

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. ректора РХТУ им. Д. И. Менделеева  
ч., проф. И.В. Воротынцева



31 » августа 2023 г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация на тему: «Гидрозо́ль серебра, стабилизированный карбонат-ионами: оптические характеристики наночастиц, окислительное растворение и антибактериальные свойства» по научной специальности 1.5.15. «Экология» (отрасль науки – химические) выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

В процессе подготовки диссертации Ершов Вадим Алексеевич, 30 ноября 1995 года рождения, был аспирантом кафедры ЮНЕСКО «Зелёная химия для устойчивого развития» Института химии и проблем устойчивого развития (ИПУР), Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» в период с 01 сентября 2019 года по 31 августа 2023 года.

Диплом об окончании аспирантуры выдан Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» в 2023 году.

Научный руководитель д.х.н. (по специальности 02.00.01 Неорганическая химия), профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, директор Института химии и проблем устойчивого развития, заведующая кафедрой ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития», Тарасова Наталия Павловна.

По результатам рассмотрения диссертации на тему: «Гидрозо́ль серебра, стабилизированный карбонат-ионами: оптические характеристики наночастиц, окислительное растворение и антибактериальные свойства» принято следующее заключение.

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена тем, что необходимо оценить воздействие наночастиц серебра на микрофлору в

окружающей среде, не осложненного влиянием посторонних примесей (продуктов разложения восстановителей, стабилизирующих добавок и др.). Поэтому важной задачей является разработка метода синтеза наночастиц серебра в водном растворе, при которой получаемый гидрозоль не содержал бы токсичных примесей. Желательно также, чтобы получаемый гидрозоль в своем составе по возможности содержал компоненты, характерные для природной пресной воды, в частности карбонат-анионы. Такой метод будет соответствовать принципам зелёной химии: при проведении синтеза не возникают токсичные соединения, и они не производятся в качестве отходов.

Научная новизна заключается в следующем:

1. Разработан метод синтеза наночастиц серебра путем восстановления ионов  $\text{Ag}^+$  карбоксильными анион-радикалами  $\text{CO}_2^{\cdot-}$ , образующимися из оксалат-ионов  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  под воздействием УФ-излучения. При этом метод соответствует принципам зелёной химии, гидрозоль не содержит токсичных примесей. Использование данного гидрозоля позволяет снизить негативное воздействие на окружающую среду.

2. В отсутствие кислорода воздуха образуются наночастицы серебра со средним размером 10 нм. На основании сдвига максимума полосы ЛППР по теории Ми-Друде установлено, что в процессе формирования гидрозоля происходит увеличение электронной плотности на  $\sim 10\%$  на поверхности наночастиц, что, вероятно, может увеличивать антибактериальное действие. В процессе формирования гидрозоля не происходит увеличения размеров наночастиц, что отличает данный метод от традиционного метода химического восстановления  $\text{Ag}^+$ . В присутствии кислорода воздуха средний размер наночастиц составляет  $\sim 20$  нм. В обоих случаях толщина стабилизирующего слоя составляет  $\sim 2$  нм.

3. Оптическое поглощение гидрозолей серебра при  $\lambda = 250$  нм относится к межзонным электронным переходам в металле. Поглощение в данной области, в отличие от ЛППР, не чувствительно к состоянию поверхности наночастиц. Молярный коэффициент экстинкции атомов серебра в сферических наночастицах, рассчитанный по закону Бугера–Ламберта–Бера, оказался  $\varepsilon_{250} = 3500 \pm 100$  л моль $^{-1}$  см $^{-1}$ . На этом основании предложен и обоснован простой метод определения концентрации атомов серебра в наночастицах гидрозоля.

4. В отсутствие воздуха гидрозоль серебра сохраняет устойчивость в течение нескольких месяцев. Присутствие кислорода инициирует окисление металла с высвобождением ионов  $\text{Ag}^+$  в раствор, и на завершающей стадии происходит агрегация наночастиц. Константа скорости окислительного растворения карбонат-стабилизированных наночастиц серебра и высвобождения ионов рассчитана равной  $(1,6 \pm 0,2) \times 10^{-3}$  мин $^{-1}$  в исследуемом диапазоне концентраций  $(1-4) \times 10^{-4}$

моль л<sup>-1</sup> Ag<sup>0</sup>. Механизм окислительного растворения наночастиц серебра имеет электрохимическую природу.

5. Гидрозоля карбонат-стабилизированных наночастиц неустойчив при контакте с природными водами. При этом наночастицы выражено проявляют склонность к агломерации и агрегации, завершающихся выделением металла в осадок. Причиной является присутствие в водах ионов, в первую очередь, таких как Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и Na<sup>+</sup>. Такие воды обладают высокой ионной силой, которая является основной причиной сжатия ДЭС, в результате чего ослабляются стабилизирующие кулоновские силы отталкивания, действующие между частицами.

6. Карбонат-стабилизированные наночастицы серебра оказывают угнетающее действие на грамотрицательные клетки бактерии *Escherichia coli* и *Pseudomonas putida* и грамположительные *Paenibacillus jamilae*. Наночастицы подавляют рост клеток бактерий при концентрациях  $\sim 1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$  моль л<sup>-1</sup>. В гидрозолях серебра, полученных методом фотохимического восстановления, при их применении на клетки бактерии непосредственно воздействует только серебро, так как отсутствуют какие-либо токсичные восстановители, стабилизаторы или продукты их распада.

7. Подтвержден и обоснован комплексный механизм антибактериальной активности наночастиц серебра, включающий косвенное действие ионов серебра и контактное действие самих наночастиц, вызывающее в результате их окислительного растворения образование активных форм кислорода (АФК).

Практическая ценность работы состоит в разработке метода синтеза гидрозоля серебра, содержащего наночастицы серебра и входящие в состав природной воды ионы, в частности, карбонат-анионы. Такой гидрозоль может быть рекомендован в качестве модельного для исследования воздействия серебра в форме наночастиц на микроорганизмы, поскольку в его составе отсутствуют полимерные стабилизаторы, снижающие биологическую доступность частиц, а также восстановители и продукты их разложения, которые неизбежно присутствуют при применении традиционных методов получения наночастиц серебра. Данное обстоятельство позволяет исключить влияние токсичных восстановителей и стабилизаторов при оценке антибактериальных свойств серебра. Разработанный метод определения концентрации атомов серебра в наночастицах гидрозоля при помощи спектрофотометрического анализа является простым и недорогим, при этом не требуется дополнительное дорогостоящее оборудование и мероприятия по пробоподготовке.

Работа характеризуется логичностью построения, аргументированностью основных научных положений и выводов, а также четкостью изложения.

Основные положения диссертации получили полное отражение в 6 публикациях в рецензируемых изданиях, из них 6 статей в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus.

Результаты работы были представлены на 14 конференциях, симпозиумах и конгрессах различного уровня: ФИЗИКОХИМИЯ: Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН, Москва (XIII – 2018 г., XIV – 2019 г., XV – Москва, 2020 г., XVI – 2021 г., XVII – Москва, 2022 г.); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018» и «Ломоносов-2022» (Москва, 2018 и 2022 гг., соответственно); VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2018 г.); 8th Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience (Сегед, Венгрия, 2018 г.); Международная научно-практическая конференция «Образование и наука для устойчивого развития» (Москва, X – 2018 г., XIV – 2022 г.); Международная научно-исследовательская конференция по устойчивым материалам и технологиям SMIT 2021 (Кемерово, 2021 г.); II Национальный конгресс с международным участием по экологии человека, гигиене и медицине окружающей среды «Сысинские чтения» (Москва, 2021 г.); XVIII Международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования» (Санкт-Петербург, 2022 г.).

Публикации по теме диссертации:

1. Abkhalimov E. Determination of the concentration of silver atoms in hydrosol nanoparticles / E. Abkhalimov, V. Ershov, B. Ershov // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol. 12. – № 18. – P. 3091. DOI: 10.3390/nano12183091. (Scopus, Web of Science)
2. Ershov V. Photochemical synthesis of silver hydrosol stabilized by carbonate ions and study of its bactericidal impact on *Escherichia coli*: direct and indirect effects / V. Ershov, N. Tarasova, E. Abkhalimov, A. Safonov, V. Sorokin, B. Ershov // *Int. J. Mol. Sci.* – 2022. – V. 23. – № 2. – P. 949. DOI: 10.3390/ijms23020949. (Scopus, Web of Science)
3. Ershov V. Evolution of electronic state and properties of silver nanoparticles during their formation in aqueous solution / V. Ershov, N. Tarasova, B. Ershov // *Int. J. Mol. Sci.* – 2021. – V. 22. – № 19. – P. 10673. DOI: 10.3390/ijms221910673. (Scopus, Web of Science)
4. Ershov V.A. Electronic state of silver nanoparticles during their photochemical formation in a deaerated aqueous solution / V.A. Ershov, N.P. Tarasova, B.G. Ershov // *Dokl. Chem.* – 2020. – V. 495. – № 1. – P. 171-174. DOI: 10.1134/S0012500820110026. (Scopus, Web of Science)

5. Abkhalimov E. V. "Pure" silver hydrosol: nanoparticles and stabilizing carbonate ions / E.V. Abkhalimov, V.A. Ershov, B.G. Ershov // J. Nanoparticle Res. – 2019. – V. 21. – № 5. – P. 93. DOI: 10.1007/s11051-019-4538-x. (Scopus, Web of Science)

6. Abkhalimov E. V. An aqueous colloidal silver solution stabilized with carbonate ions / E.V. Abkhalimov, V.A. Ershov, B.G. Ershov // Colloid J. – 2017. – Vol. 79. – № 6. DOI: 10.1134/S1061933X17060023. (Scopus, Web of Science)

7. Ершов В.А. Определение концентрации атомов серебра в наночастицах гидрозоля / В.А. Ершов // ФИЗИКОХИМИЯ-2022: XVII Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. 5-9 декабря, 2022. Сборник тезисов докладов. – 2022. – С. 164.

8. Ершов В. А. Поведение карбонат-стабилизированных наночастиц серебра в водных компонентах окружающей среды / В.А. Ершов, К.М. Родионов // Актуальные проблемы недропользования: Тезисы докладов. Санкт-Петербургский горный университет. (XVIII Международный форум-конкурс студентов и молодых ученых, 15-21 мая 2022 г.). – Т. 2. – РИЦ Санкт-Петербургского горного университета Санкт-Петербург, 2022. – С. 137-139.

9. Родионов К. М. Исследование свойств наночастиц серебра в водных компонентах окружающей среды / К.М. Родионов, В.А. Ершов, Н.П. Тарасова // XIV Международная научно-практическая конференция: материалы конференции: в 2 ч. Ч. 1: Пленарный доклад. Мемориальный симпозиум профессора Г. А. Ягодина. Секция Окружающая среда и устойчивое развитие. – Т. 1. – РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2022. – С. 155-158.

10. Вяткина А. С. Карбонат-стабилизированные наночастицы серебра как ингибитор роста бактерий / А.С. Вяткина, В.А. Ершов, Н.П. Тарасова // XIV Международная научно-практическая конференция: материалы конференции: в 2 ч. Ч. 1: Пленарный доклад. Мемориальный симпозиум профессора Г. А. Ягодина. Секция Окружающая среда и устойчивое развитие. — РХТУ им. Д. И. Менделеева Москва, 2022. – С. 34-37.

11. Голованова В. Д. Разработка материала на основе целлюлозы и наночастиц серебра / В.Д. Голованова, В.А. Ершов, Н.П. Тарасова // Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2022 – Москва, 2022. – С. 835.

12. Ершов В. А. Наночастицы серебра, стабилизированные карбонат-ионами, как антибактериальный агент / В.А. Ершов, Н.П. Тарасова // Сборник тезисов. Материалы II Национального конгресса с международным участием по экологии человека, гигиене и медицине окружающей среды СЫСИНСКИЕ ЧТЕНИЯ – 2021. – 2021. – С. 154-157.

13. Ершов В. А., Эволюция электронного состояния и свойств наночастиц серебра в процессе образования в водном растворе / В.А. Ершов, Н.П. Тарасова // Сборник тезисов докладов XVI конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН ФИЗИКОХИМИЯ – 2021. – ИФХЭ РАН Москва, 2021. – С. 137-138.

14. Ершов В. А. Морфологические изменения клеток *Escherichia coli* при воздействии наночастиц серебра / В.А. Ершов // ФИЗИКОХИМИЯ – 2020: XV Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. 4-11 декабря, 2020. Сборник тезисов докладов. – 2020. – С. 111-112.

15. Ершов В. А. Электронное состояние и свойства наночастиц серебра в процессе образования в деаэрированном водном растворе / В.А. Ершов // ФИЗИКОХИМИЯ – 2019: XIV Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. 2-6 декабря, 2019. Сборник тезисов докладов. – 2019. – С. 156-157.

16. Ershov V. Silver nanoparticles stabilized by carbonate ions: oxygen effect / V. Ershov, E. Abkhalimov, B. Ershov // 8th Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience. – Vol. 2018 of *SIWAN*. – Akadémiai Kiadó Budapest, 2018. – PP. 49-50.

17. Ершов В.А. Наночастицы серебра, стабилизированные карбонат-ионами, как антимикробный материал / В.А. Ершов // Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2018 – Москва, 2018.

18. Ershov V. A. Silver nanoparticles stabilized by carbonate ions: pure hydrosol / V.A. Ershov, E.V. Abkhalimov // Сборник материалов VII международной конференции с элементами научной школы для молодежи Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества (г. Суздаль, 1-5 октября 2018 г). – ИМЕТ РАН Москва, 2018. – PP. 311–313.

19. Ершов В. А. Синтез чистого гидрозоля серебра: кислородный эффект / В.А. Ершов, Е.В. Абхалимов // Материалы конференции Образование и наука для устойчивого развития. – Т. 1 из Образование и наука для устойчивого развития. – Москва, 2018.

20. Ершов В. А., Абхалимов Е. В., Ершов Б. Г. Влияние кислорода на электронное состояние и физико-химические свойства наночастиц серебра в водном растворе // ФИЗИКОХИМИЯ – 2018: XIII Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. 4-6 декабря, 2018. Сборник тезисов докладов. – 2018. – С. 189-191.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 1.5.15. Экология (отрасль науки – химические) в части 1. Исследования

влияния абиотических факторов технологических процессов и продукции химической и нефтегазовой отрасли на живые организмы в природных и лабораторных условиях с целью установления пределов толерантности и устойчивости организмов к техногенному воздействию.

Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Диссертация Ершова Вадима Алексеевича является завершённой научно-квалификационной работой, содержащей результаты, полученные на основании исследований, проведенных на высоком научном и техническом уровне с применением современных методов исследования. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений. Представленные в работе результаты принадлежат Ершову Вадиму Алексеевичу; они оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью.

С учетом научной зрелости автора, актуальности, научной новизны и практической значимости работы, а также ее соответствия требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», предъявляемым к подобным работам, диссертация на тему: «Гидрозоле серебра, стабилизированной карбонат-ионами: оптические характеристики наночастиц, окислительное растворение и антибактериальные свойства» рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.5.15. «Экология» (отрасль науки – химические).

Диссертация рассмотрена на заседании кафедры ЮНЕСКО «Зелёная химия для устойчивого развития», Института химии и проблем устойчивого развития (ИПУР), состоявшемся «31» августа 2023 года, протокол № 1. В обсуждении приняли участие: к.х.н. Кривобородов Е.Г.; д.т.н., профессор Малков А.В.; к.х.н. Занин А.А., к.т.н., доцент Молчанова Я.П.; зав. кафедрой, д.х.н., профессор Тарасова Н.П.

В открытом голосовании принимало участие 13 человек. Результаты голосования: «за» - 13 человек, «против» - 0 человек, воздержались - 0 человек, протокол № 1 от «31» августа 2023 года.

Председатель заседания  
к.х.н., доцент кафедры ЮНЕСКО  
«Зеленая химия для устойчивого развития»



А.А. Занин

Секретарь заседания  
к.х.н., доцент кафедры ЮНЕСКО  
«Зеленая химия для устойчивого развития»



А.А. Додонова

## ПРОТОКОЛ

заседания кафедры ЮНЕСКО «Зелёная химия для устойчивого развития», Института химии и проблем устойчивого развития (ИПУР), Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И.

Менделеева»

от «31» августа 2023 г. № 1

Присутствовали: зав. кафедрой, д.х.н., профессор Тарасова Наталия Павловна; к.х.н., доцент Додонова Анна Анатольевна.; к.х.н. Занин Алексей Андреевич; к.т.н., доцент Молчанова Яна Павловна; к.х.н. Кривобородов Ефрем Георгиевич; д.т.н., профессор Малков Александр Владимирович; асс. Мизиев Магомед Азретович; асс. Федосеев Андрей Николаевич; асс. Егорова Людмила Вячеславовна; д.э.н., профессор Хачатуров-Тавризян Александр Евгеньевич; асс. Пищаева Ксения Витальевна; асс. Полтавский Евгений Алексеевич; асс. Мурадян Самсон Артушевич.

Всего присутствовало: 13 человек.

### ПОВЕСТКА ДНЯ

Предварительное рассмотрение диссертационной работы Ершова Вадима Алексеевича, аспиранта кафедры ЮНЕСКО «Зелёная химия для устойчивого развития», Института химии и проблем устойчивого развития (ИПУР), Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» на тему: «Гидрозоль серебра, стабилизированный карбонат-ионами: оптические характеристики наночастиц, окислительное растворение и антибактериальные свойства».

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Тема диссертационной работы Ершова Вадима Алексеевича и научный руководитель член-корр. РАН, д.х.н., профессор, директор Института химии и проблем устойчивого развития (ИПУР), Тарасова Наталия Павловна, утверждены на заседании Ученого совета РХТУ имени Д.И. Менделеева 31.01.2023 (протокол № 6).

### СЛУШАЛИ:

Сообщение Ершова Вадима Алексеевича, изложившего основное содержание своей диссертационной работы.



Ершову Вадиму Алексеевичу были заданы следующие вопросы:

(Молчанова Яна Павловна) Поясните, пожалуйста, в каких именно отраслях химического производства применяются наночастицы серебра?

(Малков Александр Владимирович) Скажите, пожалуйста, по какому принципу были выбраны типы вод для исследования устойчивости гидрозоля при смешивании с ними?

(Кривобородов Ефрем Георгиевич) Скажите, пожалуйста, какова токсичность оксалат-иона?

(Занин Алексей Андреевич) Объясните, пожалуйста, разве возможно применять закон Бугера-Ламберта-Бера не для истинных растворов?

В обсуждении приняли участие: к.х.н., доцент Кривобородов Е.Г.; д.т.н., профессор Малков А.В.; зав. кафедрой, д.х.н., профессор Тарасова Н.П.


#### ПОСТАНОВИЛИ:

Заслушав и обсудив диссертационную работу Ершова Вадима Алексеевича, принять следующее заключение.

Председатель заседания

к.х.н., доцент кафедры ЮНЕСКО

«Зеленая химия для устойчивого развития»

 А.А. Занин

Секретарь заседания

к.х.н., доцент кафедры ЮНЕСКО

«Зеленая химия для устойчивого развития»

 А.А. Додонова