
<i>E. coli</i> ATCC 25922	1	40	–
	6	9	–
	18	не виявлено	+
	48	не виявлено	+
<i>Candida albicans</i> ATCC 885-653	1	не виявлено	+
	6	не виявлено	+
	18	не виявлено	+
	48	не виявлено	+

Антибактеріальна (дезінфекційна) дія колоїдних розчинів AgNP, синтезованих соноелектрохімічним методом при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  є абсолютною для штамів *Escherichia coli* ATCC 25922 та *Candida albicans* ATCC 885-653 (рис. 4.24).

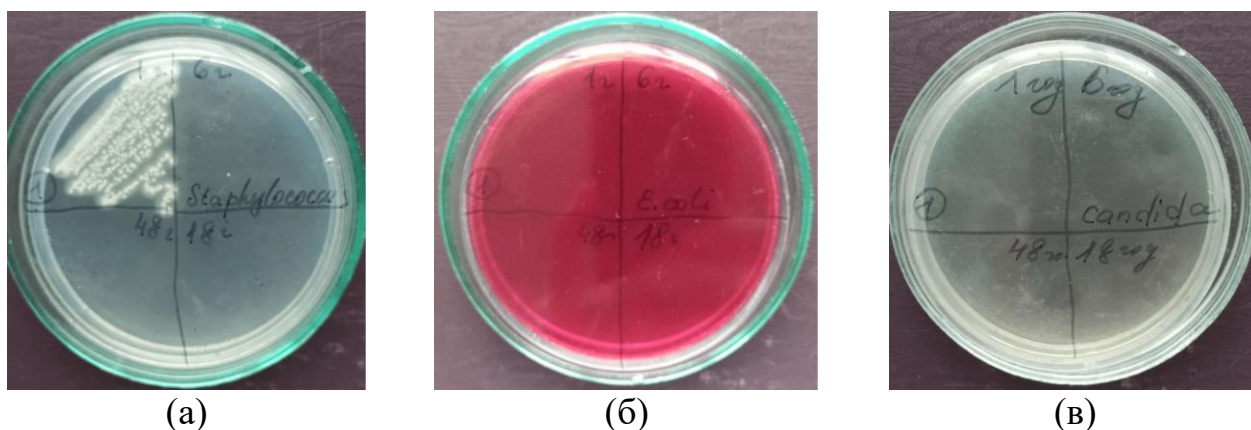


Рис. 4.24. Антибактеріальна та фунгіцидна активність колоїдних розчинів AgNPs, синтезованих соноелектрохімічним методом стабілізованих розчином NaPA, щодо: (а) – *S. aureus*; (б) – *E. coli*; (в) – *Candida albicans*.  $C_{\text{NaPA}} = 5 \text{ г/л}$ ,  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Антибактеріальна активність колоїдних розчинів AgNPs, синтезованих соноелектрохімічним методом, за температури  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  є менш вираженою і є абсолютною лише для *Candida albicans* ATCC 885-653 (рис. 4.25). Нижчий рівень інактивації штамів мікроорганізмів *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 та *Escherichia coli* ATCC 25922 колоїдними розчинами AgNPs, синтезованих за  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , може бути спричинений більшим вмістом AgNPs із більшими розмірами (рис. 4.10 в та в'), порівняно із вмістом таких частинок у розчинах, синтезованих за  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 4.10 а та а').

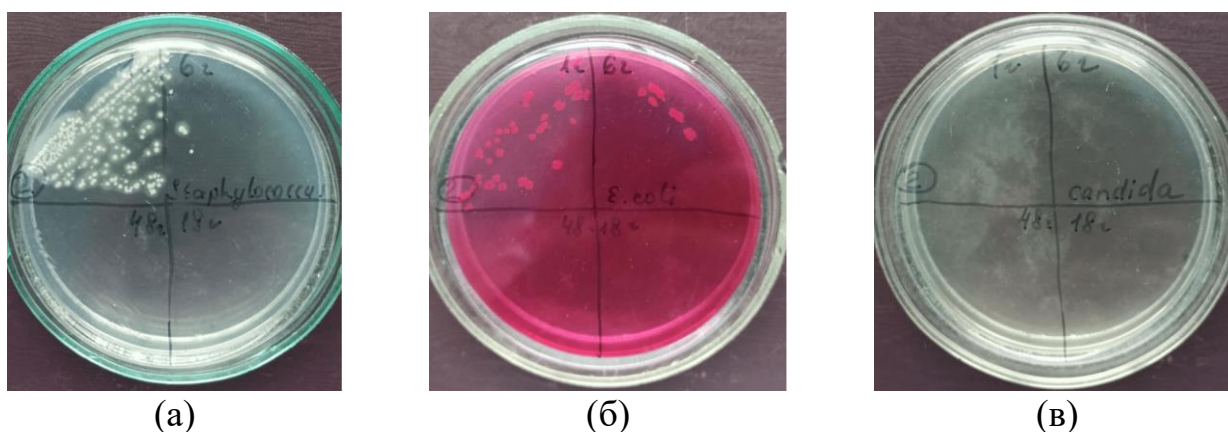


Рис. 4.25. Антибактеріальна активність колоїдних розчинів AgNPs, синтезованих соноелектрохімічним методом стабілізованих розчином NaPA, щодо: (а) – *S. aureus*; (б) – *E. coli*; (в) – *Candida albicans*.  $C_{\text{NaPA}} = 5 \text{ г/л}$ ,  $t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$

Отже, збільшення розміру AgNPs ускладнює їх фіксацію на клітинних мембранах і, відповідно, це призводить до зменшення антимікробної активності синтезованих розчинів AgNPs.

Таблиця 4.3

Антибактеріальні та фунгіцидні властивості синтезованих соноелектрохімічним методом колоїдних розчинів наночастинок срібла, стабілізованих розчином РБК.  $C_{RBC} = 2$  г/л,  $t = 20$  °С

Вид бактерій	Тривалість експозиції, год.	Кількість КУО/см <sup>3</sup>	Бактерицидна дія
<i>S. aureus</i> ATCC 25923 (F-49)	1	250	–
	6	80	–
	18	не виявлено	+
	48	не виявлено	+
<i>E. coli</i> ATCC 25922 (F-50)	1	60	–
	6	не виявлено	+
	18	не виявлено	+
	48	не виявлено	+
<i>Candida albicans</i> ATCC 885-653	1	80	–
	6	50	–
	18	10	–
	48	не виявлено	+

Таблиця 4.4

Антибактеріальні та фунгіцидні властивості синтезованих соноелектрохімічним методом колоїдних розчинів наночастинок срібла, стабілізованих розчином РЛ.  $C_{RL} = 2$  г/л,  $t = 20$  °С

Вид бактерій	Тривалість експозиції, год.	Кількість КУО/см <sup>3</sup>	Бактерицидна дія
<i>S. aureus</i> ATCC 25923 (F-49)	1	230	–
	6	60	–
	18	не виявлено	+
	48	не виявлено	+
<i>E. coli</i> ATCC 25922 (F-50)	1	110	–
	6	не виявлено	+
	18	не виявлено	+
	48	не виявлено	+
<i>Candida albicans</i> ATCC 885-653	1	70	–
	6	30	–
	18	5	–
	48	не виявлено	+

Встановлено, що розчини AgNPs, стабілізовані розчином рамноліпідного біокомплексу, виявляють вищу бактерицидну дію (~ у 2 рази), порівняно із розчинами AgNPs, стабілізованих розчином рамноліпиду, щодо грам-негативного виду бактерій – *Escherichia coli* ATCC № 25922. У свою чергу, швидкість інактивації грам-позитивного виду бактерій *Staphylococcus aureus* ATCC № 25923 розчинами AgNPs, стабілізованими розчином рамноліпиду, є в 1,3 рази більшою, ніж за використання розчинів AgNPs, стабілізованих розчином рамноліпідного біокомплексу. Фунгіцидна дія розчинів AgNPs, стабілізованих розчином рамноліпиду, щодо *Candida albicans* ATCC 885-653 є удвічі більшою, ніж розчинів AgNPs, стабілізованих розчином рамноліпідного біокомплексу.

Наведено світлини чашок Петрі (рис. 4.26), що ілюструють антибактеріальні та фунгіцидні властивості розчинів AgNPs, стабілізованих розчином рамноліпідного біокомплексу.

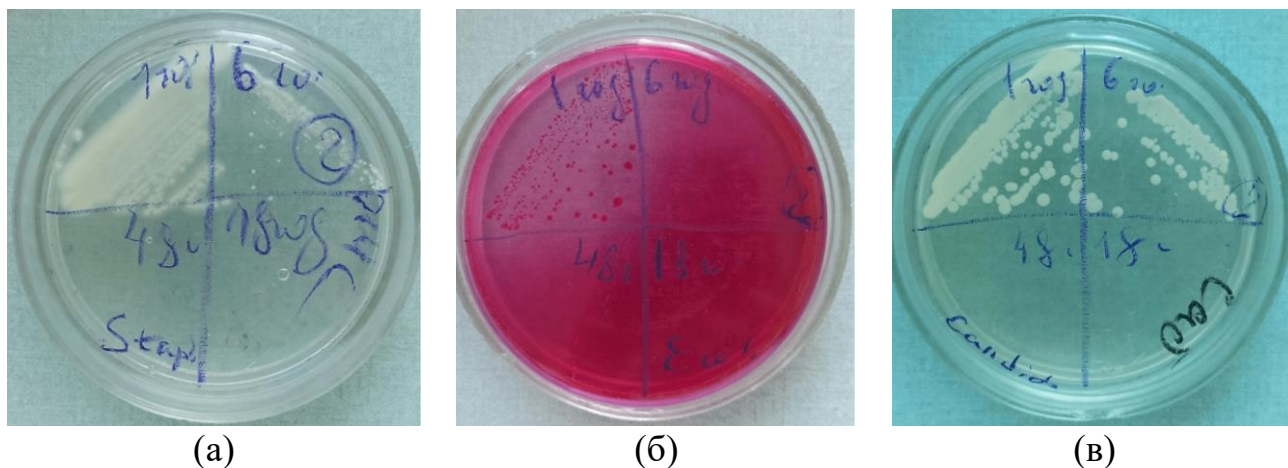


Рис. 4.26. Антибактеріальна активність колоїдних розчинів AgNPs, синтезованих соноелектрохімічним методом за  $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  і стабілізованих розчином RBC, щодо:

(а) – *S. aureus*; (б) – *E. coli*; (в) – *Candida albicans*.  $C_{\text{RBC}} = 2\text{ г/л}$ ,  $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

На (рис. 4.27) наведено світлини чашок Петрі, що ілюструють антибактеріальні та фунгіцидні властивості розчинів AgNPs, стабілізованих розчином рамноліпиду.

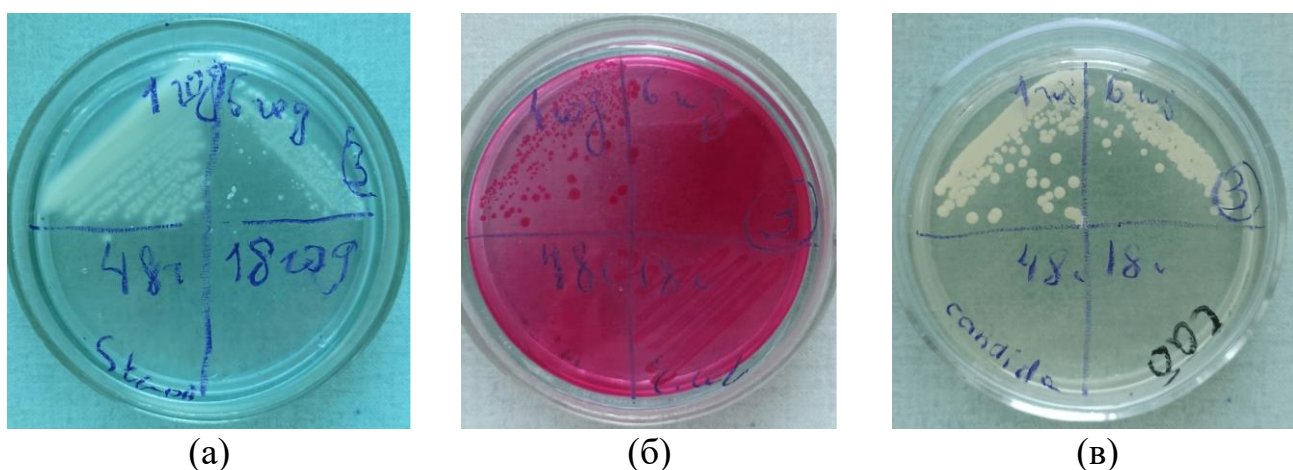


Рис. 4.27. Антибактеріальна активність колоїдних розчинів AgNPs, синтезованих соноелектрохімічним методом за температури  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  і стабілізованих розчином RL, щодо: (а) – *S. aureus*; (б) – *E. coli*; (в) – *Candida albicans*.  $C_{\text{RL}} = 2\text{ г/л}$ ,  $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

#### 4.5. Висновки до розділу

У четвертому розділі дисертації здійснено глибоке дослідження наукових та технологічних аспектів соноелектрохімічного синтезу наночастинок срібла, стабілізованих рамноїпідом, рамноліпідним біокомплексом, натрієм поліакрилатом та полівінлпіролідом за використання розчинних анодів. На підставі виконаних досліджень можна сформулювати такі головні висновки:

1. За соноелектрохімічного синтезу в розчинах досліджуваних стабілізаторів утворюються сферичні наночастинки срібла (про що свідчать TEM зображення та значення максимуму оптичної густини при застосуванні NaPA  $\lambda_{\max} = 500$  нм, RL та RBC  $\lambda_{\max} = 430$  та  $420$  нм відповідно, PVP  $\lambda_{\max} = 420$  нм).

2. Синтезовані розчини наносрібла є стабільними протягом тривалого зберігання.

3. Розміри отриманих AgNPs знаходяться в діапазоні 2...25 нм (середній розмір  $\approx 4,7$  нм).

4. 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.

5. Швидкість синтезу AgNPs збільшується із збільшенням температури розчину та концентрації досліджуваних стабілізаторів.

6. Швидкість соноелектрохімічного анодного розчинення срібла є у близько 1,5 рази вищою у порівнянні з електрохімічним. Про це свідчить енергія активації, розрахована для процесу анодного розчинення срібла в ході соноелектрохімічного синтезу (для NaPA  $E_A = 11,2$  кДж/моль, для RL  $E_A = 8,9$  кДж/моль), яка є у 1,5 рази нижчою в порівнянні з енергією активації, визначеною для електрохімічного розчинення срібла за схожих умов (для NaPA  $E_A = 18,8$  кДж/моль, для RL  $E_A = 16,4$  кДж/моль).

7. Кінетичні параметри процесу визначають розмір отриманих наночастинок срібла. Зі збільшенням температури спостерігається тенденція до збільшення середнього розміру AgNPs, а збільшення концентрації досліджуваних



стабілізаторів призводить до зменшення розміру AgNPs. Ці параметри є основними в запропонованому соноелектрохімічному способі синтезу.

8. Синтезовані наночастинки срібла виявляють виражену антимікробну дію проти штамів *Staphylococcus aureus* (Золотистий стафілокок), *Escherichia coli* (Кишкова паличка) та фунгіцидну дію проти грибка *Candida albicans*, які класифікуються як основні збудники нозокоміальних інфекцій. Колоїдні розчини наносрібла здатні ефективно інгібувати ріст зазначених мікроорганізмів.

**Основні матеріали розділу опубліковані у таких статтях:**

1. Shepida, M. V., Sozanskyi, M. A., Sukhatskiy, Yu. V., Mazur, A. S., & Kuntiyi, O. I. (2021). Sonoelectrochemical synthesis of silver nanoparticles in polyvinylpyrrolidone solutions. *Chemistry, Technology and Application of Substances*, 4(1), 82–87. <https://doi.org/10.23939/ctas2021.01.082>

2. O. Kuntiyi, M. Shepida, M. Sozanskyi, Y. Sukhatskiy, A. Mazur, A. Kytsya, & L. Bazylyak. (2021). Sonoelectrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles in Sodium Polyacrylate Solution. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 11(4), 12202–12214. <https://doi.org/10.33263/BRIAC114.1220212214>

3. Mariana Shepida, Orest Kuntiyi, Martyn Sozanskyi, Yuriy Sukhatskiy (2021). Sonoelectrochemical Synthesis of Antibacterial Active Silver Nanoparticles in Rhamnolipid Solution. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021, 9. <https://doi.org/10.1155/2021/7754523>

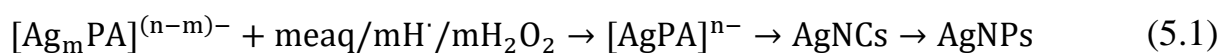
## РОЗДІЛ 5. МІКРОПЛАЗМОВИЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА

Аналіз джерел літератури підкреслив, що з огляду на сучасні екологічні вимоги до синтезу наночастинок срібла мікроплазмові методи є перспективними, в першу чергу, через їх швидкість. Відтак, метою даного розділу є аналіз закономірностей формування AgNPs контрольованим мікроплазмовим синтезом у розчині стабілізатора – натрію поліакрилату. Це охоплює дослідження специфіки впливу мікроплазмового розряду на процеси формування наночастинок, а також визначення оптимальних технологічних параметрів синтезу, що безпосередньо впливають на морфологічні характеристики наночастинок.

У розділі акцентовано увагу на аналізі залежності розмірів наночастинок срібла та кінетики їх формування від параметрів синтезу. Окрема увага приділена оцінці антибактеріальної ефективності отриманих колоїдних розчинів наночастинок срібла, що має ключове значення для подальших застосувань у медичній та біотехнологічній сферах.

### 5.1. Мікроплазмовий синтез AgNPs у розчинах натрію поліакрилату

За  $pH > 7$ , як вже було зазначено у попередніх розділах, структурні одиниці поліакрилату  $(-CH_2-CH-COOH)_n$  перетворюються в аніонну форму  $(-CH_2-CH-COO^-)_n$ , сприяючи формуванню розчинних комплексів з катіонами  $Ag^+$  –  $[Ag_mPA]^{(n-m)-}$  [161]. Під дією мікроплазмового тліючого розряду  $Ag(I)$  відновлюється до  $Ag(0)$  за участю гідратованих електронів і генерованих радикалів, що веде до формування стабілізованих нанокластерів та наночастинок (5.1). Стабілізація ж відбувається за рахунок утворення поверхневих комплексів між аніонними групами поліакрилату та атомами срібла, формуючи захисний полімерний шар [39].



Дослідження демонструє, що застосування мікроплазмового тліючого розряду індукує формування колоїдних розчинів, характеризованих спектральним піком

поглинання на довжині хвилі 410 нм (рис. 5.1 а, б, в). Аналіз спектрів показує, що положення максимуму поглинання при 410 нм залишається стабільним у широкому діапазоні концентрацій  $\text{AgNO}_3$ . Також продемонстровано стабільний, практично лінійний приріст оптичної густини в часі (5.1 г). Ці фактори свідчать про стабільність синтезу колоїдів наночастинок срібла.

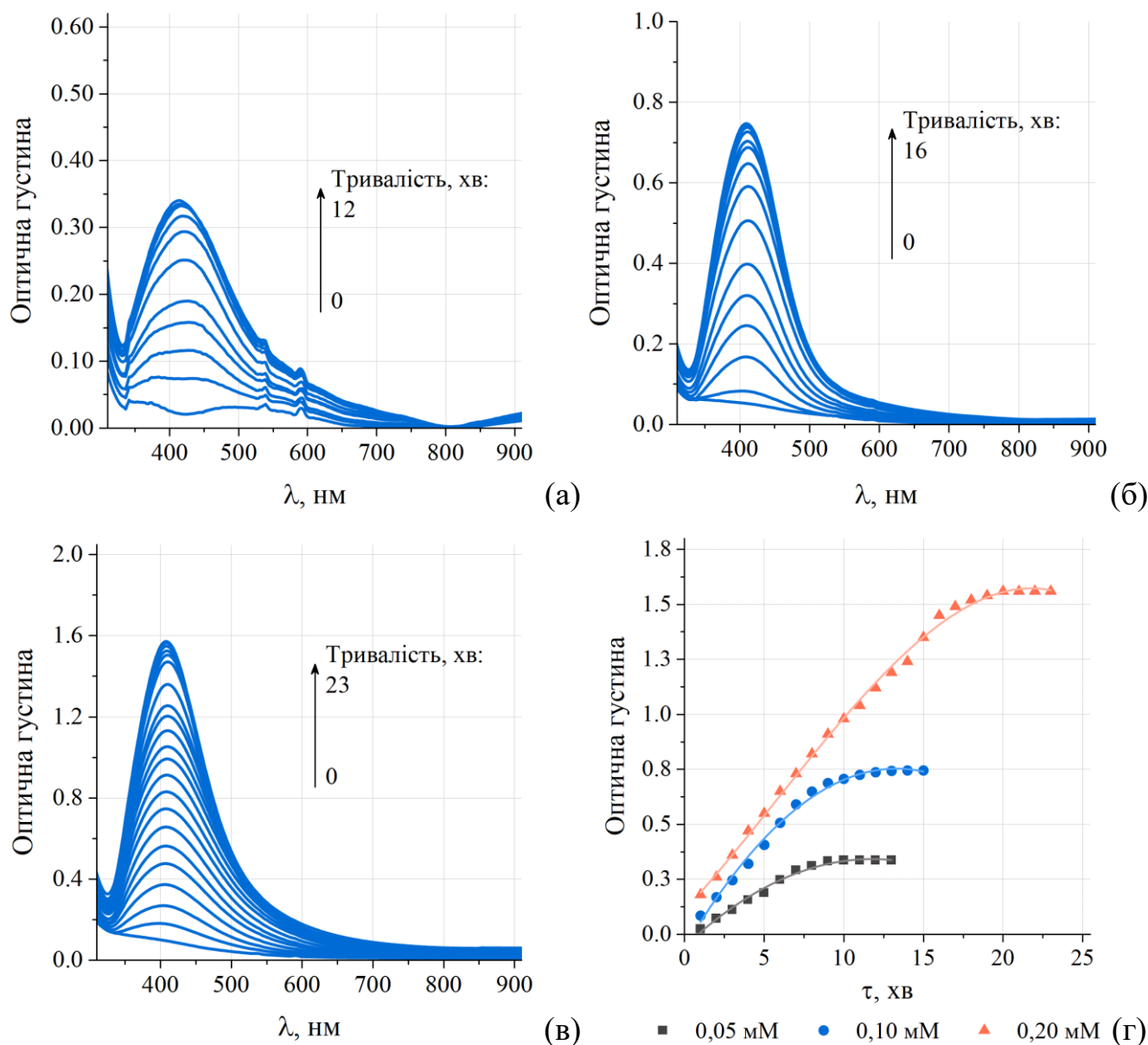


Рис. 5.1. Зміна оптичної густини розчину AgNPs за зміни тривалості мікроплазмового синтезу при  $C_{\text{AgNO}_3} = 0.05$  мМ (а), 0.1 мМ(б), 0.2 мМ(в); залежності оптичної густини відповідних розчинів за  $\lambda_{\text{max}} = 410$  нм від тривалості синтезу (г).  $C_{\text{NaPA}} = 5$  г/л,  $t = 20$  °C,  $U = 250$  В,  $\text{pH} = 8$

На спектрах не спостерігаються проміжні абсорбційні смуги поблизу 350 нм, які асоціюються з проміжними нанокластерами срібла, характерними для синтезу AgNPs за допомогою електрохімічного (розділ 3.2.2) та соноелектрохімічного (розділ 4.1) методів. Їх утворення відбувається під час відновлення Ag(I) у розчинах NaPA з подальшим перетворенням в наночастинки, що характеризуються широкими смугами поглинання в діапазоні 490–530 нм. Таку відмінність можна пояснити особливостями синтезу за тліючого розряду, який спричиняє високу концентрацію активних відновників ( $e^-_{aq}$ ,  $H^\bullet$ ,  $H_2O_2$ ) в об'ємі розчину й відповідно велику швидкість процесу відновлення Ag(I) та формування AgNCs і AgNPs (3.47). За таких умов стійкість проміжних нанокластерів є ускладненими.

Зі збільшенням концентрації  $AgNO_3$  зростає значення оптичної густини за  $\lambda_{max} = 410$  нм у часі, що тотожно збільшенню швидкості процесу формування AgNPs (рис. 5.2).

Аналіз отриманих кінетичних кривих показав, що процес формування AgNPs під час мікроплазмового синтезу у розчинах  $AgNO_3$  описується рівнянням реакції першого порядку (5.2).

$$\ln([Ag^+]) = \ln([Ag^+]_0) - k \cdot \tau \quad (5.2)$$

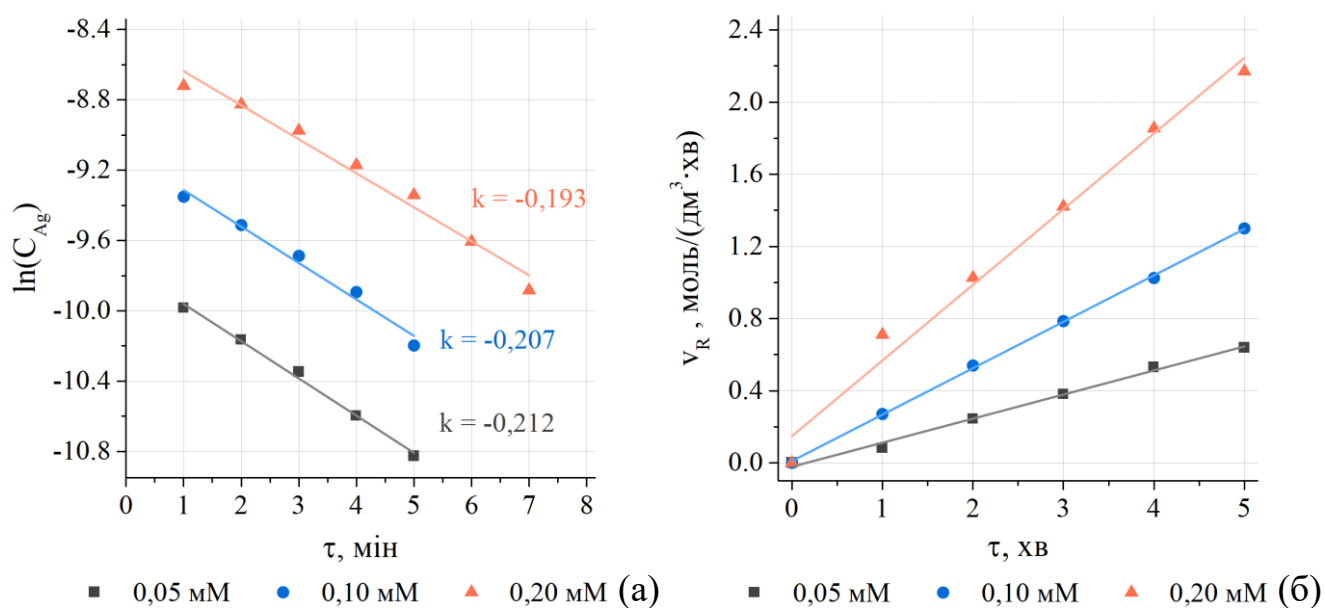


Рис. 5.2. Кінетичні криві росту AgNPs (а) і залежності швидкості росту ( $v_R$ ) AgNPs від часу (б) для різних концентрацій  $AgNO_3$ .  $C_{NaPA} = 5$  г/л,  $t = 20$  °С,  $pH = 8$

Значення констант швидкостей процесу формування AgNPs за початкових концентрацій  $\text{AgNO}_3$  0,05; 0,10 і 0,20 мМ близькі за значеннями – 0,212; 0,207 і 0,193  $\text{хв}^{-1}$  відповідно.

ТЕМ дослідження виявили, що розміри синтезованих наночастинок срібла не перевищують 20 нм, а їх діаметр та розкид за розмірами практично не залежать від концентрації іонів  $\text{Ag(I)}$  (рис. 5.3), що може бути зумовлено особливостями процесу.

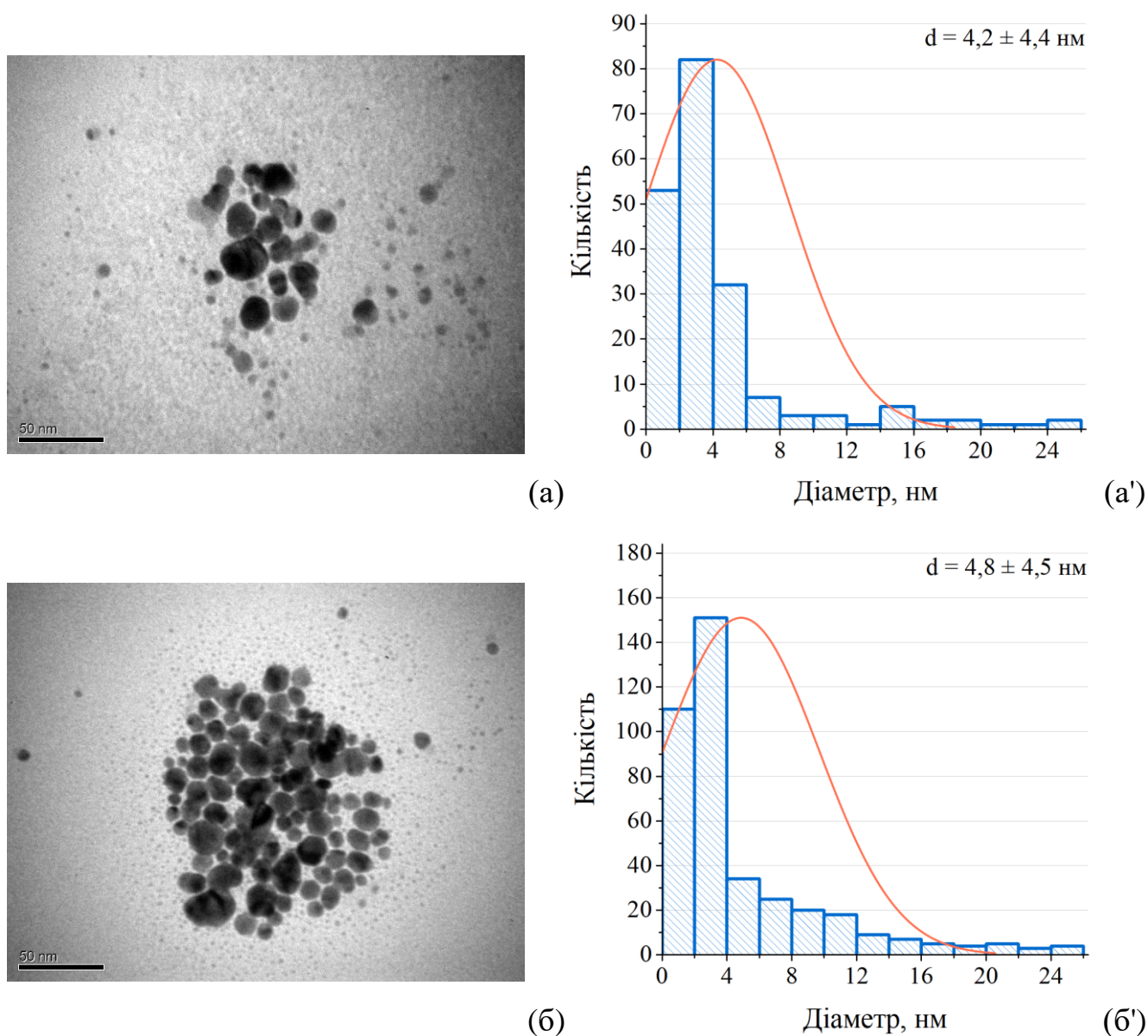


Рис. 5.3. ТЕМ зображення AgNPs у розчині натрію поліакрилату синтезованих за  $C_{\text{AgNO}_3} = 0,1$  мМ (а) та 0,2 мМ (б) та гістограми розподілу розмірів AgNPs за відповідних концентрацій (а' та б' відповідно).  $C_{\text{NaPA}} = 5$  г/л,  $t = 20$  °С,  $U = 250$  В

Висока енергія мікроплазмового синтезу сприяє швидкій нуклеації, внаслідок чого швидкість нуклеації наночастинок значно перевищує швидкість їх подальшого росту. Таким чином утворюються AgNPs близькі за розмірами незалежно від початкової концентрації прекурсору. Отже, концентрація іонів Ag(I) може вважатись ключовим параметром, що впливає на швидкість мікроплазмового синтезу стабілізованих наночастинок срібла, не впливаючи при цьому їх морфологію.

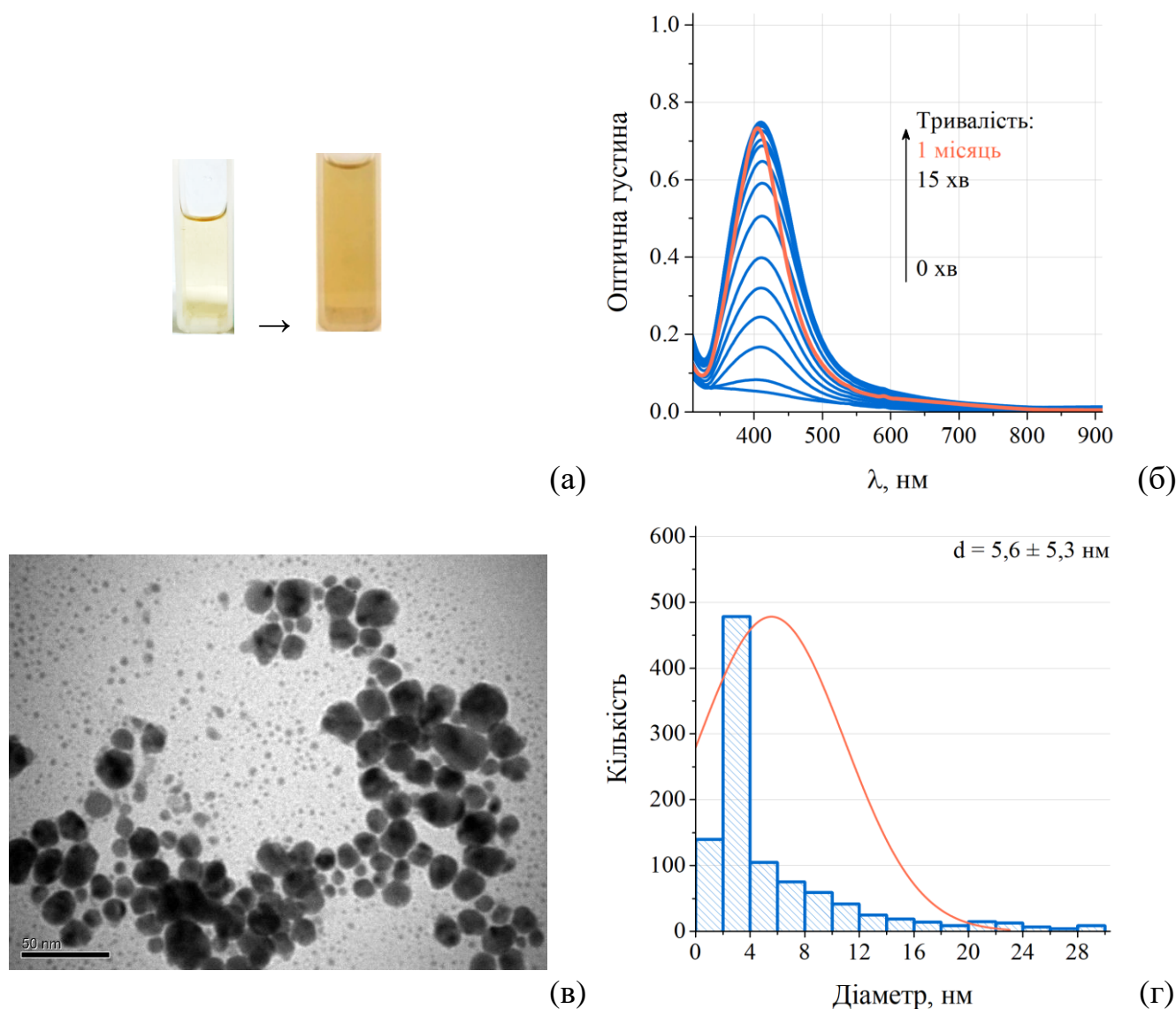


Рис. 5.4. Фотографії (а) та зміна оптичної густини розчину AgNPs за зміни тривалості мікроплазмового синтезу (б) та TEM зображення AgNPs після експозиції протягом 30 діб (в) та гістограми їх розподілу за розмірами (г).

$$C_{\text{AgNO}_3} = 0,1 \text{ мМ}, C_{\text{NaPA}} = 5 \text{ г/л}, t = 20 \text{ }^\circ\text{C}, U = 250 \text{ В}$$



Під час мікроплазмового тліючого розряду спостерігається утворення жовтих розчинів (рис. 5.4 а), характер спектру яких практично не змінюється впродовж синтезу та за тривалого зберігання (рис. 5.4 б).

Встановлено, що значення максимуму поглинання та характер спектрів синтезованих розчинів AgNPs практично не змінюється протягом тривалого зберігання (рис. 5.4 б). Це також підтверджується незначною зміною в морфології синтезованих наночастинок срібла протягом тривалого зберігання (рис. 5.4 в та г).

## 5.2. Мікроплазмовий синтез AgNPs у розчині натрію поліакрилату за дії ультразвукового поля

За мікроплазмового синтезу наночастинок срібла в ультразвуковому полі було зафіксовано істотну зміну характеру спектральних кривих (рис. 5.5) порівняно з розчинами, синтезованими без впливу ультразвуку (рис. 5.4 б). Зокрема, спостерігається широка смуга абсорбції при довжинах хвиль понад 550 нм. Такі спектральні відмінності можуть бути зумовлені обмеженою дифузією іонів Ag(I) до зони катодного тліючого розряду через відсутність механічного перемішування, що обумовлено конструкцією лабораторної установки.

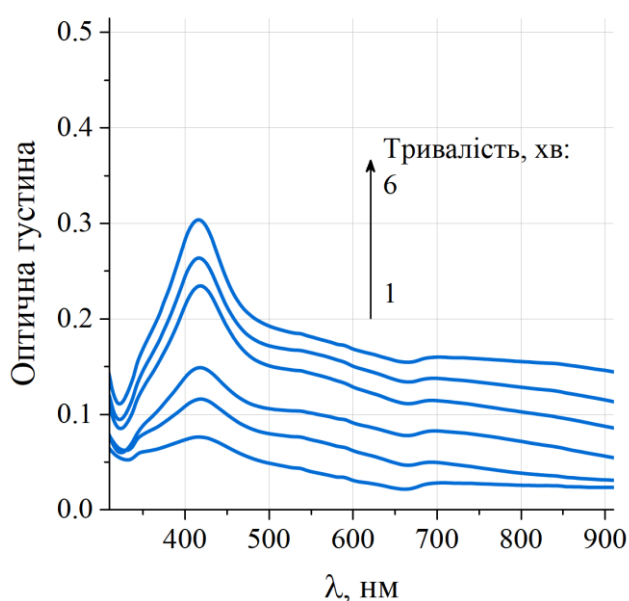


Рис. 5.5. Зміна оптичної густини розчину AgNPs за зміни тривалості мікроплазмового синтезу в ультразвуковому полі.

$C_{\text{AgNO}_3} = 0,1 \text{ мМ}$ ,  $C_{\text{NaPA}} = 5 \text{ г/л}$ ,  
 $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 8$ ,  $U = 250$

Під час синтезу, за рахунок різних температур у реакційній зоні, утворюється високотемпературний шар з низькою густиною електроліту та протилежна нереакційна зона з низькою температурою та високою густиною. Спільний вплив високої температури плазми та ультразвукових коливань на процес формування AgNPs не призводить до змін у положенні максимального поглинання протягом синтезу (рис. 5.5), а концентрація AgNPs з часом демонструє майже лінійне зростання.

### 5.3. Мікроплазмовий синтез AgNPs у розчинах полівінілпіролідону за використання розчинних анодів

Досліджено ключові параметри мікроплазмового синтезу наночастинок срібла з використанням розчинних анодів. Встановлено, що синтезовані розчини AgNPs мають інтенсивний пік поглинання  $\lambda_{\max} \approx 415$  нм, що характерно для наночастинок срібла, стабілізованих PVP [162]. При цьому слід зазначити, що під час синтезу максимальне значення абсорбції залишається сталим (рис. 5.6).

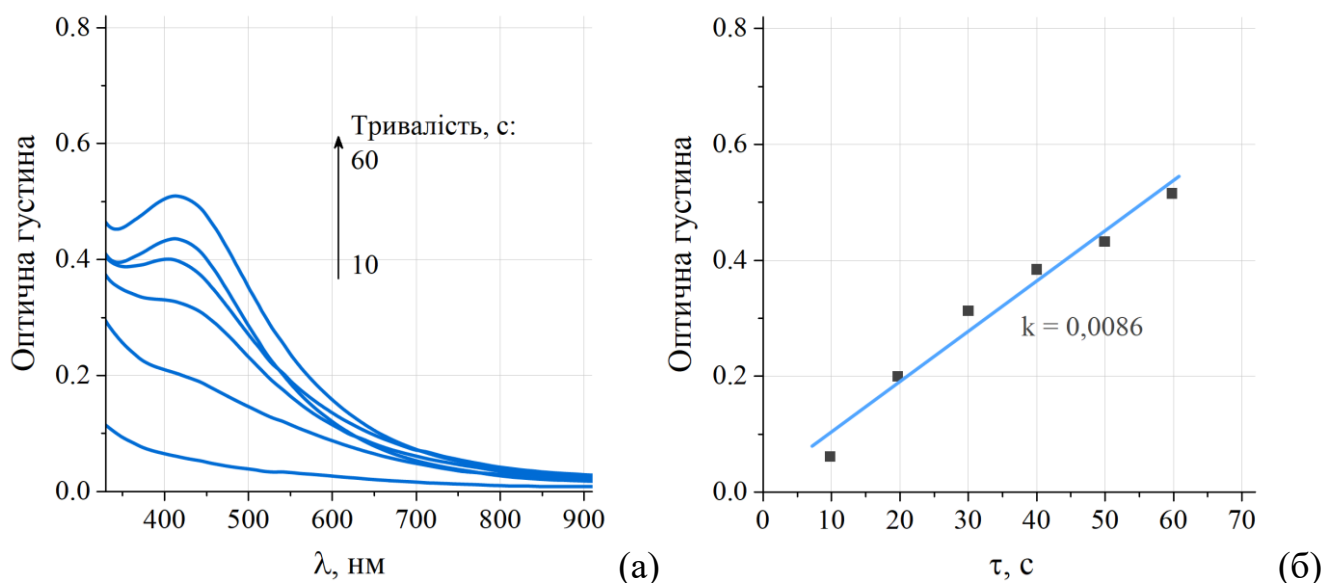


Рис. 5.6. Зміна оптичної густини розчину AgNPs за зміни тривалості синтезу (а) та залежність оптичної густини при 415 нм від часу синтезу.

$$C_{\text{PVP}} = 5 \text{ г/л, pH} = 8, U = 250 \text{ В}$$



Окрім того встановлено, що швидкість формування AgNPs методом мікроплазмового тліючого розряду становить 0,16 мг/(л·с), що значно вище порівняно зі швидкістю отримання AgNPs шляхом відновлення іонів  $\text{Ag}^+$  гідрохіноном [163] чи гідразингідратом [164].

Враховуючи високу швидкість формування наночастинок срібла, що унеможливорює деградацію стабілізатора, а також відсутність забруднень вольфрамом, можна зробити висновок, що синтезовані розчини складаються лише зі стабілізатора, рН-регулюючого агенту та наночастинок срібла.

Інтенсивність тліючого розряду (рис. 5.7 а), а також значення струму (рис. 5.7 б) є відносно однорідними впродовж синтезу, що свідчить про стабільність процесу в часі.

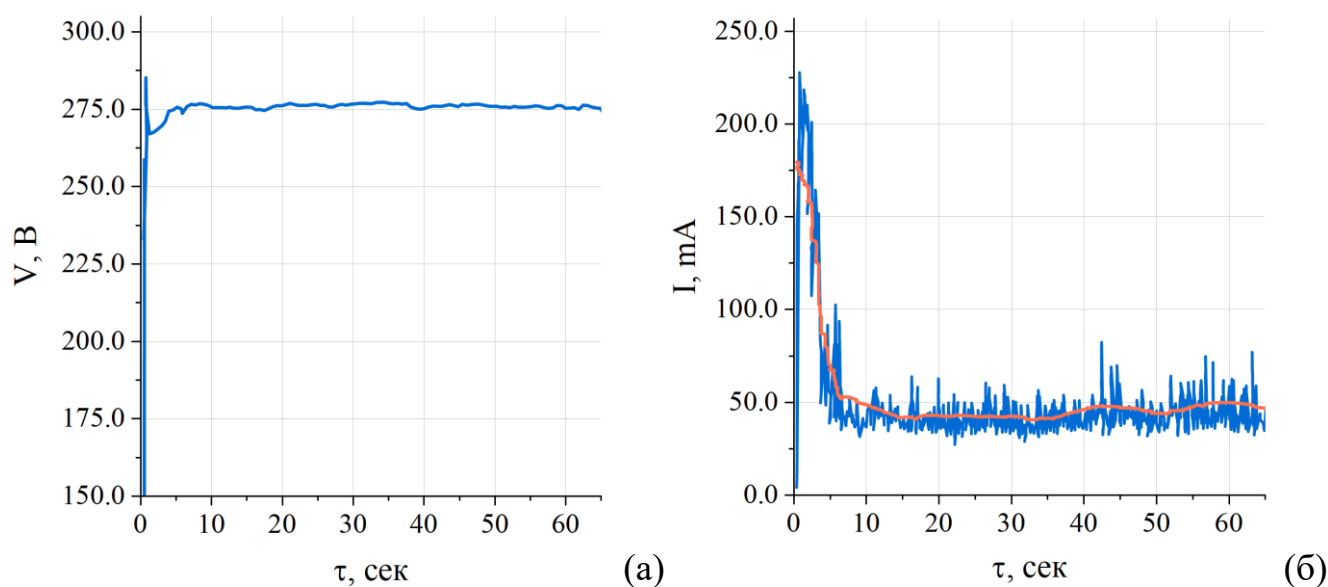
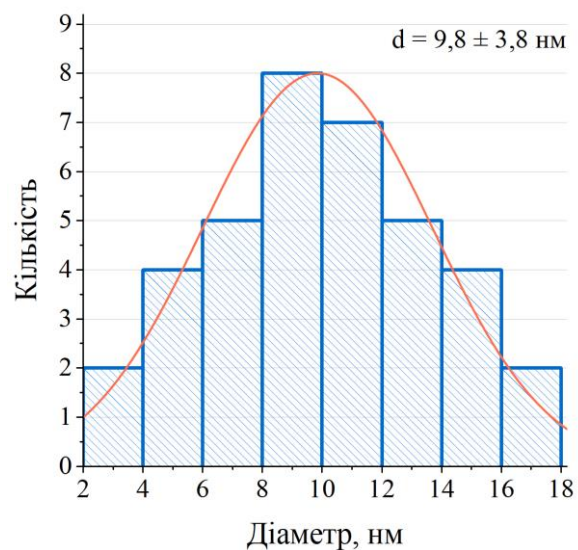
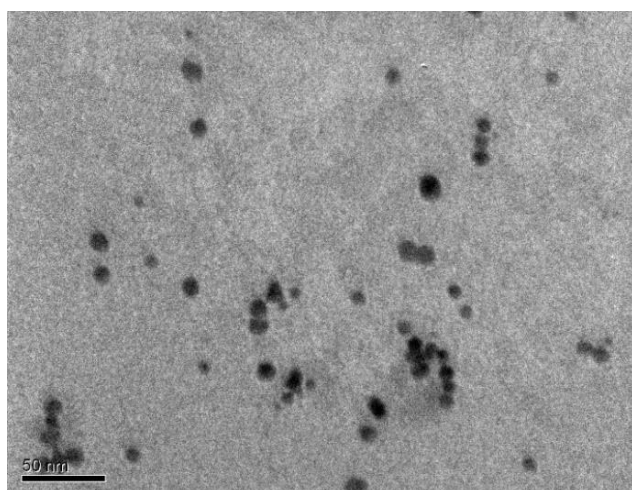


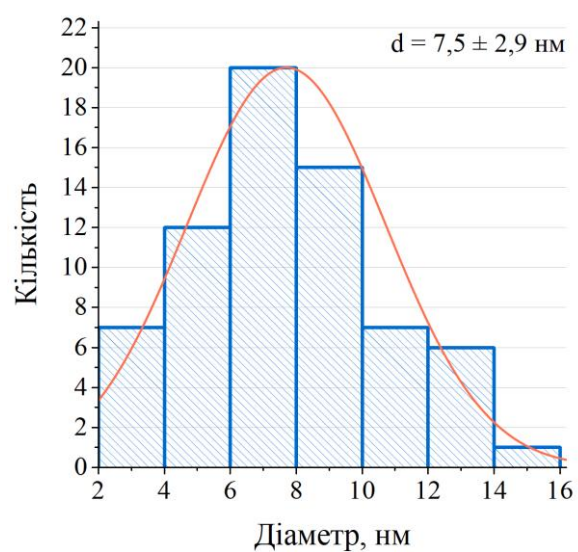
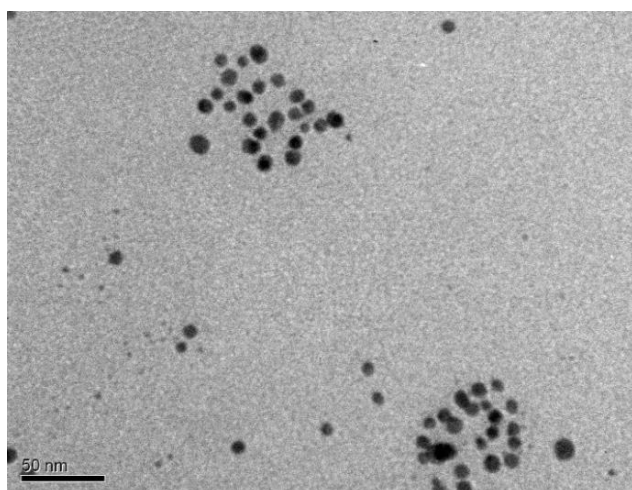
Рис. 5.7. Зміна значень струму та напруги з часом під час мікроплазмового синтезу у розчині натрію поліакрилату.  $C_{\text{PVP}} = 5,0$  г/л,  $\text{pH} = 8$ ,  $U = 250$  В

Було виявлено тенденцію до зменшення середнього розміру синтезованих наночастинок зі збільшенням концентрації PVP (рис. 5.8). Отримані стабілізовані наночастинок містять 75% частинок, розмір яких відрізняється на 3 нм, що дозволяє їх класифікувати як монодисперсні. Такі спостереження очікувані і добре узгоджується з попередніми дослідженнями [163].



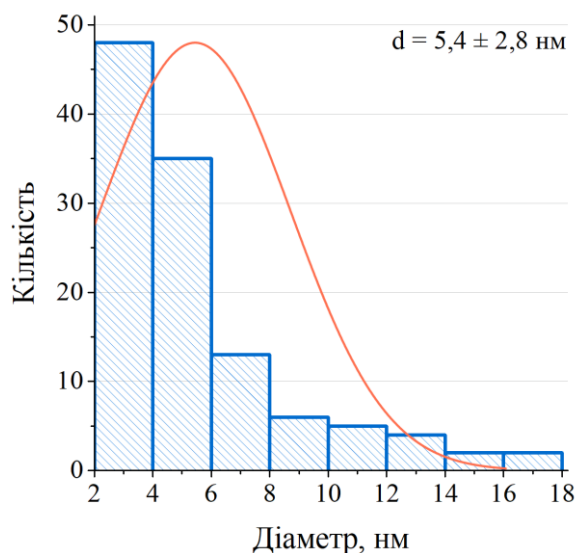
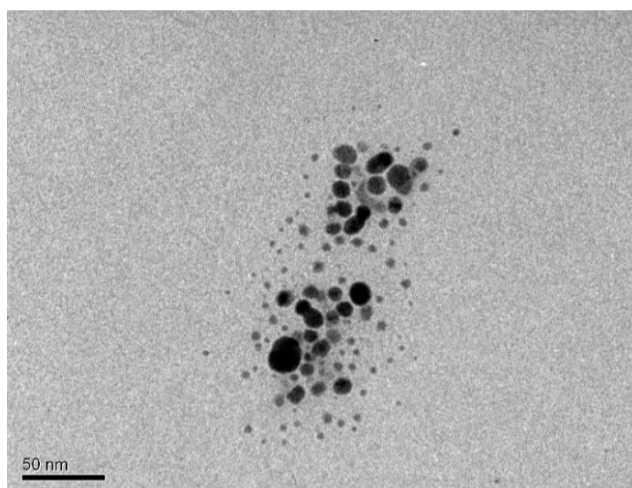
(а)

(а')



(б)

(б')



(в)

(в')

Рис. 5.8. ТЕМ зображення AgNPs у розчині полівінілпіролідону за  $C_{PVP} = 2,5$  (а), 5,0 (б), 10,0 (в) г/л та гістограми розподілу розмірів синтезованих AgNPs за відповідних концентрацій (а', б', в' відпоідно).  $t = 20$  °С,  $U = 250$  В

#### 5.4. Антибактеріальна активність синтезованих наночастинок срібла

Результати досліджень антибактеріальних властивостей AgNPs, синтезованих мікроплазмою, свідчать про їх активність щодо грампозитивних бактерій *Staphylococcus aureus* ATCC № 25923, грамнегативних бактерій *Escherichia coli* ATCC № 25922 (табл. 5.1, 5.3) і диплоїдних грибків *Candida albicans* ATCC 885-653 (табл. 5.2, 5.4).

Таблиця 5.1

Антибактеріальні властивості колоїдних розчинів наночастинок срібла, синтезованих мікроплазмою в 0,1 мМ AgNO<sub>3</sub> та стабілізованих NaPA

Вид бактерій	Час експозиції, год.	Кількість КУО/см <sup>3</sup>	Бактерицидна дія
<i>S. aureus</i> ATCC 25923 (F-49)	1	120	–
	6	50	–
	18	50	–
	48	30	–
<i>E. coli</i> ATCC 25922 (F-50)	1	70	–
	6	не виявлено	+
	18	не виявлено	+
	48	не виявлено	+

Таблиця 5.2

Фунгіцидні властивості колоїдних розчинів наночастинок срібла, синтезованих мікроплазмою в 0,1 мМ AgNO<sub>3</sub> та стабілізованих NaPA

Вид грибів	Час експозиції, год.	Кількість КУО/см <sup>3</sup>	Бактерицидна дія
<i>Candida albicans</i> ATCC 885-653	1	50	–
	6	9	–
	18	не виявлено	+
	48	не виявлено	+

Таблиця 5.3

Антибактеріальні властивості колоїдних розчинів наночастинок срібла, синтезованих мікроплазмою в 0,2 мМ AgNO<sub>3</sub> та стабілізованих NaPA

Вид бактерій	Час експозиції, год.	Кількість КУО/см <sup>3</sup>	Бактерицидна дія
<i>S. aureus</i> ATCC 25923 (F-49)	1	100	–
	6	50	–
	18	не виявлено	+
	48	не виявлено	+
<i>E. coli</i> ATCC 25922 (F-50)	1	40	–
	6	не виявлено	+
	18	не виявлено	+
	48	не виявлено	+

Таблиця 5.4

Фунгіцидні властивості колоїдних розчинів наночастинок срібла, синтезованих мікроплазмою в 0,2 мМ AgNO<sub>3</sub> та стабілізованих NaPA

Вид грибів	Час експозиції, год.	Кількість КУО/см <sup>3</sup>	Бактерицидна дія
<i>Candida albicans</i> ATCC 885-653	1	40	–
	6	8	–
	18	не виявлено	+
	48	не виявлено	+

Встановлено, що штам *Staphylococcus aureus* володіє більшою резистентністю, ніж штами *Escherichia coli* і *Candida albicans*. Так, бактерицидна дія синтезованих колоїдних розчинів AgNPs щодо *Staphylococcus aureus* у досліджуваному діапазоні часу контактування (1...48 год.) проявляється тільки за збільшення концентрації розчину AgNO<sub>3</sub> від 0.1 до 0.2 мМ (рис. 5.9).

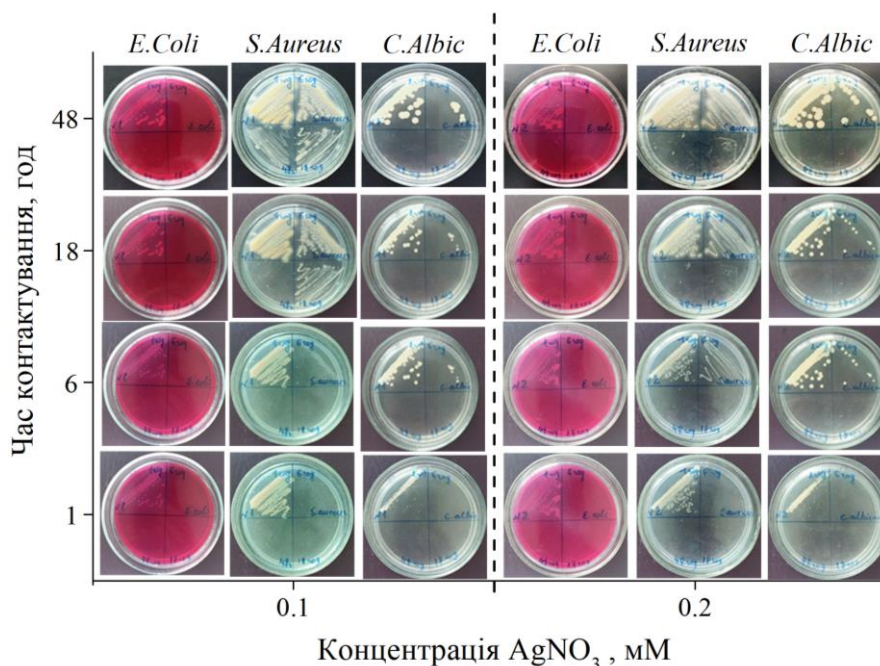


Рис. 5.9. Результати аналізу на чашках з агаром для оцінки антибактеріальної активності AgNPs з різними концентраціями  $\text{AgNO}_3$  та різним часом контактування.  $C_{\text{NaPA}} = 5$  г/л,  $t = 20$  °C,  $\text{pH} = 8$

### 5.5. Технологічна схема одержання наночастинок срібла мікроплазмовим методом

Функціональна схема ілюструє ключові стадії виробництва концентрованих розчинів стабілізованих наночастинок срібла. Як зазначалось вище, синтез нанорозмірного срібла доцільно здійснювати завдяки розчиненню жертвового срібного анода, що використовується у вигляді пластин або скрапу. Важливо зазначити, що перед застосуванням анодів у електрохімічному процесі, необхідно провести їх підготовку, яка може включати зокрема знежирення поверхні.

Підготовка робочого розчину включає отримання дистильованої (деіонізованої) води, створення заданого значення рН розчину та розчинення ПАР.

Присутність розчинених сполук, зокрема неорганічних, може спричинити побічні реакції під час процесу. Наприклад, іони кальцію та магнію можуть індукувати формування відповідних малорозчинних гідроксидів, які потенційно контамінують кінцевий продукт і пасивують анод. Присутність солей-електролітів



також може впливати на енергетичні показники процесу. Відтак воду перед використанням необхідно очищувати від розчинених у ній речовин – знесолювати.

Дистильовану воду можна отримати методами зворотного осмосу, іонообмінним методом (послідовне декатіонування та деаніонування), термічним (дистиляція) або криогенним (виморожування з подальшим розділенням рідної (концентрат) та твердої (замерзла чиста вода) фаз) методами.

Зворотноосмотичний процес широко застосовується для отримання води, яка є не лише знесоленою, але й майже повністю деіонізованою. Процес проводиться за тиску від 0,3 до 0,4 МПа. При виробництві води високої чистоти ефективність виходу продукту (пермеату) становить близько 70-75%, тоді як решта, у вигляді сольового розчину (концентрату), зазвичай скидається до каналізаційної системи. Для здійснення цього методу доцільно застосовувати комерційні установки зворотного осмосу, які дають змогу отримати не тільки глибоко знесолену воду, але й очищувати її від можливих завислих частинок різної природи.

Для отримання розчину з рН близько 8,0 необхідно спершу приготувати розчин натрію ацетату. Його отримують розчиненням наважки цієї солі у ємності з мішалкою з використанням знесоленої води. Після цього в отриманому водному розчині розчиняють наважку ПАР.

Процес отримання концентрованого розчину наночастинок срібла відбувається в електролізері, де ініціюється мікроплазмовий тліючий розряд на вольфрамовому катоді. Як жертвний анод використовується попередньо підготовлене срібло. Для підтримки стабільності параметрів процесу рекомендується його реалізація у вигляді безперервної операції, що передбачає постійне подавання робочого розчину в електролізер зі сталою витратою. Утворений розчин стабілізованих наночастинок срібла подають на фасування.

На основі результатів експериментальних досліджень, теоретичних основ процесу та функціональної схеми розроблено технологічну схему отримання розчинів AgNPs мікроплазмовим методом за використання розчинного аноду (рис. 5.10).

Воду з водопровідної мережі подають у проміжну ємність 1, виконану із поліетилену, щоб уникнути її корозії. З неї відцентровим насосом 2, спорядженим частотним регулятором обертів, воду подають в мембранну зворотньоосмотичну установку 3. Концентрат з установки зливають у каналізацію. Пермеат (знесолена вода) подають у проміжну ємність, виготовлену з поліетилену 4. Звідти дозатором її подають у ємність з мішалкою для приготування робочого розчину електроліту. Ця ємність та механічна мішалка (вал мішалки зі сталі X18H9T додатково покритий емаллю) виготовлені з полімерних матеріалів.

Поверхнево активну речовину дозатором подають у ємність 5, споряджену мішалкою, куди також подають воду з проміжної ємності 4. Оскільки вміст ПАР у робочому розчині є незначним, то розчин ПАР готують періодично, а дозування розчину ПАР з ємності 5 здійснюють безперервно через буферну ємність малого об'єму 6 в ємність з мішалкою 11, де готують робочий розчин. Після того, як рівень розчину у ємності 5 знизиться до певного заданого, у неї знову подають знесолену воду та ПАР за постійного перемішування. Розчин натрію ацетату готують аналогічно, як і розчин ПАР: NaAc дозовано подають у ємність з мішалкою 8, куди попередньо подали воду з ємності 4. Приготований розчин натрію ацетату через буферну ємність 9 у ємність 11, де готують робочий розчин електроліту.

Приготований розчин електроліту з ємності 11 подають у проміжну ємність 12, звідки насосом з частотним регулюванням продуктивності 13 його подають безперервно в електролізер 14.

Срібні аноди попередньо знежирюють (за необхідності) і встановлюють в електролізері 14. У ванні електролізера занурено декілька вольфрамових катодів. Їх розташовують перпендикулярно потоку розчину, що рухається в електролізері, для забезпечення рівномірного оброблення розчину і сталого гідродинамічного режиму в реакторі. Електролізер споряджений термостатною оболонкою для забезпечення заданої сталої температури, оскільки під час тліючого розряду виділяється теплота, що може спричинити зміну технологічних параметрів отримання продукту. Отриманий розчин із заданою концентрацією наночастинок срібла дозовано подають на лінію фасування.

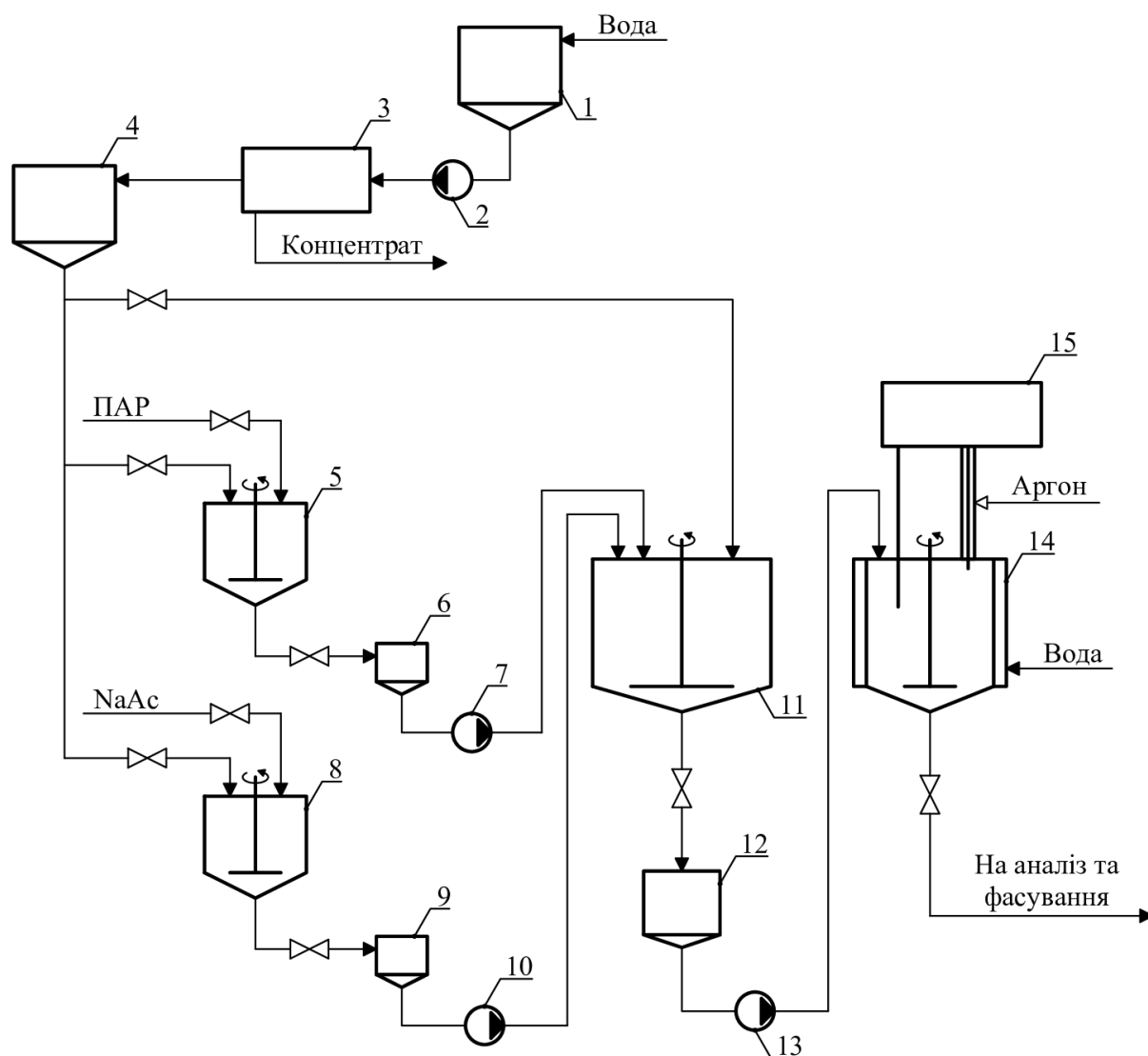


Рис. 5.10. Принципова технологічна схема отримання розчину AgNPs:  
 1, 4 – ємкості; 2, 7, 10, 13 – насоси; 3 – мембранна установка; 5, 8 – ємкості з мішалкою; 6, 9, 12 – буферні ємкості; 11 – змішувач; 14 – мікроплазманий електролізер з термостатуючою рубашкою; 15 – блок живлення

## 5.6. Висновки до розділу

У 5 розділі було проведено аналіз основних аспектів мікроплазматичного синтезу наночастинок срібла, стабілізованих натрієм поліакрилатом. На підставі виконаних досліджень можна сформулювати такі головні висновки:



1. За мікроплазми за тліючого розряду на вольфравомовому катоді за 250 В у розчинах натрію поліакрилату та  $\text{AgNO}_3$  проходить синтез стабілізованих наночастинок срібла кулястої форми в діапазоні розмірів (2...20 нм).
2. Під час проведення мікроплазмового синтезу AgNPs, константа швидкості процесу ( $k = 0,207 \text{ хв}^{-1}$ ) майже у 10 разів більша порівняно з константою швидкості електрохімічного синтезу наночастинок срібла за нестационарного підведення струму ( $k = 0,026 \text{ хв}^{-1}$ ).
3. Одержані розчини з  $\lambda_{\text{max}} = 410 \text{ нм}$  є стабільними впродовж тривалого зберігання.
4. Процес утворення AgNPs відповідає реакції першого порядку за концентрацією  $\text{AgNO}_3$ , а значення концентрації прекурсорю мало впливає на геометрію наночастинок, тому концентрація  $\text{Ag(I)}$  у розчині є одним із головних факторів впливу на швидкість мікроплазмового синтезу AgNPs.
5. Мікроплазмовий синтез AgNPs, стабілізованих полівінілпіролідом показав ефективність використання жертвних срібних анодів для забезпечення неперервності процесу. Як у випадку розчинів NaPA, в PVP утворюються жовті розчини з  $\lambda_{\text{max}} = 410 \text{ нм}$ , що є стабільними впродовж тривалого зберігання.
6. Синтезовані наночастинок срібла виявляють виражену антимікробну дію проти штамів *Staphylococcus aureus* (Золотистий стафілокок), *Escherichia coli* (Кишкова паличка) та фунгіцидну дію проти грибка *Candida albicans*.

#### **Основні матеріали розділу опубліковані у таких статтях:**

1. Shepida, M., Kuntiyi, O., Sukhatskiy, Y., Mazur, A., & Sozanskyi, M. (2021). Microplasma Synthesis of Antibacterial Active Silver Nanoparticles in Sodium Polyacrylate Solutions. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2021, 1–11. <https://doi.org/10.1155/2021/4465363>
2. Kuntiyi, O. I., Kytsya, A. R., Bondarenko, A. B., Mazur, A. S., Mertsalo, I. P., & Bazylyak, L. I. (2021). Microplasma synthesis of silver nanoparticles in PVP solutions using sacrificial silver anodes. *Colloid and Polymer Science*, 299(5), 855–863. <https://doi.org/10.1007/s00396-021-04811-y>

## ВИСНОВКИ

Внаслідок виконання дисертаційної роботи вирішено важливе науково-технічне завдання, яке полягає у розробленні технологічних засад керованого електрохімічного синтезу стабілізованих наночастинок срібла.

1. На підставі проведеного аналізу джерел інформації продемонстровано, що електрохімічний, соноелектрохімічний та мікроплазмовий методи синтезу розчинів наночастинок срібла – перспективні напрями, що забезпечують контрольованість процесу та відповідають вимогам “зелених” технологій. Обґрунтовано доцільність синтезу наночастинок срібла цими методами за використання розчинних анодів і нестационарного підведення струму.

2. Встановлено, що ефективне анодне розчинення срібла відбувається за потенціалів 0,4...1,0 В, з утворенням розчинних комплексів Аргентуму та ПАР-стабілізаторів. Зі збільшенням концентрації натрію поліакрилату, рамноліпиду та рамноліпідного біокомплексу та підвищенням температури робочого розчину зростають анодні струми  $i$ , відповідно, швидкість розчинення срібла, натомість зі збільшенням концентрації полівінілпіролідону швидкість розчинення срібла падає через збільшення в’язкості розчину.

3. Продемонстровано, що всі запропоновані методи синтезу в розчинах ПАР-стабілізаторів за використання розчинних анодів та нестационарного підведення струму дають змогу одержувати сферичні наночастинок срібла розміром до 30 нм з відносно однаковою геометрією.

4. Встановлено, що під час електрохімічного синтезу, з використанням розчинних анодів та реверсного струму, у розчинах натрію поліакрилату та рамноліпиду формуються сферичні наночастинок срібла з розмірами в діапазоні 2...30 нм ( $\varnothing_{\text{сер}} \approx 6,1$  нм) та  $\lambda_{\text{max}} = 520$  нм та  $\lambda_{\text{max}} = 420$  нм відповідно. Показано, що середні розміри наночастинок срібла зменшуються зі збільшенням швидкості зародження, а полідисперсність AgNPs збільшується зі зменшенням співвідношення спостережуваних темпів зародження та зростання.

5. За соноелектрохімічного синтезу в розчинах NaPA, RL, RBC та PVP утворюються сферичні AgNPs з розмірами в діапазоні 2...25 нм ( $\varnothing_{\text{сер}} \approx 4,7$  нм). Вплив ультразвукового поля сприяє формуванню наночастинок срібла з меншими розмірами та нижчою дисперсністю ( $\varnothing_{\text{сер}} \approx 2,4$  нм) порівняно з електрохімічним синтезом ( $\varnothing_{\text{сер}} \approx 8,3$  нм) за рахунок пришвидшення зародкоутворення. Швидкість синтезу AgNPs зростає з підвищенням температури розчину та концентрації стабілізатора.

6. Встановлено, що при застосуванні мікроплазмового тліючого розряду на вольфрамовому катоді за 250 В у розчинах натрію поліакрилату та  $\text{AgNO}_3$ , за концентрації (0,05...0,2)мМ  $\text{AgNO}_3$  + 5 г/л NaPA, відбувається синтез сферичних наночастинок срібла в діапазоні розмірів 2 ... 20 нм ( $\varnothing_{\text{сер}} \approx 3,5$  нм). Утворені жовті розчини з  $\lambda_{\text{max}} \approx 410$  нм є стабільними впродовж тривалого зберігання. Також показано, що мікроплазмовий метод синтезу, продемонстрував високу ефективність використання жертвних анодів для забезпечення безперервності процесу. Аналогічно до синтезу у розчині NaPA, процес у розчині PVP дозволяє отримувати жовті розчини з максимальною оптичною густиною близько 410 нм, які також демонструють стабільність протягом тривалого зберігання. Визначені оптимальні умови синтезу дозволяють отримати наночастинок з максимальним розміром до 20 нм, причому понад 75% частинок мають розмір в межах 8 до 10 нм.

7. Головними факторами впливу на морфологію та розміри наночастинок срібла є концентрація ПАР-стабілізатора та температура робочого розчину. З підвищенням концентрації стабілізатора розміри AgNPs зменшуються, з підвищенням температури – збільшуються.

8. Продемонстровано, що швидкість процесу синтезу наночастинок срібла зростає у такому ряді: хімічний метод < електрохімічний метод < соноелектрохімічний метод < мікроплазмовий метод.

9. 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*.

10. На основі експериментальних досліджень розроблено принципову технологічну схему одержання розчинів наночастинок срібла з прогнозованою геометрією й відповідно функціональними властивостями електрохімічним методом синтезу.

11. Результати роботи впроваджено 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”.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. European Commission. (2022). Commission Recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial (2011/696/EU). Official Journal of the European Union, C 229/1-C 229/5.
2. Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(7), 908–931. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>
3. Janković, N. Z., & Plata, D. L. (2019). Engineered nanomaterials in the context of global element cycles. *Environmental Science: Nano*, 6(9), 2697–2711. <https://doi.org/10.1039/C9EN00322C>
4. Venkatesh, N. (2018). Metallic Nanoparticle: A Review. *Biomedical Journal of Scientific & Technical Research*, 4(2). <https://doi.org/10.26717/BJSTR.2018.04.0001011>
5. Syafiuddin, A., Salmiati, Salim, M. R., Beng Hong Kueh, A., Hadibarata, T., & Nur, H. (2017). A Review of Silver Nanoparticles: Research Trends, Global Consumption, Synthesis, Properties, and Future Challenges. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 64(7), 732–756. <https://doi.org/10.1002/jccs.201700067>
6. Ayipo, Y. O., Bakare, A. A., Badeggi, U. M., Jimoh, A. A., Lawal, A., & Mordi, M. N. (2022). Recent advances on therapeutic potentials of gold and silver nanobiomaterials for human viral diseases. *Current Research in Chemical Biology*, 2, 100021. <https://doi.org/10.1016/j.crchbi.2022.100021>
7. Sánchez-López, E., Gomes, D., Esteruelas, G., Bonilla, L., Lopez-Machado, A. L., Galindo, R., Cano, A., Espina, M., Ettcheto, M., Camins, A., Silva, A. M., Durazzo, A., Santini, A., Garcia, M. L., & Souto, E. B. (2020). Metal-Based Nanoparticles as Antimicrobial Agents: An Overview. *Nanomaterials*, 10(2), 292. <https://doi.org/10.3390/nano10020292>
8. Brandelli, A., Ritter, A. C., & Veras, F. F. (2017). Antimicrobial Activities of Metal Nanoparticles. In *Metal Nanoparticles in Pharma* (pp. 337–363). Springer International Publishing. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-63790-7\\_15](https://doi.org/10.1007/978-3-319-63790-7_15)

9. Rafael Luque (Ed), & Pepijn Prinsen (Ed). (2019). Nanoparticle Design and Characterization for Catalytic Applications in Sustainable Chemistry (R. Luque & P. Prinsen, Eds.). The Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781788016292>
10. Marimuthu, S., Antonisamy, A. J., Malayandi, S., Rajendran, K., Tsai, P.-C., Pugazhendhi, A., & Ponnusamy, V. K. (2020). Silver nanoparticles in dye effluent treatment: A review on synthesis, treatment methods, mechanisms, photocatalytic degradation, toxic effects and mitigation of toxicity. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 205, 111823. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2020.111823>
11. Ali, A., Shah, T., Ullah, R., Zhou, P., Guo, M., Ovais, M., Tan, Z., & Rui, Y. (2021). Review on Recent Progress in Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Diverse Applications. *Frontiers in Chemistry*, 9. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.629054>
12. Zafar, S., Jain, D., & Ahmad, F. J. (2022). Metallic nanoparticles in drug delivery. In *Multifunctional Nanocarriers* (pp. 121–148). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85041-4.00007-X>
13. Fu, L.-H., Yang, J., Zhu, J.-F., & Ma, M.-G. (2017). Synthesis of Gold Nanoparticles and Their Applications in Drug Delivery. In *Metal Nanoparticles in Pharma* (pp. 155–191). Springer International Publishing. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-63790-7\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-319-63790-7_9)
14. Crane, J. K. (2020). Metal Nanoparticles in Infection and Immunity. *Immunological Investigations*, 49(7), 794–807. <https://doi.org/10.1080/08820139.2020.1776724>
15. Baby, E. K., & Reji, C. (2022). Metal-Based Nanoparticles for Infectious Diseases and Therapeutics. In *Nanotechnology for Infectious Diseases* (pp. 103–124). Springer Singapore. [https://doi.org/10.1007/978-981-16-9190-4\\_5](https://doi.org/10.1007/978-981-16-9190-4_5)
16. Caizer, C., Buteica, A. S., & Mindrila, I. (2017). Biocompatible Magnetic Oxide Nanoparticles with Metal Ions Coated with Organic Shell as Potential Therapeutic Agents in Cancer. In *Metal Nanoparticles in Pharma* (pp. 219–256). Springer International Publishing. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-63790-7\\_11](https://doi.org/10.1007/978-3-319-63790-7_11)

17. Roy, A., Sharma, A., Yadav, S., Jule, L. T., & Krishnaraj, R. (2021). Nanomaterials for Remediation of Environmental Pollutants. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2021, 1–16. <https://doi.org/10.1155/2021/1764647>
18. Salem, S. S., & Fouda, A. (2021). Green Synthesis of Metallic Nanoparticles and Their Prospective Biotechnological Applications: an Overview. *Biological Trace Element Research*, 199(1), 344–370. <https://doi.org/10.1007/s12011-020-02138-3>
19. Tabassum, H., Mahmood, A., Zhu, B., Liang, Z., Zhong, R., Guo, S., & Zou, R. (2019). Recent advances in confining metal-based nanoparticles into carbon nanotubes for electrochemical energy conversion and storage devices. *Energy & Environmental Science*, 12(10), 2924–2956. <https://doi.org/10.1039/C9EE00315K>
20. Kumar, B. G., & Prakash, K. S. (2021). Nanoelectronics and Photonics for Next-Generation Devices. In *Handbook of Polymer and Ceramic Nanotechnology* (pp. 293–313). Springer International Publishing. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-40513-7\\_53](https://doi.org/10.1007/978-3-030-40513-7_53)
21. Tamayo, L., Palza, H., Bejarano, J., & Zapata, P. A. (2019). Polymer Composites With Metal Nanoparticles. In *Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles* (pp. 249–286). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814064-2.00008-1>
22. Kailasa, S. K., Park, T.-J., Rohit, J. V., & Koduru, J. R. (2019). Antimicrobial activity of silver nanoparticles. In *Nanoparticles in Pharmacotherapy* (pp. 461–484). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816504-1.00009-0>
23. Lun, D., & Xu, K. (2022). Recent Progress in Gas Sensor Based on Nanomaterials. *Micromachines*, 13(6), 919. <https://doi.org/10.3390/mi13060919>
24. Choi, H. K., Lee, M.-J., Lee, S. N., Kim, T.-H., & Oh, B.-K. (2021). Noble Metal Nanomaterial-Based Biosensors for Electrochemical and Optical Detection of Viruses Causing Respiratory Illnesses. *Frontiers in Chemistry*, 9. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.672739>
25. An, C., Sun, C., Li, N., Huang, B., Jiang, J., Shen, Y., Wang, C., Zhao, X., Cui, B., Wang, C., Li, X., Zhan, S., Gao, F., Zeng, Z., Cui, H., & Wang, Y. (2022). Nanomaterials and nanotechnology for the delivery of agrochemicals: strategies towards

sustainable agriculture. *Journal of Nanobiotechnology*, 20(1), 11. <https://doi.org/10.1186/s12951-021-01214-7>

26. Ali, S., Ahmad, N., Dar, M. A., Manan, S., Rani, A., Alghanem, S. M. S., Khan, K. A., Sethupathy, S., Elboughdiri, N., Mostafa, Y. S., Alamri, S. A., Hashem, M., Shahid, M., & Zhu, D. (2023). Nano-Agrochemicals as Substitutes for Pesticides: Prospects and Risks. *Plants*, 13(1), 109. <https://doi.org/10.3390/plants13010109>

27. Castillo-Henríquez, L., Alfaro-Aguilar, K., Ugalde-Álvarez, J., Vega-Fernández, L., Montes de Oca-Vásquez, G., & Vega-Baudrit, J. R. (2020). Green Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles from Plant Extracts and Their Possible Applications as Antimicrobial Agents in the Agricultural Area. *Nanomaterials*, 10(9), 1763. <https://doi.org/10.3390/nano10091763>

28. Temizel-Sekeryan, S., & Hicks, A. L. (2020). Global environmental impacts of silver nanoparticle production methods supported by life cycle assessment. *Resources, Conservation and Recycling*, 156, 104676. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104676>

29. Pulit-Prociak, J., & Banach, M. (2016). Silver nanoparticles – a material of the future...? *Open Chemistry*, 14(1), 76–91. <https://doi.org/10.1515/chem-2016-0005>

30. Hasan, K. M. F., Xiaoyi, L., Shaoqin, Z., Horváth, P. G., Bak, M., Bejő, L., Sipos, G., & Alpár, T. (2022). Functional silver nanoparticles synthesis from sustainable point of view: 2000 to 2023 – A review on game changing materials. *Heliyon*, 8(12), e12322. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e12322>

31. Crisan, C. M., Mocan, T., Manolea, M., Lasca, L. I., Tăbăran, F.-A., & Mocan, L. (2021). Review on Silver Nanoparticles as a Novel Class of Antibacterial Solutions. *Applied Sciences*, 11(3), 1120. <https://doi.org/10.3390/app11031120>

32. Salleh, A., Naomi, R., Utami, N. D., Mohammad, A. W., Mahmoudi, E., Mustafa, N., & Fauzi, M. B. (2020). The Potential of Silver Nanoparticles for Antiviral and Antibacterial Applications: A Mechanism of Action. *Nanomaterials*, 10(8), 1566. <https://doi.org/10.3390/nano10081566>

33. Kędziora, A., Speruda, M., Krzyżewska, E., Rybka, J., Łukowiak, A., & Bugła-Płoskońska, G. (2018). Similarities and Differences between Silver Ions and Silver



in Nanoforms as Antibacterial Agents. *International Journal of Molecular Sciences*, 19(2), 444. <https://doi.org/10.3390/ijms19020444>

34. Tang, S., & Zheng, J. (2018). Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles: Structural Effects. *Advanced Healthcare Materials*, 7(13). <https://doi.org/10.1002/adhm.201701503>

35. Prabhu, S., & Poulouse, E. K. (2012). Silver nanoparticles: mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects. *International Nano Letters*, 2(1), 32. <https://doi.org/10.1186/2228-5326-2-32>

36. Kasraei, S., Sami, L., Hendi, S., AliKhani, M.-Y., Rezaei-Soufi, L., & Khamverdi, Z. (2014). Antibacterial properties of composite resins incorporating silver and zinc oxide nanoparticles on *Streptococcus mutans* and *Lactobacillus*. *Restorative Dentistry & Endodontics*, 39(2), 109. <https://doi.org/10.5395/rde.2014.39.2.109>

37. ZHANG, X., WANG, W., & YU, D. (2017). Polydopamine Rapidly Deposited for Silver Nanoparticles Immobilization by Ultraviolet Radiation on Synthetic Leathers with Antibacterial Property. *DEStech Transactions on Materials Science and Engineering*, amsee. <https://doi.org/10.12783/dtmse/amsee2017/14250>

38. Xiao, X. H., Dong, W., Wu, W., Peng, T. C., Zhou, X. D., Ren, F., & Jiang, C. Z. (2010). Antibacterial Silver-Containing Silica Glass Prepared by Ion Implantation. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10(10), 6424–6427. <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2528>

39. Panáček, A., Pucek, R., Hrbáč, J., Nevečná, T., Šteffková, J., Zbořil, R., & Kvítek, L. (2014). Polyacrylate-Assisted Size Control of Silver Nanoparticles and Their Catalytic Activity. *Chemistry of Materials*, 26(3), 1332–1339. <https://doi.org/10.1021/cm400635z>

40. Mavaei, M., Chahardoli, A., Shokoohinia, Y., Khoshroo, A., & Fattahi, A. (2020). One-step Synthesized Silver Nanoparticles Using Isoimperatorin: Evaluation of Photocatalytic, and Electrochemical Activities. *Scientific Reports*, 10(1), 1762. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-58697-x>

41. Aparna, R. K., Mukherjee, S., Rose, S. S., & Mandal, S. (2022). Silver Nanoparticle-Incorporated Defect-Engineered Zr-based Metal–Organic Framework for

Efficient Multicomponent Catalytic Reactions. *Inorganic Chemistry*, 61(41), 16441–16447. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02542>

42. Begum, R., Farooqi, Z. H., Ahmed, E., Naseem, K., Ashraf, S., Sharif, A., & Rehan, R. (2017). Catalytic reduction of 4-nitrophenol using silver nanoparticles-engineered poly( N -isopropylacrylamide- co -acrylamide) hybrid microgels. *Applied Organometallic Chemistry*, 31(2). <https://doi.org/10.1002/aoc.3563>

43. Veisi, H., & Ghorbani, F. (2017). Iron oxide nanoparticles coated with green tea extract as a novel magnetite reductant and stabilizer sorbent for silver ions: Synthetic application of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@green tea/Ag nanoparticles as magnetically separable and reusable nanocatalyst for reduction of 4-nitrophenol. *Applied Organometallic Chemistry*, 31(10). <https://doi.org/10.1002/aoc.3711>

44. Heidari, H., & Karbalaee, M. (2019). Ultrasonic assisted synthesis of nanocrystalline cellulose as support and reducing agent for Ag nanoparticles: green synthesis and novel effective nanocatalyst for degradation of organic dyes. *Applied Organometallic Chemistry*, 33(9). <https://doi.org/10.1002/aoc.5070>

45. Crites, C.-O. L., Hallett-Tapley, G. L., Frenette, M., González-Béjar, M., Netto-Ferreira, J. C., & Scaiano, J. C. (2013). Insights into the Mechanism of Cumene Peroxidation Using Supported Gold and Silver Nanoparticles. *ACS Catalysis*, 3(9), 2062–2071. <https://doi.org/10.1021/cs400337w>

46. Mock, J. J., Barbic, M., Smith, D. R., Schultz, D. A., & Schultz, S. (2002). Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. *The Journal of Chemical Physics*, 116(15), 6755–6759. <https://doi.org/10.1063/1.1462610>

47. De Matteis, V., Cascione, M., Toma, C., & Leporatti, S. (2018). Silver Nanoparticles: Synthetic Routes, In Vitro Toxicity and Theranostic Applications for Cancer Disease. *Nanomaterials*, 8(5), 319. <https://doi.org/10.3390/nano8050319>

48. Elham Abbasi Morteza Milani, N.-K., & Samiei, M. (2016). Silver nanoparticles: Synthesis methods, bio-applications and properties. *Critical Reviews in Microbiology*, 42(2), 173–180. <https://doi.org/10.3109/1040841X.2014.912200>

49. Tavakkoli Yaraki, M., Daqiqeh Rezaei, S., & Tan, Y. N. (2020). Simulation guided design of silver nanostructures for plasmon-enhanced fluorescence, singlet

oxygen generation and SERS applications. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(10), 5673–5687. <https://doi.org/10.1039/C9CP06029D>

50. Niu, B., Hua, T., & Xu, B. (2020). Robust Deposition of Silver Nanoparticles on Paper Assisted by Polydopamine for Green and Flexible Electrodes. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(34), 12842–12851. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c03098>

51. Parmar, M., & Sanyal, M. (2022). Extensive study on plant mediated green synthesis of metal nanoparticles and their application for degradation of cationic and anionic dyes. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 17, 100624. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100624>

52. Shaheen, T. I., El-Gamal, M. S., Desouky, S. E., Hassan, S. E. D., & Alemam, A. M. (2022). Benign Production of AgNPs/Bacterial Nanocellulose for Wound Healing Dress: Antioxidant, Cytotoxicity and In Vitro Studies. *Journal of Cluster Science*, 33(6), 2735–2751. <https://doi.org/10.1007/s10876-021-02190-6>

53. Rac-Rumijowska, O., Maliszewska, I., Fiedot-Toboła, M., Karbownik, I., & Teterycz, H. (2019). Multifunctional Nanocomposite Cellulose Fibers Doped in Situ with Silver Nanoparticles. *Polymers*, 11(3), 562. <https://doi.org/10.3390/polym11030562>

54. Rodrigo, J. A. (2017). Fast optoelectric printing of plasmonic nanoparticles into tailored circuits. *Scientific Reports*, 7(1), 46506. <https://doi.org/10.1038/srep46506>

55. Cai, S., Pourdeyhimi, B., & Lobo, E. G. (2017). High-Throughput Fabrication Method for Producing a Silver-Nanoparticles-Doped Nanoclay Polymer Composite with Novel Synergistic Antibacterial Effects at the Material Interface. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(25), 21105–21115. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b03793>

56. Ellison, J., Wykoff, G., Paul, A., Mohseni, R., & Vasiliev, A. (2014). Efficient dispersion of coated silver nanoparticles in the polymer matrix. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 447, 67–70. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.01.071>

57. Rodrigo, J. A. (2017). Fast optoelectric printing of plasmonic nanoparticles into tailored circuits. *Scientific Reports*, 7(1), 46506. <https://doi.org/10.1038/srep46506>

58. Wang, H., Lim, J. W., Mota, F. M., Jang, Y. J., Yoon, M., Kim, H., Hu, W., Noh, Y.-Y., & Kim, D. H. (2017). Plasmon-mediated wavelength-selective enhanced photoresponse in polymer photodetectors. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(2), 399–407. <https://doi.org/10.1039/C6TC04662B>
59. Olmos, D., Pontes-Quero, G., Corral, A., González-Gaitano, G., & González-Benito, J. (2018). Preparation and Characterization of Antimicrobial Films Based on LDPE/Ag Nanoparticles with Potential Uses in Food and Health Industries. *Nanomaterials*, 8(2), 60. <https://doi.org/10.3390/nano8020060>
60. Podstawczyk, D., Skrzypczak, D., Połomska, X., Stargała, A., Witek-Krowiak, A., Guiseppi-Elie, A., & Galewski, Z. (2020). Preparation of antimicrobial 3D printing filament: In situ thermal formation of silver nanoparticles during the material extrusion. *Polymer Composites*, 41(11), 4692–4705. <https://doi.org/10.1002/pc.25743>
61. Zhang, X., Wang, W., & Yu, D. (2017). Polydopamine Rapidly Deposited for Silver Nanoparticles Immobilization by Ultraviolet Radiation on Synthetic Leathers with Antibacterial Property. *DEStech Transactions on Materials Science and Engineering*, amsee. <https://doi.org/10.12783/dtmse/amsee2017/14250>
62. Sámano-Valencia, C., Martínez-Castañón, G. A., Martínez-Gutiérrez, F., Ruiz, F., Toro-Vázquez, J. F., Morales-Rueda, J. A., Espinosa-Cristóbal, L. F., Zavala Alonso, N. V., & Niño Martínez, N. (2014). Characterization and Biocompatibility of Chitosan Gels with Silver and Gold Nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 1–11. <https://doi.org/10.1155/2014/543419>
63. Ramírez-Acosta, C. M., Cifuentes, J., Cruz, J. C., & Reyes, L. H. (2020). Patchy Core/Shell, Magnetite/Silver Nanoparticles via Green and Facile Synthesis: Routes to Assure Biocompatibility. *Nanomaterials*, 10(9), 1857. <https://doi.org/10.3390/nano10091857>
64. Tiedemann, D., Taylor, U., Rehbock, C., Jakobi, J., Klein, S., Kues, W. A., Barcikowski, S., & Rath, D. (2014). Reprotoxicity of gold, silver, and gold–silver alloy nanoparticles on mammalian gametes. *The Analyst*, 139(5), 931–942. <https://doi.org/10.1039/C3AN01463K>

65. Asztemborska, M., Jakubiak, M., Książyk, M., Stęborowski, R., Polkowska-Motrenko, H., & Bystrzejewska-Piotrowska, G. (2014). Silver nanoparticle accumulation by aquatic organisms – neutron activation as a tool for the environmental fate of nanoparticles tracing. *Nukleonika*, 59(4), 169–173. <https://doi.org/10.2478/nuka-2014-0023>
66. Xu, Q., Di, T., Zhou, X., & Gu, N. (2017). Toxicity Assessment of Silver Nanoparticles using Zebrafish Embryos. Proceedings of the 2017 6th International Conference on Energy and Environmental Protection (ICEEP 2017). <https://doi.org/10.2991/iceep-17.2017.85>
67. Taylor, U., Tiedemann, D., Rehbock, C., Kues, W. A., Barcikowski, S., & Rath, D. (2015). Influence of gold, silver and gold–silver alloy nanoparticles on germ cell function and embryo development. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 6, 651–664. <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.66>
68. Gliga, A. R., Skoglund, S., Odnevall Wallinder, I., Fadeel, B., & Karlsson, H. L. (2014). Size-dependent cytotoxicity of silver nanoparticles in human lung cells: the role of cellular uptake, agglomeration and Ag release. *Particle and Fibre Toxicology*, 11(1), 11. <https://doi.org/10.1186/1743-8977-11-11>
69. Balakumaran, M. D., Ramachandran, R., & Kalaichelvan, P. T. (2015). Exploitation of endophytic fungus, *Guignardia mangiferae* for extracellular synthesis of silver nanoparticles and their in vitro biological activities. *Microbiological Research*, 178, 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.micres.2015.05.009>
70. Lu, W., Senapati, D., Wang, S., Tovmachenko, O., Singh, A. K., Yu, H., & Ray, P. C. (2010). Effect of surface coating on the toxicity of silver nanomaterials on human skin keratinocytes. *Chemical Physics Letters*, 487(1–3), 92–96. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.01.027>
71. Bose, D., & Chatterjee, S. (2015). Antibacterial Activity of Green Synthesized Silver Nanoparticles Using Vasaka (*Justicia adhatoda* L.) Leaf Extract. *Indian Journal of Microbiology*, 55(2), 163–167. <https://doi.org/10.1007/s12088-015-0512-1>

72. Sámano-Valencia, C., Martínez-Castañón, G. A., Martínez-Gutiérrez, F., Ruiz, F., Toro-Vázquez, J. F., Morales-Rueda, J. A., Espinosa-Cristóbal, L. F., Zavala Alonso, N. V., & Niño Martínez, N. (2014). Characterization and Biocompatibility of Chitosan Gels with Silver and Gold Nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 1–11. <https://doi.org/10.1155/2014/543419>
73. Raid A. Ismail, Ghassan M. Sulaiman, Mayyadah H. Mohsin, & Ali H. Saadoon. (2018). Preparation of silver iodide nanoparticles using laser ablation in liquid for antibacterial applications. *IET Nanotechnology*, 12(6), 781–786. <https://doi.org/10.1049/iet-nbt.2017.0231>
74. Scuderi, M., Esposito, M., Todisco, F., Simeone, D., Tarantini, I., De Marco, L., De Giorgi, M., Nicotra, G., Carbone, L., Sanvitto, D., Passaseo, A., Gigli, G., & Cuscunà, M. (2016). Nanoscale Study of the Tarnishing Process in Electron Beam Lithography-Fabricated Silver Nanoparticles for Plasmonic Applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(42), 24314–24323. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03963>
75. Khayati, G. R., & Janghorban, K. (2012). The nanostructure evolution of Ag powder synthesized by high energy ball milling. *Advanced Powder Technology*, 23(3), 393–397. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2011.05.005>
76. Shinde, M. D., Pawar, A. U., Karmakar, S., Seth, T., Raut, V. B., Rane, S., Das, A. K., Bhoraskar, S. V., & Amalnerkar, D. P. (2010). Synthesis of uncapped silver nanoparticles using DC arc plasma technique: effect of change in plasma gas on morphological properties. *International Journal of Nanotechnology*, 7(9/10/11/12), 1110. <https://doi.org/10.1504/IJNT.2010.034715>
77. Liu, Chang, Lin, Liou, & Kuo. (2019). High-Performance Sample Substrate of Gold Nanoparticle Multilayers for Surface-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry. *Nanomaterials*, 9(8), 1078. <https://doi.org/10.3390/nano9081078>
78. Phakatkar, A. H., Saray, M. T., Rasul, M. G., Sorokina, L. V., Ritter, T. G., Shokuhfar, T., & Shahbazian-Yassar, R. (2021). Ultrafast Synthesis of High Entropy Oxide Nanoparticles by Flame Spray Pyrolysis. *Langmuir*, 37(30), 9059–9068. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c01105>



79. Călinescu, I., Martin, D., Ighigeanu, D., Gavrilă, A., Trifan, A., Patrascu, M., Munteanu, C., Diacon, A., Manailă, E., & Craciun, G. (2014). Nanoparticles synthesis by electron beam radiolysis. *Open Chemistry*, 12(7), 774–781. <https://doi.org/10.2478/s11532-014-0502-x>
80. Asanithi, P., Chaiyakun, S., & Limsuwan, P. (2012). Growth of Silver Nanoparticles by DC Magnetron Sputtering. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 1–8. <https://doi.org/10.1155/2012/963609>
81. Al-Hossainy, A. F., Ibrahim, A., & Zoromba, M. Sh. (2019). Synthesis and characterization of mixed metal oxide nanoparticles derived from Co–Cr layered double hydroxides and their thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(12), 11627–11642. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01520-9>
82. Nagasawa, T., Matsumoto, K., Minegishi, N., & Kosaka, H. (2021). Structural Characterization of Ceria-Supported Pt Nanoparticles by Flame-Assisted Spray Pyrolysis Using a Burner Diffusion Flame. *Energy & Fuels*, 35(15), 12380–12391. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01296>
83. Sau, T. K., & Rogach, A. L. (Eds.). (2012). *Complex-Shaped Metal Nanoparticles*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9783527652570>
84. Shahjahan, M., Md Hasibur, R., Mohammad Sajjad, H., Most Afroza, K., & Aminul, I. (2017). Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles by Sol-Gel Technique. *Nanoscience and Nanometrology*, 3(1), 34–39. <https://doi.org/10.11648/j.nsnm.20170301.16>
85. Kuntiyi, O., Zozulya, G., Shepida, M., Mazur, A., & Kordan, V. (2023). Decoration of copper cathodes by gold for electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction in DMF medium. *Applied Nanoscience*, 13(10), 7029–7035. <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02794-6>
86. Wani, I. A., Khatoun, S., Ganguly, A., Ahmed, J., & Ahmad, T. (2013). Structural characterization and antimicrobial properties of silver nanoparticles prepared by inverse microemulsion method. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 101, 243–250. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.07.001>

87. Ruz, P., & Sudarsan, V. (2021). Polyol Method for Synthesis of Nanomaterials (pp. 293–332). [https://doi.org/10.1007/978-981-16-1807-9\\_11](https://doi.org/10.1007/978-981-16-1807-9_11)
88. Menazea, A. A. (2020). Femtosecond laser ablation-assisted synthesis of silver nanoparticles in organic and inorganic liquids medium and their antibacterial efficiency. *Radiation Physics and Chemistry*, 168, 108616. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108616>
89. Nishimoto, M., Abe, S., & Yonezawa, T. (2018). Preparation of Ag nanoparticles using hydrogen peroxide as a reducing agent. *New Journal of Chemistry*, 42(17), 14493–14501. <https://doi.org/10.1039/C8NJ01747F>
90. Zahoor, M., Nazir, N., Iftikhar, M., Naz, S., Zekker, I., Burlakovs, J., Uddin, F., Kamran, A. W., Kallistova, A., Pimenov, N., & Ali Khan, F. (2021). A Review on Silver Nanoparticles: Classification, Various Methods of Synthesis, and Their Potential Roles in Biomedical Applications and Water Treatment. *Water*, 13(16), 2216. <https://doi.org/10.3390/w13162216>
91. Polte, J. (2015). Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective. *CrystEngComm*, 17(36), 6809–6830. <https://doi.org/10.1039/C5CE01014D>
92. Farshad, M., Perera, D. C., & Rasaiah, J. C. (2021). Theoretical study of the stability, structure, and optical spectra of small silver clusters and their formation using density functional theory. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(45), 25507–25517. <https://doi.org/10.1039/D1CP04070G>
93. Menéndez Miranda, M., Liu, W., Godinez-Leon, J. A., Amanova, A., Houel-Renault, L., Lampre, I., Remita, H., & Gref, R. (2023). Colloidal Silver Nanoparticles Obtained via Radiolysis: Synthesis Optimization and Antibacterial Properties. *Pharmaceutics*, 15(7), 1787. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15071787>
94. Hinman, J. J., & Suslick, K. S. (2017). Nanostructured Materials Synthesis Using Ultrasound. *Topics in Current Chemistry*, 375(1), 12. <https://doi.org/10.1007/s41061-016-0100-9>



95. Li, X., Lenhart, J. J., & Walker, H. W. (2010). Dissolution-Accompanied Aggregation Kinetics of Silver Nanoparticles. *Langmuir*, 26(22), 16690–16698. <https://doi.org/10.1021/la101768n>
96. Haque, Md. N., Kwon, S., & Cho, D. (2017). Formation and stability study of silver nano-particles in aqueous and organic medium. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34(7), 2072–2078. <https://doi.org/10.1007/s11814-017-0096-z>
97. Pachón, L. D., & Rothenberg, G. (2008). Transition-metal nanoparticles: synthesis, stability and the leaching issue. *Applied Organometallic Chemistry*, 22(6), 288–299. <https://doi.org/10.1002/aoc.1382>
98. Bai, R. G., Sabouni, R., & Hussein, G. (2018). Green Nanotechnology—A Road Map to Safer Nanomaterials. In *Applications of Nanomaterials* (pp. 133–159). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101971-9.00006-5>
99. Raj, S., Chand Mali, S., & Trivedi, R. (2018). Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using *Enicostemma axillare* (Lam.) leaf extract. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 503(4), 2814–2819. <https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2018.08.045>
100. Osorio-Echavarría, J., Osorio-Echavarría, J., Ossa-Orozco, C. P., & Gómez-Vanegas, N. A. (2021). Synthesis of silver nanoparticles using white-rot fungus *Anamorphous Bjerkandera* sp. R1: influence of silver nitrate concentration and fungus growth time. *Scientific Reports*, 11(1), 3842. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-82514-8>
101. Melkamu, W. W., & Bitew, L. T. (2021). Green synthesis of silver nanoparticles using *Hagenia abyssinica* (Bruce) J.F. Gmel plant leaf extract and their antibacterial and anti-oxidant activities. *Heliyon*, 7(11), e08459. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e08459>
102. Saravanan, M., Barik, S. K., MubarakAli, D., Prakash, P., & Pugazhendhi, A. (2018). Synthesis of silver nanoparticles from *Bacillus brevis* (NCIM 2533) and their antibacterial activity against pathogenic bacteria. *Microbial Pathogenesis*, 116, 221–226. <https://doi.org/10.1016/j.micpath.2018.01.038>

103. Кунтий, О., Яцишин, М., Зозуля, Г., Добровецька, О., & Решетняк, О. (2019). Електрохімічний синтез металевих наночастинок і нанокомпозитів (О. Кунтий & О. Решетняк, Eds.). Видавництво Львівської політехніки.
104. Reetz, M. T., & Helbig, W. (1994). Size-Selective Synthesis of Nanostructured Transition Metal Clusters. *Journal of the American Chemical Society*, 116(16), 7401–7402. <https://doi.org/10.1021/ja00095a051>
105. Reetz, M. T., Winter, M., Breinbauer, R., Thurn-Albrecht, T., & Vogel, W. (2001). Size-Selective Electrochemical Preparation of Surfactant-Stabilized Pd-, Ni- and Pt/Pd Colloids. *Chemistry*, 7(5), 1084–1094. [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20010302\)7:5<1084::AID-CHEM1084>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20010302)7:5<1084::AID-CHEM1084>3.0.CO;2-J)
106. Pan, W., Zhang, X., Ma, H., & Zhang, J. (2008). Electrochemical Synthesis, Voltammetric Behavior, and Electrocatalytic Activity of Pd Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(7), 2456–2461. <https://doi.org/10.1021/jp710092z>
107. Thuc, D. T., Huy, T. Q., Hoang, L. H., Tien, B. C., Van Chung, P., Thuy, N. T., & Le, A.-T. (2016). Green synthesis of colloidal silver nanoparticles through electrochemical method and their antibacterial activity. *Materials Letters*, 181, 173–177. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.06.008>
108. Nagaraju, D. H., & Lakshminarayanan, V. (2008). Electrochemical Synthesis of Thiol-Monolayer-Protected Clusters of Gold. *Langmuir*, 24(24), 13855–13857. <https://doi.org/10.1021/la803156a>
109. Cioffi, N., Colaianni, L., Ieva, E., Pilolli, R., Ditaranto, N., Angione, M. D., Cotrone, S., Buchholt, K., Spetz, A. L., Sabbatini, L., & Torsi, L. (2011). Electrosynthesis and characterization of gold nanoparticles for electronic capacitance sensing of pollutants. *Electrochimica Acta*, 56(10), 3713–3720. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.12.105>
110. Mamme, M. H., Köhn, C., Deconinck, J., & Ustarroz, J. (2018). Numerical insights into the early stages of nanoscale electrodeposition: nanocluster surface diffusion and aggregative growth. *Nanoscale*, 10(15), 7194–7209. <https://doi.org/10.1039/C7NR08529J>

111. Yu, P., Qian, Q., Wang, X., Cheng, H., Ohsaka, T., & Mao, L. (2010). Potential-controllable green synthesis and deposition of metal nanoparticles with electrochemical method. *Journal of Materials Chemistry*, 20(28), 5820–5822. <https://doi.org/10.1039/c0jm01293a>
112. Gentry, S. T., Kendra, S. F., & Bezpalko, M. W. (2011). Ostwald Ripening in Metallic Nanoparticles: Stochastic Kinetics. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(26), 12736–12741. <https://doi.org/10.1021/jp2009786>
113. McDarby, S. P., & Personick, M. L. (2022). Potential-Controlled (R)Evolution: Electrochemical Synthesis of Nanoparticles with Well-Defined Shapes. *ChemNanoMat*, 8(2). <https://doi.org/10.1002/cnma.202100472>
114. Fajaroh, F., Sutrisno, Nazriati, & Wonorahardjo, S. (2014). To enhance the purity and crystallinity of magnetite nanoparticles prepared by surfactant-free electrochemical method by imposing higher voltage. 179–182. <https://doi.org/10.1063/1.4866755>
115. Kuntiyi, O. I., Kytsya, A. R., Mertsalo, I. P., Mazur, A. S., Zozula, G. I., Bazylyak, L. I., & Topchak, R. V. (2019). Electrochemical synthesis of silver nanoparticles by reversible current in solutions of sodium polyacrylate. *Colloid and Polymer Science*, 297(5), 689–695. <https://doi.org/10.1007/s00396-019-04488-4>
116. Huang, C.-J., Chiu, P.-H., Wang, Y.-H., Chen, K.-L., Linn, J.-J., & Yang, C.-F. (2006). Electrochemically Controlling the Size of Gold Nanoparticles. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(12), D193. <https://doi.org/10.1149/1.2358103>
117. Kuntiyi, O., Mazur, A., Kytsya, A., Karpenko, O., Bazylyak, L., Mertsalo, I., Pokynbroda, T., & Prokopalo, A. (2020). Electrochemical synthesis of silver nanoparticles in solutions of rhamnolipid. *Micro & Nano Letters*, 15(12), 802–807. <https://doi.org/10.1049/mnl.2020.0195>
118. Yan, K., Xu, F., Wei, W., Yang, C., Wang, D., & Shi, X. (2021). Electrochemical synthesis of chitosan/silver nanoparticles multilayer hydrogel coating with pH-dependent controlled release capability and antibacterial property. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 202, 111711. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2021.111711>

119. Surudzic, R., Jovanovic, Z., Bibic, N., Nikolic, B., & Miskovic-Stankovic, V. (2013). Electrochemical synthesis of silver nanoparticles in poly(vinyl alcohol) solution. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 78(12), 2087–2098. <https://doi.org/10.2298/JSC131017124S>
120. Li, Y., Qiang, Q., Zheng, X., & Wang, Z. (2015). Controllable electrochemical synthesis of Ag nanoparticles in ionic liquid microemulsions. *Electrochemistry Communications*, 58, 41–45. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.05.020>
121. Siddiqui, H., Singh, N., Khan, R., Sharma, R., Goswami, M., Kumar, S., Kumar, S., Sathish, N., Patel, S. S., Khan, Mohd. A., & Kumar, S. (2022). Sensitive SERS detection of Tobramycin using electrochemically synthesized silver nanoparticles. *Bulletin of Materials Science*, 45(4), 211. <https://doi.org/10.1007/s12034-022-02790-6>
122. Jovanović, Ž., Stojkowska, J., Obradović, B., & Mišković-Stanković, V. (2012). Alginate hydrogel microbeads incorporated with Ag nanoparticles obtained by electrochemical method. *Materials Chemistry and Physics*, 133(1), 182–189. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.01.005>
123. Yin, B., Ma, H., Wang, S., & Chen, S. (2003). Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles under Protection of Poly( N -vinylpyrrolidone). *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(34), 8898–8904. <https://doi.org/10.1021/jp0349031>
124. Zhu, J.-J., Liao, X.-H., Zhao, X.-N., & Chen, H.-Y. (2001). Preparation of silver nanorods by electrochemical methods. *Materials Letters*, 49(2), 91–95. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(00\)00349-9](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00349-9)
125. Nešović, K., Janković, A., Radetić, T., Perić-Grujić, A., Vukašinović-Sekulić, M., Kojić, V., Rhee, K. Y., & Mišković-Stanković, V. (2020). Poly(vinyl alcohol)/chitosan hydrogels with electrochemically synthesized silver nanoparticles for wound dressing applications. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, 10(2), 185–198. <https://doi.org/10.5599/jese.732>
126. Rodríguez-Sánchez, L., Blanco, M. C., & López-Quintela, M. A. (2000). Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(41), 9683–9688. <https://doi.org/10.1021/jp001761r>

127. Blandon, L., Vazquez, M. V, Benjumea, D. M., & Ciro, G. (2012). Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles and their Potential Use as Antimicrobial Agent: a Case Study on Escherichia Coli. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 30(2), 135–144. <https://doi.org/10.4152/pea.201202135>
128. Anicai, L., Dobre, N., Petica, A., Buda, M., & Visan, T. (2014). Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles in Aqueous Electrolytes. *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*, 76, 127.
129. Nasretdinova, G. R., Fazleeva, R. R., Mukhitova, R. K., Nizameev, I. R., Kadirov, M. K., Ziganshina, A. Y., & Yanilkin, V. V. (2015). Electrochemical synthesis of silver nanoparticles in solution. *Electrochemistry Communications*, 50, 69–72. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.11.016>
130. Huy, T. Q., Hien Thanh, N. T., Thuy, N. T., Chung, P. Van, Hung, P. N., Le, A.-T., & Hong Hanh, N. T. (2017). Cytotoxicity and antiviral activity of electrochemical – synthesized silver nanoparticles against poliovirus. *Journal of Virological Methods*, 241, 52–57. <https://doi.org/10.1016/j.jviromet.2016.12.015>
131. Reicha, F. M., Sarhan, A., Abdel-Hamid, M. I., & El-Sherbiny, I. M. (2012). Preparation of silver nanoparticles in the presence of chitosan by electrochemical method. *Carbohydrate Polymers*, 89(1), 236–244. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.03.002>
132. Hoang, V.-T., Dinh, N. X., Pham, T. N., Hoang, T. V., Tuan, P. A., Huy, T. Q., & Le, A.-T. (2021). Scalable Electrochemical Synthesis of Novel Biogenic Silver Nanoparticles and Its Application to High-Sensitive Detection of 4-Nitrophenol in Aqueous System. *Advances in Polymer Technology*, 2021, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2021/6646219>
133. Khaydarov, R. A., Khaydarov, R. R., Gapurova, O., Estrin, Y., & Scheper, T. (2009). Electrochemical method for the synthesis of silver nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 11(5), 1193–1200. <https://doi.org/10.1007/s11051-008-9513-x>
134. Hajos, M., Stypuła, B., Starowicz, M., & Kasprzyk, D. (2011). Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles In Alcoholic Electrolytes. *Archives of Metallurgy and Materials*, 56(1). <https://doi.org/10.2478/v10172-011-0016-x>

135. Blandón-Naranjo, L., Vazquez, M., Boannini, E., & Ballarin, B. (2015). Electrochemical synthesis of silver nanoparticles in presence of non-charge surfactant. *Afinidad -Barcelona-*, 72, 48–52.
136. Vu, L. Van, Long, N. N., Doanh, S. C., & Trung, B. Q. (2009). Preparation of silver nanoparticles by pulse sonoelectrochemical method and studying their characteristics. *Journal of Physics: Conference Series*, 187, 012077–012083. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/187/1/012077>
137. Zhu, J., Liu, S., Palchik, O., Kolytyn, Y., & Gedanken, A. (2000). Shape-Controlled Synthesis of Silver Nanoparticles by Pulse Sonoelectrochemical Methods. *Langmuir*, 16(16), 6396–6399. <https://doi.org/10.1021/la991507u>
138. Kuntiyi, O., Shepida, M., Sozanskyi, M., Sukhatskiy, Y., Mazur, A., Kytsya, A., & Bazylyak, L. (2021). Sonoelectrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles in Sodium Polyacrylate Solution. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 11(4), 12202–12214. <https://doi.org/10.33263/BRIAC114.1220212214>
139. Tang, S., Meng, X., Lu, H., & Zhu, S. (2009). PVP-assisted sonoelectrochemical growth of silver nanostructures with various shapes. *Materials Chemistry and Physics*, 116(2–3), 464–468. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.04.004>
140. Jiang, L.-P., Wang, A.-N., Zhao, Y., Zhang, J.-R., & Zhu, J.-J. (2004). A novel route for the preparation of monodisperse silver nanoparticles via a pulsed sonoelectrochemical technique. *Inorganic Chemistry Communications*, 7(4), 506–509. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2004.02.003>
141. Liu, Y.-C., & Lin, L.-H. (2004). New pathway for the synthesis of ultrafine silver nanoparticles from bulk silver substrates in aqueous solutions by sonoelectrochemical methods. *Electrochemistry Communications*, 6(11), 1163–1168. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2004.09.010>
142. Shepida, M., Kuntiyi, O., Sozanskyi, M., & Sukhatskiy, Y. (2021). Sonoelectrochemical Synthesis of Antibacterial Active Silver Nanoparticles in Rhamnolipid Solution. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2021/7754523>



143. Shepida, M. V., Sozanskyi, M. A., Sukhatskiy, Yu. V., Mazur, A. S., & Kuntiyi, O. I. (2021). Sonoelectrochemical synthesis of silver nanoparticles in polyvinylpyrrolidone solutions. *Chemistry, Technology and Application of Substances*, 4(1), 82–87. <https://doi.org/10.23939/ctas2021.01.082>
144. Saito, G., & Akiyama, T. (2015). Nanomaterial Synthesis Using Plasma Generation in Liquid. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 1–21. <https://doi.org/10.1155/2015/123696>
145. Di, L., Zhang, J., & Zhang, X. (2018). A review on the recent progress, challenges, and perspectives of atmospheric-pressure cold plasma for preparation of supported metal catalysts. *Plasma Processes and Polymers*, 15(5). <https://doi.org/10.1002/ppap.201700234>
146. Shepida, M., Kuntiyi, O., Sukhatskiy, Y., Mazur, A., & Sozanskyi, M. (2021). Microplasma Synthesis of Antibacterial Active Silver Nanoparticles in Sodium Polyacrylate Solutions. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2021, 1–11. <https://doi.org/10.1155/2021/4465363>
147. Mun, M. K., Lee, W. O., Park, J. W., Kim, D. S., Yeom, G. Y., & Kim, D. W. (2017). Nanoparticles Synthesis and Modification using Solution Plasma Process. *Applied Science and Convergence Technology*, 26(6), 164–173. <https://doi.org/10.5757/ASCT.2017.26.6.164>
148. Lin, L., & Wang, Q. (2015). Microplasma: A New Generation of Technology for Functional Nanomaterial Synthesis. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 35(6), 925–962. <https://doi.org/10.1007/s11090-015-9640-y>
149. Weerasinghe, J., Li, W., Zhou, R., Zhou, R., Gissibl, A., Sonar, P., Speight, R., Vasilev, K., & Ostrikov, K. (2020). Bactericidal Silver Nanoparticles by Atmospheric Pressure Solution Plasma Processing. *Nanomaterials*, 10(5), 874. <https://doi.org/10.3390/nano10050874>
150. De Vos, C., Baneton, J., Witzke, M., Dille, J., Godet, S., Gordon, M. J., Sankaran, R. M., & Reniers, F. (2017). A comparative study of the reduction of silver and gold salts in water by a cathodic microplasma electrode. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(10), 105206. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa5608>

151. Dzimitrowicz, A., Motyka, A., Jamroz, P., Lojkowska, E., Babinska, W., Terefinko, D., Pohl, P., & Sledz, W. (2018). Application of Silver Nanostructures Synthesized by Cold Atmospheric Pressure Plasma for Inactivation of Bacterial Phytopathogens from the Genera *Dickeya* and *Pectobacterium*. *Materials*, 11(3), 331. <https://doi.org/10.3390/ma11030331>
152. Abdallah, S. M., Alwan, A. M., & Khamis, R. A. (2019). Effect of discharge time on the size control of AgNPs prepared by non-thermal atmospheric plasma discharge. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(13), 12630–12638. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01624-2>
153. Lu, P., Kim, D.-W., & Park, D.-W. (2019). Simple reactor for the synthesis of silver nanoparticles with the assistance of ethanol by gas–liquid discharge plasma. *Plasma Science and Technology*, 21(4), 044005. <https://doi.org/10.1088/2058-6272/aaeada>
154. Kuntiyi, O. I., Kytsya, A. R., Bondarenko, A. B., Mazur, A. S., Mertsalo, I. P., & Bazylyak, L. I. (2021). Microplasma synthesis of silver nanoparticles in PVP solutions using sacrificial silver anodes. *Colloid and Polymer Science*, 299(5), 855–863. <https://doi.org/10.1007/s00396-021-04811-y>
155. Kim, H.-J., Shin, J.-G., Park, C.-S., Kum, D., Shin, B., Kim, J., Park, H.-D., Choi, M., & Tae, H.-S. (2018). In-Liquid Plasma Process for Size- and Shape-Controlled Synthesis of Silver Nanoparticles by Controlling Gas Bubbles in Water. *Materials*, 11(6), 891. <https://doi.org/10.3390/ma11060891>
156. Eslami, P., Hajfarajollah, H., & Bazsefidpar, S. (2020). Recent advancements in the production of rhamnolipid biosurfactants by *Pseudomonas aeruginosa*. *RSC Advances*, 10(56), 34014–34032. <https://doi.org/10.1039/D0RA04953K>
157. Kornii, S. A., Pokhmurs'kyi, V. I., Kopylets', V. I., Zin', I. M., & Chervins'ka, N. R. (2017). Quantum-Chemical Analysis of the Electronic Structures of Inhibiting Complexes of Rhamnolipid with Metals. *Materials Science*, 52(5), 609–619. <https://doi.org/10.1007/s11003-017-9998-5>



158. Ershov, B. G., & Henglein, A. (1998). Reduction of Ag<sup>+</sup> on Polyacrylate Chains in Aqueous Solution. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(52), 10663–10666. <https://doi.org/10.1021/jp981906i>
159. Shvets, V., Karpenko, O., Novikov, V., & Lubenets, V. (2018). Peculiarities of use of the compositions based on biotechnology products for rooting of thuja cuttings. *Scientific Works of National University of Food Technologies*, 24(5), 25–31. <https://doi.org/10.24263/2225-2924-2018-24-5-5>
160. Zhang, Z., Zhao, B., & Hu, L. (1996). PVP Protective Mechanism of Ultrafine Silver Powder Synthesized by Chemical Reduction Processes. *Journal of Solid State Chemistry*, 121(1), 105–110. <https://doi.org/10.1006/jssc.1996.0015>
161. Mertsalo, I. P., Mazur, A. S., Kuntiyi, O. I., & Zozulya, H. I. (2020). Electrochemical Preparation of Silver Polyacrylate Solutions Intended for the Synthesis of Silver Nanoparticles. *Materials Science*, 55(5), 716–723. <https://doi.org/10.1007/s11003-020-00363-8>
162. Wang, H., Qiao, X., Chen, J., Wang, X., & Ding, S. (2005). Mechanisms of PVP in the preparation of silver nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 94(2–3), 449–453. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.05.005>
163. Patakfalvi, R., Papp, S., & Dékány, I. (2007). The kinetics of homogeneous nucleation of silver nanoparticles stabilized by polymers. *Journal of Nanoparticle Research*, 9(3), 353–364. <https://doi.org/10.1007/s11051-006-9139-9>
164. Kytsya, A., Bazylyak, L., Hrynda, Y., Horechyy, A., & Medvedevdkikh, Y. (2015). The Kinetic Rate Law for the Autocatalytic Growth of Citrate-Stabilized Silver Nanoparticles. *International Journal of Chemical Kinetics*, 47(6), 351–360. <https://doi.org/10.1002/kin.20913>

## ДОДАТОК А



ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з науково-педагогічної роботи

Національного університету

“Львівська політехніка”

п. Олег ДАВИДЧАК

“6” травня 2024 р.

## АКТ

щодо впровадження результатів дисертаційної роботи

Мазура Артура Сергійовича

“Технологічні засади електрохімічного синтезу стабілізованих наночастинок срібла”

Комісія у складі: голови науково-методичної ради Інституту хімії та хімічних технологій д.т.н., проф. Володимира Атаманюка, завідувача кафедрою хімії і технології неорганічних речовин д.т.н., проф. Зеновія Знака та доцента кафедри хімії і технології неорганічних речовин Оксани Курилець склала акт про те, що результати дисертаційної роботи Артура Мазура на тему: “Технологічні засади електрохімічного синтезу стабілізованих наночастинок срібла”, що подана на здобуття наукового ступеня доктора філософії (кандидата технічних наук), а саме, основні фізико-хімічні закономірності електрохімічного, соноелектрохімічного та мікроплазмового синтезу розчинів наночастинок срібла за використання розчинних анодів, використовуються і впроваджені в навчальний процес кафедри хімії і технології неорганічних речовин для студентів спеціальності 161 “Хімічні технології та інженерія” в теоретичних та лабораторних заняттях з дисциплін “Хімія та технології наноматеріалів” та “Електрохімія наноматеріалів”.

Використання результатів дисертаційної роботи Артура Мазура сприяє вдосконаленню підготовки фахівців.

Голова науково-методичної ради ІХХТ

Володимир АТАМАНЮК

Члени комісії

Зеновій ЗНАК

Оксана КУРИЛЕЦЬ

**ДОДАТОК Б**

Звіти науково-дослідних проектів

УДК 621.35

№ держреєстрації 0118U000268

Інв. №

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»**  
79013, м. Львів, вул. Ст. Бандери, 12  
тел. (032) 258-20-25

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Проректор з наукової роботи  
д.т.н. Демидов І. В.

ЗВІТ  
ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ  
Керований електрохімічний синтез металевих  
наночастинок і наноструктурованих матеріалів  
(ДБ/ Анод)  
(остаточний)

Науковий керівник НДР  
д.т.н., проф.










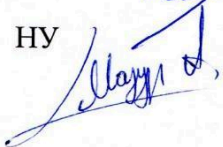


О.І. Кунтий

2020

Результати роботи розглянуто Вченою радою Інституту хімії та хімічних технологій, протокол від 29 грудня 2020 р. № 5

## СПИСОК АВТОРІВ

- |  |   |   |
|--|---|---|
| Керівник НДР,<br>д.т.н., проф.,<br>каф. ХТНР НУ “Львівська<br>політехніка”         |    | О.І. Кунтий<br>(розділи 1-3, 4.1, 4.2, 4.6)                   |
| Відповідальний виконавець<br>к.т.н., доц., каф. ХТНР НУ<br>“Львівська політехніка” |    | Г.І. Зозуля<br>(розділи 1.3, 2.8, 2.9, 4.5, 5.3,<br>5.4)      |
| Виконавці:<br>к.т.н., зав. лаб., каф. ХТНР НУ<br>“Львівська політехніка”           |    | І.П. Мерцало<br>(розділи 2.3, 3.1-3.4)                        |
| м.н.с. каф. ХТНР НУ<br>“Львівська політехніка”                                     |    | М.В. Шепіда<br>(розділи 2.7, 4.6, 4.7, 5.1, 5.2)              |
| к.т.н., асист. каф. ХІ<br>НУ “Львівська політехніка”                               |    | О.Я. Добровецька<br>(розділи 1.2, 2.4, 4.1, 4.2, 4.4,<br>4.6) |
| д.т.н., проф., каф. ЕП<br>НУ “Львівська політехніка”                               |   | П.Й. Стахіра<br>(розділ 4.3)                                  |
| к.т.н., с.н.с., каф. НЕ<br>НУ “Львівська політехніка”                              |  | С.І. Нічкало<br>(розділи 2.7, 4.7, 5.2)                       |
| д.х.н., проф., зав. каф. фіз. кол.<br>хімії ЛНУ ім. І. Франка                      |  | О.В. Решетняк<br>(розділи 2.5, 4.2, 4.4)                      |
| д.х.н., пр.н.с., каф. фіз. кол.<br>хімії ЛНУ ім. І. Франка                         |  | І.В. Салдан<br>(розділи 4.1, 4.2, 4.4)                        |
| аспірант, каф. ХТНР НУ<br>“Львівська політехніка”                                  |  | А.С. Мазур<br>(розділи 2.1, 2.2, 3.1, 3.2, 3.3)               |



УДК 621.35

УКПП

№ держреєстрації 0121U111303

Інв. №

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»**  
79013, м. Львів, вул. Ст. Бандери, 12  
тел. (032) 2586201-25



ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи

Іван ДЕМИДОВ

2023 р.

**НАУКОВИЙ ЗВІТ**

про результати реалізації проєкту 2020.02/0309  
за договорами: 165/02.2020 від 04.11.2020 р.; 119/02/0309 від 30.04.2021 р.;  
117/0309 від 01.05.2023 р.

**ДИЗАЙН ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНИХ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ МОНО-  
ТА БІМЕТАЛІВ З ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНИМИ Й АНТИМІКРОБНИМИ  
ВЛАСТИВОСТЯМИ**

грантова підтримка Національного фонду досліджень України  
у межах конкурсу «Підтримка досліджень провідних та молодих вчених»

[заключний]

Науковий керівник НДР  
докт. техн. наук, проф.

Орест КУНТИЙ

2023

Результати роботи схвалено науково-технічною радою Національного університету «Львівська політехніка» протокол від 28 листопада 2023 р. № 11/2

## СПИСОК АВТОРІВ

**Науковий керівник НДР,**  
професор, д.техн.н.,  
проф. кафедри ХТНР  
НУ “Львівська політехніка”




**О.І. КУНТИЙ**  
(Вступ, розділи 1, 3, 4, 5, 6)

**Виконавці:**  
доцент, к.техн.н.,  
доц. кафедри ХТНР  
НУ “Львівська політехніка”



**Г.І. ЗОЗУЛЯ**  
(розділи 2, 3.4, 4.2, 5.1, 6)

асистент, к.техн.н.,  
кафедра ЦБ  
НУ “Львівська політехніка”



**М.В. ШЕПЦА**  
(розділи 2, 3.1, 3.3, 3.5, 4.1, 5.2)

асистент, к.техн.н.,  
кафедра ХІ  
НУ “Львівська політехніка”



**О.Я. ДОБРОВЕЦЬКА**  
(розділ 2.1, 3.2)

доцент, к.техн.н.,  
кафедра ХТНР  
НУ “Львівська політехніка”



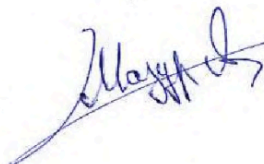
**Ю.В. СУХАЦЬКИЙ**  
(розділи 2.2.2, 3.1.2, 3.1.4, 4.1,  
5.1.1)

асистент, к.хім.н.,  
кафедра ФАЗХ,  
НУ “Львівська політехніка”



**М.А. СОЗАНСЬКИЙ**  
(розділи 2.2.4, 2.2.5, 3.1.3,  
5.1.2)

аспірант,  
каф. ХТНР,  
НУ “Львівська політехніка”



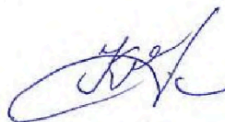
**А.С. МАЗУР**  
(розділ 2.2.1, 2.2.2, 3.1, 5.1)

завідувач відділом ХОП,  
д.хім.н.,  
Відділення ФХГК ІнФОВ  
ім. Л. М. Литвиненка НАНУ



**А.Р. КИЦЯ**  
(розділи 3.1, 3.4, 4.1.1, 5.1, 6)

Молодший науковий  
співробітник, к.т.н.,  
Відділення ФХГК ІнФОВ  
ім. Л. М. Литвиненка НАНУ



**Н.І. КОРЕЦЬКА**  
(розділи 3.2.4, 3.4.6, 6.1)